

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ELEKTRONİK ATIKLARDAN METALLERİN GERİ KAZANIMI İÇİN YENİ REAKTİF
SİSTEMLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

Elif YILMAZ

**ARALIK 2023
TRABZON**



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ELEKTRONİK ATIKLARDAN METALLERİN GERİ KAZANIMI İÇİN YENİ REAKTİF
SİSTEMLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Elif YILMAZ

ORCID : - - -

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

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 07 / 12 / 2023

Tezin Savunma Tarihi : 27 / 12 / 2023

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hacı DEVECİ
ORCID : - - -

Trabzon 2023

ÖNSÖZ

Bu tez Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doktora Tezi olarak ve KTÜ BAP Koordinasyon Birimi tarafından FDK-2020-8803 no'lu Lisansüstü Tez Projesi, Doktora (BAP06) kapsamında “Elektronik Atıklardan Metallerin Geri Kazanımı İçin Yeni Reaktif Sistemlerinin Araştırılması” başlığı altında destek alarak tamamlanmıştır. Desteklerinden dolayı KTÜ BAP Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederim.

Lisansüstü tezi çalışmalarım boyunca her konuda desteğini esirgemeyen, bilgi birikimi ve tecrübeleriyle bu süreçte bana yardımcı olan tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Hacı DEVECİ'ye, çalışmalarımda değerli katkılarıyla her zaman yardımcı olan Sayın Doç. Dr. Ersin Yener YAZICI'ya teşekkürlerimi sunarım. Bu süreç boyunca manevi desteklerinden ötürü Prof. Dr. İbrahim ALP, Prof. Dr. Oktay CELEP ve bölüm hocalarıma teşekkür ederim.

Ayrıca lisans eğitiminde yollarımızın kesiştiği ve lisansüstü eğitim hayatım boyunca da yanımda olan değerli arkadaşım Dr. Fırat AHLATCI'ya teşekkür ederim. Bu süreçte manevi desteğiyle hayatımı kolaylaştıran çalışma arkadaşım Arş. Gör. Melek Hanım BEŞER'e teşekkür ederim.

Şu hayattaki en büyük şansım olarak gördüğüm ve bir parçası olmaktan gurur duyduğum aileme, özellikle canım babama teşekkür ediyorum. Gelişiyle hayatımın dönüm noktasının başlangıcı olan, her şeye anlam katan, bu süreçte sabır ve anlayışıyla her zaman yanımda olan kıymetlim, kızım Ayşe Elif YILMAZ'a ve kıymetli eşim Erol YILMAZ'a sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Elif YILMAZ

Trabzon 2023

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Doktora Tezi olarak sunduğum “Elektronik Atıklardan Metallerin Geri Kazanımı İçin Yeni Reaktif Sistemlerinin Araştırılması” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Hacı DEVECİ’ın sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 27/12/2023

Elif YILMAZ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	XI
SUMMARY	XII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XIII
TABLolar DİZİNİ.....	XVIII
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XIX
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. ABDK'lerin Önemi	6
1.3. Stratejik Hammadde: Bakır	11
1.4. ABDK'lerden Metallerin Geri Kazanımı	15
1.4.1. Pirometalurjik Yöntemler	20
1.4.2. Biyohidrometalurjik Yöntemler	21
1.4.3. Hidrometalurjik Yöntemler	23
1.5. ABDK'nın Liçinde Potansiyel Alternatif Liç Kimyasalları.....	31
1.5.1. Metanosülfonik Asit (MSA, CH ₃ SO ₃ H)	31
1.5.2. Glisin (C ₂ H ₅ NO ₂)	37
1.6. Yüklü Liç Çözeltilerinin Saflaştırılması ve Metal Kazınımı Yöntemleri	45
1.6.1. Solvent Ekstraksiyon Yöntemi.....	45
1.6.2. İyon Değişimi.....	46
1.6.3. Elektro-kazanım	47
1.6.4. Çöktürme.....	48
1.7. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	55
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	56
2.1. Malzemenin Hazırlanması.....	56
2.2. Peroksit Katkılı Metanosülfonik Asit (MSA) Liçi	61
2.2.1. Oksitleyici Türünün (Hidrojen Peroksit, Hava ve Oksijen Etkisi)	61
2.2.2. Sıcaklığın Etkisi	66
2.2.3. Katı Oranının Etkisi	66

2.2.4.	Hidrojen Peroksit'in Dozajlanarak Eklenmesinin Etkisi	66
2.2.5.	Liç İşlemlerinde MSA ve Sülfürik Asitin Etkinliğinin Karşılaştırılması	67
2.3.	Çözeltilerden Çözücü Yer Değiştirme Kristalizasyonu (SDC) Yöntemiyle Metal Kazanımı	68
2.3.1.	Sentetik MSA Çözeltilerinden Deneyler.....	69
2.3.2.	Yüklü MSA Liçi Çözeltilerinden SDC Yöntemiyle Metal Çöktürme Ön Deneyleri	71
2.3.3.	SDC Yöntemiyle Çöktürmede Aseton Tasarım Deneyleri	72
2.3.4.	SDC Yöntemiyle Çöktürmede 2-propanol Tasarım Deneyleri.....	74
2.4.	Peroksit Katkılı Glisin Liçi Deneyleri.....	76
2.4.1.	Katı Oranı Etkisi	78
2.4.2.	Na ₂ S ₂ O ₅ /O ₂ (Hava) Katkılı Glisin Liçi Deneyleri	78
2.5.	Peroksit Katkılı Glisin Liçi Çözeltilerinden Metallerin SDC Yöntemiyle Çöktürülmesi	80
2.6.	Na ₂ S ₂ O ₅ /O ₂ (Hava) Katkılı Glisin Liçi Yüklü Liç Çözeltilerinden Metallerin Çözücü Yer Değiştirme Kristalizasyonu (SDC) Yöntemiyle Kazanılması.....	80
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	82
3.1.	Peroksit Katkılı Metanosülfonik Asit (MSA) Liçi	82
3.1.1.	Oksitleyici Türünün (Hidrojen Peroksit, Hava ve Oksijen) Etkisi	82
3.1.2.	Sıcaklığın Etkisi	90
3.1.3.	Katı Oranı Etkisi	91
3.1.4.	Hidrojen Peroksit 'in Dozajlanarak Eklenmesinin Etkisi	93
3.1.5.	Liç İşleminde MSA ve Sülfürik Asitin Etkinliğinin Karşılaştırması	96
3.2.	Çözeltilerden Çözücü Yer Değiştirme Kristalizasyonu (SDC) Yöntemiyle Metal Kazanımı	101
3.2.1.	Sentetik MSA Çözeltilerinden Deneyler.....	101
3.2.1.	Yüklü MSA Liçi Çözeltilerinden SDC Yöntemiyle Metal Çöktürme Ön Testleri.....	108
3.2.2.	Aseton Kullanılarak SDC Yöntemiyle Çöktürme Tasarım Deneyleri.....	113
3.2.3.	2-propanol Kullanılarak SDC Yöntemiyle Çöktürme Tasarım Deneyleri	118
3.3.	Peroksit Katkılı Glisin Liçi Deneyleri.....	124

3.3.1. Peroksit Katkılı Glisin Liçi Yüklü Liç Çözeltilerinden Metallerin Çözücü Yer Değiştirme Kristalizasyonu (SDC) Yöntemiyle Kazanılması.....	130
3.4. Na ₂ S ₂ O ₅ /O ₂ (Hava) Katkılı Glisin Liçi Deneyleri.....	132
3.4.1. Na ₂ S ₂ O ₅ /O ₂ (Hava) Katkılı Glisin Liçi Yüklü Liç Çözeltilerinden Metallerin Çözücü Yer Değiştirme Kristalizasyonu (SDC) Yöntemiyle Kazanılması.....	138
4. SONUÇLAR.....	143
5. ÖNERİLER.....	146
6. KAYNAKLAR	148
7. EKLER.....	172



Doktora Tezi

ÖZET

ELEKTRONİK ATIKLARDAN METALLERİN GERİ KAZANIMI İÇİN YENİ REAKTİF SİSTEMLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Elif YILMAZ

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Hacı DEVECİ
2023, 171 Sayfa, 17 Ek

Metal içeriği açısından e-atıkların en önemli bileşeni olan ve cevherlerle karşılaştırıldığında yüksek oranda temel ve değerli metalleri içeren atık baskılı devre kartlarından (ABDK) metallerin kazanılması amacıyla bu tez kapsamında yeni reaktif sistemleri araştırılmıştır. Peroksit katkılı metanosülfonik asit (MSA) liçi ile bakırın yüksek verimle (%93,5) kazanılabileceği, MSA ile H_2O_2 konsantrasyonlarındaki artışın (0,20-1,00 M MSA, 0,00-2,00 M H_2O_2) bakır kazanımına olumlu etkisi olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte sıcaklık artışının (20-60°C) bakırın liçini olumsuz etkilediği gözlenmiştir. Peroksit katkılı glisin liçinde glisin artışının (1,00-2,00 M) bakır liç verimini olumsuz yönde, H_2O_2 konsantrasyonu (0,50-4,00 M) ve sıcaklık (20-60°C) artışının ise olumlu yönde etkilediği tespit edilmiştir. Glisin liçinde, peroksit alternatif olarak $Na_2S_2O_5/O_2$ (hava) test edilmiş ve daha iyi sonuçlar (%97,7) elde edilmiştir. Çözeltiden bakır kazanımında her iki liç sistemleri için çözücü yer değiştirme kristalizasyonu (SDC) yöntemi kullanılmıştır. MSA liçi çözeltilerinden aseton ile en yüksek %88,8, peroksit ve $Na_2S_2O_5/O_2$ (hava) katkılı glisin liçi çözeltilerinden ise sırasıyla %96,8 ve %99,5 bakır çöktürme verimleri elde edilmiştir. Bu sonuçlar, ABDK'dan bakırın kazanımı için inorganik asitlere alternatif olarak MSA ve glisin esaslı çevresel açıdan daha uygun, etkin bir hidrometalurjik yöntemin uygulanabileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Hidrometalurji, Liç, E-atık, Metanosülfonik Asit, Glisin, Çöktürme.

PhD. Thesis

SUMMARY

INVESTIGATION OF NEW REAGENT SYSTEMS FOR RECOVERY OF METALS FROM ELECTRONIC WASTES

Elif YILMAZ

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Mining Engineering Graduate Program
Supervisor: Prof. Dr. Hacı DEVECİ
2023, 171 Pages, 17 Pages Appendix

In this thesis, new reactive systems were investigated to recover metals from waste printed circuit boards (WPCBs), the most important component of e-waste with significantly high content of base and precious metals compared to ores. High copper extractions (up to 93.5%) was achieved in peroxide assisted methanosulfonic acid (MSA) leaching in which the beneficial effect of increasing H_2O_2 (up to 2.00 M) and MSA (0.2-1.00 M) concentrations was observed in contrast to the adverse effect of temperature (20-60°C) on copper leaching. In the peroxide assisted glycine leaching, increasing glycine concentration (1.00-2.00 M) exerted a negative effect on the extraction of copper whilst it improved with increasing H_2O_2 concentration (0.50-4.00 M) and temperature (20-60°C). As an alternative to peroxide, $Na_2S_2O_5/O_2(air)$ was tested in the glycine leaching, resulting in the improved copper extractions. Solvent Displacement Crystallization (SDC) method was studied for the recovery of copper from pregnant leach solutions of both MSA and glycine leaching systems. The highest copper precipitation efficiency was determined as 88.8% with acetone in the MSA leaching system. Copper precipitation efficiencies of 96.8% and 99.5%, respectively, from peroxide and $Na_2S_2O_5/O_2(air)$ systems of glycine leaching were obtained using 2-propanol. These findings have demonstrated the development and application of an environmentally benign and effective hydrometallurgical process based on MSA and glycine as alternative to inorganic acids.

Key Words: Hydrometallurgy, Leaching, E-waste, Methanosulfonic Acid, Glycine, Precipitation

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1. Atık elektrikli ve elektronik eşyalarda 6 kategori: a) büyük ev aletleri, b) küçük ev aletleri, c) sıcaklık ayarlayıcı ekipmanlar, d) ekranlar ve monitörler, e) bilişim teknolojisi ve telekomünikasyon ekipmanları, f) lambalar (Van Yken vd., 2021)	1
Şekil 2. ABDK’de yer alan ana metallerin ağırlıklı yüzdesi (Cui & Anderson, 202	2
Şekil 3. AEEE’de bulunan tipik bir malzeme bileşimi (Shahabuddin, vd., 2022).	5
Şekil 4. Birincil ve ikincil kaynaklardan metal üretimi döngüsü (Nilsson vd., 2017.....	6
Şekil 5. Bazı metal ve diğer malzemelerin doğal kaynaklardan üretimi ile karşılaştırıldığında geri dönüşüm ile elde edilecek enerji tasarrufu (Cui & Frossberg, 2003)	7
Şekil 6. ABDK’larından metalleri kazanım yöntemlerinde uygulanabilecek yöntemler (Yazıcı, 2012; Udayakumar vd., 2022; Niu vd., 2023 kaynaklarından derlenerek)	10
Şekil 7. Elektrikli araçlarda kullanılan bakır miktarı (Copper Development Association, 2023)	14
Şekil 8. Mevcut bakır üretiminin yeşil/Yenilenebilir teknolojiler için gereken bakırdan fazla olduğunu gösteren grafikler; Dünya bakır üretimi (M.Ö. 4000’den günümüze) ve yenilebilir teknolojiler için hesaplanan bakır ihtiyacı (2022-2040) (Michaux, 2023’den düzenlenerek)	14
Şekil 9. Bakır ve bakır alaşımlarının kullanım alanları (USGS, 2023)	15
Şekil 10. AEEE’den metallerin geri kazanılmasında hidrometalurjik süreçler akım şeması (Tunsu & Retegan, 2016).....	19
Şekil 11. Bakırın kararlılık bölgelerini gösteren $E_{Ag/AgCl}$ -pH diyagramı (Cu^{2+} : 1 mol/kg, 25°C) (HSC Chemistry, 2011)	28
Şekil 12. Liç adımlarının şematik gösterimi (Faraji vd., 2022).....	29
Şekil 13. MSA reaktifinin özellikleri ve uygulamaları (Binnemans & Jones, 2023).....	32
Şekil 14. Metal iyonlarının hidroksit olarak çökme pH’ları (25 °C) (Habashi, 1999	49
Şekil 15. -1 mm boyutlu liç deneyleri hazırlanmış numunenin tane boyut analiz sonucu	57
Şekil 16. Deneyisel çalışmalarda kullanılmak üzere hazırlanmış, öğütülmüş (-1 mm) numunenin XRD profili	58
Şekil 17. Atık baskılı devre kartlarından metallerin kazanılmasında kullanılan deneyisel akım şeması	59
Şekil 18. Metanosülfonik asitin (MSA; CH_3SO_3H) molekül yapısı (ChemDraw, 2021).....	61
Şekil 19. Oksitleyici olarak hidrojen peroksit varlığında (a) ve yokluğunda (b) liç çözeltileri	62

Şekil 20. Liç deneylerinde kullanılan mekanik karıştırıcı deney düzeneği.....	64
Şekil 21. MSA ile ABDK'ından metallerin liçinde hava, O ₂ ve H ₂ O ₂ etkisinin sıcaklığa bağlı değişimi (%Cu kazanımı (a) 40°C ve (b) 80°C; %Fe kazanımı (c) 40°C ve (d) 80°C) (Deneysel koşullar: 0,60 M MSA, 0-0,41 M H ₂ O ₂ , 40-80°C, %5 (a/h) katı oranı, 120 dk)	83
Şekil 22. Peroksit katkılı MSA liçinde süreye bağlı olarak metal liç verimleri (a) ile pH ve E _{Ag/AgCl} değişimi (b) sonuçları (0,60 M MSA, 1,50 M H ₂ O ₂ , %5 (a/h) katı oranı, 40°C, 180 dk)	85
Şekil 23. MBT'da bakır kazanımı üzerine parametrelerin ikili etkileri (a) [MSA]-[H ₂ O ₂]; (b) [MSA]-Sıcaklık; (c) [H ₂ O ₂]-Sıcaklık.....	88
Şekil 24. MSA-H ₂ O ₂ liçinde sıcaklığın etkisi: (a) Cu liçi, (b) Fe liçi, (c) pH ve (d) E _{Ag/AgCl} (0,60 M MSA, 0,41 M H ₂ O ₂ , %5 (a/h) katı oranı, 120 dk).....	91
Şekil 25. MSA liçinde katı oranı etkisi (Cu (a), Fe (b), E _{Ag/AgCl} (mV) değişimi (c)) (Deneysel koşullar: 1,00 M MSA, 2,00 M H ₂ O ₂ , 40°C ve 120 dk)	92
Şekil 26. MSA liçinde H ₂ O ₂ dozajlama ve sıcaklık etkisi metal kazanım verimleri ((a) %Cu, (b) %Fe) (0,60 M MSA, 0,41 M H ₂ O ₂ (0,50 mL/10 dk), 40°C ve 80°C, %5 (a/h) katı oranı, 6,5 sa)	95
Şekil 27. MSA liçinde H ₂ O ₂ dozajlama ve sıcaklığın etkisi pH (a) ve E _{Ag/AgCl} (b) değişimi grafikleri (0,60 M MSA, 0,41 M H ₂ O ₂ (0,50 mL/10 dk), 40°C ve 80°C, %5 (a/h) katı oranı, 6,5 sa)	95
Şekil 28. H ₂ O ₂ 'in belirli aralıklarla eklendiği %10 katı oranında gerçekleştirilen deneyde zamana bağlı olarak (a) metal liç verimleri, ve (b) pH ve E _{Ag/AgCl} değişimi (Deneysel koşullar: 1,00 M MSA, 2,00 M H ₂ O ₂ (0,75 mL/15 dk), 40°C, %10 (a/h) katı oranı, 24 sa)	96
Şekil 29. Peroksit katkılı liç işleminde MSA ve sülfürik asitin etkinliğinin karşılaştırılması (a) Cu, (b) Fe, (c) Ni ve (d) Co liç verimleri (0,30 M MSA, 0,30 M H ₂ SO ₄ , (MSA varlığında) 0,60 M H ₂ SO ₄ (MSA yokken), 0,41 M H ₂ O ₂ , 40°C, %5 (a/h) katı oranı, 120 dk).....	97
Şekil 30. Peroksit katkılı liç işleminde MSA ve sülfürik asit etkinliğinin karşılaştırılması pH (a) ile E _{Ag/AgCl} (b) değişimi grafiği	98
Şekil 31. Peroksit katkılı sülfürik asit liçinin bakır kazanımı üzerine etkinliğinin karşılaştırılması deneyi (%5 (a/h) katı oranı, 120 dk)	99
Şekil 32. Sentetik metal-MSA çözeltilerinden SDC yöntemiyle metallerin farklı pH'larda aseton kullanılarak çöktürülmesi (Çözelti pH'sı 0,24-0,37, Çözelti= 3,00 mL, Aseton/Çözelti (h/h) oranı 3, karıştırma süresi 15 dk (200 rpm), santrifüj süresi 3 dk, 20±2°C).....	102
Şekil 33. Sentetik çoklu metal-MSA çözeltilerinden SDC yöntemiyle aseton kullanılarak yapılan çöktürme deneylerinde pH etkisi (Çözelti pH'sı 0,24, Çözelti= 3,00 mL, Aseton/Çözelti (h/h) oranı 3, karıştırma süresi 15 dk (200 rpm), santrifüj süresi 3 dk, 20±2°C).....	103
Şekil 34. Farklı pH'larda toplam 1,00 M SO ₄ ²⁻ içeren metal-MSA çözeltilerinden SDC yöntemiyle aseton kullanılarak yapılan çöktürme deneyleri sonuçları (Doğal çözelti pH'sı 0,26-0,37, çözelti hacmi: 4,00 mL,	

aseton/çözelti (h/h) oranı: 3, karıştırma süresi: 15 dk (200 rpm), santrifüj süresi 3 dk, 20±2°C).....	104
Şekil 35. Toplam 1,00 M SO ₄ ²⁻ içeren sentetik tek metal-MSA çözeltilerinden SDC yöntemiyle aseton kullanılarak yapılan çöktürme sonrasında elde edilen çökeleklerin SEM görüntüleri ((a) Cu-MSA, (b) Fe (II)-MSA, (c) Fe (III)-MSA, (d) Ag (I)-MSA ve (e) Ni-MSA çözeltisinden) (aseton/çözelti (h/h) oranı 3 ve pH 1,00).....	104
Şekil 36. Tek Cu-MSA çözeltisinden çökeleğin XRD analizi (aseton/çözelti (h/h) oranı 3 ve pH 1,00).....	105
Şekil 37. Farklı pH'larda toplam 1,00 M SO ₄ ²⁻ içeren sentetik çoklu metal-MSA çözeltilerinden SDC yöntemiyle aseton kullanılarak yapılan çöktürme deneyleri sonuçları (Doğal çözelti pH'sı 0,24, çözelti hacmi: 4,00 mL, aseton/çözelti (h/h) oranı 3, karıştırma süresi 15 dk (200 rpm), santrifüj süresi 3 dk, 20±2°C).....	106
Şekil 38. Çoklu metal-MSA yapılan çöktürme sonrası çökeleğin SEM görüntüsü (aseton/çözelti (h/h) oranı 3 ve pH 1,00).....	107
Şekil 39. Çoklu metal-MSA yapılan çöktürme sonrası çökeleğin XRD analizi (aseton/çözelti (h/h) oranı 3 ve pH 1,00).....	107
Şekil 40. Peroksit katkılı MSA liçi çözeltisinden SDC yöntemiyle aseton kullanılarak yapılan çöktürmede sıcaklığın etkisi (Doğal çözelti pH'sı 0,48, aseton/çözelti (h/h) oranı 3, karıştırma süresi 15 dk (200 rpm); çözelti hacmi: 4,00 mL, santrifüj süresi 3 dk, 20±2°C).....	108
Şekil 41. Peroksit katkılı MSA liçi çözeltisinden SDC yöntemiyle aseton kullanılarak yapılan çöktürmede pH'ın etkisi (Deneyel koşullar: aseton/çözelti (h/h) oranı: 3, karıştırma süresi: 15 dk (200 rpm), çözelti hacmi: 4,00 mL, santrifüj süresi: 3 dk, 20±2°C).....	109
Şekil 42. Peroksit katkılı MSA liçi çözeltisinden SDC yöntemiyle aseton kullanılarak yapılan bakır çöktürmede aseton/çözelti oranının etkisi (Doğal çözelti pH'sı 0,48, karıştırma süresi 15 dk (200 rpm), çözelti hacmi: 4,00 mL, santrifüj süresi 3 dk, 20±2°C).....	110
Şekil 43. Peroksit katkılı MSA liçi çözeltisinden SDC yöntemiyle aseton kullanılarak yapılan çöktürmede karıştırma süresinin etkisi (Doğal çözelti pH'sı 0,48, aseton/çözelti (h/h) oranı 3, karıştırma süresi 5-15-30-45 dk (200 rpm), çözelti hacmi: 4,00 mL, santrifüj süresi 3 dk, 20±2°C).....	111
Şekil 44. Peroksit katkılı MSA liçi çözeltisinden SDC yöntemiyle aseton kullanılarak yapılan çöktürmede Na ₂ SO ₄ konsantrasyonunun etkisi (Doğal çözelti pH'sı 0,48, aseton/çözelti (h/h) oranı 3, karıştırma süresi 15 dk (200 rpm), çözelti hacmi: 4,00 mL, santrifüj süresi 3 dk, 20±2°C).....	112
Şekil 45. MBT'de Peroksit katkılı MSA liçi çözeltisinden SDC yöntemiyle aseton kullanılarak yapılan bakır çöktürme üzerine parametrelerin ikili etkileri (a) pH-Aseton/Çözelti (h/h) Oranı; (b) Aseton/Çözelti Oranı (h/h)-[SO ₄ ²⁻]; (c) pH-[SO ₄ ²⁻] (20±2°C).....	115

Şekil 46. MBT’de peroksit katkılı MSA liçi çözeltisinden SDC yöntemiyle aseton kullanılarak yapılan demir çöktürme üzerine parametrelerin ikili etkileri (a) pH-Aseton/Çözelti Oranı (h/h); (b) Aseton/Çözelti Oranı (h/h)-[SO ₄ ²⁻]; (c) pH-[SO ₄ ²⁻] (20±2°C).....	116
Şekil 47. Peroksit katkılı MSA liçi çözeltisinden SDC yöntemiyle 2-propanol kullanılarak yapılan çöktürmede pH’ın çöktürme üzerine etkisi (Doğal çözelti pH’sı 0,59, 2-propanol/çözelti (h/h) oranı 3, karıştırma süresi 15 dk (200 rpm), çözelti hacmi: 4,00 mL, santrifüj süresi 3 dk, 20±2°C).....	118
Şekil 48. MBT’de MSA liç çözeltisinden 2-propanol ile bakır çöktürme üzerine parametrelerin ikili etkileri (a) pH-2-propanol/çözelti (h/h) Oranı; (b) 2-propanol/Çözelti (h/h) Oranı-[SO ₄ ²⁻]; (c) pH-[SO ₄ ²⁻] (20±2°C)	121
Şekil 49. MBT’da MSA liç çözeltisinden 2-propanol ile demir çöktürme üzerine parametrelerin ikili etkileri (a) pH-2-propanol/Çözelti (h/h) Oranı; (b) 2-propanol/Çözelti (h/h) Oranı-[SO ₄ ²⁻]; (c) pH-[SO ₄ ²⁻] (20±2°C)	123
Şekil 50. Peroksit katkılı glisin tasarımı kinetik liç bakır kazanımı sonuçları (Deneyisel koşullar: %5 (a/h) katı oranı, 600 rpm, 24 sa,).....	126
Şekil 51. Bakır kazanımı üzerine değişkenlerin eş zamanlı ikili etkilerini gösteren yüzey grafikleri (a) [Glisin]-[H ₂ O ₂], (b) [H ₂ O ₂]-Sıcaklık, (c) [Glisin]-Sıcaklık (8. saat verimlerine göre).....	127
Şekil 52. Peroksit katkılı glisin liçinde (a) katı oranı etkisi (Deneyisel koşullar: 1,00 M glisin, 0,50 M H ₂ O ₂ , 20°C) ve (b) hidrojen peroksit konsantrasyonunun etkisi (Deneyisel koşullar: 1,00 M glisin, %10 (a/h) katı oranı, 20°C, 24 sa)	129
Şekil 53. Peroksit katkılı glisin liçinde hidrojen peroksit dozajlama ve sıcaklık etkisi (Deneyisel koşullar: 2,00 M glisin, 8,00 mL/20 dk (4,32 M H ₂ O ₂), %10 (a/h) katı oranı, 20-35°C, 24 sa)	130
Şekil 54. Organik çözücü türü ve OÇ/Ç (h/h) oranı etkisi (Yüklü liç çözeltisinin üretildiği koşullar: 3,00 M glisin, 4,32 M H ₂ O ₂ (8,00 mL/20 dk), %5 (a/h) katı oranı, 35°C, 24 sa; Çöktürme koşulları: 15 dk, 20±2°C, 200 rpm).....	131
Şekil 55. Sıcaklık etkisi (Yüklü liç çözeltisi üretildiği koşullar: 3,00 M glisin, 4,32 M H ₂ O ₂ (8,00 mL/20 dk), %5 (a/h) katı oranı, 35°C, 24 sa; Çöktürme koşulları: 15 dk, OÇ/Ç (h/h) oranı 1,00, 200 rpm)	132
Şekil 56. Glisin çözeltisi, hidrojen peroksit katkılı ve Na ₂ S ₂ O ₅ /O ₂ (hava) katkılı liç çözeltilerinin FT-IR spektrum görüntüleri.....	134
Şekil 57. Na ₂ S ₂ O ₅ /O ₂ (hava) katkılı glisin liçinde parametrelerin bakır kazanımı üzerine eş zamanlı etkilerini ve etkileşimlerini gösteren yüzey grafiği (a) [Glisin]-[Na ₂ S ₂ O ₅], (b) [Na ₂ S ₂ O ₅]-Sıcaklık, (c) [Glisin]-Sıcaklık (0,25 L/dk hava, 24. saat verimlerine göre).....	135
Şekil 58. Yüksek katı oranında glisin konsantrasyonunun bakır kazanımına etkisi (Deneyisel koşullar: %10 (a/h) katı oranı, 1,25-2,00 M glisin, 1,00 M Na ₂ S ₂ O ₅ , 0,25 L/dk hava, 40°C, 24 sa).....	137

Şekil 59. Sodyum metabisülfite konsantrasyonu etkisi (Deney koşulları: %10 (a/h) katı oranı, 3,00 M glisin, 1,00-2,00 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, 0,25 L/dk hava, 40°C, 24 sa).....	138
Şekil 60. Organik çözücü türü ve OÇ/Ç oranının (h/h) etkisi (Yüklü liç çözeltisi üretme koşulları: 3,00 M glisin, 1,00 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, 0,25 L/dk hava, %10 (a/h) katı oranı, 40°C, 24 sa; Çöktürme koşulları: 15 dk karıştırma süresi, 200 rpm, 20±2°C).....	140
Şekil 61. 2-propanol OÇ/Ç (h/h) oranı 0,75 katta çöken malzemenin SEM görüntüsü (Yüklü liç çözeltisi üretme koşulları: 3,00 M glisin, 1,00 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, 0,25 L/dk hava, %10 (a/h) katı oranı, 40°C, 24 sa; Çöktürme koşulları: 15 dk karıştırma süresi, 200 rpm, 20±2°C).....	140
Şekil 62. 2-propanol OÇ/Ç (h/h) oranı 0,75 katta çöken malzemenin XRD analizi (Yüklü liç çözeltisi üretme koşulları: 3,00 M glisin, 1,00 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, 0,25 L/dk hava, %10 (a/h) katı oranı, 40°C, 24 sa; Çöktürme koşulları: 15 dk karıştırma süresi, 200 rpm, 20±2°C).....	141
Şekil 63. Sıcaklık ve organik çözücü türünün bakırın çöktürme verimine etkisi (Yüklü liç çözeltisinin üretilmesi için üretilen koşullar: 3,00 M glisin, 1,00 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, 0,25 L/dk hava, 40°C, 24 sa; Çöktürme koşulları: OÇ/Ç oranı (h/h) 0,75, 15 dk karıştırma süresi, 200 rpm)	142

TABLolar DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1. AEEE kaynakları (Chakraborty vd., 2022; Hao vd., 2020; Kaya, 2016).....	5
Tablo 2. 2019'da küresel olarak üretilen 53,6 milyon ton AEEE'deki metallerin potansiyel değeri (Van Yken vd., 2021)	8
Tablo 3. Farklı tür BDK'nın metal içeriği (Udayakumar vd., 2022)	10
Tablo 4. AEEE'den metallerin geri kazanım yöntemlerinin karşılaştırılması (Zhang vd., 2000'den uyarlanarak)	17
Tablo 5. BDK'dan pirometalurjik yöntemle geri kazanılan ana elementlerin cevherlerdeki ortalama içerikleriyle karşılaştırması (Ebin & Isik, 2016).....	20
Tablo 6. Bazı redoks çiftlerinin standart indirgenme potansiyelleri (25 °C) (Jackson, 1986; Gupta, 2002; Han, 2002; Rao, 2006).....	30
Tablo 7 MSA'nın AEEE dışında farklı kaynaklardan metallerin liçinde kullanımı üzerine yapılmış çalışmalar	34
Tablo 8. MSA'nın AEEE'den ve farklı ikincil kaynaklardan metallerin kazanımında kullanımı üzerine yapılmış çalışmalar.....	36
Tablo 9. Bakır-glisinat komplekslerinin kararlılık sabitleri (1 atm, 25 °C, I=İyonik şiddet) (Aksu & Doyle, 2001).....	37
Tablo 10. Glisinin farklı birincil kaynaklardan metallerin kazanımında kullanımı üzerine yapılmış çalışmalar	39
Tablo 11. Glisinin AEEE'den veya metalik bakırdan/altından metallerin kazanımında kullanımı üzerine yapılmış çalışmalar.....	41
Tablo 12. Hidrometalurjik proseslerde kullanılan inorganik asitlerin metanosülfonik asit (MSA) ve glisin ile karşılaştırılması	43
Tablo 13. SDC yönteminde kullanılan bazı alkollerin dielektrik katsayıları ve kaynama noktaları.....	51
Tablo 14. Metal iyonlarının solvent ekstraksiyonu, iyon değişimi ve çöktürme kullanılarak hidrometalurjik olarak ayrılmasının bazı avantaj ve dezavantajları (Tunsu, & Retegan, 2016)	53
Tablo 15. Deneylerde kullanılan ABDK'nın metal içeriği.....	58
Tablo 16. Deneysel süreçlerde kullanılan kimyasallar ve kullanım amacı	60
Tablo 17. Oksitleyici türünün etkisi deney koşulları (600 rpm, %5 (a/h) katı oranı, 120 dk)	62
Tablo 18. ABDK numunesi ile yapılan MSA kinetik deneyi liç koşulları.....	63
Tablo 19. Peroksit katkılı MSA liç deneyleri için araştırılan parametreler ve seviyeleri (600 rpm, %5 (a/h) katı oranı, 120 dk).....	64

Tablo 20. Merkezi bileşik deneysel tasarım yöntemi uygulanarak tasarlanmış peroksit katkılı MSA liçi deney koşulları (600 rpm, %5 (a/h) katı oranı, 120 dk)	65
Tablo 21. MSA liç deneyleri tasarım kontrol deney koşulları (600 rpm; %5 (a/h) katı oranı, 120 dk.)	65
Tablo 22. Sıcaklığın etkisi deneysel koşullar (600 rpm, %5 (a/h) katı oranı, 120 dk)	66
Tablo 23. Peroksit katkılı MSA ve sülfürik asit ile peroksit katkılı sülfürik asit liçi deneyleri koşulları (600 rpm, %5 (a/h) katı oranı, 120 dk)	67
Tablo 24. Peroksit katkılı sülfürik asit liçi deney koşulları (600 rpm, %5 (a/h) katı oranı, 120 dk)	67
Tablo 25. MSA ve glisin yüklü liç çözeltilerinden SDC yöntemiyle metal kazanımında kullanılan organik çözücüler ve özellikleri	68
Tablo 26. Sentetik tek metal-MSA ve çoklu metal-MSA çözeltilerinde kullanılan kimyasallar ve hazırlanan çözeltilerin pH değerleri	70
Tablo 27. Sentetik çözeltilerin içerdiği metaller ve konsantrasyonları	71
Tablo 28. Tasarım deneyi parametreleri ve koşulları	73
Tablo 29. Tasarım deneyi koşulları (Yüklü liç çözeltisinin üretildiği koşullar: 1,00 M MSA, 2,00 M H ₂ O ₂ , 40°C, çözelti doğal pH: 0,91; 24 sa, Çöktürme koşulları: 4,00 mL, 20±1 °C, karıştırma süresi 15 dk).....	73
Tablo 30. MSA liç çözeltisinden aseton ile metal çöktürme tasarım kontrol deneyleri koşulları (Yüklü liç çözeltisinin üretildiği koşullar: 1,00 M MSA, 2 M H ₂ O ₂ , 40°C, çözelti doğal pH: 0,91; 24 sa, Çöktürme koşulları: 4,00 mL, 20±1°C, karıştırma süresi 15 dk).....	74
Tablo 31. 2-propanol ile çöktürme deneysel tasarım parametreler ve seviyeleri.....	74
Tablo 32. 2-propanol ile çöktürme tasarım deney koşulları (Yüklü liç çözeltisinin üretildiği koşullar: 1,00 M MSA, 2 M H ₂ O ₂ , 40°C, çözelti doğal pH: 0,91; 24 sa, Çöktürme koşulları: 4,00 mL, 20±1°C, karıştırma süresi 15 dk)	75
Tablo 33. Tasarım deneyi kontrol deneyleri koşulları ve sonuçları (Yüklü liç çözeltisinin üretildiği koşullar: 1,00 M MSA, 2,00 M H ₂ O ₂ , 40°C, çözelti doğal pH: 0,91; 24 st, Çöktürme Koşulları: 4,00 mL, 20±1°C, karıştırma süresi 15 dk).....	75
Tablo 34. Glisin reaktifinin kimyasal formülü ve molekül dizilimi.....	76
Tablo 35. Liç deneylerinde araştırılan parametreler ve seviyeleri	77
Tablo 36. Peroksit katkılı glisin liçi deneylerinde 2 seviyeli tam faktöriyel deney tasarımı düzeni (%5 (a/h) katı oranı, 600 rpm, 24 sa)	77
Tablo 37. Na ₂ S ₂ O ₅ /O ₂ varlığında glisin liçi deney tasarım tasarımında araştırılan parametreler ve seviyeleri (%5 (a/h) katı oranı, 600 rpm, 24 saat, 0,25 L/dk hava)	79
Tablo 38. Na ₂ S ₂ O ₅ /O ₂ (Hava) katkılı glisin liçi tasarım deneyi koşulları (%5 (a/h) katı oranı, 600rpm, 24 sa, 0,25 L/dk hava)	79

Tablo 39. Hidrojen peroksit, hava ve oksijen deneyi koşulları ve liç verimleri (0,60 M MSA, 0,41 M H ₂ O ₂ , %5 (a/h) katı oranı, 120 dk).....	83
Tablo 40. Peroksit katkılı MSA liçi MBT deneyleri metal kazanım verimleri sonuçları.....	86
Tablo 41. MSA liç tasarım deneyi bakır kazanım verimleri (%) için varyans analizi sonuçlar.....	87
Tablo 42. MSA liç deneyleri tasarımı doğrulama deney koşulları ve 120. dk sonunda metal kazanım verimleri ile program tarafından hesaplanan verimler (%5 (a/h) katı oranı, 120 dk)	89
Tablo 43. Liç çözeltisinin çöktürme öncesi ve aseton ile çöktürme sonrası pH değişimleri (Deneyisel koşullar: aseton/çözelti (h/h) oranı: 3, karıştırma süresi: 15 dk (200 rpm), çözelti hacmi: 4 mL, santrifüj süresi: 3 dk, 20±2°C).....	109
Tablo 44. Peroksit katkılı MSA liç çözeltilerinden SDC yöntemiyle aseton kullanarak çöktürme verimi sonuçları (MBT)	114
Tablo 45. Peroksit katkılı MSA liç çözeltisinden SDC yöntemiyle aseton kullanarak bakır çöktürme verimleri (%) varyans analizi	114
Tablo 46. Peroksit katkılı MSA liç çözeltisinden SDC yöntemiyle aseton kullanarak demir çöktürme verimleri (%) varyans analizi	116
Tablo 47. Peroksit katkılı MSA liçi çözeltisinden SDC yöntemiyle aseton kullanılarak yapılan tasarım kontrol deneyleri sonuçları (Karıştırma süresi 15 dk (200 rpm), çözelti hacmi: 4 mL, santrifüj süresi 3 dk, 20±2°C).....	117
Tablo 48. Peroksit katkılı MSA liç çözeltilerinden SDC yöntemiyle 2-propanol kullanarak çöktürme verimi sonuçları (MBT)	119
Tablo 49. Peroksit katkılı MSA liç çözeltisinden SDC yöntemiyle 2-propanol kullanarak bakır çöktürme verimleri (%) varyans analizi	120
Tablo 50. Peroksit katkılı MSA liç çözeltisinden SDC yöntemiyle 2-propanol kullanarak demir çöktürme verimleri (%) varyans analizi	122
Tablo 51. 2-propanol tasarım deneyleri için yapılan kontrol deneyleri ve sonuçları (Doğal çözelti pH'sı 0,59, karıştırma süresi 15 dk (200 rpm), çözelti hacmi: 4 mL, santrifüj süresi 3 dk, 20±2°C).....	124
Tablo 52. ABDK'nın peroksit katkılı glisin liçi koşulları ve sonuçları.....	125
Tablo 53. Peroksit katkılı glisin liçi ile bakır kazanımı sonuçlarının varyans (ANOVA) analizi.....	126
Tablo 54. Na ₂ S ₂ O ₅ /O ₂ katkılı glisin liçi tasarımı bakır kazanımı sonuçları (Deneyisel koşullar: %5 (a/h) katı oranı, 0,25 L/dk hava, 24 sa).....	134
Tablo 55. Na ₂ S ₂ O ₅ /O ₂ katkılı glisin liçinde bakır kazanımı (%) varyans analiz tablosu.....	136
Tablo 56. Çöktürme deneylerinde kullanılan organik çözücüleri karşılaştırılması.....	139

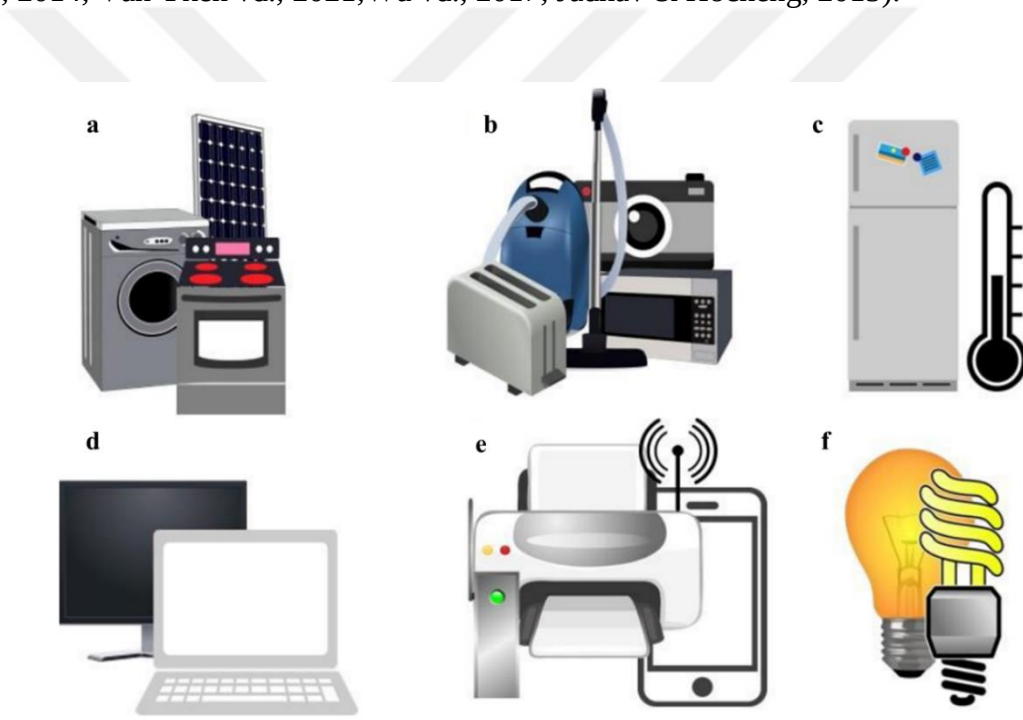
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

E-atık	: Elektronik atık
ABDK	: Atık baskılı devre kartları
BDK	: Baskılı devre kartları
AEEE	: Atık elektrikli ve elektronik ekipmanlar
EEE	: Elektrikli ve elektronik ekipmanlar
SX	: Solvent ekstraksiyonu
MTB	: Merkezi bileşik tasarım
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
EDS	: Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrometresi
XRD	: X-ışını Kırınımı
ΔG	: Gibbs Serbest Enerjisi (kJ)
AAS	: Atomik absorpsiyon spektrometre
OÇ/Ç	: Organik çözücü/çözelti oranı
$M_{\text{Ç}}$	: Çözeltideki (çözülmüş) metal miktarı (g veya mg)
M_{B}	: Beslemedeki metal miktarı (g veya mg)
M	: Metal
HM	: Hedef metal
SM	: Safsızlık
MSA	: Metanosülfonik asit
SDC	: Çözücü yer değiştirme kristalizasyonu
K	: Tepkimenin Hızı Sabiti (dk^{-1})
A	: Frekans Faktörü (dk^{-1})
E_a	: Aktivasyon Enerjisi (J/mol)
R	: Gaz Sabiti ($8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$)
T/t	: T: Sıcaklık
$[M]_{\text{R}}$	: Reçine fazındaki metal konsantrasyonunu
ϵ	: Dielektrik sabiti

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Hayatımızın her alanında kullandığımız, yaşamımızı kolaylaştıran ve hayatımızın ayrılmaz bir parçası olan birçok elektrikli ve elektronik cihaz bulunmaktadır (Robinson, 2009; Qiu vd., 2020; Gadekar, 2017). Bilgisayar, tablet, telefon, televizyon, beyaz eşyalar, küçük ev aletleri, oyuncaklar, spor aletleri de dahil olmak üzere daha birçok elektrikli ve elektronik eşyayı (EEE) günlük hayatımızda yoğun olarak kullanmaktayız (Şekil 1) (Huang vd., 2014; Van Yken vd., 2021; Wu vd., 2017; Jadhav & Hocheng, 2015).

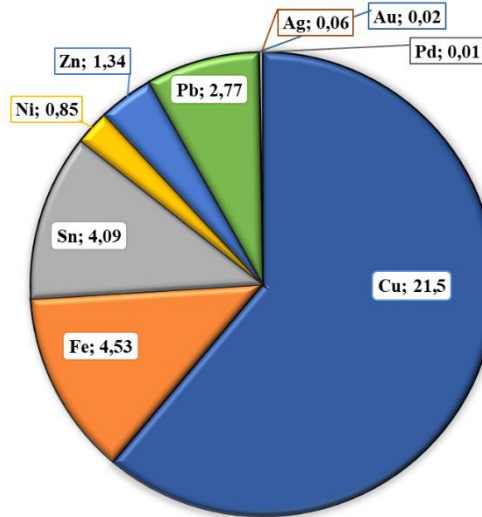


Şekil 1. Atık elektrikli ve elektronik eşyalarda 6 kategori: a) büyük ev aletleri, b) küçük ev aletleri, c) sıcaklık ayarlayıcı ekipmanlar, d) ekranlar ve monitörler, e) bilişim teknolojisi ve telekomünikasyon ekipmanları, f) lambalar (Van Yken vd., 2021)

Elektrikli ve elektronik eşyaların başlarda (ilk icat edildiklerinde) kullanım ömürleri uzun olsa da günümüzde hızla gelişen teknoloji, artan ihtiyacı karşılayamaması, bazı cihazların üretici tarafından güncellemelerinin sadece yeni modellere yapılması ve üretim itibari ile ömürlerinin kısa olması gibi sebepler sonucu EEE'nin hızlı gelişim ve değişimi kullanım ömürlerinin kısalmasına neden olmaktadır (Gadekar, 2017; Wu vd., 2017; Jadhav & Hocheng, 2015; Van Yken vd., 2021; Ari, 2016; Cucchiella vd., 2016; Qiu vd., 2020)

Günümüzde piyasaya sürekli olarak yeni bilgi ve iletişim ürünleri ile diğer dijital eşyalar sürülürken, önceki sürümler demode olmaktadır. Bu şekilde sürekli üretim, yeniden kullanılma olasılığı olmayan (Baldé vd., 2016; Awasthi & Li 2017a) ve faydalı ömrünü doldurmuş olan e-atık veya Atık Elektrikli ve Elektronik Ekipman (AEEE) olarak adlandırılan yeni bir atık ortaya çıkmaktadır (Gadekar, 2017; Misra vd., 2021). EEE, kentleşme ile birlikte sanayileşmiş toplumların yaşamlarını kolaylaştırmasının yanı sıra dünya çapında gelişmişliğin de bir sembolü olarak değerlendirilmektedir. Gelişen teknolojinin olumsuz bir yönü olarak AEEE miktarının yıldan yıla artmasına neden olmaktadır (Awasthi & Li 2017a). Dünyada AEEE üretimi ülkelerin ekonomik, sosyal ve politik faktörlere bağlı olarak değişmektedir. En fazla AEEE üreten ülkelerin başında Çin, ABD, Hindistan, Japonya ve Brezilya gelmektedir. (Van Yken vd., 2021).

Çoğu AEEE’de ana parça olarak kabul edilen baskılı devre kartı (BDK) küresel üretiminin parasal değeri 2020 yılında 54,8 milyar dolar iken 2027 yılında bunun 76 milyar dolar büyüklüğe ulaşacağı öngörülmektedir (Printed Circuit Boards Market Report, 2022). Atık baskılı devre kartları (ABDK) Dünya çapında ortaya çıkan atığın sadece %3-6’lık kısmını oluşturmuş olsa da bu kısım ortaya çıkan AEEE’nin miktarı göz önüne alındığında temel, değerli ve kritik metalleri içermesi ve metal miktarının yüksek olması açısından önemli bir bölümünü oluşturmaktadır (Ning vd., 2017). Şekil 2’de ABDK’de yer alan ana metallerin ağırlıklı yüzdesi verilmiştir.



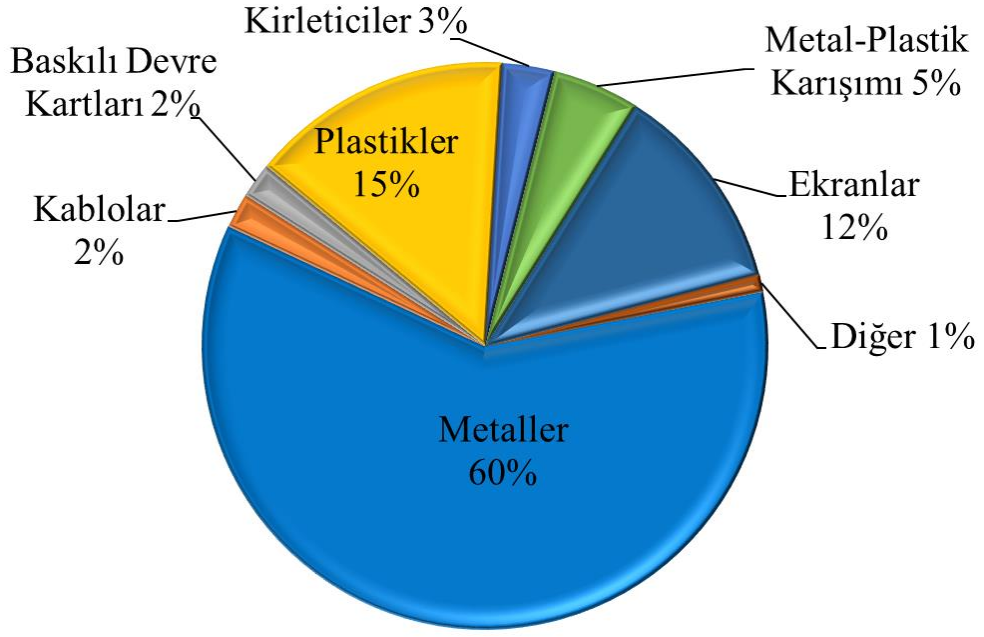
Şekil 2. ABDK’de yer alan ana metallerin ağırlıklı yüzdesi (Cui & Anderson, 2020)

İnsanların teknolojik ve ekonomik ilerlemeye olan bağılılığı ve yaşam tarzlarının değişimi ile birlikte artan AEEE miktarı çevre ve insan sağlığı açısından sorunlara neden olmaktadır (Shahabuddin, vd., 2022). AEEE dünya çapında hızla büyüyen ve çevresel açıdan, doğada yaşayan canlılar ve doğa ile etkileşim içerisinde bulunan insanlar açısından yüksek oranda risk oluşturan bir atık türüdür. Miktarı son yıllarda hızla artma eğiliminde olan AEEE günümüzde en önemli atık türlerinden birisi konumundadır. Üretilen AEEE miktarı 2016'da 44,7 Mt/yıl (Li, vd., 2021) iken bu miktarın 2030 yılında daha da artarak 74,7 Mt'a ulaşması öngörülüyor (Forti vd., 2020; Diaz vd., 2023; Ahirwar & Tripathi, 2021; Van Yken vd., 2021; He vd., 2023). 2019 yılı verilerine göre üretilen toplam AEEE'nin yaklaşık olarak %83'ü belgelenmemiştir. Bu veriler de AEEE kaynaklı sorunların önemini arttırmaktadır (Shahabuddin, vd., 2022). AEEE'ler hem tehlikeli (polibromlu difenil eterler, klorofloro-karbonlar vb.) hem de önemli miktarda temel, kritik ve değerli metalleri içermektedir (Sethurajana vd., 2019; Gadekar, 2017; Misra vd., 2021; Van Yken vd., 2021; Cucchiella vd., 2016). AEEE'lerin ekonomik potansiyelini oluşturan en önemli bileşen konumunda olan değerli metaller, kimyasal stabilitelerinin yüksek olması ve iyi iletken olmaları nedeniyle temas malzemesi olarak özellikle elektronik eşyalarda yüksek miktarlarda kullanılmaktadır (Teller, 2006).

AEEE'nin yönetimi, içerdiği toksik inorganik (Cd, Hg, Pb, Cr⁶⁺ vd.) ve organik maddelerin (dioksinler, polisilik aromatik hidrokarbonlar, kloroflorokarbonlar (CFC), hidrokloroflorokarbonlar (HCFC), klorlu/bromlu alev geciktiriciler ve furanlar gibi) olumsuz çevresel etkileri nedeniyle önemlidir. AEEE'nin uygun olmayan bir atık yönetimi yaklaşımı ile kentsel atıklarla birlikte bertaraf edilmesi toprak, hava ve/veya yer altı/üstü sularının kirlenmesine yol açabilmektedir (Gadekar, 2017, EFCTC, 2023; Hester & Harrison, 2009; Veit & Bernardes, 2015; Adeola, 2018; Van Yken vd., 2021; Ebin & Isik, 2016). Farklı AEEE türleri üzerinde yapılan çevresel karakterizasyon testlerinde bazı metallerin (Pb, Cu, Ba, Al) yüksek salınımları nedeniyle bu atıkların zararlı atık sınıfına girdiği bildirilmiştir (Akçıl vd., 2009; Bas vd., 2014; Yazıcı & Deveci, 2016; Yazıcı vd., 2010). Bu nedenle, Avrupa Birliği (AB) ve diğer çok sayıdaki ülkeler sadece AEEE'nin yönetimi üzerine zorunlu hale getiren yasal düzenlemeler yapmış ve yönetmelikler yayımlamıştır. Yüksek miktarda açığa çıkan AEEE'i yönetebilmek için Avrupa Birliği Komisyonu, 2002/96/EC sayılı "Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) (Atık Elektrik ve Elektronik Cihazları)" yönergesiyle elektronik atıkların geri dönüşümü için belediye ve üreticilere sorumluluklar yüklemiştir. Ülkemizde de T.C. Çevre, Şehircilik ve

İklim Değişikliği Bakanlığı tarafından 26 Aralık 2022 tarihinde yürürlüğe giren “Atık Elektrikli ve Elektronik Eşyaların Yönetimi Hakkında Yönetmelik” başlıklı düzenleme ile AEEE’nin geri kazanımı/dönüşümü zorunlu hale getirilmiştir. Buna göre ülkemizde belediyeler sıfır atık yönetimi kapsamında belirlenen toplama şekline uygun ve evsel atıklardan ayrı olarak AEEE’i toplamakla yükümlüdür (Resmi Gazete, 2022). Açığa çıkan yüksek atık miktarına karşın 2019 yılında Dünya’da AEEE toplama ve geri dönüşüm oranı ortalama %17,4 ile sınırlı kalmıştır. Bu oran Avrupa’da %42,5 ile en yüksek seviyede iken diğer bölgelerde %8,8-11,7 arasında değişmektedir. Yukarıda belirtildiği gibi ortaya çıkan AEEE miktarının yüksek olmasına rağmen önemli bir kısmının (%82,6’sı, 44,3 Mt) geri dönüşüme tabi tutulmadığı görülmektedir. Kişi başına üretilen en yüksek AEEE üretimine (16,2 kg/kişi) sahip Avrupa kıtası %42,5 geri dönüşüm oranına sahipken ikinci en yüksek AEEE üretimine (%16,1 kg/kişi) sahip kıta olan Okyanusya kıtasında geri dönüşüm oranı %8,8 olarak tespit edilmiştir. Dolayısıyla Dünya’da genel olarak geri dönüşüm oranlarının yeterli seviyede olmadığı ortaya çıkmaktadır. Ayrıca, bahsi geçen bu rakamlar resmi olarak belgelenmiş faaliyetlere bağlıdır ve resmi olmayan veriler de göz önüne alındığında geri dönüşüme tabi tutulamayan AEEE miktarının çok daha yüksek olduğu öngörülmektedir (Forti vd., 2020).

Şekil 3’te AEEE’de yer alan malzemeler ve oranları görülmektedir. Gerek çevre ve insan sağlığı açısından zararlı olması gerekse içerdiği metaller bakımından ikincil kaynak olarak potansiyelinin yüksek olması sebepleriyle AEEE’nin geri dönüşümü ve özellikle içerdikleri metallerin geri kazanımı için son yıllarda oldukça yoğun bir çalışma yürütülmektedir (Li, vd., 2021; Ari, 2016; Van Yken vd., 2021). AEEE, özellikle kritik ve değerli metaller bakımından zengindir (Sethurajana vd., 2019). Ancak AEEE’in geri dönüşümünde, içerdiği plastik (%20), seramik (%2), cam (%5), ahşap (%3), kauçuk (%1) ve diğer kirleticiler (%5) çeşitli zorluklara neden olmaktadır. Ayrıca AEEE’nin ayrı toplanmayıp evsel atıklarla birlikte atılması da bu durumu daha da zorlaştırmaktadır (Khaliq vd., 2014). AEEE’deki metallerin 2019 yılına göre toplam değeri 57 milyar dolar olduğu düşünülmektedir (Tablo 2). Bu nedenle, hızla artan miktarı ile küresel bir sorun haline gelen bu atıkların ekonomik potansiyelinin değerlendirilmesi büyük önem arz etmekte olup genellikle “Kentsel Madencilik” olarak adlandırılmaktadır (Van Yken vd., 2021; Forti vd., 2020; Ebin & Isik, 2016).



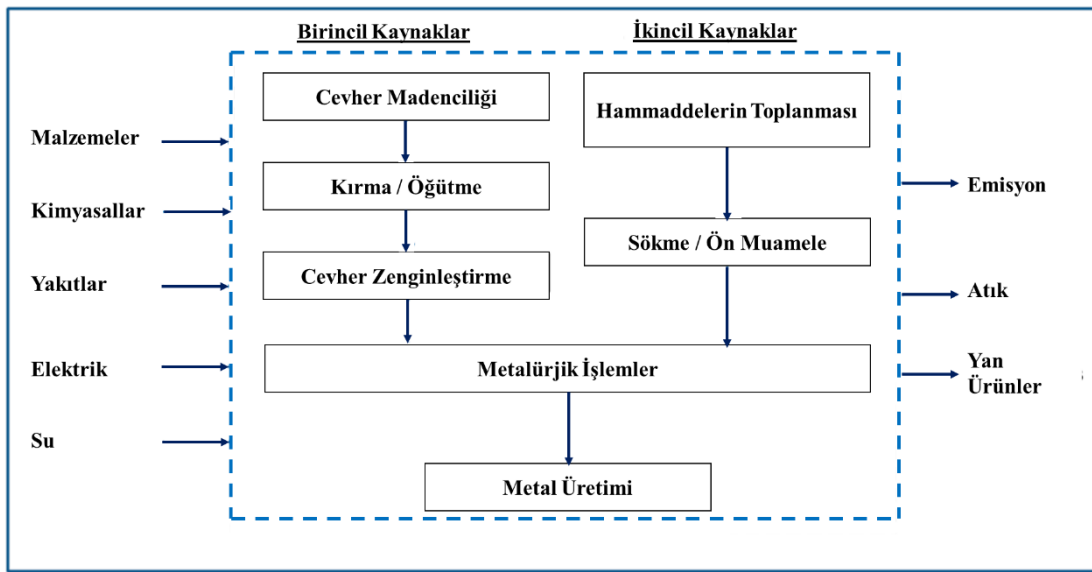
Şekil 3. AEEE’de bulunan tipik bir malzeme bileşimi (Shahabuddin, vd., 2022).

Tablo 1. AEEE kaynakları (Chakraborty vd., 2022; Hao vd., 2020; Kaya, 2016)

Ev	Hastaneler	Devlet	Özel Sektörler
• Bilgisayar • Televizyon • Radyo • Cep telefonu • Çamaşır makinası • CD çalar • Mikrodalga fırın • Fan • Ütü vd.	• Bilgisayar • Monitör • EKG cihazı • Mikroskop • Kuvöz • X-ray makinası • MR vd.	• Bilgisayar • CPU • Yazıcı • Faks • Fotokopi makinası • Tarayıcı vd.	• Bilgisayar • Mikser • Isıtıcı • Sinyal dağıtıcı vd.

Teknolojik gelişmeler, nüfus artışı, kaynakların etkin bir şekilde yönetilememesi ve karbon emisyonlarını azaltmaya yönelik çalışmalar nedeniyle önümüzdeki yıllarda hammadde taleplerinin artması beklenmektedir. Özellikle ülkelerin yeşil geçiş için kullanacakları düşük karbonlu teknolojilerde kritik hammaddeler büyük öneme sahiptir. Türkiye’de bu süreçte güçlü olabilmek için artan talebi karşılamaya yönelik çalışmalar yapılmalıdır (Polat vd., 2023). Karbon emisyonlarını azaltmaya yönelik olarak temiz enerji

teknolojileri ve bunlara bağlı olarak özellikle 2050 yılına kadar sıfır emisyona ulaşma hedefinde bu malzemelere olan talebin hızla artacağı öngörülmektedir (DOE, 2023). Sürdürülebilir kalkınma için özellikle elektrikli araçlarda temel bileşen olan ve dayanıklı olması, işlenebilir olması, güvenilirliği, elektrik iletkenliğinin yüksek olması nedeniyle elektrik motorlarında, akülerde, invertörlerde, kablolarda ve şarj istasyonlarında yüksek miktarda kullanılan bakırın talebini karşılamaya yönelik çalışmalar yapılması önerilmektedir (Copper Development Association, 2023). Bu talebin karşılanabilmesi için daha az işlem gerektiren (Şekil 4) ikincil kaynaklardan metal eldesi ön plana çıkmaktadır.



Şekil 4. Birincil ve ikincil kaynaklardan metal üretimi döngüsü (Nilsson vd., 2017)

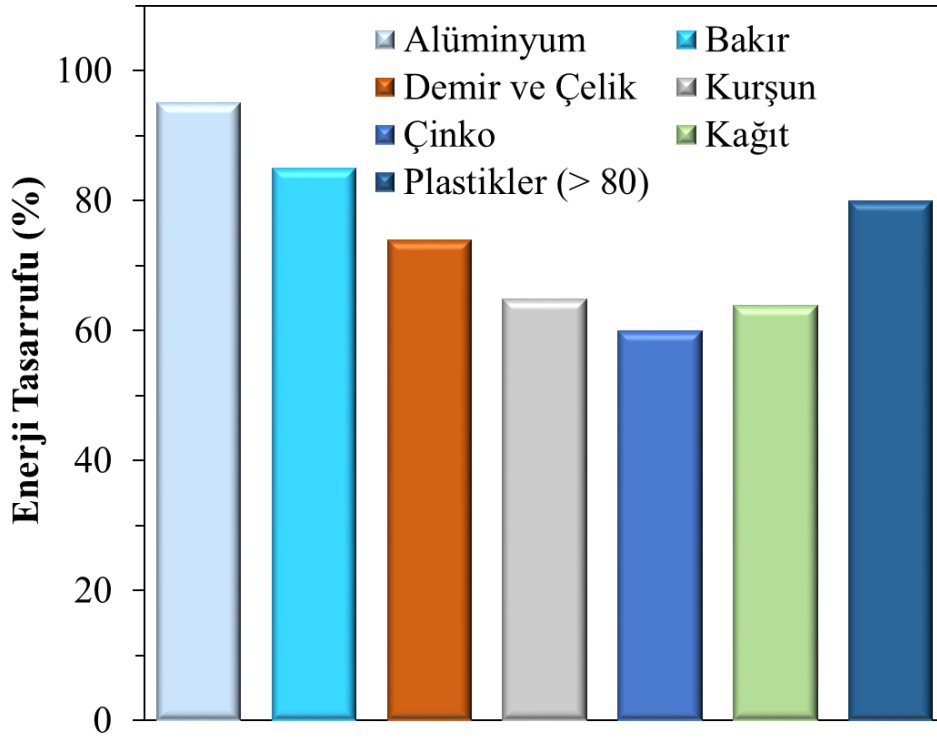
1.2.ABDK'lerin Önemi

Teknolojinin çok hızlı gelişmesiyle birlikte elektronik eşyaların etkin kullanım ömürleri azalmaktadır. Teknoloji firmaları, ekonomik nedenlerle ürettikleri ürünlerin kullanım ömürlerini azaltacak yönde yenilikler/güncellemeler yaparak sürekli tüketim olmasını teşvik etmektedir. Bu da AEEE miktarını arttırmaktadır (Forti vd., 2020).

Birincil kaynakların zaman içinde azalması (Calvo vd., 2016) çevresel ve sosyal yüküyle (sera gazı emisyonu, su tüketimi, arazi kullanımı ve etik olmayan işletmeler vd.) (Tost vd., 2018) ve 2030 yılında elektrikli araç sayısının yaklaşık 350 milyon olması beklenmekte ve dolayısıyla bu araçlarda kullanılan pil miktarının artmasıyla metal talebinin hızla artacağı beklendiği için ikincil kaynaklar dünya çapında önem kazanmıştır (IEA,

2022). İkincil kaynaklardan geri kazanım oranı %100 olsa da dünyada 2050 yılında metal ihtiyacını karşılamaya yeterli olmayabileceği ileri sürülmektedir (IEA, 2021).

İkincil kaynaklardan metallerin geri kazanımı, iklim değişikliği üzerinde de olumlu bir etkiye sahip olacağı için yenilikçi geri kazanım yöntemleri yoğun şekilde araştırılmaktadır (IEA, 2021). Genel olarak metallerin geri kazanılmasıyla birincil kaynaklardan (cevherlerden) üretime kıyasla önemli bir enerji tasarrufu (Şekil 5) ve çevresel etkilerin azaltılması olanağı olduğu bildirilmektedir (Cui & Frossberg, 2003). Bu yararları dikkate alındığında ABDK'lerin ikincil kaynak olarak değerlendirilmesinden önemli belirleyici etkenin değerli metallerin geri kazanımı olduğunu belirtilmiştir.



Şekil 5. Bazı metal ve diğer malzemelerin doğal kaynaklardan üretimi ile karşılaştırıldığında geri dönüşüm ile elde edilecek enerji tasarrufu (Cui & Frossberg, 2003)

Metallerin AEEE gibi ikincil kaynaklardan geri kazanılmasıyla önemli oranda enerji tasarrufu sağlanabilir (örneğin alüminyum için ≤ 95 , bakır için ≤ 85 , kurşun ve çelik için ≤ 74). Ayrıca doğal (birincil) kaynaklardan metal kazanımında, özellikle madencilik ve metalurjik işlemlere bağlı olarak ortaya çıkan çevresel etkiler büyük ölçüde azaltılabilir. Örneğin AEEE'nin geri dönüşümü ile birincil kaynaklardan metallerin kazanımı

aşamalarında ortaya çıkan CO₂ emisyonunun 15 Mt azaldığı belirlenmiştir (Widmer vd., 2005; Forti vd., 2020). Birleşmiş milletler sürdürülebilir kalkınma hedefleri;

- i) Elektronik eşyaların tekrar kullanımı,
- ii) Kullanılmıyorsa değerli metallerin geri kazanılması, insan ve çevre açısından oluşan riskleri en aza indirmektedir (Van Yken vd., 2021).

Tablo 2. 2019'da küresel olarak üretilen 53,6 milyon ton AEEE'deki metallerin potansiyel değeri (Van Yken vd., 2021)

Metal	AEEE'de Bulunan Metal (kt)	Potansiyel Değer (Milyon ABD Doları)
Ag	1,2	579
Al	3.046	6.061
Au	0,2	9.481
Bi	0,1	1,3
Co	13	1.036
Cu	1808	10.960
Fe	20.466	24.645
Ge	0,01	0,4
In	0,2	17
Ir	0,001	5
Os	0,01	108
Pd	0,1	3.532
Pt	0,002	71
Rh	0,01	320
Ru	0,0003	3
Sb	76	644
TOPLAM		57.463,7

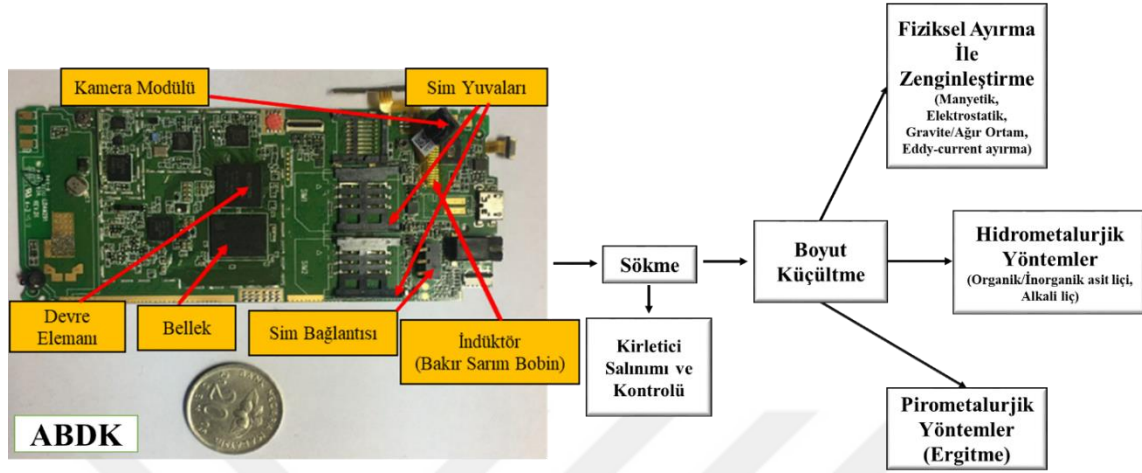
Teknolojik gelişmelere bağlı olarak EEE üretimi ve buna bağlı olarak EEE'nin en önemli bileşeni olan BDK üretimi de artmaktadır (Ning vd., 2017; Li vd., 2021; Shahabuddin, vd., 2022; Niu vd., 2023; Qiu vd., 2020; Erust vd., 2021). BDK, tipik olarak 100-350 g/kg Cu, 10-100 g/kg Fe, 10-50 g/kg Al, 1-10 g/kg Ni, 0,01-0,035 g/kg Au, 0,02-

0,15 g/kg Ag ve 0,01-0,12 g/kg Pd içermektedir (Erust vd., 2021). BDK'nın bakır içeriği oldukça yüksektir (Van Yken vd., 2021). ABDK, tüm AEEE'in %3-6'sını oluşturmaktadır. Bu oran az gibi görünse de üretilen AEEE miktarı göz önüne alındığında miktarın büyüklüğü görülmektedir. ABDK'nın değerli ve temel metalleri içerdiği için ikincil kaynak konumundadır. Birincil kaynaklara nazaran daha yüksek metal içeriğine sahiptir. ABDK'lardan metallerin geri kazanılması doğal kaynakların korunmasına katkı sağlayabilir. ABDK'ların geri dönüşümü ortaya çıkan atık miktarının azalmasına ve dolayısıyla çevresel zararlarının da önüne geçilmesine yardımcı olacaktır. Bu nedenlerle ABDK'lardan metallerin kazanılmasının hem ekonomik ve çevresel açıdan önemi büyüktür (Niu vd., 2023; Qiu vd., 2020). Bu açıdan bakıldığında da ABDK'lardan metallerin geri kazanılması sürdürülebilir ekonomik kalkınma modeli olan döngüsel ekonomi için önemlidir. Döngüsel ekonomi, geleneksel ekonominin aksine üretim ve geri dönüşüm/yerinden kullanımı hedeflemektedir (Pan vd., 2022).

ABDK, devre elemanlarının yanı sıra serigrafi, lehim maskesi, birleştirme malzemeleri, metal kaplamalar ve katmanlar ile polimerlerden oluşmaktadır. Bu nedenle heterojen ve karmaşık bir yapıya sahip olan ABDK'dan metallerin geri kazanımında güçlükler ile karşılaşilmektedir. ABDK'da bulunan farklı devre elemanları, çok farklı metal veya bileşikler farklı miktarlarda içermektedir (Tablo 3). Örneğin içerdiği nadir toprak elementleri açısından bakıldığında bir kondansatör ağırlıkça %30-40 tantalyum içermekte iken çok katmanlı seramik kondansatörler paladyum içermektedir. Ayrıca belleklerde esas olarak altın bulunmaktadır (Niu vd., 2023). Bununla birlikte özellikle 2023 yılında kritik hammadde olarak gündeme gelen bakır (EU, 2023) ve diğer değerli metalleri (gümüş ve paladyum gibi) içeren BDK metal içeriği yaklaşık %40'luk dilimi oluşturmaktadır (Widmer vd., 2005; Burchert vd., 2012).

Son yıllarda otomotiv sektöründeki yenilikçi yaklaşımlar ile hem dünya çapında CO₂ emisyonunu azaltma hem de fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltma adına yapılan yeniliklerle birlikte araçlarda da daha fazla BDK kullanılmıştır. Otomobillerin elektronik sistemlerinin geri dönüşümü de döngüsel ekonomiye katkı sağlayacaktır (Cucchiella vd., 2016). Cucchiella ve arkadaşları 2016'da yaptıkları bir çalışmada hibrit ve tam elektrikli otomobillerin geri dönüşümünün ekonomik olarak değerlendirmesini araştırmışlardır. Hurda otomobillerin ABDK'larının tamamının geri dönüştürülmesiyle hem çevresel sorunların önüne geçilebileceğini hem de kullanım ömrünü tamamlamış araçların geri dönüştürülmesi

ile oluşan atık hacminin azaltılacağını ve bunun da ekonomik getirisi yüksek bir iş olacağını yaptıkları analizle kanıtlamışlardır (IEA, 2021).



Şekil 6. ABDK'larından metalleri kazanım yöntemlerinde uygulanabilecek yöntemler (Yazıcı, 2012; Udayakumar vd., 2022; Niu vd., 2023 kaynaklarından derlenerek)

Tablo 3. Farklı tür BDK'nın metal içeriği (Udayakumar vd., 2022)

BDK Tipi	Ağırlık (%)					Ağırlık (ppm)		
	Cu	Fe	Al	Ni	Pb	Ag	Au	Pd
Cep Telefonu BDK	34,9	10,57	5	2,63	1,87	54	43	90
Monitör Kartı	12	30	15	-	-	280	20	10
Dizüstü Bilgisayar Anakartı	14,6	4,79	-	1,65	2,96	450	205	220
Televizyon Panosu	10	28	10	0,3	1	280	20	10

İçerdiği değerli bileşenler nedeniyle AEEE'nin ekonomik önemi büyüktür. Her ne kadar AEEE'den metallerin geri kazanılması basitçe atığın toplanması, ön hazırlık işlemleri (sökme ve ayrıştırma) ve nihai metal kazanımı aşamalarını içerse de boyut küçültme, fiziksel ayırma (zenginleştirme), hidrometalurjik, pirometalurjik, elektro-metalurjik ve biyohidrometalurjik yöntemler ve bunların birlikte kullanıldığı süreçlerle metaller geri kazanılabilmektedir (Ashiq vd., 2019; Yazıcı vd., 2010; Khaliq vd., 2014). Sökme işlemi ile tehlikeli ve değerli bileşenler ayrılarak hem sonraki aşamada kırıncı ve öğütücünün besleme yükünü azaltılır hem de atıkta yer alan zararlı bileşenler ayrılır ve olumsuz çevresel etkiler

kontrol edilir. Avrupa Plastik Üreticileri Birliği'ne (APME) göre EEE'de kullanılan ana malzeme bileşimi genel olarak demirli (%38), demir dışı metaller (Al, Cu, Pb, Ni, Zn vb.) (%28), plastikler (%19), cam (%4), odun (%1) ve diğer (%10) malzemelerden oluşmaktadır (Khaliq vd., 2014). Temel ve değerli metallerin AEEE'den geri kazanılması;

- Metal fiyatlarının artması,
- Metallere olan talebin artması,
- Metal eldesi için cevher yataklarının azalması,
- Sürdürülebilir teknolojinin ilerlemesi için metallerin yüksek öneme sahip olması,
- İkincil kaynakların temel ve değerli metal bakımından oldukça zengin olması (Tunsu & Retegan, 2016),
- İkincil kaynaklardan metal eldesinin birincil kaynaklara kıyasla enerji tasarrufunun yüksek ve CO₂ emisyonunun düşük olması gibi nedenlerle önemlidir (Grimes vd., 2008).

Pirometalurjik yöntemler, en uygun yöntem olmasına rağmen; enerji tüketiminin ve ilk yatırım maliyetinin yüksek olması, bununla birlikte cüruf oluşumu, metallerin ayrı ayrı geri kazanımındaki zorluklar nedeniyle endüstriyel olarak uygulanabilir yöntemler değildir. Ayrıca atıkların yakılmasıyla dioksin gibi halojenli ve klorlu bileşikler havaya salınmaktadır. Bu nedenle daha etkin ve uygulaması kolay yöntemler yoğun bir şekilde araştırılmaktadır (Ashiq vd., 2019).

AEEE'in yönetiminde ilk sırada yeniden kullanım gelmekte olup bu şekilde kullanım ömrü uzar ve atık hacmi azalmış olur. İkinci sırada yeniden üretim gelmektedir ki bu şekilde ekipmanın parçaları sökülerek temizlenir, tamiri yapılır ve yeni cihaz üretiminde kullanılır. Geri dönüşüm ise atık malzemenin üretimde kullanılması için yeniden işlenmesi anlamına gelmektedir (Cui & Zhang, 2008; Yazıcı, 2012). AEEE'in yeniden kullanımı ve yeniden üretimde rol alması yakmaya göre çevre ve insan sağlığı açısından daha güvenlidir. EC (2000), yayınladıkları raporda atık yakma esnasında 36 ton cıva ve 16 ton kadmiyum salınımının oluştuğunu belirtmişlerdir.

1.3. Stratejik Hammadde: Bakır

Bakır, korozyona dayanıklı olması, antimikrobiyal olmasının yanı sıra ısı ve elektriği iyi iletmesi kolay şekil verilebilmesi özellikleriyle endüstriyel olarak önemli bir metaldir (Littlewood, 2023; ICSG, 2023). Bakır, doğal olarak insan, hayvan ve bitkilerde bulunmakta

olup, yaşam döngüsünün devam ettirilmesi ve sağlığın korunması için temel bir elementtir. Bakır yer kabuğunda sülfürlü (kalkopirit, bornit, kalkosit, kovellin), karbonatlı (azurit ve malakit), silikat yataklarında (krikozol ve diyoptaz) ve saf bakır olarak bulunmaktadır (ICSG, 2023). Bakır ve bakır alaşımlarının kullanım alanları Şekil 9’da verilmiştir.

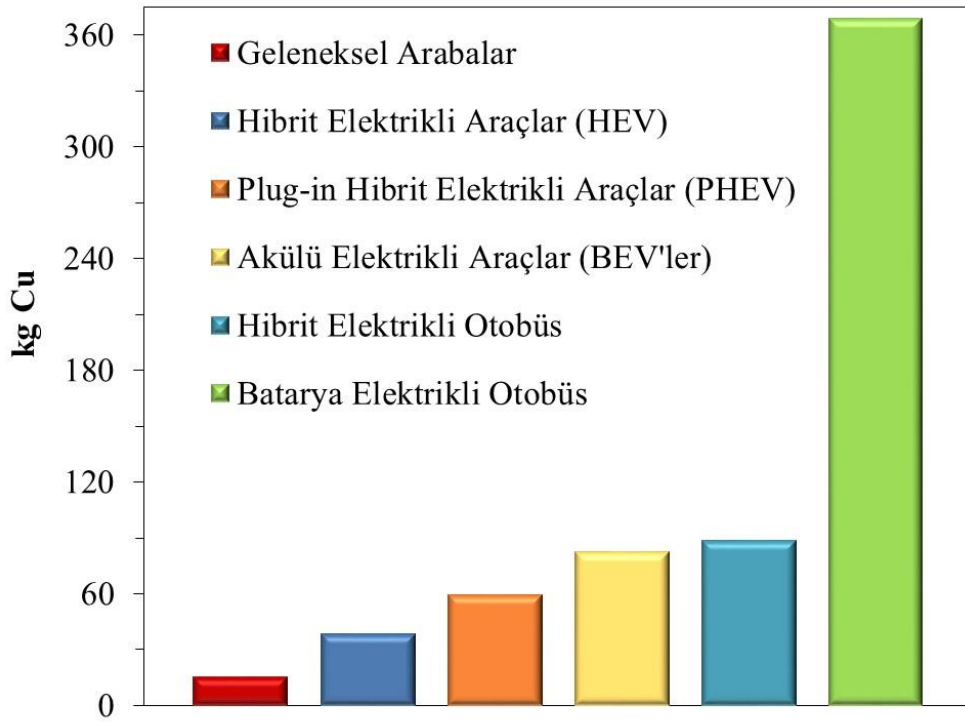
ABD Enerji Bakanlığı Kritik Metal Raporu 2023'e göre bakır, alüminyum ve nikel gibi USGS'nin listesinde yer almamasına rağmen güneş enerjisi teknolojileri ve elektrikli araçlarının yaygınlaşmasıyla birlikte artan metal talebi nedeniyle orta vadede neredeyse kritik konumuna geleceği öngörülmektedir (DOE, 2023). Bakır, yüksek elektriksel iletkenliği ve termal iletkenliği nedeniyle elektrikli araçlarda ve elektronik cihazlarında özellikle tercih edilmektedir (Wood Mackenzie, 2019). Hem içten yanmalı hem de elektrikli araçlarda birden fazla sistem ve bileşende (fren sistemi, elektrikli sürüş kontrolleri, vites kutusu, ısı eşanjörleri) yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektrikli araçlarda, pillerde, çekiş motorlarında, invertörlerde, kablo sistemlerinde ve güç elektroniği cihazlarında kullanılmaktadır (DOE, 2023).

Ekonomik ve ulusal güvenlik açısından her zaman önemli olan bakır, son yıllarda temiz enerjiye geçiş süreci için de önemli metallerden birisi olarak değerlendirilmektedir (Littlewood, 2023). 2030-2040 yılları arasında bakır üretiminin 30 milyon ton’a ulaşacağı tahmin edilmektedir (IEA, 2021). Yakın gelecekte karbon emisyonunu belirlenen seviyelerin altına düşürmek ve su ayak izini en aza indirmek için yapılması planlanan yenilikçi yaklaşımlar için ikincil kaynakların kullanımı ön plana çıkmaktadır. Ayrıca cevher tenörlerinin azalması, üretilen atık miktarının artması, enerji gereksinimi, patlayıcı ve su kullanımı gibi etkenler çevresel kaygıları da arttırmaktadır. Bu sebepler ikincil kaynaklara olan yönelimi arttırmaktadır. 2050 yılına kadar bakır talebinin daha da artacağı (yaklaşık %275-300) ve ikincil kaynaklardan bakır kazanımı için teşviklerin yapılacağı belirtilmektedir (IEA, 2021; Van Yken vd., 2021). Şekil 7’de görüldüğü gibi temiz enerjiye geçişte bakıra olan talebin her geçen yıl artması beklenmektedir (DOE, 2023). Teller (2006)’da yapmış olduğu çalışmada günümüze vurgu yaparak artan talebi karşılamak için ikincil kaynaklardan metal kazanımının öneminin artacağını belirtmiştir. Günümüzde cevher tenörlerinin düşmesi ve rezervlerin tükenmesiyle birlikte ikincil kaynaklardan metallerin geri kazanımı önemli hale gelmiştir. Dünya bakır talebinin yaklaşık %40’ı ikincil kaynaklardan sağlanmaktadır. İkincil kaynaklardan kazanım ile birlikte düşük tenörlü cevherlerden hidrometalurjik süreçlerde (cevherin ince boyutlara öğütülmesi ile) ortaya çıkan enerji sarfiyatı ve buna bağlı olarak artan maliyetin önüne geçileceği düşünülmektedir. (IEA,

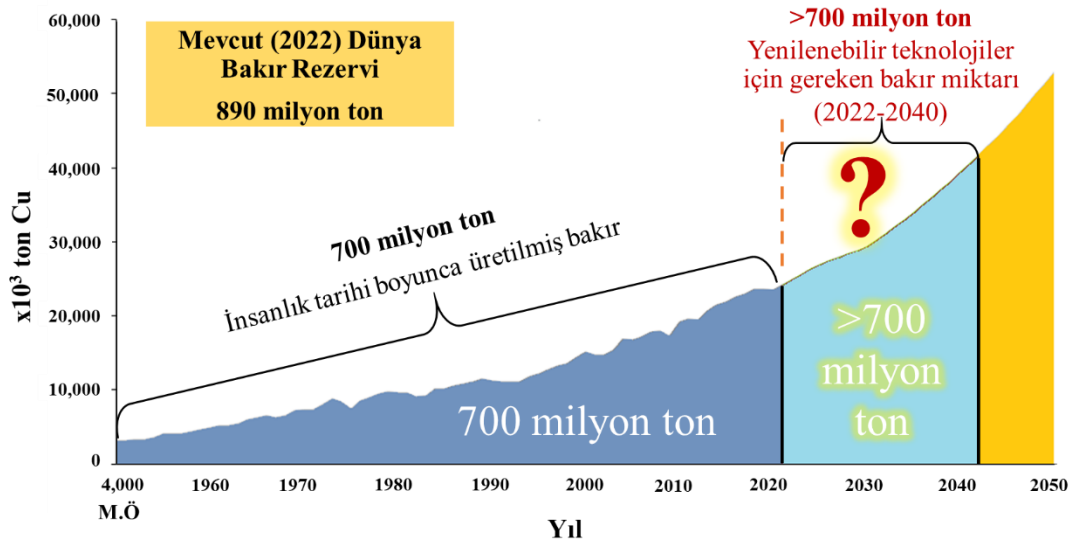
2021). Elektronik atıklar ton başına bakır cevherine göre 40 kat daha fazla bakır içermektedir (Writers, 2007).

Elektrikli araçların ana bileşeni bakır olarak kabul edilmekte olup bu araçlarda, şarj istasyonlarında ve elektrik şebekesi altyapısında kullanılmaktadır. Elektrikli araçların sayısının 2025'e kadar 7 milyona ulaşacağı tahmin edilmekte olup bu araçların kullanımında en önemli parçası olan şarj bağlantı noktalarının da talebi karşılamak için 5 milyon olacağı düşünülmektedir. 2016 yılında üretilen 2 milyon elektrikli araç için kullanılan bakır 11,79 milyon kg'dır (Copper Development Association, 2023). Bir elektrikli araçta yaklaşık 1609 m bakır kablo kullanılmaktadır. Elektrikli araçların kullanımının yaygınlaşması içinse şarj istasyonlarının artırılması gerekmektedir. Aksi halde insanlarda yolculuğun bir yerinde pilin biteceği kaygısı temiz enerjiye geçişte endişe yaratmaktadır. Bu nedenle daha fazla şarj istasyonunun kurulması ve bu ağın genişlemesiyle bakıra olan ihtiyacını daha da artacağını ön görülmektedir. 2030 yılında dünya çapında 20 milyondan fazla elektrikli araç şarj noktasının kurulması ve 2019 yılına göre %250 daha fazla bakırın tüketileceği tahmin edilmektedir (Wood Mackenzie, 2019).

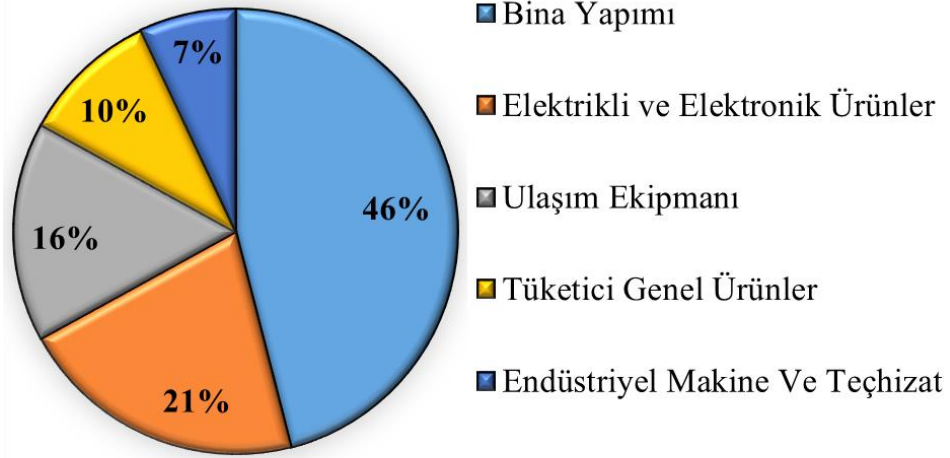
Yenilenebilir teknolojiler için önümüzdeki 18 yıl (2022-2040) süresince, insanlık tarihi boyunca üretilmiş bakır miktarı kadar yani 700 milyon ton hatta daha fazla bakıra ihtiyaç duyulmaktadır (Şekil 8) (Michaux, 2023). Ayrıca 2050 yılında bakır talebinin 2020 yılına göre 10 kat artacağı bildirilmiştir (EU, 2023). Ancak mevcut (2022) dünya bakır rezervi ise sadece 890 milyon tondur (Statista, 2023). AB, son olarak "Kritik Hammadde Eylem Planı (Critical Raw Materials Act)" ile AB ülkeleri tarafından tüketilen bakır dâhil olmak üzere tüm stratejik hammadde miktarının %15'inin geri dönüşümden sağlanmasını kabul etmiştir (European Commission, 2023). Dolayısıyla, artan bakır talebini karşılamak için cevherlere göre 20-40 kat daha fazla bakır içeren AEEE'in geri dönüşümü daha da önemli hale gelmiştir. Ayrıca, ikincil kaynaklardan bakır üretiminin birincil kaynaklara göre %85 enerji tasarrufu sağladığı (Cui & Forssberg, 2003) göz önüne alındığında geri dönüşümün önemi daha da açık hale gelmektedir.



Şekil 7. Elektrikli araçlarda kullanılan bakır miktarı (Copper Development Association, 2023)



Şekil 8. Mevcut bakır üretiminin yeşil/Yenilenebilir teknolojiler için gereken bakırdan fazla olduğunu gösteren grafikler; Dünya bakır üretimi (M.Ö. 4000'den günümüze) ve yenilebilir teknolojiler için hesaplanan bakır ihtiyacı (2022-2040) (Michaux, 2023'den düzenlenerek)



Şekil 9. Bakır ve bakır alaşımlarının kullanım alanları (USGS, 2023)

1.4. ABDK'lardan Metallerin Geri Kazanımı

AEEE'den metallerin geri kazanılabilmesi için genel olarak; atığın toplanması, ayrıştırılması, metal kazanımı için uygun fiziksel, hidrometalurjik, biyohidrometalurjik ve pirometalurjik yöntemler kullanılabilir (Khaliq vd., 2014; Ashiq vd., 2019). Şekil 10'da AEEE'den metallerin hidrometalurjik yöntemlerle geri kazanımı için kapsamlı bir akım şeması sunulmuştur. Geri kazanım yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları Tablo 4'te sunulmuştur. Fiziksel yöntemler, esas olarak metalurjik yöntemler öncesinde metal içeriği yüksek bir ürün (konsantre) elde etmek için tercih edilmektedir. Ancak fiziksel ayırma süreçlerinde temel ve değerli metal kaybının yüksek olması (~%10-35) bu yöntemlerin en önemli dezavantajıdır (Goosey & Kellner, 2002; Yazıcı vd., 2011; Yazıcı, 2012). AEEE'den metallerin kazanımında endüstriyel olarak pirometalurjik yöntemler kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemler enerji-yoğun ve ilk yatırım/işletme maliyeti çok yüksek yöntemlerdir (Cui, & Zhang, 2008). Hidrometalurjik yöntemler, pirometalurjik yöntemlere göre daha esnek, genellikle atmosferik koşullarda uygulandığı için kontrolü daha kolay, düşük ilk yatırım giderlerine sahip ve dolayısıyla küçük ölçekli uygulamalar için uygun yöntemlerdir (Wu vd., 2017; Kaya, 2016; Khaliq vd., 2014; Van Yken vd., 2023; Binnemans & Jones, 2022; Udayakumar vd., 2022; Van Yken vd., 2023).

Genel olarak cevherlerden/atıklardan hidrometalurjik yöntemlerle metal kazanımında inorganik asitler tercih edilmektedir. Ancak inorganik asitlerin çevresel ve teknik açıdan önemli dezavantajları nedeniyle çevresel etkisi daha düşük, teknik açıdan etkin ve maliyeti düşük yöntemlerin geliştirilmesi önem kazanmaktadır. Özellikle son yıllarda metanosülfonik asit ve glisin gibi çevresel etkisi düşük organik reaktiflerin hidrometalurjik süreçlerde kullanılabilirliğine yönelik çalışmalar artmıştır. Metanosülfonik asit ve glisin gibi organik asitler, inorganik asitlere göre özellikle insan sağlığına ve çevreye sınırlı etkileri ve teknik-ekonomik üstünlükleri (yüksek çözünürlük, düşük korozyon, düşük-orta maliyet vb.) gibi avantajlara sahiptir.

Çok katmanlı plastik içeren yapısından, içerdiği maddelerin miktarından, metal bileşimi yönünden heterojen ve kompleks yapısından dolayı liç işleminden öncesinde ABDK; sökme, boyut küçültme (kesme, öğütme) gibi ön hazırlık işlemleri gerektirmektedir (Cui & Forssberg, 2003; Yazıcı & Deveci, 2009; Yazıcı, 2012). Ön hazırlık işlemleri sonrasında manyetik ayırma (Yazıcı, 2012; Veit vd., 2005; Yamane vd., 2011; Zhu vd., 2019), elektrostatik ayırma (Yazıcı, 2012; Veit vd., 2005), flotasyon (Ogunniyi & Vermaak, 2009; Nie vd., 2021) gibi zenginleştirme yöntemleri veya eritme ve liç (Yazıcı, 2012; Veit vd., 2005) gibi metal kazanım süreçlerinden çevresel etkisi düşük ve ekonomik olarak en uygun süreçler tercih edilmelidir (Awasthi & Li, 2017b; Kaya, 2016; Tunsu & Retegan, 2016).

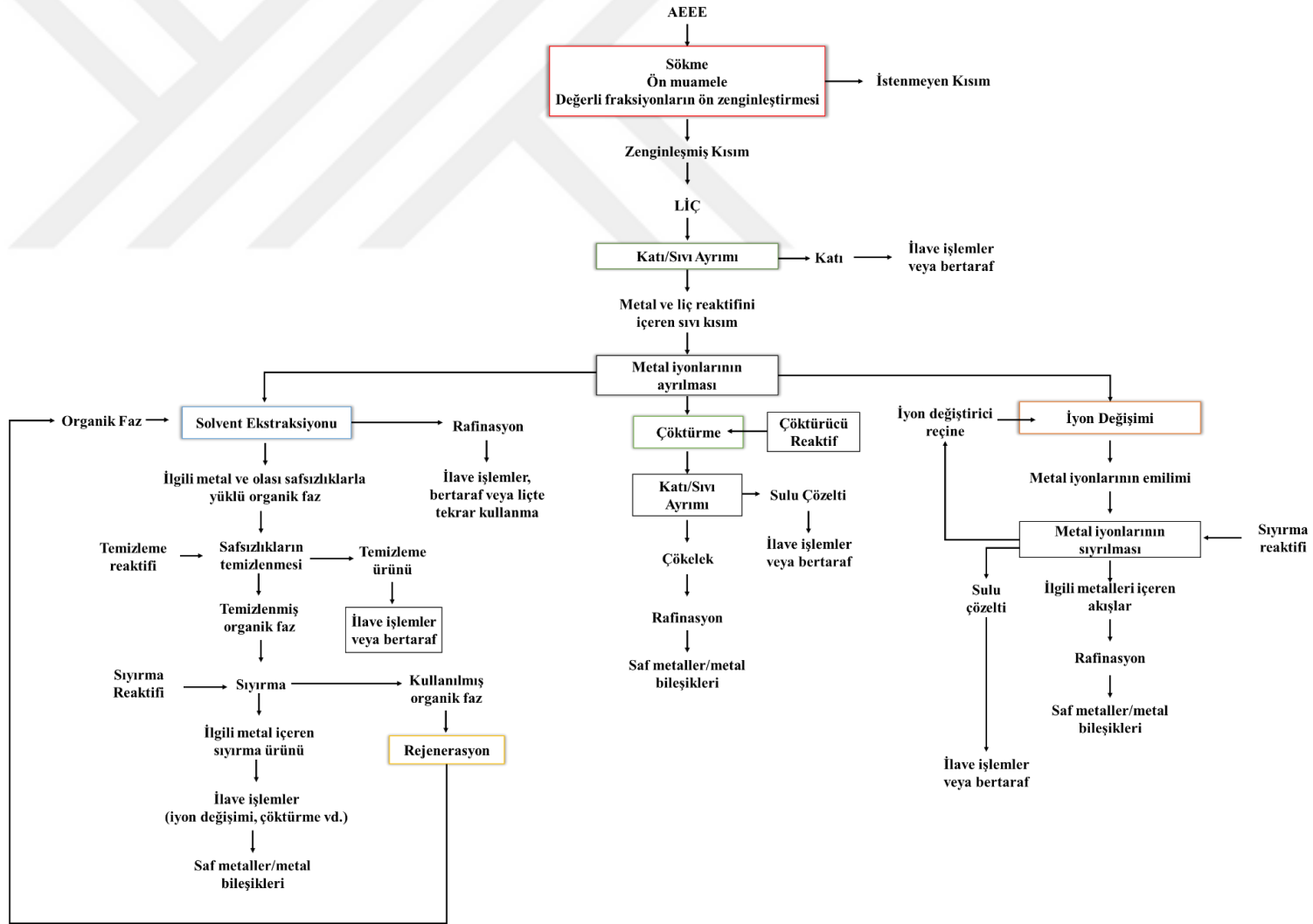
Tablo 4. AEEE'den metallerin geri kazanım yöntemlerinin karşılaştırılması (Zhang vd., 2000'den uyarlanarak)

Yöntem	Avantaj	Dezavantaj
Fiziksel	+ Basit prosesler + Birçok AEEE türü için uygun + Zararlı gaz çıkışı yok	- Metal kaybı yüksek (~%10-35) - Elde edilen ürün ekstraktif metalurjik işlemlere tabi tutulmalı - Toz problemi
Hidrometalurjik	+ Küçük ölçekte uygulanabilir + Esnek bir süreç ve metal kazanma verimi yüksek + Yüksek saflıkta ürün eldesi + Çevresel etkisi düşük ve zararlı gaz çıkışı yok + Toz problemi yok	- Ön hazırlık işlemi gerektiriyor - Liç reaktifinin özelliğine göre atık çözeltinin arıtılması gerekebilir - Yan ürün eldesi zor
Biyohidrometalurjik	+ Küçük ölçekli işletmeler için uygun + Çevresel etkisi düşük ve zararlı gaz çıkışı yok + Toz problemi yok	- Liç süresi uzun (günler) - Metallerin toksik etkisi liç işlemini olumsuz etkiler - Liç için katı oranı nispeten düşük (<%20)
Pirometalurjik	+ Çoğu AEEE türü için uygun + Enerji-yoğun süreçler + Bazı AEEE türleri için boyut küçültme aşaması gerekli değil	- Sadece değerli metal içeriği yüksek atıklar için ekonomik - AEEE'deki seramik ve cam malzemeler cüruf miktarını ve metal kaybını artırır

Tablo 4'ün devamı

+ Plastikler ergitme işleminde enerji kaynağı
olarak işlev görebilir

- Al/Zn ve metal olmayan kısımların kazanımı mümkün değil
- Pahalı ve enerji yoğun bir işlem
 - Zararlı gaz çıkışı var (dioksinler ve furanlar)



Şekil 10. AEEE’den metallerin geri kazanılmasında hidrometalurjik süreçler akım şeması (Tunsu & Retegan, 2016)

1.4.1. Pirometalurjik Yöntemler

Pirometalurji, cevherlerden/konsantrelerden metallerin kazanımında kullanılan yaygın bir yöntem olup AEEE'nin geri dönüşümünde de en önemli tekniklerden biridir. Fırınlarda ergitme, yakma, piroliz işlemleri ile AEEE'den metallerin kazanılması için uygulanan ve araştırılan başlıca yöntemlerdir. Pirometalurjik işlemler yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirildiği için enerji gereksinimi de yüksek olan bir prosestir (Ebin & Isik, 2016; Cui & Zhang, 2008; Khaliq vd., 2014). Ancak ikincil kaynakların metal içerikleri daha yüksek olsa da (Tablo 5) bu metallerin kazanımında gerekli enerji miktarı metallerin birincil kaynaklardan üretimine göre daha düşüktür (Şekil 4). Hurdalardan 1 kg Cu kazanmak için 6,3 MJ enerji gerekir ve 0,44 kg CO₂ salınımı olmaktadır ki bu cevher/konsantrelerden bakır kazanımı için yapılan işlemlere (16,9 MJ enerji gereksinimi (%63 daha az) ve 1,25 kg CO₂ salınımı) nazaran daha düşüktür (Grimes vd., 2008).

Tablo 5. BDK'dan pirometalurjik yöntemle geri kazanılan ana elementlerin cevherlerdeki ortalama içerikleriyle karşılaştırması (Ebin & Isik, 2016)

Metal	Cevherdeki Ortalama Minimum İçerik (%)	ABDK'daki Ortalama İçerik (%)
Bakır	0,5	10-20
Demir	30	1-5
Alüminyum	30	2-6
Çinko	4	0,5-6
Nikel	1	0,1-2,5
Kalay	0,5	1,5-8
Kurşun	4	0,3-5
Antimon	3	0,2-1,8
Altın	0,0001	0,002-0,03
Gümüş	0,01	0,03-0,3
Paladyum	0,0001	0,001-0,02
İndiyum	0,001 (çinko cevherlerinde)	0,02-0,04 (LCD ekranlarındaki)

İzabe tesislerinde ortalama yıllık 100.000 ton AEEE (esas olarak değerli metal içeriği yüksek ABDK) geri dönüşümü yapılmaktadır (Kaya, 2019; Cui & Zhang, 2008). AEEE'de bulunan plastik ve diğer yanıcı maddeler enerji maliyetini düşürmektedir. Yüksek sıcaklıkta (1250°C) basınçlı hava karışımı ile (%39 O₂) gerçekleştirilmektedir. Bu esnada demir, kurşun ve çinko oksitlenerek cüruf fazına geçmektedir. Cürufta, bakır kaybı yüksek ise genellikle soğutulularak tekrar öğütülür ve flotasyon veya diğer yöntemler ile içerdiği bakır kazanılır. Bakırın yanı sıra değerli metaller de içeren mat, dönüştürücülere gönderilir ve yükseltgenme reaksiyonu sonucunda blister bakır elde edilir. Blister bakır ateşle rafinasyon işlemi sonrasında anot olarak dökülür ve takip eden elektro-rafinasyon işlemi sonucunda katotta %99,9 saflıkta satılabilir bakır üretilir (Ebin & Isik, 2016; Kaya, 2019). Pirometalurjik yöntemlerin Noranda prosesi (Quebec, Kanada) 100 kt/yıl, Boliden Rönskär prosesi (İsveç) 12 t/yıl kapasite, Aurubis (Almanya) 300 kt/yıl (bir kısmı AEEE), DOWA izabe tesisi (Japonya) 15 kt/yıl ve Umicore prosesi (Hoboken, Belçika) 350kt/yıl kapasite ile çalışmakta olan endüstriyel uygulamalarıdır. Bu proseslerde bakır ve değerli metaller yüksek verimle kazanılmaktadır (Cui & Zhang, 2008; Van Yken vd., 2021; Khaliq vd., 2014). Ergitme esnasında AEEE'nin içerdiği plastik kısım ve organik bileşikler indirgeyici ve yakıt olarak katkı sağlar. Böylece ergitme işleminde kullanılan kok miktarının ve enerji giderlerinin azalması sağlanmaktadır (Gullett vd., 2007; Kim vd., 2013). Ergitme sırasında bazı metaller buharlaşırken, silis de oluşan cüruf miktarını arttırmaktadır. Buharlaşan metallerin buharlaşma basınçları arasındaki farktan yararlanılarak geri kazanılması için vakum metalürjisi gibi çevre dostu yöntemler geliştirilmektedir. Vakum metalürjisi ile kurşun gibi zararlı metaller kazanılmış ve bununla birlikte baca gazları arıtılmış olur (Zhan & Xu, 2014; Ma, 2019). Ayrıca metal kayıplarının olması bu yöntemin maliyetinin yüksek olmasından dolayı karlılığını olumsuz yönde etkilemektedir (Zhang vd., 2000). Bununla birlikte AEEE'nin içerdiği dioksin ve furanlar ve bunlara bağlı olarak ortaya çıkan tehlikeli gaz ve zararlı tozlar önemli çevresel sorunlardandır (Sethurajan vd., 2019; Thethwayo, 2021; Yazıcı, 2012; Lawan, 2022).

1.4.2. Biyohidrometalurjik Yöntemler

Düşük tenörlü cevherlerden, konsantrelerden ve atık malzemelerden (ikincil kaynaklardan) metallerin sulu ortamda geri kazanılmasında bakteri ve mantar gibi mikroorganizmaların kullanıldığı yöntemdir. Bu yöntem, endüstriyel ölçekte cevherlerin

biyoliçi, refrakter sülfürlü cevherlerden altın kazanımı ve maden atık sularının arıtılmasında kullanılmaktadır (Kaksonen vd., 2020; Yaashikaa vd., 2022). Bu yöntemlerin esası, biyogenik olarak mikroorganizmalar tarafından üretilen reaktiflerin (örneğin sülfürik asit, organik asitler ve ferrik demir gibi) liç reaktifi olarak kullanılması ve liç reaktifinin yerinde üretilmesidir (Van Yken vd., 2021). Mikroorganizmalar 35-37°C sıcaklık ve pH 2'nin altındaki asidik koşullarda aktiftirler (Deveci vd., 2004). Yöntemin esası, demiri oksitleyici asidofilik bakterilerin (*Acidithiobacillus ferrooxidans* ve *Leptospirillum ferrooxidans*) katalitik etkisiyle Fe (II)'nin Fe (III)'e oksitlenmesine (1) dayanmakta olup bu kimyasal reaksiyon 10^3 - 10^6 kat daha hızlı gerçekleşir. Reaksiyon sonucu oluşan Fe (III)'ün oksitleyici etkisiyle ($E^0=0,77$ V) metaller çözünmektedir (2) (Silva vd., 2015; Deveci vd., 2003; Deveci vd., 2004; Erust vd., 2020). Bu yöntem, düşük çevresel etkisi, maliyetinin düşük olması, eğitilmiş personel ihtiyacının daha az olması ve sera gazı emisyonunun çok düşük olması gibi avantajlara sahiptir (Chen & Wang, 2019).



Literatürde çevresel etkisinin az ve pirometalurjik yöntemlere göre maliyetinin düşük olması nedeniyle geliştirilmesi için birçok çalışma yer almaktadır (Yang vd., 2014; Yaashikaa vd., 2022; Natarajan & Ting, 2014; Bas vd., 2013; Brandl vd., 2001). AEEE'den metallerin kazanılmasında biyoliç konusu yaygın olarak araştırılmıştır. Ancak AEEE'nin toksik etkisi nedeniyle tek adımda biyoliçi uygulamasında, metal liç veriminin düşük olmasına neden olmaktadır. Bununla birlikte bakterilerin AEEE'ye adapte olabildiği ve tek adımda biyoliğin mümkün olabileceği görülmüştür (Van Yken vd., 2021). Mikroorganizmalar siyanür de üretebilirler, bu şekilde ABDK'dan altının liçinde de kullanılabilir (Pradhan & Kumar, 2012).

ABDK'ından elde edilen toz numuneden bakteri (*Thiobacillus thiooxidans* ve *Thiobacillus. ferrooxidans*) ve mantarları (*Aspergillus niger* ve *Penicillium simplicissimum*) kullanılarak bakterilerle %90 Al, Cu, Ni ve Zn verimleriyle, mantarlar ile %65 Cu verimiyle metaller kazanılmıştır (Brandl vd., 2001). *Acidithiobacillus ferrivorans* ve *Acidithiobacillus thiooxidans* bakterilerini birlikte kullanarak 7 günlük deney yapmış ve deney sonucunda %98,4 verimle bakır kazanılmıştır (Işıldar vd., 2016). Başka bir çalışmada ABDK'lardan

Sulfobacillus Thermosulfidooxidans asidofilik bakterileri kullanılarak bakır (%89), nikel (%81), alüminyum (%79) ve çinko (%83) yüksek verimle kazanılmıştır (İlyas vd., 2007).

Yöntemin hidrometalurjik ve pirometalurjik yöntemlere nazaran çeşitli avantajları olsa da (Tablo 4) yöntem nispeten düşük katı oranlarında (<%20) uygulanabilmesi ve liç süresinin çok uzun olması gibi önemli dezavantajlara sahiptir (Yazıcı, 2012; Deveci vd., 2003; Brandl vd., 2001).

1.4.3. Hidrometalurjik Yöntemler

Geçmişten günümüze kadar cevherlerden metallerin kazanılması için kullanılan yöntemlerden birisidir. Enerji tüketiminin yoğun olduğu pirometalurjik yöntemlere alternatif olan hidrometalurjik yöntemlerin temeli, sulu ortamda uygun çözücü reaktif ile (asidik veya bazik koşullarda) metallerin çözeltiye alınmasıdır (Khaliq vd., 2014).

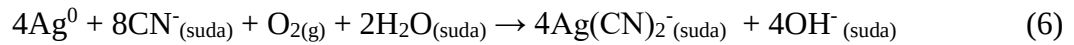
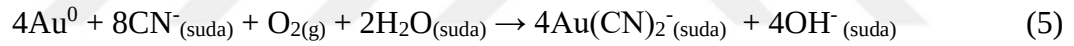
Hidrometalurjik süreçlerde iki temel adım vardır. Bunlar metallerin uygun çözücü reaktif ile katı fazdan sulu faza alınması ve sonrasında yüklü liç çözeltisinin saflaştırılması esasına dayanır (Tunsu & Retegan, 2016). Yöntem, pirometalurjik yöntemlere nazaran daha düşük ilk yatırım maliyetleri, çevresel etkisinin düşük olması ile birincil/ikincil kaynaklardan metallerin kazanılmasında uygulanabilir olması gibi avantajlara sahiptir (Khaliq vd., 2014; Ahsiq vd., 2015). Liç işleminin verimi malzemenin niteliği, reaktif konsantrasyonu, pH, sıcaklık, liç süresi, karıştırma hızı, katı-sıvı oranı, malzemenin tane boyutu gibi etkenlere bağlıdır. Hidrometalurjik süreçler, AEEE'e daha uygulanabilir olması, doğru çözücü reaktif ile birlikte çözeltiye metalleri almanın kolay olması ve çözeltiye alınan metallerin ayrılması/saflaştırılmasının kolaylığı nedeniyle tercih edilmektedir (Tunsu & Retegan, 2016).

AEEE'den metallerin veya alaşımların kazanılması için, inorganik asitler (nitrik asit, hidroklorik asit, sülfürik asit vd.) ile organik asitler (askorbik asit, sitrik asit, asetik asit vd.) yoğun olarak araştırılmıştır (Jadhav & Hocheng, 2015; Cui & Anderson, 2020; Yang vd., 2011; Li & Huang, 2010; Havlik vd., 2010; Castro & Martins, 2009; Li vd., 2012; Oraby vd., 2020; Sethurajan & Hullebusch, 2019). AEEE'de bulunan bakır gibi metallerin çözünmesi için oksitleyici reaktifler (H_2O_2 , O_2 , Fe(III), MnO_2 ve Cl_2) ((3)-(4)) gereklidir (Torres & Lapidus, 2016; Ajiboye vd., 2019; Oraby vd., 2020; Li vd., 2020). Liç işleminde, değerli metallerin çözünmesi için genellikle değerli metallerle kararlı bileşikler oluşturan tiyosülfat, tiyoüre, siyanür, klorür gibi reaktifler kullanılmaktadır (Guo vd., 2015).



1.4.3.1. AEEE'den Değerli Metallerin Liçi

Siyanür, hidrometalurjide değerli metallerin kazanılmasında liç reaktifi olarak en çok kullanılan reaktiftir (Bas vd., 2015; Cui & Zhang, 2008; Marsden & House, 2006; Grosse vd., 2003). Siyanür liçinde, toksik özelliği olan HCN gazının oluşmaması için alkali koşullarda (pH 10-10,5) yapılmaktadır. Bu liç yöntemi yıllardır birincil ve ikincil kaynaklardan altın ve gümüş kazanımında kullanılmaktadır ((5)-(6)) (Sethurajan vd., 2019). Siyanür, yüksek toksik özelliği ve buna bağlı olarak liç esnasında pH uygun şekilde kontrol edilmediği takdirde toksik gaz çıkışının olması, atıklarının bertarafının zor olması gibi dezavantajlara sahip olup, çevresel açıdan genellikle kaygılara neden olmaktadır. Ayrıca, altınla birlikte bulunan bakırın, siyanür tüketimini arttırması altın liç verimini olumsuz yönde etkilemektedir (Bisceglie vd., 2017; Kamberovic vd., 2011).



AEEE'den değerli metallerin kazanılmasında liç reaktifi olarak siyanürün kullanıldığı çalışmalarda literatürde yer almaktadır. Ancak ABDK'da yüksek miktarlarda bulunan bakır (%10-27 Cu), bu malzemelerden altın ve diğer değerli metallerin kazanımında siyanür liçi işleminin uygulanmasının önündeki en önemli sorunlardan birisidir. Ayrıca liç esnasında pH'nın >10,5-11 kontrol edilmesi HCN oluşumunun önüne geçmek için elzemdir. Siyanür liç verimini arttırmak için sıcaklık, siyanür konsantrasyonu, çözeltide anyon/katyon varlığı, karıştırma hızı ve temas yüzeyinin arttırılması (tane boyutu) gibi parametreler değiştirebilir (Ashiq vd., 2019). Cep telefonlarındaki değerli metallerin kazanılması için yapılan bir çalışmada %27,4 bakır, %0,52 gümüş ve %0,06 altın içeren atık 0,30 mm'ye öğütülmüş, pH'ı 9-11 ayarlanmış (NaOH/Ca(OH)₂ kullanılarak) 0,10 M NaCN çözeltisi ile (sıvı:katı oranı 5:1) oda sıcaklığında 24 saat süre ile liç yapılmıştır. Oksitleyici olarak oksijen kullanılmıştır. Siyanür liçi sonrasında bakır %30 liç verimiyle kazanılırken değerli metaller yüksek liç verimleriyle (%99 Au, %95 Ag ve %100 Pd) kazanılmıştır (Quinet vd., 2005).

Montero vd., (2012) ABDK'ya yapmış oldukları kolon liçi deneylerinde siyanür liç (4,00 g/L NaCN, 15 gün, 0,50 kg ABDK/10 L) verimini altın için %48 ve gümüş için %52 olarak tespit ederken bakır için %77 olarak bulmuşlardır. AEEE'de bulunan bakır (%10-28) ve diğer metaller siyanür liçide kolayca çözündüğü için liç işlemi seçimli olmamaktadır. Bunun yanı sıra siyanür tüketimini arttırmakta olup liç verimini de olumsuz yönde etkilemektedir (Tuncuk vd., 2012). Ayrıca atık siyanür çözeltileri varlığında insan ve çevre açısından zararlı ve bertarafı zor olan siyanürün tüketimi de artmaktadır (Bas vd., 2015; Yılmaz vd., 2019a; Yılmaz vd., 2019b). Bu nedenle AEEE'den değerli metallerin kazanılmasında iki aşamalı liç prosesi uygun görülmekte olup, birinci aşamada asidik ortamda oksitleyici varlığında bakır ve diğer metaller uzaklaştırıldıktan sonra ikinci aşamada değerli metaller için siyanür liçi uygulanabilir (Quinet vd., 2005; Kamberovic' vd., 2011; Tuncuk vd., 2012).

Gübre olarak da kullanılan tiyosülfat, çevresel etkisinin düşük olması nedeniyle değerli metallerin kazanımında siyanüre alternatif seçeneklerden birisidir. Tiyosülfat, karbonat ve bakır içeren altın cevherlerinden altının yüksek verimle kazanılması için de uygun bir reaktiftir (Aylmore & Muir, 2001; Ashiq vd., 2019; Grosse vd., 2003; Senanayake, 2005). Ancak tiyosülfat liçinde en önemli zorluk liç çözeltilisinin saflaştırılması aşamasıdır (Xu vd., 2017). Tiyosülfat liçinde yüksek reaktif konsantrasyonlarında çalışıldığı için reaktif tüketimi oldukça fazladır (Aylmore, 2016). Tiyosülfat liçinde katalizör olarak kullanılan bakırın, kararlı halde kalması için amonyak kullanılmaktadır. Ayrıca tiyosülfat liçi siyanür liçi gibi basit bir mekanizmaya sahip değildir. Tiyosülfat liçinde metallerin tiyosülfat ile kompleks oluşturması, bakırın amonyak ile kompleks oluşturması gibi reaksiyonların hepsi aynı sistem içerisinde gerçekleştiği için karmaşık bir sistemdir (Aylmore & Muir, 2001; Marsden & House, 2006; Grosse vd., 2003; Ashiq vd., 2019). Literatürde, ABDK'dan yapılan tiyosülfat liçinde %95 Au ve %100 Ag kazanımı sağlamıştır (Oh vd., 2003). Benzer şekilde 0,12 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, 20 mM Cu ve 0,20 M NH_3 (pH 10-10,5, 25°C, 10 sa) kullanılmıştır. Deney sonucunda %98 Au kazanımına ulaşılmıştır. Altın kazanımının tiyosülfat, bakır ve amonyak konsantrasyonuna bağlı olduğunu belirtmişlerdir (Ha vd., 2010). AEEE'de özellikle ABDK'da yüksek miktarda bulunan bakırı kazanmak için uygun bir kimyasal değildir (Salinas-Rodríguez vd., 2022). ABDK'nın doğrudan tiyosülfat ile liçinde çözünen bakır, tiyosülfatın ayrışması yoluyla liç işlemini olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Bu nedenle bakırın uzaklaştırıldığı bir ön işlem sırasında değerli metalleri kazanmak için uygun bir yöntemdir (Ashiq vd., 2019; Akcil vd., 2014).

Halojen (klorür, iyodür ve bromür) liç sistemi, ABDK'dan metallerin kazanılması için kullanılmaktadır (Cui & Anderson, 2020). Hidrometalurjik süreçlerde çoğu zaman siyanürün yerine kullanılmış ve halojen bazlı liç sisteminde nispeten güvenli ve kimyasal stabilitelerinin yüksek olduğu tespit edilmiştir (Seisko vd., 2018; Tuncuk vd., 2012). Tuzlarla kararlı bileşikler oluşturmamasından dolayı halojen liç ortamlarında altının çözünürlüğü yüksektir. Altın klorür, bromür ve iyodür ile birlikte altın Au(I) ve Au(III) formunda kompleks oluşturmaktadır. İdeal bir liç reaktifinin çevresel etkisinin düşük olması, geri kazanılabilir olması ve seçimli olması istenmektedir. Bu özelliklerin çoğu halojenler ile sağlanmaktadır (Ashiq vd., 2019). Yapılan bir çalışmada ABDK'na bromür sistemi kullanılarak (50 g/L (a/h) katı oranı, 1,17 M NaBr, 0,77 M Br₂, 2,00 M HCl, 23,5°C, 10 sa) liç yapılmış ve bakır, gümüş, kurşun, altın ve nikel %95'in üzerinde verimle kazanılmıştır (Cui & Anderson, 2020). Yüksek metal kazanım verimleri elde edilmiş olsa da halojen liç sistemleri yüksek korozif/aşındırıcı özellikleri, klor gibi zararlı halojen gazlarının kullanılması, pahalı olmaları gibi olumsuzluklara sahiptir (Cui & Zhang, 2008). Ayrıca yüksek oksitleyici koşulların oluşmasına bağlı olarak altının pasifleşmesine ve buna bağlı olarak liç veriminin düşük olmasına neden olabilmektedirler (Seisko vd., 2018).

Tiyoüre (CH₄N₂S), kükürt bazlı organik bir reaktiftir. Siyanüre alternatif olarak cevherlerden/konsantrelerden ve atıklardan değerli metallerin kazanılmasında etkinliği liç kinetiğinin hızlı olması nedeniyle araştırılmıştır. Metallerle katyonik çözünür bir kompleks oluşturmaktadır (Ashiq vd., 2019). Altın cevherinin tiyoüre liçinde yüksek altın liç hızı ve verimlerine (>%90) ulaşılması nedeniyle tercih edilmektedir. Ancak siyanüre göre pahalı olması, kararlılığının düşük olmasıyla birlikte kolay bozunduğu için tüketimi yüksektir. Ayrıca, liç çözeltilerinden altının kazanım adımının geliştirilmesi gerekmektedir (Akcil vd., 2015; Cui & Zhang, 2008; Ashiq vd., 2019). Tiyoüre liçinde, tiyoüre konsantrasyonunun artmasıyla liç veriminin arttığı belirtilmiştir. Tiyoüre liçinde altının oksitlenmesi için oksitleyiciye ihtiyaç vardır ve oksitleyici olarak da ferrik sülfat kullanılmaktadır (Akcil vd., 2015). Tiyoüre liçi ile değerli metallerin kazanılması için, atıkların ön işlemlere (boyut küçültme, kavurma ve manyetik ayırma) tabi tutulduktan sonra altın ve gümüşün tamamının kazanıldığı bildirilmiştir (Lee vd., 2010). 20 g/L CS(HN₂)₂, 6 g/L Fe³⁺ ve 10 g/L H₂SO₄ kullanıldığı bir çalışmada (%10 (a/h) katı oranı, pH 1,40, 25°C) %82 Au ve % 84 Ag kazanım verimlerine ulaşılmıştır (Li & Miller, 2007). Başka bir çalışmada benzer şekilde %97 Au ve %94 Ag kazanım verimlerine 10 g/L CS(HN₂)₂, 5,00 g/L Fe³⁺ ve 10 g/L H₂SO₄ (pH 1,00, 50 g ABDK/400 mL liç çözeltisi, 120 dk, 20°C) liç koşullarında ulaşılmıştır (Ficeriová

vd.,2008). Tiyoüre, bahsedilen avantajlarıyla altın ve gümüşün liçinde siyanüre alternatif (Jing-ying vd., 2012) olabileceği düşünülse de, tiroid fonksiyonlarını etkilemesi ve potansiyel kanserojen özelliğe sahip olması endüstriyel olarak uygulanmasında çekinceler bulunmaktadır (Aylmore, 2016).

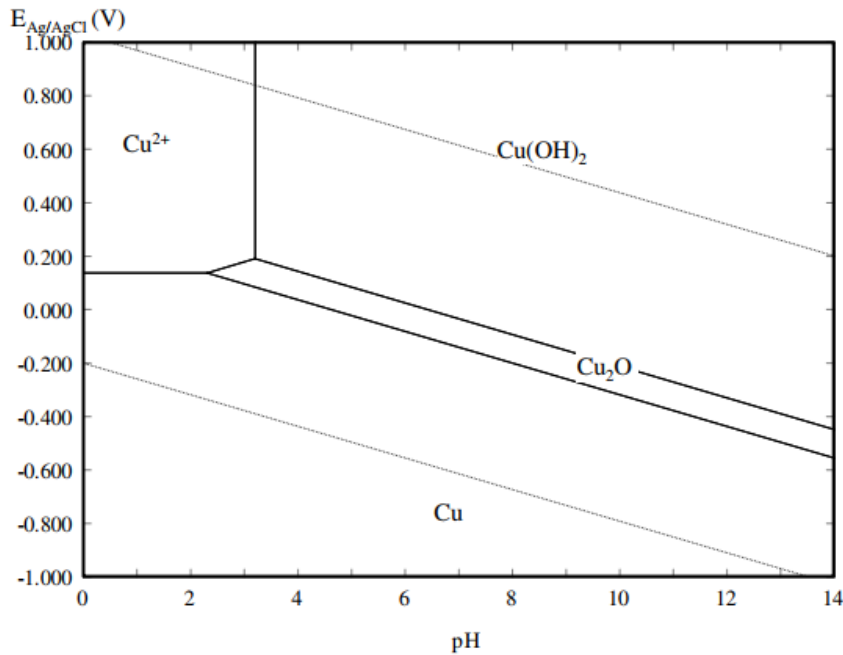
1.4.3.2. AEEE'nin Alkali ve Asidik Liçi

Metallerin, AEEE'den kazanılması için alkali veya asit ortamında liç işleminin geliştirilmesi için geçmişten günümüze kadar birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda inorganik asitlerin (sülfürik asit, hidroklorik asit, nitrik asit vd.) yanı sıra organik asitler (askorbik asit, sitrik asit, asetik asit vd.) ve alkali sistemlerde (amonyak vd.) de araştırılmıştır (Mecucci & Scott 2002; Tuncuk et al., 2012; Jadhav & Hocheng, 2015; Li, vd., 2021; Akcil vd., 2015). İnorganik asitler geleneksel liç reaktifleri olup ucuz ve etkin olmaları, kimyasal esaslarının iyi biliniyor olması, liç sonrası saflaştırma ve metal kazanımı süreçlerinin mevcut olması ve endüstriyel olarak uygulama potansiyelleri gibi nedenlerle en çok araştırılan liç reaktifleridir. Özellikle ABDK'dan bakırın kazanılmasında peroksit katkılı sülfürik asit liçi (Yang vd., 2011; Deveci vd., 2010), nitrik asit liçi (Mecucci & Scott, 2002; Baş vd., 2014), ferrik sülfat liçi (Yazıcı & Deveci, 2014) farklı oksitleyiciler yardımıyla inorganik asitlerin etkinliği araştırılmıştır. Ancak inorganik asitler ile ilgili potansiyel çevresel kaygılar öne sürülerek, organik asitler ile metal kazanımı üzerine son yıllarda yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Pahalı olmalarına rağmen organik asitler çevresel açıdan daha uygun reaktiflerdir (Torres vd., 2018; Zoug vd., 2019; Oraby vd., 2020; Verma vd., 2020). Son yıllarda AEEE'den bakırın kazanılmasında metanosülfonik asit (Jadhao vd., 2023; Ajiboye vd., 2019), sodyum sitrat (Torres vd., 2018) gibi organik asitler ve glisin (Oraby vd., 2020) amino asitlerin etkinliği araştırılmıştır. AEEE'den metallerin liçi üzerine yapılan çalışmalarda sıcaklık, katı oranı, oksitleyici/indirgeyici varlığı, asit/alkali konsantrasyonu ve liç süresi gibi etkenlerin liç verimine etkileri araştırılmıştır.

ABDK, metallerden ve alaşımlardan oluşmaktadır. Liç esnasında bazı metal/alaşımların çözünmesi için oksitleyici bir ortamın sağlanması gerekmektedir (Deveci vd., 2010; Zhu vd., 2020). Sulu ortamda metal/alaşımlar elektron transferi ile elektron kaybederek yükseltgenir, çözünür ve metal iyonları oluşur. Elektron alış verişi esnasında açığa çıkan enerjiye Gibbs Serbest Enerjisi (kJ) (ΔG) denilmektedir (7). ΔG pozitif ise reaksiyon kendiliğinden gerçekleşemez, ancak ΔG negatif ise reaksiyon kendiliğinden

gerçekleşir (Atkins & de Paula, 2006; Yazıcı & Deveci, 2013; Guo vd., 2020). Eşitlik (8)'de bakırın asitte çözünmesi görülmekte olup bu reaksiyon için ΔG 'nin pozitif olduğu yani reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşemeyeceği görülmektedir (Yazıcı, 2012). Ancak Şekil 10' da görüldüğü gibi bakırın çözünmesi için asidik ortamda uygun oksitleyici koşulların ($\text{pH} < 3,2$ ve $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} > 140$ mV) sağlanması gerekir. Oksitleyici olarak oksijen ilave edildiğinde ((9) için) ΔG negatiftir ve reaksiyon kendiliğinden gerçekleşmektedir, bakır çözünmektedir (HSC Chemistry, 2011). Metal/alaşımların liçinde, hidrojen peroksit (H_2O_2 , $E^0 = +1,78$) gibi potansiyeli yüksek reaktifler oksitleyici olarak kullanılmaktadır (10).

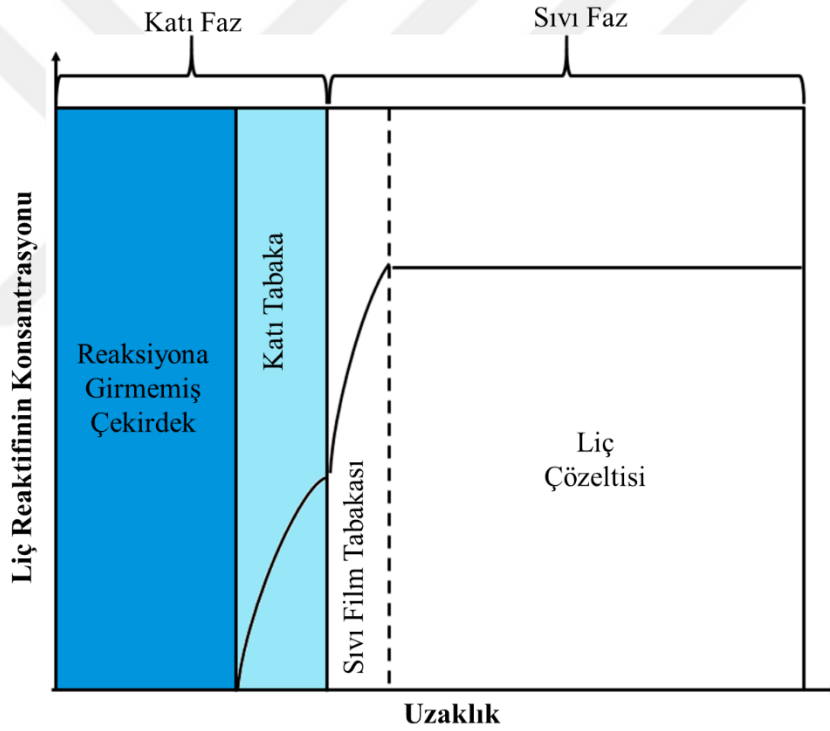
$$\Delta G_{\text{Reak}} = \sum \Delta G_{\text{f, ürünler}} - \sum \Delta G_{\text{f, girenler}} \quad (7)$$



Şekil 11. Bakırın kararlılık bölgelerini gösteren $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ -pH diyagramı (Cu^{2+} : 1 mol/kg, 25°C) (HSC Chemistry, 2011)

Hidrojen iyonunun standart indirgenme potansiyeli sıfırdır. Tablo 6'de görüldüğü gibi hidrojenin altındaki metaller asitte kolayca çözünürken (hidrojen gazı oluşur) hidrojenin üstünde kalan metallerin (bakır gibi) çözünmesi ancak oksitleyici varlığında gerçekleşir.

Liç işlemlerinde süre, her zaman önemli bir parametre olmuştur. Kinetik, farklı liç sistemlerinde kimyasal reaksiyonların hızını ve farklı parametrelerin liç işlemini nasıl etkilediğini araştırmak ve liç verimini belirlemek için önemlidir. Liç sistemleri, katı (metal içeren malzeme), sıvı (liç reaktifi) ve gaz (hava, O_2 , SO_2 vb.) fazlarından oluşmaktadır. Liç işleminin adımları Şekil 12’de sunulmuştur (Faraji vd., 2022; Yazıcı, 2012; Ahlatcı 2022). Şekil 12’de sıvı fazdaki liç kimyasalı katı parçacığının yüzeyine ulaşmak için bir film boyunca yayılmaktadır. Bu esnada liç reaktifinin derişimi, katı çekirdeğe yaklaştıkça ortamda gerçekleşen reaksiyonların sonucunda azalmaktadır. Liç çözeltisi, katı parçacık ile reaksiyona girerek hedeflenen metali çözerek ürünler yönünde reaksiyonu gerçekleştirecektir (Faraji vd., 2022).



Şekil 12. Liç adımlarının şematik gösterimi (Faraji vd., 2022)

Tablo 6. Bazı redoks çiftlerinin standart indirgenme potansiyelleri (25 °C) (Jackson, 1986; Gupta, 2002; Han, 2002; Rao, 2006)

Yarı İndirgenme Tepkimesi	Potansiyel (E ⁰ , Volt)
$\frac{1}{2}\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{F}^-$	+2,87
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,78
$\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Au}^0$	+1,69
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}^0$	+1,50
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,36
$\text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Pt}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Pt}^0$	+1,20
$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pd}^0$	+0,99
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_{(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{Pt}^{4+} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}^0$	+0,86
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^0$	+0,80
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$	+0,52
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$	+0,34
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,17
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$	+0,16
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0,00
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^0$	-0,04
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^0$	-0,13
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^0$	-0,14
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}^0$	-0,25
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}^0$	-0,28
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^0$	-0,44
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^0$	-0,74
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^0$	-0,76
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}^0$	-1,66

Liç esnasında ortamın sıcaklığının artması, difüzyon hızını arttırarak kimyasal reaksiyonların hızını arttırır. Bununla birlikte ortamda bulunan bileşiklerin ve malzemenin çözünürlüğünü de arttırabilmektedir. Bunların sonucu olarak da liç kinetiği olumlu yönde etkilenmiş olur. Sıcaklığın, liç hızına etkisi Arrhenius denklemi ile ifade edilmektedir ((11)) (Faraji vd., 2022; Ait Brahim vd., 2022; Gaffney & Marley, 2018; Yazıcı, 2012). Eşitlik (12)'de elde $\ln k$ ve $1/T$ kullanılarak doğrusal bir eğri çizilir. Bu doğrunun eğimi yardımıyla E_a , yani aktivasyon enerjisi bulunur. Aktivasyon enerjisi ≤ 25 kJ/mol ise; reaksiyon difüzyon kontrollüdür. Karıştırma hızı ve temas arttıkça reaksiyon hızı da artacaktır. Aktivasyon enerjisi > 25 kJ/mol ise; reaksiyon kimyasal kontrollüdür ve karıştırma hızından bağımsızdır (Robertson vd., 2005).

$$k = A \cdot e^{-E_a / R \cdot T} \quad (11)$$

$$\ln k = \ln A + (-E_a/R) \cdot (1/T) \quad (12)$$

k : Tepkimenin Hızı Sabiti (dk^{-1}); A : Frekans Faktörü (dk^{-1}); E_a : Aktivasyon Enerjisi (J/mol); R : Gaz Sabiti ($8,314$ J/mol·K); T : Sıcaklık (Kelvin)

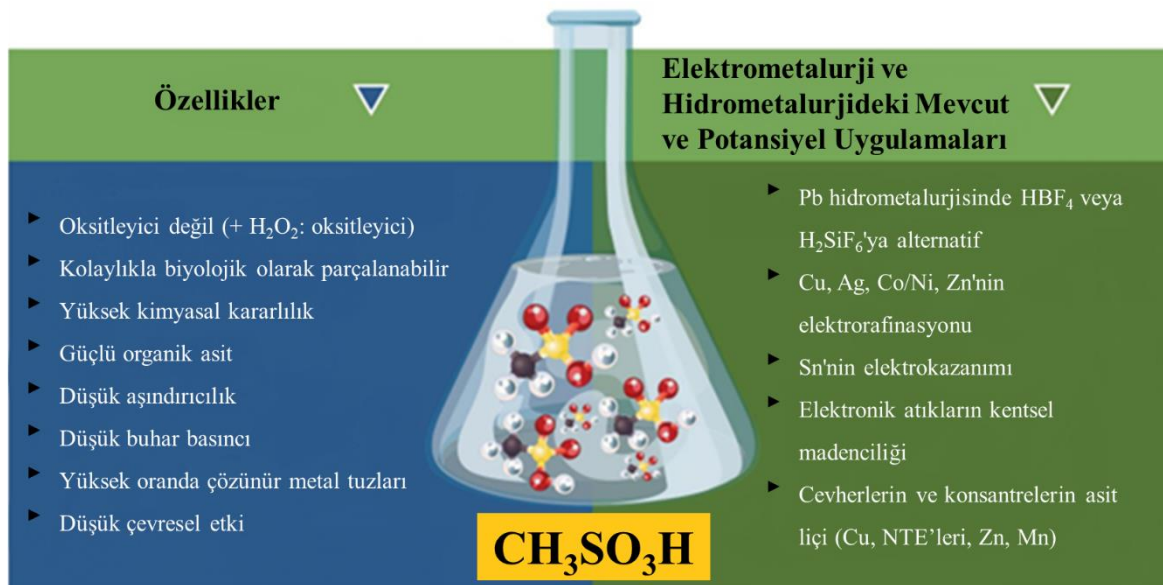
1.5. ABDK'nın Liçinde Potansiyel Alternatif Liç Kimyasalları

1.5.1. Metanosülfonik Asit (MSA, CH_3SO_3H)

Metanosülfonik asit (MSA), CH_3SO_3H (96,11 g/mol; 1,35 g/mL) kimyasal formülüne sahip olan çevre dostu bir organik asittir. Doğada jeokimyasal kükürt döngüsünün bir parçası olarak yer almaktadır. MSA'nın üretimi için ilk endüstriyel proses 1940'lı yıllarda Standard Oil of Indiana (ABD) tarafından geliştirilmiştir (Gernon vd., 1999; Proell vd., 1948). MSA, inorganik asitlere alternatif olarak hidrometalurjide kullanılan yeni ve birçok organik asite nazaran daha güçlü bir asittir ($pK_a = -1.9$) (inorganik asitler: HNO_3 ($pK_a = -1,3$), H_2SO_4 ($pK_a = -3$) ve organik asitler: asetik asit ($pK_a = 4,76$) ve sitrik asit ($pK_a = 3,09$)). Yüksek kaynama sıcaklığı ($167^\circ C$), düşük korozyon etkisi, yüksek kararlılığı, düşük buhar basıncı ve çalışma koşullarında zararlı uçucu türlerin oluşmaması MSA'nın önemli teknik üstünlükleri arasında sayılabilir. MSA biyo-bozunur olup bozunma ürünleri karbon dioksit ve sülfattır. Diğer birçok asite kıyasla toksisitesi düşüktür. Örneğin MSA için LD_{50} (oral, kedi) 1158 mg/kg iken HCl için 238-277 mg/kg'dır (Ajiboye vd., 2019; Binnemans & Jones, 2022).

MSA, 1950'lerden bu yana üretilmekte olup yaklaşık olarak 50.000 ton üretime sahiptir (Binnemans & Jones, 2022). Günümüzde MSA, pas giderme sıvılarında, yüksek molekül ağırlıklı polimerler için bir çözücü olarak, organik reaksiyonlarda katalizör olarak ve petrol endüstrisinde boruların kirecini gidermek için kullanılmaktadır. Ayrıca, 1980'lerden bu yana sadece mikroelektronik ve elektrokaplama endüstrileri tarafından kullanılmaktadır. Şekil 13' de MSA'nın mevcut ve potansiyel uygulama alanları sunulmuştur. MSA, pahalı bir reaktiftir. Ancak kullanımının yaygınlaşması ile birlikte yeni ve sürdürülebilir bir üretim sürecinin geliştirilmesi olanağı vardır. Bununla birlikte, üretimi arttıkça yakın gelecekte fiyatının düşmesi ile özellikle hidrometalurjik uygulamalarda daha tercih edilebilir olması beklenmektedir (Binnemans & Jones, 2022).

Bakır, kurşun ve çinko gibi metaller MSA çözeltilerinde yüksek çözünürlüğe sahiptir. Bu nedenle de MSA, birincil ve ikincil kaynaklardan metallerin kazanılmasında HCl, HNO₃ ve H₂SO₄ gibi inorganik asitlere potansiyel alternatif olarak güvenle kullanılabilecek etkili bir organik asittir (Palden vd., 2019). HNO₃ gibi MSA'nın oksitleyici etkisi yoktur ve bu nedenle oksitleyici koşulların gerektiği liç işlemlerinde genellikle bir oksitleyici ile birlikte kullanılır. Hidrojen peroksitle birlikte kullanıldığı durumda güçlü oksitleyici bir liç reaktif sistemi oluşturmaktadır (Binnemans & Jones, 2023). MSA'nın diğer asitlere göre üstünlükleri Tablo 12'de sunulmuştur.



Şekil 13. MSA reaktifinin özellikleri ve uygulamaları (Binnemans & Jones, 2023)

MSA'nın ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{OH}$) kuvvetli bir organik asit olması nedeniyle son yıllarda MSA'nın farklı malzemelerden metallerin liçi üzerine bazı çalışmalar yayımlanmıştır. Yapılan çalışmalar ağırlıklı olarak minerallerden bakır, kurşun, çinko gibi temel metallerin liğine yöneliktir (Tablo 7, Tablo 8). Bazı araştırmacılar, MSA liçi ile farklı madencilik ve proses atıklarından metal kazanımı üzerine çalışmışlardır (Tablo 7). Lityum-iyon pillerden lityum/kobalt ve atık güneş panellerinden gümüş kazanımına yönelik çalışmalar mevcuttur (Tablo 8). AEEE'den metal kazanımı amacıyla sınırlı sayıda çalışmalar bulunmaktadır (Tablo 8). Bu çalışmalarda liç aşamasında oksitleyici reaktif olarak hidrojen peroksit (H_2O_2) kullanılmıştır ve çalışmaların büyük kısmı sadece liç işleminin araştırılmasına odaklanmıştır. Çözelti saflaştırma ve metal kazanımına yönelik yapılan araştırmalar nicelik-nitelik açısından çok sınırlıdır.

Tablo 7 MSA'nın AEEE dışında farklı kaynaklardan metallerin liçinde kullanımı üzerine yapılmış çalışmalar

Malzeme	Liç Reaktifi	Optimum Liç Koşulu	Metal Kazanımı	Kaynaklar
Madencilik atıkları	MSA	1,00 M MSA, 10:1 Sıvı/Katı oranı, 48 sa, 21±1,5°C	%22 Cu, %55 As	Crane & Sapsford, 2018
Çinko üretimi sırasında açığa çıkan jarosit	Saf MSA	Saf MSA, 20 mL/g katı, 130°C, 2 sa	%100 Pb, %47 Zn, %10 Fe	Palden vd., 2019
Çinko üretim (RLE) atığı	MSA	%100 (hacimce) MSA, sıvı/katı oranı 10, 2sa, 60°C	%90 Ag, %10 Pb	Rodriguez vd., 2019
Bakırlı altın cevheri (Cu-Au-Zn)	MSA+Fe ₂ (SO ₄) ₃ .5H ₂ O	20 g/L MSA, 5 g/L Fe ₂ (SO ₄) ₃ .5H ₂ O, pH<2, 24 sa, 74 µm	%78,1 Cu	Barton vd., 2018
Serüzit (PbCO ₃) minerali	MSA	0,225 M MSA, 30 dk, 333 K	%98 Pb	Feng vd., 2015c
Serüzit (PbCO ₃) kons.	MSA	500 mL MSA/1000 mL çözeltide, 2 gr katı, -150 + 75 µm, 25°C	%98 Pb	Wu vd., 2014
Smitsonit (ZnCO ₃) minerali	MSA	0,64 M MSA, 1g/100 mL katı oranı, 0,132 mm tane boyu, 323 K, 30 dk,	%97,9 Zn	Feng vd., 2015a
Kalkopirit içeren numune	MSA+ FeCl ₃	0,50 M MSA, 3,00 M FeCl ₃ , %10 katı oranı, 90°C, -38 µm	%100 Cu	Hidalgo vd., 2018
Kalkopirit-bornit mineralleri	MSA+ FeCl ₃	0,50 M MSA, 3,00 M FeCl ₃ , %10 katı oranı, 90°C, -38 µm	%92 Cu	Hidalgo vd., 2019

Tablo 7'nin devamı

Bakır cevheri (yerinde liç)	MSA+ FeCl ₃	0,30 M MSA, 0,50 M FeCl ₃ , 90°C, 144 sa	%80 Cu	Hidalgo vd., 2020
Kalkopirit konsantresi	• MSA+H₂O₂ • MSA+Fe(III)	30 g/L MSA, %1,5 H ₂ O ₂ (dozajlı), %1 katı oranı, 48 sa, 75°C 5,00 g/L Fe(III)	• %80 Cu • %50 Cu	Ahn vd., 2019
Kalkopirit konsantresi	• MSA+Cr₂O₇²⁻ • MSA+HNO₃	• 20 g/L Cr₂O₇²⁻ (50 g/L MSA, %1 katı oranı, 48 sa, 75°C) • 10 g/L NO₃⁻ (50 g/L MSA, %1 katı oranı, 48 sa, 75°C)	• %92 Cu • %94 Cu	Ahn vd., 2021
Kalkopirit konsantresi	MSA+H ₂ O ₂	30 g/L MSA, %1,50 H ₂ O ₂ (dozajlı), %1 katı oranı, 96 sa, 75°C	%75 Cu	Wu vd., 2021
Malakit (Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂)	MSA	0,54 M MSA, %1 katı oranı, 323 K	%95 Cu	Feng vd., 2015b
Temel çalışma	MSA+Fe(II)+O ₂	-	-	Nicol, 2020
Cu-Au(-Zn) cevheri	MSA+Fe ₂ (SO ₄) ₃	20 g/L MSA, 5 g/L Fe ₂ (SO ₄) ₃ , %40 katı oranı, -75 µm, 24 sa	%84,6 Cu	Barton vd., 2018
Bizmut sülfür konsantresi	MSA+O ₂	2,70 M MSA, 28,6 g/L Fe, 0,40 MPa O ₂ , 2 sa, 110°C	%95 Bi, %27 Cu, %31 Fe	Wang vd., 2020
Galen Konsantresi	MSA+Fe(III)	1,00 MSA, 0.25M Fe(III), -75+45 µm, 65°C, %0,40 katı oranı	%100 Pb	Wu vd., 2014

Tablo 8. MSA'nın AEEE'den ve farklı ikincil kaynaklardan metallerin kazanımında kullanımı üzerine yapılmış çalışmalar

Malzeme	Liç Reaktifi	Optimum Liç Koşulu	Metal Kazanımı	Kaynaklar
Atık baskılı devre kartı	MSA	2,50 M MSA, 75 µm, 50 g/L katı oranı, 25°C, 12 sa	%62,5 Cu	Ajiboye vd., 2019
Atık baskılı devre kartı	MSA+H ₂ O ₂	1,00 M MSA, 0,60 M H ₂ O ₂ , 50°C, 20 mL/g katı, 2 sa	%100 Cu, %100 Zn, %90 Ni	Jadhao vd., 2023
Atık baskılı devre kartı	MSA+H ₂ O ₂	3,50 M MSA, 0,50 M H ₂ O ₂ , 45 dk, 20±2°C	%100 Pb, %100 Sn, %15 Cu	Zhang vd., 2017
Atık güneş panelleri	MSA+H ₂ O ₂	MSA+ H ₂ O ₂ karışımı (90:10 oranında),	%99,9 Ag	Yang vd., 2017
Lityum-iyon pil (LiFePO ₄)	MSA+H ₂ O ₂	4,00 M MSA, %18 H ₂ O ₂ , katı/sıvı oranı 80	%94 Li, %95 Fe	Yadav vd., 2020
Lityum-iyon pi (LiCoO ₂)	MSA+H ₂ O ₂	1,00 M MSA, %0,90 H ₂ O ₂ , 20 g/L katı, 60 dk, 70°C	%100 Co, %100 Li	Wang vd., 2019
Kurşun ait akü atığı	MSA	1,67 M MSA, 5:1 mL/g katı, 20 dk, 55°C	%95 Pb	Chang vd., 2023
Forsforlu aydınlatma malzemesi	MSA	3,00 M MSA, katı/sıvı oranı 1/8, 120 dk, 25°C	%84 Y, %69 La, %74 Ce, %71 Nd	Ait Brahim vd., 2022

1.5.2. Glisin (C₂H₅NO₂)

Glisin, bir amin (NH₂) ve bir karboksil (COOH⁻) fonksiyonel grubundan oluşan nötr bir amino asittir. Düşük toksisitesi nedeniyle çevre dostu bir reaktif olarak tanımlanmaktadır. Glisin hem insan hem de hayvanlar için gıda katkı maddesi olarak da kullanılmakta olan bir reaktiftir (Draslovka, 2024). Çevresel etkisinin düşük olması yanında özellikle bakır ile kuvvetli kompleksler oluşturması (Tablo 9), kolay temin edilebilirliği, liç işleminde yeniden kullanılabilirliği ve maliyetinin uygun (<2 \$/kg) olması nedeniyle potansiyel bir alternatif liç reaktifi olarak değerlendirilmektedir (Li vd., 2020; Oraby vd., 2019). Glisin liçi, alkali koşullarda yapılmaktadır (Tauetsile vd., 2018a). Son yıllarda, glisin ile alkali koşullarda cevherlerden bakır (ve/veya altının) liçine yönelik çalışmalar artmıştır (Oraby & Eksteen, 2014; Oraby vd., 2017; Tanda vd. 2017a; Li vd., 2021b; Li vd., 2022; Han vd., 2020; Jamett vd., 2023; Barragán-Mantilla vd., 2024; Draslovka, 2024). Bununla birlikte alkali koşullarda pH 10,5-11'de en baskın tür glisinat anyonudur. Glisin liçinde oluşan bakırın glisin ile kompleks oluşturması ve oluşan bakır-glisinat komplekslerinin kararlılık sabitleri Tablo 9'de sunulmuştur.

Tablo 9. Bakır-glisinat komplekslerinin kararlılık sabitleri (1 atm, 25 °C, I=İyonik şiddet) (Aksu & Doyle, 2001)

Tepkime	Kararlılık Sabiti (log K)
$\text{Cu}^{2+} + 2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})^- \rightarrow \text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$	15,64 (I=0)
$\text{Cu}^{2+} + (\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})^- \rightarrow \text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})^+$	8,57 (I=0)
$\text{Cu}^+ + 2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})^- \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2]^-$	10,1 (I=0,2)
$\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})^+ + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO})^{2+}$	2,92 (I=0,1)
Net çözünme denklemi:	
$\text{Cu} + 2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO} + 0,5\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{O}$	

Glisinin farklı birincil/ikincil kaynaklardan bakır ve değerli metallerin liçinde kullanımı üzerine bazı çalışmalar yapılmıştır (Tablo 10). Özellikle son yıllarda AEEE'den metal kazanımında glisinin kullanıldığı çalışmalarda yayımlanmıştır. Bu yapılan çalışmalarda (Broeksma & Dorfling, 2023; Li vd., 2020; Oraby vd., 2020a; Mokhlis vd., 2021) (Tablo 11). AEEE'den altın kazanımı için glisin liçi veya glisin varlığında siyanür

liçinin test edildiği çalışmalar da bulunmaktadır (Li vd., 2021; Oraby vd., 2020b) (Tablo 11). Glisin ile birlikte kullanılan toksik siyanür yerine çevresel açıdan daha uygun reaktiflerin test edilmesine ihtiyaç vardır. Yapılan çalışmalarda (Tablo 10, Tablo 11) liç aşamasında oksitleyici olarak genelde hava, saf O₂ ve hidrojen peroksit (H₂O₂) test edilmiştir. Çalışmaların büyük bölümü sadece liç aşamasına odaklanmıştır (Tablo 10, Tablo 11). Bazı çalışmalarda liç sonrası yüklü liç çözeltisinden bakır kazanımı için solvent ekstraksiyon (SX) gibi pahalı yöntemlerin yanında bazı çöktürme yöntemleri, altın/gümüş kazanımı için ise geleneksel aktif karbon adsorpsiyonu test edilmiştir. AEEE'nin yüksek metal içeriklerine bağlı olarak liç sonrası yüklü liç çözeltisinde metal konsantrasyonları da çok daha yüksek olduğundan (örneğin; bakır için >20 g/L Cu; altın için >10 mg/L Au) çözeltiden metallerin kazanımı için özgün, etkin ve maliyeti düşük yöntemlerin araştırılmasının ve teknik-ekonomik açıdan uygun bir prosesin geliştirilmesinin önemli olduğu görülmektedir (Tablo 10, Tablo 11).

Literatürde, AEEE'den bakırın glisin liçinde genellikle oksitleyici olarak hava/saf O₂ veya hidrojen peroksit (H₂O₂) test edilmiştir. Metalik altın ve elektrik kontak pinlerindeki altının glisin liçine yönelik bir araştırmada H₂O₂ ve KMnO₄ reaktiflerinin etkisi araştırılmış ve KMnO₄'ın daha etkili olduğu bulunmuştur (Perea & Restrepo, 2018). Li vd., (2022) AEEE'den glisin liçi ile bakır kazanımında farklı oksitleyiciler (KMnO₄, K₃[Fe(CN)₆]) kullandığı çalışmasında, KMnO₄ varlığında ve yüksek glisin konsantrasyonunda (1,00 M) daha düşük altın verimlerine ulaşmıştır. Benzer şekilde, Oraby vd. (2020b) oksitli bir altın cevherinin glisin liçinde, farklı oksitleyici reaktifler (KMnO₄, H₂O₂, NaClO₃, K₃[Fe(CN)₆]) test etmiş ve en yüksek liç verimine KMnO₄ varlığında ulaşmıştır. Ancak, bu araştırmacılar yüksek KMnO₄ konsantrasyonlarında liç veriminde düşüş olduğunu bildirmiş ve düşük altın kazanımlarının nedenini KMnO₄ varlığında glisin oksitlenmesine bağlanmıştır. Literatürde, glisin liçinde oksitleyici rolü nedeniyle yaygın olarak kullanılan hidrojen peroksit (H₂O₂) (13), oksijen (O₂) (14) ve permanganatın (MnO₄⁻) (15) yarı indirgenme denklemleri ve standart indirgenme potansiyelleri (E⁰) aşağıda sunulmuştur (Vanysek, 2005).



Tablo 10. Glisinin farklı birincil kaynaklardan metallerin kazanımında kullanımı üzerine yapılmış çalışmalar

Malzeme	Liç Reaktifi	Optimum Liç Koşulu	Metal Kazanımı	Kaynaklar
Refrakter altın cevheri	Glisin+O ₂	1,25 M Glisin, pH 12, 60°C, 1 L/dk O ₂ , 100 g katı /L 24 sa	%87 Au	Altinkaya vd., 2020
Altın cevheri (oksitli)	Glisin+KMnO ₄ ,	1,00 g/L Glisin, %30 katı oranı, pH 10,5, 1g/L KMnO ₄ , 25°C	%87,4 Au	Oraby vd., 2020
Sentetik Cu-Au glisin çözeltisi	Glisin	5 g/L Glisin, 2-16 mg/L Au, 0-800 mg/L Cu	-	Tauetsile vd., 2018a, 2018b
Sentetik Cu-Au glisin-siyanür çözeltisi	Glisin+Siyanür	10 g/L Glisin, 2-16 mg/L Au, 0-300 mg/L Cu	-	Tauetsile vd., 2019a, 2019b
Sentetik Cu-Au glisin-siyanür çözeltisi	Glisin+Siyanür	-Cu:CN:Glisin= 1:2:3: -200-300 mg/L Cu, -1 mg/L Au	-	Deng vd., 2019
Bakırlı altın cevheri (Cu-Au-Zn)	Glisin+H ₂ O ₂	0,50 M Glisin, %3 H ₂ O ₂ , pH> 11, %40 katı, 25°C, 2000 µm, 24 sa	%55 Cu, %100 Au	Barton vd., 2018
Bakırlı altın cevheri	Glisin+H ₂ O ₂	0,30 M Glisin, %1 H ₂ O ₂ , pH 11, 25°C, 48 sa	%100 Cu	Oraby & Eksteen, 2014
Bakırlı altın cevheri	Glisin+Siyanür+ O ₂	2 g/L Glisin, 800 ppm NaCN, %50 katı, pH 10,5-11, d ₁₀₀ -75 µm,	%88,2 Cu, %99,4 Au	Oraby vd., 2017
Bakırlı altın cevheri	Elektrokimyasal çalışma	-	-	Oraby & Eksteen, 2015b

Tablo 10'nun devamı

Altın cevheri	Glisin+H ₂ O ₂	1,00 M Glisin, %2 H ₂ O ₂ , 500 ppm NaCN, pH 11, 72 sa, 25°C,	%30,9 Cu, %89,7 Au	Barani vd., 2021
Altın cevheri	Glisin+O ₂	30 g/L Glisin, pH 11, 23±2°C, %0,40 katı, 24 sa	%90 Au	Oraby vd., 2019
Altın cevheri	Glisin+H ₂ O ₂	Glisin+H ₂ O ₂	-	Azadi vd., 2019
Kalkopirit konsantresi	Glisin+O ₂	0,70 M Glisin, 1 L/dk O ₂ , pH 10,5, 60°C, %5 katı oranı, 6 sa	%70 Cu	Khezri vd., 2020
Kalkopirit konsantresi	Elektrokimyasal çalışma	-	-	Nicol, 2018
Kalkopirit konsantresi	Glisin+H ₂ O ₂	1,00 M Glisin, %3 H ₂ O ₂ , 170 sa, 45 µm, %6 katı oranı	%45 Cu	Shin vd., 2019
Kalkopirit	Glisin+O ₂	0,40 M Glisin, %2 katı oranı, pH 10,5, 60°C, 12sa	%95,1 Cu	Khezri vd., 2021
Kalkozin (Cu ₂ S)	Glisin+O ₂ ,	0,50 M Glisin, 48 sa, p ₁₀₀ <20 µm, 25°C, DO 8 ppm, %0,25 (a/h) katı oranı	%78,2 Cu	Tanda vd., 2018
Sentetik bakır glisin çözeltisi	Glisin	Glisin:Cu = 3:1, 2 g/L Cu, pH 11	-	Tanda vd., 2017a
Sülfürlü nikel-kobalt cevheri	Glisin+Hava	46,3 g/L Glisin, %40 katı, pH 10, 25°C, 14 gün, p ₈₀ 169,6 µm	%73,8 Ni, %66,6 Co,	Eksteen vd., 2020
Bakır/nikel sülfürlü flotasyon atığı	Glisin+H ₂ O ₂	Glisin/metal içeriği 8/1 (mol/mol), %1 H ₂ O ₂ , 20 g/L katı oranı, 200 rpm, 24 sa, pH 10,5	%54,6 Cu	Barragán-Mantilla vd., 2024

Tablo 11. Glisinin AEEE'den veya metalik bakırdan/altından metallerin kazanımında kullanımı üzerine yapılmış çalışmalar

Malzeme	Liç Reaktifi	Optimum Liç Koşulu	Metal Kazanımı	Kaynaklar
Baskılı devre kartı	Glisin+ O ₂ ,	1,00 M Glisin, 25 g/L katı oranı, pH 11, 60°C, 22 sa	%81,2 Cu, %1,3 Au	Broeksma & Dorfling, 2023
Baskılı devre kartı	Glisin+Siyanür+Hava	1,00 g/L Glisin, 250 ppm NaCN, pH 11, 25°C, d ₁₀₀ ≤ 2 mm, 96 sa	%81 Cu, %90,1 Au, %70,1 Pd %89,4 Ag	Li vd., 2021a
Baskılı devre kartı	Glisin+ KMnO ₄	0,50 M Glisin, %1 H₂O₂, 20 g/L katı, 25°C 4,00 g/L Glisin, 2,00 g/L KMnO₄, 25°C,	%99,7 Cu %96,2 Au	Rezaee vd., 2023
Baskılı devre kartı	- Glisin+ KMnO₄ - Glisin+K₃[Fe(CN)₆]	0,50 M Glisin, 0,08 M KMnO₄ 0,50 M Glisin, 0,08M, K₃[Fe(CN)₆]	%87,9 Cu, %86,8 Au, %70,2 Ag, %89,3 Pd %83,1 Cu, %79,3 Au, %69,0 Ag, %68,5 Pd	Li vd., 2022
Baskılı devre kartı	- Glisin - Glisin+Siyanür	30 g/L Glisin, pH 11 25°C, %0,40 katı 30 g/L Glisin, 300 ppm NaCN, pH 11 25°C, %0,40 katı	%72,5 Cu, %80,9 Zn %96,9 Cu, %92,1 Au, %85,1 Ag, %92,6 Zn	Oraby vd., 2020
Baskılı devre kartı	Glisin+ O ₂	0,50 M Glisin, pH 10, %2 katı, <2 mm tane boyu, O ₂ , 72 sa	%96,5 Cu, %92,5 Zn, %46,8 Pb	Li vd., 2020
Baskılı devre kartı	Glisin+O ₂	0,50 M Glisin, pH 10,5, ≤2 mm, 25°C, %1 katı oranı	%88,7 Cu	Li vd., 2021b
Baskılı devre kartı	Glisin+ H ₂ O ₂	0,40 mol/L Glisin, -0,80 mol/L H ₂ O ₂ , 0,074 mm, 40 dk, 1:80katı/sıvı oranı, 45°C	%80,7 Cu	Shi vd., 2022

Tablo 11'in devamı

Baskılı devre kartı	Glisin+ KMnO ₄	4 g/L Glisin, 2 g/L KMnO ₄ , 20 g/L katı, 25°C	%96,2 Au	Rezaee vd., 2023
Baskılı devre kartı	Elektrokimyasal çalışma	1,00 M Glisin, 1,00 M Na ₂ CO ₃ , 5 g ABDK, 96 sa,	%92,5 Cu	Mokhlis vd., 2021
Metalik bakır	Elektrokimyasal çalışma	0,01 M Glisin ile 0,00001 M Cu(NO ₃) ₂ , 0,10 M Glisin ile 0,0001 M Cu(NO ₃) ₂ , pH9-12	-	Aksu & Doyle, 2001
Metalik bakır	Elektrokimyasal çalışma	0,10-0,30 M Glisin, pH 9-11,5, 22-60°C	-	O'Connor vd., 2018
Sentetik bakır-glisin çözeltisi	Glisin+ H ₂ O ₂	Glisin:Cu oranı 3:1 (2 g/L Cu)	%98,8 Cu	Tanda vd., 2017b
Metalik altın	• Glisin+H₂O₂ • Glisin+H₂O₂+ Histidin (C₆H₉N₃O₂)	• 0,10 M Glisin, %1 H₂O₂, 60°C, pH 11,5 • 0,05 M Glisin, 0,05 M Histidin, %1 H₂O₂, 60°C, pH 11,5	• 11 mg/L Au • 25 mg/L Au	Eksteen & Oraby, 2015
Metalik altın veya altın-gümüş alaşımı	Glisin+H ₂ O ₂	1,00 M Glisin, % 0°C, 168 sa	18 mg/L Au (metalik Au), 58 mg/L Ag (alaşım), 40 mg/L Au (alaşım)	Oraby & Eksteen, 2015a
Elektrik kontak pinleri ve metalik altın	Glisin+ KMnO ₄	• 0,50 M Glisin, 0,01 M KMnO₄ • 0,50 M Glisin, 0,004 M KMnO₄	• %3,8 Au • %3,25 Au	Perea & Restrepo, 2018

Tablo 12. Hidrometalurjik proseslerde kullanılan inorganik asitlerin metanosülfonik asit (MSA) ve glisin ile karşılaştırılması

ÖZELLİK	Metanosülfonik asit (CH ₃ SO ₃ H) ^a	Glisin (C ₂ H ₅ NO ₂) ^b	Sülfürik asit (H ₂ SO ₄) ^a	Hidroklorik asit (HCl) ^a	Nitrik asit (HNO ₃) ^a
Ticari kullanım	H ₂ SO ₄ 'e alternatif. MSA tuzlarının çözünürlüğü daha yüksek. Henüz endüstride liç amacıyla kullanılmıyor	Glisinin siyanür liçinde kullanımına yönelik endüstriyel girişimler var	En yaygın kullanılan asit	Sınırlı kullanım ancak endüstriyel potansiyeli yüksek	Sınırlı kullanım (Sülfürlü cevherler ve nikel lateritler için uygun)
Tuzlarının çözünürlüğü	Metansülfonat tuzlarının suda çözünürlüğü oldukça yüksek	Oldukça çözünür ^c	Sülfatlar diğer asitlerin tuzlarından daha az çözünür	PbCl ₂ ve AgCl dışında klorürler suda kolayca çözünür	Nitratlar suda yüksek oranda çözünür
Buharlaşma	Düşük	Düşük	Düşük	Yüksek	Yüksek
Oksitleyici/ indirgeyici karakter	Seyreltik ve konsantre formlarda oksitleyici değil	Oksitleyici değil	Seyreltik çözeltilerde oksitleyici değil; konsantre asit formunda oksitleyici	İndirgeyici asit (Cl ₂ oluşumu); HCl+Cl ₂ güçlü bir şekilde oksitleyicidir	Oksitleyici asit (NO _x oluşumu)

Tablo 12'nin devamı

Koroziflik	Çok düşük seviyede korozif	Korozif değil (Liç işlemi alkali pH'da)	Reaktör malzemeleri için orta derecede korozif	Yüksek derecede korozif	HCl'den daha az korozif
Rejenerasyon kolaylığı	Sınırlı araştırma; metal sülfat çöktürme yoluyla rejenerasyon mümkün	Çözeltiden metal kazanımı sonrası yeniden kullanılabilir	Zor	H ₂ SO ₄ 'ten daha kolay ancak enerji-yoğun; metal sülfat çöktürme yoluyla mümkün	H ₂ SO ₄ 'ten daha kolay; metal sülfat çöktürme yoluyla mümkün
Koku	Kokusuz	Kokusuz ^c	Kokusuz	Keskin koku	Buruk koku
Biyouyumluluk	Doğal kükürt döngüsünün bir parçası	Amino asit olduğu için toksik etkisi düşük	Sülfürlü minerallerin hava veya bakteriler tarafından oksidasyonu ile oluşur	Mide asidinde (mide asidi) oluşur	Doğada çok küçük miktarlarda bulunur
İşletme maliyeti	Orta maliyet %70 saflıkta çözelti; 2000 USD/ton	Orta maliyet <2000 USD/ton	Ucuz 230 USD/ton	Nispeten ucuz %33 saflıkta çözelti; 115 USD/ton	Orta maliyet 380 USD/ton

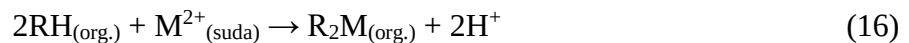
^a Binnemans & Jones, 2022; ^b Oraby vd., 2020a; ^c National Center for Biotechnology Information, 2023

1.6. Yüklü Liç Çözeltilerinin Saflaştırılması ve Metal Kazınımı Yöntemleri

AEEE'nin liç işlemleri esnasında içeriğinde bulunan metallerin liç reaktifi ile çözünmesinden dolayı liç çözeltisinde birçok metal bulunmaktadır. Ekonomik değeri yüksek olan bu çözeltilerden metallerin seçimli olarak kazanılması gerekmektedir. Liç çözeltilerinden metallerin seçimli olarak ayrı ayrı elde edilmesi için solvent ekstraksiyonu, iyon değişimi ve çöktürme gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları Tablo 14'te sunulmuştur.

1.6.1. Solvent Ekstraksiyon Yöntemi

Liç sonrası elde edilen yüklü liç çözeltisinin genellikle suyla karışmayan organik bir reaktif ile teması ile istenen metalin seçimli olarak ayrılması, sıvı-sıvı ekstraksiyonu veya solvent ekstraksiyonu (SX) olarak adlandırılmaktadır. Temel olarak, sulu fazdan organik faza metallerin geçişi ve organik fazın sıyrılması adımlarını içermektedir. Bu yöntemde önemli olan liç çözeltisi ile karıştırılan organik fazın (SX reaktifi) suda (liç çözeltisinde) çözünmemesidir. Böylece organik faz ve sulu faz işlem sonrasında yoğunluklarının farklı olmasına bağlı olarak bir birinden kolayca ayrılır (Bertuol vd., 2015; Grosse vd., 2003). SX işleminde, genellikle yüklü liç çözeltisindeki hedef metal organik faza geçerken diğer metaller (safsızlıklar) sulu fazda (16) kalmaktadır. Ekstraksiyon olarak bilinen bu işlemde sonra organik faz sıyırma işlemine tabi tutulur ve organik fazdaki metal tekrar sulu faza alınır ve böylece safsızlıklardan arındırılmış, metal içeriği yüksek temiz bir çözelti elde edilir (Grosse vd., 2003). Çözeltinin türüne ve kazanılacak metali seçimli kazanabilecek şekilde uygun organik solvent (SX reaktifi, ekstraktant) seçilir. Solvent ekstraksiyonda çözeltinin bileşimi, pH, ekstraktantın konsantrasyonu ve türü, seyreltici, sulu çözelti/organik faz oranı SX verimini etkilemektedir (Ashiq vd., 2019). Bakır başta olmak üzere birçok metal ve nadir toprak elementlerinin de çözeltiden kazanımında endüstriyel olarak uygulanmakta olan solvent ekstraksiyonunun avantaj ve dezavantajları Tablo 14'te verilmiştir. Buradan da görüldüğü gibi kullanılan reaktifler sebebiyle pahalı bir işlem olup işlem öncesinde katı-sıvı ayrımının yapılması zorunluluğu vardır.



(RH: Ekstraktant, M: Metal)

Choubey ve arkadaşları (2015) yapmış oldukları bir çalışmada ABDK'nın nitrik asit liçi sonrası elde edilen liç çözeltisine liç çözeltisi ve içerdiği bakırı ayrı ayrı kazanmak amacıyla solvent ekstraksiyonu uygulamışlardır. Çalışmada TBP (Tribütil Fosfat) ve LIX 84IC (2-hydroxy-5-nonylacetophenone oxime) olmak üzere iki reaktif kullanmışlardır. Her ikisi içinde seyreltici olarak kerosen kullanmışlar ve faz oranı, süre, pH ile organik çözelti (Organik faz/Çözelti oranı 1:1, organik reaktif konsantrasyonu TBP için %100 ve LIX-84IC için %30 alınmış) gibi parametrelerin etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmada hem nitrik asit hem de bakır ayrı ayrı kazanılmıştır. TBP (15 dk) kullanılarak (O/A=3/1) HNO_3 'ün ekstraksiyonunu başarılı bir şekilde yapmışlar ve ikinci aşamada 530 LIX 84IC (pH 2, O/A=1/1 ve 15dk) kullanılarak bakırın seçimli (%99,99) ekstraksiyonu sağlanmıştır. Aynı solvent ekstraksiyon reaktifleriyle nitrik asit liçi sonrası elde edilen çözeltiden (3,60 M HNO_3 , 20.72 g/L Cu, 0.0156 g/L Ni, 0.058 g/L Fe ve 0.0475 g/L Pb) hem nitrik asitin (%60 TBP kerosen ile seyreltilmiş, O/A oranı 3/1, 12 dakika) hem de çözeltideki bakırın (%25 LIX 84IC, pH 2,5, O/A oranı 1/1) yüksek verimle (%99,99 Cu) kazanıldığı başka çalışmalar da literatürde bulunmaktadır (Kumari vd., 2016).

1.6.2. İyon Değişimi

İlk olarak uranyum geri kazanımında kullanılmış olan iyon değiştirici reçinelerin, özellikle şelatlayıcı iyon değiştirici reçinelerin geliştirilmesiyle birlikte kullanımları da yaygınlaşmıştır. Şelatlayıcı reçineler fonksiyonel grup barındırırlar ve bunlarla istenilen metallerle şelat oluşturarak onların seçimli olarak kazanılmasını sağlarlar. SX reaktiflerinin polimer boncuklara adsorbe edilmesiyle elde edilen doyurulmuş reçineler de mevcuttur (Tavlarides vd., 1987). Bir iyon değiştirici reçinede önemli olan parametreler; seçimlilik, matris geometrisi, bağlanma, gözeneklilik, fonksiyonel grup, iyon değiştirme kapasitesi ve denge yükleme kapasitesidir (Ashiq vd., 2019).

İyon değişimi yöntemi, uygulamasının kolay olması, reaktif kaybının olmaması, faz ayırımına gerek olmaması ve ekonomik olarak düşük konsantrasyonlarda metal içeren çözeltilere de çevresel açıdan güvenli bir şekilde uygulanabilmesi nedeniyle tercih edilmektedir (Tavlarides vd., 1987). Ancak değerli metallerin kazanılmasında reçinelerin kullanımı aktif karbonların ucuz olması ve etkinliği sebebiyle nispeten daha azdır (Fleming,

1998). Seçimliliği yüksektir (Tablo 14). Bu yöntemde fonksiyonel grup değiştirilerek metal iyonları seçimli olarak kazanılabilmektedir. İyon değiştirici reçineler siyanür ve tiyosülfat yüklü liç çözeltilerinden altının geri kazanılmasında yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Siyanür ve tiyosülfat liçi çözeltilerinden iyon değiştirici reçine ile değerli metaller endüstriyel olarak kazanılmaktadır (Ahlatçı vd., 2017; Ashiq vd., 2019; Albert Msumange vd., 2023).

Reçineler liç çözeltilerinden hedeflenen metallerin (17) kazanılmasında kullanıldıktan sonra metallerden sıyrılması gerekmektedir. Sıyrılmış olan reçineler rejenere edilerek tekrar sistemde kullanılmaktadır (Grosse vd., 2003). Reçinelerin seçimliliği:

$$S/R \{HM, SM\} = [HM]_R / [M]_R \quad (17)$$

HM: Hedef metal iyonu, SM: Safsızlık, $[M]_R$: reçine fazındaki metal konsantrasyonunu ifade etmektedir.

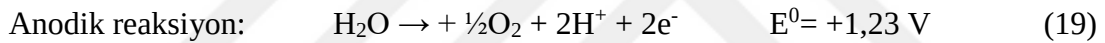
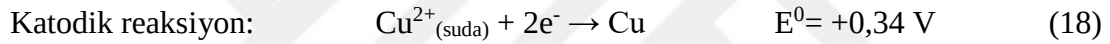
İyon değişimi yöntemi AEEE'den metallerin geri kazanılması için de kullanılmış olup cep telefonlarının ABDK'dan (0,30 mm'lik malzeme içeriği %12,56 Cu; %0,04 Pd, %0,49 Ag ve %0,08 Au) elde edilen yüklü liç çözeltilerinden değerli metallerin kazanımında da denenmiştir. Anyonik reçinelerle (Amberlite IRA 400 ve Amberlite IRA 68) Quinet ve arkadaşlarının (2005) yapmış oldukları çalışmada, değerli metaller liç çözeltisinden yüksek verimle (%99,5 Pd, %97,25 Au) elde edilmiştir.

1.6.3. Elektro-kazanım

Elektro-kazanım uzun yıllardır saflaştırılmış çözeltilerden yüksek saflıkta bakırın kazanımı için endüstriye olarak kullanılan bir yöntemdir (Moats & Free, 2007). Bakırın, elektro-kazanım yöntemi ile kazanımı her geçen yıl artarak 4,5 milyon ton/yıl olmuştur (Schlesinger vd., 2011). Safsızlıklardan büyük ölçüde arındırılmış metal yüklü çözeltiye elektrik akımı verilerek çözeltiden metal iyonların katotta (18) indirgenmesi ve buna karşılık suyun anotta hidrojen ve oksijene ayrışması (19) sağlamaktadır (Ehsani, 2014). Akım verimliliği, çözelti pH'sı, metal konsantrasyonu, çözeltideki safsızlıklar ve uygulanan akım yoğunluğu elektro-kazanım işlemini etkilemektedir (Moats & Free, 2007; Schlesinger vd., 2011; Ehsani vd., 2012). Elektro-kazanım yönteminde enerji tüketiminin yüksek olmasından dolayı yöntem, metal içeriği yüksek (25-60 g/L Cu gibi) çözeltiler için uygundur (Habashi,

2009). ABDK'ların bakır içeriği atık türüne göre değişse de cevherlerle karşılaştırıldığında oldukça yüksek olup liç işlemlerinde elektro-kazanıma uygun, metal içeriği yüksek liç çözeltileri (>25 g/L Cu) üretilebilir (Yazıcı, 2012; Ehsani vd., 2016).

Elektro-kazanım yöntemi yeterince saf ve metal içeriği yüksek liç çözeltilerinden direkt olarak bakır kazanmak için uygulanabilir. Ancak ABDK'lar temel ve değerli metal içeriği bakımından heterojen olup elde edilen liç çözeltisinde diğer metallerin nispeten yüksek konsantrasyonlarda varlığı elektro-kazanımda akım verimliliğini olumsuz yönde etkilemektedir (Yazıcı & Deveci, 2016; Ehsani, 2014). Bundan dolayı da ABDK'nın liç işleminden elde edilen çözeltilerden bakırın elektro-kazanımı öncesinde bu çözeltilerin saflaştırılması, demir başta olmak üzere diğer metallerin uzaklaştırılması gerekir (Ehsani, 2014; Ehsani vd., 2016). Safsızlıkların uzaklaştırılması gerekliliği ve enerji yoğun bir işlem olması (~ 2 - 2.5 kW-saat/kg) elektro-kazanım yönteminin en önemli dezavantajlarıdır (Davenport vd., 2002; Ehsani, 2014).



Murali vd., (2022) tarafından yapılan bir çalışmada, iki kademeli liç ve metal kazanımı prosesi yürütülmüştür. İlk aşamada ABDK'nın biyoliçi ve sonrasında elektro-kazanım ile bakır kazanılmıştır. Ehsani vd., (2012) bakırın elektro-kazanımını hem sentetik hem de ABDK'nın peroksit katkılı sülfürik asit liçi ile elde edilen yüklü liç çözeltisinden çalışmışlardır. Bu araştırmacılar, yüklü liç çözeltisindeki safsızlıkların akım verimini olumsuz yönde etkilediğini göstermişlerdir.

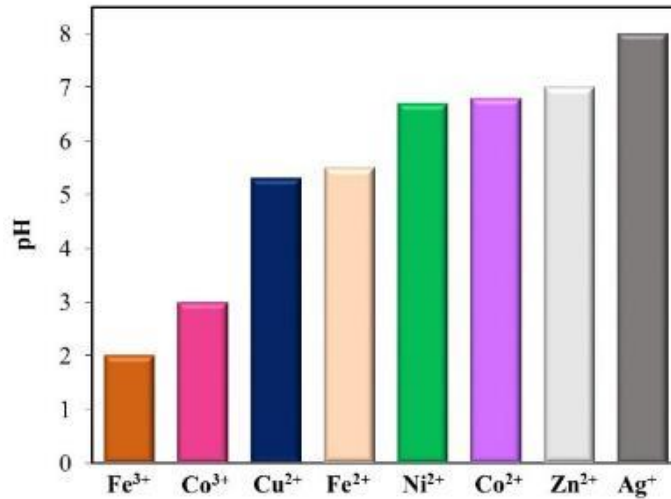
1.6.4. Çöktürme

Yüklü liç çözeltilerinden metallerin kazanılması için kullanılan bir diğer yöntem de çöktürmedir. Çöktürme işleminde metal/metaller organik veya inorganik kimyasallar yardımıyla katı halde çöktürülerek çözeltiden kazanılır. Metallerin sülfür formunda çöktürülmesi, metal sülfür çökeleklerinin çözünürlüğünün düşük olması, metallerin seçimli çöktürülmesine imkân sağlaması, reaksiyonun hızlı gerçekleşmesi ve metal sülfür çökeleklerinin kararlı olmasından dolayı cevherlerin liç çözeltilerinden metallerin kazanımında kullanılmaktadır. Sülfür olarak çöktürmek için sülfür kaynağı olarak Na_2S ,

NaHS, (NH₄)₂S, H₂S ve S kullanılmaktadır. Çözeltiye bunların ilavesiyle birlikte metaller metal sülfür bileşikleri şeklinde çökmektedir (20) (Hong vd., 2020; Veeken vd., 2003; Prokkola vd., 2020). Sülfürle çöktürme, metallerin geri kazanımı için oldukça etkili bir yöntem olup pH ayarlanmasıyla etkinliği artırılır ve kullanılan sülfür kaynağının maliyeti düşürülebilir (Prokkola vd., 2020; Marchioret vd., 2005). Ancak bu yöntemde sülfür dozajının metal sülfürlerin çözünürlüğü için önemli olması, işlemin kontrolünün zor olması ve aşırı sülfürün toksik etkisi nedeniyle yöntem yaygın olarak kullanılmamaktadır (Prokkola vd., 2020; Hong vd., 2020).



Metaller, pH değişimine bağlı olarak metal-hidroksit formunda seçimli olarak kazanılabilmektedir (Şekil 14). Hidroksit olarak çöktürme, metal yüklü liç çözeltilerinden veya asit maden drenajı gibi atık sulardan metallerin kazanımı veya uzaklaştırılması için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde uygun alkali reaktifler (kireç, kalsit, kostik soda gibi) ile çözeltinin pH'sının değiştirilmesi ve buna bağlı olarak metallerin hidroksitli bileşikler halinde çökmesi esasına dayanmaktadır (Prokkola vd., 2020). Şekil 14'te bazı metallerin hidroksit olarak çökeldiği pH'lar sunulmuştur (Habashi, 1999). Buna göre yüklü liç çözeltilerinden metaller pH'a bağlı olarak nispeten seçimli olarak çöktürülerek ayrılabilir.

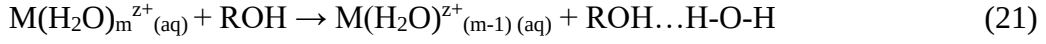


Şekil 14. Metal iyonlarının hidroksit olarak çökme pH'ları (25 °C) (Habashi, 1999)

Literatürde, yüklü liç çözeltisinin pH'sı değiştirilerek farklı metallerin farklı pH'larda hidroksit olarak çöktürülmesi üzerine de çalışmalar bulunmaktadır. Yazıcı vd., (2014) tarafından yapılan bir çalışmada ABDK'ndan elde edilen liç çözeltilerini temsilen hazırlanmış yüklü liç çözeltisinden (1,00 M HCl, 116,5 g/L Cl⁻, 30 g/L Cu²⁺, 2,5 g/L Fe³⁺, 5 mg/L Au³⁺, 10 mg/L Ag⁺, 20 mg/L Pd²⁺) altın aktif karbon adsorpsiyonu ile, gümüş ve paladyum da metalik bakır ile sementasyon işlemi ile kazanılmıştır. Değerli metallerin kazanımının ardından, kalan çözelti pH'sı kademeli olarak arttırılmak (4; 7,5; 9,5) suretiyle metallerin hidroksit olarak çöktürülmesi hedeflenmiştir. Bu çalışmada pH 9,5'te (80°C ve 30 dk) bakırın %91, gümüş %85, paladyum ve demirin %100 verimle kazanıldığını bildirilmiştir (Yazıcı vd., 2014).

Son yıllarda yüklü liç çözeltilerinden metallerin kristallendirilerek çöktürülmesi üzerine çalışmalar da artmıştır. Kristallendirme, inorganik tuzların iki veya daha fazla ürünün karıştırılmasıyla oluşan homojen çözeltiden metallerin kristalleşerek faz değiştirmesi olarak hidrometalurjide geçmiş yıllardan buyana kullanılan kimyasal bir prosestir. Kristallendirme, çözücüdeki çözünen madde tarafından doygunluğa ulaştığında meydana gelmektedir (Moldoveanu, 2005).

Çözücü Yer Değiştirme Kristalizasyonu (Solvent Displacement Crystallisation, SDC) geleneksel metal yer değiştirme ile çöktürme (sementasyon), diğer çöktürme ve geleneksel kristallendirme yöntemlerine alternatif bir yöntemdir. SDC, metalleri sülfat çözeltilerinden çöktürmek için kullanılmaktadır. Bu yöntemde düşük kaynama noktasına ve sudan ($\epsilon_{su}=78$) daha düşük dielektrik (ϵ) sabitine sahip suyla karışabilen organik bir çözücü sulu çözeltiye (yüklü liç çözeltisine) eklenerek çözünen metal/metallerin çözünürlüğünün azaltılarak kristallenmesi gerçekleştirmektedir (21). Organik çözücüdeki polar organik moleküller su molekülleri arasındaki hidrojen bağlarını kırarak yerine su-organik çözücü hidrojen bağları oluştururlar. Çünkü organik çözücülerin inorganik iyonlar (Cu tuzu vb.) ile kıyaslandığında su moleküllerine ilgileri daha yüksektir. Bu etkileşim esnasında çözeltiye eklenen reaktif suya karşı daha yüksek yakınlık sergilediği için su moleküllerinin bir kısmını tutar ve bu esnada metaller tuz çökelekleri olarak çökerek ayrılmaktadır. Metaller, metal tuzları olarak çökerken kullanılan çözücü de serbest kalmaktadır (Moldoveanu & Demopulos, 2002; 2015; Yazıcı & Deveci, 2013; Yazıcı & Deveci, 2016). Çöken ürünler filtrasyon ile çözeltiden ayılır ve çözücü reaktifler düşük sıcaklık ve vakumla damıtılarak (distilasyon) kazanılabilmektedir (Moldoveanu, 2005). Bazı organik çözücülerin özellikleri Tablo 13'te verilmiştir.



M: Metal, R: Organik Çözücü

Tablo 13. SDC yönteminde kullanılan bazı alkollerin dielektrik katsayıları ve kaynama noktaları

Alkoller	Kimyasal Formül	Dielektrik Katsayısı (ε)	Kaynama Noktası (°C)
2-Propanol	C ₃ H ₈ O	18,2	83
1-Propanol	C ₃ H ₈ O	20,1	97
Aseton	C ₃ H ₆ O	20,7	56
Etanol	C ₂ H ₆ O	24,5	78
Metanol	CH ₃ OH	32,7	65
Su	H ₂ O	80,1	100

Literatürde SDC yöntemi ile sülfat liçi çözeltilerinden organik çözücü (etanol, aseton vb.) olarak alkollerin kullanıldığı uygulamalarda bakırın (Kokes vd., 2014; Yazıcı vd., 2013; Yazıcı & Deveci 2016; Erust vd., 2021), çinkonun (Aktaş & Açma, 2002), kobaltın (Aktas vd., 2013) ve magnezyumun (Liu vd., 2022) kazanıldığı çalışmalar mevcuttur. Bakır içeren sülfat çözeltilerinden etanol ile çöktürme çalışmalarında etkili olan parametreleri (pH, başlangıç bakır konsantrasyonu, etanol/çözelti oranı (v/v)) belirlemek için yapılan deneyde başlangıç bakır konsantrasyonundaki artışın, etanol/çözelti oranının (v/v) ve pH artışının olumlu etkisi olduğu görülmüştür. Bakırın yüksek saflıkta bakır sülfat olarak SDC yöntemiyle çöktürüldüğü bildirilmiştir (Aktaş, 2011). Ayrıca Yazıcı ve arkadaşları (2013), ABDK'nın sülfürik asit ve peroksit liçi sonrasında elde edilen 27 g/L bakır içeren liçi çözeltisinden bakırı çözelti pH'sını 2,5'e (4,00 M NaOH) yükselttikten sonra etanol (Etanol/Çözelti=4 (v/v)) ilavesiyle %99,9 verimle çöktürmüşlerdir. Bunun dışında benzer bir çalışmada aynı araştırmacılar ABDK liçi çözeltisinden (27,2 g/L Cu) aseton kullanılarak yapılan deneyde, bakırın %99,7 verimle bakır sülfat olarak kazanıldığını belirtmişlerdir (Yazıcı & Deveci, 2016). Çöktürme yöntemlerinin birlikte uygulandığı ve seçimli çöktürmenin sağlandığı çalışmalar da mevcut olup başarılı sonuçlar elde edilmiştir. SDC yönteminin başarılı bir şekilde uygulanabilmesi için çözeltideki başlangıç metal konsantrasyonunun yüksek olması gerekmektedir (Aktaş, 2011; Yazıcı & Deveci, 2016). Erust vd., (2021) biyoliçi çözeltilerinden bakırın seçimli olarak kazanımı için SDC yöntemi

esaslı bir yaklaşım uygulamışlardır. Araştırmacılar, ABDK'nın biyoliç çözeltilerinden demirin hidroksit (pH 2,5, %90,4 Fe) olarak çöktürülmesi ve ardından bakırca zengin çözeltiliye organik bir çözücü olan aseton ilave edilerek SDC yöntemiyle bakırın bakır sülfat olarak çöktürülebileceğini göstermiştir (Erust vd., 2021). Han ve arkadaşları (2020), ABDK'nın glisin ve hidrojen peroksit liçi sonrasında üretilen yüklü liç çözeltisinden bakır SDC yöntemiyle (etil alkol kullanarak) çöktürmüşlerdir. Elde edilen mavi renkli bakır glisinat çökeleği elde etmişler (Han vd., 2020) ve bu çökeleğin hayvan yemlerinde katkı maddesi olarak da kullanılabileceği bildirilmiştir (Ionescu vd., 2019).



Tablo 14. Metal iyonlarının solvent ekstraksiyonu, iyon değişimi ve çöktürme kullanılarak hidrometalurjik olarak ayrılmasının bazı avantaj ve dezavantajları (Tunsu vd., 2015)

Metot	Avantajlar	Dezavantajlar
Solvent Ekstraksiyonu	+ Etkin bir saflaştırma yöntemi olup yüksek saflıkta temiz çözeltiler elde edilebilir. + Farklı metaller için yüksek seçici ekstraksiyon maddesi vardır. + Ekstraksiyonu işlemini iyileştirmek için ekstraktantların birleştirme/geliştirme özelliği + Karmaşık kimyasal sistemler için de uygundur. + İyon değişimine göre otomatik sürekli işlemi büyütme zor değildir. + Hızlı ekstraksiyonu kinetiği ile büyük besleme hacimlerini kısa sürede işlem yapılabilmektedir.	- Yüksek miktarlarda kimyasal tüketimi vardır. - Berrak çözeltiler için uygundur ve çözeltinin metal içeriğinin yüksek olması gerekmektedir. - Pahalı bir işlemdir. - Organik fazı yenilemek gerekir. - Temizleme/sıyırma/yenileme adımları nedeniyle büyük miktarda atık oluşumuna sebep olabilir. - Çöktürmeye göre daha karmaşık ekipman ihtiyacı vardır. - Prosesin optimizasyonu ve kontrolü çöktürmeye göre daha zordur. - Ürün, katı metalik bileşikler elde etmek için ek işlem gerektirir.
İyon Değişimi	+ Ürün saflığı oldukça yüksektir (>%99,99). + Yüksek seçicilik	- Ölçeklendirmek zordur. - Diğer iki yönteme göre pahalıdır. - İyon değiştiricinin yenilenmesi gerekir.

Tablo 14'ün devamı

	+ Ayırmak istenen metal için iyon değıştiricileri uyarlama/geliştirme imkânı sunar + Çok karmaşık kimyasal sistemlerin de işlenmesi mümkündür	- Büyük hacimleri kısa sürede işleme tabi tutmak zordur. - Prosesin optimizasyonu ve kontrolü çöktürmeye göre daha zordur. - Beslemedeki büyük miktarda safsızlıklar ve katılara karşı hassastır. - Ürün, katı metalik bileşikler elde etmek için ek işlem gerektirir.
Çöktürme	+ Basit, anlaşılır bir teknik + Diğer iki yöntemeye göre daha ucuzdur + Optimizasyonu ve kontrolü kolay bir yöntem + Kimyasal olarak basit çözücülerle nispeten yüksek saflıkta ürün eldesi + Temizleme ve yıkama adımlarının olmaması nedeniyle diğer iki yöntemeye nazaran ikincil atık miktarı daha az + Büyük hacimli beslemeleri kısa sürede işleyebilme imkânı + Katı formda nihai ürün eldesi mümkündür.	- Diğer iki yöntemeye göre daha düşük ürün saflığı - Birlikte çöktürme sorunları - Kimyasal olarak karmaşık akışlarda uygulaması ve kontrol etmesi zordur

1.7. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Dünyada ve ülkemizde miktarı hızla artan AEEE, içerdiği yüksek temel ve değerli metaller ile bu gün ve gelecekteki artan metal talebini (elektrikli araçlar, güneş enerji panelleri, rüzgâr tribünleri vb.) karşılamak için önemli bir kaynak konumundadır. Ayrıca AEEE'nin bir bileşeni olan ABDK'nın, özellikle bakırca zengin olması, temiz enerjiye geçişte elektrikli araçların üretimi ve araç şarj istasyonlarının kurulmasında kullanımının ve talebinin 2030 yılına kadar kaynaklarda belirtildiği gibi artacağı (5,5 kat) ve bu talebin cevherlerden bakır kazanımı ile karşılanmasının imkânsız olduğunun öngörülmesi nedeniyle de önemlidir. Bununla birlikte bakır şu an orta derecede tedarik riski taşımakta iken 2030 yılından sonra yüksek tedarik riski taşıyan ve günümüzde de bazı ülkelerin kritik hammadde listesinde yer alan önemli bir metal konumundadır.

Kentsel madenciliğin kaynaklarından olan ABDK'dan metallerin kazanımı için birçok çalışma yapılmıştır. Ancak yeni, etkin ve Yeşil Mütabakat kapsamında çevre dostu yöntemlerin geliştirilmesi için araştırmalar halen devam etmektedir. Cevherlerden/atıklardan hidrometalurjik yöntemlerle metal kazanımında en çok tercih edilen inorganik asitler, ekipmanlar için aşındırıcı olmaları, atık su arıtımının gereksinimi gibi çevresel ve teknik açıdan birçok dezavantaja sahiptirler. Bu nedenle çevre ve insan sağlığı açısından etkisi düşük, kullanılan ekipmanlar açısından güvenli, zehirli gaz oluşumuna neden olmayan ve metallerin seçimli olarak kazanılabileceği yeni, etkin ve maliyeti düşük organik esaslı liç reaktif sistemlerinin geliştirilmesi önem arz etmektedir.

Bu tez kapsamında, inorganik asitlerin kullanıldığı geleneksel liç reaktif sistemlerine alternatif olarak çevresel ve insan sağlığı açısından daha güvenilir olan organik esaslı reaktiflerin metal kazanımı üzerine etkisi araştırılmıştır. Potansiyel ikincil kaynak konumundaki ABDK'dan bakırın ve diğer metallerin kazanımı üzerine yeni, etkin ve literatürde denenmemiş organik esaslı liç reaktif sistemlerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla da MSA+H₂O₂ liç sistemi ve Glisin+ H₂O₂ ile Glisin+Na₂S₂O₅+Hava liç reaktif sistemleri detaylı olarak araştırılmıştır. Bu liç sistemlerinden elde edilen liç çözeltilerinin saflaştırılması aşamasına dair çalışmaya rastlanmamış olup tez kapsamında yüklü liç çözeltilerinden metallerin kazanılmasında Çözücü Yer Değiştirme Kristalizasyonu (SDC) yöntemi kullanılarak metallerin kazanılması detaylı olarak çalışılmıştır (sadece Glisin+ H₂O₂ liç reaktif sisteminden 1 adet SDC yöntemiyle yapılmış çalışma bulunmaktadır).

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Malzemenin Hazırlanması

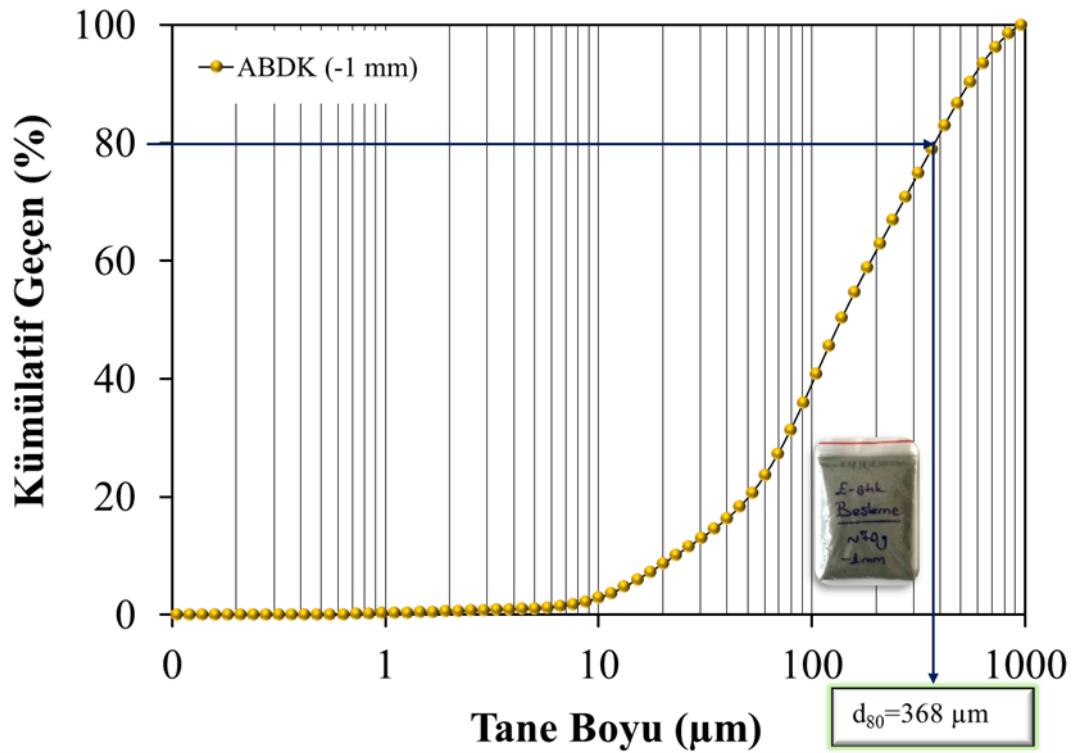
Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere daha önce eski bilgisayar ve diğer elektronik cihazlardan alınan atık baskılı devre kartlarından (ABDK) elde edilmiş -4 mm boyutundaki malzemedan (Yazıcı, 2012) 10 kg numune alınmıştır. RETSCH ZM 200 değirmeninde öğütülmeden önce -40 °C’de 2 gün bekletilmiştir. Bu işlemdeki amaç öğütücü değirmenin öğütme esnasında ısınmasını azaltmak, malzemeyi gevrek hale getirmek suretiyle malzemenin öğünmesini kolaylaştırmak, etkin ve hızlı öğütme yapmaktır. Soğutulan malzeme direkt olarak öğütme işlemine tabi tutulmuş olup liç deneylerinde kullanılmak üzere -1 mm boyutunda malzeme hazırlanmıştır. Malzeme öğütüldükten sonra -1 mm boyutlu elek ile elenmiş ve ardından merkezkaç kuvvetinin etkisiyle eşit dağılım yapan otomatik bölücü (Fritsch Rotary Sample Divider Laborette 27) kullanılarak ~70 g’lık paketler halinde hazırlanmıştır. Hazırlanan malzeme karakterizasyon ve hidrometalurjik deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

Karakterizasyon çalışması kapsamında, hazırlanan malzemenin tane boyut analizi KTÜ Maden Mühendisliği Bölümü laboratuvarında bulunan Malvern Mastersizer Hydro 2000MU cihazında yapılmış olup %80’inin geçtiği tane boyutu (d_{80}) 368 μm olarak belirlenmiştir (Şekil 15). XRD analizi KTÜ MERLAB bünyesinde bulunan PANalytical X-Pert3 Powder marka, Cu-K α 1 radyasyonu ($\lambda=1,54059 \text{ \AA}$) kullanılarak 40 mA akım ve 45 kV gerilim altında, tarama işlemi 2 θ için 5-80° aralığında ve 6°/dk tarama hızında (0,005° aralık) gerçekleştirilmiş olup numuneye ait XRD profili de Şekil 16’de sunulmuştur. XRD profilinde de görüldüğü gibi numune de Cu, Sn, Pb ve Pb-Sn alaşımları tespit edilmiştir.

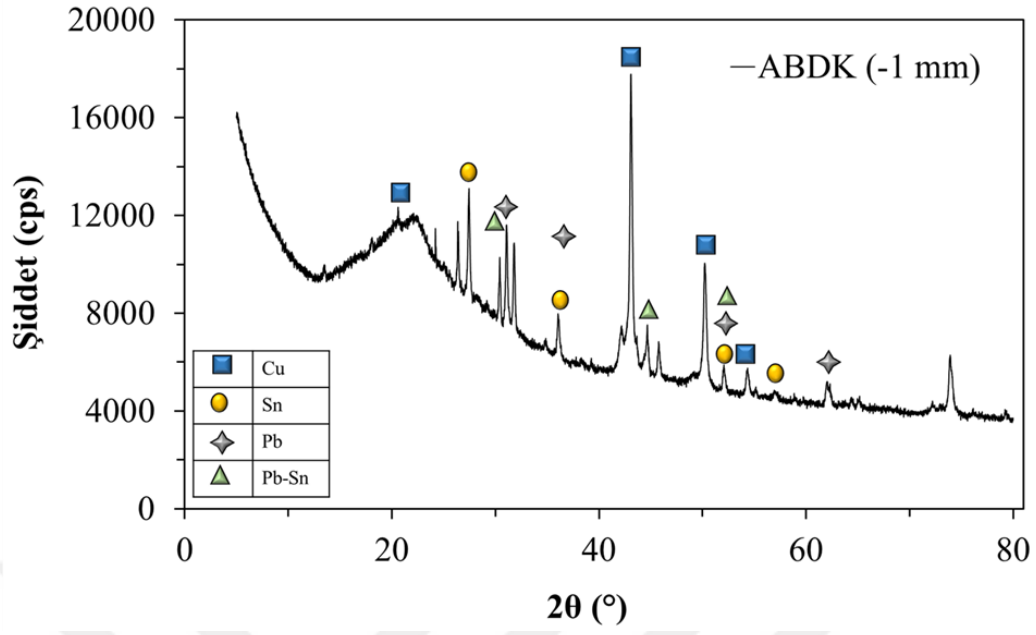
Deneyslerde kullanılacak olan malzemenin metal içeriğini belirlemek amacıyla 5 gram numune alınarak 200 °C sıcaklıkta ısıtıcı tabla üzerinde kral suyunda (1 HNO₃:3 HCl (h/h)) karıştırarak çözündürme işlemi yapılmıştır. Çözündürme işleminin ilk 1,5 saatinde beherdeki çözeltinin buharlaşma durumuna göre kral suyu ilave edilmiştir. Çözündürme işlemi toplamda 2,5 saat sürmüş olup beherlerin içinde kalan katı kısmın (plastik, fiber cam vb. metal olmayan malzemeler) içindeki metallerin çözeltiye geçmesi, çözeltinin de soğuması amacıyla 20 mL HCl ilave edilerek filtre edilerek katı kısım ayrılmıştır. Çözelti kısmı jojelere aktarılmıştır. Jojelere aktarılan çözeltinin geri kalan kısmı joje ölçek çizgisine kadar saf su ile tamamlanmıştır

Çözündürme sonrası metal tayini yapabilmek amacıyla çözeltileri seyreltmek ve analiz yaparken kullanılmak üzere standart kalibrasyon çözeltisi hazırlamakta kullanmak üzere hazırlanan stok 2,00 M HCl ile uygun katlarda seyreltilmiş ve Perkin Elmer AAnalyst 400 marka atomik absorpsiyon spektrometre (AAS) cihazı ile metal analizleri yapılmıştır. Malzemenin metal içeriğinin belirlenmesi için 5 tekrar olacak şekilde çözündürme yapılmış ve ortalaması alınarak metal içeriği belirlenmiştir. Öğütülmüş (-1 mm) malzemenin metal içeriği Tablo 15’de verilmiştir. Analiz sonuçları, atık baskılı devre kartlarının bakır, kalay ve değerli metal (Au, Pd ve Ag) içeriğinin yüksek olduğunu ve özellikle bu metaller açısından önemli bir ikincil kaynak konumunda olduğunu göstermektedir. Deneysel süreçlere ait akım şeması

Şekil 17’de verilmiş olup bu kapsamda kullanılacak olan kimyasallar ve kullanım amaçları Tablo 16’de sunulmuştur.

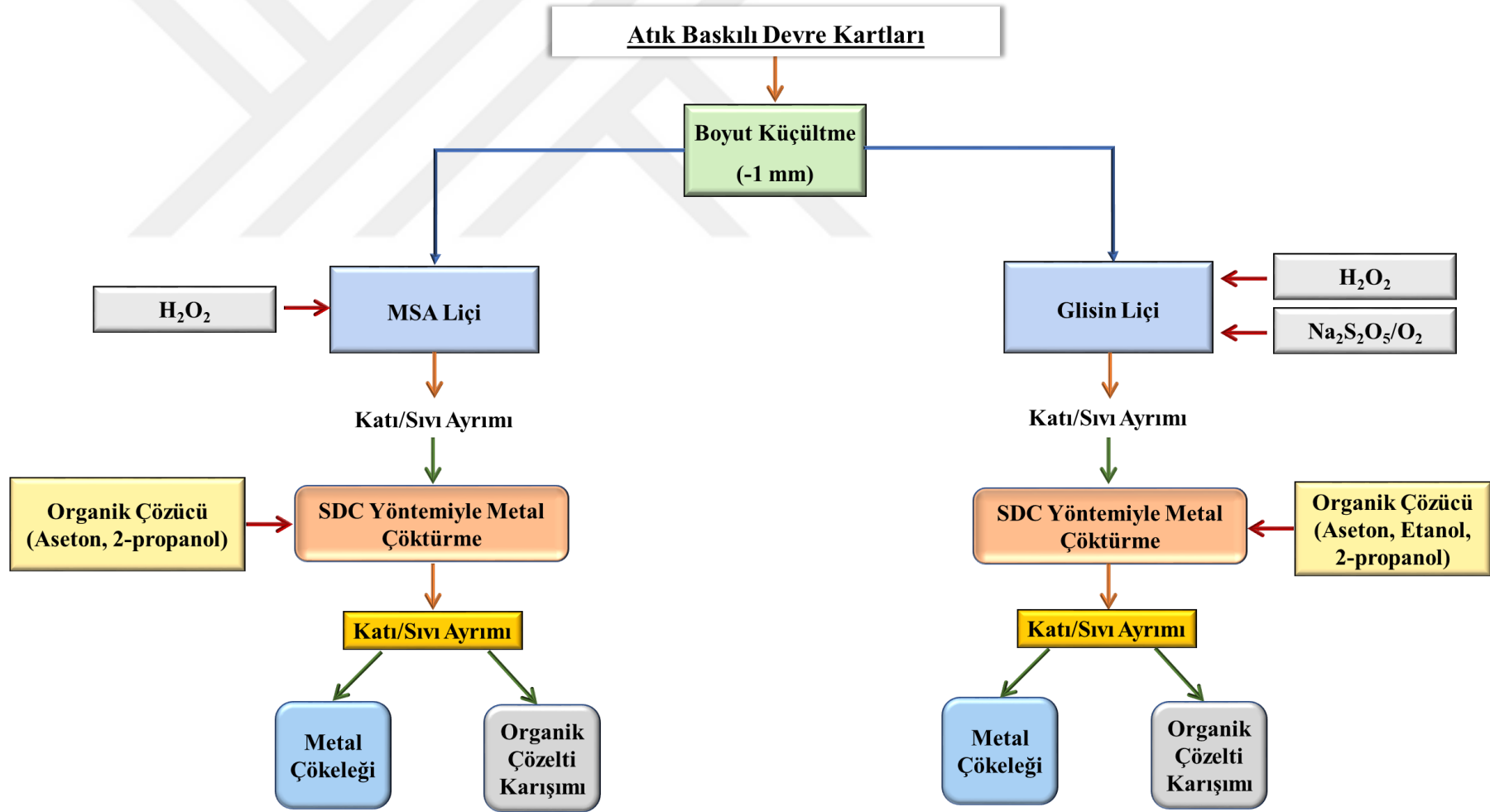


Şekil 15. -1 mm boyutlu liç deneyleri hazırlanmış numunenin tane boyut analiz sonucu



Tablo 15. Deneylerde kullanılan ABDK'nın metal içeriği

Metal	İçerik (%)	Metal	İçerik (g/ton)
Cu	17,0	Au	194
Sn	4,54	Ag	195
Fe	1,15	Pd	114
Ni	0,40	Co	92,2



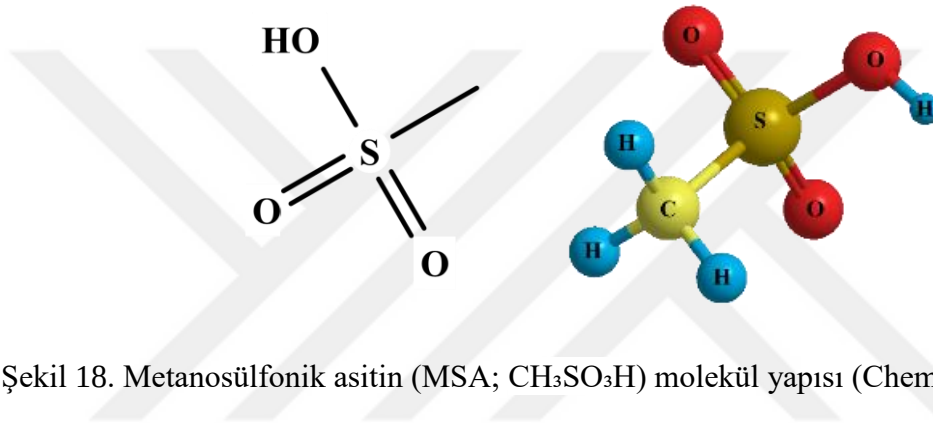
Şekil 17. Atık baskılı devre kartlarından metallerin kazanılmasında kullanılan deneysel akım şeması

Tablo 16. Deneysel süreçlerde kullanılan kimyasallar ve kullanım amacı

Kimyasal Adı	Formül	Saflık (%)	Kullanım Amacı
Metanosülfonik asit	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	70 1 L=1,35 kg	Liç deneylerinde
Glisin	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	99	Liç deneylerinde
Hidrojen peroksit	H_2O_2	30 1 L = 1,11 kg	Liç deneylerinde
Hidroklorik asit	HCl	37 1 L = 1,19 kg	Yaş kimyasal analiz
Nitrik asit	HNO_3	65 1 L = 1,39 kg	Yaş kimyasal analiz
Sodyum hidroksit	NaOH	≥ 98	pH ayarlama
Sülfürik asit	H_2SO_4	96-98 1 L = 1,84 kg	Liç deneylerinde
Aseton	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	$\geq 99,5$	Çöktürme deneylerinde
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\geq 99,5$	Çöktürme deneylerinde
2-propanol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	$\geq 99,5$	Çöktürme deneylerinde
Sodyum metabisülfid	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	97	Liç deneylerinde
Sodyum sülfat dekahidrat	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	≥ 95	Çöktürme ve liç deneylerinde
Potasyum permanganat	KMnO_4	99.0 - 100.5 %	Liç deneylerinde
Sodyum siyanür	NaCN	≥ 95	Liç deneylerinde
Bakır sülfat pentahidrat	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	99,1-100,5	Sentetik MSA çözeltisinde
Gümüş nitrat	AgNO_3	$\geq 99,9$	Sentetik MSA çözeltisinde
Demir (III) sülfat	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	20-23	Sentetik MSA çözeltisinde
Demir (II) sülfat heptahidrat	$\text{Fe SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	≥ 99	Sentetik MSA çözeltisinde
Nikel sülfat heksahidrat	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\geq 99,9$	Sentetik MSA çözeltisinde

2.2. Peroksit Katkılı Metanosülfonik Asit (MSA) Liçi

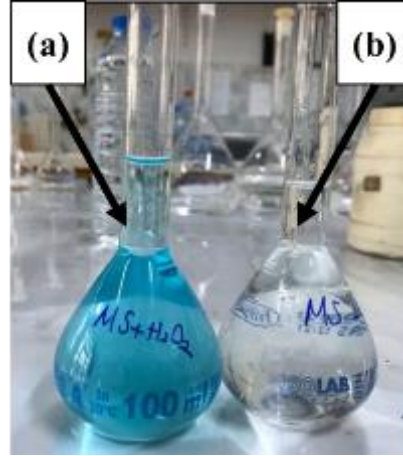
Deneylerde, metanosülfonik asit (MSA) (%70 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, abcr marka, yoğunluk: 1,35 g/mL) kullanılmıştır. ABDK'dan metallerin kazanımı amacıyla ilk olarak MSA liç deneyleri yürütülmüştür (Şekil 18). Deneylerde dijital hız göstergeli Wisestir marka HS-100D model mekanik karıştırıcı kullanılmıştır. Mekanik karıştırıcı ile liç deneyleri 45° eğimli paslanmaz çelikten üretilmiş politetrafloroetilen kaplanmış 4 kanatlı pervaneler kullanılarak yapılmıştır. Deneylerde redoks potansiyeli ve pH ölçümlerinde Thermo marka Orion Star A211 model pH metre kullanılmıştır.



Şekil 18. Metanosülfonik asitin (MSA; $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) molekül yapısı (ChemDraw, 2021)

2.2.1. Oksitleyici Türünün (Hidrojen Peroksit, Hava ve Oksijen Etkisi)

Oksitleyici kullanılmadığı durumda Şekil 19 (b)'de görüldüğü gibi hidrojen peroksit varlığında metaller çözünürken hidrojen peroksitin olmadığı durumda metaller çözünmemektedir. Bu nedenle ABDK'nın MSA ile birlikte kullanılacak olan oksitleyiciyi belirlemek amacıyla hidrojen peroksit, hava ve oksijenin liç verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Bu kapsamda planlanan deneylerde MSA konsantrasyonu 0,60 M olarak sabit alınmıştır. Deneysel koşullar Tablo 17'de sunulmuştur.



Şekil 19. Oksitleyici olarak hidrojen peroksit varlığında (a) ve yokluğunda (b) liç çözeltileri

Tablo 17. Oksitleyici türünün etkisi deney koşulları (600 rpm, %5 (a/h) katı oranı, 120 dk)

MSA (M)	H ₂ O ₂ (M)	Sıcaklık (°C)	Hava/O ₂
0,60	0,00	40	Hava
0,60	0,00	40	O ₂
0,60	0,00	80	Hava
0,60	0,00	80	O ₂
0,60	0,41	40	H ₂ O ₂
0,60	0,41	80	H ₂ O ₂

Oksitleyici türünü belirlemek için yapılan deney sonucunda hidrojen peroksit in kullanıldığı deneylerde liç veriminin yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle liç işlemlerinde MSA ile birlikte hidrojen peroksit oksitleyici olarak kullanılacaktır. Buradaki amaç, hidrojen peroksitin yüksek oksitleyici ($E^0=+1,77$ V) özelliğinden yararlanarak bakır ($E_{\text{Cu(II)/Cu}}=+0,34$ V) ve gümüş ($E_{\text{Ag(II)/Ag}}=+0,80$ V) gibi çözünmesi için oksitleyiciye ihtiyaç duyulan metalleri ABDK'dan kazanmaktır. Bu kapsamda öncelikle uygun liç süresini belirlemek için bir kinetik liç deneyi yapılmıştır. Kinetik liç deneyinde 0,60 M MSA, 1,50 M hidrojen peroksit kullanılarak 40 °C sıcaklıkta (%5 (a/h) katı oranı) deney yapılmıştır. Liç çözeltilerinden (15, 30, 45, 60, 120, 180) belirlenen aralıklarda numune alınarak liç işlemi gerçekleştirilmiştir. Kinetik liç deneyi ile liç süresi belirlenmiştir. Deneyler, Şekil 20'de verilmiş olan liç düzeneği kullanılarak, kendinden dalgakıranlı ceketli reaktörlerde yapılmıştır. Kinetik liç deneyi koşulları Tablo 18'de sunulmuştur.

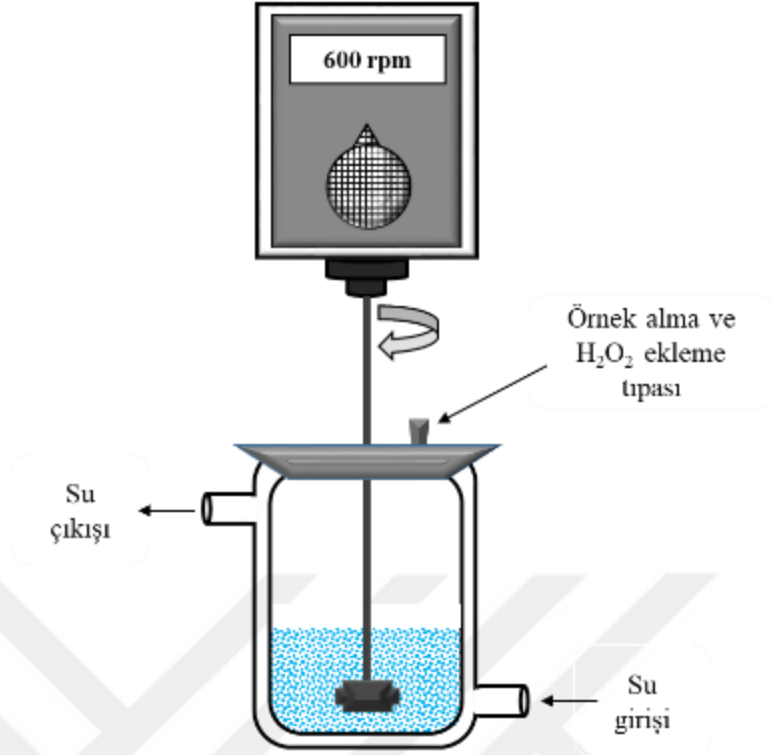
Liç deneyleri, su sirkolatörü yardımıyla sıcaklık kontrollü olarak yapılmış olup mekanik karıştırıcı ile liç pulpı karıştırılmıştır. Deney süresince belirlenen aralıklarla (15, 30, 45, 60, 120) 5,00 mL örnek alınmış ve örnekler Nüve marka santrifüj cihazında 3 dk santrifüj işlemine tabi tutulmuştur. Santrifüj sonrası ayrılan sıvı kısımdan 4,00 mL örnek alınarak $E_{Ag/AgCl}$ (mV) ve pH ölçümü ve metal tayini için kullanılmıştır. Metal tayini için alınan örnekler gerekli durumlarda analizden önce 2,00 M HCl çözeltisiyle seyreltilmiştir. Liç süresi sonunda filtrasyon ile katı kısım ayrılmış ve kurutularak tartılmıştır. Filtre altı berrak çözeltiden de metal tayini yapılmıştır. Katı kısım kral suyu kullanılarak ısıtıcılı tabla üzerinde sıcak asitte (1 HNO₃:3 HCl (h/h)) çözündürülmüştür. Çözündürme sonrası filtrasyon yapılarak berrak çözeltiden metal tayini yapılmıştır. Elde edilen verilere bağlı olarak liç verimleri aşağıdaki formüle (22) göre hesaplanmıştır. Kinetik liç deneyi sonrasında liç süresi 120 dk olarak sabit alınmıştır.

$$\text{Metal Kazanım Verimi (\%)} = \frac{M_C}{M_B} \times 100 \quad (22)$$

M_C : Çözeltideki (çözünen) metal miktarı (g veya mg), M_B : Beslemedeki metal miktarı (g veya mg)

Tablo 18. ABDK numunesi ile yapılan MSA kinetik deneyi liç koşulları

Tane Boyutu; d_{80} (mm)	-1,00
Çözelti Toplam Hacmi (mL)	100
Katı Oranı (%)	5
H ₂ O ₂ Konsantrasyonu (M)	1,50
MSA Konsantrasyonu (M)	0,60
Karıştırma Hızı (rpm)	600
Sıcaklık (°C)	40
Liç Süresi (dk)	180



Şekil 20. Liç deneylerinde kullanılan mekanik karıştırmalı deney düzeneği

MSA liç deneylerinin tasarımında, MSA konsantrasyonu (0,20-1,00 M), hidrojen peroksit konsantrasyonu (0,00-2,00 M) ve sıcaklığın (20-60°C) etkisini detaylı olarak araştırmak için istatistiksel deney tasarımı yöntemleri kullanılmıştır. Seçilen parametreler, kodlu ve gerçek seviyeleri Tablo 19’da sunulmuştur. Tablo 20’de yer alan tasarımların oluşturulması ve elde edilen verilerin değerlendirilmesinde Design Expert 11 (2011) yazılımı kullanılmıştır. Tüm deneysel tasarım sonuçları kodlu seviyelere göre değerlendirilmiştir.

Tablo 19. Peroksit katkılı MSA liç deneyleri için araştırılan parametreler ve seviyeleri (600 rpm, %5 (a/h) katı oranı, 120 dk)

Seviyeler	En Düşük	Düşük	Orta	Yüksek	En Yüksek
Parametreler	-1,68	-1	0	1	1,68
A: [MSA]	0,20	0,36	0,60	0,84	1,00
B: [H ₂ O ₂]	0,00	0,41	1,00	1,59	2,00
C: Sıcaklık (°C)	20	28	40	52	60

Tablo 20. Merkezi bileşik deneysel tasarım yöntemi uygulanarak tasarlanmış peroksit katkılı MSA liçi deney koşulları (600 rpm, %5 (a/h) katı oranı, 120 dk)

Deney No	MSA (M)	H ₂ O ₂ (M)	Sıcaklık (°C)
1	-1 (0,36)	-1 (0,41)	-1 (28)
2	+1 (0,84)	-1 (0,41)	-1 (28)
3	-1 (0,36)	+1 (1,59)	-1 (28)
4	+1 (0,84)	+1 (1,59)	-1 (28)
5	-1 (0,36)	-1 (0,41)	+1 (52)
6	+1 (0,84)	-1 (0,41)	+1 (52)
7	-1 (0,36)	+1 (1,59)	+1 (52)
8	+1 (0,84)	+1 (1,59)	+1 (52)
9	-1,68 (0,20)	0 (1,00)	0 (40)
10	+1,68 (1,00)	0 (1,00)	0 (40)
11	0 (0,60)	-1,68 (0,00)	0 (40)
12	0 (0,60)	+1,68 (2,00)	0 (40)
13	0 (0,60)	0 (1,00)	-1,68 (20)
14	0 (0,60)	0 (1,00)	+1,68 (60)
15-20	0 (0,60)	0 (1,00)	0 (40)

Tablo 21. MSA liçi deneyleri tasarım kontrol deney koşulları (600 rpm; %5 (a/h) katı oranı, 120 dk.)

Deney No	MSA (M)	H ₂ O ₂ (M)	Sıcaklık (°C)	Hedef
1	1,00	1,23	20	Bakırı demire göre seçimli olarak kazanma
2	1,00	1,43	22	En yüksek bakır verimi elde etmek
3	0,20	2,00	20	MSA konsantrasyonunun etkisini
4	0,43	2,00	20	belirlemek

Tasarım deneyleri sonucunda elde edilen veriler kullanılarak en yüksek bakır verimine veya bakırın demire göre seçimli çözünme koşullarına ulaşmak için gereken optimum deney koşulları belirlenmiş ve bu koşullarda ilave deneyler yapılmıştır. Deneylere ait koşullar Tablo 21’de sunulmuştur. Bu koşulları belirlerken bakırı seçimli olarak ve yüksek verimle kazanılabileceği koşulların belirlenmesi hedeflenmiştir.

2.2.2. Sıcaklığın Etkisi

MSA kullanılarak ABDK'dan metallerin kazanımı üzerine sıcaklığın etkisini araştırmak farklı sıcaklıklarda (20-80°C) deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde tasarım deneyleri sonuçlarına bağlı kalarak belirlenen MSA konsantrasyonu (0,60 M) ve hidrojen peroksit konsantrasyonu (0,41 M) sabit tutulmuştur (Tablo 22). Liç süresi 120 dakika olarak belirlenmiştir. Liç süresi boyunca belirlenen aralıklarda numuneler alınmıştır. Liç işlemi tamamlandıktan sonra filtre kağıdı kullanılarak katı/sıvı ayrımı yapılmış ve kalan katı kısım kurutulmuştur. Kurutulan katı malzeme kral suyu ile çözündürülmüştür. Elde edilen çözeltiler gereken oranlarda seyreltilerek AAS cihazı ile metaller tayin edilmiştir.

Tablo 22. Sıcaklığın etkisi deneysel koşullar (600 rpm, %5 (a/h) katı oranı, 120 dk)

Deney No	MSA (M)	H ₂ O ₂ (M)	Sıcaklık (°C)
1	0,60	0,41	20
2	0,60	0,41	40
3	0,60	0,41	60
4	0,60	0,41	80

2.2.3. Katı Oranının Etkisi

MSA liç deneylerinde katı oranının etkisini araştırmak amacıyla farklı katı oranlarında (%5-10-20 (a/h)) 1,00 M MSA, 2,00 M hidrojen peroksit ve 40°C koşullarında deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde liç performansını arttırmak amacıyla hidrojen peroksit ilavesi 4 seferde yapılmış (0-15-30-45. dk) ve sıcaklık takip edilmiştir. Deney sıcaklığı 40°C olarak sabit tutulmaya çalışılmıştır. Bu deneylerde, katı oranı arttıkça ve hidrojen peroksit eklendikçe sıcaklık artma eğiliminde olduğu gözlenmiştir. %10 katı oranında üretilen yüklü liç çözeltileri çöktürme deneylerinde kullanılmıştır.

2.2.4. Hidrojen Peroksit'in Dozajlanarak Eklenmesinin Etkisi

H₂O₂'nin en önemli olumsuzluklarından birisi liç koşullarında hızlı bozunması ve bu nedenle de tüketiminin yüksek olmasıdır (Yazıcı, 2012). Bu nedenle de deneylerde doğrudan H₂O₂ ilavesi yerine dozajlı olarak ilave edilmesinin liç verimi üzerine etkisi incelenmiştir.

Deney, %10 katı oranında, 1,00 M MSA, sıcaklık 40°C olarak ayarlanmış ve 390 dk süre ile liç yapılmıştır. Yapılan bu deneyde ilave edilmesi gereken toplam hidrojen peroksit (2,00 M) zamana bağlı olarak yavaş yavaş (0,75mL/15dk) ilave edilmiştir.

2.2.5. Liç İşlemlerinde MSA ve Sülfürik Asitin Etkinliğinin Karşılaştırılması

MSA, sülfürik asite alternatif olarak önerilen bir reaktiftir. Bu nedenle, peroksit katkılı MSA deneylerinde MSA yerine sülfürik asit kullanılarak bu iki reaktifin liç performansları karşılaştırılmıştır. Ayrıca, MSA ve sülfürik asitin birlikte kullanıldığı deneylerde yapılarak bunların sinerjik performansı araştırılmıştır (Tablo 23). Bu deneylerin dışında ayrıca bu iki reaktifin etkinliklerini karşılaştırmak amacıyla MSA ve sülfürik asit kullanılacağı deney koşulları Tablo 24'te sunulmuştur.

Tablo 23. Peroksit katkılı MSA ve sülfürik asit ile peroksit katkılı sülfürik asit liçi deneyleri koşulları (600 rpm, %5 (a/h) katı oranı, 120 dk)

MSA (M)	H ₂ O ₂ (M)	H ₂ SO ₄ (M)	Sıcaklık (°C)
0,30	0,41	0,30	40
0,00	0,41	0,60	40

Tablo 24. Peroksit katkılı MSA ve sülfürik asit liçi deney koşulları (600 rpm, %5 (a/h) katı oranı, 120 dk)

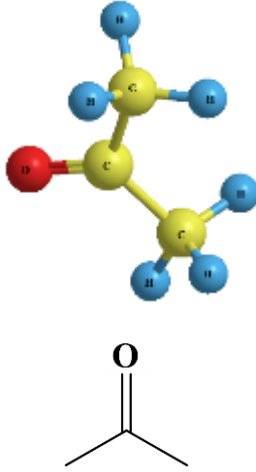
Deney No	Reaktif (M)	H ₂ O ₂ (M)	Sıcaklık (°C)
9	-1,68 (0,20)	0 (1,00)	0 (40)
10	+1,68 (1,00)	0 (1,00)	0 (40)
11	0 (0,60)	-1,68 (0,00)	0 (40)
12	0 (0,60)	+1,68 (2,00)	0 (40)
13	0 (0,60)	0 (1,00)	-1,68 (20)
14	0 (0,60)	0 (1,00)	+1,68 (60)
15	0 (0,60)	0 (1,00)	0 (40)

2.3. Çözeltilerden Çözücü Yer Değiştirme Kristalizasyonu (SDC) Yöntemiyle Metal Kazanımı

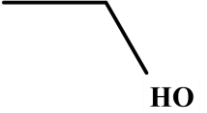
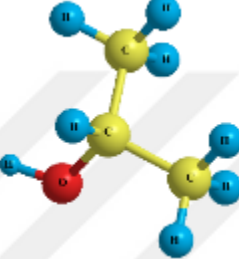
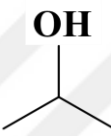
Liç deneylerinde MSA liç reaktifi olarak kullanılmıştır. Bu liç işlemleri sonrasında elde edilen yüklü liç çözeltilerinden Çözücü Yer Değiştirme Kristalizasyonu (Solvent displacement crystallisation, SDC) yöntemiyle farklı organik çözücüler kullanılarak metallerin (Cu, Fe, Ag) kazanılması detaylı olarak araştırılmıştır. Bu kapsamda MSA liç reaktifi için metalce zengin bir liç çözeltisi elde etmek amacıyla tasarım deneylerine bağlı olarak yüksek katı oranında liç deneyi yapılmıştır. Elde edilen yüklü liç çözeltilerinden organik çözücüler kullanılarak SDC yöntemiyle metaller çöktürülmüştür. SDC yönteminde kullanılan organik çözücüler Tablo 25’te verilmiştir.

Çöktürme deneylerinden elde edilen çökelekler 70°C sıcaklıkta etüvde kurutularak nemi uzaklaştırılmıştır. Çökeleklerin karakterizasyonu KTÜ MERLAB bünyesinde bulunan SEM-EDS ZEISS EVO LS 10 marka cihazı yardımıyla SEM görüntüleri alınmış ve EDS ile elementel analizleri yapılmıştır. Analiz öncesinde numunelerin yüzeyleri iletkenliğin sağlanması amacıyla altın ile kaplanmıştır. Ayrıca çökeleklerin XRD analizi, KTÜ MERLAB bünyesinde bulunan PANalytical X-Pert3 Powder marka, Cu-K α 1 radyasyonu ($\lambda=1,54059 \text{ \AA}$) kullanılarak 40 mA akım ve 45 kV gerilim altında, tarama işlemi 2 θ için 5-80° aralığında ve 6°/dk tarama hızında (0,005° aralık) gerçekleştirilmiştir.

Tablo 25. MSA ve glisin yüklü liç çözeltilerinden SDC yöntemiyle metal kazanımında kullanılan organik çözücüler ve özellikleri

Alkol Türü	Kimyasal Formülü	Moleküler Dizilimi	Dielektrik Sabiti (ϵ)	Kaynama Noktası (°C)
Aseton	C ₃ H ₆ O		20,7	56

Tablo 25'in devamı

Etanol	C_2H_5OH		24,5	78
				
2-propanol	C_3H_8O		18,2	83
				

2.3.1. Sentetik MSA Çözeltilerinden Deneyler

Literatürde MSA liç çözeltilerinden metallerin kazanımı üzerine SDC yöntemiyle ilgili yapılan herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle MSA ortamında sentetik olarak hazırlanan tek metal-MSA ve çoklu metal-MSA çözeltilerinden SDC yöntemiyle metalleri çöktürmede organik çözücü ile metal kazanımı araştırılmıştır.

Farklı metallerin sülfat veya nitrat tuzları kullanılarak, istenen metal konsantrasyonlarında 1,00 M MSA çözeltisi içinde ayrı ayrı sentetik çözeltiler hazırlanmış olup istenilen pH değerine ayarlandıktan sonra aseton ilave edilerek çöktürme deneyleri yapılmıştır. Aseton/çözelti oranı 3 olarak alınmıştır. Deneyler orbital karıştırıcı kullanılarak 20 ± 1 °C sıcaklıkta ve 15 dk çöktürme süresinde yapılmıştır. Ayrıca bu deneylerde ayrı ayrı çalışılan metaller, sentetik çoklu (Fe(II), Fe(III), Cu(II), Ag(I) ve Ni(II)) (Tablo 26) bir çözelti halinde hazırlanmış (1,00 M MSA) ve bu çözeltiden de aseton ile farklı pH'larda çöktürme deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerde sadece kullanılan kimyasallardan (metal tuzlarından) kaynaklı SO_4^{2-} çözeltide bulunmaktadır.

Tablo 26. Sentetik tek metal-MSA ve çoklu metal-MSA çözeltilerinde kullanılan kimyasallar ve hazırlanan çözeltilerin pH değerleri

Metal Çözeltileri	Kimyasalın Formülü	Konsantrasyon Metal (g/L)	Çözelti pH'sı
Fe(II)	FeSO ₄ .7H ₂ O	5	0,37
Fe(III)	Fe ₂ (SO ₄) ₃ .xH ₂ O	5	0,26
Cu(II)	CuSO ₄ .5H ₂ O	5	0,29
Ni(II)	NiSO ₄ .6H ₂ O	5	0,37
Ag(I)	AgNO ₃	1	0,32

Sentetik deneyler kapsamında SO₄²⁻ etkisini araştırmak amacıyla kullanılan kimyasallardan gelen SO₄²⁻ hesaplanmış ve çözeltide toplam SO₄²⁻ konsantrasyonu 1,00 M olacak şekilde Na₂SO₄ eklenerek çöktürme deneyleri yapılmıştır. Hazırlanan tek metal-MSA çözeltilerinden 5,00 mL alınarak Na₂SO₄ katıdan tartılarak çözelti içerisine ilave edilmiş ve 24 saat orbital çalkalayıcıda karıştırılmış ve tamamen çözünmesi sağlanmıştır (Tablo 27). Çözeltilerin pH'ları (pH: 0-0,5-1-1,5-2) ayrı ayrı tüplerde 5,00 M NaOH ve 2,00 M H₂SO₄ kullanılarak ayarlanmıştır. Bununla birlikte çözeltinin doğal pH'sında da çöktürme deneyi yapılmıştır. Çözeltilerin pH'ları ayarlandıktan sonra çözeltiden 4,00 mL alınarak aseton/çözelti oranı 3 olacak şekilde aseton ilave edilmiş ve çözeltideki metalin çökmesi için 15 dk orbital çalkalayıcıda çalkalandıktan sonra çözeltide oluşan katı çökelek kısım santrifüj yapılarak (3 dk) ayrılmış ve karakterizasyon için kurutulmuştur. Elde edilen berrak çözelti AAS cihazı ile metal tayininde kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar değerlendirilerek çöktürme verimi hesaplamaları yapılmıştır. Sentetik olarak hazırlanan Cu, Fe, Ag ve Ni içeren çoklu metal-MSA çözeltisinden aseton/çözelti oranının etkisini araştırmak için de ayrıca deneyler yapılmıştır.

Tablo 27. Sentetik SO_4^{2-} eklemeli tek metal-MSA ve çoklu metal-MSA çözeltilerinde kullanılan kimyasallar ve hazırlanan çözeltilerin pH değerleri

Metal Çözeltileri	Kimyasalın Formülü	Konsantrasyon Metal (g/L)	Çözelti pH'ları
Fe(II)	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5	0,37
Fe(III)	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	5	0,26
Cu(II)	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	5	0,29
Ni(II)	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5	0,37
Ag(I)	AgNO_3	1	0,32

2.3.2. Yüklü MSA Liçi Çözeltilerinden SDC Yöntemiyle Metal Çöktürme Ön Deneyleri

Yüklü MSA liçi çözeltisi üretmek amacıyla 1,00 M MSA ve 2,00 M hidrojen peroksit (1,00 mL/dk) kullanılarak %10 (a/h) katı oranında 24 saat süre ile 40°C sıcaklıkta liçi deneyi yapılmıştır. Elde edilen bu çözelti aksi belirtilmediği sürece yapılan tüm MSA yüklü liçi çözeltilerinden metal kazanımı deneylerinde kullanılmıştır.

Bu kapsamda, MSA liçi çözeltilerinden metal kazanımında organik çözücü olarak Aseton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) ve 2-propanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) kullanılmıştır. Yüklü liçi çözeltisinden 4,00 mL örnek alınarak bir Falcon tüpe konmuş ve üzerine Organik Çözücü/Çözelti (h/h) (OÇ/Ç) oranı 3 olacak şekilde aseton ilave edilmiştir. Bu şekilde çift tekrarlı olarak hazırlanmış olan tüpler, daha önceden sıcaklığı ayarlanmış olan orbital çalkalayıcıya konulmuş ve 15 dk çalkalanmıştır. Çalkalama işlemi sonrası numuneler 3 dk santrifüj yapılarak katı/sıvı ayrımı gerçekleştirilmiştir. Elde edilen berrak çözeltilerden alınan numune, gerekli oranda 2,00 M HCl ile seyreltilmiş ve bu çözeltilerden metal tayini AAS'de yapılmıştır.

Çöktürme deneylerinde ortak iyon etkisini araştırmak amacıyla çözeltilerden 4,00 mL Falcon tüpe alınarak üzerine 0,10 M, 0,250 M ve 1,00 M olacak şekilde Na_2SO_4 eklenmiş ve 6 saat karıştırılmıştır. Ardından çözeltilere aseton/çözelti oranı 3 kat olacak şekilde aseton ilave edilmiştir. Orbital çalkalayıcıda 20 ± 1 °C sıcaklıkta 15 dk çalkalanan tüplerden alınan çözelti 3 dk'lık santrifüj işlemi ile AAS'de metal tayini öncesinde berraklaştırılmıştır.

Aseton ile liçi çözeltilerinden metalleri çöktürerek kazanılabileceği tespit edildikten sonra pH'ın etkisi araştırılmıştır. Bu deneylerde çözeltinin (4,00 mL) pH'sı 5,00 M NaOH

ve 2,00 M H_2SO_4 kullanılarak ayarlanmış ve sonrasında aseton ilavesiyle çöktürme deneyleri yukarıda açıklandığı gibi gerçekleştirilmiştir.

Yüklü liç çözeltisine aseton (Aseton/Çözelti oranı 3) ilavesi sonrasında 0-5-15-30 dakika orbital çalkalayıcıda karıştırılarak alınan çözeltiden santrifüj yapıldıktan sonra metal tayini yapılmıştır.

2.3.3. SDC Yöntemiyle Çöktürmede Aseton Tasarım Deneyleri

Aseton ile metalleri çöktürmek için yapılan ön çalışma deneyleri sonuçlarına göre belirlenen koşullarda çöktürme işlemine etkileyen parametrelerin ve bunların etkileşimlerinin etkisini belirlemek için tasarım deneyleri planlanmıştır. Bu kapsamda kullanılmak üzere %10 (a/h) katı oranında, 24 saatlik 1,00 M MSA, 2,00 M H_2O_2 dozajlanarak 40°C’de yüklü liç çözeltisi üretilmiştir. pH (0,00-2,50), aseton/çözelti oranı (h/h) (0,50-3,00) ve SO_4 (M) (0,00-1,00) tasarım parametreleri (Tablo 28) olarak alınmıştır. Tasarım deneyleri koşulları Tablo 29’da verilmiştir. Tasarım deneyleri içinde aynı pH değerinde yapılacak olan deneyler için gereken miktarda çözelti behere eklenmiştir. 5,00 M NaOH ve 2,00 M H_2SO_4 ile çözeltinin pH’sı tasarım değerine ayarlandıktan sonra bu çözelti çöktürme deneylerinde kullanılmak üzere için besleme çözeltisi olarak alınmıştır. Falcon tüp içerisine 4,00 mL pH’ı ayarlanmış çözelti konulduktan sonra gerekli konsantrasyonda SO_4^{2-} olacak şekilde Na_2SO_4 tartılarak eklenmiştir. Eklenen Na_2SO_4 tamamen çözünene kadar 1 saat orbital çalkalayıcıda (200 rpm, 20±1°C) çözelti karıştırılmıştır. Ardından alınan çözeltinin pH değeri tasarımda belirtilen şekilde tekrar ayarlanmış, belirtilen oranda aseton ilave edilmiş ve metallerin çökmesi için tüp orbital çalkalayıcıda 15 dk süre karıştırılmıştır. Çöktürme işlemi tamamlandıktan sonra çökelekler santrifüj (4000 rpm, 3 dk) ile ayrılmış ve berrak kısımdan AAS ile metaller tayin edilmiştir (gereken durumlarda AAS ile metal tayini öncesi çözeltilerden 2,00 M HCl ile seyreltme yapılmıştır). Tasarım deneyi sonrasında Design Expert 11 yazılımı kullanılarak elde edilen veriler analiz edilmiş ve belirlenen optimum koşullarda (Tablo 30) ilave iki doğrulama deneyi daha yapılmıştır.

Tablo 28. Tasarım deneyi parametreleri ve koşulları

Seviyeler	En Düşük	Düşük	Orta	Yüksek	En Yüksek
Parametreler	-1,68	-1	0	1	1,68
A: pH	0,00	0,51	1,25	1,99	2,50
B: Aseton/Çözelti (h/h) Oranı	0,50	1,01	1,75	2,49	3,00
C: [SO₄⁻²]	0,00	0,20	0,50	0,80	1,00

Tablo 29. Tasarım deneyi koşulları (Yüklü liç çözeltisinin üretildiği koşullar: 1,00 M MSA, 2,00 M H₂O₂, 40°C, çözelti doğal pH: 0,91; 24 sa, Çöktürme koşulları: 4,00 mL, 20±1 °C, karıştırma süresi 15 dk)

Deney No	pH	Aseton/Çözelti (h/h)	SO ₄ (M)
1	-1 (0,51)	-1 (1,01)	-1 (0,20)
2	+1 (1,99)	-1 (1,01)	-1 (0,20)
3	-1 (0,51)	+1 (2,49)	-1 (0,20)
4	+1 (1,99)	+1 (2,49)	-1 (0,20)
5	-1 (0,51)	-1 (1,01)	+1 (0,80)
6	+1 (1,99)	-1 (1,01)	+1 (0,80)
7	-1 (0,51)	+1 (2,49)	+1 (0,80)
8	+1 (1,99)	+1 (2,49)	+1 (0,80)
9	-1,68 (0,00)	0 (1,75)	0 (0,50)
10	+1,68(2,50)	0 (1,75)	0 (0,50)
11	0 (1,25)	-1,68 (0,5)	0 (0,50)
12	0 (1,25)	+1,68 (3,00)	0 (0,50)
13	0 (1,25)	0 (1,75)	-1,68 (0,00)
14	0 (1,25)	0 (1,75)	+1,68 (1,00)
15-20	0 (1,25)	0 (1,75)	0 (0,50)

Tablo 30. MSA liç çözeltisinden aseton ile metal çöktürme tasarım kontrol deneyleri koşulları (Yüklü liç çözeltisinin üretildiği koşullar: 1,00 M MSA, 2,00 M H₂O₂, 40°C, çözelti doğal pH: 0,91; 24 sa, Çöktürme koşulları: 4,00 mL, 20±1°C, karıştırma süresi 15 dk)

Deney No	pH	Aseton/Çözelti (h/h)	SO ₄ (M)
1	2,09	1,87	0,28
2	0,00	3,00	0,24

2.3.4. SDC Yöntemiyle Çöktürmede 2-propanol Tasarım Deneyleri

Asetona potansiyel bir alternatif olarak dielektrik sabiti daha düşük olan 2-propanol çöktürme reaktifi olarak araştırılmıştır. Bu deneylerde, aseton ile çöktürme deneylerindeki gibi, %10 (a/h) katı oranı, 1,00 M MSA, 2,00 M H₂O₂ (1,00 mL/15 dk) ve 40°C’de yapılan 24 saatlik liç deneyinden elde edilen yüklü liç çözeltisi kullanılmıştır. Deneysel tasarım yöntemleri ile tasarlanan çöktürme deneylerinde pH (0,50-2,00), 2-propanol/çözelti oranı (h/h) (0,5-4,00) ve SO₄ (M) (0,00-1,00) parametrelerinin (Tablo 31) etkileri incelenmiştir. Tasarım deneylerine ait koşullar Tablo 32’de verilmiştir. Çözeltinin pH’sı 5,00 M NaOH veya 2,00 M H₂SO₄ ile ayarlanmıştır. pH’sı ayarlanan çözelti başlangıç çözeltisi olarak alınmıştır. Bu çözeltiden 4,00 mL alınarak başlangıç metal konsantrasyonları AAS’de analiz edilmiştir. Çözelti SO₄²⁻ konsantrasyonunu deneyde belirtilen seviyesine ayarlamak için gerekli miktarda katı Na₂SO₄ ilave edilmiş ve tamamen çözünmesini sağlamak için 1 saat orbital çalkalayıcıda (200 rpm, 20±1°C) çözelti karıştırılmıştır. Tasarım koşullarında belirtilen oranlarda 2-propanol ilave edildikten sonra çözelti orbital çalkalayıcıda 15 dk (200 rpm, 20±1°C) karıştırılmıştır. Çöktürme işlemi tamamlandıktan sonra 3 dk santrifüj yapılarak katı sıvı ayrımı gerçekleştirilmiştir. Katı-sıvı ayrımı sonrası elde edilen berrak çözeltiden metal tayini yapılmıştır.

Tablo 31. 2-propanol ile çöktürme deneysel tasarım parametreler ve seviyeleri

Seviyeler	En Düşük	Düşük	Orta	Yüksek	En Yüksek
Parametreler	-1,68	-1	0	1	1,68
A: pH	0,50	0,80	1,25	1,70	2,00
B: 2-propanol/Çözelti (h/h) Oranı	0,50	1,21	2,25	3,29	4,00
C: SO ₄ (M)	0,00	0,20	0,50	0,80	1,00

Tablo 32. 2-propanol ile çöktürme tasarım deney koşulları (Yüklü liç çözeltisinin üretildiği koşullar: 1,00 M MSA, 2 M H₂O₂, 40°C, çözelti doğal pH: 0,91; 24 sa, Çöktürme koşulları: 4,00 mL, 20±1°C, karıştırma süresi 15 dk)

Deney No	pH	2-propanol/Çözelti (h/h)		SO ₄ ⁻² (M)
		Oranı		
1	-1 (0,80)	-1 (1,21)	-1 (0,20)	
2	+1 (1,69)	-1 (1,21)	-1 (0,20)	
3	-1 (0,80)	+1 (3,29)	-1 (0,20)	
4	+1 (1,69)	+1 (3,29)	--1 (0,20)	
5	-1 (0,80)	-1 (1,21)	+1 (0,79)	
6	+1 (1,69)	-1 (1,21)	+1 (0,79)	
7	-1 (0,80)	+1 (3,29)	+1 (0,79)	
8	+1 (1,69)	+1 (3,29)	+1 (0,79)	
9	-1,68 (0,50)	0 (2,25)	0 (0,50)	
10	+1,68(2,00)	0 (2,25)	0 (0,50)	
11	0 (1,25)	-1,68 (0,50)	0 (0,50)	
12	0 (1,25)	+1,68(4,00)	0 (0,50)	
13	0 (1,25)	0 (2,25)	-1,68 (0,00)	
14	0 (1,25)	0 (2,25)	+1,68(1,00)	
15-20	0 (1,25)	0 (2,25)	0 (0,50)	

Yapılan tasarım deneyi verileri kullanılarak en yüksek çökme verimine ulaşılması için gereken optimum koşullar belirlenmiş ve bu koşullarda ilave deneyler yapılmıştır (Tablo 33).

Tablo 33. Tasarım deneyi kontrol deneyleri koşulları ve sonuçları (Yüklü liç çözeltisinin üretildiği koşullar: 1,00 M MSA, 2,00 M H₂O₂, 40°C, çözelti doğal pH: 0,91; 24 st, Çöktürme Koşulları: 4,00 mL, 20±1°C, karıştırma süresi 15 dk)

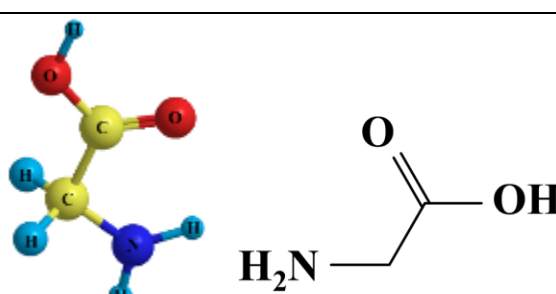
Deney No	pH	2-Propanol/Çözelti (h/h) Oranı	SO ₄ ⁻² (M)
1	1,54	-1,61	1,47
2	0,23	1,43	0,12

2.4. Peroksit Katkılı Glisin Liçi Deneyleri

Glisin Tablo 34’da görüldüğü gibi (NH_2) ve bir karboksil (COOH) fonksiyonel grubunu barındıran amino asittir. Bakır ve değerli metallerin liçi için ilk patent 2013 yılında Eksteen ve Oraby tarafından alınmıştır. Günümüze kadar bir çok araştırmacı tarafından cevherlerden/atıklardan metallerin kazanımı araştırılmıştır (Li vd., 2023). Tez kapsamında da glisin liçinde en yaygın olarak kullanılan oksitleyicilerden birisi olan hidrojen peroksit, referans oksitleyici olarak denenmiştir. Bununla birlikte tez kapsamında daha önce glisin liçi sisteminde denenmemiş olan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{O}_2(\text{hava})$ ’nın oksitleyici sisteminin etkisi araştırılmıştır.

ABDK’den metallerin kazanımında glisin liçi ile metallerin kazanımı deneylerinde farklı oksitleyicilerin (H_2O_2 , O_2 ve Hava) karşılaştırmalı performansı araştırılmıştır. Bu deneylerde 100 mL hacimde, 250 mL’lik ceketli beherde sıcaklık kontrollü olarak %5 (a/h) katı oranında, 40°C sıcaklıkta mekanik karıştırıcı (600 rpm) kullanılarak 48 saat olarak yapılmıştır. İlk olarak ceketli behere konulan 100 ml saf suyun pH’sı 10,5-11 (5,00 M NaOH) arasında ayarlanmış, ardından çözeltiye glisin ilave edilmiş ve bir süre karıştırılarak çözünmesi sağlanmıştır. Deneyler süresince pH kontrol edilmiştir. Bu deneylerde belirli sürelerde alınan numunelere 3 dk santrifüj işlemi uygulanmış, ardından berrak kısımdan numune (4,00 mL) alınarak 2,00 M’lık HCl ile seyreltildikten sonra AAS ile metal tayini yapılmıştır. Liç sonrasında çözelti ve katı kısım filtrasyon ile ayrılmıştır. Katı kısım kurutularak tartılmış ve kral suyunda (1 HNO_3 :3 HCl (h/h)) çözündürülmüştür.

Tablo 34. Glisin reaktifinin kimyasal formülü ve molekül dizilimi

Kimyasal	Formülü	Moleküler Dizilimi
Glisin	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	

Peroksit katkılı glisin liçinde, glisin konsantrasyonu (1,00-2,00 M), hidrojen peroksit konsantrasyonu (0,50-4,00 M) ve sıcaklık (20-60°C) parametreleri araştırılmıştır. Bu deneylerin tasarımı, Desing Expert 11 yazılımı kullanılarak 2 seviyeli tam faktöriyel (2^3) deney tasarımı yöntemi kullanılmıştır (Tablo 35). Tablo 35’de deneysel parametreler ve seviyeleri, Tablo 36’da ise deney tasarımı ve koşulları verilmiştir. Bu deneylerden sadece 6. deney (iki) tekrarlı olarak yapılmıştır.

Tablo 35. Liç deneylerinde araştırılan parametreler ve seviyeleri

Parametreler	Seviyeler	
	Düşük	Yüksek
	-1	+1
A: Glisin (M)	1,00	2,00
B: H₂O₂ (M)	0,50	4,00
C: Sıcaklık (°C)	20	60

Tablo 36. Peroksit katkılı glisin liçi deneylerinde 2 seviyeli tam faktöriyel deney tasarımı düzeni (%5 (a/h) katı oranı, 600 rpm, 24 sa)

Deney No	Glisin (M)	H ₂ O ₂ (M)	Sıcaklık (°C)
1	-1 (1,00)	-1 (0,50)	-1 (20)
2	+1 (2,00)	-1(0,50)	-1 (20)
3	-1 (1,00)	+1 (4,00)	-1 (20)
4	+1 (2,00)	+1 (4,00)	-1 (20)
5	-1 (1,00)	-1 (0,50)	+1 (60)
6	+1 (2,00)	-1(0,50)	+1 (60)
7	-1 (1,00)	+1 (4,00)	+1 (60)
8	+1 (2,00)	+1 (4,00)	+1 (60)

Peroksit katkılı glisin liçi deneylerinde de MSA liçinde kullanılan mekanik karıştırılmalı liç düzeneği (Şekil 20) kullanılmıştır. ABKD’nın katı oranı %5 (a/h), 24 saat süre ile Wisestir marka HS-100D model mekanik karıştırıcı yardımıyla glisin liçi deneyleri yapılmıştır. Ayrıca politetrafloroetilen kaplı paslanmaz çelikten yapılmış 4 kanatlı (45°) eğimli pervaneler kullanılmıştır. Karıştırma hızı çözeltinin peroksit ilavesi ile köpürmesi de

göz önüne alınarak tüm deneyler için 600 rpm olarak ayarlanmıştır. Deneyler esnasında pH takip edilmiş ve stok NaOH çözeltisi (10 M) kullanılarak, düşme eğiliminde olan pH 10,5-11 aralığında kontrol edilmiştir. Redoks potansiyeli ve pH ölçümler Thermo Orion Star A211 marka pH metre ile yapılmıştır. Deney süresince belirli aralıklarla (1-2-3-4-6-8-24. saatlerde) liç çözeltisinden örnek alınmıştır. Alınan örnekler katı/sıvı ayrımı yapmak amacıyla Nüve marka NF400 model santrifüj cihazıyla 3 dk santrifüj yapılmıştır. Santrifüj sonrası berrak çözeltiden örnek alınarak seyreltilmiş (2,00 M HCl) ve AAS’de metal tayini yapılmıştır.

2.4.1. Katı Oranı Etkisi

Katı oranı etkisi %5 (a/h) ve %10 (a/h) katı oranlarında araştırılmıştır. Bu deneyler 1,00 M glisin, 0,50 M hidrojen peroksit, 20°C’de ve 24 saat liç süresi koşullarında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen deney sonuçları değerlendirildikten sonra %10 ve %20 (a/h) katı oranlarında, daha yüksek reaktif konsantrasyonlarında (2,00 M glisin ve 4,32 M hidrojen peroksit (20 dakikalık aralıklarla 4,80 mL H₂O₂/g ABDK olacak şekilde 6. saate kadar dozajlanarak), 20 ve 35°C ilave deneyler yapılmıştır. Deneyler süresince E_{Ag/AgCl} (mV) izlenmiş ve pH, gerekli durumlarda 10 M NaOH çözeltisi kullanılarak 10,5-11 seviyesinde kontrol edilmiştir.

2.4.2. Na₂S₂O₅/O₂(Hava) Katkılı Glisin Liçi Deneyleri

Glisin liçinde peroksit alternatif olarak SO₂/O₂ oksitleyici sisteminin etkinliğini araştırmak amacıyla Merkezi Bileşik Tasarım (MBT) kullanılarak glisin konsantrasyonu (0,50-2,00 M), sodyum metabisülfid konsantrasyonu (0,00-2,00 M) ve sıcaklığın (20-60°C) (0,25 L/dk hava) etkisi detaylı olarak incelenmiştir. Bu deneylerin tasarımında ve verilerin değerlendirilmesinde Design Expert 11 (2011) yazılımı kullanılmıştır. Deneyler 250 mL kapasiteli ceketli beherlerde %5 (a/h) katı oranında, 100 mL toplam hacimde olacak şekilde mekanik karıştırıcılı liç düzeneği (Şekil 20) (600 dev/dk) kullanılarak 24 saat sürede yapılmıştır. Deneylerde önceki deneylerde olduğu gibi ilk olarak çözelti pH ayarlaması yapılmıştır. İlk olarak glisin ilave edilmiş glisinin tamamı su içerisinde çözündükten sonra pH’sı ayarlanmış ve ardından sodyum metabisülfid ilave edilmiştir. Liç çözeltisinin pH’sı ayarlandıktan sonra katı ilavesi yapılarak deneye başlanmıştır. Liç çözeltisinden belirlenen aralıklarla metal kazanım verimini takip etmek amacıyla örnek alınmıştır. Alınan örnekler

katı/sıvı ayrımı yapıldıktan sonra sıvı kısımdan AAS'de metal tayini için 2,00 M HCl ile seyreltme yapılmıştır.

Tablo 37. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{O}_2$ (hava) varlığında glisin liçi deney tasarım tasarımında araştırılan parametreler ve seviyeleri (%5 (a/h) katı oranı, 600 rpm, 24 saat, 0,25 L/dk hava)

Parametreler	Seviyeler				
	En Düşük	Düşük	Orta	Yüksek	En Yüksek
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
A: [Glisin]	0,50	0,80	1,25	1,70	2,00
B: $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5]$	0,00	0,41	1,00	1,59	2,00
C: Sıcaklık (°C)	20	28	40	52	60

Tablo 38. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{O}_2$ (hava) katkılı glisin liçi tasarım deneyi koşulları (%5 (a/h) katı oranı, 600rpm, 24 sa, 0,25 L/dk hava)

Deney No	Glisin (M)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (M)	Sıcaklık (°C)
1	-1 (0,80)	-1 (0,41)	-1 (28)
2	1 (1,70)	-1 (0,41)	-1 (28)
3	-1 (0,80)	1 (1,59)	-1 (28)
4	1 (1,70)	1 (1,59)	-1 (28)
5	-1 (0,80)	-1 (0,41)	1 (52)
6	1 (1,70)	-1 (0,41)	1 (52)
7	-1 (0,80)	1 (1,59)	1 (52)
8	1 (1,70)	1 (1,59)	1 (52)
9	-1,68 (0,50)	0 (1,00)	0 (40)
10	1,68 (2,00)	0 (1,00)	0 (40)
11	0 (1,25)	-1,68 (0,00)	0 (40)
12	0 (1,25)	1,68 (2,00)	0 (40)
13	0 (1,25)	0 (1,00)	-1,68 (20)
14	0 (1,25)	0 (1,00)	1,68 (60)
15-20	0 (1,25)	0 (1,00)	0 (40)

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{O}_2(\text{hava})$ katkılı glisin liçi deneylerinde daha yüksek konsantrasyonda metal içeren yüklü liç çözeltisi üretmek amacıyla %10 (a/h) katı oranında, 100 mL hacimde 24 saat süre ile deneyler yapılmıştır. Bu deneyler iki farklı glisin konsantrasyonunda (1,25 M ve 2,00 M) gerçekleştirilmiştir. Karşılaştırmak için sıcaklık (40°C), hava miktarı (0,25 L/dk) ve $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (1,00 M) konsantrasyonu sabit tutulmuştur. Aynı koşullarda yapılan tasarım deneyi ile de katı oranının etkisi kıyaslanmıştır.

Elde edilen sonuçlar değerlendirilerek $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ konsantrasyonunun (1,00-2,00 M) etkisi 3,00 M glisin, 0,25 L/dk hava, 40°C sıcaklık ve %10 (a/h) katı oranı koşullarında araştırılmıştır. Bu deneylerde liç süresi 24 saat olarak belirlenmiştir.

2.5. Peroksit Katkılı Glisin Liçi Çözeltilerinden Metallerin SDC Yöntemiyle Çöktürülmesi

Çöktürme deneyleri için glisin ile peroksit liçi yapılmıştır. Liç deneyi 3,00 M glisin ile 35°C sıcaklıkta 24 saat yapılmış olup 6 saat süresince toplamda 4,32 M hidrojen peroksit (20 dakikalık aralıklarla 4,80 mL $\text{H}_2\text{O}_2/\text{g}$ ABDK) ilave edilmiştir. Deney %5 (a/h) katı oranında yapılmıştır. Mekanik karıştırıcı ile 600 rpm karıştırma hızı ile yapılmıştır. Liç performansı liç süresince belirlenen aralıklarda örnekler alınarak izlenmiştir. Liç işlemi tamamlandıktan sonra elde edilen yüklü liç çözeltisi çöktürme deneylerinde kullanılmak üzere katı/sıvı ayırımına tabi tutulmuştur. Üretilen bu çözeltiden çöktürme deneyleri yapılmıştır. Berrak yüklü liç çözeltisinden 5,00 mL alınarak Falcon tüpte üzerine OÇ/Ç (h/h) oranı 0,50, 1,00, 1,50, 2,00 kat olacak şekilde aseton, etanol ve 2-propanol ilave edilmiştir.

2.6. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{O}_2(\text{Hava})$ Katkılı Glisin Liçi Yüklü Liç Çözeltilerinden Metallerin Çözücü Yer Değiştirme Kristalizasyonu (SDC) Yöntemiyle Kazanılması

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{O}_2(\text{hava})$ katkılı glisin yüklü liç çözeltilerinden çöktürme deneylerinde kullanılmak üzere 3,00 M glisin ve 1,00 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ konsantrasyonunda %10 (a/h) katı oranında, 40°C sıcaklıkta 24 saat süre ile mekanik karıştırıcı yardımıyla (600 rpm) liç deneyi yapılmıştır. Deneyler ceketli reaktörlerle Labo marka SM3 model su sirkülatörü yardımıyla sıcaklık kontrollü olarak yapılmıştır. Liç süresince metal kazanım verimini takip etmek amacıyla belirlenen aralıklarda liç çözeltisinden örnek alınmıştır. Liç işlemi sonunda katı/sıvı ayırımı yapılmış ve alınan berrak çözelti çöktürme deneylerinde kullanılmıştır.

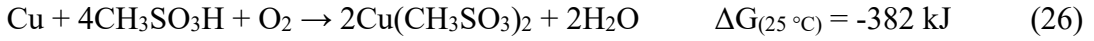
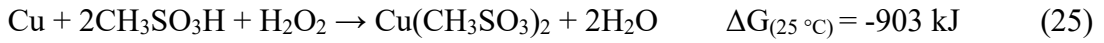
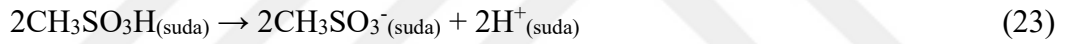
Üretilen yüklü liç çözeltisinde çözeltiden 5,00 mL alınarak Falcon tüpte üzerine OÇ/Ç (h/h) oranı 0,50, 0,75, 1,00, 1,25 kat olacak şekilde Aseton, Etanol ve 2-propanol ilave edilmiştir. 15 dakika $20\pm1^{\circ}\text{C}$ 'de orbital çalkalayıcıda karıştırılmıştır. Süre sonunda 3 dk santrifüj yapılmış ve elde edilen berrak çözeltiden örnek alınarak 2,00 M HCl ile seyreltilmiştir. Metal tayini AAS'de yapılmıştır. OÇ/Ç (h/h) oranı 0,75 kat alınarak 25, 35 ve 45°C sıcaklıklarda çöktürme deneylerinde sıcaklığın etkisini araştırmak için deneyler yapılmıştır.



3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Peroksit Katkılı Metanosülfonik Asit (MSA) Liçi

Bu tez kapsamında kullanılan ABDK, ~%18 Cu içermektedir. Metalik bakırın sülfürik asit veya metanosülfonik asit gibi oksitleyici olmayan asit çözeltilerinde tek başına çözünmesi termodinamik olarak istemli bir tepkime olmayıp (24) ($\Delta G^0 > 0$) çözünmesi için oksitleyici bir ortam olması (uygun bir oksitleyici eklenmesi) gerekir (Deveci vd., 2010; Yazıcı, 2012). İndirgenme potansiyelinin yüksek olması (+1,78 V) (Tablo 6) sebebiyle kuvvetli bir oksitleyici olan hidrojen peroksit metanosülfonik asit liçi deneylerinde bakırın ve diğer metallerin liçinde kullanılmıştır. Eşitlik (25)'te bakırın ortamda MSA çözeltilerinde ve hidrojen peroksit varlığında termodinamik olarak çözünebileceği görülmektedir (HSC Chemistry, 2011).



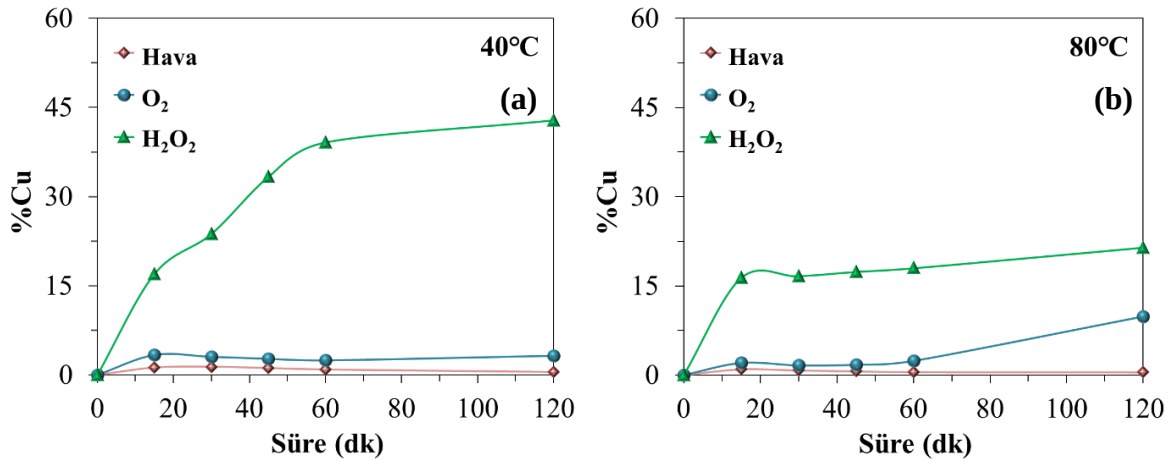
3.1.1. Oksitleyici Türünün (Hidrojen Peroksit, Hava ve Oksijen) Etkisi

Hidrojen peroksit, sulu çözeltide yüksek standart indirgenme potansiyeline (+1,78 V) sahip olup güçlü oksitleyici özelliğe sahiptir. Oksijenin indirgenme potansiyeli +1,23 V olup hidrojen peroksit göre daha kolay bulunabilmektedir (Yazıcı, 2012). Bu nedenle MSA liçinde oksitleyici olarak hidrojen peroksit, hava ve oksijenin etkinliği farklı sıcaklıklarda araştırılmıştır. Deneyler 40 ve 80°C sıcaklıklarda kinetik liç deneyleri olarak yürütülmüştür. Bakır, MSA liç çözeltisinde hidrojen peroksit varlığında (25) ve oksijen varlığında (26)'te gösterildiği gibi çözünmektedir. Tablo 39'da 120. dakikaya ait metal kazanım verimleri sunulmuştur. Deney sonuçlarına bakıldığında, oksijen ve hava varlığında metallerin liç verimlerinin peroksit ile karşılaştırıldığında çok düşük olduğu görülmektedir. Düşük sıcaklıkta (40°C) hidrojen peroksit varlığında %43 verimle bakır kazanılırken, sıcaklık 80°C'ye arttırıldığında (muhtemelen hidrojen peroksitin artan bozunmasına bağlı olarak

(Yazıcı, 2012) verim düşmüş ve %22’de kalmıştır (Şekil 21). Diğer taraftan havanın kullanıldığı deneyde kayda değer bir bakır kazanımı görülmemiştir. Hava yerine oksijen kullanıldığında ise bakır liç verimi sıcaklıkla artmış ancak nihai olarak %9,8 ile sınırlı kalmıştır. Bu sonuçlar hidrojen peroksitin MSA liçinde daha etkili bir oksitleyici olduğunu göstermiştir.

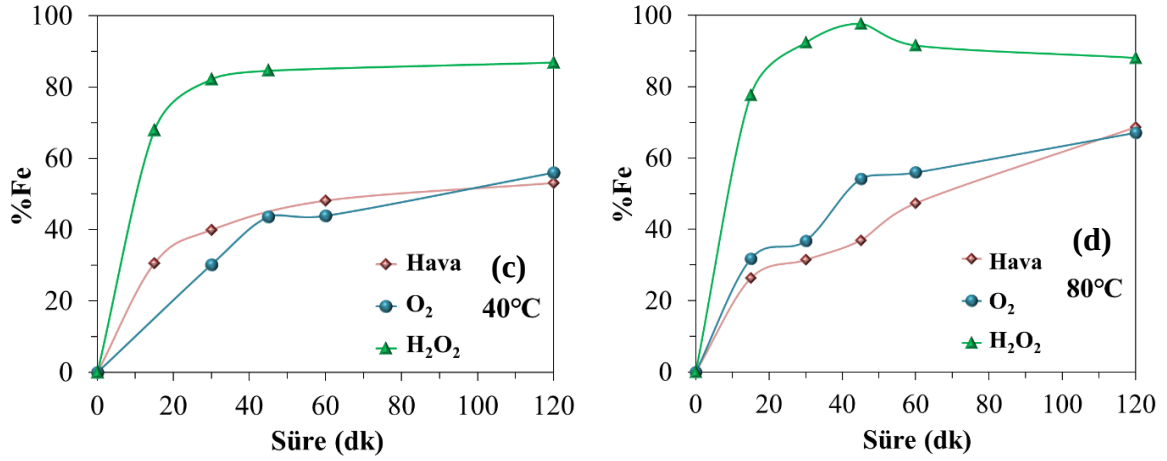
Tablo 39. Hidrojen peroksit, hava ve oksijen deneyi koşulları ve liç verimleri (0,60 M MSA, 0,41 M H₂O₂, %5 (a/h) katı oranı, 120 dk)

Deney Koşulları					Metal Kazanımı (%) (120. dk)			
Deney No	MSA (M)	H ₂ O ₂ (M)	Sıcaklık (°C)	Hava/O ₂	Cu	Fe	Ni	Co
1	0,60	-	40	Hava	0,48	53,0	11,4	38,5
2	0,60	-	40	O ₂	3,21	55,9	15,9	13,1
3	0,60	-	80	Hava	0,47	68,7	16,6	57,4
4	0,60	-	80	O ₂	9,82	67,1	44,6	45,4
5	0,60	0,41	40	-	42,9	86,9	65,9	70,5
6	0,60	0,41	80	-	21,5	88,0	84,7	58,3

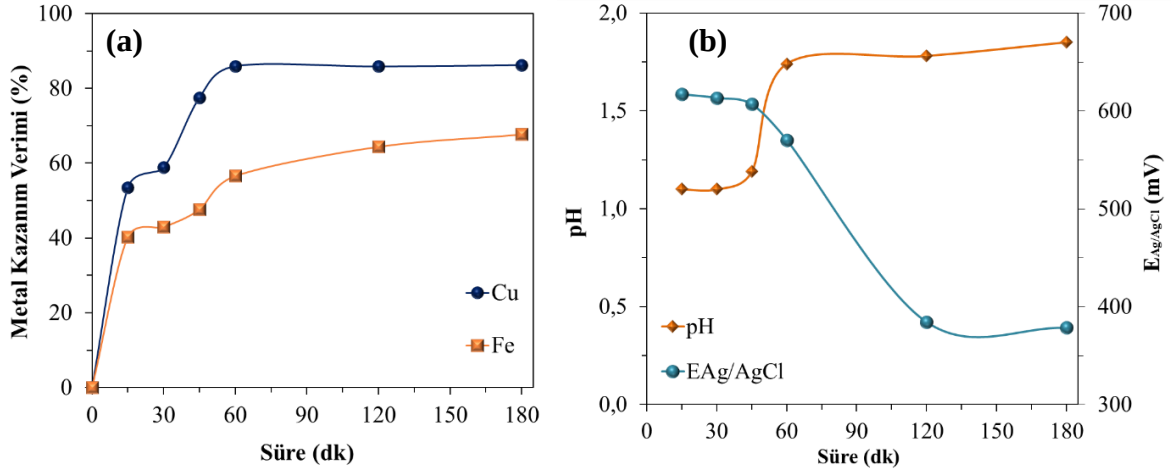


Şekil 21. MSA ile ABDK’ından metallerin liçinde hava, O₂ ve H₂O₂ etkisinin sıcaklığa bağlı değişimi (%Cu kazanımı) (a) 40°C ve (b) 80°C; %Fe kazanımı (c) 40°C ve (d) 80°C (DeneySEL koşullar: 0,60 M MSA, 0-0,41 M H₂O₂, 40-80°C, %5 (a/h) katı oranı, 120 dk)

Şekil 21'in devamı.



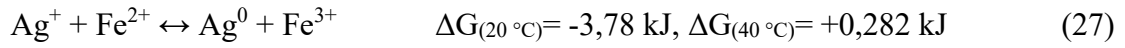
Peroksit katkılı MSA liç tasarım deneyleri için süreyi belirlemek amacıyla öncelikli olarak kinetik liç deneyleri yapılmıştır (Şekil 22). Kinetik liç deneyi için süre 180 dakika olarak belirlenmiştir. Deneyin başlangıcında hidrojen peroksitin tamamı ilave edildiği için (başlangıç $E_{Ag/AgCl}$ 617 mV) 15. dakikasında bakır liç verimi %53,5 olarak tespit edilmiştir. Liç süresi ilerledikçe bakır ve demir liç verimlerinin ilk bir saatlik liç süresi boyunca nispeten hızlı arttığı Şekil 22 (a)'da görülmektedir. Deney sonunda bakır için %86,2 ve demir için %67,7 liç verimi elde edilmiştir. Bununla birlikte deneyin 120. dakikasında elde edilen metal kazanımı ile 180. dakikasında elde edilen metal kazanımı arasında çok fark olmadığı için (bakır verimi için %0,30 fark) liç süresi 120 dakika olarak alınmıştır. Literatürde ABDK'dan yapılan bir çalışmada da benzer bir sonuca ulaşılmış ve liç süresi 120 dakika alınmıştır (Jadhao vd., 2023). Demirin de bakır ile birlikte liç çözeltisinde kolaylıkla çözündüğü görülmektedir. Bu koşulların bakırın seçimli kazanılması için uygun olmadığı ve daha uygun koşulların belirlenmesi gerektiği tespit edilmiştir. Liç süresi boyunca pH ve $E_{Ag/AgCl}$ takibi yapılmış olup Şekil 22 (b)'de buna ait sonuçlar sunulmuştur.



Şekil 22. Peroksit katkılı MSA liğinde süreye bağlı olarak metal liç verimleri (a) ile pH ve $E_{Ag/AgCl}$ değişimi (b) sonuçları (0,60 M MSA, 1,50 M H_2O_2 , %5 (a/h) katı oranı, 40°C, 180 dk)

Kinetik deneylerden elde edilen veriler liç işlemine etki eden parametreler ve bunların etkileşimlerinin detaylı olarak irdelenmesi için Merkezi Bileşik Tasarım (MBT) yöntemi kullanılarak tasarlanan peroksit katkılı MSA liçi deneyleri için koşulların belirlenmesinde de kullanılmıştır. Tasarım deneyleri için MSA (0,20-1,00 M) ile hidrojen peroksit konsantrasyonu (0,00-2,00 M) ve sıcaklığın (20-60 °C) etkisi araştırılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda, 2. deneyde MSA konsantrasyonu 0,84 M (0,41 M H_2O_2 ve 28°C) iken bakır kazanım verimi %56,2 olmuştur (Tablo 40). Ancak 4. deneye bakıldığında aynı MSA konsantrasyonu ve sıcaklıkta hidrojen peroksit konsantrasyonunun artırılmasıyla (0,41 M'dan 1,59 M'a) birlikte bakır kazanımı %92,2 olarak tespit edilmiştir. Bu da hidrojen peroksit konsantrasyonun bakır liç verimini etkileyen önemli bir parametre olduğunu göstermektedir. Aynı MSA ve peroksit konsantrasyonunda (0,84 M MSA ve 1,59 M H_2O_2) gerçekleştirilen 8. deneyde ise sıcaklık artışıyla (52°C) birlikte bakır kazanımının %85,6'ya düştüğü görülmektedir. Bu azalmanın sıcaklık artışına bağlı olarak hidrojen peroksit daha hızlı bozunmasına bağlanabilir (Yazıcı, 2012). Benzer bir durum MSA'nın 0,60 M ve hidrojen peroksit konsantrasyonun 1,00 M olduğu 13. ve 14. deneylerde görülmektedir. Sıcaklığın artışıyla birlikte (20°C'den 60°C'ye) metal kazanım verimi %83,4'ten %67,8'e düşmüştür. Aynı zamanda deney $E_{Ag/AgCl}$ değerleri de 547 mV'tan 344 mV'a düşmüştür (Tablo 40). Yazıcı (2012), sıcaklığın hidrojen peroksitin kararlılığını etkileyen önemli parametrelerden birisi olduğunu ve ortamda sıcaklık artışıyla birlikte hidrojen peroksitin bozunma hızının arttığını bildirmiştir. Hidrojen peroksitin olmadığı durumda (11. deneyde) sadece demirin önemli oranda çözündüğü görülmektedir. Elde edilen veriler demirin

oksitleyici olmayan ortamda da çözünebileceğini ancak bakır ve gümüşün çözünmesi için mutlaka uygun oksitleyici koşulların sağlanması gerektiğini doğrulamaktadır. 15-20. deneyler tekrar deneyleri olup gümüş liç sonuçlarında dalgalanma olduğu ve bu nedenle verilere bağlı hesaplanan standart sapmanın yüksek olduğu belirlenmiştir. Bunun demir iyonlarının yükseltgeyici ve indirgeyici (27) etkisine bağlı olarak olabileceği düşünülmektedir (Ahlatcı, 2022).



Tablo 40. Peroksit katkılı MSA liç MBT deneyleri metal kazanım verimleri sonuçları

Deney No	Parametreler			Metal Kazanımı (%) (120. dk)			E _{Ag/AgCl} (mV)
	MSA (M)	H ₂ O ₂ (M)	Sıcaklık (°C)	Cu	Fe	Ag	
1	0,36	0,41	28	35,6	69,8	35,4	487
2	0,84	0,41	28	56,2	81,5	38,2	514
3	0,36	1,59	28	81,1	57,6	37,8	414
4	0,84	1,59	28	92,2	72,5	31,8	439
5	0,36	0,41	52	32,3	80,5	37,5	212
6	0,84	0,41	52	53,4	86,8	43,4	382
7	0,36	1,59	52	67,9	71,3	0,12	492
8	0,84	1,59	52	85,6	82,7	2,21	493
9	0,20	1,00	40	43,3	70,8	53,4	491
10	1,00	1,00	40	93,5	85,2	76,7	595
11	0,60	0,00	40	0,39	14,5	0,00	507
12	0,60	2,00	40	80,1	77,8	6,70	484
13	0,60	1,00	20	83,4	61,8	59,1	547
14	0,60	1,00	60	67,8	82,6	6,26	344
15-20	0,60	1,00	40	76,1±4,2	78,2±2,9	25,5±8,1	532±0,8

MBT deneyleri sonucunda elde edilen verilere bağlı olarak yapılan istatistiksel analiz sonuçları Tablo 41'de verilmiştir. Deney sonuçlarına ait Desing Expert 11 programı

yardımla çizilen, parametrelerin ikili etkileşimlerini gösteren yüzey grafikleri Şekil 23'te sunulmuştur. Parametrelerin doğrusal etkileri %95 ($\alpha=0,05$) güven aralığında bakır için anlamlı olup sıcaklık artışının bakırın liğine olumsuz etkisi olduğu görülmektedir. Parametreler ve bakır kazanımı arasındaki ilişkiyi gösteren matematiksel modele ait eşitlik (28)'de verilmiştir. Düşük sıcaklıkta, MSA ve hidrojen peroksit konsantrasyonundaki artışın liç verimini olumlu yönde etkilediği belirlenmiştir. Deneylerde bakırın yanında demir ve gümüş takibi yapılmıştır. Gümüş ve demirin verileri içinde ANOVA yapılmıştır. Demir, kolay çözüldüğü için birinci dereceden etkileşimlerinin %95 ($\alpha=0,05$) güven aralığında ve ikinci dereceden etkileşimlerinin ise %90 güven aralığında anlamsız olduğu belirlenmiştir. Ancak gümüş için ise daha düşük (%85) güven aralığında dahi anlamlı sonuç elde edilememiştir.

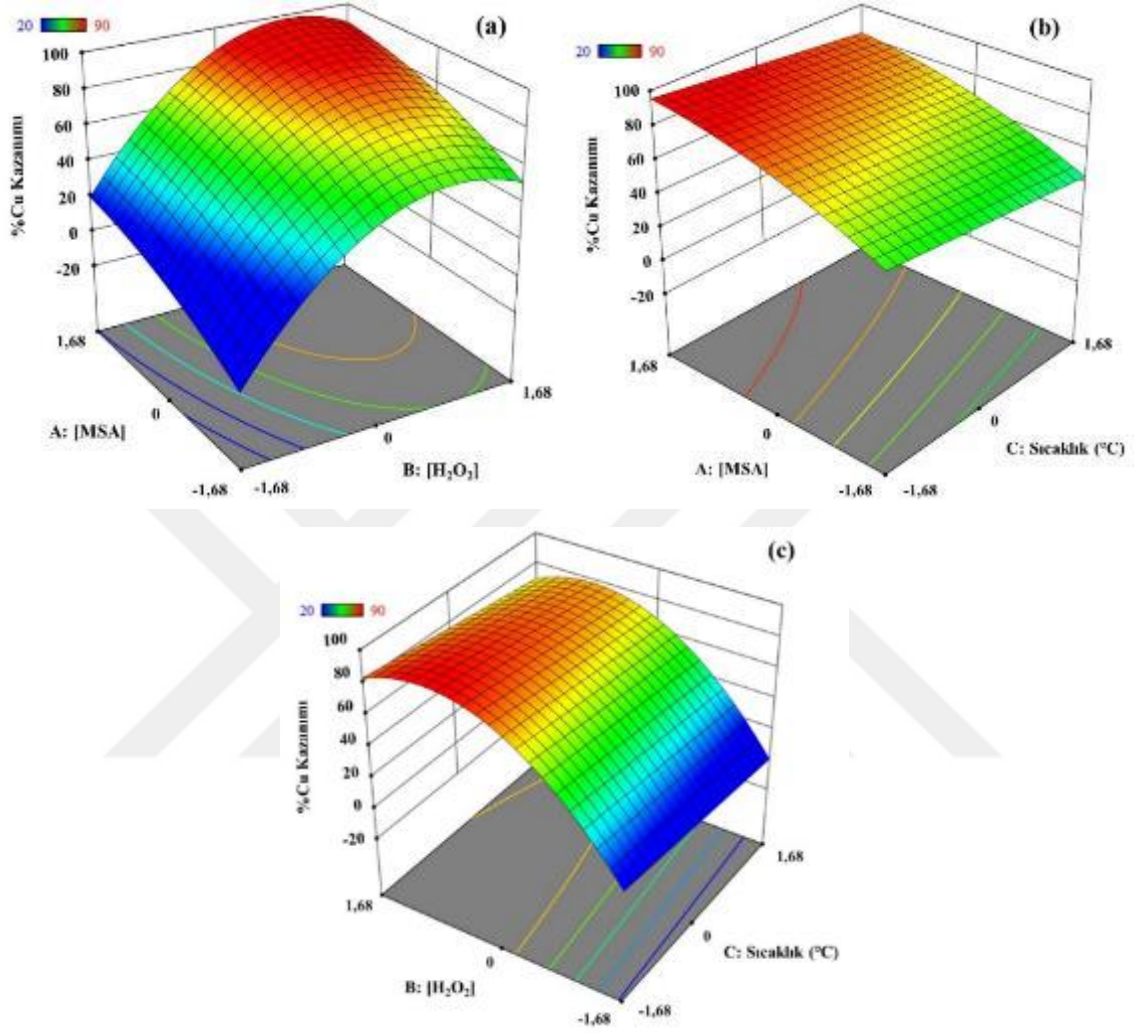
$$\text{Bakır Kazanım Verimi (\%)} = 76,28 + 11,35.A + 20,76.B - 3,82.C - 2,20.A^2 - 12,17.B^2 \quad (R^2=\%96,4; R^2_{(Adj)}=\%95,1) \quad (28)$$

Tablo 41. MSA liç tasarım deneyi bakır kazanım verimleri (%) için varyans analizi sonuçlar

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler	F Değeri	P Değeri
Model	10020,38	5	2003,71	74,05	< 0.0001
A: [MSA]	1758,70	1	1758,70	65,00	< 0.0001
B: [H ₂ O ₂]	5886,57	1	5886,57	217,55	< 0.0001
C: Sıcaklık (°C)	199,03	1	199,03	7,36	0,0169
A ²	70,66	1	70,66	2,61	0,1284
B ²	2156,37	1	2156,37	79,69	< 0.0001
Hata	88,36	5	17,67		
Toplam	10397,38	19			

Desing Expert 11 yazılımı yardımıyla doğrulama deneyleri planlanmıştır. Bakırın ve demirin çözüldüğü ancak gümüşün çözünmediği uygun değer koşul aranmıştır (Tablo 42). Deney koşullarına bakıldığında deney 2'de bakır kazanımının yüksek olduğu ancak aynı koşulda demirin de çözüldüğü görülmektedir. Ancak 4. deney koşullarında bakırın seçimli

olarak kazanılabileceği belirlenmiştir. Deney sonuçlarının verildiği Tablo 42’de program tarafından aynı koşullar için hesaplanan verimler de sunulmuştur.



Şekil 23. MBT’da bakır kazanımı üzerine parametrelerin ikili etkileri (a) [MSA]- $[H_2O_2]$; (b) [MSA]-Sıcaklık; (c) $[H_2O_2]$ -Sıcaklık

Tablo 42. MSA liç deneyleri tasarımı doğrulama deney koşulları ve 120. dk sonunda metal kazanım verimleri ile program tarafından hesaplanan verimler (%5 (a/h) katı oranı, 120 dk)

Deney No	Deney Koşulları			Metal Liç Verimi (%)		Hesaplanan Verim (%)	
	MSA (M)	H ₂ O ₂ (M)	Sıcaklık (°C)	Cu	Fe	Cu	Fe
1	1,00	1,23	20	85,7	61,9	103	79,4
2	1,00	1,43	22	92,8	59,1	102	80,7
3	0,20	2,00	20	46,3	14,2	57,9	44,5
4	0,43	2,00	20	74,9	25,1	72,0	48,7

Liç çözeltisi olarak MSA'nın kullanıldığı çalışmalarda cevherlerden, konsantrelerden ve farklı atık türlerinden (ABDK, güneş panelleri, lityum iyon pilleri, fosfor lamba atıklar, madencilik atıkları) bakır, kurşun, çinko, bizmut, arsenik, kalay, demir ve NTE gibi metallerin MSA liçi ile kazanımı araştırılmıştır (Crane & Sapsford, 2018; Palden vd., 2019; Barton vd., 2018; Feng vd., 2015a; Wang vd., 2020; Ajiboye vd., 2019; Yang vd., 2017; Yadav vd., 2020; Gijsemans vd., 2018). MSA liçi ile ilgili e-atıklardan metallerin kazanımı için çalışmalar sınırlıdır. Çalışmalarda farklı oksitleyiciler (FeCl₃, Fe³⁺, H₂O₂, Fe²⁺, Fe₂(SO₄)₃, O₂) kullanılmıştır. Ajiboye ve arkadaşları (2019) farklı liç reaktiflerini kullanarak yapmış oldukları çalışmada, ABDK'dan bakır ve çinkonun 1,00 M ve 2,50 M MSA kullanarak seçimli (%62,5 Cu) olarak kazanılabileceğini göstermişlerdir. Başka bir araştırmada (Jadhao vd., 2023) hidrojen peroksit oksitleyici (1,00 M MSA, 0,60 M H₂O₂) olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada ABDK'ından bakır (%100), çinko (%90) ve nikelin (%90) diğer metallerden seçimli bir şekilde ve yüksek verimle kazanılabileceği belirtilmiştir (Jadhao vd., 2023). ABDK'dan kurşun ve kalayı kazanmak için yapılan bir çalışmada (Zhang vd., 2017), MSA ve hidrojen peroksit kullanılmış olup 3,50 M MSA ve 0,50 M H₂O₂ ile %100 verimle kurşun ve kalay kazanılmıştır.

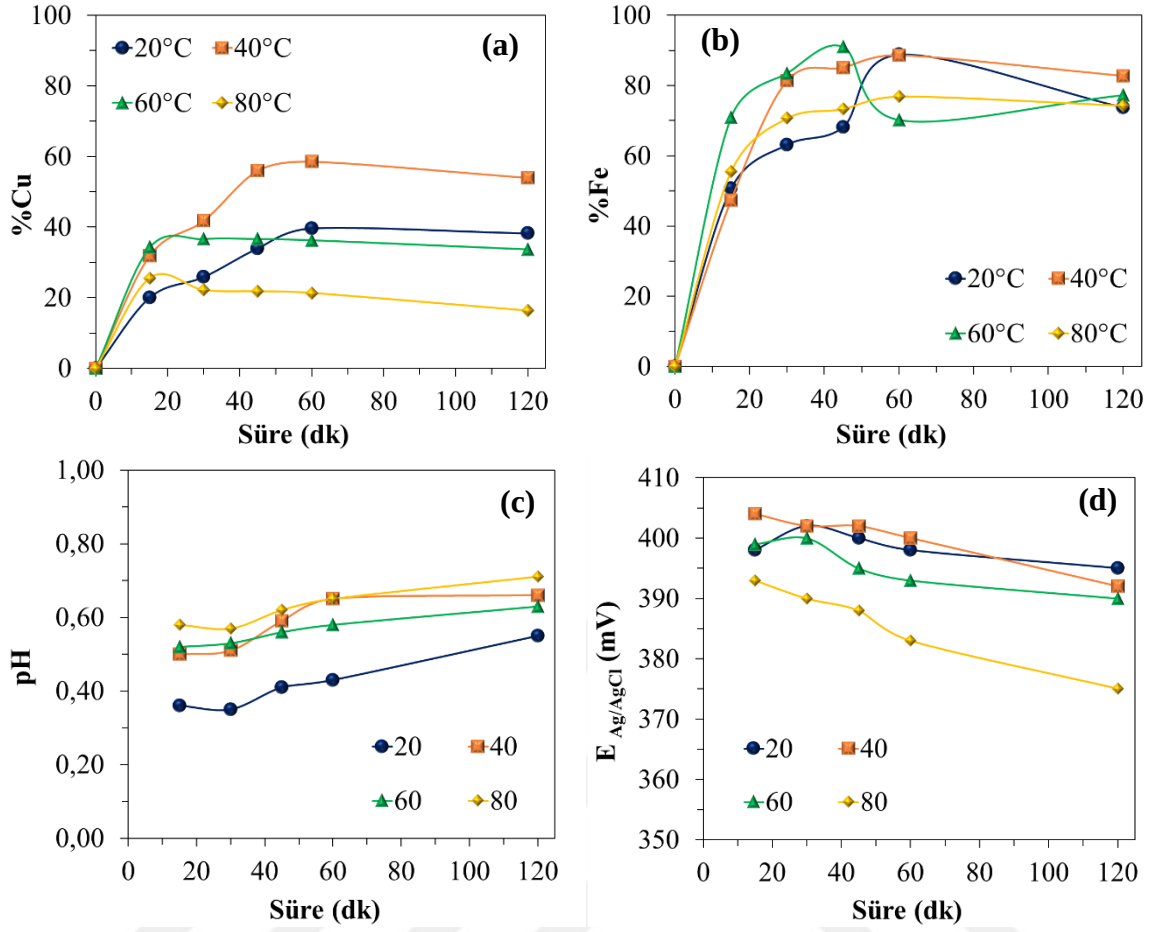
ABDK'ı dışında MSA liçi ile metal kazanımının araştırıldığı çalışmaların birinde MSA konsantrasyonu ve sıcaklığın artışının olumlu etkisinin olduğu belirlemişlerdir. Bununla birlikte tane boyutu küçüldükçe liç veriminin arttığını ve yapılan liç deneyi sonucunda 0,137 mm tane boyutuna sahip malakit cevherinden 0,54 M MSA kullanılarak bakırı %95 verimle kazanmışlardır (Feng vd., 2015). Ortamda oksitleyici varlığında MSA liç çözeltisi ile bakırın yüksek verimle kazanılabileceği (Binnemans, & Jones, 2023), ayrıca

sıcaklık artışının olumsuz etkisinin H_2O_2 'nin yüksek sıcaklıkta bozulmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Kim vd., 1996; Jones, 1999; Yazıcı & Deveci, 2010; Yazıcı, 2012; Yazıcı, 2017). Kalkopirit ve arsenopirit içeren maden atıklarından bakır ve arseniğin liçinin incelendiği başka bir çalışmada (Crane & Sapsford, 2018) organik asitler ve mineral asitleri test edilmiştir. Bu çalışma kapsamında yapılan deneylerde oksitleyici kullanılmamış olup, MSA (CH_3SO_3H) liğinde bakır kazanımının %29 sınırlı kaldığı bildirilmiştir (Crane & Sapsford, 2018). Uygun koşullarda oksitleyici varlığında MSA ile metaller (Cu, Fe, Pb, Ag, NTE vd.) bulunuşlarına da bağlı olarak yüksek verimle kazanılmaktadır (Binnemans, & Jones, 2023).

3.1.2. Sıcaklığın Etkisi

MSA liç deneyleri kapsamında yürütülen tasarım deneylerinde 0,60 M MSA ve 0,41 M H_2O_2 varlığında sıcaklık değişiminin etkisine bakılmıştır (Şekil 24). Deney sonuçlarına göre deneyin ilk dakikalarında sıcaklık artışının $60^\circ C$ 'ye kadar olumlu etkisi gözlenmiş ancak daha sonraki süreçte sıcaklık artışı ($>40^\circ C$) bakır liçini olumsuz yönde etkilemiştir. En yüksek bakır kazanımı (%54) $40^\circ C$ 'de elde edilmiştir. Sıcaklığın olumsuz etkisi, liç çözeltisindeki hidrojen peroksitin deneyin ilk dakikalarında tüketilmesine veya sıcaklığı yüksek olmasına bağlı olarak (60 ve $80^\circ C$ için) bozunmasına bağlanabilir. Ruiz-Sánchez & Lapidus (2017) yüksek sıcaklıkta hidrojen peroksitin kolaylıkla bozunmasından kaynaklı olarak hidrojen peroksit tüketiminin arttığını ve buna bağlı olarak kullanılan miktarın yeterli olmadığını belirtmiştir.

Şekil 24'ten görüleceği gibi sıcaklığın demir kazanımı üzerinde sınırlı bir etkisi bulunmaktadır. Bu durum demirin oksitleyici olmasa da asidik ortamda çözünebiliyor olmasına bağlanabilir. ABDK'ından 1,00 M MSA ve 0,60 M H_2O_2 kullanılarak metal kazanımının araştırıldığı bir çalışmada düşük sıcaklıklarda sıcaklık artışının ($30^\circ C$ 'de %93 ve $40^\circ C$ 'de %100 Cu) metal kazanımı üzerinde olumlu etkisinin olduğu gözlenmiştir (Jadhao vd., 2023). Sıcaklığın artışı ile reaksiyon kinetiği ve buna bağlı olarak da metal liç verimi artmaktadır (Chauhan vd., 2013)



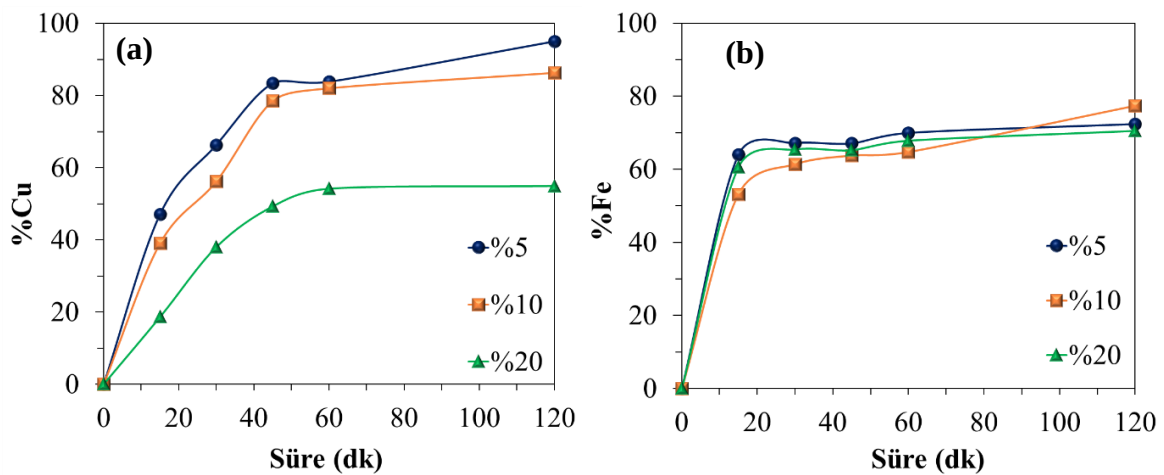
Şekil 24. MSA-H₂O₂ liçinde sıcaklığın etkisi: (a) Cu liçi, (b) Fe liçi, (c) pH ve (d) $E_{Ag/AgCl}$ (0,60 M MSA, 0,41 M H₂O₂, %5 (a/h) katı oranı, 120 dk)

3.1.3. Katı Oranı Etkisi

Sıcaklık deneyleri ve tasarım deneylerinde katı oranı %5 (a/h) olarak sabit tutulmuştur. Peroksit katkılı MSA liçinde katı oranının etkisinin araştırıldığı deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 25'te sunulmuştur. Deney sonuçlarından da görüldüğü gibi %5 (a/h) katı oranında bakır kazanımı zamana bağlı olarak artmış olup 15. dakikada %47,1 iken 120. dakikada %95'e çıkmıştır. %10 katı oranında da benzer bir eğilim gözlenmiş olup 45. dakikadan sonra bakırın liç hızı önemli oranda azalmış ve liç işlemi sonunda da %86,3 olarak kaydedilmiştir. Ancak katı oranı %20 (a/h)'ye arttırıldığında bakırın daha yavaş çözündüğü (ilk 15 dk.'da sadece %18,6), 60 dk.'dan sonra ise kayda değer oranda bir bakır çözünmesinin gerçekleşmediği gözlenmiştir. Bu katı oranında 120 dk'lık liç süresi sonunda bakır liç verimi %54,9 ile sınırlı kalmıştır. Katı oranındaki artışın demirin liçi üzerine önemli bir etkisi gözlenmemişken özellikle %20 katı oranında önemli bir gümüş kazanımı tespit edilmemiştir. Elde edilen liç verileri, $E_{Ag/AgCl}$ (mV) verileri ile de örtüşmektedir. Buna göre

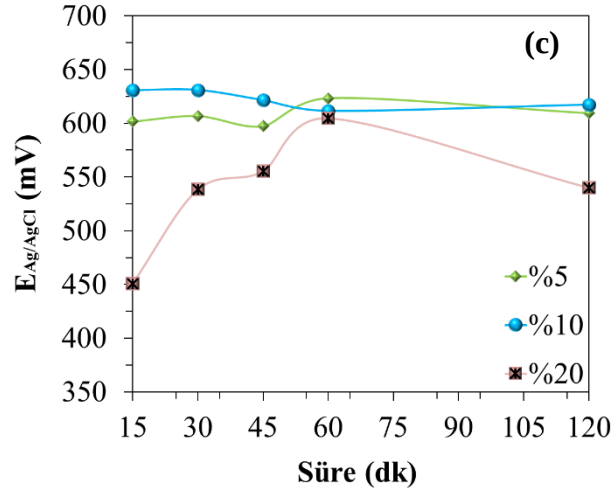
%5-10% katı oranında kaydedilen nispeten yüksek redoks potansiyelleri ile uyumlu olarak yüksek bakır liç verimleri elde edilmiştir. Diğer taraftan %20 katı oranında gözlemlenen bakır liç profili, bu katı oranında kaydedilen göreceli olarak düşük redoks potansiyeli profili ile örtüşmektedir. Katı oranının artışına bağlı olarak metal liç verimlerinin sınırlı kalması ortamda birim MSA ve hidrojen peroksit başına çözünmesi gereken katı miktarının artması ile birlikte liç reaktifinin (MSA ve H_2O_2) yeterli olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Katı oranındaki artışın metal kazanımı üzerinde olumsuz etkiye sahip olduğu literatürde de yapılan liç çalışmalarında belirtilmektedir (Ping vd., 2009; Yazıcı & Deveci, 2013). Jadhao vd., (2023) ABDK'ından MSA liçi ile metal kazanımı için optimum koşulları belirlemek adına yapmış olduğu çalışmada katı oranındaki düşüşün etkisinin ≥ 20 mL/g oranlarında sınırlı olduğunu belirtmişlerdir. Diğer taraftan araştırmacılar katı oranındaki artışın olumsuz etkisini karıştırma etkinliğinin düşmesi sonucu metaller ile liç reaktifi arasındaki etkileşiminin azalmasına, liç reaktifinin metal yüzeyine ve reaksiyon ürünlerinin metal yüzeyinden taşınmasının güçleşmesine (Jadhao vd., 2023) ve de liç çözeltisindeki çözücü reaktifin konsantrasyonunun yeterli olmamasına bağlamıştır (Jha vd., 2013). MSA liçinin araştırıldığı başka bir çalışmada katı oranının artışı ile asit tüketiminin arttığı ifade edilmiş ve buna bağlı olarak oksitleyicinin olmadığı durumda 1,00 M MSA ile yapılan deneyde K/S oranı 0,025'ten 0,20'ye çıkarıldığında bakır liç veriminin de %23,8'ten %18,2'ye düştüğü belirtilmiştir (Crane & Sapsford, 2018).



Şekil 25. MSA liçinde katı oranı etkisi (Cu (a), Fe (b), $E_{Ag/AgCl}$ (mV) değişimi (c))
(Deneysel koşullar: 1,00 M MSA, 2,00 M H_2O_2 , 40°C ve 120 dk)

Şekil 25'in devamı

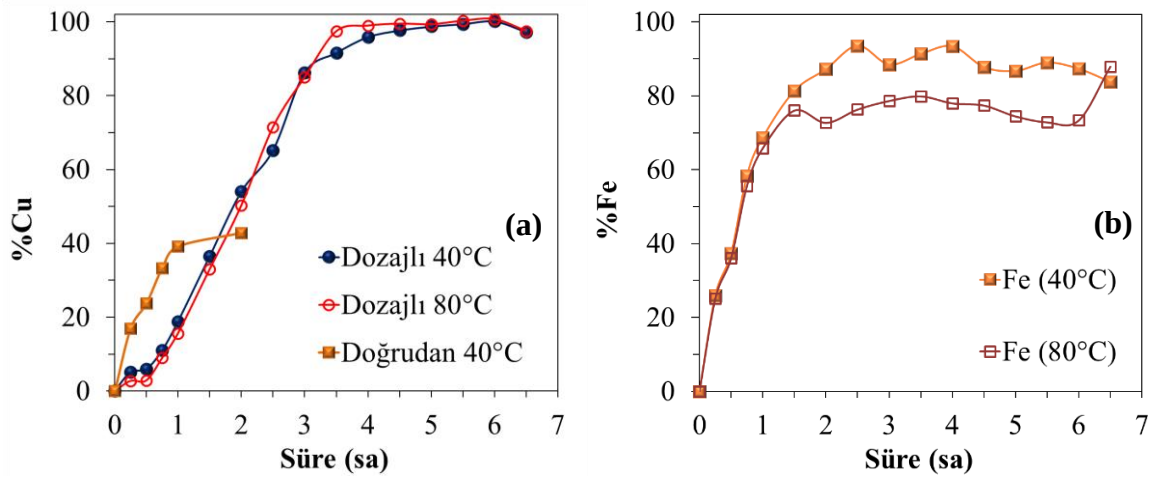


3.1.4. Hidrojen Peroksit 'in Dozajlanarak Eklenmesinin Etkisi

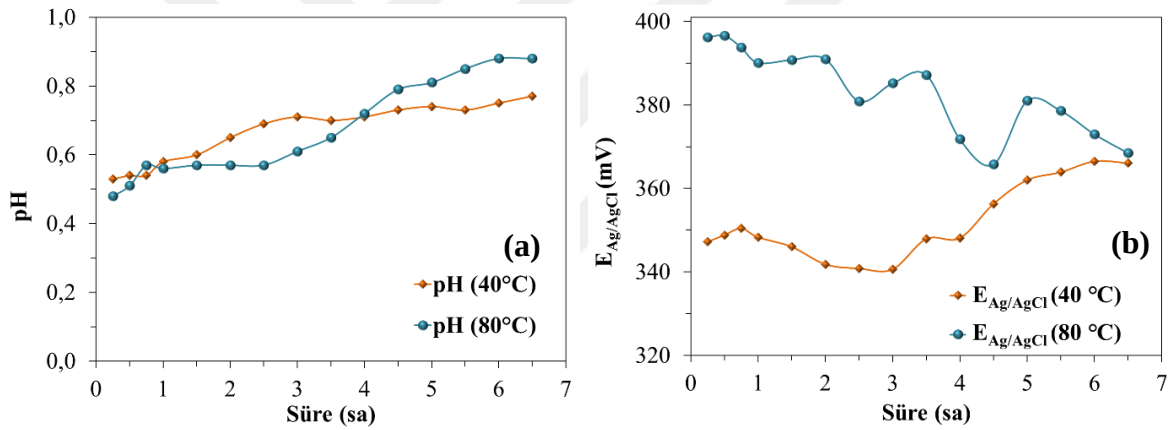
Hidrojen peroksitin metallerle reaksiyonu yüksek derecede ekzotermik bir reaksiyon olup önemli miktarda ısı açığa çıkmaktadır. Yapılan deneylerde hidrojen peroksitin doğrudan eklenmesi durumunda, sıcaklığın denetim altında sabit sıcaklıkta yürütülmesine rağmen çözelti sıcaklığında ani değişimler olduğu ve sıcaklığın denetlenen sıcaklığın üzerine çıkma eğiliminde olduğu gözlenmiştir. Yukarıda daha önceki bölümlerde (Bölüm 3.1.2) tartışıldığı gibi sıcaklığın artması ile birlikte hidrojen peroksitin bozunması da hızlanmaktadır (Yazıcı, 2017). Bu nedenle liç koşullarında ekzotermik reaksiyonlar sonucu sıcaklığı daha iyi denetim altında tutmak ve dolayısıyla da hidrojen peroksitin bozulmasını azaltmak için aralıklı olarak eklenmesi araştırılmıştır. Hidrojen peroksitin (0,41 M) doğrudan eklendiği deneylerde bakır kazanım verimi liç süresinin başlarında daha hızlı artarken belirli bir liç süresinden sonra ise önemli ölçüde yavaşladığı ve liç veriminin de sınırlı kaldığı gözlenmiştir (Şekil 22). Şekil 26'da aynı peroksit konsantrasyonunda yapılan deneylerde peroksitin belirli aralıklarla dozajlanarak eklenmesinin bakır ve demir liç verimine üzerine olumlu etkisinin olduğu görülmektedir. Şekil 24'te sunulan verilere göre 40°C sıcaklıkta hidrojen peroksitin doğrudan eklenmesi sonucu bakır liç veriminin artış eğiliminin 60 dk'dan sonra durduğu ve 2 saatlik liç süresi sonunda %53,9 ile sınırlı kaldığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte aynı sıcaklıkta hidrojen peroksitin belirli aralıklarla (0,50 mL/10 dk) eklenmesiyle birlikte yüksek bakır kazanımlarına ulaşılabildiği (3,5. saatte %92 Cu) görülmektedir (Şekil 26). Hidrojen peroksitin dozajlı olarak eklendiği bu deneylerde sıcaklığın bakır kazanımına önemli bir etkisi kaydedilmemiştir.

Demir liç verilerine bakıldığında belirli aralıklarla peroksit eklenmesinin, doğrudan eklenmesiyle elde edilen verilerle karşılaştırıldığında (Şekil 22) genel olarak demirin çözünmesine çok önemli bir etkisinin olmadığı, 80°C deki kısmi iyileşmeye rağmen demirin liçinin benzer bir eğilimle gerçekleştiği görülmektedir. Bu durum esas olarak demirin çözünmesinde öncelikli olarak asit etkisinin önemli olmasına, diğer bir deyişle oksitleyicinin etkisinin sınırlı bir etkisinin olmasına bağlanabilir. Çözeltilerin pH ve $E_{Ag/AgCl}$ 'sıda liç süresi boyunca takip edilmiştir (Şekil 27). Görüldüğü gibi pH'ın her iki sıcaklıkta da artma eğiliminde olduğu görülmektedir. Bu da demir başta olmak üzere asitte çözünen metallerin liçi ile ilişkilendirilebilir. Diğer taraftan $E_{Ag/AgCl}$ verileri irdelendiğinde özellikle 40°C de yüksek metal liç verimlerine ulaşılması ile birlikte (>3 saat), peroksit tüketiminin azalmasıyla birlikte redoks potansiyelinin artma eğiliminde olduğu gözlenmiştir. Yüksek sıcaklıkta (80°C) daha yüksek redoks potansiyelleri kaydedilmesine ve az da olsa dalgalanmalara rağmen süreye bağlı olarak bir azalma eğilimi gözlenmiştir. Bu azalmanın esas olarak yüksek sıcaklıklarda hidrojen peroksitin kararlılığının daha düşük olması ile ilişkili olduğu değerlendirilmektedir.

Hidrojen peroksitin belirli aralıklarla dozajlı olarak eklenmesinin olumlu etkisi bazı araştırmacılar tarafından da gözlenmiştir. Wu vd., (2021) kalkopirit konsantresinden MSA liçi ile bakırın kazanımında hidrojen peroksitin dozajlı olarak eklenmesinin liç kazanım verimi üzerinde olumlu bir etkisi olduğunu belirtmişlerdir. Ahn vd. (2019) tarafından yapılan başka bir çalışmada kalkopirit konsantresinden bakır kazanmak için her 24 saatte bir %0,60 ve %1,50 hidrojen peroksit ekleyerek 96 saatlik liç yapılmıştır. Liç sonucunda hidrojen peroksitin doğrudan eklendiği deneyde %30, %0,60 ve %1,5 oranında dozajlı olarak eklendiği deneylerde sırasıyla %60 ve %80 bakır kazanımı elde edildiği bildirilmiştir (Ahn vd., 2019).



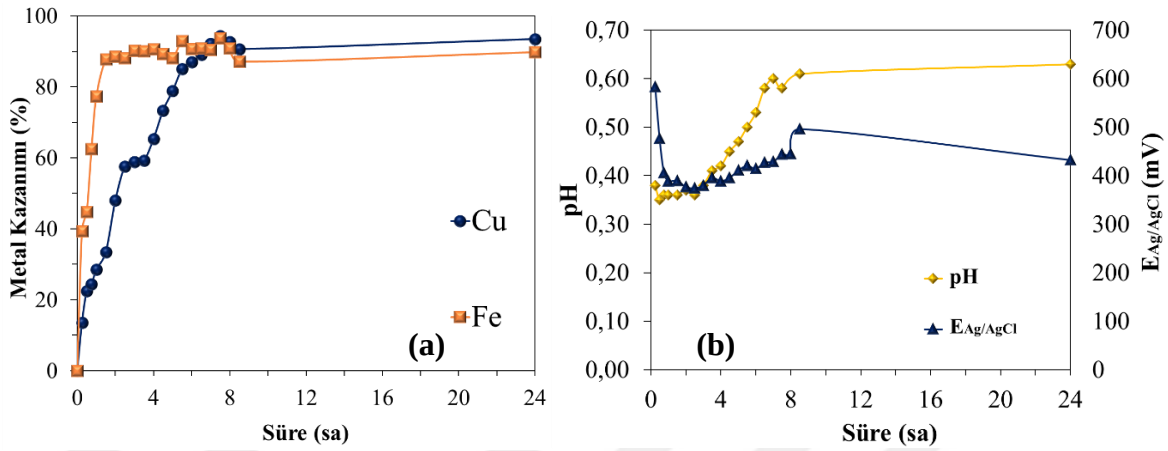
Şekil 26. MSA liçinde H_2O_2 dozajlama ve sıcaklık etkisi metal kazanım verimleri ((a) %Cu, (b) %Fe) (0,60 M MSA, 0,41 M H_2O_2 (0,50 mL/10 dk), 40°C ve 80°C, %5 (a/h) katı oranı, 6,5 sa)



Şekil 27. MSA liçinde H_2O_2 dozajlama ve sıcaklığın etkisi pH (a) ve $E_{Ag/AgCl}$ (b) değişimi grafikleri (0,60 M MSA, 0,41 M H_2O_2 (0,50 mL/10 dk), 40°C ve 80°C, %5 (a/h) katı oranı, 6,5 sa)

Dozajlı olarak belirli aralıklarla hidrojen peroksitin eklenmesi ile metallerin kazanımı için elde edilen olumlu sonuçlardan yola çıkarak, yüksek katı oranında (%10 (a/h)) ve daha uzun liç süresinde bir deney yapılmıştır. Burada amaç, yüksek katı oranlarında daha yüksek metal kazanım verimlerine ulaşmaktır. Görüldüğü gibi bu koşullarda dozajlama ile bakır ile birlikte ve demir liç verimlerinin de arttığı görülmektedir (Şekil 28). Liç süresi boyunca nikel (%82,8), kobalt (%95,9) ve gümüşün (%89) de takibi yapılmış olup benzer şekilde 24 saat sonunda liç verimlerinin arttığı tespit edilmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda, MSA ve hidrojen peroksit liç sisteminde dozajlamanın olumlu etkisinin

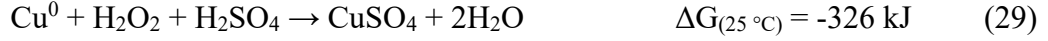
olduğunu ve sıcaklıktaki artışın hidrojen peroksit üzerindeki olumsuz etkisini azalttığı belirtilmiştir (Ahn vd., 2019; Wu vd., 2021).



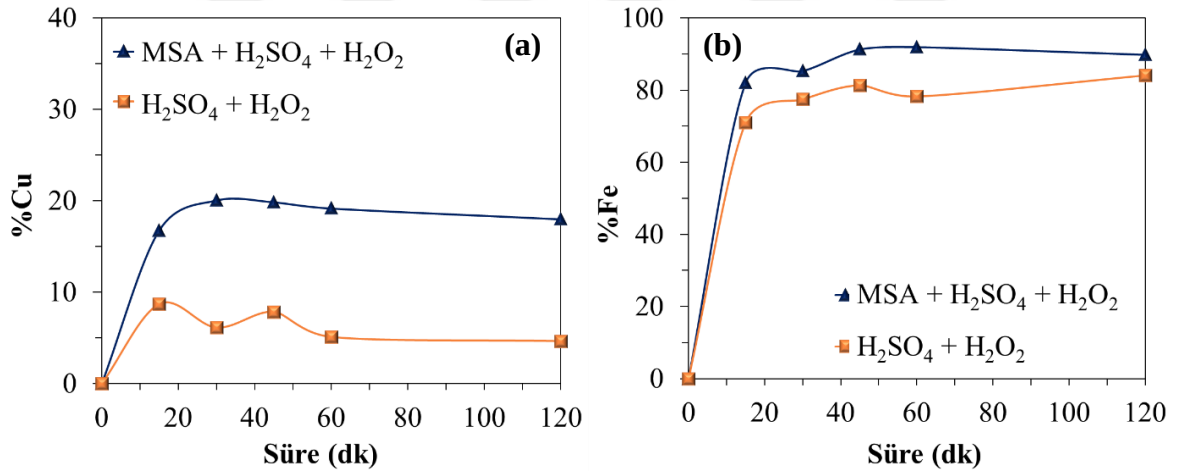
Şekil 28. H_2O_2 'in belirli aralıklarla eklendiği %10 katı oranında gerçekleştirilen deneyde zamana bağlı olarak (a) metal liç verimleri, ve (b) pH ve $E_{Ag/AgCl}$ değişimi (DeneySEL koşullar: 1,00 M MSA, 2,00 M H_2O_2 (0,75 mL/15 dk), 40°C, %10 (a/h) katı oranı, 24 sa)

3.1.5. Liç İşleminde MSA ve Sülfürik Asitin Etkinliğinin Karşılaştırması

ABDK'nda yapılan çalışmalar arasında peroksit katkılı sülfat liç sistemi de yer almaktadır. Sülfürik asit konsantre olarak kullanıldığı zaman oksitleyici etkiye sahiptir ancak bu da korozyona neden olmaktadır. Liçte kullanılmak üzere seyreltildiği durumda da oksitleyici etkisi düşmektedir (Tablo 12). Bu nedenle genellikle bakır liç işlemlerinde hidrojen peroksitin oksitleyici (+1,78V) (29) etkisinden faydalanmak amacıyla birlikte kullanılmaktadır (Jha vd., 2011; Deveci vd., 2010). Yapılan çalışmalarda sülfürik asit konsantrasyonundaki artışının olumlu etkisi olduğu belirtilmiştir (Yang vd., 2011; Kamberović vd. 2011). ABDK'nın ön zenginleştirilmesi sonrasında 2,00 M sülfürik asit ve 0,20 M hidrojen peroksit varlığında 12 saatlik (85°C) liç sonunda sonucunda bakır, demir ve nikelin %95'in üzerinde liç verimi ile kazanıldığı bildirilmiştir (Oh vd., 2003). Kumar ve arkadaşları (2014), ABDK'ından peroksit katkılı sülfürik asit liçi (1,20 M H_2SO_4 , 50°C, 4sa, 100 g/L katı) ile bakırı %75,7 verimle kazanmışlardır. Başka bir çalışmada ABDK'ndan bakırı sonunda 2,00 M sülfürik asit ve hidrojen peroksit (25 mL/12g ABDK) (%9,6 (a/h) katı oranı) varlığında 3 saatlik liç ile %85,8 verimle kazanmışlardır (Behnamfard vd., 2013). Bir diğer çalışmada da 480 dakikalık sülfürik asit ve hidrojen peroksit (2,00 M H_2SO_4 ve 0,20 M H_2O_2) liç sonunda bakırı %85 liç verimiyle kazanıldığı bildirilmiştir (Ficeriova vd., 2011).

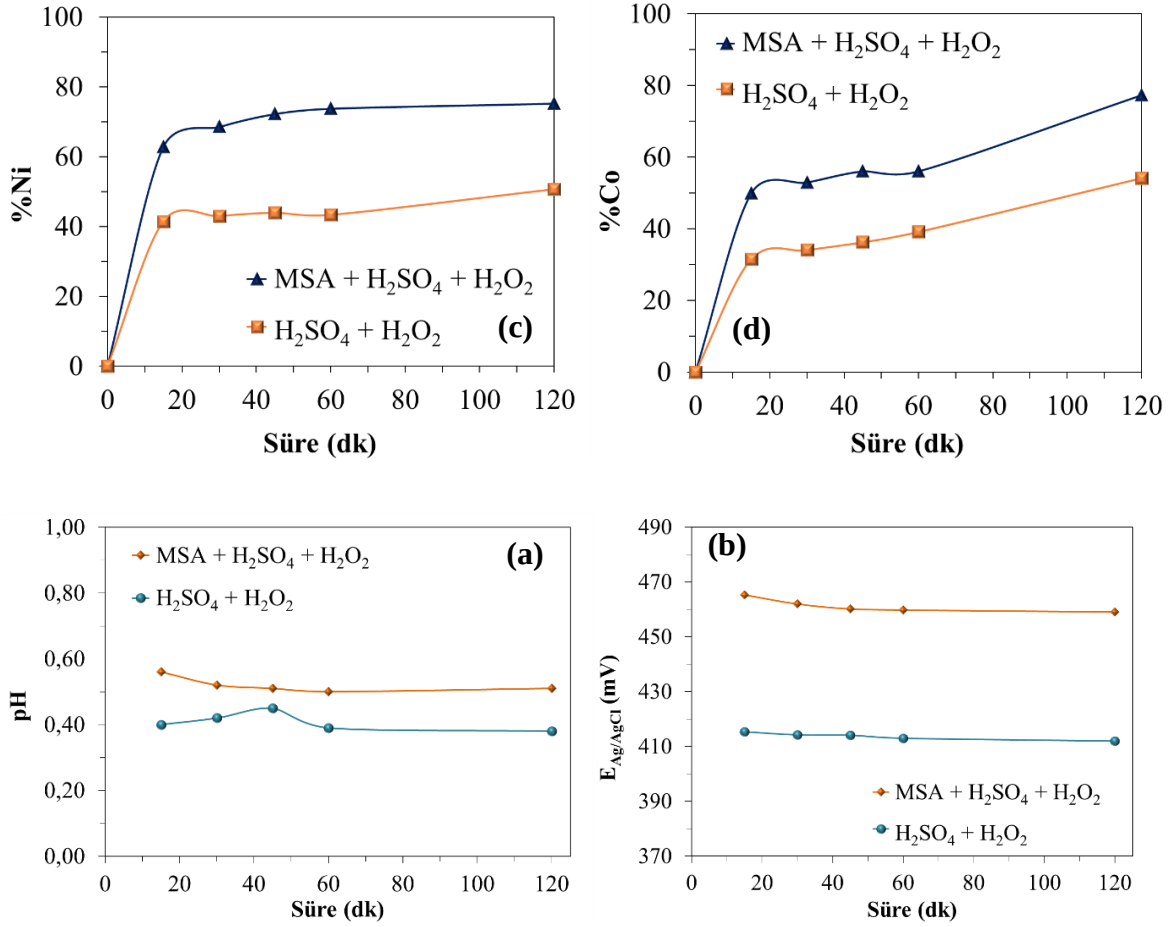


Bu kapsamda yapılan deneylerde, MSA + H₂SO₄ + H₂O₂ ve H₂SO₄ + H₂O₂ liç sistemlerinin ABDK'dan metallerin liçi üzerine etkisi incelenmiştir. Buna göre MSA ortamında/varlığında yapılan deneylerde daha yüksek metal liç verimlerine ulaşılmıştır (Şekil 29). Her iki deney koşulunda da demirin kolaylıkla çözündüğü ancak bakır kazanımının MSA + H₂SO₄ + H₂O₂ liç sisteminde en yüksek %18'e (120. dk) çıktığı tespit edilmiştir (Şekil 29 (a)). H₂SO₄ + H₂O₂ liç sisteminde metal liç verimleri MSA'nın kullanıldığı deneye nazaran daha düşük seviyelerde kalmıştır. MSA E_{Ag/AgCl} verileri incelendiğinde MSA varlığında elde edilen yüksek liç verimleri ile uyumlu olarak daha yüksek redoks potansiyelleri kaydedilmiştir (Şekil 30 (b)). Bu durum MSA ortamında hidrojen peroksitin bozunmasının daha az olduğu sonucuna bağlanabilir. Hidrojen peroksitin düşük pH ve 50°C'ye kadar sıcaklıkta daha kararlı olduğu belirtilmiştir. (Yazıcı, 2017). Bu sonuçlara göre MSA'nın sülfürik asit ile karşılaştırıldığında ABDK'nın liçinde uygun koşullarda daha etkin olduğu sonucuna varılabilir.



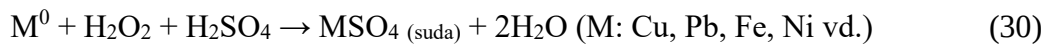
Şekil 29. Peroksit katkılı liç işleminde MSA ve sülfürik asitin etkinliğinin karşılaştırılması (a) Cu, (b) Fe, (c) Ni ve (d) Co liç verimleri (0,30 M MSA, 0,30 M H₂SO₄, (MSA varlığında) 0,60 M H₂SO₄ (MSA yokken), 0,41 M H₂O₂, 40°C, %5 (a/h) katı oranı, 120 dk)

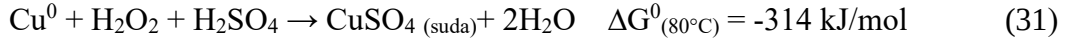
Şekil 29'un devamı



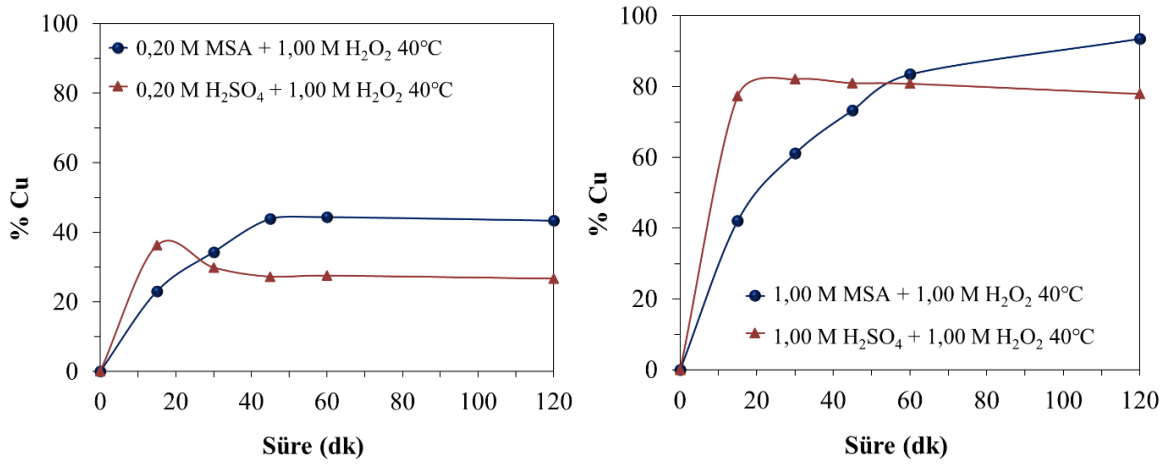
Şekil 30. Peroksit katkılı liç işleminde MSA ve sülfürik asit etkinliğinin karşılaştırılması pH (a) ile E_{Ag/AgCl} (b) değişimi grafiği

AEEE'den metallerin farklı asit türlerinin karşılaştırıldığı bir çalışmada bakırın H₂SO₄ ve MSA liçi ile kazanımı araştırılmıştır. Çalışma sonucunda 2,50 M H₂SO₄ ile %65 ve 2,50 M MSA (90°C, 20 g/L katıda) ile 62,5 bakır kazanımı elde edilmiştir (Ajiboye vd., 2019). Cep telefonlarına ait ABDK'lardan H₂SO₄ + Oksitleyici (H₂O₂, O₂, Fe³⁺) liç sistemi ile yapılan deneyde yüksek bakır kazanım verimleri elde edilmiştir ((30)-(31)) (Quinet vd., 2005). He vd., (2022) yaptıkları çalışmada H₂SO₄+H₂O₂ liçinde H₂SO₄ konsantrasyonundaki artışın bakır kazanımını arttırdığını ve H₂O₂ konsantrasyonundaki artışın belirli bir noktaya kadar olumlu etkilediği sonrasında sınırlı etkiye sahip olduklarını belirtmişlerdir. Bir diğer çalışmada da ABDK'lardan bakırın ve diğer metallerin kazanımında oksitleyici olarak Fe³⁺ kullanılmıştır. Deney sonunda bakır %93 verimle kazanılmıştır (Yazıcı & Deveci, 2014).



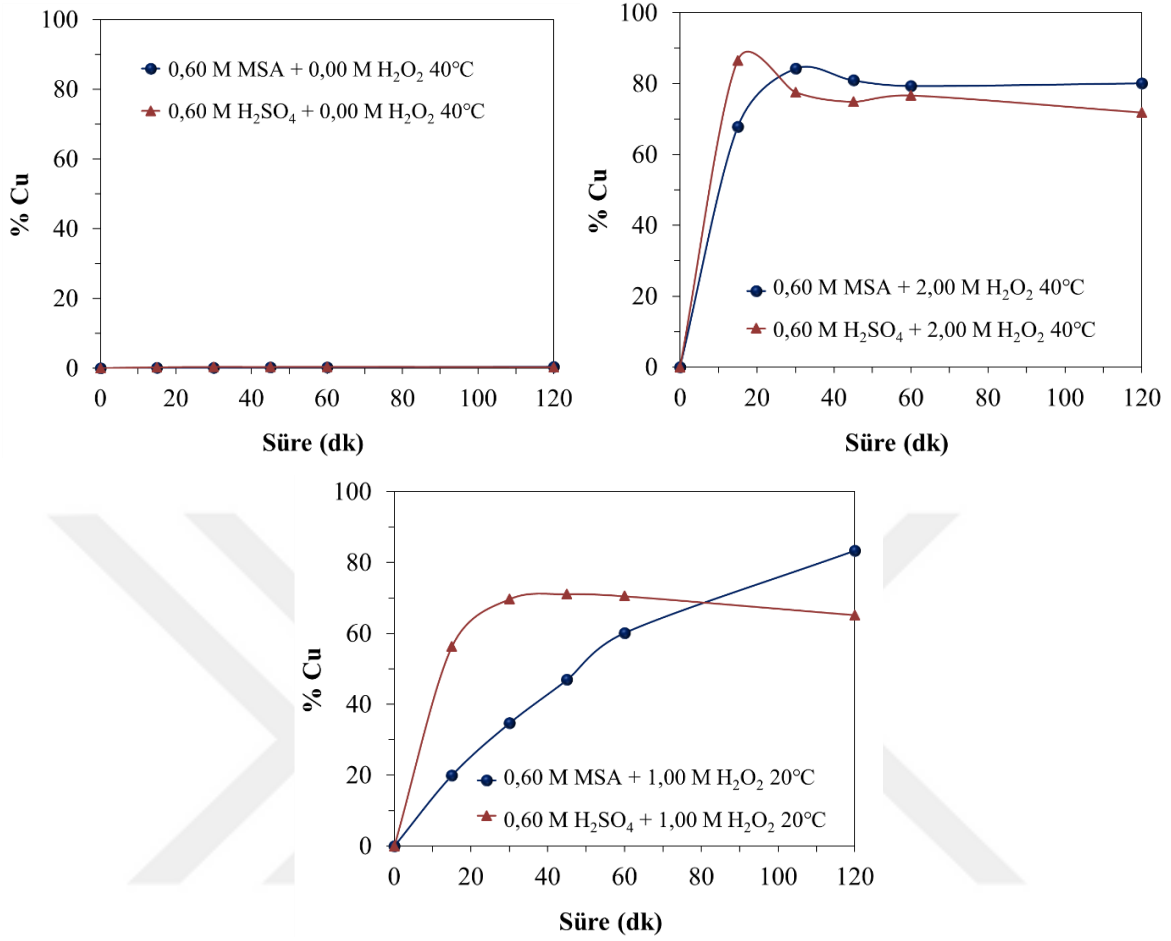


MSA liçi ile sülfürik asidin metal kazanımı üzerinde etkisini araştırmak için MSA liçinde yapılan tasarım deneyinden seçilen deneylerle birlikte liç üzerindeki etkisine bakılmıştır. Deneylerde MSA'nın kullanıldığı deneylerde 15. dakikada liç kinetiğinin yavaş olduğu ancak 120. dakikada liç verimlerinin sülfürik asite göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. 1,00 M MSA/sülfürik asit, 1,00 M H₂O₂, 40 °C olan deneyde MSA ile bakır kazanım verimi sülfürik asit liçine göre yaklaşık %15,6 (120. dk) daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (Şekil 31). Ancak 0,60 M MSA, 2,00 M H₂O₂, 40 °C olan deneye göre reaktif konsantrasyonu orta değerde yani 0,60 M ve peroksit konsantrasyonun yüksek yani 2,00 M seçildiği durumda ise sülfürik asit liçi (%71,9 Cu) sonuçlarında bakır kazanım veriminin MSA liçine (%80,1 Cu) göre daha düşük seviyelerdedir. Sonuçlara göre MSA'nın, sülfürik asite göre daha etkili olduğu görülmektedir. Ayrıca 15. dakikadaki verimlere bakıldığında sülfürik asitin olduğu deneylerdeki metal kazanım verimlerinin yüksek olduğu ancak 120. dakikaya gelindiğinde ise MSA'nın bulunduğu deneylerde ise metal kazanım verimlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu da MSA'nın liç kinetiğinin sülfürik asite göre daha yavaş olduğunu göstermektedir.



Şekil 31. Peroksit katkılı sülfürik asit liçinin bakır kazanımı üzerine etkinliğinin karşılaştırılması deneyi (%5 (a/h) katı oranı, 120 dk)

Şekil 31'in devamı



Literatürde ABDK'ından metallerin kazanımında sülfürik asitin kullanılmış olduğu birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda uygun koşullarda oksitleyici varlığında ve yüksek sıcaklıklarda metal kazanım veriminin yüksek olduğu görülmektedir. Hurda TV kartlarından H₂SO₄+H₂O₂ varlığında metal kazanımının sıcaklığa bağlı olarak tasarım deneyleri planlanmıştır. Deney sonuçlarına göre bakır neredeyse tamamı uygun koşullarda kazanılmıştır (Deveci vd., 2010). Yazıcı & Deveci (2013) yapmış oldukları bir çalışmada H₂SO₄-CuSO₄-NaCl liç sistemini kullanarak ABDK'dan bakırı uygun koşullarda >%93 verimle kazanmışlardır. Aynı çalışmada bakırın yüksek verimle (%99) kazanıldığı koşullarda Fe (%90), Ni (%92) ve Ag'de (%92) yüksek verimle kazanılmıştır. Başka bir çalışmada ABDK'dan bakır, demir, çinko, nikel ve alüminyum H₂SO₄+H₂O₂ liç sistemiyle 12 saatte %95 in üzerinde verimle kazanmışlardır (Oh vd., 2003).

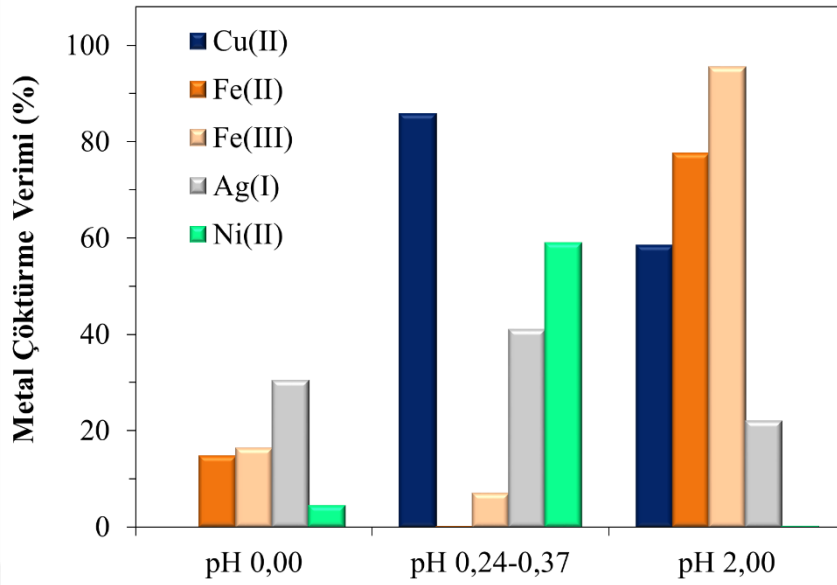
3.2. Çözeltilerden Çözücü Yer Değiştirme Kristalizasyonu (SDC) Yöntemiyle Metal Kazanımı

3.2.1. Sentetik MSA Çözeltilerinden Deneyler

SDC yöntemiyle çözeltilerden metallerin sülfat tuzu olarak çöktürülerek kazanımına yönelik literatürde sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalar da esas olarak sülfürik asit liçi sonrası metal kazanımına dair çalışmalardır (Moldoveanu, 2006; Moldoveanu & Demopoulos, 2002; 2015; Aktaş & Açma, 2002; Yazıcı & Deveci, 2016 Aktaş, 2011). SDC yönteminin özellikle sülfat çözeltilerinden metallerin çöktürülmesinde etkili olduğu, nitrik asit (HNO_3), hidroklorik asit (HCl) ve hidrojen bromür (HBr) çözeltilerinden yapılan çalışmalarda metallerin çökmediği bildirilmiştir (Aktaş, 2011). Bununla ilgili olarak, Moldoveanu & Demopoulos (2014) klorür ortamında SDC yönteminin etkinliğini incelemiş ve metallerin klorür ortamında çökmediğini gözlemlemiştir.

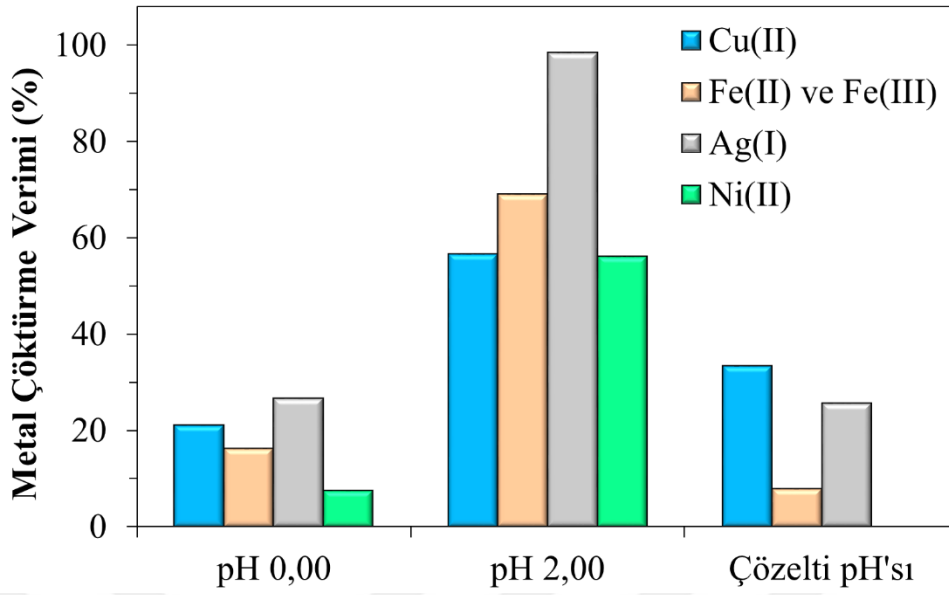
Özellikle son yıllarda MSA alternatif bir liç reaktifi olarak çeşitli cevher, konsantre ve atıkların liçinde kullanılmış ancak liç sonrasında elde edilen yüklü liç çözeltilerinden metallerin kazanımı ile ilgili çalışmalar oldukça sınırlıdır (Crane & Sapsford, 2018; Ajiboye vd., 2019; Jadhaio vd., 2023). Bu tez kapsamında MSA çözeltilerinden SDC yöntemi ile metallerin kazanımı araştırılmıştır. Bu kapsamda da MSA çözeltilerinden metallerin SDC yöntemiyle çöktürülmesi hakkında temel bir çalışma olması açısından sentetik çözeltilerden çöktürme deneyleri sürdürülmüştür.

SDC yönteminin uygunluğunu belirlemek amacıyla sentetik olarak hazırlanan MSA liç çözeltilerinden aseton kullanılarak metallerin çöktürülmesi irdelenmiştir. Bu deneylerde bakır (II) (5 g/L sülfat tuzundan), demir (II) (5 g/L sülfat tuzundan) ve demir (III) (5 g/L sülfat tuzundan), gümüş (I) (1 g/L nitrat tuzundan) ve nikel (II) (5 g/L sülfat tuzundan) içeren MSA (1,00 M) çözeltileri kullanılmıştır. Deneylerde çözeltilerin doğal pH'sında, pH 0 ve pH 2'de aseton ilave edilerek yapılan çöktürme deneyleri sonuçları Şekil 32'de sunulmuştur. Bu sonuçlara göre çözeltinin kendi pH'sında %86 Cu, %41 Ag ve %59 Ni çöktürme verimi elde edilmiştir (Şekil 32).



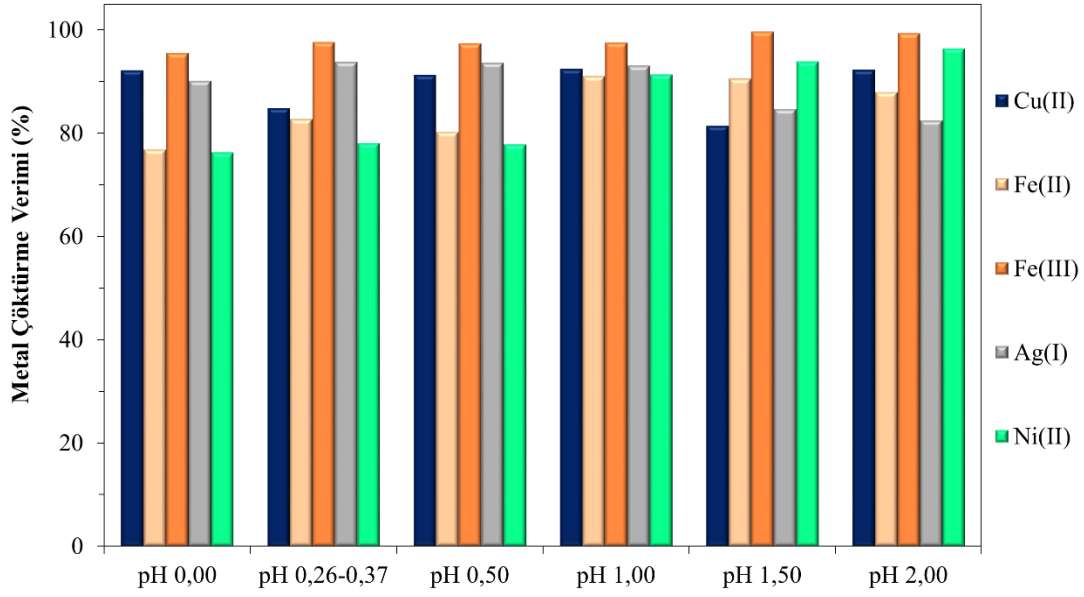
Şekil 32. Sentetik metal-MSA çözeltilerinden SDC yöntemiyle metallerin farklı pH'larda aseton kullanılarak çöktürülmesi (Çözelti pH'sı 0,24-0,37, Çözelti= 3,00 mL, Aseton/Çözelti (h/h) oranı 3, karıştırma süresi 15 dk (200 rpm), santrifüj süresi 3 dk, 20±2°C)

Yüklü liç çözeltilerini temsilen çoklu metal-MSA çözeltisinden de deneyler yapılmıştır. pH 0'da yapılan deneylerde çözeltiden metal çöktürme verimi toplam demir (Fe(II) ve Fe(III)) ile nikel için sırasıyla %16,4, %21,2 ve %7,6 olarak belirlenmiştir (Şekil 33). Bütün metaller için en yüksek metal çöktürme verimi pH 2'de elde edilmiştir. Tek metal-MSA çözeltilerinden yapılan çöktürme deneyleri ile kıyaslandığında pH 2'da demir (II) %77,5 ve demir (III) %95,4 çöktürme verimine sahipken aynı pH'da çoklu metal-MSA çözeltisinden yapılan çöktürme deneylerinde toplam demir çökme verimi %69,1 olarak belirlenmiştir. Ayrıca pH 2'de tek metal çözeltilerinde çökmeyen nikel ve %22 çökme verimine sahip olan gümüşün ise çoklu metal-MSA çözeltilerinden yapılan deneyde %56,2 nikel için ve %98,6 gümüş için verimle çöktüğü görülmektedir. Bakır içinse demir ile benzer bir durum tespit edilmiş olup tek bakır-MSA çözeltisinden pH 0,29'da (çözeltinin kendi pH'sı) %95,4 verimle çökerken çoklu metal-MSA çözeltisinden %56,7 verimle çökmektedir. Bu durum metallerin çözeltide birlikte bulunduğu koşulda birbirlerinin çökme karakteristiklerini etkilediğini göstermektedir. Bu deneylerde metal içeren sentetik MSA çözeltileri hazırlanırken metal sülfat tuzları kullanılmıştır. Buna göre metallerle birlikte ortama eklenen sülfat tuzunun çökme işlemini olumlu yönde etkilemiş olabilir. Sülfat iyonlarının etkisi ayrıca araştırılmıştır.

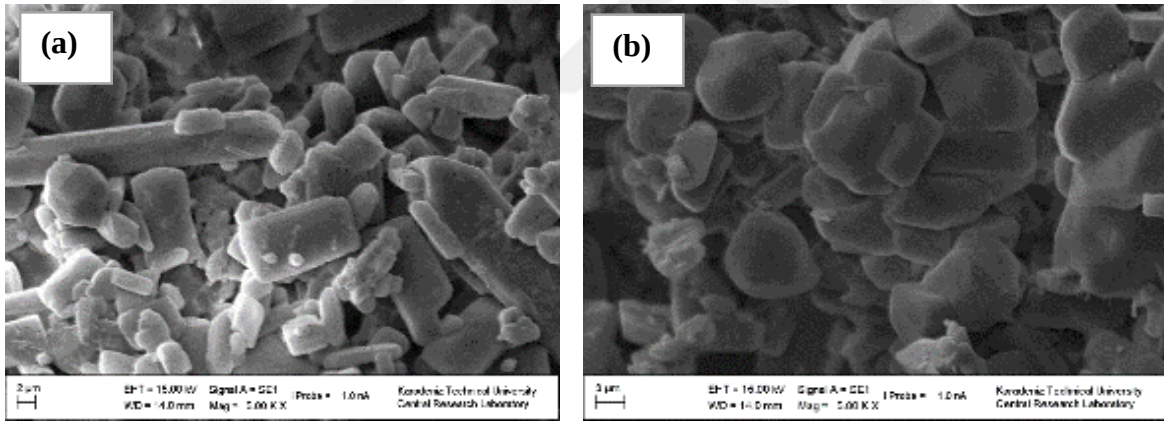


Şekil 33. Sentetik çoklu metal-MSA çözeltilerinden SDC yöntemiyle aseton kullanılarak yapılan çöktürme deneylerinde pH etkisi (Çözelti pH'sı 0,24, Çözelti= 3,00 mL, Aseton/Çözelti (h/h) oranı 3, karıştırma süresi 15 dk (200 rpm), santrifüj süresi 3 dk, $20\pm 2^\circ\text{C}$)

Ortamdaki sülfat (SO_4^{2-}) konsantrasyonunun etkisini irdelemek amacıyla sentetik MSA (1,00 M) metal çözeltileri toplam 1,00 M sülfat (SO_4^{2-}) içerecek şekilde hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden aseton ile metallerin çöktürülmesi farklı pH'larda (çözelti doğal pH (Şekil 34), pH 0,00-0,50-1,00-1,50-2,00) incelenmiştir. Şekil 34'ten görüleceği gibi toplam 1,00 M SO_4^{2-} içeren çözeltilerden yüksek metal çöktürme verimlerine ulaşılmıştır. Elde edilen sonuçlar ayrıca pH'ın çöktürme işlemini olumlu yönde etkilediğini göstermiştir. Buna göre yüksek pH'larda tek metal-MSA çözeltilerden metallerin neredeyse tamamının çöktüğü belirlenmiştir (Şekil 34). Sülfat içeriği eklenen metal tuzu ile sınırlı olan çözeltilerden elde edilen çöktürme sonuçları ile karşılaştırıldığında düşük pH'larda dahi yüksek bakır çöktürme verimlerine ulaşılmıştır (pH 0'da %92,1 gibi) pH yükseldikçe özellikle nikel çöktürme veriminin belirgin bir şekilde iyileştiği tespit edilmiştir. Çöktürme sonucu elde edilen çökeleklerin SEM görüntüleri Şekil 35'te sunulmuştur. Tek bakır-MSA çökeleğine ait SEM görüntüsü Şekil 35 (a)'da ve XRD analizi Şekil 36'da verilmiştir. Çöken kısımda CuSO_4 olduğu belirlenmiştir.

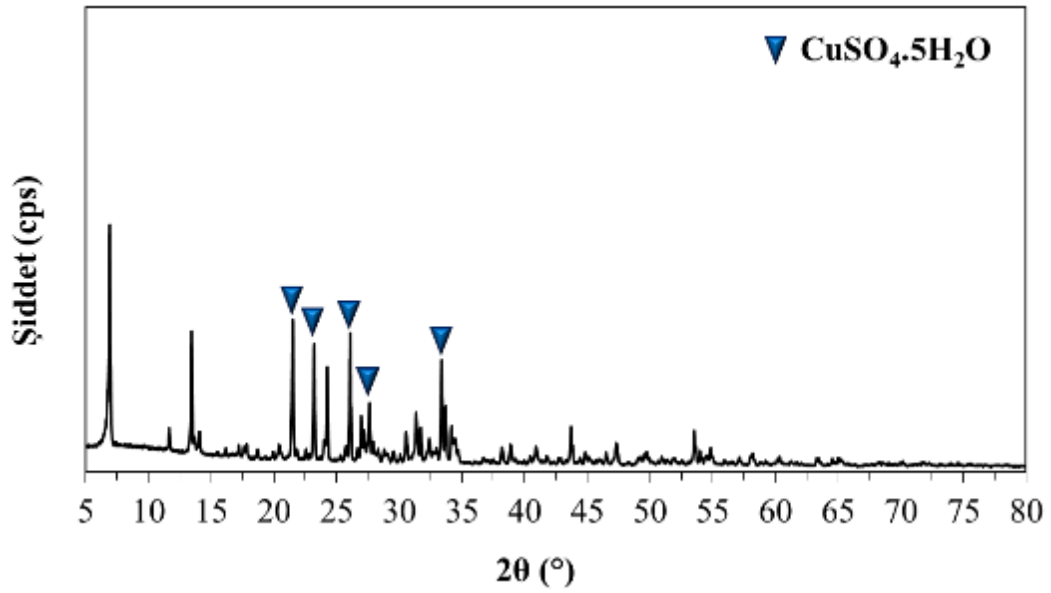
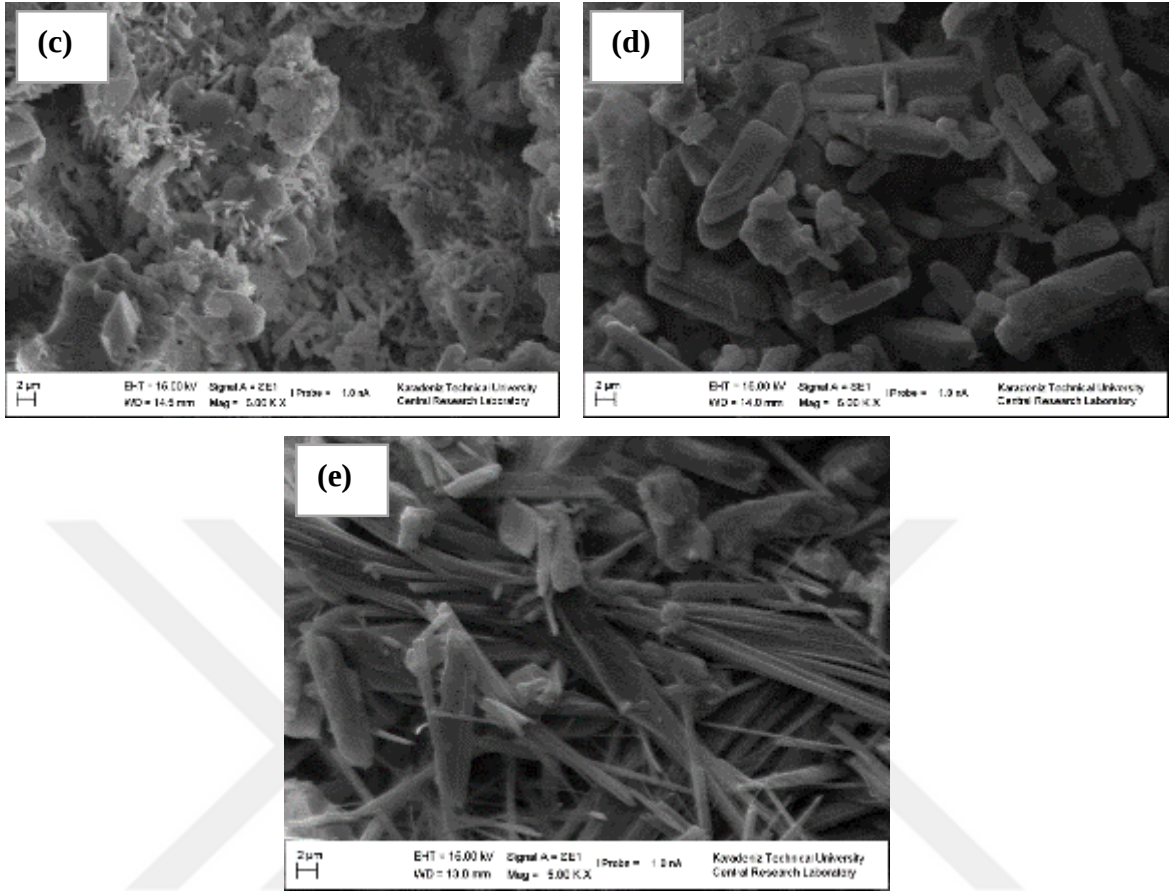


Şekil 34. Farklı pH’larda toplam 1,00 M SO_4^{2-} içeren metal-MSA çözeltilerinden SDC yöntemiyle aseton kullanılarak yapılan çöktürme deneyleri sonuçları (Doğal çözelti pH’sı 0,26-0,37, çözelti hacmi: 4,00 mL, aseton/çözelti (h/h) oranı: 3, karıştırma süresi: 15 dk (200 rpm), santrifüj süresi 3 dk, $20 \pm 2^\circ\text{C}$)



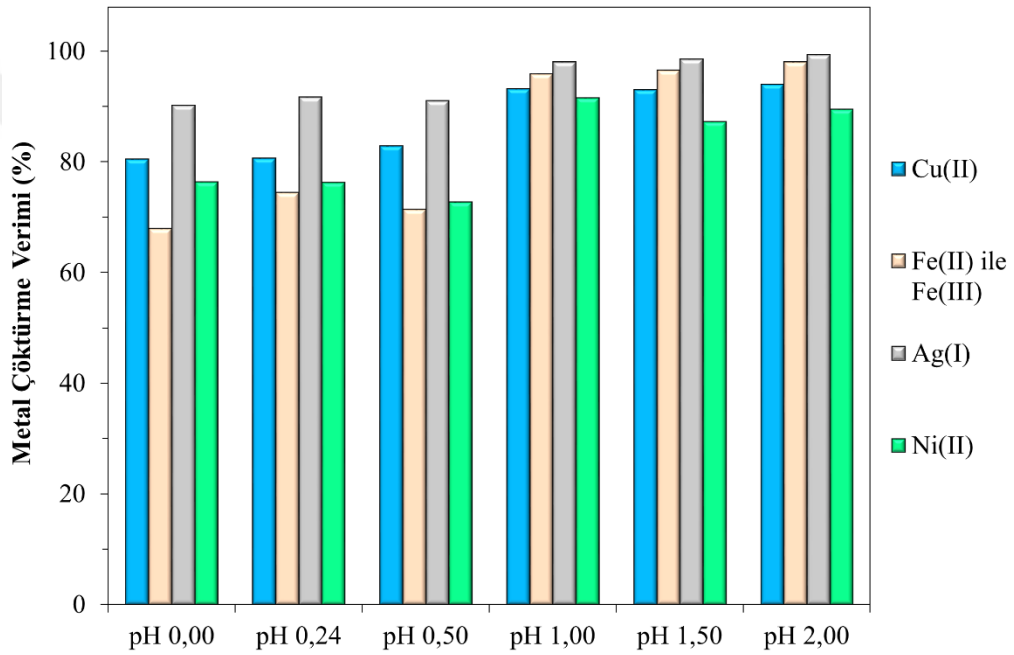
Şekil 35. Toplam 1,00 M SO_4^{2-} içeren sentetik tek metal-MSA çözeltilerinden SDC yöntemiyle aseton kullanılarak yapılan çöktürme sonrasında elde edilen çökeleklerin SEM görüntüleri ((a) Cu-MSA, (b) Fe (II)-MSA, (c) Fe (III)-MSA, (d) Ag (I)-MSA ve (e) Ni-MSA çözeltisinden) (aseton/çözelti (h/h) oranı 3 ve pH 1,00)

Şekil 35'in devamı

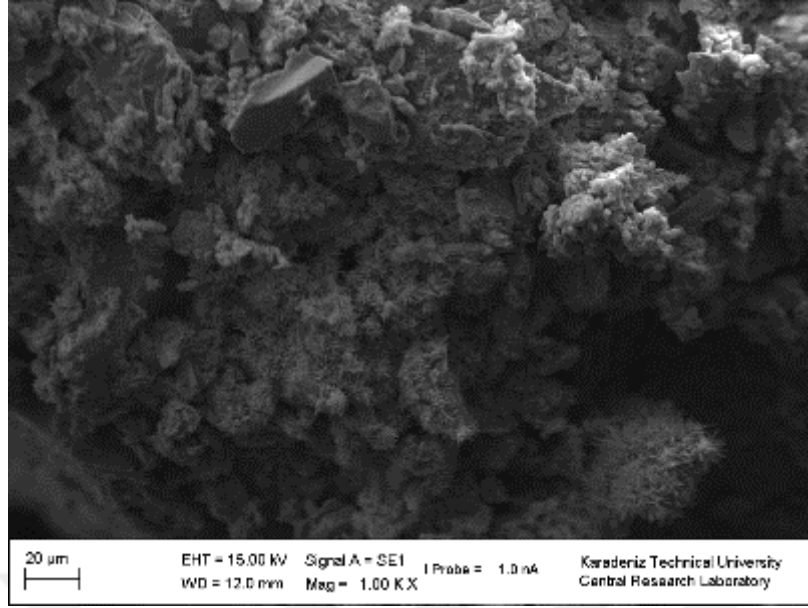


Şekil 36. Tek Cu-MSA çözeltisinden çökeleğin XRD analizi (aseton/çözelti (h/h) oranı 3 ve pH 1,00)

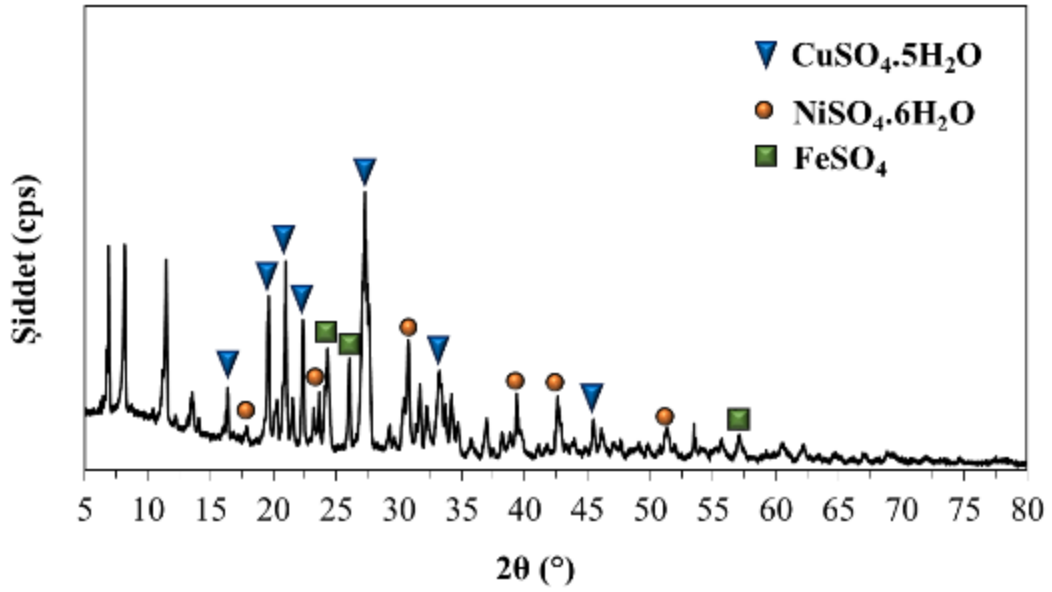
Tek metal-MSA çözeltilerinden yapılan çöktürme deneyleri sonuçlarına benzer olarak sülfat eklentisinin olumlu etkisi çoklu metal-MSA çözeltilerinde de tespit edilmiştir (Şekil 37). pH arttıkça metallerin çökme verimleri olumlu yönde etkilenmektedir. Bu deneylerde bütün metaller için pH 1 olduğunda %90'ın üzerinde çöktürme verimleri elde edilmiştir (Şekil 37). Bu veriler, sülfatın ortamdaki varlığına ve konsantrasyonunun MSA çözeltilerinden metallerin çöktürülmesini etkileyen önemli bir parametre olduğunu göstermiştir. Çoklu metal-MSA çözeltilerinin pH 1,00'da elde edilen çökeleşine ait SEM görüntüsü Şekil 38'de ve XRD analizi Şekil 39'da verilmiştir.



Şekil 37. Farklı pH'larda toplam 1,00 M SO_4^{2-} içeren sentetik çoklu metal-MSA çözeltilerinden SDC yöntemiyle aseton kullanılarak yapılan çöktürme deneyleri sonuçları (Doğal çözelti pH'sı 0,24, çözelti hacmi: 4,00 mL, aseton/çözelti (h/h) oranı 3, karıştırma süresi 15 dk (200 rpm), santrifüj süresi 3 dk, $20 \pm 2^\circ\text{C}$)



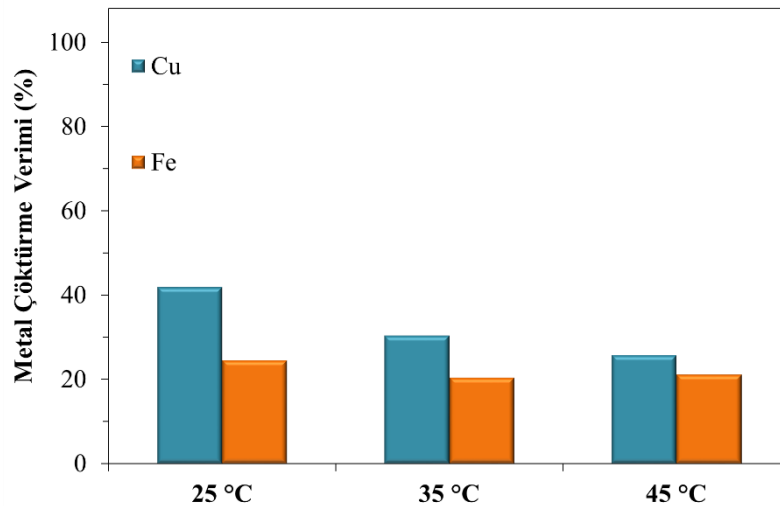
Şekil 38. Çoklu metal-MSA yapılan çöktürme sonrası çökeleğin SEM görüntüsü (aseton/çözelti (h/h) oranı 3 ve pH 1,00)



Şekil 39. Çoklu metal-MSA yapılan çöktürme sonrası çökeleğin XRD analizi (aseton/çözelti (h/h) oranı 3 ve pH 1,00)

3.2.1. Yüklü MSA Liçi Çözeltilerinden SDC Yöntemiyle Metal Çöktürme Ön Testleri

MSA liçi çözeltilerinden SDC yöntemiyle metal çöktürmesine dair literatürde çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle SDC yöntemiyle çöktürme kısmını daha detaylı olarak araştırmak amacıyla ön testler yapılmış ve buna bağlı olarak tasarım deneyleri planlanmıştır. Bu kapsamda çöktürme deneylerinde ABDK'nın 1,00 M MSA, 2,00 M H₂O₂ (1,00 mL/15dk dozajlanarak) çözeltisi ile %10 (a/h) katı oranında, 40°C'de ve 24 saat liçi sonunda elde edilen yüklü liç çözeltisi kullanılmıştır. Ön testlerde organik çözücü olarak aseton kullanılmıştır. Bu kapsamda ilk olarak en uygun çöktürme sıcaklığını belirlemek için 25, 35 ve 45°C sıcaklıklarda yapılan deney sonuçlarına bakıldığında sıcaklığın artmasıyla birlikte bakır kazanım veriminin düştüğü görülmektedir (Şekil 40). Demir ve gümüş kazanımında sıcaklığın etkisi sınırlı kalmıştır. Literatürde yapılan sülfürik asit çözeltilerinden çöktürme deneyleri oda sıcaklığında (20°C) gerçekleştirilmektedir. SDC yönteminin, klasik tuz kristalizasyonu yönteminden ayıran en önemli avantajı çöktürme esnasında ısı gereksinimine ihtiyaç duyulmamasıdır (Aktaş, 2013). Yapılan çalışmada sıcaklık düşük olsa da (Aktaş, 2013) sıcaklık artışıyla birlikte metal kazanım verimlerinin artacağı düşünülmüş ancak yapılan sıcaklık etkisi deneyleri sonucunda sıcaklığın olumsuz etkisi olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle çöktürme deneyleri oda sıcaklığında (20±2°C) gerçekleştirilmiştir.

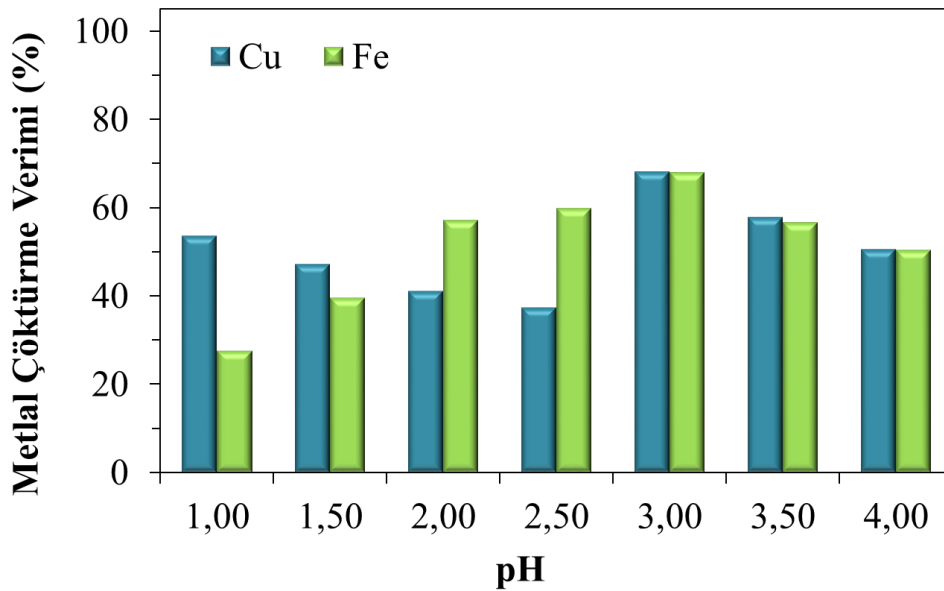


Şekil 40. Peroksit katkılı MSA liçi çözeltisinden SDC yöntemiyle aseton kullanılarak yapılan çöktürmede sıcaklığın etkisi (Doğal çözelti pH'sı 0,48, aseton/çözelti (h/h) oranı 3, karıştırma süresi 15 dk (200 rpm); çözelti hacmi: 4,00 mL, santrifüj süresi 3 dk, 20±2°C)

Çöktürme deneylerinde çözelti pH'sı NaOH ile ayarlanmış ve de pH aseton ilavesi öncesinde ve sonrasında takip edilmiştir. Aseton ilavesi sonrası çözelti pH'sında hafif bir artış (Tablo 43) olduğu tespit edilmiştir. Bu artış kullanılan asetonun pH'sının 7,00 (20 °C) olmasına bağlanabilir. Şekil 41'dan da görüldüğü gibi pH yükseldikçe çökme verimi artmıştır. Bu sonuçlara dayanarak asetonun kullanılacağı çökme tasarım deneylerinde pH için en düşük değer 0,00 ve en yüksek değer 2,50 olarak alınmıştır.

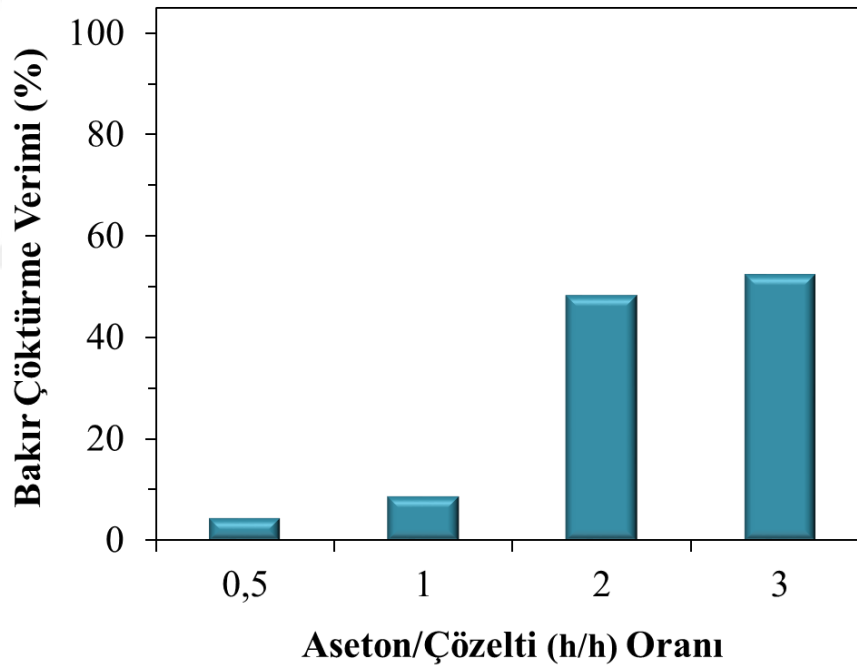
Tablo 43. Liç çözeltisinin çöktürme öncesi ve aseton ile çöktürme sonrası pH değişimleri (Deneysel koşullar: aseton/çözelti (h/h) oranı: 3, karıştırma süresi: 15 dk (200 rpm), çözelti hacmi: 4,00 mL, santrifüj süresi: 3 dk, 20±2°C)

Başlangıç pH	Çöktürme Sonrası pH
1,08	1,24
1,54	1,86
2,02	2,31
2,50	2,74
3,09	3,39
3,54	3,75
4,04	4,29



Şekil 41. Peroksit katkılı MSA liç çözeltisinden SDC yöntemiyle aseton kullanılarak yapılan çöktürmede pH'ın etkisi (Deneysel koşullar: aseton/çözelti (h/h) oranı: 3, karıştırma süresi: 15 dk (200 rpm), çözelti hacmi: 4,00 mL, santrifüj süresi: 3 dk, 20±2°C)

Şekil 42’de aseton/çözelti oranının bakır çöktürme verimine etkisi sunulmuştur. Elde edilen sonuçlar aseton/çözelti oranının önemli bir etken olduğunu ve bu oran arttıkça metal çöktürme veriminin artma eğiliminde olduğunu göstermiştir. Düşük aseton/çözelti oranlarında (hacimce (h/h), ≤ 1), artış eğilimine rağmen kayda değer oranda bir bakır çökmesi gözlenmemiştir. Ancak, bu oran ≥ 2 ’ye çıkarıldığında önemli bir bakır çökmesi elde edilmiştir. Denenen en yüksek aseton/çözelti oranında (3) bakır çöktürme verimi %52,5’e olarak kaydedilmiştir. Bu sonuçların daha önce yapılan çalışmalarda bildirilen sonuçlar ile uyumlu olduğu görülmektedir. Aktaş (2006) tarafından etanolün organik çözücü olarak kullanıldığı bir çalışmada SDC yöntemiyle etanolün miktarının artmasıyla bakır çökme veriminin arttığı ve etanol/çözelti oranı (h/h) 3:1 olduğu durumda %96 verimle bakırın CuSO_4 formunda kazanıldığı bildirilmiştir (Aktaş, 2006).

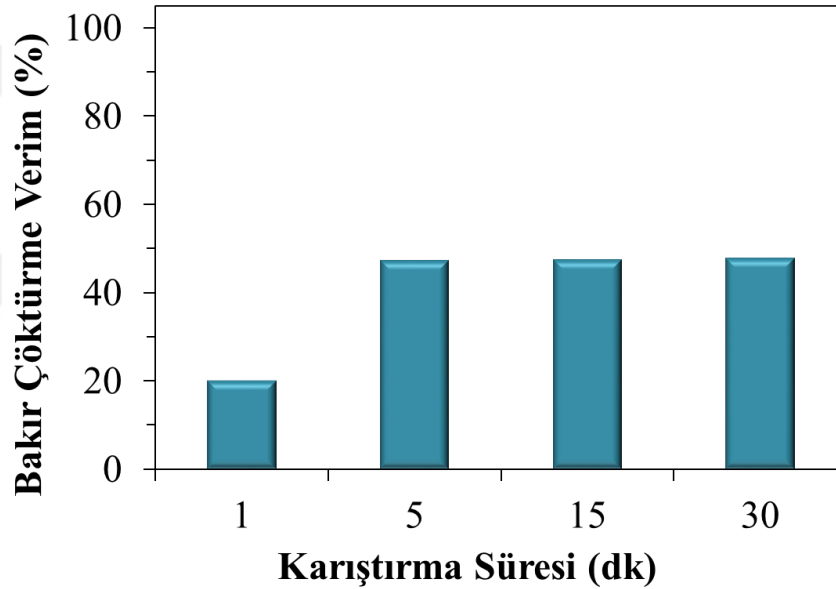


Şekil 42. Peroksit katkılı MSA liçi çözeltisinden SDC yöntemiyle aseton kullanılarak yapılan bakır çöktürmede aseton/çözelti oranının etkisi (Doğal çözelti pH'sı 0,48, karıştırma süresi 15 dk (200 rpm), çözelti hacmi: 4,00 mL, santrifüj süresi 3 dk, $20 \pm 2^\circ\text{C}$)

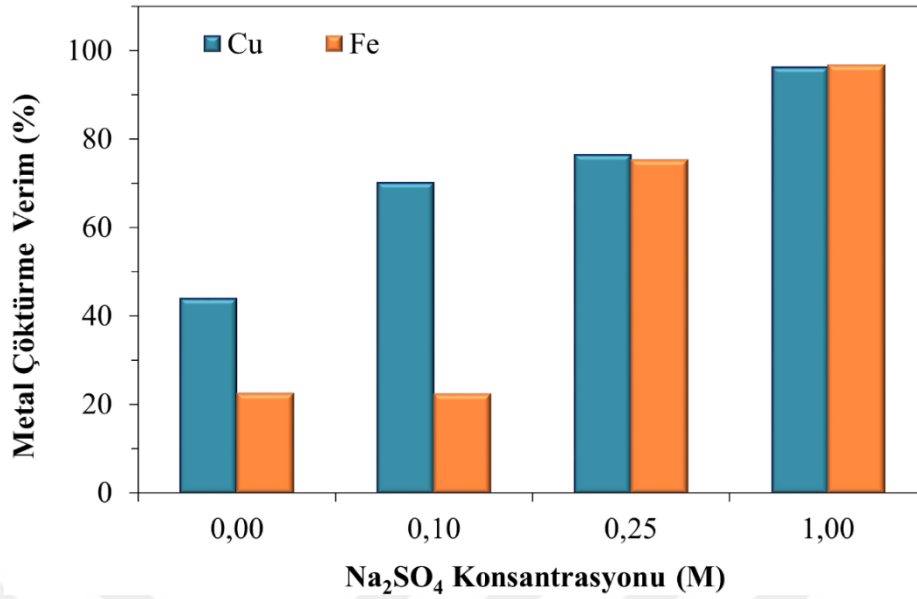
Karıştırma kimyasal reaksiyonların özellikle kinetiği açısından önemli bir etken olup yeterli düzeyde bir karıştırmanın sağlanması gerekir. Buna nedenle karıştırma süresinin çöktürme verimi üzerine etkisi araştırılmış ve sonuçlar Şekil 43’da görülmektedir. Buna göre çökme işleminin hızlı olduğu ve aseton ilavesinin hemen sonrasında (45. saniye, $t=1$ dk) bakırın %20,1’i çökelmiştir. İlk 5 dakikalık çalkalama sonrasında bakırın çökmesi hemen

hemen tamamlanmış olup %47,2 bakır çökme verimi elde edilmiş, ilerleyen süreçte çökme veriminde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir (Şekil 43).

Şekil 44’de ortama sülfat eklentisinin (0,00-1,00 M Na_2SO_4) metallerin çöktürülmesine etkisi sunulmuştur. Liç çözeltisine sülfat ilavesiyle birlikte ortamdaki sülfat konsantrasyonu arttıkça metallerin çökme veriminin arttığı gözlenmiştir (Şekil 44). Sülfat olmadığı durumda aseton ile %44 bakır çökme verimi elde edilmişken sülfat konsantrasyonu 1,00 M olması durumunda %96,3 bakır çökme verimi elde edilmiştir. Sülfat eklemenin olumlu etkisi takip edilen diğer metaller için de gözlenmiş olup 1,00 M Na_2SO_4 konsantrasyonunda çökme verimi demir için %96,7, gümüş için %99,4 ve nikel için %95,8 olarak bulunmuştur.



Şekil 43. Peroksit katkılı MSA liç çözeltisinden SDC yöntemiyle aseton kullanılarak yapılan çöktürmede karıştırma süresinin etkisi (Doğal çözelti pH'sı 0,48, aseton/çözelti (h/h) oranı 3, karıştırma süresi 5-15-30-45 dk (200 rpm), çözelti hacmi: 4,00 mL, santrifüj süresi 3 dk, $20 \pm 2^\circ\text{C}$)



Şekil 44. Peroksit katkılı MSA liçi çözeltisinden SDC yöntemiyle aseton kullanılarak yapılan çöktürmede Na₂SO₄ konsantrasyonunun etkisi (Doğal çözelti pH'sı 0,48, aseton/çözelti (h/h) oranı 3, karıştırma süresi 15 dk (200 rpm), çözelti hacmi: 4,00 mL, santrifüj süresi 3 dk, 20±2°C)

Erust ve arkadaşları (2021) yapmış oldukları bir çalışmada ABDK'ların biyoliçinden elde ettikleri yüklü çözeltiden bakırı SDC yöntemiyle aseton kullanarak %99,9 çökme verimiyle kazandıklarını belirtmişlerdir. Başka bir çalışmada ise ABDK'larından pH'sı 2,50'e ayarlanmış peroksit katkılı sülfürik asit çözeltisinden aseton/çözelti oranı (h/h) 4 olduğunda bakırın %99,7 çökme verimiyle kazanıldığı belirtilmiştir (Yazıcı & Deveci, 2016). Bu çalışmalara ek olarak galvanizli çelik ürünlerinden sülfürik asit liçi sonrasında çinko, etil alkol ile pH 2,50'te alkol/çözelti oranı (h/h) 2,50'e ayarlanarak %100 çökme verimiyle kazanılmıştır (Aktaş & Açma, 2002). Aktaş (2011) ayrıca bakır sülfat çözeltisinden (25,58 g/L Cu) bakırı etil alkol ile %90 verimle (pH 3,50, etil alkol/çözelti oranı (h/h) 1) çöktürmüştür. Malakit cevherinin peroksit katkılı sülfürik asit liçi ile elde edilen yüklü liçi çözeltilerinden (%25,07 Cu) etanol ile %98,5 ve metanol ile %99 verimle (alkol/çözelti oranı (h/h) 1,75) bakırın kazanıldığı bildirilmiştir (Kokes vd., 2014).

Yapılan çalışmalardan da görüldüğü gibi SDC yöntemi yüksek metal konsantrasyonuna sahip farklı cevher, konsantre ve atıklardan elde edilen sülfürik asit çözeltileri için uygun ve uygulaması kolay bir yöntemdir. Ayrıca yöntem, geleneksel kristallendirme işlemlerinde olduğu gibi ısı işlem gerektirmediği için enerji tasarrufu da sağlanmaktadır (alkolün tekrar kazanımı da mümkün olup daha düşük sıcaklıklarda alkol

çözelti ayrımı yapılabilir). Çevresel açıdan uygun ve endüstriyel olarak da uygulanabilecek bir yöntemdir.

3.2.2. Aseton Kullanılarak SDC Yöntemiyle Çöktürme Tasarım Deneyleri

Ön testler kapsamında yapılan deneylerden elde edilen sonuçlardan yararlanılarak tasarım deneyleri (parametreler ve aralıkları) planlanmıştır. Tasarım deneylerinde çöktürme işlemine etkiden etkenler ve bunların etkileşimleri detaylı olarak değerlendirilmiştir. Peroksit katkılı MSA liçi çözeltilerinden metallerin SDC yöntemiyle kazanılması kapsamında aseton ile yapılacak olan tasarım deneyi için pH (0,00-2,50), aseton/çözelti (h/h) oranı (0,50-3,00) ve sülfat konsantrasyonu (0,00-1,00 M) parametrelerinin etkilerinin incelendiği çöktürme deneyi sonuçları Tablo 44’de sunulmuştur. pH ayarlaması 5 M NaOH ile yapılmıştır. pH’nın 0,00 olduğu, aseton/çözelti oranı (h/h) 1,75 ve sülfat konsantrasyonunun 0,50 M olduğu koşulda (Deney No 9) bakır ve gümüş çöktürme verimleri sırasıyla %88,8 ve %99,6 olarak bulunmuştur. Aynı deney koşulunda demir ise %11,7 oranında çökmüştür. Bu koşul bakır ve gümüşün birlikte çöktürülerek demirden ayrılabilceği uygun bir koşuldur. 1., 5. ve 11. deneylerde ise gümüş seçimli (%97,1) olarak çökmüştür. Bu deneyler düşük pH ($\leq 1,25$) ve aseton/çözelti oranında ($\leq 1,01$) gerçekleştirilmiştir. Sülfat eklenmediği 13. deneyde seçimli olmakla birlikte gümüşün sadece %48,3’ü çökmüştür. Genel olarak pH, aseton/çözelti oranı, sülfat konsantrasyonu arttıkça metallerin çökmesinin olumlu yönde etkilendiği gözlenmiştir.

Tablo 45’de verilerin istatistiksel analizi (ANOVA) sonuçları verilmiştir. Genel olarak bakıldığında aseton/çözelti oranı (h/h) ve sülfat (M) konsantrasyonunun doğrusal etkilerinin bakır kazanımı için %95 güven düzeyinde ($\alpha=0,05$) anlamlı olduğu belirlenmiştir. Bunun yanında aynı parametrelerin ikili etkileşim etkileri de aynı güven aralığında anlamlı olduğu görülmektedir. Şekil 45’de tasarım parametrelerine ait etkileşimlerini gösterir yüzey grafikleri yer almaktadır. Modele ait bakır çöktürme verimi denklemi (32)’de verilmiştir.

$$\text{Bakır Çöktürme Verimi (\%)} = 75,82 + 8,45.A + 29,00.B + 11,79.C - 11,03.B^2 - 12,07.C^2 \quad (R^2=\%81,9; R^2_{(Adj)}=\%75,5) \quad (32)$$

Tablo 44. Peroksit katkılı MSA liç çözeltilerinden SDC yöntemiyle aseton kullanarak çöktürme verimi sonuçları (MBT)

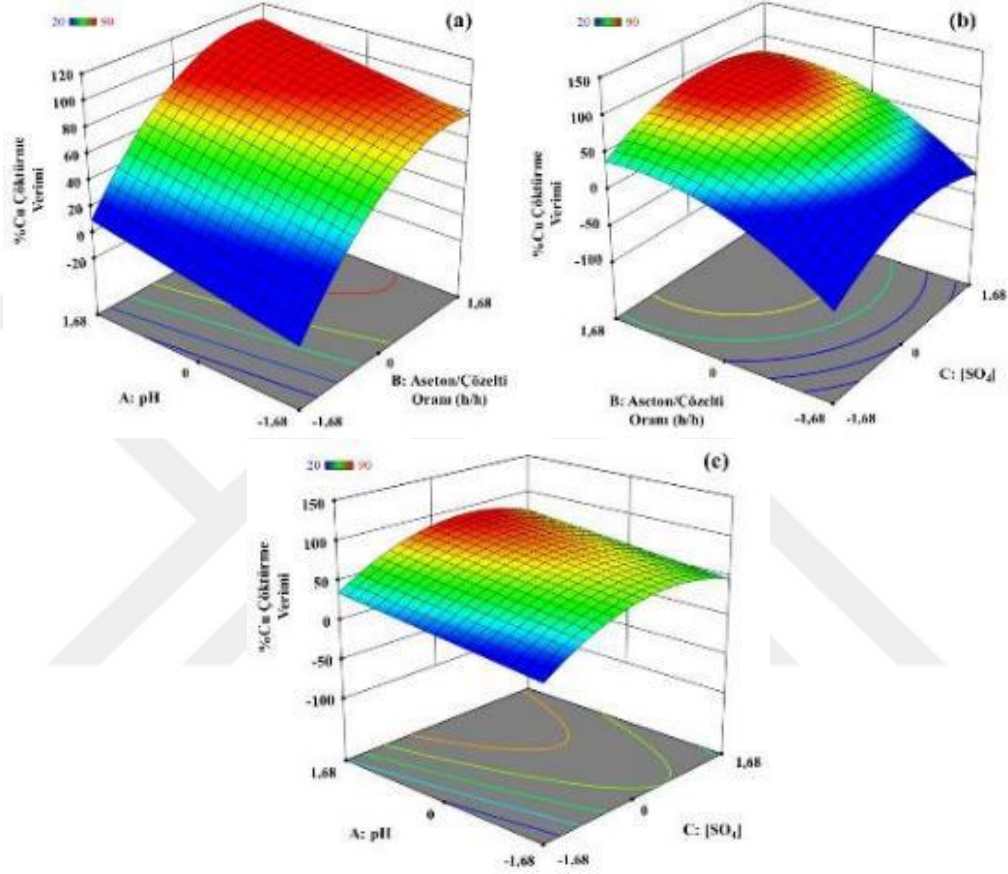
Deney No	Parametreler			Metal Çöktürme Verimi (%)	
	pH	Aseton/Çözelti (h/h) Oranı	SO ₄ ²⁻ (M)	Cu	Fe
1	0,51	1,01	0,20	0,00	0,00
2	1,99	1,01	0,20	27,8	48,3
3	0,51	2,49	0,20	72,0	43,4
4	1,99	2,49	0,20	100	83,1
5	0,51	1,01	0,80	0,00	0,00
6	1,99	1,01	0,80	59,5	65,9
7	0,51	2,49	0,80	70,9	76,1
8	1,99	2,49	0,80	88,3	56,6
9	0,00	1,75	0,50	88,8	11,7
10	2,50	1,75	0,50	78,5	92,1
11	1,25	0,50	0,50	0,00	0,00
12	1,25	3,00	0,50	90,5	90,0
13	1,25	1,75	0,00	0,00	0,00
14	1,25	1,75	1,00	84,6	84,6
15-20	1,25	1,75	0,50	73,4±0,6	75,3±0,3

Tablo 45. Peroksit katkılı MSA liç çözeltisinden SDC yöntemiyle aseton kullanarak bakır çöktürme verimleri (%) varyans analizi

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler	F Değeri	P Değeri
Model	17932,08	5	3586,42	12,72	< 0.0001
A: pH	975,18	1	975,18	3,46	0,0841
B: Aseton/Çözelti (h/h) Oranı	11488,47	1	11488,47	40,75	< 0.0001
C: [SO ₄ ²⁻]	1899,56	1	1899,56	6,74	0,0212
B ²	1769,19	1	1769,19	6,28	0,0252

Tablo 45'in devamı

C ²	2120,46	1	2120,46	7,52	0,0159
Hata	1,90	5	0,3800		
Toplam	21879,14	19			



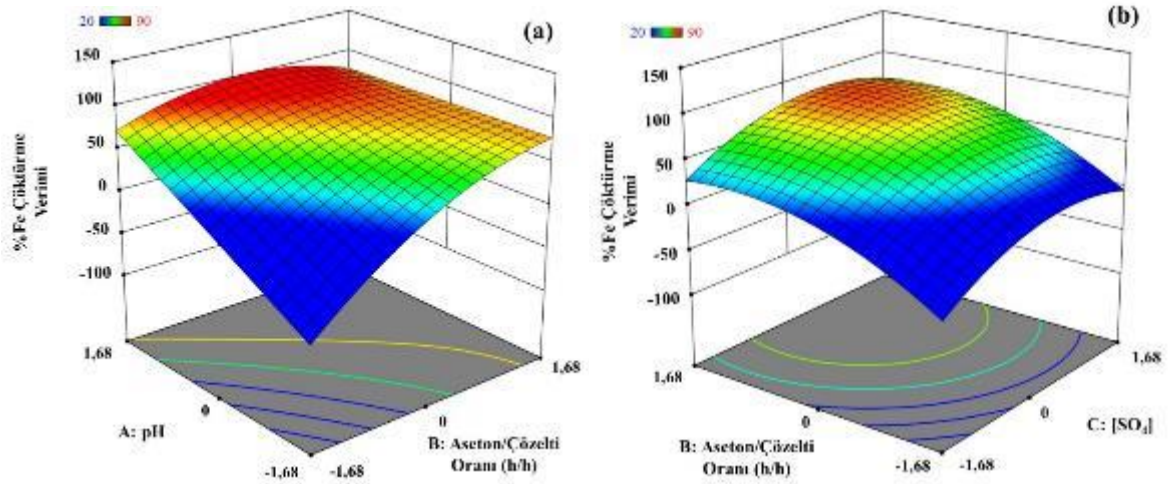
Şekil 45. MBT’de Peroksit katkılı MSA liçi çözeltisinden SDC yöntemiyle aseton kullanılarak yapılan bakır çöktürme üzerine parametrelerin ikili etkileri (a) pH-Aseton/Çözelti (h/h) Oranı; (b) Aseton/Çözelti Oranı (h/h)-[SO₄²⁻]; (c) pH-[SO₄²⁻] (20±2°C)

Tasarım deneylerinde demir için 2 ve 4. deneylerin sonuçlarına (Tablo 45) bakıldığında düşük sülfat konsantrasyonunda (0,20 M) ve pH 1,99 iken aseton miktarındaki artışla birlikte demir çöktürme verimi de %48,3’ten %83’e çıkmaktadır. Aseton/Çözelti oranı (h/h) orta seviyede (1,75 kat) iken pH artışı (0-2,50) ile birlikte demir kazanım verim %80 artmıştır. Ayrıca sülfat konsantrasyonundaki artışın pH ve Aseton/Çözelti oranı (h/h) orta seviyede tutulduğu durumda demir çöktürme verimi üzerine olumlu etkisi olduğu görülmektedir (13-14. deneyler). Bununla birlikte varyans analiz tablosunda (Tablo 46,

Şekil 46) parametrelerin doğrusal etkilerinin ve $[\text{SO}_4^{2-}]$ derişimin ikinci dereceden etkisinin %95 güven düzeyine ($\alpha=0,05$) anlamlı olduğu bulunmuştur. Modele ait demir çöktürme verimi denklemi (33)'te verilmiştir.

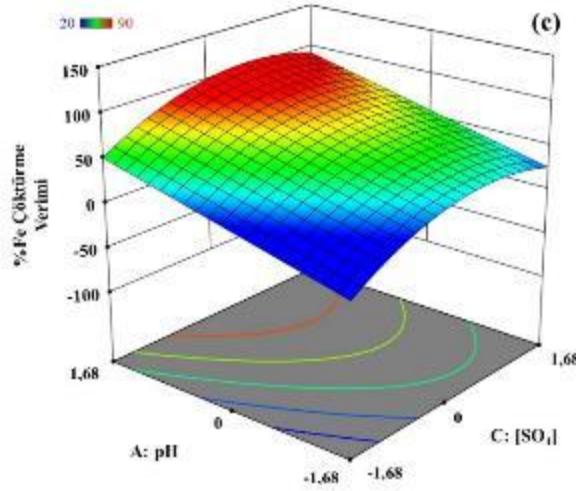
Tablo 46. Peroksit katkılı MSA liç çözeltisinden SDC yöntemiyle aseton kullanarak demir çöktürme verimleri (%) varyans analizi

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler	F değeri	P değeri
Model	17535,27	6	2922,54	9,71	0,0004
A-pH	5315,20	1	5315,20	17,66	0,0010
B-Aseton/Çözelti (h/h) Oranı	6429,69	1	6429,69	21,36	0,0005
C- $[\text{SO}_4^{2-}]$	2020,68	1	2020,68	6,71	0,0224
AB	1105,12	1	1105,12	3,67	0,0776
B ²	1313,85	1	1313,85	4,36	0,0569
C ²	1590,10	1	1590,10	5,28	0,0388
Hata	0,5778	5	0,1156		
Toplam	21449,03	19			



Şekil 46. MBT'de peroksit katkılı MSA liç çözeltisinden SDC yöntemiyle aseton kullanılarak yapılan demir çöktürme üzerine parametrelerin ikili etkileri (a) pH-Aseton/Çözelti Oranı (h/h); (b) Aseton/Çözelti Oranı (h/h)- $[\text{SO}_4^{2-}]$; (c) pH- $[\text{SO}_4^{2-}]$ ($20\pm 2^\circ\text{C}$)

Şekil 46'nın devamı



$$\begin{aligned} \text{Demir Çöktürme Verimi (\%)} &= 68,80 + 19,73.A + 21,70.B + 12,16.C - 11,75.AB \\ &\quad - 9,50.B^2 - 10,45.C^2 \quad (R^2=\%81,8; \quad (33) \\ &\quad R^2_{(Adj)}=\%73,3) \end{aligned}$$

Desing Expert 11 yazılımı yardımıyla kontrol deneyleri planlanmış olup deneylerde bütün metallerin çöktüğü ve demirin çökmediği koşullar seçilmiştir. 2. deney koşullarında demirin çökmediği ancak bakır ve gümüşün çöktüğü tespit edilmiştir. Bununla birlikte 2. deney koşulları için program tarafından hesaplanan metal çökme verimleri ile deney sonucu elde edilen verimler birbiri ile uyushmaktadır. Ayrıca 2. deney koşulunda program verileriyle uyumlu olarak demirdeki çökme verimi %22'lerde kalmış bakır ise %78,4 verimle çökmüştür. Ancak aynı koşulda gümüşün çöktüğü tespit edilmiştir (Tablo 47).

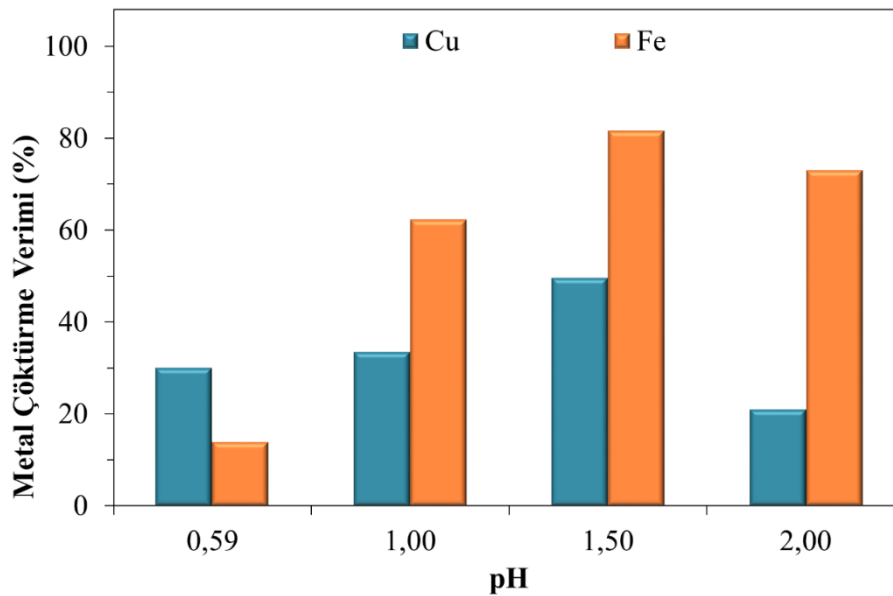
Tablo 47. Peroksit katkılı MSA liçi çözeltisinden SDC yöntemiyle aseton kullanılarak yapılan tasarım kontrol deneyleri sonuçları (Karıştırma süresi 15 dk (200 rpm), çözelti hacmi: 4,00 mL, santrifüj süresi 3 dk, 20±2°C)

Deney No	Deney Koşulları			Metal Kazanımı (%)		Hesaplanan Verim (%)	
	pH	Aseton/Çözelti (h/h)Oranı	SO ₄ ²⁻ (M)	Cu	Fe	Cu	Fe
1	2,09	1,87	0,28	76,4	89,0	100	80,7

2	0,00	3,00	0,24	78,4	22,3	86,2	22,9
---	------	------	------	------	------	------	------

3.2.3. 2-propanol Kullanılarak SDC Yöntemiyle Çöktürme Tasarım Deneyleri

Moldoveanu & Demopoulos, (2014) SDC yönteminde kullanılabilecek olan organik çözücülerin seçim kriterlerini belirledikleri çalışmada 2-propanolü, kaynama sıcaklığının suyunkinden düşük olması, toksik etkisinin düşük olması, pH'sının suyunkine yakın olması ve dielektrik sabitinin (ϵ) düşük olması sebebiyle en uygun organik çözücü olarak belirlemişlerdir. Bu çalışmada asetona ($\epsilon=20,7$) alternatif olarak peroksit katkılı MSA liç çözeltilerinden çöktürme deneylerinde dielektrik sabiti daha düşük olan 2-propanol ($\epsilon=18,2$; pH 7,00 (20 °C)) test edilmiştir. Tasarım deneyi öncesinde yürütülen ön testlerin sonucuna göre parametre aralıkları belirlenmiştir. Buna göre en yüksek pH 2,00 olarak alınmıştır (Şekil 47). Seçilen pH değerinde sülfatın da eklenmesiyle birlikte çökme veriminin artacağı öngörülmüştür. Ayrıca 2-propanol/çözelti (h/h) oranı 3 olduğunda 2-propanolün bakırı çöktürme verimi pH 1,00, pH 1,50 ve pH 2,00 'de sırasıyla %33,6, %49,7 ve %21,2 olarak belirlenmiştir. Aynı koşullarda aseton ile yapılan deneylerde bakır çöktürme verimleri sırasıyla %53,5, %47,1 ve %41,0 olarak tespit edilmiştir. Birim çözelti hacmi başına düşen 2-propanol miktarının çöktürme için yeterli olmadığı düşünülerek tasarım deneylerinde 2-propanol/Çözelti (h/h) oranı olarak en yüksek 4 test edilmiştir.



Şekil 47. Peroksit katkılı MSA liçi çözeltisinden SDC yöntemiyle 2-propanol kullanılarak yapılan çöktürmede pH'ın çöktürme üzerine etkisi (Doğal çözelti pH'sı 0,59, 2-

propanol/çözelti (h/h) oranı 3, karıştırma süresi 15 dk (200 rpm), çözelti hacmi: 4,00 mL, santrifüj süresi 3 dk, 20 2 C)

MSA liçi çözeltilerinden 2-propanol ile çöktürme tasarım deney sonuçlarına göre sülfat konsantrasyonundaki artışın olumlu etkisi olduğunu (Tablo 48) 14-15. deney sonuçlarından görülmektedir. Ancak en yüksek bakır verimi (%86,5) pH 1,69, 2-propanol/çözelti oranı (h/h) 3,29 ve 0,79 M SO_4^{2-} olduğu durumda elde edilmiştir. Tasarımda son 6 deney koşulları aynı olup deney sonuçlarına ait standart sapmalar da Tablo 48’de verilmiştir. Sonuçlardan da görüldü gibi 2-propanol ile daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bunun da sebebinin dielektrik sabitinin asetona göre daha düşük olmasından kaynakland ı düşünülmektedir. Bununla birlikte 2-propanol ile yapılan çöktürme sonucunda asetona göre daha kristal yapıda çökelek elde edilmiştir. Tasarım deneyleri için yapılan ANOVA sonuçlarına (Tablo 49) bakıld ı ında genel olarak oluşturulan modelin anlamlı olduğu görülmektedir. Ayrıca 2-propanol/çözelti (h/h) oranı ve $[SO_4^{2-}]$ değişimi etkilerinin ayrı ayrı (%95 güven aralığında) anlamlı olduğu, ama ikili etkileşim etkilerinin ise önemli olmad ı ı tespit edilmiştir. Deneylerde gümüş ve nikel de takibi yapılmıştır. Ancak R^2 değerinin düşük olması ve program tarafından oluşturulan modellerinin anlamsız olması sebebiyle sunulmamıştır. Ayrıca parametrelerin etki seviyelerini gösterir eşitlik (bakır için) (34)’te verilmiştir.

Tablo 48. Peroksit katkılı MSA li  çözeltilerinden SDC yöntemiyle 2-propanol kullanarak çöktürme verimi sonuçları (MBT)

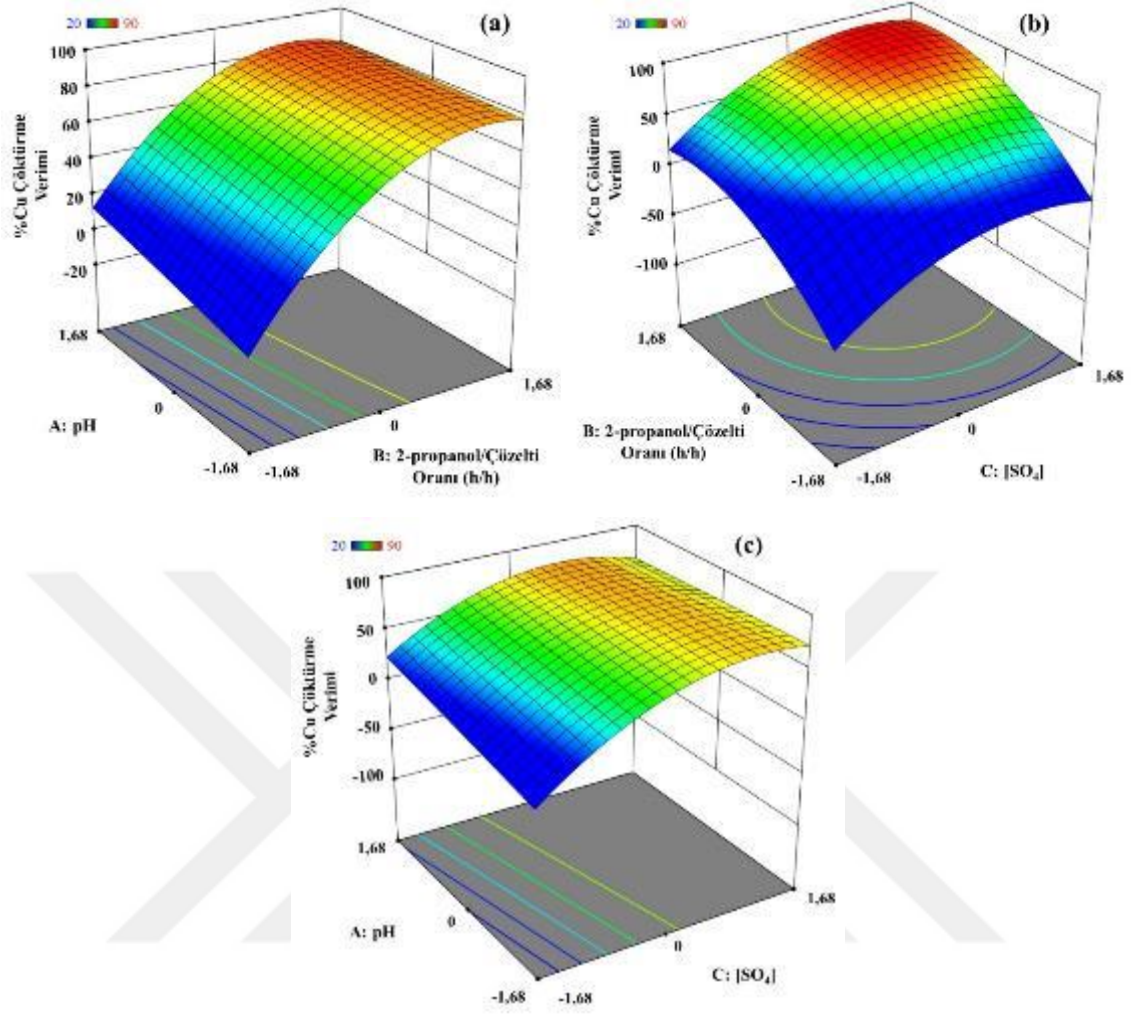
Deney No	Parametreler			Metal ��kt�rme Verimi (%)	
	pH	2-propanol/ çözelti (h/h) Oranı	SO_4^{2-} (M)	Cu	Fe
1	0,80	1,21	0,20	0,00	0,00
2	1,70	1,21	0,20	20,4	27,7
3	0,80	3,29	0,20	55,7	77,9
4	1,70	3,29	0,20	57,5	86,0
5	0,80	1,21	0,80	38,0	54,9
6	1,70	1,21	0,80	33,9	67,7
7	0,80	3,29	0,80	85,6	92,8
8	1,70	3,29	0,80	86,5	95,4

9	0,50	2,25	0,50	61,1	66,6
Tablo 48'in devamı					
10	2,00	2,25	0,50	79,9	93,0
11	1,25	0,50	0,50	6,03	46,9
12	1,25	4,00	0,50	78,9	92,7
13	1,25	2,25	0,00	0,00	39,2
14	1,25	2,25	1,00	81,8	91,1
15-20	1,25	2,25	0,50	69,2±0,80	83,3±0,20

$$\begin{aligned} \text{Bakır Çöktürme Verimi (\%)} = & 69,27 + 3,72.A + 23,10.B + 18,15.C - 1,72.AB \\ & - 3,18.AC + 0,93.BC - 0,17.A^2 - 10,07.B^2 - \\ & 10,63.C^2 \quad (R^2=\%96,6; R^2_{(Adj)}=\%93,6) \end{aligned} \quad (34)$$

Tablo 49. Peroksit katkılı MSA liç çözeltisinden SDC yöntemiyle 2-propanol kullanarak bakır çöktürme verimleri (%) varyans analizi

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler	F Değeri	P Değeri
Model	14941,60	9	1660,18	31,88	< 0.0001
A: pH	189,03	1	189,03	3,63	0,0859
B: 2-propanol/Çözelti (h/h) Oranı	7286,71	1	7286,71	139,95	< 0.0001
C: [SO ₄ ²⁻]	4499,32	1	4499,32	86,41	< 0.0001
AB	23,61	1	23,61	0,4535	0,5159
AC	80,68	1	80,68	1,55	0,2416
BC	6,90	1	6,90	0,1326	0,7233
A ²	0,4104	1	0,4104	0,0079	0,9310
B ²	1461,84	1	1461,84	28,08	0,0003
C ²	1629,81	1	1629,81	31,30	0,0002
Hata	3,20	5	0,6395		
Toplam	15462,28	19			



Şekil 48. MBT’de MSA liç çözeltisinden 2-propanol ile bakır çöktürme üzerine parametrelerin ikili etkileri (a) pH-2-propanol/çözelti (h/h) Oranı; (b) 2-propanol/Çözelti (h/h) Oranı-[SO₄²⁻]; (c) pH-[SO₄²⁻] (20±2°C)

Tasarım deneylerinde takip edilen diğer metal ise demir olup demir çöktürme verimini temsil eden eşitlik (35)’de verilmiştir. Ayrıca demir çöktürme varyans analiz tablosu Tablo 50’te sunulmuştur. pH, 2-propanol/çözelti oranı ve sülfat konsantrasyonunun demirin çöktürülmesi üzerine doğrusal etkilerinin ayrı ayrı %95 güven düzeyinde ($\alpha=0,05$) anlamlı olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte ikili sadece 2-propanol/çözelti oranı ve sülfat konsantrasyonunun etkileşim etkilerinin bu güven aralığında önemli olduğu görülmektedir. Bununla birlikte aseton sonuçlarıyla benzer olarak 2-propanol/Çözelti oranı (h/h) ve sülfat derişiminin ikinci dereceden etkilerinin de %95 güven aralığında anlamlı olduğu görülmektedir.

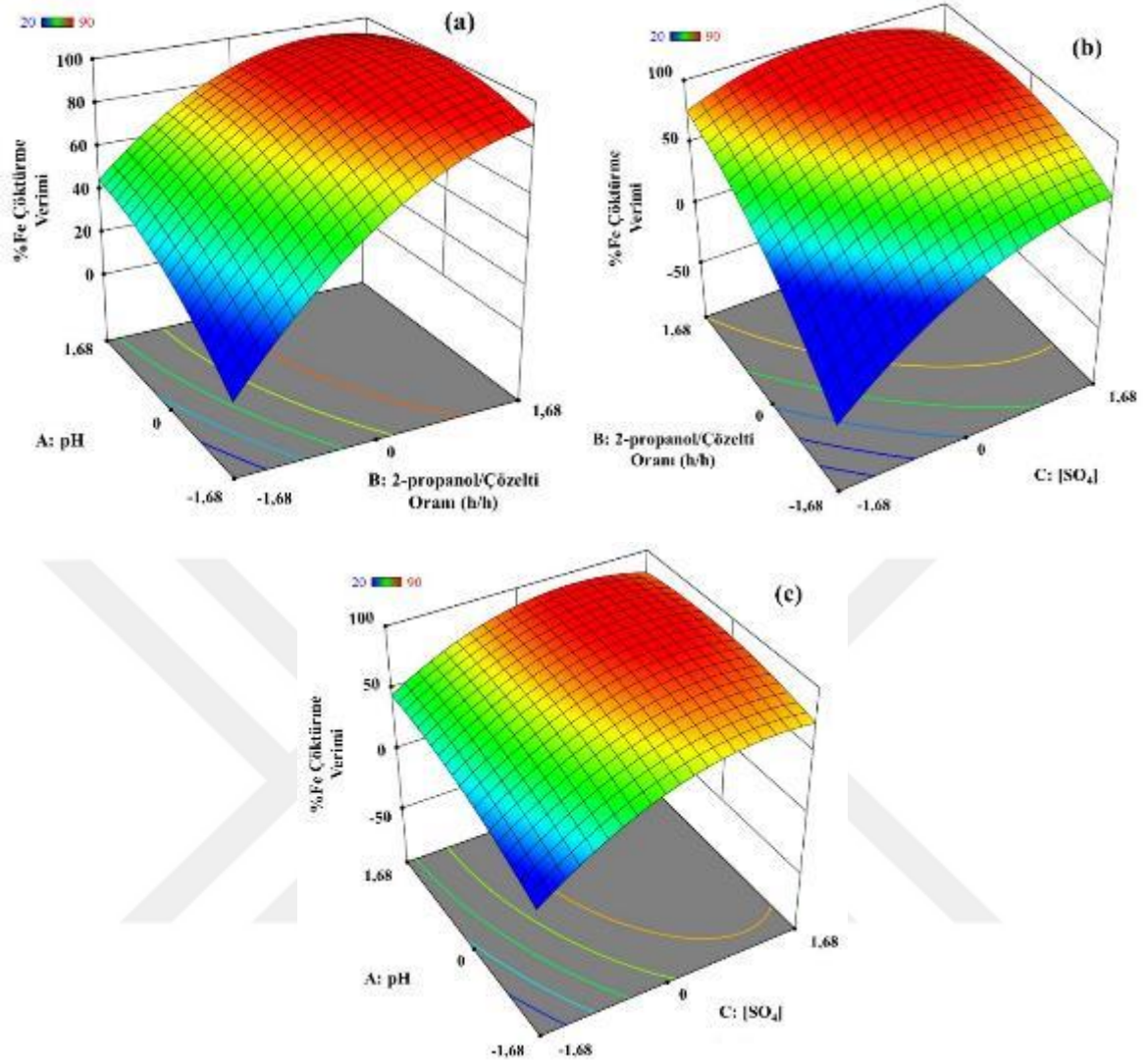
Demir çöktürmesine ait yüzey grafikleri Şekil 49’te verilmiştir. Yüzey grafikleri, 2-propanol/çözelti oranı ve sülfat konsantrasyonunun artışının demirin çöktürülmesine olumlu

etkisini açıkça ortaya koymaktadır Farklı alkol türleriyle yapılan çöktürme deneylerinde de benzer sonuçlar elde edilmiş, alkol/çözeltili oranı arttıkça çözeltiliden metal çöktürme veriminin arttığı belirtilmiştir (Aktaş, 2006; Yazıcı & Deveci, 2016; Aktaş vd., 2013; Moldoveanu & Demopoulos, 2014).

$$\begin{aligned} \text{Demir Çöktürme Verimi (\%)} = & 83,54 + 6,98.A + 20,41.B + 15,12.C - 3,72.AB - \\ & 2,56.AC - 8,82.BC - 2,94.A^2 - 6,47.B^2 - 8,11.C^2 \quad (35) \\ & (R^2=\%94,6; R^2_{(Adj)}=\%89,6) \end{aligned}$$

Tablo 50. Peroksit katkılı MSA liç çözeltisinden SDC yöntemiyle 2-propanol kullanarak demir çöktürme verimleri (%) varyans analizi

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler	F Değeri	P Değeri
Model	11712,38	9	1301,38	19,26	< 0.0001
A:pH	666,20	1	666,20	9,86	0,0105
B:2-propanol/Çözeltili (h/h) Oranı	5687,11	1	5687,11	84,17	< 0.0001
C:[SO ₄ ²⁻]	3121,17	1	3121,17	46,19	< 0.0001
AB	110,52	1	110,52	1,64	0,2298
AC	52,49	1	52,49	0,7768	0,3988
BC	622,41	1	622,41	9,21	0,0126
A ²	124,60	1	124,60	1,84	0,2043
B ²	602,85	1	602,85	8,92	0,0136
C ²	947,04	1	947,04	14,02	0,0038
Hata	0,3107	5	0,0621		
Toplam	12388,09	19			



Şekil 49. MBT’da MSA liç çözeltisinden 2-propanol ile demir çöktürme üzerine parametrelerin ikili etkileri (a) pH-2-propanol/Çözelti (h/h) Oranı; (b) 2-propanol/Çözelti (h/h) Oranı-[SO₄²⁻]; (c) pH-[SO₄²⁻] (20±2°C)

Tasarım deneyi sonuçları değerlendirildiğinde 1. deneyde bakırın çökmediği, 2. deneyde bütün metallerin çöktüğü görülmektedir. Buna göre bu deneylerin koşullarında kontrol deneyleri gerçekleştirilmiştir. 1. deney koşulunda bakırın çökmediği ancak demirin %68,6 ve gümüşün %98,8’inin çöktüğü görülmektedir. Bu deneyde 2-propanol/Çözelti oranı (h/h) 0,68 kat olsa da ortamda sülfat konsantrasyonunun yüksek olmasına bağlı olarak bakırın bir miktar çöktüğü düşünülmektedir. Ayrıca 2-propanolün program yardımıyla hesaplanan verimleri ile deneysel sonuçların uyumlu olduğu görülmektedir. 2. deney koşullarında ise beklendiği gibi metallerin neredeyse hepsinin yüksek oranda çöktüğü belirlenmiştir (Tablo 51).

Tablo 51. 2-propanol tasarım deneyleri için yapılan kontrol deneyleri ve sonuçları (Doğal çözelti pH'sı 0,59, karıştırma süresi 15 dk (200 rpm), çözelti hacmi: 4 mL, santrifüj süresi 3 dk, $20 \pm 2^\circ\text{C}$)

Deney No	Deney Koşulları			Metal Kazanımı (%)		Hesaplanan Verim (%)	
	pH	2-propanol /Çözelti (h/h) Oranı	SO ₄ ²⁻ (M)	Cu	Fe	Cu	Fe
1	1,84	0,680	0,873	11,2	68,6	9,74	66,6
2	0,39	3,405	0,557	88,2	92,3	84,0	99,8

3.3. Peroksit Katkılı Glisin Liçi Deneyleri

Literatürde cevherlerden, konsantrelerden ve AEEE'den peroksit katkı glisin liç sistemi ile temel ve değerli metallerin kazanıldığı çalışmalar yer almaktadır (Broeksma & Dorfling, 2023; Perea vd., 2018; Azadi vd., 2019). Bu tez kapsamında da peroksit katkı glisin liçi ile ABDK'lardan metallerin kazanımı araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar kapsamında glisin konsantrasyonu, hidrojen peroksit konsantrasyonu ve sıcaklık parametrelerinin etkileri araştırılmıştır. Deneysel tasarım yöntemleri kullanılarak planlanan bu deneylerde glisin liçi ile bakırın, demirden seçimli olarak kazanılabileceği tespit edilmiştir. Demir, cevher veya ABDK'lardan inorganik asitler kullanılarak elde edilen yüklü liç çözeltilerinde demir en önemli safsızlıklardan birisidir. Bu çözeltilerdeki demir konsantrasyonunun yüksek olması çözelti saflaştırma ve metal kazanımı süreçlerini olumsuz yönde etkilemektedir (Davenport vd., 2011; Ehsani, 2014). Bu nedenle de bakırın ABDK'lardan bakırın seçimli olarak liçi büyük önem taşımaktadır.

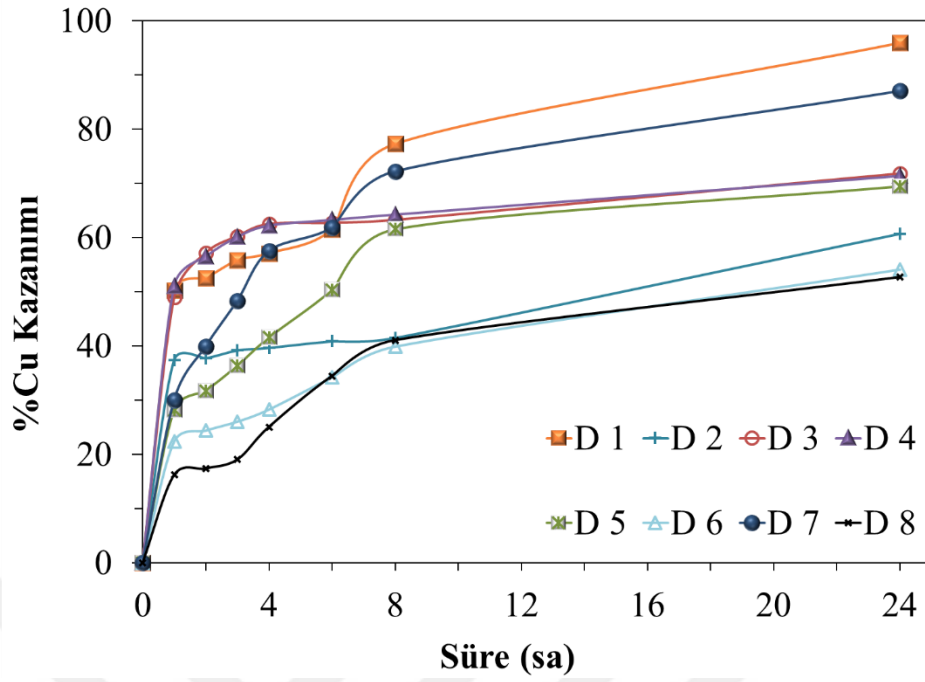
Peroksit katkı glisin liçi deney koşulları ve elde edilen sonuçlar (8. ve 24. saat liç verimleri) Tablo 52'de sunulmuştur. Ayrıca, zamana bağlı bakır kazanımı eğrileri Şekil 50'de verilmiştir. Deneylerde, parametrelerin en düşük seviyede olduğu koşulda (1,00 M glisin, 0,50 M H₂O₂ ve 20°C) en yüksek bakır kazanımı %95,9 olarak belirlenmiştir. Sıcaklık artışı ile birlikte düşük hidrojen peroksit konsantrasyonunda yapılan deneyde (1,00 M glisin, 0,50 M H₂O₂) bakır kazanımı %69,5'e düşmüştür. Ancak glisin konsantrasyonu 1,00 M ve hidrojen peroksit konsantrasyonunun 4,00 M olması durumunda sıcaklık artışının olumlu etkisi gözlenmiş olup bakır kazanımı 20°C'de %71,9 iken 60°C'de %87'ye ulaşmıştır. İlk sekiz saatte elde edilen liç verimleri kullanılarak gerçekleştirilen istatistiksel

veri analizi (ANOVA) sonuçlarına bakıldığında, iki seviyede incelenen parametrelerin doğrusal ve ikili etkileşimlerinin %95 güven aralığında ($\alpha=0,05$) anlamlı olduğu görülmektedir. Ayrıca modele ait bakır kazanım verimi eşitliği (36)'de sunulmuştur.

Şekil 51'de deneysel parametrelerin bakır kazanımı üzerine ikili etkileşim etkilerini gösteren yüzey grafikleri sunulmuştur. Buna göre glisin konsantrasyonunun artışının bakır liçi üzerine olumsuz etkisi görülmektedir (Şekil 51 (a)). Diğer taraftan hidrojen peroksit konsantrasyonunun bakırın liç işlemini olumlu yönde etkilediği gözlenmiştir (Şekil 51 (a)). Şekil 51 (b) ve (c)'de görüldüğü gibi sıcaklık artışının olumsuz etkisi bulunmaktadır. Bununla birlikte glisin konsantrasyonu ile sıcaklığın birlikte arttırılması durumunda bakır liç veriminin de olumsuz yönde etkilendiği tespit edilmiştir. Glisin yüksek sıcaklık ve oksitleyici koşullarda bozunmaktadır (Perea vd., 2021). Deneysel süreçlerde de karşılaşılan bu durum, sıcaklık arttıkça pH düşme eğiliminde olduğu ve buna bağlı olarak glisinin bozunduğu şeklinde açıklanabilir (37) (Li vd., 2020). Ayrıca, Li vd., 2020'de yapmış oldukları çalışmada glisin konsantrasyonunun atışı ile birlikte pH'nın düştüğünü bunun da glisinin buffer etkisine bağlı olduğunu bildirmişlerdir. Bu durumda ortamdaki glisin anyonunun azaldığını ve buna bağlı olarak bakır kazanım veriminin düştüğünü belirtmişlerdir.

Tablo 52. ABDK'nın peroksit katkılı glisin liçi koşulları ve sonuçları

Deney No	Deney Koşulları			Metal Kazanımı (%)					
				Cu		Fe		Ag	
	Glisin (M)	H ₂ O ₂ (M)	Sıcaklık (°C)	8. sa	24. sa	8. sa	24. sa	8. sa	24. sa
D 1	1,00	0,50	20	77,3	95,9	0,03	0,03	0,34	0,35
D 2	2,00	0,50	20	41,5	60,8	0,07	0,09	11,7	11,7
D 3	1,00	4,00	20	63,3	71,9	0,10	0,11	0,85	0,66
D 4	2,00	4,00	20	64,3	71,4	0,19	0,20	0,66	0,71
D 5	1,00	0,50	60	61,6	69,5	0,18	0,22	0,00	0,00
D 6	2,00	0,50	60	39,9	54,2	0,28	0,33	0,00	0,00
D 7	1,00	4,00	60	72,2	87,0	0,06	0,05	8,42	18,0
D 8	2,00	4,00	60	41,1	52,7	0,34	0,25	0,00	0,00

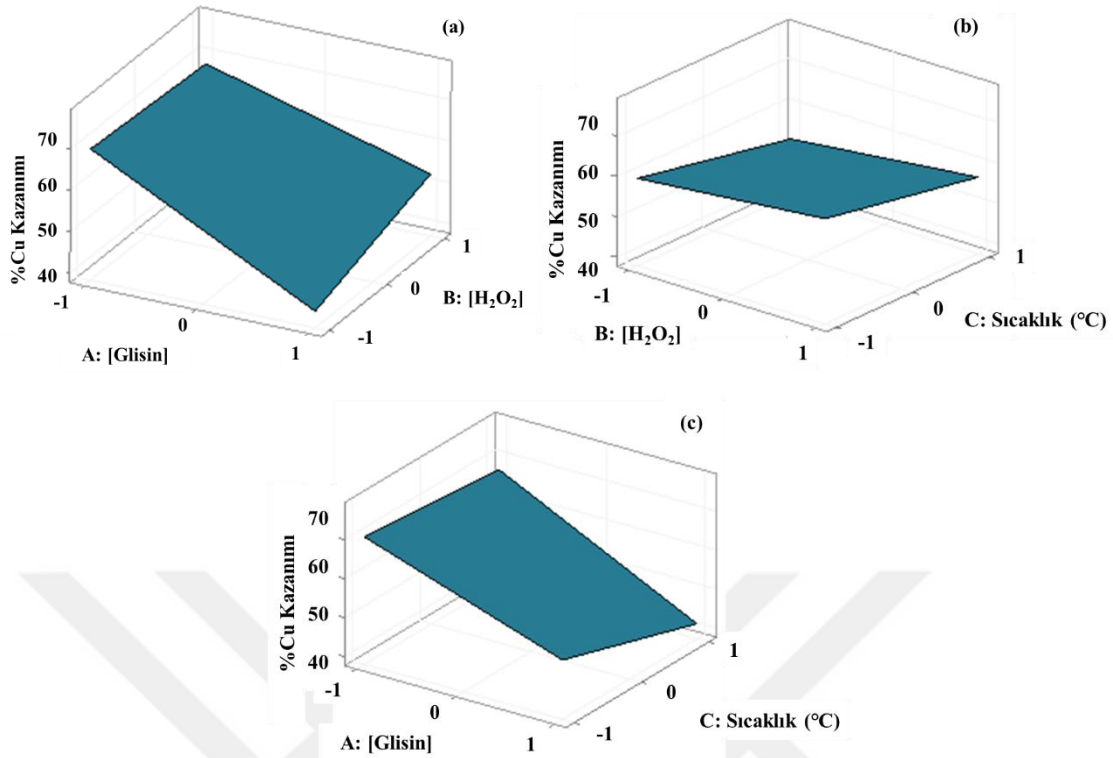


Şekil 50. Peroksit katkılı glisin tasarımı kinetik liç bakır kazanımı sonuçları (Deneysel koşullar: %5 (a/h) katı oranı, 600 rpm, 24 sa,)

$$\begin{aligned} \text{Bakır Kazanım Verimi (\%)} = & 57,90 - 10,70.A + 2,32.B - 3,69.C + 3,15.AB - \\ & (8.\text{saat}) \quad 1,99.AC + 0,13.BC \quad (R^2 = \%80,07; \quad (36) \\ & R^2_{(Adj)} = \%66,78) \end{aligned}$$

Tablo 53. Peroksit katkılı glisin liçi ile bakır kazanımı sonuçlarının varyans (ANOVA) analizi

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Kareler Toplamı	F Değeri	P Değeri
Model	7	2937,21	419,60	416,13	0,000
A: [Glisin]	3	2135,15	711,72	705,83	0,000
B: [H ₂ O ₂]	1	1831,02	1831,02	1815,86	0,000
C: Sıcaklık (°C)	1	86,41	86,41	85,69	0,000
AB	1	217,72	217,72	215,92	0,000
AC	3	223,06	74,35	73,74	0,000
BC	1	159,15	159,15	157,83	0,000
Hata	8	8,07	1,01		
Toplam	15	2945,28			



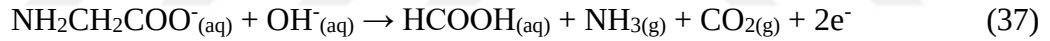
Şekil 51. Bakır kazanımı üzerine değişkenlerin eş zamanlı ikili etkilerini gösteren yüzey grafikleri (a) [Glisin]-[H₂O₂], (b) [H₂O₂]-Sıcaklık, (c) [Glisin]-Sıcaklık (8. saat verimlerine göre)

Peroksit katkılı glisin liçi ile ABDK'dan bakırın seçimli olarak kazanımı için elde edilen sonuçların (Tablo 52, Şekil 50) literatür ile uyumludur (Oraby & Eksteen, 2014; O'Connor, 2018; Potgieter, 2018; Li vd., 2020). Tasarım deneylerinde liç süresince özellikle sıcaklığın yüksek olduğu koşullarda pH'nın daha hızlı düşme eğiliminde olduğu belirlenmiştir. Bu durum daha önce belirtildiği gibi oksitleyici koşullarda ve yüksek sıcaklıkta, glisin konsantrasyonunun da yüksek olmasına bağlı olarak glisinin buffer etkisine bağlanabilir. Benzer şekilde ABDK'lardan bakırın kazanıldığı bir çalışmada da (Broeksma & Dorfling, 2023), peroksit varlığında pH'nın sürekli düşme eğiliminde olduğu belirtilmiştir. Aynı çalışmada glisin konsantrasyonundaki artışın bakır kazanımına etkisinin olmadığı ve uygun koşullarda (1,00 M glisin, 0,50 mL/dk H₂O₂, 60°C) bakırın seçimli (%44 Cu) kazanılabileceği belirtilmiştir. Ayrıca başka bir çalışmada ABDK'ından 0,50 M glisin ve %1 (h/h) H₂O₂ varlığında ve oda sıcaklığında (20 g/L katı oranı) bakırın % 99 verimle seçimli olarak kazanıldığı belirtilmiştir (Rezaee vd., 2023).

Sabit peroksit konsantrasyonunda yüksek sıcaklıklarda bakır kazanımının daha düşük olduğu gözlenmiştir (Şekil 51 (b), (c)). Bununla ilgili olarak, hidrojen peroksitin

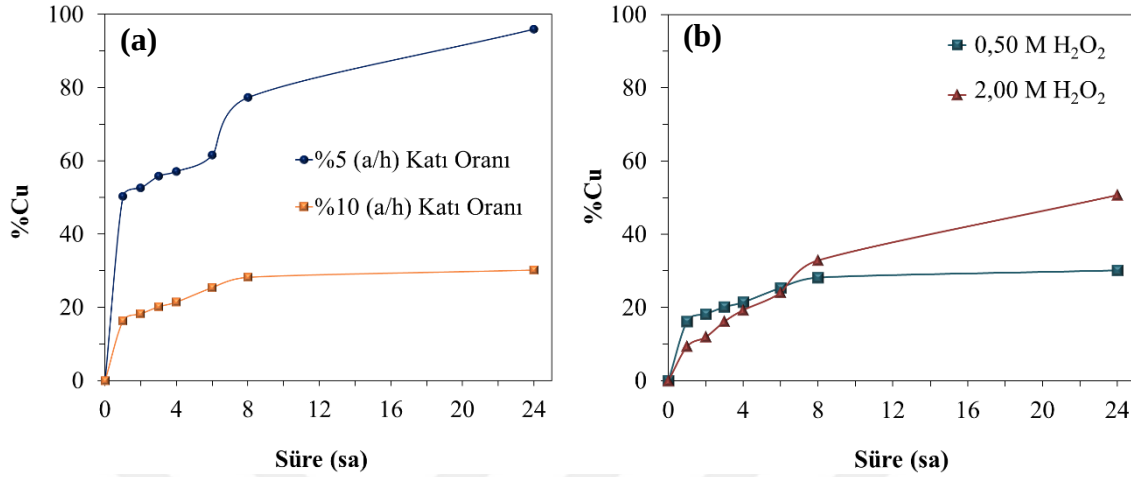
yüksek sıcaklık ve yüksek pH koşullarında kolaylıkla bozunduğu bilinmektedir (Yazıcı, 2017; Yazıcı & Deveci, 2010; Mudder & Botz, 2001). Hidrojen peroksitin etkinliğinin araştırıldığı bir çalışmada alkali çözeltinin sıcaklığının 20°C'den 50°C'ye artırılmasıyla birlikte hidrojen peroksitin bozunmasının 20 kat daha hızlı olduğu belirtilmiştir (Yazıcı & Deveci, 2010). Bu nedenle de yüksek sıcaklık ve alkali pH koşullarında hidrojen peroksit daha kolay ayrıştığı için yüksek pH hidrojen peroksit için uygun değilken, glisinin bakırı ve diğer metalleri çözebilmesi için pH'nın 9,8'in üzerinde olması gerekmektedir. Ancak bu koşulda bakır glisin anyonu ile kararlı bakır glisinat kompleksi oluşturabilmektedir (Perea & Restrepo, 2018; Broeksma, 2018; Aksu & Doyle, 2001; 2002).

Literatürde glisinin, oksitleyici etkisiyle yüksek sıcaklıkta bozunduğu belirtilmiştir. Glisin, tersinmez şekilde formik asit (HCOOH), amonyak (NH₃) ve karbondioksit (CO₂) ayrılmaktadır (37). Bu sırada çözelti pH'sı düşme eğilimindedir. Bununla birlikte glisin tüketimi, hidrojen peroksit tüketimi ve pH ayarlamak için kullanılan (OH⁻) reaktif tüketimi arttırmaktadır (O'Connor vd., 2018; Perea vd., 2021; Sato vd., 2002; Potgieter, 2018). Deneysel çalışmalar esnasında da yüksek oksitleyici varlığında ve sıcaklığın yüksek olduğu deneylerde hissedilen amonyak kokusu buna bağlanabilir.



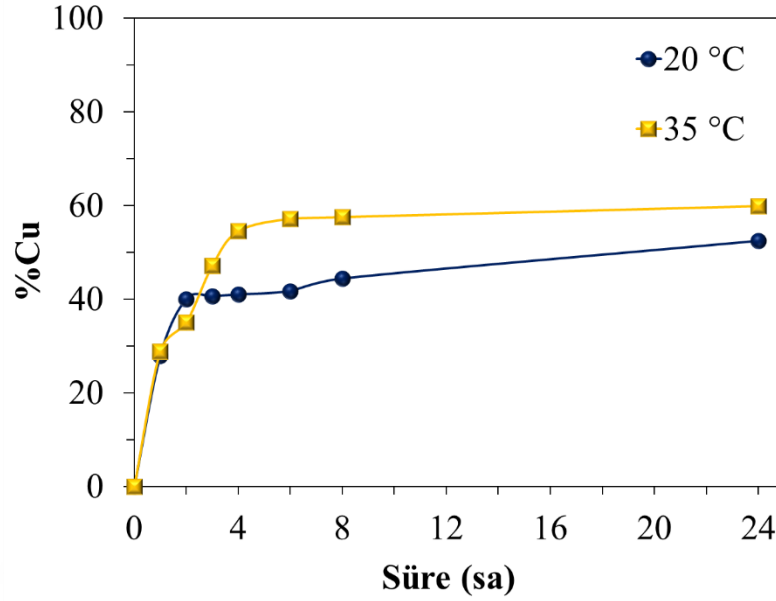
Peroksit katkılı glisin liçinde katı oranının etkisi ayrıca araştırılmış olup %10'a (a/h) katı oranında deney yapılmıştır. Aynı koşullarda yapılan tasarım deneyinde %5 (a/h) katı oranında 24 saat sonunda %95,9 bakır kazanım verimi elde edilirken %10 (a/h) katı oranında yapılan deneyde liç verimi aynı süre için %30,2'lerde kalmıştır (Şekil 52 (a)). Bu durum, çözeltideki katı miktarı arttıkça liç çözeltisi içindeki çözücü kimyasalın yeterli gelmemesine ve katı oranı arttıkça liç çözeltisi ile temasın sağlanamamasına bağlanabilir. Li ve arkadaşları (2020) Oksitleyici olarak O₂ kullanarak yaptıkları ABDK'ın glisin liçinde, katı oranının artırılması durumunda birim katı başına düşen kimyasal miktarının azalmasına bağlı olarak bakır liç veriminin düştüğünü belirtmişlerdir. Aynı zamanda, çözeltideki glisin/bakır oranının önemli olduğu ve bu oran düştükçe bakır kazanımının düşeceğini bildirmişlerdir. Peroksit konsantrasyonunun yüksek katı oranında yetersiz olabileceği savıyla %10 (a/h) katı oranında daha yüksek hidrojen peroksit konsantrasyonunda ayrıca bir deney yapılmıştır (Şekil 52 (b)). Elde edilen sonuçlara göre hidrojen peroksitin 0,50 M'dan 2,00 M'a

çıkmasıyla bakır kazanım veriminde %20,4'lük bir artış olduğu tespit edilmiştir (Şekil 52 (b)). Ancak bu artışa rağmen bakır liç verimi %50,6 ile sınırlı kalmıştır.



Şekil 52. Peroksit katkılı glisin liçinde (a) katı oranı etkisi (DeneySEL koşullar: 1,00 M glisin, 0,50 M H₂O₂, 20°C) ve (b) hidrojen peroksit konsantrasyonunun etkisi (DeneySEL koşullar: 1,00 M glisin, %10 (a/h) katı oranı, 20°C, 24 sa)

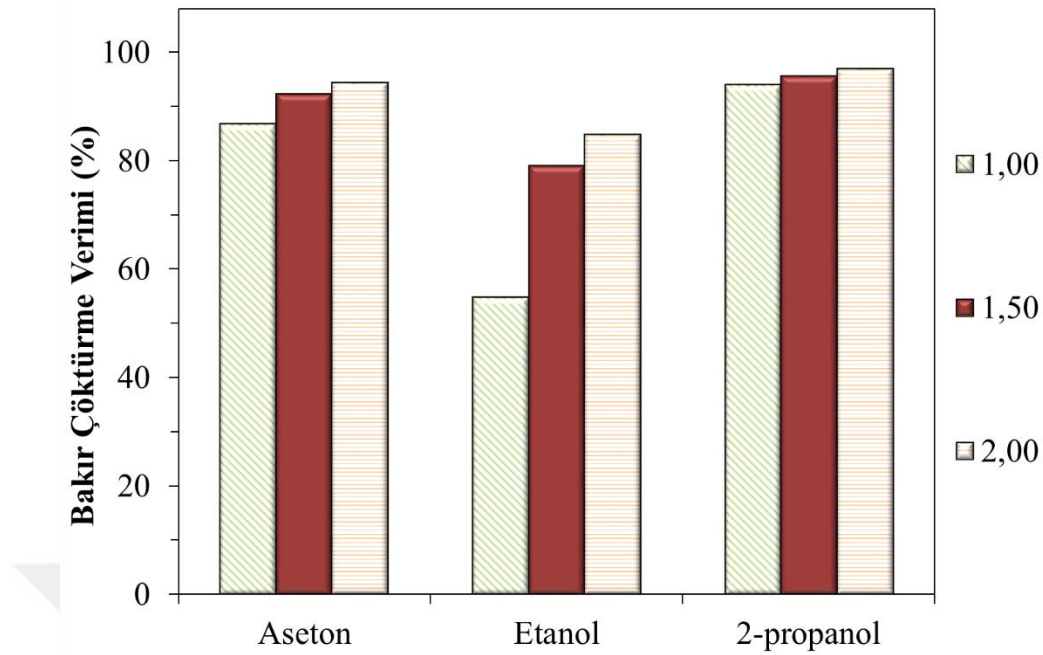
Yüksek peroksit konsantrasyonlarında ekzotermik reaksiyonlar sonucu sıcaklığın ve dolayısıyla da peroksitin daha hızlı bozunma eğiliminde olduğu öngörülmüştür (Baş vd., 2012). Yüksek oksitleyici koşullarda glisin bozunduğundan dolayı liç verimi düşmektedir. Glisinin bozunmasının önüne geçmek amacıyla yüksek katı oranında (%10 a/h) bakır liç verimini iyileştirmek için, 20 ve 35°C sıcaklıklarda hidrojen peroksitin dozajlı olarak (ilk 6 saatte 8,00 mL/20 dk) ilavesi edilmesi, 2,00 M glisin konsantrasyonunda, deney yapılmıştır. Dozajlı olarak ilave edildiği zaman liç veriminde glisin konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak bir iyileşme gözlenmiştir. Literatürde de direkt ekleme ile %35 olan bakır kazanım verimi aynı liç koşullarında (0,50 M glisin, %1 H₂O₂, %1 katı oranı, pH 10,5, 6 saat, dozajlı olarak ekleme sonucunda %43'lere çıkmıştır (Li vd., 2020). Sıcaklık 20°C olduğunda 24. saat sonunda bakır kazanım verimi %52,4 (Şekil 53) olarak tespit edilmişken, sıcaklık 35°C olması durumunda %7,4 artışla %59,8 verime ulaşılmıştır. Yapılan bir çalışmada %3 hidrojen peroksitin dozajlı eklenmesi durumunda glisin ölçümlerine bağlı olarak glisin tüketiminin eklenen hidrojen peroksit miktarıyla birlikte artış gösterdiği belirtilmiştir (Shin vd., 2019). Bu araştırmacılar bu durumu, glisinin peroksit ile oksidasyonuna ve de çözünen metaller tarafından tüketilmesine bağlamıştır (37).



Şekil 53. Peroksit katkılı glisin liçinde hidrojen peroksit dozajlama ve sıcaklık etkisi (DeneySEL koşullar: 2,00 M glisin, 8,00 mL/20 dk (4,32 M H₂O₂), %10 (a/h) katı oranı, 20-35°C, 24 sa)

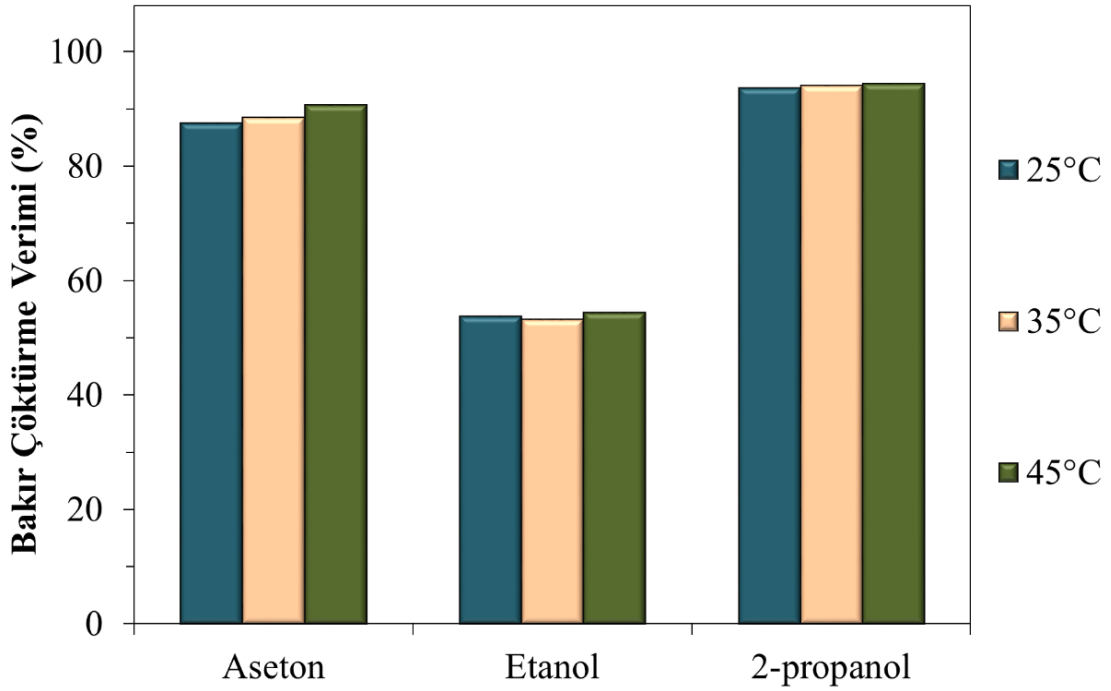
3.3.1. Peroksit Katkılı Glisin Liçi Yüklü Liç Çözeltilerinden Metallerin Çözücü Yer Değiştirme Kristalizasyonu (SDC) Yöntemiyle Kazanılması

SDC yönteminde organik çözücü türünün etkisini araştırmak amacıyla aseton, etanol ve 2-propanol kullanılarak deneyler yapılmıştır. Yapılan deneylerde 1,00 kat OÇ/Ç (h/h) oranında etanolün bakır çöktürme verimi %54,9 olarak tespit edilmiştir. Aynı OÇ/Ç oranında aseton ile %86,7 ve 2-propanol ile %93,9 bakır çöktürme verimi elde edilmiştir (Şekil 54). Bu sonuçlar organik çözücü olarak kullanılan alkollerin dielektrik sabiti ile ilişkilendirilebilir (2-propanolün dielektrik sabiti (ε)18,2, asetonun ki 20,7 ve etanolün ki de 24,5). Buna göre, organik çözücülerin dielektrik sabiti azaldıkça çöktürme etkinliği de artmaktadır. Literatürde, peroksit katkılı glisin çözeltisinden SDC yöntemiyle metallerin çöktürülmesi ile ilgili sadece bir çalışma mevcut olup bu çalışmada da etanol kullanılarak sadece tek bir koşulda deney yapılmıştır (Han vd., 2020). Bu çalışmada yüklü liç çözeltisinden bakırın %94,1 verimle bakır glisinat olarak çöktürüldüğü belirtilmiştir (Han vd., 2020).



Şekil 54. Organik çözücü türü ve OÇ/Ç (h/h) oranı etkisi (Yüklü liç çözeltisinin üretildiği koşullar: 3,00 M glisin, 4,32 M H₂O₂ (8,00 mL/20 dk), %5 (a/h) katı oranı, 35°C, 24 sa; Çöktürme koşulları: 15 dk, 20±2°C, 200 rpm)

Bu tez kapsamında glisin liçi çözeltilerinden SDC ile metallerin kazanımı detaylı olarak çalışılmıştır. En düşük OÇ/Ç (h/h) oranında (1,00) sıcaklığın etkisi araştırılmıştır (Şekil 55). Bu deneylerde, denenen aralıkta sıcaklığın kayda değer bir etkinin olmadığı belirlenmiştir. Ön çalışma sonuçları ile uyumlu olarak organik çöktürücü olarak etanolün en düşük etkinliğe sahip olduğu belirlenmiş olup metal çöktürme verimleri %53,3-54,3 ile sınırlı kalmıştır. Diğer taraftan aseton ve 2-propanol ile 45°C sıcaklıkta %90'ın üzerinde bakır çöktürme verimi elde edilmiştir. Benzer şekilde 25 °C sıcaklıkta da aseton ve 2-propanol için çöktürme verimi %85'in üzerindedir. Bu sonuçlar SDC yönteminin düşük sıcaklıklarda da etkin bir yöntem olduğunu ortaya koymuştur. Düşük sıcaklıklarda etkinliğinin yüksek olması ve dolayısıyla düşük enerji gereksinimi SDC yönteminin diğer metal kazanım yöntemlerine göre en önemli avantajlarından birisi olarak değerlendirilebilir (Moldoveanu & Demopoulos, 2014).



Şekil 55. Sıcaklık etkisi (Yüklü liç çözeltisi üretildiği koşullar: 3,00 M glisin, 4,32 M H₂O₂ (8,00 mL/20 dk), %5 (a/h) katı oranı, 35°C, 24 sa; Çöktürme koşulları: 15 dk, O₂/Ç (h/h) oranı 1,00, 200 rpm)

3.4. Na₂S₂O₅/O₂(Hava) Katkılı Glisin Liçi Deneyleri

Glisin için genellikle hidrojen peroksitin oksitleyici olarak kullanıldığı çalışmalar bulunmaktadır (Eksteen vd., 2017; Barani vd., 2022; Attia vd., 2021; Wu vd., 2021; Chen vd., 2021; Han vd., 2021; Azadi vd., 2019; Perea vd., 2018). Ancak hidrojen peroksit varlığında pH'nın düşme eğiliminde olduğu ve aynı zamanda glisinin de bozunduğu belirtilmiştir (Li vd., 2020). Hidrometalurjik süreçlerde maliyetinin düşük olması ve toksik olmaması gibi avantajları ile hidrojen peroksit kullanılıyor olsa da sıcaklığın artışı (örneğin 20°C'den 50°C'ye) ile bozuma hızının 20 kat artması ve ortamdaki bakır (40 mg/L Cu varlığında ortamdaki hidrojen peroksitin %76'sı bozunmuş) gibi metallerin varlığında katalitik olarak bozunmaya uğraması nedeniyle pahalı bir reaktif olan hidrojen peroksitin tüketimi yüksek olmaktadır (Yazıcı & Deveci, 2010). Hidrojen peroksitin dışında oksitleyici olarak KMnO₄, NaClO₃, K₃[Fe(CN)₆] gibi oksitleyicilerin kullanıldığı çalışmalar da literatürde yer almaktadır. Ancak bu çalışmalarda da glisinin oksidasyonuna bağlı olarak reaktif tüketiminin yüksek olduğu ve metal kazanımının olumsuz etkilendiği belirtilmiştir (Oraby vd., 2020; Li vd., 2022; Rezaee vd., 2023; Perea & Restrepo, 2018). Bu tez

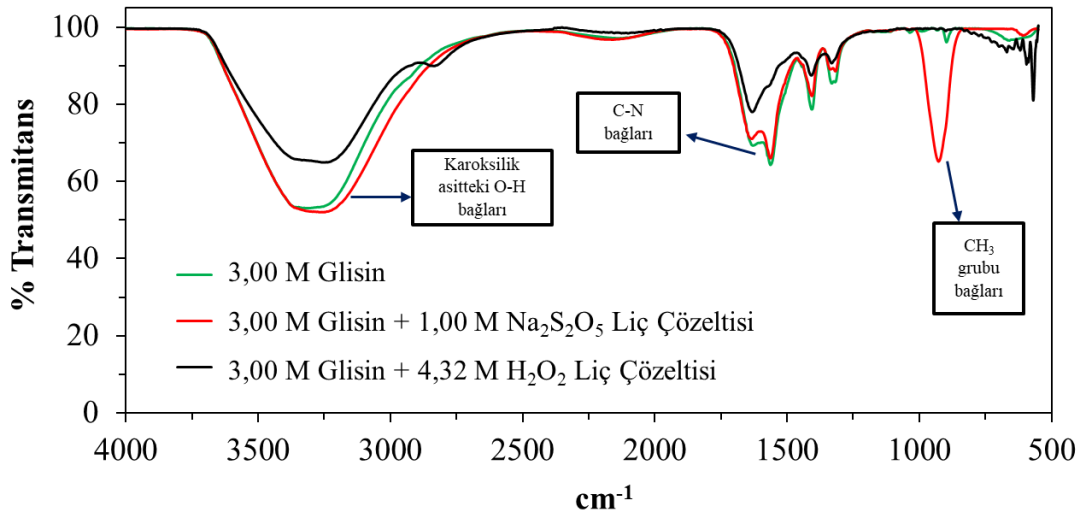
çalışmasında hidrojen peroksit yeni ve etkin bir alternatif olarak $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{O}_2$ (hava) oksitleyici ($E^0 = 0,93 \text{ V}$) sistemi araştırılmıştır. Literatürde glisin liçinde $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{O}_2$ (hava) oksitleyici sisteminin kullanıldığı bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Hidrometalurjide de SO_2/O_2 sistemi yaygın olarak siyanür bozundurma süreçlerinde kullanılmaktadır (Zhang, 2000). Saf kükürt dioksit (SO_2) endüstride iyi bilinen indirgeyici reaktiftir ve sülfürik asit üretiminde de kullanılmaktadır. Kükürt dioksit oksijenle birleştiğinde çok güçlü oksitleyici özellik kazanmaktadır (Zhang, 2000; Zhang vd., 2000a; 2000b). Sülfür dioksit kaynağı olarak gaz formunda sülfür dioksit (SO_2), sodyum sülfid (Na_2SO_3) ve sodyum metabisülfid ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) kullanılmaktadır (Breuer & Hewitt, 2020; Mudder vd., 2001). Sodyum metabisülfid ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), yaygın olarak kullanılan kükürt dioksit (SO_2) kaynağı olarak bilinmektedir (Mudder vd., 2001).

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{O}_2$ (hava) katkılı glisin liç deneylerinde glisin konsantrasyonu, sodyum metabisülfid konsantrasyonu ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) ve sıcaklığın bakır kazanımına etkisi 5 farklı seviyede Merkezi Bileşik Tasarım yöntemi ile araştırılmıştır. Deney sonuçları Tablo 54’de sunulmuştur. Deneyde demirin takibi de yapılmış olup en yüksek %3,08 liç verimi elde edilmiştir. Deney sonuçlarına bakıldığında düşük sıcaklıkta (28°C) ve sodyum metabisülfid konsantrasyonu 0,41 M olduğunda glisin konsantrasyonundaki artış (0,80 M’den 1,70 M’a) bakır kazanımını olumlu yönde etkilemiş ve bakır kazanım verimi %33,2 artışla %79,7’ye ulaşmıştır. Benzer şekilde glisin konsantrasyonu 0,80 M olduğunda sodyum metabisülfid konsantrasyonu 0,41 M’den 1,59 M’a çıktığında bakır kazanım verimi %46,5’ten %91,6’ya (28°C) yükselmiştir. Bununla birlikte sıcaklığın artırılması da bakır kazanım verimini olumlu yönde etkilemiştir. Glisin konsantrasyonu 1,25 M ve sodyum metabisülfid konsantrasyonu 1,00 M olduğu deneyde sıcaklık 20°C ’de %70,2, 40°C sıcaklıkta %95,2 ve 60°C sıcaklıkta %96,8 bakır kazanımlarına ulaşılmıştır. Sıcaklığın 20°C ’den 40°C ’ye çıkarılması verimi %25 oranında arttırmıştır (1,25 M glisin, 1,00 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, 0,25 mL/dk hava, %5 (a/h) katı oranı, 24 sa) (Tablo 54).

Şekil 57’de parametrelerin ikili etkilerini gösteren yüzey grafikleri sunulmuştur. Ayrıca modelin ANOVA’sı Tablo 55’te verilmiştir. Parametrelerin doğrusal etkileri ve ikili etkileşimleri %95 güven düzeyinde ($\alpha=0,05$) anlamlıdır. Glisin konsantrasyonu ve sıcaklığın ikinci dereceden etkisinin anlamlılık düzeyi düşük olduğu görülmektedir. Bununla birlikte modele ait eşitlik (38)’te verilmiştir. Genel olarak model %95 güven düzeyinde ($\alpha=0,05$) anlamlıdır. Glisin konsantrasyonu ve sıcaklık etkileşiminin bulunduğu yüzey grafiği Şekil 57 (c)’de yüksek sıcaklık ve yüksek glisin konsantrasyonunda bakır kazanım veriminin

arttığı görülmektedir. Ayrıca sıcaklığın artırılmasının da liç verimini olumlu etkilediği belirlenmiştir. Deney 13 te sıcaklık 20°C’de liç verimi %70,2, deney 15 te sıcaklık 40°C’de liç verimi 95,2 ve deney 14’te 60°C sıcaklıkta (deney koşulları: 1,25 M glisin, 1,00 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, %5 (a/h) katı oranı, 0,25 L/dk hava, 24 sa) %96,8 bakır kazanım verimi elde edilmiştir. Bu durum glisinin $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{O}_2$ (hava) katkılı liçte daha kararlı olmasına bağlanabilir. Hidrojen peroksit katkılı deneylerde yüksek sıcaklık ve yüksek oksitleyici koşullarda deney sırasında glisinin bozunmasına bağlı olarak geldiği düşünülen amonyak kokusu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{O}_2$ (hava) katkılı liç sisteminde oluşmamıştır. Ayrıca $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{O}_2$ (hava) katkılı liç çözeltisinin FT-IR pikleri, 3,00 M glisin çözeltisinin pikleriyle neredeyse aynıdır. Bu da glisinin $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{O}_2$ (hava) katkılı liç sisteminde daha kararlı olmasına bağlanabilir.



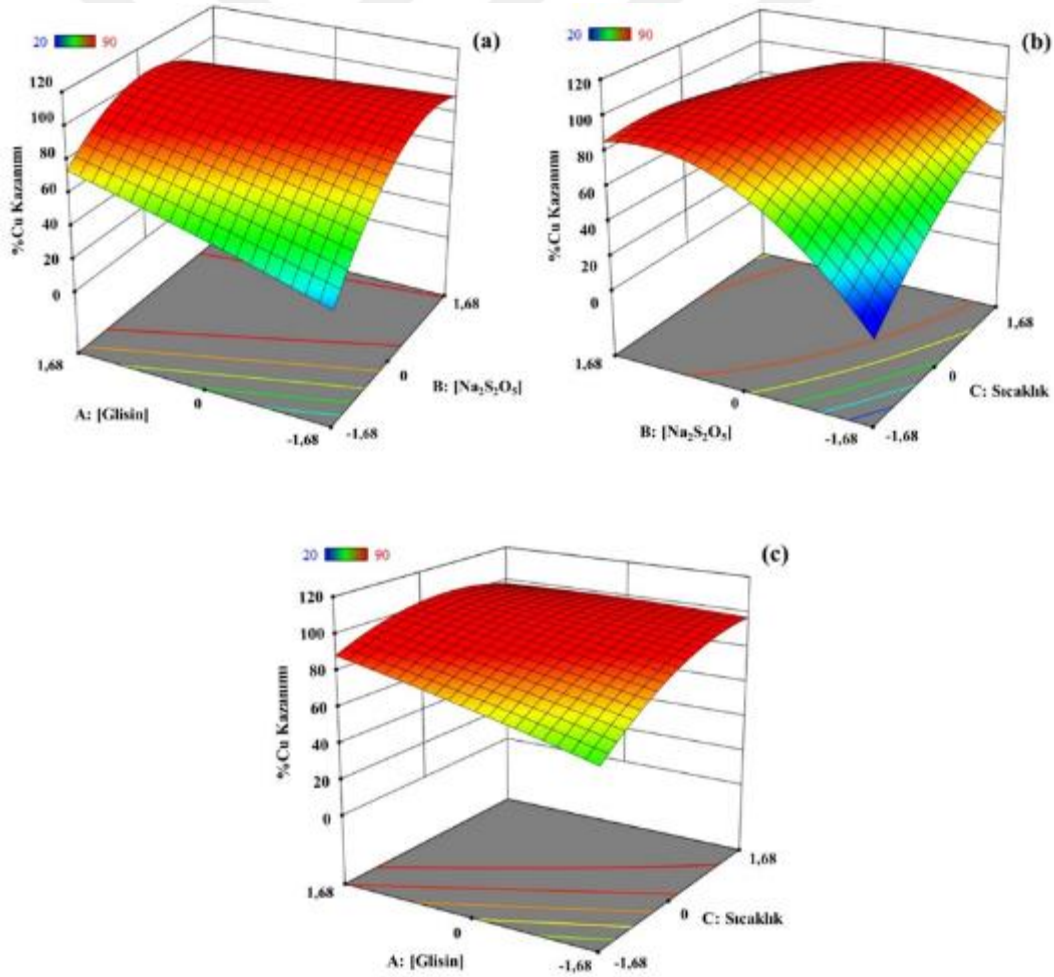
Şekil 56. Glisin çözeltisi, hidrojen peroksit katkılı ve $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{O}_2$ (hava) katkılı liç çözeltilerinin FT-IR spektrum görüntüleri

Tablo 54. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{O}_2$ (hava) katkılı glisin liçi tasarımı bakır kazanımı sonuçları (Deneysel koşullar: %5 (a/h) katı oranı, 0,25 L/dk hava, 24 sa)

Deney No	Parametreler			Bakır Kazanım Verimi (%) (24. sa)
	Glisin (M)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (M)	Sıcaklık (°C)	
1	0,80	0,41	28	46,5
2	1,70	0,41	28	79,7
3	0,80	1,59	28	91,6
4	1,70	1,59	28	95,4
5	0,80	0,41	52	86,5

Tablo 54'ün devamı

6	1,70	0,41	52	98,8
7	0,80	1,59	52	90,6
8	1,70	1,59	52	93,5
9	0,50	1,00	40	88,2
10	2,00	1,00	40	96,4
11	1,25	0,00	40	45,7
12	1,25	2,00	40	88,9
13	1,25	1,00	20	70,2
14	1,25	1,00	60	96,8
15-20	1,25	1,00	40	96,7±1,1



Şekil 57. Na₂S₂O₅/O₂(hava) katkılı glisin liçinde parametrelerin bakır kazanımı üzerine eş zamanlı etkilerini ve etkileşimlerini gösteren yüzey grafiği (a) [Glisin]-[Na₂S₂O₅], (b) [Na₂S₂O₅]-Sıcaklık, (c) [Glisin]-Sıcaklık (0,25 L/dk hava, 24. saat verimlerine göre)

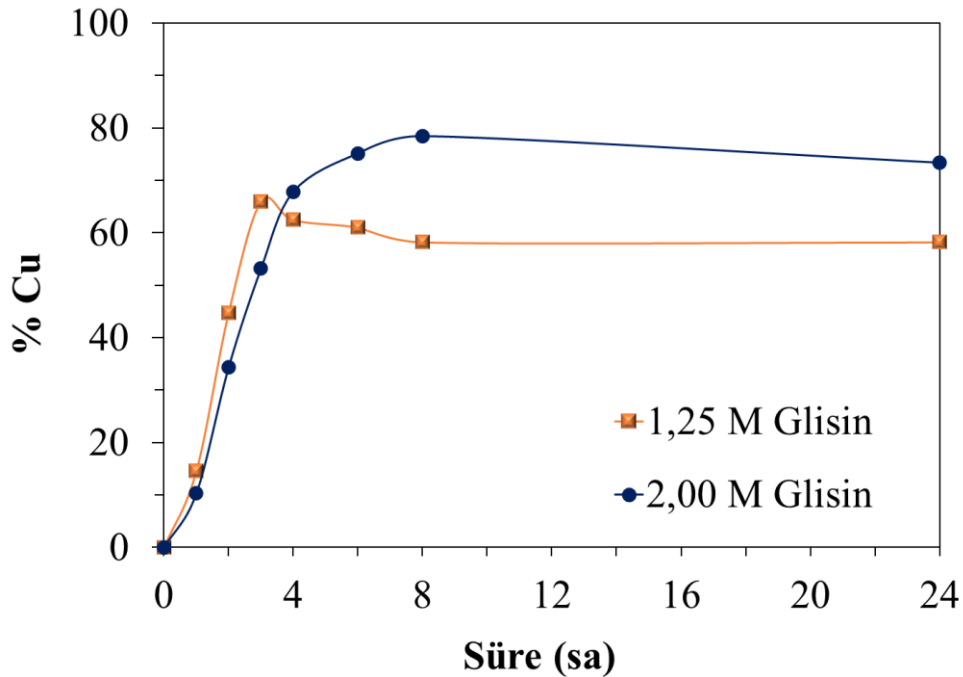
$$\begin{aligned} \text{Bakır Kazanım Verimi (\%)} = & 96,57 + 4,84.A + 9,67.B + 7,39.C - 4,86 AB - \\ & (24.\text{saat}) \quad 2,74.AC - 7,74.BC - 0,47.A^2 - 9,31.B^2 - 3,56.C^2 \quad (38) \\ & (R^2 = \%93,71; R^2_{(\text{Adj})} = \%88,06) \end{aligned}$$

Tablo 55. Na₂S₂O₅/O₂(hava) katkılı glisin liçinde bakır kazanımı (%) varyans analiz tablosu

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler	F Değeri	P Değeri
Model	4430,82	9	492,31	16,57	< 0.0001
A: [Glisin]	320,46	1	320,46	10,78	0,0082
B: [Na ₂ S ₂ O ₅]	1277,83	1	1277,83	43,00	< 0.0001
C: Sıcaklık (°C)	745,24	1	745,24	25,08	0,0005
AB	188,86	1	188,86	6,35	0,0303
AC	60,02	1	60,02	2,02	0,1857
BC	479,60	1	479,60	16,14	0,0024
A ²	3,15	1	3,15	0,1059	0,7516
B ²	1250,45	1	1250,45	42,07	< 0.0001
C ²	182,91	1	182,91	6,15	0,0325
Hata	5,90	5	1,18		
Toplam	4728,02	19			

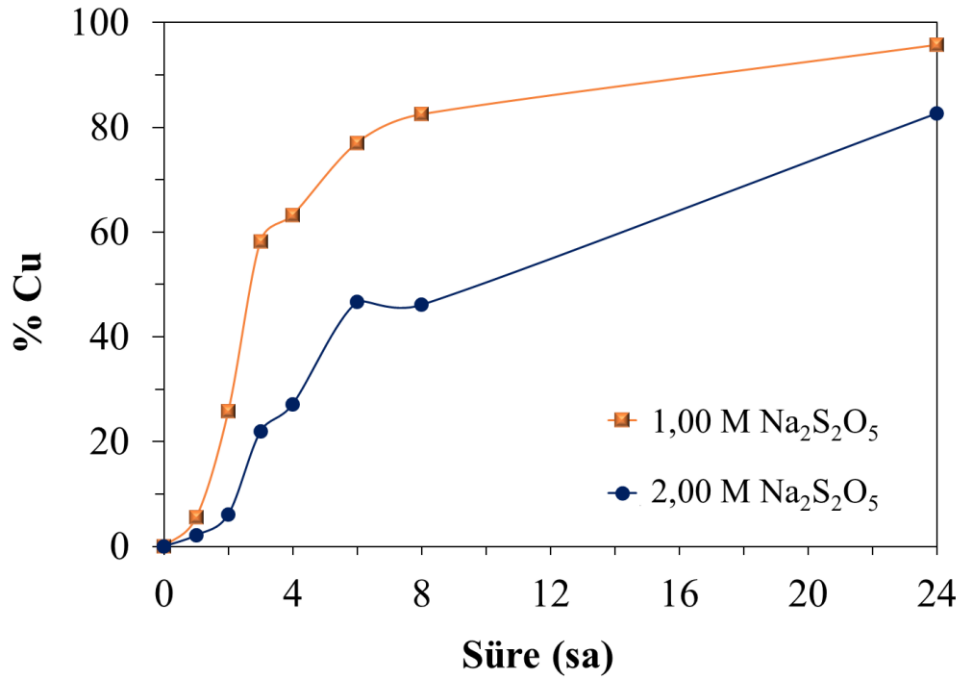
Tasarım deneylerinde sıcaklık, glisin ve metabisülfite konsantrasyonunun metal kazanımına etkisi araştırıldı. Bu deneylere ek olarak daha yüksek katı oranında (%10 (a/h)), sodyum metabisülfite konsantrasyonu (1,00 M) ve sıcaklık (40°C) sabit tutularak glisin konsantrasyonunun etkisi çalışılmıştır. Bu kapsamda yapılan iki deneye ait sonuçları gösterir grafik Şekil 58’de sunulmuştur. Görüldüğü gibi 1,25 M glisin varlığında bakır kazanım verimi 24 saat sonunda %58,2 olurken 2,00 M glisin varlığında %73,4 olarak tespit edilmiştir (Şekil 58). Ortamdaki glisin konsantrasyonundaki artışın metal kazanımı üzerine olumlu etkisi olduğu görülmektedir. Bununla birlikte tasarım deneylerinden 15. deneyde (1,25 M glisin, 1,00 M sodyum metabisülfite, 40°C ile %5 (a/h) katı oranı) elde edilen sonuçlar göz önüne alındığında katı oranındaki artışın (%10 a/h) metal kazanımı üzerine olumsuz etkisi olduğu görülmektedir. Katı oranı arttıkça ortamdaki bakır miktarı da artmaktadır. Katı oranının %5 (a/h) (%95,2 Cu) olması durumunda Glisin/Bakır molar oranı 9,62 olurken bu

oran %10 (a/h) (%58,2 Cu) katı oranında Glisin/Bakır molar oranı 4,63 olmaktadır. Bu da birim katı başına kullanılan liç reaktifinin yeterli olmadığını ve bu nedenle bakırın çözünmesini olumsuz yönde etkilediğini göstermektedir. Yapılan bir çalışmada katı oranının etkisi araştırılmış ve katı oranı arttıkça Glisin/ABDK oranı düştüğü belirtilmiştir. ABDK'nın artmasıyla çözünmesi gereken bakır miktarı artacağı ve buna bağlı olarak glisin yeterli olmamasına bağlı olarak bakır kazanım veriminin düşeceği sonucuna varılmıştır. Yapılan çalışmada 0,50 M glisin (pH 10,5, ≤ 2 mm tane boyutu, oda sıcaklığı ve oksijen varlığında) ortamında %2 katı oranında %88 bakır kazanım verimi elde edilirken %10 katı oranında %30 bakır kazanım verimi elde edilmiştir (Li vd., 2020). Bu deneylerden hidrojen peroksit varlığında yapılan deneylere kıyasla pH kontrolünün daha kolay olduğu tespit edilmiş olup amonyak oluşumu (kokusu) gözlemlenmemiştir. Bu da bu sistemde glisin bozunmasının sınırlı olduğu şeklinde değerlendirilebilir. Peroksit katkılı glisin liçinde 2,00 M glisin ve 4,32 M H_2O_2 35°C sıcaklıkta (%10 (a/h) katı oranı, 24 sa) yapılan deney sonucunda liç verimi %59,8'e ulaşmışken aynı glisin konsantrasyonunda 1,00 M $Na_2S_2O_5$ ve 40°C sıcaklıkta (%10 (a/h) katı oranı, 0,25 L/dk hava, 24 sa) yapılan deney sonucunda liç verimi %73,4 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 58. Yüksek katı oranında glisin konsantrasyonunun bakır kazanımına etkisi
(Deneysel koşullar: %10 (a/h) katı oranı, 1,25-2,00 M glisin, 1,00 M $Na_2S_2O_5$, 0,25 L/dk hava, 40°C, 24 sa)

Çöktürme deneylerinde kullanılmak üzere bakır konsantrasyonu yüksek çözelti üretmek amacıyla glisin konsantrasyonunun 3,00 M olduğu ve sodyum metabisülfid konsantrasyonunun 1,00-2,00 M olduğu (40°C) ve %10 (a/h) katı oranında iki ayrı ek deney yapılarak bakır kazanım verimleri karşılaştırılmıştır. Şekil 59’da sunulan deney sonuçlarına bakıldığında 24 saat sonunda 1,00 M sodyum metabisülfid içeren deneyde bakır kazanım verimi 95,7 olurken 2,00 M sodyum metabisülfid içeren deneyde %82,7 bakır kazanım verimi elde edilmiştir. Çöktürme deneylerinde %10 (a/h) katı oranında 3,00 M glisin ve 1,00 M sodyum metabisülfid varlığında 40°C sıcaklıkta 24 saatlik deney sonucu elde edilen çözelti kullanılmıştır.



Şekil 59. Sodyum metabisülfid konsantrasyonu etkisi (Deneysel koşullar: %10 (a/h) katı oranı, 3,00 M glisin, 1,00-2,00 M Na₂S₂O₅, 0,25 L/dk hava, 40°C, 24 sa)

3.4.1. Na₂S₂O₅/O₂(Hava) Katkılı Glisin Liçi Yüklü Liç Çözeltilerinden Metallerin Çözücü Yer Değiştirme Kristalizasyonu (SDC) Yöntemiyle Kazanılması

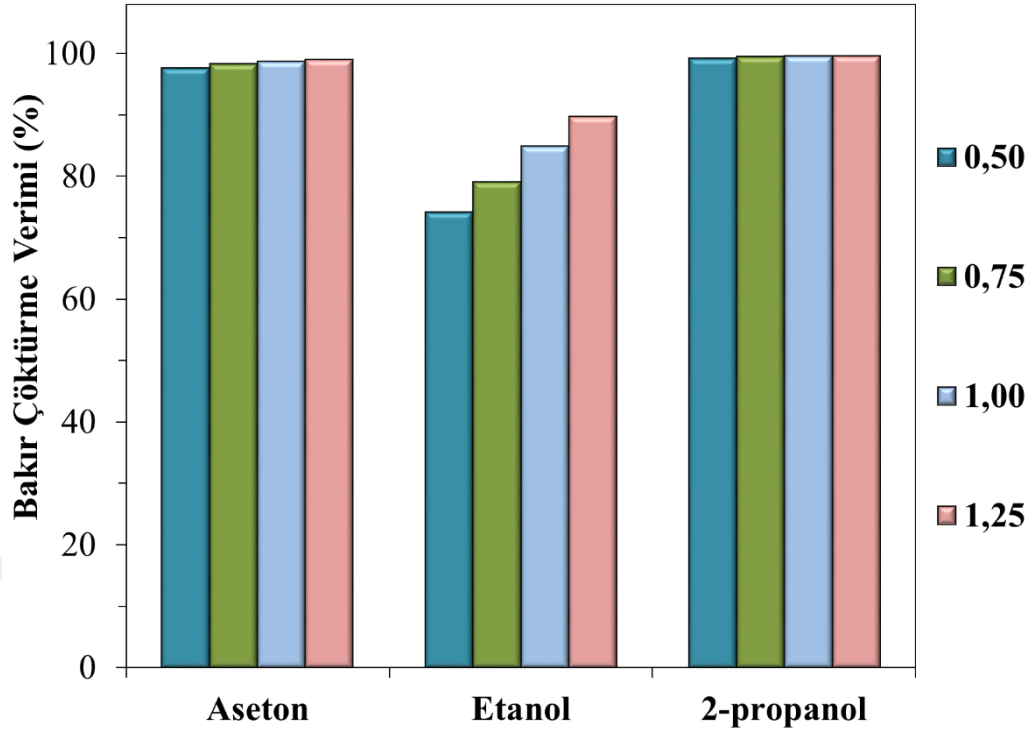
Na₂S₂O₅/O₂(hava) katkılı glisin liçi sonrasında elde edilen yüklü liç çözeltisinden (3,00 M glisin, 1,00 M Na₂S₂O₅, 0,25 L/dk hava, 40°C, 24 sa) bakırın çözücü yer değiştirme kristalizasyonu (SDC) yöntemi kazanılması çalışılmıştır. Bu deneylerde organik çözücü türü (aseton, etanol ve 2-propanol) OÇ/Ç oranı (h/h), ve sıcaklığın bakır çöktürme verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Yapılan deney sonucunda en iyi bakır kazanımı denenen bütün OÇ/Ç

oranlarında %99 bakır çöktürme verimi ile 2-propanol kullanılarak elde edilmiştir. Daha önce de tartışıldığı gibi 2-propanolün üstün performansı dielektrik sabitinin ($\epsilon_{2\text{-propanol}}=18,2$) diğer organik çözücülerinkinden daha düşük olması ($\epsilon_{\text{Aseton}}=20,7$ ve $\epsilon_{\text{Etanol}}=24,5$) ile ilişkili olduğu değerlendirilmektedir. Etanol etkinliği en düşük organik çözücü olup denenen en yüksek OÇ/Ç oranında (1,25 kat) dahi %89,7 bakır çöktürme verimi elde edilmiştir. Tablo 56’te organik çözücülerin 2,50 L için fiyatları verilmiştir. Aralarında maliyeti ve geri kazanımı (kaynama noktasının düşüklüğü) (Tablo 56) dikkate alınarak asetonun en uygun organik çözücü olacağı düşünülmektedir. Deneylerde kullanılan organik çözücülerin göreceli etkinliği (Şekil 60) verilmiştir. Şekil 62’da 2-propanol ile yapılan çöktürme sonrası elde edilen çökelekten bakırın sülfat formunda çöktüğü görülmektedir. Çökelege ait SEM görüntüsü Şekil 61’de sunulmuştur.

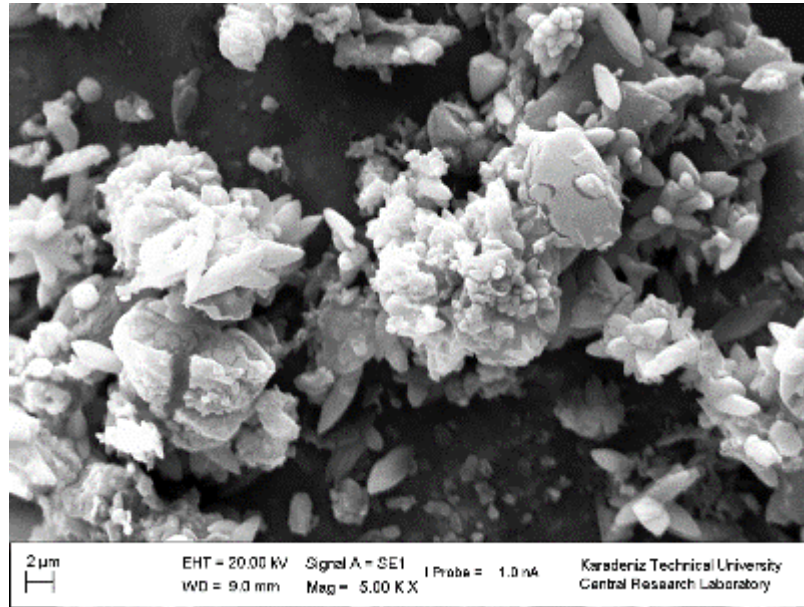
Tablo 56. Çöktürme deneylerinde kullanılan organik çözücülerini karşılaştırılması

Organik Çözücü Türü	Safılık (%)	Dielektrik Sabiti (ϵ)	Kaynama Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	Fiyat (€)*
Aseton	$\geq \%99,5$	20,7	56	145
Etanol	$\geq \%99,8$	24,5	78	404
2-propanol	%99,9	18,2	83	152

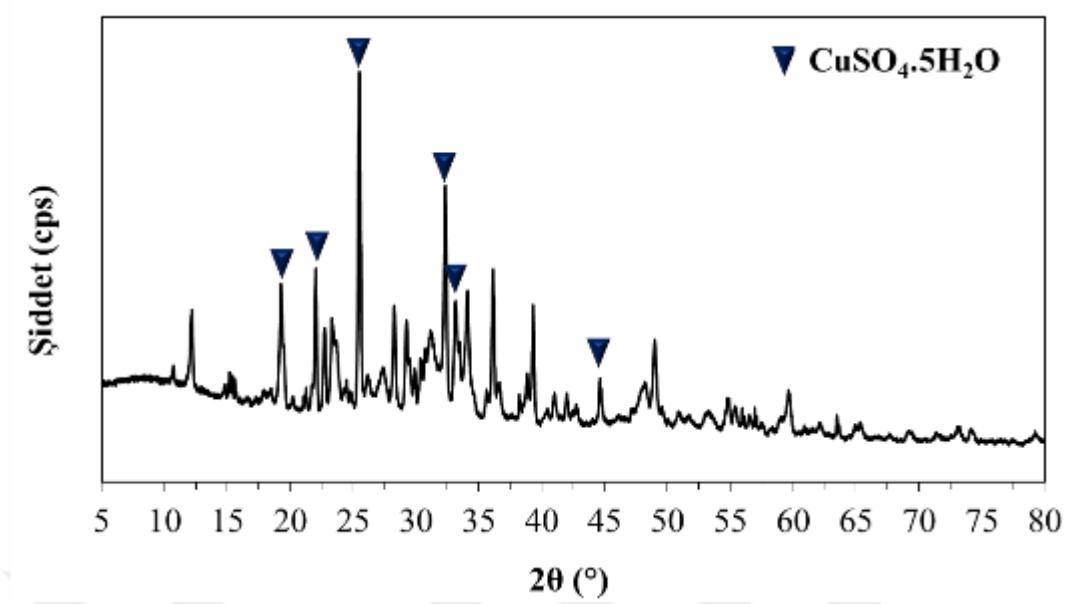
*(2,50 L için Sigma Aldrich Marka) (27.10.2023 tarihinde alınmıştır)



Şekil 60. Organik çözücü türü ve OÇ/Ç oranının (h/h) etkisi (Yüklü liç çözeltisi üretme koşulları: 3,00 M glisin, 1,00 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, 0,25 L/dk hava, %10 (a/h) katı oranı, 40°C, 24 sa; Çöktürme koşullar: 15 dk karıştırma süresi, 200 rpm, 20±2°C)

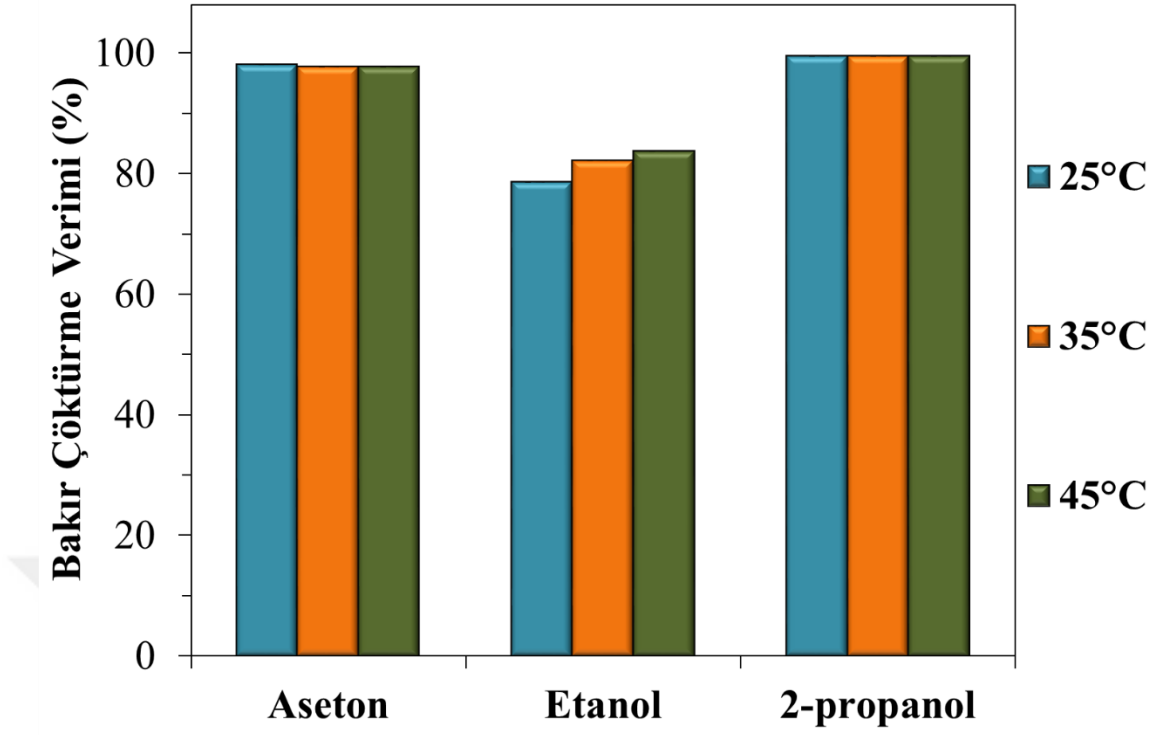


Şekil 61. 2-propanol OÇ/Ç (h/h) oranı 0,75 katta çöken malzemenin SEM görüntüsü (Yüklü liç çözeltisi üretme koşulları: 3,00 M glisin, 1,00 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, 0,25 L/dk hava, %10 (a/h) katı oranı, 40°C, 24 sa; Çöktürme koşullar: 15 dk karıştırma süresi, 200 rpm, 20±2°C)



Şekil 62. 2-propanol OÇ/Ç (h/h) oranı 0,75 katta çöken malzemenin XRD analizi (Yüklü liç çözeltisi üretme koşulları: 3,00 M glisin, 1,00 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, 0,25 L/dk hava, %10 (a/h) katı oranı, 40°C, 24 sa; Çöktürme koşullar: 15 dk karıştırma süresi, 200 rpm, 20±2°C)

Organik çözücü kullanarak SDC yöntemiyle çöktürme deneyleri kapsamında sıcaklığın çöktürme verimi üzerine etkisine bakılmıştır. Şekil 60'de sunulan veriler göz önüne alınarak OÇ/Ç (h/h) oranı, çözücü türlerinin hepsi için 0,75 kat olarak alınmıştır. Deneyler 25, 35 ve 45°C sıcaklıkta (Şekil 63) yapılmıştır. Deney sonuçları değerlendirildiğinde, etanolün düşük sıcaklıkta bakır çöktürme verimi %78,6'da kalırken aynı sıcaklıkta (25°C) aseton ve 2-propanol için bakır çöktürme verimi %98'in üzerindedir. Etanolün dielektrik sabitinin yüksek olması çözeltideki iyonlar arasındaki çekim kuvvetini olumsuz yönde etkilemekte ve çökme düşük seviyelerde kalmaktadır. Çökme verimini etanol kullanarak arttırmak için daha yüksek OÇ/Ç oranlarında çalışmak gerekir ki bu durum etanol tüketiminin ve dolayısıyla da çöktürme maliyetinin yüksek olmasına neden olur (Moldoveanu & Demopulos, 2014). Moldoveanu & Demopulos (2014) sülfat çözeltilerinden metallerin çöktürülmesinde etanolün çöktürme performansı ve maliyeti açısından uygun olmadığını belirtmişlerdir. Bu araştırmacılar 2-propanolün, SDC yöntemi için belirlenen organik çözücü özelliklerinin çoğunu karşıladığı ve çöktürme veriminin de yüksek olması nedeniyle kullanımının daha uygun olduğunu bildirmiştir.



Şekil 63. Sıcaklık ve organik çözücü türünün bakırın çöktürme verimine etkisi (Yüklü liç çözeltisinin üretildiği koşullar: 3,00 M glisin, 1,00 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, 0,25 L/dk hava, 40°C, 24 sa; Çöktürme koşulları: OÇ/Ç oranı (h/h) 0,75, 15 dk karıştırma süresi, 200 rpm)

4. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında günümüzde dijitalleşme ile birlikte artan akıllı cihazların en önemli bileşeni olan atık baskılı devre kartlarından (ABDK) bakırın çevresel açıdan daha uygun olduğu değerlendirilen organik esaslı liç sistemleri ile kazanılması araştırılmıştır. Bu kapsamda peroksit katkılı MSA, peroksit katkılı glisin ve $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{O}_2$ (hava) katkılı glisin liçi reaktif sistemleri incelenmiştir. Ayrıca elde edilen yüklü liç çözeltilerinden de çözücü yer değiştirme kristalizasyonu (SDC) yöntemiyle organik çözücüler kullanılarak metallerin çöktürülmesi araştırılmıştır.

Peroksit katkılı MSA reaktif sisteminde, ilk olarak oksitleyici türü denenmiş olup en iyi performans hidrojen peroksit ile elde edilmiştir. İstatistiksel deneysel tasarım yöntemleri ile planlanan deneylerde hidrojen peroksit konsantrasyonunun bakır liç verimini etkileyen önemli bir parametre olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca hidrojen peroksit konsantrasyonundaki artışın olumlu etkisinin, sıcaklığın ve ortamdaki metallerin katalitik etkisi ile bozunmasından dolayı özellikle düşük sıcaklıklarda belirgin olduğu gözlemlenmiştir. En yüksek bakır liç verimi 1,00 M MSA, 1,00 M H_2O_2 ve 40°C olduğu deney koşulunda (%93,5) elde edilmiştir.

Liç işlemini etkileyen diğer önemli parametre sıcaklık olarak belirlenmiştir. Sıcaklığın artırılmasıyla reaksiyon kinetiği artmakta buna bağlı olarak da liç verimi artmaktadır. Ancak hidrojen peroksit yüksek sıcaklıkta bozunduğundan dolayı liç işleminde en uygun sıcaklık 40°C olarak belirlenmiştir. Katı oranındaki artış liç verimini düşürmektedir. Hidrojen peroksitin eklenme yönteminin tüketimini denetleyen önemli bir etken olduğu bulunmuştur. Buna göre hidrojen peroksitin direkt olarak eklendiği durumda bakır liç verimi %53,9 ile sınırlı kalmışken, dozajlı olarak eklenmesi durumunda aynı liç koşullarında (0,60 M MSA, 0,41 M H_2O_2 . %5 (a/h) katı oranı) 3,5 saatlik liç süresi sonunda %92'ye ulaşmıştır.

MSA, sülfürik asite alternatif çevre ve insan sağlığı açısından uygun bir organik asittir. Bu nedenle de karşılaştırmak amacıyla $\text{MSA}+\text{H}_2\text{O}_2$ ve $\text{MSA}+\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}_2$ reaktif sistemlerinde liç testleri yapılmış olup bu testlerde $\text{MSA}+\text{H}_2\text{O}_2$ liç sisteminin performansının daha iyi olduğu tespit edilmiştir. Deneyler sonucunda MSA'nın, sülfürik asit gibi inorganik asitlerin yerini alabilecek etkin ve çevre dostu bir reaktif olduğu sonucuna varılmıştır.

MSA liçi çözeltilerinden çözücü yer değiştirme kristalizasyonu (SDC) yöntemiyle hem sentetik hem de gerçek liç çözeltilerinden metal kazanımı/çöktürme deneyleri

yapılmıştır. Sentetik çözelti deneyleri kapsamında yapılan deneylerde ortak iyon etkisinden faydalanmak amacıyla sodyum sülfat (Na_2SO_4) eklenmiş ve bunun metal çöktürme verimini olumlu yönde etkilediği bulunmuştur. Na_2SO_4 eklemek suretiyle elde edilen ve 1,00 M sülfat içeren sentetik tek veya çoklu metal-MSA çözeltilerinden $>\%70$ metal çöktürme verimleri elde edilmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmalarında, çöken kısmı sülfat formunda olduğu belirlenmiştir.

Yüklü MSA liçi çözeltilerinden SDC yöntemiyle metallerin çöktürülmesi deneyleri kapsamında aseton ve 2-propanol kullanılmıştır. Deneysel tasarım yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilen bu testlerde iki organik çözücü için OÇ/Ç (h/h) oranı ile $[\text{SO}_4^{2-}]$ derişiminin önemli parametreler olduğu (%95 güven aralığında doğrusal etkilerinin anlamlı olduğu) ve bunlardaki artışın metal çöktürme verimlerini olumlu yönde etkilediği tespit edilmiştir. Yapılan kontrol deneyleri sonucunda elde edilen liç verimleri ile elde edilen model ile kestirilen/hesaplanan liç verimlerinin uyumlu olduğu görülmüştür.

Glisin liçinde oksitleyici olarak kullanılan peroksit yeni bir seçenek olarak $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{O}_2(\text{hava})$ araştırılmıştır. Peroksit katkılı glisin liçinde yüksek sıcaklık ve oksitleyici koşullarda glisinin bozunması bu liç sisteminin en önemli dezavantajıdır. Yüksek peroksit varlığında ve yüksek sıcaklıklarda glisinin bozunmasına bağlı olarak liç veriminin olumsuz yönde etkilendiği izlenmiştir. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{O}_2(\text{hava})$ kullanıldığında glisinin daha kararlı olduğu gözlenmiş olup daha yüksek metal kazanımlarına ulaşılmıştır. Aynı koşullarda yapılan deneyde peroksit katkılı glisin liçinde (2,00 M glisin 4,32 M H_2O_2 , 35°C %10 (a/h) katı oranı, 24 sa) %59,8, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{O}_2(\text{hava})$ kullanıldığında (2,00 M glisin, 1,00 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, 40°C , %10 (a/h) katı oranı, 0,25 L/dk hava, 24 sa) ise %73,4 bakır liç verimine ulaşılmıştır. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{O}_2(\text{hava})$ katkılı glisin liçi çalışmaları kapsamında yapılan tasarım deneyi sonuçlarına göre sıcaklık, glisin ve $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ konsantrasyonları artışının liç verimini olumlu yönde etkilediği bulunmuştur. Bununla birlikte peroksit katkılı glisin liçinde agresif koşullarda glisinin bozunması sonucu ortaya çıkan amonyak konusu bu deneyler esnasında gözlemlenmemiştir. Bu nedenle $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{O}_2(\text{hava})$ sisteminde glisinin daha kararlı olduğu sonucuna varılmıştır.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{O}_2(\text{hava})$ katkılı glisin liçi sisteminde de SDC yöntemi ile metallerin çöktürülerek kazanılması denenmiştir. Bu kapsamda aseton, etanol ve 2-propanol organik çözücü olarak kullanılmıştır. En iyi çöktürme performansı (%99,5 Cu çöktürme) düşük OÇ/Ç (h/h) oranında 2-propanol ile elde edilmiştir. Etanol ile en yüksek OÇ/Ç (h/h) oranında

dahi bakır çöktürme verimi %89,7 ile sınırlı kalmıştır. Çökeleklerin XRD analizinde bakır sülfat pikine rastlanmıştır.

Sonuç olarak, yapılan bu çalışmanın çevresel açıdan daha uygun kimyasallar ile sürdürülebilir geri kazanım süreçlerinin geliştirilmesine olanak sağlayacağı düşünülmektedir. Bu kapsamda bakırın ABDK'dan kazanılması için MSA ve Glisinin kullanımının uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Peroksit katkılı MSA liçinde bakırın çözündüğü ve safsızlık olarak demirin de çözündüğü belirlenmiştir. Diğer taraftan peroksit veya $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{O}_2(\text{hava})$ katkılı glisin liçinde demirin sınırlı oranda çözündüğü ve dolayısıyla bakırın seçimli olarak kazanabileceği gösterilmiştir. Ayrıca daha önce denenmemiş olan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{O}_2(\text{hava})$ katkılı glisin liç sistemin, glisinin daha kararlı olması ve yüksek metal verimlerine ulaşılması nedeniyle oksitleyici glisin liçi uygulamaları için iyi bir alternatif liç sistemi olduğu değerlendirilmektedir.

5. ÖNERİLER

Doktora tezi olarak sunulan bu çalışmada, önemli bir ikincil kaynak olan ABDK'dan bakırın kazanılması üzerine çalışmalar yürütülmüştür. Karbon emisyonunu azaltmak amacıyla ülkeler, üretimlerinin yaklaşık %60'ını ikincil kaynaklardan yapmak durumunda kalacaklardır. Bu nedenle ikincil kaynaklardan metal kazanımı önemlidir. Bu bağlamda çevre dostu liç reaktif sistemlerinin geliştirilmesi önem arz etmektedir.

Bu çalışmada kullanılan birinci liç reaktifi MSA'dır. Sülfürik asite göre birçok avantaja sahip organik bir asittir. MSA'nın göreceli olarak pahalı bir liç reaktifi olması nedeniyle, liç işleminde tekrar kullanılmak üzere geri kazanımı büyük önem taşımaktadır. Liç kimyasalının tekrar kullanılmasıyla reaktif maliyeti düşürülmüş olur. Buna göre, liç sonrası içerdiği metaller uzaklaştırıldıktan sonra vakum distilasyonu veya diğer yöntemlerle bo çözümlerden MSA'nın tekrar kazanılabilirliğinin araştırılması gerekir. Ayrıca liç işleminde MSA tüketimini izlemek ve reaktif gereksinimini daha net olarak ölçmek için analitik yöntemlerin geliştirilmesi veya liç ortamlarına uyarlanması yararlı olacaktır. MSA'nın konsantrasyonu belirlemek amacıyla UV spektrometre esaslı bir yöntem geliştirilebilir. Benzer şekilde liç sistemlerinde glisin izlenmesi için de ucuz, kolayca uygulanabilir analitik yöntemlerin geliştirilmesi, mevcut yöntemlerin iyileştirilmesi gerekir.

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar büyük ölçüde bakır başta olmak üzere temel metallerin liçine odaklanılmıştır. Literatürde iddia edilenin aksine glisin liçinin tek adımda e-atıklardan değerli metallerin liçinde etkili olmadığı gözlenmiştir. Buna göre iki aşamalı bir liç işleminin geliştirilmesinin daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Buna göre MSA veya glisin liçi ile ilk aşamada bakır (ve diğer temel metallerin), ikinci aşamada ise değerli metallerin kazanımı öngörülebilir. Gelecekteki çalışmalarda, özellikle ikinci aşama için uygun reaktif sistemlerinin (glisin veya tiyosülfat bazlı sistemler dahil) araştırılması ve geliştirilmesi hedeflenmelidir.

Ayrıca her iki reaktif sisteminin de işlenen e-atık başına tüketilen liç reaktifi ile liç işlemleri sonrasında geri kazanılan liç reaktifinin maliyet olarak inorganik asitlerle karşılaştırılması kullanımının/endüstriyel uygulamalarının yaygınlaşması açısından daha önemli olduğu düşünülmektedir. Daha sonraki çalışmalarda detaylı olarak maliyet analizi yapılabileceği düşünülmektedir. Ayrıca bu liç sistemlerinin endüstriyel boyutta kullanılması

durumunda çevresel açıdan (CO₂ salınımı gibi) değerlendirilmesi üzerine çalışmaların yürütülebileceği düşünülmektedir.



6. KAYNAKLAR

- Abdelbasir, S. M., Hassan, S., Kamel, A. H., & El-nasr, R. S. (2018). Status of electronic waste recycling techniques: A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(17), 16533-16547. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2136-6>
- Adeola, F. O. (2018). *WEEE Generation and The Consequences of Its Improper Disposal, Waste Electrical and Electronic Equipment Recycling Aqueous Recovery Methods*, Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, Editörler: Veglio`, F., Birloaga, I., 2, 13-31. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102057-9.00002-0>
- Ahlatcı, F. (2022). *Atık Kesici Uçlardan Metallerin Geri Kazanımı*. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Türkiye, 196 s.
- Ahlatci, F., Yazıcı, E. Y., Celep, O., & Deveci, H. (2017). Tiyosülfat liçi: yüklü liç çözeltilerinden altın kazanımı ve endüstriyel uygulamalar-Bölüm II. *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 56, 197-213. <https://doi.org/10.30797/madencilik.391972>
- Ahn, J., Wu, J., & Lee, J. (2019). Investigation on chalcopryrite leaching with methanesulfonic acid (MSA) and hydrogen peroxide. *Hydrometallurgy*, 187, 54-62. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.05.001>
- Ahn, J., Wu, J., & Lee, J. (2022). A comparative kinetic study of chalcopryrite leaching using alternative oxidants in methanesulfonic acid system. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 43(3), 390-401. <https://doi.org/10.1080/08827508.2021.1893719>
- Ait Brahim, J., Merroune, A., & Boulif, R. (2022). Efcient leaching process of rare earth, alkali and alkaline earth metals from phosphogypsum based on methanesulfonic acid (MSA) as green & eco-friendly lixiviant. *RSC Advances*, 12, 30639-30649. <https://doi.org/10.1039/D2RA04124C>
- Ait Brahim, J., Hak, S. A., Achiou, B., Boulif, R., Beniazza, R., & Benhida, R. (2021). Kinetics and mechanisms of leaching of rare earth elements from secondary resources. *Minerals Engineering*, 177, 107351. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107351>
- Ajiboye, A. E., Olasehinde, F. E., Adebayo, O. A., Ajayi, O. J., Ghosh, M. K., & Basu, S. (2019). Extraction of copper and zinc from waste printed circuit boards. *Recycling*, 4(3), 6. <https://doi.org/10.3390/recycling4030036>
- Akbari, S., & Ahmadi, A. (2019). Recovery of copper from a mixture of printed circuit boards (PCBs) and sulphidic tailings using bioleaching and solvent extraction processes. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 142, 107584. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107584>
- Akcil, A., Yazıcı, E. Y., & Deveci, H. (2009). E-atıklar: geleceğin madenleri (E-Wastes: mines of future), *Recycling Industry*, 10, 66-75.

- Aksu, S., & Doyle, F. M. (2001). Electrochemistry of copper in aqueous glycine solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(1), 51-57. <https://doi.org/10.1149/1.1344532>
- Aksu, S., & Doyle, F.M. (2002b). The role of glycine in the chemical mechanical planarization (CMP) of copper. *Journal of The Electrochemical Society*, 149, 352-361.
- Aktas, S. & Acma, E. (2002a). Recovery of zinc from galvanized scraps. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 26(5), 395-402.
- Aktas, S. (2011). A novel purification method for copper sulfate using ethanol. *Hydrometallurgy*, 106(3-4), 175-178. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.01.001>
- Aktas, S., Gürcan, H., Keskin, A., Morcali, M. H., Özbey, S., & Yücel, O. (2013). Investigation of cobalt sulfate precipitation by alcohol and influencing factors. *Mining, Metallurgy and Exploration*, 30, 174-179. doi: <https://doi.org/10.1007/BF03402265>
- Altinkaya, P., Wang, Z., Korolev, I., Hamuyuni, J., Haapalainen, M., Kolehmainen, E., Yliniemi, K., & Lundström, M. (2020). Leaching and recovery of gold from ore in cyanide-free glycine media. *Minerals Engineering*, 158, 106610. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106610>
- Andrews, D., Raychaudhuri, A., & Frias, C. (2000). Environmentally sound technologies for recycling secondary lead. *Journal of Power Sources*, 88, 124-129. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00520-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00520-0)
- Ashiq, A., Kulkarni, J., & Vithanage, M. (2019). *Chapter 10, Electronic Waste Management and Treatment Technology - Hydrometallurgical Recovery of Metals From E-waste*, 225-246. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816190-6.00010-8>
- Atkins, P. & de Paula, J. (2006). *Physical Chemistry for the Life Sciences*. New York, United States, W. H. Freeman and Company, 91-93.
- Awasthi, A. K. & Li, J. (2017a). An overview of the potential of eco-friendly hybrid strategy for metal recycling from WEEE. *Resources, Conservation and Recycling*, 126, 228-239. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.07.014>
- Awasthi, A. K. & Li, J. (2017b). Management of electrical and electronic waste: A comparative evaluation of China and India, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, 434-447. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.02.067>
- Aylmore, M. G. & Muir, D. M. (2001). Thiosulfate leaching of gold - A review. *Minerals Engineering*, 14(2), 135-174. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(00\)00172-2](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00172-2)
- Aylmore, M. G. (2016). Alternative lixiviants to cyanide for leaching gold ores. *Gold Ore Processing: Project Operations*, 447-484. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63658-4.00027-X>

- Azadi, M., Karrech, A., Elchalakani, M., & Attar, M. (2019). Microfluidic study of sustainable gold leaching using glycine solution. *Hydrometallurgy* 185, 186-193. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.02.009>
- Baldé, C. P., Wang, F., & Kuehr, R. (2016). Transboundary movements of used and waste electronic and electrical equipment: estimates from the European Union using trade statistics <https://api.globalewaste.org/publications/file/130/Transboundary-Movements-of-Used-and-WEEE-Estimates-From-the-European-Union-Using-Trade-Statistics.pdf>
- Barani, K., Dehghani, M., Azadi, M. R., & Karrech, A. (2021). Leaching of a polymetal gold ore and reducing cyanide consumption using cyanide-glycine solutions. *Minerals Engineering*, 163, 106802. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.106802>
- Barragán-Mantilla, S. P., Gascó, G., Almendros, P., & Méndez, A. (2024). Insights into the use of green leaching systems based on glycine for the selective recovery of copper. *Minerals Engineering*, 206, 108534. <https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2023.108534>
- Barton, I. F., & Hiskey, J. (2022). Chalcopyrite leaching in novel lixivants. *Hydrometallurgy*, 207, 105775. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105775>
- Barton, I., Ahn, J., & Lee, J. (2018). Mineralogical and metallurgical study of supergene ores of the Mike Cu-Au(-Zn) deposit, Carlin trend, Nevada. *Hydrometallurgy*, 176, 176-191. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.01.022>
- Bas, A. D., Deveci, H., & Yazici, E. Y. (2013). Bioleaching of copper from low grade scrap TV circuit boards using mesophilic bacteria. *Hydrometallurgy*, 138, 65-70. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.06.015>
- Bas, A. D., Deveci, H., & Yazici, E. Y. (2014). Treatment of manufacturing scrap TV boards by nitric acid leaching. *Separation and Purification Technology*, 130, 151-159. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.04.008>
- Baş, A. D., Deveci, H., & Yazıcı, E., Y. (2014). Treatment of manufacturing scrap TV boards by nitric acid leaching. *Separation and Purification Technology*, 130, 151-159
- Bas, A. D., Koc, E., Yazici, Y. E., & Deveci, H. (2015). Treatment of copper-rich gold ore by cyanide leaching, ammonia pretreatment and ammoniacal cyanide leaching. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 25(2), 597-607. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63642-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63642-1)
- Behnamfard, A., Salarirad, M. M., & 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. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.07.017>
- Bertuol, D. A., Tanabe, E. H., Meili, L., & Veit, H. M. (2015). Chapter 6 - *Hydrometallurgical Processing*, Electronic Waste Recycling Techniques, Veit, H.M., Moura Bernardes, A. (Eds.), Springer, Cham. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-15714-6>

- Binnemans, K., & Jones, P. (2023). The twelve principles of circular hydrometallurgy, *Journal of Sustainable Metallurgy*, 9, 1-25, <https://doi.org/10.1007/s40831-022-00636-3>.
- Binnemans, K., & Jones, P. T. (2023). Methanesulfonic acid (MSA) in hydrometallurgy. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 9(1), 26-45, <https://doi.org/10.1007/s40831-022-00641-6>
- Birloaga, I., Coman, V., Kopacek, B., & Vegliò, F. (2014). An advanced study on the hydro-metallurgical processing of waste computer printed circuit boards to extract their valuable content of metals. *Waste Management*, 34(12), 2581-2586. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.08.028>
- Birloaga, I., De Michelis, I., Ferella, F., Buzatu, M., & 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. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.01.003>
- Bisceglie, F., Civati, D., Bonati, B., & Faraci, F. D. (2017). Reduction of potassium cyanide usage in a consolidated industrial process for gold recovery from wastes and scraps. *Journal of Cleaner Production*, 142, 1810-1818. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.103>.
- Brandl, H., Bosshard, R., & Wegmann, M. (2001). Computer-munching microbes: metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi. *Hydrometallurgy*, 59(2-3), 319-326. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00188-2](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00188-2)
- Breuer, P.L., & Hewitt D.M. (2020). INCO Cyanide destruction insights from plant reviews and laboratory evaluations, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 129(1), 104-113. <https://doi.org/10.1080/25726641.2019.1633506>
- Broeksma, C. P., & Dorfling, C. (2023). Evaluating glycine as an alternative lixiviant for copper recovery from waste printed circuit boards. *Waste Management*, 163, 96-107. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2023.03.030>
- Broeksma, C.P. (2018). *Evaluating The Applicability of An Alkaline Amino Acid Leaching Process for Base And Precious Metal Leaching from Printed Circuit Board Waste*, Extractive Metallurgical Engineering, Stellenbosch University, 161. <https://scholar.sun.ac.za/server/api/core/bitstreams/c3b8cc05-0c34-41fd-8b62-e9041e24912e/content>
- Buchert, M., Manhart, A., Bleher, D., & Pingel, D. (2012). Recycling critical raw materials from waste electronic equipment. Darmstadt: Oeko-Institut e.V. <http://www.resourcefever.org/publications/reports/Recycling%20critical%20raw%20materials%20from%20waste%20electronic%20equipment.pdf>
- Calvo, G., Mudd, G., Valero, A., & Valero, A. (2016). Decreasing ore grades in global metallic mining: A theoretical issue or A global reality? *Resources*, 5(4), 36. <https://www.mdpi.com/2079-9276/5/4/36>

- Camelino, S., Rao, J., Padilla, R. L., & Lucci, R. (2015). Initial studies about gold leaching from printed circuit boards (PCB's) of waste cell phones. *Procedia Materials Science*, 9, 105-112. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.04.013>
- Castro, L. A., & Martins, A. H. (2009). Recovery of tin and copper by recycling of printed circuit boards from obsolete computers. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 26(4), 649-657.
- Chakraborty, S. C., Qamruzzaman, M., Zaman, M. W. U., Alam, M. M., Hossain, M. D., Pramanik, B. K., Nguyen, L. N., Nghiem, L. D., Ahmed, M. F., Zhou, J. L., Mondal, M. I. H., Hossain, M. A., Johir, M. A. H., Ahmed, M. B., Sithi, J. A., Zargar, M., & Moni, M. A. (2022). Metals in e-waste: Occurrence, fate, impacts and remediation technologies. *Process Safety and Environmental Protection*, 162, 230-252. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.04.011>
- Chang, C., Yang, S., Li, Y., Xiang, C., Wang, H., Liu, S., Luo, T., & Chen, Y. (2023). Green hydrometallurgical extraction of metallic lead from spent lead paste in the methanesulfonic acid system. *Separation and Purification Technology*, 306, 122592. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122592>
- Chauhan, G., Pant, K. K., & Nigam, K. D. (2013). Metal recovery from hydroprocessing spent catalyst: A green chemical engineering approach. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52(47), 16724–16736. doi:10.1021/ie4024484
- Chen, S.Y., & Wang, S.Y. (2019). Effects of solid content and substrate concentration on bioleaching of heavy metals from sewage sludge using *Aspergillus niger*. *Metals (Basel)* 9(9), 994. <https://doi.org/10.3390/met9090994>.
- Choubey, P. K., Panda, R., Jha, M. K., Lee, J., & Pathak, D. D. (2015). Recovery of copper and recycling of acid from the leach liquor of discarded printed circuit boards (PCBs). *Separation and Purification Technology*, 156, 269-275. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.10.012>
- Copper Development Association (2023). How copper drives electric vehicle. Son erişim tarihi: 22.06.2023. https://www.copper.org/publications/pub_list/pdf/A6192_ElectricVehicles-Infographic.pdf
- Crane, R. A., & Sapsford, D. J. (2018). Towards greener lixivants in value recovery from mine wastes: efficacy of organic acids for the dissolution of copper and arsenic from Legacy Mine Tailings. *Minerals*, 8(9), 383, <https://doi.org/10.3390/min8090383>
- Cucchiella, F., D'Adamo, I., Rosa, P., & Terzi, S. (2016). Automotive printed circuit boards recycling: an economic analysis. *Journal of Cleaner Production*, 121, 130-141. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.09.122>
- Cui, H. & Anderson, C. (2020). hydrometallurgical treatment of waste printed circuit boards: bromine leaching. *Metals*, 10(4), 462. <https://doi.org/10.3390/met10040462>

- Cui, J. & Zhang, L. (2008). Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 158, 228-256. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.001>
- Cui, J., & Forssberg, E. (2003). Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 99(3), 243-263. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(03\)00061-X](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00061-X)
- Davenport, W. G., Schlesinger, M. E., King, M. J., & Sole, C. K. (2011). *Extractive Metallurgy of Copper*, Fifth Edition, Amsterdam, Elsevier, 452 s.
- Deng, Z., Oraby, E. A., Eksteen, J. J. (2019). The sulfide precipitation behaviour of Cu and Au from their aqueous alkaline glycinate and cyanide complexes. *Separation and Purification Technology*, 218, 181-190. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.02.056>
- Design-Expert, 2018, *DOE Software*, Stat-Ease Inc., Minneapolis, USA, Versiyon 11.1.0.1.
- Deveci, H., Akçil, A. U., & Alp, I. (2003). Parameters for control and optimisation of bioleaching of sulphide minerals, *Minerals, Metals & Materials Society*, Warrendale, P.A., 77-90.
- Deveci, H., Akcil, A., & Alp, I. (2004). Bioleaching of complex zinc sulphides using mesophilic and thermophilic bacteria: comparative importance of pH and iron. *Hydrometallurgy*, 73(3-4), 293-303. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2003.12.001>
- Deveci, H., Yazıcı, E. Y., Aydın, U., Yazıcı, R., & Akçil, A.U. (2010). *Extraction of Copper from Scrap TV Boards by Sulphuric Acid Leaching Under Oxidising Conditions*, Going Green-CARE INNOVATION, Kasım, Viyana, Avusturya, no: 045
- Diaz, F., Latacz, D., & Friedrich, B. (2023). Enabling the recycling of metals from the shredder light fraction derived from waste of electrical and electronic equipment via continuous pyrolysis process. *Waste Management*, 172, 335-346. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2023.11.001>
- Draslovka (2024). Glycine Leaching Technology (GLT), <https://www.draslovka.com/glt> (Son Erişim Tarihi: 01.01.2024)
- Ebin, B., & Isik, M. I. (2016). Pyrometallurgical processes for the recovery of metals from WEEE. *WEEE Recycling: Research, Development, and Policies*, 107-137. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803363-0.00005-5>
- EC (2000). Draft proposal for a European parliament and council directive on waste electrical and electronic equipment, European Commission (EC) Report, Brussels, Belgium.
- EC Directive (2012). Directive 2012/19/EU of the European Parliament and of the Council of 4 July 2012 on waste electrical and electronic equipment, WEEE. 197, 38-71. <https://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2012:197:0038:0071>

- Ehsani, A. (2014). *E-Atıkların Liçinden Elde Edilen Çözeltilerden Bakırın Elektroliz ve Çöktürme İle Kazanımı*. Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Türkiye, 97 s.
- Ehsani, A., Yazıcı, E. Y., & Deveci, H. (2012). *The Influence of Impurity Ions on the Electrowinning of Copper From Waste Pcb's Leaching Solutions*. XIII. International Mineral Processing Symposium (IMPS), Muğla, Turkey, pp.443-449.
- Ehsani, A., Yazıcı, E. Y., & Deveci, H. (2016). Influence of polyoxometallates as additive on electro-winning of copper. *Hydrometallurgy*, 162, 79-85. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.03.002>
- Eksteen, J. J. & Oraby, E. A. (2015). The leaching and adsorption of gold using low concentration amino acids and hydrogen peroxide: Effect of catalytic ions, sulphide minerals and amino acid type. *Minerals Engineering*, 70, 36-42. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.08.020>
- Eksteen, J. J., Oraby, E. A., & Nguyen, V. (2020). Leaching and ion exchange based recovery of nickel and cobalt from a low grade, serpentine-rich sulfide ore using an alkaline glycine lixiviant system. *Minerals Engineering*, 145, 106073. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.106073>
- Eksteen, J. J., Oraby, E. A., & Tanda, B. C. (2017). A conceptual process for copper extraction from chalcopyrite in alkaline glycinate solutions. *Minerals Engineering*, 108, 53-66. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.02.001>
- Eksteen, J. J., Oraby, E. A., & Tanda, B.C. (2016). *An Alkaline Glycine-Based Process For Copper Recovery and Iron Rejection from Chalcopyrite*. Proceedings of the 28th International Mineral Processing Congress, 1, 158-168.
- Elshkaki, A., Graedel, T. E., Ciacci, L., & Reck, B. (2016). Copper demand, supply, and associated energy use to 2050. *Global Environmental Change*, 39, 305-315. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2016.06.006>
- EPA, United States Environmental Protection Agency (2023). Sulfur Dioxide (SO₂) Pollution. What is SO₂?, Son erişim tarihi: 08.07.2023. <https://www.epa.gov/so2-pollution/sulfur-dioxide-basics#what%20is%20so2>
- Erust, C., Akcil, A., Tuncuk, A., Deveci, H., Yazıcı, E. Y., & Panda, S. (2021). A novel approach based on solvent displacement crystallisation for iron removal and copper recovery from solutions of semi-pilot scale bioleaching of WPCBs. *Journal of Cleaner Production*, 294, 126346. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126346>
- Ettel, V. A., Mosoiu, M. A., & Devuyst, E. (1979). A novel oxidant for nickel hydrometallurgy. *Hydrometallurgy*, 4(3), 247-257. [https://doi.org/10.1016/0304-386x\(79\)90015-x](https://doi.org/10.1016/0304-386x(79)90015-x)
- EU (2023). *European Commission, Study on the Critical Raw Materials for the EU 2023 – Final Report*, European Commission Press Release, Luxembourg.

- European Commission (2023). *Critical Raw Materials: ensuring secure and sustainable supply chains for EU's green and digital future*, European Commission Press Release, Brussels, 16 March 2023, 4. https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/ip_23_1661
- European Fluorocarbons Technical Committee (EFCTC) (2023). WEEE waste of electrical and electronic equipment. <https://www.fluorocarbons.org/regulation/waste-regulations/> Son erişim tarihi: 31 Mayıs 2023.
- Faraji, F., Alizadeh, A., Rashchi, F., & Mostoufi, N. (2022). Kinetics of leaching: A review. *Reviews in Chemical Engineering*, 38(2), 113-148. <https://doi.org/10.1515/revce-2019-0073>
- Feng, Q., Wen, S. M., Zhao, W., Bai, X., & Chen, Y. (2015a). Dissolution regularities of smithsonite in methane sulfonic acid. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 56, 365-371. <https://doi.org/10.3103/S1067821215040033>
- Feng, Q., Wen, S. M., Zhao, W., Lv, C., & Bai, X. (2015b). Leaching of copper from malachite with methane-sulfonic acid. *Solvent Extraction Research and Development, Japan*, 22, 159-168. <https://doi.org/10.15261/serdj.22.159>
- Ficeriova, J., Balaz, P., & Gock, E. (2011). Leaching of gold, silver and accompanying metals from circuit boards (PCBs) waste. *Acta Montanistica Slovaca*, 2, 128-131.
- Ficeriová, J., Baláz, P., Dutková, E., & Gock, E. (2008). Leaching of gold and silver from crushed Au-Ag wastes. *Open Chemistry Journal*, 2, 6-9.
- Fleming, C. A. (1998). *The Potential Role of Anion Exchange Resins in The Gold Industry*. EPD Congress. The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, US, 95-117.
- Forti, V., Baldé, C. P., Kuehr, R., & Bel, G. (2020). The Global E-waste Monitor 2020: Quantities, flows and the circular economy potential. United Nations University (UNU)/United Nations Institute for Training and Research – co-hosted SCYCLE Programme, International Telecommunication Union & International Solid Waste Association, Bonn/Geneva/Rotterdam. https://ewastemonitor.info/wpcontent/uploads/2020/11/GEM_2020_def_july1_low.pdf
- Gadekar, J. (2017). Extraction of gold and other precious metals from e-waste, *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Research*, syf.24-34. https://www.ijppr.humanjournals.com/wpcontent/uploads/2017/01/3.Extraction_of_Gold_and_other_precious_metals_from_E-waste_2-1.pdf
- Gaffney, J. S., & Marley, N. A. (2018). Kinetics and the rate of chemical reactions. *General Chemistry for Engineers*, 15, 283-317. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810425-5.00009-6>
- Gernon, M., Wu, M., Buszta, T., & Janney, P. (1999). Environmental benefits of methane sulfonic acid: comparative properties and advantages. *Green Chemistry*, 1, 127-140. <https://doi.org/10.1039/a900157c>

- Grimes, S., Donaldson, J., & Gomez, G. C. (2008). Report on the environmental benefits of recycling, Bureau of International Recycling (BIR), https://cari-acir.org/wp-content/uploads/2014/08/BIR_CO2_report.pdf
- Grosse, A. C., Dicinoski, G. W., Shaw, M. J., & Haddad, P. (2003). Leaching and recovery of gold using ammoniacal thiosulfate leach liquors (a review). *Hydrometallurgy*, 69(1-3), 1-21. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00169-X](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00169-X)
- Guo, X., Liu, J., Qin, H., Liu, Y., Tian, Q., & Li, D. (2015). Recovery of metal values from waste printed circuit boards using an alkali fusion-leaching-separation process. *Hydrometallurgy*, 156, 199-205. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.06.011>.
- Guo, X., Qin, H., Tian, Q., & Li, D. (2020). Recovery of metals from waste printed circuit boards by selective leaching combined with cyclone electrowinning process. *Journal of Hazardous Materials*, 384, 121355. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121355>
- Guo, Y., Li, F., Zhu, H., Li, G., Huang, J., & He, W. (2016). Leaching lithium from the anode electrode materials of spent lithium-ion batteries by hydrochloric acid (HCl). *Waste Management*, 51, 227-233. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.11.036>
- Gupta, C. K. (2002). *Chemical Metallurgy: Principles and Practice*, 1st Edition, Wiley-VCH, Weinheim, 811 s.
- Habashi, F. (2009). *Researches on Copper: History and Metallurgy*. Métallurgie extractive Québec.
- Han, K. N. (2002). *Fundamentals of Aqueous Metallurgy*, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration (SME), United States, 197 s.
- Han, Y., Yi, X., Wang, R., Huang, J., Chen, M., Sun, Z., Sun, S., & Shu, J. (2020). Copper extraction from waste printed circuit boards by glycine. *Separation and Purification Technology*, 253, 117463. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117463>
- Hannula, P. M., Khalid, M. K., Janas, D., Yliniemi, K., & Lundström, M. (2019). Energy efficient copper electrowinning and direct deposition on carbon nanotube film from industrial wastewaters. *Journal of Cleaner Production*, 207, 1033-1039. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.097>
- Hao, J., Wang Y., Wu, Y., & Guo, F. (2020). Metal recovery from waste printed circuit boards: A review for current status and perspectives, *Resources, Conservation and Recycling*, 157, 104787. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104787>
- Havlik, T., Orac, D., Petranikova, M., Miskufova, A., Kukurugya, F., & Takacova, Z. (2010). Leaching of copper and tin from used printed circuit boards after thermal treatment, *Journal of Hazardous Materials*, 183, 1-3, 866-873
- He, J., Zhang, M., Chen, H., Guo, S., Zhu, L., Xu, J., & Zhou, K. (2022). Enhancement of leaching copper by organic agents from waste printed circuit boards in a sulfuric acid solution. *Chemosphere*, 307, 135924. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135924>

- He, Y., Hosseinzadeh-Bandbafha, H., Kiehbaddroulinezhad, M., Peng, W., Tabatabaei, M., & Aghbashlo, M. (2023). Environmental footprint analysis of gold recycling from electronic waste: A comparative life cycle analysis. *Journal of Cleaner Production*, 15, 139675. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.139675>
- Hester, R. E. & Harrison, R. M. (2009). *Electronic Waste Management: Design, Analysis and Application*. 1st edition, Royal Society of Chemistry, United Kingdom, 150p.
- Hidalgo, T., Kuhar, L., Beinlich, A., & Putnis, A. (2018). Kinetic study of chalcopyrite dissolution with iron(III) chloride in methanesulfonic acid. *Minerals Engineering*, 125, 66-74. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.05.025>
- Hidalgo, T., Kuhar, L., Beinlich, A., & Putnis, A. (2019). Kinetics and mineralogical analysis of copper dissolution from a bornite/chalcopyrite composite sample in ferric-chloride and methanesulfonic-acid solutions. *Hydrometallurgy* 188, 140-156. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.06.009>
- Hidalgo, T., Kuhar, L., Beinlich, A., & Putnis, A. (2020). Effect of multistage solution – mineral contact in in-situ recovery for low-grade natural copper samples: Extraction, acid consumption, gangue-mineral changes and precipitation. *Minerals Engineering*, 159, 106616. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106616>
- Hong, T., Wei, Y., Li, L., Mumford, K. A., & Stevens, G. W. (2020). An investigation into the precipitation of copper sulfide from acidic sulfate solutions. *Hydrometallurgy*, 192, 105288. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105288>
- Huang, J., Chen, M., Chen, H., Chen, S., & Sun, Q. (2014). Leaching behavior of copper from waste printed circuit boards with Brønsted acidic ionic liquid. *Waste Management*, 34(2), 483-488. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.10.027>
- ICSG (International Copper Study Group) (2023). Son erişim tarihi: 12.06.2023. <https://icsg.org/what-is-copper/>
- IEA, (2021). *The Role of Critical Minerals in Clean Energy Transitions*. Paris, France.
- IEA, (2022), By 2030 EVs represent more than 60% of vehicles sold globally, and require an adequate surge in chargers installed in buildings, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/by-2030-evs-represent-more-than-60-of-vehicles-sold-globally-and-require-an-adequate-surge-in-chargers-installed-in-buildings>, License: CC BY 4.0
- Ilyas, S., Anwar, M. A., Niazi, S. B., & Ghauri, M. A. (2007). Bioleaching of metals from electronic scrap by moderately thermophilic acidophilic bacteria. *Hydrometallurgy*, 88(1-4), 180-188. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.04.007>
- Ionescu, C., Grill, P., Witte, H., Boigues, C., Blanchard, A., Löffler, B., & Michalke, B. (2019). Accurate quantification of metal-glycinates-sulphate complexes and free metals in feed by capillary electrophoresis inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Trace Elements in Medicine*, 56, 207-212. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2019.08.010>

- Işıldar, A., van de Vossenberg, J., Rene, E. R., van Hullebusch, E. D., & Lens, P. N. L. (2016). Two-step bioleaching of copper and gold from discarded printed circuit boards (PCB). *Waste Management*, 57, 149-157. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.11.033>
- Jackson, E. (1986). *Hydrometallurgical Extraction and Reclamation*. Ellis Horwood Limited, Halsted Press, Chichester, United Kingdom, 266p.
- Jadhao, P.R., Mishra, S., Singh, A., Pant, K.K., & Nigam, K.D.P. (2023). A sustainable route for the recovery of metals from waste printed circuit boards using methanesulfonic acid. *Journal of Environmental Management*, 335, 117581. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.117581>
- Jadhav, U. & Hocheng, H. (2015). Hydrometallurgical recovery of metals from large printed circuit board pieces. *Scientific Reports*, 5(101), 1-10. <https://doi.org/10.1038/srep14574>.
- Jamett, I., Carrasco, P., Olmos, M., & Hernández, P. (2023). Glycine/Glutamate: “Green” alternatives to recover metals from minerals/residues - review of current research, *Minerals*, 13, 22. <https://doi.org/10.3390/min13010022>
- Jha, M. K., Kumari, A., Jha, A. K., Kumar, V., Hait, J., & Pandey, B. D. (2013). Recovery of lithium and cobalt from waste lithium ion batteries of mobile phone. *Waste Management*, 33(9), 1890-1897. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.05.008>
- Jing-ying, L., Xiu-li, X., & Wen-quan, L. (2012). Thiourea leaching gold and silver from the printed circuit boards of waste mobile phones. *Waste Management*, 32(6), 1209-1212. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.01.026>
- Jones, C.W. (1999). *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives*, Royal Society of Chemistry, United Kingdom, 274p.
- Kaksonen, A. H., Deng, X., Bohu, T., Zea, L., Khaleque, H. N., Gumulya, Y., Boxall, N. J., Morris, C., & Cheng, K. Y. (2020). Prospective directions for biohydrometallurgy. *Hydrometallurgy*, 195, 105376. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105376>
- Kalam, S., Abu-Khamsin, S., Kamal, M. S., & Patil, S. (2021). Surfactant adsorption isotherms: A review. *ACS Omega*, 6, 32342-32348. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04661>
- Kaya, M. (2016). Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes. *Waste Management*, 57, 64-90. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.08.004>
- Kaya, M. (2019). *Electronic Waste and Printed Circuit Board Recycling Technologies*. Springer 1st Edition, <https://doi.org/10.1007/978-3-030-26593-9>.
- Khaliq, A., Rhamdhani, M., Brooks, G., & Masood, S. (2014). Metal extraction processes for electronic waste and existing industrial routes: A review and Australian perspective. *Resources*, 3, 152-179. <https://www.mdpi.com/2079-9276/3/1/152>

- Khezri, M., Rezai, B., Abdollahzadeh, A., Wilson, B., Molaeinasab, M., & Lundström, M., (2021). Investigation into the effect of mechanical activation on the leaching of chalcopyrite in a glycine medium. *Hydrometallurgy*, 203, 105492. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105492>
- Khezri, M., Rezai, B., Akbar Abdollahzadeh, A., Molaeinasab, M., Wilson, B. P., & Lundström, M. (2020). Glycine leaching of Sarcheshmeh chalcopyrite concentrate at high pulp densities in a stirred tank reactor. *Minerals Engineering*, 157, 106555. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106555>
- Kim, B. S., Lee, J. C., Jeong, J., Yang, D. H., Shin, D., & Lee, K. I. (2013). A novel process for extracting precious metals from spent mobile phone PCBs and automobile catalysts. *Materials transactions*, M2013051.
- Kim, E-H., Kim, Y-H., Chung, D-Y., Shin, Y-J., Yoo, J-H., & Choi, C-S. (1996). Decomposition of hydrogen peroxide in the aqueous solution. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34, 249-252.
- Kokes, H., Morcali, M. H., & Acma, E. (2014). Dissolution of copper and iron from malachite ore and precipitation of copper sulfate pentahydrate by chemical process. *Engineering Science and Technology, An International Journal*, 17(1), 39-44. <https://doi.org/10.1016/j.jestch.2014.03.002>
- Kumari, A., Jha, M. K., & Singh, R. P. (2016). Recovery of metals from pyrolysed PCBs by hydrometallurgical techniques. *Hydrometallurgy*, 165, 97-105. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.10.020>
- Lawan, I., & Boulama, O. Y. (2022). *Elektronik Atıklardan Metallerin Geri Kazanımı İçin Yeni Hidrometalurjik Yöntemlerin Araştırılması*, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 225 s.
- Lee, C. H., Tang, L. W., & Popuri, S. R. (2010). A study on the recycling of scrap integrated circuits by leaching. *Waste Management and Research*, 29(7), 15-26. <https://doi.org/10.1177/0734242X10380995>
- Li, H., Oraby, E., & Eksteen, J. (2020). Extraction of copper and the co-leaching behaviour of other metals from waste printed circuit boards using alkaline glycine solutions. *Resources, Conservation and Recycling*, 154, 104624. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104624>
- Li, H., Oraby, E., & Eksteen, J. (2021). Recovery of copper and the deportment of other base metals from alkaline glycine leachates derived from waste printed circuit boards. *Hydrometallurgy* 199, 105540. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105540>
- Li, H., Oraby, E., & Eksteen, J. (2022). Extraction of precious metals from waste printed circuit boards using cyanide-free alkaline glycine solution in the presence of an oxidant. *Minerals Engineering*, 181, 107501. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107501>

- Li, J., & Miller, J.D. (2007). Reaction kinetics of gold dissolution in acid thiourea solution using ferric sulfate as oxidant. *Hydrometallurgy*, 89(3-4), 279-288. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.07.015>
- Li, J.-Y., & Huang, L. (2010). *The Leaching Gold and Silver from e-Waste by LSSS Method*, 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering (ICBBE), 1-4.
- Li, L., Lu, J., Ren, Y., Xiao, X., Jie, R., Wu, F., & Amine, K. (2012). Ascorbic-acid-assisted recovery of cobalt and lithium from spent Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 218, 21-27. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.06.068>
- Lin, T. Y. & Wu, C. H. (2005). Activation of hydrogen peroxide in copper(II)/amino acid/H₂O₂ systems: effects of pH and copper speciation. *Journal of Catalysis*, 232(1), 117-126. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.01.038>
- Littlewood, I. (2023). Add Copper to the Critical Mineral List Now, Copper's Updated Critical Mineral Supply Chain Calculations, Copper development association Inc., Son erişim tarihi: 20.06.2023. <https://copper.org/>
- Liu, W., Peng, X., Liu, W., Zhang, N., & Wang, X. (2022). A cost-effective approach to recycle serpentine tailings: Destruction of stable layered structure and solvent displacement crystallization. *International Journal of Mining Science and Technology*, 32(3), 595-603. <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2022.03.004>
- Ma, E. (2019). Chapter 11 – Recovery of waste printed circuit boards through pyrometallurgy. *Electronic Waste Management and Treatment Technology*, 247-267. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816190-6.00011-X>
- Marchioretto, M., Bruning, H., & Rulkens, W. (2005) Heavy metals precipitation in sewage sludge. *Separation Science and Technology*, 40, 3393-3405. <http://dx.doi.org/10.1080/01496390500423748>
- Marsden, J., & House, I. (2006). The chemistry of gold extraction, Vol: 2, Littleton (CO), USA: Society of for Mining, Metallurgy and Exploration (SME).
- Mecucci, A. & Scott, K. (2002). Leaching and electrochemical recovery of copper, lead and tin from scrap printed circuit boards. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77(4), 449-457. <https://doi.org/10.1002/jctb.575>
- MEDUSA (2009). *Software for Chemical Equilibrium Diagrams*. Royal Institute of Technology, Sweden.
- Mihai, F., Gnoni, M., Meidiana, C., Ezeah, C., Elia, V. (2019). Chapter 1 - *Electronic Waste Management and Treatment Technology* Waste Electrical and Electronic Equipment: Flows, Quantities, and Management-A Global Scenario, 1-34. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816190-6.00001-7>
- Misra, N. R., Kumar, S., Jain, A. (2021). *A Review on e-Waste: Fostering The Need For Green Electronics*, Int. Conference on Computing, Communication, and Intelligent

- Systems, 1032-1036.
<https://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=9397191>
- Moats, M., Free, M. (2007). A Bright Future for copper electrowinning. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (JOM)*, 59, 34-36
<https://doi.org/10.1007/s11837-007-0128-y>
- Mokhlis, H., Drissi Daoudi, R., Azzi, M. (2021). Study of the electrochemical behavior of printed circuit boards (PCBs) leaching solutions using glycine and copper recovery by electrodeposition from leachate solutions. *Materials Today: Proceedings*, 37, 3973-3979. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.765>
- Moldoveanu, G. (2005). Crystallisation of Inorganic Compounds with Alcohols. Doktora Tezi, McGill University, Montreal, Quebec, Canada, 264 s.
- Moldoveanu, G. A. & Demopoulos, G. P. (2002). Producing high-grade nickel sulfate with solvent displacement crystallization, *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (JOM)*, 54, 49-53. <https://doi.org/10.1007/BF02822606>
- Moldoveanu, G. A. & Demopoulos, G. P. (2015). Organic solvent-assisted crystallization of inorganic salts from acidic media. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 90(4), 686e692. <https://doi.org/10.1002/jctb.4355>
- Montero, R., Guevara, A., & de la Torre, E. (2012). *Recovery of Gold, Silver, Copper and Niobium from Printed Circuit Boards Using The Column Leaching Technique*. International Mineral Processing Congress (IMPC), September, New Delhi, India, 3513-3519.
- Msumange, D. A., Yazıcı, E. Y., Celep, O., Deveci, H., Kritskii, A., & Karimov, K. (2023). Recovery of Au and Ag from the roasted calcine of a copper-rich pyritic refractory gold ore using ion exchange resins. *Minerals Engineering*, 195, 108017. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108017>
- Mudder, T., Botz, M., & Smith, A. (2001). *Chapter 6 - Chemistry and Treatment of Cyanidation Wastes*, 2nd Edition, Mining Journal Books Ltd., London, United Kingdom.
- Murali, A., Zhang, Z., Shine, A., Free, M., Sarswat, P. K. (2022). E-wastes derived sustainable Cu recovery using solvent extraction and electrowinning followed by thiosulfate-based gold and silver extraction. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 8, 100196. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100196>
- Nagarajan, N., & Panchatcharam, P. (2023). Cost-effective and eco-friendly copper recovery from waste printed circuit boards using organic chemical leaching. *Heliyon*, 9(3), e13806. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e13806>
- Nan, T. X., Yang, J. G., Tang, C. B., Wang, W. C., Long, W., & Yang, J. Y. (2022). Hydro-metallurgical process for extracting bismuth from by-product of lead smelting based on methanesulfonic acid system. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 32(1), 319-332. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(22\)65797-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(22)65797-2)

- Natarajan, G., & Ting, Y. P. (2014). Pretreatment of e-waste and mutation of alkali-tolerant cyanogenic bacteria promote gold biorecovery. *Bioresource Technology*, 152, 80-85. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.10.108>
- National Center for Biotechnology Information (2023). PubChem Compound Summary for CID 750, Glycine. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Glycine> Son erişim tarihi: 10 Mart 2023.
- Nicol, M. J. (2018). A comparative assessment of the application of ammonium chloride and glycine as lixiviants in the heap leaching of chalcopyritic ores. *Hydrometallurgy*, 175, 285-291. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.12.014>
- Nie, C. C., Zhang, H., Qi, X. F., Shang, H. Y., Li, T. Y., Xue, P., Wang, J. X., & Zhu, X. N. (2021). Environment-friendly flotation technology of waste printed circuit boards assisted by pyrolysis pretreatment. *Process Safety and Environmental Protection*, 152, 58-65. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.05.040>
- Nilsson, A. E., Aragonés, M. M., Torralvo, F. A., Dunon, V., Angel, H., Komnitsas, K., & Willquist, K. (2017). A review of the carbon footprint of Cu and Zn production from primary and secondary sources. *Minerals*, 7(9), 168.
- Ning, C., Lin, C., Hui, D., & McKay, G. (2017). Waste printed circuit board (PCB) recycling techniques. *Topics in Current Chemistry*, 375, 43, <https://doi.org/10.1007/s41061-017-0118-7>.
- Niu, B., Shanshan, E., Xu, Z., Guo, J. (2023). How to efficient and high-value recycling of electronic components mounted on waste printed circuit boards: Recent progress, challenge, and future perspectives. *Journal of Cleaner Production*, 15, 137815. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137815>
- O'Connor, G. M. (2018). *Fundamentals of Chalcopyrite Dissolution in Alkaline Glycine Solutions*, Western Australian School of Mines, Australia, 172p.
- O'Connor, G. M., Lepkova, K., Eksteen, J. J., & Oraby, E. A. (2018). Electrochemical behaviour of copper in alkaline glycine solutions. *Hydrometallurgy*, 181, 221-229. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.10.001>
- Ogunniyi, I. O. & Vermaak, M. K. G. (2009) Froth flotation for beneficiation of printed circuit boards comminution fines: an overview. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 30, 101-121. <https://doi.org/10.1080/08827500802333123>
- Oh, C. J., Lee, D. O., Yang, H. S., Ha, T. J., & Kim, M. J. (2003). Selective leaching of valuable metals from waste printed circuit boards. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 53(7), 897-902.
- Oliveira, C. R. de, Bernardes, A. M., & Gerbase, A. E. (2012). Collection and recycling of electronic scrap: A worldwide overview and comparison with the Brazilian situation. *Waste Management*, 32(8), 1592-1610. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.04.003>

- Oraby, E. A., Li, H., & Eksteen, J. J. (2020a). An alkaline glycine-based leach process of base and precious metals from powdered waste printed circuit boards. *Waste and Biomass Valorization*, 11, 3897-3909. <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00780-0>
- Oraby, E. A. & Eksteen, J. J. (2014). The selective leaching of copper from a gold–copper concentrate in glycine solutions. *Hydrometallurgy*, 150, 14-19. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.09.005>
- Oraby, E. A. & Eksteen, J. J. (2015). The leaching of gold, silver and their alloys in alkaline glycine-peroxide solutions and their adsorption on carbon. *Hydrometallurgy*, 152, 199-203. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.12.015>
- Oraby, E. A., Eksteen, J. J., & O'Connor, G. M. (2020b). Gold leaching from oxide ores in alkaline glycine solutions in the presence of permanganate. *Hydrometallurgy*, 198, 105527. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105527>
- Oraby, E. A., Eksteen, J. J., & Tanda, B. C. (2017). Gold and copper leaching from gold-copper ores and concentrates using a synergistic lixiviant mixture of glycine and cyanide. *Hydrometallurgy*, 169, 339-345. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.02.019>
- Oraby, E. A., Eksteen, J. J., Karrech, A., & Attar, M. (2019). Gold extraction from paleochannel ores using an aerated alkaline glycine lixiviant for consideration in heap and in-situ leaching applications. *Minerals Engineering*, 138, 112-118. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.04.023>
- Ortego, A., Valero, A., Valero, A., & Restrepo, E. (2018). Vehicles and critical raw materials: a sustainability assessment using thermodynamic rarity. *Journal of Industrial Ecology*, 22(5), 1005-1015. <https://doi.org/10.1111/jiec.12737>
- Palden, T., Onghena, B., Regadio, M., & Binnemans, K. (2019). Methanesulfonic acid: a sustainable acidic solvent for recovering metals from the jarosite residue of the zinc industry. *Green Chemistry*, 21, 5394-5404. <https://doi.org/10.1039/C9GC02238D>
- Pan, X., Wong, C. W. Y., & Li, C. (2022). Circular economy practices in the waste electrical and electronic equipment (WEEE) industry: A systematic review and future research agendas. *Journal of Cleaner Production*, 365, 132671. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132671>
- Perea, C. G. & Restrepo, O. J., (2018). Use of amino acids for gold dissolution. *Hydrometallurgy*, 177, 79-85. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.03.002>
- Ping, Z., ZeYun, F., Jie, L., Qiang, L., GuangRen, Q., & Ming, Z. (2009). Enhancement of leaching copper by electro-oxidation from metal powders of waste printed circuit board. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 746-750. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.129>.
- Pokhrel, P., Lin, S., & Tsai, C. (2020). Environmental and economic performance analysis of recycling waste printed circuit boards using life cycle assessment. *Journal of Environmental Management*, 276, 111276. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111276>

- Polat, E. G., Yücesan, M., & Gül, M. (2023). A comparative framework for criticality assessment of strategic raw materials in Turkey. *Resources Policy*, 82(5), 103511. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2023.103511>
- Pradhan, J. K. & Kumar, S. (2012). Metals bioleaching from electronic waste by *Chromobacterium violaceum* and *Pseudomonads* sp. *Waste Management and Research*, 30(11), 1151-1159. <https://doi.org/10.1177/0734242X12437565>
- Printed Circuit Boards Market Report (2022). Printed Circuit Boards: Technologies and Global Markets, <https://www.researchandmarkets.com/reports/3766859/printed-circuit-boards-technologies-and-global> (Son erişim tarihi: 08.06.2023/10:52)
- Proell, W. A., Adams, C. E., & Shoemaker, B. H. (1948) Properties and uses of alkanesulfonic acids. *Industrial and Engineering Chemistry*, 40, 1129-1132. <https://doi.org/10.1021/ie50462a028>
- Prokkola, H., Nurmesniemi, E.-T., & Lassi, U. (2020) Removal of metals by sulphide precipitation using Na_2S and HS^- solution. *ChemEngineering* 4(3), 51. <https://doi.org/10.3390/chemengineering4030051>
- PubChem (2023). Sodium Metabisulfite (compound), Son erişim tarihi: 08.07.2023. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium-Metabisulfite#section=EPA-Safer-Chemical>
- Qiu, R., Lin, M., Ruan, J., Fu, Y., Hu, J., Deng, M., Tang, Y., & Qiu, R. (2020). Recovering full metallic resources from waste printed circuit boards: A refined review. *Journal of Cleaner Production*, 244(20), 118690. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118690>
- Quinet, P., Proost, J., & Van Lierde, A. (2005). Recovery of precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical processing routes. *Minerals and Metallurgical Processing*, 22(1), 15-23. <https://doi.org/10.1007/BF03403191>
- Rao, S. R. (2006). *Resource Recovery and Recycling from Metallurgical Wastes*, Elsevier, Netherlands, 581 s.
- Resmî Gazete, 2022. *Atık Elektrikli ve Elektronik Eşyaların Yönetimi Hakkında Yönetmelik*, 26 Aralık, Sayı: 32055, <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2022/12/20221226-1.htm> Son erişim tarihi: 30 Mayıs 2023.
- Rezaee, M., Saneie, R., Mohammadzadeh, A., Abdollahi, H., Kordloo, M., Rezaee, A., & Vahidi, E. (2023). Eco-friendly recovery of base and precious metals from waste printed circuit boards by step-wise glycine leaching: Process optimization, kinetics modeling, and comparative life cycle assessment. *Journal of Cleaner Production*, 389, 136016. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136016>
- Robertson, S., Jeffrey, M., Zhang, H., & Ho, E. (2005). An introductory electrochemical approach to studying hydrometallurgical reactions. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 36(3), 313-325. <https://doi.org/10.1007/s11663-005-0061-9>

- Robinson, B. H. (2009). E-waste: An assessment of global production and environmental impacts. *Science of the Total Environment*, 408(2), 183-191. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.09.044>
- Rodriguez Rodriguez, N., Onghena, B., & Binnemans, K. (2019). Recovery of lead and silver from zinc leaching residue using methanesulfonic acid. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 7, 19807-19815. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b05116>
- Ruiz-Sánchez, Á., & Lapidus, G. T. (2017). Study of chalcopyrite leaching from a copper concentrate with hydrogen peroxide in aqueous ethylene glycol media. *Hydrometallurgy*, 169, 192-200. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.01.014>
- Salinas-Rodríguez, E., Hernández-Ávila, J., Cerecedo-Sáenz, E., Arenas-Flores, A., Veloz-Rodríguez, M.A., Toro, N., Gutiérrez-Amador, M., & Acevedo-Sandoval, O.A. (2022). Leaching of copper contained in waste printed circuit boards, using the thiosulfate-oxygen system: A kinetic approach. *Materials*, 15, 2354. <https://doi.org/10.3390/ma15072354>
- Schlesinger, M. E., King, M. J., Sole, K. C., & Davenport, W. G. (2011). *Electrolytic Refining. Extractive Metallurgy of Copper*, 251-280. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096789-9.10014-9>
- Seisko, S., Lampinen, M., Aromaa, J., Laari, A., Koironen, T., & Lundström, M. (2018). Kinetics and mechanisms of gold dissolution by ferric chloride leaching. *Minerals Engineering*, 115, 131-141. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.10.017>
- Sethurajan, M., & van Hullebusch, E. D. (2019). Leaching and selective recovery of Cu from printed circuit boards. *Metals*, 9(10), 1034. <https://doi.org/10.3390/met9101034>
- Sethurajan, M., van Hullebuscha, E. D., Fontanac, D., Akcil, A., Deveci, H., Batinic, B., Leal, J. P., Gasche, T. A., Kucuker, M. A., Kuchta, K., Neto, I., Soares, H., & Chmielarz, A. (2019). Recent advances on hydrometallurgical recovery of critical and precious elements from end of life electronic wastes - A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 49, 212-275. <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1540760>
- Shahabuddin, M., Nur Uddin, M., Chowdhury, J. I., Ahmed, S. F., Uddin, M. N., Mofjur, M., & Uddin, M. (2022). A review of the recent development, challenges, and opportunities of electronic waste (e-waste), *International Journal of Environmental Science and Technology*, 20, 4513-4520, <https://doi.org/10.1007/s13762-022-04274-w>
- Shi, S. X., Jiang, S. Q., Nie, C. C., Li, B., Chang, H. H., & Zhu, X. N. (2022). Kinetic characteristics and mechanism of copper leaching from waste printed circuit boards by environmental friendly leaching system. *Process Safety and Environmental Protection*, 166, 123-132. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.07.063>
- Shin, D., Ahn, J., & Lee, J. (2019). Kinetic study of copper leaching from chalcopyrite concentrate in alkaline glycine solution. *Hydrometallurgy* 183, 71-78. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.10.021>

- Silva, R.A., Park, J., Lee, E., Park, J., Choi, S.Q., & Kim, H. (2015). Influence of bacterial adhesion on copper extraction from printed circuit boards. *Separation and Purification Technology*, 143, 169-176. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.01.038>
- Sokić, M. D., Marković, B., & Živković, D. (2009). Kinetics of chalcopyrite leaching by sodium nitrate in sulphuric acid. *Hydrometallurgy*, 95(3-4), 273-279. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.06.012>
- Statista, (2023). Reserves of copper worldwide from 2010 to 2022. <https://www.statista.com/statistics/1070228/global-copper-reserves/> Son erişim tarihi: 07.04.2023
- Tabelin, C. B., Park, I., Phengsaart, T., Jeon, S., Villacorta-Tabelin, M., Alonzo, D., Yoo, K., Ito, M., & Hiroyoshi, N. (2021). Copper and critical metals production from porphyry ores and E-wastes: A review of resource availability, processing/recycling challenges, socio-environmental aspects, and sustainability issues. *Resources, Conservation and Recycling*, 170, 105610. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105610>
- Tanda, B. C., Eksteen, J. J., & Oraby, E. A. (2017a). An investigation into the leaching behaviour of copper oxide minerals in aqueous alkaline glycine solutions. *Hydrometallurgy*, 167, 153-162. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.11.011>
- Tanda, B. C., Eksteen, J. J., & Oraby, E. A. (2018). Kinetics of chalcocite leaching in oxygenated alkaline glycine solutions. *Hydrometallurgy*, 178, 264-273. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.05.005>
- Tanda, B. C., Oraby, E. A., & Eksteen, J.J. (2017b). Recovery of copper from alkaline glycine leach solution using solvent extraction. *Separation and Purification Technology*, 187, 389-396. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.06.075>
- Tauetsile, P. J., Oraby, E. A., & Eksteen, J. J. (2018a). Adsorption behaviour of copper and gold glycinate in alkaline media onto activated carbon. Part 1: Isotherms. *Hydrometallurgy*, 178, 202-208. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.04.015>
- Tauetsile, P. J., Oraby, E. A., & Eksteen, J. J. (2018b). Adsorption behaviour of copper and gold Glycinates in alkaline media onto activated carbon. Part 2: Kinetics. *Hydrometallurgy*, 178, 195-201. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.04.016>
- Tauetsile, P. J., Oraby, E. A., & Eksteen, J. J. (2019a). Activated carbon adsorption of gold from cyanide-starved glycine solutions containing copper. Part 2: Kinetics. *Separation and Purification Technology*, 211, 290-297. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.09.022>
- Tauetsile, P. J., Oraby, E. A., & Eksteen, J. J. (2019b). Activated carbon adsorption of gold from cyanide-starved glycine solutions containing copper. Part 1: Isotherms. *Separation and Purification Technology*, 211, 594-601. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.09.024>

- Tavlarides, L. L., Bae, J. H., & Lee, C. K. (1987). Solvent extraction, membranes, and ion exchange in hydrometallurgical dilute metals separation. *Separation Science and Technology*, 22(2-3), 581-617. <http://dx.doi.org/10.1080/01496398708068970>
- Teller, M. (2006). Recycling of electronic waste material, Arnim von Gleich et al. (Ed.), *Sustainable Metals Management*, Springer, Chapter 23, 563-576.
- Thethwayo, B. (2021). The recovery of metals from electronic waste: A review. *Metalurgija*, 60(3-4), 444-446.
- Torres, R. & Lapidus, G. T. (2016). Copper leaching from electronic waste for the improvement of gold recycling. *Waste management*, 57, 131-139. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.03.010>
- Torres, R., Segura-Bailón, B., & Lapidus, G. T. (2018). Effect of temperature on copper, iron and lead leaching from e-waste using citrate solutions. *Waste Management*, 71, 420-425. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.10.029>
- Tost, M., Bayer, B., Hitch, M., Lutter, S., Moser, P., & Feiel, S. (2018). Metal mining's environmental pressures: A review and updated estimates on CO₂ emissions, water use, and land requirements. *Sustainability*, 10, 2881. <https://doi.org/10.3390/su10082881>
- Tsydenova, O., & Bengtsson, M. (2011). Chemical hazards associated with treatment of waste electrical and electronic equipment. *Waste Management*, 31(1), 45-58. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.08.014>
- Tunsu, C., & Retegan, T. (2016). Hydrometallurgical processes for the recovery of metals from WEEE. *WEEE Recycling: Research, Development, and Policies*, 139-175. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803363-0.00006-7>
- Tunsu, C., Petranikova, M., Gergorić, M., Ekberg, C., & Retegan, T. (2015). Reclaiming rare earth elements from end-of-life products: A review of the perspectives for urban mining using hydrometallurgical unit operations. *Hydrometallurgy*, 156, 239-258. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.06.007>
- Udayakumar, S., Bin Abd Razak, M. I., & Ismail, S. (2022). Recovering valuable metals from waste printed circuit boards (WPCB): A short review. *Materials Today: Proceedings*, 66, 3062-3070. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.07.364>
- US Department of Energy (2023). Critical Materials Assessment. https://www.energy.gov/sites/default/files/2023-07/doe-critical-material-assessment_07312023.pdf
- Van Yken, J., Boxall, N. J., Cheng, K. Y., Nikoloski, A. N., Moheimani, N. R., & Kaksonen, A. H. (2021). E-waste recycling and resource recovery: a review on technologies, barriers and enablers with a focus on Oceania. *Metals*, 11, 1313, 1-40. <https://doi.org/10.3390/met11081313>
- Vanysek, P. (2005). *Analytical Chemistry - Electrochemical Series*. CRC Handbook of Chemistry and Physics., Editor: Lide, D.R., CRC Press.

- Veeken, A. H. M., Akoto, L., Hulshoff Pol, L. W., & Weijma, J. (2003). Control of the sulfide (S^{2-}) concentration for optimal zinc removal by sulfide precipitation in a continuously stirred tank reactor. *Water Research*, 37(15), 3709-3717. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00262-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00262-8)
- Veit, H. M., Bernardes, & A. M. (2015). *Electronic Waste: Generation and Management, Electronic Waste Recycling Techniques*, Editörler: Veit, H. M., Bernardes, 2, 3-12.
- Veit, H. M., Diehl, T. R., Salami, A. P., Rodrigues, J. S., Bernardes, A. M., & Tenório, J. A. S. (2005). Utilization of magnetic and electrostatic separation in the recycling of printed circuit boards scrap. *Waste Management*, 25(1), 67-74. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2004.09.009>
- Villemejeanne, B., Legeai, S., Meux, E., Dourdain, S., Mendil-Jakani, H., & Billy, E. (2022). Halide based ionic liquid mixture for a sustainable electrochemical recovery of precious metals. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(1), 107063. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.107063>
- Wang, B., Lin, X. Y., Tang, Y., Wang, Q., Leung, M.K.H., & Lu, X. Y. (2019). Recycling $LiCoO_2$ with methanesulfonic acid for regeneration of lithium-ion battery electrode materials. *Journal of Power Sources*, 436, 226828. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.226828>
- Wang, H., Yang, S., Chang, C., Zhou, X., Deng, X., He, J., He, X., & Chen, Y. (2020). Direct oxidative pressure leaching of bismuth sulfide concentrate in methanesulfonic acid medium. *Hydrometallurgy*, 194, 105347. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105347>
- Widmer, R., Oswald-Krapf, H., Sinha-Khetriwal, D., Schnellmann, M., & Böni, H. (2005). Global perspectives on e-waste. *Environmental Impact Assessment Review*, 25(5), 436-458. <https://doi.org/10.1016/j.eiar.2005.04.001>
- Wood Mackenzie, (2019). Copper: powering up the electric vehicle, Why copper is intrinsically linked to the EV story, <https://www.woodmac.com/news/opinion/copper-powering-up-the-electric-vehicle/>
- Writers, S. (2007). E-waste worth more than gold, Itnews, Son erişim tarihi: 23.06.2023. <https://www.itnews.com.au/news/e-waste-worth-more-than-gold-81684>
- Wu, A., Yuan, W., Li, J., Wang, X., Lui, L., & Wang, J. (2017). A critical review on the recycling of copper and precious metals from waste printed circuit boards using hydrometallurgy. *Frontiers of Environmental Science and Engineering*, 11(5), 8, 1-14. <https://doi.org/10.1007/s11783-017-0995-6>
- Wu, J., Ahn, J., & Lee, J. (2021). Kinetic and mechanism studies using shrinking core model for copper leaching from chalcopyrite in methanesulfonic acid with hydrogen peroxide. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 42, 38-45. <https://doi.org/10.1080/08827508.2020.1795850>

- Wu, Z. H., Dreisinger, D. B., Urch, H., & Fassbender, S. (2014). The kinetics of leaching galena concentrates with ferric methanesulfonate solution. *Hydrometallurgy*, 142, 121-130. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.10.017>.
- Xie, F. (2010). *Solvent Extraction of Copper and Cyanide from Waste Cyanide Solution*, The University of British Columbia, PhD Thesis. <https://open.library.ubc.ca/media/stream/pdf/24/1.0071001/2>
- Xu, B., Kong, W., Li, Q., Yang, Y., Jiang, T., & Liu, X. (2017). A review of thiosulfate leaching of gold: focus on thiosulfate consumption and gold recovery from pregnant solution, *Metals*, 7, 222. <https://doi.org/10.3390/met7060222>
- Yaashikaa, P. R., Priyanka, B., Senthil Kumar, P., Karishma, S., Jeevanantham, S., & Indraganti, S. (2022). A review on recent advancements in recovery of valuable and toxic metals from e-waste using bioleaching approach. *Chemosphere*, 287, 132230. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132230>
- Yadav, P., Jie, C. J., Tan, S., & Srinivasan, M. (2020). Recycling of cathode from spent lithium iron phosphate batteries. *Journal of Hazardous Materials*, 399, 123068. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123068>
- Yamane, L. H., de Moraes, V. T., Espinosa, D. C. R., & 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. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.07.006>
- Yang, E. H., Lee, J. K., Lee, J. S., Ahn, Y. S., Kang, G. H., & Cho, C. H. (2017). Environmentally friendly recovery of Ag from end-of-life c-Si solar cell using organic acid and its electrochemical purification. *Hydrometallurgy*, 167, 129-133. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.11.005>
- Yang, H., Liu, J., & Yang, J. (2011). Leaching copper from shredded particles of waste printed circuit boards. *Journal of Hazardous Materials*, 187(1-3), 393-400. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.051>
- Yang, Y., Chen, S., Li, S., Chen, M., Chen, H., & Liu, B. (2014). Bioleaching waste printed circuit boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and its kinetics aspect. *Journal of Biotechnology*, 173(1), 24-30. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2014.01.008>
- Yazıcı, E. Y. (2012). *Elektronik Atıklardan Metallerin Fiziksel ve Hidrometalurjik Yöntemlerle Geri Kazanımı*. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Türkiye, 189 s.
- Yazıcı, E. Y. (2017). Improvement of stability of hydrogen peroxide using ethylene glycol. *Dokuz Eylül Üniversitesi-Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 19(57), 12-25. <https://doi.org/10.21205/deufmd.2017195782>
- Yazici, E. Y., & Deveci, H. (2013). Extraction of metals from waste printed circuit boards (WPCBs) in H_2SO_4 - CuSO_4 - NaCl solutions. *Hydrometallurgy*, 139, 30-38. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.06.018>

- Yazıcı, E. Y., & Deveci, H. (2014). Ferric sulphate leaching of metals from waste printed circuit boards. *International Journal of Mineral Processing*, 133, 39-45. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2014.09.015>
- Yazıcı, E. Y., Bas, A. D., & Deveci, H. (2014a). *Removal of Iron as Goethite from Leach Solutions of Waste Of Printed Circuit Boards (WPCB)*, Proceedings of the XXVII. Int. Mineral Processing Congress, Eds: Yianatos, J., Doll, A., Gomez, C., Kuyvenhoven, R., Ekim, Santiago, Şili, Chapter 18, 162-169.
- Yazıcı, E. Y., Bas, A. D., & Deveci, H. (2014b). *Jarosite Precipitation of Iron from Leach Solutions of Waste Printed Circuit Boards (WPCBs)*, Proceedings of the XIV. International Mineral Processing Symposium and Exhibition (IMPS), Ekim, Kuşadası, Türkiye, Bildiriler Kitabı: 483-488.
- Yazıcı, E. Y., Deveci, H. (2010). *Factors Affecting Decomposition Of Hydrogen Peroxide*, XII International Mineral Processing Symposium, 6-8 Oct., Cappadocia, Turkey, 609-616.
- Yazıcı, E. Y., Deveci, H., Alp, I., Akcil, A., & Yazıcı, R. (2010). *Characterisation of Computer Printed Circuit Boards for Hazardous Properties and Beneficiation Studies*, International Mineral Processing Congress, Eylül, Brisbane, Avustralya, 4009-4015.
- Yazıcı, E. Y., Ehsani, A., & Deveci, H. (2013). *Metal İçeriği Yüksek Sülfat Çözeltilerinden Bakırın Çöktürülerek Kazanımı*, Proceedings of the 24th International Mining Congress and Exhibition of Turkey (IMCET), April 19-20, Antalya, Turkey, 861-869.
- Yazıcı, E., & Deveci, H. (2009). E-atıklardan metallerin geri kazanımı. *Madencilik*, 48, 3-18.
- Yazıcı, E., & Deveci, H. (2016). *Recovery of Copper Sulphate from Sulphuric Acid Leach Solutions Via Solvent Displacement Crystallisation Using Acetone*, International Black Sea Mining & Tunnelling Symposium, Aydın, K., Yasar, S., Yasar, O. (Eds.) / 2-4 November 2016 / Trabzon-Turkey
- Yazıcı, E., Deveci, H., & Ehsani, A. (2014). *Recovery of Metals from Chloride Leach Solutions of Waste of Printed Circuit Boards by Adsorption and Precipitation*, XXVII International Mineral Processing Congress (IMPC), Santiago, Chile.
- Yılmaz, E., Yazıcı, E. Y., Celep, O., & Deveci, H. (2019a). Atıklardan siyanürün geri kazanımı: SART Prosesi. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 9(3), 600-661. <https://doi.org/10.17714/gumusfenbil.452203>
- Yılmaz, E., Yazıcı, E. Y., Celep, O., & Deveci, H. (2019b). Liç atıklarından siyanürün geri kazanımı yöntemleri. *Bilimsel Madencilik Dergisi* 58(1), 53-71. <https://doi.org/10.30797/madencilik.537646>
- Zhan, L. & Xu, Z. (2014). State-of-the-art of recycling e-wastes by vacuum metallurgy separation. *Environmental Science and Technology*, 48, <https://doi.org/10.1021/es5030383>.

- Zhang, W. (2000). *SO₂/O₂ as an Oxidant In Hydrometallurgy*, PhD Thesis, School of Mathematical and Physical Sciences, Murdoch University, 265 syf. <https://researchportal.murdoch.edu.au/esploro/outputs/991005543125107891>
- Zhang, W., Muir, D. M., & Singh, P. (2000a). Iron(II) oxidation by SO₂/O₂ in acidic media: Part II. Effect of copper. *Hydrometallurgy*, 58, 117-125. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00118-3](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00118-3)
- Zhang, W., Singh, P., & Muir, D. (2000b). Iron(II) oxidation by SO₂/O₂ in acidic media: Part I. Kinetics and mechanism. *Hydrometallurgy*, 55, 229-245. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(99\)00082-1](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(99)00082-1)
- Zhang, W., Singh, P., & Muir, D. (2000c). SO₂/O₂ as an oxidant in hydrometallurgy. *Minerals Engineering*, 13, 1319-1328. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(00\)00115-1](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00115-1)
- Zhang, X., Guan, J., Guo, Y., Cao, Y., Guo, J., Yuan, H., Su, R., Liang, B., Gao, G., Zhou, Y., Xu, J., & Guo, Z. (2017). Effective dismantling of waste printed circuit board assembly with methanesulfonic acid containing hydrogen peroxide. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 36, 873-878. <https://doi.org/10.1002/ep.12527>
- Zhu, N., Xiang, Y., Zhang, T., Wu, P., Dang, Z., Li, P., & Wu, J. (2011). Bioleaching of metal concentrates of waste printed circuit boards by mixed culture of acidophilic bacteria. *Journal of Hazardous Materials*, 192(2), 614-619. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.05.062>
- Zhu, X. N., Ni, Y., Wang, D. Z., Zhang, T., Qu, S. J., Qiao, F. M., Ren, Y. G., Nie, C. C., Lyu, X. J., Qiu, J., & Li, L. (2020a). Effect of dissociation size on flotation behavior of waste printed circuit boards. *Journal of Cleaner Production*, 265, 121840. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121840>
- Zhu, X. N., Nie, C. C., Wang, S. S., Xie, Y., Zhang, H., Lyu, X. J., Qiu, J., & Li, L. (2020b). Cleaner approach to the recycling of metals in waste printed circuit boards by magnetic and gravity separation. *Journal of Cleaner Production*, 248, 119235. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119235>

7. EKLER

Ek Tablo 1. Peroksit katkılı MSA kinetik liçi pH ile $E_{Ag/AgCl}$ değişimi ve metal kazanımı verimleri sonuçları (0,60 M MSA, 1,50 M H_2O_2 , %5 (a/h) katı oranı, 40°C, 180 dk)

Süre (dk)	pH	$E_{Ag/AgCl}$ (mV)	Metal Kazanım (%)	
			Cu	Fe
15	1,10	617	53,5	40,2
30	1,10	613	58,8	43,0
45	1,19	607	77,6	47,6
60	1,74	570	86,0	56,6
120	1,78	384	85,9	64,4
180	1,85	379	86,2	67,7

Ek Tablo 2. Peroksit katkılı MSA liçi tasarımı bakır kazanımı verimleri

Deney No	Metal Kazanım (%Cu)				
	15 dk	30 dk	45 dk	60 dk	120 dk
1	9,77	16,4	17,3	21,5	35,6
2	16,1	23,1	25,6	30,5	56,2
3	30,7	49,0	55,5	62,0	81,1
4	48,9	69,3	71,5	75,4	92,2
5	17,3	28,6	32,9	33,0	32,3
6	14,1	24,7	34,2	37,2	53,4
7	47,0	67,4	68,5	68,4	67,9
8	74,4	80,9	86,6	85,8	85,6
9	23,0	34,3	43,9	44,3	43,3
10	42,1	61,1	73,3	83,5	93,5
11	0,14	0,15	0,21	0,26	0,39
12	67,8	84,2	80,9	79,4	80,1
13	19,9	34,6	46,9	60,1	83,3
14	46,3	62,2	65,6	68,7	67,8
15	39,3	58,5	69,6	74,4	77,3
16	40,3	53,6	65,0	75,3	79,6
17	51,4	62,9	70,0	71,6	78,6
18	36,0	57,8	63,9	68,0	79,1
19	49,5	58,8	65,6	69,3	69,1
20	48,0	53,9	62,5	65,7	72,8

Ek Tablo 3. Peroksit katkılı MSA liçi tasarımı demir kazanımı verimleri

Deney No	Metal Kazanım (%Fe)				
	15 dk	30 dk	45 dk	60 dk	120 dk
1	19,6	25,6	26,0	39,2	69,8
2	42,0	81,4	83,9	71,1	81,5
3	24,4	33,1	37,1	49,4	57,6
4	42,5	46,6	45,8	49,9	72,5
5	50,0	52,1	77,0	67,7	80,5
6	46,1	52,2	58,5	78,9	86,8
7	22,2	26,7	57,3	64,2	71,3
8	73,0	80,1	83,9	82,6	82,7
9	20,2	22,4	24,0	36,6	70,8
10	61,3	71,1	77,1	83,9	85,2
11	8,09	9,91	11,3	12,5	14,5
12	26,2	55,0	71,3	74,9	77,8
13	56,5	45,0	43,5	48,2	61,8
14	49,6	95,6	90,3	90,6	82,6
15	34,6	44,0	61,3	70,7	75,4
16	53,0	42,1	63,3	71,5	83,5
17	40,5	44,8	50,6	62,9	77,9
18	37,8	40,3	54,3	66,9	75,8
19	43,9	55,8	68,1	72,8	78,5
20	46,4	47,4	53,5	66,3	78,2

Ek Tablo 4. Peroksit katkılı MSA liçi tasarımı süreye bağlı $E_{Ag/AgCl}$ ve pH değişimleri

Deney No	Süre (dk)	15	30	45	60	120
1	pH	0,96	0,71	0,68	0,74	0,77
	$E_{Ag/AgCl}$ (mV)	504	502	502	502	487
2	pH	0,35	0,36	0,37	0,41	0,43
	$E_{Ag/AgCl}$ (mV)	549	494	512	513	514
3	pH	0,60	0,55	0,62	0,73	0,77
	$E_{Ag/AgCl}$ (mV)	435	428	426	422	414
4	pH	0,59	0,41	0,40	0,33	0,42
	$E_{Ag/AgCl}$ (mV)	408	428	433	437	439
5	pH	1,51	1,36	1,36	1,35	1,31
	$E_{Ag/AgCl}$ (mV)	517	516	493	259	212
6	pH	1,37	1,24	1,22	1,25	1,23
	$E_{Ag/AgCl}$ (mV)	534	536	540	542	382
7	pH	1,83	1,80	1,61	1,62	1,51
	$E_{Ag/AgCl}$ (mV)	569	563	577	517	492
8	pH	0,96	1,05	1,23	1,09	0,94
	$E_{Ag/AgCl}$ (mV)	576	577	583	570	493
9	pH	1,61	1,62	1,81	2,28	2,26
	$E_{Ag/AgCl}$ (mV)	596	593	579	570	491
10	pH	0,88	0,85	0,85	0,89	0,85
	$E_{Ag/AgCl}$ (mV)	596	597	594	595	595
11	pH	1,38	1,13	1,03	0,92	0,88
	$E_{Ag/AgCl}$ (mV)	522	519	523	523	507
12	pH	1,25	1,31	1,07	1,15	1,02
	$E_{Ag/AgCl}$ (mV)	581	586	510	486	484
13	pH	0,87	0,86	0,67	0,68	0,73
	$E_{Ag/AgCl}$ (mV)	575	573	575	566	547
14	pH	0,62	0,62	0,59	0,58	0,57
	$E_{Ag/AgCl}$ (mV)	568	566	566	437	344
15	pH	1,08	1,00	0,98	0,85	0,89
	$E_{Ag/AgCl}$ (mV)	594	594	599	591	527
16	pH	0,92	0,87	0,87	0,83	0,86
	$E_{Ag/AgCl}$ (mV)	590	592	597	593	538
17	pH	0,98	0,88	0,85	0,83	0,82
	$E_{Ag/AgCl}$ (mV)	593	590	592	591	536
18	pH	0,99	0,89	0,86	0,85	0,83
	$E_{Ag/AgCl}$ (mV)	592	590	588	590	529
19	pH	1,01	0,99	0,89	0,88	0,84
	$E_{Ag/AgCl}$ (mV)	593	592	589	588	529
20	pH	1,06	0,99	0,85	0,89	0,81
	$E_{Ag/AgCl}$ (mV)	592	591	589	589	531

Ek Tablo 5. MBT'ı doğrulama deneyleri metal kazanım verimi sonuçları

Metal	Metal Kazanım (%)							
	Cu				Fe			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Deney No								
Süre (dk)								
15	29,9	34,7	21,4	32,7	36,8	45,7	9,31	22,2
30	50,7	53,1	47,3	54,9	43,9	47,8	6,73	22,8
45	61,8	70,5	47,5	65,6	46,0	64,0	7,80	23,5
60	70,2	81,4	47,3	74,9	49,3	63,5	16,0	26,0
120	85,7	92,8	46,3	74,9	62,0	59,1	14,2	25,1

Ek Tablo 6. Sıcaklık etkisi deneyi (0,60 M MSA, 0,41 M H₂O₂, %5 (a/h) katı oranı, 120 dk)

Metal	Metal Kazanım (%)							
	Cu				Fe			
	20	40	60	80	20	40	60	80
Sıcaklık (°C)								
Süre (dk)								
15	20,1	31,9	34,3	25,5	50,7	47,3	70,9	55,5
30	25,9	41,8	36,6	22,2	63,1	81,3	83,5	70,7
45	34,0	56,0	36,6	21,8	68,2	85,1	91,0	73,3
60	39,6	58,5	36,3	21,3	88,8	88,6	70,2	76,9
120	38,2	54,0	33,7	16,3	73,8	82,8	77,3	74,3

Ek Tablo 7. Sıcaklık etkisi deneyi E_{Ag/AgCl} ve pH sonuçları

20 °C					
Süre (dk)	15	30	45	60	120
E _{Ag/AgCl} (mV)	398	402	400	398	395
pH	0,36	0,35	0,41	0,43	0,55
40 °C					
Süre (dk)	15	30	45	60	120
E _{Ag/AgCl} (mV)	404	402	402	400	392
pH	0,5	0,51	0,59	0,65	0,66
60 °C					
Süre (dk)	15	30	45	60	120
E _{Ag/AgCl} (mV)	399	400	395	393	390
pH	0,52	0,53	0,56	0,58	0,63
80 °C					
Süre (dk)	15	30	45	60	120
E _{Ag/AgCl} (mV)	393	390	388	383	375
pH	0,58	0,57	0,62	0,65	0,71

Ek Tablo 8. Hidrojen peroksit, hava ve oksijen etkisi deneyleri metal kazanımı sonuçları
(0,60 M MSA, 0,41 M H₂O₂, %5 (a/h) katı oranı, 120 dk)

Deney 1	E _{Ag/AgCl} (mV)	pH	Metal Kazanım (%)				Deney 4	E _{Ag/AgCl} (mV)	pH	Metal Kazanım (%)			
			Cu	Fe	Ni	Co				Cu	Fe	Ni	Co
15	427	0,47	1,22	30,6	6,28	17,9	15	416	0,33	2,03	31,7	11,9	12,7
30	427	0,46	1,36	39,9	8,28	21,1	30	415	0,4	1,62	36,8	12,9	18,6
45	428	0,49	1,14	71,2	9,63	28,2	45	415	0,4	1,73	54,2	17,5	25,1
60	426	0,44	0,90	48,1	10,8	31,8	60	416	0,44	2,37	56,0	21,9	35,1
120	423	0,41	0,48	53,0	11,4	38,5	120	416	0,45	9,82	67,1	44,6	45,3
Deney 2	E _{Ag/AgCl} (mV)	pH	Metal Kazanım (%)				Deney 5	E _{Ag/AgCl} (mV)	pH	Metal Kazanım (%)			
			Cu	Fe	Ni	Co				Cu	Fe	Ni	Co
15	372	0,51	3,35	33,0	8,40	0,00	15	499	0,51	17,0	68,0	43,8	34,7
30	375	0,52	3,04	30,2	9,86	0,00	30	492	0,51	23,7	82,2	57,6	52,5
45	377	0,47	2,70	43,6	10,6	0,00	45	445	0,47	33,3	84,6	63,6	61,5
60	379	0,46	2,44	43,8	11,1	0,00	60	432	0,48	39,1	98,5	66,7	67,2
120	381	0,5	3,21	55,9	15,9	13,1	120	431	0,5	42,9	86,9	65,9	70,5
Deney 3	E _{Ag/AgCl} (mV)	pH	Metal Kazanım (%)				Deney 6	E _{Ag/AgCl} (mV)	pH	Metal Kazanım (%)			
			Cu	Fe	Ni	Co				Cu	Fe	Ni	Co
15	424	0,56	0,98	26,3	10,8	27,1	15	431	0,47	16,4	77,6	66,1	45,0
30	422	0,43	0,79	31,5	13,2	36,2	30	429	0,45	16,6	92,3	70,9	41,8
45	421	0,39	0,63	36,9	15,0	39,9	45	428	0,46	17,4	97,6	75,7	45,3
60	419	0,41	0,51	47,4	16,1	42,8	60	425	0,46	18,0	91,5	90,7	49,0
120	415	0,41	0,47	68,7	16,6	57,4	120	424	0,49	21,5	88,1	84,7	58,3

Ek Tablo 9. MSA liçinde katı oranı etkisi deneyi metal kazanım verimleri ile pH ve $E_{Ag/AgCl}$ (mV) değişimi (1,00 M MSA, 2,00 M H_2O_2 , 40°C, 120 dk)

%5 (a/h) Katı Oranı	Süre (dk)	$E_{Ag/AgCl}$ (mV)	pH	Metal Kazanım (%)	
				Cu	Fe
	15	602	0,47	47,1	64,0
	30	607	0,39	66,3	67,2
	45	597	0,4	83,4	67,1
	60	623	0,38	83,8	70,0
	120	609	0,39	95,0	72,4
%10 (a/h) Katı Oranı	Süre (dk)	$E_{Ag/AgCl}$ (mV)	pH	Metal Kazanım (%)	
				Cu	Fe
	15	631	0,36	39,0	53,2
	30	631	0,50	56,3	61,4
	45	622	0,50	78,5	63,8
	60	612	0,58	82,0	64,7
	120	617	0,59	86,3	77,3
%20 (a/h) Katı Oranı	Süre (dk)	$E_{Ag/AgCl}$ (mV)	pH	Metal Kazanım (%)	
				Cu	Fe
	15	451	0,55	18,6	60,6
	30	538	0,47	38,0	65,4
	45	555	0,58	49,2	65,2
	60	605	0,78	54,1	67,8
	120	540	0,96	54,9	70,5

Ek Tablo 10. MSA liçinde H_2O_2 dozajlama ve sıcaklık etkisi 40°C deney sonuçları (0,60 M MSA, 0,41 M H_2O_2 (0,50 mL/10 dk), %5 (a/h) katı oranı, 6,5 sa)

Süre (sa)	$E_{Ag/AgCl}$ (mV)	pH	Metal Kazanımı (%)		
			Cu	Fe	Ag
0,25	396	0,48	5,10	25,9	0,30
0,5	397	0,51	5,90	37,3	3,10
0,75	394	0,57	11,0	58,3	3,00
1	390	0,56	18,8	68,7	2,90
1,5	391	0,57	36,5	81,3	4,10
2	391	0,57	54,0	87,2	6,20
2,5	381	0,57	65,2	93,5	11,9
3	385	0,61	86,3	88,4	17,7
3,5	387	0,65	91,6	91,3	25,8
4	372	0,72	95,9	93,4	24,2
4,5	366	0,79	97,7	87,7	42,5
5	381	0,81	98,8	86,7	49,1
5,5	379	0,85	99,4	89,0	51,8
6	373	0,88	100	87,3	59,0
6,5	369	0,88	97,3	83,7	39,3

Ek Tablo 11. MSA liçinde H₂O₂ dozajlama ve sıcaklık etkisi 80°C deney sonuçları (0,60 M MSA, 0,41 M H₂O₂ (0,50 mL/10 dk), %5 (a/h) katı oranı, 6,5 sa)

Süre (sa)	E _{Ag/AgCl} (mV)	pH	Metal Kazanımı (%)		
			Cu	Fe	Ag
0,25	347	0,53	2,73	25,1	0,00
0,5	349	0,54	2,87	36,1	0,00
0,75	350	0,54	8,97	55,6	0,00
1	348	0,58	15,7	65,8	0,39
1,5	346	0,60	32,9	76,0	1,76
2	342	0,65	50,3	72,7	1,72
2,5	341	0,69	71,5	76,3	12,3
3	341	0,71	85,0	78,6	14,9
3,5	348	0,70	97,4	79,9	22,5
4	348	0,71	98,9	77,9	62,5
4,5	356	0,73	99,5	77,4	72,1
5	362	0,74	99,3	74,4	80,7
5,5	364	0,73	100	72,8	80,8
6	367	0,75	100	73,4	81,2
6,5	366	0,77	97,5	87,9	61,5

Ek Tablo 12. Peroksit katkılı liçte MSA ve sülfürik asit metal kazanımı üzerine etkinliğinin karşılaştırılması deneyi sonuçları (0,30 M MSA, 0,30 M H₂SO₄, 0,41 M H₂O₂, 40°C, %5 (a/h) katı oranı, 120 dk)

Süre (dk)	E _{Ag/AgCl} (mV)	pH	Metal Kazanımı (%)			
			Cu	Fe	Ni	Co
15	465	0,56	16,8	82,0	62,8	49,8
30	462	0,52	20,1	85,3	68,5	52,9
45	460	0,51	19,9	91,3	72,2	56,0
60	459	0,50	19,2	92,0	73,7	56,0
120	459	0,51	18,0	89,9	75,2	77,2

Ek Tablo 13. Peroksit katkılı liçte MSA ve sülfürik asit metal kazanımı üzerine etkinliğinin karşılaştırılması deneyi sonuçları (0,60 M H₂SO₄, 0,41 M H₂O₂, 40°C, %5 (a/h) katı oranı, 120 dk)

Süre (dk)	E _{Ag/AgCl} (mV)	pH	Metal Kazanımı (%)			
			Cu	Fe	Ni	Co
15	415	0,40	8,68	71,0	41,5	31,5
30	414	0,42	6,12	77,4	43,0	34,1
45	414	0,45	7,84	81,4	43,9	36,3
60	413	0,39	5,10	78,3	43,3	39,2
120	412	0,38	4,64	84,1	50,7	54,2

Ek Tablo 14. Peroksit katkılı sülfürik asit liçinin metal kazanımı üzerine etkisi MSA liçi sonuçları (%5 (a/h) katı oranı, 120 dk)

Deney Koşulları	MSA Liçi Metal Kazanımı (%)									
	Cu					Fe				
Süre (dk)	15	30	45	60	120	15	30	45	60	120
0,20 M MSA, 1,00 M H ₂ O ₂ , 40°C	23,0	34,3	43,9	44,3	43,3	20,2	22,4	24,0	36,6	70,8
1,00 M MSA, 1,00 M H ₂ O ₂ , 40°C	42,1	61,1	73,3	83,5	93,5	61,3	71,1	77,1	83,9	85,2
0,60 M MSA, 0,00 M H ₂ O ₂ , 40°C	0,10	0,10	0,20	0,30	0,40	8,10	9,90	11,3	12,5	14,5
0,60 M MSA, 2,00 M H ₂ O ₂ , 40°C	67,8	84,2	80,9	79,4	80,1	26,2	55,0	71,3	74,9	77,8
0,60 M MSA, 1,00 M H ₂ O ₂ , 20°C	19,9	34,6	46,9	60,1	83,3	56,5	45,0	43,5	48,2	61,8
0,60 M MSA, 1,00 M H ₂ O ₂ , 60°C	46,3	62,2	65,6	68,7	67,8	49,6	95,6	90,3	90,6	82,6
0,60 M MSA, 1,00 M H ₂ O ₂ , 40°C	39,3	58,5	69,6	74,4	77,3	34,6	44,0	61,3	70,7	75,4

Ek Tablo 15. Peroksit katkılı MSA ve H₂SO₄ liçi karşılaştırmalı tasarım deneyi sonuçları sülfürik asit liçi sonuçları (%5 (a/h) katı oranı, 120 dk)

Deney Koşulları	H ₂ SO ₄ Liçi Metal Kazanımı (%)									
	Cu					Fe				
Süre (dk)	15	30	45	60	120	15	30	45	60	120
0,20 M H ₂ SO ₄ , 1,00 M H ₂ O ₂ , 40°C	36,3	29,9	27,3	27,6	26,7	55,8	67,0	72,1	72,7	75,9
1,00 M H ₂ SO ₄ , 1,00 M H ₂ O ₂ , 40°C	77,3	82,1	81,0	80,8	77,9	80,7	81,4	84,3	84,2	84,2
0,60 M H ₂ SO ₄ , 0,00 M H ₂ O ₂ , 40°C	0,30	0,40	0,30	0,40	0,30	13,9	15,4	16,4	18,4	20,4
0,60 M H ₂ SO ₄ , 2,00 M H ₂ O ₂ , 40°C	86,6	77,6	74,9	76,7	71,9	80,9	81,7	82,1	85,6	83,6
0,60 M H ₂ SO ₄ , 1,00 M H ₂ O ₂ , 20°C	56,3	69,7	71,1	70,5	65,2	69,0	77,0	79,9	83,2	79,9
0,60 M H ₂ SO ₄ , 1,00 M H ₂ O ₂ , 60°C	64,0	59,5	60,5	60,4	58,9	69,8	73,1	73,4	79,1	75,2
0,60 M H ₂ SO ₄ , 1,00 M H ₂ O ₂ , 40°C	60,5	56,1	52,9	54,3	53,3	74,7	78,2	74,0	75,4	78,6

Ek Tablo 16. Sentetik tek metal-MSA çözeltilerinden çöktürme deneyleri

Kullanılan Kimyasalın Formülü	Çözelti Doğal pH'ları	Metal (g/L)	Çöken Metaller	Metal Çöktürme Verimi (%)		
				pH 0,00	Çözelti pH'sında yapılan çöktürme	pH 2,00
FeSO ₄ .7H ₂ O	0,37	5	Fe(II)	14,7	0,00	77,5
Fe ₂ O ₁₂ S _{3aq}	0,26	5	Fe(III)	16,4	7,06	95,4
CuSO ₄ .5H ₂ O	0,29	5	Cu(II)	0,00	85,7	58,4
AgNO ₃	0,37	1	Ag(I)	30,4	40,9	22,0
NiSO ₄ .6H ₂ O	0,32	5	Ni(II)	4,30	58,8	0,00

Ek Tablo 17. Sentetik çoklu metal-MSA çözeltilerinden çöktürme deneyleri

Kullanılan Kimyasalın Formülü	Çözelti Doğal pH'ları	Çöken Metaller	Metal Çöktürme Verimi (%)		
			pH 0,00	Çözelti pH'sında yapılan çöktürme	pH 2,00
FeSO ₄ .7H ₂ O ve Fe ₂ O ₁₂ S _{3aq}	0,24	Fe(II) ve Fe(III)	16,4	7,97	69,1
CuSO ₄ .5H ₂ O		Cu(II)	21,2	33,5	56,7
AgNO ₃		Ag(I)	26,8	25,8	98,6
NiSO ₄ .6H ₂ O		Ni(II)	7,60	0,00	56,2

Ek Tablo 18. Sentetik [SO₄²⁻] (toplam 1,00 M) tek metal-MSA çözeltilerinden çöktürme deneyleri

Çöken Metaller	Çözelti Doğal pH'ları	Metal (g/L)	Metal Çöktürme Verimi (%)					
			pH 0,00	Çözelti pH'sında yapılan çöktürme	pH 0,50	pH 1,00	pH 1,50	pH 2,00
Fe (II)	0,38	5	76,8	82,7	80,2	90,9	90,5	87,9
Fe (III)	0,29	5	95,5	97,5	97,3	97,5	99,6	99,3
Cu (II)	0,28	5	92,1	84,8	91,2	92,4	81,4	92,2
Ag (I)	0,35	1	90,1	93,8	93,6	93,0	84,6	82,5
Ni (II)	0,30	5	76,2	78,0	77,8	91,3	93,9	96,3

Ek Tablo 19. Sentetik SO_4^{2-} eklenmeli (toplam 1,00 M) çoklu metal-MSA çözeltilerinden çöktürme deneyleri

Çöken Metaller	Çözelti Doğal pH'ları	Metal (g/L)	Metal Çöktürme Verimi (%)					
			pH 0,00	Çözelti pH'sında yapılan çöktürme	pH 0,50	pH 1,00	pH 1,50	pH 2,00
Fe(II) ile Fe(III)	0,26	5 ve 5	67,9	74,4	71,4	95,9	96,5	98,0
Cu(II)		5	80,5	80,6	82,9	93,1	92,9	94,0
Ag(I)		1	90,1	91,6	90,9	97,9	98,5	99,3
Ni(II)		5	76,4	76,2	72,7	91,5	87,2	89,5

Ek Tablo 20. Peroksit katkılı MSA liçi çözeltisinden SDC yöntemiyle aseton kullanılarak yapılan çöktürmede sıcaklık etkisi

Sıcaklık (°C)	Metal Çöktürme Verimi (%)				
	Cu	Fe	Ag	Ni	Pb
25	41,8	24,4	89,8	8,24	26,5
35	30,3	20,3	89,1	4,64	33,1
45	25,6	21,1	88,7	3,68	31,8

Ek Tablo 21. Peroksit katkılı MSA liçi çözeltisinden SDC yöntemiyle aseton kullanılarak yapılan çöktürmede pH değişimi etkisi

pH'lar	Aseton Öncesi	Aseton Sonrası	Metal Çöktürme Verimi (%)			
			Cu	Fe	Ag	Ni
pH: 1,00	1,08	1,24	53,5	27,5	50,7	0,00
pH: 1,50	1,54	1,86	47,1	39,5	61,9	21,8
pH: 2,00	2,02	2,31	41,0	57,0	42,3	41,9
pH: 2,50	2,50	2,74	37,2	59,8	40,7	35,5
pH: 3,00	3,09	3,39	68,1	67,8	81,7	45,9
pH: 3,50	3,54	3,75	57,8	56,6	83,2	46,0
pH: 4,00	4,04	4,29	50,5	50,3	39,3	45,0

Ek Tablo 22. Peroksit katkılı MSA liçi çözeltisinden SDC yöntemiyle aseton kullanılarak yapılan çöktürmede Aseton/Çözelti oranı etkisi

Aseton/Çözelti Oranı (h/h)	Metal Çöktürme Verimi (%)		
	Cu	Fe	Ag
0,5	4,40	0,00	13,1
1	8,80	0,50	4,00
2	48,3	22,6	30,7
3	52,5	22,6	16,0
4	43,5	2,70	84,1
5	55,7	25,9	87,2

Ek Tablo 23. Peroksit katkılı MSA liçi çözeltisinden SDC yöntemiyle aseton kullanılarak yapılan çöktürmede karıştırma süresi etkisi

Karıştırma Süresi (dk)	Metal Çöktürme Verimi (%)		
	Cu	Fe	Ag
0	20,1	23,0	37,5
5	47,2	21,5	17,4
15	47,3	23,2	29,2
30	47,7	23,9	11,9

Ek Tablo 24. Peroksit katkılı MSA liçi çözeltisinden SDC yöntemiyle aseton kullanılarak yapılan çöktürmede Na₂SO₄ konsantrasyonu etkisi

Na ₂ SO ₄ Konsantrasyonu (M)	Metal Çöktürme Verimi (%)			
	Cu	Fe	Ag	Ni
0,00	44,0	22,5	89,5	0,00
0,10	70,2	22,4	100,0	3,80
0,25	76,5	75,2	99,4	70,1
1,00	96,3	96,7	99,4	95,8

Ek Tablo 25. Peroksit katkılı MSA liçi çözeltisinden SDC yöntemiyle aseton kullanılarak yapılan çöktürmede tasarım deneyi metal çöktürme verimleri

Deney No	Metal Çöktürme Verimi (%)			
	Cu	Fe	Ag	Ni
1	0,00	0,00	97,1	7,00
2	27,8	48,3	99,9	39,9
3	72,0	43,4	99,3	41,4
4	100	83,1	99,6	67,7
5	0,00	0,00	94,2	11,9
6	59,5	65,9	99,6	68,8
7	70,9	76,1	99,4	80,1
8	88,3	56,6	99,3	94,7
9	88,8	11,7	99,6	20,0
10	78,5	92,1	99,6	86,4
11	0,00	0,00	98,3	1,58
12	90,5	90,0	99,6	86,1
13	0,00	0,00	48,3	0,00
14	84,6	84,6	99,9	89,9
15	74,1	75,5	100	80,1
16	73,1	75,6	100	79,7
17	73,4	75,1	99,5	80,2
18	72,6	75,4	99,6	79,4
19	73,0	74,7	99,4	79,9
20	74,2	75,5	99,5	80,2

Ek Tablo 26. Peroksit katkılı MSA liçi çözeltisinden SDC yöntemiyle aseton kullanılarak yapılan çöktürmede tasarım kontrol deneyi hesaplanan ve deney sonucu elde edilen metal çöktürme verimleri

Deney No	Metal Kazanımı (%)				Hesaplanan Verim (%)			
	Cu	Fe	Ag	Ni	Cu	Fe	Ag	Ni
1	76,4	89,0	99,1	79,1	100	80,7	100	99,1
2	78,4	22,3	98,6	0,00	86,2	22,9	93,6	0,00

Ek Tablo 27. Peroksit katkılı MSA liçi çözeltisinden SDC yöntemiyle 2-propanol kullanılarak yapılan çöktürmede pH değişiminin etkisi (Çözelti pH'sı 0,59, 2-propanol/Çözelti (h/h) oranı 3, karıştırma süresi 15 dk (200 rpm), çözelti hacmi: 4,00 mL, santrifüj süresi 3 dk, 20±2°C)

Metaller	Çözelti Doğal pH'sı	Çözelti pH'sı	pH 1,00	pH 1,50	pH 2,00
Cu	0,59	30,1	33,6	49,7	21,1
Fe		13,9	62,3	81,6	73,1
Ag		22,7	92,3	86,2	79,2
Ni		0,00	28,8	59,9	56,1

Ek Tablo 28. Peroksit katkılı MSA liçi çözeltisinden SDC yöntemiyle 2-propanol kullanılarak yapılan çöktürme tasarımı metal çöktürme verimleri

Deney No	Metal Çöktürme Verimi (%)			
	Cu	Fe	Ag	Ni
1	0,00	0,00	99,5	0,00
2	20,4	27,7	99,6	20,4
3	55,7	77,9	99,9	53,6
4	57,5	86,0	100	65,5
5	38,0	54,9	99,9	39,0
6	33,9	67,7	100	57,7
7	85,6	92,8	99,9	89,1
8	86,5	95,4	100	90,2
9	61,1	66,6	100	70,2
10	79,9	93,0	99,3	84,8
11	6,03	46,9	99,7	11,3
12	78,9	92,7	100	82,4
13	0,00	39,2	27,7	9,2
14	81,8	91,1	100	85,8
15	68,7	83,0	100	73,2
16	68,6	83,6	100	73,2
17	69,8	83,3	100	73,2
18	70,3	83,4	100	71,6
19	69,5	83,0	100	71,6
20	68,2	83,4	100	71,9

Ek Tablo 29. Peroksit katkılı MSA liçi çözeltisinden SDC yöntemiyle 2-propanol kullanılarak yapılan çöktürmede tasarım kontrol deneyleri meal çöktürme verimleri (20±2°C)

Deney No	pH	2-Propanol/Çözelti (h/h)	SO ₄ ²⁻ (M)	%Cu	%Fe	%Ag	%Ni
1	1,543	-1,614	1,466	11,2	68,6	98,8	46,8
2	0,232	1,430	0,117	88,2	92,3	99,3	79,0

Ek Tablo 30. Peroksit katkılı glisin liçi tasarım deney sonuçları (%5 (a/h) katı oranı, 24 sa)

Deney 1	Metal Kazanımı (%)			
Süre (sa)	Cu	Fe	Ag	Ni
0	0,00	0,00	0,00	0,00
1	50,3	0,02	0,23	0,43
2	52,6	0,02	0,29	0,50
3	55,8	0,03	0,29	0,61
4	57,1	0,04	0,30	0,73
6	61,5	0,04	0,32	0,88
8	77,3	0,03	0,34	0,87
24	95,9	0,03	0,35	1,23
Deney 2	Metal Kazanımı (%)			
Süre (sa)	Cu	Fe	Ag	Ni
0	0,00	0,00	0,00	0,00
1	37,5	0,04	56,7	0,53
2	37,8	0,04	94,5	0,89
3	39,2	0,05	27,4	1,19
4	39,7	0,07	10,2	1,46
6	40,9	0,07	10,8	2,86
8	41,5	0,07	11,7	2,85
24	60,8	0,09	11,7	5,31
Deney 3	Metal Kazanımı (%)			
Süre (sa)	Cu	Fe	Ag	Ni
0	0,00	0,00	0,00	0,00
1	49,0	0,07	0,00	0,51
2	57,2	0,09	0,00	0,68
3	60,3	0,10	0,00	0,78
4	62,6	0,10	0,00	0,86
6	62,8	0,11	0,00	0,94
8	63,3	0,10	0,85	0,98
24	71,9	0,11	0,66	1,28
Deney 4	Metal Kazanımı (%)			
Süre (sa)	Cu	Fe	Ag	Ni
0	0,00	0,00	0,00	0,00
1	51,1	0,12	0,26	0,74
2	56,5	0,13	0,38	0,90
3	60,1	0,15	0,60	1,11
4	62,2	0,16	0,61	1,19

Deney 5	Metal Kazanımı (%)			
Süre (sa)	Cu	Fe	Ag	Ni
0	0,00	0,00	0,00	0,00
1	28,2	0,14	0,00	3,61
2	31,8	0,15	0,00	4,94
3	36,4	0,15	0,00	6,15
4	41,6	0,16	0,00	7,09
6	50,4	0,17	0,00	8,18
8	61,6	0,18	0,00	8,88
24	69,5	0,22	0,00	9,95
Deney 6	Metal Kazanımı (%)			
Süre (sa)	Cu	Fe	Ag	Ni
0	0,00	0,00	0,00	0,00
1	22,4	0,23	0,00	5,26
2	24,4	0,26	0,00	6,77
3	26,1	0,26	0,00	8,25
4	28,3	0,27	0,00	9,33
6	34,2	0,28	0,00	10,6
8	39,9	0,28	0,00	11,6
24	54,2	0,33	0,00	12,6
Deney 7	Metal Kazanımı (%)			
Süre (sa)	Cu	Fe	Ag	Ni
0	0,00	0,00	0,00	0,00
1	30,1	0,15	0,08	4,34
2	40,0	0,15	0,11	4,82
3	48,3	0,14	0,31	4,84
4	57,5	0,10	0,39	4,91
6	61,9	0,07	8,47	4,61
8	72,2	0,06	8,42	4,62
24	87,0	0,05	18,0	4,88
Deney 8	Metal Kazanımı (%)			
Süre (sa)	Cu	Fe	Ag	Ni
0	0,00	0,00	0,00	0,00
1	16,2	0,96	0,00	3,36
2	17,4	0,86	0,00	4,76
3	19,1	0,53	0,00	5,24
4	25,1	0,50	0,00	5,76

Ek Tablo 30'un devamı

6	63,3	0,19	0,65	1,35
8	64,3	0,19	0,66	1,45
24	71,4	0,20	0,71	2,47

6	34,5	0,40	0,00	6,47
8	41,1	0,34	0,00	6,91
24	52,7	0,25	0,00	8,02

Ek Tablo 31. Peroksit katkılı glisin liçi %10 (a/h) katı oranında hidrojen peroksit konsantrasyonu etkisi (24 sa)

Deney Koşulları	Süre (sa)	Metal Kazanımı (%)				E _{Ag/AgCl} (mV)	pH
		Cu	Fe	Ag	Ni		
1,00 M Glisin 0,50 M H ₂ O ₂ 20°C	0	0,00	0,00	0,00	0,00		
	1	16,2	0,05	0,00	2,85	-351	10,8
	2	18,2	0,05	0,00	0,41	-349	10,6
	3	20,2	0,06	0,00	0,45	-340	10,8
	4	21,5	0,06	0,00	0,46	-340	10,9
	6	25,4	0,06	0,03	0,51	-318	10,6
	8	28,2	0,07	0,23	0,53	-307	11,0
	24	30,2	0,08	0,47	0,64	-299	11,8
Deney Koşulları	Süre (sa)	Metal Kazanımı (%)				E _{Ag/AgCl} (mV)	pH
		Cu	Fe	Ag	Ni		
1,00 M Glisin 2,00 M H ₂ O ₂ 20°C	0	0,00	0,00	0,00	0,00		
	1	9,36	0,04	0,00	0,27	-239	11,3
	2	11,9	0,04	0,00	0,31	-365	10,9
	3	16,2	0,04	0,00	0,33	-268	10,4
	4	19,3	0,04	0,00	0,39	-269	11,0
	6	23,9	0,05	0,00	0,47	-259	11,0
	8	32,8	0,05	0,00	0,54	-230	11,0
	24	50,6	0,06	0,30	0,82	-194	11,3

Ek Tablo 32. Peroksit katkılı glisin liçi sıcaklık etkisi (2,00 M Glisin, 4,32 M H₂O₂, %10 (a/h) katı oranı, 20-35°C, 24 sa)

Süre (sa)	20 °C			35 °C		
	E _{Ag/AgCl} (mV)	pH	%Cu Kazanımı	E _{Ag/AgCl} (mV)	pH	%Cu Kazanımı
0			0,00			0,00
1	-404	10,6	27,9	-390	11,4	28,9
2	-395	10,5	40,0	-342	11,1	35,0
3	-374	10,8	40,6	-337	10,5	47,1
4	-349	10,8	40,9	-314	10,5	54,5
6	-323	11,5	41,7	-289	11,0	57,1
8	-282	11,2	44,4	-284	10,8	57,5
24	-252	11,4	52,4	-326	11,3	59,8

Ek Tablo 33. Organik çözücü türü ve OÇ/Ç oranı (h/h) etkisi (Yüklü liç çözeltisinin üretildiği koşullar: 3,00 M glisin, 4,32 M H₂O₂ (8,00 mL/20 dk), %5 (a/h) katı oranı, 35°C, 24 sa; Çöktürme koşulları: 15 dk, 20±2°C, 200 rpm)

Organik Çözücü Türü	Bakır Çöktürme Verimi (%)		
OÇ/Ç Oranı (h/h)	1,00	1,50	2,00
Aseton	86,7	92,2	94,3
Etanol	54,9	79	84,7
2-propanol	93,9	95,5	96,8

Ek Tablo 34. Sıcaklık etkisi (Yüklü liç çözeltisinin üretildiği koşullar: 3,00 M glisin, 4,32 M H₂O₂ (8,00 mL/20 dk), %5 (a/h) katı oranı, 35°C, 24 sa; Çöktürme koşulları: 15 dk, OÇ/Ç (h/h) oranı 1,00, 200 rpm)

Organik Çözücü Türü	Bakır Çöktürme Verimi (%)		
	25°C	35°C	45°C
Aseton	87,6	88,6	90,7
Etanol	53,8	53,3	54,5
2-propanol	93,7	94,2	94,5

Ek Tablo 35. Na₂S₂O₅/O₂(hava) katkılı glisin liçi tasarımı bakır kazanımı sonuçları (DeneySEL koşullar: %5 (a/h) katı oranı, 0,25 L/dk hava, 24 sa)

Deney No	Bakır Kazanım Verimi (%)						
	1. sa	2. sa	3. sa	4. sa	6. sa	8. sa	24. sa
1	9,09	17,6	31,9	41,8	45,3	46,2	46,5
2	9,46	16,7	33,0	43,5	57,9	60,6	79,7
3	0,08	0,2	2,9	5,4	22,1	43,5	91,6
4	5,47	8,8	15,8	28,9	59,6	82,8	95,4
5	0,26	1,9	11,4	27,2	58,2	67,8	86,5
6	11,9	37,2	55,7	59,2	69,7	73,9	98,8
7	1,74	12,9	24,0	35,3	44,0	55,3	90,6
8	2,95	15,2	31,9	50,6	64,9	77,8	93,4
9	16,8	37,1	56,5	68,2	68,5	82,9	88,2
10	10,3	25,4	51,4	72,4	84,2	88,3	96,4
11	3,63	6,5	9,7	14,9	26,5	42,6	45,7
12	1,88	4,4	13,2	21,1	40,7	62,4	88,9
13	4,36	13,5	26,5	41,4	65,4	72,8	70,2
14	5,09	50,7	62,0	77,1	87,1	92,8	96,8
15	11,9	33,7	58,8	69,8	84,9	91,8	95,2
16	8,16	26,9	56,1	70,2	88,5	91,1	95,7
17	8,37	26,3	55,4	73,6	88,8	95,4	97,6
18	8,01	25,5	50,3	71,6	85,6	93,5	96,7
19	17,7	24,7	59,7	75,1	86,9	93,4	97,6
20	12,1	17,1	51,1	67,9	86,3	88,7	97,7

Ek Tablo 36. Glisin konsantrasyonu etkisinin bakır kazanımı sonuçları
(Deneyisel koşullar: %10 (a/h) katı oranı, 0,25 L/dk hava, 24 sa)

Süre (sa)	Bakır Kazanım Verimi (%)	
	1,25 M Glisin	2,00 M Glisin
0	0,0	0,0
1	14,6	10,3
2	44,8	34,4
3	66,0	53,2
4	62,5	67,9
6	61,1	75,2
8	58,2	78,5
24	58,2	73,4

Ek Tablo 37. Sodyum metabisülfite konsantrasyonu etkisi (Deneyisel koşullar: %10 (a/h) katı oranı, 3,00 M glisin, 1,00-2,00 M Na₂S₂O₅, 0,25 L/dk hava, 40°C, 24 sa)

Süre (sa)	Bakır Kazanım Verimi (%)	
	1,00 M Na ₂ S ₂ O ₅	2,00 M Na ₂ S ₂ O ₅
0	0,0	0,0
1	5,5	2,1
2	25,8	6,1
3	58,2	21,9
4	63,2	27,2
6	77,0	46,7
8	82,5	46,1
24	95,7	82,7

Ek Tablo 38. Organik çözücü türü ve OÇ/Ç (h/h) oranı etkisi (Deneyisel koşullar: 15 dk karıştırma süresi, 200 rpm, 20±2°C)

Organik Çözücü Türü	OÇ/Ç (h/h) Oranı	Bakır Çöktürme Verimi (%)
Aseton	0,50	97,5
	0,75	98,3
	1,00	98,7
	1,25	98,9
Etanol	0,50	74,2
	0,75	79,0
	1,00	84,9
	1,25	89,7
2-propanol	0,50	99,1
	0,75	99,4
	1,00	99,5
	1,25	99,5

Ek Tablo 39. Sıcaklık etkisi (DeneySEL koşullar: OÇ/Ç oranı (h/h) 0,75, 15 dk karıştırma süresi, 200 rpm)

Organik Çözücü Türü	Bakır Çöktürme Verimi (%)		
	25°C	35°C	45°C
Aseton	98,0	97,6	97,7
Etanol	78,6	82,2	83,7
2-propanol	99,4	99,5	99,5

ÖZGEÇMİŞ

Elif YILMAZ, İlk ve ortaokul eğitimini Ş. Ü. Mustafa Şimşek İlk Öğretim Okulu'nda tamamladıktan sonra lise eğitimini Yenidoğan Lisesi'nde başarıyla tamamlamıştır. 2008-2012 yılları arasında lisans eğitimini Karadeniz Teknik Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü'nde Yüksek Onur derecesi ile tamamladıktan sonra 2012 yılında aynı üniversitede Fen Bilimleri Enstitüsü'nde tezli yüksek lisans eğitimine kabul edilmiştir. Yüksek lisans eğitimi devam ederken Karadeniz Teknik Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü'nde 2015 yılında Araştırma Görevlisi kadrosuna atanmaya hak kazanmıştır. Yüksek lisans eğitimini "Siyanür Liçi Çözeltilerinden Metallerin Çöktürülmesi ve Siyanürün Geri Kazanımı" başlıklı tezini 2016 yılında sunmasının ardından doktora eğitimine başlamıştır. Lisansüstü eğitimi süresince 5 adet SCI ve 4 adet TR dizinde yer alan hakemli dergilerde basılmış makale ile ulusal/uluslararası 14 adet bildirisi bulunmaktadır. Bununla birlikte 1 adet uluslararası olmak üzere 3 adet TÜBİTAK projesinde bursiyer ve 4 adet üniversite bünyesinde gerçekleştirilen Bilimsel Araştırma Projesi'nde araştırmacı olarak görev yapmış bulunmaktadır.