



**ATIL DURUMDAKİ BİLGİSAYAR
ANAKARTLARINDA BULUNAN METAL VE
DEĞERLİ METALLERİN ÇOK AŞAMALI
HİDROMETALURJİK YÖNTEM KULLANILARAK
GERİ KAZANILMASI**

Serdar ARAL

Danışman: Prof. Dr. Ayşe Vildan BEŞE

Doktora Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

2021

(Her hakkı saklıdır)

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**ATIL DURUMDAKİ BİLGİSAYAR ANAKARTLARINDA BULUNAN METAL VE
DEĞERLİ METALLERİN ÇOK AŞAMALI HİDROMETALURJİK YÖNTEM
KULLANILARAK GERİ KAZANILMASI**

(Recovery of Metal and Precious Metals in Waste Computer Motherboards Using Multi-Stage Hydrometallurgical Method)

DOKTORA TEZİ

Serdar ARAL

Danışman: Prof. Dr. Ayşe Vildan BEŞE

Erzurum
Eylül, 2021

KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Serdar ARAL tarafından hazırlanan “Atıl Durumdaki Bilgisayar Anakartlarında Bulunan Metal ve Değerli Metallerin Çok Aşamalı Hidrometalurjik Yöntem Kullanılarak Geri Kazanılması” başlıklı çalışması 16 / 09 / 2021 tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Prof. Dr. Abdulkadir ÖZER <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Danışman:	Prof. Dr. Ayşe Vildan BEŞE <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Ensar OĞUZ <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Nizamettin DEMİRKİRAN <i>İnönü Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Doç. Dr. Mehmet Deniz TURAN <i>Fırat Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği’nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Prof. Dr. Saltuk Buğrahan CEYHUN
Enstitü Müdürü

Bu çalışma BAP projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: FHD-2021-9103

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Doktora Tezi olarak Prof. Dr. Ayşe Vildan BEŞE danışmanlığında sunulan “Atıl Durumdaki Bilgisayar Anakartlarında Bulunan Metal ve Değerli Metallerin Çok Aşamalı Hidrometalurjik Yöntem Kullanılarak Geri Kazanılması” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	13	30
Kuramsal Temeller	16	30
Materyal ve Yöntem	15	35
Bulgular ve Tartışma	2	20
Tartışma	0	20
Tezin Geneli	11	25

Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.

Beyan edilen bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ve beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Serdar ARAL	Prof. Dr. Ayşe Vildan BEŞE
16.9.2021	16.9.2021
İmza: Aslı Islak İmzalıdır	İmza: Aslı Islak İmzalıdır

* Tez ile ilgili YÖKTEZ’de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

☐ Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

☐ Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, akademik çalışma, azim ve kararlılığı veren, geniş hoşgörü ve yardımlarıyla tezimin gerek bilimsel gerekse biçimsel açıdan düzenlenmesinde katkıda bulunan saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Ayşe Vildan BEŞE'ye,

Deneysel çalışmalarım süresince yardım ve desteğini esirgemeyen, her zaman yanımda olan Sayın Arş. Gör. Dr. Hakan KIZILTAŞ'a, Sayın Dr. M. Selim ÇÖĞENLİ'ye, Sayın Arş. Gör. M. Raşit ÖNER'e ve Sayın Murat KÜÇÜKUĞURLU'ya, çalışmalarım sırasında laboratuvarımda yardım ve desteğini gördüğüm Sayın Tekniker Cemil Cahit BİLGİN'e,

Atık baskılı devre kartlarının temininde yardımlarından dolayı, Palandöken Gençlik Merkezi Müdürü Sayın Memet GÖZÜTOK'a ve XRF analizlerindeki katkılarından dolayı Erzurum Restorasyon ve Konservasyon Bölge Laboratuvar Müdür Yardımcısı Evren KAVALLİ'ye, ICP-MS, SEM-EDS ve XRD analizlerinin yapıldığı Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM)'ne,

Çalışmaya FHD-2021-9103 numaralı projeyle mali destek sağlayan Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) komisyonuna,

Tez çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen Kimya Mühendisliği Bölümünün öğretim üyelerine, araştırma görevlilerine ve diğer çalışan bütün personele,

Eğitim ve öğrenim hayatım boyunca maddi, manevi desteklerini hiç esirgemeyen, sonsuz özveri ve sabır gösteren annem, babam ve kardeşlerime,

Bu zorlu süreçte sabır ve özveri ile yükümü paylaşan, manevi desteğini her an yanımda hissettiğim sevgili eşim Elif ARAL'a ve beni sabırla bekleyen çalışmalarım boyunca ilgimi eksik ettiğim oğullarıma,

sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Serdar ARAL

ÖZET

DOKTORA TEZİ

ATIL DURUMDAKİ BİLGİSAYAR ANAKARTLARINDA BULUNAN METAL VE DEĞERLİ METALLERİN ÇOK AŞAMALI HİDROMETALURJİK YÖNTEM KULLANILARAK GERİ KAZANILMASI

Serdar ARAL

Danışman: Prof. Dr. Ayşe Vildan BEŞE

Amaç: Bu çalışmada, atıl duruma geçmiş masaüstü bilgisayar ana kartlarının baskılı devrelerinden metal ve değerli metallerin hidrometalurjik yöntemler kullanılarak kazanılması hedeflenmektedir.

Yöntem: Dört aşamadan oluşan bu çalışmanın birinci aşamasında, baskılı devrelerde bulunan metallerin (Cu, Fe ve Zn) H_2SO_4 ve H_2O_2 varlığında basınçlı ortamda çözündürülmesinin optimum koşulları araştırılmıştır. İkinci aşamada, basınçlı liç işleminden kalan katıdan altın ve gümüşün asidik ortamda tiyoüre ve ultrases varlığında çözündürülmesi gerçekleştirilmiştir. Üçüncü aşamada, birinci aşamanın optimum koşullarında elde edilen liç çözeltisinden sıvı-sıvı ekstraksiyonu yöntemi kullanılarak, bakır ve çinkonun ayrılması gerçekleştirilmiştir. Dördüncü aşamada, ekstraksiyon deneylerinden elde edilen çözeltilerden metalik bakır ve çinko, hidrotermal ve çöktürme yöntemleri kullanılarak kazanılmıştır. Metal ve değerli metallerin çözündürülmesinin optimizasyonu için Taguchi yöntemi kullanılmıştır.

Bulgular: Basınçlı liç deneylerinin optimum şartlarda ($130^{\circ}C$, 20 bar, 2M H_2SO_4 , %35 H_2O_2 , 1/40 g/L K/S ve 60 dk) bakır, demir ve çinkonun çözünme değerleri sırasıyla %99,62, 94,79 ve %98,76 olarak bulunmuştur. Altın ve gümüşün optimum koşullarda (ultrases gücü %60, tiyoüre konsantrasyonun 60 g/L, asit konsantrasyonun 20 g/L ve sıcaklık $20^{\circ}C$) kazanım miktarları %82,68 ve %99,14 olarak belirlenmiştir. Basınçlı liç deneyinin optimum koşullarında elde edilen liç çözeltisinden bakırın LIX 84-I ve LIX 984 ile ekstraksiyon verimleri sırasıyla %93,79 ve %97,76, sıyırma verimleri %94,03 ve %90,64 olarak belirlenmiştir. Çinkonun LIX 984 ile ekstraksiyon verimi %89,17, sıyırma verimi %90,15 olarak bulunmuştur. Sıyırma çözeltilerinden elde edilen metalik bakır ve çinkonun karakterizasyonu XRD analizleri ile belirlenmiştir.

Sonuç: Yapılan çalışma ile metal içeriklerinden dolayı tehlikeli atık sınıfında değerlendirilen baskılı devrelerdeki metallerin tamamına yakını kazanılarak, atık kısmı çevresel açıdan zararsız kabul edilecek duruma getirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: baskılı devre kartları, hidrometalurji, basınç liçi, sıvı sıvı ekstraksiyon, ultrases liçi, nanopartikül

Eylül 2021, 160 sayfa

ABSTRACT

DOCTORAL DISSERTATION

RECOVERY OF METAL AND PRECIOUS METALS IN WASTE COMPUTER MOTHERBOARDS USING MULTI-STAGE HYDROMETALLURGICAL METHOD

Serdar ARAL

Supervisor: Prof. Dr. Ayşe Vildan BEŞE

Purpose: In this study, it was aimed to recover metal and precious metals from the printed circuits of waste desktop computer motherboards by using hydrometallurgical methods.

Method: In the first stage of this study, which consists of four stages, it was investigated that the optimum conditions for dissolving of metals (Cu, Fe and Zn) which are located in the printed circuits in the presence of H_2SO_4 and H_2O_2 by solution in the pressurized environment. In the second stage, gold and silver which are from the solid remaining of the leaching process was carried out with the dissolution in the environment of acidic thiourea and ultrasound. In the third stage copper and zinc are separated from the leach solution obtained under the optimum conditions of the first stage by using the liquid liquid extraction method. In the fourth stage, metallic copper and zinc were recovered from the solutions, which were obtained from the extraction experiments by using hydrothermal and precipitation methods. The Taguchi method was used to optimize the dissolving of metals and precious metals.

Findings: The dissolution values of copper, iron, and zinc were found to be 99.62%, 94.79%, and 98.76%, respectively, under the optimum conditions of the pressure leach experiments (130°C, 20 bar, 2M H_2SO_4 , 35% H_2O_2 , 1/40 g/L K/S and 60 min). At optimum conditions of the dissolution of gold and silver (60% ultrasound power, 60 g/L thiourea concentration, 20 g/L acid concentration and 20°C temperature), the gain amounts were determined as 82.68% and 99.14%, respectively. Extraction efficiencies of copper with LIX 84-I and LIX 984 were determined as 93.79% and 97.76%, stripping efficiencies of 94.03% and 90.64%, respectively, from the leach solution obtained under the optimum conditions of the pressure leaching experiment. Extraction efficiency of zinc with LIX 984 was found 89.17% and stripping efficiency was found 90.15%. The characterization of metallic copper and zinc obtained from stripping solutions was determined by XRD analysis.

Results: In that performance, almost all of the metals in the printed circuits, which are classified as hazardous waste due to their metal content, were recovered and the waste part has been brought to a state that can be considered environmentally harmless.

Keywords: Printed circuit boards, hydrometallurgy, pressure leaching, liquid liquid extraction, ultrasonic leaching, nanoparticle

September 2021, 160 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
KISALTMA VE SİMGELER DİZİNİ	xiv
GİRİŞ.....	1
KURAMSAL TEMELLER.....	5
Baskılı Devre Kartı	5
Baskılı devre kartlarının karakterizasyonu.....	5
Atık baskı devre kartların kimyasal bileşimleri	7
Atık baskılı devre kartlarının işlenmesi	8
Atık baskılı devre kartlarının tehlikeli özellikleri	9
Atık baskı devre kartlarından metallerin geri kazanımının önemi.....	11
Atık Baskılı Devre Kartlarından Metallerin Geri Kazanımı.....	14
Mekanik ayırım	14
Pirometalurjik geri kazanılması	16
Hidrometalurjik geri kazanımı	17
Atık baskı devre kartların geri kazanma yöntemlerinin karşılaştırılması	20
Liç Yöntemleri.....	22
Yerinde liç	23
Yıgın halinde liç	23
Tank liç	23
Karıştırma liç.....	24
Biyoliç	24
Basınç liç.....	24
Metal Komplekslerin Liç	29
Baz metallerin liç	31
Değerli metallerin liç	32
Sıvı Sıvı Ekstraksiyonu.....	35
Metallerin sıvı sıvı ekstraksiyonu	35
Sıvı sıvı ekstraksiyon prosesi	37
Asidik sülfat çözeltilerinden bakır ekstraksiyon uygulaması.....	54

Sulu Çözeltilerden Metallerin Çöktürülmesi	60
Nanopartikül olarak metallerin eldesi	60
Demirin çöktürülmesi.....	62
MATERYAL ve YÖNTEM	65
Materyallerin Temini ve Hazırlanması	65
Atık Baskı Devre Kartların Karakterizasyonu.....	68
Kral suyu çözündürmesi.....	68
Endüktif eşleşmiş plazma- kütle spektroskopisi (ICP-MS) analizleri	69
SEM-EDS analizi	69
X-Işını floresans (XRF) analizleri.....	69
X-Işını toz kırınımı (XRD) analizleri.....	70
Deneysel Yöntem.....	70
Basıncılı Liç Deneyleri	72
Materyalin hazırlanması.....	72
Kullanılan reaktifler ve genel özellikleri.....	72
Deney düzeneği.....	73
Deneylerde kullanılan parametreler ve seviyeleri.....	74
Deneylerin yapılışı	74
İstatistiksel optimizasyon modeli.....	74
Değerli Metallerin Liçi	79
Materyalin hazırlanması.....	79
Kullanılan reaktifler ve genel özellikleri.....	79
Deney düzeneği.....	80
Deneylerde kullanılan parametreler	80
Deneysel tasarım	81
Deneylerin yapılışı	82
Sıvı Sıvı Ekstraksiyon Deneyleri	82
Kullanılan reaktiflerin özellikleri.....	83
Deneylerin yapılışı	84
Bakır ekstraksiyon deneyleri.....	85
Çinko ekstraksiyon deneyleri.....	87
Metallerin Çöktürme Deneyleri	88
Materyal ve kullanılan reaktifler	88
Bakır çöktürme deneyi	88
Çinko çöktürme deneyi	90
BULGULAR ve TARTIŞMA	91
Materyallerin Fiziksel ve Kimyasal Analiz Sonuçları	91

Basınçlı Liç Deney Sonuçları	92
Optimizasyon ve deney tasarım sonuçları.....	92
Varyans analizinin değerlendirilmesi.....	100
Parametre etkisi ve güven aralığı	104
Değerli Metallerin Liç Deney Sonuçları.....	106
Optimizasyon ve deney tasarım sonuçları.....	108
Varyans analizinin değerlendirilmesi.....	113
Parametre etkisi ve güven aralığı	115
Sıvı Sıvı Ekstraksiyon Deney Sonuçları	116
Bakır ekstraksiyonu.....	116
Çinko ekstraksiyonu.....	131
Çöktürme Deney Sonuçları.....	134
Bakır nanopartiküllerin eldesi	134
Çinko nanopartiküllerin eldesi	138
SONUÇLAR.....	140
KAYNAKÇA	142
EKLER	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
EK-1. Etkinlik Değer Tablosu (%95 Güven düzeyinde).....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
ÖZGEÇMİŞ.....	159

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. BDK'lerin mekanik özelliklere göre sınıflandırılması	6
Tablo 2. Baskılı devre kartlarının içeriği	7
Tablo 3. E-atık kaynaklarının metal bileşimleri (Cucchiella <i>et al.</i> 2016).....	7
Tablo 4. Farklı e-atık örnekleri için metallerin bileşimleri.....	8
Tablo 5. ABDK'lerin ekonomik sınıflandırması (Hagelüken 2006).	9
Tablo 6. EEE üretiminde yaygın olarak kullanılan metaller (Schluep <i>et al.</i> 2009).....	12
Tablo 7. ABDK'lerin hidrometalurjik geri dönüşümü için bazı araştırmalar.....	19
Tablo 8. Liç ile geri kazanılan metaller ve kullanılan reaktifler.....	29
Tablo 9. Aldoksim ve ketoksim grubu şelasyon ekstraktantı kimyasal yapısı (BASF 2014)..	48
Tablo 10. Ketoksim ve aldoksim reaktifleri ile pH 2,0'de metallerin ekstraksiyonu	51
Tablo 11. Aldoksim ve ketoksimlerin farklı oranlarda karışımından oluşan reaktifler	53
Tablo 12. Ketoksim, aldoksim, modifiye karışımların karşılaştırması (BASF 2014)	54
Tablo 13. LIX 984 için denge ekstraksiyonu ve sıyırma verileri (g/L Cu).....	56
Tablo 14. %8,7 (v/v) LIX 984 ile ekstraksiyon ve sıyırma denge verileri	59
Tablo 15. ABDK'lerin basınçlı liç deneylerinde seçilen parametreler ve seviyeleri	74
Tablo 16. L25 (5 ⁶) ortogonal dizi deney tasarım planı	77
Tablo 17. ABDK'lerin basınçlı liç deneylerinde kullanılan parametreler ve seviyeleri.....	78
Tablo 18. ABDK'lerin DML deneylerinde seçilen parametreler ve seviyeleri	81
Tablo 19. L9 (3 ⁴) ortogonal dizi deney tasarım planı	81
Tablo 20. Değerli metal liç deneylerinde kullanılan parametreler ve seviyeleri	82
Tablo 21. LIX 84-I özellikleri (Henkel 1996)	83
Tablo 22. LIX 860-I özellikleri (Henkel 1996)	84
Tablo 23. LIX 984 özellikleri (Henkel 1996)	84
Tablo 24. Atık baskı devre kartların metal bileşimleri	91
Tablo 25. Basınçlı liç deneylerinde Cu, Fe ve Zn (%) çözünme değerleri.....	93
Tablo 26. Bakır, demir ve çinkonun performans istatistiği S/N ve Means değerleri	94
Tablo 27. Bakır çözünmesi performans istatistiği değerlerinin ortalama Means etkileri	95
Tablo 28. Demir çözünmesi performans istatistiği değerlerinin ortalama Means etkileri.....	95
Tablo 29. Çinko çözünmesi performans istatistiği değerlerinin ortalama Means etkileri	95
Tablo 30. Bakır çözünmesi performans istatistiği değerlerinin ortalama S/N etkileri	96
Tablo 31. Demir çözünmesi performans istatistiği değerlerinin ortalama S/N etkileri	96
Tablo 32. Çinko çözünmesi performans istatistiği değerlerinin ortalama S/N etkileri.....	96
Tablo 33. Basınçlı liç sonrası çözünen bakırın varyans analiz (ANOVA) tablosu	101

Tablo 34. Basınçlı liç sonrası çözünen demirin varyans analiz (ANOVA) tablosu	101
Tablo 35. Basınçlı liç sonrası çözünen çinkonun varyans analiz (ANOVA) tablosu.....	102
Tablo 36. Pool edildikten sonra çözünen bakırın varyans analiz (ANOVA) tablosu.....	103
Tablo 37. Pool edildikten sonra çözünen demirin varyans analiz (ANOVA) tablosu.....	103
Tablo 38. Pool edildikten sonra çözünen çinkonun varyans analiz (ANOVA) tablosu	103
Tablo 39. ABDK'lerin basınç liçi optimum deney şartları ve tahmini çözünme değerleri ...	106
Tablo 40. Değerli metallerin liçi öncesi ABDK liç atığının metal bileşimleri	107
Tablo 41. Değerli metallerin liç deneylerinde altın ve gümüşün çözünme değerleri	109
Tablo 42. Altın ve gümüşün performans istatistiği S/N ve Means değerleri.....	110
Tablo 43. Altının çözünmesi üzerine performans istatistiği Means değerleri	110
Tablo 44. Gümüşün çözünmesi üzerine performans istatistiği Means değerleri.....	110
Tablo 45. Altının çözünmesi üzerine performans istatistiği S/N değerleri.....	110
Tablo 46. Gümüşün çözünmesi üzerine performans istatistiği S/N değerleri	110
Tablo 47. Altının çözünmesi üzerine varyans analiz (ANOVA) tablosu	113
Tablo 48. Gümüşün çözünmesi üzerine varyans analiz (ANOVA) tablosu	114
Tablo 49. Pool edildikten sonra çözünen altının varyans analiz (ANOVA) tablosu.....	114
Tablo 50. Pool edildikten sonra çözünen gümüşün varyans analiz (ANOVA) tablosu.....	114
Tablo 51. Değerli metallerin optimum liç deney şartları ve tahmini çözünme değerleri	115
Tablo 52. Sıvı sıvı ekstraksiyonu için sulu faz liç çözeltisi bileşimi	116
Tablo 53. Farklı LIX konsantrasyonlarında bakırın dağılım katsayısı	120
Tablo 54. LIX 84-I ile farklı pH değerlerindeki Cu dağılım katsayısı arasındaki ilişki.....	122
Tablo 55. LIX 984 ile farklı pH değerlerindeki Cu dağılım katsayısı arasındaki ilişki.....	122
Tablo 56. LIX 84-I ve LIX 984'e ait denge konsantrasyon değerleri	124
Tablo 57. Bakırın sıvı sıvı ekstraksiyonu sonucu rafinatın metal içerikleri	126
Tablo 58. Bakırın sıyırma verimi üzerine asit konsantrasyonu etkisi.....	127
Tablo 59. Yüklü LIX reaktiflerinin H ₂ SO ₄ sulu fazında sıyırma denge konsantrasyonları...	128
Tablo 60. %10 LIX 984'e ait çinko denge konsantrasyon değerleri	131
Tablo 61. Yüklü LIX 984 reaktifinin 180 g/L H ₂ SO ₄ ile sıyırma denge konsantrasyonları..	133

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. E-atık miktarının yıllara göre değişimi	1
Şekil 2. Dünyadaki bazı ülkelerin 2016 yılına ait AEEE üretim oranları	2
Şekil 3. AEEE'lerin içerdiği metal ve diğer bileşenlerin genel yüzde oranları	2
Şekil 4. Çok katmanlı BDK yapıları, (a) video, (b) masaüstü bilgisayarı.....	5
Şekil 5. Farklı türde ABDK'lerin yaklaşık fiyatlandırması (Infomine 2021)	9
Şekil 6. E-atıklara uygulanan yöntemler	11
Şekil 7. Birincil kaynaklardan elde edilen metallere göre gerçekleşen enerji tasarrufu	13
Şekil 8. E-atıklardan metallerin geri kazanımı için kullanılan teknolojiler	20
Şekil 9. Basınçlı liç sistemi şematik gösterimi, a) statik ve b) dinamik prosesler için	28
Şekil 10. Hidrometalurjik yöntemle metallerin kazanım süreci (BASF 2014)	38
Şekil 11. Bir metalin sürekli sıvı sıvı ekstraksiyon ünitesi	39
Şekil 12. Metal iyonu ile şelat ekstraktantı arasındaki kompleks oluşum mekanizması	47
Şekil 13. Ketoksim ekstraktantı ile çeşitli metaller için pH izotermi, (BASF 2014).....	50
Şekil 14. Aldoksim ekstraktantı ile çeşitli metaller için pH izotermi, (BASF 2014)	51
Şekil 15. Aldoksim ve ketoksim karışımlarının bakır transferi üzerine etkisi (BASF 2014) ..	53
Şekil 16. Bakırın hidrometalurjik olarak geri kazanımın basitleştirilmiş akış şeması	55
Şekil 17. Denge ekstraksiyon izotermi.....	56
Şekil 18. Denge sıyırma izotermi	57
Şekil 19. McCabe-Thiele diyagramı	57
Şekil 20. McCabe-Thiele ekstraksiyon izoterm diyagramı	58
Şekil 21. McCabe-Thiele sıyırma izoterm diyagramı	59
Şekil 22. (a) Bilgisayar kasalarından sökülmüş ABDK'ler; (b) ABDK'lerden bileşenlerin ayrılmış hali; (c) ABDK'lerin küçük parçalara kesilmiş ve ayrılan diğer plastik kısımlar	65
Şekil 23. Çapraz öğütücü değirmeni (Restch SK100).....	66
Şekil 24. Döner bıçaklı kırıcı (Brook Crompton Series 2000).....	66
Şekil 25. -2 mm tane boyutlu ABDK parçaları	67
Şekil 26. Gezegenel (plenetary) yüksek enerjili bilyeli değirmen	67
Şekil 27. Kral suyu çözündürmesine ait deney düzeneği	68
Şekil 28. Çalışmanın deneysel akış şeması	71
Şekil 29. Basınçlı liç deney düzeneği.....	73
Şekil 30. Değerli metallerin liç deney düzeneği	80
Şekil 31. Sıvı sıvı ekstraksiyon deney düzeneği	85

Şekil 32. Sıvı sıvı ekstraksiyonu yükleme kapasitesi deney şeması	86
Şekil 33. Hidrotermal yöntem deney düzeneği	88
Şekil 34. Çöktürme yöntemi deney düzeneği.....	89
Şekil 35. ABDK'lerin (-250 µm) SEM görüntüleri	91
Şekil 36. Atık baskı devre kartların (-250 µm) EDS sonuçları	92
Şekil 37. Bakır için performans istatistiği parametre etkileri, a) Means, b) S/N oranı	97
Şekil 38. Demir için performans istatistiği parametre etkileri, a) Means, b) S/N oranı.....	98
Şekil 39. Çinko için performans istatistiği parametre etkileri, a) Means, b) S/N oranı	99
Şekil 40. Basınçlı liç deneyinden kalan katı örneklerin SEM-EDS sonuçları	107
Şekil 41. XRF cihazı ve Au spektrum örneği.....	108
Şekil 42. Altının performans istatistiği parametre etkileri, a) Means, b) S/N oranı.....	111
Şekil 43. Gümüşün performans istatistiği parametre etkileri, a) Means, b) S/N oranı	112
Şekil 44. LIX 84-I konsantrasyonlarında çözeltinin başlangıç ve denge pH değerleri.....	117
Şekil 45. LIX 984 konsantrasyonlarında çözeltinin başlangıç ve denge pH değerleri.....	117
Şekil 46. Bakır ekstraksiyonu üzerine LIX 84-I konsantrasyonu ve başlangıç pH etkisi	118
Şekil 47. Bakır ekstraksiyonu üzerine LIX 984 konsantrasyonu ve başlangıç pH etkisi.....	118
Şekil 48. Başlangıç pH değerlerine göre LIX çözeltilerinin Cu ve Fe ekstraksiyonu.....	119
Şekil 49. LIX 84-I için $\text{Log}(D)-2 \cdot \text{pH}$ ile ekstraktan konsantrasyonu arasındaki ilişki	121
Şekil 50. LIX 984 için $\text{Log}(D)-2 \cdot \text{pH}$ ile ekstraktan konsantrasyonu arasındaki ilişki.....	121
Şekil 51. LIX çözeltileri ile pH 2,0'de optimum liç çözeltisinden Cu yükleme kapasitesi ...	123
Şekil 52. LIX 84-I için McCabe-Thiele ekstraksiyon diyagramı	124
Şekil 53. LIX 984 için McCabe-Thiele ekstraksiyon diyagramı.....	125
Şekil 54. LIX 84-I ile liç çözeltisinin sürekli karşıt akışlı ekstraksiyon simülasyonu	125
Şekil 55. LIX 984 ile liç çözeltisinin sürekli karşıt akışlı ekstraksiyon simülasyonu.....	126
Şekil 56. Yüklü organiklerden bakırın sıyırması üzerine asit konsantrasyonu etkisi	127
Şekil 57. Bakırın sıyırılması için McCabe-Thiele diyagramı (LIX 84-I, 200 g/L H ₂ SO ₄)	128
Şekil 58. Bakırın sıyırılması için McCabe-Thiele diyagramı (LIX 984, 250 g/L H ₂ SO ₄)	129
Şekil 59. Yüklü LIX 84-I ile 200 g/L H ₂ SO ₄ çözeltisinin sıyırma simülasyonu.....	129
Şekil 60. Yüklü LIX 984 ile 250 g/L H ₂ SO ₄ çözeltisinin sıyırma simülasyonu	130
Şekil 61. McCabe-Thiele çinko ekstraksiyon diyagramı (%10 LIX 984).....	132
Şekil 62. %10 LIX 984 ile rafinattan çinkonun ekstraksiyon simülasyonu	132
Şekil 63. McCabe-Thiele çinko sıyırma diyagramı (180 g/L H ₂ SO ₄).....	133
Şekil 64. Yüklü LIX 984 ile 180 g/L H ₂ SO ₄ çözeltisi ile çinko sıyırma simülasyonu	134
Şekil 65. Cu-nanopartiküllerinin SEM-EDS görüntüleri: (a,b) hidrotermal (c,d) çöktürme .	135
Şekil 66. Hidrotermal yöntem ile elde edilen Cu-nanopartiküllerinin XRD grafiği	136

Şekil 67. Çöktürme yöntem ile elde edilen Cu-nanopartiküllerinin XRD grafiği.....	136
Şekil 68. Sodyum hipofosfit açık zincir formu	137
Şekil 69. Çöktürme ile elde edilen Zn-nanopartiküllerinin SEM-EDS görüntüleri	138
Şekil 70. Çöktürme yöntem ile elde edilen Zn-nanopartiküllerinin XRD grafiği.....	139



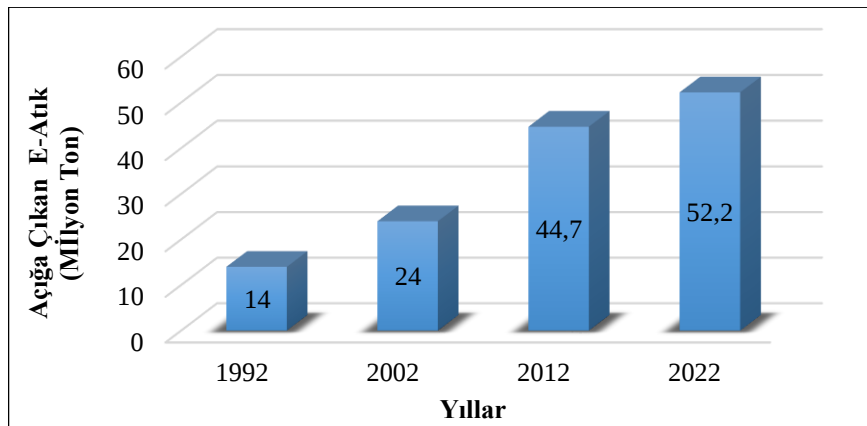
KISALTMA VE SİMGELER DİZİNİ

AEEE	Atık Elektrikli ve Elektronik Ekipmanlar
ABDK	Atık Baskılı Devre Kartları
EEE	Elektrikli ve Elektronik Ekipmanlar
BAG	Bromlu Alev Geciktiriciler
LME	Londra Metal Endüstrisi
UNDP	Birleşmiş Milletler Kalkınma Programı
UNEP	Birleşmiş Milletler Çevre Programı
SAICM	Uluslararası Kimyasallar Yönetimine Stratejik Yaklaşım
PBDE	Poli Bromlu Difenil Eterlerin
PBB	Poli Bromlu Bifeniller
TBBPA	Tetrabromobisfenol-A
PBDB	Polibromlu Difenil Eterler
PGM	Platin Grubu Metaller
UNDP	Birleşmiş Milletler Kalkınma Programı
SKE	Süperkritik Ekstraksiyon
SKSO	Süperkritik Su Oksidasyon
SKSD	Süperkritik Su Depolimerizasyonu
SKS	Süperkritik Su
BL	Basınç Liçi
SSE	Sıvı Sıvı Ekstraksiyon
EK	Elektro Kazanım
YLÇ	Yüklü Liç Çözeltisi
YO	Yüklü Organik
SO	Sıyrılmış Organik
ZO	Zayıf Organik
CMC	Kritik Misel Konsantrasyonu
YAM	Yüzey Aktif Madde
ICP-MS	Endüktif Eşleşmiş Plazma- Kütle Spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
EDS	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
XRF	X-Işını Floresans
XRD	X-Işınları Difraksiyonu
DML	Değerli Metallerin Liçi

g	Gram
kg	Kilogram
μm	Mikrometre
K	Kelvin
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
cm^3	Santimetreküp
v/v	Hacim/hacim
w/w	Ağırlık/ağırlık
L	Litre
mL	Mililitre
rpm	Dakikadaki devir sayısı
M	Molarite
dk	Dakika
S/N	Sinyal/gürültü oranı
n	Deneysel bir kombinasyon için tekrar sayısı
Y	Performans değeri
μ	Performans değerinin genel ortalaması
CI	Güven aralığı
F	Etkinlik değeri
P	Etkinlik değeri

GİRİŞ

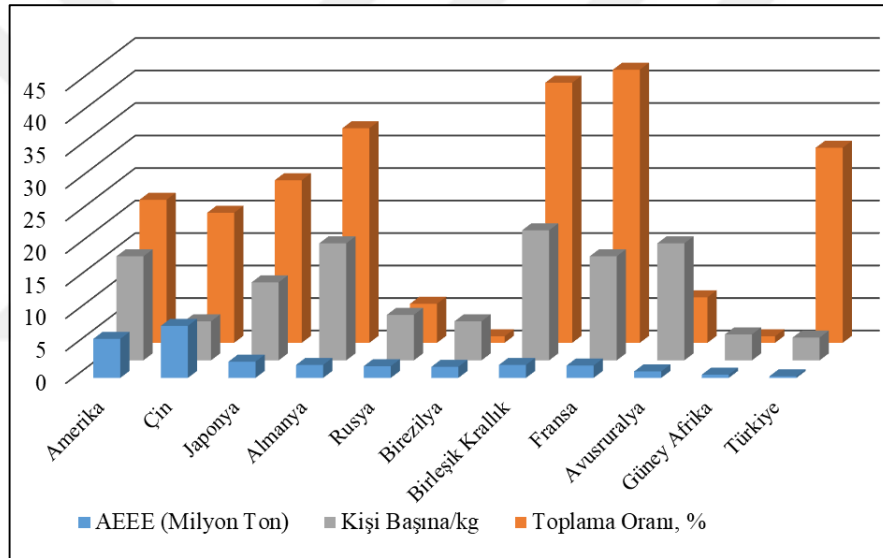
Kullanım ömrünü tamamlayarak atıl duruma geçmiş olan elektrikli ve elektronik ekipmanlar (AEEE) e-atık olarak adlandırılır. Teknolojideki hızlı gelişmeler ve pazar alanının genişlemesi ile geçtiğimiz on yılda AEEE miktarı hızla artmıştır. Birleşmiş Milletler (BM) verilerine göre 1992 yılında 14 milyon ton AEEE olduğu, 2002 yılında 24 milyon tona arttığı ve 2016 yılında üç kattan fazla artarak 47,7 milyon tona ulaştığı belirlenmiştir (Kaya 2016; StEP 2020). Dünya genelinde üretilen e-atık miktarının yıllara göre dağılımı Şekil 1’de verilmiştir (Cui and Anderson 2016). Elektrik-elektronik endüstrileri, metaller ve özellikle değerli metallere talebi yüksek olan büyük bir sektördür. Bu nedenle, e-atıklarda bulunan metaller, ikincil hammadde kaynağı olarak kullanılabilir. Bununla birlikte, e-atıkların her geçen gün hızla artan miktarı, son yıllarda en önemli çevre sorunlarından biri haline gelmektedir. Birleşmiş Milletler Üniversitesi (UNU), Uluslararası Telekomünikasyon Birliği (ITU) ve Uluslararası Katı Atık Birliği (ISWA) tarafından yayımlanan en son istatistik verilerine göre, 2016 yılında e-atıkların yalnızca %20’si resmi olmayan veya yasadışı geri dönüşüm yöntemleri kullanılarak toplanmış ve geri dönüştürülmüştür (Wang and Xu 2015; Baldé *et al.* 2017). Farklı ülkelerdeki geri dönüşüm oranları büyük değişiklikler göstermekle birlikte, önemli ölçüde kaynak israfına ve ciddi çevre kirliliğine neden olmaktadır (Verma *et al.* 2017). Birleşmiş Milletler Çevre Programı (UNEP) raporuna göre, 2021 sonuna kadar cep telefonu atıklarının 18, bilgisayar atıklarının 5 ve televizyon atıklarında da 2 kat artışın olacağı tahmin edilmiştir (Leung 2019).



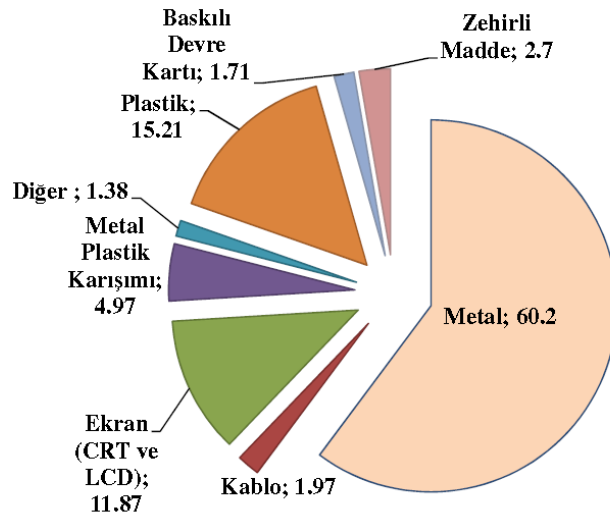
Şekil 1. E-atık miktarının yıllara göre değişimi

E-atıkların oluşum miktarları ülkelere göre değişiklik göstermektedir. Bazı ülkelerin e-atık oluşum miktarları Şekil 2’de gösterilmiştir (StEP 2020). E-atıkların en temel kaynakları televizyonlar, cep telefonları, radyolar, bilgisayarlar, yazıcılar, faks makineleri, çamaşır

makineleri, buzdolapları, kurutucular, elektrikli süpürgeler ve tıbbi cihazlardır. Baskılı devre kartları (BDK) elektrikli ve elektronik ürünlerin en temel parçasıdır. BDK'ler yaklaşık 60 çeşit element içerir (Hadi *et al.* 2013; Yang *et al.* 2019). E-atıklar kütsel olarak yaklaşık %4-7'si BDK'lerden oluşur. Bu oran, elektronik ürünün cinsine bağılı olarak değişmektedir ve çoğı ürün için daha yüksek olabilmektedir. BDK'ler, cep telefonları kütsesinin ~%20-30'unu, bilgisayarların ~%20'sini ve televizyonların ~%10'unu oluşturmaktadır (Wang *et al.* 2017). BDK'ler, baz metaller (Cu, Fe ve Zn), değerli metaller (Au, Ag, Pd) ve ağır metaller açısından doğıal kaynaklardan daha yüksek içeriğı sahiptir (Shibayama *et al.* 2013; Chen *et al.* 2015; Cayumil *et al.* 2016). Bu tür karmaşık bileşimler, atık baskılı devre kartlarının (ABDK) geri dönüşümünü önemli, ancak bir o kadar da tehlikeli bir süreç haline getirmektedir. E-atıklar temel olarak metal, seramik ve plastik malzemelerden oluşmaktadır. E-atıkları oluşturan temel bileşenler Şekil 3'te gösterilmiştir.



Şekil 2. Dünyadaki bazı ülkelerin 2016 yılına ait AEEE üretim oranları



Şekil 3. AEEE'lerin içerdiği metal ve diğere bileşenlerin genel yüzde oranları

E-atıklar dünya çapında en hızlı büyüyen kentsel atık türlerinden biridir. E-atıklardaki bu kütleli artış, içeriğinde bulunan metalleri tekrar kullanabilme fırsatı sunar (Schluep *et al.* 2009). Araştırmacılar, bu metalleri geri kazanmak için mekanik, biyo-metalurjik, pirometalurjik ve hidrometalurjik süreçleri içeren çeşitli yöntemler kullanmışlardır (Kamberovic *et al.* 2011; Rossouw 2015; Birloaga and Vegliò 2016; Wang *et al.* 2017; Hao *et al.* 2020). Kullanılan bu yöntemlerin farklı avantaj ve dezavantajları mevcuttur. Örneğin, fiziksel süreçler düşük geri kazanım verimliliğine sahipken yüksek enerji tüketimine neden olabilmektedir (Alabi *et al.* 2012). Pirometalurji, yüksek sıcaklıkta çalışma için özel ekipmanlara ihtiyaç duyar, tozlu ve zehirli kirletici gazlar üretir, kimyasal reaktiflerin tüketimi fazladır ve maliyeti yüksektir. Yukarıdaki yöntemlerle karşılaştırıldığında, hidrometalurji, yüksek liç verimliliği, düşük maliyet, sürekli ve otomatikleştirilmiş işlemler olmak üzere birçok avantaja sahiptir. Ancak, hidrometalurjik yaklaşımlar, diğer teknolojiler ile ortak uygulama olmadan tüm metalleri tamamen geri kazanması mümkün değildir.

Sahadaki mevcut işletmeler e-atık geri dönüşüm zincirinin akışı üzerine yoğunlaşmıştır. Geri dönüşüm zinciri üzerine ana faaliyetler, ABDK'lerin toplanması, sökülmesi ve geri kazanılması ile ilişkilidir. Bugüne kadar ABDK'lerin geri dönüşümü hakkında yayınlanmış literatür çalışmalarının çoğu, esas olarak kaynakların, politikanın, mevzuatın veya çevrenin metal geri kazanımı üzerindeki etkilerine odaklanmıştır (Kiddee *et al.* 2013; Song and Li 2014; Awasthi *et al.* 2016; Chen *et al.* 2016; Zhang and Xu 2016; Kumar *et al.* 2017). Bazı araştırmalar, tekli metal liç proseslerini veya geri kazanım proseslerini incelemiştir. Awasthi and Li (2017) ve Işıldar *et al.* (2018), fiziksel yöntemler, pirometalurji ve biyo-hidrometalurji dahil olmak üzere metal geri dönüşüm teknolojilerini incelemişlerdir. Ek olarak, yüksek metal liç oranları elde etmek için biyolojik olarak parçalanabilen reaktifleri veya organik asit liçini birleştiren mekanik işlem gibi bazı birleşik yöntemler araştırılmıştır.

E-atık geri dönüşümü çeşitli avantajlara sahiptir. Bu avantajlardan bazıları, metallerin geri kazanımı, depolama alanlarında atık hacimlerinin azalması, yasadışı atık imha uygulamalarının engellenmesi, enerjiden tasarruf sağlanması ve geri dönüşüm zinciriyle ilişkili sosyo-ekonomik faydaları içermektedir. Düşük kaliteli cevher kütlelerinden metallerin kazanımı, yüksek enerji kullanımı ve önemli bir karbon salınımı gerektirir. E-atık, doğal cevherlerden genellikle dört kat veya daha fazla konsantrasyona sahip zengin bir metal kaynağı olmasına rağmen (Hagelüken 2006), ABDK'ler gibi polimetalik kentsel kaynaklardan metallerin geri kazanımı, daha düşük karbon ve enerji salınımı gerektirir (Cui and Forssberg 2003; Wang and Gaustad 2012; Akcil *et al.* 2015).

En değerli metallerden biri olan altının geri kazanılmasında daha hızlı çözünme sağlaması nedeniyle kral suyu çalışmaları büyük ilgi görmektedir. Ancak, kral suyu liçi ile e-atıklardan altın geri kazanımı genellikle sadece deneysel araştırmalarda uygulanmaktadır. Kral suyunun güçlü oksidasyonu ve ekipmanlarda neden olduğu yüksek korozyon nedeniyle fazla tercih edilmez. Ayrıca, altın geri kazanım prosesi sonucunda oluşan yüksek konsantrasyonlu asidik çözelti ile mücadele etmek çok zordur. Siyanür liçi, altını geri kazanımı için yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak bu yöntem insanlara ve çevreye ciddi zarar verebilecek çok sayıda siyanürlü bileşik ürettiğinden dolayı bu yöntem zamanla yerini alternatif yöntemlere yöneltmiştir (Qin and Ren 2000; Sepúlveda *et al.* 2010). Tiyosülfat, toksik olmayan ve düşük fiyatlı bir reaktiftir. Altının tiyosülfat liçi ile daha yüksek bir geri kazanımı elde edilmesine rağmen, yüksek reaktif tüketimine ve yüksek maliyete neden olmaktadır. Diğer yandan tiyoüre liçi, altınla hızlı reaksiyona girmesi, düşük maliyetli olması ve siyanür ile karşılaştırıldığında daha az çevre kirliliğine sebep olması nedeniyle son yıllarda sıklıkla tercih edilmektedir (Zhang *et al.* 2009).

Bununla birlikte, çok az sayıda araştırma, ABDK'lerden genel metal geri dönüşüm sürecine odaklanmış ve çeşitli yöntemler arasında karşılaştırma çalışmaları yapmıştır (Akcil *et al.* 2015; Lu and Xu 2016). Bu nedenle, bu tez kapsamında ABDK'lerin ön işleme, metallerin zenginleştirilmesi, basınçlı liçi, sıvı sıvı ekstraksiyonu ile ayrıştırarak saflaştırılması ve elde edilen sulu çözeltilerden metallerin çöktürülmesine kadar tüm metal geri kazanım sürecinin kapsamlı bir incelenmesi gerçekleştirilmiştir.

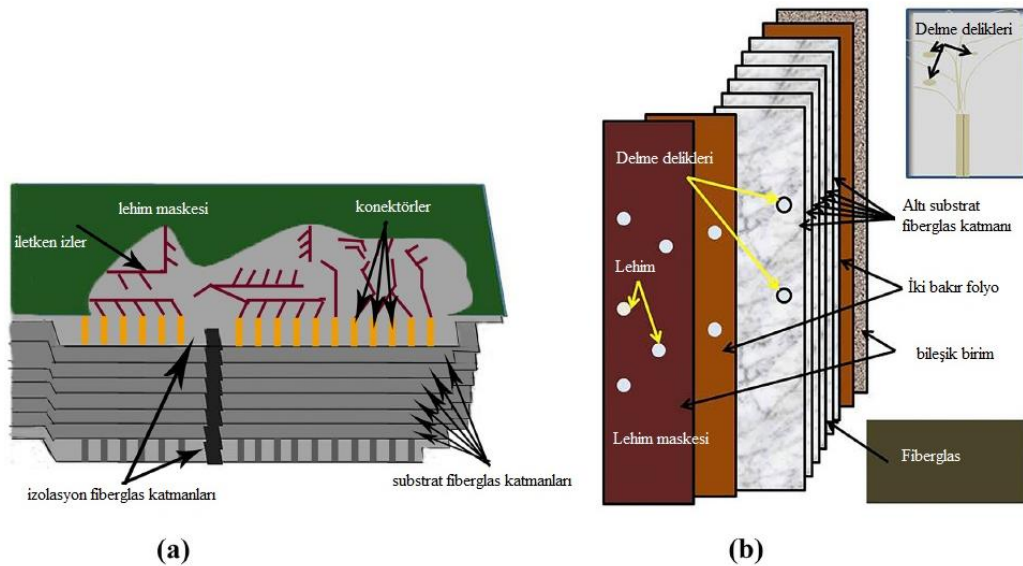
KURAMSAL TEMELLER

Baskılı Devre Kartı

Elektrik ve elektronik ekipmanların (EEE) ana bileşeni olan baskılı devre kartları (BDK), iletken olmayan bir alt tabaka üzerine basılmış, mekanik ve elektriksel bağlantıları sağlamak için kullanılan elektronik bileşenlerden oluşan karmaşık polimetallik malzemelerdir. Elektronik bileşenler, iletkenliği sağlamak için iletken olmayan bir alt tabakaya, bakır levhaları üzerine kazınmış iletken yollar veya sinyal izleri kullanılarak birleştirilir.

Baskılı devre kartlarının karakterizasyonu

Farklı türde elektronik ekipmanların BDK'leri farklı yapılara sahiptir. BDK'lerin türlerini ve yapılarını belirlemek, maliyet ve çevre dostu geri dönüşüm sistemleri geliştirmek için önemlidir. BDK'ler fiziksel özelliklerine, kimyasal bileşimlerine ve uygulama alanlarına göre sınıflandırılabilir. BDK'lerin temel yapısı, organik orta alt tabaka (poliamid, cam elyaf takviyeli epoksi reçine ve politetrafloroetilen vb.) ve kartın içindeki elektrik bağlantısını gerçekleştirmek için değerli metaller de dahil olmak üzere bir dizi metalik malzemeden oluşan bakır kaplı levhalardır (Alwaidh *et al.* 2014). Yapı ve kart formuna bağlı olarak, BDK'ler tek taraflı, çift taraflı ve çok katmanlı olarak üçe ayrılır. Kart durumuna göre ise sert, esnek ve esnek sert BDK'ler olarak ayrılabilir. BDK'lerin temel özelliklerini ve uygulama alanları Tablo 1'de verilmiştir (Xu and Liu 2015; Kaya 2016; summit-pcb.com 2021). Çoğu elektronik ekipmanda, azalan BDK boyutları ve birim alan başına artan çip sayısı nedeniyle çok katmanlı bir yapı kullanılmaktadır. Çok katmanlı BDK yapılarının örnekleri Şekil 4'te şematik olarak gösterilmiştir (Verma *et al.* 2017; Yousef *et al.* 2018).



Şekil 4. Çok katmanlı BDK yapıları, (a) video, (b) masaüstü bilgisayarı

Tablo 1. BDK’lerin mekanik özelliklere göre sınıflandırılması

BDK tipi	Açıklama	Uygulamalar
Katman sayısına göre		
Tek taraflı	Üzeri ince bir metal tabakası ile kaplıdır, tek tarafı iletkenidir, tasarımı ve imalatı kolaydır.	Televizyon ve ev aletleri
Çift taraflı	Alt tabakanın her iki tarafı ince bir metal tabaka ile kaplıdır. Delik veya yüzeye montaj teknolojisi ile uygulanabilir.	PC’ler ve LED aydınlatma
Çok katmanlı	Çift taraflı BDK’lerin genişletilmiş halidir. Katman sayısı, tabakanın uygulanabilirliğinin bir fonksiyonudur. Delikler, kartları birbirine bağlamak için kullanılabilir.	Tıbbi ekipman, uydu sistemleri gibi karmaşık tasarımlar
Kart formlarına göre		
Sert	Sert esnek olmayan malzemede kartın bükülmesini önleyen esas olarak cam elyaftan oluşan bir alt tabaka malzemesine sahiptir.	Tek, çift veya çok katmanlı olarak uygulanabilirler
Esnek	Genellikle esnek bir plastik tek, çift veya çok katmanlı olan substrat malzemeden yapılır.	Özel gereksinimler için tek, çift veya çok katmanlı olarak kullanılabilir
Esnek-Sert	Genel kart boyutunu ve ağırlığını azaltan modern tasarımlar için uygundur	Cep telefonu, dijital kameralar gibi alan veya ağırlığın öncelikli olduğu durumlarda kullanılabilir

BDK’ler, alt yüzeyi fiberglas katmanına, iki izole fiberglas katmanına, iletken hatlara ve lehim maskelerine sahiptir. Elektronik ürünlerin BDK’leri kullanım alanına göre farklılık göstermektedir. Örneğin, masaüstü bilgisayarların BDK’leri iki bakır folyo katmanına sahipken, videoların BDK’leri yalnızca bir bakır folyo katmanına sahiptir.

Yüzeyin bileşimlerine bağlı olarak, BDK’ler FR-4 tipi ve FR-2 tipi olarak sınıflandırılabilir. Ağırlıklı olarak küçük cihazlarda kullanılan ve maliyeti yüksek olan FR-4 tipi kartların ana bileşeni, ısı direncine iyi ve su emme özelliği çok az olan cam elyaf takviyeli epoksi reçinedir (Hadi *et al.* 2015). Ev ürünlerinde, maliyeti düşük olan FR-2 tipi fenolik bazlı polimerik malzemeler kullanılır (Rajagopal *et al.* 2016). Altın içeriğine göre BDK’ler düşük (100 g/t), orta (100-400 g/t) ve yüksek (400 g/t) derecelere ayrılabilir (Hagelüken 2006; Estrada-Ruiz *et al.* 2016). Orta ve yüksek dereceli ABDK’lerin geri dönüşümü, gerçek değer %90’ını oluşturan yüksek altın ve paladyum seviyeleri nedeniyle daha fazla ilgi görmektedir. Oguchi *et al.* (2011), ABDK’ler farklı metal içerikleri ve yıllık toplam miktara dayalı olarak yüksek, orta ve düşük derecelerde sınıflandırmak için daha kapsamlı bir yaklaşım kullanmıştır.

Buzdolapları, çamaşır makineleri ve klimalar gibi cihazlar yüksek oranda Al ve Cu içerirken, kişisel bilgisayarlar, cep telefonları ve video oyunları yüksek oranda Au ve Ag içerir.

Atık baskı devre kartların kimyasal bileşimleri

ABDK'ler, değerli malzemeler ve tehlikeli maddeler içerirler. Bu nedenle uygun maliyetli ve çevre dostu geri dönüşüm sistemlerinin geliştirilmesi büyük önem arz etmektedir. ABDK'ler, lehim maskesi, birleştirme malzemeleri, metal katmanlar ve polimer yüzeylere dağılan yaklaşık 60 çeşit element içermektedir (Estrada-Ruiz *et al.* 2016; Pinho *et al.* 2018). ABDK'lerin bileşen içerikleri Tablo 2'de verilmiştir. Metaller (baz ve değerli metaller) ve birleştirme malzemeleri katmanlar içerisinde dağılmış durumdadır (Cui and Forssberg 2003).

Tablo 2. Baskılı devre kartlarının içeriği

Metaller (%40)	Organik (%30)	Seramikler (%30)
Baz Metaller (Cu, Fe, Al, Zn, Ni)	Plastikler,	Silika,
Ağır metaller (Cr, Cd, As, Hg, Pb)	Glass fiberler,	Alümina
Değerli metaller (Au, Ag, Pt, Pd)	Yangın geciktiriciler (toksik)	Alkali toprak oksitler

Farklı cihazlara ait ABDK'lerin metal bileşimlerinin dağılımı Tablo 3'te verilmiştir. Kişisel elektronik aygıtlardan gelen e-atıklar, diğer aygıtlardan daha yüksek değerli metal içeriğine sahiptir.

Tablo 3. E-atık kaynaklarının metal bileşimleri (Cucchiella *et al.* 2016)

Elektronik Cihaz	Metal (%)							
Türü	Al	Fe	Cu	Zn	Sn	Ag	Au	Pb
Buzdolabı	1,60	2,10	17,0	1,70	8,30	-	-	2,10
Çamaşır Mak.	0,10	9,5	7,00	0,20	0,90	-	-	0,20
Klima	0,70	2,00	7,50	0,50	1,90	-	-	0,60
Masaüstü PC	1,80	1,30	20,0	0,30	1,80	-	-	2,30
CRT TV	6,20	3,40	7,20	5,30	1,80	-	-	1,40
Müzik Seti	2,90	1,20	15,0	1,40	2,20	-	-	1,90
Notbook PC	1,80	3,70	19,0	1,60	1,60	0,10	0,10	1,00
Mobil Telefon	1,50	1,80	33,0	0,50	3,50	0,40	0,20	1,30
Dijital Kamera	2,40	3,00	27,0	0,90	3,90	0,30	0,10	1,70

Tablo 4, 1991-2017 yılları arasında gerçekleştirilen çalışmalarda farklı aygıtların ABDK'lerinde belirlenen metalik bileşimleri özetlenmektedir.

Tablo 4. Farklı e-atık örnekleri için metallerin bileşimleri

E-atık	Al	Fe	Cu	Ni	Zn	Pb	Au	Ag	Pd	Araştırmacılar
	%						ppm			
BDK	2,00	8,00	20,0	2,0	1,00	2,00	1000	2000	50	(Sum 1991)
PC	2,8	4,50	14,30	1,10	-	2,20	639	566	124	(Legarth <i>et al.</i> 1995)
PC	-	1,40	15,60	0,28	0,16	1,35	420	1240	10	(Zhang and Forssberg 1997)
PC	4,78	2,00	17,85	1,63	2,17	4,19	350	1300	250	(Iji and Yokoyama 1997)
BDK	19,0	37.4	18,20	-		1,60	6	12	-	(Busselle <i>et al.</i> 1999)
TV kartı	10,0	28,0	10,0	0,30	-	1,00	280	20	10	(Hageluken 2006b)
Cep Tel.	1,0	5,0	13,0	0,10	-	0,30	1380	350	210	
DVD	2,0	62,0	5,0	0,05	-	0,30	115	15	4	
PC	5,0	7,0	20,0	1,0	-	1,50	1000	250	110	
PC	3,20	3,40	26,0	1,50	2,60	3,0	-	-	-	(Oishi <i>et al.</i> 2007)
BDK*	7,00	12,0	10,0	0,85	-	1,20	110	280	-	(Cui and Zhang 2008)
BDK**	1,33	1,22	23,47	2,35	1,51	0,99	570	3301	294	(Ogunniyi <i>et al.</i> 2009)
BDK**	4,70	5,30	26,0	0,47	1,50	-	80	3300	-	(Guo <i>et al.</i> 2009)
Cep Tel.	0,26	10,57	34,49	2,63	5,92	-	-	2100	-	(Yamane <i>et al.</i> 2011)
Cep Tel.	-	-	39,86	0,39	0,46	-	43	540	-	(Jing-ying <i>et al.</i> 2012)
PC	5,70	7,33	20,19	0,43	4,48	-	1300	1600	-	
PC	11,69	15,21	30,57	1,58	1,86	6,70	238	668	-	(Birloaga <i>et al.</i> 2013)
PC	4,01	1,13	19,19	0,17	0,84	0,39	130	704	-	(Behnamfard <i>et al.</i> 2013)
PC	-	0,71	26,42	0,44	2,07	1,23	158	590	-	(Albertyn 2017)

BDK*: farklı türlerde e-atık kombinasyonlarından hazırlanan baskılı devre kartları

Atık baskılı devre kartlarının işlenmesi

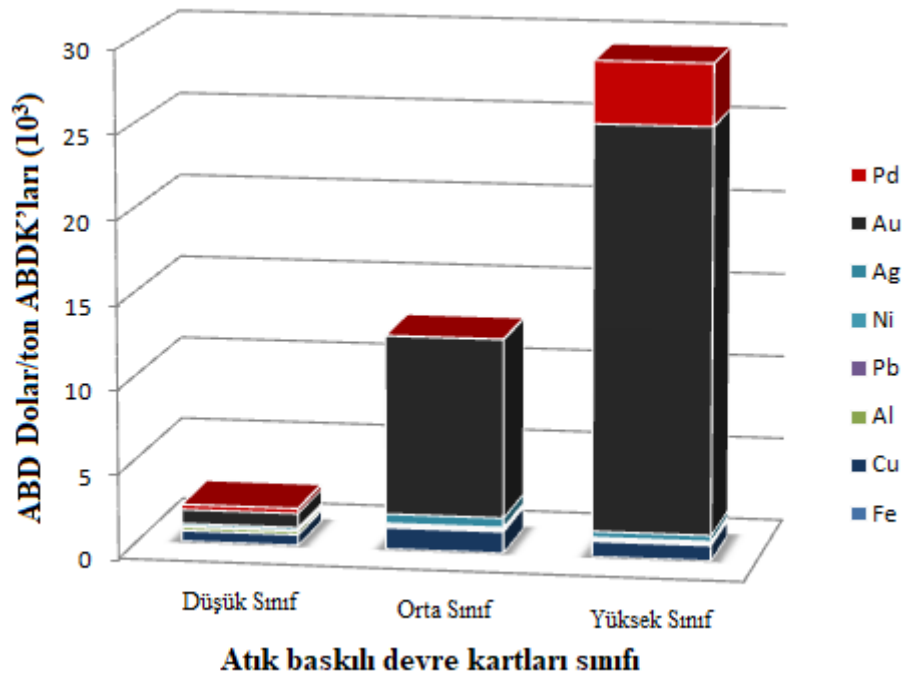
İşlenmemiş e-atıkların satın alma fiyatının ton başına 375-500 \$ arasında değiştiği tahmin edilmektedir. Bu değişkenlik büyük ölçüde e-atık sınıfından kaynaklanmaktadır. BDK'lerin değeri, metal içeriklerinin bir fonksiyonudur (Hagelüken 2006). Hagelüken (2006)

tarafından ABDK'ler orta, düşük ve yüksek olarak üç ekonomik sınıfa ayırmıştır. Bu sınıflandırma, Tablo 5'te görüldüğü gibi ABDK'lerde bulunan altın miktarıyla orantılıdır.

Tablo 5. ABDK'lerin ekonomik sınıflandırması (Hagelüken 2006).

Sınıf	Altın İçeriği (ppm)	Örnekler
Düşük	<100	TV kartları, monitör kartları, telefonlar, hesap makineleri, parçalanmış dökme malzeme (Al ve Fe içermez)
Orta	100 ile 400	PC kartları, dizüstü bilgisayarlar ve bazı cep telefonları
Yüksek	>400	Bazı cep telefonları, çok katmanlı seramik kapasitörler

Şekil 5'te farklı ABDK türleri için Londra Metal Endüstrisi (LME) saf metal satış fiyatları kullanılarak ABD doları cinsinden değer dağılımları ile potansiyel gelir analizi gösterilmiştir. Örnekleme için TV, PC ve PC ana kartlarından tipik ABDK'ler kullanılmıştır (Cui and Zhang 2008; USGS 2014).



Şekil 5. Farklı türde ABDK'lerin yaklaşık fiyatlandırması (Infomine 2021)

Atık baskılı devre kartlarının tehlikeli özellikleri

Baskılı devre kartları üzerine elektronik devreleri yerleştirmek için bakır kanalları ve lehimli delikler içeren farklı materyallerden yapılmış sert levhalardır. Devre kartları içerisinde yarı iletken çip ve diğer bileşenler (direnç, anahtar, kapasitör) monte edilmiştir (Cui and Forssberg 2003). İçerisinde önemli miktarda bakır ve değerli metaller bulunur. Değerli metallerin yanı sıra antimon, berilyum, kadmiyum, kurşun, klor ve brom ihtiva etmektedir. Ayrıca kapasitörler ve ışık yayan diyotlar da bulunmaktadır. Işık yayan diyotlar, galyum ve

arsenit içeriğinden dolayı çevreye verebilecek zararlı etkisi nedeniyle bertaraf edilmesi gerekmektedir (Dursun 2009).

Elektronik atıklardaki ağır metallerin insan ve çevre sağlığına etkileri

E-atıklardan kaynaklanan tehlikeler; birincil, ikincil ve üçüncül kirleticilerin türevleridir. Birincil kirleticiler atığın kendisinden kaynaklanmaktadır. Bunlar, içerisinde bulunan ağır metalleri ve alev geciktiricilerle modifiye edilmiş plastikler içerir (Schluep *et al.* 2009). Kolay tutuşabilen ve EEE üretiminde kullanılan malzemelerin alev almasını engellemek için bromlu alev geciktiriciler (BAG) kullanılır. Ayrıca alev geciktirici ürünler plastik, tekstil, elektronik devre, televizyon, mikrodalga fırın ve elektrik düğmelerinde kullanılır (Herat 2008). Alev geciktiriciler arasında tetrabromobisfenol-A (TBBPA) ve polibromlu difenil eterler (PBDB) bulunur. Bu maddelerin yanması sırasında oluşan gazların kansere sebep olabileceği üzerine tartışmalar mevcuttur.

İkincil tehlikeli bileşenler, tipik olarak gayri resmi uygulamalarla geri dönüşüm yöntemlerinden kaynaklanmaktadır. Bu tehlikeler, kirlenmiş atık su deşarjları, yanma faaliyetlerinin toksik emisyonları olarak kendini göstermektedir. Asidik yapıya sahip ve az da olsa ağır metal içeren atık deşarjları, yer altı ve akarsulara geçerek kirlenmesine neden olur (Nnorom and Osibanjo 2008). E-atıkların kısmi olarak işlenmesi, alev geciktiricilerin plastik matrisinden sızma riskini de artırır (Robinson 2009). Bazı araştırmacılar, polibromlu difenil eterlerin (PBDE) çevreye geçiş mekanizmasını incelenmiş, alev geciktiriciler ve plastik matris arasında kimyasal bağların bulunmamasının PBDE'lerin çevreye geçiş olasılığını arttırdığını belirlemiştir. Biyo-birikim katsayılarının marjinal olduğu ve bitki yaşamı üzerinde olumsuz bir etkiye sebep olduğunu da ortaya koymuştur (Liu *et al.* 2009; Robinson 2009).

E-atıklardan kaynaklanan üçüncül kirleticileri ise, pirometalurji, hidrometalurji, biyo-metalurji veya mekanik işleme gibi teknolojilerden birini kullanan geri dönüşüm işlemlerinin yan ürünleri oluşturur. Bu kirleticiler daha çok büyük ölçekli pirometalurjik işlemler sırasında oluşan gazlardan kaynaklanmaktadır.

Elektrikli ve elektronik atık içerisinde bulunan ağır metaller toprak, su ve havada düşük miktarlarda bulunmaları durumunda ciddi zararlara sebep olabilmektedir. Düşük konsantrasyonlarda bile toksik etki gösterebilmektedir. Bu ağır metaller arasında en belirgin olanları kadmiyum, krom, berilyum, mangan, cıva, kurşun, nikel ve çinko metalleri sayılabilir. Bu ağır metaller önemli bir atık grubunu oluşturmaktadır. Bunların direkt etkilerinin yanı sıra biyo-birikim yolu ile canlılarda birikmesi sonucu dolaylı olarak zararlı etkileri de ortaya çıkabilmektedir.

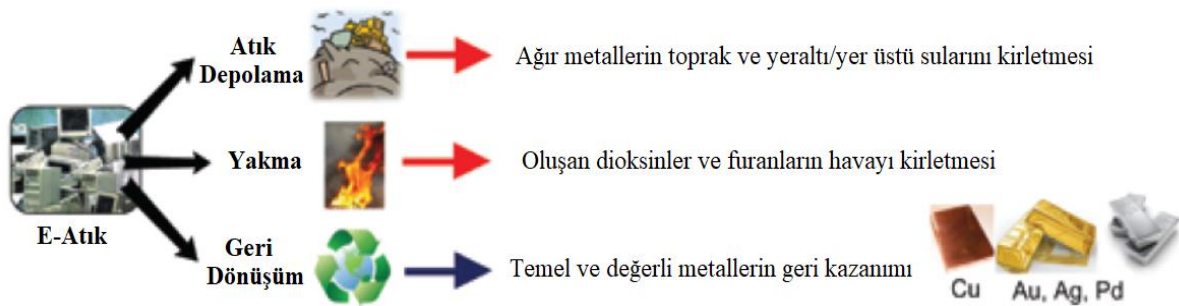
Çin'in Guiyu kentinde yaşayan insanlar, ağır metallerin biyolojik olarak birikmesini, şehirdeki e-atık geri dönüşüm faaliyetinden kaynaklanan su ve toprak kirliliğiyle ilişkilendirmiştir. Şehrin içindeki ve çevresindeki toprak tahlillerinin sonuçları, e-atıkların işlenmesi ile ilişkili nispeten yüksek seviyelerde ağır metallerin olduğunu göstermiştir.

Akcil *et al.* (2015), kontrolsüz e-atık geri dönüşüm prosesleri sonucu ortaya çıkan ağır metallerle yüklü kirletici gazlar ve asit atıkları önemli derecede kirletici etkiye sahiptir. Bu kirleticiler, toprak, su ve canlı yaşamını olumsuz etkilemektedir. Ayrıca yararlı ve güvenli arazi alanı, yerel toplulukların ve faunanın yaşam kalitesindeki kümülatif bozulmaya da neden olduğu belirtilmiştir.

Atık baskı devre kartlarından metallerin geri kazanımının önemi

E-atıkların imha edilmesi ve yönetilmesi ile ilgili yasal prosedürler, yalnızca birkaç gelişmiş ülkede uygulanmaktadır. Bunun dışında dünya genelinde e-atıklar uygun olmayan depolama koşullarında biriktirilmektedir. Atmosferik koşulların etkisi altında e-atıklardaki metaller çözünerek toprak ve suya karışabilmekte ve yaşam döngüsü içinde canlılara ulaşabilmektedir. E-atıkların çevresel etkilerinin incelendiği çalışmalar, Pb, Zn, Cd, Ag ve Cr'nin salınımlarının kabul edilebilir yasal sınırlarının çok üzerinde olduğunu göstermiştir. İnsan ve çevre sağlığı açısından tehdit oluşturduğu için e-atıklar atık olarak kabul edilmez ve tehlikeli atık sınıfında değerlendirilir (McPherson 2005; Ejaz *et al.* 2006).

Şekil 6'da e-atıkların işlenmesi için uygulanan adımlar gösterilmektedir. E-atıklardan metallerin geri kazanım süreçleri sayesinde yüksek ekonomik kazanım elde edilmesi mümkündür.



Şekil 6. E-atıklara uygulanan yöntemler

Tablo 6'da elektrikli ve elektronik ekipmanların üretiminde yaygın olarak kullanılan metallerin yıllık üretim hacimleri ve taleplerinin bir özetini sunulmuştur.

E-atıklardan elde edilen metal geri kazanımının ekonomik ve çevresel avantajları aşağıda sıralanmıştır (Akcil *et al.* 2015);

- Birincil metal kaynaklar korunur,
- Üretilen katı atık miktarı azalır,
- Metal olmayan malzemelerin de geri kazanımı sağlanır (plastik vb.),
- Demir ve demir dışı metaller geri kazanılır,
- Birincil kaynaklardan metal üretimi için harcanan enerji önemli oranda düşürülür.

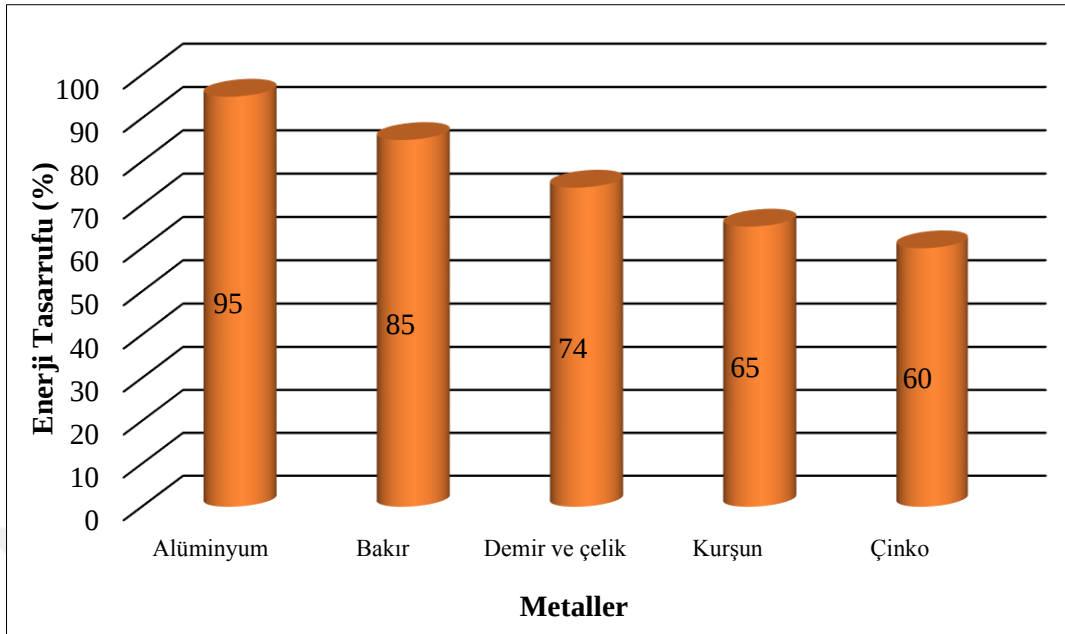
Tipik bir bilgisayar baskılı devre kartı kütleli olarak yaklaşık %20-30 Cu ve 250 mg/t Au içerir. Bu miktar, cevher ve konsantrelerindeki bakır içeriğinden 13-26 kat, altın içeriğinden ise 35-50 kat daha zengin ve daha saftır (Cui and Zhang 2008). Bu nedenle BDK'lerden metallerin geri kazanımı en önemli ikincil kaynak olarak değerlendirilir. Geri dönüşümle kazanılan metaller önemli oranda enerji tasarrufu sağlamaktadır (Zhang and Forssberg 1997; Hagelüken 2006; Cui and Zhang 2008). Baz ve değerli metal fiyatlarındaki sürekli artışlar, ABDK'lerden metallerin geri dönüşümüne olan ilgiyi artırmaktadır (Wang and Gaustad 2012; GreenCape 2018).

Tablo 6. EEE üretiminde yaygın olarak kullanılan metaller (Schluep *et al.* 2009)

Metal	Birincil üretim (Ton/yıl)	EEE Talebi (Ton/yıl)	Üretim veya % Talep	Uygulamalar
Gümüş	20000	6000	30	Kontaklar, anahtarlar ve lehimler
Altın	2500	300	12	Bağ teli, kontaklar, entegre devreler
Paladyum	230	33	14	Çok katmanlı kapasitörler ve konektörler
Platin	210	13	6	Sabit disk, termokupl, yakıt hücresi
Kobalt	58000	110000	19	Şarj edilebilir piller
Bizmut	5600	900	16	Lehimler, kondansatör, soğutucu
Selenyum	1400	240	17	Elektro-optik, güneş pili, fotokopi mak.
İndiyum	480	380	79	LCD cam, lehim, yarı iletken
Rutenyum	32	27	84	Sabit disk, plazma ekranlar
Bakır	15000000	4500000	30	Şarj edilebilir pil
Kalay	275	90	33	Lehimler
Antimon	130	65	50	Alev geciktiriciler, CRT cam

ABDK'lerin geri dönüşümü için gereken enerji harcaması, doğal cevherlerden metal geri kazanımı ile karşılaştırıldığında nispeten daha düşüktür (Akcil *et al.* 2015). Metallerin geri

kazanımında elde edilen enerji tasarrufu Şekil 7’de gösterilmiştir (Cui and Forssberg 2003; Wang and Gaustad 2012).



Şekil 7. Birincil kaynaklardan elde edilen metallere göre gerçekleşen enerji tasarrufu

Doğal cevherlerden bir ton altın, paladyum veya platin üretimi, 17000 ton karbondioksit oluşumuna neden olmaktadır. Bu metallerin ABDK’lerden elde edilmesi sonucu karbon salınımında da azalmaya neden olur. Karbon salınımındaki bu azalma ABDK’lerin geri dönüşümünün faydalarındandır. Elektrik ve elektronik endüstrisinde kullanılmak üzere bakır, kobalt, kalay, gümüş, indiyum, rutenyum, platin ve paladyum üretimi sonucunda, yılda 23,4 milyon ton karbondioksit üretildiği tahmin edilmektedir. Altın ve bakırın EEE endüstrisindeki metal talebinin analizine dayanarak, en yüksek karbondioksit emisyonuna katkıda bulunduğu belirtilmiştir (Schluep *et al.* 2009).

E-atıkların oluşturduğu ciddi problemler karşısında uluslararası sözleşmeler ve yasal düzenlemeler yapılmaktadır. Bunlardan ilki 1989 yılında Birleşmiş Milletler Kalkınma Programı (UNDP) tarafından Basel Sözleşmesi yapılmıştır. Bu sözleşmeye göre e-atıkların bulunduğu ülke sınırları dışına çıkarılması yasaklanmış, her ülkenin kendi sınırları içinde bu atıkları bertaraf etmesi öngörülmüştür. Avrupa komisyonu yayımladığı bir kararla (2002/95/EC), 1 Temmuz 2006 yılından geçerli olmak üzere elektrikli ve elektronik ürünlerde Pb, Hg, Cd gibi bazı ağır metaller, PBDE ve PBB gibi maddelerin kullanım miktarlarına sınırlama getirmiştir. OESD’nin Çevresel Açından Sağlıklı Atık Yönetimi 2004 yılında tamamlanmıştır. EU’s HYDROWEE (FP7-SME) projesi, hidrometalurjik proses kullanarak Cu, Mn, Zn gibi metallerin yüksek saflıkta geri kazanılacağı mobil bir fabrikanın geliştirilmesi üzerine odaklanılmıştır (Kaya 2016).

Birleşmiş Milletlerin (UN) 2018 Global E-atık Denetim Raporuna göre, Türkiye’de 23 milyon ton e-atık üretilmiştir. Bu miktarla ülkemiz, dünya genelinde e-atık üretiminde on yedinci sıradadır. Ülkemizde, e-atıkların yönetimi ile ilgili olarak yürütülen çalışmalar genellikle atıl duruma gelmiş atıkların toplanması, basit bir şekilde ayrıştırılması ve depolanması üzerine odaklanmıştır. BDK’lerin elektronik kısımları ile birlikte Belçika, Almanya ve Fransa’ya geri dönüşümleri yapılması için ihraç edilmektedir (Kaya 2016).

Atık Baskılı Devre Kartlarından Metallerin Geri Kazanımı

ABDK’ler geri dönüşümü otuz yılı aşkın bir süredir araştırılmaktadır. Çalışmalarda ekonomik değeri yüksek metalleri kazanmak için çeşitli teknolojik yöntemler kullanılmaktadır. Bunlar mekanik, hidrometalurjik, pirometalurjik ve biyo-hidrometalurjik proseslerdir. Hedef, metallerin ekonomik ve çevresel açıdan verimli bir şekilde geri kazanımını sağlamaya yöneliktir.

Mekanik ayırım

ABDK’lerin mekanik ön işlemleri genellikle sökme, boyut küçültme ve ayırma olarak üç adımda gerçekleştirilmektedir. Sökme aşamasında, piller gibi tekrar kullanılabilir özellikteki bileşenler ve katot ışın tüpleri gibi tehlikeli olan bazı bileşenler ilk önce seçilip ayrıştırılmaktadır.

Bazı gelişmekte olan ülkelerde yaygın sökme yöntemleri arasında, ABDK’lerin özellikleri göz ardı edilerek çevre ve insan sağlığına uygun olmayan manuel sökme, fırında ısıtma ve açık havada yakma yöntemleri yer almaktadır (Wang *et al.* 2011; Ni *et al.* 2014). Örneğin, kurşunsuz lehimlerin yüksek erime noktası (270-280°C) nedeniyle fırında ısıtma işlemi sırasında bazı toksik maddeler üretilebilmektedir (Wang and Xu 2015). ABDK’lerin artmasıyla birlikte, yüksek maliyet, malzeme israfı ve çevre kirliliği nedeniyle bu yöntemlerin yaygın olarak uygulanması sınırlandırılmıştır. Mekanik ayırma verimliliğini artırmak için yarı otomatik ve otomatik sökme ekipmanı üretilmiştir. Mekanik ayırma işleminde, metallerin geri kazanılma verimi, ABDK’lerin içerdiği metal değerinin korunmasına bağlıdır. Mekanik ayırmanın bir sonucu olarak değerli metal kayıplarına neden olabilmektedir.

Son yıllarda ikincil metal kaynaklarının mekanik olarak işlenmesi, metallerin geri kazanılması için alternatif ve daha az kimyasal işlemler içerir. Bu yöntemde, malzemelerin ayrılmasını sağlamak için içerisindeki malzemelerle ilişkili çeşitli fiziksel özelliklerden yararlanılmaktadır. Cui and Forssberg (2003), ABDK’lerin heterojen bileşiminin göz önünde bulundurulması, metallerin geri kazanımı için verimli bir çalışma süreci için kapsamlı bir karakterizasyonun gerektiğini belirtmiştir. ABDK’lerin mekanik geri dönüşümü ile ilgili

araştırmalar, değerli metal içeriği az olan e-atıkların geri dönüşümüne yönelik bir eğilim olduğunu göstermiştir. ABDK'ler karmaşık malzeme bileşimine sahip olduğu için çok sayıda fiziksel ayırma işlemi bir arada kullanılabilmektedir. Bugüne kadar fiziksel ayırma yöntemlerinden faydalanan çalışmalar ağırlıklı olarak bakır, demir ve alüminyum gibi temel metallere odaklanılmıştır (Lee *et al.* 2004; Birloaga *et al.* 2016).

ABDK'leri çeşitli fraksiyonlara ayırmak ve ekonomik olarak verimli prosesler geliştirmek için detaylı incelemeler yapılmıştır (Lee *et al.* 2004; Li *et al.* 2007). Metalleri katmanlardan serbest bırakacak iki aşamalı bir kırma işlemi kullanarak metal bakımından zengin bir fraksiyonun elde edilmesi için bir yöntem önerilmiştir. Bazı araştırmalarda ise, farklı boyutlardaki fraksiyonlara ayrılan bileşenlerden metal içeriklerindeki değişkenlik nedeniyle geri kazanımın zor olduğu belirtilmiştir (Kogan 2006; Zhao *et al.* 2006).

Alternatif araştırmalarda, ABDK'ler mekanik işlenmesinin zorluklarını aşmak için su kullanımı önerilmiştir. Xiang *et al.* (2007), metalleri bir macun şeklinde tutmak ve işlemek için su bazlı bir teknoloji önermiştir. Köpük flotasyonu ABDK saflaştırmada faydalanılması için uygun bir yöntem olarak tanımlanmıştır. Ancak, flotasyon modellerinin ve ilgili kinetiklerin, doğal olarak oluşan cevherlerdeki kadar kolay olmadığı ortaya konmuştur (Ogunniyi *et al.* 2009).

Elektronik atıkların geri dönüşümünde metal geri kazanımının ekonomik başarısı, metallerin proses içi kayıplarını etkin bir şekilde azaltmaya bağlıdır (van Heukelem *et al.* 2004; Hagelüken 2006). ABDK'lerde bulunan değerli metallerin, öğütme aşamasında %10-35'i oranında kayıp olabileceği bildirilmiştir (Hagelüken 2006; Yazici and Deveci 2015).

Diğer alışmalar, e-atıkların öğütülmesinde altın bileşiminin %51 kadar yüksek bir kaybın olabileceğini belirtmiştir (Goosey and Kellner 2002; Kogan 2006). Kayıplarda bildirilen bu altın değerinin %10'una kadarının fiziksel işlem sırasında meydana geldiği tahmin edilmektedir.

Cui (2005), ABDK'lerden değerli metallerin manuel sökülmesi ve mekanik olarak işlenmesi sırasında birlikte ayrılması, ekonomik önemini ciddi şekilde etkilediğini belirtmiştir. Araştırmacılar, metallerin geri kazanılmasına odaklanırken, değerli metalleri kaybetme riskinin göz ardı edilemeyeceği konusuna dikkat çekmiştir (Hagelüken 2006; Khanna *et al.* 2014; Ghosh *et al.* 2015).

ABDK'lerin mekanik geri dönüşümünün, faydalı bir teknoloji olduğu, ancak, farklı ticari metal grupların kesin olarak ayrılması için hidrometalurjik işlemlerle birlikte kullanılmasının gerekli olduğu önerilmiştir. (Rossouw 2015).

Pirometalurjik geri kazanılması

Bu işlem, yakma işlemi kullanılarak metal alaşımları elde etmeyi amaçlar. ABDK'lerden değerli metalleri geri kazanmak için yüksek sıcaklı bir fırında yakılmaktadır. ABDK'leri piroliz etmek için, yakıt olarak kullanılabilecek gaz, yağ ve kömür gibi enerji kaynaklarına ihtiyaç duyulur. Piroliz, ABDK'lerin organik kısmını bozar ve metalik kısmını diğer bileşenden ayırmaktadır (Sohaili *et al.* 2012). Bu yöntem çok basittir, ancak metalik olmayan kısım tekrar kullanılamaz, yakma sonucu oluşan atık gaz, dioksin, kurşun dumanı gibi bazı zehirli gazlar içermektedir. E-atık besleme stoğunda, plastiklerde halojenler (örneğin PVC'de klor) ve bromlu alev geciktirici (BAG) ile işlenmiş plastiklerde brom bulunması, özel kurulumlar ve önlemler mevcut olmadığı sürece yakma işlemlerinde rominatlı ve klorlu dibenzofuranlar ve dioksinlerin oluşumuna neden olabilir. Yetersiz yanma nedeniyle yüksek dioksin ve furan oluşum potansiyeli ortaya çıkmaktadır.

Ortuño *et al.* (2014), iki farklı atmosferde (azot ve stokiyometrik hava) 600 ve 850°C sıcaklıklarda metal kazanımdan önce ve sonra ABDK'lerin piroliz ve yanması sırasında kirletici emisyonlar incelenmiştir. Baskılı devre kartlarının bozunması sırasında CO ve CO₂'nin yanı sıra açığa çıkan ana gaz halindeki ürünün hidrojen bromür olduğu ve artan sıcaklıkla oluşumunun arttığı gözlemlenmiştir. Bromlu kirleticilerin emisyonu klorlu kirleticilerden çok daha yüksektir. Metal, halojenli bileşiklerin emisyonunu artırır ve sıcaklıktaki bir artış, kirleticilerin yok edilmesini sağlar. Bileşiklerin emisyon eğilimlerinin esas olarak çalışma koşullarına (sıcaklık ve oksijen oranı) ve aynı zamanda malzemedeki metallerin varlığına bağlı olduğu sonucuna varılmıştır.

Toksik gaz emisyonları, çıkış gazı arıtılarak veya yüksek sıcaklıklarda termal olarak bozularak kontrol edilebilir (Stewart and Lemieux 2003). Ayrıca, bu işlemde elde edilen metallerin hidrometalurjik teknikler kullanılarak daha fazla rafine edilmesi gerekir. Bazargan *et al.* (2014), ABDK'lerin metalik olmayan kısmından gözenekli silika elde etmek için asit işlemi ve ısıl işlem birleştirmiştir. Metalleri kazanmak için nitrik, hidroklorik ve sülfürik asitler kullanılarak asit liçi yapılmıştır. Daha sonra numunelerden brom ve diğer uçucu maddeleri uzaklaştırmak için ısıl işlem uygulanmıştır. Daha yüksek ısıl işlem sıcaklıkları ve daha uzun süreler, daha düşük spesifik yüzey alanlarına sahip daha kristalli SiO₂ oluşumuyla sonuçlanmıştır. 500°C'de üretilen optimum gözenekli silika numunesi, %99'un üzerinde nispi silika içeriği ve 300 m²/g kadar yüksek bir spesifik yüzey alanı göstermiştir.

E-atıklar ile birlikte bulunan plastikler yüksek sıcaklıklı fırınlarda ergitme sırasında hem indirgeyici hem de yakıt olarak işlev görebilmektedir. Ancak, devre kartlarındaki plastikler, içerdikleri halojenler ve düşük yanma ısıları nedeniyle yüksek kaliteli yakıt özelliği

göstermemektedir. Bu nedenle e-atıkların yanması için mutlaka yanma ısısı yüksek yakıt gereksinim duyulmaktadır (Gullett *et al.* 2007). Bu ergitme işlemlerinde bazı metaller buharlaşma ile ortamdan uzaklaşabilmektedir. E-atıklarda bulunan silisyum ise ergitme sonucunda oluşan cüruf oranını artırarak hem metal hem de değerli metal kaybını artırabilmektedir (Zhang *et al.* 2000; Hageluku 2006). Bu metal kayıpları, aynı zamanda yüksek maliyetli bir işlem olan ergitme prosesinin ekonomisini de olumsuz yönde etkilemektedir (Hageluku 2006).

Hidrometalurjik geri kazanımı

Hidrometalurji, yerel cevherlerden ve kentsel kaynaklardan metallerin kazanılması sırasında seçiciliği, ölçeklenebilirliği, hızlı kinetiği ve hassasiyeti ile tanınan bir teknolojidir (Rossouw 2015; Birloaga *et al.* 2016; Albertyn 2017).

Hidrometalurji, düşük hacimlerde metal kazanımları yüksek seviyede olduğu için tercih edilen bir teknolojidir (Kamberovic *et al.* 2011; Birloaga *et al.* 2016; Cucchiella *et al.* 2016). Baz ve değerli metallerin hidrometalurjik ekstraksiyonunda kullanılabilir. Mineral asitler, güçlü bazlar ve daha çevre dostu reaktifler kullanılabilir (Wu *et al.* 2008; Jing-ying *et al.* 2012; Gurung *et al.* 2013).

$\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{CO}_3$ ile baz metallerin bazik liçi incelenmiştir. ABDK'lerden kalayın tercihli ekstraksiyonunun amonyak ve amonyum karbonat kullanarak bakır kazanılmadan önce gerçekleştirildiği belirtilmiştir (Liu *et al.* 2009; Yang *et al.* 2012; Xiao *et al.* 2013; Somasundaram *et al.* 2014).

Sülfürik asit liçi, farklı metallerin kazanılması için çalışılmıştır (Birloaga *et al.* 2013; Birloaga *et al.* 2014; Rossouw 2015; Birloaga *et al.* 2016; Birloaga and Vegliò 2016). Değerli metallerin geri kazanımı kral suyu ve halojen tuzu kullanılarak yapılmıştır (Kogan 2006; Sheng and Etsell 2007; Syed 2012; Sadeghi *et al.* 2013; Somasundaram *et al.* 2014; Yazici and Deveci 2015).

Önerilen teknolojilerin ticari uygulaması, reaktifin zararlı etkisi ve maliyetleri ile sınırlandırılır. Halojen tuzlarının toksik ve aşındırıcı özelliğinden dolayı kullanımına sınırlama getirilmiştir (Ramadorai 1993; Korte and Coulston 1995; Yannopoulos 2012).

Tiyoüre ile altın ekstraksiyonu, siyanüre alternatif olarak araştırılmıştır (Wu *et al.* 2008; Jing-ying *et al.* 2012; Gurung *et al.* 2013). Çalışmaların bulguları, tiyoürenin yüksek sıcaklıklarda, yüksek pH'da oksidatif bozunmaya eğilimli olduğunu ve yüksek ferrik iyon konsantrasyonlarına duyarlı olduğunu ortaya koymuştur (Wu *et al.* 2008; Gurung *et al.* 2013).

Siyanüre başka bir alternatif olarak tiyosülfatın potansiyel kullanımı araştırılmıştır. Bakır içeren sistemlerde tiyosülfat kullanımı verimliliği düşürmektedir. Bu, çözelti içinde bakır tarafından katalize edilen tiyosülfatın geri dönüşümsüz ayrışmasından kaynaklanmaktadır. (Ha *et al.* 2010; Zhang *et al.* 2012; Petter *et al.* 2014; Akcil *et al.* 2015; Albertyn 2017).

İyonik sıvıların ise ihmal edilebilir buhar basınçları, mükemmel termal kararlılıkları ve termal iletkenlik gibi çekici özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir (Huang *et al.* 2014). Ancak bu teknolojinin ticari uygulaması henüz rapor edilmemiştir.

Tiyosiyanat, özellikle altın kazanımı için önemlidir. Araştırma bulguları, tiyosiyanatın normal işlem koşullarında kullanıldığında stabil olduğunu göstermiştir. (Barbosa-Filho and Monhemius 1994; Kuzugüdenli and Kantar 1999; Senanayake 2004). Tiyosiyanatın ticari uygulaması henüz bildirilmemiştir.

Metal-ametal ayrımı için süper kritik ekstraksiyon (SKE) yöntemi, giderek artan bir ilgi görmektedir. Bir süper kritik akışkanın sıcaklığı ve basıncı kritik noktanın üzerindedir. Basklı devre kartlarının geri dönüşümüyle ilgili mevcut araştırmalar, ön arıtma ve ara aşamalarda kullanılabilen kritik üstü CO₂ ve kritik üstü su kullanımını içermektedir. SKE yöntemin hızlı olması ve yüksek işlem verimi gibi avantajlara sahiptir. Ayrıca hızlıdır ve zararlı organik maddeleri oksitleyerek parçalamasında kullanılabilir. İkincil kirleticilerin oluşumuna neden olmaz. Ancak, bu yöntem, ABDK'lerden değerli metallerin geri kazanımı ile ilgili olarak doğrudan çalışılmamıştır.

Süperkritik CO₂, bir devre kartının reçine katmanlarını ayrıştırır ve çözer. Böylece bakır kaplı katman ile cam elyaf katmanı ayrıştırılır. Bu işlem pirolize benzer, ancak pirolizden farklı olarak, yüksek sıcaklıklar kullanılmadığından devre kartının yüzeyi hafif ve ağır nafta veya diğer sıvıları üretmez. Bu işlem metal katmanının ayrılmasına daha elverişlidir ve metalin saflığını artırır. İlk olarak, metal iyonların süperkritik CO₂ ekstraksiyonu meydana gelir ve daha sonra nötr bir kompleks oluşturmak için bir kompleks yapıcı madde eklenir. Bu daha sonra çözünürlüğü arttırmak için bir polar değiştirici ile birleştirilir. Sanyal *et al.* (2013) BDK bileşenlerini bakır katmana, cam elyaf ve polimere ayırmak için az miktarda su ile çözücü olarak süperkritik CO₂ uygulamışlardır. Calgaro *et al.* (2015) çözücü olarak H₂SO₄ ve H₂O₂ ile süper kritik karbon dioksit kullanarak ABDK'lerden bakır geri kazanımı gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, süper kritik ekstraksiyonun çok hızlı ve yüksek bakır geri kazanım oranına sahip olduğunu göstermiştir. Süper kritik CO₂ ekstraksiyonunun ABDK'lerin geri dönüşümü için umut verici bir teknoloji olduğu belirtilmiştir. Xiu and Zhang (2010), atık baskılı devre kartlarından polimerleri ve metalleri aynı anda geri kazanmak için çözücü olarak süper kritik metanol kullanılmıştır.

Xiu *et al.* (2013), süper kritik su ile ön işlemin ardından değerli metallerin iyot ile liçini incelemiştir. Daha sonra, konsantre metal içeriğine sahip ayrılmış katı fazlı ürün, metal geri kazanımı için bir asit liç işlemine tabi tutulmuştur. Ayrıca, süperkritik su oksidasyonu (SKSO) ve süperkritik su depolimerizasyonu (SKSD) ön işlemleri olmak üzere iki süperkritik su (SKS) yönteminin ABDK'lerden çeşitli metallerin geri kazanımı üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Sonuçlar, SKSO ve SKSD ön işlemlerinin çeşitli metallerin geri kazanımı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir.

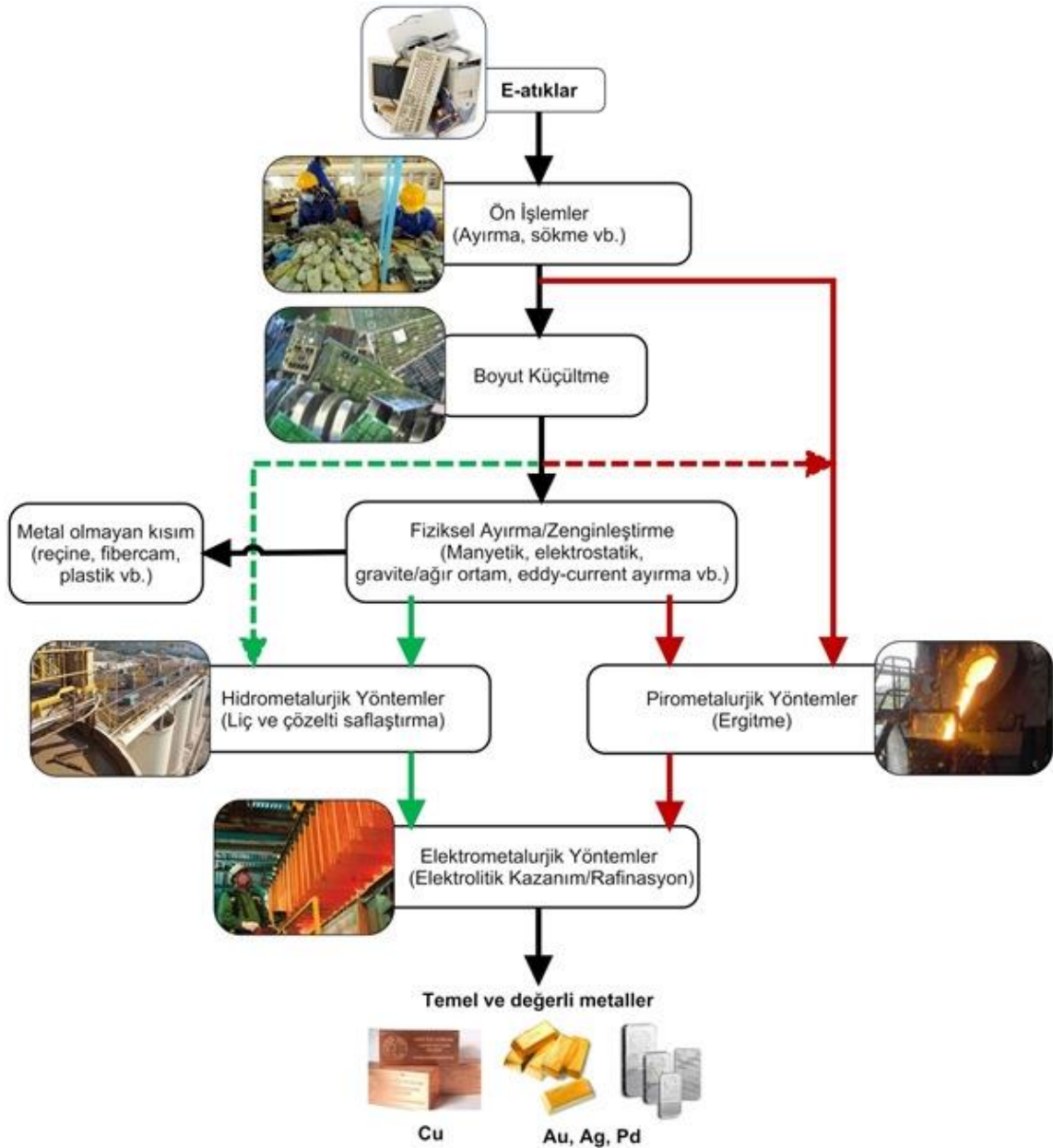
Farklı araştırmacılar, ilgili metalleri kazanmak ve bileşenleri ayırmak için farklı işlemler önermişlerdir. Bu işlemler Tablo 7'de özetlenmiştir.

Tablo 7. ABDK'lerin hidrometalurjik geri dönüşümü için bazı araştırmalar

İşlem	Açıklama	Araştırmacılar
Yüksek saflıkta altın kazanımı	- Hurdadan altın elde etmek için dokuz aşamalı bir süreci kapsar. Kral suyu ile çözöldükten sonra demir ayrıştırılmıştır. - Çözelti asitlendirildikten sonra altınca zengin çözeltiden safsızlıklar uzaklaştırılmıştır.	(Syed 2006)
Cu, Sn ve Pb ekstraksiyonu	- Mekanik ön işlemin (kıırma ve öğütme) ardından $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{CO}_3$ ile bakır liçinden sonra amonyak damıtma ile geri kazanılmıştır. CuCO_3, CuO verecek şekilde kalsine edilmiştir. HCl ile Pb ve Zn çözöndürölmüştür.	(Liu <i>et al.</i> 2009)
Demirli metaller, alüminyum ve demir dışı metaller, ABDK'lar ve plastikler	- ABDK'ler izolasyonunu sağlayan yüksek dereceli e-atıkların ön arıtımı için mekanik işlem yapılmıştır. - Son aşamada, plastikleri ayırmak için optik sıralama kullanılmıştır.	(Bigum <i>et al.</i> 2012)
Altın ve baz metallerin geri kazanımı	- Besleme malzemesi ABDK'le kullanılmıştır. - ABDK'ler formik asitle yıkanıp kaynatılmıştır. Borax ve KNO_3 ile altın kazanımı yapılmıştır.	(Syed 2006; Syed 2012)
Demir dışı metaller ve demir içeren metaller	Boyut küçöltme ve ardından metalleri metal olmayanlardan izole etmek için manyetik işlemden sonra pnömatik ayırma yapılmıştır.	(Tuncuk <i>et al.</i> 2012)
Baz ve değerli metaller	Fiziksel ayırma ve boyut küçöltme gibi metal ve metal olmayanların ayrıştırılması yapılmıştır.	(Yazici <i>et al.</i> 2015b)
Baz ve değerli metaller bakır, altın ve gümüş	Mekanik ön işlem, baz ve değerli metallerin seçici iki aşamalı ters akım liçini içerir.	(Birloaga and Vegliö 2016)

Atık baskı devre kartların geri kazanma yöntemlerinin karşılaştırılması

E-atıklardan metallerin geri kazanımını artıracak ön hazırlık işlemleri gerekebilmektedir. Bazı bileşenlerin ayrımı ve sökmesi gibi hazırlıklardan sonra boyut küçültme işlemi uygulanmaktadır. Belirli boyutlara indirgenen e-atıklar direkt hidrometalurjik veya pirometalurjik prosesler ile metallerin geri kazanılması için Şekil 8’de yapılması gereken işlemler gösterilmiştir.



Şekil 8. E-atıklardan metallerin geri kazanımı için kullanılan teknolojiler

E-atıklardan metallerin kazanımı için laboratuvar ve pilot ölçeklerde fiziksel yöntem, pirometalurjik yöntem ve biyo/hidrometalurjik yöntemler uygulanmaktadır. Fiziksel yöntem, e-atıkların boyutlandırılması, metallerin diğer bileşenlerden ayrılması için yapılan ön işlem basamağıdır.

E-atıkların geri dönüştürülmesi için pirometalurjik yöntem alternatif olarak çevre dostu olan hidrometalurjik prosesler üzerine yoğunlaşmıştır. Hidrometalurjik prosesin pirometalurjik prosese tercih edilmesinin nedenleri aşağıda belirtilmiştir.

- Liç çözeltilerinden metallerin saf halde elde edilebilir olması.
- Cevher içerisinde gang kısmı oluşturan silis birçok liç edici reaktifler tarafından çözünmez, fakat pirometalurjik proseslerde bu gang cürufa ile karışmaktadır.
- Hidrometalurjik proseslerin çoğu ortam sıcaklığında gerçekleştirilirken, pirometalurjide ise büyük miktarlarda yakıt gereksinimine ihtiyaç duymaktadır.
- Liç ürünlerinin saklanması ergimiş mat, cüruf ve metallerin tutulmasından daha kolay ve ucuzdur.
- Düşük tenörlü cevherlerin işlenmesinde özellikle hidrometalurjik prosesler daha uygundur.

Bir hidrometalurjik proses için küçük ölçekte çalışılabilir, ancak bir pirometalurjik proses büyük ölçekteki ortamlara ihtiyaç duyabilmektedir. Çünkü aynı kapasitedeki küçük fırınlar yerine tek bir büyük fırınla çalışmak daha ekonomik olmaktadır.

Hidrometalurjik tesisler daha çevreci kabul edildiği için ergitme fırınları kadar çevreyi kirletmezler. Bu nedenle hidrometalurjik yöntemin avantajları aşağıda verildiği gibi sıralanabilir;

- a) Hidrometalurjik proseste gaz emülsiyonu yoktur.
- b) Toz oluşturmaz.
- c) Enerji tüketimi düşüktür.
- d) Geri kazanım oranı yüksektir.
- e) Plastik dışında cüruf oluşturmaz.
- f) Çalışma koşulları kolaydır.
- g) Yatırım maliyeti düşüktür.

Hidrometalurjik yöntemlerin bazı dezavantajları ise;

- Çözünmeyen gang kısmın liç çözeltisinden ayırma zorlukları bulunur.
- Çok küçük miktarlarda oluşan safsızlıklar liç çözeltisindeki bir metalin elektro depozisyonuna olumsuz etki edebilir ve daha ileri bir saflaştırma işlemi gerekebilir.

- Hidrometalurjik prosesler genellikle ortam sıcaklığında yapıldığından nispeten yavaştır, fakat pirometalurjik prosesler yüksek sıcaklıklarda yapıldığından daha hızlı olabilmektedir.

Liç Yöntemleri

Liç (katı sıvı ekstraksiyonu), bir katı içinde bulunan bir veya daha fazla metalin uygun bir kimyasal (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , NH_3 vb.) kullanılarak çözeltiye alınması işlemidir. Liç işlemi, birçok farklı yöntemle yapılabilmektedir. Liç yöntemi seçiminde en önemli faktör, cevherin tenörü ve miktarıdır. Ayrıca; mineral türü, tüketilen asit miktarı, yan ürünlerin değerlendirilmesi de liç yönteminin seçiminde önemli faktörlerdir.

Liç yönteminde değerli cevherlerin yüksek bir verim ile çözündürülmesi için değerli cevher yüzeyinin çözücü reaktifle temas ettirilmesi sağlanmalıdır. Bunu yapabilmek için kırma ve öğütme işlemleri ile boyut küçültme yapılmaktadır.

Liç işleminin temel amacı, istenilen metal ya da elementlerin çözeltiye alınmasını, safsızlık oluşturacak diğer bileşenlerin ise çözeltiye geçmemesini sağlamaktır. Bunun içinde uygun çözücü reaktifler seçilmelidir. Kullanılacak bu reaktifler;

- Amaca uygun olmalı,
- Temin edilebilmesi kolay olmalı,
- Fiyatı ucuz olmalı,
- Yeniden kullanılabilir özelliklerde olması istenir.

Kimyasal çözücülerin türlerine göre liç işlemi, bazık ya da asidik özellikte olabilir. Liç işlemini etkileyen önemli faktörler;

- Çözelti üzerine etki eden basınç,
- Çözelti sıcaklığı,
- Reaktif konsantrasyonu,
- Liç zamanı,
- Katı-sıvı oranı,
- Temas şekli ve karıştırma hızı olarak söyleyebiliriz.

Endüstride yaygın olarak kullanılan liç yöntemleri;

- Yerinde liç
- Süzme liçi

- Karıştırılmalı liç
- Biyoliç
- Basınç altında liç

Yerinde liç

Büyük maden işletme giderlerine sahip olan bakır yataklarına uygulanan bir prosedürdür. Mineral çözünabilirliği ve geçirgenlik özelliği yerinde liç işlemi için uygun şartları oluşturur. Bu işlem için büyük fayların varlığı aşırı çözelti kaybına neden olabilmektedir. Yataktaki biotit, dolomit, kalsit ve kil mineralleri yerinde liç işlemini zorlaştırmaktadır.

Yer altı bakır ocaklarının göçükler sonucunda çatlamış olan bölgelerinde, nem ve hava ile teması sonucunda oksitlenen minerallere uygulanır. Cevher bulunduğu yerde parçalara ayrıştırılır ve oksijen verilerek hidrostatik basınç altında çözücü reaktif ile temas ettirilir. Çözücü türü olarak genelde seyreltik H_2SO_4 kullanılır. Bu liç işlemi süre olarak çok uzun olup, yaklaşık 5-15 yıl arasında devam etmektedir. Çözünme sonucu elde edilen $CuSO_4$ bir tünelde toplanarak alınır.

Yığın halinde liç

Bu yöntem, yerinde liç işleminden farklı olarak, cevher maden ocağından uzaklaştırılarak gerçekleştirilir. Bu yöntemin uygulanabilmesi için, cevherin belli boyutlara sahip olması gereklidir. Cevher boyutlandırıldıktan sonra geçirgen olmayan bir zemin üzerine yığınlar halinde yerleştirilir. Liç reaktifi yığın üzerine farklı şekillerde uygulanır. Üst taraftan ilave edilen reaktif cevher içerisinden geçtikten sonra altta kısımda toplanır. Cevher içerisindeki bakır, oksijen ile hem sülfürlü bileşiklerini sülfata dönüştürür hem de cevherin havalandırılması sağlanabilir. Liç işleminde yerçekiminin etkisi ile çözelti, cevher içerisine iyi bir şekilde nüfuz eder. Verimi arttırmak için yığınların havalanması ve liç çözeltisinin yığın içinde tüm bölgeye çok iyi bir şekilde dağılması sağlanmalıdır. Liç verimi oksidasyon potansiyeli ve pH kontrolü ile daha da yükseltilebilir.

Tank liçi

Tabanı geçirgen bir malzeme ile kaplanmış tanklarda yapılan liç işlemidir. Genellikle betondan yapılmış olan bu tanklar şekil olarak prizmatik yapıdadırlar. Tank içine aktarılabilecek cevherin bakır %1-2 içeriğe ve 1 cm'den az bir boyuta kadar öğütülmüş olmalıdır. Reaktif içeren çözelti, tank içine üst veya alt kısımdan verilir. Cevher ile homojen bir karışımın olması sağlanır. Genelde seri halde birbirine bağlı birden fazla tank kullanılabilir. Tanklar ters akım

prensibine göre çalışır. Sürekli çalışan tankta çözelti devamlı akış halindedir. Tank liçinde zaman 5-10 gün arasında sürmektedir. Liç işlemi sonucunda tanklar bol su ile yıkanarak, çözeltinin temizlenmesi sağlanır.

Karıştırma liçi

Liç yöntemleri arasında en çok en çok kullanılan metottur. Karıştırma işlemi tanklar içerisinde ortam basıncında ya da otoklav içinde yüksek basınçta gerçekleştirilebilir. Liçingin uygulanabilmesi, cevherin ince öğütülmesi gereklidir. İnce öğütülmüş cevheri karıştırma işlemine tabi tutarak liç edilirler. Karıştırma, basınçlı hava veya mekanik yöntemle yapılır. Tankların hacmi genellikle 50-200 m³ ve 3-4 tane tank kullanılır. Liç verimi oldukça yüksektir. Buna bağlı olarak liç süresi yaklaşık 2-5 saat arasında oldukça kısadır. Liç süresinin kısa olması önemli bir avantaj sağlamaktadır.

Gerekli şartlar sağlanırsa %100 liç verimi elde edilebilir. Verimi artırmak için; ince öğütülmüş katı, yüksek asit konsantrasyonu ve karıştırmanın uygun şekilde yapılması gereklidir. Aynı zamanda daha hızlı liç işlemi için yüksek sıcaklıkta çalışılmalıdır.

Biyoliç

Bakterilerin kullanımı sonucu gerçekleştirilen bir liç işlemidir. İlk olarak 1940'ta bakterilerin keşfedilmesiyle ortaya çıkmıştır. Endüstriyel anlamda 1960'lı yıllardan sonra gelişme kat etmiştir. Bu yöntem daha çok, düşük tenörlü sülfürlü minerallere uygulanmaktadır. Sülfürlü mineralleri yükseltgeyebilen birden fazla bakteri mevcuttur. Bunlardan bazıları, *Thiobacillus Thiooxidans* (Th. t.), *Thiobacillus Concretivorus* (Th. c.), *Thiobacillus Ferrooxidans* (Th. f.) ve *Ferrobacillus Ferrooxidans* (F. f.) olarak verilebilir.

Sülfürlü minerallerin biyoliçinde hem bakterilerin hem de seyreltik H₂SO₄ kullanılmasıyla çözünme hızı artırılır. Bu olay, bakterilerin asitli ortamda asit ile beslendiklerine göstermektedir. Bakteriler, düşük tenörlü sülfürlü cevherlerin liçinde kullanılan sülfürik asit ve ferrik sülfat üretmektedirler. Son yıllarda, bu alanda yapılan liç işlemleri daha çok özel bakterilerin kullanılmaktadır.

Basınç liçi

Hidrometalurjide kullanılan en avantajlı görülen ve gelişmekte olan bir liç teknolojisidir. Liç için kullanılan otoklavlar dikey, yatay veya küresel borular şeklinde olabilir. Bu tip tanklarda karıştırma işlemi otoklavın kendi yatay eksenini etrafında dönmesi ile sağlanır.

Basınçlı liç işlemi, genellikle sülfürlü bakır cevherlerine uygulanmaktadır. Metal sülfürler, yüksek sıcaklıklarda çözünmediği için, basınçlı ortamda oksijenle kolayca

çözünürler. Liç işlemi otoklav içinde olduğu için, ortam sıcaklığı ve pH'nın etkisi son derece önemlidir. Basıncılı liç işleminde, metal sülfürler oksijenin etkisiyle metal oksitlere, kükürt ise elementel kükürt, hidrojen sülfür, polisülfür, tiosülfat ve sülfata dönüştürülmektedir.

Basıncılı liç, geleneksel liç proseslerine göre sahip olduğu avantajlar nedeniyle gelişmiş bir liç tekniği olarak kabul edilir. Basıncılı liç, yüksek sıcaklıklarda ve basınçlarda, her zaman ilgili kritik noktaların altında çözücü ekstraksiyonu (liçi) kullanır. Basıncılı liç, çözücülerin yüksek sıcaklıklarda, kaynama noktasının üstünde ve kritik noktasının altında, bunları sıvı halde tutmak için yeterli basınç altında kullanılmasını sağlar.

Bu özel basınç ve sıcaklık koşullarının kullanılmasının bir sonucu olarak, çözücünün fizikokimyasal özelliklerinde değişiklik meydana gelir. Örneğin, kütle aktarım hızları artarken çözücünün yüzey gerilimi ve viskozitesi azalır. Bu, çözücünün ekstrakte edilen katı matrise daha kolay ve daha derin nüfuz etmesine izin verir. Sonuç olarak, geleneksel liç işlemlerine (ekstraksiyonlara) kıyasla önemli ölçüde daha yüksek ekstraksiyon verimleri elde edilir. Bu nedenle BL, sadece daha hızlı ekstraksiyon prosesleri sağlamakla kalmaz, aynı zamanda katıların numune hazırlanması için daha düşük çözücü tüketimiyle de sonuçlanabilmektedir.

Liç sıcaklığının en önemli faktörlerden biridir. Teorik olarak, sıcaklık ne kadar yüksekse verim o kadar yüksek olur. Bu ifade yakından incelenmelidir, çünkü yaygın olarak BL tarafından ekstrakte edilen bazı bileşiklerin termoaktif olduğu ve yüksek sıcaklıkların daha iyi bir çözücü etkiye sahip olabileceği belirtilebilir. Öte yandan, çeşitli çalışmalar, ekstraksiyon basıncının etkisinin çözücünün sıvı halde tutulduğu noktanın ötesinde etkisiz olduğunu göstermiştir (Herrero *et al.* 2013; Plaza and Turner 2015). Ekstraksiyon süresi minimum olmalı, ancak kütle transferi için de yeterli olmalıdır. Bu bağlamda en kritik parametre, ekstraksiyonun şeklidir (dinamik mod, statik mod veya her ikisinin kombinasyonu). Dinamik modda, çözücü sürekli olarak numuneden akarken, statik modda, numune ve çözücü sabit sıcaklık ve basınçta belirli bir süre tutulur. İkincisi, daha uzun ekstraksiyon süreleri, çözücü solüsyonu numuneden ekstrakte edilen analitlerle doyurulduğunda ve daha yavaş ekstraksiyon prosedürleriyle sonuçlandığında termal bozunmayı kolaylaştırır. Bu nedenle, her numune türü için ekstraksiyon işleminin sonucunu etkileyen farklı faktörlerin optimizasyonu zorunludur. Ekstraksiyon koşullarını optimize etmek için optimizasyon deneysel tasarımlar yararlı olabilir (Castro-Puyana *et al.* 2013; Gilbert-López *et al.* 2017).

Basıncılı liç prensipleri ve performansı etkileyen faktörler

Ekstraksiyon verimliliği hem kinetik hem de termodinamik parametrelere bağlıdır. Bu nedenle, ekstraksiyon etkinliği birbiriyle ilişkili üç yönden etkilenir: matris etkisi, kütle

transferi ve çözünürlük. Basınç liçindeki bu farklı özellikler, sıcaklık, basınç, ekstraksiyonda kullanılan akış hızı ve süre gibi farklı hususlarla sınırlı olabilmektedir.

Sıcaklık

Sıcaklık, BL kullanılarak bir ekstraksiyonda optimize edilecek en önemli parametrelerden biridir, çünkü çözücülerin fizikokimyasal özellikleri, daha önce açıklanan tüm adımların verimliliğini etkileyen sıcaklık artışı ile değişmektedir (Plaza and Turner 2015). Örneğin, kritik altı çözücü koşullarında altında, belirli çözücülerin (dielektrik sabiti κ olarak da adlandırılır), özellikle suyun göreceli statik geçirgenliği, artan sıcaklıkla azalır, bu da çözücünün polarize edilebilirliğinin, sıcaklığını değiştirilerek ayarlanabileceği anlamına gelir. Bu etki özellikle su için belirgindir; ortam basıncı ve sıcaklığında saf su κ yaklaşık 79 iken, 200°C'de ve 1,5 MPa basınçta κ 35'e düşer, bu önemli bir azalmadır (Uematsu and Frank 1980). Bu koşullar altındaki suyun, oda sıcaklığında κ metanole benzer olduğu anlamına gelmektedir (Carr *et al.* 2011). Ayrıca, çok yüksek sıcaklıklarda sıvı su, düşük yoğunluklu ve polarize edilebilir bir çözücü formundadır. Sıcaklık, çözücü yüzey gerilimini, yayılmayı ve viskoziteyi değiştirerek kütle transfer özelliklerini etkiler. Bu anlamda yüzey gerilimi ve viskozite azalırken çözücü sıcaklığının artmasıyla difüzyon hızı artar. Sıcaklıktaki artışla elde edilen tüm bu çözücü özelliklerindeki değişiklikler, daha hızlı kütle transferini mümkün kılar ve numunenin ıslanmasını iyileştirir. Ayrıca, reaktifin matristen çözücüye desorpsiyonu, reaktif matrise bağlayan moleküller arası etkileşimler azaltıldığından yüksek sıcaklıklar tercih edilir. Bu da daha etkili bir ekstraksiyona ve daha kısa bir ekstraksiyon sürecine yol açabilir.

Diğer yandan, sıcaklıktaki bir artışın reaktifin çözünürlüğünü artırabilmesine rağmen, matristeki diğer bileşiklerin çözünürlüğünü de (istenen ya da değil) artırabileceği ve böylece BL'yi daha az seçici bir ekstraksiyona dönüştürdüğü dikkate alınmalıdır. Ekstraksiyon işlemi sırasında reaktifin bozulması meydana gelebileceğinden, yüksek sıcaklıkların kullanımı, hedef bileşikler ısıya dayanıklı olduğunda dikkatlice değerlendirilmelidir.

Bu nedenle, ilgili analitlerin ekstraksiyonu için BL'de optimal ekstraksiyon sıcaklığını bulmak önemlidir. Böylece, gelişmiş çözünürlük ve iyileştirilmiş kütle transferinden tam olarak yararlanılır, ancak yine de seçicilik kaybı ve bozunma gibi dezavantajların olduğu unutulmamalıdır.

Basınç

Çözücü sıvı halde veya BL etkinliğinde tutulduğu sürece, basıncın kendisi çözücü özellikleri üzerinde sınırlı bir etkiye sahiptir. Yüksek bir basınç numune matrisini ıslatmaya yardımcı olabilir ve bu da daha iyi ekstraksiyon verimliliği ile sonuçlanabilir (Hawthorne *et al.*

1994; Kronholm *et al.* 2007; Teo *et al.* 2010). Bu nedenle, çözücü doygunluk basıncı kullanılmadıkça tipik olarak 5-15 MPa'lık bir basınç kullanılmaktadır.

Akış hızı ve ekstraksiyon süresi

BL'de ekstraksiyon süresi, çözücün matris ile istenen basınç, sıcaklık ve akışta temas halinde olduğu süre olarak tanımlanır. Belirli bir matrisi tam olarak çıkarmak için gereken ekstraksiyon süresi, matrise, bileşiğin türüne ve ekstraksiyon moduna (statik veya dinamik) bağlı olacaktır.

Statik modda ekstraksiyon çözücüsü sürekli olarak değiştirilmez, ancak birden fazla ekstraksiyon döngüsü kullanılırsa, çözücü bir süre sonra kısmen veya tamamen değiştirilir (Hyötyläinen 2009). Halen matrise bağlı bileşikler ile analitlerin halihazırda çözündürülmüş olduğu sıvı faz arasında bir denge statik ekstraksiyon modunda kurulabilir. Böylelikle ekstraksiyon prosedürünün etkinliği bu noktayı aşmayacak ve bazı bileşiklerin bozunması ve istenmeyen kimyasal reaksiyonlar daha kolay gerçekleşebilir. Bu nedenle, statik ekstraksiyon süresinin dikkatli bir şekilde optimize edilmesi önemlidir.

Sürekli akışlı bir ekstraksiyon modunda, ekstraksiyon hücresinden ekstraksiyon çözücünün sabit bir akışı vardır ve bu mod teorik olarak dengeyi önlediği için matrisin tam ekstraksiyonu için daha uygundur (Hyötyläinen 2009).

Sürekli akış modunda ekstraksiyon işlemi ya çözünürlük kontrollü, desorpsiyon kontrollü ya da her ikisinin bir kombinasyonudur. Bu, analitlerin matriste nerede konumlandıklarına ve matris ile nasıl etkileştiklerine bağlıdır (Hawthorne *et al.* 1995). Ekstraksiyon çözünürlük kontrollü ise, daha yüksek akış hızları birim zamanda ekstraksiyon verimini iyileştirirken, desorpsiyon kontrollü ise, birim zaman başına ekstraksiyon verimi akış hızından bağımsız olacaktır. Uygun bir akış hızı, numune ile çözücü arasında kısa bir temas süresine izin vererek, ilgilenilen analitlerin çözünmesine izin vermelidir. Kimyasal reaksiyonları ve ilgili bileşiklerin bozunmasını azaltmanın başka bir yolu, yeterince yüksek bir çözücü akış hızına sahip bir sürekli akış modu kullanmaktır. Ana dezavantajlar, ekstraktın analitik ölçümler için fazla seyreltilebilmesi ve daha yüksek maliyetlerin yüksek çözücü hacimlerinin uzaklaştırılmasıyla ilişkili olmasıdır.

Diğer parametreler (matris, dispersanlar, katı/sıvı oranı)

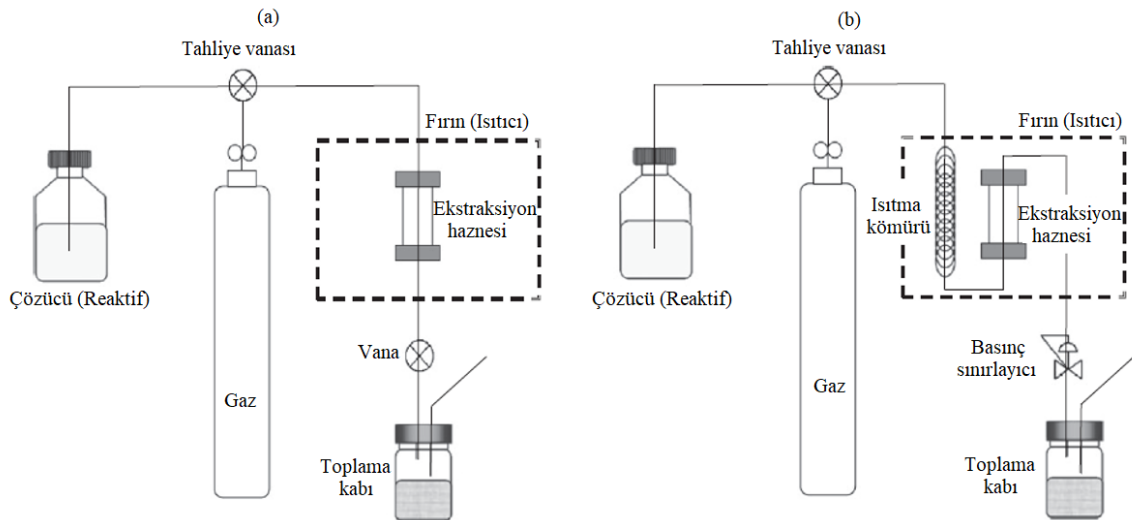
Numunenin fiziksel durumu ve katı/sıvı oranı gibi diğer parametreler de BL'deki ekstraksiyon verimliliğini etkileyebilir ve bu nedenle prosesi optimize etmeyi hedeflerken değerlendirilmeleri gerekir.

BL’de dikkate alınması gereken önemli bir parametre, statik ekstraksiyon modunda katı/sıvı oranıdır. Katı/sıvı oranı, ekstraktanın seyreltilmesini önlemek için mümkün olduğu kadar küçük, ancak aynı zamanda mümkün olan en yüksek ekstraksiyon verimini sağlayacak kadar büyük olmalıdır.

Matris, partikül boyutunu küçülterek ekstraksiyondan önce ön işleme tabi tutulabilir. Katı numunelerin genellikle öğütülmesi ve homojenleştirilmesi gerekir. Parçacık boyutu, kütle transferini etkiler ve temas yüzeyini maksimize etmek için optimize edilmelidir; örneğin, birim kütle başına daha geniş bir yüzey alanı, reaktife daha iyi çözücü etkileşimi ile sonuçlanır. Ayrıca, matrisin gözeneklerinden reaktifin geçiş hızı, partikül boyutunu küçülterek artar. Bununla birlikte, partikül boyutu aglomerizasyon etkilerinden (yani partiküllerin topaklaşmasından) kaçınmak için yeterince büyük olmalıdır.

Dağıtıcılar (deniz kumu ve cam boncuklar) ve karıştırıcılar bazen ekstraksiyon sırasında numune ile birlikte aynı zamanda ekstraktantın homojen dağılımını sağlamak için kullanılır, bu da ekstraksiyon verimini artırabilir.

Ayrıca, çözücünün bazı organik ve inorganik çözücüler, sürfaktanlar ve katkı maddeleriyle karıştırılması, ekstraksiyon aşamasında reaktiflerin çözünürlüğünü kolaylaştırabilir. Matrisin fiziksel özelliklerini ve reaktiflerin desorpsiyonunu etkileyebilir. Örneğin, ortamın pH’sının değiştirilmesi, reaktif ve matris arasındaki eş değerlikli olmayan bağların parçalanmasına yardımcı olabilir. Ancak söz konusu analitlerdeki kovalent bağları kırma riski göz önüne alındığında, geleneksel asit veya baz hidrolizi dikkatle kullanılmalıdır.



Şekil 9. Basınçlı liç sistemi şematik gösterimi, a) statik ve b) dinamik prosesler için

Metal Komplekslerin Liçi

Liç prosesleri, hidrometalurjideki birincil işlemdir. Burada metalce zengin olan katı malzemenin, bir reaktif çözücü etkileşimiyle metal sulu bir çözeltiye aktarılır. Tipik olarak ekstraksiyon, cevherlere, kullanılmış katalizörlere, pirometalurjik olarak türetilmiş ara maddelere, metal hurdalarına, e-atıklara ve metal rafinasyonundan elde edilen yan ürünlere uygulanabilir. Liç işleminde katıdan bileşenlerin alınması işlemi aşağıdaki basamaklardan oluşur. (Pawliszyn 2010):

- Çözücünün katı yüzeyine ulaşması,
- Çözücünün katı yüzeyinde ve/veya katı içinde tutunması,
- Ekstraksiyon çözücüsünde bileşenlerin çözünmesi,
- Bileşenlerin yüzeyden/ veya katı içinden desorpsiyonu,
- Metal içerikli çözeltinin yığın içine film tabakasından difüzyonu içerir.

Mineral asitler (H_2SO_4 , HCl ve HNO_3 vb.) düşük maliyetli, iyi liç mekanizması ve proses kontrolündeki esneklik ile ABDK'lerden metallerin geri kazanılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Jadhav and Hocheng 2015).

Su moleküllerine ek olarak, liç kimyası genellikle basit inorganik anyonik reaktifler, amonyak veya asetonitril içerir. İyi tasarlanmış süreçlerin çoğu Tablo 8'de özetlenmiştir (Wilkinson and Gillard 1987) ve hidrometalurji üzerine yeni kapsamlı çalışmalar da dikkate alınmıştır (Burkin 2001).

Tablo 8. Liç ile geri kazanılan metaller ve kullanılan reaktifler

Metal	Reaktif
Al, Sn	OH^- , Cl^-
Fe, Cr	SO_4^{-2} , Cl^-
Mn, Zn, Cd	SO_4^{-2}
Co, Ni	SO_4^{-2} , Cl^- , NH_3
Cu	SO_4^{-2} , Cl^- , NH_3 , CH_3CN
Hf, Nb, Mo, Ta, Zr, W	OH^- , Cl^-
Pd, Pt, Ru, Rh, Sb, Se, Te, Ti,	Cl^-
Ag	Cl^- , CN^- , CH_3CN , NH_3
Au	Cl^- , CN^- , $(NH_2)CS$, $S_2O_3^{-2}$, SCN^- ,
Pb	$CH_3CO_2^-$, OH^- , Cl^-
Lantanitler	SO_4^{-2}
U	SO_4^{-2} , CO_3^{-2}

Özellikle sülfidik cevherlerin biyoliçi 1980'lerin başından beri büyük ilgi görmüştür. Bu tür süreçler için gerekli koşullar ve mekanizmalar gözden geçirilmiştir. Mikrobiyal işlemler, sülfidin sülfata tamamen oksidasyonunu içerir. Örneğin;



Buna genellikle metallerin, özellikle de demirin oksidasyonu eşlik eder.



Ferrik iyon, hem basit hem de kompleks sülfidlerin oksidatif liçinde çok etkilidir.



Bakır, uranyum ve altın için ticari olarak başarılı biyoliç işlemlerinin bazı örnekleri vardır (Bosecker 1997). Ancak mikrobiyal işlemlerin tam potansiyeli muhtemelen yalnızca ilgili reaksiyonların ve gerekli mühendisliğin daha iyi anlaşılması için gerçekleştirilebilir (Suzuki 2001).

Fe^{+3} tuzlarının yukarıdaki gibi rejenerasyonu yığın liçi işlemlerinde önemlidir. Metallerin sülfidik minerallerden mikrobiyal ekstraksiyonu, mikroorganizmaların dahil olduğu fark edilmeden uzun yıllardır uygulanmıştır (Torma 1977).

Hem biyo hem de inorganik liç işlemlerinde, liç edilen mineral parçacıklarının yüzeyindeki metal kompleks oluşumuna genellikle, metal iyonlarını stabilize ederek karmaşık reaksiyon dizilerine yol açan katalitik redoks reaksiyonları eşlik eder. Bunların anlaşılması, toksik yan ürünlerin oluşumunu en aza indiren, seçici olan ve istenen metalin yüksek bir geri kazanımını sağlayan, makul bir hızda çalışan ve sonraki işlemlere uygun yüklü liç çözeltileri üreten süreçlerin tasarımı için önemlidir. Liç işlemlerinin kimyası, işlemin etkinliğinin güçlü, seçici ve hızlı kompleks oluşumuna bağlı olduğu belirtilmektedir.

Geleneksel liç yöntemleri, ana ayrıştırıcı olarak mineral asitleri veya siyanür bazlı kimyasallar kullanılmaktadır. Mineral asit liçi, hem baz hem de değerli (özellikle kral suyu) metal liçi için rapor edilirken, siyanür bazlı liç genellikle değerli metalleri hedef almaktadır.

Araştırmacılar, mineral asitlerin nispeten ılımlı koşullar altında ABDK'lerden birçok baz metali etkili bir şekilde liçini araştırmışlardır. Uçucu HNO_3 , HCl ve kral suyu, yalnızca doğal uçuculukları nedeniyle değil, aynı zamanda NO_x gaz karışımları gibi zararlı gazlı reaksiyon ürünlerinin potansiyel salınımı nedeniyle insanlar ve çevre için riskler oluşturabilmektedir. Ayrıca, aşındırıcı güçlü asitler, daha fazla ekipman gereksinime ihtiyaç duyar ve genellikle istenmeyen yan ürünler oluşturmaktadır. Bu nedenle bazı araştırmalarda, baz ve değerli metal liç işleminde önce baz metallerin mineral asitlerle ekstraksiyonu daha

sonra ise değerli metallerin siyanür, tiyosülfat ve tiyoüre gibi reaktifler ile ayrılması şeklinde aşamalı yapılması önerilmiştir (Birloaga and Vegliò 2016).

İndirgeme potansiyeli yüksek değerli metaller oksitleyici olmayan asitler tarafından zor liç edildiğinden, genellikle liç için oksidan kullanılarak liç verimi artırılır. En yaygın mineral asit ve oksidan çifti, Cu'nun tam liçinin sağlanabildiği H_2SO_4 ve H_2O_2 'dir (Birloaga *et al.* 2014). Cu^{+2} , Fe^{+3} ve hava/ O_2 gibi diğer oksidanlar da önerilmiştir.

Metalleri seçici olarak elde etmek için, çok aşamalı liç etkili bir seçenek olarak kullanılmaktadır. Somasundaram *et al.* (2014) ABDK'lerden az miktarda Cu, Pb ve Ni liçi (<%6,9) ile Sn'yi (%92) seçici olarak 25°C'de 0,1 M $CuCl_2$ ve 3,0 M HCl ortamında ayırmışlardır. Ardından, $CuCl_2$ konsantrasyonu ve sıcaklığı sırasıyla 0,5 M ve yaklaşık 50 C'ye yükseltilerek, 2. aşamada Cu, Pb ve Ni'i liç etmişlerdir. Jha *et al.* (2012), Pd ve Sn, iki aşamalı bir liç ile ABDK'lerden ayrı ayrı liçini incelemişlerdir.

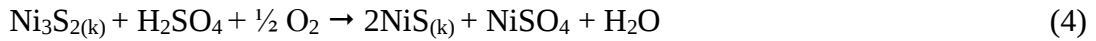
Baz metallerin liçi

Sülfat ortamında baz metallerin liçi

Sülfat işlem akışları, genellikle sülfürik asit ile liç veya sülfidik cevherlerin oksidasyonu ile kolayca elde edildiğinden metal geri kazanımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tür işlemlerden metal geri kazanımı nadiren metal sülfat komplekslerinin oluşumunu içerir. Çünkü sülfat iyonu baz metal katyonları için zayıf bir reaktiftir. Ayrıca asidik iyon değiştirme ekstraktanları liç aşamasına geri döndürülebildiğinden yaygın olarak kullanılabilir.

1950'lerden beri limonitik cevherlerin ticari olarak basınçlı asit liçinin uygulandığı Küba'daki Moa Körfezi fabrikasındaki başarılı sonuçların ardından, (Wilson 1958; Carlson and Simons 1960), lateritik cevherlerin yüksek basınçlı asit liçi üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır (Rubisov *et al.* 2000; Johnson *et al.* 2002). Yakın zamana kadar, bu oksidik cevherler, uygun teknolojinin olmamasından dolayı büyük ölçüde kullanılmadığı için kalmıştır. Ancak yüzeye yakın konumlandırıldıkları için, halihazırda nikelin çoğunun çıkarıldığı sülfidik cevherlerden önemli ölçüde daha düşük bir maliyetle çıkarılabilmektedirler. Lateritik nikel cevherlerinin basınç liçine yapılan yatırım, altın, çinko ve bakırın geri kazanımı için devreye alınan başarılı basınçlı oksidasyon tesislerinin sayısının artması elde edilen başarılı sonuçlara dayanmaktadır (Bruckard *et al.* 1993; Ozberk *et al.* 1995; Puvvada and Murthy 2000). Laterit cevherlerindeki Ni ve Co'nun %90'ından fazlası (%1,0-1,6 nikel) 240°C'de ve 0,2-1,1 MPa'da sülfürik asitle liç edilebilmektedir (Kyle 1996). İşlemler, nikel ve kobalt için demire göre nispeten seçicidir ve pH'ı yükseltildiğinde Fe^{+3} çökeltilerek uzaklaştırılabilir.

Oksidatif basınçlı asit liçi bakır-nikel matlara uygulanmıştır. Liçing 135-160°C’de 140-350 kPa’lık oksijen kısmi basınçlarında gerçekleştirildiğinde, %99 oranında nikel geri kazanımı elde edilmiştir.



Klorür ortamında baz metallerin liçi

Oksitlerin, silikatların ve sülfürlerin çözünmesi için farklı yaklaşımlara ihtiyaç vardır (Burkin 2001). Genel olarak, sülfidlerle ilgili işlemler oksitleme koşulları gerektirir ve yan ürün olarak kükürt üretmeyi amaçlayan çok sayıda çalışma tanımlanmıştır (Kobayashi *et al.* 1990; Dutrizac 1992).

Ni içeren oksidik laterit cevherlerinin pirometalurjik işleminden elde edilen matları işlemek için proseslerde benzer reaksiyonlar kullanılır. Ni içeren lateritik cevherlerin, atmosferik basınçta ve nispeten düşük sıcaklıkta (yaklaşık 70°C) pirometalurjik ön konsantrasyon olmadan doğrudan HCl asit çözeltisi ile liç edilebileceği laboratuvar ölçeğinde gösterilmiştir (Mukherjee *et al.* 1998).

Amonyak ortamına baz metallerin liçi

Amonyak liçi tipik olarak, mevcut kobaltı, nikeli metalik formlarına (veya ferro alaşımlar olarak) ve demirin çoğunu Fe⁺²’ye dönüştüren bir ‘indirgeyici kavurma’ya tabi tutulmuş oksidik nikel içeren malzemelere uygulanmıştır (Jana *et al.* 1999).

Demirden iyi bir ayrılma, kararlı Ni⁺² ve Co⁺² amin komplekslerinin çözeltilerinin oluşturulmasıyla sağlanırken, çözünen Fe⁺² oksitlenir ve Fe⁺³ oksihidroksitler olarak çöker.

Kalkosit cevherlerinin amonyak liçi, iki Cu akımı, geleneksel bir eritme tesisinde işlenebilen zenginleştirilmiş bir cevher kovelliti ve amin kompleksleri içeren oldukça konsantre bir sulu çözelti (yaklaşık 5M, pH 8,5-10) üretilmiştir (Duyvesteyn and Sabacky 1995),

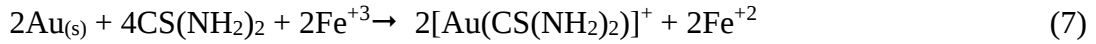
Değerli metallerin liçi

Asidik ortamda altın ve gümüşün liçi

Sülfidik matrisler genellikle altının liçinden önce oksidatif bir ön işlem gerektirir. Bunu başarmak için biyo-oksidatif işlemler, genellikle siyanürlemeden önce nötralize edilmesi gereken asidik sulu fazlar oluşturur. Bu nötralizasyon adımından kaçınmak için, asidik ortamda

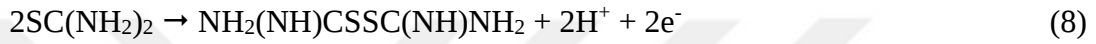
kullanılabilen tiyoüre gibi liksivantlar düşünülmüştür (Sankaran *et al.* 1996; Murthy *et al.* 2003).

Tiyoüre bazlı süreçler, geleneksel siyanürlemeye göre çok daha düşük çevresel etkiye sahiptir. Daha fazla seçicilik ve daha hızlı altın çözünme kinetiği gösterdiği bazı çalışmalarda belirtilmiştir. Au^{+} 'nın kararlı katyonik kompleksleri, Fe^{+3} veya hidrojen peroksit gibi oksidantların varlığında asidik çözeltilerde tiyoüre ile oluşturulur (Groenewald 1976).

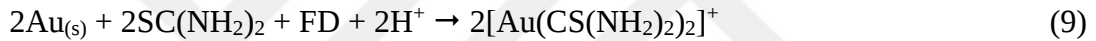


Lacoste-Bouchet *et al.* (1998), asidik tiyoürenin altın için alkali siyanür çözeltilerine göre daha seçici bir reaktif olduğunu göstermiştir.

Tiyoüre oksidasyonu H_2O_2 ile Fe^{+3} 'e göre daha hızlı gerçekleşir (Piga *et al.* 1995).



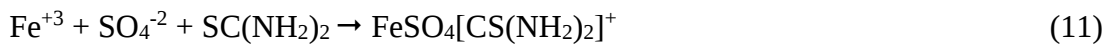
Elde edilen formamidin disülfür, $\text{NH}_2(\text{NH})\text{CSSC}(\text{NH})\text{NH}_2$ (FD), bir altın oksidan görevi görür, (Kai *et al.* 1997)



rejenere tiyoüre, asidik çözeltilerde stabil değildir ve geri dönüşü olmayan bir şekilde ayrışarak elemental kükürt ve siyanamid üretir:



Tiyoüre, kararlı demir sülfat komplekslerinin oluşmasıyla da sistemden kaybolabilir (Kai *et al.* 1997; Lacoste-Bouchet *et al.* 1998).



Tiyoüre liç işleminin yaygın kullanım bulmasını sağlamak için bu tür reaktif kayıplarının en aza indirilmesi gerekir. Asidik ortamda klor ile liç, bir Au^+ ara maddesi yoluyla ilerler.



Cl_2 , klorür ve hipoklorit tuzlarının reaksiyonundan yerinde üretilir, ayrıca cevherlerin oksidatif işleminin bir parçası olarak çalıştırılabilir (Pangum and Browner 1996; Hait *et al.* 2002).

Bazik ortamda altın ve gümüşün liçi

Yaklaşık yüz yıl önce MacArthur ve Forrest'in alkali siyanür çözeltisinin kullanımına dayalı bir altın liçi prosesi geliştirmiştir. Siyanür çözeltileri toksik olmasına rağmen, hala hem Ag hem de Au için yaygın olarak kullanılmaktadır (Deschenes *et al.* 2000).

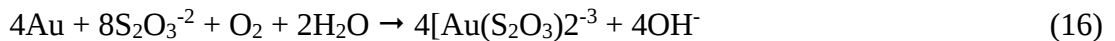
Altın içeren malzemelerin yüzeylerine güçlü bir şekilde bağlanan siyanür, altın yüzeyinde pasivasyona neden olur. Yüksek saflıkta siyanür çözeltileri kullanıldığında, iki aşamalı bir mekanizma ile altının çözünmesi gerçekleşir (Jeffrey and Ritchie 2001). $AuCN_{(k)}$ altın yüzeyinde hızla oluşur, sonraki hız belirleme aşaması, ikinci bir ligandın eklenmesini ve ardından $Au(CN)_2^-$ 'nin çözülmesini içerir.



$AuCN_{(k)}$ 'in düşük çözünürlüğünün, altın atomlarının kapalı bir dizilimi ile birbirine paralel uzanan polimerik yapıları lineer zincirlerin, $(Au-CN-Au-CN)$ bir sonucu olduğu düşünülmüştür (Bowmaker *et al.* 1998). Siyanürün eklenmesi ve $[Au(CN)_2]^-$ 'nin çözünmesinin zincir uçlarında gerçekleştiği varsayılmaktadır.

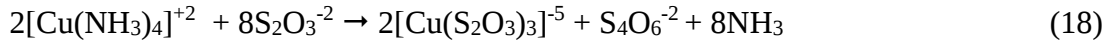
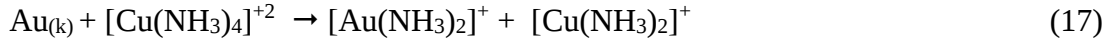
Sülfür iyi bilinen bir pasifleştirici türdür. Jeffrey and Breuer (2000), yakın zamanda dönen bir elektrokimyasal kuvars mikro terazi kullanarak $Au_2S_{(k)}$ 'in yüzeylerde oluştuğunu öne sürmüştür. Bu pasiflik, sülfidik matrislere sahip refrakter cevherlerden ziyade oksidik matrislerden altının geri kazanılması için bir tercih oluşmuştur. Ancak 21. yüzyılda kullanılmaya müsait altın yataklarının çoğu refrakter cevherler olduğundan, liçi işlemlerini iyileştirmek için yeni yöntemlere ihtiyaç duyulmuştur. Kurşun asetat geleneksel olarak altın liç verimini arttırmak için kullanılmıştır (Deschenes *et al.* 2000; Jeffrey and Ritchie 2001). Sülfürsüz ortamda, birkaç ppb kadar Pb^{2+} ilavesi, altının siyanür çözeltisinde çözünme hızında büyük bir artışa neden olmuştur (Jeffrey and Ritchie 2001).

Siyanürün toksisitesi, altın ve gümüş için alternatif ayrıştırıcıların geliştirilmesine yol açmıştır. Tiyosülfat, oksijen varlığında alkali veya nötre yakın çözeltilerde kullanım için potansiyel olarak daha ucuz bir reaktif olarak önerilmiştir.



Tiyosülfat bozunmasını önlemek için bazik ortam sağlanmalıdır. Çözünme, cevher parçacıkları üzerinde kükürt içeren kaplamaların birikmesiyle bastırılır (Chen *et al.* 1996). Liç çözeltisinde amonyak ve Cu^{2+} iyonlarının bulunması bu sorunun üstesinden gelmektedir, ayrıca çözünmeyi de büyük ölçüde artırmaktadır (Chen *et al.* 1996; Breuer and Jeffrey 2003).

Amonyak-tiyosülfat-bakır-altın sisteminin koordinasyon kimyası karmaşıktır. Yorumlanması, ligandların tipik liç koşulları altında E°-pH diyagramları, hangi türlerin baskın olduğunu netleştirmek için kullanılmıştır. Mekanik çalışmalar, reaksiyon yollarının daha iyi anlaşılmasını sağlamıştır. Bakırın bu sistemlerde oksidan olarak hareket ettiği ve altını bir amin kompleksi olarak çözüdüğü düşünülmüştür (Byerley *et al.* 1973; Gong *et al.* 1993).



Sıvı Sıvı Ekstraksiyonu

20. yüzyılda, çeşitli metallere olan ihtiyaçta artış belirgin bir şekilde görülmüş ve küresel talep hızla artmış durumdadır. Çin ve Hindistan gibi ülkelerin gelişimi ile birlikte metal uygulama teknolojilerindeki ilerlemeler, metallere olan talebi artırmıştır.

Modern toplumların genel olarak metallere, özellikle daha yüksek saflıktaki metallere yönelik ihtiyaçlarını karşılamak için madencilik endüstrisi, azalan cevher kaliteleri ve giderek daha katı hale gelen zorlukların üstesinden gelmek için cevherleri işleyerek metal değerlerini geri kazanmak için daha etkili ve verimli yöntemler bulmak zorunda kalmıştır. Çevresel düzenlemeler, hidrometalurjik işlemlerin geliştirilmesinde, önemli bir role sahiptir. Sıvı sıvı ekstraksiyon (SSE) teknolojisi bu yeni işlemlerin çoğunda önemli bir rol oynamaktadır.

Bir metalin geri kazanılması ve saflaştırılması için sıvı sıvı ekstraksiyonunun kullanımının ilk örneği, 1842’de Peligot tarafından uranil nitratın etil eterin ekstraksiyonuna kadar uzanmaktadır (Peligot 1842). Analitik kimya literatürü, analizi kolaylaştırmak için malzemeleri izole etmek, saflaştırmak ve konsantre etmek için sıvı sıvı ekstraksiyonunun kullanımına ilişkin binlerce araştırma içermektedir. Analitik kimyadaki bu çalışma, çözelti kimyası ve organik bazlı ekstraktanlarla ilgili olarak geniş bir temel bilgi havuzunun geliştirilmesiyle sonuçlanmıştır (Morrison and Freiser 1957).

Metallerin sıvı sıvı ekstraksiyonu

Sıvı sıvı ekstraksiyonu (çözücü ekstraksiyonu), metal iyonları içeren bir sulu çözelti ile suyla karışmayan organik fazın teması sonucu metal iyonlarının organik faza alınması işlemidir (Marcus and Kertes 1969; Rydberg *et al.* 2004; Kislik 2012).

İki sıvının birbirinde karışmazlığı veya sınırlı karışabilirliği, eski bir latince sözcük olan maksim *similia similibus solvuntur* ile ifade edilir. Karışmayan sıvıların farklı fizikokimyasal özellikleri, davranışlarında önemli farklılıklara yol açar. Polar su molekülleri arasındaki güçlü etkileşimler, suyu normal koşullar altında sıvı hale getirir. Bu etkileşimlerin

enerjisi, sıvı fazdaki suyun olumsuz entropik etkisini bastırır. Aksine, van der Waals kuvvetlerinin zayıf spesifik olmayan etkileşimlerinin hakim olduğu inert organik çözücülerde, entropik etki sıvı yapılarını düzensiz hale getirir. Çeşitli çözücüler, özellikle metal iyonlu iki fazlı sistemlerde, suya ve organik çözücülere ilgi açısından farklılık gösterir. Bu nedenle iki sıvı faz arasında eşit olmayan bir dağılıma neden olur. Metalin fazlar arasında dağılımı sadece çözünen maddenin özelliklerine değil, aynı zamanda kolayca ayarlanabilen her iki sıvı fazın kimyasal özelliklerine ve bileşimlerine de bağlıdır. Bu, sıvı sıvı ekstraksiyonunu çok esnek ve çok yönlü metal iyonlarının ayırması için iyi bir teknik yapmaktadır.

Sıvı sıvı ekstraksiyonu iki kademedeyi gerçekleştirir. Birinci kademe (ekstraksiyon), sulu faz ve organik faz temas ettirilir ve metal iyonu sulu fazdan organik faza geçer. İkinci kademe (sıyırma), yüklenmiş organik faz asidik bir çözelti ile temas ettirilerek metal iyonları organik fazdan sulu faza alınır.

Yöntemin endüstriyel uygulamaları daha verimli bir teknik gerektirir. Darbeli kolonlar, karıştırıcı çöktürücüler veya santrifüjlü ekstraktörlerin bataryalarında gerçekleştirilen modern çok aşamalı, sürekli karşı akım ekstraksiyon prosesleri, proses ölçeğinde önemli bir artışa izin vermektedir.

Sıvı sıvı ekstraksiyonu, suyla karışmayan saf organik çözücülerin kullanılmasını gerektirir. İlk ekstraktif ayırmalar, 19. yüzyılın ikinci yarısında gerçekleşmiştir. Günümüzde, çözücü ekstraksiyonu mikro boyuttan endüstriyel boyuta ayrılmış son derece geniş bir yelpazede kullanılmaktadır. Mikro analiz için numune hazırlamanın mikro ekstraksiyon tekniği, analitlerin birkaç mililitre sulu çözeltiden organik çözücünün bir damlasına kadar çözücü ekstraksiyonundan oluşur ve ardından organik fazın enstrümantal analizi yapılır (Kokosa 2013). Bununla birlikte, süreçlerin ölçeği açısından son derece küçük miktarlarda tekli atomlardan elde edilen ağır elementlerin kimyasal özelliklerini incelemek için sıvı sıvı ekstraksiyon kullanılmaktadır. Yöntem, aktinid hedeflerin ağır iyon ışınları ile ışınlanmasıyla oluşturulan rutherfordium ve dubnium gibi kısa ömürlü (birkaç saniyelik yarı ömür) izotoplarının ekstraksiyon davranışını belirlemeye dayanmaktadır (Schädel 2012). Bu ölçeğin diğer ucunda ise büyük miktarlarda düşük tenörlü cevherlerden metallerin liçi ve ardından sıvı sıvı ekstraksiyonu ve elektro-kazanımı (SSE-EK) içeren hidrometalurjik teknolojiler vardır (Burkin 2001; Kislik 2012). 2017’de dünyada SSE-EK ile cevherlerden bakır üretiminin (birkaç milyon ton) toplam rafine bakır üretiminin yaklaşık %16’sını temsil ettiği tahmin edilmektedir (ICSG 2018). Ancak hidrometalurjik teknoloji ile ikincil kaynaklardan kazanılan bakır dikkate alındığında, bu miktar dünya üretiminin %25’ini oluşturmaktadır (Cui and Anderson 2016).

Sıvı sıvı ekstraksiyonunun endüstriyel kullanım alanlarından biri de kullanılmış nükleer yakıtların yeniden işlenmesidir. Bu yüksek derecede radyoaktif materyalin binlerce tonu, geri dönüştürülebilir materyallerin önemli bir kısmının kazanılması ve nükleer atık hacminin azaltılmasını kapsamaktadır (Herbst *et al.* 2011).

Metalleri ayırmayı ve saflaştırmayı amaçlayan sıvı sıvı ekstraksiyonunun hızlı gelişimi 1940’larda başlamıştır. Bunun nedeni, ABD Manhattan Projesi (Marcus and Kertes 1969) kapsamında yapılan, uranyum zenginleştirilmesi ve nükleer reaktörlerde plütonyum üretimi için fazla (ton) miktarlarda uranyum nitratin saflaştırılması ihtiyacı ile başlamıştır.

Belirli elementlerin izotoplarını ayırmak için çok aşamalı sıvı sıvı ekstraksiyonu kullanılmıştır. Doğal uranyumun bölünebilir izotop U-235’e zenginleştirilmesi, UF₆ kullanılarak klasik gazlı işleme, olası bir alternatif olarak araştırılmıştır (Lerat and Lorrain 1985). Füzyon reaktörleri için yakıt olarak trityum üretiminde kullanılmak üzere Li-6 bakımından zengin malzeme elde etmeyi amaçlayan lityum izotoplarının sıvı sıvı ekstraksiyonu ile ayrılması konusunda da çalışmalar yapılmıştır. Halen, benzo-15-taç eterlerinin çeşitli türevleri, lityum izotop ayrımları için umut vaat eden, iyonik sıvılarda lityum ekstraktanlar olarak kapsamlı bir şekilde çalışılmaktadır (Liu *et al.* 2018).

Sıvı sıvı ekstraksiyon prosesi

Metal geri kazanım sürecinin bir parçası olarak, sıvı sıvı ekstraksiyonunun üç temel amacı vardır:

- İstenilen metalleri seçimli olarak ayrılması.
- İşleme maliyetlerini azaltmak için metal konsantrasyonunun artırılması.
- Metal değerlerinin nihai geri kazanımı için basitleştiren bir forma dönüştürülmesi.

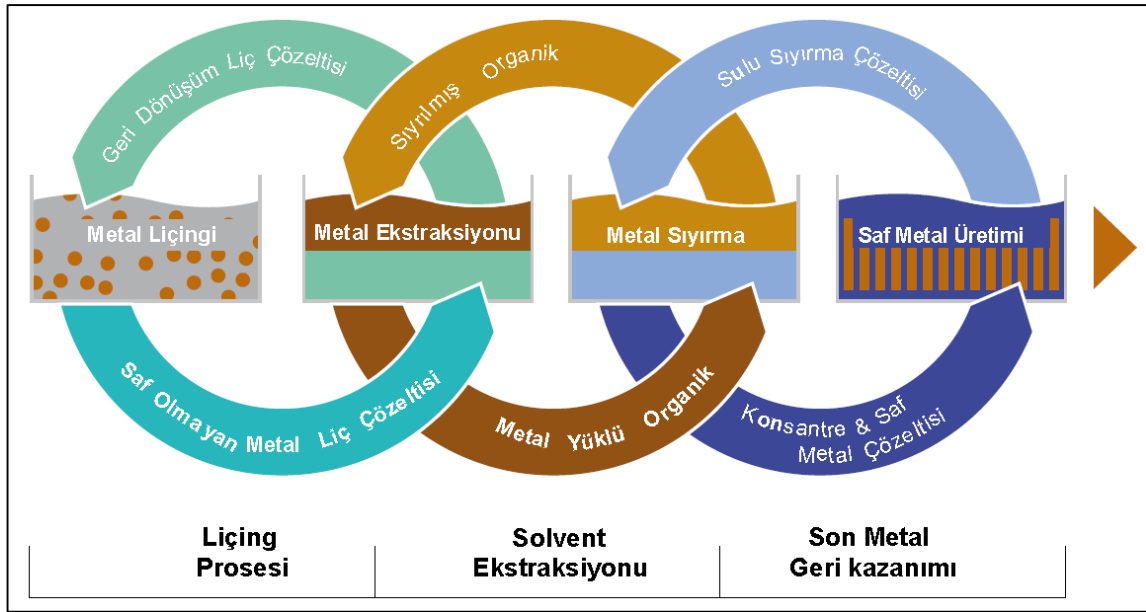
Herhangi bir sıvı sıvı ekstraksiyon işleminde, bir, iki veya üç hedefin tümü gerekli olabilir. Ekstraksiyon işleminin anlaşılması için denge reaksiyonu gösterilmektedir. Sıvı sıvı ekstraksiyonu, metal içeren cevherden nihai metal ürüne geçişte ara kademedir. Liç ile elektrolitik kazanım/veya çöktürme olarak geri kazanımları arasında yer alır.

Sıvı sıvı ekstraksiyon sürecinin basamakları:

- Metal içeren liç çözeltisi su ile karışmayan organik bir çözücü ile bir mikserde karıştırılır.
- Elde edilen emülsiyon ekstraksiyon karıştırıcısından çöktelticiye geçer. Çöktelticiden aşağı doğru ilerlerken, çözelti, üstte bir metal yüklü organik (YO)

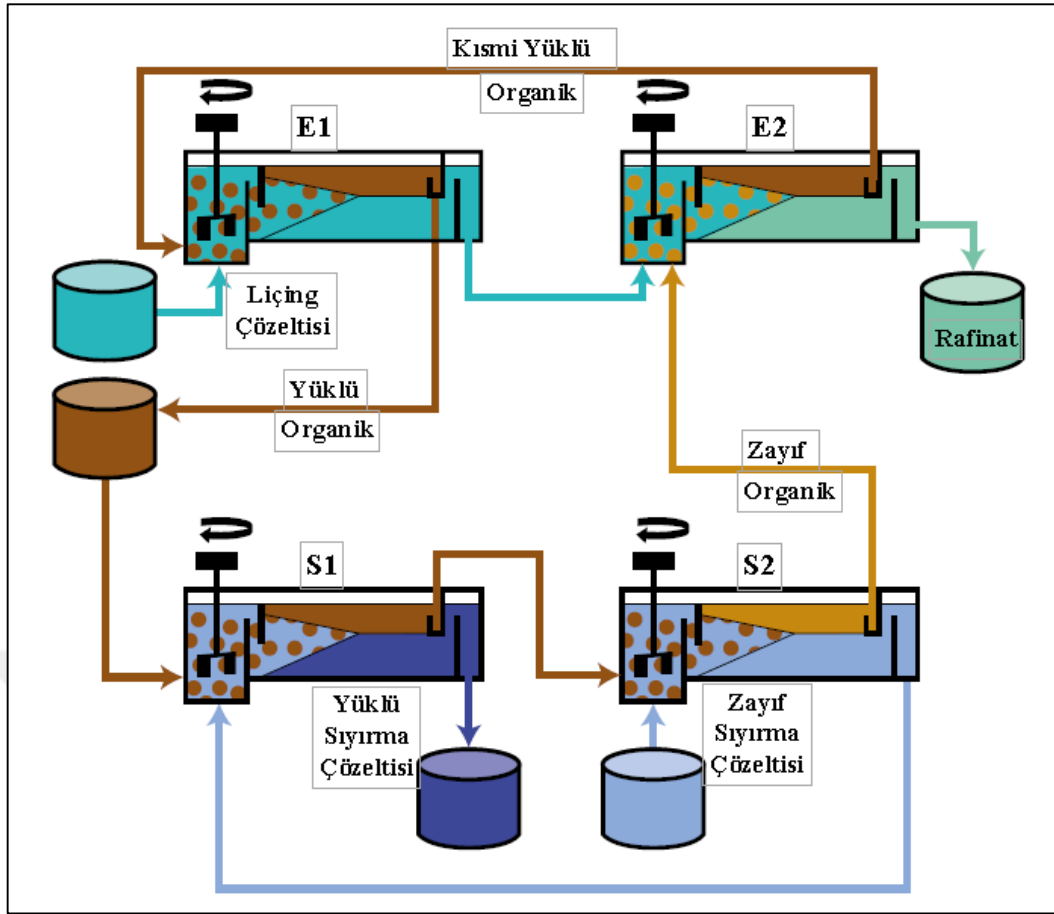
çözelti ve altta metal konsantrasyonu azalmış bir sulu çözelti (rafinat) verecek şekilde ayrılır.

- Rafinat liç işleminde kullanılmak üzere sisteme geri gönderilir. YO, bir savak üzerinden geçer ve bir sıyırma çözeltisi ile iyice karıştırılacağı ikinci bir miksera aktarılır.
- Elde edilen emülsiyon, sıyırma tankından çöktelticiye geçer ve burada, ekstraksiyona geri döndürülen metalce fakir olan organik faz ve metalce zengin sulu çözelti ayrılır.



Şekil 10. Hidrometalurjik yöntemle metallerin kazanım süreci (BASF 2014)

Şekil 10'da karşı akışlı ekstraksiyon aşamasından ve karşı akışlı sıyırma aşamasından oluşan bir bakır sıvı sıvı ekstraksiyon şeması görülmektedir. Her bir karıştırıcı ve çökteltici, bir ekstraksiyon veya sıyırma aşamasını temsil eder. Şekil 11'de sürekli modda çalışan sıvı sıvı ekstraksiyon ünitesini şematik olarak temsil etmektedir.



Şekil 11. Bir metalin sürekli sıvı sıvı ekstraksiyon ünitesi

Bir metalin geri kazanılması, başarılı bir akış şeması geliştirmek için, sulu besleme çözeltisinin bileşiminin, metal türleri ve mevcut anyonlar dahil diğer türler açısından içeriğinin bilinmesi önemlidir. Metallerle ilgili olarak, ekstrakte edilebilir türler 4 tipte sınıflandırılabilir:

- Metal katyonlar, örneğin Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+}
- $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$, $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, $\text{H}_2\text{V}_6\text{O}_{17}^{2-}$, CoCl_4 gibi kompleks metal anyonlar
- MoO_2^{2+} gibi karmaşık metal katyonlar
- $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ gibi nötr metal türleri

Bir metal türü, sulu bir liç çözeltisinden organik bir çözücüye aktarılacaksa, bunun gerçekleşmesine neden olan bazı kimyasal etkileşimlerin olması gerekir. Organik fazda metalle kimyasal olarak etkileşime giren bileşene ekstraktan (reaktif) denir.

Başarılı reaktif seçimi, ekstraktanın kimyasal özelliklerinin, gelen sulu besleme çözeltisinde bulunan metal türlerle eşleştirilmesini gerektirir. Araştırmacılar, hemen hemen tüm metallerin bir biçimde veya başka bir şekilde kimyasal ayrımlarını gerçekleştirmek için metal ekstraktanları tanımlamış olsa da, ticari olarak uygulanabilir büyük ölçekli metal geri kazanım süreçlerini gerçekleştirmek için mevcut ekstraktanların sayısı nispeten azdır (De *et al.* 1970).

Genel olarak ekstraksiyonda başarılı olmak için, bir metal ekstraktanın aşağıdaki kriterleri en azından kısmen karşılaması gerekmektedir:

- İyi proses ekonomisi için uygun bir maliyete sahip olmalı.
- İstenen metalleri sulu besleme çözeltisinden bir dereceye kadar seçicilikle ekstrakte edebilmeli.
- Yüklenen organikten metal içeriğinin geri kazanımını kolaylaştıran sulu bir çözeltiye sıyrılabilmesi.
- Pek çok ekstraksiyon ve sıyırma döngüsü boyunca çalışma koşullarında stabil olmalı.
- Ekonomik karıştırma sürelerinin kullanımına izin verecek kadar bir hızda metal yüklemeli ve sıyırılmalı.
- İyi faz ayırma özelliklerine sahip olmalı.
- Düşük toksisiteli, kanserojen ve yanıcı gibi zararlı etkileri olmamalı.
- Ucuz bir organik seyreltici içinde hem ekstraktan hem de metal kompleksi olarak çözünmeli.

Hiçbir ekstraktan bu kriterlerin %100'ünü karşılayamasa da daha başarılı bir ekstraksiyonun elde edilmesi için geliştirilmesi ve buna uygun reaktifler seçmek gereklidir.

Ekstraktanların çok az bir kısmı çeşitli koşullarda yalnızca bir metal için seçicilik sergilemektedir. Bununla birlikte, birçok ekstraktan, belirli koşullar altında bir metal için diğerine göre makul ölçüde seçicidir. Seçicilik koşullara bağlıdır. Liç çözeltisi ile mevcut reaktiflerin seçicilik özellikleriyle eşleştirmek gereklidir. Mükemmel bir eşleşme nadiren elde edilebilir. Bunun sonucunda ya makul derecede iyi performans gösteren bir reaktif olur ya da bir ekstraktanın daha seçici olmasını sağlayacak çalışma koşullarının araştırılması gerekmektedir (BASF 2014).

Sıvı sıvı ekstraksiyon termodinamiği

Ayırma ve Dağılıma

Metal içeren sulu faz, suda çözünmeyen (veya çok az çözünen) bir organik fazla temas ettirildiğinde metalin her iki fazdaki kimyasal potansiyeli (μ) eşit olunca dinamik denge kurulmuş olur.

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \alpha \quad (19)$$

$$\mu_{A,aq} = \mu_{A,org} \quad (20)$$

veya

$$\mu_{A,aq}^0 + RT \ln \alpha_{A,aq} = \mu_{A,org}^0 + RT \ln \alpha_{A,org} \quad (21)$$

$\mu_{A,aq}$ ve $\mu_{S,org}$, çözünen maddenin sulu ve organik fazda standart kimyasal potansiyellerini gösterir. R , gaz sabiti; T , mutlak sıcaklık; $\alpha_{A,aq}$ ve $\alpha_{A,org}$, verilen çözeltide A'nin sulu ve organik fazdaki aktiviteleridir:

$$\alpha_{A,aq} = \gamma_{A,aq} \cdot C_{A,aq} \quad (22)$$

Çözeltilerde bir çözünenin aktivitesini ifade etmenin çeşitli yolları vardır (Marcus and Kertes 1969; Rydberg *et al.* 2004). Seçilen standart durumlar, sonsuz seyreltik çözeltilerin özelliklerine sahip A'nın çözünmeleri (örneğin, 1 M) olduğunda, aktivite katsayıları, $\gamma_{A,aq}$, çözünen maddenin gerçek çözeltilerde sıfır olmayan konsantrasyonlarının neden olduğu çözeltinin ideal olmayan davranışının ölçümлерidir. Öte yandan çözücülerle çözünen etkileşimlerin enerjileri, her iki sıvı fazdaki çözünen maddenin standart kimyasal potansiyellerinin değerlerine yansıtılır. Seyreltik çözeltilerde, $C_{A,aq} \rightarrow 0$ olduğunda, aktivite katsayıları $\gamma_{A,aq} \rightarrow 1$ olur.

$$\lim_{C_A \rightarrow 0} \frac{C_{A,org}}{C_{A,aq}} = \exp \left(\frac{\mu_{A,aq}^0 - \mu_{A,org}^0}{RT} \right) = P_A \quad (23)$$

Burada P_A ayrılma sabitidir. Konsantrasyonlar sıfıra yaklaştığında, çözünen A maddesinin denge halindeki organik ve sulu faz konsantrasyonlarının oranı olarak tanımlanır. Literatürde dağılım sabiti, ayırma katsayısı gibi başka ifadeler de kullanılmaktadır. Düşük A konsantrasyonlarında deneysel olarak belirlenen P_A değeri, çözünen maddenin sulu ve organik faz ile etkileşimlerinin ölçüsüdür. Belirli bir bileşimin iki fazlı bir sisteminde, P_A yalnızca sıcaklığa bağlıdır. Sıvı sıvı ekstraksiyon işlemi, verilen bir metalin sadece biri her iki sıvı fazda da mevcut olduğunda durumlarda ifade edilir.

Daha yaygın olarak, metallerin çeşitli kimyasal formlarının önemli miktarı, M_j , iki fazlı sistemde, özellikle de sulu fazın dengede olduğu durumlarda bulunur. Metal ekstraksiyon verimliliği, dağılım oranı, D_M ile ifade edilir. Dağılım oranı, sıvı fazlar birbiriyle temas halinde olduğunda, organik fazdaki belirli bir metalin toplam konsantrasyonunun (kimyasal formu ne olursa olsun) sulu fazdaki toplam konsantrasyonuna oranı olarak tanımlanır.

$$D_M = \frac{\sum_j [M_j]_{org}}{\sum_j [M_j]_{aq}} \quad (24)$$

$[M_j]_{org}$ ve $[M_j]_{aq}$, sırasıyla organik ve sulu fazdaki metalin bir j kimyasal formunun konsantrasyonlarını ifade eder. Yaygın olarak, bir metal iyonunun (M^{n+}) asidik bir şelat ekstraktant RH ile ekstraksiyonunda karşılaşılır. Sulu fazda anyon, R^- ile $R_j^{n-j}M$ kompleksi oluşur, ancak bunlardan yalnızca biri, nötr R_nM şelatı organik faza aktarılır.



İki fazlı sistemlerde bulunan metalin tüm kimyasal formları dengede kalırsa, denklem (24) şu şekilde ifade edilebilir:

$$D_M = P_{RM} \cdot f(\beta_{j,M}, [R^-]_{aq}) \quad (26)$$

RM ekstrakte edilebilir nötr R_nM şelatı ile ilgilidir ve $f(\beta_{j,M}, [R^-]_{aq})$ sulu fazda metalin farklı konsantrasyonlardaki kimyasal formların bir fonksiyonudur. Ardışık komplekslerin konsantrasyonları kararlılık sabitleri, $\beta_{j,M}$ ve $[R^-]_{aq}$ 'nın ürünleri olarak ifade edilebilir. Bu, D_M 'nin ekstraktant konsantrasyonuna veya sulu fazın pH'sına bağımlılığını incelerken bu komplekslerin sayısını ve stabilite sabitlerini deneysel olarak belirlemeyi mümkün kılar. Kullanılan ekstraktanlar çok lipofilik olmadığından, deneysel koşullar, belirlenen D_M değeri P_{RM} 'ye eşit olacak şekilde ayarlanabilir (Rydberg *et al.* 2004).

Hidrofilik bir sıyırma ligandı içeren sıvı sıvı ekstraksiyon sistemlerinin sulu fazında oluşan hidrofilik metal komplekslerin stokiometreleri ve stabilite sabitlerini belirlemek de mümkündür. Ligand, metal iyonu için ekstraktant ile rekabet eder ve metal iyonunu organik fazdan seçici olarak ayırır. Yöntem, belirli bir D_M fonksiyonu ile sıyırma ligandının konsantrasyonu arasındaki ilişkinin incelenmesini içerir.

Ayırma Faktörü

Denklem (25)'e göre gerçekleşen asidik bir şelat ekstraktantı RH ile bir metal iyonunun, M^{n+} 'nin ekstraksiyonunu düşünelim. Ekstraksiyon sabiti $K_{ek,M}$, şu şekilde ifade edilebilir:

$$K_{ek,M} = \beta_{n,M} \cdot P_{RM} \cdot K_a^n \cdot P_{RH}^n \quad (27)$$

K_a ayrışma sabiti ve P_{RH} , ekstraktantın ayırım sabitidir.

Metal iyonlarının ekstraksiyonunda, bir metalin iki sıvı faz arasındaki dağılımı, organik ve sulu fazlardaki metalin toplam konsantrasyonlarının oranı, her iki sıvı fazda da metalin

türüne bağlı olan dağılım oranı D_M ile tanımlanır. İki farklı metal iyonunun, A^{n+} ve B^{n+} ayrışmasının seçiciliği, genel olarak metallerin dağılım oranlarının oranına eşit olan ayırma faktörleri $AF_{A/B}$ ile ifade edilir:

$$AF_{A/B} = D_{M(A)} / D_{M(B)} \quad (28)$$

ve Denklemler (24), (27), (28) birlikte yeniden düzenlenirse denklem (29)'a dönüşür.

$$AF_{A/B} = \frac{\beta_{n,A} \cdot P_{RA} \cdot (1 + \sum_j \beta_{j,B} [R]^j)}{\beta_{n,B} \cdot P_{RB} \cdot (1 + \sum_j \beta_{j,A} [R]^j)} \quad (29)$$

Burada $\beta_{j,M}$, RM_j 'nin stabilite sabitini belirtir; $P_{MR} = [R_nM]_{org}/[R_nM]_{aq}$, nötr R_nM kompleksinin ayırma sabitidir ve $[R]$, sulu fazda anyon R 'nin denge konsantrasyonudur. Basit olması için RM_i türlerinin yükleri ihmal edilmiştir.

AF 'yi metal iyonlarının ekstraksiyon sabitlerinin oranı olarak ifade edilir (Sachleben and Moyer 1999). Sulu fazdaki tüm RM_j^{n-j} komplekslerinin konsantrasyonlarının toplamı $[Mn^{+}]_{aq}$ 'den çok daha düşük olduğu zaman doğrudur. Zayıf asidik şelat ekstraktanlar için düşük pH'da meydana gelebilir. Daha sonra, pratik olarak, sulu fazdaki metalin tek formu hidratlanmış katyon, $M(H_2O)_m^{n+}$ dir ve sadece nötr kompleks, R_nM , organik faza aktarılır. Bu durumda, Denklem (29), sırasıyla β_n ve P_{RM} ürünlerinin oranını basitleştirir.

$$AF_{A/B} = \frac{K_{ek,A}}{K_{ek,B}} = \frac{\beta_{n,A} \cdot P_{RA}}{\beta_{n,B} \cdot P_{RB}} \quad (30)$$

İki kompleksin stabilite sabitlerindeki farklılıkların $AF_{A/B}$ değeri üzerindeki etkisi, sulu fazın artan pH'ı ile, yani MR_j^{n-j} komplekslerinin konsantrasyonları, serbest metal katyonunkine $[Mn^{+}]_{aq}$ ile karşılaştırılabilir hale geldiğinde, önemli ölçüde azalır. Aşırı durumda düşük asitlikte sulu fazdaki metalin pratik olarak tek formu nötr şelat R_nM olduğunda, AF değeri sadece P_{RM} oranına bağımlı hale gelmektedir. Koordine olarak doymamış metal şelatları tarafından lipofilik oluşumu AF değeri üzerindeki olumsuz etkisi ekstraksiyon işlemlerinde daha detaylı incelenebilir.

Şelat oluşumu ve ekstraksiyon

Bir metalin sıvı sıvı ekstraksiyon davranışı, kullanılan özel şartlara bağlı olarak dağılım oranı ile ifade edilebilir. Dağılım katsayısı veya sabiti özel bir reaktif için belirli bir sıcaklıkta tek bir ürün için sabit olurken, dağılım oranı birkaç parametre tarafından yönetilir.

RH ile temsil edilen iki dişli şelat yapan bir reaktif, iki değerli bir metal iyonu M^{+2} ile R_2M şelatını oluşturur. R_2M ve RH sadece organik faz içerisinde çözünürler. Denge halleri aşağıdaki şekilde özetlenmiştir.

$$RH \rightleftharpoons R^- + H^+ \quad K_D = \frac{[R^-]_{aq}[H^+]_{aq}}{[RH]_{org}} \quad (31)$$

$$2R^- + M^{+2} \rightleftharpoons R_2M; \quad K_{slab} = \frac{[R_2M]_{org}}{[R^-]_{org}^2 [M^{+2}]_{aq}} \quad (32)$$

Özellikle bu reaksiyonların sulu faz içerisinde meydana geldiği kabul edilirse;

RH 'ın dağılımı için;

$$P_{RH} = \frac{[RH]_{org}}{[RH]_{aq}} \quad (33)$$

R_2M 'in dağılımı için;

$$P_{R_2M} = \frac{[R_2M]_{org}}{[R_2M]_{aq}} \quad (34)$$

yazılabilir. Eğer diğer reaksiyonların meydana gelmediği kabul edilirse;

$$D = \frac{[R_2M]_{org}}{[R_2M]_{aq} + [M^{+2}]_{aq}} \quad (35)$$

$[R_2M]_{aq}$ ihmal edilebilecek derecede küçük olduğundan;

$$D = \frac{[R_2M]_{org}}{[M^{+2}]_{aq}} \quad (36)$$

Denklem (34)'ten

$$[R_2M]_{org} = [R_2M]_{aq} [P_{R_2M}] \quad (37)$$

denklemini elde edilir. Bu denklem (36)'te yerine konulursa;

$$D = \frac{[R_2M]_{aq} [P_{R_2M}]}{[M^{+2}]_{aq}} \quad (38)$$

denklem (32)'den

$$[M^{+2}]_{aq} = \frac{[R_2M]_{aq}}{K_{slab} \cdot [R^-]_{aq}^2} \quad (39)$$

Bu denklem (38)'te yerine konulursa;

$$D = K_{\text{slab}} \cdot P_{R,M} \cdot [R^-]_{\text{aq}}^2 \quad (40)$$

olur. Denklem (31)'den

$$[R^-]_{\text{aq}}^2 = \frac{K_D^2 \cdot [RH]_{\text{aq}}^2}{[H^+]_{\text{aq}}^2} \quad (41)$$

Bu ifade denklem (30)'de yerine konulursa;

$$D = \frac{K_{\text{slab}} \cdot P_{R,M} \cdot K_D^2 \cdot [RH]_{\text{aq}}^2}{[H^+]_{\text{aq}}^2} \quad (42)$$

Denklem (33)'den

$$[RH]_{\text{aq}}^2 = \frac{[RH]_{\text{org}}^2}{P_{RH}^2} \quad (43)$$

yazılabilir. Bu denklem (40)'de yerine yazılırsa aşağıda ki denklem elde edilir.

$$D = \frac{K_{\text{slab}} \cdot P_{R,M} \cdot K_D^2 \cdot [RH]_{\text{org}}^2}{P_{RH}^2 \cdot [H^+]_{\text{aq}}^2} \quad (44)$$

Bu denklemde de görüldüğü gibi; dağılma oranı hem şelatın dağılım katsayısına hem de şelatın kararlılık sabiti, reaktifin ayrılma ve dağılım sabitine bağlıdır. Bu sabitler k^1 sembolü altında toplanırsa;

$$D = \frac{k^1 \cdot [RH]_{\text{org}}^2}{[H^+]_{\text{aq}}^2} \quad (45)$$

ve denklem lineerleştirilirse;

$$\log D = \log k^1 + 2 \log [RH]_{\text{org}} + 2 \text{pH}_{\text{aq}} \quad (46)$$

elde edilir. Böylece bir sistem için, D sabitini etkileyen diğer faktörler; organik faz içinde mevcut olan ekstraktın konsantrasyonu ile önemli derecede sulu fazın pH'sına bağlı olduğunu ifade etmektedir.

Ekstraksiyon kinetiği

Ara yüzey kütle transferi mekanizması, sıvı sıvı ekstraksiyon sisteminin her bir tipi için farklılık gösterebilmektedir. Bazı araştırmalar, şelat etkisi gösteren reaktiflerin varlığında reaksiyonun ara yüzeye komşu olan sulu faz içerisinde meydana geldiğini belirtirken, farklı

araştırma ise reaksiyonun tamamının ara yüzeyde oluştuğunu ileri savunmaktadır. Ekstraksiyonun transfer mekanizmaları sadece tek bir teori ile yeterli ölçüde açıklanamaz. Bazı sınırlamalara rağmen iki-film teorisi, ekstraksiyon hızlarını belirleyen faktörlerde faydalı olmuştur.

İki-film teorisi, iki fazın denge oluşturmada ve birbirleriyle karışmadığı zaman, bir metalin bir fazdan diğer faza transfer hızı, iki fazdaki metal konsantrasyonlarının denge değerlerinde oluşan farkının büyüklüğüne bağlıdır. Eğer bir metal B fazından A fazına transfer oluyorsa, B fazındaki kütle transfer hızı aşağıdaki gibi gösterilmektedir.

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_B = k_B A (C_B - C_{B0}) \quad (47)$$

A; ara yüzey alanını, k_B ; B fazı için film kütle transfer katsayısı olan orantı sabitini göstermektedir. A fazında yeni bir tür oluşturan veya ara yüzeylerden geçmek için ara yüzeyde reaksiyona giren metalin A fazındaki hızı denklem (48)'deki gibi ifade edilmektedir.

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_A = k_A A (C_{A0} - C_A) \quad (48)$$

k_A ; A fazı için film kütle transfer katsayısıdır. Şayet bir kararlı hal durumu oluşursa, o zaman bu iki denklem eşitlenebilir ve ekstraksiyon hızı aşağıda verilen denklemle ifade edilmektedir.

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_B = \left(\frac{dn}{dt}\right)_A = k_B A (C_B - C_{B0}) = k_A A (C_{A0} - C_A) \quad (49)$$

Her bir faz için oluşan film kütle transfer katsayısı, çözünen bileşenin film kalınlığını ve difüzivitesini veren bir terimdir. Bu nedenle, karıştırma, ekstraksiyon hızı artışında en önemli faktör olmaktadır. Karıştırma, ara yüzeyin her iki kısmındaki film kalınlığını azaltmaktadır. Ayrıca, iki fazın birbirleri içinde daha iyi dağılmalarını sağlayarak ara yüzey alanı artırmaktadır. İki-film teorisinde karıştırmadan dolayı moleküler difüzyon ihmal edilir. Bu şartlar altında en önemli faktör Eddy difüzyonudur.

Karıştırma sonucu meydana gelen taneciklerin boyutu ara yüzey enerjisi, yoğunluk, faz oranları, viskozite, karıştırma şekli ve şiddetine bağlıdır. Küçük tanecik boyutları, büyük ara yüzey alanlarını oluşturarak yüksek ekstraksiyon hızlarına neden olur. Ancak; taneciklerin birleşmesi için işlem sonrası iki fazın ayrılması gerekmektedir. Tanecik boyutu ne kadar küçük ise taneciklerin bir araya gelme hızı da o kadar yavaş olur. Aşırısında ise kararlı emülsiyonlar oluşabilmektedir. Bu durumda tanecikler rijit küreler olarak hareket ederler. Yani, çok kademeli

sürekli temaslı ekstraksiyonda, seçilen karıştırma hızı, etkili bir ekstraksiyon ve faz ayrımı sağlayacak büyüklükte olmalıdır (Davenport *et al.* 2002).

Ekstraktant tipleri

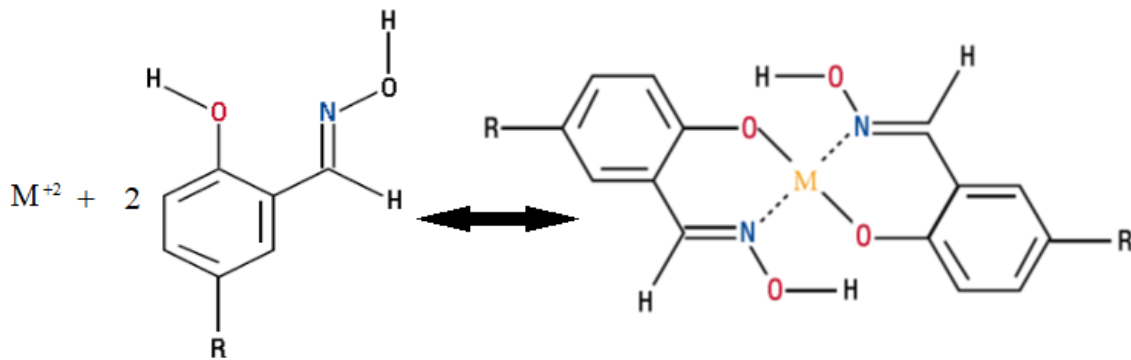
Metal ekstraktantlar, ekstraktantın yapısına, ekstraksiyon mekanizmasına ve ekstrakte edilen metal türlerinin doğasına bağlı olarak beş sınıfa ayrılır:

- Şelat ekstraktanlar
- İyon eşleştirici ekstraktanlar
- Organik asitler
- Ligand ikamesi ile işlev gören ekstraktantlar
- Solvasyonla işlev gören ekstraktantlar

Şelat ekstraktantları

Şelat, organik ekstraktantının metal iyonunu bağlama biçimi grafiksel bir açıklaması olan ‘pençe’ anlamına gelmektedir. Ekstraktant, metale kimyasal olarak metalin iki yerinde, bir nesnenin uçlarını başparmak ve işaret parmağı arasında tutmaya benzer bir şekilde bağlanmaktadır.

İki değerlikli metal ile şelat ekstraktantı arasında kompleks oluşturma reaksiyonunun şematize edilmiş hali Şekil 12’de verilmiştir. R grubu, tipik olarak, 9 veya 12 karbon atomundan oluşan oldukça dallı bir hidrokarbon zincirinden oluşmaktadır.

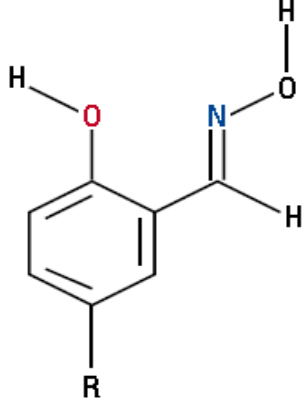
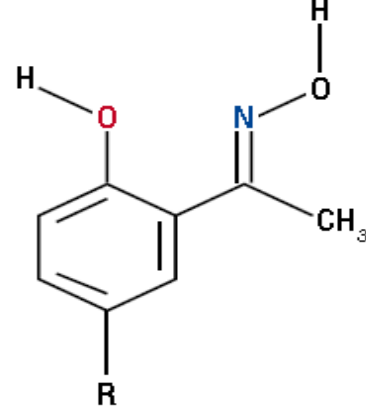


Şekil 12. Metal iyonu ile şelat ekstraktantı arasındaki kompleks oluşum mekanizması

Tüm modern ticari metal çözücü ekstraksiyon reaktifleri fenolik oksim tipi moleküllere dayanmaktadır. Bunlar, aldoksim ve ketoksim olmak üzere iki genel tipte sınıflandırılabilirler. Orta güçteki bakır ekstraktantlar olan ketoksimler ve çok güçlü bakır ekstraktantlar olan aldoksimlerin genel formülleri Tablo 9’da verilmiştir. Çok güçlü bakır ekstraktantlar, pH

1,0'den daha küçük değerlerde önemli miktarda bakır ekstrakte ederken, orta güçteki ekstraktantlar 1,6-1,8 pH'nın üzerinde de bakır ekstrakte edebilmektedir.

Tablo 9. Aldoksim ve ketoksim grubu şelasyon ekstraktantı kimyasal yapısı (BASF 2014)

		
R	Aldoksim	Ketoksim
C ₉ H ₁₉	C9, 5-Nonilsalisilaloksim	5-Nonil-2-hidroksiasetofenon Oksim
C ₁₂ H ₂₅	C12, 5-Dodesilsalisilaloksim	

Bir ketoksim ile bir aldoksim grubu ekstraktantın belirli oranlarda birleştirilmesi sonucu oluşan sinerjik etki yapabilecek başka bir ekstraktant sınıfı oluşturulabilmektedir. Bu 'üçüncü' sınıf, yapıya değil, karışımların sergilediği farklı ve avantajlı özelliklere dayanmaktadır. Bu patentli karışımlar güçlü bakır ekstraktantlar olarak sınıflandırılmaktadır. Bu nedenle pH ~ 1,2 kadar düşük değerlerinde faydalı olabilmektedir (Kordosky *et al.* 1985).

Ketoksimler

Ketoksimler, seyreltik sülfürik asit liç çözeltilerinden bakırın ekstraksiyonu için ticari olarak kullanılan ilk hidroksi oksim ekstraktant olma özelliği taşımaktadır (Morrison and Freiser 1957). Ketoksimler, uzun yıllar boyunca kullanılmıştır. LIX 84-I tarafından temsil edilen ketoksimlerin en belirgin özelliği, belirli organik çözeltilere duyarlı sulu çözeltilere göre çeşitli koşullar altında fiziksel olarak iyi performans sergilemektedirler. Ketoksimler mükemmel faz ayrımı gösterirler ve rafinat faz içerisinde kalmadıklarından dolayı kirlilik oluşumuna neden olmazlar.

LIX 84-I, bu ketoksim bazlı reaktif, bakırın sıyırma işlemi için yaklaşık olarak 150 g/L H₂SO₄ gerektirir ve ilave ekstraktant içermez. Seyreltik sülfürik asit liç çözeltilerinden bakır geri kazanımı için yaygın olarak kullanılır ve amonyak çözeltilerinden bakır ve nikelin geri kazanılmasında da uygulanabilmektedir (Merigold *et al.* 1971; Merigold and Sudderth 1973; Agarwal *et al.* 1975; Kordosky *et al.* 1981).

Aldoksimler

Aldoksimler, ketoksimlerin belirlenen eksikliklerini kapatmak için geliştirilmiştir. Üstün özellikleri arasında hızlı bakır transfer kinetiği ve yüksek ekstraktif mukavemet özelliklerine sahiptir. Bununla birlikte, aldoksimler tarafından, bir denge değiştirici veya bir ketoksim ile kombinasyon halinde kullanıldıkları zaman, yüksek verimle bakır ekstrakte edilebilmektedir.

Denge değiştiricilerin kullanımı, reaktif bozulmasını hızlandırdığı bazı eksikliklere yol açması gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Denge değiştiriciler, bazı sıvı sıvı ekstraksiyon sistemlerinde önemli miktarına kirlilik üretti bildirilmiştir (Kordosky *et al.* 1983). Modifiye reaktiflerle ilgili bir başka problem, yüklü organik akışta liç çözeltisinin aşırı sürüklenmesinden dolayı elektrolitin kirlenmesi oluşabilmektedir.

LIX 860-I, ek modifiye içermeyen bu aldoksim bazlı reaktif, bakır ve çinkonun birlikte ekstraksiyonu ve seçici olarak sıyırması için önerilmiştir (Sudderth *et al.* 1986). Ek olarak, bir bakır sülfat kristalizasyon devresi ile birleştiğinde bu reaktif, pH 1,0'den daha az değerlerde verimli bir şekilde bakır ekstrakte etmek için kullanılabilir.

Aldoksimlerin bir kısmı ketoksimlerden daha az kararludur ve aldoksim alt grubu içinde, daha az kararludur. Normal sıcaklıklarda çalışılan sistemlerde, 5-nonilsalisilaldoksimin reaktif bozulması, toplam reaktif yapısının yaklaşık %10'una eşit olarak hesaplanmıştır. Bununla birlikte, bazı tesisler için, bozulmanın, değiştiriciye, sıcaklığa ve sulu sıyırma çözeltisinin asit konsantrasyonuna bağlı olarak hesaplanan değerden daha yüksek olduğu bilinmektedir. Yüksek sıcaklıklı proseslerde, reaktif bozulması daha da önemli olabilir ve deneysel olarak belirlenmelidir. Yine de iyi çalışan bir proseste reaktif kayıpları oldukça düşük olmaktadır.

Ketoksim-aldoksim karışımları

İlave modifiye içermeyen, LIX 984 gibi ketoksim-aldoksim karışım özellikleri, ketoksimlerin kanıtlanmış, mükemmel fiziksel performans ile birlikte aldoksimlerin ekstraksiyon gücünü ve hızlı kinetik özelliğini yansıtmaktadır (Kordosky *et al.* 1983).

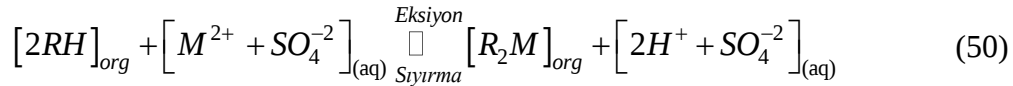
Karışımların ekstraksiyon gücü modifiye edilmiş aldoksimler kadar yüksek olmasa da, ketoksimlerden önemli ölçüde daha büyüktür. Bakır transfer kinetiği aldoksimlerden biraz daha yavaş olmasına rağmen yine de yeterince hızlıdır.

Bu karışımların önemli bir özelliği, beklenenden daha düşük sıyrılmış organiklerle daha büyük bakır transferi gerçekleştirilmesidir. Bu özellik, prosesin sıyırma aşamalarında aldoksim bileşeni için bir ekstraktan olarak işlev gören ketoksim kısmından kaynaklanmaktadır. Karışımlar, şu anda dünyada en çok kullanılan bakır ekstraktantları konumundadır. Ketoksim

ve aldoksim bileşenleri herhangi bir oranda karıştırılabildiğinden, hemen hemen her liç çözeltisine göre uyarlanabilir. Çoğu durumda, uygun şekilde uyarlanmış bu karışımlar, hem fiziksel hem de kimyasal olarak çok iyi işlevinden dolayı sülfatlı bakır liç çözeltileri için uygun bir reaktif olarak tanımlanabilmektedir.

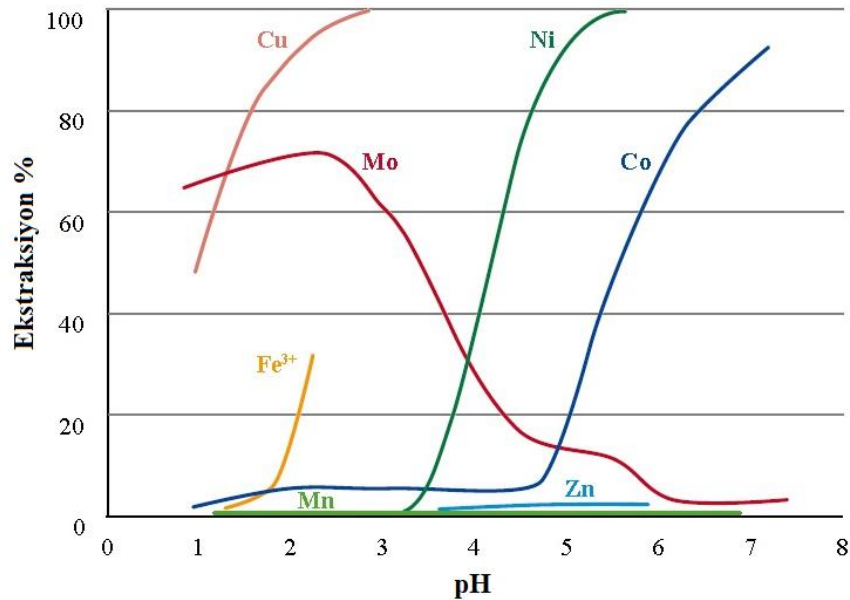
Şelat ekstraktan uygulamaları

Şelat yapıcı bir ekstraktant ile iki değerli bir metal iyonu için örnek reaksiyon denklemi (50)'de verilmiştir.

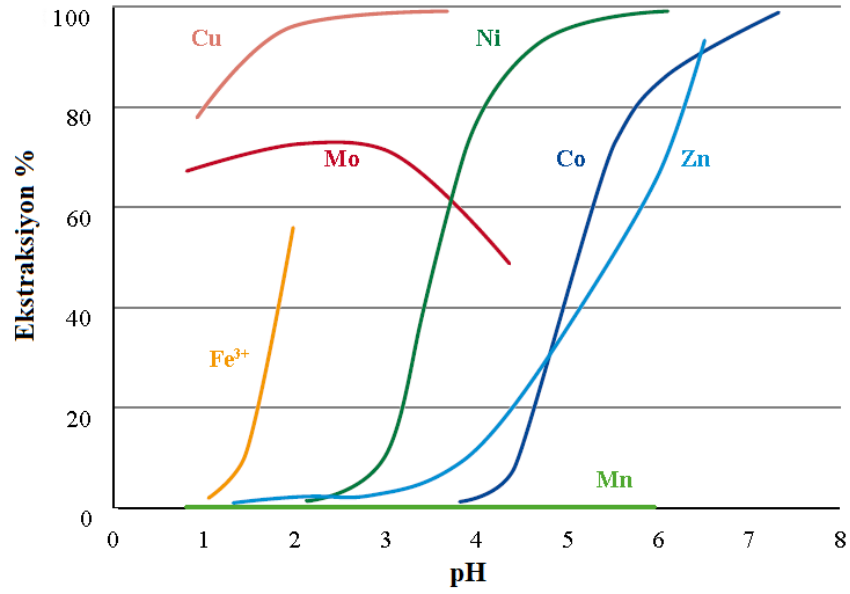


Bu reaksiyonun denge pozisyonunu kontrol eden önemli parametrelerden biri, sulu fazın (pH) asit içeriğidir. Bu davranışın grafik gösterimi, Şekil 13 ve Şekil 14'te ketoksim ve aldoksim grubu reaktiflerin çeşitli metaller için pH izotermi verilmektedir.

Bu pH izotermi, çeşitli koşullar altında bir reaktifin ekstraksiyon özelliklerini tahmin etmek için kullanılmaktadır. Örneğin, Cu^{+2} 'nin her iki reaktif tarafından pH 2,0'de güçlü bir şekilde ekstrakte edildiği ve aldoksimin Cu^{+2} 'yi ketoksimden daha güçlü bir şekilde ekstrakte edebildiği sonucu çıkmaktadır. pH 2,0'de demir sadece hafifçe ekstrakte edilirken Co^{+2} , Mn^{+2} , Ni^{+2} ve Zn^{+2} ekstrakte edilmemektedir.



Şekil 13. Ketoksim ekstraktantı ile çeşitli metaller için pH izotermi, (BASF 2014)



Şekil 14. Aldoksim ekstraktantı ile çeşitli metaller için pH izotermi, (BASF 2014)

Şekil 13 ve Şekil 14'ün karşılaştırılmasından aldoksim grubunun Mn^{+2} haricinde tüm metalleri ketoksime göre daha güçlü bir şekilde ekstrakte ettiği sonucuna varılmaktadır. Aynı metale sahip iki farklı reaktif veya aynı reaktife sahip iki farklı metal için pH izotermi karşılaştırması yapılırken, pH izotermi olarak aynı koşullar altında belirlenmesi gerekmektedir. Ketoksim ve aldoksim ile çeşitli birçok metal için genel ekstraksiyon davranışının bir özeti Tablo 10'da verilmiştir.

Tablo 10. Ketoksim ve aldoksim reaktifleri ile pH 2,0'de metallerin ekstraksiyonu

Metal	Ekstraksiyon gücü
Cu(II)	Çok güçlü ekstrakte edilir
Fe(III)	Hafifçe ekstrakte edilir
Mo(VI)	Orta derecede ekstrakte edilir *
V(V)	Hafifçe ekstrakte edilir *
Zn(II)	Yok
Sn(II)	Yok
Ca(II)	Yok
Mg(II)	Yok
As(III)	Yok
Al(III)	Yok
Fe(II)	Yok
Si(IV)	Yok
Co(II)	Yok
Ni(II)	Yok

Bu koşullar, metal ve reaktif konsantrasyonunu, metalin oksidasyon durumunu, sulu çözeltinin pH'sını ve organik-sulu faz temas süresini içermektedir. Tablo 10'dan Cu^{+2} 'nin pH 2,0'de aldoksim ve ketoksim tarafından kuvvetle ekstrakte edilen tek metal olduğu ve sadece Fe^{+3} 'ün pH 2,0'de sulu fazdan çok az bir miktarı saf bakır çözeltisinin elde edilmesinde problem olacağı varsayılmaktadır.

Şekil 13 ve Şekil 14'deki verilen (*) ifade de Mo^{+4} 'ün de bir ketoksim, bir aldoksim ve ketoksim ile aldoksim karışımı veya modifiye edilmiş bir aldoksim kullanan bakır sıvı sıvı ekstraksiyon sistemlerinde problem oluşturabilmektedir. Ancak, tipik olarak iki nedenden dolayı problem oluşturmaz. Bakır, oksimlerle Mo^{+4} 'den daha güçlü bir şekilde ekstrakte edilir ve organikten ekstrakte edilmiş Mo^{+4} 'ni kolayca çıkarılır. Fazla bakır varsa, Mo^{+4} önemli ölçüde ekstrakte edilmeyecektir. Mo^{+4} ekstrakte edilse bile, sulu bir sülfürik asit çözeltisi ile kolayca sıyrılmaz ve bu nedenle bakır elektrolitine aktarılmaz. Ek olarak, Mo^{+4} alkali çözeltilerden kolayca sıyrılır, böylece ekstrakte edilmiş Mo^{+4} gerektiğinde organikten çıkarılabilir.

Ekstraksiyon izotermeleri ve seçicilik verileri, araştırmacılar için metal ayırma işlemlerini planlamada önemli bir yol göstericidir. Bu tür verilerin belirli bir sistem için mevcut olmadığı durumlarda, sıvı sıvı ekstraksiyon işleminde beklenenlere benzer koşullar altında ilgili sulu besleme çözeltilerinde bulunma olasılığı en yüksek olan metallere karşı reaktifi tarayarak gerekli bilgiler elde edilebilmektedir. Deney koşullarındaki küçük değişiklikler, ekstraksiyon izotermelerinde ve seçicilikte önemli kayıplara neden olabilir. Bu koşullar aşağıdaki durumları içermektedir:

- Reaktifin durumu
- Sulu çözeltide bulunan anyonların durumu
- Metal ve reaktif konsantrasyonları miktarı
- Metalin oksidasyon durumu
- Sulu besleme çözeltisinin pH'sı
- Ekstraksiyonun gerçekleştiği sıcaklık
- Organik/sulu faz temas süresi

Şekil 13 ve Şekil 14'deki Cu pH izotermelerinin karşılaştırılmasından görülebileceği gibi, aldoksimler kendi başlarına ketoksime göre çok daha güçlü bakır ekstraktantlardır. Ekstraksiyon güçleri potansiyel bir avantaj olsa da sıyırma basamağında güçlükler yaşanabilmektedir. Sıyırma aşamasında yüksek asit konsantrasyonu şelatın bozunması neden olabilmektedir. Yüksek asit konsantrasyonları hem organikte bozunmalara hem de korozyon etki

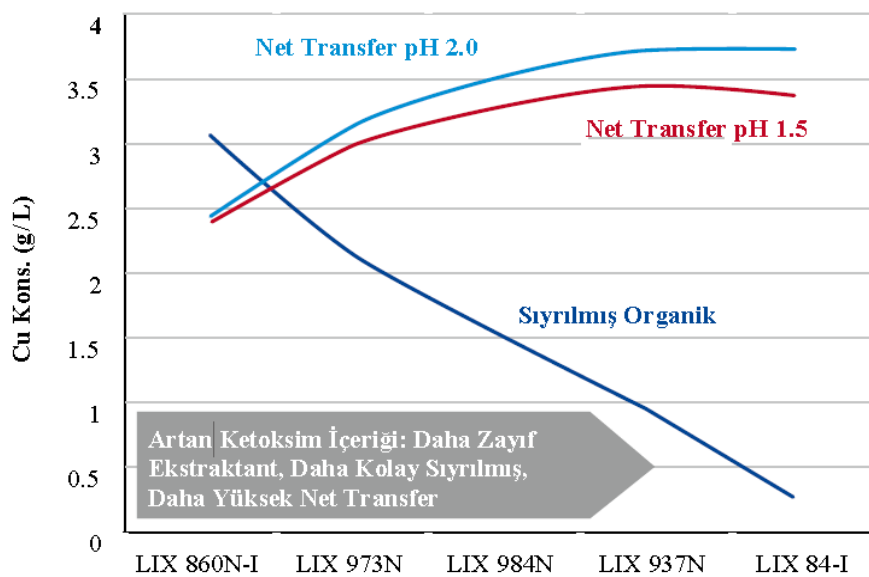
neden olmaktadır. Bu olumsuz etkilerden dolayı daha düşük asit konsantrasyonları kullanılması sıyırma verimini düşürdüğü için net metal transferinde azalmalara neden olur.

Aldoksimler ile formüle edilen reaktiflerin net metal transferini artırmak için iki yaklaşım kullanılmıştır. Birinci yaklaşım, aldoksim, C9 veya C12'yi ketoksim ile birleştirilmesidir. Aldoksim ve ketoksim karışımları sinerjik bir yapı oluşturur. Bu yapı, iki bileşenin özelliklerini taşıdığından dolayı sıyırma aşamasının verimini artırabilmektedir (Peligot 1842; Morrison and Freiser 1957). İki bileşenin karıştırılması, sıyırma işlemini büyük ölçüde iyileştirirken, ekstraksiyon aşamasında bakır yükleme kapasitesi üzerinde önemli bir etki oluşturmaz. Bu, kendi başına bir aldoksime göre bakırın net transfer kabiliyetinde bir artışa neden olur. Şekil 15 ve Tablo 11'de gösterildiği gibi karışımların artması, ekstraksiyon gücünde azalmayla birlikte sıyırma veriminde artmaya neden olmaktadır.

Aldoksim ve ketoksim değişen oranlarda karıştırılarak, spesifik ekstraksiyon ve sıyırma gereksinimlerine göre uyarlanabilir. Bir aldoksim ile ketoksim karışımdan oluşan farklı formülasyonlar, modifiye edilmemiş reaktifler veya karışımlar olarak sınıflandırılır.

Tablo 11. Aldoksim ve ketoksimlerin farklı oranlarda karışımından oluşan reaktifler

Reaktif	%v/v LIX 84-I	%v/v LIX 860-I	Kategori
LIX 84-I	100	0	Ketoksim
LIX 937	70	30	Karışım
LIX 984	50	50	Karışım
LIX 973	30	70	Karışım
LIX 860-I	0	100	Aldoksim



Şekil 15. Aldoksim ve ketoksim karışımlarının bakır transferi üzerine etkisi (BASF 2014)

İkinci yaklaşım, aldoksimin hidrojen bağıyla kompleks oluşturduğu kimyasal bileşiklerden yararlanmaktadır (Ross 1957; House 1989). Ticari formülasyonlarda yaygın olarak kullanılan bileşik sınıfları, alkil fenollerin yanı sıra daha yüksek moleküler ağırlıklı alkoller ve esterlerdir. Bu malzemeler, genellikle termodinamik ekstraktantlar olarak adlandırılır. Termodinamik ekstraktantların miktarının artırılması, Şekil 15’te gösterildiği gibi, ketoksim ile benzer bir performansa neden olmaktadır.

Ketoksim, aldoksim, modifiye edilmemiş karışımlar ve modifiye karışımların bakır ekstraksiyon özelliklerinin genel bir karşılaştırması Tablo 12’de özetlenmiştir. Bakır sıvı sıvı ekstraksiyon işlenmesinde bu karışımlardan yararlanılarak çeşitli türde prosesler oluşturulabilir.

Tablo 12. Ketoksim, aldoksim, modifiye karışımların karşılaştırması (BASF 2014)

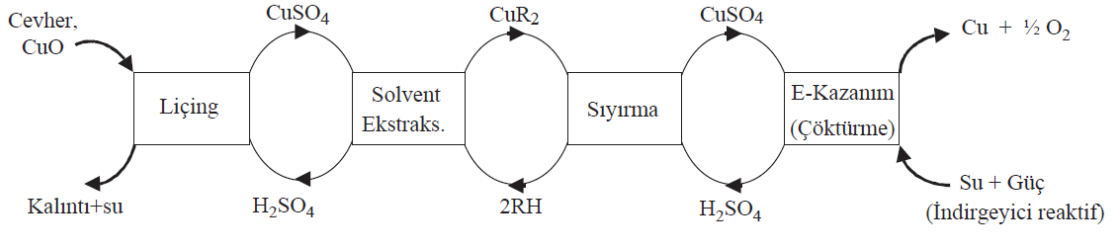
Özellik	Ketoksim	Aldoksim	Modifiye olmayan karışım	Modifiye olan karışım
Ekstraksiyon gücü	Orta	Çok güçlü	Özelleştirilmiş	Özelleştirilmiş
Sıyırma	Çok iyi	Zayıf	Özelleştirilmiş	Özelleştirilmiş
Cu/Fe Seçiciliği	Mükemmel	Mükemmel	Mükemmel	Mükemmel
Ekstraksiyon kinetiği	Çok iyi	Çok hızlı	Hızlı	Çok hızlı
Faz ayırımı	Hızlı	Hızlı	Hızlı	Hızlı
Stabilitesi	Çok iyi	Çok iyi	Çok iyi	Çok iyi
Kirlilik oluşumu	Düşük	Düşük	Düşük	Değişken

Ketoksim bazlı reaktifler orta derecede güçlü bakır ekstraktantlar olduğundan, liç çözeltisinin pH’sı 1,8’in üzerinde ve çözelti sıcaklığı 20°C veya daha yüksek sıcaklıklarda daha iyi sonuçlar verir. Sıyırma verimi iyi olduğu için rafinat faz (H₂SO₄) tekrar kullanılabilir (Power 1970).

Modifiye edilmiş aldoksim reaktifler, düşük sıcaklıklarda, düşük pH’larda veya liç sıvısının bakır içeriği fazla olduğu durumlarda yüksek bakır kazanımları ortaya koyabilmektedir. Diğer yandan, sıyırma için modifiye edilmiş aldoksim formülasyonunun kullanımı yüksek asit konsantrasyonlarına ihtiyaç duyar. Sıyırma verimlerindeki değişimler rafinat fazdan bakır kayıplarına yol açabilmektedir (Sudderth 2000; Kordosky 2002; Blaschuk and Joy 2010).

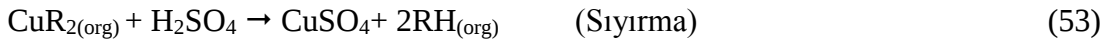
Asidik sülfat çözeltilerinden bakır ekstraksiyon uygulaması

Asidik sülfat çözeltilerinden bakır ekstraksiyonu teknolojisi, bakırlı cevherlerin liç işlemi ile birlikte hidroksi oksim ekstraktantlar kullanılarak sıvı sıvı ekstraksiyon dengesine dayanmaktadır.



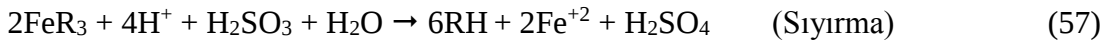
Şekil 16. Bakırın hidrometalurjik olarak geri kazanımın basitleştirilmiş akış şeması

Şekil 16'daki akış şemasında meydana gelen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



Hidroksi oksim reaktifleri ile gerçekleştirilen ayırma, genellikle yüksek konsantrasyonlarda bakır içeren liç çözeltileri kullanılır. Hem aldoksime hem de ketoksim ekstraktantlar tarafından verilen bakırın seçiciliği demire göre fazladır (Szymanowski 1993). Ayrıca bu seçicilik kullanılan modifiye edicilerin yapısına bağlıdır (Dalton and Severs 1986; Cupertino *et al.* 1999).

Demir, sülfürik asit ile indirgenerek sıyırma yoluyla reçineden uzaklaştırılabilir çünkü Fe^{+2} , (reaktif) $\text{RH}_{3(\text{k})}$ içindeki şelatlama mekanizmasına daha zayıf bir şekilde bağlanır (Gula *et al.* 1996).



Bakır sıvı sıvı ekstraksiyon işleminin geliştirilmesini göz önüne alındığında, 1,80 pH değerinde 2,5 g/L Cu^{+2} ve 1,30 g/L Fe içeren tipik bir bakır liç işleminden elde edilen liç çözeltisi örneği kullanılmış. Bu çözeltisinden yaklaşık %90 bakır geri kazanımı sağlamak için gerekli koşullar belirlenmiştir (BASF 2014).

Ekstraksiyon ve sıyırma

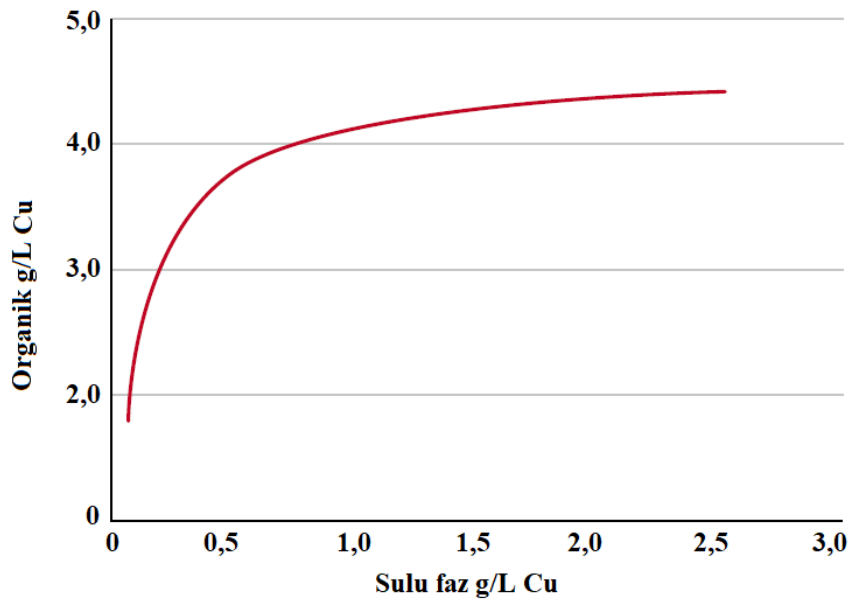
Uygun bir çözücü içinde hacimce %8,7 LIX 984 içeren organik bir çözelti, organik/sulu (O/A) faz oranının bir olacak şekilde besleme çözeltisi ile kuvvetlice temas ettirilir. Sonra bir ayırma hunisi ile fazlar ayrılır ve sulu faz atılır. Bakır yüklü organik faz, sıyırma çözeltisi (50

g/L Cu içeren) 160 g/L H₂SO₄ ile O/A=1’de her temas yaklaşık bir dakika olacak şekilde iki kez temas ettirilir.

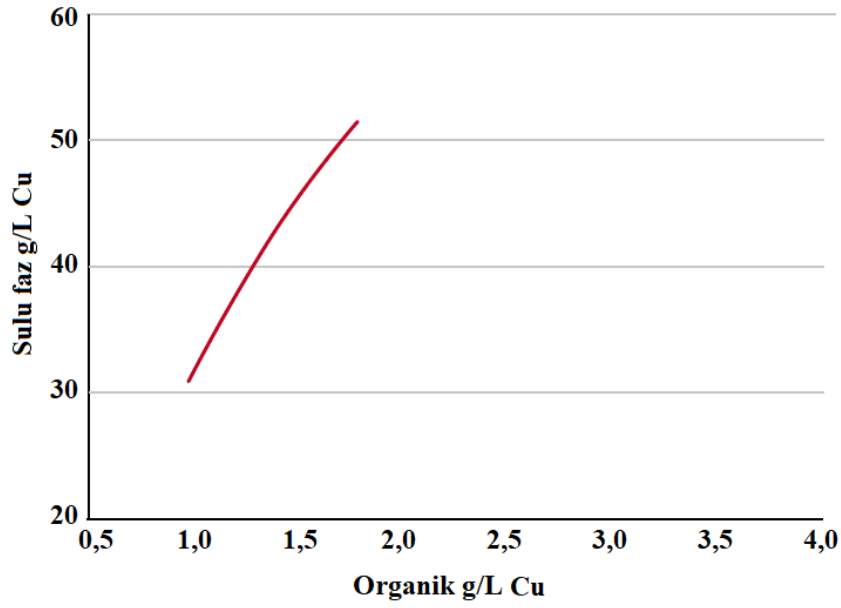
Yeni hazırlanan sıyırılmış organik ve liç çözeltisi, çeşitli organik/sulu faz oranlarında, ayırma hunileri içinde 3-10 dakika karıştırması sağlanmaktadır. Faz ayırımından sonra ilgili organik ve sulu fazlar ayrılır ve analiz edilir. Tablo 13’te verilen değerler ile ekstaksiyon ve sıyırma izotermi Şekil 17 ve Şekil 18’de gösterildiği gibi çizilir.

Tablo 13. LIX 984 için denge ekstaksiyonu ve sıyırma verileri (g/L Cu)

Ekstaksiyon			Sıyırma		
O/A	Organik	Sulu	O/A	Organik	Sulu
10/1	2,04	0,07	10/1	1,76	51,3
5/1	2,28	0,09	5/1	1,38	43,2
2/1	2,96	0,17	2,5/1	1,21	37,7
3/2	3,26	0,26	1/1	1,07	33,8
1/1	3,70	0,51	1/2	1,01	32,2
1/2	4,19	1,24	1/4	0,98	31,2
1/5	4,35	1,94	Yüklü Org.	3,90	
Sıyırılmış Org.	1,80	-	Sıyırılmış Sulu		30,7
Liç Çözeltisi		2,50			



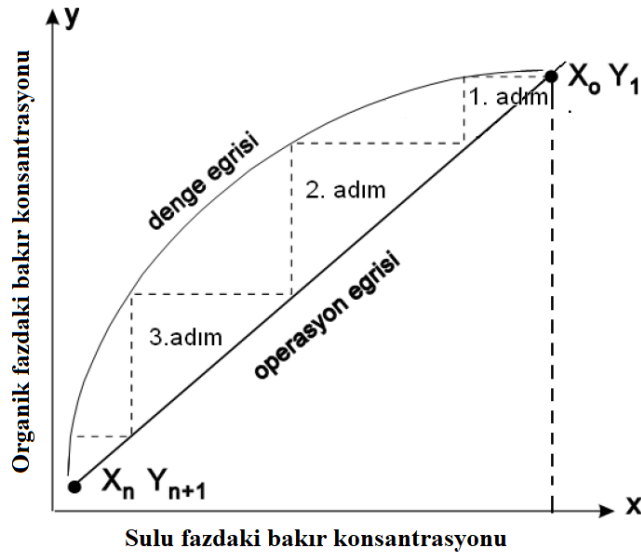
Şekil 17. Denge ekstaksiyon izotermi



Şekil 18. Denge sıyırma izotermi

McCabe-Thiele diyagramları

Bir sıvı sıvı ekstraksiyon işleminde kaç kademede maksimum ayırım yapılabileceğini grafiksel olarak belirlemek için McCabe-Thiele diyagramları kullanılır. Şekil 19’da gösterildiği gibi, y eksenini organik faza geçen metal konsantrasyonu, x eksenini ise besleme çözeltisindeki metal konsantrasyonu göstermektedir.



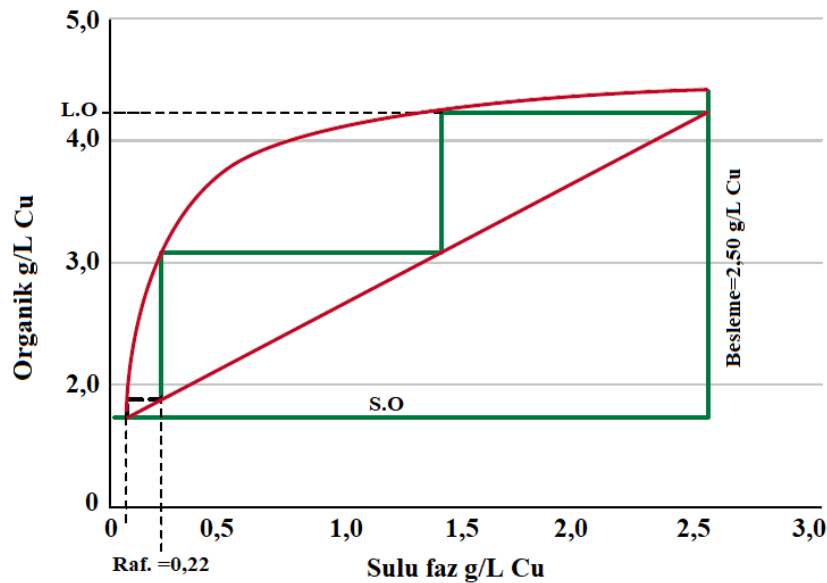
Şekil 19. McCabe-Thiele diyagramı

X_o : Sulu çözeltideki başlangıç metal konsantrasyonu, Y_1 : organik fazdan çıkan metal iyonu konsantrasyonu, X_n : sulu çözeltide (rafinat) metalce azalan iyon konsantrasyonu, Y_{n+1} : yüklenmiş organik fazdaki metal iyonu konsantrasyonu ifade eder. McCabe-Thiele diyagramlarının grafiksel olarak çizim adımları aşağıdaki gibidir.

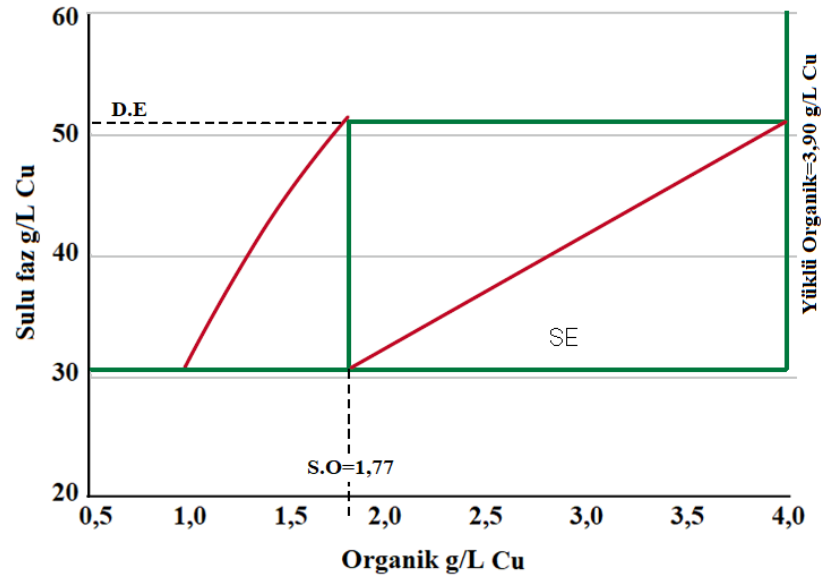
1. Sulu ve organik fazlar (O/A) belirli oranda karıştırılarak çözeltilerin dengeye ulaşması sağlanır.
2. Dengeye ulaşan çözeltilerden metal konsantrasyonları belirlenerek denge eğrisi çizilir.
3. Besleme çözeltisi içerisindeki metal iyon konsantrasyonu x eksenini üzerinden işaretlenir ve operasyon eğrisini (O/A) kesecek bir dik çizilir. Belirlenen teorik operasyon eğrisinden denge eğrisi yatay bir çizgi ile birleştirilir. Birleşim noktasından operasyon eğrisine bir dik inilerek birinci kademe belirlenir. Aynı işlem n kez tekrarlanır. Böylece pratikte uygulanması gereken kademe sayısı belirlenir.

Çalışma koşullarından elde edilen ekstraksiyon ve sıyırma izotermi, denge koşullarını temsil eder ve bu nedenle elde edilebilecek en iyi ekstraksiyon ve en iyi sıyırma verimleri tahmin edilebilmektedir.

Şekil 17’de gösterildiği gibi bu izotermi kullanımda sıyrılmış organik maddenin 1,80 g/L Cu içerdiği ve liç çözeltisi ile organik fazın akış hızlarının eşit olduğunu varsayılır. Sıyrılmış organik madde içeriğini temsil eden doğrunun denge izoterm ile kesiştiği noktadan başlayarak organik/sulu faz oranı (O/A=1) bir olacak şekilde beslemenin bakır içeriğini temsil eden dikey çizgiyle birleştirilir. Ardından, izoterm eğrisine yatay bir çizgi ve daha sonra bir ‘kademe’ yaratarak çalışma hattına dikey bir çizgi çizilir. Bu işlem tekrarlanır, ikinci bir kademe oluşturulur ve iki kademeli bir ‘McCabe-Thiele’ diyagramı tamamlanır. Her üçgen, tek bir ekstraksiyon aşamasını temsil eder. Şekil 20’de bu sistem için, ekstraksiyonun iki kademesinde 0,22 g/L Cu olan bir rafinat ve 3,90 g/L Cu yüklü organik elde edildiği görülmektedir (BASF 2014).



Şekil 20. McCabe-Thiele ekstraksiyon izoterm diyagramı



Şekil 21. McCabe-Thiele sıyırma izoterm diyagramı

Bir sıyırma adımını belirleyen McCabe-Thiele diyagramı Şekil 18’de verilen denge izotermelerinden oluşturulur. Yüklenen organik hattan (3,90 g/L Cu) değerli elektrolit (DE) (51 g/L Cu) izoterm hattına yatay bir hat çizilir. Daha sonra, DE çizgisinin denge eğrisini kestiği noktadan dikey bir hat çizilerek sıyırılmış organik (SO) (1,77 g/L Cu) elde edilir. Daha sonra, sıyırma elektrolit (SE) hattı (30,7 g/L Cu) için, yüklü organik ve değerli elektrolit hatlarının kesiştiği bu noktaya bağlayan hat elde edilerek Şekil 21’de gösterilmiştir.

Şekil 21’den McCabe-Thiele sıyırma diyagramı, 7,3/1’lik bir organik/sulu ($O/A=7,3$) faz oranında tek kademede 51 g/L Cu’lık değerli elektrolit ve 1,12 g/L Cu’lık sıyırılmış organik elde edilebilmektedir.

Bir SSE işleminde en önemli kısım gerekli kademe sayısına karar verebilmektir. Bir kademeden maliyeti, sağladığı fayda karşısında tartışılmalıdır. Son zamanlarda çoğu prosesler, iki ekstraksiyon-iki sıyırma (2E-2S) veya 3e-2S tesislerinden ziyade 2E-1S kademeli sistemler tercih edilmiştir. Bu nedenle, Şekil 20 ve Şekil 21’de gösterilen McCabe-Thiele diyagramlarından iki ekstraksiyon -bir sıyırma kademeli bir SSE prosesi belirlenmiştir.

Tablo 14. %8,7 (v/v) LIX 984 ile ekstraksiyon ve sıyırma denge verileri

Örnek	Organik faz		Sulu faz	
	g/L Cu	g/L Fe	g/L Cu	g/L Fe
1.Kademe ekstraksiyon	4,08	0,0020	1,31	-
2.Kademe ekstraksiyon	2,88	0,0038	0,28	-
Sıyırma aşaması	1,80	-	51,2	0,026
Sıyırma sulu faz	-	-	30,7	0,010
Liç çözeltisi	-	-	2,50	1,30

Sulu Çözeltilerden Metallerin Çöktürülmesi

Nanopartikül olarak metallerin eldesi

Metal nanoparçacıklar, olağan üstü özellikleri ve potansiyel uygulamaları nedeniyle son yirmi yılda nano ölçekli bilim ve mühendislik teknolojisinde ilgi gittikçe artmıştır (Schmid 1992; El-Sayed 2001). Genel olarak uygulama alanları katalizörler, emiciler, kimyasal ve biyolojik sensörler, optik, bilgi depolama, fotonik ve elektronik cihazlar vb. (Elghanian *et al.* 1997). En belirgin özellikleri boyutları, şekilleri, bileşimleri, kristallikleri ve yapıları olarak kabul edilmektedir (Nagaveni *et al.* 2002). Bu nedenle, belirli morfolojiye ve tek tip boyuta sahip nanomalzemelerin sentezini kontrol etmek, istenen özellikleri elde etmenin en etkili yollarından biridir.

Bakır nanopartiküller, termal transfer nano-akışkanları, yağlayıcılar, katalizörler, elektronik malzemeler ve optik cihazlar gibi birçok uygulamada önemli bir rol oynamaktadır (Liu and Bando 2003). Bazı nanopartiküllerin üretiminde, hidrazin (Wu and Chen 2004), sodyum brohidrit (Abdulla-Al-Mamun *et al.* 2009), ve L- askorbik asit (Pyatenko 2009) indirgeyici olarak sıklıkla kullanılmıştır. Ancak, bu indirgeyiciler pahalıdır ve bu nedenle bakır nanoparçacıkların hazırlanması için daha ekonomik indirgeyicilere ihtiyaç duyulmaktadır. Sodyum hipofosfit, düşük fiyatı ve elektrolizsiz kaplamada yüzey aktif maddeler ile birlikte yaygın olarak kullanılmaktadır (Lai *et al.* 2013).

Yüzey aktif maddeler (YAM), sulu bir çözeltide veya susuz bir ortamda çözündüklerinde yüzey gerilimini azaltarak sıvı yüzeyini küçülten maddelerdir. YAM genellikle yapısal olarak uzun bir molekülün ucundaki grupla karakterize edilir. YAM bu grubun kimyasal durumu açısından iyonik ve noniyonik olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar. Yüzey aktif maddelerin sudaki çözeltilerinin göstermiş olduğu özelliklerin başında çözelti içinde misel oluşturmaları gelir.

Misel oluşturma işlemi, sınırlı bir konsantrasyon aralığında, benzer büyüklükteki topaklaşmanın kendiliğinden oluşmaya başladığı dinamik bir süreçtir. Meydana gelen misellerin büyüklüğü hem amfifil molekülünün yapısı hem de çözelti şartları ile belirlenir. Oluşan topaklaşma, dağılan monomerler ile birlikte dinamik bir denge içindedir. Bu gerçek miselleri diğer ortak kolloidlerden ayırmaktadır. Kritik misel konsantrasyonu (CMC), sulu çözeltide misel oluşumunu inceleyen özelliktir. CMC, YAM konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak bir çözeltideki maksimum değişime karşılık gelen YAM konsantrasyonu olarak tanımlanır (Güner 2015).

Lee *et al.* (2008), indirgeyici olarak sodyum hipofosfit ve yüzey aktif madde olarak etilen glikol ortamında, Park *et al.* (2007) sodyum hipofosfit ve yüzey aktif madde dietilen glikol ortamında Cu-nanopartiküller hazırlamıştır. Yaklaşık 50 nm çapında Cu-nanopartiküller elde etmişler. Fakat literatür incelemesi boyunca, indirgeyici olarak sodyum hipofosfit kullanılarak sulu çözeltide hidrotermal olarak Cu-nanopartiküllerin hazırlanması hakkında herhangi bir araştırmaya rastlanmamıştır.

Çöktürme yöntemi

Çöktürme, metalik bir çözelti ile indirgen bir başka çözeltilerin bir arada tepkimeye girmesi ile arzu edilen maddenin çöktürülmesi temeline dayanır. Bu işlem sırasında oluşan katıya çökelti denir.

Çöktürme çözeltisi indirgen diğer çözeltiye yavaşça eklenmelidir. Bu sırada çözelti ortamı sürekli karıştırılarak tepkimenin homojen olarak dağılması sağlanır. Bu şekilde daha fazla çökelti miktarı elde edilebilir. Bu işlem yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği durumda daha büyük kristaller elde edilir.

Teoride kristal oluşumu ve kristal morfolojisi; aşırı doygunluk miktarı, reaksiyon difüzyonu, yüzey ve ara yüzey enerjileri ve çözelti pH gibi faktörlerden etki etmektedir. Yapılan araştırmalarda elde edilen sonuçlar, oluşan kristalin boyutu ve şekli üzerinde yüzey aktif madde, pH ve sıcaklığın en önemli parametrelerin olduğunu göstermektedir (İnan 2012).

Hidrotermal yöntem

Hidrotermal, yüksek sıcaklık ve su basıncını ifade eden yer biliminden türetilmiş bir terimdir. Bu üretim prosedüründe su katalizör ve bazen de katı faz bileşeni olarak gerekmektedir. Başlangıç materyali saf ve homojen olmasına dikkat edilmelidir. Bu yöntemde üretilen tozlar direk çözeltiden elde edilirken, toz üretimi sıcaklığına bağlı olarak susuz, kristal veya amorf özellik gösterebilirler. Bu yöntemde sıcaklık ile partikül boyutunu, başlangıç malzemesi ile de partikül şeklinin kontrolü sağlanabilmektedir (Arığ 2010). Hidrotermal yöntemlerde; reaksiyon kapalı sistemlerde suyun sıcaklığının kaynama noktasının üzerine kadar çıkılarak numune yüksek basınca maruz bırakılır. Sonuçta ince partikül boyutuna sahip, belirli bir bileşime ve morfolojiye sahip partiküller elde edilmektedir (Biçer 2008).

Hidrotermal yöntemin bazı önemli avantajları:

- Diğer metotlarda kullanılan pahalı alkali oksitlerin yerine basit indirgenler kullanılır.
- Nispeten düşük sıcaklıklarda ve istenilen kristal fazda materyaller üretilebilir.

- Düşük sıcaklık reaksiyonları için elverişlidir. Özellikle normal yollarla elde etmenin zor olduğu durumlarda farklı oksidasyon basamaklarındaki elementler ile önemli geçiş metallerinin bileşikleri kapalı sistemlerde hidrotermal sentezle kolayca elde edilebilir.

Hidrotermal yöntemle çöktürmenin avantajlı olmasının en önemli nedeni, yüksek reaktivite sağlaması, kolay çözücü kontrolü, meta-stabil fazların oluşumu, düşük enerji, az hava ve çevre kirliliğidir (Tekin 2007).

Çeşitli kimyasal metodolojiler, düzenli geometrik morfolojilere sahip örneğin, tel, çubuk, şerit ve çok yüzlü gibi metal nanomalzemeleri sentezlemek için kullanılmıştır (Yu and Yam 2004; Chen *et al.* 2006).

Bu yaklaşımlar arasında hidrotermal yöntem, büyük ölçekli üretim için basit ve ucuz olduğundan en umut verici yollardan biri olarak kabul edilmiştir. Bununla birlikte, reaksiyon mekanizmasının araştırılması zor ve ürünün yapısı genellikle tahmin edilemez olduğundan, bu yaklaşım için iyi tanımlanmış şekillere sahip metal nanoyapıları sentezlemek hala bir zorluk olmaya devam etmektedir.

Demirin çöktürülmesi

Demir hidrometalurjide metallerin geri kazanımında istenmeyen (kirlilik oluşturan) bir bileşendir. Bu nedenle metallerin seçimli olarak geri kazanımında demirin ya az çözünmesini ya da çözeltiye geçmiş olan demirin ayrılmasını isteriz. Bu ayırma işleminin başında ise çöktürme yöntemi gelmektedir.

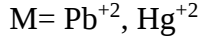
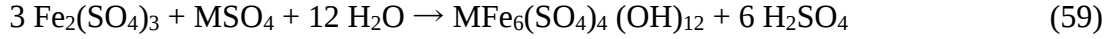
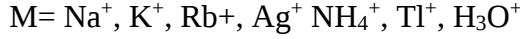
Demir çöktürme prosesleri

Demirin çözeltiden uzaklaştırılmasının gerekliliği hemen hemen bütün hidrometalurjik proseslerde karşılaşılan bir problemdir. Günümüzde liç işlemi sırasında çözeltiye geçen demirin çözeltiden kolay çözülebilir bir ürün içinde ayrılması gerekmektedir. Çözeltiden ayrımını sağlayan üç değişik demir çöktürme teknolojisi geliştirilmiştir. Bunlar çöktürülen ürünün mineral ismi ile Jarosit, Hematit ve Götite yöntemleri olarak adlandırılırlar (Addemir *et al.* 1995).

Jarosit projesi:

Jarosit projesi 1964-1965 yıllarında çinko metalürjisinde demir probleminin giderilmesi için geliştirilmiştir ve hemen hemen bütün elektrolitik çinko metal üretimi yapan tesislerde uygulanmaktadır.

Jarosit prosesinde uygulanan şartlar 90-100°C sıcaklık, çözelti pH'sı 1-2,5 arası, hızlı karıştırma, M/Fe³⁺ mol oranı stokiyometrik olarak 1/3 orandadır (Teixeira 1986). Çöktürme sırasında oluşan reaksiyonlar;



Son yıllarda jarosit ürününün kimyasal stabilitesi çevre kirliliği açısından sorun yaratmaya başlamıştır. Bu nedenle jarosit yöntemiyle demir ayırma işlemine bazı ülkelerde izin verilmemektedir (Au-Yeung and Bolton 1986).

Hematit prosesi

Bu proste demir içeren liç çözeltilisinden demir, kristalize Fe₂O₃ şeklinde çöktürülür. Bu proste demirin çöktürülmeden önce çözeltide +2 değerlikli olma şartı vardır. Bu nedenle demir +2 değerliğe redüklenir. Redüksiyon işini takip eden işlem kademeleri iki aşamalı nötralizasyondur. Bu aşamalarda demirin çöktürmeye zararlı etkisi olan Al, As, Sb, Cu gibi metaller ayılmaktadır. Nötralizasyon için kalsine edilmiş cevherler de kullanılmaktadır. Nötralleştirilmiş çözelti 20-25 g/L Fe ve 120/130 g/L Zn içermektedir. Bu çözeltiden 180-200°C de 15-18 atm oksijen basıncında otoklavlarda ince taneli kristalin Fe₂O₃ şeklinde çöktürülür. Çökme reaksiyonu aşağıda gösterildiği şekildedir.



Götite prosesi

Bu proste çözelti içindeki demir kristalize FeOOH halinde çöktürülmektedir. Götite çöktürmesinden önce aynı hematit prosesinde olduğu gibi demirin +2 değerlikli olma şartı vardır. Bu nedenle çöktürme işleminden önce çözeltideki demirin Fe⁺² ye redüklenmesi gerekmektedir. Demir hidroliz kademesinde FeOOH halinde kristalize olur. Çökme reaksiyonu aşağıda gösterildiği şekildedir.



Bu reaksiyon gereği asit üretilmektedir. Üretilen asit çözelti pH'sını düşürerek reaksiyonun durmasına neden olacağından bu asidin nötrale edilmesi gerekir. Üretilen götite artığının miktarı jarosit prosesine göre oldukça azdır.

Götüt prosesi çinko endüstrisi dışında diğer metal kirlilikleri barındıran liç çözeltilerinden örneğin bakır, kobalt, nikel gibi metallerin geri kazanılması amacıyla da kullanılmaktadır.

Demirin Çöktürme Kimyası

Sülfürik asitli çözeltilerde genellikle demirin uzaklaştırılması demirin oksidasyona uğrayarak Fe^{+3} formuna gelmesi ve hidrolize olmasıyla gerçekleşir. Asidik çözeltilerde Fe^{+2} moleküler oksijenle Fe^{+3} formuna gelir.



Oluşan Fe^{+3} kolayca hidrolize olarak $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oluşur (Au-Yeung and Bolton 1986).



Hidrolizin ara kademeleri aşağıda gösterilmiştir.

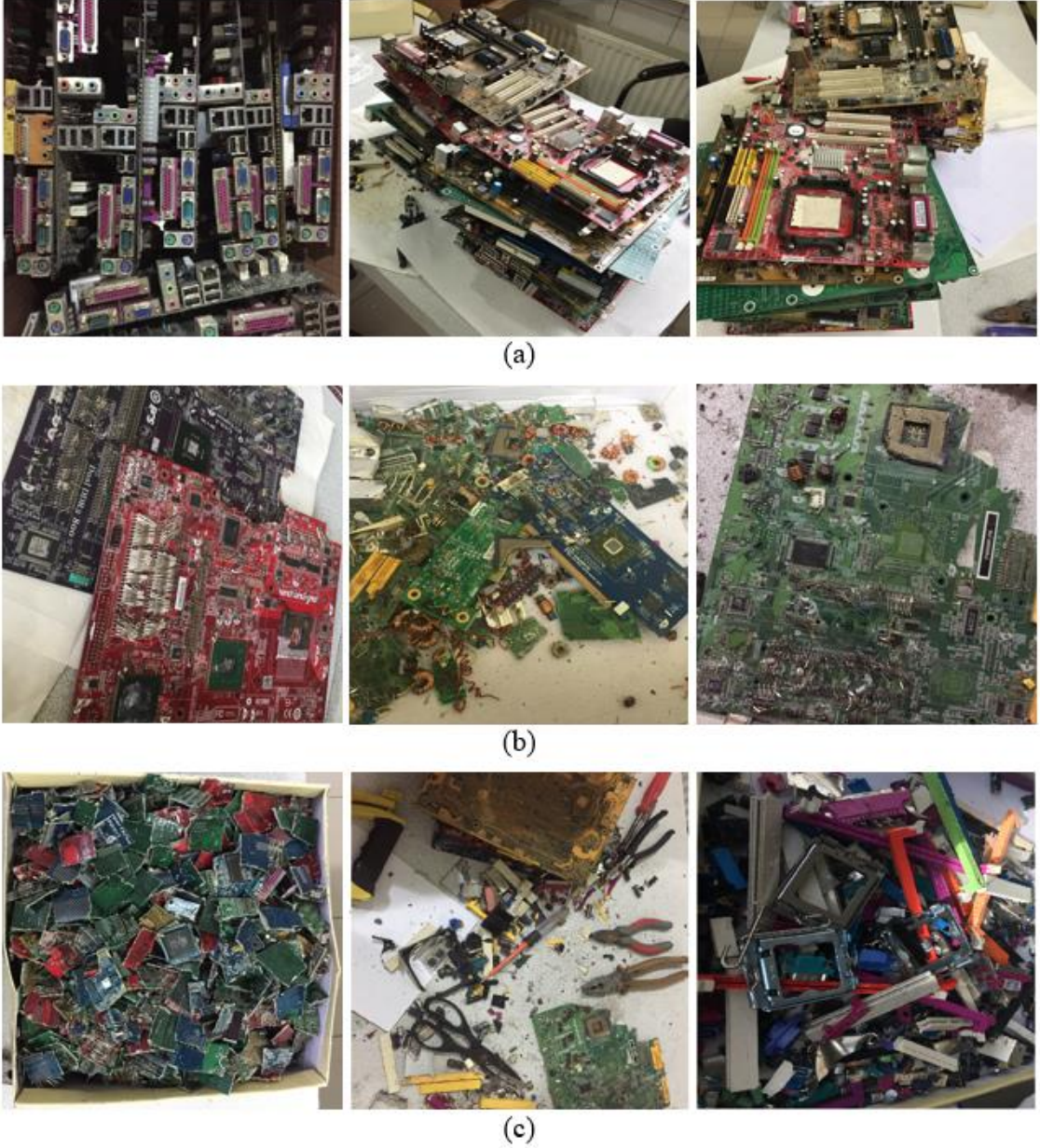
$\text{OH}^-/\text{Fe}^{+3}$ oranı 2/1'den büyük olduğu ve ferrik iyon konsantrasyonu 10^{-3} 'den büyük olduğu durumlarda dimerizasyon reaksiyonu gerçekleşir. Hem ferrik iyon hidrolizinde hem de dimerizasyon reaksiyonlarında oluşan jel yapısındaki üründen dolayı genellikle kolay süzülebilir ürünler oluşturan proseslere tercih edilmiştir (Au-Yeung and Bolton 1986).

Oluşan ürün jel yapısında olduğundan çöktürme prosesinin süzme kademesinde problemlere yol açar. Bu yüzden hidrometalurjik proseslerin demir çöktürme kademesinde oluşumu istenmez.

MATERYAL ve YÖNTEM

Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Bu çalışma kapsamında kullanılan atık baskılı devre kartları (ABDK'ler), atıl duruma gelmiş masaüstü bilgisayar anakartlarından sağlanmıştır.



Şekil 22. (a) Bilgisayar kasalarından sökülmüş ABDK'ler; (b) ABDK'lerden bileşenlerin ayrılmış hali; (c) ABDK'lerin küçük parçalara kesilmiş ve ayrılan diğer plastik kısımlar

ABDK'lerin üzerindeki kondansatör, direnç, metal soğutucu plakalar, kablolar vb. gibi kolayca sökülebilir kaba devre elemanları pense, tornavida, keski gibi yardımcı el aletleri yardımıyla ayrıştırılmıştır.

Bileşenleri ayrıştırılmış ABDK'ler, boyut küçültme işleminden önce paslanmaz çelik bir sac kesme makası kullanılarak yaklaşık 3 cm x 3 cm'lik parçalar halinde kesilmiştir. Kesilen

parçalar iki aşamalı mekanik öğütme işlemine tabi tutulmuştur. İlk olarak Retsch SK 100 marka çapraz darbeli kırıcı (Şekil 23) ile daha sonra da Brook Crompton Series 2000 marka döner kesici kırıcı (rotary cutting shredder) (Şekil 24) kullanılarak daha küçük boyutta öğütme işlemi yapılmıştır. Öğütülen ABDK'ler 2 mm'lik elekten geçirilmiş ve çalışmalarda -2 mm'lik parçalar (Şekil 25) kullanılmıştır.



Şekil 23. Çapraz öğütücü değirmeni (Restch SK100)



Şekil 24. Döner bıçaklı kırıcı (Brook Crompton Series 2000)



Şekil 25. -2 mm tane boyutlu ABDK parçaları

Karakterizasyon analizleri için 2 mm'nin altındaki fraksiyondan alınan örnek Restch PM 400/2 marka (plenentary) gezegensel yüksek enerjili bilyeli değirmen (Şekil 26) kullanılarak -250 μ m altına kadar öğütülmüştür.



Şekil 26. Gezegensel (plenentary) yüksek enerjili bilyeli değirmen

Atık Baskı Devre Kartların Karakterizasyonu

ABDK'lerin kimyasal bileşiminin belirlenmesi çözündürme, SEM-EDS ve XRF ile belirlenmiştir. ABDK'lerin işlem görmeyen önceki ve sonraki yapıları arasındaki farklılığı belirlemek için SEM görüntüleri alınmıştır.

Hammaddenin kimyasal analizini belirlemek için yaş ve kuru analizler yapılmıştır. Numuneler kral suyu ile çözündürme işleminde çözeltiye alınıp, ICP-MS (Endüktif Eşleşmiş Plazma- Kütle Spektroskopisi) ile elementel analizi yapılmıştır.

Kral suyu çözündürmesi

Çözündürme işlemi aşamasında ABDK'lerin bileşiminde bulunan metalik kısmı çözündürmek için kral suyu ($\text{HCl}:\text{HNO}_3=3:1$) çözeltisi hazırlanmıştır. 2 mm'nin altındaki numuneden örnek tartılarak çeker ocak içerisinde ısıtıcı plaka üzerinde beher içerisine yerleştirilmiştir. Daha sonra kral suyu çözeltisi örnek üzerine aktarılmış ve üzeri saat camı ile kapatılarak ısıtıcı plaka üzerinde çözelti ısıtmaya bırakılmıştır. Tam kuruluğa gelmeden seyreltik HCl ilave edilerek tekrar kuruluğa kadar ısıtılmıştır. İkinci kez tam kuruluğa gelmeden ısıtıcı plaka üzerinden beher alınarak saf su ilave edilmiştir.

Soğutulan çözeltiden katı ve sıvı fazlar mavi bant süzgeç kağıdı kullanılarak ayrılmıştır. Altta toplanan süzüntü belirli bir hacme tamamlanarak etiketlenip analizi yapılmak üzere numune kaplarına konmuştur.



Şekil 27. Kral suyu çözündürmesine ait deney düzeneği

Endüktif eşleşmiş plazma- kütle spektroskopisi (ICP-MS) analizleri

ICP-MS minerallerin analizlerini yapan laboratuvarlarda kullanılan standart bir yöntem haline gelmiştir. Petrokimya, gıda, atık sular, içme suları, çevre çalışmalarıyla gibi alanlardaki örneklerin analizleri gerçekleştirilir.

ICP-MS analizleri, Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM) tarafından Agilent 7800 ICP-MS marka endüktif olarak bağlı plazma-atomik emisyon spektrometrisi ile yapılmıştır.

SEM-EDS analizi

Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

SEM'deki önemli bir faktör, elektron ışınının numuneye nüfuz ettiği bölge olan etkileşim hacmi, yani elektron ışınının numune atomları ile etkileşiminden kaynaklanan üç boyutlu hacimdir. SEM'de kullanılan farklı sinyallerin emisyon derinliği, elektron ışını enerjisinden, numunenin doğasından, bileşiminden ve numune hazırlığından etkilenir. Elektron ışınına uygulanan hızlanma voltajı ne kadar yüksekse, etkileşim hacmi o kadar büyük olur. SEM'de görüntüleme, ikincil elektronların emisyonu (topografi) ve geri saçılan elektronlar (atom numarası) kullanılarak gerçekleştirilir. Analitik X-ışınları, numunelerin kalitatif ve kantitatif analizini sağlar. Böylece, SEM analizi yapılan numunelerin topografyası, morfolojisi, bileşimi ve kristalografik doğası hakkında bilgi sağlanır.

Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS)

Bu karakteristik X ışınları, kimyasal analiz için elektron mikroskobunda kullanılan analitik sinyallerdir. Numune tarafından yayılan bir X-ışını spektrumu hem kalitatif hem de kantitatif bilgi sağlar ve numunede hangi elementlerin bulunduğu ve her bir elementin miktarının tanımlanmasına izin verir.

Atık baskılı devre kartlarının mikro yapısını ve metal karakterizasyonunu belirlemek için SEM (Taramalı elektron mikroskobu) ve X-ray spektroskopisi (EDS) analizleri Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM) tarafından Zeiss Sigma 300 marka cihaz ile yaptırılmıştır.

X-Işını floresans (XRF) analizleri

XRF, birçok farklı materyallerin temel bileşimlerini belirlemek için uzun zamandan beri kullanılan spektrometrik bir analiz tekniğidir. Daha çok metal bileşimli malzemelerin, minerallerin ve petrol ürünleri bileşimlerinin analizinde kullanılır. X-ışınları elektromanyetik

spektrumun önemli bir parçasını oluşturur. Ultraviyolenin yüksek enerjili kısmında ve enerjileri volt veya nanometre dalga boyu ile ifade edilir. XRF ile magnezyum ile uranyum arasındaki bütün metallerin elementer analizleri ppm ile % arasında değişen konsantrasyonlarda analiz edilebilmektedir.

Atık baskılı devre kartlarının metal bileşimlerini belirlemek için Hitachi X-MET8000 Expert GEO marka XRF cihazı kullanılmıştır.

X-Işını toz kırınımı (XRD) analizleri

X-ışınları difraksiyonu (XRD) cihazının çalışma prensibi Bragg yasasına dayanmaktadır. Difraksiyon bir ışık demetinin saydam olmayan katı bir engelin kenarından veya dar aralıklardan geçerek bükülüp başka doğrultulara sapması ve bir eksen üzerinde aydınlık-karanlık şeritler meydana getirmesi olayıdır. Bu olayda, X-ışınları bir kristal üzerine geldiğinde elektronlar tarafından soğrulur ve elektronlar salınım yapmaya başlar. Salım sonucu bu elektronlar bir X-ışını kaynağı gibi her yöne X-ışını fotonları yayar. Kristalin farklı yerlerinden saçılan bu fotonlar toplanarak ölçülebilir bir X-ışını şiddeti oluştururlar.

Bu çalışmada numunelerin XRD analizleri için Rigaku Miniflex X-ray difraktometre $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5406\text{\AA}$) kullanılmıştır. Ölçümler $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ aralığında yapılmıştır. Elde edilen sonuçların literatürdeki referans kimlik kartlarıyla yapılan karşılaştırmaları sonucunda hangi standart piklere ait olduğu belirlenmiştir.

DeneySEL Yöntem

ABDK'lerden metal ve değerli metallerin hidrometalurjik olarak geri kazanımına ait çalışmanın basamakları;

- ABDK'lerden basınçlı liç işlemi ile metallerin çözeltiye alınmasının optimizasyonu ve optimum çalışma koşullarının belirlenmesi,
- Optimum çözünme koşullarından sonra kalan katıdaki değerli metallerin ultrases ortamında asit tiyoüre liç ve optimizasyonu,
- Optimum çözünme koşullarında elde edilen liç çözeltisinden metallerinin sıvı sıvı ekstraksiyonu ile ayrılması,
- Sıvı sıvı ekstraksiyonu ile ayrılan metal çözeltilerin çöktürme yöntemleri ile nanopartikül metalik katıların üretimi ve karakterizasyonu,

Olmak üzere dört aşamadan oluşmaktadır. Deneylere ait akış şeması Şekil 28'de verilmiştir.

Basınçlı Liç Deneyleri

Basınçlı liç, geleneksel liç proseslerine göre yüksek sıcaklık ve basınç gibi bazı avantajlara ve gittikçe ilerleyen bir liç teknolojisine sahiptir. Yüksek sıcaklık ve basınç altında yapılan liç işlemlerinde yüksek çözünme verimi sağlamaktadır. Basınçlı asit liçi, metalürji endüstrisinde bakırın ekstraksiyonu ve anot çamurlarından geri kazanılması için endüstriyel olarak kullanılmaktadır (Järvinen 2000). Bu özelliklerinden dolayı atık baskılı devre kartlarından (ABDK) metallerin hidrometalurjik olarak geri kazanılması aşamasında metallerin çözelti ortamına alınmasında basınçlı liç işlemi tercih edilmiştir.

Bu çalışma, ikincil bir hammadde, yani bakır açısından zengin ABDK'ler için baz metallerin geri kazanılması için basınçlı asit liçinin uygulanabilirliği incelenmiştir. Çalışma, belirli sayıda deney gerçekleştirerek çok sayıda değişkeni araştırmak için basit ve kolay bir araç olan Taguchi ortogonal dizileri (OA'lar) kullanılarak optimizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Basınç liçi sırasında Cu, Fe ve Zn metallerinin çözünme verimlerinin optimizasyonu yapılmıştır. Demir, hidrometalurjik çalışmalarda çözelti kısmında istenmeyen bir bileşendir. Bakır, demir ve çinko ABDK'lerde yüksek miktarda bulunan baz metaller olduğu için bu metallerin ABDK'lerden maksimum çözünme ile giderimi amaçlanmıştır. Daha sonra elde edilen liç çözeltisinden demirin seçimli çöktürülmesiyle uzaklaştırılması hedeflenmiştir.

Bununla birlikte, literatürar aştırmasında bilindiği kadarıyla, ABDK'lerden metallerin basınçlı liçi ile ilgili Jha *et al.* (2011) ve Lundstrom *et al.* (2017) olmak üzere sınırlı sayıda araştırma vardır. Gerçekleştirilen bu çalışma diğer çalışmalardan farklı olarak basınç liçi deneylerini Taguchi yöntemine göre optimizasyonunun yapılması amaçlanmıştır.

Materyalin hazırlanması

Basınçlı liç deneylerinde, kırma ve öğütme aşamalarından sonra elde edilen ve ASTM standartlarına göre 2 mm boyutunda elekten geçen parçalar kullanılmıştır. Bu kısım plastik ve kaba devre elemanları çıkarıldıktan sonra baskılı devre kartının yaklaşık %98'lik kısmını oluşturmaktadır.

Kullanılan reaktifler ve genel özellikleri

Sülfürik asit

Sülfürik asit, endüstriyel açıdan önemli kimyasallardan birisidir. Sülfat asidi üretim miktarı bir ülkenin endüstriyel gelişmişliği olarak kabul edilmektedir. Kimyasal saflıktaki H₂SO₄ (M_A=98,08 g/mol) korozyif, renksiz, yağ kıvamında, kırılma indisi 1,4839 olan, hafifçe viskoz bir sıvıdır. Özgül ağırlığı 1,84 olup, erime noktasına 10,49 °C'dir. Sülfürik asit kuvvetli

bir dibazik olmasının yanı sıra organik maddelere karşı da yükseltgenme ve su giderme özelliğine sahiptir. Sülfürik asit çözeltileri ekonomik olarak, ağırlıkça yaklaşık %93'lük H_2SO_4 'e kadar deriştirilebilir. Daha derişik sülfat asitleri, SO_3 'ün %98-99'luk asitte çözündürülmesi ile yapılabilir.

Sülfürik asit, basınçlı liç işleminde ABDK'lerden metallerin çözündürülmesi, değerli metallerin asit tiyoüre liçinde ve sıvı sıvı ekstraksiyon deneylerinin sıyırma aşamalarında Merck marka %96-98 (w/w)'lik H_2SO_4 kullanılmıştır.

Hidrojen peroksit

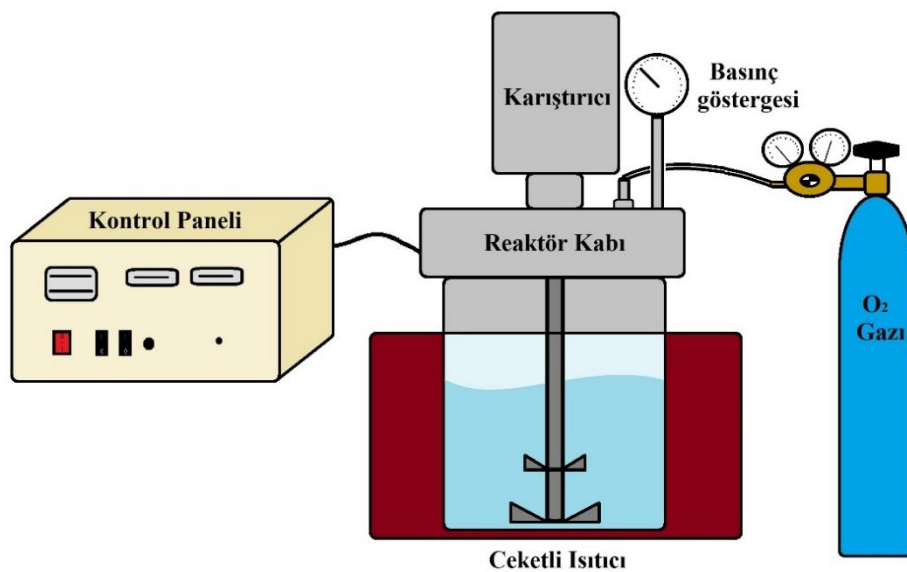
Sulandırılmış hali renksiz, viskozite değeri sudan yüksek olan bir bileşiktir. Çok güçsüz bir asit olan hidrojen peroksit; kağıtlara beyaz rengini verdiği için kağıt sanayinde kullanılmaktadır. Hidrojen peroksit yoğunluğu $1,45 \text{ g/cm}^3$, molar kütlesi $34,0147 \text{ g/mol}$, kaynama noktası $150,2 \text{ }^\circ\text{C}$ ve erime noktası $-0,43 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir.

Hidrojen peroksit, basınçlı liç deneylerinde metallerin çözündürülmesi işleminde yükseltgenme ajanı olarak Merck marka %35 (w/w)'lik H_2O_2 kullanılmıştır.

Deney düzeneği

Basınçlı liç deneyleri sıcaklık, basınç ve karıştırma hızı değerlerini her an ölçme imkanı sağlayan bir reaktörde (Model 4828 Reactor, Parr Instrument Company) gerçekleştirilmiştir. Reaktör paslanmaz çelikten yapılmış 1 L hacim kapasiteli ve 200 bar basınca dayanıklıdır.

Basınçlı liç işlemlerinin yapıldığı düzenek Şekil 29'da gösterilmiştir.



Şekil 29. Basınçlı liç deney düzeneği

Deneylerde kullanılan parametreler ve seviyeleri

Basınçlı liç işlemlerinde; basınç, reaksiyon sıcaklığı, asit konsantrasyonu, oksitleyici ajan miktarı, katı/sıvı oranı ve reaksiyon süresi deney parametreleri olarak seçilmiştir. Deneylerde karıştırma hızı 300 rpm olarak sabit alınmıştır. Liç işlemlerinde kullanılan parametreler ve belirlenen seviye değerleri Tablo 15’te gösterilmiştir.

Tablo 15. ABDK’lerin basınçlı liç deneylerinde seçilen parametreler ve seviyeleri

Parametreler		Parametre Seviyeleri				
		1	2	3	4	5
Basınç (bar)	A	5	10	15	20	25
Sıcaklık (°C)	B	30	55	80	105	130
H ₂ SO ₄ konsantrasyonu (M)	C	1	1,5	2	2,5	3
H ₂ O ₂ konsantrasyonu (%)	D	0	5	15	25	35
Katı/Sıvı oranı (g/L)	E	1/50	1/40	1/30	1/20	1/10
Reaksiyon süresi (dk)	F	30	45	60	75	90
Karıştırma hızı (rpm)				300		

Deneylerin yapılışı

Belirlenen katı/sıvı oranına uygun olarak katı madde reaktöre konulduktan sonra bunun üzerine istenilen deney şartlarına göre belirtilmiş olan konsantrasyonlarda 250 mL H₂SO₄ ve 50 mL H₂O₂ ilave edilmiştir. Sistem belirlenen şartlara ayarlanarak, reaktör muhtevasının sıcaklığı dengeye ulaştıktan sonra reaktör basıncının ayarlanması için O₂ gazı yardımıyla basınç değeri istenen seviyeye getirilmiş ve daha sonra 300 rpm karıştırma hızında deneyler başlatılmıştır. Belirlenen liç süresi sonunda sistem durdurularak reaktör soğutulmuş ve içerisindeki basınç boşaltılmıştır. Daha sonra katı ve sıvı fazları birbirinden ayırmak için vakum ortamında mavi bant süzgeç kağıdı ile süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen süzüntüler numune kaplarında saklanmış ve metal içerikleri ICP-MS analizleri ile belirlenmiştir.

İstatistiksel optimizasyon modeli

1920’de, İngiliz istatistikçi R.A. Fisher ilk kez aynı anda birden fazla değişkenin etkisini incelemiş ve güçlü bir istatistiksel teknik olan “Design of Experiments” (DOE) geliştirmiştir (Roy 2001). Tüm faktörlerin (değişkenlerin) her seviyesinin, diğer faktörlerin her seviyesi ile birlikte görüldüğü, verilen faktör seti için tüm olası kombinasyonları tanımlayan bir tasarım, tam faktöriyel tasarımıdır (Lam *et al.* 2014; Muthuraj *et al.* 2016). Faktörlerin farklı değerleri seviyeler olarak adlandırılır. Her biri 2 seviyede k faktör varsa, tam faktöriyel tasarım $N=2^k$ deneye sahiptir (Montgomery 1997).

Geleneksel deneysel yaklaşımda, bir faktör değiştirilirken diğer faktörler sabit tutulur. Bu geleneksel yaklaşımda ulaşılan optimum koşullar ve faktörler arasındaki etkileşimler gözlenemez. Faktörleri ve etkileşimleri incelemek için faktöriyel deneyler ve yüzey yanıt yöntemleri mevcuttur. Tam bir faktöriyel tasarım durumunda, deneylerin sayısı çoktur ve tüm deneylerin yapılması neredeyse imkansızdır. Ortogonal bir dizi kullanan fraksiyonel faktöriyel deneyler Taguchi tarafından araştırılmıştır (Peace 1993; Roy 2010). Taguchi'nin yaklaşımı, seçilen faktörlerin tüm bağımsız kombinasyonlarını içeren tüm olası deneysel kombinasyonlardan sadece küçük bir ortogonal diziler seçerek DOE bilimine ekler (Ross 1996). Bu yaklaşım ile deney sayısı önemli ölçüde azaltılır, faktörlerin etkileri ve etkileşimleri incelenebilir. Taguchi tarafından geliştirilen doğrusal grafik, bilim adamları ve mühendisler için, faktöriyel tasarım hakkında temel bilgiye sahip olmadan deneysel verileri tasarlamak ve analiz etmek için yararlıdır (Taguchi 1962).

Deneysel çalışmalara başlamadan önce, Taguchi'nin yaklaşımı tüm sürece, yani faktörlere, seviyelere, testlerin nasıl çalıştırılacağına, sonuçların nasıl analiz edileceğine karar vermektedir. Taguchi'nin yaklaşımı, diğer istatistiksel yöntemlerde nadiren bulunan tutarlılık ve tekrarlanabilirliğe sahiptir. Taguchi'nin terminolojisinde optimal değerler olarak adlandırılan süreç değişkenlerinin en iyi değerlerini minimum sayıda araştırma ile elde etmede kullanılabilir.

Taguchi analitik metodolojisi

Bu yöntem, performans ve kalitenin optimum koşullarını belirlemek için sistematik bir yaklaşım sunmaktadır. Taguchi tasarımı, tasarım parametrelerini ayarlar ve sistem performansının varyasyon kaynaklarına duyarlılığının azaltılması yoluyla performansı optimize eder (Peace 1993; Roy 2010).

Bir veya birden fazla performans özelliğine sahip bir işlemi optimize etmek için Taguchi yönteminin işlem basamakları aşağıdaki gibidir (Phadke 1989):

1. Performans karakteristiğini belirlemek ve değerlendirilecek proses parametrelerini seçmek,
2. Parametrelerin seviyelerini ve parametreler arasındaki olası etkileşimi belirlemek,
3. Uygun ortogonal dizinin seçilmesi ve parametrelerin ortogonal diziye atanması,
4. Ortogonal dizinin düzenlenmesine dayalı deneylerin yapılması,
5. Performans istatistiklerini hesaplanması,

6. Deney sonuçlarının performans özelliklerini ve varyans analizini (ANOVA) kullanarak analiz edilmesi,
7. Proses parametrelerinin optimum seviyelerinin belirlenmesi
8. Doğrulama deneyi yoluyla optimum proses parametrelerinin doğrulanması.

Performans karakteristiği olarak optimizasyon kriteri seçilir. Performans göstergeleri, ‘ne kadar büyükse o kadar iyi’, ‘ne kadar küçükse o kadar iyi’ ve ‘ne kadar normal ise o kadar iyi’ olarak üç kategoride değerlendirilir. Bu kategorilerin hesaplanması Denklem (64-66) kullanılarak yapılır.

$$\text{Daha büyük-daha iyi} \quad S/N = -10\log_{10} \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{Y_i^2} \right) \quad (64)$$

$$\text{Daha küçük-daha iyi} \quad S/N = -10\log_{10} \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Y_i^2 \right) \quad (65)$$

$$\text{Normal-daha iyi} \quad S/N = -10\log_{10} \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Y_i - Y_0)^2 \right) \quad (66)$$

S/N, sinyal/gürültü oranı olarak tanımlanan performans istatistikleridir; n , deneysel bir kombinasyon için tekrar sayısı, Y_i , i 'inci deneyin bir performans değeri ve Y_0 istenen normal değerdir.

Ortogonal dizi

Yapılan ön denemeler sonunda parametrelerin seviyelerine karar verilmiştir. Altı parametre ve her bir parametrenin beş seviyesi öngörüldüğünden dolayı L25 (5^6) deney planı olarak seçilmiştir (Tablo 16).

Varyans analizi (ANOVA)

Varyans analizi (ANOVA), incelenen faktörlerin ilgilenilen özellik üzerinde en fazla etkiye sahip olduğunu belirlemek için, bir faktöriyel deney tasarımında sonuçlara uygulanan en yaygın istatistiksel yöntemdir. Bir faktörün etkisi, aynı faktörün seviyelerini değiştiren sürecin ilgilenilen tepkisinin varyasyonunu temsil eder. ANOVA, kareler toplamı miktarı, serbestlik derecesi, varyans ve varyans oranını hesaplar ve standart tablo formatında düzenlenir (Roy 2010). ANOVA, incelenen güven aralığı içindeki istatistiksel olarak anlamlı faktörleri belirlemek için bir F testi kullanır.

Tablo 16. L25 (5⁶) ortogonal dizi deney tasarım planı

Parametre ve seviyeler						
Deney No	A	B	C	D	E	F
1	1	1	1	1	1	1
2	1	2	2	2	2	2
3	1	3	3	3	3	3
4	1	4	4	4	4	4
5	1	5	5	5	5	5
6	2	1	2	3	4	5
7	2	2	3	4	5	1
8	2	3	4	5	1	2
9	2	4	5	1	2	3
10	2	5	1	2	3	4
11	3	1	3	5	2	4
12	3	2	4	1	3	5
13	3	3	5	2	4	1
14	3	4	1	3	5	2
15	3	5	2	4	1	3
16	4	1	4	2	5	3
17	4	2	5	3	1	4
18	4	3	1	4	2	5
19	4	4	2	5	3	1
20	4	5	3	1	4	2
21	5	1	5	4	3	2
22	5	2	1	5	4	3
23	5	3	2	1	5	4
24	5	4	3	2	1	5
25	5	5	4	3	2	1

Deneyisel tasarım

Taguchi metoduna göre deney planı, ABDK'lerin basınç liçi L25 (5⁶) ortogonal dizisine göre deney planı Tablo 17'de verilmiştir. Liç prosesi üzerinde olumsuz faktörlerin etkisini gözlemleyebilmek için her deney farklı zaman ve sırada olmak üzere iki kez tekrarlanmıştır. Deney sonuçları Minitab 18 paket programı kullanılarak Taguchi yöntemine göre performans optimizasyon istatistiği ile belirlenmiştir.

Tablo 17. ABDK'lerin basınçlı liç deneylerinde kullanılan parametreler ve seviyeleri

Deney No	A	B	C	D	E	F
	Basınç (bar)	Sıcaklık (°C)	H ₂ SO ₄ (M)	H ₂ O ₂ (%)	K/S oranı (g/L)	Zaman (dk)
1	5	30	1,0	0	1/50	30
2	5	55	1,5	5	1/40	45
3	5	80	2,0	15	1/30	60
4	5	105	2,5	25	1/20	75
5	5	130	3,0	35	1/10	90
6	10	30	1,5	15	1/20	90
7	10	55	2,0	25	1/10	30
8	10	80	2,5	35	1/50	45
9	10	105	3,0	0	1/40	60
10	10	130	1,0	5	1/30	75
11	15	30	2,0	35	1/40	75
12	15	55	2,5	0	1/30	90
13	15	80	3,0	5	1/20	30
14	15	105	1,0	15	1/10	45
15	15	130	1,5	25	1/50	60
16	20	30	2,5	5	1/10	60
17	20	55	3,0	15	1/50	75
18	20	80	1,0	25	1/40	90
19	20	105	1,5	35	1/30	30
20	20	130	2,0	0	1/20	45
21	25	30	3,0	25	1/30	45
22	25	55	1,0	35	1/20	60
23	25	80	1,5	0	1/10	75
24	25	105	2,0	5	1/50	90
25	25	130	2,5	15	1/40	30

Optimizasyonda, her bir deney şartı için iki deneme yapılmıştır. S/N değerleri, Denklem (64) kullanılarak "daha büyük-daha iyi" kalite özelliğine göre hesaplanmıştır. S/N'i en üst düzeye çıkaran parametre seviyeleri optimum değeri verir. Bununla birlikte, Taguchi yönteminde, optimum çalışma koşullarına karşılık gelen deney, deneyler sırasında gerçekleştirilmemiş olabilir. Bu gibi durumlarda, optimum çalışma koşullarına karşılık gelen performans değeri, Denklem (67) yardımıyla ortogonal dizinin dengeli karakteristiği kullanılarak tahmin edilebilir (Roy 2010);

$$Y_i = \mu + X_i + e_i \quad (67)$$

burada μ performans değerinin genel ortalamasıdır; X_i , i. deneyde kullanılan parametre seviyesi kombinasyonunun sabit etkisi ve e_i , deneydeki rastgele hatadır. Denklem (68), doğrulama deneylerinin sonuçlarının yanlış olup olmadığını belirlemek için deneysel veriler kullanılarak hesaplanan bir nokta tahminidir ve güven aralığı olarak değerlendirilir. Seçilen bir hata seviyesindeki güven aralığı aşağıda verilen formül ile belirlenir.

$$CI = \mu \pm \sqrt{\frac{F(1, n_2) V_e}{N_e}} \quad (68)$$

Burada μ , optimum koşullarda performans değerinin genel ortalamasıdır; $F(1, n_2)$, DOF 1 ve hata DOF n_2 'deki ve gerekli güven seviyesinde herhangi bir istatistiksel kaynakta verilen F tablosundan F değeri belirlenir. V_e hata teriminin varyansı (ANOVA' dan); N_e , ortalamanın tahmininde tekrarlamamanın etkili sayısıdır.

$$N_e = \frac{\text{S/N oranlarının sayısı}}{\text{Ortalama DOF (her zaman = 1) + Tüm faktörlerin DOF}} \quad (69)$$

Değerli Metallerin Liçi

Materyalin hazırlanması

Basınçlı liç işlemi sonunda optimum çözünme koşullarında ABDK'lerin çözüldürüldükten sonra çözelti ve katı kısım vakum altında mavi bant süzgeç kağıdı ile birbirinden ayrılmıştır. Katı kısım saf su ile yıkandıktan sonra etüvde 105°C'de kurutulmuş ve değerli metallerin liçi deneylerinde kullanılmıştır.

Kullanılan reaktifler ve genel özellikleri

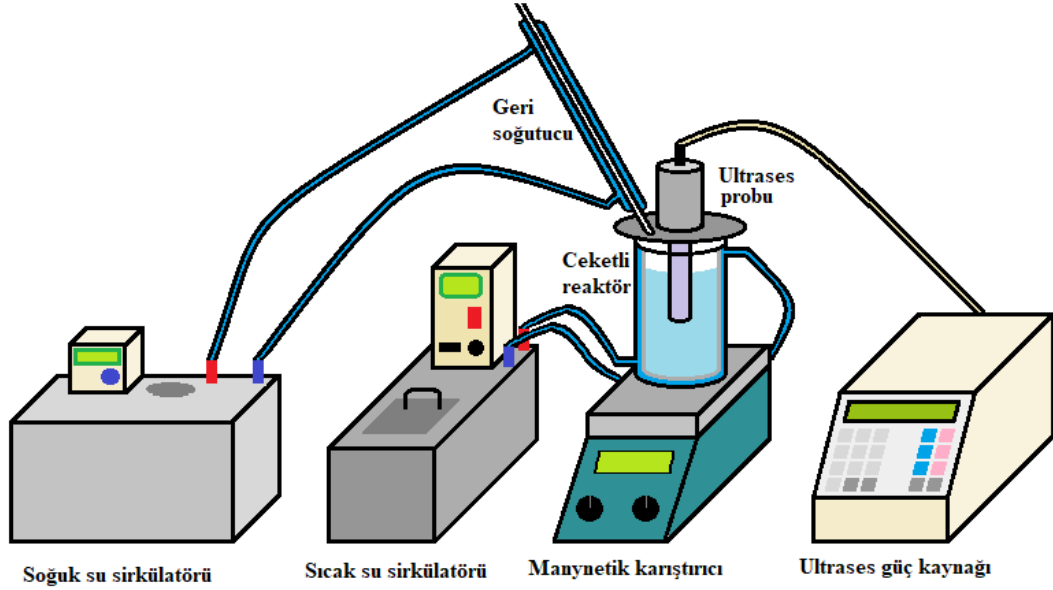
ABDK'lerde bulunan değerli metallerin (Au ve Ag) ekstraksiyonu için Apollo Scientific marka %99 saflıkta tiyoüre kullanılmıştır.

Tiyoüre, ürenin oksijen atomu yerine kükürt atomunun geçmesiyle oluşan organik bir bileşiktir. Beyaz görünümlü toz şeklinde, kimyasal formülü $CS(NH_2)_2$ (M_A :76,12 g/mol) ve erime sıcaklığı 172 °C'de olan alkolde ve suda çözünen bir katıdır.

Tiyoüre kararlı olmadığından ve alkali çözeltide kolayca parçalandığından dolayı genellikle asidik çözeltilerde kullanılır.

Deney düzeneği

Deneyler 500 mL hacminde ceketli üç boyunlu bir cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktöre istenilen deney sıcaklığını sağlamak için sıcak su sirkülatörü (Haake L D8) ve buharlaşma sonucu çözelti kayıplarını önlemek için bir geri soğutucu soğuk su sirkülatörüne (Brookfield TC-502) bağlanmıştır. Ultrasesin çözünme üzerine etkisini incelemek için 2 cm çapında probu olan ultrases güç kaynağı (Cole Parmer Ultrasonic Homojonizer, 400W, 20 Hz) kullanılmıştır. Deney düzeneği Şekil 30'da gösterilmiştir.



Şekil 30. Değerli metallerin liçi deney düzeneği

Deneylerde kullanılan parametreler

Değerli metallerin liçi (DML) deneylerinde parametre olarak; ultrases gücü, tiyoüre konsantrasyonu, asit konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığı seçilmiştir. Her bir parametre üç seviyede incelenmiştir. Deneylerde katı/sıvı oranı 1/30 g/L, Fe^{+3} miktarı 6 g/L, karıştırma hızı 300 rpm ve reaksiyon süresi 120 dk olarak sabit tutulmuştur. Liçi deneylerinde kullanılan parametreler ve seviyeleri Tablo 18'de gösterilmiştir.

Tablo 18. ABDK'lerin DML deneylerinde seçilen parametreler ve seviyeleri

Parametreler		Parametre Seviyeleri		
		1	2	3
Ultrases gücü (%)	A	0	30	60
Tiyoüre miktarı (g/L)	B	20	40	60
H ₂ SO ₄ miktarı (g/L)	C	10	20	30
Sıcaklık (°C)	D	20	40	60
Katı Sıvı Oranı (g/L)			1/30	
Fe ⁺³ miktarı (g/L)			6	
Karıştırma hızı			300	
Reaksiyon Süresi (dk)			120	

Deneyisel tasarım***Taguchi metoduna göre deney planı***

Atık baskılı devre kartlarından değerli metallerin liçi deneylerinde 4 parametre 3 seviye incelendiği için L9(3⁴) ortogonal dizisi deney planı olarak seçilmiş ve Tablo 19'da verilmiştir. Belirlenen deney planına göre yapılacak deney sıralaması Tablo 20'de verilmiştir. Değerli metallerin liçi işlemi üzerinde olumsuz faktörlerin etkisini gözlemleyebilmek için her deney farklı zaman ve sırada iki kez tekrarlanmıştır.

Tablo 19. L9 (3⁴) ortogonal dizi deney tasarım planı

Parametre ve seviyeler				
Deney No	A	B	C	D
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

Tablo 20. Değerli metal liçi deneylerinde kullanılan parametreler ve seviyeleri

Deney No	A	B	C	D
	Ultrases gücü (%)	Tiyoüre kons. (g/L)	Asit kons. (g/L)	Sıcaklık (°C)
1	0	20	10	20
2	0	40	20	40
3	0	60	30	60
4	30	20	20	60
5	30	40	30	20
6	30	60	10	40
7	60	20	30	40
8	60	40	10	60
9	60	60	20	20

Deneylerin yapılışı

Reaktör içerisine deney planına göre belirli konsantrasyonda 150 mL H₂SO₄ çözeltisi ve tiyoüre konulduktan sonra 6 g/L Fe⁺³ iyonu için Fe₂SO₃ ilave edilmiştir. Ultrases probu çözelti içerisine daldırılarak istenilen güçte çalıştırılmış ve reaktör içeriğinin istenilen çalışma sıcaklığında dengeye gelmesi için beklenmiştir. Daha sonra 5 gr ABDK örneği reaktör içerisine ilave edilmiş ve reaktör içeriği bir manyetik karıştırıcı ile 300 rpm hızda karıştırılmıştır. 120 dk reaksiyon süresi sonunda mavi bant süzgeç kağıdı kullanılarak vakum altında süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Süzme işleminden sonra elde edilen katı saf su ile yıkanmış ve 105 °C sıcaklıkta etüvde kurutulmuştur. Katının metal içeriği XRF cihazı ile belirlendikten sonra altın ve gümüşün çözünmüş olan miktarı başlangıç ve son durumdaki farktan hesaplanmıştır.

Deney sonuçlarının analizi Minitab 18 programı ile Denklem (64)'deki 'daha büyük-daha iyidir' performans istatistiğine göre hesaplanmıştır.

Sıvı Sıvı Ekstraksiyon Deneyleri

Çalışmanın bu aşamasında, basınçlı liç deneylerinin sonucuna göre en yüksek bakır, demir ve çinko içeriğinin elde edildiği optimum deney koşullarında gerçek (optimum) liç çözeltisi hazırlanmış ve deneylerde bu çözelti kullanılmıştır.

İki aşamalı olarak gerçekleştirilen deneylerin birinci aşamasında LIX 84-I ve LIX 984 ile bakırın sıvı sıvı ekstraksiyonu yapılmıştır. Daha sonra H₂SO₄ ile organik fazdan bakır sıyrılarak CuSO₄ olarak bakır çözeltisi elde edilmiştir. Bu çözeltiden iki farklı çöktürme yöntemi ile metalik bakır elde edilmiştir. Elde edilen katının karakterizasyonu XRD ve SEM-EDS ile yapılmıştır.

İkinci aşama olarak bakır ayrıldıktan sonra geriye kalan çözeltiden demir çöktürülüp süzülerek ayrılmıştır. Elde edilen çözeltiden çinkonun ekstraksiyonu LIX 984 kullanılarak yapılmıştır. Organik faza geçen çinko H_2SO_4 çözeltisi kullanılarak organik fazdan sıyrılmış ve tekrar sulu faza alınmıştır. Elde edilen çözeltiye çöktürme yöntemi uygulanarak metalik çinko elde edilmiştir. Elde edilen katının karakterizasyonu XRD ve SEM-EDS ile belirlenmiştir.

Sıvı sıvı ekstraksiyonu deneylerinde çözücü olarak, Henkel firması tarafından üretilmiş olan LIX reaktifleri, hiçbir işleme tabi tutulmadan olduğu gibi kullanılmıştır. LIX çözeltilerinin seyreltilmesinde Fluka marka kerosen kullanılmıştır.

Kullanılan reaktiflerin özellikleri

LIX 84-I

LIX 84-I sıvı sıvı ekstraksiyon reaktifi, yüksek parlama noktalı hidrokarbon seyreltici ile bir karışım içinde suda çözünmeyen 2-hidroksi-5-nonilasetofenon oksim'dir. Çeşitli metalik kationlarla suda çözünmeyen kompleksler oluşturur. Tablo 21'de LIX 84-I'nın özellikleri verilmiştir.

Tablo 21. LIX 84-I özellikleri (Henkel 1996)

Fiziksel özellikleri	
Görünümü	Amber renkli, akıcı sıvı
Spesifik gravite (25°C/25°C)	0,90-0,92
Parlama noktası	> 71°C
Kompleks Çözünürlüğü	25°C'de ≥ 30 g/L Cu
Performans özellikleri	
Maksimum Cu yükleme	4,7-5,0 g/L Cu
Ekstraksiyon faz ayrımı	≤ 60 sn
Ekstraksiyon kinetiği	$\geq \%90$ (60 sn)
Sıyırma faz ayrımı	≤ 80 sn
Ekstraksiyon Cu/Fe seçiciliği	≥ 2000

LIX 860-I

Yüksek parlama noktalı bir hidrokarbon seyreltici içinde 5-dodesil salisilaldoksim karışımıdır. Çok güçlü bir bakır ekstraktantı olan LIX 860-I'dan bakırın sıyırılması için 225 g/L'den daha yüksek konsantrasyonlarda H_2SO_4 'e ihtiyaç duyulur. LIX 860-I amonyak çözeltilerinden çinkonun ekstraksiyon reaksiyonunda da kullanılabilir. LIX 860-I'ın bazı özellikleri Tablo 22'de verilmiştir.

Tablo 22. LIX 860-I özellikleri (Henkel 1996)

Fiziksel özellikleri	
Görünümü	Amber renkli, akıcı sıvı
Spesifik gravite (25°C/25°C)	0,91-0,93
Parlama noktası	> 71°C
Kompleks Çözünürlüğü	25°C’de ≥ 30 g/L Cu
Performans özellikleri	
Maksimum Cu yükleme (%10 luk LIX)	5,5-5,9 g/L Cu
Ekstraksiyon faz ayrımı	≤ 70 sn
Ekstraksiyon kinetiği	$\geq \%95$ (30 sn)
Sıyırma faz ayrımı	≤ 80 sn
Ekstraksiyon Cu/Fe seçiciliği	≥ 2500

LIX 984

LIX 984 reaktifi, çeşitli metalik katyonlarla suda çözünmeyen kompleksler oluşturan 1:1 hacim oranında LIX 860-I ve LIX 84-I içeren bir ekstraktant karışımıdır. LIX 984’ün bazı özellikleri Tablo 23’te verilmiştir.

Tablo 23. LIX 984 özellikleri (Henkel 1996)

Fiziksel özellikleri	
Görünümü	Amber renkli, akıcı sıvı
Spesifik gravite (25°C/25°C)	0,91-0,92
Parlama noktası	> 90°C
Bakır kompleks çözünürlüğü	Tamamen çözünür
Performans özellikleri	
Maksimum Cu yükleme (%10 LIX)	pH 2,0’de 5,2 g/L Cu
Ekstraksiyon faz ayrımı	≤ 90 sn
Ekstraksiyon kinetiği	$\geq \%95$ (60 sn)
Ekstraksiyon Cu/Fe seçiciliği	≥ 2000

Deneylerin yapılışı

Sıvı sıvı ekstraksiyon deneyleri, optimum koşullarda elde edilmiş olan liç çözeltisi kullanılarak açık atmosferik basınçta, oda sıcaklığında ve 250 mL’lik beherler içerisinde gerçekleştirilmiştir. Optimum koşullarda elde edilen liç çözeltinin pH değerleri hacim artışı olmaması için katı halde NaOH (Merck) ve derişik H₂SO₄ çözeltileri ile ayarlanmıştır. pH değeri ayarlanmış çözeltiye çalışılacak LIX çözeltisi, belirlenen konsantrasyon ve hacimde eklenerek beher üzerine saat camı kapatılarak dijital göstergeli bir manyetik karıştırıcı ile 400

rpm karıştırma hızında deneyler yapılmıştır. Deneyler denge pH'sına ulaşıldığında sonlandırılmıştır. Daha sonra organik ve sulu fazlar ayırma hunisi ile ayrılmıştır. Deneylere ait bir resim Şekil 31'de gösterilmiştir. Deneyler süresince pH değişimlerini Thermo Orin-3 marka pH metre ile ölçülmüştür.



Şekil 31. Sıvı sıvı ekstraksiyon deney düzeneği

Bakır ekstraksiyon deneyleri

Ekstraksiyon deneylerinde, basınçlı liç aşamasının optimum koşullarında elde edilmiş olan liç çözeltisi kullanılmıştır. LIX çözeltisi kerosen ile seyreltilerek istenilen konsantrasyonlara ayarlanmıştır. Sulu fazın deneme aşamalarında sürekli olarak pH metre ile yapılan kontrollerinden dengeye ulaşma zamanı belirlenmiştir. Deneylerde organik/sulu faz oranı (O/A01) bir olarak alınmıştır.

Ekstraksiyonun dengeye gelme süresi %20'lik LIX 984 organik çözeltisi ve optimum liç çözeltisinin pH değeri 2,5'a ayarlanarak belirlenmiştir. 250 mL'lik beher içerisine organik faz ve 2,5 pH'ya ayarlanmış optimum liç çözeltisi konulduktan sonra manyetik karıştırıcı ile 400 rpm hızında karıştırılmış ve her 2 dakikada bir reaksiyon durdurulup fazlar birbirinden ayırma hunisi ile ayrıldıktan sonra sulu fazın pH değerleri ölçülmüştür. Bu işleme son üç ölçümde pH değeri sabit kalıncaya kadar devam edilmiştir. pH'nın sabit kaldığı ilk değer dengeye gelme süresi olarak kabul edilmiştir.

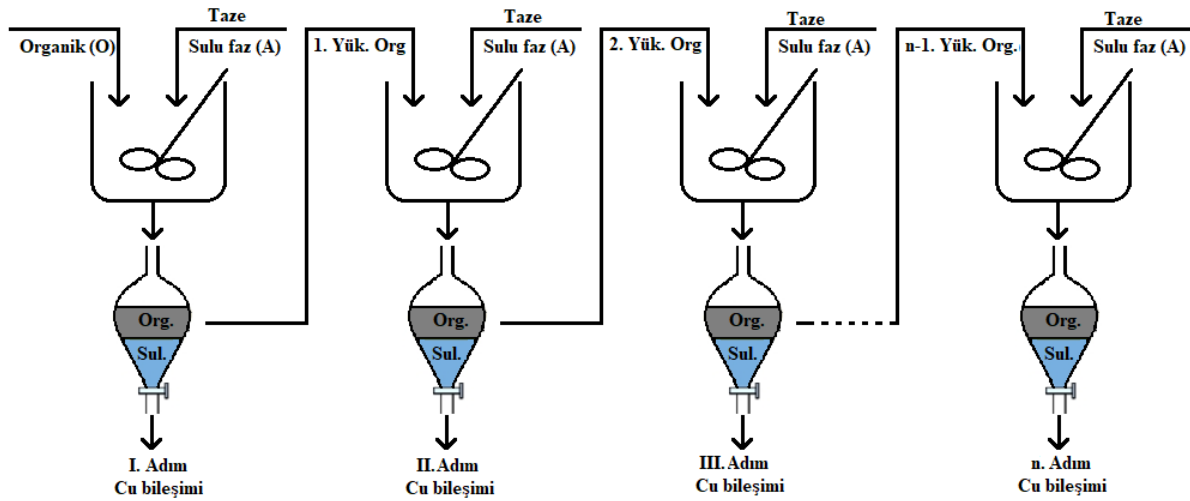
Denge pH, verim ve dağılım katsayısı belirleme deneyleri

Solvent ekstraksiyon deneyleri LIX 84-I ve LIX 984 reaktifleri için (%10, %15, %20 ve %25) her bir konsantrasyon değeri için sulu fazın farklı pH (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0) değerlerinde O/A faz oranı 1:1 ve toplam hacim 100 mL olacak şekilde 400 rpm karıştırma hızında 5 dakikalık temas süresinde gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon sonucunda fazlar birbirinden ayrıldıktan sonra ayırma hunisi ile önce alttan sulu faz sonrada yüklü organik faz

ayrılmıştır. Yüklendi organik faz 50 mL’lik renkli şişelere konularak saklanmıştır. Sulu faz içerisindeki organik kirleticilerin uzaklaşması için mavi bant süzgeç kağıdı kullanılarak süzölmüştür. Sulu faz denge pH değeri ölçöldöğten sonra sulu fazın bakır içeriğı ICP-MS cihazı ile belirlenmiştir. Ekstraksiyon sonrasında sulu fazda kalan bakır içeriğı başlangıç içeriğinden kütle denklığı yapılarak organik çözücünün ilgili pH değeriinde ne kadar bakır ekstrekte ettiğı belirlenmiştir. Bu çalışmaları sonucunda, belirlenen pH değeriine bağılı olarak sıvı sıvı ekstraksiyonu için dağılım katsayısı hesaplanmıştır.

Yükleme kapasitesi deneyleri

Yükleme kapasite deneyleri, sıvı sıvı ekstraksiyonu için sürekli karşıt akımlı bir simölasyon deneyinde optimum liç çözeltilisi içerisindeki bakırın ne kadarının ekstrekte edebileceğini belirlemek için yapılmıştır. Deneyde LIX 84-I ve LIX 984’ün %10’luk çözeltileri kullanılmıştır. Sulu fazın pH’sı 2,0’ye ayarlandıktan sonra toplam 50 mL hacimde O/A oranı 1:1 alınarak 400 rpm karıştırma hızında 5 dk temas süresinde deneyler yapılmıştır. Organik ve sulu faz ayırma hunisi ile ayrıldıktan sonra, organik faz taze sulu faz beslemesi ile karıştırılmıştır. İşleme sulu fazın bakır konsantrasyonu değışmeyinceye kadar devam edilmiştir. Deneye ait akış şeması Şekil 32’de verilmiştir.



Şekil 32. Sıvı sıvı ekstraksiyonu yükleme kapasitesi deney şeması

McCabe-Thiele diyagramlarının çizilmesi

Ekstraksiyon için belirlenen optimum pH ve LIX konsantrasyonu değeriinde farklı O/A (5/1, 4/1, 3/1, 2/1 1/1, 1/2, 1/3, 1/4, 1/5) oranlarında ekstraksiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler 400 rpm karıştırma hızında ve 5 dakikalık temas süresinde gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen verilerden izoterm eğrileri çizilmiştir ve McCabe-Thiele yöntemiyle teorik kademe sayısı belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre simölasyon çalışması yapılmıştır.

Sıyırma deneylerinde yüklenmiş organik fazdan metallerin asit çözeltisi ile sıyrılarak daha saf metalik çözelti elde edebilmek için değişik konsantrasyonlarda sülfürik asit çözeltileri ile deneyler yapılmıştır. Deneyler atmosferik basınçta, oda sıcaklığında, 250 mL'lik beherlerde yapılmıştır. Sıyırma çalışmaları 160, 180, 200, 220, 250 ve 300 g/L H_2SO_4 konsantrasyonlarında yapılmıştır. Sıyırma için belirlenen H_2SO_4 konsantrasyonunda, McCabe-Thiele diyagramı çizmek için farklı O/A (5/1, 4/1, 3/1, 2/1 1/1, 1/2, 1/3, 1/4, 1/5) oranlarında deneyler yapılmıştır. McCabe-Thiele sıyırma izotermi çizilerek teorik kademe sayısı belirlenmiştir. Daha sonra belirlenen şartlara göre simülasyon deneyi gerçekleştirilmiştir.

Ekstraksiyon ve sıyırma denemelerinde, fazlar arası denge kurulduktan sonra fazlar ayrılmış ve sulu fazlardaki metal miktarı ICP-MS ile tespit edilmiştir. Sulu fazdan organik faza yüklenen ve organik fazdan da sulu faza sıyrılan miktarlar sulu faz üzerinden okumalar yapılarak kütle denkleğinden hesaplanmıştır.

Çinko ekstraksiyon deneyleri

Optimum liç çözeltisinden bakırın sıvı sıvı ekstraksiyonu sıyırma simülasyonu deneyinden bakırı uzaklaştırılan sulu faz (rafinat) kullanılmıştır. Demir pH 2,5'dan sonra çinko ise yaklaşık 7 civarı çökmeye başlamaktadır. Bu nedenle hem LIX 84-I hem de LIX 984 sıvı sıvı ekstraksiyonu sonucu kalan (sulu fazdan) rafinat çözeltileri bir behere aktarıldıktan sonra derişik NaOH ilave edilmiştir. Manyetik karıştırıcı yardımıyla çözelti karıştırılmış ve pH 5,5-6,0 aralığında demirin hidroksit halinde çökmesi sağlanmıştır. Mavi bant süzgeç kağıdı kullanılarak çöken demir çözeltiden ayrılmıştır. Elde edilen süzüntü çinkonun sıvı sıvı ekstraksiyonu deneyinde kullanılmıştır.

Demir çöktürülerek uzaklaştırıldıktan sonra, kalan sulu faz üzerinden ekstraksiyon deneyleri yapılmıştır. Deneylerde çözücü olarak %10 konsantrasyonda LIX 984 seçilmiş ve sulu faz pH'sı 10'da farklı O/A (5/1, 4/1, 3/1, 2/1 1/1, 1/2, 1/3, 1/4, 1/5) oranlarında ekstraksiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler 400 rpm karıştırma hızında ve 5 dakikalık temas süresinde gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen verilerden izoterm eğrileri çizilmiş ve McCabe-Thiele yöntemiyle teorik kademe sayısı belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre simülasyon deneyi yapılmıştır.

Sıyırma deneyleri 180 g/L H_2SO_4 konsantrasyonlarında yapılmıştır. McCabe-Thiele diyagramı çizmek için farklı O/A (5/1, 4/1, 3/1, 2/1 1/1, 1/2, 1/3, 1/4, 1/5) oranlarında deneyler yapılmıştır. McCabe-Thiele sıyırma izotermi çizilerek teorik kademe sayısı belirlenmiştir. Daha sonra belirlenen şartlara göre simülasyon deneyi gerçekleştirilmiştir.

Metallerin Çöktürme Deneyleri

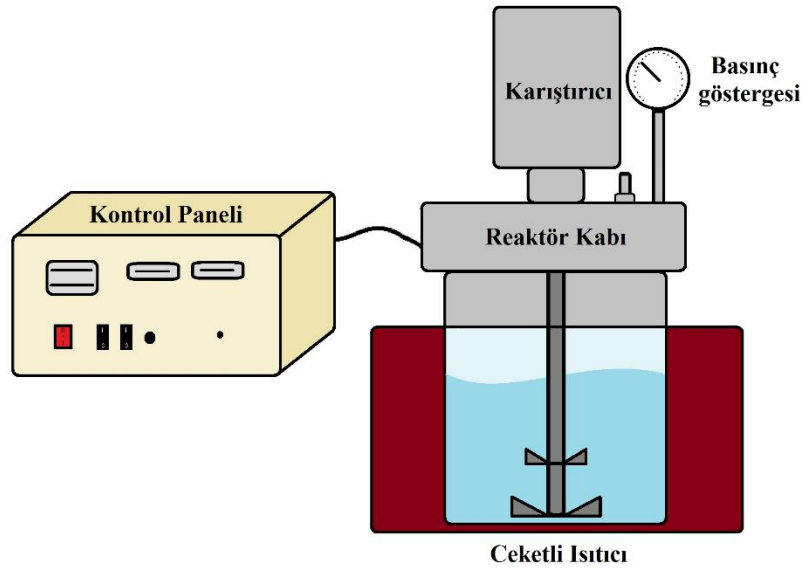
Materyal ve kullanılan reaktifler

Bakır ve çinkonun nano boyutta metalik olarak elde edilmesi amacıyla her bir metale ait SSE deneylerinin sıyırma simülasyon çözeltileri kullanılmıştır. Deneylerde indirgeyici ajan olarak $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Ataman Chemical), yüzey aktif madde olarak CTAB ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, (1-Hexadecyl)trimethyl-ammonium bromide, %98, Alfa Aesar) kullanılmıştır. Tüm deneylerde deiyonize su kullanılmıştır.

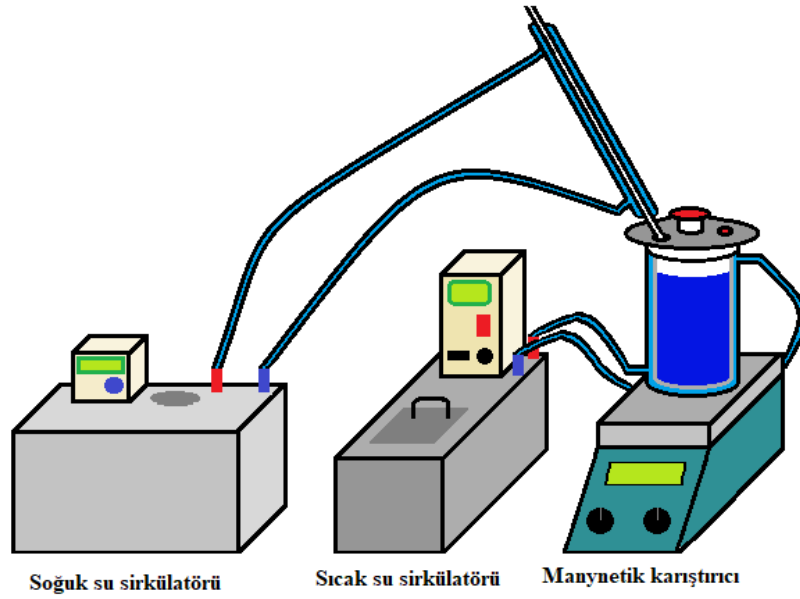
Bakır çöktürme deneyi

Deney düzeneği ve yapılışı

Bakır nanopartikül hazırlama işleminde, ilk olarak 0,15 M NaH_2PO_2 çözeltisinden 80 mL alınmış ve 0,0022 M CTAB yüzey aktif maddesi ilave edilerek manyetik karıştırıcı ile CTAB tamamen çözününceye kadar karıştırılmıştır. Daha sonra SSE çözeltisinden 20 mL alınarak bir büret yardımıyla damla damla NaH_2PO_2 çözeltisi içerisine aktarılmış ve sürekli karıştırma sağlanmıştır. SSE çözeltisi eklendikten sonra derişik NaOH ile çözelti pH'sı 12'ye ayarlanarak koyu mavi renkte bir çözelti elde edilmiştir. Hazırlanan bu çözeltiden çöktürme ve hidrotermal olmak üzere iki farklı yöntem kullanılarak indirgeme işlemleri yapılmıştır. Bu yöntemlere ait deney düzenekleri Şekil 33 ve Şekil 34'te gösterilmiştir.



Şekil 33. Hidrotermal yöntem deney düzeneği



Şekil 34. Çöktürme yöntemi deney düzeneği

Elde edilen nanopartiküllerin karakterizasyonu X-ışını kırınım (XRD) modeli, 10°-80° aralığında 2θ'da Cu Kα radyasyonlu bir (PANalytical Empyrean) XRD difraktometresi ve SEM-EDS (Zeiss Sigma 300) kullanılarak belirlenmiştir.

Çöktürme yöntemi

Elde edilen koyu mavi renge sahip çözelti 500 mL'lik ceketli üç boyunlu bir cam reaktöre konduktan sonra 65°C'de 3 saat süresince reaksiyona tabi tutulmuştur. Reaksiyon çözeltisi, sistemin tekdüzeliğini sağlamak ve çökelen parçacıkları indirgeme tamamlanana kadar dağılmış halde tutmak için 300 rpm hızda sürekli olarak karıştırılmıştır. Reaksiyon boyunca buharlaşmayı önlemek için reaktöre bir geri soğutucu bağlanmıştır. Reaksiyonun tamamlanmasının ardından çökelti, santrifüjleme ile sıvı çözeltiden ayrılmıştır. Elde edilen katı, etanol ve saf su ile yıkandıktan sonra 5 saat boyunca 60°C'da bir etüvde kurutulmuştur.

Hidrotermal yöntem

Elde edilen koyu mavi renge sahip çözelti, bir otoklavda (Model 4828 Reactor, Parr Instrument Company) 185°C'de 10 saat reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon çözeltisi, sistemin tekdüzeliğini sağlamak ve çökelen parçacıkları indirgeme tamamlanana kadar dağılmış halde tutmak için 300 rpm hızda sürekli olarak karıştırılmıştır. Reaktör sıcaklığı, reaksiyon boyunca sıcaklık değerinin kontrol edildiği ceketli bir ısıtıcı ile sağlanmıştır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra reaktör soğumaya bırakılmıştır. Soğumadan sonra oluşan çökelti, santrifüjleme ile sıvı çözeltiden ayrılmıştır. Santrifüj sonrası etanol ve saf su ile yıkandıktan sonra elde edilen katı daha sonra 5 saat boyunca 60°C'da bir etüvde kurutulmuştur.

Çinko çöktürme deneyi

Deney düzeneği ve yapılışı

Çinko nanopartikül hazırlama işleminde, 0,15 M NaH_2PO_2 çözeltisinden 80 mL ve 0,0022 M CTAB yüzey aktif maddesi manyetik karıştırıcı ile CTAB tamamen çözününceye kadar karıştırılmıştır. Daha sonra çinko SSE deneyinden elde edilen çözeltisinden 20 mL alınarak bir büret yardımıyla damla damla NaH_2PO_2 çözeltisine aktararak sürekli karıştırılmıştır. SSE çözeltisi eklendikten sonra derişik NaOH ile çözelti pH'sı 10'a ayarlanarak beyaz renkte bir çözelti elde edilmiştir. Hazırlanan bu çözeltiden çöktürme yöntemi kullanılarak indirgeme işlemleri yapılmıştır.

Çöktürme yöntemi

Elde edilen çözelti 500 mL'lik ceketli üç boyunlu bir cam reaktörde 70°C'de 3 saat reaksiyona tabi tutulmuştur. Sistemin tekdüzeliğini sağlamak ve çökelen parçacıkları indirgeme tamamlanana kadar dağılmış halde tutmak için 300 rpm hızda sürekli olarak karıştırılmıştır. Reaksiyon boyunca buharlaşmayı önlemek için reaktöre bir geri soğutucu bağlanmıştır. Reaksiyonun tamamlanmasının ardından çökelti, santrifüjleme ile sıvı çözeltiden ayrılmıştır. Elde edilen katı, etanol ve saf su ile yıkandıktan sonra 5 saat boyunca 60°C'da bir etüvde kurutulmuştur.

BULGULAR ve TARTIŞMA

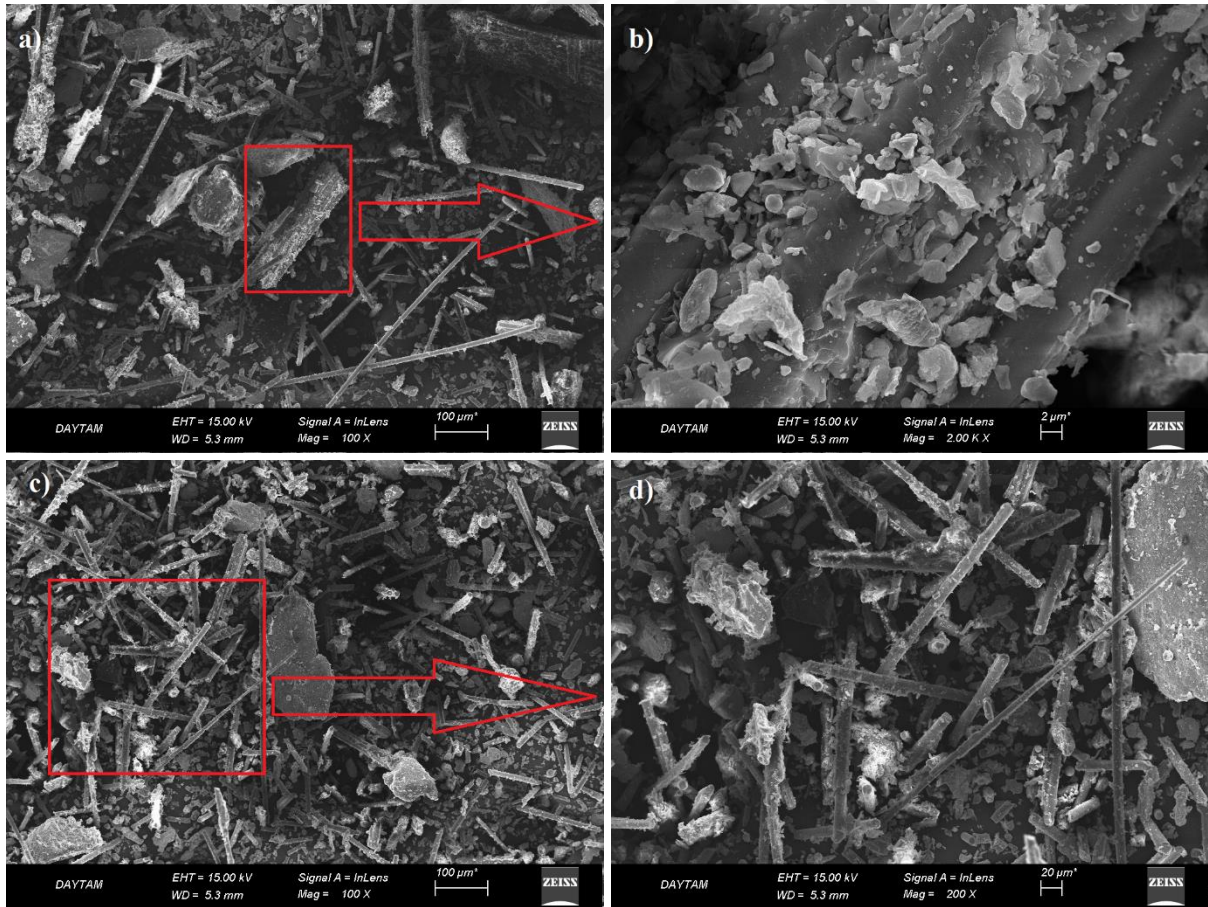
Materyallerin Fiziksel ve Kimyasal Analiz Sonuçları

Çalışmalarda kullanılan -2 mm boyutundaki ABDK'lerin kral suyu çözündürmesi sonucu elde edilen çözeltiden metallerin bileşimleri ICP-MS ve XRF analizi ile belirlenmiştir. Hem ICP-MS hem de XRF sonuçları karşılaştırılarak sonuçlar Tablo 24'te verilmiştir. Karakterizasyon analizleri için ise ABDK'lerin -250 µm boyutuna düşürüldükten sonra ham örnekten elde edilen SEM ve EDS analizleri Şekil 35 ve Şekil 36'da verilmiştir.

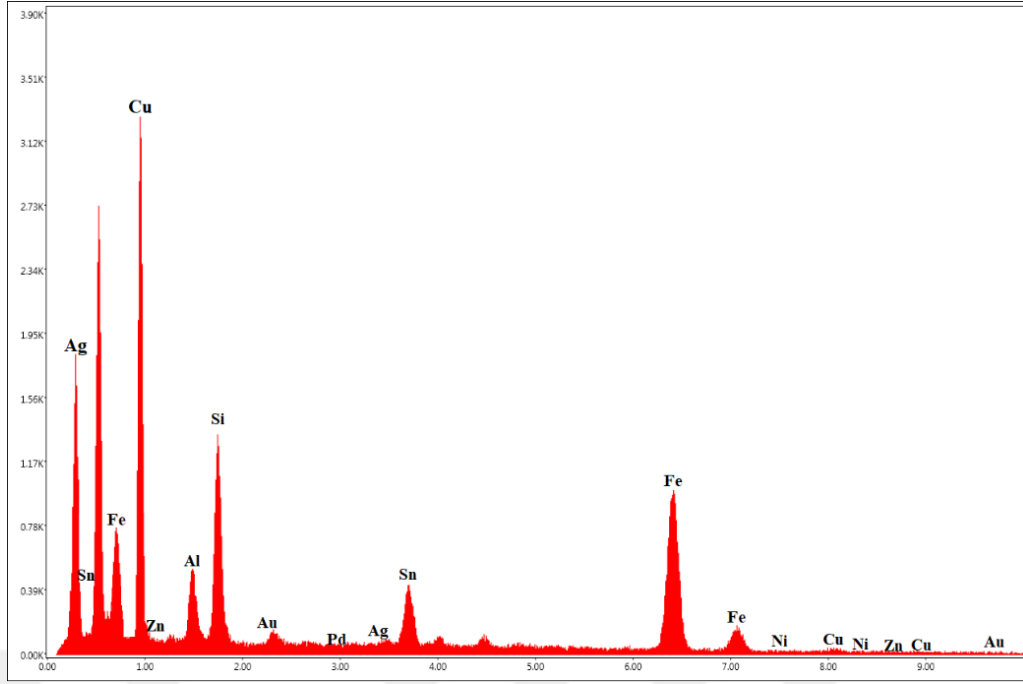
Tablo 24. Atık baskı devre kartların metal bileşimleri

Metaller	Al	Fe	Ni	Cu	Zn	Sn	Pb	Ag	Au
ABDK (-250 µm) örnekleri	2,22	3,823	0,43	30,23	5,22	2,11	1,40	548,4	262,5
	%							ppm	

Tablo 24'te verilen metal bileşimler belirli metalleri kapsamaktadır. ABDK örnekleri içerisindeki tüm metallerin kral suyu ile çözünmesinden elde edilen atık kısma göre yaklaşık %50 lik bir çözünmenin olduğu geri kalan ise plastik ve slika kısmı oluşturmaktadır.



Şekil 35. ABDK'lerin (-250 µm) SEM görüntüleri



Şekil 36. Atık baskı devre kartların (-250 µm) EDS sonuçları

Şekil 36’da -250 µm boyutundaki ABDK’lerin a) ve c) farklı noktalardaki görüntüler olup b) ve d) ise aynı noktanın farklı büyütmelelerdeki görünimleri verilmiştir.

Basınçlı Liç Deney Sonuçları

Optimizasyon ve deney tasarım sonuçları

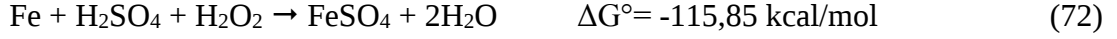
Basınçlı bir reaktörde ABDK’lerde bulunan metallerin (Cu, Fe ve Zn) maksimum çözündürülmesinin optimum şartlarını belirlemek için altı parametre üzerinde çalışılmıştır. Bu parametreler; basınç, sıcaklık, asit konsantrasyonu (H_2SO_4), oksitleyici ajan (H_2O_2) konsantrasyonu, katı/sıvı oranı ve reaksiyon zamanı olarak belirlenmiştir. Bu parametre ve seviyeleri ön denemeler sonucunda belirlenmiştir. Basınçlı liç deney şartları Tablo 15’te ve ortogonal deney tasarım planı Tablo 17’de verilmiştir.

Ortogonal deney tasarımına göre deneyler farklı zamanlarda, farklı sırada iki tekrarlı olarak yapılmıştır. Liç işlemi sonucu liç çözeltisi solüsyonu katı fazdan ayrıldıktan sonra uygun seyreltme oranları yapıldıktan sonra çözeltilerin metal içerikleri ICP-MS ile belirlenmiştir.

Tablo 17’de gösterilmiş olan deney tasarım planına göre gerçekleştirilen deneyler sonucunda Cu, Fe ve Zn çözünmesi sonuçları % çözünme (Denklem 70) olarak hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 25’te verilmiştir.

$$\%Çözünme = \frac{\text{Çözünme sonucu çözeltiye geçen miktar}}{\text{Metalin örnek içindeki toplam miktarı}} * 100 \quad (70)$$

Bakır, demir ve çinkonun sülfürik asit ve H_2O_2 ortamında çözünmesine ait reaksiyonlar ve standart serbest enerji (ΔG°) değerleri Denklem (71-73)’te verilmiştir (Birloaga *et al.* 2013).



Tablo 25. Basınçlı liç deneylerinde Cu, Fe ve Zn (%) çözünme değerleri

Deney No	Cu-1 (%)	Cu-2 (%)	Ort. (%)	Fe-1 (%)	Fe-2 (%)	Ort. (%)	Zn-1 (%)	Zn-2 (%)	Ort. (%)
1	10,94	13,77	12,36	15,51	11,95	13,73	10,70	9,70	10,20
2	38,71	40,22	39,46	42,04	38,97	40,51	32,85	34,26	33,56
3	53,12	51,08	52,10	57,73	62,26	59,99	49,86	53,67	51,77
4	61,15	60,00	60,58	67,14	68,36	67,75	63,62	64,65	64,14
5	60,28	61,88	61,08	69,61	73,00	71,31	69,84	68,53	69,19
6	49,58	49,15	49,36	45,89	48,50	47,19	50,05	52,68	51,37
7	48,98	46,62	47,80	58,39	54,16	56,28	61,09	56,82	58,96
8	76,29	79,04	77,66	60,53	61,39	60,96	66,54	67,40	66,97
9	70,24	69,30	69,77	76,62	75,63	76,13	76,01	75,01	75,51
10	71,92	70,83	71,37	62,37	64,82	63,59	68,74	65,22	66,98
11	65,06	67,52	66,29	71,96	69,57	70,77	68,18	65,77	66,97
12	56,52	52,87	54,69	61,81	60,09	60,95	58,68	54,93	56,80
13	48,73	48,17	48,45	68,73	64,56	66,65	61,97	57,76	59,86
14	64,94	63,24	64,09	57,04	54,18	55,61	51,14	48,24	49,69
15	91,31	90,08	90,69	72,55	70,72	71,63	80,69	79,84	80,26
16	47,67	45,87	46,77	64,72	64,74	64,73	61,98	61,99	61,99
17	69,61	68,52	69,07	56,60	52,95	54,77	72,80	69,12	70,96
18	82,79	80,31	81,55	55,74	55,46	55,60	53,74	53,46	53,60
19	85,73	84,47	85,10	80,72	79,21	79,97	71,26	71,74	71,50
20	74,71	75,64	75,17	78,86	79,39	79,13	77,79	78,33	78,06
21	67,28	65,27	66,28	59,80	61,75	60,78	59,96	58,93	59,45
22	73,24	72,78	73,01	42,33	39,14	40,74	55,68	52,46	54,07
23	50,11	50,09	50,10	45,33	45,62	45,47	56,83	57,12	56,98
24	74,08	73,20	73,64	74,88	71,46	73,17	79,94	80,49	80,21
25	75,17	76,27	75,72	83,46	83,21	83,34	83,56	80,31	81,94

Her bir parametrenin performans istatistiği Denklem (64) kullanılarak hesaplanmıştır. Metallerin çözünme değerlerine karşılık gelen Means ve S/N değerleri Minitab 18 paket programı kullanılarak belirlenmiştir. Cu, Fe ve Zn % çözünmelerinin S/N ve Means değerleri Tablo 26’ da verilmiştir.

Tablo 26. Bakır, demir ve çinkonun performans istatistiği S/N ve Means değerleri

Deney No	Parametre ve Seviyeler						S/N Oranı			Means Değerleri		
	A	B	C	D	E	F	Cu	Fe	Zn	Cu	Fe	Zn
1	5	30	1,0	0	1/50	30	21,67	22,53	20,14	12,36	13,73	10,20
2	5	55	1,5	5	1/40	45	31,92	32,13	30,51	39,46	40,51	33,56
3	5	80	2,0	15	1/30	60	34,33	35,54	34,26	52,10	59,99	51,77
4	5	105	2,5	25	1/20	75	35,64	36,62	36,14	60,58	67,75	64,14
5	5	130	3,0	35	1/10	90	35,72	37,06	36,80	61,08	71,31	69,19
6	10	30	1,5	15	1/20	90	33,87	33,47	34,21	49,36	47,19	51,37
7	10	55	2,0	25	1/10	30	33,58	34,99	35,39	47,80	56,28	58,96
8	10	80	2,5	35	1/50	45	37,80	35,70	36,52	77,66	60,96	66,97
9	10	105	3,0	0	1/40	60	36,87	37,63	37,56	69,77	76,13	75,51
10	10	130	1,0	5	1/30	75	37,07	36,06	36,51	71,37	63,59	66,98
11	15	30	2,0	35	1/40	75	36,42	36,99	36,51	66,29	70,77	66,97
12	15	55	2,5	0	1/30	90	34,74	35,70	35,07	54,69	60,95	56,80
13	15	80	3,0	5	1/20	30	33,71	36,46	35,53	48,45	66,65	59,86
14	15	105	1,0	15	1/10	45	36,13	34,89	33,91	64,09	55,61	49,69
15	15	130	1,5	25	1/50	60	39,15	37,10	38,09	90,69	71,63	80,26
16	20	30	2,5	5	1/10	60	33,39	36,22	35,85	46,77	64,73	61,99
17	20	55	3,0	15	1/50	75	36,78	34,76	37,01	69,07	54,77	70,96
18	20	80	1,0	25	1/40	90	38,23	34,90	34,58	81,55	55,60	53,60
19	20	105	1,5	35	1/30	30	38,60	38,06	37,09	85,10	79,97	71,50
20	20	130	2,0	0	1/20	45	37,52	37,97	37,85	75,17	79,13	78,06
21	25	30	3,0	25	1/30	45	36,42	35,67	35,48	66,28	60,78	59,45
22	25	55	1,0	35	1/20	60	37,27	32,18	34,65	73,01	40,74	54,07
23	25	80	1,5	0	1/10	75	34,00	33,15	35,11	50,10	45,47	56,98
24	25	105	2,0	5	1/50	90	37,34	37,28	38,08	73,64	73,17	80,21
25	25	130	2,5	15	1/40	30	37,58	38,42	38,26	75,72	83,34	81,94

Bakır, demir ve çinkonun performans istatistiği üzerine her bir parametrenin Means etkisi sırasıyla Tablo 27, Tablo 28 ve Tablo 29’da verilmiştir.

Tablo 27. Bakır çözünmesi performans istatistiği değerlerinin ortalama Means etkileri

Seviye	Basınç (bar)	Sıcaklık (°C)	H ₂ SO ₄ (M)	H ₂ O ₂ (%)	K/S oranı (g/L)	Zaman (dk)
1	45,11	48,21	60,48	52,42	64,68	53,89
2	63,19	56,81	62,94	55,94	66,56	64,53
3	64,84	61,97	63,00	62,07	65,91	66,47
4	71,53	70,64	63,08	69,38	61,31	63,48
5	67,75	74,81	62,93	72,63	53,97	64,06

Tablo 28. Demir çözünmesi performans istatistiği değerlerinin ortalama Means etkileri

Seviye	Basınç (bar)	Sıcaklık (°C)	H ₂ SO ₄ (M)	H ₂ O ₂ (%)	K/S oranı (g/L)	Zaman (dk)
1	50,66	51,44	45,85	55,08	54,85	59,99
2	60,83	50,65	56,95	61,73	65,27	59,40
3	65,12	57,73	67,87	60,18	65,06	62,65
4	66,84	70,52	67,55	62,41	60,29	60,47
5	60,70	73,80	65,93	64,75	58,68	61,64

Tablo 29. Çinko çözünmesi performans istatistiği değerlerinin ortalama Means etkileri

Seviye	Basınç (bar)	Sıcaklık (°C)	H ₂ SO ₄ (M)	H ₂ O ₂ (%)	K/S oranı (g/L)	Zaman (dk)
1	45,77	49,99	46,91	55,51	61,72	56,49
2	63,96	54,87	58,73	60,52	62,32	57,55
3	62,72	57,84	67,19	61,14	61,30	64,72
4	67,22	68,21	66,37	63,28	61,50	65,21
5	66,53	75,29	66,99	65,74	59,36	62,23

Bakır, demir ve çinkonun performans istatistiği üzerine her bir parametrenin S/N etkisi Tablo 30, Tablo 31 ve Tablo 32’de verilmiştir.

Tablo 30. Bakır çözünmesi performans istatistiği değerlerinin ortalama S/N etkileri

Seviye	Basınç (bar)	Sıcaklık (°C)	H ₂ SO ₄ (M)	H ₂ O ₂ (%)	K/S oranı (g/L)	Zaman (dk)
1	31,86	32,36	34,07	32,96	34,55	33,03
2	35,84	34,86	35,51	34,69	36,21	35,96
3	36,03	35,61	35,84	35,74	36,23	36,20
4	36,90	36,92	35,83	36,61	35,60	35,98
5	36,52	37,41	35,90	37,16	34,56	35,98

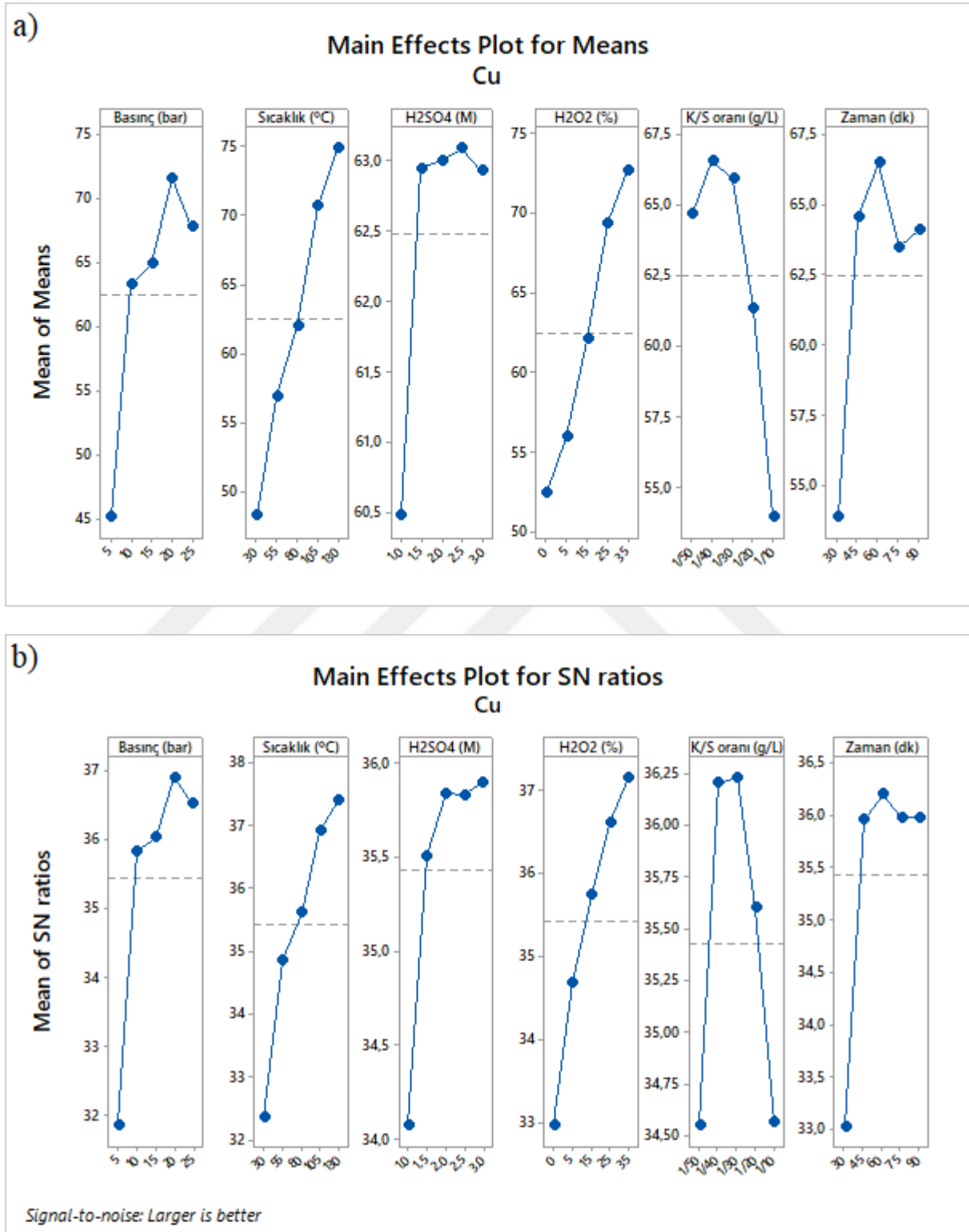
Tablo 31. Demir çözünmesi performans istatistiği değerlerinin ortalama S/N etkileri

Seviye	Basınç (bar)	Sıcaklık (°C)	H ₂ SO ₄ (M)	H ₂ O ₂ (%)	K/S oranı (g/L)	Zaman (dk)
1	32,78	32,98	32,11	33,40	33,47	34,09
2	35,57	33,95	34,78	35,63	36,01	35,27
3	36,23	35,15	36,55	35,42	36,21	35,74
4	36,38	36,90	36,53	35,86	35,34	35,52
5	35,34	37,32	36,32	36,00	35,26	35,68

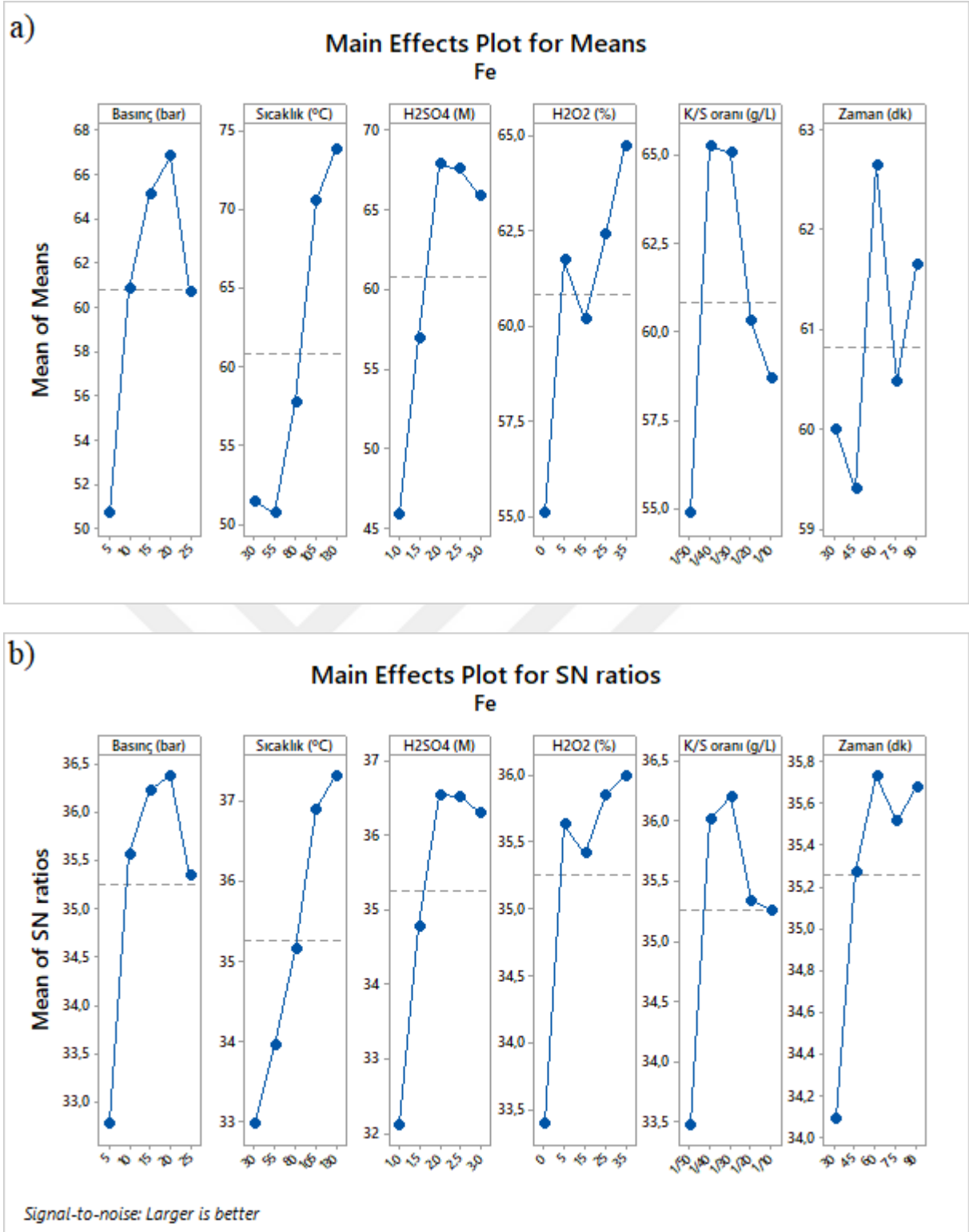
Tablo 32. Çinko çözünmesi performans istatistiği değerlerinin ortalama S/N etkileri

Seviye	Basınç (bar)	Sıcaklık (°C)	H ₂ SO ₄ (M)	H ₂ O ₂ (%)	K/S oranı (g/L)	Zaman (dk)
1	31,57	32,44	31,96	33,15	33,97	33,28
2	36,04	34,53	35,00	35,30	35,49	34,85
3	35,82	35,20	36,42	35,53	35,68	36,08
4	36,48	36,56	36,37	35,94	35,67	36,26
5	36,32	37,50	36,48	36,31	35,41	35,75

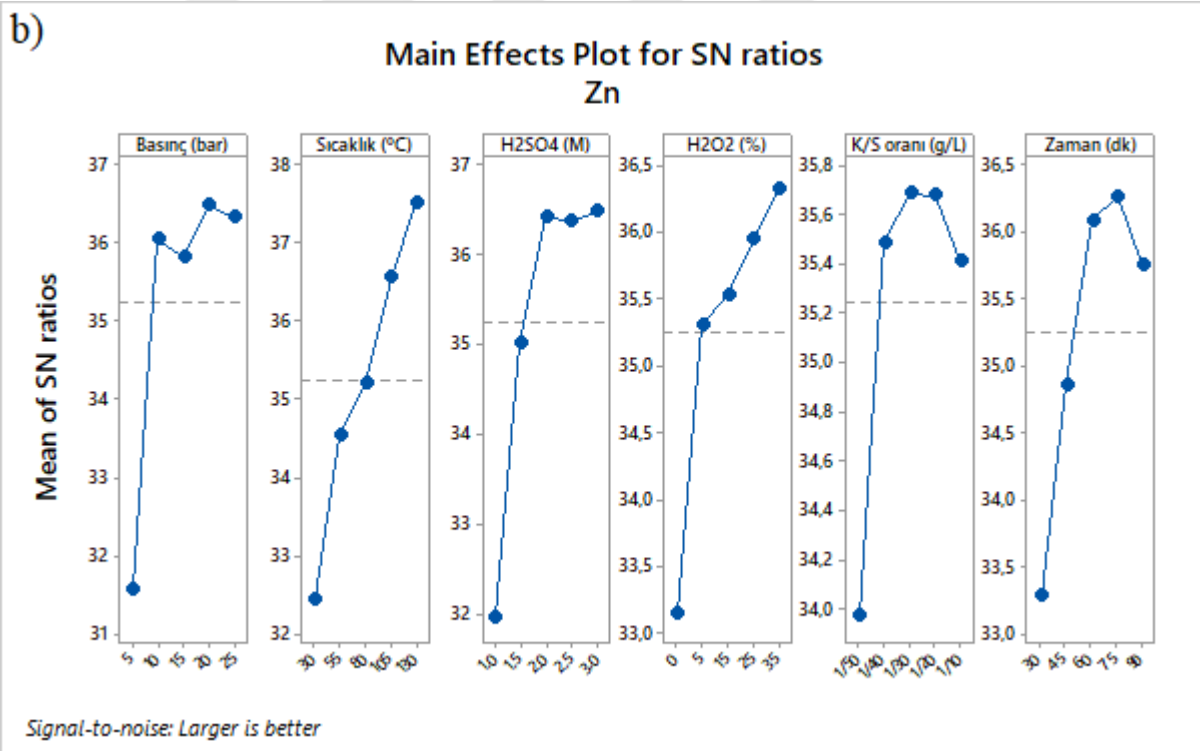
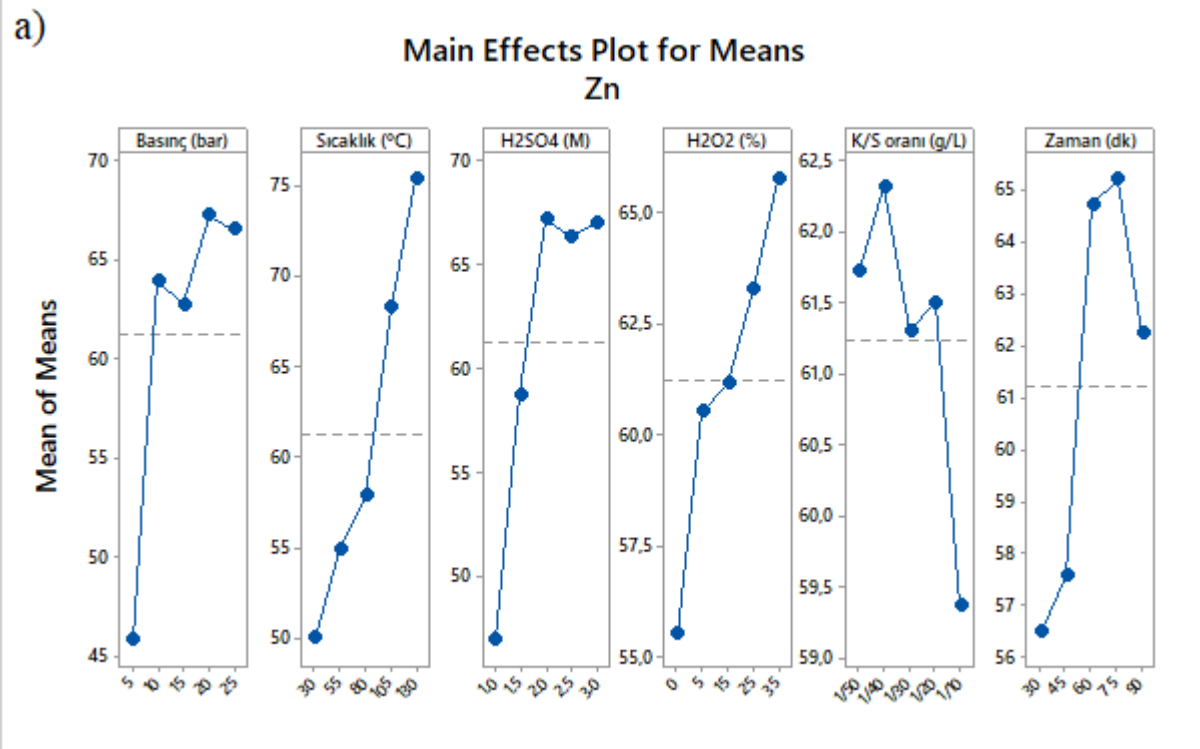
Bakır, demir ve çinkonun performans istatistiği üzerine her bir parametrenin etkisi Means ve S/N oranı olarak Minitab 18 programı ile çizilerek Şekil 37, Şekil 38 ve Şekil 39’da verilmiştir.



Şekil 37. Bakır için performans istatistiği parametre etkileri, a) Means, b) S/N oranı



Şekil 38. Demir için performans istatistiği parametre etkileri, a) Means, b) S/N oranı



Şekil 39. Çinko için performans istatistiği parametre etkileri, a) Means, b) S/N oranı

Varyans analizinin değerlendirilmesi

Basınçlı liç prosesi ile çözünme değerleri üzerine parametrelerin etkisini görmek ve güven aralıklarını hesaplamak için varyans (ANOVA) analizi yapılmıştır. ANOVA, serbestlik derecesi, karelerin toplamı vb. olarak bilinen değerleri hesaplar ve bunları standart tablo biçiminde düzenler. ANOVA, bireysel faktörlerin önemini belirler. Bunun için aşağıdaki eşitlikler kullanılarak varyans analizi yapılmaktadır.

Düzeltilme faktörü CF ;

$$CF = \frac{T^2}{n} \quad (74)$$

burada T , ortalama değerlerin toplamı ve n , toplam deney sayısıdır.

Toplam kareler toplamı S_T ;

$$S_T = \sum_{i=1}^{25} y_i^2 - CF \quad (75)$$

Karelerin parametre toplamı $S_A, S_B, \dots S_F$;

$$S_A = \frac{A_1^2}{N_{A1}} + \frac{A_2^2}{N_{A2}} + \frac{A_3^2}{N_{A3}} + \frac{A_4^2}{N_{A4}} + \frac{A_5^2}{N_{A5}} - CF \quad (76)$$

A_i , değerleri parametre seviyelerindeki ortalama değerlerin toplamı, N_{Ai} , parametre A 'nın i seviyesinde (A_i) mevcut olduğu toplam deney sayısıdır.

Toplam ve parametre serbestlik derecesi (DOF) f_A ;

$$f_A = n - 1 \quad (77)$$

Ortalama kare (varyans) MS_A ;

$$MS_A = \frac{S_A}{f_a} \quad (78)$$

Saf karelerin toplamı S_A' ;

$$S_A' = S_A - (MS_e \times f_a) \quad (79)$$

Parametrenin etki değeri F_A ;

$$F_A = \frac{MS_A'}{MS_e} \quad (80)$$

Varyans analizi yukarda verilen formüllerden hesaplandığı gibi paket programlar yardımıyla da hesaplanabilir. Basınçlı liç deneylerinde metallerin çözünmesindeki parametre

ektilerini belirlemek için F testi (%95 Güven aralığında, EK-1) kullanıldı. F değeri, deney sistemindeki her bir parametrenin; sapma sonucu hatasının kareler toplamının, deneydeki hatanın kareler toplamına oranı olarak ifade edilir. F değeri ne kadar büyük bulunursa ilgili parametrenin deney sistemi üzerine etkisi daha büyük olmaktadır. Tablo 25'teki metallerin % çözünme değerleri kullanılarak yapılan varyans analiz sonuçları Tablo 33, Tablo 34 ve Tablo 35'te verilmiştir.

Tablo 33. Basınçlı liç sonrası çözünen bakırın varyans analiz (ANOVA) tablosu

Parametre	DOF	SS (Kar. Top.)	MS-varyans	F-Değeri	P-Değeri	% Etki
Basınç (bar)	A 4	2086,90	521,726	*	*	*
Sıcaklık (°C)	B 4	2272,43	568,108	*	*	*
H ₂ SO ₄ (M)	C 4	25,35	6,338	*	*	*
H ₂ O ₂ (%)	D 4	1473,70	368,426	*	*	*
K/S oranı (g/L)	E 4	535,43	133,858	*	*	*
Zaman (dk)	F 4	487,48	121,870	*	*	*
Error	0	*	*			
Total	24	6881,30				

$F_{(95)}(4,4)=6,39, P(0,05)$

Tablo 34. Basınçlı liç sonrası çözünen demirin varyans analiz (ANOVA) tablosu

Parametre	DOF	SS (Kar. Top.)	MS-varyans	F-Değeri	P-Değeri	% Etki
Basınç (bar)	A 4	790,09	197,522	*	*	*
Sıcaklık (°C)	B 4	2318,33	579,582	*	*	*
H ₂ SO ₄ (M)	C 4	1799,40	449,851	*	*	*
H ₂ O ₂ (%)	D 4	260,58	65,146	*	*	*
K/S oranı (g/L)	E 4	390,96	97,739	*	*	*
Zaman (dk)	F 4	34,23	8,557	*	*	*
Error	0	*	*			
Total	24	5593,59				

$F_{(95)}(4,4)=6,39, P(0,05)$

Tablo 35. Basınçlı liç sonrası çözünen çinkonun varyans analiz (ANOVA) tablosu

Parametre	DOF	SS (Kar. Top.)	MS-varyans	F-Değeri	P-Değeri	% Etki	
Basınç (bar)	A	4	1563,34	390,834	*	*	*
Sıcaklık (°C)	B	4	2122,59	530,648	*	*	*
H ₂ SO ₄ (M)	C	4	1532,48	383,120	*	*	*
H ₂ O ₂ (%)	D	4	288,89	72,223	*	*	*
K/S oranı (g/L)	E	4	24,99	6,249	*	*	*
Zaman (dk)	F	4	325,10	81,276	*	*	*
Error		0	*	*			
Total		24	5857,40				

$F_{(95)}(4,4)=6,39, P(0,05)$

Tablo 33, Tablo 34 ve Tablo 35'te metallerin basınçlı liç ile çözünmesi sonucu yapılan varyans analizi sonuçlarında F ve P değerleri hesaplanamamıştır. L25(5⁶) ortogonal deney planında her bir parametrenin serbestlik derecesi 4 toplam serbestlik derecesinde 24 olduğundan hatanın varyansı 0 olarak hesaplanmıştır. Bu nedenle parametrelerin etkinliğini gösteren F ve P değeri hesaplanamamaktadır. Bu durumda en az etkiye sahip parametrenin çıkarılmasıyla (Pool etme) yeniden varyans hesabı yapılabilir. En az etkiye sahip parametrenin belirlenmesinde Denklem (74-80) arasındaki eşitlikler kullanılarak veya Minitab 18 programı yardımıyla belirlenmiştir. Tablo 33, Tablo 34 ve Tablo 35'te verilen 'SS (Kar. Top.)' saf karelerin toplamını ifade eden sütundaki değerlerin toplam değere göre oranlandığı zaman elde edilen en küçük değer sistem için en az etkiye sahip parametre olarak belirlenir.

Seçilen parametrenin etkisini göz ardı etme ve daha sonra diğer parametreler üzerine dağıtılan katkısını ayarlama süreci pool etme olarak bilinir (Roy 2010). Hem derecelendirme türü hem de az etkili olan parametrelerin karelerinin toplamı, hata karelerinin toplamına eklenir. Kalan parametrelerin ortalamaya katkısı daha sonra yeniden hesaplanır. Cu, Fe ve Zn için en az etkili parametreler pool edildikten sonra elde edilen ANOVA değerleri Tablo 36, Tablo 37 ve Tablo 38'de verilmiştir.

Tablo 36. Pool edildikten sonra çözünen bakırın varyans analiz (ANOVA) tablosu

Parametre	DOF	SS (Kar. Top.)	MS-varyans	F-Değeri	P-Değeri	% Etki	
Basınç (bar)	A	4	2086,90	521,726	82,32	0,000	29,96
Sıcaklık (°C)	B	4	2272,43	568,108	89,63	0,000	32,65
H ₂ SO ₄ (M)	C	POOL EDİLDİ					
H ₂ O ₂ (%)	D	4	1473,70	368,426	58,13	0,001	21,05
K/S oranı (g/L)	E	4	535,43	133,858	21,12	0,006	7,41
Zaman (dk)	F	4	487,48	121,870	19,23	0,007	6,72
Error		4	25,35	6,338			
Total		24	6881,30				

 $F_{(95)}(4,4)=6,39, P(0,05)$
Tablo 37. Pool edildikten sonra çözünen demirin varyans analiz (ANOVA) tablosu

Parametre	DOF	SS (Kar. Top.)	MS-varyans	F-Değeri	P-Değeri	% Etki	
Basınç (bar)	A	4	790,09	197,522	23,08	0,005	13,51
Sıcaklık (°C)	B	4	2318,33	579,582	67,73	0,001	40,83
H ₂ SO ₄ (M)	C	4	1799,40	449,851	52,57	0,001	31,56
H ₂ O ₂ (%)	D	4	260,58	65,146	7,61	0,037	4,05
K/S oranı (g/L)	E	4	390,96	97,739	11,42	0,018	6,38
Zaman (dk)	F	POOL EDİLDİ					
Error		4	34,23	8,557			
Total		24	5593,59				

 $F_{(95)}(4,4)=6,39, P(0,05)$
Tablo 38. Pool edildikten sonra çözünen çinkonun varyans analiz (ANOVA) tablosu

Parametre	DOF	SS (Kar. Top.)	MS-varyans	F-Değeri	P-Değeri	% Etki	
Basınç (bar)	A	4	1563,34	390,834	62,55	0,001	26,26
Sıcaklık (°C)	B	4	2122,59	530,648	84,92	0,000	35,81
H ₂ SO ₄ (M)	C	4	1532,48	383,120	61,31	0,001	25,74
H ₂ O ₂ (%)	D	4	288,89	72,223	11,56	0,018	4,51
K/S oranı (g/L)	E	POOL EDİLDİ					
Zaman (dk)	F	4	325,10	81,276	13,01	0,015	5,12
Error		4	24,99	6,249			
Total		24	5857,40				

 $F_{(95)}(4,4)=6,39, P(0,05)$

Minitab-18 programı yardımıyla yapılan hesaplamalar sonucunda deneysel olarak bulunan $F_{deneysel}$ değeri ile F_{tablo} (EK-1) değerleri ($F_{(95)}(4,4)=6,39$) karşılaştırılarak parametrelerin etkinlikleri tespit edilmiştir. Parametreler etkinliği $F_{deneysel} > F_{tablo}$ şeklinde ise ilgili parametre etkin, eğer değilse parametre etkin değil şeklinde yorumlanmaktadır. Aynı zamanda P değerinin %95 güven aralığında 0,05'ten küçük değerleri de ilgili parametrenin etkinliğini göstermektedir.

Basınçlı liç çalışmasının optimizasyonunda her bir metalin çözünmesi üzerinde etkin olan parametreleri ve bu parametrelerin etkinlik sırası aşağıda belirtilmiştir.

- Bakır için H_2SO_4 derişiminin (C) çözünme üzerinde en az etkiye sahip parametre olduğu, diğer tüm parametrelerin bakır liç verimi üzerinde etkili olduğu ve bunların etkinliklerinin % katkısının sıcaklık (B) > basınç (A) > H_2O_2 konsantrasyonu (D) > katı/sıvı oranı (E) > zaman (F) şeklinde olduğu tespit edilmiştir.
- Demir için zamanın (F) çözünme değeri üzerinde en az etkiye sahip parametre olduğu, diğer tüm parametrelerin demir liç verimini olumlu yönde etkilediği ve bunların etkinliklerinin % katkısının sıcaklık (B) > H_2SO_4 konsantrasyonu (C) > basınç (A) > katı/sıvı oranı (E) > H_2O_2 konsantrasyonu (D) şeklinde sıralanabileceği belirlenmiştir.
- Çinko için katı/sıvı oranının (E) çözünme üzerinde en az etkiye sahip parametre olduğu belirlenmiştir. Bunun dışında kalan diğer tüm parametrelerin çinko liçi üzerinde etkin olduğu ve bunların etkinliklerinin % katkısının sıcaklık (B) > basınç (A) > H_2SO_4 konsantrasyonu (C) > zaman (F) > H_2O_2 konsantrasyonu (D) şeklinde olduğu gözlenmiştir.

ABDK'lerin basınçlı liç yöntemiyle metal değerlerinin kazanılmasına yönelik olarak literatürde çok fazla çalışma olmamakla birlikte Jha *et al.* (2011), ABDK'lerin basınçlı ortamında liç çalışmada, 150°C'de, 30 g/L pulp yoğunluğunda oksijen atmosferi altında 20 bar basınçlı bir otoklavda, 2M sülfürik asit ile muamele edildiğinde, hidrojen peroksit konsantrasyonunun %5'ten %15'e (v/v) bir artış ile birlikte bakır geri kazanım yüzdesinin %59,63'den %97,01'e yükseldiğini belirlemiştir. Yapılan bu çalışmada da H_2O_2 'nin basınç liçi üzerine etkin olduğunu göstermektedir.

Parametre etkisi ve güven aralığı

İlk bakışta, Şekil 37, Şekil 38 ve Şekil 39'da verilen grafikler için deney koşullarını takip etmek zor ve karmaşıktır. Performans istatistiği ile parametrelere ait seviyeler arasında çizilen şekillerdeki maksimum noktaların sayısal değeri, ilgili parametrenin en iyi değerini

göstermektedir. Ancak ekonomik faktörler göz önüne alındığında maksimum nokta ile çok fazla farkın olmadığı daha küçük bir değer varsa o nokta optimum değer olarak alınabilir.

Şekil 37, performans istatistiklerinin bakırın çözünmesinin parametreler ile değişimini göstermektedir. ‘Daha büyük-daha iyi’ performans istatistiğine göre bakır için maksimum noktaların A₄ (20 bar), B₅ (130°C), C₄ (2,5M), D₅ (%35), E₂ (1/40 g/L) ve F₃ (60 dk) olduğu Şekil 37a’dan görülebilir. Şekil 37b’de H₂SO₄ konsantrasyonu (C) için S/N etkisine bakıldığında 3. ve 4. seviyelerin yaklaşık olarak aynı değere sahip olduğu gözlenmektedir. Böylece H₂SO₄ konsantrasyonu (C) için C₃ (2,0 M) noktası optimum değer olarak kabul edilebilir.

Şekil 38, performans istatistiklerinin demirin çözünmesinin parametreler ile değişimini göstermektedir. ‘Daha büyük-daha iyi’ performans istatistiğine göre optimum çalışma şartlarının A₄ (20 bar), B₅ (130°C), C₃ (2,0M), D₅ (%35), E₂ (1/40 g/L) ve F₃ (60 dk) olarak belirlendiği Şekil 38a’dan görülmektedir. Şekil 38b’de S/N etkisine bakıldığı zaman E₃ (1/30 g/L) noktasının maksimum değere sahip olduğu görülmektedir. Katı/sıvı oranı (E) parametresi için en büyük değer E₂ noktası olmakla birlikte, E₂ ve E₃ noktalarında ulaşılan liç verimleri arasında çok büyük bir farkın olmadığı ve birbirine oldukça yakın oldukları gözlenmiştir.

Şekil 39, performans istatistiklerinin çinkonun çözünmesinin parametreler ile değişimini göstermektedir. ‘Daha büyük-daha iyi’ performans istatistiğine göre optimum çalışma şartlarının A₄ (20 bar), B₅ (130°C), C₅ (3,0 M), D₅ (%35), E₃ (1/30 g/L) ve F₄ (75 dk) olarak belirlenmiş olduğu Şekil 39a’dan gözlenmektedir. Çinkonun çözünmesi için H₂SO₄ konsantrasyonu (C) parametresinin en büyük değeri C₅ noktası olmasına rağmen (Şekil 39b), C₅ ile C₃ noktalarında ulaşılan liç verimleri arasında büyük bir farkın olmadığı tespit edilmiştir. Bu durum Şekil 39a’dan da gözlenmektedir. Daha düşük bir asit konsantrasyonda yüksek bir liç verimine ulaşılması işlemin daha ekonomik olmasına katkı sunacaktır. Bu nedenle C₅ (3,0M) noktası yerine C₃ (2,0 M) noktasındaki konsantrasyon değeri optimum değer olarak alınabilir. Aynı şekilde E parametresi (katı/sıvı oranı) için en büyük değer E₃ noktasındaki değer olmasına rağmen, E₃ ile E₂ arasında çok büyük bir fark olmadığından E₂ (1/40 g/L) parametresi optimum değer olarak alınabilir. Zaman (F) parametresi ise en büyük değer F₄ olarak belirlenmiştir ancak F₃ ile F₄ arasında da yine büyük fark olmadığından F₃ (60 dk) parametresi optimum değer olarak alınabilir. Buna göre bakırın en iyi çözünme değerleri olan optimum parametre değerleri alınarak demir ve çinko içinde aynı parametre değerleri kullanılmıştır (

Bu sonuçlara göre optimum koşullar A₄ (20 bar), B₅(130°C), C₃(2,0 M), D₅(%35), E₂(1/40 g/L) ve F₃(60 dk)’tür. Deney planı incelendiğinde (Tablo 26) belirlenen bu koşullara denk gelen bir deneyin yapılmadığı görülebilir. Bu nedenle belirlenen optimum şartlara göre

paralel olarak iki tane doğrulama deneyi yapılmıştır. Doğrulama deneylerinin sonucunda hesaplanan çözünme değerleri bir nokta tahminidir. Elde edilen bu sonuçların anlamlı olup olmadıklarını belirleyebilmek için belirli bir hata seviyesinde denklem (68) eşitliği veya Minitab 18 programı ile tahmini çözünme değerleri ve güven aralıkları hesaplanmıştır. Optimum koşullarda gerçekleştirilen doğrulama deneyleri iki kez tekrarlanmış ve sonuçlar Tablo 39’da gösterilmiştir.

Tablo 39. ABDK’lerin basınç liçi optimum deney şartları ve tahmini çözünme değerleri

Parametreler		Optimum Seviye	Optimum değer	
Basınç (bar)	A	4	20	
Sıcaklık (°C)	B	5	130	
H ₂ SO ₄ konsantrasyonu (M)	C	3	2	
H ₂ O ₂ konsantrasyonu (%)	D	5	35	
Katı/Sıvı oranı (g/L)	E	2	1/40	
Reaksiyon süresi (dk)	F	3	60	
Optimum çözünme değerleri		Cu	Fe	Zn
Tahmini çözünme değeri (%)		100	97,02	96,28
Tahmini güven aralığı (%)		97,15-100	91,55-100	92,29-100
Deneysel olarak elde edilen değer (%)		99,62	94,79	98,76
Optimum liç içeriği (g/L)		7,529	0,906	1,289

Tablo 39’dan görüldüğü gibi deneysel olarak bulunan çözünme değerleri güven sınırları içindedir. Deney sonuçları, hesaplanan güven aralığı içinde olduğundan deneysel sonuçların %5 hata düzeyinde kabul edilebileceği söylenebilir. Bu sonuç yapılan çalışmada parametreler arası iç etkileşimlerin önemsiz olduğu ve planlanan çalışmanın başarılı bir şekilde sonuçlandığını göstermiştir.

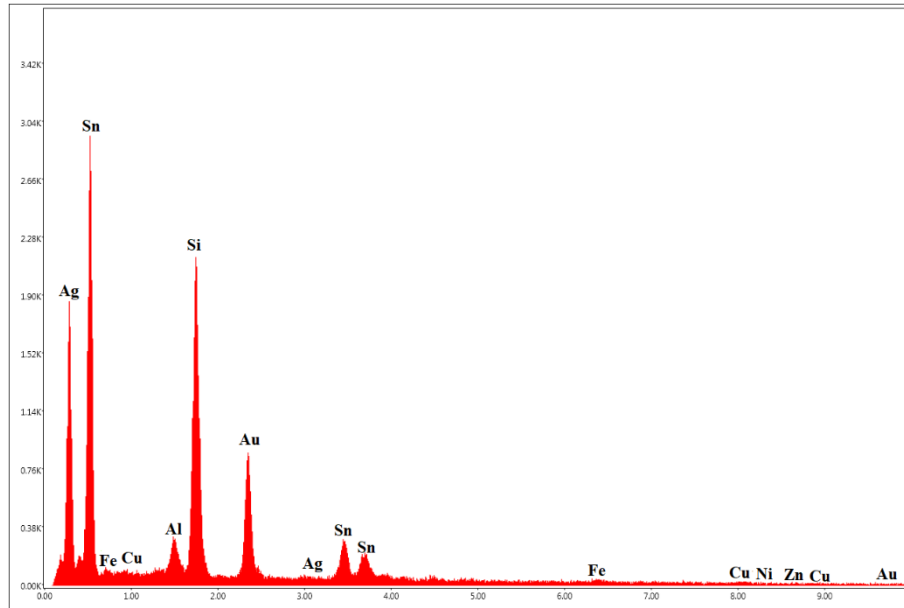
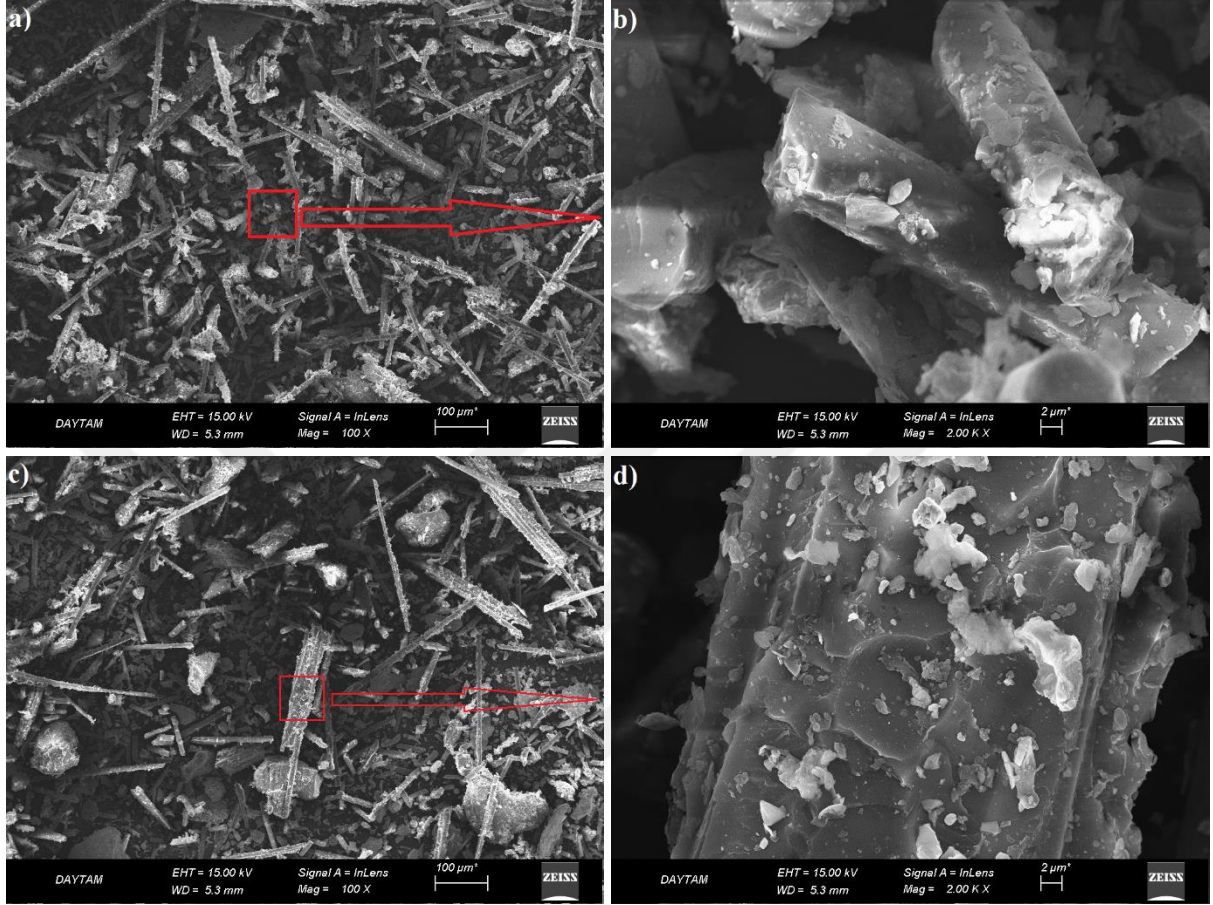
Basınçlı liç sonrası optimum koşullara göre yapılan deneyler sonunda çözelti ve katı kısım ayrılmıştır. Çözelti kısmı sıvı sıvı ekstraksiyon deneylerinde, katı kısmı ise değerli metallerin liç deneylerinde kullanılmak üzere stoklanmıştır.

Değerli Metallerin Liç Deney Sonuçları

Değerli metallerin liç (DML) deneyleri, basınçlı liç deneylerinin optimum şartlarında çözünmeden geriye kalan katı kısım ile yapılmıştır. Değerli metallerin liç öncesi ABDK katı atığın ICP-MS ve XRF analizi sonucu metal bileşimleri Tablo 40’da verilmiştir. Bu katını SEM görüntüleri ve EDS analizleri ise Şekil 40’ta verilmiştir. Değerli metallerin liç öncesi ve sonrası katının değerli metal içeriği XRF analizi ile belirlenmiştir.

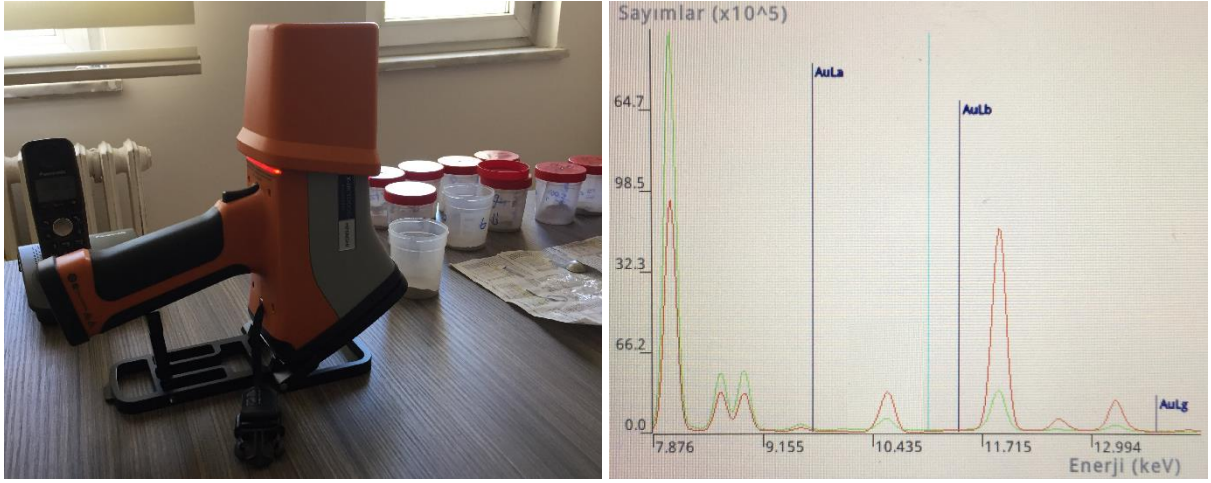
Tablo 40. Değerli metallerin liçi öncesi ABDK liçi atığının metal bileşimleri

Metaller	Fe	Cu	Zn	Ag	Au
	%			ppm	
ABDK (-250 μ m) örnekleri	0,199	0,115	0,065	548,4	262,5



Şekil 40. Basınçlı liçi deneyinden kalan katı örneklerin SEM-EDS sonuçları

Şekil 40'ta -250 μ m boyutundaki liçi atığı ABDK'lerin a) ve c) farklı noktalardaki görüntüler olup b) ve d) ise aynı noktanın farklı büyütmelerdeki görünümü verilmiştir.



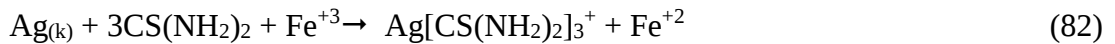
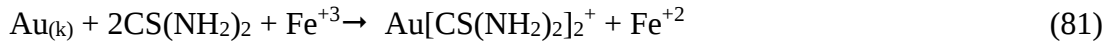
Şekil 41. XRF cihazı ve Au spektrum örneği

Optimizasyon ve deney tasarım sonuçları

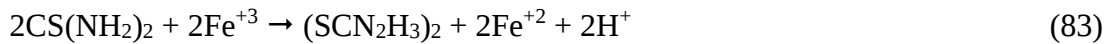
Ultrases ortamında ABDK karışım örneklerinden değerli metallerin (Au ve Ag) maksimum çözündürülmesinin optimum şartlarını belirlemek için ultrases gücü (%), tiyoüre konsantrasyonu (g/L), H₂SO₄ konsantrasyonu (M) ve sıcaklık (°C) parametre olarak seçilmiş ve her parametre üç seviyede çalışılmıştır. Bu parametreler ve seviyeler ön denemeler sonucunda belirlenmiştir. Deney şartları Tablo 18’de ve ortogonal deney tasarım planı Tablo 20’de verilmiştir.

Ortogonal deney tasarımına göre deneyler farklı zamanlarda, farklı sırada iki tekrarlı olarak yapılmıştır. Liç işlemi sonucu elde edilen liç çözeltisi katı fazından ayrıldıktan sonra, katı faz deiyonize su ile iyice yıkanmış, 105°C’de kurutulmuş ve metal içerikleri XRF ile belirlenmiştir. Deneyler sonucunda çözünmüş olan Au ve Ag miktarları % olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 41’de verilmiştir.

Asidik çözeltelerde oksitleyici ajan olarak ferrik iyon kullanımında, tiyoürenin asidik çözeltiğinde altın ve gümüşün ekstraksiyonunu gösteren genel reaksiyon aşağıdaki gibi tanımlanabilir (Kai *et al.* 1997; Murthy *et al.* 2003; Gönen *et al.* 2007):



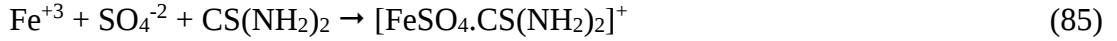
Bununla birlikte, tiyoüre asidik çözeltiğinde ferrik iyon tarafından kolayca oksitlenir ve formamidin disülfid üretilir:



Formamidin disülfid asidik çözeltiğinde stabil değildir ve geri dönüşümsüz olarak ayrışır, elemental kükürt ve siyanamid üretir:



Tiyoüre ayrıca kararlı bir ferrik sülfat kompleksinin oluşumuyla da kaybolur:



Fe^{+3} , tiyoüre liç prosesindeki yükseltgenme ajanıdır. Düşük Fe^{+3} miktarı, altın ve gümüşün yeterince oksitlenmemesine neden olduğundan liç verimini düşürür. Fe^{+3} miktarı belirli bir miktardan fazla ise sadece altın ve gümüş oksitlenmez, aynı zamanda tiyoüre S^{-2} , S ve formamidin disülfide oksitlenir, tiyoüre içeriğinin azalması nedeniyle altın ve gümüş liç hızının düşmesine neden olur. Bu nedenle, liç çözeltisinin oksidasyon potansiyeli, Fe^{+3} miktarı uygun şekilde seçildiğinde, altın ve gümüş için yüksek liç verimi sağlamaktadır.

Tablo 41. Değerli metallerin liç deneylerinde altın ve gümüşün çözünme değerleri

Deney No	Çözünen Au ve Ag % kazanımları					
	Au-1 (%)	Au-2 (%)	Ortalama	Ag-1 (%)	Ag-2 (%)	Ortalama
1	74,40	74,68	74,54	92,73	92,15	92,44
2	75,16	76,32	75,74	93,27	92,15	92,71
3	75,92	76,91	76,42	95,21	94,59	94,90
4	75,38	75,81	75,60	93,90	93,03	93,46
5	79,20	79,59	79,39	95,12	94,77	94,94
6	78,44	79,31	78,87	96,16	96,95	96,56
7	76,15	77,09	76,62	94,94	94,77	94,86
8	78,92	77,50	78,21	93,72	95,82	94,77
9	82,49	82,87	82,68	99,05	99,23	99,14

Altın ve gümüşün çözünme değerlerinin Means ve S/N oranı değerleri Minitab 18 programı kullanılarak, ‘daha büyük-daha iyi’ performans istatistiğine (Denklem 64) göre hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 42’de sunulmuştur. Her bir parametre seviyelerine göre altın ve gümüş için Means değerleri ve Tablo 43 ve Tablo 44, S/N değerleri Tablo 45 ve Tablo 46’da verilmiştir.

Tablo 42. Altın ve gümüşün performans istatistiği S/N ve Means değerleri

Deney No	Parametre ve Seviyeler				S/N Oranı		Means Değerleri	
	A	B	C	D	Au	Ag	Au	Ag
1	0	20	10	20	37,45	39,32	74,54	92,44
2	0	40	20	40	37,59	39,34	75,74	92,71
3	0	60	30	60	37,66	39,55	76,42	94,90
4	30	20	20	60	37,57	39,41	75,60	93,46
5	30	40	30	20	38,00	39,55	79,39	94,94
6	30	60	10	40	37,94	39,70	78,87	96,56
7	60	20	30	40	37,69	39,54	76,62	94,86
8	60	40	10	60	37,86	39,53	78,21	94,77
9	60	60	20	20	38,35	39,92	82,68	99,14

Tablo 43. Altının çözünmesi üzerine performans istatistiği Means değerleri

Seviye	Ultrases (%)	Tiyoüre (g/L)	Asit (g/L)	Sıcaklık (°C)
1	75,56	75,58	77,21	78,87
2	77,95	77,78	78,00	77,08
3	79,17	79,32	77,48	76,74

Tablo 44. Gümüşün çözünmesi üzerine performans istatistiği Means değerleri

Seviye	Ultrases (%)	Tiyoüre (g/L)	Asit (g/L)	Sıcaklık (°C)
1	93,35	93,59	94,59	95,51
2	94,99	94,14	95,10	94,71
3	96,25	96,87	94,90	94,38

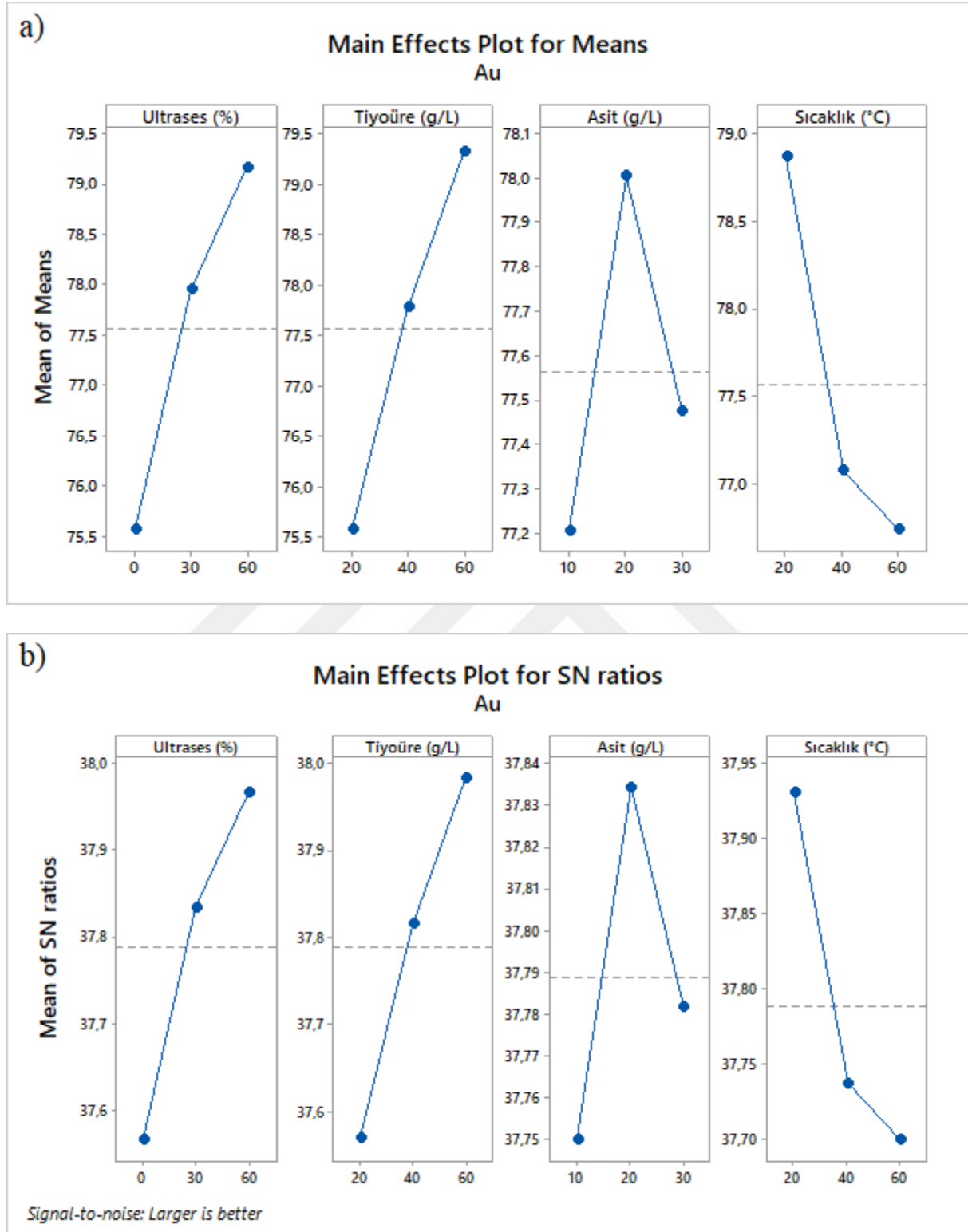
Tablo 45. Altının çözünmesi üzerine performans istatistiği S/N değerleri

Seviye	Ultrases (%)	Tiyoüre (g/L)	Asit (g/L)	Sıcaklık (°C)
1	37,57	37,57	37,75	37,93
2	37,83	37,82	37,83	37,74
3	37,97	37,98	37,78	37,70

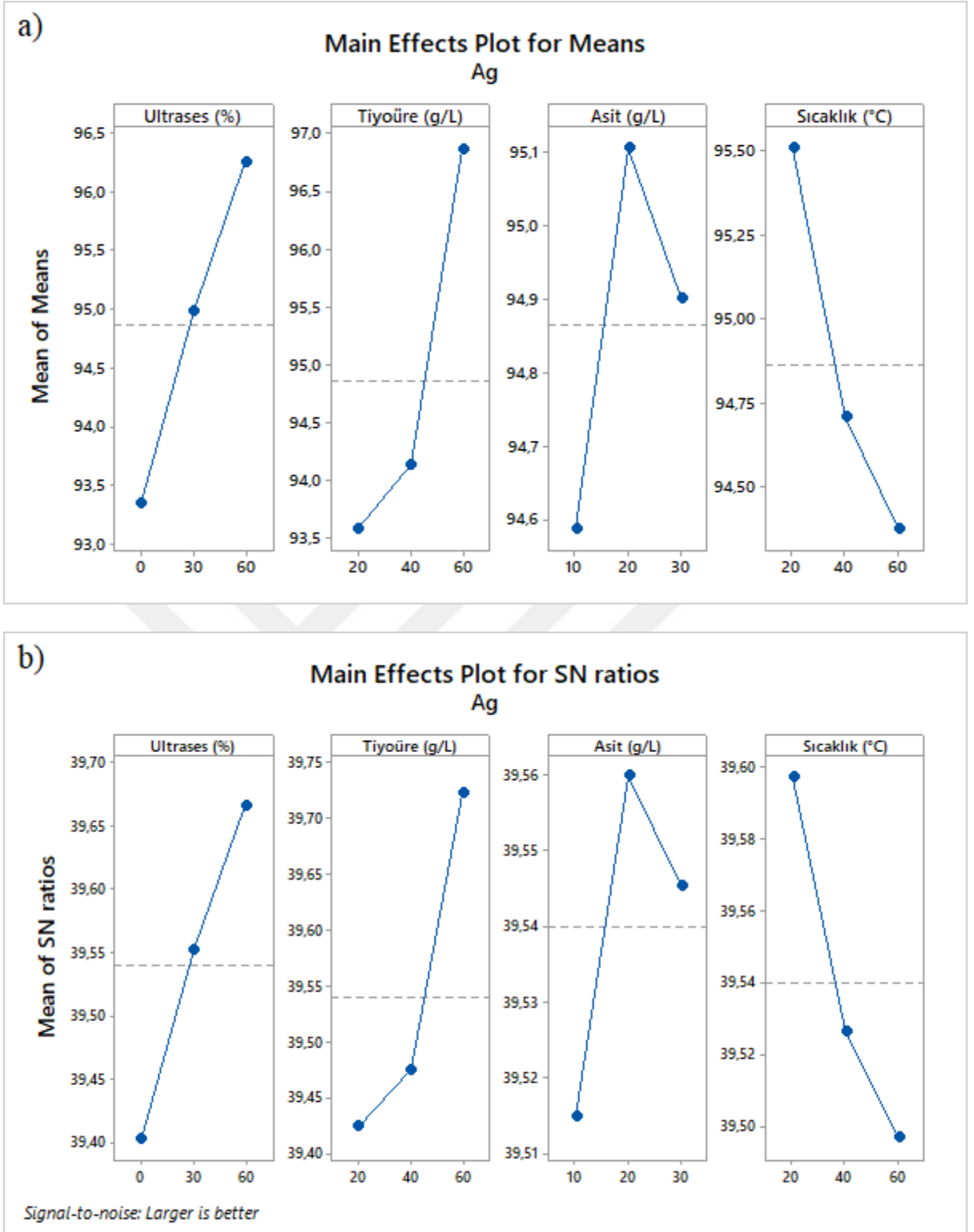
Tablo 46. Gümüşün çözünmesi üzerine performans istatistiği S/N değerleri

Seviye	Ultrases (%)	Tiyoüre (g/L)	Asit (g/L)	Sıcaklık (°C)
1	39,40	39,42	39,51	39,60
2	39,55	39,47	39,56	39,53
3	39,67	39,72	39,55	39,50

Altın ve gümüşün performans istatistiği üzerine her bir parametrenin etkisi Means ve S/N oranı olarak Şekil 42 ve Şekil 43'te verilmiştir.



Şekil 42. Altının performans istatistiği parametre etkileri, a) Means, b) S/N oranı



Şekil 43. Gümüşün performans istatistiği parametre etkileri, a) Means, b) S/N oranı

Düşük sıcaklık değerlerinde yüksek Au ve Ag kazanımı sıcaklığın artmasıyla (40 °C ve üzeri) tiyoürenin kükürt türlerine (formamidin disülfid) ayrışmasına neden olmaktadır. Bu da tiyoüre etkinliğini azaltmaktadır (Groenewald 1976). Birloaga *et al.* (2013), ABDK'lerden asit tiyoüre ile değerli metal ekstraksiyonu çalışmasında oda sıcaklığında yapılan liç işlemiyle 40°C'dekine göre yaklaşık 2,5 kat daha fazla altın kazanımı sağlandığını belirtmiştir.

Şekil 42 ve Şekil 43'te gözlenen maksimum noktalar parametrelerin optimum değerleri olarak alınabilir. Tablo 42'de verilen deneysel plan dikkatli bir şekilde incelenirse, 9 nolu deneyin optimum koşullara karşılık gelen deney olduğu görülebilir. Dolayısıyla, altının çözünme değerinin Minitab 18 paket program kullanılarak tahmin edilen optimum çözünme yüzdesinin %82,68 olduğu belirlenmiştir. Aynı optimum deney şartlarına göre gümüş için tahmini çözünme değeri ise %99,14 olarak hesaplanmıştır. Belirlenen bu tahmini optimum çözünme değerlerinin doğruluğu ve güven aralığı istatistiksel olarak bir varsyans analizi yapılarak değerlendirilmiştir.

Altının çözünme değerinin düşük kalmasının nedeni basınç liçinden sonra ortaya çıkan ve değerli metallerin liç işleminde kullanılan ABDK katı atığında az da olsa bulunan bakır içeriğinin yüzeyi pasifleştirme etkisi olabilir. Bakır iyonu sadece tiyoüreyi oksitlemekle kalmaz, aynı zamanda ferrik iyon tarafından tiyoüre oksidasyonunu da katalize eder. Bununla birlikte, liç ortamında bakır iyonunun varlığı, tiyoürenin elementel sülfüre ayrışmasını hızlandırır. Elementel kükürt de altın yüzeyinin anında pasifleşmesine sebep olur. Böylece asit tiyoüre-ferrik sülfat sisteminde bakır tarafından altının pasivasyonu düşük altın ekstraksiyonuna yol açabilmektedir (Krzewska *et al.* 1980).

Varyans analizinin değerlendirilmesi

Değerli metal liçi prosesi üzerine etkili parametreleri görmek ve onların güven aralıklarının tespiti için varyans (ANOVA) analizi yapılmıştır. DML deneyleri üzerine önemli etkiye sahip olan parametreleri belirlemek için *F* testi kullanılmıştır. Tablo 42'deki altın ve gümüşün % çözünme değerleri kullanılarak yapılan varyans analizleri Tablo 47 ve Tablo 48'de verilmiştir.

Tablo 47. Altının çözünmesi üzerine varyans analiz (ANOVA) tablosu

Parametre		DOF	SS (Kar. Top.)	MS-varyans	F-Değeri	P-Değeri	Etkinlik (% Katkı)
Ultrases gücü (%)	A	2	20,1756	10,0878	*	*	*
Tiyoüre miktarı (g/L)	B	2	21,1693	10,5847	*	*	*
Asit miktarı (g/L)	C	2	0,9880	0,4940	*	*	*
Sıcaklık (°C)	D	2	7,8609	3,9304	*	*	*
Error		0	*	*			
Total		8	50,1938				

$F_{deneysel}(3,2)=19,16$

Tablo 48. Gümüşün çözünmesi üzerine varyans analiz (ANOVA) tablosu

Parametre		DOF	SS (Kar. Top.)	MS-varyans	F-Değeri	P-Değeri	Etkinlik (% Katkı)
Ultrases gücü (%)	A	2	12,6939	6,3469	*	*	*
Tiyoüre miktarı (g/L)	B	2	18,4868	9,2434	*	*	*
Asit miktarı (g/L)	C	2	0,4051	0,2025	*	*	*
Sıcaklık (°C)	D	2	2,0236	1,0118	*	*	*
Error		0	*	*			
Total		8	33,6093				

$F_{deneysel}(3,2)=19,16, P(0,05)$

Tablo 47 ve Tablo 48’de F ve P değerleri hesaplanamadığından dolayı en az etkili olan parametre C (H_2SO_4 konsantrasyonu) pool edilmiştir. Pool sonrası ANOVA sonuçları Tablo 49 ve Tablo 50’de verilmiştir.

Tablo 49. Pool edildikten sonra çözünen altının varyans analiz (ANOVA) tablosu

Parametre		DOF	SS (Kar. Top.)	MS-varyans	F-Değeri	P-Değeri	Etkinlik (% Katkı)
Ultrases gücü (%)	A	2	20,1756	10,0878	20,42	0,047	38,23
Tiyoüre miktarı (g/L)	B	2	21,1693	10,5847	21,43	0,045	40,21
Asit miktarı (g/L)	C			POOL EDİLDİ			
Sıcaklık (°C)	D	2	7,8609	3,9304	7,96	0,112	13,69
Error		2	0,9880	0,4940			
Total		8	50,1938				

$F_{deneysel}(3,2)=19,16, P(0,05)$

Tablo 50. Pool edildikten sonra çözünen gümüşün varyans analiz (ANOVA) tablosu

Parametre		DOF	SS (Kar. Top.)	MS-varyans	F-Değeri	P-Değeri	Etkinlik (% Katkı)
Ultrases gücü (%)	A	2	12,6939	6,3469	31,34	0,031	36,56
Tiyoüre miktarı (g/L)	B	2	18,4868	9,2434	45,64	0,021	53,80
Asit miktarı (g/L)	C			POOL EDİLDİ			
Sıcaklık (°C)	D	2	2,0236	1,0118	5,00	0,167	4,82
Error		2	0,4051	0,2025			
Total		8	33,6093				

$F_{deneysel}(3,2)=19,16, P(0,05)$

Minitab-18 programı yardımıyla yapılan hesaplamalar sonucunda deneysel olarak bulunan $F_{deneyse}$ değeri ile F_{tablo} (EK-1) değerleri ($F_{(95\%)}(3,2)=19,16$) ve P değerinin %95 güven aralığında 0,05'ten küçük değerlerine göre karşılaştırılarak parametrelerin etkinlikleri tespit edilmiştir.

Değerli metallerin liçinin optimizasyonunda altın ve gümüşün çözünmesi üzerine her iki metal için de H_2SO_4 konsantrasyonunun (C) en az etkiye sahip parametre olduğu, çözünme üzerine H_2SO_4 konsantrasyonunun (C) ve sıcaklığın (D) etkin olmadığı, ultrases gücü (A) ve tiyoüre konsantrasyonunun (B) ise etkin parametreler olduğu belirlenmiştir. Bu parametrelerin etkinliklerinin % katkısı $B > A > D > C$ şeklinde sıralanabilir.

Parametre etkisi ve güven aralığı

Şekil 42 ve Şekil 43'ten altın ve gümüşün performans istatistiğinin maksimum noktalarına karşılık gelen optimum değerlerin parametre seviyeleri A_3 (%60), B_3 (6 g/L), C_2 (20 g/L) ve D_1 (20°C)'dir. Çalışma planı (Tablo 19) incelendiğinde; optimum noktaları temsil eden noktaların 9 nolu deney olduğu görülmektedir. Optimum koşullara göre hesaplanan tahmini değer ve güven aralıkları Tablo 51'de verilmiştir.

Tablo 51. Değerli metallerin optimum liç deney şartları ve tahmini çözünme değerleri

Parametreler		Optimum Seviye	Optimum değer
Ultrases gücü (%)	A	3	60
Tiyoüre miktarı (g/L)	B	3	60
Asit miktarı (g/L)	C	2	20
Sıcaklık (°C)	D	1	20
Optimum çözünme değerleri		Au	Ag
Tahmini çözünme değeri (%)		82,68	99,14
Tahmini güven aralığı (%)		80,90-84,45	98,01-100
Deneysel olarak elde edilen değer (%)		82,68	99,14

Deneysel olarak bulunan sonuçların tahmin değerine göre yakın olması ve güven aralığı içine düşmesi parametreler arası etkileşimin ihmal edilebilir seviyede olduğunu ve elde edilen sonuçların başarılı olduğunu göstermiştir.

Sıvı Sıvı Ekstraksiyon Deney Sonuçları

Bakır ekstraksiyonu

Basınçlı liç deneylerinin optimum koşullarında elde edilen çözeltiden bakırın sıvı sıvı ekstraksiyonu, LIX 84-I ve LIX 984 organik reaktifleri kullanılarak çalışılmıştır. Çalışmada, organik reaktiflerin kerosen içinde farklı konsantrasyonlar ve çözeltinin farklı başlangıç pH'larının bakır kazanım verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Belirlenen uygun çalışma koşullarında (% organik konsantrasyonu ve pH), farklı O/A oranları kullanılarak bakırın kazanılması için olası teorik kademe sayısı McCabe-Thiele diyagramları çizilerek belirlenmiştir. Çizilen diyagramlara göre simülasyon deneyleri yapılmıştır.

Ekstraksiyon denge verileri

Ekstraksiyon işleminde kullanılan sulu faza ait optimum liç çözelti bileşimi Tablo 52'de verilmiştir.

Tablo 52. Sıvı sıvı ekstraksiyonu için sulu faz liç çözeltisi bileşimi

Bileşen	Miktar (g/L)
Cu	7,529
Fe	0,906
Zn	1,289

Optimum liç çözeltisinden bakırın ekstraksiyonu üzerine pH etkisinin incelemesinde liç çözeltisinin başlangıç pH değerleri 0,5-3,0 aralığında seçilmiştir. Sulu çözeltilerin pH ayarlamaları, çözeltisi hacmini çok değiştirmeyecek şekilde NaOH katısı ve derişik H₂SO₄ çözeltileri ile yapılmıştır.

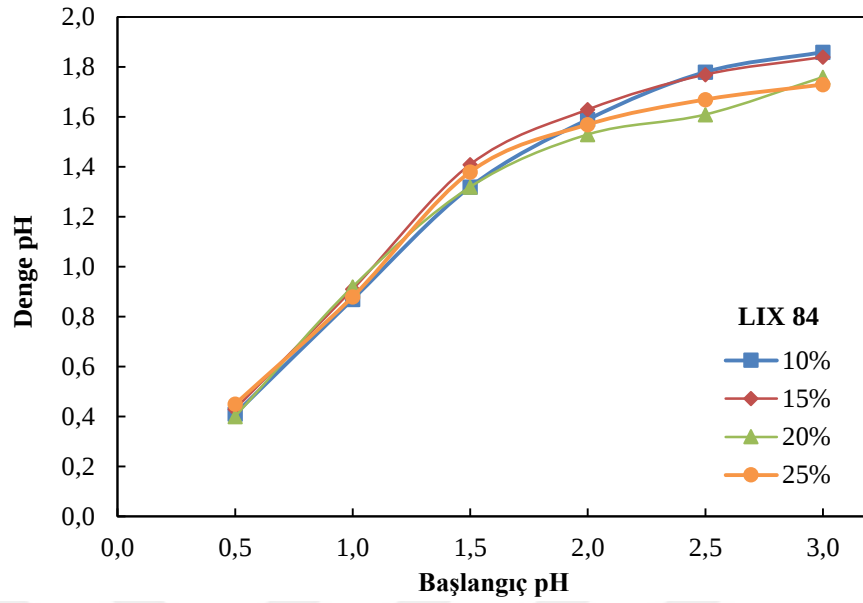
Optimum liç çözeltisinden bakırın ekstraksiyonunda uygun şartları belirlemek için farklı başlangıç pH'ları (0,5-3,0) ve farklı organik faz konsantrasyonları (%10, %15, %20 ve %25) kullanılarak denemeler yapılmıştır. Deneyler oda sıcaklığında (25±1 °C), karıştırma hızı (400 rpm), O/A faz oranı (1:1) ve temas süresi (10 dk) sabit olarak alınmıştır.

Ekstraksiyondan sonra, iki faz ayırma hunisi ile ayrıldıktan sonra sulu faz metal içeriği ICP-MS ile analiz edilmiştir. Organik fazdaki metal iyon içeriği başlangıçtaki liç çözeltisi ile sulu faz arasındaki kütle dengesinden hesaplanmıştır (Denklem (86)).

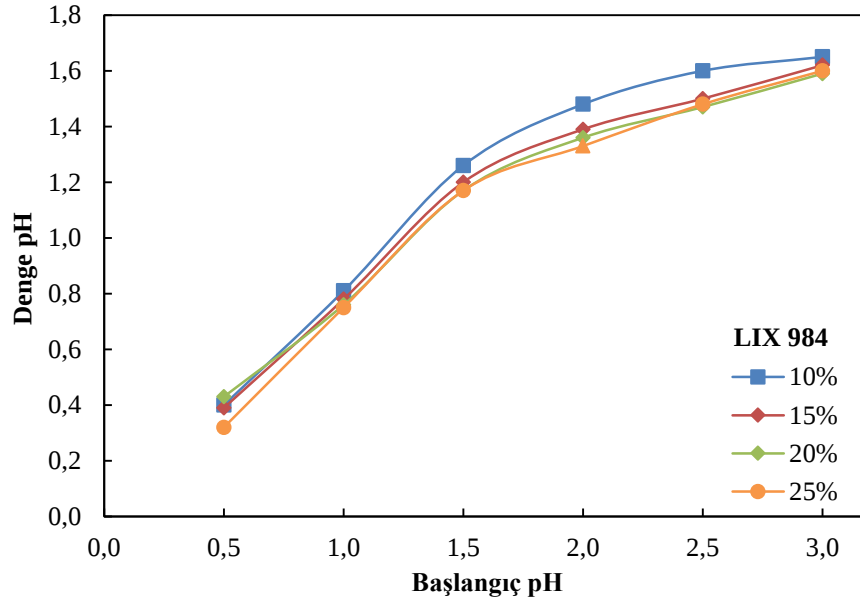
$$\%E = \frac{[C]_O}{[C]_L} = \frac{[C]_L - [C]_S}{[C]_L} \cdot 100 \quad (86)$$

[C]_L başlangıçtaki sulu fazın Cu konsantrasyonu, [C]_S dengeye ulaştığında çözeltinin Cu konsantrasyonu ve [C]_O organik faza geçen Cu konsantrasyonudur.

Ekstraksiyon sonucunda başlangıç pH değerine göre fazların denge pH değişimleri Şekil 44 ve Şekil 45’te gösterilmiştir.



Şekil 44. LIX 84-I konsantrasyonlarında çözeltinin başlangıç ve denge pH değerleri

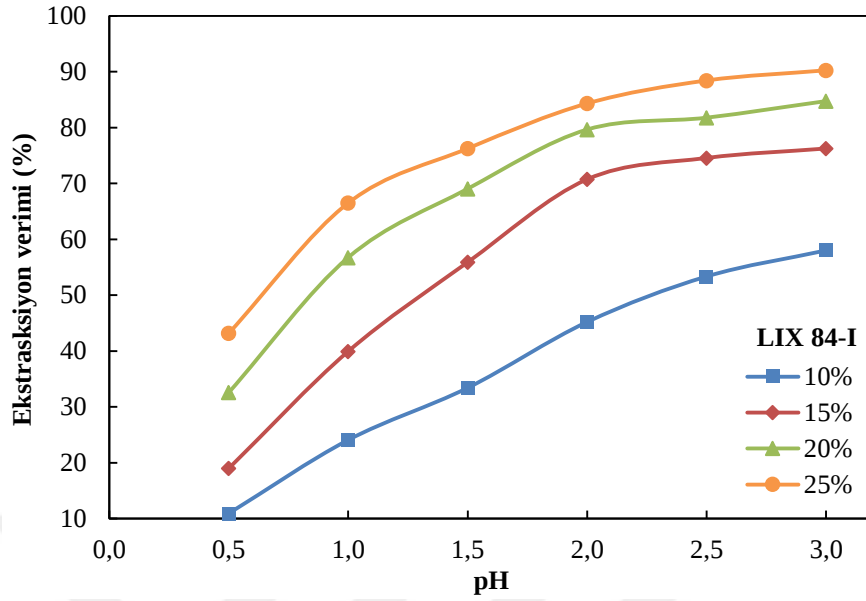


Şekil 45. LIX 984 konsantrasyonlarında çözeltinin başlangıç ve denge pH değerleri

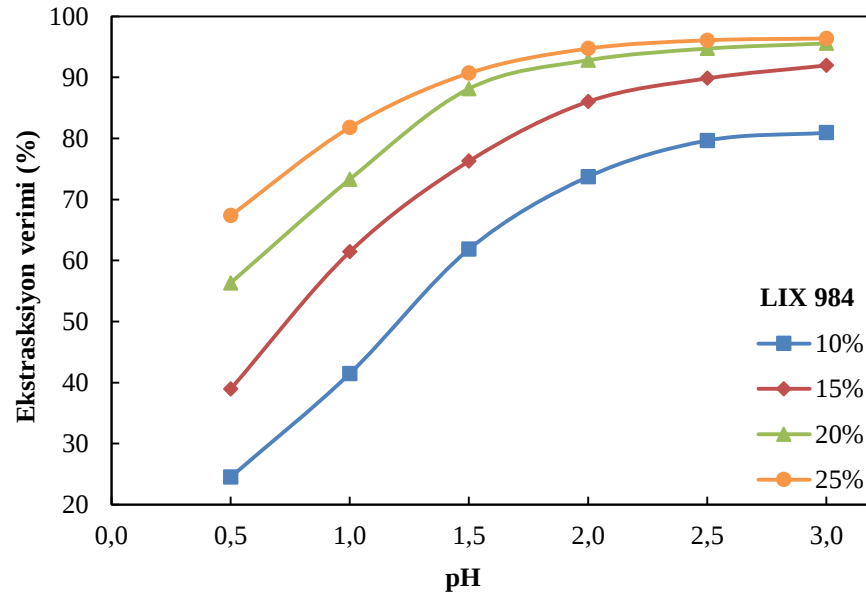
Ekstraksiyon verimine pH ve konsantrasyon etkisi

Şekil 46 ve Şekil 47’de görüldüğü gibi pH 0,5’den 3,0’e doğru artışında artan pH ile bakır ekstraksiyon verimi de artmıştır. Bu artış, 0,5-2,0 aralığında daha belirgin bir şekilde görülürken, pH 2’den sonra artış hızı yavaşlamıştır. Örneğin, Şekil 46’da verilen LIX 84-I reaktifinin %20 lik konsantrasyonu için elde edilen verilerde, başlangıç pH’sının 0,5’ten 2,0’ye artmasıyla bakır ekstraksiyon verimi %32,56’dan %79,65’e yükseldiğini göstermektedir. Şekil 47’de verilen LIX 984 reaktifinin %20’lik konsantrasyonu için ise, başlangıç pH’sının 0,5’den

2,0'e artmasıyla bakırın ekstraksiyon verimi %56,32'den %92,80'e kadar yükseldiği görülmektedir.



Şekil 46. Bakır ekstraksiyonu üzerine LIX 84-I konsantrasyonu ve başlangıç pH etkisi



Şekil 47. Bakır ekstraksiyonu üzerine LIX 984 konsantrasyonu ve başlangıç pH etkisi

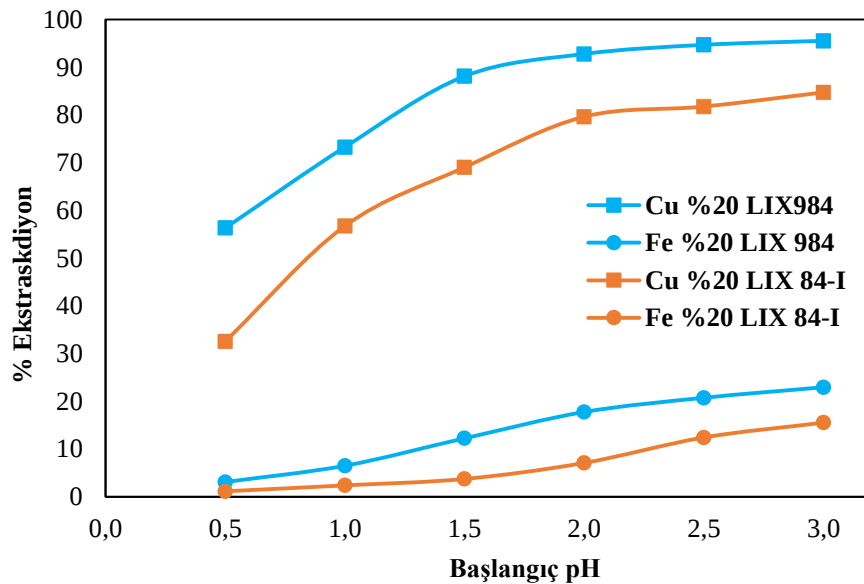
Liç çözeltisinde bakırın ekstraksiyonunda LIX reaktiflerinin etkisi incelendiğinde, artan LIX konsantrasyonu ekstraksiyon verimini arttırmıştır. Şekil 46 ve Şekil 47'de pH 2,0 değerinde, LIX konsantrasyonunun %10'dan %20'ye yükseldiğinde ekstraksiyon verimi; LIX 84-I için %45,20'den %79,65 değerine, LIX 984 için ise %73,71'den %92,80 değerine yükselmiştir. %20 ve %25 arasında ki artışta ise çok önemli bir fark gözlenmemiştir.

Bu nedenle LIX 84-I ve 984 reaktifleri ile optimum liç çözeltisinden bakırın ekstraksiyonu için en uygun çalışma koşulları, sulu çözelti başlangıç pH'ı için 2,0 ve ekstraktant konsantrasyonu için ise %20 olarak belirlenmiştir.

Bakırın yanında çözeltide bulunan diğer iyonların ekstraksiyon miktarlarını belirlemek için, organik faz (%20) pH 0,2-3,0 aralığında sulu faz ile temas ettirilmiştir. Rafinat kısmında yapılan analiz sonucu bakırla beraber ekstrakte edilen Fe ve Zn miktarları araştırılmış ve sonuçlar Şekil 48'de verilmiştir. Şekil 48'de görüldüğü gibi artan pH demir ekstraksiyonunu artırmıştır. LIX 84-I (%20) ile pH 1,5-2,5 arasında demir ekstraksiyonu %3,74'ten %12,43'e yükselmişken pH 2,5 değerinden sonra önemli artış görülmemiştir. LIX 984 (%20) ile yapılan çalışmada ise pH 1,0 ile 2,0 arasında demir ekstraksiyonu %6,51'den %19,32'ye yükselmişken pH 2,0'de sonra artış durağanlaşmıştır. Bununla birlikte, her iki organik faz ile yapılan bu çalışmada pH 0,5-3,0 aralığında çinkonun ekstrakte edilmediği gözlenmiştir.

Long Le *et al.* (2011) tarafından yapılan çalışmada 42,11 g/L Cu, 2,12 g/L Fe ve 1,58 g/L Zn içeren çözeltiden Cu ve Fe'nin LIX 984 ile ekstraksiyonda benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlar, pH 2,0 değerinde optimum liç çözeltisinden bakırın diğer metal iyonlarına göre seçici olarak da iyi bir ekstraksiyon göstermiştir.

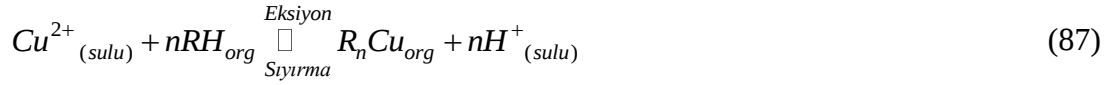
Bu sonuca göre liç çözeltisinden bakırın sıvı sıvı ekstraksiyonu simülasyon deneyinde liç çözelti pH'sı 2,0 olarak belirlenmiştir.



Şekil 48. Başlangıç pH değerlerine göre LIX 984 ve LIX 84-I çözeltilerinin Cu ve Fe ekstraksiyonu

Ekstraksiyon mekanizması ve dağılım katsayısı

Sulu çözeltideki bakırın organik faz ile sıvı sıvı ekstraksiyonu reaksiyonu aşağıda gösterildiği gibi ifade edilebilir (Denklem (87)).



RH ekstraktant, R_2Cu yüklenen organik fazı (şelat kompleksi) ifade etmektedir. Denklem (87)'de gösterilen ekstraksiyon reaksiyonu için denge sabiti (K_{ek}) ve dağılım katsayısı (D) Denklem (88) ve (89) ile ifade edilir.

$$K_{ek} = \frac{[R_nCu]_{(org)}[H^+]^n_{(sulu)}}{[Cu^{+2}]_{(sulu)}[RH]^n_{(org)}} \quad (88)$$

$$D = \frac{[R_nCu]_{(org)}}{[Cu^{+2}]_{(sulu)}} \quad (89)$$

Denklem (88) ve (89) arasındaki ilişki yeniden düzenlenirse, Denklem (90) elde edilir.

$$K_{ek} = D \frac{[H^+]^n_{(sulu)}}{[RH]^n_{(org)}} \quad (90)$$

Denklem (90)'nın logaritması alınarak lineerleştirilirse Denklem (91) elde edilir.

$$\log(D) - npH = \log(K_{ek}) + n \log[RH]_{org} \quad (91)$$

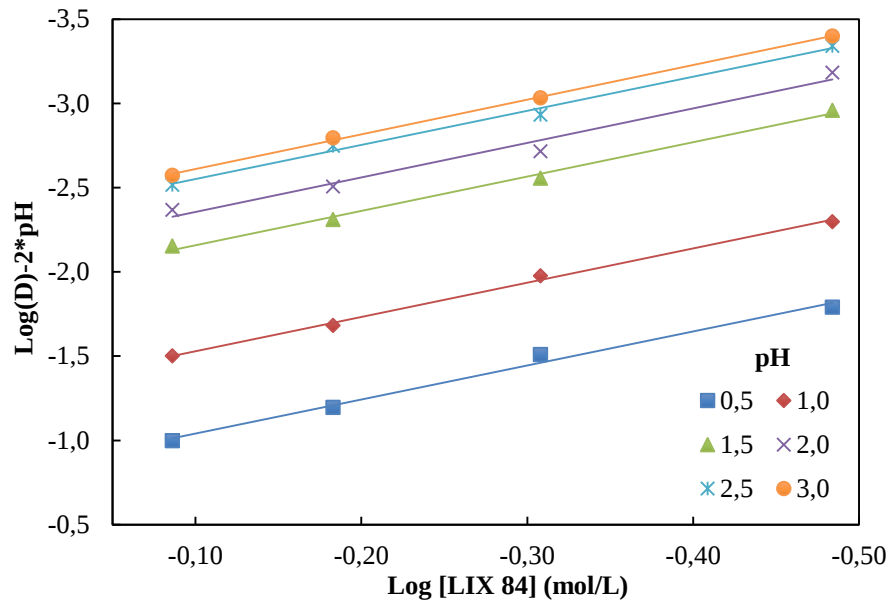
D, bakırın dağılım katsayısını ifade eder. Liç çözeltisi başlangıç pH ve farklı konsantrasyonlardaki LIX 84-I ve LIX 984 ile ekstraksiyonu sonucu elde edilen bakırın dağılım katsayısı değerleri Tablo 53'te verilmiştir.

Tablo 53. Farklı LIX konsantrasyonlarında bakırın dağılım katsayısı

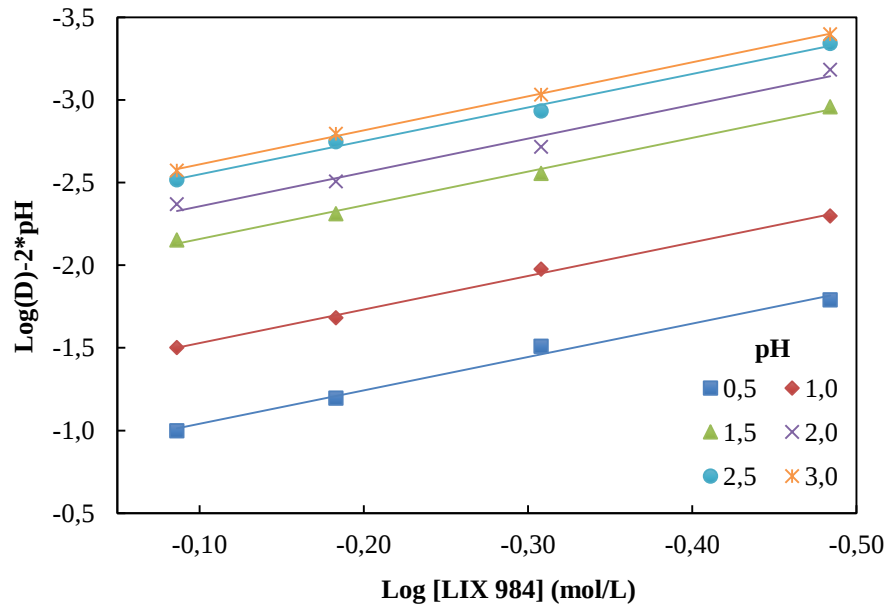
pH	D							
	LIX 84-I				LIX 984			
	10%	15%	20%	25%	10%	15%	20%	25%
0,5	0,12	0,23	0,48	0,76	0,32	0,64	1,29	2,06
1,0	0,32	0,67	1,31	1,98	0,71	1,59	2,74	4,49
1,5	0,50	1,27	2,23	3,21	1,62	3,21	7,43	9,73
2,0	0,82	2,42	3,91	5,38	2,80	6,15	12,89	17,90
2,5	1,14	2,93	4,49	7,64	3,91	8,83	17,90	24,43
3,0	1,38	3,21	5,55	9,26	4,24	11,43	21,51	26,50

Tablo 53'te verilen bakır dağılım katsayısı değerleri kullanılarak, Denklem (91)'e göre, K_{ek} değeri ve bir mol bakırın ekstraksiyonu için LIX 84-I ve LIX 984 ekstraktant moleküllerinin sayısı, Şekil 49 ve Şekil 50'de gösterildiği gibi " $\text{Log}(D)-2 \cdot \text{pH}$ "ın " $\text{Log}[\text{HR}]$ "ye karşı grafiği çizilerek elde edilebilir. Bu grafikteki düz çizginin eğimi ekstraksiyon işleminde yer alan ekstraktant mol sayısını ve kesişme değeri ise $\text{Log}(K_{ek})$ değerini verir.

Farklı pH değerlerinde " $\text{Log}(D)-2 \cdot \text{pH}$ " ve " $\text{Log}(\text{RH})$ " (dağılım katsayısı ve reaktif konsantrasyonu) arasındaki ilişki LIX 84-I için Şekil 49, LIX 984 için ise Şekil 50'de verilmiştir. Çizilen doğruların denklemi ve eğim değerleri Tablo 54'te verilmiştir.



Şekil 49. LIX 84-I için $\text{Log}(D)-2 \cdot \text{pH}$ ile ekstraktan konsantrasyonu arasındaki ilişki



Şekil 50. LIX 984 için $\text{Log}(D)-2 \cdot \text{pH}$ ile ekstraktan konsantrasyonu arasındaki ilişki

Şekil 49 ve Şekil 50’de çizilen doğruların eşitliği (R^2 ile birlikte), eğim ve denge sabiti değerleri LIX 84-I için Tablo 54’te, LIX 984 için ise Tablo 55’te özetlenmiştir.

Tablo 54. LIX 84-I ile farklı pH değerlerindeki Cu dağılım katsayısı arasındaki ilişki

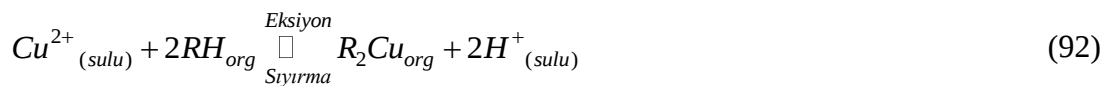
pH	Denklem	R^2	Eğim (n)	K_{ek}
0,5	$y = 2,020x - 0,838$	0,991	2,020	0,145
1,0	$y = 2,030x - 1,327$	0,997	2,030	0,047
1,5	$y = 2,039x - 1,954$	0,995	2,039	0,011
2,0	$y = 2,050x - 2,150$	0,979	2,050	0,007
2,5	$y = 2,024x - 2,348$	0,993	2,024	0,004
3,0	$y = 2,057x - 2,405$	0,999	2,057	0,004

Tablo 55. LIX 984 ile farklı pH değerlerindeki Cu dağılım katsayısı arasındaki ilişki

pH	Denklem	R^2	Eğim (n)	K_{ek}
0,5	$y = 2,041x - 0,285$	0,993	2,041	0,519
1,0	$y = 1,999x - 0,746$	0,999	1,999	0,179
1,5	$y = 2,046x - 1,174$	0,983	2,046	0,067
2,0	$y = 2,080x - 1,309$	0,994	2,080	0,049
2,5	$y = 2,052x - 1,372$	0,994	2,052	0,042
3,0	$y = 2,058x - 1,504$	0,979	2,058	0,031

Bu sonuçlardan, Denklem (87)’de gösterilen ekstraksiyon reaksiyonunun stokiometrisini belirlemek için Denklem (91) kullanılarak eğim analizi yöntemi uygulanmıştır. Sabit bir pH değerinde, $\log D$ vs $\log[RH]_{(org)}$ grafiği çizildiğinde, düz çizginin eğimi metal-organik kompleks oluşumuna katılan toplam RH molekülü sayısını vermektedir.

Tablo 54 ve Tablo 55’te görüleceği gibi tüm pH değerlerinde her iki reaktif için eğim değerleri beklendiği gibi yaklaşık 2 olarak bulunmuştur. Bu sulu çözeltide bulunan her bir bakır molünün ekstraksiyonu için iki mol reaktife (ekstrakstanta) gereksinim duyduğunu gösterir. Bu durumda Denklem (87) yeniden yazılarak Denklem (92) elde edilir.

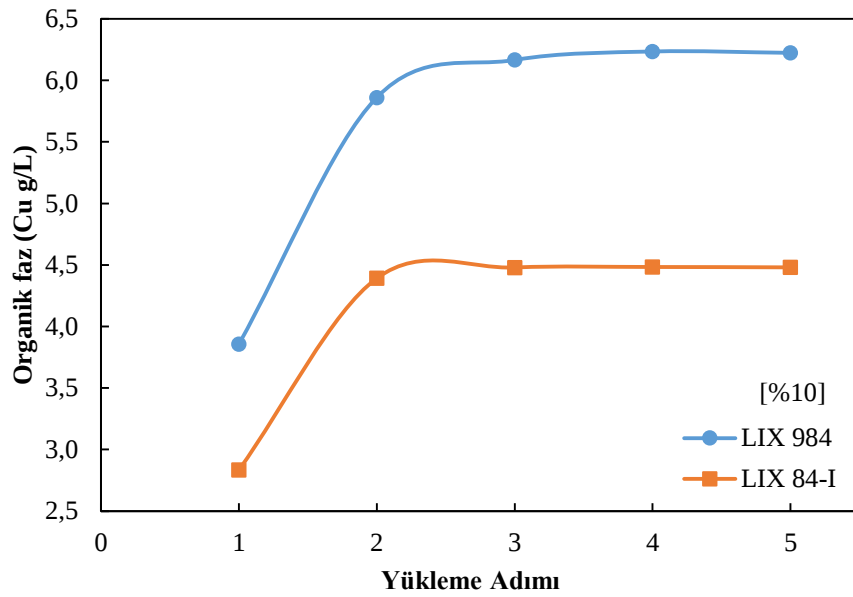


Benzer bir çalışma Demirkıran and Tanaydın (2021) Cu^{+2} ’nin gerçek bir liç çözeltisinden Acorga M5640 organik reaktifi ile sıvı sıvı ekstraksiyonunda bakır geri kazanımında $\log D$ ile $\log[RH]_{(org)}$ arasındaki ilişkiyi gösteren eğimin değerinin 2,10 bulunduğunu belirtmişlerdir.

Yükleme kapasitesi

Yükleme kapasite deneyleri, sıvı sıvı ekstraksiyonu için sürekli karşıt akımlı bir simülasyon deneylerinde optimum liç çözeltisi içerisindeki bakırı ekstrakte etmek için hangi konsantrasyon değerinde reaktif kullanılacağına karar verebilmek için yapılmıştır. Deneyler kerosen içinde LIX 84-I ve LIX 984 için %10'luk çözeltileri hazırlanmış, sulu fazın pH'sı 2,0 olacak şekilde O/A faz oranı 1:1 ve 400 rpm hızında 5 dk'luk temas süresinde yapılmıştır. Organik ve sulu faz ayrıldıktan sonra ilk adımda kullanılan organik faz taze sulu faz ile temas ettirilmiştir. Bu işlem yine aynı şekilde sulu faz içerisindeki bakır miktarı değişmeyinceye kadar sürekli tekrar ettirilmiştir. %10'luk LIX reaktiflerinin toplam beş kademe gerçekleştirilen yükleme kapasitesi deneylerine ait grafik Şekil 51'de verilmiştir. Yüklem kapasitesi deneyleri sonucunda organik çözeltilerin %10'luk bir konsantrasyonda LIX 84-I için 4,484 g/L, LIX 984 için ise 6,235 gr/L bakır ekstrakte edebildiği belirlenmiştir.

Bu çalışma sonucuna göre 7,529 g/L bakır içeriğinden dolayı optimum liç çözeltisinden bakırın ekstraksiyonunu daha az kademe ile yapılabilmesi için %20'lik reaktif kullanımının uygun olduğu belirlenmiştir.



Şekil 51. LIX çözeltileri ile pH 2,0'de optimum liç çözeltisinden Cu yüklem kapasitesi

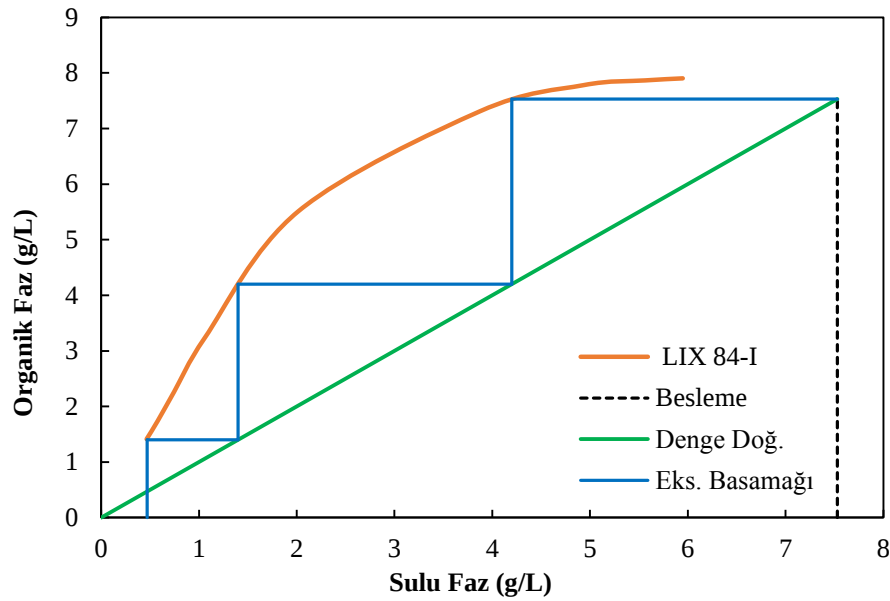
Bakır ekstraksiyon izotermi

Bakırın ekstraksiyonunda gerekli teorik kademe sayısını belirlemek için başlangıç pH'sı 2,0 ve %20'lik LIX 84-I ve LIX 984 reaktifleri kullanılarak farklı O/A faz oranlarında (5/1, 4/1, 3/1, 2/1 1/1, 1/2, 1/3, 1/4, 1/5) sıvı sıvı ekstraksiyon izoterm deneyleri yapılmıştır.

Tablo 56. LIX 84-I ve LIX 984'e ait denge konsantrasyon değerleri

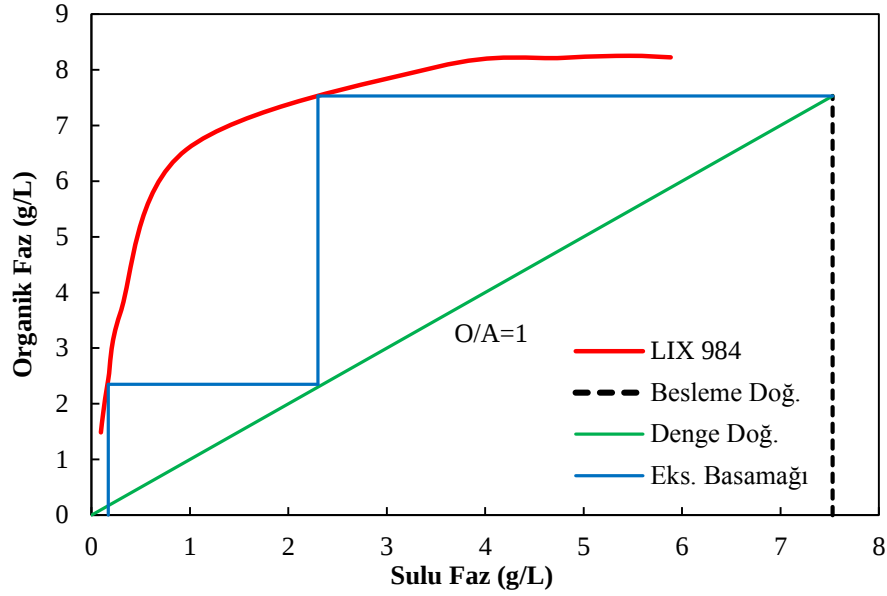
O/A faz oranı	LIX 84-I		LIX 984	
	Sulu Faz (g/L)	Org. Faz (g/L)	Sulu Faz (g/L)	Org. Faz (g/L)
5/1	0,465	1,413	0,095	1,487
4/1	0,577	1,738	0,127	1,850
3/1	0,802	2,242	0,191	2,446
2/1	1,060	3,235	0,384	3,572
1/1	2,057	5,472	0,963	6,566
1/2	3,874	7,310	3,504	8,050
1/3	4,935	7,781	4,791	8,215
1/4	5,563	7,866	5,466	8,252
1/5	5,948	7,902	5,884	8,224

Tablo 56'da verilen değerlerden yararlanılarak çizilen McCabe-Thiele diyagramları LIX 84-I ve LIX 984 için sırasıyla Şekil 52 ve Şekil 53'te gösterilmiştir.



Şekil 52. LIX 84-I için McCabe-Thiele ekstraksiyon diyagramı

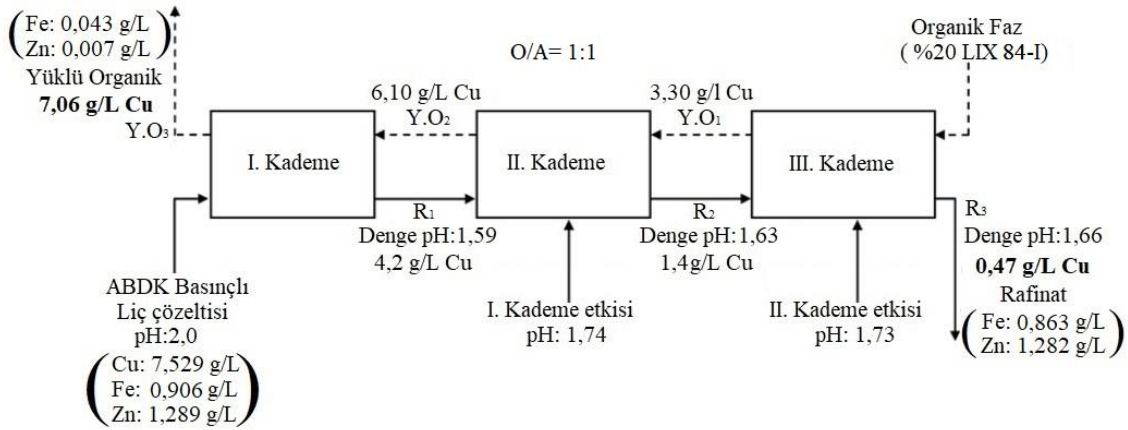
McCabe-Thiele diyagramlarına göre (Şekil 52 ve Şekil 53); O/A 1:1 faz oranında LIX 84-I ile liç çözeltisindeki bakırın %94,2'si üç kademede, LIX 984 ile %98,2'si iki kademede kazanılmıştır.



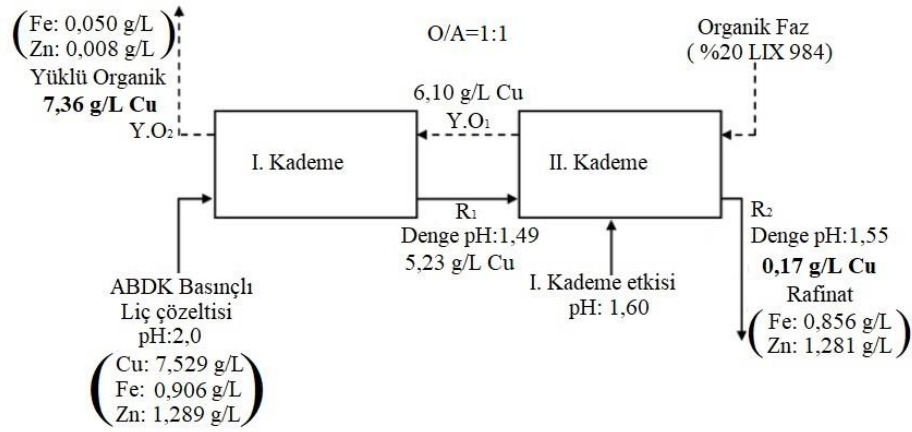
Şekil 53. LIX 984 için McCabe-Thiele ekstraksiyon diyagramı

McCabe-Thiele diyagramlarının sonuçlarına göre karşıt akışlı sürekli bir sıvı sıvı ekstraksiyon prosesi için %20'lik LIX 84-I ve LIX 984 reaktifleri yapılan simülasyon çalışmasının akış şeması gösterimi sırasıyla Şekil 54 ve Şekil 55'te verilmiştir.

Ekstraktant türünün LIX 84-I ve LIX 984 olmasına göre, sulu fazdan ayrılan bakır kapasitesi de 7,06 g/L'den 7,36 g/L'ye yükselirken kademe sayısı da üçten ikiye azalmıştır. Organik fazda ihmal edilebilir düzeyde demir olduğu ve çinko da belirlenen pH değerinde ekstraksiyonu olmadığından dolayı bakırın bu metaller arasından seçici olarak etkin bir şekilde ayrılabilirdiği belirlenmiştir.



Şekil 54. LIX 84-I ile liç çözeltisinin sürekli karşıt akışlı ekstraksiyon simülasyonu



Şekil 55. LIX 984 ile liç çözeltisinin sürekli karşıt akışlı ekstraksiyon simülasyonu

Teorik olarak elde edilen McCabe-Thiele diyagramları ve bu diyagramlardan oluşturulan simülasyon deneyleri sonucunda liç çözeltisinden bakırın deneysel olarak ekstraksiyon verimleri sırasıyla %93,79 ve %97,76 olarak bulunmuştur. Bu değerler teorik olarak bulunan değerlere oldukça yakındır. Bu teorik değerlerin simülasyon deneyleri ile doğrulanabildiğini ve belirlenen reaktif konsantrasyonu ve liç çözeltisi pH değerlerinde çalışmanın başarı ile sonuçlandırıldığını göstermiştir. Simülasyon deneylerinden elde edilen rafinatların bileşimleri Tablo 57’de verilmiştir.

Tablo 57. Bakırın sıvı sıvı ekstraksiyonu sonucu rafinatın metal içerikleri

Metal	Başlangıç liç çözeltisi	LIX 84-I Rafinatı (g/L)	LIX 984 Rafinatı (g/L)
Cu	7,529	0,467	0,169
Fe	0,946	0,863	0,856
Zn	1,289	1,282	1,281

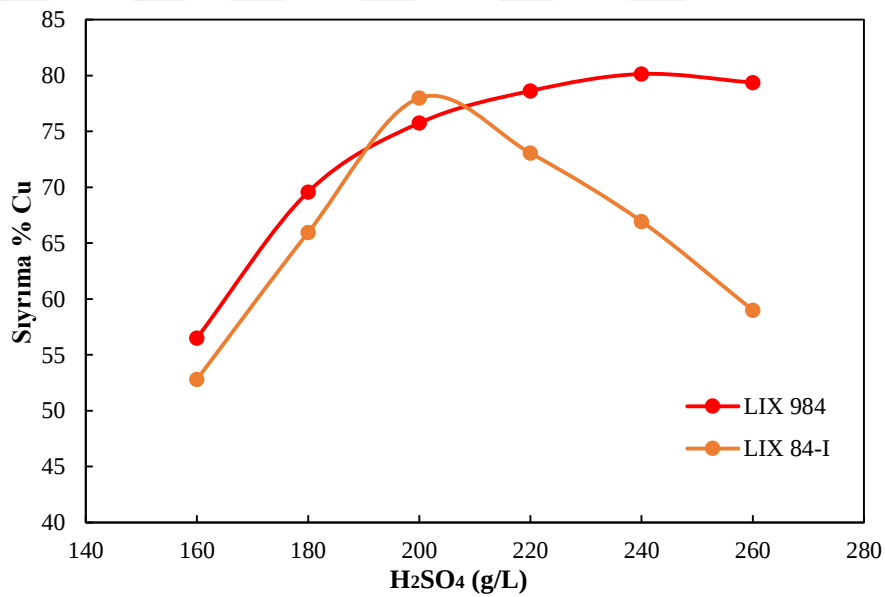
Yüklü organiklerden bakırın sıyırması

Organik fazdan bakırın sıyırılması işleminde öncelikle sıyırıcı olarak kullanılacak H₂SO₄ konsantrasyonunu belirleme çalışması yapılmıştır. Sıyırma deneylerde seçilen asit konsantrasyonlarının, organik fazda meydana gelebilecek bozunmalara sebep olmayacak aralıkta olmasına dikkat edilmiştir.

Sıyırma deneylerinde, ekstraksiyonun simülasyon deneyinden elde edilen yüklü organik çözeltiler, 160, 180, 200, 220, 250 ve 300 g/L konsantrasyonlara sahip H₂SO₄ çözeltileri ile ortam sıcaklığında 400 rpm karıştırma hızında 10 dakikalık sürelerde temas ettirilmiştir. Deney sonunda sulu faz üzerinden elde edilen sonuçlar Tablo 58’de verilmiştir. Bu değerler sonucunda hesaplanan sıyırma verimleri Şekil 56’da grafik ile gösterilmiştir.

Tablo 58. Bakırın sıyırma verimi üzerine asit konsantrasyonu etkisi

Yüklü Organik	H ₂ SO ₄ (g/L)	Sıyırma, % Cu
LIX 84-I (7,06 g/L Cu)	160	52,80
	180	65,95
	200	77,99
	220	73,06
	250	66,94
	300	59,00
LIX 984 (7,36 g/L Cu)	160	56,51
	180	69,58
	200	75,75
	220	78,63
	250	80,14
	300	79,37

**Şekil 56.** Yüklü organiklerden bakırın sıyırması üzerine asit konsantrasyonu etkisi

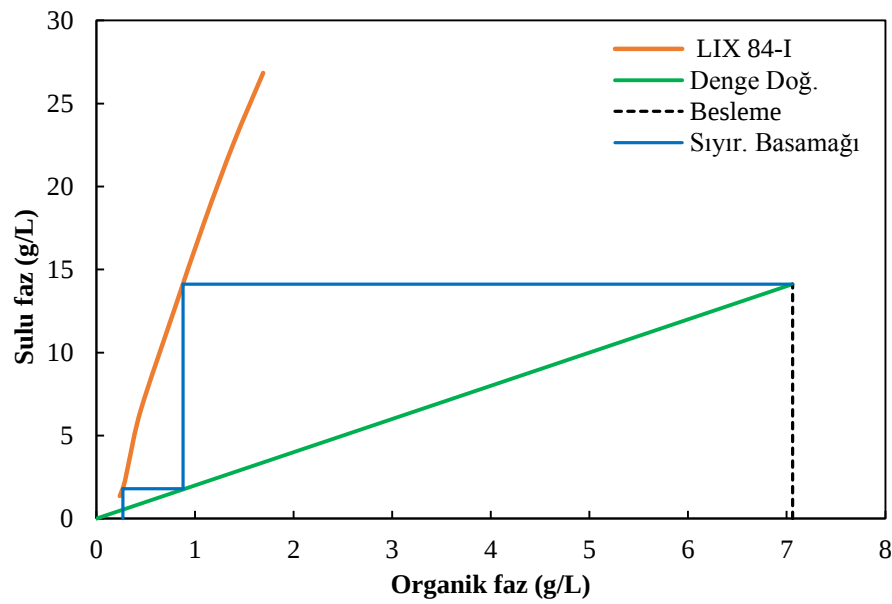
Şekil 56'daki grafikte dikkate alınarak yüklü LIX 84-I'dan bakırı sıyırmak için 200 gr/L H₂SO₄, LIX 984'ten bakırı sıyırmak için 250 gr/L H₂SO₄ konsantrasyonları en iyi sıyırma verimleri elde edilmiştir. Bu sonuçlar ile yüklü organiklerden bakırın sıyırılması için LIX 84-I için 200 g/L H₂SO₄, LIX 984 için ise 250 g/L H₂SO₄ konsantrasyonları seçilmiştir.

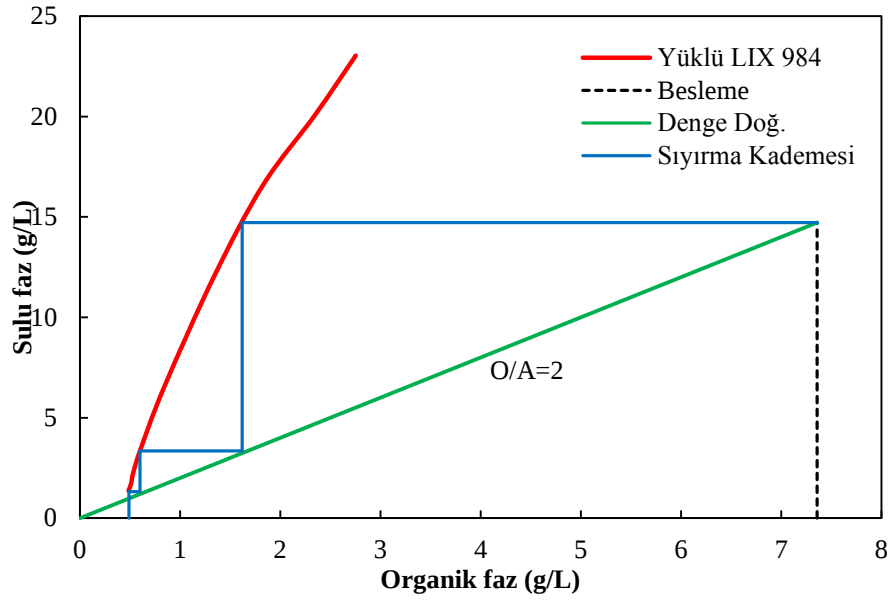
Yüklü organiklerden bakırın sıyırma izotermelerini belirlemek için farklı O/A faz oranlarında (5/1, 4/1, 3/1, 2/1 1/1, 1/2, 1/3, 1/4, 1/5) sıyırma deneyleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 59'da verilmiştir.

Tablo 59. Yüklü LIX reaktiflerinin H₂SO₄ sulu fazında sıyırma denge konsantrasyonları

O/A	LIX 84-I		LIX 984	
	Sulu Faz (g/L) (200 g/L H ₂ SO ₄)	Org. Faz (g/L)	Sulu Faz (250 g/L H ₂ SO ₄)	Org. Faz (g/L)
5/1	26,841	1,692	23,032	2,7536
4/1	22,659	1,395	20,061	2,3449
3/1	17,890	1,097	16,594	1,8288
2/1	12,542	0,789	12,041	1,3394
1/1	6,605	0,455	6,5192	0,8408
1/2	3,365	0,329	3,379	0,6021
1/3	2,257	0,290	2,2756	0,5331
1/4	1,700	0,261	1,7123	0,5108
1/5	1,364	0,238	1,3749	0,4854

Tablo 59'daki denge değerleri kullanılarak LIX 84-I ve LIX 984 reaktifleri için çizilen McCabe-Thiele diyagramları sırasıyla Şekil 57 ve Şekil 58'de verilmiştir.

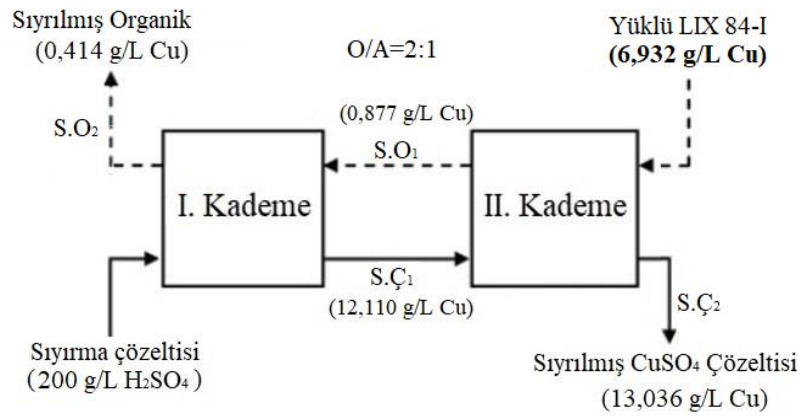
**Şekil 57.** Bakırın sıyırılması için McCabe-Thiele diyagramı (LIX 84-I, 200 g/L H₂SO₄)



Şekil 58. Bakırın sıyırılması için McCabe-Thiele diyagramı (LIX 984, 250 g/L H₂SO₄)

Çizilen McCabe-Thiele Cu sıyırma diyagramlarına göre yüklü LIX 84-I'den 200 g/L konsantrasyondaki H₂SO₄ ile O/A oranı iki için teorik olarak iki kademede %96,18 verim, yüklü LIX 984'ten 250 g/L konsantrasyondaki H₂SO₄ ile O/A oranı iki için teorik olarak üç kademede %93,34 verimle bakırın kazanıldığı görülmüştür.

Teorik olarak belirlenen McCabe-Thiele bakır sıyırma izoterm verilerine göre yüklü LIX 84-I ve LIX 984 organikleri için 200 g/L ve 250 g/L H₂SO₄ çözeltileriyle (O/A=2) sırasıyla üç ve iki kademeli olacak şekilde karşıt akışlı bir bakır sıyırma simülasyon deneylerinin akım şeması sırasıyla Şekil 59 ve Şekil 60'ta verilmiştir.



Şekil 59. Yüklü LIX 84-I ile 200 g/L H₂SO₄ çözeltisinin sıyırma simülasyonu

Çinko ekstraksiyonu

Liç çözeltisinden bakırın sıvı sıvı ekstraksiyon işlemiyle kazanılmasından sonra elde edilen sulu fazdaki çinkoyu aynı yöntemle kazanmak için ilk olarak sulu fazdaki demir iyonları seçimli çöktürme ile uzaklaştırılmıştır. Demirin çöktürülerek tamamen uzaklaştırılmasından sonra kalan çözeltide çinkonun yanında liç çözeltisinden gelen diğer metal bileşenler bulunmaktadır. Bu nedenle katı sıvı ayırma işleminden sonra elde edilen çözelti ile LIX 984 reaktifi kullanılarak çinkonun sıvı sıvı ekstraksiyonu incelenmiştir.

Çinkonun LIX 984 ile ekstraksiyonu literatür taramasında keoksim grubu (LIX 84-I) ile çinko ekstraksiyon veriminin az olduğu (Şekil 13), aldoksim grubunun (LIX 860-I) ise daha iyi olduğu belirtilmektedir (Şekil 14) (BASF 2014). Bu nedenle çinkonu sıvı sıvı ekstraksiyonu çalışmasında sadece LIX 984 kullanılmıştır.

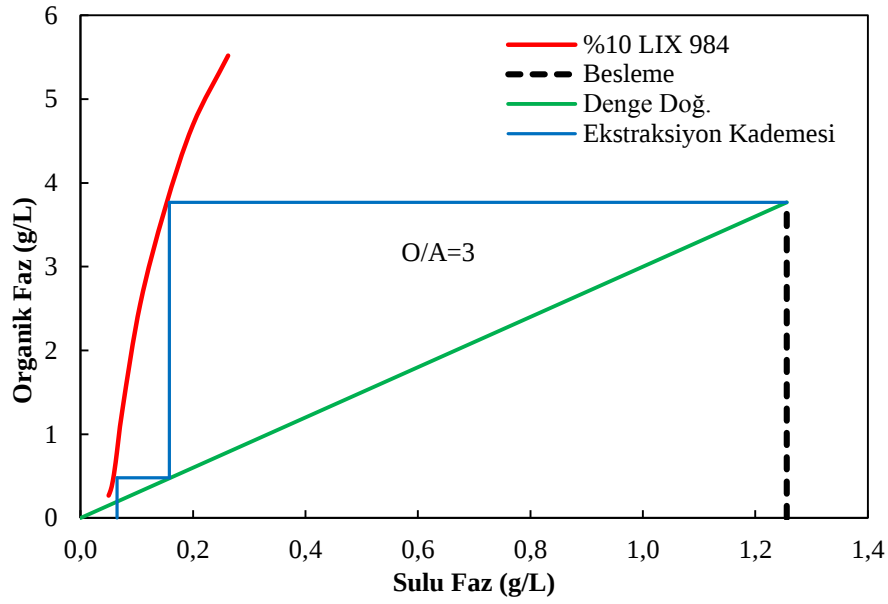
Çinko ekstraksiyon izotermi

Rafinat çözeltisinden çinkonun ekstraksiyonunda gerekli teorik kademe sayısını belirlemek için başlangıç pH'ı 10,0'da ve %10'luk LIX 984 reaktifi kullanılarak farklı O/A faz oranları (5/1, 4/1, 3/1, 2/1 1/1, 1/2, 1/3, 1/4, 1/5) kullanılarak ekstraksiyon deneyleri yapılmıştır.

Tablo 60. %10 LIX 984'e ait çinko denge konsantrasyon değerleri

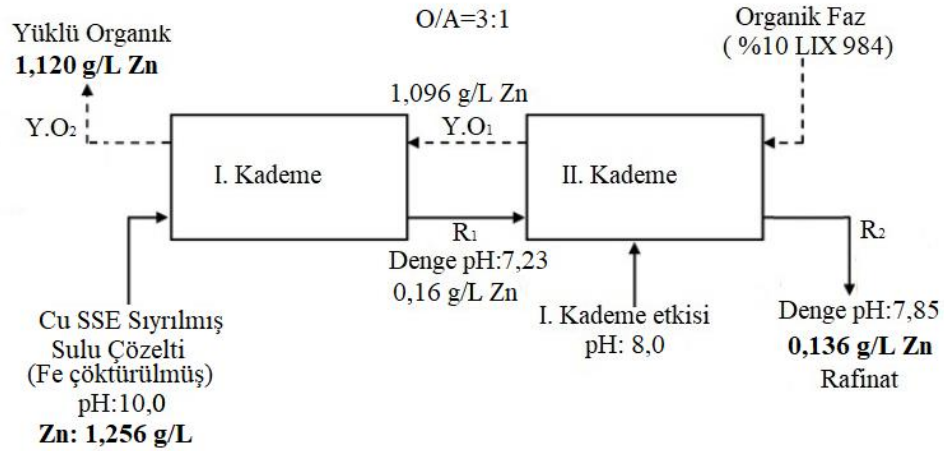
O/A	LIX 984	
	Sulu Faz (g/L)	Org. Faz (g/L)
5/1	0,050	0,268
4/1	0,054	0,334
3/1	0,058	0,444
2/1	0,063	0,663
1/1	0,075	1,312
1/2	0,106	2,555
1/3	0,150	3,687
1/4	0,200	4,693
1/5	0,263	5,519

Tablo 60'da verilen değerlerden yararlanılarak çizilen McCabe-Thiele diyagramları %10'luk LIX 984 için Şekil 61'te gösterilmiştir.



Şekil 61. McCabe-Thiele çinko ekstraksiyon diyagramı (%10 LIX 984)

Şekil 61'deki McCabe-Thiele diyagramına göre O/A faz oranı 3:1'de %10'luk LIX 984 ile rafinat çözeltisindeki çinkonun %94,82'si iki kademe kazanılmıştır. McCabe-Thiele diyagramının sonucuna göre karşıt akışlı sürekli bir proses için simülasyon çalışması Şekil 62'de verilmiştir.



Şekil 62. %10 LIX 984 ile rafinattan çinkonun ekstraksiyon simülasyonu

Teorik olarak elde edilen McCabe-Thiele diyagramları ve bu diyagramlardan oluşturulan simülasyon akış şeması sonucunda rafinat çözeltisinden çinkonun deneysel olarak ekstraksiyon verimi %89,17 olarak bulunmuştur. Bu değerler belirlenen teorik değere yakın olması çalışmanın başarı ile sonuçlandırıldığını göstermiştir.

Yüklü organikten çinkonun sıyırması

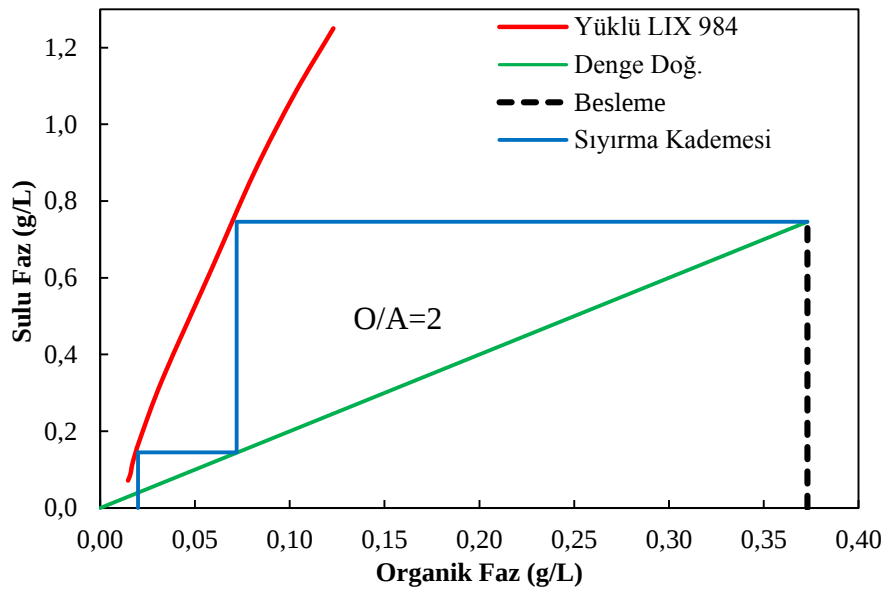
Yüklü LIX 984'ten çinkoyu sıyırmak için 180 gr/L H_2SO_4 konsantrasyonu seçilmiştir. Yüklü organiklerden çinkonun sıyırma diyagramlarını belirlemek için farklı O/A faz oranları

(5/1, 4/1, 3/1, 2/1 1/1, 1/2, 1/3, 1/4, 1/5) kullanılarak sıyırma deneyleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 61’de verilmiştir.

Tablo 61. Yüklü LIX 984 reaktifinin 180 g/L H₂SO₄ ile sıyırma denge konsantrasyonları

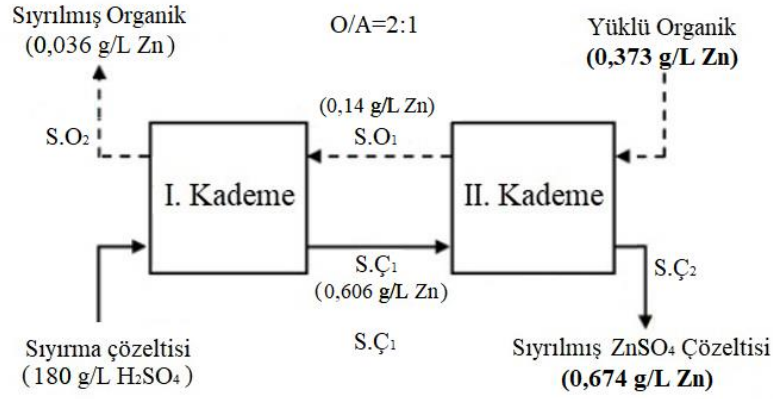
Yüklü LIX 984		
O/A	Sulu Faz (g/L)	Org. Faz (g/L)
5/1	1,250	0,123
4/1	1,081	0,103
3/1	0,875	0,081
2/1	0,628	0,059
1/1	0,340	0,033
1/2	0,176	0,021
1/3	0,119	0,017
1/4	0,089	0,016
1/5	0,072	0,015

Tablo 61’deki değerler kullanılarak çizilen McCabe-Thiele diyagramı Şekil 63’te verilmiştir.



Şekil 63. McCabe-Thiele çinko sıyırma diyagramı (180 g/L H₂SO₄)

Çizilen McCabe-Thiele çinko sıyırma diyagramlarına göre yüklü LIX 984’ten 180 g/L konsantrasyondaki H₂SO₄ ile O/A faz oranı iki için teorik olarak iki kademede %94,64’lik verimle, çinkonun kazanıldığı görülmüştür. Teorik olarak belirlenen iki kademeli karşıt akışlı çinkonun sıyırma simülasyon deneyi yapılmış ve sonuç Şekil 64’te verilmiştir.



Şekil 64. Yüklü LIX 984 ile 180 g/L H₂SO₄ çözeltisi ile çinko sıyırma simülasyonu

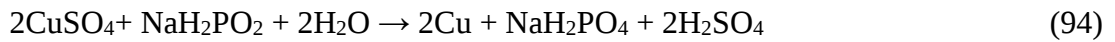
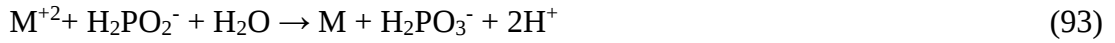
Teorik olarak elde edilen McCabe-Thiele diyagramı ve bu diyagramdan oluşturulan simülasyon akım şeması sonucunda rafinat çözeltisinden çinkonun deneysel olarak sıyırma verimi %90,35 olarak bulunmuştur. Bu değer belirlenen değerlere oldukça yakındır.

Sridhar and Verma (2011) tarafından yapılan sentetik çinko sülfat çözeltilerinden 0,05M LIX 984 ile ekstraksiyonu ve 150 g/L H₂SO₄ sıyırma çözeltisi kullanılmış ve benzer geri kazanım oranları elde edilmiştir.

Çöktürme Deney Sonuçları

Bakır nanopartiküllerin eldesi

Bakır nanopartiküllerin üretimi için sıvı sıvı ekstraksiyon çalışmasının sıyırma aşamasının simülasyon deney sonucunda elde edilen çözelti kullanılmıştır. Nano boyutlu metal yapıların üretimi için çöktürme ve hidrotermal yöntemler kullanılmıştır. Bu çalışma sırasında metalik bakır nanopartiküllerin oluşumu ile ilgili muhtemel reaksiyonlar aşağıdaki gibi açıklanabilir.

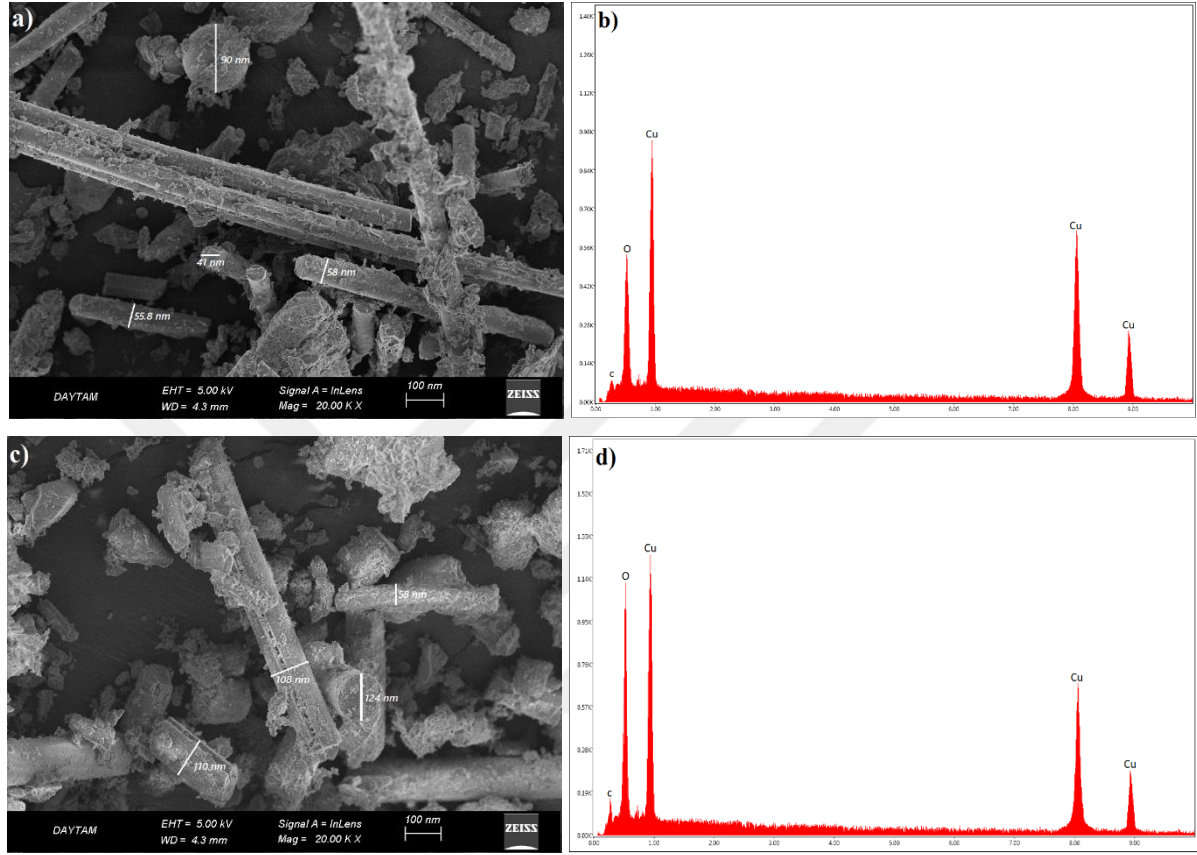


Boyut ve morfoloji analizleri

Elde edilen parçacıkların morfolojisi ve boyut dağılımı SEM analizi kullanılarak incelenmiştir. Şekil 65'te sentezlenen Cu-nanopartiküllerinin tipik SEM-EDS görüntülerini göstermektedir. Gözlemlenen şekiller, Cu-nanopartiküllerin neredeyse tamamı çubuk şeklinde, boyutları ise hidrotermal yöntem ile yaklaşık 41-90 nm, çöktürme yöntemiyle ise 58-124 nm boyutlarında olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, CTAB moleküllerinin Cu²⁺'yi kapsüllemesi

sonucunda Cu-nanopartiküllerinin yüzeyleri üzerinde adsorbe olmaması ve parçacıkların daha fazla büyümesini engellenmesidir (Lai *et al.* 2013).

Wu and Chen (2004), yatığı çalışmada CTAB katyonik bir yüzey aktif madde olduğundan Cu^{+2} iyonları miseller üzerinde adsorbe olmaz. Bu nedenle, Cu nanoparçacıkların oluşturdudan sonra CTAB molekülleri tarafından kapatıldığını belirtmiştir.



Şekil 65. Cu-nanopartiküllerinin SEM-EDS görüntüleri: (a,b) hidrotermal (c,d) çöktürme

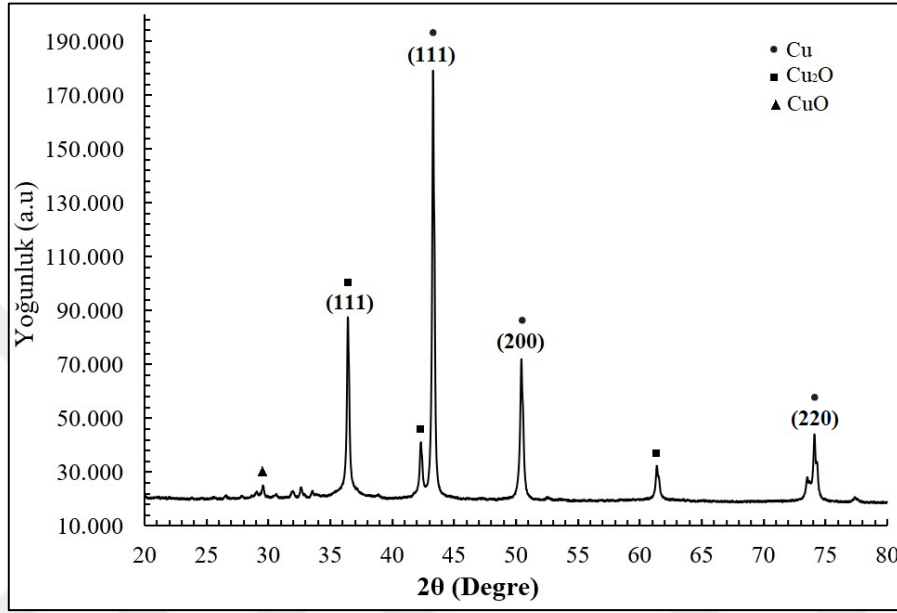
Ürünlerin bileşim doğrulaması

Hidrotermal ve çöktürme yöntemiyle elde edilen Cu-nanopartikülleri kimyasal formlarını belirlemek için XRD analizi ile karakterizasyonu yapılmıştır. Şekil 66 ve Şekil 67’de, hidrotermal ve çöktürme yöntemiyle elde edilen Cu-nanopartiküllerinin XRD’lerini göstermektedir.

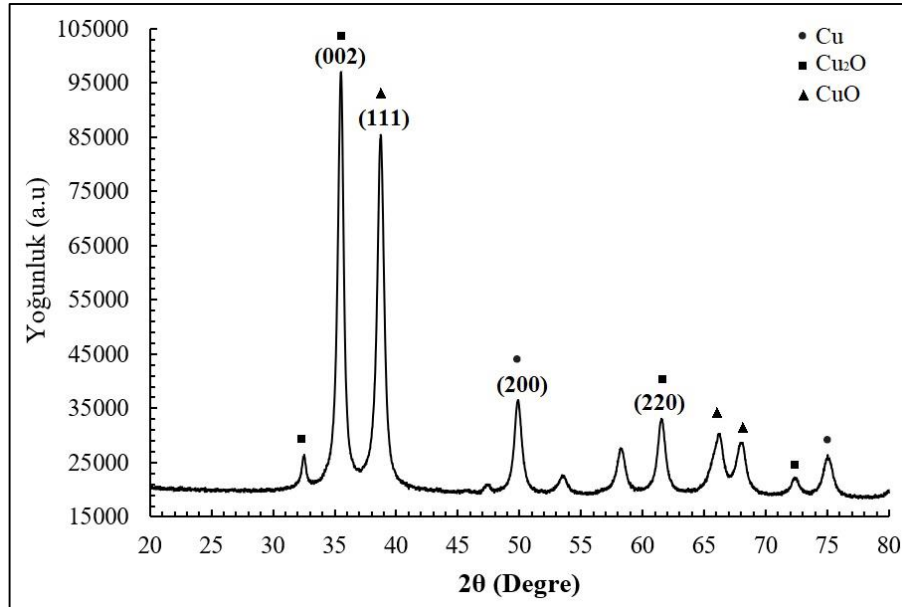
Hidrotermal yöntem ile $2\theta = 36,42, 43,301, 50,443$ ve $74,104$ ’teki kırınım tepe noktaları, kübik simetrlili bakırın [111], [111], [200] ve [220] düzlemleri olarak indekslendi ve rapor edilen verilerle eşleştirilmiştir Cu (JCPDS No. 04–0836) kübik yapıları olarak indekslenmiştir. $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuO veya Cu_2O gibi safsızlıklardan az miktarda karakteristik pik tespit edilmiş, bu da ürünlerin saf metal Cu olduğunu göstermiştir. Bu ayrıca CTAB’ın yüzey adsorpsiyonu nedeniyle Cu-nanopartiküllerinin iyi bir şekilde oksidasyon direncini koruduğunu da açıklamaktadır (Güner 2015).

Elde edilen nanopartiküllerin ortalama parçacık boyutunun, yüksek bir yüzey alanını ve nano kristallerin yüzey alanı-hacim oranını gösterebilen Debye-Scherrer denklemi kullanılarak 15-20 nm aralığında olduğu hesaplanmıştır. Scherer sabiti olarak bilinen K , 0,9-1,0 arasında değişir, λ 1.5418 Å, X-ışını radyasyon kaynağının dalga boyudur; β , XRD zirvesinin yarı yükseklikteki genişliğidir ve θ Bragg açısıdır (Straasø *et al.* 2013).

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (95)$$



Şekil 66. Hidrotermal yöntem ile elde edilen Cu-nanopartiküllerinin XRD grafiği



Şekil 67. Çöktürme yöntem ile elde edilen Cu-nanopartiküllerinin XRD grafiği

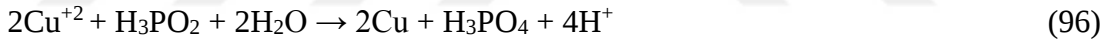
Çöktürme yöntemi ile elde edilen nanopartiküllerinin XRD desenleri Şekil 67’de gösterilmiştir. $(2\theta) = 35,51^\circ$ (002) ve $61,49^\circ$ (220) düzlemleri Cu_2O şeklinde (JCPDS No. 05–

0667), 38,73° (111), 66,20° (022) ve 68,98° (220) düzlemleri CuO şeklinde (JCPDS No. 89–5898), 49,74° (200) ve 75,31° (220) düzlemleri Cu (JCPDS No. 04–0836) kübik yapıları olarak indekslendi ve rapor edilen verilerle ile eşleştirilmiştir (Serrà *et al.* 2021). Buna göre 2θ ana piklerin CuO'nun farklı monoklinik faz düzlemlerine karşılık geldiği, Cu₂O ve CuO nanopartiküllerinin saf monoklinik fazı için karakteristik pikler olduğu açıktır (Parsaee *et al.* 2018). Keskin ve dar kırınım tepe noktaları, malzemenin iyi kristal özelliğe sahip olduğunu gösterir. Ortalama bakır oksit tane boyutu, Scherrer formülü kullanılarak 26-40 nm arasında olduğu hesaplanmıştır.

Reaksiyon mekanizması

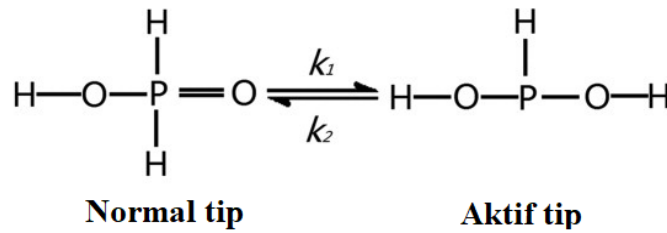
Yukarıdaki sonuçlar, bazik koşullar altında indirgeyici ajan olarak sodyum hipofosfit ve YAM olarak CTAB kullanılarak iyi dağılmış ve oldukça kararlı Cu-nanopartiküllerinin elde edilebileceğini göstermektedir.

Sodyum hipofosfitin standart elektrot potansiyel verileri, alkali koşullar altında daha güçlü bir indirgeme kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. Ancak deney, çözeltinin pH değeri 5'ten büyük olduğunda bakır hidroksitin çökeltilmesinin oluşacağını göstermiştir. Dolayısıyla asıl reaktan, heterojen reaksiyonun bir sonucu olarak nihai ürünlerin zayıf dağılılabirliğine ve stabilitesine yol açan suda çözünmeyen bakır hidroksittir.



$$\Delta G_0 = -282,50 \text{ kJ/mol}$$

Bakır sülfat-sodyum hipofosfit sistemindeki CTAB'nin koruyucu mekanizması genellikle yapısal özellikleri temelinde önerilmiştir. CTAB, güçlü polariteye sahip, suda oldukça az çözünür bir bileşiktir. CTAB, polar gruplara sahip bir polivinil iskelet yapısına sahiptir. Bir YAM ünitesinin polar gruplarında bağlanan hem azot hem de oksijen atomlarının yalnız çiftleri, karmaşık bir bileşik oluşturmak için bakır iyonlarının hibrit orbitallerine bağlanabilir.



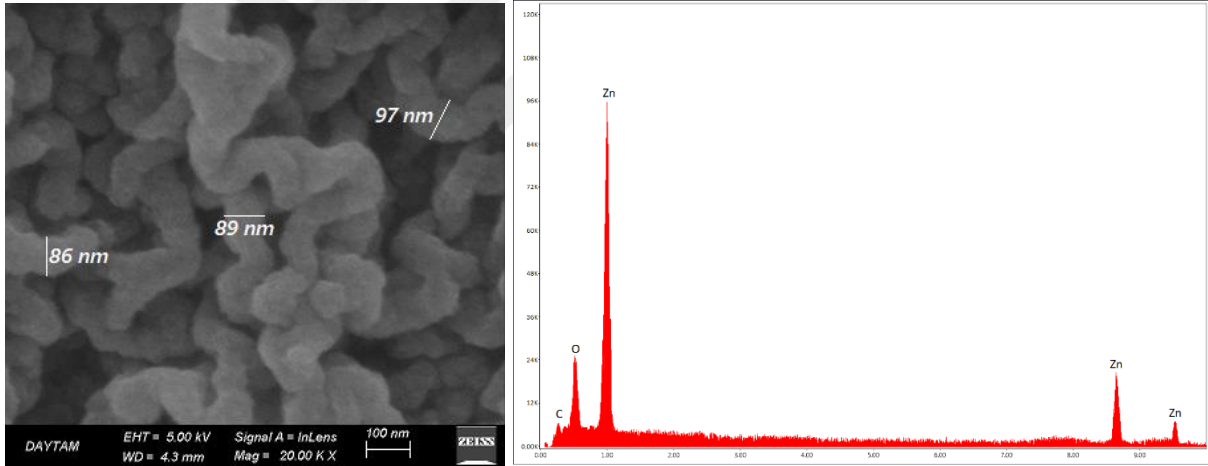
Şekil 68. Sodyum hipofosfit açık zincir formu

Cu-nanopartiküllerinin etkili stabilitesi üzerindeki olası CTAB mekanizması iki açıdan açıklanabilir. Birincisi, CTAB'nin polar gruplarındaki yalnız çift elektronlar, karmaşık bir

bileşik oluşturmak için bakır iyonunun hibrit orbitallerini işgal edebilir. CTAB, nanoskopik şablonlar olarak bakır iyonları ile kapatılır. Cu^{2+} 'nin nanoskopik şablonlar içinde indirgenmesiyle, Şekil 66 ve Şekil 67'de gösterildiği gibi kolayca küçük Cu-nanopartiküller oluşur. Diğer, indirgeme reaksiyonunun tamamlanmasından sonra CTAB'nin Cu-nanopartiküller üzerindeki dağılımının etkisiydi. CTAB molekülleri hazır metal nanopartiküller üzerinde güçlü bir şekilde adsorbe edildiğinden, metal iyonlarını azaltmada agregasyonu etkili bir şekilde engeller (Lai *et al.* 2013). Sonuç olarak, bir CTAB ve CuSO_4 moleküler oranında, Cu-nanopartiküller yüzeylerinde CTAB molekülü adsorbe edildi, bu da onları metal iyonlarından uzak tutarak daha küçük nanoparçacıkların oluşmasına yol açar.

Çinko nanopartiküllerin eldesi

Çöktürme sonucu elde edilen parçacıkların morfolojisi ve boyut dağılımı SEM kullanılarak incelenmiştir. Sentezlenen Zn-nanopartiküllerinin SEM-EDS görüntülerini Şekil 69'da gösterilmektedir. Gözlemlenen şekiller, Zn-nanopartiküllerin boyutları yaklaşık olarak 86-97 nm olduğu görülmektedir.



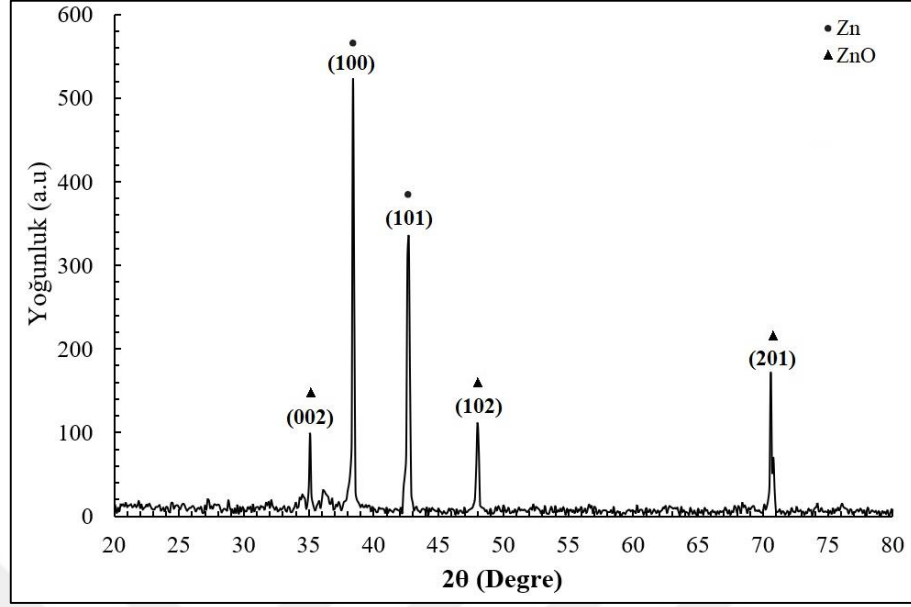
Şekil 69. Çöktürme ile elde edilen Zn-nanopartiküllerinin SEM-EDS görüntüleri

Ürünlerin bileşiminin doğrulaması

Çöktürme yöntemiyle elde edilen Zn-nanopartiküllerinin XRD analizi ile karakterizasyonu yapılmış ve Şekil 70'te XRD modelini gösterilmektedir.

ZnO gibi safsızlıklardan az miktarda karakteristik pik tespit edildi, bu da çöktürmenin daha çok metal Zn olduğunu gösterir. Çöktürme yöntem ile Zn pikleri, $2\theta = 38,40$ ve $42,70$ 'teki kırınım tepe noktaları [100] ve [101] düzlemleri olarak indekslendi ve rapor edilen verilerle JCPDS PDF #00-004-0831 kartı ile birebir örtüşmektedir. ZnO pikleri $2\theta = 35,10$, $48,00$ ve $70,6$ 'daki kırınım tepe noktaları [002], [102] ve [201] düzlemleri altıgen wurtzit yapısı olarak

indekslendi (Wang *et al.* 2015) ve rapor edilen verilerle JCPDS:36-1451 kartı ile birebir örtüşmektedir (Lupan *et al.* 2008).



Şekil 70. Çöktürme yöntem ile elde edilen Zn-nanopartiküllerinin XRD grafiği

SONUÇLAR

Masa üstü bilgisayarın baskılı devrelerinden metal ve değerli metallerin geri kazanılması, basınçlı ortamda metallerin asit liçi, ultrasonik ortamda değerli metallerin asit tiyoüre liçi, metallerin sulu çözeltilerinin sıvı sıvı ekstraksiyonu ve ekstraksiyon çözeltilerinden metalik bakır ve çinkonun çöktürülmesi işlemine dayalı olarak dört aşamada incelenmiştir.

Deneysel çalışmada kullanılan ABDK örneklerinin kimyasal ve fiziksel özellikleri belirlemek için ICP-MS, SEM-EDS ve XRF karakterizasyon yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. ABDK'lerin 2 mm'nin altına öğütülmüş örneği baz metal olarak %30,23 Cu, %3.823 Fe, %5,221 Zn, değerli metal olarak 262,50 ppm Au ve 548,40 ppm Ag içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir.

Çalışmanın birinci aşaması: Basınçlı bir reaktörde ABDK'lerin sülfürik asit kullanılarak liç işleminde metallerin çözündürülmesinin optimum şartları belirlenmiştir. ABDK'lerden çözeltiliye geçen metallerin Taguchi yöntemine göre $L(5^6)$ optimizasyon deneylerinde her bir parametrenin etkisi Minitab 18 paket programı kullanılarak belirlenmiştir. Çözünme işlemi üzerine etkili parametreleri belirlemek ve bu parametrelerin güven aralıklarının tespiti için varyans analizi yapılmıştır. Performans karakteristiklerine karşılık parametrelerin etkinlik dereceleri Minitab 18 paket programı yardımıyla çizilen grafiklerden bakır, demir ve çinko için Means ve S/N değerleri gösterilmiştir. Daha büyük daha iyi performans istatistiği sonucuna göre optimum çalışma koşulları; reaksiyon sıcaklığı 130°C, basınç 20 bar, H_2SO_4 konsantrasyonun 2,0 M, H_2O_2 miktarı %35, katı/sıvı oranı 1/40 g/L ve reaksiyon süresi 60 dk olarak belirlenmiştir. Optimum koşullarda bakır, demir ve çinkonun kazanım oranları sırasıyla %99,62, %94,79 ve %98,76 olarak bulunmuştur.

Çalışmanın ikinci aşaması: Basınçlı liç işleminden kalan katıdan değerli metallerin ultrases ortamında asit tiyoüre liçi için optimum şartlar belirlenmiştir. Taguchi yöntemine göre $L(3^4)$ optimizasyon deneyleri yapılmış ve her bir parametrenin etkisi Minitab 18 paket programı kullanılarak belirlenmiştir. Performans karakteristiklerine karşılık parametrelerin etkinlik dereceleri Minitab 18 paket programı yardımıyla çizilen grafiklerden altın ve gümüş için Means ve S/N değerleri gösterilmiştir. Grafiklerden elde edilen sonuçlara göre altın çözünmesi için ultrases gücünün %60, tiyoüre konsantrasyonun 60 g/L, asit konsantrasyonun 20 g/L ve sıcaklık değerinin 20°C olarak optimum deney şartları belirlenmiştir. Değerli metallerin asit tiyoüre liçi sonrası altın ve gümüş için geri kazanım oranları %82,68 ve %99,14 olarak bulunmuştur.

Çalışmanın üçüncü aşaması: Basınçlı liç işleminden elde edilen optimum liç çözeltilisinden bakır, demir ve çinkonun seçimli olarak ayrılması gerçekleştirilmiştir. LIX 84-I

ve LIX 984 organik reaktiflerinin %10, %15, %20 ve %25'lik konsantrasyonlarına karşılık optimum liç çözeltisinin (sulu çözelti) 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 ve 3,0 başlangıç pH değerlerinde deneyler yapılarak bakırın ekstraksiyon verimi ve dağılım katsayısı belirlenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda artan LIX konsantrasyonu ve sulu çözelti pH'sı ile bakır ekstraksiyon verimi de artmıştır. Aynı şekilde sulu çözeltinin başlangıç pH değeri 0,5-2,0 aralığında Cu ekstraksiyon veriminde artış hızı yüksekken, pH 2,0'den sonra artış hızında bir azalma görülmüştür.

Sürekli bir proseste hem ekstraksiyon hem de sıyırma işlemleri için gerekli teorik kademe sayıları McCabe-Thiele diyagramları çizilerek teorik kademe sayıları belirlenmiş ve simülasyon deneyleri yapılmıştır. Optimum liç çözeltisinden bakır ekstraksiyonu için %20'lik konsantrasyonlarda LIX 84-I ve LIX 984 reaktiflerinin sulu çözelti pH'sı 2,0'de bakır ekstraksiyon izotermi deneyleri yapılmıştır. Bakırın ekstraksiyonu sonucu teorik olarak belirlenen kademe sayısı LIX84-I'de üç, LIX 984'de iki olarak bulunmuştur. Belirlenen teorik kademe sayılarına göre bakır ekstraksiyonu için simülasyon deneyleri sonucunda LIX 84-I ve LIX 984 ile ekstraksiyon verimleri sırasıyla %93,79 ve %97,76 olarak bulunmuştur. Bakır yüklü çözeltilerden sıyırma işlemleri yüklü LIX 84-I ve LIX 984 için sırasıyla 200 ve 250 g/L H₂SO₄ çözeltileriyle yapılmıştır. Sıyırma işlemleri teorik olarak LIX 84-I'de iki, LIX 984'de ise üç kademede gerçekleştiği belirlenmiştir. Belirlenen bu teorik kademe sayıları ile yapılan simülasyon deneyleri sonucunda yüklü LIX 84-I ve LIX 984 çözeltilerinden sıyırma verimleri sırasıyla %94,03 ve %90,64 olarak bulunmuştur.

Bakır ekstraksiyonundan sonra demir seçimli olarak çöktürülmüş ve kalan çözeltide çinko için %10'luk LIX 984 ile sulu çözelti pH'sı 10'da çinko ekstraksiyon izoterm deneyleri yapılmıştır. Çinko ekstraksiyonu teorik olarak iki kademede gerçekleştiği belirlenmiştir. Belirlenen teorik kademe sayısına göre çinko ekstraksiyonu için simülasyon deneyi yapılmış ve deneysel olarak ekstraksiyon verimi %89,17 olarak bulunmuştur. Ekstraksiyon sonucu yüklü çinko 180 g/L H₂SO₄ çözeltisiyle sıyırma işlemi yapılmıştır. Sıyırma işlemi teorik olarak LIX 984 ile tek kademede gerçekleştiği belirlenmiştir. Belirlenen bu teorik kademe sayısına göre yapılan simülasyon deneyi sonucunda yüklü LIX 984 çözeltilerinden çinko sıyırma verimi %90,15 olarak bulunmuştur.

Çalışmanın dördüncü aşaması: Sıvı sıvı ekstraksiyonu sonucunda elde edilen bakır çözeltilerinden NaH₂PO₂ ve CTAB ortamında hidrotermal ve çöktürme yöntemleri, çinko çözeltilerinden ise çöktürme yöntemi kullanılarak metalik bakır ve çinko elde edilmiş. XRD analizleri sonucuna göre, bakırın Cu, CuO ve Cu₂O formunda, çinkonun ise Zn ve ZnO formunda olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKÇA

- Abdulla-Al-Mamun, M., Kusumoto, Y. and Muruganandham, M., 2009. Simple new synthesis of copper nanoparticles in water/acetonitrile mixed solvent and their characterization. *Materials letters*, 63(23), 2007-2009.
- Addemir, O., Açma, E. and Arslan, C., 1995. Çinko-zn. Sistem Yayıncılık, pp., İstanbul.
- Agarwal, J., Beecher, N., Hubred, G., Natwig, D. and Skarbo, R., 1975. Metal separation by fluid ion-exchange in processing of ocean nodules. In *JOM-Journal of Metals. Metallurgical soc amer inst., Mining metall petrol eng inc 420 commonwealth dr. : pp: A23-A24.*
- Agrawal, A., Bagchi, D., Kumari, S. and Pandey, B.D., 2009. An overview of process options and behavioral aspects of the copper values recovered from the copper bleed stream of a copper smelter developed at the national metallurgical laboratory. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 30(2), 136-162.
- Akcil, A., Erust, C., Gahan, C.S., Ozgun, M., Sahin, M. and Tuncuk, A., 2015. Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixiviants—a review. *Waste Management*, 45, 258-271.
- Alabi, O.A., Bakare, A.A., Xu, X., Li, B., Zhang, Y. and Huo, X., 2012. Comparative evaluation of environmental contamination and DNA damage induced by electronic-waste in nigeria and china. *Science of the total environment*, 423, 62-72.
- Albertyn, P.W., 2017. Ammonium thiosulphate leaching of gold from printed circuit board waste. Stellenbosch: Stellenbosch University,
- Alwaidh, A., Sharp, M. and French, P., 2014. Laser processing of rigid and flexible pcbs. *Optics and Lasers in Engineering*, 58, 109-113.
- Ariğ, E., 2010. Nanoyapıda çinko oksit partiküllerinin üretimi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Au-Yeung, S. and Bolton, G., 1986. Iron control in processes developed at sherritt gordon mines. *Iron control in hydrometallurgy*, 131-151.
- Awasthi, A.K. and Li, J., 2017. An overview of the potential of eco-friendly hybrid strategy for metal recycling from weee. *Resources, Conservation and Recycling*, 126, 228-239.
- Awasthi, A.K., Zeng, X. and Li, J., 2016. Relationship between e-waste recycling and human health risk in india: A critical review. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(12), 11509-11532.
- Baldé, C., Forti, V., Gray, V., Kuehr, R. and Stegmann, P., 2017. The global e-waste monitor–2017, united nations university (unu), international telecommunication union (itu) & international solid waste association (iswa), bonn/geneva/vienna. ISBN Electronic Version, 978-992.
- Barbosa-Filho, O. and Monhemius, A., 1994. Iodide—thiocyanate leaching system for gold. *Hydrometallurgy*. Springer: pp: 425-440.

- BASF, 2014. Redbook basf mining solutions. <http://www.mining-solutions.basf.com/>.
- Bazargan, A., Bwegendaho, D., Barford, J. and McKay, G., 2014. Printed circuit board waste as a source for high purity porous silica. *Separation and Purification Technology*, 136, 88-93.
- Behnamfard, A., Salarirad, M.M. and Veglio, F., 2013. Process development for recovery of copper and precious metals from waste printed circuit boards with emphasize on palladium and gold leaching and precipitation. *Waste Management*, 33(11), 2354-2363.
- Biçer, M., 2008. Bakır nanopartiküllerinin sentezi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Bigum, M., Brogaard, L. and Christensen, T.H., 2012. Metal recovery from high-grade weee: A life cycle assessment. *Journal of Hazardous materials*, 207, 8-14.
- Birloaga, I., Coman, V., Kopacek, B. and 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(12), 2581-2586.
- Birloaga, I., De Michaelis, I. and Vegliò, F., 2016. Treatment of printed circuit board wastes by a hydrometallurgical process. In *Proceedings of the Hydrometallurgy Conference 2016: Sustainable Hydrometallurgical Extraction of Metals*. pp: 365-372.
- Birloaga, I., De Michelis, I., Ferella, F., Buzatu, M. and 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(4), 935-941.
- Birloaga, I. and Vegliò, F., 2016. Study of multi-step hydrometallurgical methods to extract the valuable content of gold, silver and copper from waste printed circuit boards. *Journal of environmental chemical engineering*, 4(1), 20-29.
- Blaschuk, B. and Joy, S., 2010. A brief history of the freeport mcmoran bagdad solvent extraction circuit. *SME Annual Meeting*.
- Bosecker, K., 1997. Bioleaching: Metal solubilization by microorganisms. *FEMS Microbiology reviews*, 20(3-4), 591-604.
- Bowmaker, G.A., Kennedy, B.J. and Reid, J.C., 1998. Crystal structures of aucn and agcn and vibrational spectroscopic studies of aucn, agcn, and cucn. *Inorganic Chemistry*, 37(16), 3968-3974.
- Breuer, P.L. and Jeffrey, M.I., 2003. Copper catalysed oxidation of thiosulfate by oxygen in gold leach solutions. *Minerals Engineering*, 16(1), 21-30.
- Bruckard, W., Sparrow, G. and Woodcock, J., 1993. Gold and silver extraction from hellyer lead-zinc flotation middlings using pressure oxidation and thiourea leaching. *Hydrometallurgy*, 33(1-2), 17-41.
- Burkin, A.R., 2001. *Chemical hydrometallurgy: Theory and principles*. Imperial College, pp., London.
- Busselle, L.D., Moore, T.A., Shoemaker, J.M. and Allred, R.E., 1999. Separation processes and economic evaluation of tertiary recycling of electronic scrap. In *Proceedings of the 1999*

- Byerley, J.J., Fouda, S.A. and Rempel, G.L., 1973. The oxidation of thiosulfate in aqueous ammonia by copper (ii) oxygen complexes. *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, 9(8), 879-883.
- Calgaro, C.O., Schlemmer, D.F., da Silva, M.D.C.R., Maziero, E.V., Tanabe, E.H. and Bertuol, D.A., 2015. Fast copper extraction from printed circuit boards using supercritical carbon dioxide. *Waste Management*, 45, 289-297.
- Carlson, E. and Simons, C., 1960. Acid leaching moa bay's nickel. *Jom*, 12(3), 206-213.
- Carr, A.G., Mammucari, R. and Foster, N., 2011. A review of subcritical water as a solvent and its utilisation for the processing of hydrophobic organic compounds. *Chemical Engineering Journal*, 172(1), 1-17.
- Castro-Puyana, M., Herrero, M., Urreta, I., Mendiola, J.A., Cifuentes, A., Ibáñez, E. and Suárez-Alvarez, S., 2013. Optimization of clean extraction methods to isolate carotenoids from the microalga *neochloris oleoabundans* and subsequent chemical characterization using liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Analytical bioanalytical chemistry*, 405(13), 4607-4616.
- Cayumil, R., Khanna, R., Rajarao, R., Mukherjee, P.S. and Sahajwalla, V., 2016. Concentration of precious metals during their recovery from electronic waste. *Waste Management*, 57, 121-130.
- Chen, J., Deng, T., Zhu, G. and Zhao, J., 1996. Leaching and recovery of cold in thiosulfate based system-a research summary at icm. *Transactions of the Indian Institute of Metals*.
- Chen, J., McLellan, J., Siekkinen, A. and Xia, Y., 2006. Rapid synthesis of small silver nanocubes by mediating polyol reduction with a trace amount of sodium hydrosulfide. *Chemical Physics Letters*, 432, 491-496.
- Chen, M., Huang, J., Ogunseitan, O.A., Zhu, N. and Wang, Y.-m., 2015. Comparative study on copper leaching from waste printed circuit boards by typical ionic liquid acids. *Waste Management*, 41, 142-147.
- Chen, M., Ogunseitan, O.A., Wang, J., Chen, H., Wang, B. and Chen, S., 2016. Evolution of electronic waste toxicity: Trends in innovation and regulation. *Environment International*, 89-90, 147-154.
- Cucchiella, F., D'Adamo, I., Koh, S.L. and Rosa, P., 2016. A profitability assessment of european recycling processes treating printed circuit boards from waste electrical and electronic equipments. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 64, 749-760.
- Cui, H. and 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., 2005. Mechanical recycling of consumer electronic scrap. *Luleå tekniska universitet*,
- Cui, J. and Forssberg, E., 2003. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: A review. *Journal of Hazardous materials*, 99(3), 243-263.

- Cui, J. and Zhang, L., 2008. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *Journal of Hazardous materials*, 158(2-3), 228-256.
- Cupertino, D., Charlton, M., Buttar, D., Swart, R. and Maes, C., 1999. A study of copper/iron separation in modern solvent extraction plants. In *Proceedings of the Copper 99-Cobre 99 International Conference*. Phoenix, Arizona, USA: pp: 263–276.
- Dalton, R. and Severs, K., 1986. Advances in solvent extraction for copper by optimized use of modifiers. *Mining latin america/minería latinoamericana*. Springer: pp: 67-75.
- Davenport, W.G., King, M.J., Schlesinger, M.E. and Biswas, A.K., 2002. Extractive metallurgy of copper. Elsevier, pp., Pergamon.
- De, A., Chalmers, R. and Khopkar, S., 1970. Solvent extraction of metals. Van Nostrand Reinhold, London.
- Demirkıran, N. and Tanaydın, M.K., 2021. Recovery of cu(ii) by acorga m5640 after leaching of malachite ore in perchloric acid solutions. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 7(2), 495-505.
- Deschenes, G., Lastra, R., Brown, J.R., Jin, S., May, O. and Ghali, E., 2000. Effect of lead nitrate on cyanidation of gold ores: Progress on the study of the mechanisms. *Minerals Engineering*, 13(12), 1263-1279.
- Dursun, O., 2009. E-atık 1: Tekno-felaket. TMMOB Elektrik Mühendisleri Odası, Ankara.
- Dutrizac, J.E., 1992. The leaching of sulphide minerals in chloride media. *Hydrometallurgy*, 29(1), 1-45.
- Duyvesteyn, W. and Sabacky, B., 1995. Ammonia leaching process for escondida copper concentrates. *Transactions of the Institution of Mining Metallurgy*, 104.
- Ejaz, S., Ejaz, A., Matsuda, K. and Lim, C.W., 2006. Limonoids as cancer chemopreventive agents. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86(3), 339-345.
- El-Sayed, M.A., 2001. Some interesting properties of metals confined in time and nanometer space of different shapes. *Accounts of chemical research*, 34(4), 257-264.
- Elghanian, R., Storhoff, J.J., Mucic, R.C., Letsinger, R.L. and Mirkin, C.A., 1997. Selective colorimetric detection of polynucleotides based on the distance-dependent optical properties of gold nanoparticles. *Science*, 277(5329), 1078-1081.
- Estrada-Ruiz, R.H., Flores-Campos, R., Gámez-Altamirano, H.A. and Velarde-Sánchez, E.J., 2016. Separation of the metallic and non-metallic fraction from printed circuit boards employing green technology. *Journal of Hazardous materials*, 311, 91-99.
- Ghosh, B., Ghosh, M., Parhi, P., Mukherjee, P. and Mishra, B., 2015. Waste printed circuit boards recycling: An extensive assessment of current status. *Journal of Cleaner Production*, 94, 5-19.
- Gilbert-López, B., Barranco, A., Herrero, M., Cifuentes, A. and Ibáñez, E., 2017. Development of new green processes for the recovery of bioactives from *phaeodactylum tricornutum*. *Food Research International*, 99, 1056-1065.

- Gong, Q., Hu, J. and Cao, C., 1993. Kinetics of gold leaching from sulfide gold concentrates with thiosulfate solution. *Transactions of the Nonferrous Metals Society of China*, 3(4), 30-36.
- Goosey, M. and Kellner, R., 2002. A scoping study end-of-life printed circuit boards. Intellect the Department of Trade Industry, Makati City.
- Gönen, N., Körpe, E., Yildirim, M.E. and Selengil, U., 2007. Leaching and cil processes in gold recovery from refractory ore with thiourea solutions. *Minerals Engineering*, 20(6), 559-565.
- GreenCape, 2018. Market intelligence report. <https://www.greencape.co.za/assets/Uploads/GreenCape-Waste-MIR-FINAL-WEB-24-5-2018.pdf>.
- Groenewald, T., 1976. The dissolution of gold in acidic solutions of thiourea. *Hydrometallurgy*, 1(3), 277-290.
- Gula, M.J., Dreisinger, D.B., Montijo, J.C. and Young, S.K., 1996. Iron control and disposal.pp., Montreal,.
- Gullett, B.K., Linak, W.P., Touati, A., Wasson, S.J., Gatica, S. and King, C.J., 2007. Characterization of air emissions and residual ash from open burning of electronic wastes during simulated rudimentary recycling operations. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 9(1), 69-79.
- Guo, J., Guo, J. and Xu, Z., 2009. Recycling of non-metallic fractions from waste printed circuit boards: A review. *Journal of Hazardous materials*, 168(2-3), 567-590.
- Gurung, M., Adhikari, B.B., Kawakita, H., Ohto, K., Inoue, K. and Alam, S., 2013. Recovery of gold and silver from spent mobile phones by means of acidothiourea leaching followed by adsorption using biosorbent prepared from persimmon tannin. *Hydrometallurgy*, 133, 84-93.
- Güner, E.K., 2015. Nikel, bakır ve çinko tuzlarının boraks ile reaksiyonundan elde edilen ürünlerin sentezi ve karakterizasyonu. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi, Erzuurm.
- Ha, V.H., Lee, J.-c., Jeong, J., Hai, H.T. and Jha, M.K., 2010. Thiosulfate leaching of gold from waste mobile phones. *Journal of Hazardous materials*, 178(1-3), 1115-1119.
- Hadi, P., Gao, P., Barford, J.P. and McKay, G., 2013. Novel application of the nonmetallic fraction of the recycled printed circuit boards as a toxic heavy metal adsorbent. *Journal of Hazardous materials*, 252-253, 166-170.
- Hadi, P., Xu, M., Lin, C.S.K., Hui, C.-W. and McKay, G., 2015. Waste printed circuit board recycling techniques and product utilization. *Journal of Hazardous materials*, 283, 234-243.
- Hagelucken, C., 2006. Improving metal returns and eco-efficiency in electronics recycling-a holistic approach for interface optimisation between pre-processing and integrated metals smelting and refining. In *Proceedings of the 2006 IEEE International Symposium on Electronics and the Environment*, 2006. IEEE: pp: 218-223.

- Hagelüken, C., 2006b. Improving metal returns and eco-efficiency in electronics recycling - a holistic approach for interface optimisation between pre-processing and integrated metals smelting and refining. In Proceedings of the 2006 IEEE International Symposium on Electronics and the Environment, 2006. pp: 218-223.
- Hagelüken, C., 2006. Recycling of electronic scrap at umicore precious metals refining. *Acta Metallurgica Slovaca*, 12, 111-120.
- Hait, J., Jana, R., Kumar, V. and Sanyal, S., 2002. Some studies on sulfuric acid leaching of anode slime with additives. *Industrial engineering chemistry research*, 41(25), 6593-6599.
- Hao, J., Wang, Y., Wu, Y. and Guo, F., 2020. Metal recovery from waste printed circuit boards: A review for current status and perspectives. *Resources, conservation recycling*, 157, 104787.
- Hawthorne, S.B., Galy, A.B., Schmitt, V.O. and Miller, D.J., 1995. Effect of sfe flow rate on extraction rates: Classifying sample extraction behavior. *Analytical Chemistry*, 67(15), 2723-2732.
- Hawthorne, S.B., Yang, Y. and Miller, D.J., 1994. Extraction of organic pollutants from environmental solids with sub-and supercritical water. *Analytical Chemistry*, 66(18), 2912-2920.
- Henkel, 1996. Specialist in applied chemistry. H. M. I. Division (Ed.).
- Herat, S., 2008. Environmental impacts and use of brominated flame retardants in electrical and electronic equipment. *The Environmentalist*, 28(4), 348-357.
- Herbst, R., Baron, P. and Nilsson, M., 2011. Standard and advanced separation: Purex processes for nuclear fuel reprocessing. *Advanced separation techniques for nuclear fuel reprocessing and radioactive waste treatment*. Elsevier: pp: 141-175.
- Herrero, M., Castro-Puyana, M., Mendiola, J.A. and Ibañez, E., 2013. Compressed fluids for the extraction of bioactive compounds. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 43, 67-83.
- House, J., 1989. The development of the lix® reagents. *Mining, Metallurgy Exploration*, 6(1), 1-6.
- Huang, J., Chen, M., Chen, H., Chen, S. and Sun, Q., 2014. Leaching behavior of copper from waste printed circuit boards with brønsted acidic ionic liquid. *Waste Management*, 34(2), 483-488.
- Hyötyläinen, T., 2009. Critical evaluation of sample pretreatment techniques. *Analytical bioanalytical chemistry*, 394(3), 743-758.
- ICSG, 2018. International copper study group, the world copper factbook 2018. <http://www.icsg.org/index.php/component/jdownloads/finish/170/2876>.
- Iji, M. and Yokoyama, S., 1997. Recycling of printed wiring boards with mounted electronic components. *Circuit World*, 23, 10-15.

- İnan, Y., 2012. Nano boyutlu çinko borat sentezinde reaksiyon koşullarının etkisi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Infomine, 2021. Commodity and metal prices. <https://www.mining.com/markets/>.
- Işıldar, A., Rene, E.R., van Hullebusch, E.D. and Lens, P.N.L., 2018. Electronic waste as a secondary source of critical metals: Management and recovery technologies. *Resources, Conservation and Recycling*, 135, 296-312.
- Jadhav, U. and Hocheng, H., 2015. Hydrometallurgical recovery of metals from large printed circuit board pieces. *Scientific Reports*, 5(1), 14574.
- Jana, R.K., Pandey, B.D. and Premchand, 1999. Ammoniacal leaching of roast reduced deep-sea manganese nodules. *Hydrometallurgy*, 53(1), 45-56.
- Järvinen, O., 2000. Outokumpu process for the precious metal refining from copper anode slime. In EPD Congress. pp: 511-514.
- Jeffrey, M.I. and Breuer, P.L., 2000. The cyanide leaching of gold in solutions containing sulfide. *Minerals Engineering*, 13(10), 1097-1106.
- Jeffrey, M.I. and Ritchie, I.M., 2001. The leaching and electrochemistry of gold in high purity cyanide solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(4), D29.
- Jha, M.K., Kumari, A., Choubey, P.K., Lee, J.-c., Kumar, V. and Jeong, J., 2012. Leaching of lead from solder material of waste printed circuit boards (pcbs). *Hydrometallurgy*, 121-124, 28-34.
- Jha, M.K., Lee, J.-c., Kumari, A., Choubey, P.K., Kumar, V. and Jeong, J., 2011. Pressure leaching of metals from waste printed circuit boards using sulfuric acid. *Jom*, 63(8), 29.
- Jing-ying, L., Xiu-Li, X. and Wen-quan, L., 2012. Thiourea leaching gold and silver from the printed circuit boards of waste mobile phones. *Waste Management*, 32(6), 1209-1212.
- Johnson, J., McDonald, R., Whittington, B., Quan, L. and Muir, D., 2002. Process water salinity effects in the pressure acid leaching of cawse nickel laterite ore. *Chloride Metallurgy*, 1, 339-354.
- Kai, T., Hagiwara, T., Haseba, H. and Takahashi, T., 1997. Reduction of thiourea consumption in gold extraction by acid thiourea solutions. *Industrial engineering chemistry research*, 36(7), 2757-2759.
- Kamberovic, Z., Korac, M. and Ranitovic, M., 2011. Hydrometallurgical process for extraction of metals from electronic waste, part ii: Development of the processes for the recovery of copper from printed circuit boards (pcb). *Metalurgija-MJoM*, 17(3), 139-149.
- Kaya, M., 2016. Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes. *Waste Management*, 57, 64-90.
- Khanna, R., Cayumil, R., Mukherjee, P. and Sahajwalla, V., 2014. A novel recycling approach for transforming waste printed circuit boards into a material resource. *Procedia Environmental Science*, 21, 42-54.

- Kiddee, P., Naidu, R. and Wong, M.H., 2013. Electronic waste management approaches: An overview. *Waste Management*, 33(5), 1237-1250.
- Kislik, V.S., 2012. *Solvent extraction: Classical and novel approaches*. Elsevier, pp.
- Kobayashi, M., Dutrizac, J.E. and Toguri, J.M., 1990. A critical review of the ferric chloride leaching of galena. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 29(3), 201-211.
- Kogan, V., 2006. Process for the recovery of precious metals scrap by means of hydrometallurgical technique. Patent application, WO, 6006(013568), A3.
- Kokosa, J.M., 2013. Advances in solvent-microextraction techniques. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 43, 2-13.
- Kordosky, G., 2002. Copper recovery using leach/solvent extraction/electrowinning technology: Forty years of innovation, 2.2 million tonnes of copper annually. *Journal of the Southern African Institute of Mining Metallurgy* 102(8), 445-450.
- Kordosky, G., Champion, W., Dolegowski, J., Olafson, S. and Jensen, W., 1981. Use of pH control in solvent extraction circuits. *Mining Engineering*, 33(3), 291-299.
- Kordosky, G., Sierakoski, J. and House, J., 1983. The lix 860 series: Unmodified copper extraction reagents. In *Proc. of the International Solvent Extraction Conf.*, Denver, Colorado.
- Kordosky, G.A., Mackay, K.D., Sudderth, R.B. and Sierakoski, J.M., 1985. *Solvent extraction*. Henkel Corporation.
- Korte, F. and Coulston, F., 1995. From single-substance evaluation to ecological process concept: The dilemma of processing gold with cyanide. *Ecotoxicology Environmental Safety* 32(1), 96-101.
- Kronholm, J., Hartonen, K. and Riekkola, M.-L., 2007. Analytical extractions with water at elevated temperatures and pressures. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 26(5), 396-412.
- Krzewska, S., Podsiadły, H. and Pajdowski, L., 1980. Studies on the reaction of copper(ii) with thiourea—iii: Equilibrium and stability constants in Cu(ii)-thiourea-HClO₄ redox system. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 42(1), 89-94.
- Kumar, A., Holuszko, M. and Espinosa, D.C.R., 2017. E-waste: An overview on generation, collection, legislation and recycling practices. *Resources, Conservation and Recycling*, 122, 32-42.
- Kuzugüdenli, O. and Kantar, C., 1999. Alternatives to gold recovery by cyanide leaching. *Erc. Univ. Fen Bil. Derg.*, 15(1-2), 119-127.
- Kyle, J., 1996. Pressure acid leaching of Australian nickel/cobalt laterites. *Nickel*, 96, 245-250.
- Lacoste-Bouchet, P., Deschênes, G. and Ghali, E., 1998. Thiourea leaching of a copper-gold ore using statistical design. *Hydrometallurgy*, 47(2-3), 189-203.

- Lai, D., Liu, T., Jiang, G. and Chen, W., 2013. Synthesis of highly stable dispersions of copper nanoparticles using sodium hypophosphite. *Journal of applied polymer science*, 128(3), 1443-1449.
- Lam, J., Kim, K., Lu, S., Tabata, Y., Scott, D.W., Mikos, A.G. and Kurtis Kasper, F., 2014. A factorial analysis of the combined effects of hydrogel fabrication parameters on the in vitro swelling and degradation of oligo(poly(ethylene glycol) fumarate) hydrogels. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 102(10), 3477-3487.
- Lee, C.-H., Chang, C.-T., Fan, K.-S. and Chang, T.-C., 2004. An overview of recycling and treatment of scrap computers. *Journal of Hazardous materials*, 114(1-3), 93-100.
- Lee, Y., Choi, J.-r., Lee, K.J., Stott, N.E. and Kim, D., 2008. Large-scale synthesis of copper nanoparticles by chemically controlled reduction for applications of inkjet-printed electronics. *Nanotechnology*, 19(41), 415604.
- Legarth, J.B., Alting, L. and Baldo, G.L., 1995. Sustainability issues in circuit board recycling. In *Proceedings of the 1995 IEEE International Symposium on Electronics and the Environment ISEE* (Cat. No. 95CH35718). IEEE: pp: 126-131.
- Lerat, J. and Lorrain, C., 1985. Uranium enrichment by solvent extraction. CEA Etablissement de la Vallée du Rhône.
- Leung, A.O.W., 2019. Chapter 15 - environmental contamination and health effects due to e-waste recycling. *Electronic waste management and treatment technology*, M. N. V. Prasad and M. Vithanage. Butterworth-Heinemann: pp: 335-362.
- Li, J., Lu, H., Guo, J., Xu, Z. and Zhou, Y., 2007. Recycle technology for recovering resources and products from waste printed circuit boards. *Environmental science technology*, 41(6), 1995-2000.
- Liu, B., Wang, S., Jia, Y., Zhu, W., Zhang, Q., Wang, X., Yao, Y. and Jing, Y., 2018. Lithium isotope separation by crown ethers of different nitrogen-containing derivatives in the ionic liquid-anisole system. *Journal of Molecular Liquids*, 272, 548-553.
- Liu, Q.-m., Yu, R.-l., Qiu, G.-z., Fang, Z., Chen, A.-l. and Zhao, Z.-w., 2008. Optimization of separation processing of copper and iron of dump bioleaching solution by lix 984n in dexing copper mine. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 18(5), 1258-1261.
- Liu, R., Shieh, R., Yeh, R.Y. and Lin, C., 2009. The general utilization of scrapped pc board. *Waste Management*, 29(11), 2842-2845.
- Liu, Z. and Bando, Y., 2003. A novel method for preparing copper nanorods and nanowires. *Advanced Materials*, 15(4), 303-305.
- Long Le, H., Jeong, J., Lee, J.-C., Pandey, B.D., Yoo, J.-M. and Huyunh, T.H., 2011. Hydrometallurgical process for copper recovery from waste printed circuit boards (pcbs). *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 32(2), 90-104.
- Lu, Y. and Xu, Z., 2016. Precious metals recovery from waste printed circuit boards: A review for current status and perspective. *Resources, Conservation and Recycling*, 113, 28-39.

- Lundstrom, M., Seisko, S., Jascisak, J., Orac, D., Aromaa, J., Havlik, T. and Forsen, O., 2017. Oxidative pressurized acid leaching of waste printed circuit boards. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 53(2), 781-792.
- Lupan, O., Chow, L., Chai, G. and Heinrich, H., 2008. Fabrication and characterization of zn zno core shell microspheres from nanorods. *Chemical Physics Letters*, 465, 249-253.
- Marcus, Y. and Kertes, A.S., 1969. Ion exchange and solvent extraction of metal complexes. Wiley, pp. 1969-1048, London
- McPherson, D.T., 2005. Hazard assessment of e-waste from desktop computers. Jackson State University,
- Merigold, C., Agers, D. and House, J., 1971. Lix-64n: The recovery of copper from ammoniacal leach solutions. In *Proc. Int. Solvt. Extn. Conf.*, The Hague. pp: 1351-1355.
- Merigold, C. and Sudderth, R., 1973. Recovery of nickel by liquid ion exchange technology. In *International Symposium on Hydrometallurgy*. American Institute of Mining Engineers: pp: 552-588.
- Montgomery, D.C., 1997. Introduction to factorial designs. *Design and analysis of experiments.*, 189-243.
- Morrison, G.H. and Freiser, H., 1957. Solvent extraction in analytical chemistry. John Wiley and Sons, New York.
- Mukherjee, A.D., Sen, R. and Mondal, A., 1998. Freibergite from polymetallic sulphide deposits of the delhi-aravalli belt, rajasthan. *Journal of Geological Society of India*, 52(5), 543-547.
- Murthy, D., Kumar, V. and Rao, K., 2003. Extraction of gold from an indian low-grade refractory gold ore through physical beneficiation and thiourea leaching. *Hydrometallurgy*, 68(1-3), 125-130.
- Muthuraj, R., Misra, M., Defersha, F. and Mohanty, A.K., 2016. Influence of processing parameters on the impact strength of biocomposites: A statistical approach. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 83, 120-129.
- Nagaveni, K., Gayen, A., Subbanna, G. and Hegde, M., 2002. Pd-coated ni nanoparticles by the polyol method: An efficient hydrogenation catalyst. *Journal of Materials Chemistry*, 12(10), 3147-3151.
- Ni, W., Huang, Y., Wang, X., Zhang, J. and Wu, K., 2014. Associations of neonatal lead, cadmium, chromium and nickel co-exposure with DNA oxidative damage in an electronic waste recycling town. *Science of the total environment*, 472, 354-362.
- Nnorom, I.C. and Osibanjo, O., 2008. Electronic waste (e-waste): Material flows and management practices in nigeria. *Waste Management*, 28(8), 1472-1479.
- Oguchi, M., Murakami, S., Sakanakura, H., Kida, A. and Kameya, T., 2011. A preliminary categorization of end-of-life electrical and electronic equipment as secondary metal resources. *Waste Management*, 31(9), 2150-2160.

- Ogunniyi, I., Vermaak, M.K.G. and Groot, D., 2009. Chemical composition and liberation characterization of printed circuit board comminution fines for beneficiation investigations. *Waste Management*, 29(7), 2140-2146.
- Oishi, T., Koyama, K., Alam, S., Tanaka, M. and Lee, J.-C., 2007. Recovery of high purity copper cathode from printed circuit boards using ammoniacal sulfate or chloride solutions. *Hydrometallurgy*, 89(1-2), 82-88.
- Ortuño, N., Conesa, J.A., Moltó, J. and Font, R., 2014. Pollutant emissions during pyrolysis and combustion of waste printed circuit boards, before and after metal removal. *Science of the total environment*, 499, 27-35.
- Ozberk, E., Jankola, W., Vecchiarelli, M. and Krysa, B., 1995. Commercial operations of the sheritt zinc pressure leach process. *Hydrometallurgy*, 39(1-3), 49-52.
- Pangum, L. and Browner, R., 1996. Pressure chloride leaching of a refractory gold ore. *Minerals Engineering*, 9(5), 547-556.
- Park, B.K., Jeong, S., Kim, D., Moon, J., Lim, S. and Kim, J.S., 2007. Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method. *Journal of colloid interface science*, 311(2), 417-424.
- Parsaee, Z., Joukar Bahaderani, E. and Afandak, A., 2018. Sonochemical synthesis, in vitro evaluation and dft study of novel phenothiazine base schiff bases and their nano copper complexes as the precursors for new shaped cuo-nps. *Ultrasonics Sonochemistry*, 40, 629-643.
- Pawliszyn, J., 2010. Theory of extraction. *Handbook of sample preparation*, J. Pawliszyn and H. L. Lord. pp: 2-24.
- Peace, G.S., 1993. Taguchi methods: A hands-on approach. Addison-Wesley,pp., Reading, Mass.
- Peligot, E., 1842. Research on uranium. *Ann. Chem. Phys.*, 3rd Series, 5(1), 1842.
- Petter, P., Veit, H.M. and Bernardes, A.M., 2014. Evaluation of gold and silver leaching from printed circuit board of cellphones. *Waste Management*, 34(2), 475-482.
- Phadke, M.S., 1989. *Quality engineering using robust design*, ptr prentice-hall. Inc., Englewood Cliffs, NJ.
- Piga, L., Abbruzzese, C., Fornari, P., Massidda, R. and Ubaldini, S., 1995. Thiourea leaching of a siliceous au-ag bearing ore using a four-factor composite design. In *Proceedings of the XIX International Mineral Processing Congress-Precious Metals Processing and Mineral Waste and the Environment*. pp: 43-46.
- Pinho, S., Ferreira, M. and Almeida, M.F., 2018. A wet dismantling process for the recycling of computer printed circuit boards. *Resources, Conservation and Recycling*, 132, 71-76.
- Plaza, M. and Turner, C., 2015. Pressurized hot water extraction of bioactives. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 71, 39-54.
- Power, K.L., 1970. Operation of the first commercial copper liquid ion exchange and electrowinning plant. *AIIME Annual Meeting*, New York, 1-26.

- Puvvada, G. and Murthy, D., 2000. Selective precious metals leaching from a chalcopyrite concentrate using chloride/hypochlorite media. *Hydrometallurgy*, 58(3), 185-191.
- Pyatenko, A., 2009. Nanostructure synthesis in aqueous media. *Recent Advances in Nanoscience Technology*, 1, 1.
- Qin, H.S. and Ren, Z.J., 2000. Cyanide waste pollution and prevention measures of rock heap leaching gold [j]. *Journal of Qinghai Environment*, 10(2), 78-80.
- Rajagopal, R.R., Aravinda, L.S., Rajarao, R., Bhat, B.R. and Sahajwalla, V., 2016. Activated carbon derived from non-metallic printed circuit board waste for supercapacitor application. *Electrochimica Acta*, 211, 488-498.
- Ramadorai, G., 1993. Use of chlorine in the processing of gold ores. *Precious metals*, 265-279.
- Robinson, B.H., 2009. E-waste: An assessment of global production and environmental impacts. *Science of the total environment*, 408(2), 183-191.
- Ross, A., 1957. Solvent extraction newcomer to the colorado plateau. *Mining Engineering*, 9, 21-25.
- Ross, P.J., 1996. Taguchi techniques for quality engineering: Loss function, orthogonal experiments, parameter and tolerance design. pp. 329, New York, McGraw-Hill.
- Rossouw, W.A., 2015. Effect of mechanical pre-treatment on leaching of base metals from waste printed circuit boards. Stellenbosch: Stellenbosch University,
- Roy, R.K., 2001. Design of experiments using the taguchi approach: 16 steps to product and process improvement. John Wiley & Sons, pp.
- Roy, R.K., 2010. A primer on the taguchi method. Van Nostrand Reinhold, pp., New York.
- Roy, R.K., 2010. A primer on the taguchi method. Dearborn, MI, Society of Manufacturing Engineers.
- Rubisov, D., Krowinkel, J. and Papangelakis, V., 2000. Sulphuric acid pressure leaching of laterites—universal kinetics of nickel dissolution for limonites and limonitic/saprolitic blends. *Hydrometallurgy*, 58(1), 1-11.
- Rydberg, J., Choppin, G.R., Musikas, C. and Sekine, T., 2004. Solvent extraction equilibria. *Solvent extraction principles practice*, 109-201.
- Rydberg, J., Musikas, C., Choppin, G. and Cox, M., 2004. Solvent extraction in principles and practices Marcel Dekker, pp. 455– 505, New York.
- Sachleben, R.A. and Moyer, B.A., 1999. Ligand design for small cations: The li⁺/14-crown-4 system. Metal ion separation and preconcentration: Progress and opportunities, AH Bond, ML Dietz and R. Rogers. ACS Symposium Series, Washington DC: pp: 114-132.
- Sadeghi, N., Alamdari, E., Fatmehsari, D., Darvishi, D., Alamdari, A. and Kafash Rafsanjani, A., 2013. Solvent extraction of gold form chloride solution by tri-butyl phosphate (tbp). In 23rd International Mining Congress and Exhibition of Turkey. pp: 16-19.
- Sankaran, R., Yadava, R., Sen, D., Kulshrestha, S., Mohanty, K. and Singh, J., 1996. Leachable u and au in an indian schistose quartzite. *Hydrometallurgy*, 43(1-3), 387-389.

- Sanyal, S., Ke, Q., Zhang, Y., Ngo, T., Carrell, J., Zhang, H. and Dai, L.L., 2013. Understanding and optimizing delamination/recycling of printed circuit boards using a supercritical carbon dioxide process. *Journal of Cleaner Production*, 41, 174-178.
- Schädel, M., 2012. Chemistry of superheavy elements. *Radiochimica Acta*, 100(8-9), 579-604.
- Schluep, M., Hagelueken, C., Kuehr, R., Magalini, F., Maurer, C., Meskers, C., Mueller, E. and Wang, F., 2009. Sustainable innovation and technology transfer industrial sector studies: Recycling—from e-waste to resources. In *United Nations Environment Programme. United Nations University, Bonn, Germany*.
- Schmid, G., 1992. Large clusters and colloids. Metals in the embryonic state. *Chemical Reviews*, 92(8), 1709-1727.
- Senanayake, G., 2004. Gold leaching in non-cyanide lixiviant systems: Critical issues on fundamentals and applications. *Minerals Engineering*, 17(6), 785-801.
- Sepúlveda, A., Schluep, M., Renaud, F.G., Streicher, M., Kuehr, R., Hagelüken, C. and Gerecke, A.C., 2010. A review of the environmental fate and effects of hazardous substances released from electrical and electronic equipments during recycling: Examples from china and india. *Environmental impact assessment review*, 30(1), 28-41.
- Serrà, A., Gómez, E., Michler, J. and Philippe, L., 2021. Facile cost-effective fabrication of Cu_2O -microalgae photocatalyst with enhanced visible light degradation of tetracycline. *Chemical Engineering Journal*, 413, 127477.
- Sheng, P.P. and Etsell, T.H., 2007. Recovery of gold from computer circuit board scrap using aqua regia. *Waste management research*, 25(4), 380-383.
- Shibayama, A., Tongamp, W., Altansukh, B., Haga, K. and Hosoi, A., 2013. Electronic waste treatment: Part 1. Autoclave oxidation–leaching using pyrite waste from mine tailing. *Hydrometallurgy*, 137, 92-100.
- Sohaili, J., Muniyandi, S.K. and Mohamad, S.S., 2012. A review on printed circuit board recycling technology. *Journal of Emerging Trends in Engineering Applied Sciences*, 3(1), 12-18.
- Somasundaram, M., Saravanathamizhan, R., Ahmed Basha, C., Nandakumar, V., Nathira Begum, S. and Kannadasan, T., 2014. Recovery of copper from scrap printed circuit board: Modelling and optimization using response surface methodology. *Powder Technology*, 266, 1-6.
- Somasundaram, M., Saravanathamizhan, R., Basha, C.A., Nandakumar, V., Begum, S.N. and Kannadasan, T., 2014. Recovery of copper from scrap printed circuit board: Modelling and optimization using response surface methodology. *Powder technolog*, 266, 1-6.
- Song, Q. and Li, J., 2014. Environmental effects of heavy metals derived from the e-waste recycling activities in china: A systematic review. *Waste Management*, 34(12), 2587-2594.
- Sridhar, V. and Verma, J.K., 2011. Recovery of copper, nickel and zinc from sulfate solutions by solvent extraction using lix 984n. *E-Journal of Chemistry*, 8, 108628.

- StEP, 2020. Solving the e-waste problem. <https://www.step-initiative.org/>.
- Stewart, E.S. and Lemieux, P.M., 2003. Emissions from the incineration of electronics industry waste. In IEEE International Symposium on Electronics and the Environment, 2003. pp: 271-275.
- Straasø, T., Becker, J., Iversen, B.B. and Als-Nielsen, J., 2013. The debye–scherrer camera at synchrotron sources: A revisit. *Journal of synchrotron radiation*, 20(1), 98-104.
- Sudderth, R., 2000. Copper solvent extraxtion from ammonical solution: "The past, the present, and the future" Randol Copper Hyromet Roundtable 2000, Tuscon, AZ.
- Sudderth, R.B., Sierakoski, J.M. and Lewis, R.G., 1986. Solvent extraction process for recovery of zinc. Henkel Corporation.
- Sum, E.Y., 1991. The recovery of metals from electronic scrap. *Jom*, 43(4), 53-61.
- summit-pcb.com, 2021. Printed circuit boards.
- Suzuki, I., 2001. Microbial leaching of metals from sulfide minerals. *Biotechnology advances*, 19(2), 119-132.
- Syed, S., 2006. A green technology for recovery of gold from non-metallic secondary sources. *Hydrometallurgy*, 82(1-2), 48-53.
- Syed, S., 2012. Recovery of gold from secondary sources—a review. *Hydrometallurgy*, 115, 30-51.
- Szymanowski, J., 1993. Hydroxyoximes and copper hydrometallurgy. CRC press,pp., Boca Raton.
- Taguchi, G., 1962. Tables of orthogonal arrays and linear graphs.pp., Maruzen, Tokyo.
- Teixeira, L., 1986. Precipitation of jarosite from manganese sulphate solutions. Iron control in hydrometallurgy, 431-453.
- Tekin, B., 2007. Bazı metal İçeren boratlı, fosfatlı ve borfosfatlı bileşiklerin sentezi ve yapısal karakterizasyonu. Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Teo, C.C., Tan, S.N., Yong, J.W.H., Hew, C.S. and Ong, E.S., 2010. Pressurized hot water extraction (phwe). *Journal of Chromatography A*, 1217(16), 2484-2494.
- Togashi, R. and Nagai, T., 1983. Hydrogen reduction of spent copper electrolyte. *Hydrometallurgy*, 11(2), 149-163.
- Torma, A.E., 1977. The role of thiobacillus ferrooxidans in hydrometallurgical processes. *Advances in biochemical engineering*, volume 6. Springer: pp: 1-37.
- Tuncuk, A., Stazi, V., Akcil, A., Yazici, E.Y. and Deveci, H., 2012. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling. *Minerals Engineering*, 25(1), 28-37.
- Uematsu, M. and Frank, E., 1980. Static dielectric constant of water and steam. *Journal of Physical Chemical Reference Data* 9(4), 1291-1306.

- USGS, 2014. Platinum-group metals. <https://www.usgs.gov/centers/nmic/platinum-group-metals-statistics-and-information>
- van Heukelem, A.M., Reuter, M.A., Huisman, J., Hagelüken, C., Brusselaers, J. and Refining, U.P.M., 2004. Eco efficient optimization of pre-processing and metal smelting. In Proceedings Electronics Goes Green. pp: 657-662.
- Verma, H.R., Singh, K.K. and Mankhand, T.R., 2017. Delamination mechanism study of large size waste printed circuit boards by using dimethylacetamide. *Waste Management*, 65, 139-146.
- Wang, H., Han, M., Yang, S., Chen, Y., Liu, Q. and Ke, S., 2011. Urinary heavy metal levels and relevant factors among people exposed to e-waste dismantling. *Environment International*, 37(1), 80-85.
- Wang, H., Zhang, S., Li, B., Pan, D.a., Wu, Y. and Zuo, T., 2017. Recovery of waste printed circuit boards through pyrometallurgical processing: A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 126, 209-218.
- Wang, H.D., Zhang, S.H., Li, B., Pan, D., Wu, Y.F. and Zuo, T.Y., 2017. Recovery of waste printed circuit boards through pyrometallurgical processing: A review. *Resources Conservation and Recycling*, 126, 209-218.
- Wang, J. and Xu, Z., 2015. Disposing and recycling waste printed circuit boards: Disconnecting, resource recovery, and pollution control. *Environmental Science & Technology*, 49(2), 721-733.
- Wang, J., Yang, J., Li, X., Wei, B., Wang, D., Song, H., Zhai, H. and Li, X., 2015. Synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}-\text{Ag}$ core-shell microspheres for the repeated photocatalytic degradation of rhodamine b under uv irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 406, 97-105.
- Wang, X. and Gaustad, G., 2012. Prioritizing material recovery for end-of-life printed circuit boards. *Waste Management*, 32(10), 1903-1913.
- Wilkinson, G. and Gillard, R.D., 1987. Application to extractive metallurgy. Pergamon Press, pp., Oxford, U.K.
- Wilson, F., 1958. The moa bay-port nickel project. *Mining Engineering*, 10, 563-565.
- Wu, J., Chen, L., Qiu, L. and Chen, D., 2008. Study on selectively leaching gold from waste printed circuit boards with thiourea. In Gold. pp: 55-58.
- Wu, S.-H. and Chen, D.-H., 2004. Synthesis of high-concentration Cu nanoparticles in aqueous CTAB solutions. *Journal of colloid interface science*, 273(1), 165-169.
- Wu, S.-H. and Chen, D.-H., 2004. Synthesis of high-concentration Cu nanoparticles in aqueous CTAB solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 273(1), 165-169.
- Xiang, D., Mou, P., Wang, J., Duan, G. and Zhang, H.C., 2007. Printed circuit board recycling process and its environmental impact assessment. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 34(9-10), 1030-1036.

- Xiao, Y., Yang, Y., van den Berg, J., Sietsma, J., Agterhuis, H., Visser, G. and Bol, D., 2013. Hydrometallurgical recovery of copper from complex mixtures of end-of-life shredded ict products. *Hydrometallurgy*, 140, 128-134.
- Xiu, F.-R., Qi, Y. and Zhang, F.-S., 2013. Recovery of metals from waste printed circuit boards by supercritical water pre-treatment combined with acid leaching process. *Waste Management*, 33(5), 1251-1257.
- Xiu, F.-R. and Zhang, F.-S., 2010. Materials recovery from waste printed circuit boards by supercritical methanol. *Journal of Hazardous materials*, 178(1), 628-634.
- Xu, Y. and Liu, J., 2015. Recent developments and perspective of the spent waste printed circuit boards. *Waste Management & Research*, 33(5), 392-400.
- Yamane, L.H., de Moraes, V.T., Espinosa, D.C.R. and Tenório, J.A.S., 2011. Recycling of weee: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers. *Waste Management*, 31(12), 2553-2558.
- Yang, J.-g., Wu, Y.-t. and Li, J., 2012. Recovery of ultrafine copper particles from metal components of waste printed circuit boards. *Hydrometallurgy*, 121, 1-6.
- Yang, J., Wang, H., Zhang, G., Bai, X., Zhao, X. and He, Y., 2019. Recycling organics from non-metallic fraction of waste printed circuit boards by a novel conical surface triboelectric separator. *Resources, Conservation and Recycling*, 146, 264-269.
- Yannopoulos, J.C., 2012. The extractive metallurgy of gold. Springer Science & Business Media, pp.
- Yazici, E. and Deveci, H., 2015. Cupric chloride leaching ($\text{hcl}-\text{cucl}_2-\text{nacl}$) of metals from waste printed circuit boards (wpcbs). *International Journal of Mineral Processing*, 134, 89-96.
- Yazici, E., Devici, H. and Yazici, R., 2015b. Base and precious metal losses in magnetic separation of waste printed circuit boards. *Proceeding of EMC*, 649-662.
- Yousef, S., Tatariants, M., Tichonovas, M., Bendikiene, R. and Denafas, G., 2018. Recycling of bare waste printed circuit boards as received using an organic solvent technique at a low temperature. *Journal of Cleaner Production*, 187, 780-788.
- Yu, D. and Yam, V.W.-W., 2004. Controlled synthesis of monodisperse silver nanocubes in water. *Journal of the American Chemical Society*, 126(41), 13200-13201.
- Zhang, J., Lan, X.Z., Song, Y.H., Wang, B.X. and Xing, X.D., 2009. Study on the extraction of gold with acidic thiourea. *Precious metals*, 2(30), 75-82.
- Zhang, L. and Xu, Z., 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. and Forssberg, E., 1997. Mechanical separation-oriented characterization of electronic scrap. *Resources, conservation recycling*, 21(4), 247-269.

- Zhang, S., Forssberg, E., Van Houwelingen, J., Rem, P. and Wei, L.y., 2000. End- of- life electric and electronic equipment management towards the 21st century. *Waste Management and Research*, 18(1), 73-85.
- Zhang, Y., Liu, S., Xie, H., Zeng, X. and Li, J., 2012. Current status on leaching precious metals from waste printed circuit boards. *Procedia Environmental Sciences*, 16, 560-568.
- Zhao, M., Li, J., Yu, K., Zhu, F. and Wen, X., 2006. Measurement of pyrolysis contamination during crushing of waste printed circuit boards. *Journal-Tsinghua University*, 46(12), 1995.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Serdar ARAL
Doğum tarihi:	
Doğum Yeri:	
Uyruğu:	
Adres:	
Tel:	
E-mail:	
Eğitim	
Lise:	Şükrüpaşa Lisesi
Lisans:	Atatürk Üniversitesi
Yüksek lisans:	Atatürk Üniversitesi
Doktora:	Atatürk Üniversitesi
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce:	İyi
Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar	
Tezden Üretilmiş Yayınlar	