

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ELEKTRONİK ATIKLARDAN BAKIR, DEĞERLİ METALLER VE
NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN BİYO-/HİDROMETALURJİK
YÖNTEMLERLE KAZANIMI**

Ceren ÜNAL

**Danışman
Prof. Dr. Ata Utku AKÇİL**

**DOKTORA TEZİ
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ISPARTA - 2020**



© 2020 [Ceren ÜNAL]

TAAHHÜTNAME

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Ceren ÜNAL



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Motivasyon ve Amaç.....	1
1.2. Kapsam.....	4
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	9
2.1. Baskılı Devre Kartları (BDK) ve Geri Dönüşüm Süreçleri	12
2.2. Kritik Hammaddeler ve Nadir Toprak Elementleri	26
2.3. NdFeB Mıknatıslar ve Geri Dönüşüm Süreçleri.....	32
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	44
3.1. E-atık Numunelerinin Toplanması, Ayrılması, Boyut Küçültme İşlemleri ve Kimyasal Karakterizasyonları.....	44
3.1.1. Atık baskılı devre kartlarının toplanması, ayrılması, boyut küçültme işlemleri ve karakterizasyonları.....	44
3.1.2. Sabit disk sürücülerinin toplanması, ayrılması, boyut küçültme işlemleri ve karakterizasyonu	48
3.1.3. E-atıklara uygulanan mekanik işlemler sırasında toplanan ince ve iri fraksiyon örneklerinin karakterizasyonları	50
3.2. Biyoliç Deneyleri İçin Ön İşlem Olarak Bakterilerin Aktifleştirilmesi	53
3.3. Biyohidrometalurjik ve Hidrometalurjik Yöntemler	54
3.3.1. Atık baskılı devre kartları	54
3.3.1.1. Biyoliç ön testleri	54
3.3.1.2. Yarı pilot reaktörde biyoliç testi	57
3.3.1.3. Yüklü çözeltilerin saflaştırılması ve metallerin kazanımı	59
3.3.1.3.1. Demirin uzaklaştırılması.....	59
3.3.1.3.1.a.Hidroksit çöktürme testleri	59
3.3.1.3.1.b.Götüt çöktürme testleri	60
3.3.1.3.2. Solvent yer değiştirme kristalizasyonu ile bakır kazanımı.....	60
3.3.1.3.3. Değerli metal ve nadir toprak elementlerinin kazanımı	61
3.3.1.3.3.a.Oksitleyici klorür liçi ile değerli metallerin kazanımı.....	61
3.3.1.3.3.b.Kral suyu ile nadir toprak elementlerinin kazanımı	62

3.3.2. NdFeB mıknatıslar.....	62
3.3.2.1. Biyoliç	62
3.3.2.2. Liç	63
3.3.2.3. Demir çöktürme testleri.....	65
3.3.2.4. Solvent ekstraksiyon	66
3.3.2.5. AAS analizleri.....	67
3.3.3. İnce fraksiyonlu e-atık numuneleri.....	67
3.3.3.1. Biyoliç testleri.....	67
3.3.3.2. Kademeli çöktürme testleri	69
3.4. Teknik ve Ekonomik Değerlendirme	70
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	71
4.1. E-atık Numunelerinin Kimyasal Karakterizasyonu	71
4.1.1. Atık baskılı devre kartlarının kimyasal karakterizasyonu	71
4.1.2. NdFeB mıknatısların kimyasal karakterizasyonu	77
4.1.3. E-atıklara uygulanan mekanik işlemler sırasında toplanan ince ve iri fraksiyon örneklerinin kimyasal karakterizasyonu	78
4.2. Biyoliç Deneyleri İçin Ön İşlem Olarak Bakterilerin Aktifleştirilmesi	81
4.3. Biyohidrometalurjik ve Hidrometalurjik Yöntemler	83
4.3.1. Atık baskılı devre kartları	83
4.3.1.1. Biyoliç ön testleri	83
4.3.1.1.a. Biyoliç süresinin optimizasyonu	83
4.3.1.1.b. Başlangıç Fe (II) konsantrasyonunun metallerin biyoliç verimi üzerine etkisi	86
4.3.1.1.c. Katı oranının metallerin biyoliç verimi üzerine etkisi	88
4.3.1.1.d. İnokulum oranının metallerin biyoliç verimi üzerine etkisi	90
4.3.1.1.e. pH'nın metallerin biyoliç verimi üzerine etkisi.....	93
4.3.1.2. Yarı pilot reaktörde biyoliç testi	95
4.3.1.3. Yüklü çözeltilerin saflaştırılması ve metallerin kazanımı.....	98
4.3.1.3.1. Demirin uzaklaştırılması.....	98
4.3.1.3.1.a. Hidroksit çöktürme testleri	98
4.3.1.3.1.b. Götite çöktürme testleri	99
4.3.1.3.2. Solvent yer değiştirme kristalizasyonu ile bakır kazanımı	102
4.3.1.3.3. Değerli metal ve nadir toprak elementlerinin kazanımı	104
4.3.1.3.3.a. Oksitleyici klorür liçi ile değerli metallerin kazanımı.....	104
4.3.1.3.3.b. Kral suyu ile nadir toprak elementlerinin kazanımı	106
4.3.2. NdFeB mıknatıslar.....	107

4.3.2.1. Biyoliç	107
4.3.2.2. Liç	109
4.3.2.3. Demir çöktürme testleri.....	116
4.3.2.4. Solvent ekstraksiyon	119
4.3.2.4.1. Solvent konsantrasyonunun etkisi.....	120
4.3.2.4.2. Solvent sıcaklığının etkisi	121
4.3.2.4.3. Solvent pH'sının etkisi.....	123
4.3.3. İnce fraksiyonlu e-atık numuneleri.....	125
4.3.3.1. Biyoliç testleri.....	125
4.3.3.2. Kademeli çöktürme testleri	128
4.4. Teknik ve Ekonomik Değerlendirme	129
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	145
KAYNAKLAR	149
EKLER.....	170
EK A. Titrasyon metodu.....	170
ÖZGEÇMİŞ.....	173

ÖZET

Doktora Tezi

ELEKTRONİK ATIKLARDAN BAKIR, DEĞERLİ METALLER VE NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN BİYO-/HİDROMETALURJİK YÖNTEMLERLE KAZANIMI

Ceren ÜNAL

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ata Utku AKÇİL

Atık elektrikli ve elektronik ekipmanlar (AEEE), önemli miktarda temel metaller ve bunların yanı sıra, yüksek ekonomik değere sahip değerli metaller ve nadir toprak elementleri (NTE) içerir ve bundan dolayı önemli bir ikincil kaynak konumundadır. Bu tez kapsamında atık cep telefonlarının baskılı devre kartları, sabit disk sürücülerinin NdFeB mıknatısları ve geri dönüşüm tesisinden alınan elektronik atıklar mekanik ön işlemler (ayırma, boyut küçültme, demagnetizasyon vb.) sonrasında birbirini takip eden aşamalı biyo-/hidrometalurjik yaklaşımlarla değerlendirilmiştir. Ticarileştirme nihai amacı ile operasyonel ve maliyet verileri oluşturmak için yarı pilot ölçekli testlerin geliştirilmesine odaklanılmıştır. SüperPro Dizayn programı ile tesis simülasyonları oluşturulmuş ve seçilen proseslerin ekonomik uygulanabilirliği araştırılmıştır.

Atık baskılı devre kartları (ABDK) için geliştirilen biyoliç ve onu takip eden demir çöktürme, solvent yer değiştirme kristalizasyonu (SDC) ve indirgeme proseslerini içeren modellemede yatırım maliyetinin 1,8 yılda geri karşılanacağı ve geri ödeme yüzdesinin %89,32 olduğu belirlenmiştir. Atık NdFeB mıknatıslardan neodimyum ve disprosiyum kazanımı için öngörülen liç, çöktürme ve solvent ekstraksiyon tesislerinin 2,2 yılda yatırım maliyetini karşılayacağı ve geri ödeme yüzdesinin %80,3 olduğu öngörülmüştür. Geri dönüşüm tesisinden alınan elektronik atık numunesi için ise biyoliç ve kademeli çöktürme testleri ile bir modelleme oluşturulmuş tesislerin 0,98 yılda yatırım maliyetini karşılayacağı ve geri ödeme yüzdesi %90,4 olduğu saptanmıştır. Her üç sistemde de ana kaynaktan üretime göre daha büyük kazançlar sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Bakır, Biyohidrometalurji, Değerli Metaller, E-atık, Geri Kazanım, Hidrometalurji, Nadir Toprak Elementleri.

2020, 176 sayfa

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

RECOVERY OF COPPER, PRECIOUS METALS AND RARE EARTH ELEMENTS FROM ELECTRONIC WASTES BY BIO-/HYDROMETALLURGICAL METHODS

Ceren UNAL

**Süleyman Demirel University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Mining Engineering**

Supervisor: Prof. Dr. Ata Utku AKÇİL

Waste electrical and electronic equipment (WEEE), which contains potentially significant amounts of base metals, as well as precious metals and rare earth elements (REEs) with high economic value is deemed to be a potential secondary resource for metals. Within the scope of this thesis, printed circuit boards of waste mobile phones, NdFeB magnets of hard disk drives and electronic waste taken from the recycling plant were evaluated with successive step-by-step bio-/hydrometallurgical approaches after mechanical pre-processes (separation, size reduction, demagnetization, etc.). With the ultimate goal of commercialization, the focus is on the development of semi-pilot scale tests to generate operational and cost data. Plant simulations have been created with the SuperPro Design program and the economic feasibility of the selected processes has been investigated.

For waste printed circuit boards (WPCBs), it has been determined that the investment cost will be reimbursed in 1.8 years and the payback percentage is 89.32% in the modeling, which includes bioleaching followed by iron precipitation, solvent displacement crystallisation (SDC) and reduction processes. It was predicted that leaching, precipitation and solvent extraction plants envisaged for the recovery of neodymium and dysprosium from waste NdFeB magnets will cover the investment cost in 2.2 years and the repayment percentage is 80.3%. For the electronic waste sample taken from the recycling plant, a modeling was created with bioleach and gradual precipitation tests, and it was determined that the plants will meet the investment cost in 0.98 years and the repayment percentage is 90.4%. In all three systems, greater gains are achieved compared to production from the main source.

Keywords: Copper, Biohydrometallurgy, Precious Metals, E-waste, Recovery, Hydrometallurgy, Rare Earth Elements.

2020, 176 pages

TEŞEKKÜR

Bu araştırma için beni yönlendiren, karşılaştığım zorlukları bilgi ve tecrübesi ile aşmamda yardımcı olan değerli Danışman Hocam Prof. Dr. Ata Utku AKÇİL'e teşekkürlerimi sunarım. Doktora tezimin her aşamasında yardım ve desteklerini esirgemeyen Sayın Hocamlarım Prof. Dr. Hacı DEVECİ'ye, Doç. Dr. Ersin Yener YAZICI'ya, Doç. Dr. Ayşenur TUNCUK'a ve değerli çalışma arkadaşım Arş. Gör. İsmail AĞCASULU'ya teşekkür ederim. Çalışmalarım boyunca destekleri için Mineral-Metal Kazanım ve Geri Dönüşüm Araştırma Grubu (MMR&R), Hydromet B&PM Araştırma Grubu üyelerine, Boğaziçi Üniversitesi Çevre Bilimleri Enstitüsü ve Hamburg Teknik Üniversitesindeki değerli hocalarım ve araştırmacı arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

4957-D2-17 No`lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Tezimin gerçekleşmesinde 113Y011 numaralı 2527 kodlu "INTENSIFIED COOPERATION (IntenC)" projesi ile maddi destek sağlayan TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımda kullanmış olduğum numuneleri sağlayan Exitcom Recycling (Kocaeli, Türkiye) ve Remondis Electrorecycling (Lünen, Almanya) şirketlerine teşekkür ederim.

Tezimin her aşamasında beni yalnız bırakmayan canım aileme, eşim Hüseyin ÜNAL'a ve tezimin sonlarına doğru hayatımıza katılan kızım Hülya Özgü ÜNAL'a sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Ceren ÜNAL
ISPARTA, 2020

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.2.1. AEEE hidrometalurjisinin genel akım şeması (Sethurajan vd., 2019)	5
Şekil 1.2.2. E-atık numunelerinin değerlendirilmesi için oluşturulan genel akım şeması	7
Şekil 2.1.1. 2019 yılında üretilen, toplanan e-atık miktarları ve geri dönüşüm oranları	10
Şekil 2.1.2. 2008 ve 2016 yıllarında toplanan kişi başına (kg) elektrikli ve elektronik ekipmanların miktarı	11
Şekil 2.1.3. Ferrik sülfat çözeltisinden demir oksit, hidroksit ve hidroksi tuzlarının çökme koşulları	20
Şekil 2.1.4. Metaller iyonlarının hidroksit olarak çökme pH'ları (25°C)	21
Şekil 2.1.5. Metal sülfür bileşiklerinin pH değişkenine bağlı çözünürlükleri	23
Şekil 2.2.1. Avrupa Birliği'nin 2020 yılı kritiklik değerlendirmesinin ekonomik önemi ve arz riski sonuçları	28
Şekil 2.2.2. Hafif ve Ağır NTE'lerinin periyodik tablo üzerinde gösterimi	29
Şekil 2.3.1. Genel akım şeması	34
Şekil 2.3.2. 3D baskı Ti sepetinde elektroliz yönteminin şematik gösterimi	35
Şekil 2.3.3. Öğütülmüş Nd-Fe-B mıknatıslarından NTE'lerinin geri kazanılması için önerilen şema	36
Şekil 3.1.1. Atık baskılı devre kartlarının toplanması, ayrılması, boyut küçültme işlemleri	47
Şekil 3.1.2. Ayrılan sabit disk sürücüler (a. Montaj kasası, b. Sabitleyici c. Baskılı devre kartları, d. Mil motoru, e. Disk tabağı, f. Baş kolu, g. Aktüatör h. Montaj vidaları ve i. NdFeB mıknatıslar)	49
Şekil 3.1.3. NdFeB mıknatıslar	49
Şekil 3.1.4. E-atıklara uygulanan mekanik işlemlerde basitleştirilmiş akım şeması (Remondis Electrorecycling)	51
Şekil 3.1.5. İnce ve iri fraksiyonlu e-atık numunesi	52
Şekil 3.2.1. Bakterilerin aktifleştirilmesi	54
Şekil 3.3.1. 30°C ve 150 dev/dk'da çalıştırılan bir orbital çalkalayıcı üzerine yerleştirilmiş erlenmayerler	56
Şekil 3.3.2. Biyoliç sonrası filtrasyon	57
Şekil 3.3.3. 10 L'lik yarı pilot reaktörde biyoliç testi	58
Şekil 3.3.4.1 L'lik reaktörde biyoliç testi	69
Şekil 4.2.1. DE-1 kodlu numunenin SEM görüntüleri (a - Mag: 1000x, WD: 7,6 mm, b - Mag: 75x, WD: 7,0 mm)	76
Şekil 4.2.2. DE-1 kodlu numunenin EDS analizi	76
Şekil 4.2.3. DE-1 kodlu numunenin SEM görüntüleri (Mag: 200x, WD: 7,9 mm)	77
Şekil 4.2.4. TR-1 kodlu numunenin SEM görüntüleri (a - Mag: 450x, WD: 6,7 mm, b - Mag: 500x, WD: 8,0 mm)	78

Şekil 4.2.5. TR-1 kodlu numunenin EDS analizi.....	78
Şekil 4.2.6. DE-3 kodlu numunenin SEM görüntüleri (a - Mag: 70x, WD: 7,0 mm, b - Mag: 1000x, WD: 7,6 mm)	80
Şekil 4.2.7. DE-4 kodlu numunenin SEM görüntüleri (a - Mag: 75x, WD: 7,1 mm, b - Mag: 100x, WD: 7,6 mm)	80
Şekil 4.2.8.DE-3 kodlu numunenin EDS analizi.....	81
Şekil 4.2.9.DE-4 kodlu numunenin EDS analizi.....	81
Şekil 4.2.10. Bakteri kültürlerinin zamana bağlı Fe (II) oksidasyon kapasiteleri.....	82
Şekil 4.2.11. Bakteri kültürlerinin zamana bağlı ORP değerleri	82
 Şekil 4.3.1. Biyoliç ve kontrol testleri için zamana bağlı (a) Cu verimi (b) pH, (c) ORP ve (d) Fe (II) konsantrasyonundaki değişiklikler	84
Şekil 4.3.2. Başlangıç Fe (II) konsantrasyonunun (a) metal verimleri, (b) ORP, (c) pH ve (d) sistemdeki Fe (II) konsantrasyonuna etkisi (Sabit parametreler: %10 (a/h) katı oranı, %10 (h/h) inokulum, pH 1,8).....	87
Şekil 4.3.3. Katı oranının (a) metal verimleri, (b) ORP (c) pH ve (d) sistemdeki Fe (II) konsantrasyonuna etkisi (Sabit parametreler: 9 g/L başlangıç Fe(II) konsantrasyonu, %10 (h/h) inokulum, pH 1,8).....	89
Şekil 4.3.4. İnokulum oranının (a) metal verimleri, (b) ORP, (c) pH ve (d) sistemdeki Fe (II) konsantrasyonuna etkisi (Sabit parametreler: 9 g/L başlangıç Fe(II) konsantrasyonu, %10 (a/h) katı oranı, pH 1,8)	92
Şekil 4.3.5. pH'nın (a) metal verimleri, (b) ORP, (c) sistem pH'ı ve (d) sistemdeki Fe (II) konsantrasyonuna etkisi (Sabit parametreler: 9 g/L başlangıç Fe(II) konsantrasyonu, %10 (a/h) katı oranı, %10 (h/h) inokulum)	94
Şekil 4.3.6. Yarı pilot reaktörde gerçekleşen biyoliç ve kontrol testi verileri (a) metal verimleri, (b) kontrol testinin metal verimleri, (c) pH, (d) ORP, (e) Fe (II) kons. (f) toplam Fe yüzdesi	97
Şekil 4.3.7. Hidrojen peroksit ilavesi sonrası demir ve bakırın iki kademeli (pH 2,8 ve 5,4) hidroksit çöktürme testi.....	99
Şekil 4.3.8. Götüt çöktürme testlerinde pH değişimi.....	100
Şekil 4.3.9. Götüt çöktürme testlerinde demir çöktürme verimi	101
Şekil 4.3.10. Götüt çöktürme testlerinde bakır çöktürme verimi	101
Şekil 4.3.11. Yüklü çözeltilere organik çözücü ilavesinden önce ve sonra görünüşleri	102
Şekil 4.3.12. Yüklü çözeltilerden aseton ve 2-propanol ile bakır kazanımında organik/sulu faz (YLÇ) (O/A) oranının etkisi.....	103
Şekil 4.3.13. Oksitleyici klorür testi zamana bağlı ORP ölçüm grafiği	105
Şekil 4.3.14. Biyoliç ön testi ORP profilinin zamana bağlı değişimi	108
Şekil 4.3.15. İlk pH (pHi), ayarlanmış pH (pHa) ve asit (H ₂ SO ₄ , 6M) tüketiminin zamana bağlı değişimi	109
Şekil 4.3.16. İnorganik liç reaktiflerinin zamana bağlı ORP davranışı	112
Şekil 4.3.17. Organik liç reaktiflerinin zamana bağlı ORP davranışı.....	112
Şekil 4.3.18. İnorganik liç reaktiflerinin zamana bağlı Nd verimi üzerine etkisi	113
Şekil 4.3.19.İnorganik liç reaktiflerinin zamana bağlı Dy verimi üzerine etkisi	113
Şekil 4.3.20.İnorganik liç reaktiflerinin zamana bağlı Fe verimi üzerine etkisi	114
Şekil 4.3.21.Organik liç reaktiflerinin zamana bağlı Nd verimi üzerine etkisi.....	114
Şekil 4.3.22.Organik liç reaktiflerinin zamana bağlı Dy verimi üzerine etkisi	115

Şekil 4.3.23. Organik liç reaktiflerinin zamana bağlı Fe verimi üzerine etkisi.....	115
Şekil 4.3.24. Liç çözeltisine uygulanan çöktürme (a) ve filtrasyon (b) yöntemleri	117
Şekil 4.3.25. Sürenin ORP üzerine etkisi	118
Şekil 4.3.26. Sürenin ferrik demir çökeltisi verimine (%) etkisi	118
Şekil 4.3.27. D2EHPA (a) ve CYPHOS® IL 101 (b) ile ekstraksiyon.....	120
Şekil 4.3.28. D2EHPA konsantrasyonunun neodimyum ve disprosiyum ekstraksiyon verimi üzerine etkisi (pH=4,5, sıcaklık=25°C)	121
Şekil 4.3.29. CYPHOS® IL101 konsantrasyonunun neodimyum ve disprosiyum ekstraksiyon verimi üzerine etkisi (pH=4,5, sıcaklık=25°C)	121
Şekil 4.3.30. Sıcaklığın neodimyum ve disprosiyum ekstraksiyon verimi üzerine etkisi (D2EHPA konsantrasyonu=0,2M, pH = 4,5)	122
Şekil 4.3.31. Sıcaklığın neodimyum ve disprosiyum ekstraksiyon verimi üzerine etkisi (CYPHOS® IL101 konsantrasyonu=0,2M, pH=4,5)	123
Şekil 4.3.32. pH'nın neodimyum ve disprosiyum ekstraksiyon verimi üzerine etkisi (D2EHPA konsantrasyonu=0,2M, sıcaklık=25°C)	124
Şekil 4.3.33. pH'nın neodimyum ve disprosiyum ekstraksiyon verimi üzerine etkisi (CYPHOS® IL101 konsantrasyonu=0,2M, sıcaklık=25°C)	124
Şekil 4.3.34. Başlangıç Fe (II) konsantrasyonunun biyoliç verimine etkisi (Sabit parametreler: %10 (a/h) katı oranı, %10 (h/h) inokulum, pH 1,8)	126
Şekil 4.3.35. Katı oranının (%-a/h) biyoliç verimine etkisi (Sabit parametreler: 9 g/L başlangıç Fe(II) konsantrasyonu, %10 (h/h) inokulum, pH 1,8)	126
Şekil 4.3.36. İnokulum oranının (%-h/h) biyoliç verimine etkisi (Sabit parametreler: 9 g/L başlangıç Fe(II) konsantrasyonu, %10 (a/h) katı oranı, pH 1,8)	127
Şekil 4.3.37. pH'nın biyoliç verimine etkisi (Sabit parametreler: 9 g/L başlangıç Fe(II) konsantrasyonu, %10 (a/h) katı oranı, %10 (h/h) inokulum)	127
Şekil 4.3.38. İnce fraksiyonlu e-atık numunesi reaktör testi biyoliç verimi	128
Şekil 4.3.39. Hidrojen peroksit ilavesi sonrası demir ve bakırın iki kademeli (pH 2,8 ve 5,4) hidroksit çöktürme testi.....	129
Şekil 4.3.40. Atık baskılı devre kartları için SuperPro Designer programı ile oluşturulan akım şeması	131
Şekil 4.3.41. NdFeB mıknatıslar için SuperPro Designer programı ile oluşturulan akım şeması.....	137
Şekil 4.3.42. İnce fraksiyonlu e-atık numunesi için SuperPro Designer programı ile oluşturulan akım şeması	141

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 1.1.1. AB yönergesine göre AEEE kategorileri.....	2
Çizelge 2.1.1. Son yıllarda farklı bakteri kültürleri ile gerçekleştirilmiş ABDK'larından metallerin biyoliç ile kazanımına yönelik çalışmalar	15
Çizelge 2.3.1. NdFeB mıknatıslarından NTE'lerinin kazanımı ile ilgili Ar-Ge çalışmaları	40
Çizelge 3.1.1. Toplanan e-atık bilgileri.....	45
Çizelge 3.3.1. Biyoliç ön test parametreleri	55
Çizelge 3.3.2. Testlerde kullanılan organik solventlerin bazı kimyasal/fiziksel özellikleri	61
Çizelge 3.3.3. Liç Parametreleri	64
Çizelge 3.3.4. Testlerde kullanılan D2EHPA ve CYPHOS® IL101'in bazı kimyasal/fiziksel özellikleri	66
Çizelge 3.3.5. İnce fraksiyonlu e-atık numunesi numunesi (DE-3) biyoliç deney koşulları	68
Çizelge 4.1.1. Baskılı devre kartlarının kimyasal analizi.....	72
Çizelge 4.1.2. DE-1 kodlu numunenin kimyasal karakterizasyonu.....	75
Çizelge 4.1.3. İnce ve iri fraksiyonlu e-atık numunelerinin kimyasal karakterizasyon sonuçları.....	79
Çizelge 4.3.1. Fe (II), DO, ORP ve pH ölçümleri	95
Çizelge 4.3.2. Çalkalamalı flask ve yarı pilot çaplı karıştırılmalı tank reaktör (STR) testlerinde araştırılan parametreler ve koşullar.....	96
Çizelge 4.3.3. Eklenen H ₂ O ₂ miktarı.....	105
Çizelge 4.3.4. Oksidatif klorür liçi katı numunesinin değerli metal (Ag, Pd, Pt, Au) ve nadir toprak elementleri (Nd, Dy, Pr) analizleri ve liç verimleri.....	106
Çizelge 4.3.5. Kral suyu liçi katı numunesinin değerli metal (Ag, Pd, Pt, Au) ve nadir toprak elementleri (Nd, Dy, Pr) analizleri ve liç verimleri.....	107
Çizelge 4.3.6. NdFeB mıknatıslar ile gerçekleştirilen biyoliç testi Nd ve Fe verimleri .	109
Çizelge 4.3.7. Liç reaktifleri konsantrasyonlarının kazanım üzerine etkisi	110
Çizelge 4.4.1. Biyoliç ve çöktürme aşamaları için tasarlanan reaktörlerin özellikleri...	133
Çizelge 4.4.2. Tesis doğrudan sabit sermayesinde dikkate alınan maliyet faktörleri	134
Çizelge 4.4.3. Tesis işletme maliyetlerinde dikkate alınan faktörler	134
Çizelge 4.4.4. Atık baskılı devre kartı numunesi bakır ürünü ekonomik süreç analizi	135
Çizelge 4.4.5. Liç, çöktürme ve solvent ekstraksiyon aşamaları için tasarlanan reaktörlerin özellikleri	139
Çizelge 4.4.6. Atık NdFeB mıknatıs numunesi neodimyum ve disprosiyum ürünü ekonomik süreç analizi	140
Çizelge 4.4.7. Biyoliç ve çöktürme aşaması için tasarlanan reaktörlerin özellikleri	143
Çizelge 4.4.8. İnce fraksiyonlu e-atık numunesi bakır ürünü ekonomik süreç analizi .	144

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

a/a	Ağırlık/ağırlık
AAS	Atomik absorpsiyon spektrofotometresi
ABDK	Atık baskılı devre kartları
AEEE	Atık elektrikli ve elektronik ekipmanlar
ANTE	Ağır nadir toprak elementleri
AR	Arz riski
BDK	Baskılı devre kartları
C	Konsantrasyon
dev/dk	Devir/dakika
DSS	Doğrudan sabit sermaye
EEE	Elektrik ve elektronik ekipmanlar
EDS	Enerji dağılımlı X-ışını spektrofotometresi
EK	Elektrokazanım
EÖ	Ekonomik önem
h/h	Hacim/hacim
HNTE	Hafif nadir toprak elementleri
ICP-OES	Endüktif kuplajlı plazma-optik emisyon spektrometresi
IoT	Nesnelerin interneti
L	Litre
µm	Mikrometre
mg/kg	Miligram/kilogram
mg/L	Miligram/Litre
mL	Mililitre
NTE	Nadir toprak elementleri
ORP	Oksidasyon redüksiyon potansiyeli
PGM	Platin grup metalleri
SDS	Sabit disk sürücüler
SE	Solvent ekstraksiyon
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
XRD	X-ışını difraksiyon spektrofotometresi
XRF	X-ışını floresans spektrofotometresi
YLÇ	Yüklü liç çözeltisi

1. GİRİŞ

1.1. Motivasyon ve Amaç

Elektronik endüstrisindeki teknolojik değişiklikler ile birlikte, elektrikli ve elektronik cihazların modası hızla değişmekte buna paralel olarak ise ürünlerin kullanım süreleri giderek azalmaktadır. Kullanım ömrü dolan veya diğer nedenlerle atıl duruma gelen elektrik-elektronik ürünler/malzemeler (bilgisayar, televizyon, baskılı devre kartları vb.), ürün sahipleri tarafından atığa ayrılmaktadır. Atığa ayrılan elektrik-elektronik cihazların oluşturduğu atıklar, kısaca “elektronik atık (e-atık)” olarak ifade edilmektedir (Yazıcı ve Deveci, 2011). Atık elektrikli ve elektronik ekipmanlar (AEEE), dünya çapında üretilen toplam evsel katı atık miktarının %5'inden fazlasını oluşturmakta ve 2019 yılında 53,6 milyon metrik ton (Mt) olarak belirlenen e-atık miktarının devam eden akış ile birlikte 2030 yılına kadar 74,7 Mt ulaşacağı öngörülmektedir (Forti vd., 2020). Ayrıca AEEE, şu anda Avrupa’da yılda %8 büyümeyle en hızlı büyüyen atık türlerinden biri olarak kabul edilmektedir (Ciftlik vd., 2011; Baldé vd., 2017). 2019'da resmi olarak belgelenmiş toplama ve geri dönüşüm miktarı 9,3 Mt ve dolayısıyla açığa çıkan e-atığa kıyasla yalnızca %17,4'ünün geri dönüştürüldüğü söylenebilmektedir (Forti vd., 2020). AEEE bu büyüme güvenli bir şekilde kontrol altında tutulmazsa içerdiği farklı maddeler nedeni ile çeşitli çevre ve sağlık problemlerine de neden olabilmektedir. Aynı zamanda, AEEE geri dönüşüm pazarında kullanılabilir ikincil kaynaklar olarak önemli fırsatlar sunarak birincil hammadde ihtiyacını da azaltmaktadır (Avrupa Komisyonu, 2015).

Günümüzde, AEEE yönetimi küresel bir sorundur ve uluslararası AEEE yönetimi çözümlerine ihtiyaç duyulmaktadır (Awasthi vd., 2018). Etkili toplama sistemleri, metallerin geri kazanımı için bir ön koşuldur ve bu amaçla kullanılan altyapının yerel koşullara uygun olması gerekir. Toplanan ömrünü tamamlamış ürünler genellikle AB'de ülke düzeyinde mevzuat tarafından belirlenen çeşitli kategorilere ayrılır (Çizelge 1.1.1). Teknoloji metallerinin kazanım oranlarını en

üst düzeye çıkarmak için kategoriler arasında bir denge kurulmalıdır (Hagelüken, 2006; 2014).

Çizelge 1.1.1. AB yönergesine göre AEEE kategorileri (Widmer, 2005)

AEEE kategorisi	İçerik
Büyük ev aletleri	Buzdolapları, çamaşır makineleri, dondurucular, klimalar, mikrodalga fırınlar
Küçük ev aletleri	Elektrikli mutfak gereçleri, dikiş makineleri, elektrikli süpürgeler, saç kurutma makineleri, ütüler
Bilişim ve telekomünikasyon ekipmanları	Bilgisayarlar, cep telefonları, sunucular, yazıcılar
Tüketici ekipmanları	Kameralar, televizyon alıcıları
Aydınlatma ekipmanları	Floresan ampüller, lambalar
Elektrikli ve elektronik aletler	Kaynak makineleri, matkaplar, testereler
Oyuncaklar, eğlence ve spor ekipmanları	Elektrikli ve elektronik spor ekipmanları, video oyunları ve konsolları
Tıbbi cihazlar	Analiz, kardiyoloji ve radyoterapi ekipmanları
İzleme ve kontrol aletleri	Duman dedektörleri, ısı ayarlayıcılar, termostatlar
Otomatlar	Para otomatları, sıcak içecek otomatları

Gelişmiş ülkelerin e-atık sorununun üstesinden gelmek için üretici sorumluluğunun uzatılması gibi farklı adımlar atılmaktadır (İslam vd., 2020). AEEE toplanması ve geri dönüşümü (Direktif WEEE 2002/96/EC), Şubat 2003 yılından bu yana yürürlükte olan AB mevzuatı ile teşvik edilmektedir. Bunun yanında içerdiği bazı zararlı maddeler nedeni ile çevre ve insan sağlığı üzerindeki etkilerini en aza indirmek için “Elektrikli ve Elektronik Eşyalarda Bazı Zararlı Maddelerin Kullanılmasının Sınırlandırılması Direktifi (RoHS)” aynı yıl yayımlanmıştır (Direktif 2002/95/EC). Zaman içerisinde her iki direktifte değişikliğe uğramış ve yürürlükten kaldırılarak aynı isimlerde yeni direktifler getirilmiştir. AB’de kullanılan güncel direktifler; Elektrikli ve Elektronik Eşyalarda Bazı Zararlı Maddelerin Kullanılmasının Sınırlandırılması Direktifi (Direktif 2011/65/EU) ve Atık Elektrikli ve Elektronik Eşya Direktifi (Direktif 2012/19/EU)’dir (Avrupa Parlamentosu ve Avrupa Konseyi, 2011; 2012).

Türkiye’de ise e-atıkların yönetimi, AB düzenlemelerine uygun olarak gerçekleştirilmektedir (Nur ve Varınca, 2014). Bu kapsamda T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı 30 Mayıs 2008 tarihinde 2002/95/EC sayılı RoHS Direktifine uygun olarak “Elektrikli ve Elektronik Eşyalarda Bazı Zararlı Maddelerin Kullanımının Sınırlandırılmasına Dair Yönetmelik”i resmi gazetede yayımlamıştır (Resmi Gazete 2008). Bu yönetmelik çevre ve insan sağlığını korumak amacı ile Türkiye’de üretilen veya ithal yolla piyasaya sürülen EEE’larda kurşun, civa, altı değerlikli krom, kadmiyum, polibromürlü bifeniller ve polibromürlü difenil eterlerin bulunmasını yasaklamıştır. Daha sonra diğer Direktif WEEE 2002/96/EC ile uyumlaştırılması ile birlikte tek bir yönetmelik haline getirilmiştir ve 22 Mayıs 2012 tarihinde resmi gazetede yer alan “Atık Elektrikli ve Elektronik Eşyaların Kontrolü Yönetmeliği” günümüzde güncelliğini korumaktadır (Resmi Gazete, 2012).

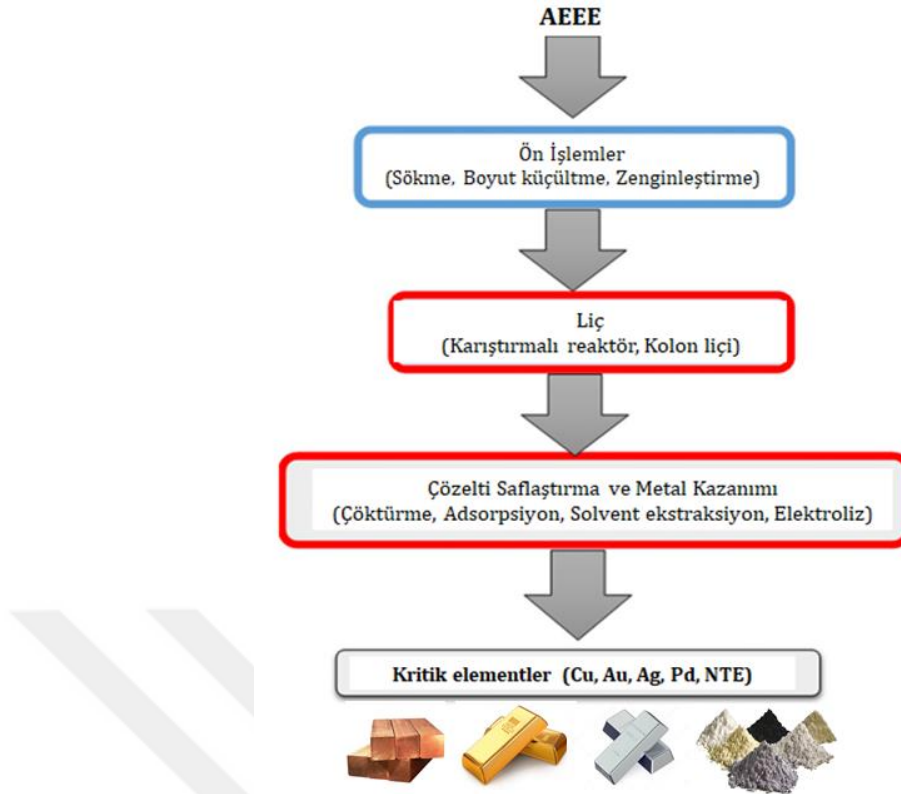
83 milyonluk bir nüfusa sahip olan Türkiye, Avrupa’da EEE’nın en büyük tüketicilerinden biridir. Bu nedenle, Türkiye’de giderek artmakta olan AEEE’nin akımını yönetmek için, halkın bilinçlendirilmesi ve atık toplama oranının arttırılabilmesi için geri dönüşüm projeleri büyük önem arz etmektedir (Akçil vd., 2009; Ciftlik vd., 2009; Yazici vd., 2009; Akçil vd., 2015). EEE üretimindeki artış ve bu ekipmanlar üretilirken kullanılan nadir toprak elementleri ve değerli metal kaynaklarının sınırlılığı nedeniyle bu değerli bileşiklerin atılması ekolojik ve ekonomik olarak mantıksızdır. Bu değerli öğelerin kazanılması için araştırma ve geliştirmede yoğun çabalar gerekmektedir (Gidarakos ve Akçil, 2020).

Bu tez çalışması, e-atıklardan bakır, değerli metaller ve nadir toprak elementlerinin biyohidrometalurjik ve hidrometalurjik yöntemlerle seçimli olarak geri kazanılması suretiyle temiz ve satılabilir bir ürün elde edilmesi için uygun metal kazanımı proseslerinin geliştirilmesi açısından önemli bir boşluğu dolduracak niteliktedir. AEEE geri dönüşümünde belirlenen hedeflere ulaşmak için benimsenen politika ve stratejileri dikkate almaktadır. Ayrıca bu tez; araştırma ve geliştirme (Ar-Ge) faaliyetleri için uygulanabilir işbirliği modellerinin geliştirilmesi ile elde edilen bilgi ve tecrübelerin KOBİ’lere sunulması ve uygulama alt yapısının oluşturulması gibi temel amaçlara sahiptir.

1.2. Kapsam

Ömrünü tamamlamış e-atıklar, değerli metaller ve nadir toprak elementlerinin kazanımı için ikincil bir kaynak olarak kullanılabilirler. Sınırlı ihracat ile aşırı talep birleştiğinde son yıllarda değerli metallerin ve nadir toprak elementlerinin dramatik fiyat artışı göze çarpmaktadır (REM, 2019). Bu nedenle, dikkatler madencilik işlemlerinden değerli metallerin ve nadir toprak elementlerinin kazanımı için ikincil kaynakların geri dönüşümü üzerine doğru kaymıştır (Swain ve Mishra, 2019). Çevresel faydalar ve kolay erişilebilirliğin yanı sıra fizibilite nedeniyle nadir toprak elementlerinin kazanımı e-atıkların geri dönüşüm sürecine dahil edilmiştir (Widmer vd., 2005).

E-atıklardan metallerin kazanımı için mekanik (Meng vd., 2017), pirometalurjik (Jung vd., 2017), hidrometalurjik (Deveci vd., 2018; Pant vd., 2012) ve biyohidrometalurjik (Priya ve Hait 2017) işlemler gibi çeşitli işlemler kullanılmaktadır. Metallerin geri dönüşümünde mekanik işlem uygulanmakla birlikte, tüm süreç için yüksek enerji maliyeti nedeniyle pratik değildir (Pilone ve Kelsall, 2003; Vegliò vd., 2003) Pirometalurjik yöntemler, endüstriyel ölçekli yönetimde uygun bir süreç olsa da yüksek tenörlü besleme gerektirdiğinden düşük tenörlü cevherlerin değerlendirilmesi ve e-atıkların geri dönüşümü için uygulanabilir bir yöntem değildir. Ayrıca pirometalurji, zehirli gazların emisyonu ve yoğunluğu fazla olan gaz çıkışına müdahale gerektirdiğinden yüksek maliyetli bir işlemdir (Bryan vd., 2015; Liang vd., 2010; Makinen vd., 2015). Kritik elementlerin düşük maliyetli bir teknoloji kullanarak AEEE'lerden geri dönüşümü ve kazanımı, birincil kaynakların kısıtlılığı ve bu elementlere olan arzın artması nedeniyle metalurjinin en önemli önceliklerden biri haline gelmiştir. Sethurajan ve arkadaşlarının (2019) AEEE yönetimi ve AEEE'den metallerin kazanılması üzerine 150'den fazla yayın gözden geçirmiş ve son araştırmalara (2015-2018) özel vurgu yaparak AEEE'den kritik ve değerli metallerin hidrometalurjik yollarla kazanım yöntemlerini özetlemiştir (Şekil 1.1.1).

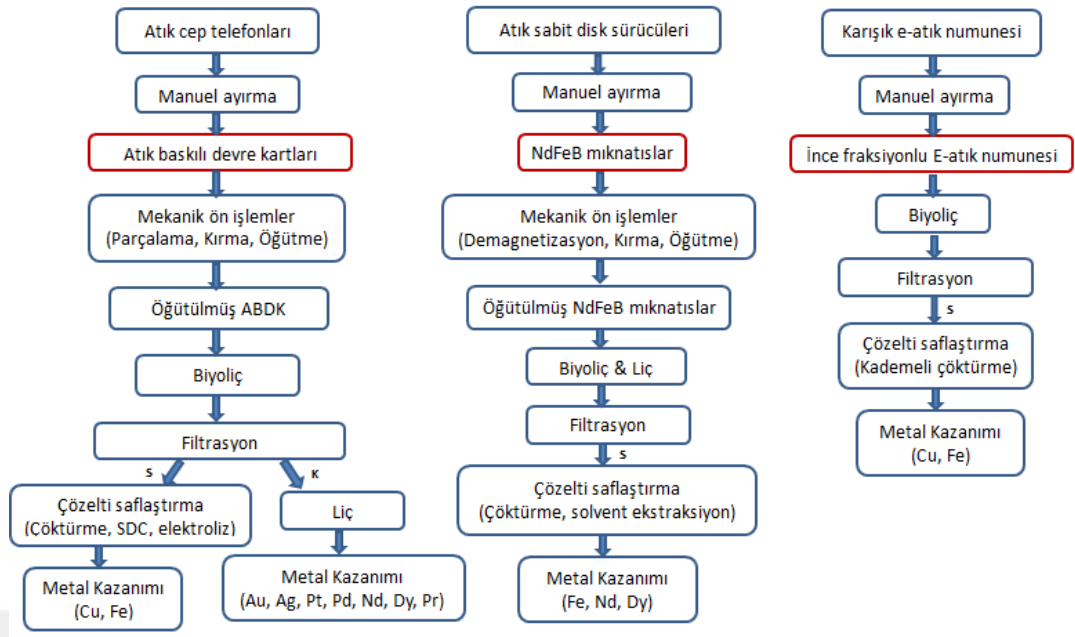


Şekil 1.2.1. AEEE hidrometalurjisinin genel akım şeması (Sethurajan vd., 2019)

Hidrometalurjik prosesler, pirometalurjik prosesler ile karşılaştırıldığında, nispeten düşük sermaye maliyeti, azaltılmış çevresel etki (örneğin, tehlikeli gaz/toz açığa çıkmaması), küçük ölçekli uygulamalara uygunluğu ve yüksek metal kazanım oranları sunmaktadır (Yazıcı ve Deveci, 2009). Bu özellikler, AEEE geri dönüşümü için hidrometalurjik süreçleri potansiyel alternatifler haline getirir. Hidrometalurjik prosesler, atığın mekanik ön işleminden geçirilmesinin ardından metallerin uygun bir reaktif ile çözündürülmesi, yüklü liç çözeltisinin saflaştırılmasını ve metallerin kazanılmasını içermektedir (Cui ve Zhang, 2008; Tuncuk vd., 2012). Günümüzde ise kritik ve değerli metallere karşı seçiciliği ve maliyet etkinliği daha yüksek ayrıca çevresel etkisi daha düşük olması nedeni ile biyohidrometalurjik süreçlerin hidrometalurjik süreçlere entegrasyonu ile oluşan bio-/hidrometalurjik yöntemler üzerine araştırmalar genişletilmektedir (Akcil, 2006; Jin vd., 2019). Metal kazanım süreci boyunca gerçekleşen temel mekanizmalar ile mikrobiyal süreç daha anlaşılır bir hale gelmiştir. Biyohidrometalurjide laboratuvar ölçekli çalışmalardan başlayarak

tam ölçekli operasyonlardaki gelişmelerin çoğu, son 20-25 yıl içinde gerçekleştirilmiştir. Biyohidrometalurjide araştırma odağı gittikçe ana metal kaynaklarından (cevher ve konsantreler) ikincil metal kaynaklarına (E-atık, lityum piller, kullanılmış katalizörler, endüstriyel atıklar, düşük tenörlü cevherler vb.) doğru kaymaktadır. Araştırma faaliyetlerinin birincil kaynaklardan ikincil kaynaklara kaymasının iki önemli nedeni olduğu düşünülmektedir. Birincisi, birincil kaynakların endişe verici bir oranda tükenmesi nedeniyle madencilik faaliyetlerinin yavaşlaması, ikincisi ise demir çelik, petrol, elektronik endüstrisi ve belediye atık yakma tesisleri gibi çeşitli kaynaklardan oluşan atık maddelerin inanılmaz büyük tonaja sahip olmasıdır (Poscher vd., 2013). Gerçekleştirilmekte olan bu çalışmalar, biyohidrometalurjik ve hidrometalurjik yaklaşımlar kullanarak e-atıklardan değerli metallerin ve nadir toprak elementlerinin (NTE) kazanımı ile ilgilidir. Bu süreç, e-atıklardan temel/değerli metallerin ve NTE'nin kazanımı için fiziksel ayırma (ön işlem) ile başlayarak biyohidrometalurjik (biyoliç) ve yanı sıra hidrometalurjik yöntemler uygulanarak devam etmektedir.

Bu tez çalışması kapsamında, cep telefonlarından ayrılan atık baskılı devre kartları (ABDK), sabit disk sürücülerinin NdFeB mıknatısları ve E-atık geri dönüşüm tesisinden temin edilen ince fraksiyonlu e-atık numunesi olmak üzere 3 farklı e-atık numunesi ile çalışılmış ve çalışmalar öncesinde genel bir akım şeması oluşturulmuştur (Şekil 1.2.2).



Şekil 1.2.2. E-atık numunelerinin değerlendirilmesi için oluşturulan genel akım şeması

Uygulanan mekanik ön işlemler temel (Cu, Fe, Al, Ni, Zn vb.), değerli metallerin (Au, Ag, Pd) ve nadir toprak elementlerinin (NTE) ayrılması/kazanımı için malzeme miktarını azaltmak ve dolayısıyla proses ekonomisini geliştirmek için de kullanılmıştır. E-atıklardan temel, değerli metallerin ve NTE'nin kazanımını sağlamak amacıyla birbirini takip eden aşamalı biyohidrometalurjik ve hidrometalurjik süreç geliştirilmiştir. Aşamalı bir süreç ile değerlendirerek uygun bir biyo/liç sürecinin geliştirilmesi, ayrıca çözelti saflaştırma yöntemleri ile NTE'nin yanı sıra temel ve değerli metallerin kazanımı için mevcut olan çalışmaları arttırmayı sağlamayı ve bununla birlikte gerekli olan, yenilikçi, etkin, çevre dostu ve uygun maliyetli bir sistem oluşturulmasını hedeflenmiştir. Biyoliç yöntemi ile temel, değerli metaller ve NTE'nin kazanımı için verimli, düşük maliyetli, çevre dostu ve ticari ölçekte uygulanabilir süreçlerin geliştirilmesi ülke ve dünyaya kattığı değerler bakımından son derece gerekli bir adım olarak görülmektedir. Biyo-/hidrometalurjik çalışmaların büyük bir kısmı esasen laboratuvar ölçekli deneyler ile sınırlı olduğundan, ileri araştırmalar da ticarileştirilme nihai amacı ile işletme ve maliyet verilerini oluşturmak için yarı pilot ölçekli testlerin geliştirilmesi üzerinde

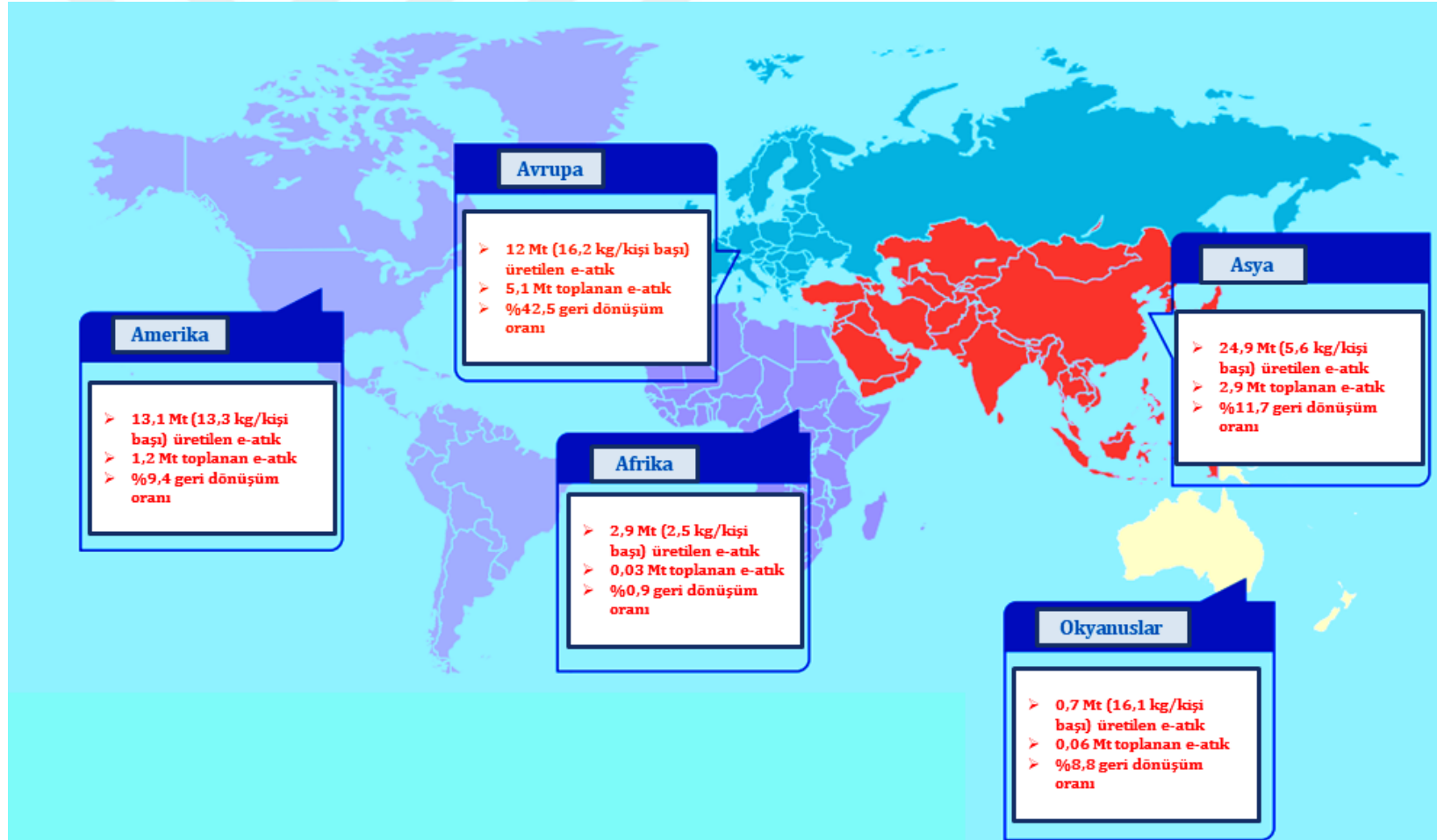
odaklanılmıştır. Aynı zamanda ekonomik modelleme çalışmaları kapsamında projenin teknik ve ekonomik analizi aşamasında, yazılımı Intelligen Inc. tarafından yapılan SuperPro Designer Version 9.0 programı kullanılarak tesis simülasyonu geliştirilmesi planlanmıştır.



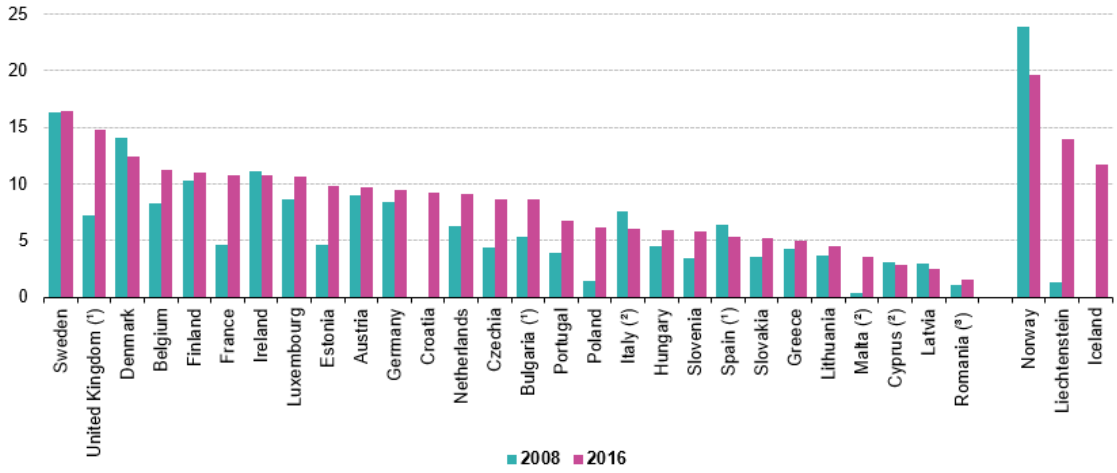
2. KAYNAK ÖZETLERİ

Tüm dünyada toplumların yaşam standartları ve gereksinimleri hızla değişmekte ve bireyler temel ihtiyaçlarını teknoloji temelli ürünler ile karşılamaktadır. Bu nedenle modern yaşamın önemli bir bölümü haline gelen elektrik ve Elektronik Ekipmanların (EEE) üretimine yönelik pazar talebi, teknolojik gelişmelerin artmasıyla birlikte büyük ölçüde artmaktadır (Ozturk, 2015). Bu, şu anda dünyada yıllık 2,5 Mt büyüme ile en hızlı büyüyen atık akışlarından biri olan ve dünyadaki her insan başına 7,3 kg'ın üzerinde atığa ayrılan elektrik ve elektronik ekipmanlar nedeniyle 2019 yılında 53,6 Mt'dan fazla küresel üretime sahip atık elektrikli ve elektronik ekipmanların (AEEE) üretiminin artmasına yol açmıştır (UNEP, 2019).

Güncel istatistiklere göre 2019 yılında üretilen, toplanan e-atık miktarları ve geri dönüşüm oranları kıtalara göre Şekil 2.1.1.'de sunulmuştur. 2019'da, e-atıkların çoğu Asya'da (24,9 Mt) üretilirken, kişi başına kg cinsinden en fazla üreten kıta Avrupa'dır. Avrupa aynı zamanda belgelenmiş resmi e-atık toplama ve geri dönüşüm oranının (% 42,5) en yüksek olduğu kıtadır (Forti vd., 2020). Avrupa birliğinde 2008 ve 2016 yıllarında farklı ülkelerde toplanan kişi başına e-atık miktarları ise Şekil 2.1.2'de verilmiştir. (Eurostat, 2016; Maragkos vd., 2013). Eurostat'ın Avrupa Birliği verilerine göre bu rakam 2016 yılında 8,2 kg iken 2019 yılında 16,2 kg'a ulaşmıştır (Eurostat, 2016).



Şekil 2.1.1. 2019 yılında üretilen, toplanan e-atık miktarları ve geri dönüşüm oranları (Forti vd., 2020)



(1)2008: Eurostat tahmini, (2)2016: 2015 verisi yerine, (3)2016: 2014 verisi yerine

Şekil 2.1.2. 2008 ve 2016 yıllarında toplanan kişi başına (kg) elektrikli ve elektronik ekipmanların miktarı

Türkiye’de, ülke ekonomisinin büyümesiyle birlikte AEEE’nin üretiminin 2005 yılında, ortalama kişi başı 4,3 kg, 2016 yılında 7,9 kg, 2019 yılında 10,2 kg olduğu belirtilmiştir (Baldé vd., 2017; Forti vd., 2020; Widmer vd., 2005). Türkiye’de üretilen e-atık miktarının sadece %1’lik bir kısmı geri dönüşüm için kullanılmaktadır (United Nations University, 2015; Sayman ve Akpulat, 2016). Türkiye’de 2019 yılında üretilen 847 kiloton (kt) e-atığın yalnızca 125 kt’u toplanarak geri dönüşüm için kullanıldığı belgelenmiştir (Forti vd., 2020).

Biriken miktarları ve malzeme içerikleri nedeniyle e-atıklar, temel metaller, değerli metaller ve nadir toprak elementlerinin önemli ikincil kaynaklarıdır (Guo vd., 2009; Lixandru vd., 2017). Her AEEE’nin yaklaşık %63’ü, hepsi ekonomik bir değere sahip olan Au, Ag, Cu, Fe, Al ve Pd gibi değerli metalleri ve Nd, Y, Dy, In gibi nadir toprak elementlerini içerdiğinden, AEEE’nin geri dönüşümü ve geri kazanılması bugün dünyada çok daha cazip hale gelmiştir (Jadhao vd., 2016).

Düşük konsantrasyonlu cevher minerallerinden çıkarılan metaller, elektrikli ve elektronik ekipmanlarda saf metaller veya metalik alaşımlar olarak daha yüksek konsantrasyonlarda yer almaktadır (Innocenzi vd., 2017). Bu özellikler, AEEE

için verimli geri dönüşüm ve tedavi yöntemleri aramanın önemini vurgulamaktadır.

2.1. Baskılı Devre Kartları (BDK) ve Geri Dönüşüm Süreçleri

EEE'nin hızlı gelişimi, elektrik ve elektronik cihazların temel bileşenlerini üreten baskılı devre kartı imalat sanayinin gelişmesine yol açmıştır (Lee vd., 2000; 2012). Baskılı devre kartlarının (BDK) küresel üretimi 2017 yılında 63,1 milyar dolar civarında olup, %3,1 'lik pazar büyüme oranıyla 2024 yılında yaklaşık 76,9 milyar dolar seviyesine ulaşması beklenmektedir (Energias Pazar Araştırması, 2018). Ancak, bir cep telefonunun ömrünün yaklaşık 1 yıl, bir bilgisayarın 2-5 yıl olduğu veya bu süreçte teknolojilerin modası geçtiği göz önüne alındığında atığa ayrılan ekipmanlar nedeniyle dünya çapında milyonlarca baskılı devre kartının atıldığı tahmin edilmektedir (Li vd., 2004; Gopikaramanan vd., 2017). AEEE ve özellikle ABDK, yüksek konsantrasyonlarda temel ve değerli metaller içermektedir (Ghosh vd., 2015). Önceki çalışmalarda ABDK'da konsantrasyon aralıkları (g / kg): 100–350 bakır, 10–100 demir, 10-50 alüminyum, 1-10 nikel, 0,01-0,035 altın, 0,02-0,150 gümüş ve 0,01-0,12 paladyum olarak belirlenmiştir (Cui ve Forssberg, 2007; Veit vd., 2006; Yamane vd., 2011). Bir ton cep telefonunda (pilsiz yaklaşık 13.000 üniteye eşdeğer), ortalama 3,5 kg Ag, 340 g Au, 130 g Pd ve 130 kg Cu bulunmaktadır. Bu metallerin değeri, ton başına 10,000 €'yu aşabilir ve toplam miktarın yüzde 80'inden fazlasının temel ve değerli metaller olduğu bilinmektedir (Hagelüken ve Meskers, 2008; Hagelüken, 2014). İkincil bir kaynak olan ABDK'dan elde edilen metal kazanımı, birincil kaynakların korunmasını destekleyebilmekte ve çevresel bozulmayı önlerken küresel ekonomiye katkı sağlamaktadır (Işıldar vd., 2016; Wang ve Gaustad, 2012).

ABDK'larından değerli metalleri geri kazanmak için basit, çevre dostu ve enerji tasarruflu bir süreç arayışı hedeftir. Biyohidrometalurjik süreçlerin temel, değerli metalleri ve NTE'lerini içeren e-atıkların geri dönüşümünde önemli bir rol oynadığı vurgulanmaktadır. Kritik ve değerli metallere karşı seçicilik, maliyet etkinliği ve daha düşük çevresel etki açısından biyoteknolojik süreçlerin

geleneksel kimyasal geri kazanım yöntemlerine göre büyük bir avantaj sunabilir. Ayrıca sürdürülebilir yönetime geçişte, kontrol edilebilen sistemler ile ikincil kaynaklardan gelen kritik metallerin geri kazanılması ve yeniden kullanılmasında geleneksel teknolojileri destekleyen teknolojik yenilikler sağlayacaktır (Işıldar vd., 2019).

Biohidrometalurji ya da biyoliç, doğal yolla oluşan mikroorganizmaları ve onların metabolik ürünlerini katı matristen metaller iyonlarını ayırmak için kullanmakta veya çözünür metal kompleksi ve şelatların oluşumu yoluyla metalleri çözmektedir. Biyohidrometalurji, e-atıkların geri dönüşümü için genellikle “yeşil teknoloji” olarak kabul edilmektedir (Xia vd., 2018).

Biyohidrometalurji uygulamalarında, birincil/ikincil metal kaynaklarından metallerin ayrılma verimliliğine bağlı olarak, kemolitotototrofik asidofiller, heterotrofik bakteriler, arkea ve heterotrofik mantarlar gibi çeşitli mikroorganizmalar kullanılmaktadır (Johnson ve du Plessis, 2015). Kontrol mekanizmasının bilinirliği ve kolay izole edilmesi açısından *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* ve bunlar gibi kemolitotrofik bakteriler e-atıklardan metal kazanımı için yaygın olarak kullanılan bakteriler arasındadır (Erust vd., 2013). Sülfür minerallerinin çözünmesi için kullanılan mikroorganizmalar normal olarak doğada kemolitotroftir, yani büyümek için inorganik bileşiklere ihtiyaç duyarlar. Genellikle inorganik besinler çevredeki ortamdan sağlanır. Laboratuvarlarda ve endüstrilerde yaygın olarak kullanılan kültür ortamlarından biri, azot, fosfor, magnezyum ve diğer tuzların bir kombinasyonu olan 9K kültür ortamıdır. Kültür ortamı içeriği pH, ORP ve bakteri sayımlarını etkilemektedir (Jafari vd., 2019). Bununla birlikte mikroorganizmaların büyümesini ve aktivitesini desteklemek için oksijenin varlığı esastır. Laboratuvarda, havalandırma koşulları atmosferik difüzyon veya ortama ilave edilen oksijen ile sağlanmaktadır (Bosecker, 1997). Öte yandan, çözünmüş oksijen, biyooksidasyonu ve ferröz demirin ferrik demire dönüşümünü önemli ölçüde etkilemektedir (Jafari vd., 2016;2017a; 2017b). Karbon kaynağı olarak CO₂ ve enerji kaynağı olarak inorganik bileşikleri (Fe²⁺ ve S⁰ gibi) kullanan bakteriler,

bir dizi biyooksidasyon ve biyoliç reaksiyonları yoluyla metal çözünmesini kolaylaştırmaktadır (Tuovinen ve Kelly 1973).

Biyohidrometalurjik süreçte doğrudan ve dolaylı biyoliç olmak üzere iki ayrı mekanizma söz konusudur. Doğrudan mekanizmasında bakteri cevher/atığa yapışır ve bakteri ile cevher/atık arasında bir biyofilm oluşturmaktadır. Bu biyofilm içinde ferröz demir (Fe^{2+} , Fe(II)), bakteriler tarafından ferrik demir (Fe^{3+} , Fe(III))'e oksitlenir ve metaller Fe^{3+} ile çözülür (Liu vd., 2017). Biyofilm oluşumunun metallerin biyoliçinde önemli olduğu kanıtlanmıştır (More vd., 2014). Fe^{3+} ve hidrojen iyonu (H^+)'nın biyofilm içindeki konsantrasyonu, çözeltidekinden çok daha yüksektir, bu da metallerin çözünme oranını büyük ölçüde artırmaktadır (Coram ve Rawlings, 2002; Ilyas vd., 2018). Dolaylı mekanizmada bakterilerin cevher/atık yüzeyine temasına gerek yoktur. Bakterilerin ürettiği Fe^{3+} , metallerin çözünmesinde anahtar rol oynamaktadır. Genellikle, dolaylı biyoliç mekanizması, ABDK'larının biyoliç mekanizması olarak kabul edilmektedir (Silva vd. 2015). ABDK'larından bakırın biyolojik olarak ayrıştırılma mekanizması aşağıdaki gibidir:



Bu işlemde, metallerin ABDK'larından çözünmesi iki aşamaya ayrılabilir. İlk aşamada, Fe^{2+} iyonları, bakteriler tarafından Fe^{3+} oksitlenir. İkinci aşamada, ABDK'larının içerdiği metaller Fe^{3+} iyonları ile reaksiyona girer ve Fe^{3+} iyonları Fe^{2+} iyonlarına indirgenir. Fe^{3+} iyonları Fe^{2+} iyonları arasında bir döngü oluşturulur ve metaller liç edilir (Yang vd. 2009). Bakterilerin aktivitesi, elementel metal iyonlarının (Cu^{2+} , Cr^{3+} , Ni^+ , Sn^{2+} , ve Zn^{2+}) ilavesiyle hemen inhibe edilebilir (Bryan vd., 2015). Ayrıca ABDK'larındaki metalik olmayan bileşenlerin varlığı, biyoliç prosesinde bakteriyel toksisiteye neden olacağından biyoliçten işleminden önce uygulanacak ayırma işlemleri de önem kazanmaktadır. Demir ve sülfür oksitleyici bakteri kültürleriyle ABDK'larından biyoliç ile metallerin kazanımına yönelik çalışmalar Çizelge 2.1.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 2.1.1. Son yıllarda farklı bakteri kültürleri ile gerçekleştirilmiş ABDK'larından metallerin biyoliç ile kazanımına yönelik çalışmalar

Mikroorganizmalar	Ortam koşulları	Biyoliç verimi	Kaynak
<i>Leptospirillum ferriphilum</i>	1,8 pH, 32±2°C sıcaklık, 150 dev/dk karıştırma hızı, %10 katı/sıvı oranı, ≥250 µm partikül boyutu, 16.5 g/L Fe ³⁺ , 5 gün biyoliç süresi	%99,99 Cu, %99,49 Zn, %84,21 Ni	Shah vd., 2014
<i>Sulfobacillus acidophilus</i> , <i>Acidithiobacillus caldus</i> ve <i>Sulfobacillus thermosulfidooxidans</i>	2,0 pH, 55°C sıcaklık, 200 dev/dk karıştırma hızı, %1 katı/sıvı oranı, %20 inokulum miktarı, 5 g/L S ⁰ , 10 gün biyoliç süresi	%65 Cu, %100 Zn	Chen ve Huang, 2014
<i>Sulfobacillus thermosulfidooxidans</i>	2,0 pH, 50°C sıcaklık, 170 dev/dk karıştırma hızı, 25 g/L katı/sıvı oranı, -208 µm + 147 µm partikül boyutu, 5 g/L Fe ²⁺ , 8 gün biyoliç süresi	%85 Cu	Rodrigues vd., 2015
<i>Pseudomonas chlororaphis</i>	7,0 pH, 22,5°C sıcaklık, 80 dev/dk karıştırma hızı, 4,4 g/L glisin, 2 g/L metiyonin, 120 saat biyoliç süresi	%88,1 Cu, %76,6 Au	Jujun vd., 2015
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	1,0 pH, 30°C sıcaklık, 170 dev/dk karıştırma hızı, 8,5 g/L katı/sıvı oranı, 114,02 µm partikül boyutu, 55 gün biyoliç süresi	%100 Cu, %100 Ni	Arshadi ve Mousavi, 2015
<i>Bacillus megaterium</i>	10,0 pH, 30°C sıcaklık, 170 dev/dk karıştırma hızı, 8,13 g/L katı/sıvı oranı, 10 g/L glisin, 10 gün biyoliç süresi	%72 Cu, 65 g Au/ton	Arshadi vd., 2016
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	1,5 pH, 30°C sıcaklık, 180 dev/dk karıştırma hızı %10 çözünmüş O ₂ , 64 saat biyoliç süresi	%94,1 Cu	Liang vd., 2016
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> ve <i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	1,5 pH, 30°C sıcaklık, 150 dev/dk karıştırma hızı, 2,5 g/L katı/sıvı oranı, 1 g/L S ⁰ , 28 gün biyoliç süresi	%36 Cu, %66 Ni, %64 Zn, %45 Al	Mrázíková vd., 2016
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> ve <i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	60g/L FeSO ₄ ·7H ₂ O, 20 g/L katı/sıvı oranı, 0,35 mm partikül boyutu, 5 gün biyoliç süresi	>%88,9 Cu, Zn, Pb	Bai vd., 2016
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	2,5 pH, 30g/L FeSO ₄ ·7H ₂ O, 10 g/L katı/sıvı oranı, 0,25-0,42 mm partikül boyutu, %5 inokulum miktarı, 5 gün biyoliç süresi	%90,1 Cu, %85,9 Ni	Gu vd., 2016

Çizelge 2.2.1'in devamı

Mikroorganizmalar	Ortam koşulları	Biyoliç verimi	Kaynak
<i>Acidithiobacillus ferrivorans</i> ve <i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> <i>Pseudomonas fluorescens</i> ve <i>Pseudomonas putida</i>	1,0–1,6 pH, 23 ± 2 °C sıcaklık, 150 dev/dk karıştırma hızı, %1 katı/sıvı oranı, 480 saat biyoliç süresi (1. aşama biyoliç) 7,3–8,6 pH, 30°C sıcaklık, 150 dev/dk karıştırma hızı, %1 katı/sıvı oranı, 21,5 (±1,5) mg/L siyanür, 10 g/L glisin, 2 gün biyoliç süresi (2. aşama biyoliç)	%98,4 Cu %44 Au	Işıldar vd., 2016
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	2,25 pH, 30°C sıcaklık, 160 dev/dk karıştırma hızı, 9 g/L Fe ²⁺ , %10 inokulum miktarı, 0,178–0,250 mm partikül boyutu, 78 saat biyoliç süresi	%92,57 Cu, %85,24 Al, %95,18 Zn	Yang vd., 2017
<i>Leptospirillum ferriphilum</i> ve <i>Acidithiobacillus caldus</i>	2,0 pH, 45°C sıcaklık, 9K besiyeri+1 g/L S ^o , 7 gün biyoliç süresi	%85,23 Zn, % 76,59 Cu, %70,16 Al	Xia vd., 2017
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> ve <i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	1,5 pH, 30°C sıcaklık, %1 katı/sıvı oranı, %5 inokulum miktarı, 28 gün biyoliç süresi	%88 Cu, %100 Zn, %68 Ni	Kadukova vd., 2017
<i>Acinetobacter sp.</i>	12 pH, 30°C sıcaklık, 150 dev/dk karıştırma hızı, %9 inokulum miktarı, 10 g/L glukoz, 6,5 cm biyoreaktör genişliği, 10 g/aşama katı/sıvı oranı, 24 saat biyoliç süresi (1.aşama) - 5 gün biyoliç süresi (5.aşama)	%23 Cu (1.aşama) %63,5 (5.aşama)	Jagannath vd., 2017
<i>Leptospirillum ferriphilum</i>	2,0 pH, 30±2 °C sıcaklık, 150 dev/dk karıştırma hızı, 10 g/L katı/sıvı oranı, <0,44 mm partikül boyutu, 24 saat biyoliç süresi, 8,2 g/L Fe (III)	>%95 Cu, Zn, Ni	Sodha vd., 2017
<i>Leptospirillum ferriphilum</i> ve <i>Sulfobacillus thermosulfidooxidans</i>	0,9 pH, 32°C sıcaklık, 180 dev/dk karıştırma hızı, 15 g/L katı/sıvı oranı, 9 gün biyoliç süresi	%93,4 Cu	Wu vd., 2018
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	2,5 pH, 30°C sıcaklık, 170 dev/dk karıştırma hızı, 7,5 g/L katı/sıvı oranı, 0,075–1mm partikül boyutu, 18 gün biyoliç süresi, 9K besiyeri+0,2 M sitrik asit içeren limon suyu	%94 Cu, %92 Zn, %64 Pb, %81 Ni	Priya ve Hait, 2018a
<i>Acidiphilium acidophilum</i>	2,5 pH, 30°C sıcaklık, 170 dev/dk karıştırma hızı, 1 g/L katı/sıvı oranı, 600 µm partikül boyutu, 60 gün biyoliç süresi	%79 Cu, %39 Ni, %29 Zn, %10 Pb	Priya ve Hait, 2018b

Çizelge 2.2.1'in devamı

Mikroorganizmalar	Ortam koşulları	Biyoliç verimi	Kaynak
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> ve <i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	2,5 pH, 30°C sıcaklık, 150 dev/dk karıştırma hızı, 10 g/L katı/sıvı oranı, 0,25 g/L $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 1,5 g/L S^0 , 7 gün biyoliç süresi	%95 Cu	Wang vd., 2018
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	2,0 pH, 30°C sıcaklık, 130 dev/dk karıştırma hızı, 15 g/L katı/sıvı oranı, %10 (a/a) inokulum miktarı, 7 gün biyoliç süresi	%100 Cu, Fe, %54 Ni	Arshadi vd., 2019
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> ve <i>Leptospirillum ferrooxidans</i>	1,6 pH, 30°C sıcaklık, 120 dev/dk karıştırma hızı, %5 katı/sıvı oranı, 10 g/L of Fe^{2+} , 9 gün biyoliç süresi	%94 Cu, %70 Zn	Becci vd., 2020
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	1,75 pH, plastik parçacıklar ile karıştırılmış 1-3 mm boyutunda 3 g e-atık, 3 cm iç çapa sahip 10 cm yüksekliğindeki silindirik bir tüpte (Sütun biyoliçi), 6 saat biyoliç süresi	%80 Cu	Benzal vd., 2020
<i>Acidiphilium acidophilum</i> (1. aşama) ve hidrojen peroksit (2. aşama)	3,5 pH, glikoz ve sülfür içeren 9K kültür ortamı, 10 gün biyoliç süresi (1. aşama) 60 mL kültür süpernatanı, 60°C sıcaklıkta 15 mL H_2O_2 (2.aşama)	%100 Cu	Chandane vd., 2020
<i>Leptospirillum ferriphilum</i> ve <i>Sulfobacillus benefaciens</i>	2,0 pH, 35°C sıcaklık, 600 dev/dk karıştırma hızı, %1 katı/sıvı oranı, 8 g/L of Fe^{2+} , 48 saat biyoliç süresi	%96 Cu, %73 Ni, %85 Zn, %93 Co	Hubau vd., 2020
<i>Leptospirillum ferriphilum</i>	Öğütülmemiş ABDK numunesi, 24 saat boyunca 2 M NaOH ile ön işlem, nötralizasyon için su ile yıkama, 1,98 pH, oda sıcaklığında, 200 saat biyoliç ve sonrasında sementasyon ile bakır kazanımı	%99 Cu	Sodha vd., 2020
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> (1. aşama) ve sitrik asit (2. aşama)	2,0 pH, 30°C sıcaklık, 170 dev/dk karıştırma hızı, 4,5K besiyeri, 60 saat biyoliç süresi (1. aşama) 0,2 M sitrik asit, 10 g/L katı/sıvı oranı, 36 saat liç süresi (2. aşama)	%85 Cu, %71 Zn, %54 Ni	Kanaujia ve Hait, 2021

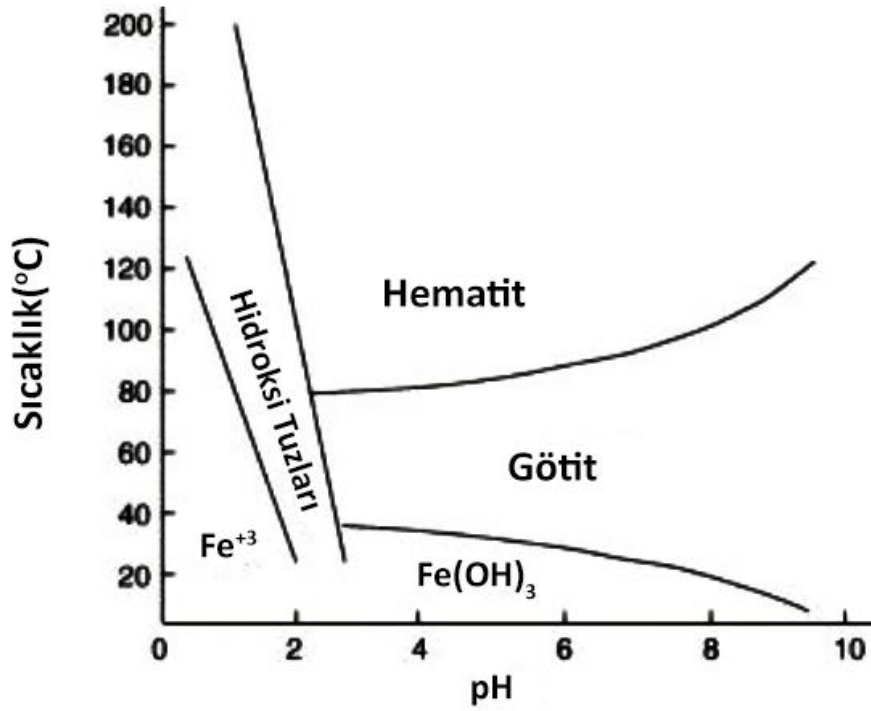
Işıldar ve arkadaşları (2016), ABDK'lardan bakır kazanımında *Acidithiobacillus ferrivorans* ve *Acidithiobacillus thiooxidans* içeren karışık bakteri kültürü ile ilk biyoliç aşamasını takiben *Pseudomonas fluorescens* ve *Pseudomonas putida* içeren karışık bakteri kültürü ile ikinci aşamada altın kazanımı hedeflemişlerdir. Sonuçlar iki aşamalı biyoliç sürecinde ilk aşamada Cu veriminin %98'in üzerinde olduğunu fakat ikinci aşamada üretilen biyojenik siyanür (CN⁻) ile altın kazanım veriminin kimyasal siyanür liçine kıyasla daha düşük olduğunu ortaya koymuştur. Jagannath vd. (2017), cep telefonları ABDK'dan bakır kazanımında *Acinetobacter* cinsi bakteri kültürü ile her aşama 24 saat biyoliç süresi olacak şekilde 5 aşamada bakırın biyoliç verimini incelemiş ve birinci aşamada elde edilen %23 Cu veriminin 5. günün sonunda %63,5'a yükseldiğini görmüşlerdir.

ABDK'dan metal ekstraksiyonu için çoğunlukla asidofilik mikroorganizmaların kullanıldığı biyohidrometalurjik yöntemler yüksek verimliliğe rağmen daha zaman alıcı yöntemlerdir. Hem süre optimizasyonu sağlamak hemde maliyet etkinliği yüksek çevre dostu bir sistem geliştirmek adına ABDK'lardan metallerin kazanımı üzerine biyohidrometalurjik ve hidrometalurjik yöntemler ile geliştirilen hibrit yöntemlere olan ilgi giderek artmaktadır. Kanaujia ve Hait'in (2021) çalışmasında, ilk adımda maksimum biyolojik ferrik demir üretimini ve ardından ABDK'dan bakır, çinko ve nikelin hibrit yöntemler içeren sıralı bir strateji ile daha yüksek zamanın engelini aşmayı tasarlamışlardır. Sonuçlar, 96 saatlik bir sürede maksimum %85 Cu, %71 Zn ve %54 Ni ekstraksiyonunun elde edildiğini ortaya çıkarmış ve hibrit yaklaşım tekniğini geliştirmenin pratik uygulanabilirliğini vurgulamıştır. Benzer bir çalışmada Chandane vd. (2020), *Acidiphilium acidophilum* (1. aşama) ve hidrojen peroksit (2. aşama) ile bakırın tamamının (≈%100) kazanıldığını belirtmiştir.

Her gün gelişmekte olan EEE sektöründeki yarış, gelecekteki bakır üretimi için iddialı bir zaman çizelgesi oluşturmaktadır. Elshkaki ve arkadaşları (2016), Birleşmiş Milletler Çevre Programı GEO-4 senaryoları takip edilirse, küresel bakır talebinin 2050 yılına kadar %275-350 arasında artacağını tahmin etmektedir. %20'ye varan yüksek bakır ve demir içeriğine sahip e-atıkların

biyo-/liç işlemleri sonrasında elde edilen yüklü çözeltilerde bu metaller yüksek konsantrasyonlarda bulunmaktadır (Tuncuk vd., 2012; Yazıcı, 2012). Metallerin yüklü çözeltilerdeki bulunuşu/konsantrasyonu uygulanan reaktif sistemine ve özelliklerine göre değişmektedir. Çeşitli çözelti saflaştırma ve metal kazanımı yöntemleri (solvent ekstraksiyon, aktif karbon adsorpsiyonu, reçine ile iyon değiştirme, kimyasal çöktürme, sementasyon ve elektroliz) endüstriyel olarak başarıyla uygulanmaktadır (Habashi, 1999; Marsden ve House, 2006). Bununla beraber, uygun çözelti saflaştırma ve metal kazanımı proseslerinin geliştirilmesi için yüklü liç çözeltilerinin özellikleri (metal türleri, konsantrasyonları, pH vd.) göz önüne alınmalıdır (Gupta ve Mukherjee 1990, Yazici ve Deveci 2016, Yazıcı vd. 2014). Yüklü liç çözeltilerindeki metallerin varlığı, çözeltilerde daha düşük konsantrasyonlarda bulunan nadir toprak elementlerinin (NTE) seçimli olarak kazanımını önemli ölçüde zorlaştırmaktadır. Bu nedenle, yüklü çözeltilerden NTE kazanımından önce, demir başta olmak üzere diğer safsızlıkların uzaklaştırılması ve ekonomik değere sahip baz metallerin (özellikle Cu) kazanımı için uygun proseslerin geliştirilmesi gerekmektedir (Johnson ve Du Plessis, 2015; Sethurajan vd., 2019).

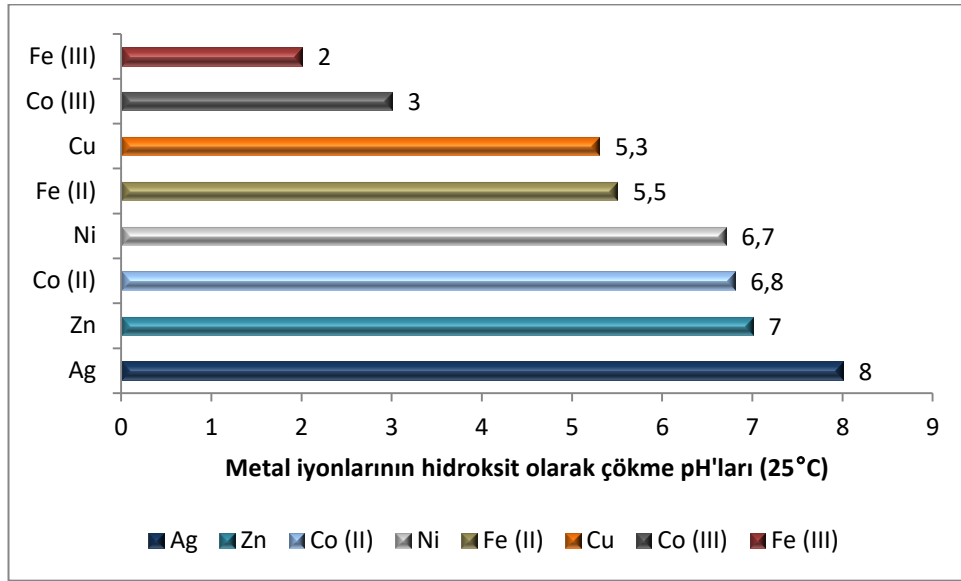
E-atıkların biyo-/liçi ile elde edilen yüklü çözelti, bakır, değerli metaller ve NTE'nin yanı sıra fazla miktarda demir de içerdiğinden ve demirin varlığı çözelti içerisinde bulunan demir dışı metallerin kazanımını ve saflığını etkilediğinden sulu çözeltilerden Fe^{2+} 'nin uzaklaştırılması için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir (Jha vd., 2014; Panda vd., 2020). Bu yöntemlerde demir, uygun pH ve sıcaklık koşulları altında yüklü çözeltilerden hematit, götit, ferrik hidroksit veya hidroksi tuzları (jarosit vd.) halinde çöktürülerek uzaklaştırılmaktadır (Şekil 2.1.3) (Dutrizac ve Jambor 2000; Habashi 1999).



Şekil 2.1.3. Ferrik sülfat çözeltisinden demir oksit, hidroksit ve hidroksi tuzlarının çökelme koşulları (Habashi, 1999)

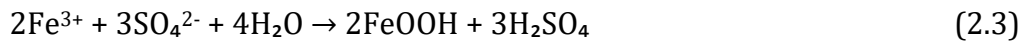
Çözünür metal iyonlarını çözeltiden ayırmak için en yaygın kullanılan yöntem, metal iyonlarını metal hidroksit olarak çöktürmektir (Amato vd., 2020). Şekil 2.1.4'te metal iyonlarının hidroksit olarak çökme pH'ları gösterilmektedir. Metal iyonlarının çökmesi pH ve sıcaklık değişkenlerine bağlıdır, bu nedenle metal iyonlarını çözeltiden ayırma yönteminde çalışma pH'ını elde etmek için genellikle seyreltik NaOH kullanılmaktadır (Panda vd., 2020).

Ferröz demir (Fe^{2+}) ve kuprik bakır (Cu^{2+}) birbirine yakın pH koşullarında (pH 5,3-5,5) çökmeye başlamaktadır. Diğer taraftan Şekil 2.1.4'te görüldüğü gibi, ferrik demir (Fe^{3+}) daha asidik koşullarda (pH 2) çökmeye başlamaktadır. Çözeltide bulunan Fe^{2+} 'nin uygun bir oksitleyici varlığında Fe^{3+} haline yükseltgenmesi ve ferrik hidroksit şeklinde çöktürülerek diğer metallerden seçimli olarak uzaklaştırılması ile mümkündür. Bu sayede demirin çöktürülerek uzaklaştırılması sırasında gözlemlenen bakır kayıpları ortadan kaldırılabilir (Dijkhuis, 2009).



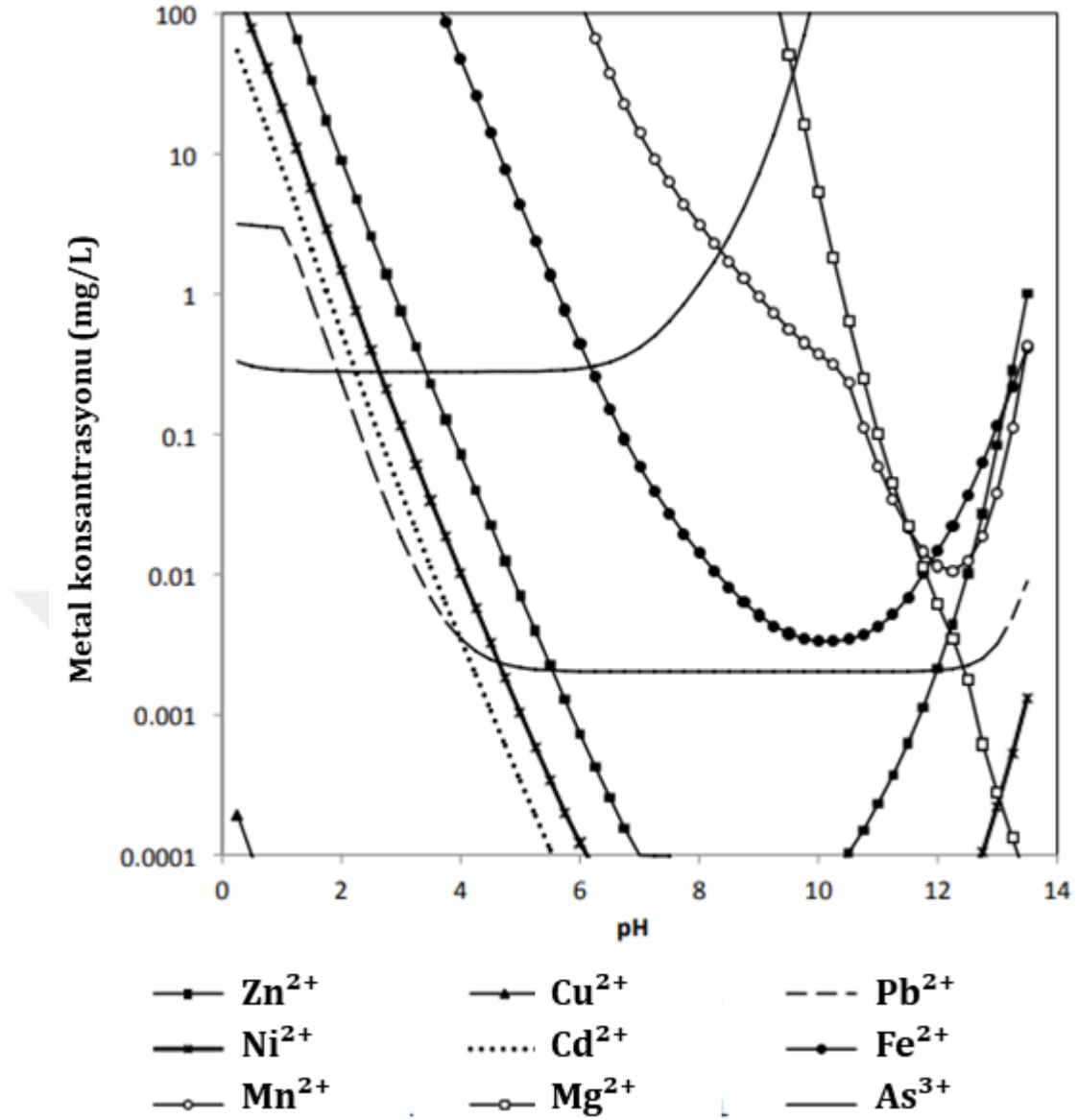
Şekil 2.1.4. Metaller iyonlarının hidroksit olarak çökme pH'ları (25°C) (Habashi (1999)'den değiştirilerek)

Sıcaklık, pH ve Fe^{2+} konsantrasyonunun etkisini tanımlayan birçok çalışma 1960'lı yıllarda gerçekleştirilmeye başlanmış ve günümüzde bu çalışmalardan faydalanılmaktadır (Olowe vd., 1991; Sysoeva vd., 1968). Bir oksitleyici (hava veya oksijen) varlığında Fe^{2+} 'den Fe^{3+} 'e yükseltgenen demir monovalent bir iyon (Na^+ , K^+ , NH_4^+) ile pH 1,5-1,8 ve 95-100°C koşullarında jarosit olarak çökmektedir (Dutrizac ve Jambor, 2000). Götüt olarak çöktürme yönteminde çözeltideki Fe^{3+} 'ün öncelikle Fe^{2+} 'ye indirgenmesi (<1 g/L Fe^{3+}) ve sonrasında çözeltiye hava/oksijen verilerek Fe^{2+} 'nin yeniden Fe^{3+} 'e oksitlenmesi ve denklem 2.3'te görüldüğü gibi demirin götüt olarak ($FeOOH$) çökmesi sağlanmaktadır. Götüt çöktürme yöntemi için oda sıcaklığında çalışma şartlarında pH 6-8 arası çökme gözlenirken 80-90°C gibi yüksek sıcaklıklarda çökme işlemi pH 2,5 üzerinde başlamaktadır (Frini ve El Maaoui, 1998; Habashi, 1999).



Çözelti içerisindeki metal (Me) iyonları çözücü olarak $NaCO_3$ ilavesi ile Me_2CO_3 halinde çöktürülebilmektedir (Wang vd., 2021). Metal iyonlarının geniş bir pH aralığında ve ayrıca kısa sürede çökmesini sağlayan diğer bir alternatif

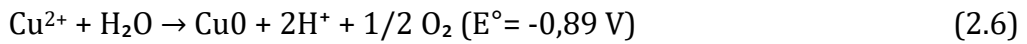
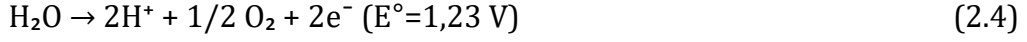
yöntem de sülfürle çöktürmedir (Bhattacharyya vd., 1979; Lewis, 2010). Bu yöntem, metal sülfürlerin çözünürlüğünün metal hidroksitlere göre düşük olması, çöktürme kinetiğinin yüksek olması gibi avantajlara sahip olsa da bazı dezavantajları da mevcuttur. Bu dezavantajlar arasında; sülfürün uygun dozda ilave edilmesi gerekliliği, dozlama kontrolündeki zorluk, aşırı sülfür ilavesinin korozyon etkileri ve özellikle asidik koşullarda açığa çıkan toksik H_2S gazının olumsuz etkileri sayılabilir (Lewis 2010). Farklı sülfür tuzları (Na_2S , $(NH_4)_2S$ vd.) veya hidrojen sülfür (H_2S) gazı sülfür kaynağı olarak kullanılabilir. Çözelti pH'sına göre farklı sülfür türleri baskın olmaktadır. Asidik koşullarda hidrojen sülfür (H_2S) ($pH < 7$) ve alkali koşullarda bisülfid iyonu (HS^-) baskın olmaktadır. Çok kuvvetli alkali koşullarda sülfür iyonu (S^{2-}) baskın hale gelmektedir (Lewis 2010). Metallerin pH'ya bağlı çökme eğrileri Şekil 2.1.5'te sunulmuştur. Örneğin, bakır iyonları yaklaşık pH 0,5'te, demir iyonları ise (Fe^{2+}) ise pH 4'de çökmeye başlamaktadır. Metal iyonlarının geniş bir pH aralığında çökmesi nedeni ile aynı anda çöktürülmesi amaçlanmayan metal iyonlarının da çökmektedir. Metal kayıplarını ortadan kaldırmak için sistemin kontrolünün sağlanması oldukça önemlidir (Habashi, 2009).



Şekil 2.1.5. Metal sülfür bileşiklerinin pH değişkenine bağlı çözünürlükleri (Lewis, 2010)

Elektrokazanın genellikle metallerin birincil ve ikincil kaynaklardan hidrometalurjik yöntemlerle üretiminde son işlem adımı olarak kullanılmaktadır (Coetzee vd., 2020). Elektrokazanın işleminde yüklü çözeltide bulunan katyonlar bir metal veya alaşım oluşturmak için Pb veya inert (metal oksit kaplı Ti) anot levhadan katoda doğru hareket eder. Uygun şartlarda negatif yüklü anyonlar (X^{n-}) anot yüzeyinde oksitlenirken pozitif yüklü katyonlar (Me^{z+}) katotta indirgenir. Bakır (Cu), kalay (Sn) veya kadmiyum (Cd) gibi çeşitli demir dışı metallerin yanı sıra altın (Au) veya gümüş (Ag) gibi değerli metallerin geri kazanılması için de elektrokazanın yöntemi kullanılmaktadır (Crundwell vd.,

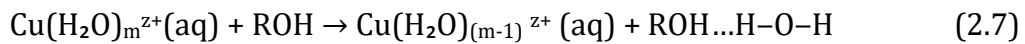
2020). Özellikle 25-60 g/L bakır konsantrasyonuna sahip çözeltilere 30-60°C arası sıcaklıklarda ve düşük akım yoğunluklarında (<430 A/m²) ekonomik olarak uygulanabilir bir yöntemdir (Sandoval vd., 2016). Yüklü çözeltilerden bakırın elektrolizi sırasında anotta meydana gelen yükseltgenme (2.4), katotta meydana gelen indirgenme (2.5) ve toplam hücre (2.6) reaksiyonları aşağıda sunulmuştur (Davenport vd., 2002).



Elektroliz yönteminde hem fiziksel hem de kimyasal özellikler, düzleştirici katkı maddelerinin eklenmesiyle endüstriyel olarak kontrol edilmektedir (Cifuentes vd., 2015; Moats vd., 2016). Esasen inhibitör görevi gören bu katkı maddeleri, elektrokimyasal kristalizasyon sürecinde yer aldıkları katot yüzeyine adsorbe edilmektedir. Jelatin, bakırın katod yüzeyine homojen olarak bağlanmasını ve ince sert kristalimsi yapı oluşumunu sağlarken tiyoüre ise inceltici ajan görevi görür. Bu katkı maddelerinin kombinasyonu bakırın elektrokristalizasyonunu, katodik polarizasyonu ve tane yapısını etkilemektedir (Suarez ve Olson, 1992). Nodüllerin azaltılması, muhtemelen yumuşatma maddelerinin elektro kazanım sürecine en önemli katkılarından biridir. Kontrolsüz birikim, katotlar ve anotlar arasında kısa devrelere yol açarak metal üretimi için akım kaybına dolayısıyla enerji kullanımı ve üretim maliyetlerinin artmasına neden olabilir (Aqueveque vd., 2013).

Birçok araştırmacı, e-atıklardan üretilen yüklü liç çözeltilerinden bakırın doğrudan elektrokazanımını yöntemini test etseler de yüklü çözeltilerde bulunan Fe³⁺, Cl⁻ gibi safsızlıklar katot morfolojisini bozarak yada akım verimini düşürerek elektrokazanım işlemini olumsuz etkileyebilmektedir (Davenport vd., 2002; Ehsani, 2014; Ehsani vd., 2012, 2016; Vegliò vd., 2003). Bu nedenle, yüklü liç çözeltilerinin son saflaştırma basamağı olan elektrokazanım öncesinde safsızlıkların uzaklaştırılması gerekmektedir (Yazici vd., 2014a, b).

Anti solvent kristalizasyonu olarak da bilinen solvent yer değiştirme kristalizasyonu (solvent displacement crystallisation, SDC), yüklü çözeltilerden metallerin sülfat tuzu halinde çöktürülmesi sağlayan etkili bir yöntem olarak dikkat çekmektedir (Aktas vd., 2013; Moldoveanu vd., 2015; Weingaertner vd., 1991). Özellikle bakır içeriği yüksek çözeltilerden bakır kazanımında elektrokazanıma alternatif olarak görülmektedir. Bu yöntemde süper saturasyon durumu, metal sülfat zeltilerinin (CuSO₄, NiSO₄ gibi) içerdiği metal iyonlarının sülfat tuzu halinde çökelmesini sağlayan suyla karışabilen bir organik çözücünün (water-miscible organic solvent, WMOS) eklenmesiyle gerçekleşmektedir (Mullin, 2001). Bu, suyun termodinamik aktivitesini düşürerek su ligandlarını iyonlardan uzaklaştırır. Aslında, sulu bir çözeltiye WMOS benzeri bir izopropil alkol eklendiğinde, polar organik moleküller ve su molekülleri için inorganik iyonlar arasında bir rekabet meydana gelir. Organik solventteki polar organik moleküller su molekülleri arasındaki hidrojen bağlarını kırarak yerine su-alkol hidrojen bağları oluştururlar (Denklem 2.4). WMOS ve su molekülleri arasında bakır iyonlarına göre daha yüksek afinite olduğundan oluşan su-alkol hidrojen bağları iyon hidrasyonu için serbest suyu azaltır ve sulu fazdaki metal sülfat tuzu kristallenerek ker. (Moldoveanu, 2005; Moldoveanu ve Demopoulos 2002, 2015; Weingaertner vd. 1991). Yapılan çalışmalarda, metallerin sülfat tuzu halinde çöktüğü (rn., bakır çözeltilerinden CuSO₄.xH₂O) XRD analizleri ile belirlenmiştir (Denklem 2.7) (Aktas, 2011; Yazici ve Deveci 2016; Yazıcı vd., 2013).



Metal iyonlarının çökelme verimi sırasıyla Cu²⁺ > Fe²⁺ > Co²⁺ > Ni²⁺ > Zn²⁺ > Mg²⁺ olarak bildirilmiştir. Ayrıca üç değerlikli metal iyonlarının (Fe³⁺ ve Al³⁺ gibi) iyi kelmediğini de belirtilmiştir (Moldoveanu ve Demopoulos, 2015). Farklı araştırmacılar (Yazici ve Deveci 2016; Yazıcı vd., 2013) e-atık liç çözeltilerden bakır kazanımında SDC yöntemini test etmiş ve çözeltideki bakır sülfatı (CuSO₄.5H₂O) yüksek verimle (>%99) kazanmışlardır. Yapılan araştırmalarda çöktürme işleminde kullanılan organik çözücüler, buharlaştırılarak (vakum distilasyonu) ile geri kazanılabilse de yüksek çözücü gereksinimleri SDC

yönteminin de avantajları arasındadır (Moldoveanu ve Demopulos, 2002; Weingaertner vd., 1991). Suyun dielektrik sabiti (ϵ_w) 78 iken SDC yöntemi için seçilen organik çözücünün dielektrik sabiti daha düşük ($40 > \epsilon_o > 20$) olmalıdır. Bunun yanında seçilen organik çözücünün sudan seçimli olarak buharlaştırma yöntemi ile kazanılabilmesi için kaynama sıcaklığının da suyun kaynama sıcaklığından (100°C) düşük olması gerekmektedir (Moldoveanu, 2005). Buharlaştırma ile kristallendirme yöntemi ile kıyaslandığında SDC yöntemi oda sıcaklığında gerçekleştirilmekte ve bu yöntemin avantajları arasında yer almaktadır (Moldoveanu ve Demopoulos, 2015).

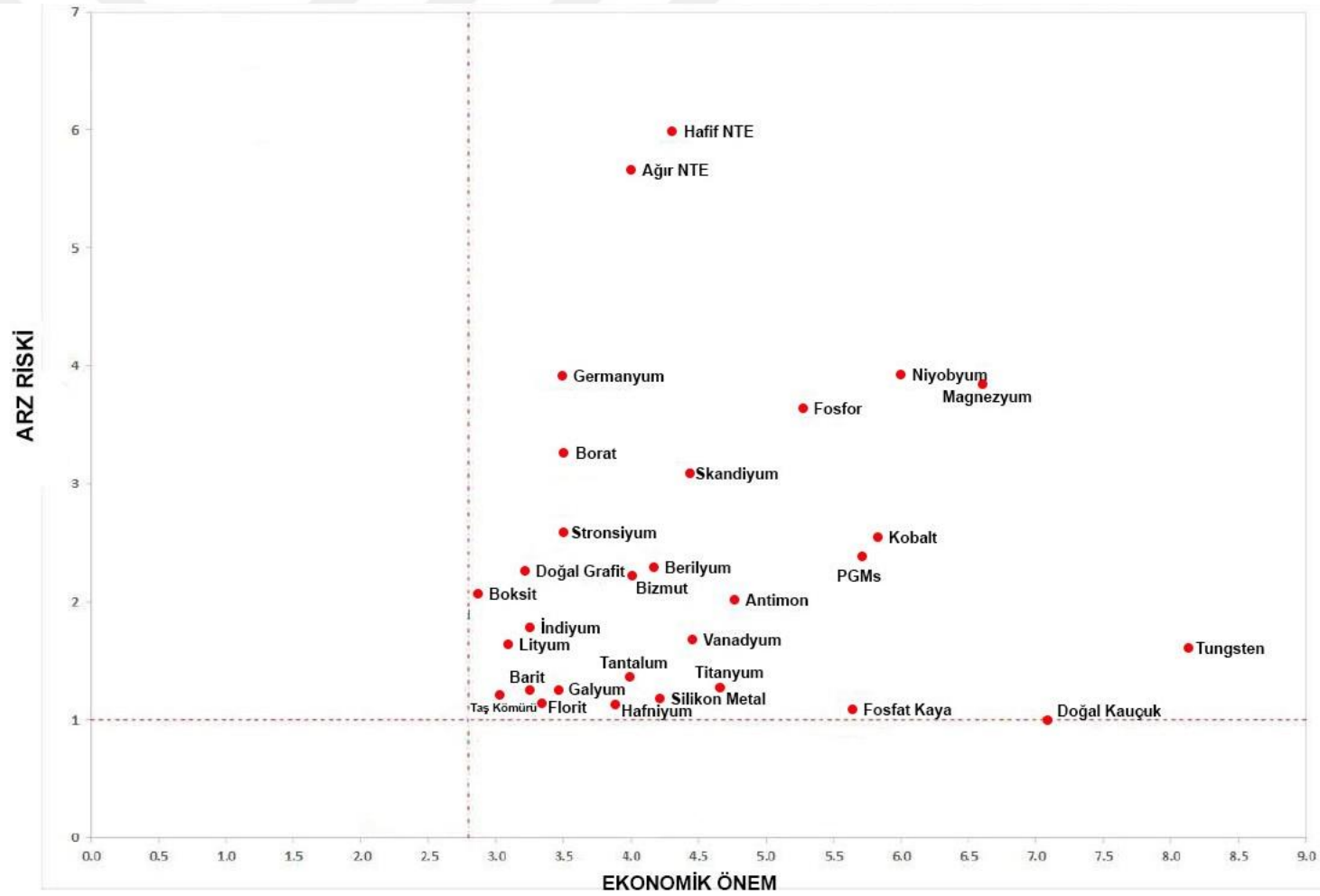
2.2. Kritik Hammaddeler ve Nadir Toprak Elementleri

2020 yılında Avrupa Komisyonu, bölgesel endüstrilerin ortaya çıkan birçok önemli teknolojisi için kritik olan ve olası siyasi gerginlikler veya eksiklikler nedeniyle önemini vurgulayan 30 hammaddenin (metaller veya metal grubu) bir listesini yayınlamıştır (Avrupa Komisyonu, 2020). Son on yılda, hammadde arzı ve aksaklıkların potansiyel olumsuz etkileri konusundaki artan endişelere yanıt olarak "kritik hammadde" kavramı ortaya çıkmıştır (Avrupa Komisyonu, 2010). Özellikle, Avrupa Komisyonu ve ulusal hükümetler, stratejilerin öncelik sırasına konulmasına yardımcı olacak kritik hammadde listelerini oluşturmak için çalışmalar yapmıştır. Aslında bu komisyonlar, bir hammaddeyi üretici ülkelerin siyasi ve ekonomik durumlarını, arz yoğunluğunu, tedarik daralmalarını, ikame potansiyelini, geri dönüşüm oranını ve bunların ekonomi üzerindeki etkilerini dikkatle değerlendirdikten sonra "kritik" olarak etiketlemektedir (Massari ve Ruberti, 2013). 2020 kritiklik değerlendirmesinin genel sonuçları Şekil 2.2.1'de gösterilmiştir. Kritik hammaddeler kırmızı noktalar ile vurgulanır ve grafiğin kritiklik bölgesi (Arz riski, $AR \geq 1$ ve Ekonomik önem, $EÖ \geq 2.8$) içinde bulunur. Bu kritik hammaddeler listesinde, 27 materyal (antimon, barit, berilyum, bizmut, boksit, borat, doğal grafit, doğal kauçuk, florit, fosfat kayaları, fosfor, galyum, germanyum, hafniyum, indiyum, kobalt, koklanabilir taş kömürü, lityum, magnezyum, niyobyum, skandiyum, silikon metal, stronsiyum, tantal, titanyum, tungsten ve vanadyum) ve üç element grubu vardır: Platin Grup Metalleri (PGM) (iridyum, paladyum, platin,

rodyum, rutenyum), Ağır Nadir Toprak Elementleri (ANTE) (disporsiyum, erbiyum, evropiyum, gadolinyum, holmiyum, lutesyum, terbiyum, tulyum, iterbiyum, itriyum) ve Hafif Nadir Toprak Elementleri (HNTE) (lantanyum, seryum, praseodim, neodimyum, samaryum) (Avrupa Komisyonu, 2020).

Teknolojik ilerlemenin sonucu olarak yaşam kalitesinin arttıran yüksek teknoloji ürünler ve ortaya çıkan yenilikler için kritik hammaddelere erişim oldukça önemlidir. Örneğin, hafiflik, küçük boyut, yüksek işlemci hızı gibi kullanıcılara kolaylık sağlayan farklı özelliklere sahip bir akıllı telefon 50'ye yakın farklı metal içerebilir (Charles vd., 2019). Kritik hammaddeler güneş panelleri, rüzgar türbinleri, elektrikli araçlar ve enerji verimli aydınlatmada ikamesi olmayan materyaller olup iklim değişikliğiyle mücadele ve çevresel kaygıların giderilmesi için de çok önemlidir. Örneğin, AB'nin iklim ve enerji hedeflerini karşılaması için gerekli olan düşük karbonlu teknolojilerin üretiminde belirli hammaddelere olan talebin 2030 yılına kadar 20 kat artırması beklenmektedir (EIT RawMaterials, 2020a;b).

Kritik hammaddeler, elektrikli ve elektronik ekipmanlarda, özellikle yeni çıkan teknolojilerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Charles vd., 2019). Kritik hammaddelere olan talep bilişim teknolojileri ile tüm yaşamsal mekanizmaları bir araya getirmeyi amaçlayan Endüstri 4.0 hedefleri ve nesnelerin interneti (IoT) teknolojilerinin benimsenmesiyle hızla artmaktadır (Ku, 2018). Son yıllarda Avrupa Birliği'nde AB'nin birincil üretimin kısıtlılığı, yüksek ithalat bağımlılık oranı, düşük ikame, düşük geri dönüşüm oranına sahip olan ve Endüstri 4.0 devriminin anahtarı olarak anılan NTE'lerinin geri dönüşümü daha da önemli hale gelmektedir (Løvik vd., 2018).



Şekil 2.2.1. Avrupa Birliği'nin 2020 yılı kritiklik değerlendirmesinin ekonomik önemi ve arz riski sonuçları (Avrupa Komisyonu, 2020)

Özel 4f elektron konfigürasyonları nedeniyle olağanüstü optik, kimyasal, manyetik ve fiziksel özelliklerle karakterize edilen nadir toprak elementleri (NTE) periyodik tabloda atom numaraları 57'den (Lantanyum-La) 71'e (Lutesyum- Lu) kadar olan ve kimyasal olarak benzer özellikler gösteren 15 elementi içermektedir. Bu elementlere ayrıca lantanid grubu elementler de denilmektedir. Atom sayısı 39 olan yttrium (Y) ile atom numarası 21 olan skandiyum (Sc) elementleri de benzer iyon çapları ve küçük atomik çapları nedeniyle NTE grubuna dahil edilmektedir (Binnemans vd., 2013; Venkatesan vd., 2018). NTE grubu elementler atomik ağırlıklarına göre 2 alt gruba ayrılmaktadır; lantanyum'dan (La) europiyum (Eu) elementine kadar olan ve atom numaraları 57 ile 63 arasında değişen elementler hafif nadir toprak elementler, atom sayıları 64 ile 71 arasında değişen ve gadolinyum (Gd) ile lutesyum (Lu) arasındaki elementler ise ağır nadir toprak elementler olarak ayrılmaktadır. Yttrium ve skandiyum elementleri, atom numaraları sırasıyla 39 ve 21 olmasına rağmen, ağır nadir toprak elementlerine benzer kimyasal ve fiziksel özellikler sunmaları nedeniyle bu grup elementlere dahil edilmektedir (Avrupa Komisyonu, 2014) (Şekil 2.2.2). Kritiklik durumu ve NTE karşılaştırıldığında Skandiyum ve Prometyum'un kritik hammaddeler sınıfına dahil olmadığı görülmektedir.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo
*			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
**			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
			Hafif NTE								Ağır NTE						

Şekil 2.2.2. Hafif ve Ağır NTE'lerinin periyodik tablo üzerinde gösterimi (Marion vd., 2020)

NTE günümüzde ileri teknolojinin, yeşil çevre üretiminin ve savunma sanayinin önemli girdilerindendir. Günlük hayatta kullandığımız bilgisayarlar, DVD'ler, şarj edilebilir piller, otokatalitik dönüştürücüler, süper mıknatıslar, cep telefonları, LED aydınlatma, süper iletkenler, cam katkı maddeleri, floresan malzemeler, fosfat bağlayıcı maddeler, güneş panelleri ve modern tıp uygulamalarında manyetik rezonans görüntüleme (MRI) ajanları ve daha birçok alanda NTE'den faydalanılmaktadır (Balaram, 2019). Çin 55 Mt rezervi ile nadir toprak elementi kaynaklarının %40,37'sine sahiptir (World Bank, 2017). ABD'de 13 Mt, Brezilya'da 16,15 Mt ve Avustralya'da 2,1 Mt rezerv bulunduğu tahmin edilmektedir (Minerals Commodity Summaries, 2014). GAO raporuna (2010) göre, Çin NTE'lerinin hammaddesinin yaklaşık %95'ini, nadir toprak oksitlerinin yaklaşık %97'sini üretirken dünya üretimin yaklaşık %60'ını da tüketmektedir. Ayrıca, metal alaşımların yaklaşık %90'ı ve NdFeB mıknatısların %75'i Çin'de üretilmektedir.

Bugün, jeopolitik faktörlerin dünyanın geri kalanına arzı tehdit etmesiyle bu oranlar çok azda olsa değişiklik göstermiştir (Gislev ve Grohol, 2018). Örneğin; birçok üretici ülke ticaret, vergilendirme ve yatırım politikaları aracılığıyla ile farklı stratejiler izlemektedir. Kritik hammadde talebindeki artışa yönelik hızlı birincil tedarik çözümleri arayışı devam etmektedir. Forbes, BBC gibi birçok haber kanalının paylaştığı bilgiye göre El Paso'nun 85 mil doğusundaki Uzak Batı Teksas'ın çorak arazilerinde, Round Top adı verilen dağın, Amerika'yı bu kritik minerallerde büyük ölçüde kendi kendine yeterli hale getireceği düşünülse de henüz proje halindedir. Değerli cevheri çıkarma ve işleme projesi gerçekleştirildiğinde Amerika'nın bu minareller için Çin'e olan tedarik talebinin son bulacağı düşünülmektedir (BBC, 2020; Forbes, 2020). Bu hammaddelerin kritiklik sorununa en büyük çözüm, ürün/bileşenlerin yeniden kullanımı ve verimli olarak geri dönüşüm yoluyla birden çok ürünün yaşam döngüsü boyunca ekonomi içinde tutulduğu döngüsel ekonominin benimsenmesidir (Krystofik vd., 2018). Böylece kritik hammaddelerin ekonomik üretkenliğini en üst düzeye çıkarılmış ve küresel talep azaltılmış oluruz.

Bu gelişmelere ek olarak dengeler salgın hastalıklar, doğal afetler, yeşil anlaşmalar gibi pek çok nedenle hızla değişkenlik gösterebilmektedir. Mevcut COVID-19 salgını şimdiden küresel makroekonomik ölçekte derin etkilere neden olmuştur. Dünyanın neredeyse yarısı kilit altındayken, COVID-19 salgınına etkili bir yanıt için gerekli olan bazı kritik hammaddelerin arzının sürmesi endişe kaynağı haline gelmiştir (UNECE, 2020). Örneğin salgının başlangıcı ile birlikte otomotiv sektöründe, otomobil üreticileri üretimin durduğunu açıklamış ve şimdi yavaş yavaş tekrar yükselmeye başlamıştır.

Hammaddeler, yeşil enerji teknolojilerine geçişin, büyüme ve sürdürülebilir tüketimin, temiz ve verimli tüketici teknolojilerine erişimin sağlanması için gereklidir. Düşük karbonlu teknolojileri şu anda küresel kritik hammadde tüketiminin %20'sini oluşturmaktadır ve Paris Anlaşması'nın hedeflerini karşılamak amacı ile geniş çaplı dağıtımla Düşük karbonlu teknolojiler şu anda küresel kritik hammadde tüketiminin %20'sini oluşturmaktadır ve Paris Anlaşması'nın hedeflerini karşılamak için geniş çaplı dağıtımla talep artacaktır. Tüm sektörler sera gazı emisyonlarını azaltmayı ve yeni enerji verimli teknolojilerin üretilmesini hedeflemiştir (Miyamoto vd., 2020). Ayrıca Birleşmiş Milletler Gündem 2030 Sürdürülebilir Kalkınma Hedefleri Gündemi'nin uygulanması ve Avrupa Yeşil Anlaşması'nda belirtilen hedeflere ulaşılması açısından kritik öneme sahiptir (EIT RawMaterials, 2020a;b).

Özellikle mıknatıslar, elektrikli araçlar, yakıt hücrelerine dayalı araçlar ve rüzgar türbinleri gibi Yeşil Anlaşmayı destekleyen çoğu dekarbonizasyon teknolojisinde kritik bileşenlerdir. Son çalışmalar, "2 derecelik senaryo" ve Yeşil Anlaşma'nın hedeflerine ulaşmanın NTE tedarik zincirindeki aksaklıklara karşı oldukça savunmasız olduğunu göstermiştir (EIT RawMaterials, 2020a). NTE'ler ve diğer kritik hammaddeler için COVID-19 krizinden sonra artan talep göz önüne alındığında, NTE'lerin tedariği konusunda ülkeler arası rekabet daha hızlı bir artış gösterecektir. Bu nedenledir ki giderek gelişen endüstrisinin ihtiyaçlarını karşılamak amacıyla bir takım üretim ve ihracat kotaları uygulamakta ve bu kaynakların geri dönüşümünün sağlanması zorunlu hale gelmektedir.

2.3. NdFeB Mıknatıslar ve Geri Dönüşüm Süreçleri

E-atıklar esas olarak temel ve değerli metalleri içerisinde bulundurmanın yanı sıra potansiyel olarak yüksek ekonomik değere sahip nadir toprak elementlerini de kayda değer miktarlarda barındırdığı gözlenmiştir (Li vd., 2018; 2019). Sabit disk sürücüler (SDS), altın ve gümüş gibi değerli metallerin yanı sıra enerji ve savunma sanayi ürünleri için kritik olan nadir toprak elementlerini de içermektedir (Jin vd., 2016). SDS'nin geri dönüşümünün neodimyum dahil olmak üzere NTE'lerinin kazanımı için en uygun yol olduğu ileri sürülmektedir (Sprecher vd., 2014). Ayrıca SDS, sektörlerde yüksek kullanım, ABD'de veri güvenliği nedeniyle düzenlenmiş imha, yeniden kullanım ve geri dönüşümü destekleyen 2,5 ve 3,5" gibi oldukça sabit form faktörleri nedeniyle geri dönüşüm için iyi bir adaydır (Sabbaghi vd., 2018, Jin vd., 2019).

Günümüzde, atık sorunlarındaki artış ve nadir toprak element kaynaklarındaki hızlı düşüş özel çalışma alanları yaratırken, kullanılmış NdFeB mıknatısların geri dönüşümünü son derece önemli hale gelmektedir (Lee vd., 2013). Kullanılmış manyetik malzemelerin yeni kaynaklara dönüştürülmesi işlemi, mıknatısların kimyasal karakterizasyonuna bağlı olarak farklı geri dönüşüm adımları içerebilir. Bundan dolayı geri dönüşüm süreci, mıknatısların kimyasal olarak ayrışmasını ve NTE'lerinin seçimli olarak çıkarılmasını içerir (Schulze ve Buchert, 2016).

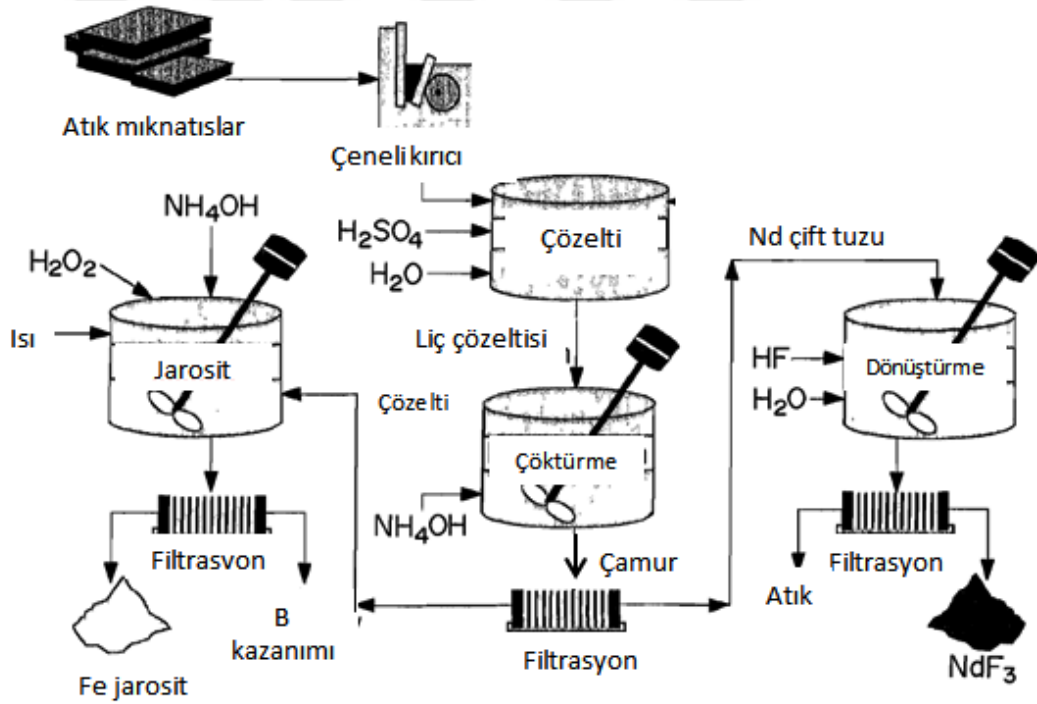
Nadir toprak elementlerinin atık mıknatıslardan geri kazanılması, hidrojen dekrepitasyon (Akhtar vd., 2010; Zakotnik vd., 2008), kimyasal buhar taşıma (Firdaus vd., 2016; Ozaki vd., 1999), aeriometalurji (Zhang vd., 2018), pirometalurji (Bian vd., 2015), elektrometalurji (Venkatesan vd., 2018) ve hidrometalurjik (Hoogerstraete vd., 2014; Orefice vd., 2018; Önal vd., 2017b; Riaño ve Binnemans, 2015) metodlar gibi çeşitli geri dönüşüm yollarıyla sağlanabilir. Hidrojen dekrepitasyon yönteminde, hidrojenin mıknatısa girmesine izin vermek için kaplamanın bir kısmı çıkarılmalıdır (Zakotnik vd., 2008). Basınçlı hidrojen işleminin işletilmesi yüksek yatırım maliyetleri

gerektirdiğinden, bazı çalışmalar bu seçeneğin ekonomik uygulanabilirliği konusundaki şüpheleri haklı çıkarmaktadır (Völker ve Weckerle, 2015). Aynı zamanda Nd-Fe ikili sistemindeki intermetalik bileşikler hakkındaki termodinamik bilgiler, yüksek sıcaklık ve uzun işlem süresi gerektiren başka bir işlem olan kimyasal buhar nakliyesinde çok sınırlıdır (Firdaus vd., 2016). Kimyasal buhar taşıma ve pirometalurjik işlemler de yüksek enerji gereksinimi, yüksek çevresel yük ve işleme için sınırlı alan dezavantajına sahiptir (Takeda vd. 2014). Yine de NdFeB mıknatıslardan NTE kazanımı için çeşitli pirometalurjik yaklaşımlar birçok araştırmacı tarafından test edilmiştir (Takeda vd., 2006). Litratürde NdFeB mıknatıslardan NTE'lerinin kazanımı için herhangi bir biyohidrometalurjik yöntemle rastlanmamıştır. Aeriometalurji, süper kritik sıvı ekstraksiyonunu hidrometalurjik çalışmalardan ayırmak için önerilen bir terminolojidir (Zhang vd. 2018). Bunlar arasında, NTE'lerini yüksek saflıkta çıkarmak için nispeten basit ekipmanlara ihtiyaç duyulduğundan ve tamamen çözünmeyi sağladığından hidrometalurjik yöntemler en umut verici yöntem olarak görülmektedir.

Hidrometalurjik yöntemler, NTE akımlarının seçici olarak geri kazanımı için daha iyi bir alternatif olarak önerilmektedir (Sun vd., 2016). Doğrudan hidrometalurjik veya kombine hidrometalurjik bir işlem kullanarak, nadir toprak elementlerinin demirden ve diğer metalik safsızlıklardan ayrılması sağlanabilmektedir (Abrahami vd, 2015). Ayrıca tüm bu yöntemlerdeki özellikle enerji tüketiminin fazlalığı, daha az seçicilik gibi dezavantajlardan dolayı, hidrometalurjik liç yöntemi, nadir toprak metallerinin ekstraksiyonu için en umut verici yöntem olarak görülmektedir. Şimdiye kadar atık mıknatıslardan Nd kazanımı için gerçekleştirilmiş çalışmalarda bir dizi asidik, alkalın ve amonyak reaktifleri ile uygulanan liç yöntemlerinde, Nd veriminin oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir (Yang vd., 2014).

NdFeB kompozit tip mıknatısların demanyetizasyonu, fiziksel ve kimyasal işlemlerden önce ilk aşama olarak uygulanmaktadır. Fiziksel süreçler, mıknatıs tozlarını elde etmek için manyetik giderme, kırma ve öğütme adımlarını içerir. Kimyasal işlemlerin ilk adımı, nadir toprak elementlerinin, atık NdFeB

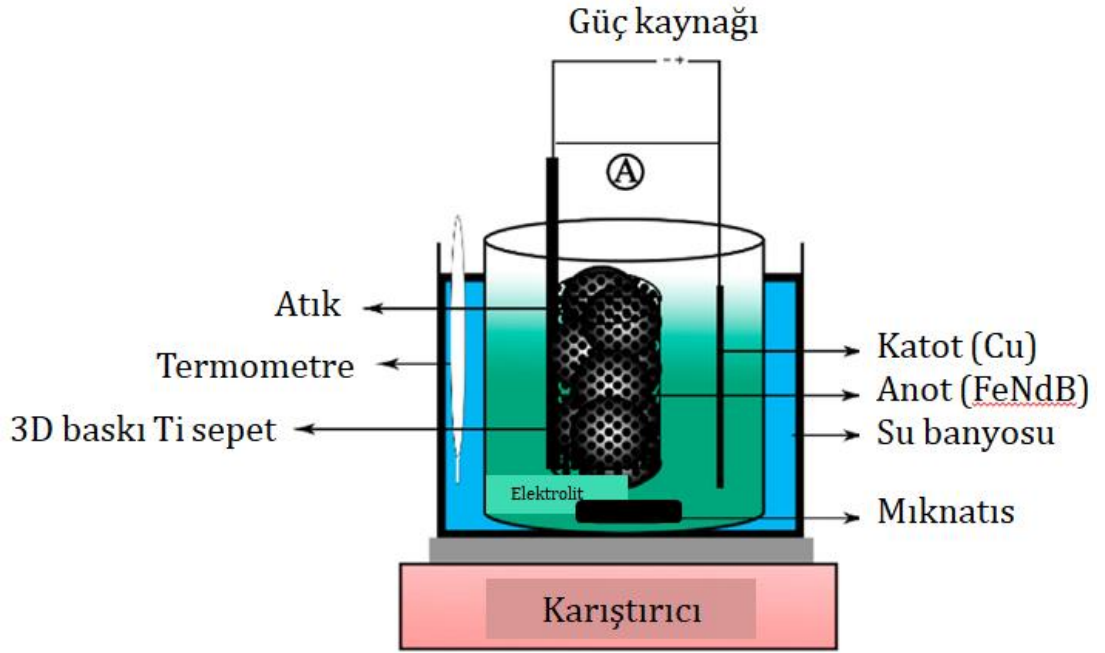
mıknatıslarından çeşitli asitler kullanılarak çözeltiye aktarılmasını içermektedir. Bu süreçte nadir toprak elementlerinin organik ve inorganik asitlerle kazanımı çeşitli araştırmacılar tarafından araştırılmıştır (Rabatho vd., 2013, Wu vd., 2014). İkinci aşamada, NTE-sodyum-sülfat çift tuzları formundaki Nd-Fe-B mıknatıslarından geri kazanılan NTE'ler, ihmal edilebilir NTE kayıpları ile kolayca nadir toprak florür veya oksitlerine dönüştürülebilir. Lyman ve Palmer (1993) atık mıknatıslardan sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisi kullanılarak liç işlemini gerçekleştirmiş ve NTE'lerinin çöktürülmesi ile kazanımı sürecini içeren bir akım şeması geliştirmişlerdir (Şekil 2.2.1). NdFeB atık mıknatıslardan Nd kinetik çalışması H_2SO_4 asit çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiş olup hemen hemen Nd tamamı ($\sim 98\%$) çift tuz halinde liç çözeltisinden çöktürülmüştür.



Şekil 2.3.1. Genel akım şeması (Lyman ve Palmer, 1993)

Nguyen ve arkadaşları (2017) SDS'lerinin tamamı için elektro-hidrometalurji şeması etrafında tasarlanan, asit çözünmesini ve ardından NTE'leri ve temel/değerli metalleri geri kazanmak için çöktürme kullanan bir süreci ekonomik açıdan değerlendirmişlerdir. Bu elektro-hidrometalurjik yöntem,

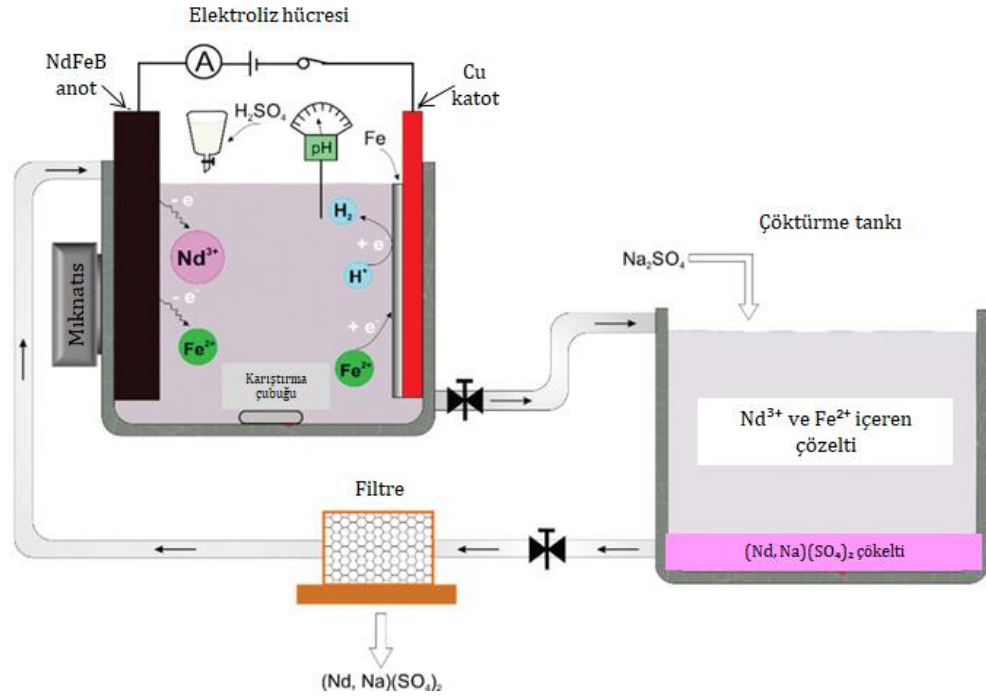
hidrometalurjik yöntemlerden daha düşük kimyasal tüketim potansiyeli ve elektrometalurjik yöntemlerden daha az hava emisyonu nedeniyle seçilmiştir. Ayrıca çevresel yönlere ek olarak, maliyet etkinliği süreç başarısı için en önemli unsur olarak kabul edilmektedir. Makarova ve arkadaşlarının (2020a) gerçekleştirdiği elektrokimyasal liç prosedüründe 310 °C'de 1 saat boyunca demagnetize edilen 35 mm çap ve 5 mm kalınlığa sahip NdFeB mıknatıslar anodu NdFeB mıknatıs ve katodu bakır levha (0.2 dm²) olan 3D baskı titanyum sepet içerisine yerleştirilmiştir (Şekil 2.3.2). 0,5 M sülfürik asit ve 0,05 M okzalik asit içeren çözeltide 50 A/dm² akım yoğunluğunda ve 400 dev/dak karıştırma hızında 1 saat boyunca elektrokimyasal liç işlemi uygulanmıştır ve başarı sağlamışlardır.



Şekil 2.3.2. 3D baskı Ti sepetinde elektroliç yönteminin şematik gösterimi

Xu vd. (2020) hem NTE'lerin hem de Fe metalinin iki adımda geri kazanımını amaçlayan elektroliz ve seçimli çöktürme adımlarından oluşan daha çevreci ve kolay bir yolu test etmişlerdir. En gelişmiş yöntemlerle karşılaştırıldığında, önerilen yöntem kimyasal tüketimi büyük ölçüde azaltmayı hedeflese de endüstriyel uygulamalar için ekonomik açıdan değerlendirilmemiştir. Elektroliz aşamasında düşük akım verimliliği, hidrojen evriminin yan reaksiyonu (Denklem 2.10) nedeniyle elektrolitin pH'ını 3,5 ile 4,5 arasında tutmak için

daha fazla H_2SO_4 eklenmiştir. Elde edilen NTE sülfat tuzlarının içerdiği mor çözelti Na_2SO_4 eklenerek çift tuz halinde çöktürülmüştür (Şekil 2.3.3). Itoh ve arkadaşları (2007), amonyum klorür (NH_4Cl) kullanarak seçici klorlama işlemi ile NdFeB mıknatıslardan Nd'nin kazanımını sağlamıştır.



Şekil 2.3.3. Öğütülmüş Nd-Fe-B mıknatıslarından NTE'lerinin geri kazanılması için önerilen şema (Xu vd., 2020)

Lee vd. (2013), manyetik olmayan malzemelerin NaOH, HCl, HNO₃ ve H₂SO₄ gibi asitlerle ayrıştırılması konusunda hidrometalurjik çalışmalar yürütmüştür. Nd'nin kazanımı için en uygun kimyasal işlemin, 20 g/L'lik katı yoğunlukta, 15 dakika boyunca 3N HCl ya da H₂SO₄ ile gerçekleştirildiğini bildirmişlerdir. Bununla birlikte, Nd'nin demir ile çözündüğünü gözlemlemişlerdir. Ek olarak, yüklü liç çözeltisindeki yüksek demir iyonu konsantrasyonu, daha sonraki NTE'lerin ayrılması için büyük sorunlar yaratmaktadır (Dupont ve Binnemans, 2015). Nd ile birlikte çözünen demir, jarosit halinde çökeltilerek çözeltiden ayrılmış ve temiz ürün elde edilmiştir (Tanaka vd., 2013). Yüksek asit / alkali tüketimine ek olarak, liç işlemi sırasında elde edilen nadir toprak elementlerinin %20-30'u demir çökmesi nedeniyle kaybedilmiştir (Rabatho vd., 2013). Demir

manyetik ayırıcı ile çözeltiden ayrıldıktan sonra %98 Nd ve %81 Dy elde edilmiştir.

Venkatesan ve arkadaşları (2018), NTE'lerin ayrı ayrı ayrılması için liç reaktifi olarak HCl asit, solvent ekstraksiyon aşamasındaki anyon olarak klorin tercih etmiştir. Ek olarak, hem NTE'lerin hem de demirin liç verimliliğinin, HCl asit konsantrasyonundaki artışla doğru orantılı olarak arttığı gözlenmiştir. Düşük asit tüketimi ve daha az çevre kirliliği ile NdFeB mıknatıslardan NTE'lerini kazanmak için Jiang ve arkadaşları (2020) oksidatif kavurma ve seçimli basınç liç prosesini kullanmıştır. %96,27 NTE ve %13,33 Fe verimi elde edilen süreçte, oksidatif kavurma parametresi zaman fonksiyonu ile 800°C, seçimli basınç liç parametreleri ise 30 dakika ve 110°C olarak belirlense de HCl asit konsantrasyonunun %10 (h/h)'un üzerinde olması gerektiği görülmüştür.

İnorganik asitlerin etkinliği ve liç mekanizması da oldukça önemlidir. Metalik fraksiyonlar, asitlerle kolaylıkla reaksiyona girerek Nd(III), Fe (II), B (III) iyonlarını ve hidrojen gazı açığa çıkarmaktadır. Asitte çözünme reaksiyonları aşağıda verilen kimyasal denklemlerdeki gibidir (Lee vd., 2013).



Atık mıknatısların liçi için organik asitler, inorganik reaktiflere, diğer bir deyişle mineral asitler ve alkali reaktiflere, çevre dostu olmaları ve doğal özelliklerinden ötürü alternatifler olmaktadır (Borra vd., 2015). Hidrometalurjik uygulamalarda metallerin liç işleminde aerobik ve anaerobik koşullar altında hazır parçalanabilirlikleri, düşük toksik gaz emisyonu, potansiyel kazanım süreçleri sunmaları nedeniyle kullanılan en yaygın organik asitler yeşil çözücüler olarak kabul edilen asetik, sitrik ve oksalik asitlerdir (Wang vd., 2010, Li vd., 2013, Li vd., 2015, Chen ve Zhou, 2014). Bu organik asitlerden asetik asit, çeşitli kaynaklardan gelen değerli ve nadir toprak metallerinin verimli bir şekilde kazanımında en etkili reaktif olarak tanımlanmıştır (Murase vd., 1995,

Zhu vd., 2013). Bununla birlikte, neodimyum ya da diğer nadir toprak elementlerinin ayrıştırılması için organik asitlerle yapılan çalışmalar sınırlıdır, bu nedenle kesin bir karşılaştırma yoktur (Behera ve Parhi 2016).

Günümüzde, solvent ekstraksiyon (SE) metodu araştırmacılar tarafından NTE'lerin yüklü liç çözeltisinden seçimli ayrılmasını sağlayan bir hidrometalurjik işlem olarak uygulanmaktadır. Hatta solvent ekstraksiyonu, NdFeB mıknatıslardan saf olarak NTE'leri ve diğer kritik hammaddelerin kazanılması için en umut verici yöntemdir (Liu vd., 2020). SE prosesinde, nadir toprak elementlerini seçimli bir şekilde geri kazanmak için iyonik sıvılar kullanılarak organik faza aktarılır (Padhan ve Sarangi, 2018). İyonik sıvılar kolayca ayrılabilir ve çevre dostu çözücüler olduğundan, temiz üretim sürecinde sıvı-sıvı ekstraksiyonu sağlayan bu organik çözücülere odaklanılmış ve bir çok araştırmacı bu alanda çalışmalar gerçekleştirmiştir (Billard vd., 2011; Liu vd., 2020; Erust vd., 2019).

Riaño ve Binnemans (2015) tercihen Dy ve Nd'yi ekstrakte etmek ve Co'yu rafinat içinde bırakmak için triheksil (tetradecil) fosfonyum nitrat iyonik sıvısını kullanmıştır. Daha sonra, organik fazdan seçici olarak Dy ve Nd'u ayırmak için etilendiamintetraasetik asit (EDTA) kullanılmıştır. Bu ayırma sisteminde, sulu fazdaki yüksek NH_4NO_3 konsantrasyonu nedeniyle amonyak-azot atık suyu üretilmiş ayrıca EDTA'nı pahalı bir ekstrakt ve ekstraksiyon kinetiğinin yavaş olduğu görülmüştür. Bu nedenle sonraki çalışmalarında Fe, B, Co'nun ekstraksiyonu için tolüen ile seyreltilmiş IL [A336][SCN], Nd ve Dy'un ekstraksiyonu için Cyanex 923 tercih etmiştir (Riaño vd., 2017). Fakat iki tip ekstraktın kullanılması prosesi karmaşık hale getirmiştir. Chen (2004)'de HCl ile tamamen çözdürdüğü NdFeB mıknatıslarda Fe ekstrakte edebilmek için N503, Co, Nd ve Dy ekstraksiyonu için P507 (EHEHPA ve PC 88 A olarak da bilinir) ekstraktını çift olarak kullanmıştır. Kritik öneme sahip Nd, Dy ve Co'nun NdFeB mıknatısların liç çözeltisinden ayrılması için nispeten daha yeni bir ekstrakt olarak (2,3-dimetilbutil) (2,4,40-trimetilpentil) fosfinik asit (INET-3) kullanılmıştır (Liu vd., 2020). Farklı denge pH'sı (2,6-Dy, 5,33-Nd, Co), sıvı faz oranı (1:2-Dy, 1:1-Nd, Co) ve karşı akım ekstraksiyon aşamalarının sayısı (3-Dy,

4-Nd, Co) gibi ayırma parametreleri optimize edilerek %98 Dy, %100 Nd ve %95 Co verimi elde edilmiştir. Farklı ekstraktantlarla pH, konsantrasyon ve iyonik sıvının doğası gibi farklı parametrelerin nadir toprak elementleri ekstraksiyonu üzerine etkileri araştırılmaktadır. Metallerin ekstraksiyon verimlerinin, zincir uzunluğu ve iyonik sıvıların pH'ı ile doğru orantılı olarak değiştiği görülmüştür (Xu vd., 2018).

Atık NdFeB mıknatıslarının kazanımı için farklı araştırmacılar tarafından test edilen fiziksel ve hidrometalurjik proses değerlendirmeleri Çizelge 2.2.1'de özetlenmiştir.



Çizelge 2.3.1. NdFeB mıknatıslarından NTE'lerinin kazanımı ile ilgili Ar-Ge çalışmaları

Adımlar	Kazanım oranları	Kaynaklar
-15 dakika boyunca 350°C'de Demagnetizasyon -Öğütme ve eleme -İnorganik asit ve saf su ile liç	%100 Nd	Lee vd., 2007
-15 dakika boyunca 623K (350°C)'de Demagnetizasyon -50µm'ye öğütme ve eleme -İnorganik asit liçi -Değişken pH ile çökeltme	%100 Nd	Lee vd., 2013
-Demagnetizasyon -NaOH ile öğütme -Deiyonize distile su ile yıkama -300 ile 600°C'de 2 saat kavurma -Asetik asit çözeltisi ile liç	%94,2 Nd, %93,1 Dy	Yoon vd., 2015
-100 µm'ye öğütme -NaOH çözeltisinde alkali işlem -H ₂ SO ₄ liçi	%91,6 Nd, %94,6 Dy	Chung vd., 2015
-Hava pompası ile korozyon -HCl ile çözdürme -Oksalik asit ile çöktürme -Elektrikli fırın ile oksidatif kavurma	%97 Nd	Kataoka vd., 2015
-340°C Curie sıcaklığında demagnetizasyon -Kırma ve öğütme -H ₂ SO ₄ liçi	%95 Nd	Kochmanova vd., 2016
- 623K'de 3 saat demagnetizasyon -<100 µm'ye kırma ve öğütme -1,1,1 -trifloro-N - [(triflorometil) sülfonil] metan sülfonamid (HTFSA) 'nın sulu çözeltisiyle liç -O ₂ kabarcıklanma ve deironizasyon -Potasyum bis (triflorometil-sülfonil) amid (KTFSA) kullanarak elektro-çöktürme işlemi	%73,8 Nd	Ota vd., 2016
-106-150 µm'a öğütme -HCl Liçi -Ca(OH) ₂ ile çöktürme -NaD2EHPA ile solvent ekstraksiyonu	%99,9 Nd ve Pr	Parhi vd., 2016

Çizelge 2.3.1'in devamı

Adımlar	Kazanım oranları	Kaynaklar
-40 µm'a öğütme -Asit liçi (nitrasyon) -Seçimli kavurma -Su liçi	%95-100 Nd, Dy, Pr ve Gd	Önal vd., 2017a
- Kırma ve öğütme - HCl liçi -NaCyanex 302 ile solvent ekstraksiyonu -Yüklenmiş organiklerin mineral asitlerle soyma	%84,61 Nd ve %85,71 Dy	Padhan vd., 2017
-60 dakika boyunca 583K'de demagnetizasyon -<149µm'ye kırma ve öğütme -HCl liçi -Oksalat ile çöktürme -120 dakika boyunca 1073K'de kavurma	%99 karışık nadir toprak oksitleri	Kumari vd., 2018
-Curie sıcaklığının üzerinde ısıtılarak demagnetizasyon (350°C'de 30 dak.) - Kırma ve öğütme - Nitrik asit ortamında çözdürme -EHEHPA kullanılarak dağıtıcı olmayan solvent ekstraksiyonu (DOSE)	>%97 Dy	Yadav vd., 2018
-350°C'de 1 saat demagnetizasyon -21,6µm'ye kırma ve öğütme -Tribütil fosfat-nitrik asit (TBP-HNO ₃) ve ağırlıkça %2 metanol ile solvent ekstraksiyon	%94 Nd, %91 Pr ve %98 Dy	Zhang vd., 2018
-400°C'de 1,5 saat boyunca demagnetizasyon -<355 µm partikül boyutuna öğütme -Glikolik asit, maleik asit ve L-askorbik asit kullanarak liç -TBP, D2EHPA, TODGA, Cyanex 272 ve Cyanex 923 ile sıvı-sıvı solvent ekstraksiyonu	>%95 nadir toprak elementleri	Gergoric vd., 2019
-350°C'de 30 dak. boyunca demagnetizasyon -<400 µm partikül boyutuna öğütme -900°C'de 480 dak. boyunca kavurma (seçimli) -Malik ve sitrik asit liçi	-Demir kompleksi ile birlikte %99 Nd (malik asit), %72,8 Nd (sitrik asit) -Seçimli %86 Nd (malik asit), %98 Nd (sitrik asit)	Reisdörfer vd., 2019

Çizelge 2.3.1'in devamı

Adımlar	Kazanım oranları	Kaynaklar
-450°C'de demagnetizasyon -<250 µm partikül boyutuna öğütme -200°C'de 2 saat boyunca %40 (a/h) NaOH ile alkali pişirme -Versatik asit liçi	<%1 Fe ve <%10 Co ile ≥ %95 nadir toprak elementleri	Önal vd., 2020
-350°C'de 1 saat boyunca demagnetizasyon -<100 µm partikül boyutuna öğütme -900 W mikrodalga ısınlaması -70°C'de 2 saat boyunca 0,5 M HCl asit liçi (1:25-g/mL katı/sıvı oranı, 900 dev/dk karıştırma hızı) -Vakumlu filtrasyon ve 110°C'de kurutma - Manyetik karıştırıcıda okzalik asit ile çöktürme (60°C'de 20 dakika, 600 dev/dk karıştırma hızı ile) -Kavurma (900°C'de 1 saat)	>%98 karışık Nd ve Dy oksit	Tanvar vd., 2020
-15,24 µm'ye kadar öğütme -800°C'de 1 saat kavurma -Ağırlıkça %10 ve 1.15 kat HCl asit ile 110°C'de 30 dakika liç -Su liçi ve filtrasyon -Fe ²⁺ 'nin Fe ³⁺ 'ye oksidasyonu için 12 saat H ₂ O ₂ liçi -Fe ³⁺ 'yü Fe(OH) ₃ olarak çöktürme için amonyum ilavesi ile pH'ın 3,5-4,0 ayarlanması ve filtrasyon	%96,27 NTE ve %13,33 Fe	Jiang vd., 2020
-0.25 M hidroklorik asitte 90 ° C'de 2 saat liç -Ca(OH) ₂ ile Fe çöktürme (~pH 6) -1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (C ₆ MIM.NTf ₂), trioctyl phosphine oxide (TOPO) ve TPB ekstraktantlarını içeren sinerjistik sistem	~%90 Nd ve Pr	Asadollahzad eh vd., 2020
-310°C'de 1 saat demagnetizasyon -0,5 M sülfürik asit ve 0,05 M okzalik asit ile elektrokimyasal liç (anot akım yoğunluğu i = 50 A/dm ² , karıştırma hızı ω = 400 dev/dak, 2 saat elektrokimyasal liç süresi)	%91-93 verim ve % 86-88 saflıkta NTE	Makarova vd., 2020b

NdFeB mıknatıslardan NTE'nin kazanımını sağlamak amacıyla birbirini takip eden aşamalı süreçler kullanılmaktadır. Birden fazla aşamalı bir süreç ile değerlendirilerek uygun bir sürecinin geliştirilmesi, NTE kazanımı için yenilikçi, etkin, çevre dostu ve uygun maliyetli bir sistem oluşturulması hedeflenmektedir. Hidrometallurjik çalışmaların büyük bir kısmı esasen laboratuvar ölçekli deneylerle sınırlı olduğundan, ileri araştırmalar da ticarileştirilme nihai amacı ile işletme ve maliyet verilerini oluşturmak için yarı pilot ölçekli testlerin geliştirilmesi üzerinde odaklanılmalıdır.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. E-atık Numunelerinin Toplanması, Ayrılması, Boyut Küçültme İşlemleri ve Kimyasal Karakterizasyonları

3.1.1. Atık baskılı devre kartlarının toplanması, ayrılması, boyut küçültme işlemleri ve karakterizasyonları

Çalışmalar kapsamında farklı kaynaklardan elde edilen atık baskılı devre kartlarının özellikle değerli metal ve NTE potansiyelinin belirlenmesine yönelik olarak karakterizasyonu hedeflenmiştir. Numune 1-15 numunelerinin analizleri farklı e-atıkların kimyasal karakterizasyonlarını değerlendirme amaçlıdır. Toplanan e-atık numuneleri ve kaynak bilgileri Çizelge 3.1.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1.1. Toplanan e-atık bilgileri

Numune	Kategori	Özellik	Alındığı Yer
1	ABDK-Bilgisayar	Bileşensiz (-250 µm)	KTU (Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon/Türkiye)
2	ABDK-Bilgisayar	Bileşenli (-80 µm)	KTU
3	ABDK-Cep telefonu	Toplanan tüm ABDK (-250 µm)	TUHH (Hamburg – Harburg Teknik Üniversitesi, Almanya)
4	ABDK-Cep telefon	Toplanan tüm ABDK (+250 µm)	TUHH
5	ABDK-Bilgisayar	Yüksek tenörlü ABDK (-250 µm)	Exitcom Recyling (Kocaeli, Türkiye)
6	ABDK-Bilgisayar	ASUS A6J	Ludre Test Ölçüm ve Kalite Kontrol Yazılımları Firması (İstanbul, Türkiye) tarafından temin edilmiştir.
7	Ekran-Bilgisayar	ASUS A6J	
8	ABDK-Bilgisayar	ASUS Pegasus	
9	ABDK-Bilgisayar	COMPAQ Armada 7330 T	
10	Ekran-Bilgisayar	COMPAQ Armada 7330 T	
11	Ana kart-Bilgisayar	GIGABYTE GA-85661 FXM-775	
12	ABDK- Cep telefonu	General Mobile DSTQ 100	
13	Ana kart-Bilgisayar	MSI 865 PE NE2-V	
14	ABDK- Cep telefonu	NG 870	
15	ABDK- Cep telefonu	Nokia C5	
* Ludre Test Ölçüm ve Kalite Kontrol Yazılımları Firması (İstanbul, Türkiye), e-atık toplama firması değildir, talep üzerine e-atık toplaması yapmışlardır.			

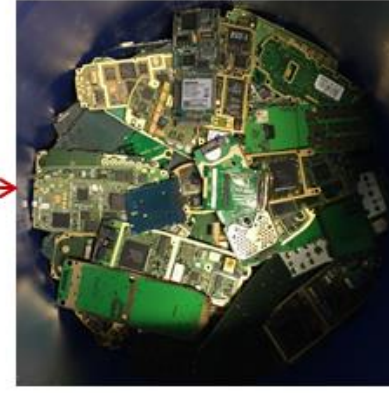
Karadeniz Teknik Üniversitesi tarafından temin edilen ve daha önce uygun şekilde kırılan ve Retsch marka ZM 200 model öğütücü yardımı ile sırasıyla, 250 μm ve 80 μm 'e kadar öğütülmüş bileşensiz ve bileşenli bilgisayar baskılı devre kartı numuneleri sırasıyla Numune 1 ve Numune 2 olarak kodlandırılmıştır. TUHH tarafından toplanan Numune 3 (ince fraksiyon, - 212 μm) ve 4 (iri fraksiyon, + 212 μm) cep telefonu baskılı devre kartlarını temsil ederken Numune 5 Türkiye'deki E-atık geri dönüşüm şirketi olan Exitcom Recyling (Kocaeli, Türkiye) tarafından toplanan yüksek tenörlü BDK (-212 μm) numunesidir. Numune 3, 4 ve 5, TUHH'da boyut küçültme işlemine tabi tutulmuştur. Toplanan atık cep telefonlarından manuel olarak ayrılan ABDK'ları, giyotin makas yardımı ile 2x2 cm boyutunda kesilmiş olup üç aşamalı bir kırma/öğütme işlemi ile başlangıçta 1,5 mm, daha sonra 0,75 mm'ye ve en son ise 0,25 mm'ye Retsch marka SM300 model kırıcı/öğütücü kullanılarak öğütülmüştür (Şekil 3.1.1). Bu bilgisayar baskılı devre kartı numuneleri TUHH'da karakterize edilmiştir. Numune 6-15 arasında bulunan numuneler Ludre Test Ölçüm ve Kalite Kontrol Yazılımları Firması (İstanbul, Türkiye) tarafından temin edilmiş olup Endüktif Kuplajlı Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES, BOUN) cihazı ile numune analizleri gerçekleştirilmiştir.



Toplanan atık cep telefonları



Manuel ayırma



Cep telefonu atık baskılı devre kartları



**Giyotin makas yardımı ile
2x2 cm'e parçalama**



**Retsch marka SM300
model tungsten karbid
kaplı kırıcı/öğütücü**



-250 μ m ABDK numunesi

Şekil 3.1.1. Atık baskılı devre kartlarının toplanması, ayrılması, boyut küçültme işlemleri

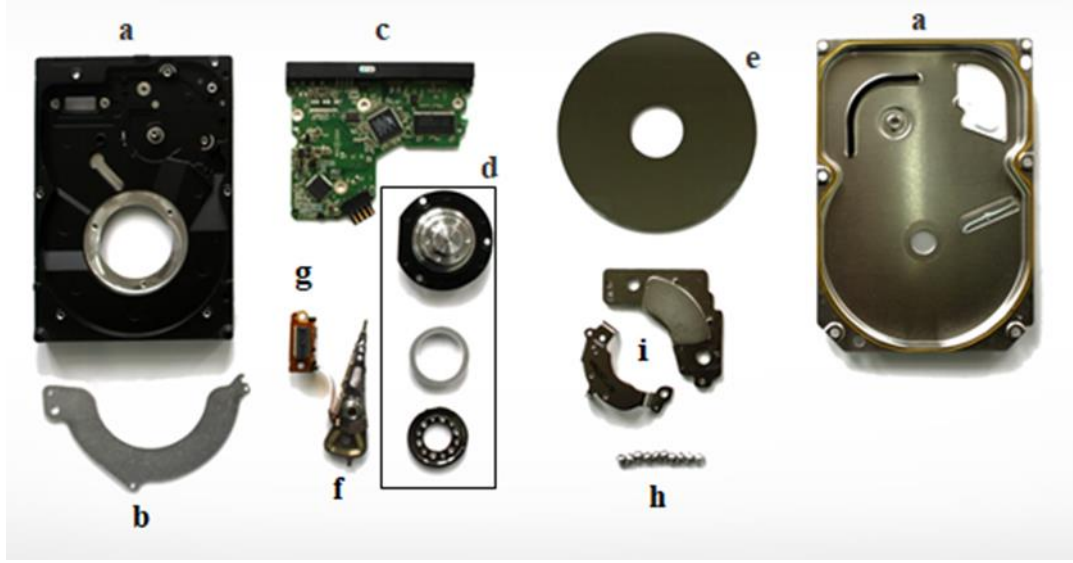
Tezde tüm atık cep telefonu baskılı devre kartları bir araya getirilip tek bir numune üzerinden deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Almanya'da toplanan ve kırma öğütme işlemleri ile 250 µm altına indirilen numunenin kimyasal karakterizasyonu DE-1 kodu ile bulgular kısmında sunulmuştur.

Hazırlanmış olan e-atık örneklerindeki ağır, değerli metallerin ve nadir toprak elementlerinin tespiti için mikrodalga destekli asitle parçalama ön işlemine tabi tutulmuştur. E-atık numuneleri, EPA Metodu 3050B'de (USEPA, 1996a) belirtildiği gibi Mars 6 Mikrodalga Reaksiyon Sistemi (CEM Cooperation, ABD) kullanılarak nitrik asitle (HNO₃) ve hidroklorik asitle (HCl) parçalanmıştır. Bu metoda göre parçalanmış örnekler 0,45 µm kalınlığındaki membran filtrelerden geçirilmiş, distile su kullanılarak 50 mL'ye seyreltilmiştir. Daha sonra, EPA Metodu 6010B'ye (USEPA, 1996b) göre Perkin Elmer Optima 2100 DV ICP-OES kullanılarak Boğaziçi Üniversitesi, Çevre Bilimleri Enstitüsünde analiz edilmiştir. Sonuçlar mg/kg (metal/e-atık) olarak belirtilmiştir. pH ölçümleri ise pH/ISE metre (Thermo Orion 2115000 Dual Star) ile yapılmıştır.

Ayrıca atık baskılı devre kartı numunesinin mineralojik yapısını belirlemek amacıyla Karadeniz Teknik Üniversitesinde Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile makroskobik - mikroskobik incelemeler ve enerji dağılımlı X-ışını spektrofotometre (EDS-Zeiss EVO LS10) cihazı ile analizleri yapılmıştır. Atık baskılı devre kartı toz numunesi karbon bandına yapıştırıldıktan sonra altın ile kaplanmış ve içerdiği metaller ve bulunuşları tayin edilmiştir.

3.1.2. Sabit disk sürücülerinin toplanması, ayrılması, boyut küçültme işlemleri ve karakterizasyonu

Exitcom Recyling (Kocaeli, Türkiye) tarafından toplanan sabit disk sürücülerinin ayırma ve boyut küçültme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Toplanan sabit disk sürücülerinin ayrılan parçaları ve NdFeB mıknatıslar Şekil 3.1.2 ve Şekil 3.1.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3.1.2. Ayrılan sabit disk sürücüleri (a. Montaj kasası, b. Sabitleyici c. Baskılı devre kartları, d. Mil motoru, e.Disk tabağı, f. Baş kolu, g. Aktüatör h. Montaj vidaları ve i.NdFeB mıknatıslar)



Şekil 3.1.3. NdFeB mıknatıslar

Son zamanlarda, NdFeB mıknatıslar kişisel bilgisayarın sabit disk sürücülerinin baş kontrolörü olarak yüksek performanslı elektronik ürünler için vazgeçilmez bir unsurdur. Nadir toprak elementleri doğal cevherler ile bir arada bulunmaktadır. Bu nedenle, sabit disk sürücülerinin mıknatıs kısmında bulunan nadir toprak elementlerinin kazanımı üzerine odaklanılmıştır.

Kırma ve öğütme işleminden önce, mıknatısların manyetik özelliğini ortadan kaldırmak amacı ile de-manyetizasyon işlemi uygulanmıştır. Sabit disk sürücülerinden ayrılan mıknatıslar 350°C'de 15 dak boyunca fırınlanarak de-manyetize edilmiştir. Mıknatıslar, boyut küçültme amacı ile Fritsch marka Pulverisette 16 model çapraz rotorlu değirmene beslenmiş ve 500 µm tane boyutuna öğütülmüş ve elenmiştir.

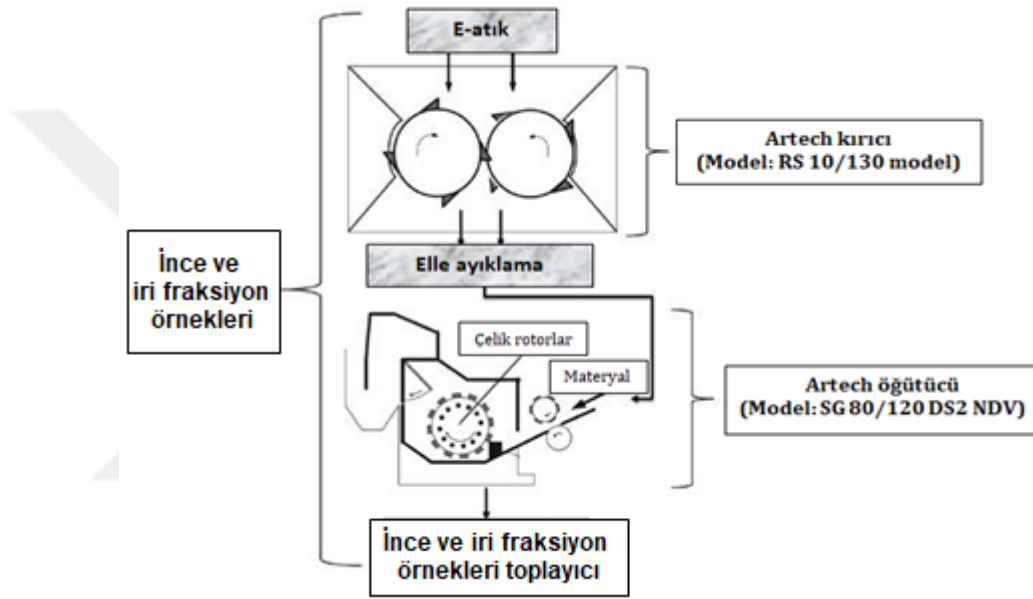
Mıknatıs numunesinin metal konsantrasyonları, X-Işınları Floresans (XRF) spektrometresi (Rigaku ZSX, Primus II) ile belirlenmiştir. XRF analizi Nd-K_{α1} (37,361 keV) ve Dy-L_{α1} (6,49 keV) kullanılarak 35 mA akım ve 40 kV voltaj altında gerçekleştirilmiştir. Tarama işlemi 5-70° aralığında ve 2θ için 0,24°/dak. tarama hızındadır. Manyetik giderme işleminden sonra, toz numuneler karbon bandına yapıştırılmış ve daha sonra altınla kaplanmıştır. Daha sonra Karadeniz Teknik Üniversitesi'nde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağıtımli X-ışını spektrometresi (EDS-Zeiss EVO LS10) ile incelenmiş ve SEM-EDS görüntüleri elde edilmiştir.

3.1.3. E-atıklara uygulanan mekanik işlemler sırasında toplanan ince ve iri fraksiyon örneklerinin karakterizasyonları

Atık elektrikli ve elektronik cihazların geri dönüşümünü sağlayan Avrupa genelinde bu hizmeti garanti edebilen çok az sayıda geniş hacimli büyük altyapıya sahip hizmet sağlayıcıları vardır. Remondis Electrorecycling (Lünen, Almanya) bu büyük şirketlerden biridir. Remondis Electrorecycling şirketi, 1992 yılından bu yana AEEE işleme tesisleri olarak faaliyetlerini yürütmektedir. İnce ve iri fraksiyon örnekleri Lünen'deki E-atık tesisinden alınmıştır. Aşağıdaki tesis bilgileri verilmiştir:

- Avrupa'nın en modern E-atık geri dönüşüm ve kazanım merkezi,
- Yılda yaklaşık 100.000 ton E-atık malzeme akışı,
- Lambaları hariç tüm e-atık kategorilerine hizmet vermesi,
- 3-4 vardiyada yaklaşık 100 personel

Şekil 3.1.4'te Remondis Electrorecycling (Lünen, Almanya) tesisinin basitleştirilmiş akım şeması verilmiştir. Tesise gelen e-atık malzemeleri, Artech marka kırıcı (Model: RS 10/130) aracılığı ile kırılmakta ve daha sonra büyük veya daha iri malzemeleri ayırmak için bir elle ayıklama işleminden geçirilmektedir. Elle ayıklama işleminden sonra e-atıklar, Artech öğütücü (Model: SG 80/120 DS2 NDV) kullanılarak öğütülmektedir. Bu işlemler esnasında oluşan ince malzeme, toz toplayıcıları tarafından tutulmaktadır. REMONDİS'ten gelen bu numune Şekil 3.1.5'te verilmiştir.



Şekil 3.1.4. E-atıklara uygulanan mekanik işlemlerde basitleştirilmiş akım şeması (Remondis Electorecycling)



Şekil 3.1.5. İnce ve iri fraksiyonlu e-atık numunesi

Toplanmış olan ince ve iri fraksiyonlu e-atık numunelerindeki ağır, değerli metallerin ve nadir toprak elementlerinin tespiti için mikrodalga destekli asitle parçalama ön işlemi gerçekleştirilmiştir. E-atık numuneleri, EPA Metodu 3050B'de (USEPA, 1996a) belirtildiği gibi Mars 6 Mikrodalga Reaksiyon Sistemi (CEM Cooperation, ABD) kullanılarak nitrik asitle (HNO_3) ve hidroklorik asitle (HCl) parçalanmıştır. Daha sonra, EPA Metodu 6010B'ye (USEPA, 1996b) göre Perkin Elmer Optima 2100 DV Endüktif Kuplajlı Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (ICP - OES) kullanılarak Boğaziçi Üniversitesi Çevre Bilimleri Enstitüsünde analiz edilmiştir. Bu metoda göre parçalanmış örnekler $0,45\ \mu\text{m}$ kalınlığındaki membran filtrelerden geçirilmiş, distile su kullanılarak 50 mL'ye seyreltilmiştir. Sonuçlar mg/kg (metal/e-atık) olarak belirtilmiştir.

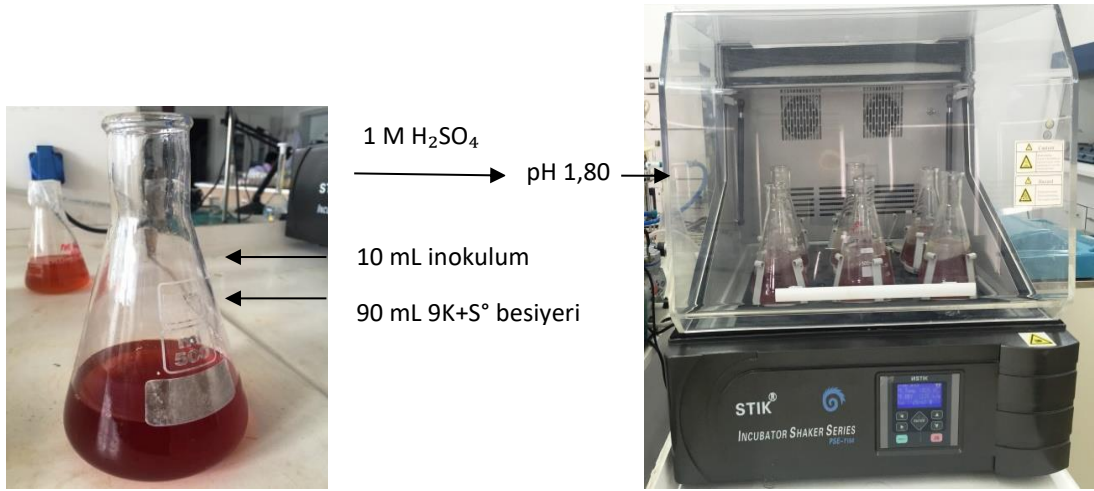
Ayrıca toplanan ince ve iri fraksiyon örneklerinin mineralojik yapısını belirlemek amacıyla Karadeniz Teknik Üniversitesi Metalurji-Malzeme Mühendisliği Bölümünde Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile makroskobik - mikroskobik incelemeler ve enerji dağılımlı X-ışını spektrofotometre (EDS-Zeiss EVO LS10) cihazı ile analizleri yapılmıştır. Karbon bandına yapıştırılan ve

sonrasında altın ile kaplanmış ince ve iri fraksiyonlu e-atık numunelerinin içerdiği metaller ve bulunuşları tayin edilmiştir.

3.2. Biyoliç Deneyleri İçin Ön İşlem Olarak Bakterilerin Aktifleştirilmesi

Acidithiobacillus ferrooxidans (DSM 11477, DSMZ/Almanya), *Acidithiobacillus thiooxidans* (DSM 9463, DSMZ/Almanya), *Leptospirillum ferrooxidans* (DSM 2705, DSMZ/Almanya) içeren karışık mezofilik bakteri kültürü biyoliç deneylerinde kullanılmıştır. *Acidithiobacillus ferrooxidans* Peru'da bulunan bir madenin drenaj suyundan, *Acidithiobacillus thiooxidans* Avustralya'da bulunan bir biyoliç reaktöründen, *Leptospirillum ferrooxidans* ise Ermenistan'da bulunan bir bakır yatağından izole edilmiştir.

Karışık bakteri kültürü, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -44,2, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -3,0, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -0,5, K_2HPO_4 -0,5, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -0,1, S° -1 g/L (Sülfür ilaveli 9K besiyeri) bileşimi ile hazırlanan besiyerinde düzenli olarak büyütülmüş ve muhafaza edilmiştir. Yüksek demir oksidasyonu kapasitesine sahip aktif inokulum elde etmek için kültür 9 g/L Fe (II) ve 1 g/L S° içeren besiyerine transfer edilmiş ve düzenli olarak alt kültürler elde edilmiştir. Alt kültürleri oluşturmak üzere 10 mL inokulum ve 90 mL 9K+ S° besiyeri, sıcaklık ve karıştırma hızı ayarlanabilen orbital çalkalayıcılarda (STIK PSE-T150 ve Gallenkamp OrbiSafe TS) 30°C ve 150 dev/dk'da inkübasyona bırakılmıştır (Şekil 3.2.1). Besiyerinin pH'sı bakteriyel gelişimi sağlamak amacı ile 1 M H_2SO_4 kullanarak 1,8'e ayarlanmıştır.



Şekil 3.2.1. Bakterilerin aktifleştirilmesi

Aktivasyon süreci boyunca belirli aralıklarla Thermo Orion 2115000 Dual Star pH metre ile pH, ORP ölçümleri yapılmış ve titrasyon yöntemi ile Fe (II) miktarı kaydedilmiştir. Titrasyon metodu Ek-A'de verilmiştir.

3.3. Biyohidrometalurjik ve Hidrometalurjik Yöntemler

3.3.1. Atık baskılı devre kartları

3.3.1.1. Biyoliç ön testleri

Numune karakterizasyonunda elde edilen sonuçlara göre, DE-1 kodlu cep telefonu baskılı devre kartı numunelerinde temel, değerli metaller ve nadir toprak elementleri (NTE) bulunduğu saptanmıştır. Tüm ABDK numunesi toplanarak elde edilen numunenin kimyasal karakterizasyonu araştırma bulguları kısmında DE-1 kodu ile verilmiştir ve ABDK ile gerçekleştirilen tüm deneysel çalışmalar bu numune ile gerçekleştirilmiştir. Biyoliç ön testleri 500 mL'lik erlenmayer kullanılmış olup çalışma hacmi 250 mL olarak belirlenmiştir. Sülfür ilaveli 9K besiyeri, inokulum ve ABDK numunesi erlenmayerlere eklenmiştir. Erlenmayerlerde gerçekleştirilen test parametreleri Çizelge 3.3.1'de sunulmuştur. Deneysel veriler -250 µm partikül büyüklüğüne sahip DE-1 numunesinin karakterizasyonuna göre değerlendirilmiştir.

Çizelge 3.3.1. Biyoliç ön test parametreleri

Kod	Başlangıç Fe (II) konsantrasyonu (g/L)	Katı oranı (%-a/h)	İnokulum (%-h/h)	pH
DE-1*SF**-C***	9	10	0	1,8
DE-1SF-1	1	10	10	1,8
DE-1SF-2	3	10	10	1,8
DE-1SF-3	5	10	10	1,8
DE-1SF-4	7	10	10	1,8
DE-1SF-5	9	10	10	1,8
DE-1SF-6	9	2,5	10	1,8
DE-1SF-7	9	5	10	1,8
DE-1SF-8	9	10	10	1,8
DE-1SF-9	9	15	10	1,8
DE-1SF-10	9	10	5	1,8
DE-1SF-11	9	10	10	1,8
DE-1SF-12	9	10	15	1,8
DE-1SF-13	9	10	20	1,8
DE-1SF-14	9	10	10	1,5
DE-1SF-15	9	10	10	1,8
DE-1SF-16	9	10	10	2,0
DE-1SF-17	9	10	10	2,5

*DE-1: Cep Telefonların Atık Baskılı Devre Kartı (-250µm) ** SF: Erlenmayerde gerçekleştirilen ön testler

***C:Kontrol

Farklı başlangıç Fe (II) konsantrasyonuna (1-9 g/L) sahip çözeltiler ön çalışma amacı ile test edilmiştir. Fe (II) oksidasyonunu 2-3 günlük aktivasyon süresince %90-100 oranında gerçekleştiren taze yetiştirilmiş aktif bakteri kültürleri ($\sim 10^7$ hücre/ml) aşı olarak kullanılmıştır. Çift tekrarlı gerçekleştirilen deneylerde Erlenmayerler Şekil 3.3.1'deki gibi orbital çalkalayıcı üzerine yerleştirilmiş ve 30°C ve 150 dev/dk'da test edilmiştir.



Şekil 3.3.1. 30°C ve 150 dev/dk'da çalıştırılan bir orbital çalkalayıcı üzerine yerleştirilmiş erlenmayerler

Sistemlerde süre optimizasyonu oldukça önemlidir ve süreci etkileyen parametreler değerlendirilir. Biyoliç testlerinde Fe (III)/Fe (II) oranı ile doğrudan bağlantılı olan redoks potansiyeli (oksidasyon-redüksiyon potansiyeli, ORP) değerleri, Fe (III)'ün oksitleyici görev görerek metallerin liçi üzerinde dolaylı şekilde etki etmesinden dolayı değerlendirilen en önemli parametrelerdendir (Gan vd, 2015). Daha yüksek ORP değerlerinin, metallerin liçi verimlerinin artmasında katkıda bulunduğu görülmüştür (Wei vd., 2018; Erust vd., 2020). Bunun yanında asidik mikroorganizmalar etkinliğini düşük pH koşullarında gösterdiğinden pH değerleri de süre optimizasyon çalışmalarında değerlendirilmiştir.

Optimizasyon çalışmaları ile belirlenen biyoliç işleminde deney süresi boyunca belirli aralıklarla (0., 2., 4., 6. ve 8. gün) numuneler alınmış ve bu numuneler metal analizi için kullanılmıştır. Her numune sterilizasyonu sağlamak amacı ile 0,45 µm Minisart şırınga filtre (Sartorius Stedim Biotech, Almanya) (Şekil 3.3.2)

kullanılarak filtre edilmiş ve analizden önce %1'lik HNO_3 çözeltisi ile seyreltilmiştir.



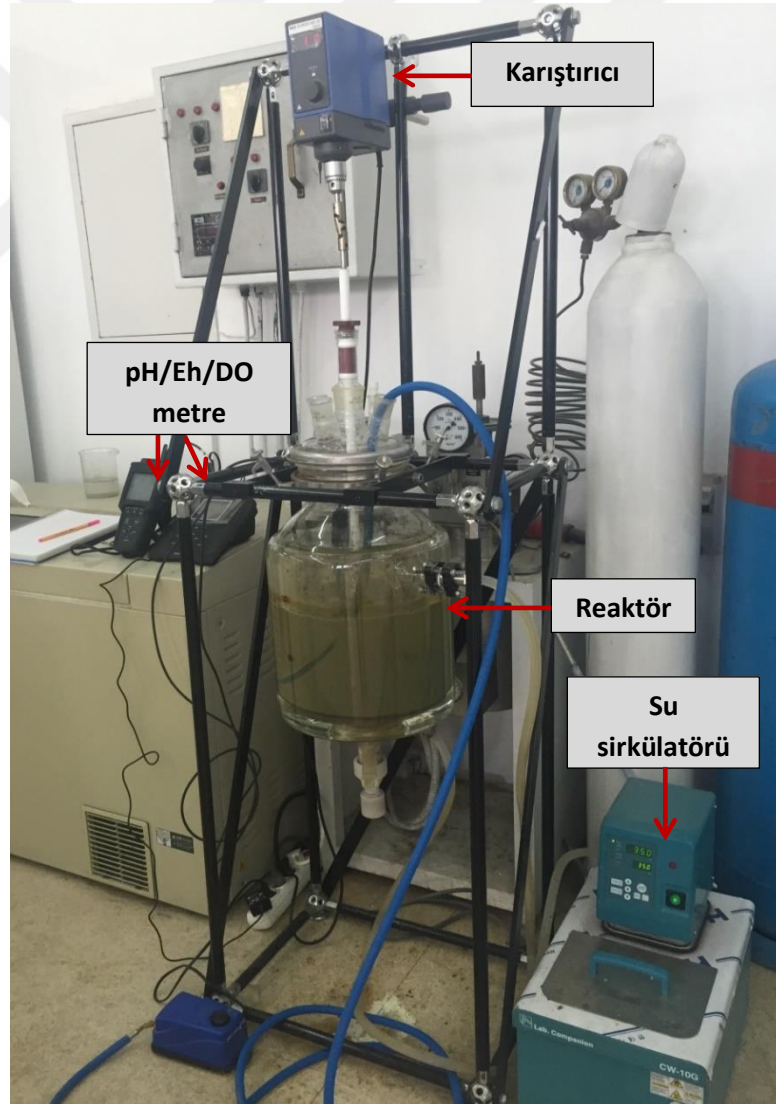
Şekil 3.3.2. Biyoliç sonrası filtrasyon

Fe (II) konsantrasyonu, indikatör olarak 0,005 M 1,10-Phenanthroline-(II) kompleksi kullanılarak 1 M H_2SO_4 varlığında standart 1 mM $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ile titre edilerek tayin edilmiştir (Ek-A). Reaktörde gerçekleştirilen biyoliç süreci boyunca pH'ı sabit tutmak için kullanılan asit (1 M H_2SO_4) miktarı kaydedilmiştir. pH ve oksitleme-indirgeme potansiyeli (ORP), Ag / AgCl referans elektrodu (Sentix 21, WTW, Almanya ve QR481X: Q, Hollanda) ile ölçülmüştür. Biyoliç testleri sonlandıktan sonra, katı ve sıvı kısım filtre edilip; katı kısım 80°C'de 6 saat boyunca kurutulmuş ve kral suyu ile çözdürülerek metal analizi gerçekleştirilmiştir. Metal analizleri katı ve sıvı analizlerine göre yorumlanmış ve yarı pilot reaktör testi için optimum parametreler bu analiz sonuçlarına göre seçilmiştir. Çözeltilerden metallerin analizi atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS-Agilent 240 FS, SDÜ) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.3.1.2. Yarı pilot reaktörde biyoliç testi

Atık cep telefonu baskılı devre kartları (DE-1) ile gerçekleştirilen laboratuvar ölçekli testlerin sonuçlarına göre, en uygun biyoliç koşulları; 9 g/L başlangıç Fe

(II) konsantrasyonu, %10 (a/h) katı/sıvı oranı, %10 (h/h) aktifleştirilmiş bakteri kültürü, 1,8 pH'tır. Bakır liç verimlerine göre seçilen bu parametreler yarı pilot ölçekli reaktör liçi koşulları olarak seçilmiş olup bu test 150 dev/dk sabit karıştırma hızı ve 30°C sıcaklık koşulları altında 10 L'lik cam reaktör içinde 8 L'lik çalışma hacminde gerçekleştirilmiştir (Şek. 3.3.3). Reaktör içerisindeki çalışma sıcaklığı, ısıtmalı/soğutmalı su sirkülatörü (Lab Companion CW-10G) kullanılarak reaktörün ceketinden dolaşan su ile sabit tutulmuştur. Karıştırma IKA marka Eurostar 20 model karıştırıcı ile sağlanmıştır. Başlangıçta, DO seviyesi basınçlı oksijen ve karbondioksit tüpü kullanılarak 1 mg/L'de sabitlenmiştir. Reaktör içerisindeki kültür ortamının pH'sı, 3M H₂SO₄ eklenerek 1,8'e indirilmiştir.



Şekil 3.3.3. 10 L'lik yarı pilot reaktörde biyoliç testi

3.3.1.3. Yüklü çözeltilerin saflaştırılması ve metallerin kazanımı

Atık baskılı devre kartlarının biyoliçi sonrası filtre edilen yüklü çözeltilerden metallerin seçimli olarak kazanılması için çeşitli saflaştırma yöntemleri kullanılmıştır. Yüklü çözeltisinin pH'ı 2,2 olarak belirlenmiştir. Ferröz demir (Fe^{2+}) konsantrasyonu Ek-A'da verilen potasyum permanganat ($KMnO_4$) ile titrimetrik analiz yöntemi ile belirlenmiştir. Ferrik demir (Fe^{3+}) konsantrasyonu, AAS cihazı (Agilent, 240FS) ile analiz edilen toplam demir konsantrasyonundan Fe^{2+} konsantrasyonunun (titrasyon ile) çıkarılması ile hesaplanmıştır. Yüklü çözeltilerin ortalama 17330 mg/L Cu, 8850 mg/L Fe ve 18 mg/L Nd içerdiği belirlenmiştir. Çözelti saflaştırma ve metal kazanımı testlerinde elde edilen çözeltilerin bakır, demir ve neodimyum analizleri Süleyman Demirel Üniversitesi'nde gerçekleştirilmiştir.

3.3.1.3.1. Demirin uzaklaştırılması

3.3.1.3.1.a. Hidroksit çöktürme testleri

Yüklü liç çözeltisinde (YLÇ) $Fe(II)$ halinde bulunan demirin $Fe(III)$ haline oksitlenmesi ile demirin hidroksit olarak ($Fe(OH)_3$) bakırdan seçimli uzaklaştırılması/çöktürülmesi ve ikinci aşamada bakırın çöktürülerek kazanımı araştırılmıştır. Yüklü liç çözeltisine (YLÇ) hidrojen peroksit (%30 H_2O_2) $H_2O_2/YLÇ$ (h/h): 0,5 oranında ilave edilerek 30 dk. karıştırılmıştır. Kademeli olarak pH, 2,8 ve 5,4'e ayarlandıktan sonra 5 dk. süreyle 30 dev/dk hızında çözeltiler karıştırılmıştır. Çöktürme işlemi sonunda çökelekler filtre edilmiş ve berrak kısımdan örnek alınarak metal analizleri yapılarak çöktürme verimleri aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$\text{Çöktürme verimi (\%)} = (w_b - w_a) / w_b \times 100\% \quad (3.1)$$

Çöktürme veriminin hesaplanması için kullanılan formülde yer alan w_b ve w_a ifadeleri, sırasıyla çöktürme öncesi ve sonrasında çözeltideki demirin miktarını göstermektedir.

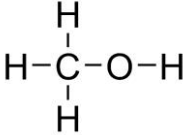
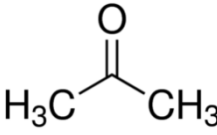
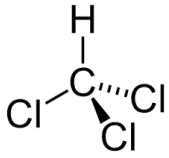
3.3.1.3.1.b.Götüt çöktürme testleri

Bu testlerde demirin hidroksit olarak çöktürülmesine alternatif olarak götüt ($FeOOH$) olarak çöktürülmesi/uzaklaştırılması ve ikinci aşamada bakırın çöktürülerek kazanımı araştırılmıştır. Süre demirin çökmesine etkisi araştırılmıştır. Testler, pH 3,5 ve 90°C koşullarında yapılmıştır. Testler sırasında buharlaşmayı engelleyebilmek için Erlemeyer flaskların ağızları kapalı tutulmuş ve havalandırmayı sağlamak amacı ile oksijen kaynağı olarak oksijen tüpü (99,9% O_2) kullanılmıştır. Yüklü çözelti (250 mL) 500 mL hacimli Erlemeyer flasklara aktarıldıktan sonra kireç kullanılarak pH ayarlanmıştır. Çözeltinin karıştırılması için karıştırıcı ve sıcaklığın sabitlenmesi amacı ile sıcaklık kontrollü manyetik karıştırıcılar (DAIHAN, SMHS-3) kullanılmıştır.

3.3.1.3.2. Solvent yer değıştirme kristalizasyonu ile bakır kazanımı

Bu yöntem yüklü çözeltilerden bakır kazanımı için detaylı olarak araştırılmıştır. Testlerde organik çözücü (solvent) olarak methanol (%99,8), aseton ($\geq$ %99,5) ve kloroform ($\geq$ %99,9) kullanılmıştır (Çizelge 3.3.2). Bu üç organik çözücünün bakır kazanımına etkisi hacimce (h/h) 1, 2 ve 3 organik/sulu faz (Organic/Aqueous; O/A) oranlarında test edilmiştir. Yüklü çözeltide herhangi bir pH ayarlaması yapılmadan organik solventler gerekli hacimlerde doğrudan çözeltiye (10 mL) ilave edilmiştir. Çözeltilerin karıştırılmasında PTFE kaplı manyetik barlar ve çoklu manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Karıştırma süresi 10 dk.'dır.

Çizelge 3.3.2. Testlerde kullanılan organik solventlerin bazı kimyasal/fiziksel özellikleri

Özellik	Methanol	Aseton (propanon)	Kloroform
Kimyasal formül	CH ₃ OH	(CH ₃) ₂ CO	CHCl ₃
Yapısal formül			
Dielektrik sabiti (ε)	32,6	20,6	4,8
Kaynama noktası (°C)	64,7	56	61,2

3.3.1.3.3. Değerli metal ve nadir toprak elementlerinin kazanımı

3.3.1.3.3.a.Oksitleyici klorür liçi ile değerli metallerin kazanımı

Biyoliç testi sonunda filtre edilip kurutulan katı numune (DE-1RS), ICP-OES cihazında (TUHH) analiz edilmiş, oksitleyici klorür liçinde besleme materyali olarak kullanılmıştır. Oda sıcaklığında ve % 10 (a/a) katı yoğunluğu ile gerçekleştirilen oksitleyici klorür liçinde liç çözeltisi olarak 3 M HCl+%2 h/h H₂O₂+ 2,5 M NaCl kullanılmıştır. Çözelti oda sıcaklığı ve 150 dev/dk karıştırma hızında Heidolph R7R2021 model teflon-kaplı 45° eğimli bıçağa sahip karıştırıcı ile karıştırılmıştır. HCl+H₂O₂+NaCl reaktifleri ile gerçekleştirilen bu aşamada H₂O₂ kademeli olarak eklenmiş, miktarı ORP ölçümleri ile 2% h/h olarak belirlenmiş olup zamana bağlı eklenen H₂O₂ miktarı tablosu ve ORP ölçüm bulgular kısmında verilmiştir. 30 dakika sonunda çözelti filtre edilerek katı kısım 80°C'de 6 saat boyunca kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Katı numune örneği EPA 3050B yöntemi kullanılarak kral suyu ile çözdürülmüş, çözeltilerden değerli metal ve nadir toprak elementlerinin analizleri atomik absorpsiyon spektrofotometresi (Agilent 240 FS, SDÜ) kullanılarak yapılmıştır.

3.3.1.3.3.b.Kral suyu ile nadir toprak elementlerinin kazanımı

Oksitleyici klorür liçi testleri sonucunda elde edilen bulgular ile nadir toprak elementlerinin kazanımı için kral suyunda liç testinin gerçekleştirilmesi uygun bulunmuştur. Kral suyu ($\text{HCl}:\text{HNO}_3\text{-3:1}$) ile gerçekleştirilen liç yönteminde besleme numunesi olarak oksidatif klorür liçi sonrasında filtre edilen katı numune kullanılmış ve verim hesaplamaları bu katı numune analizlerine göre hesaplanmıştır. %10 katı/sıvı oranı ile gerçekleştirilen bu aşamada karıştırma hızı 80 dev/dk, liç sıcaklığı 80°C'dir. Kral suyu ile liç testi sonrası elde edilen çözelti filtre edilerek liç katısı EPA 3050B yöntemi kullanılarak kral suyu ile çözdürülmüş, çözeltilerden değerli metal ve nadir toprak elementlerinin analizleri atomik absorpsiyon spektrofotometresi (Agilent 240 FS) kullanılarak yapılmıştır.

3.3.2. NdFeB mıknatıslar

3.3.2.1. Biyoliç

Mezofilik bakteri (*Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*) içeren karışık kültür biyoliç deneylerinde kullanılmıştır. Karışık kültürler, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -44.2, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -3.0, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -0.5, K_2HPO_4 -0.5, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -0.1, S-1 g/L (Sülfür ilaveli 9K besiyeri) bileşimi ile hazırlanan besiyerinde düzenli olarak geliştirilmiştir. Biyoliç prosesinin optimizasyonunu gerçekleştirmek amacı ile biyoliç ön testi 500 mL'lik erlenmayerde gerçekleştirilmiş olup çalışma hacmi 250 mL olarak belirlenmiştir. 9K+S° besiyeri, %10 (h/h) inokulum ve %1 (a/h) katı oranı NdFeB mıknatıs numunesi içeren erlenmayerde orbital çalkalayıcı üzerine yerleştirilmiş ve 30°C'de 150 dev/dk'da test edilmiştir. Deney pH'sı, asidofilik bakterilerin bakteriyel etkinliği sağlamak ve devam ettirmek amacı ile 6 M H_2SO_4 kullanarak 1,8'e ayarlanmış ve ilave edilen asit miktarı da kaydedilmiştir.

Deney süresi boyunca, önceden belirlenen aralıklarla (0., 3., 6., 12., 18., 24., 30. ve 36. saat) pH, oksitleme-indirgeme potansiyeli (ORP) ölçümleri ve numuneler alınmış olup bu numuneler Nd, Dy ve Fe analizi için kullanılmıştır. Her numune sterilizasyonu sağlamak amacı ile 0.45 mikron Minisart şırınga filtre (Sartorius Stedim Biotech, Almanya) kullanılarak filtre edilmiş ve analizden önce %1'lik HNO_3 çözeltisi ile seyreltilmiştir. Deneysel veriler -500 μm tane boyutuna sahip TR-1 numunesinin karakterizasyonuna göre değerlendirilmiştir.

3.3.2.2. Liç

Liç deneyleri istenilen tane boyutuna (<0,5 mm) öğütülen demanyetize NdFeB mıknatıslar ile kesikli bir sistem şeklinde gerçekleştirilmiştir. Liç işlemlerinde kullanım için belirlenen inorganik (HCl , HNO_3 , H_2SO_4) ve organik asitler (asetik asit- CH_3COOH , okzalik asit- $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$) liç işlemi öncesi hazırlanmıştır. Liç testleri, 100 mL'lik cam erlenmayerlerde asitlerin (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , kral suyu, asetik asit ve okzalik asit) çalışmalar için belirlenen konsantrasyonları veya oranları ile 50 mL çalışma hacminde gerçekleştirilmiştir. Asit çözeltilerine 1'er g numune eklenerek çoklu manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiştir. Liç süresi optimizasyon çalışmaları yapılarak hem organik hem de inorganik asitler için optimum liç süreleri belirlenmiştir. Karıştırma hızı 170 dev/dk'dır. Deneyler için kullanılan liç koşulları Çizelge 3.3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3.3. Liç Parametreleri

Reaktif	Molarite (M)	Sıcaklık (K/°C)	Süre (dk)	Katı/Sıvı oranı (g/L)
HCl	1,0	300/27	15	20
HCl	2,0	300/27	15	20
HCl	3,0	300/27	15	20
HNO ₃	1,0	300/27	15	20
HNO ₃	2,0	300/27	15	20
HNO ₃	3,0	300/27	15	20
H ₂ SO ₄	1,0	300/27	15	20
H ₂ SO ₄	2,0	300/27	15	20
H ₂ SO ₄	3,0	300/27	15	20
HCl&HNO ₃	3:1*	300/27	15	20
HCl&HNO ₃	3:2*	300/27	15	20
HCl&HNO ₃	1:1*	300/27	15	20
Asetik asit	1,0	300/27	300	20
Asetik asit	2,0	300/27	300	20
Asetik asit	3,0	300/27	300	20
Okzalik asit	1,0	300/27	300	20
Okzalik asit	2,0	300/27	300	20
Okzalik asit	3,0	300/27	300	20

*Hacim oranı

Öğütülmüş mıknatıs numuneleri asitlere konulmuş ve kısa sürede reaksiyon kabında renk değişimi gerçekleşmiştir. Kral suyu ile gerçekleştirilen liç deneyleri çeker ocak içerisinde yapılmıştır. EPA3051A mikrodalga çözündürme yönteminden esinlenerek, liç işleminde karışık asitler de kullanılmıştır. Karışık asitler ile yapılan liç testlerinde, ilk olarak 3:1 hacimsel oranda (kral suyu) uygulanmış ve daha sonra, konsantre nitrik asit ve hidroklorik asit hacmi oranı 3:2 ve 1:1 olarak çeşitlendirilmiştir. Bu karışık asitler deneylerden kısa bir süre önce çeker ocakta hazırlanmıştır.

Liç verimi aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Liç verimi (\%)} = w_l / w_t \times 100\% \quad (3.2)$$

Liç verimi hesaplama için kullanılan formülde, w_l , asitler tarafından çözündürülen metal ağırlığı, w_t ağırlıkça mikrodalga çözündürme işlemi sonrası besleme materyal (öğütülmüş NdFeB mıknatıslar) üzerinden hesaplanan metal ağırlığı olarak kabul edilmektedir.

3.3.2.3. Demir çöktürme testleri

Çöktürme çözeltilerden metal iyonlarının ayrıştırılması için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Çöktürme süreci genellikle pH ayarlanması veya kimyasal ilavesi ile başlar ki bu süreçte metal iyonları, metal hidroksitler ya da çözünmeyen metal tuzlarına dönüşerek çökerler. Liç aşamasından sonra, metal bileşenleri liç çözeltisi içinde çözölmüş halde bulunmaktadır. Diğer metal iyonlarından Nd ve Dy'ü ayırmak için, çözeltinin pH değerini ayarlamamanın iyi bir hidrometalurjik çöktürme yöntemi olduğu gösterilmiştir (Lee vd., 2013). Daha önceki çalışmalar, demirin e-atıkların liç çözeltilerinden demir oksit/hidroksit bileşikleri olarak uzaklaştırılması sırasında yüksek metal kayıplarının meydana gelebileceğini göstermiştir (Tian vd., 2019; Yazici vd., 2014b). Genellikle Fe, hava veya peroksit ilavesi ile oksitlenir ve daha sonra jarosit ($MFe_3(SO_4)_2OH_6$) olarak çökeltirir; burada M, kullanılan reaktif maddeye bağlı olarak K, Na veya NH_4 olabilir (Önal vd., 2017b). Fakat bu süreçte, YLÇ'nde Fe (II) halinde bulunan demirin Fe(III) haline hava ile oksitlenmesi, demir hidroksit olarak çökme ile uzaklaştırılması ve daha sonra nadir toprak elementlerinin iyonik sıvılar ile çözücü ekstraksiyonu prosesleri incelenmiştir. Liç çözeltilerinden demir hidroksit olarak demir çökmesi, pH 2,5 (pH ayarı için 1 M NaOH kullanılarak), 25°C'de atmosferik koşullar altında gerçekleştirmiştir.

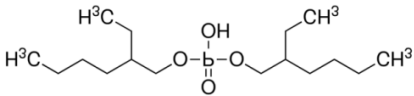
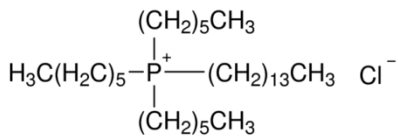
Kütle denklığı çalışmaları da Nd ve Dy miktarı çökeltilinin analiz edilmesi ile belirlenmektedir. Bilindiği kadarıyla, yüksek saflıkta Nd ve Dy'un atık NdFeB mıknatıslardan kazanımını engelleyen yüksek miktardaki Fe için değişen pH ile

basit bir çöktürme işlemi düşünülmüştür. pH ayarlanması ve kontrolü ile kazanım işleminin ikinci basamağı olan seçimli çöktürme yöntemi ile Fe'in sıvı liç çözeltisi ortamından demir hidroksit olarak uzaklaştırılması hedeflenmiştir. Demir için çöktürme verimi Denklem 3.1'e göre hesaplanmıştır.

3.3.2.4. Solvent ekstraksiyon

Organofosfor bileşiği olan Di-2-etilhekzil fosforik asit (D2EHFA) ve iyonik sıvı olan trihekzil tetradesil fosfonyum klorür (CYPHOS® IL101), Merck KGaA, Darmstadt, Almanya tarafından sağlanmıştır. İyonik sıvılar üzerine gerçekleştirilen çalışmalarda ekstraktant konsantrasyonu, sıcaklık ve pH etkileri araştırılmıştır. Ekstraksiyon deneyleri için, 10 mL organik faz (0,1 ile 0,4 M arasında), 30 dakika boyunca mekanik bir çalkalayıcı yardımı ile çalkalanmış ve daha sonra ayırma hunileri ile ayrılmıştır. Sıcaklığın etkisini incelemek için 25, 40, 65 ve 80°C'de deneyler gerçekleştirilmiştir. Demir çöktürme işleminin ardından ölçülen çözelti pH'ı 4,5 ve 0,5 M HCl asit ile ayarlanan 1,5, 2,5 ve 3,5 pH değerinde pH etkisi incelenmiştir.

Çizelge 3.3.4. Testlerde kullanılan D2EHFA ve CYPHOS® IL101'in bazı kimyasal/fiziksel özellikleri

Özellik	D2EHFA	CYPHOS® IL101
Moleküler formül	$(C_8H_{17})_2PO_2H$	$C_{38}H_{68}ClP$
Yapısal formül		
Sinonim adı	Di-2-etilhekzil fosforik asit, Bis(2-etilhekzil) fosfat, HDEHP, HDEHPA	Trihekzil tetradesil fosfonyum klorür
Donma noktası (°C)	-60	-69,8
Kaynama noktası (°C)	209	303
Yoğunluk (g/mL)	0,9740	0,8819

3.3.2.5. AAS analizleri

Liç ve çöktürme deneylerinde analiz için alınan çözeltiler öncelikle kaba filtre kağıdı ile filtrasyon işlemine tabi tutulmuştur. Çöktürme işlemi sırasında çökeltinin gözlemlendiği aralıklarda her 0,2 pH değişikliğinde 2 mL numune çözeltilisi alınmıştır. Metal ihtiva eden çözücü %1 (h/h) HNO₃ içeren deiyonize su ile seyreltildikten sonra AAS (Agilent 240 FS) cihazı ile Süleyman Demirel Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Kimyasal & Biyolojik Kazanım Laboratuvarında analiz edilmiştir.

Cihaz tarafından konsantrasyon (C), mg/L olarak hesaplanmıştır. Mıknatıs bileşimi kıyaslamak amacı ile aşağıdaki formül yardımıyla mg(element)/kg(mıknatıs)'a dönüştürülmüştür.

$$C \text{ (mg/kg)} = (\text{mg/L} \times 1\text{L}/1000\text{mL} \times 50\text{mL}) / (1\text{g} \times 1\text{kg}/1000\text{g}) \quad (3.3)$$

3.3.3. İnce fraksiyonlu e-atık numuneleri

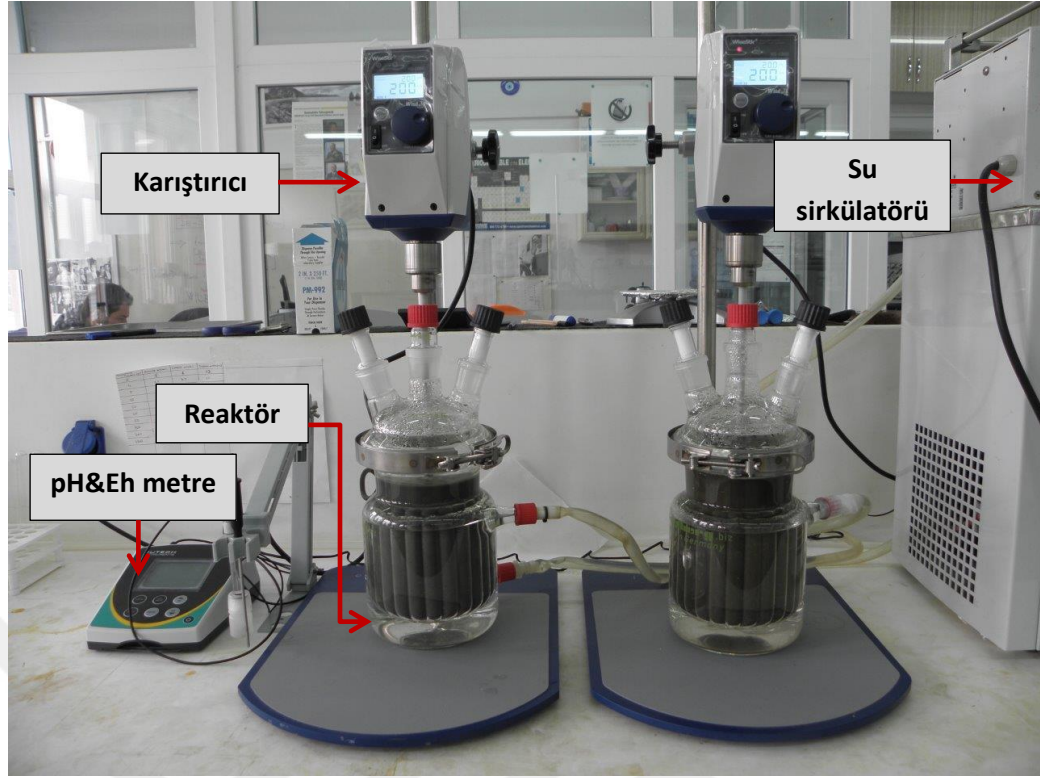
3.3.3.1. Biyoliç testleri

İnce ve iri taneli karışık e-atık numunelerinin ilk karakterizasyonu, atık hacmi ve tane boyutu göz önünde bulundurularak DE-3 kodlu ince fraksiyonlu e-atık numunesi ile biyoliç testlerinin gerçekleştirilmesi daha uygun bulunmuştur. Ön liç koşulları Çizelge 3.3.5'te verilmiş olup ince fraksiyonlu e-atık numunesi (DE-3) ile yatay çalkalayıcıda 250 mL çalışma hacminde gerçekleştirilen laboratuvar ölçekli testlerin sonuçlarına göre, en uygun biyoliç koşulları seçilmiş ve 1 L'lik reaktörde test edilmiştir (Şekil 3.3.4). 200 dev/dk sabit karıştırma hızı ve 30°C sıcaklık koşulları altında 1 L'lik ceketli cam reaktörde (Rettberg-1L) gerçekleştirilen biyoliç testinde tam kapasite ile çalışılmıştır. Reaktör içerisindeki çalışma sıcaklığı, ısıtmalı/soğutmalı su sirkülatörü (Numan SMI100) kullanılarak reaktörün ceketini içinden dolaşan su ile sabit tutulmuştur.

Karıştırma Heidolph marka RZR 2021model karıştırıcı ile sağlanmıştır. Başlangıçta, DO seviyesi basınçlı oksijen tüpü kullanılarak 1 mg/L'de sabitlenmiştir. Reaktör içerisindeki kültür ortamının pH'sı, 3M H₂SO₄ eklenerek sabit tutulmuştur, 30°C'de 200 dev/dk karıştırma hızında çalışılmıştır.

Çizelge 3.3.5. İnce fraksiyonlu e-atık numunesi numunesi (DE-3) biyoliç deney koşulları

Kod	Başlangıç Fe (II) konsantrasyonu (g/L)	Katı oranı (%-a/h)	İnokulum (%-h/h)	pH
DE-3-1	1	10	10	1,8
DE-3-2	5	10	10	1,8
DE-3-3	9	10	10	1,8
DE-3-4	9	5	10	1,8
DE-3-5	9	10	10	1,8
DE-3-6	9	15	10	1,8
DE-3-7	9	10	5	1,8
DE-3-8	9	10	10	1,8
DE-3-9	9	10	15	1,8
DE-3-10	9	10	10	1,5
DE-3-11	9	10	10	1,8
DE-3-12	9	10	10	2,5



Şekil 3.3.4.1 L'lik reaktörde biyoliç testi

3.3.3.2. Kademeli çöktürme testleri

Bu testlerde demirin hidroksit olarak ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) bakırdan seçimli uzaklaştırılması/çöktürülmesi ve ikinci aşamada bakırın bakır hidroksit ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) olarak çöktürülerek kazanımı araştırılmıştır. Yüklü liç çözeltisinde (YLÇ) Fe(II) halinde bulunan demirin Fe(III) haline oksitlenmesi için yüklü çözeltilere hidrojen peroksit (%30 H_2O_2) H_2O_2 /YLÇ (h/h): 0,5 oranında ilave edilerek 30 dk. karıştırılmıştır. Kademeli olarak pH, 2,8 ve 5,4'e ayarlandıktan sonra 5 dk. süreyle çözeltiler karıştırılmıştır. Karıştırma hızı 300 dev/dk'dır. Çöktürme işlemi sonunda çökelekler filtre edilmiş ve berrak kısımdan örnek alınarak metal analizleri yapılarak çöktürme verimleri (%) denklem 3.1'e göre hesaplanmıştır.

3.4. Teknik ve Ekonomik Değerlendirme

İstatistiksel bir yaklaşım olan deneysel tasarım teknikleri, araştırma ve geliştirme faaliyetlerinin tümünde kullanılabilen, kaynakları verimli kullanıp kaliteyi arttırarak maliyetleri azaltan, sonuçların güvenilirliğini sağlamlaştırıp diğer tüm kalite tekniklerini tamamlayan ve destekleyen tekniklerdir (Mcshane, 1992). Proses tasarımı, bir proses tesisini inşa etmeden, genişletmeden veya sonradan donatmadan önce yapılan kavramsal çalışmadır. İki ana faaliyetten oluşur. Bunlardan biri proses sentezi, diğeri ise proses analizidir. Proses sentezi, istenilen ürünü kabul edilebilir bir maliyet ve kalitede üretebilen bir dizi işlemin (işlem adımları) seçilmesi ve düzenlenmesidir. Proses analizi, farklı proses sentez çözümlerinin değerlendirilmesi ve karşılaştırılmasıdır. Genel olarak, bir sentez aşamasını genellikle bir analiz aşaması izler ve analiz sonuçları sonraki sentez aşamasını belirler. Proses tasarımı, proje teknik ve ekonomik değerlendirmesi, birçok farklı bilimsel ve mühendislik disiplinlerinden gelen bilgilerin entegrasyonunu gerektirir (Petrides, 2000).

Tezin ekonomik modelleme çalışmaları kapsamında, yazılımı Intelligen Inc. tarafından yapılmış olan SuperPro Designer Version 9.0 programı kullanılmıştır. Program ile tesis simülasyonu oluşturularak tesis için gerekli ekipmanlar, bu ekipmanların çalışma koşulları, ekipmanlarda gerçekleşen reaksiyonlar, gerekli kimyasallar belirlenerek sisteme girilmiş ve tesis akım şeması, maliyetler, masraflar, elde edilen ürün miktarı ve ekonomik olarak değeri belirlenmiştir.

Yarı-pilot ölçekli liç ve çöktürme deneylerinden elde edilen veriler dikkate alınarak belirlenen proses koşulları, kesikli tesis işletme (batch design) modu seçilerek programa uygulanmıştır. Tesiste kullanılan kimyasallar, gerçekleşen tepkimeler programa girilmiş, tesis giriş ve çıkış bağlantıları yapılmış ve akım şeması oluşturulmuştur. Programdan çıktı olarak alınan veriler araştırma bulguları kısmında verilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. E-atık Numunelerinin Kimyasal Karakterizasyonu

4.1.1. Atık baskılı devre kartlarının kimyasal karakterizasyonu

Numune 1-15 kodlu numunelerinin analizleri farklı e-atıkların kimyasal karakterizasyonlarını değerlendirme amaçlı gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ortalama metal içerikleri mg/kg olarak Çizelge 4.1.1'de gösterilmiştir. Çizelge 4.1.1'deki ortalama sonuçlar Numune 1 ve 2'de en yüksek metal konsantrasyonunun sırasıyla 166,7 ve 105,7 g/kg ile bakır (Cu) olduğunu ve nadir toprak elementi olan Nd içeriklerinin ise sırasıyla 129 ve 156 mg/kg olduğunu göstermektedir. Analizlere bakıldığında, tüm numunelerde yüksek miktarda Cu içeriği ve düşük miktardaki kadmiyum (Cd) içeriği göze çarpmaktadır. Değerli metaller açısından bakıldığında, PCB numunelerinden Numune 3 ve 4'te paladyum (Pd), platin (Pt), Au ve Ag bulunurken, yüksek tenörlü PCB numuneleri olan Numune 1, 2 ve 5'te Pd tespit edilememiştir. Nd, her bir numunede saptanan tipik bir cep telefonu bileşeni iken genellikle mıknatıslarda kullanılan NTE'den olan Praseodim (Pr) ve Dispersiyum (Dy), sadece Numune 3'te tespit edilmiştir.

Çizelge 4.1.1.Baskılı devre kartlarının kimyasal analizi

Metal*	Numune 1	Numune 2	Numune 3	Numune 4	Numune 5
La	21,3	89,3	428	7,8	26,4
Nd	129	156	7749	76	544
Ce	17	1,5	TE	8,8	11,6
Pr	TE**	TE	983	TE	TE
Dy	TE	TE	93,6	TE	TE
Pd	74,9	TE	394	137	0
Pt	44,2	37,7	33,6	25,8	24,8
Au	168	37,8	1594	167	277
Mo	350	109	41,8	21,9	79,9
Co	173	768	300	104	109
Cd	7,2	8,2	8	0,2	24,7
Mn	229	292	2300	4954	4718
Cr	1001	332	143	15000	884
Ag	695	418	5932	1702	957
Fe	19432	28836	10092	103930	59210
Al	15092	50790	15850	19675	43400
Pb	23226	33846	15643	1896	12057
Cu	166720	105720	282390	589800	68300
Ni	4930	3907	14986	20086	3884
Zn	9307	12719	13630	18880	14608
Si	11595	5868	13828	13216	13132
Sn	43165	43954	27125	3740	19270

*: Ortalama metal içerikleri mg/kg olarak sunulmuştur.

*TE: Tespit edilemedi.

Çizelge 4.1.1'in devamı

Metal*	Numune 6	Numune 7	Numune 8	Numune 9	Numune 10
La	3,1	9,0	155	0,8	TE
Nd	861	706	2815	1212	1268
Ce	2,4	TE	TE	0,7	TE
Pr	82,3	TE	TE	30,5	TE
Dy	TE**	TE	62,5	5,1	TE
Pd	1508	TE	9,0	683	TE
Pt	8,3	21,3	32,3	19,6	41
Au	2979	616	2437	2959	2630
Mo	15,6	7,8	106	15,1	18,4
Co	10529	27,2	143	15531	21069
Cd	44,4	2,8	6,6	150	6,1
Mn	9461	6868	1445	5191	2723
Cr	168	108	195	823	2162
Ag	2280	645	2533	3421	6708
Fe	42295	25011	23565	87001	163772
Al	3937	7054	8915	8643	9869
Pb	14836	871	1587	16769	5879
Cu	164020	249537	324654	177593	131753
Ni	29087	9868	32293	29048	29828
Zn	11803	7454	28123	26707	21112
Si	11703	17004	15418	14145	11663
Sn	27719	23245	62724	42453	49898

*: Ortalama metal içerikleri mg/kg olarak sunulmuştur.

*TE: Tespit edilemedi.

Çizelge 4.1.1'in devamı

Metal*	Numune 11	Numune 12	Numune 13	Numune 14	Numune 15
La	3,6	11	TE	23,8	18,7
Nd	164	599	1353	463	487
Ce	TE**	ND	TE	TE	TE
Pr	TE	ND	TE	TE	TE
Dy	22,6	4,3	14,9	38	18,7
Pd	TE	TE	TE	41,2	263
Pt	41,5	22,2	7,2	23,6	28,5
Au	1160	648	3106	2929	1430
Mo	7,2	23,9	13,3	27,4	31
Co	178,1	53,6	11721	274	109
Cd	2,7	1,6	416	8	6,2
Mn	1221	2404	1436	3477	1228
Cr	88,5	112	306	3862	326
Ag	1654	1726	1491	2016	2047
Fe	32049	20423	66235	37199	33897
Al	12121	13169	11568	10400	11489
Pb	24081	970	25785	7328	2574
Cu	190105	370416	233829	227487	377964
Ni	29992	13579	27131	23787	20971
Zn	36745	8225	46203	21239	2277
Si	13536	16558	17641	17765	18047
Sn	32234	34260	51380	51790	28287

*: Ortalama metal içerikleri mg/kg olarak sunulmuştur.

*TE: Tespit edilemedi.

Sonuçlara göre, bakır (Cu) Numune 10 hariç, tüm numunelerde en yüksek miktarda çıkmıştır. Bakır (Cu), kalay (Sn), demir (Fe), nikel (Ni) her bir numunede en fazla miktarda bulunan metaller olurken, en az miktarda bulunan metaller, kadmiyum (Cd) ve molibden (Mo)'dir. Değerli metaller kategorisinde altın (Au) ve gümüş (Ag) en fazla konsantrasyona sahip metaller olarak bulunmuştur. Bilgisayar numuneleri olan Numune 6 ve 9'da paladyum (Pd) metaline rastlanırken bilgisayar monitörü olan Numune 7 ve 10'da paladyuma rastlanmamıştır. Nadir toprak elementlerinden neodimyum (Nd) her bir numunede bulunmuştur. Sonuçlara göre, cep telefonlarında (Numune 8-12,14 ve 15) neodimyum (Nd), lantan (La) ve disprorsiyum (Dy) bulunurken seryum (Ce) ve praseodim (Pr) tespit edilememiştir. Bilgisayar ana kart numunelerinde birçok nadir toprak elementi tespit edilirken, bilgisayar monitörlerinde (Numune 7 ve 10) sadece neodimyum rastlanmıştır.

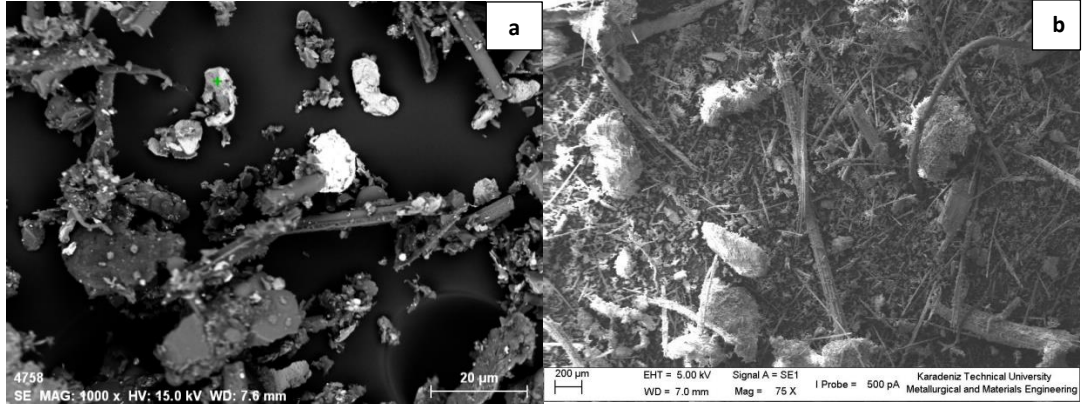
Deneysel alışmalar için kullanılacak olan ve Almanya'da toplanan, kırma öğütme işlemleri ile 250 µm altına indirilen numunenin kimyasal karakterizasyonu DE-1 kodu ile aşağıdaki izelge 4.1.2'de sunulmuştur.

Çizelge 4.1.2.DE-1 kodlu numunenin kimyasal karakterizasyonu

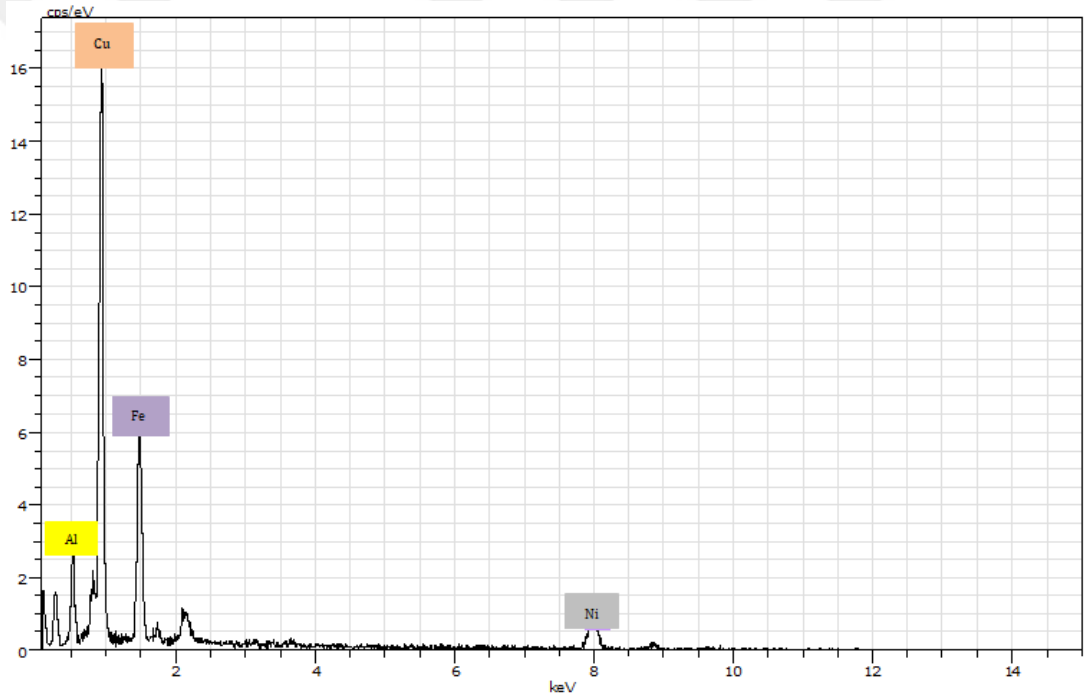
Metal	DE-1 (mg/kg)
Cr	143
Mn	2300
Fe	10092
Ni	14486
Cu	282390
Zn	13630
Al	15850
Cd	8
Pb	15643
Si	13828
Co	300
Mo	41,8
Ag	5932
Au	1594
Sn	27125
Nd	7749
La	428
Ce	TE*
Pd	394
Pt	33,6
Pr	983
Dy	93,6

*TE=Tespit edilemedi.

Kimyasal karakterizasyonları incelenen ve gerçekleştirilecek çalışmalar için kütlece yeterli miktarda bulunan ABDK numunelerinden DE-1 numunesi ile proje akım şemasında verilen süreçlerin uygulanması uygun bulunmuştur. DE-1 numunesine ait SEM-EDS analiz sonuçları şekil 4.2.1 ve 2'de verilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı X-ışını spektrofotometresi (EDS) belirli alanların spektroskopik analizleri, birçok farklı alanda gerçekleştirilmiş ve bu kimyasal analizlerden bazı veriler elde edilmiştir.



Şekil 4.2.1. DE-1 kodlu numunenin SEM görüntüleri (a - Mag: 1000x, WD: 7,6 mm, b - Mag: 75x, WD: 7,0 mm)



Şekil 4.2.2. DE-1 kodlu numunenin EDS analizi

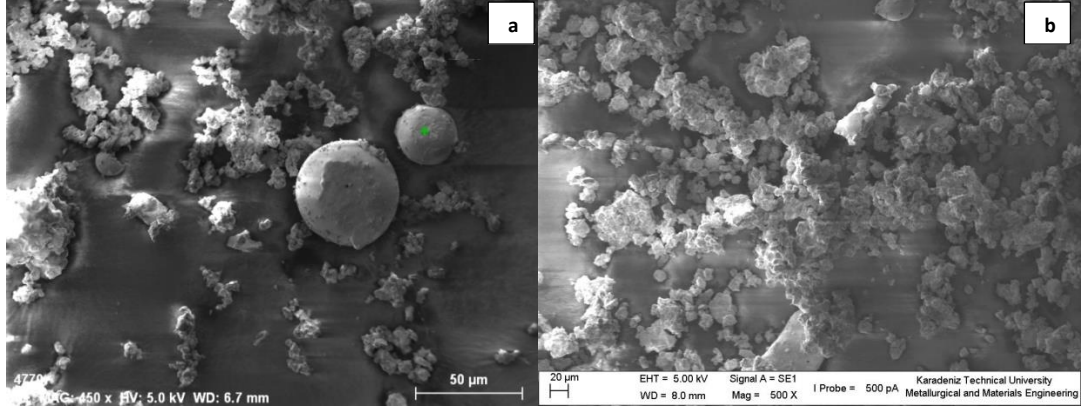
Analiz sonuçlarına göre majör element olarak gözlenen Cu, Fe, Al ve Ni konsantrasyonları sırasıyla %48,73, 15,30, 12,61 ve 9,8 olduğu belirlenmiştir. Bunun yanında farklı bir alanda gözlemlenen tel şeklinde bir parçanın (Şekil 4.2.3) EDS analizinde sadece altın piki görüldüğü için bu pikin kaplamadan değil malzemenin kendisinin altın olmasından dolayı olduğu anlaşılmıştır.



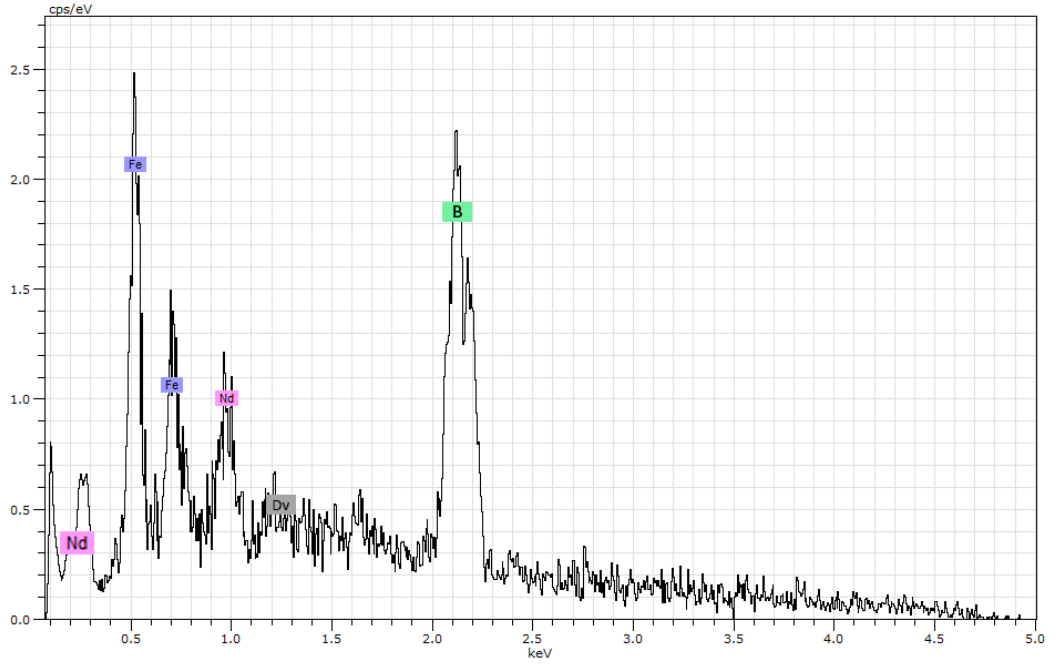
Şekil 4.2.3. DE-1 kodlu numunenin SEM görüntüleri (Mag: 200x, WD: 7,9 mm)

4.1.2. NdFeB mıknatısların kimyasal karakterizasyonu

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı X-ışını spektrofotometresi (EDS) belirli alanların spektroskopik analizleri, birçok farklı alanda gerçekleştirilmiş ve bu kimyasal analizlerin birbirine çok yakın olduğu verisi elde edilmiştir. Şekil 4.2.4'de görülebileceği gibi, numunenin yüzeyi SEM/EDS ile belirtilen pozisyonda makroskopik olarak görüntülenmiştir. Şekil 4.2.5, demagnetizasyon işleminden sonra NdFeB mıknatıslarının içerdiği metalleri göstermektedir. Bu sonuçlar, hem element hem de kompleks olarak neodimyum, disprosiyum, demir ve borun karakteristik oluşum özelliklerine bağlanabilir. Orijinal numunenin SEM-EDS analizi, atık mıknatıs numunesinde Fe ve B ana fazının yanında Nd ve Dy'unda varlığını ortaya koymuştur. Nd ve Dy gibi nadir toprak elementlerinin hurda mıknatıs tozunda sırasıyla %6,13 ve %3,14 olduğu ve diğer ana fazlardan Fe ve B'un sırasıyla %50,79 ve %39,94 olduğu rapor edilmiştir.



Şekil 4.2.4. TR-1 kodlu numunenin SEM görüntüleri (a - Mag: 450x, WD: 6,7 mm, b - Mag: 500x, WD: 8,0 mm)



Şekil 4.2.5. TR-1 kodlu numunenin EDS analizi

4.1.3. E-atıklara uygulanan mekanik işlemler sırasında toplanan ince ve iri fraksiyon örneklerinin kimyasal karakterizasyonu

Tesisten alınan e-atık numunesi ince fraksiyon ve iri fraksiyon örnekleri sırası ile DE-3 ve DE-4 olarak kodlandırılmış olup bu numunelerde az miktarda da olsa değerli metallerin ve NTE olduğu gözlemlenmiştir (Çizelge 4.1.3). DE-3

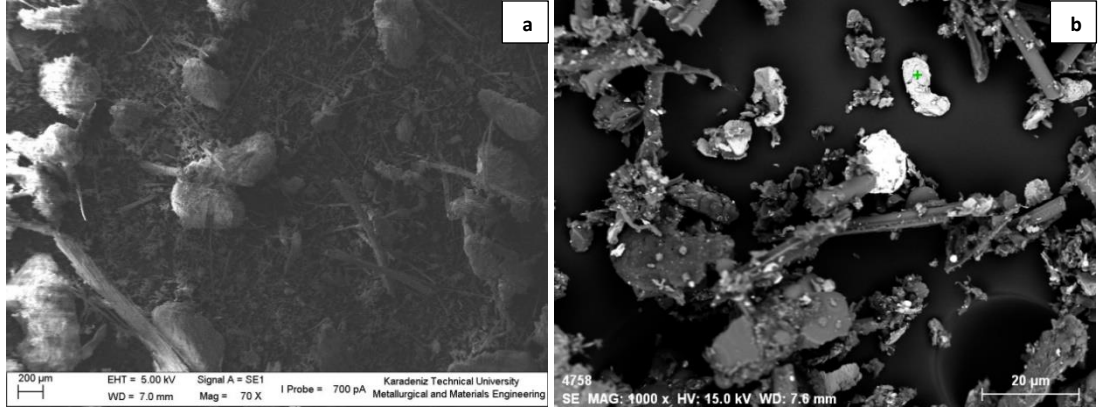
numunesinde bakır miktarı göz önünde bulundurulmuş olup biyoliç testlerinde bu numunenin değerlendirilmesi ve ana metallerin kazanımına yönelik çalışmaların başlatılması uygun görülmüştür.

Çizelge 4.1.3. İnce ve iri fraksiyonlu e-atık numunelerinin kimyasal karakterizasyon sonuçları

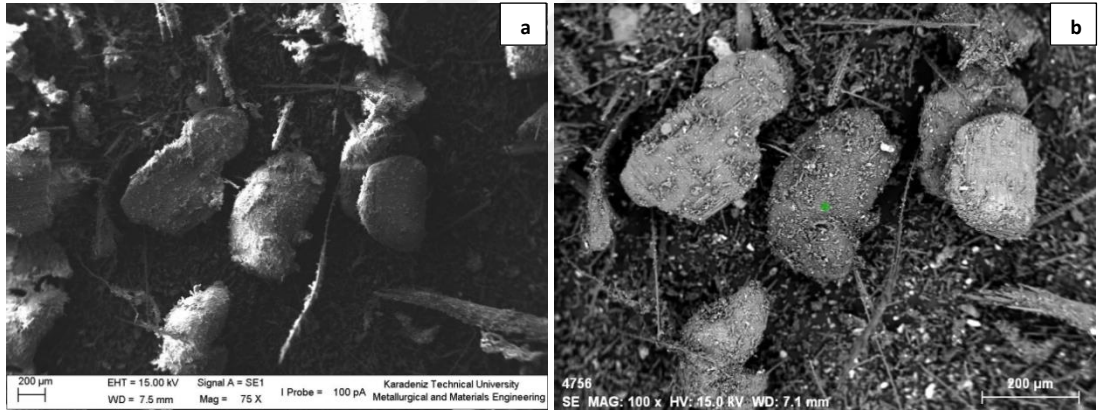
Metal	DE-3 (mg/kg) İnce fraksiyonlu e-atık numunesi	DE-4 (mg/kg) İri fraksiyonlu e-atık numunesi
Cr	452	281
Mn	3200	2055
Fe	39650	39900
Ni	1850	1620
Cu	114900	2900
Zn	21200	8310
Al	19200	32900
Cd	77,2	88,1
Pb	9650	3830
Si	17150	19500
Co	762	453
Mo	41	10
Ag	235	1107
Au	8	6
Sn	1047	881
Nd	187	150
La	174	115
Ce	107	56
Pd	TE	TE
Pt	19	15
Pr	23	18
Dy	11	15

DE-3 ve DE-4 numunesine ait SEM görüntüleri Şekil 4.2.6 ve 7’de, EDS analiz sonuçları ise Şekil 4.2.8 ve 9’da verilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı X-ışını spektrofotometresi (EDS) belirli alanların spektroskopik analizleri, birçok farklı alanda gerçekleştirilmiş ve bu kimyasal analizlerden belirlenen noktada DE-3 numunesi için Cu, Fe, Si ve Al pikleri, DE-4 numunesi için Fe, Si, Al, Zn ve Cu pikleri gözlenmiştir. Kimyasal karakterizasyonları incelenen ve gerçekleştirilecek çalışmalar için kütlece

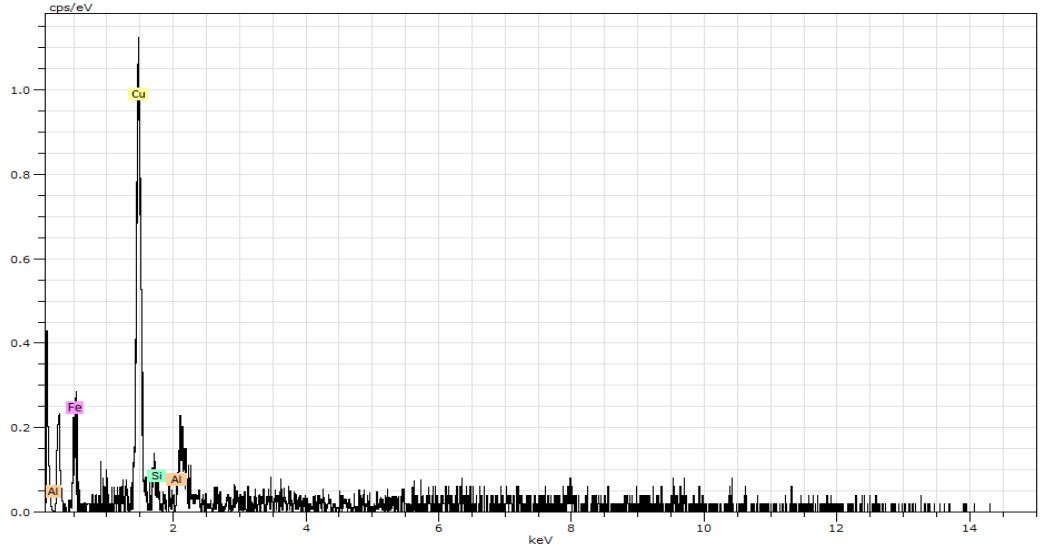
yeterli miktarda bulunan ince fraksiyonlu toz halindeki e-atık numunesi (DE-3) ile proje akım şemasında verilen süreçlerin uygulanması uygun bulunmuştur.



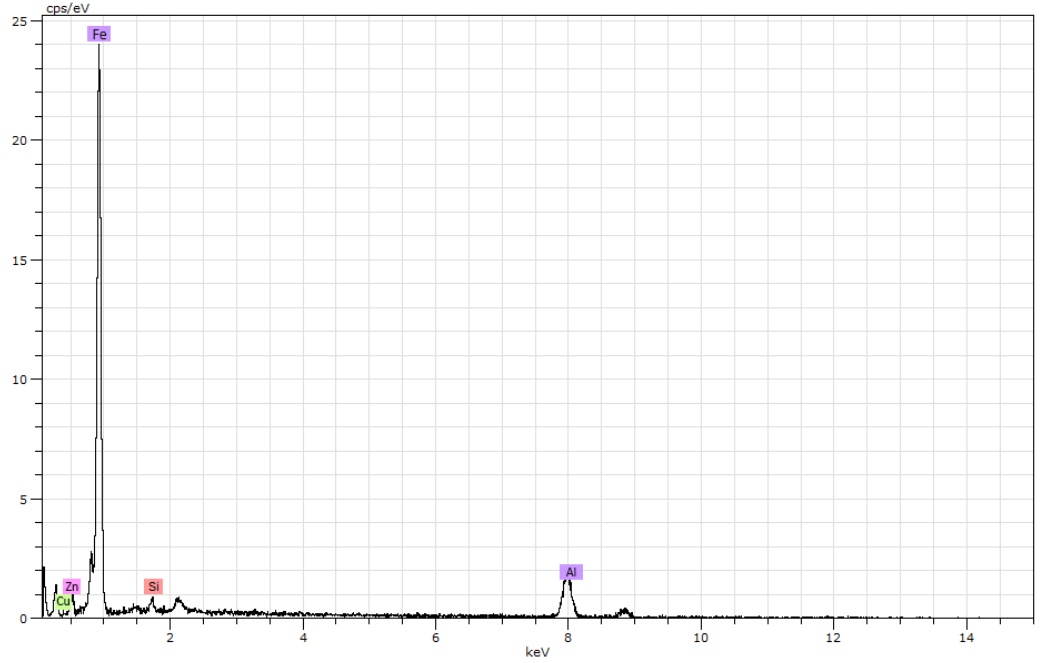
Şekil 4.2.6. DE-3 kodlu numunenin SEM görüntüleri (a - Mag: 70x, WD: 7,0 mm, b - Mag: 1000x, WD: 7,6 mm)



Şekil 4.2.7. DE-4 kodlu numunenin SEM görüntüleri (a - Mag: 75x, WD: 7,1 mm, b - Mag: 100x, WD: 7,6 mm)



Şekil 4.2.8.DE-3 kodlu numunenin EDS analizi

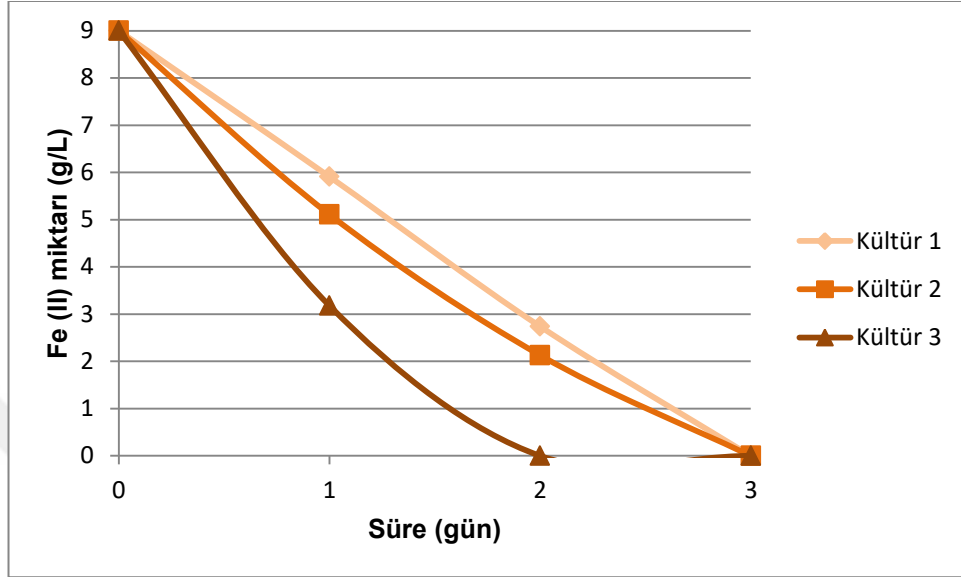


Şekil 4.2.9.DE-4 kodlu numunenin EDS analizi

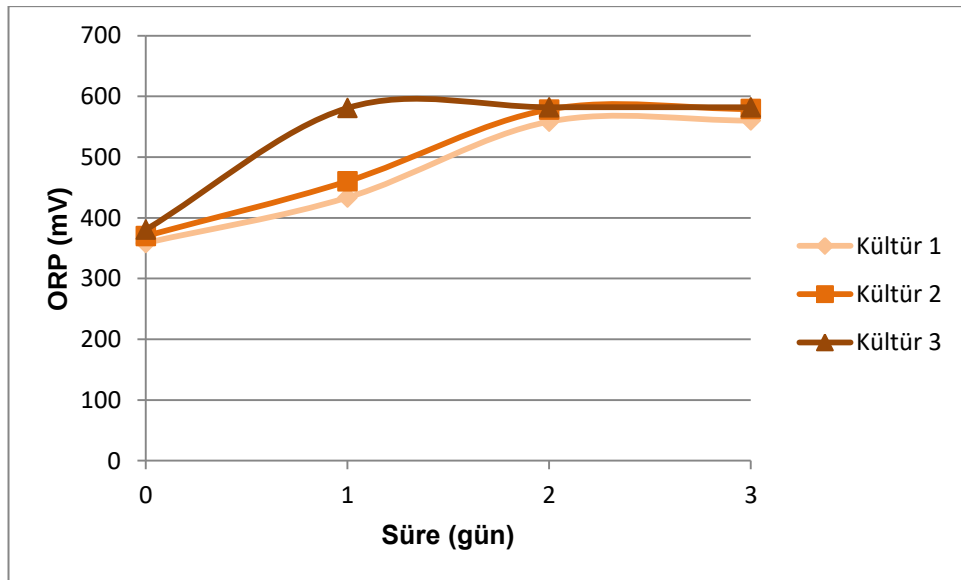
4.2. Biyoliç Deneyleri İçin Ön İşlem Olarak Bakterilerin Aktifleştirilmesi

Biyoliç testlerinde kullanılacak aktif mezofilik bakteri (*Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*) içeren karışık kültürler Fe (II) oksidasyon kapasitesine ve ORP'ye göre belirlenmiştir (Şekil 4.2.10 ve 11). ORP değeri ortalama olarak 350 mV'dan 580 mV'a

çıkmiştir. Fe (II) oksidasyon kapasitesi hızlı ve ORP değeri ortalama 550-580 mV olan kültürler biyoliç deneylerinde kullanılmaya başlamış olup bu bakteri kültürlerinden ileriki çalışmalar için alt kültürler elde edilmeye devam edilmiştir.



Şekil 4.2.10. Bakteri kültürlerinin zamana bağlı Fe (II) oksidasyon kapasiteleri



Şekil 4.2.11. Bakteri kültürlerinin zamana bağlı ORP değerleri

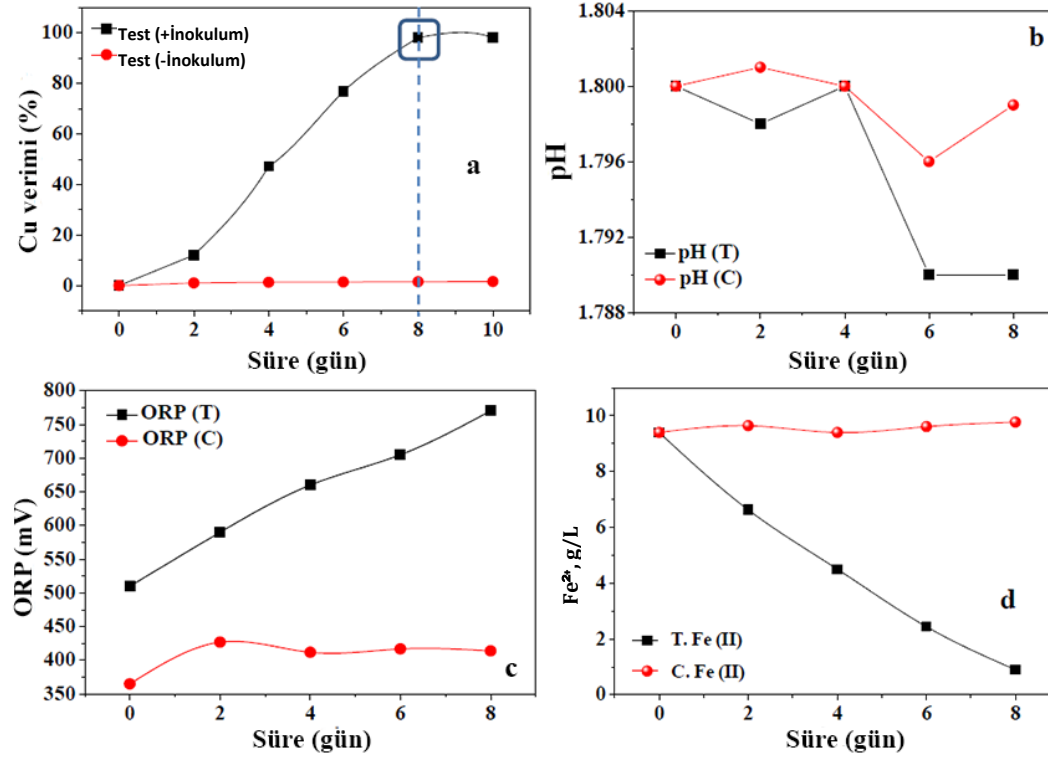
4.3. Biyohidrometalurjik ve Hidrometalurjik Yöntemler

4.3.1. Atık baskılı devre kartları

4.3.1.1. Biyoliç ön testleri

4.3.1.1.a. Biyoliç süresinin optimizasyonu

Herhangi bir süreçte zaman optimizasyonu oldukça önemlidir. Bu çalışmada, hem biyo hem de kimyasal kontrol (C) testleri zaman optimizasyonu yapılmıştır. Bakır, ABDK'larındaki diğer metaller arasında bileşim açısından (% a/a) ana elementi oluşturduğundan ve ABDK'larının kazanımı için standart bir metal olarak kabul edildiğinden ilgili testlerde de elde edilen Cu biyoliç verimleri karşılaştırılmıştır (Rodrigues vd., 2015). Cu çözünmesi ve pH, ORP varyasyonları ve Fe (II) konsantrasyonunun zamana bağlı varyasyonları Şekil 4.3.1'de gösterilmektedir.



Şekil 4.3.1. Biyoliç ve kontrol testleri için zamana bağlı (a) Cu verimi (b) pH, (c) ORP ve (d) Fe (II) konsantrasyonundaki değişiklikler

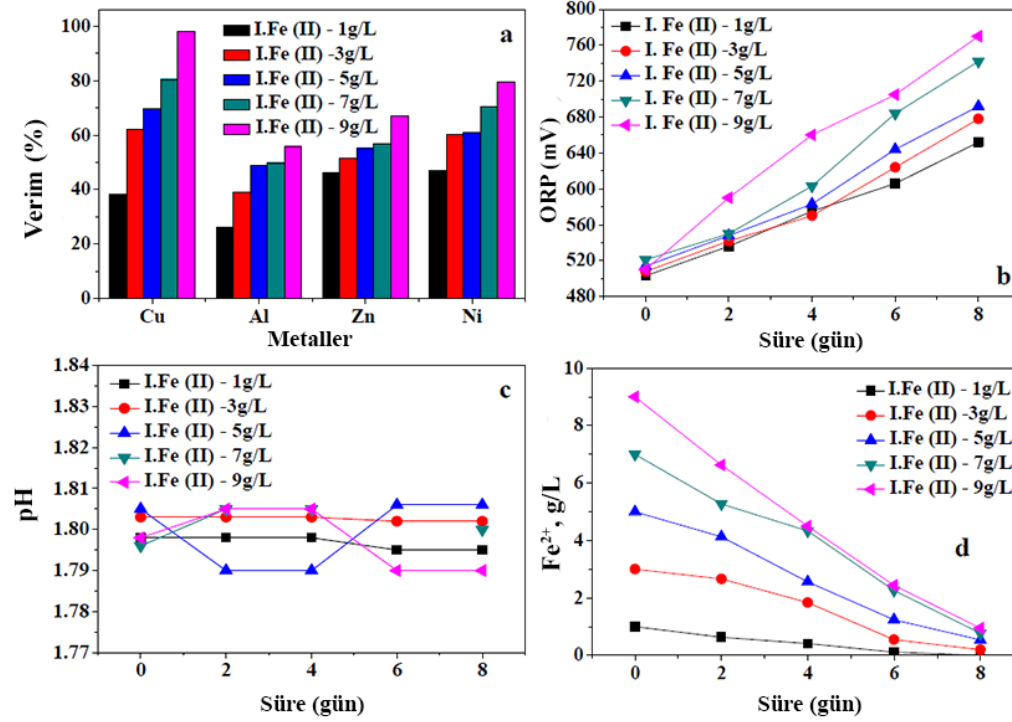
Şekil 4.3.1.a'dan görülebildiği gibi, Cu için gözlenen maksimum verim (% 98,13), çözünmenin neredeyse sabit olduğu 8 gün sonunda biyoliç yoluyla elde edilmiştir. Benzer koşullar altında, kontrol testinde maksimum çözünme 10. günde % 1,6 olmuştur. Bu veriler açıkça biyoliç testleri için optimum sürenin 8 gün olarak belirlenmesine işaret etmiştir. Hem biyoliç testi hem de kontrol testi için pH'daki değişiklikler, Şekil 4.3.1.b'de gösterilmiştir. Şekilden görülebileceği gibi, biyoliç ortamlarında herhangi bir bakteri aşılama yapılmadığında kontrol durumunda bir değişiklik gözlenmiştir. Öte yandan, pH ayarlamaları gerektiğinde periyodik olarak yapılmasına rağmen pH'ın hafifçe düştüğü görülmüştür bu da biyoliç ortamındaki kükürt oksitleyici bakteriler (*A. ferrooxidans* ve *A. thiooxidans*) tarafından S° oksidasyonuna bağlanabilir.

Sistemlerdeki ORP değişimleri, Şekil 4.3.1.c'de gösterilmektedir. Biyoliç test deneyi durumunda, ORP değerleri 8. günde 414 mV olarak gözlenen kontrol testinin aksine 8. günde 770 mV'idi. ORP değerleri, biyojenik Fe (III)'ün ilgili metallerin liçi için güçlü bir oksitleyici ajan olarak görev yaptığı ortamdaki Fe (III)/Fe (II) oranı ile doğrudan bağlantılıdır (Gan vd, 2015). ABDK'dan Cu/metal çözünmesi için önemli ve destekleyici faktörlerden biri, biyoliç çözeltisindeki Fe^{3+}/Fe^{2+} türlerinin hassas bir göstergesi olan ORP'deki değişikliklere bağlanabilir (Zhang vd., 2020). Garg ve arkadaşlarının (2020) yaptığı çalışmadan elde edilen genel sonuçlar, yüksek ORP kontrollü beslemeli biyoliçin, cep telefonu ABDK'larının düşük ORP kesikli biyoliçe göre daha avantajlı olduğunu göstermiştir. Biyojenik Fe (III) üretimi ise Fe (II)'nin mikroorganizmalar tarafından oksidasyonu ile bağlantılıdır. Şekil 4.3.1.d, her iki sistemdeki Fe (II) konsantrasyonlarındaki değişimi göstermektedir. Kimyasal kontrol durumunda oksidasyon çok yavaşken, sistemdeki Fe (II)'yi okside eden demir oksitleyici bakterilerin (*A. ferrooxidans* ve *L. ferrooxidans*) yeteneklerini açıkça göstermektedir. Fe (II)'nin Fe (III)'e kimyasal oksidasyonunun atmosferik çevre koşulları altında çok yavaş olduğu dikkat çekmektedir. Mikroorganizmaların varlığında, Fe (II)'nin düşük pH koşulları altında oksidasyonu, kimyasal oksidasyondan yaklaşık 10^6 kat daha hızlı gerçekleşmektedir (Vestola vd., 2010).

4.3.1.1.b. Başlangıç Fe (II) konsantrasyonunun metallerin biyoliç verimi üzerine etkisi

ABDK'nın biyoliçinde başlangıç Fe (II) konsantrasyonunun (1-9 g/L) bakır kazanımı üzerine etkisi Şekil 4.3.2'de verilmiştir. Başlangıç Fe (II) konsantrasyonu, 7 g/L'den 9 g/L'ye çıktığında biyoliç veriminde yaklaşık %20'lik bir artış göze çarpmaktadır. Bu nedenle, optimum başlangıç Fe (II) konsantrasyonu olarak 9 g/L olarak belirlenmiş ve bu değerde Cu, Al, Zn ve Ni verimleri sırasıyla %98, %55,9, %66,9 ve %79,5 olarak belirlenmiştir.



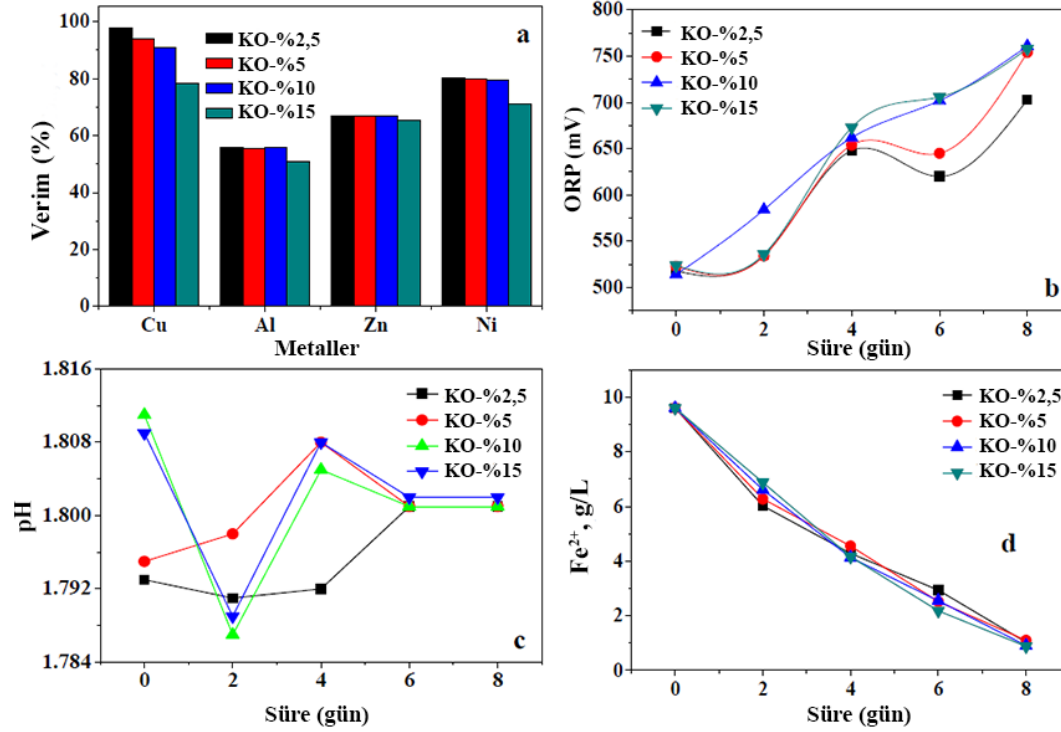


Şekil 4.3.2. Başlangıç Fe (II) konsantrasyonunun (a) metal verimleri, (b) ORP, (c) pH ve (d) sistemdeki Fe (II) konsantrasyonuna etkisi (Sabit parametreler: %10 (a/h) katı oranı, %10 (h/h) inokulum, pH 1,8)

Khatri ve arkadaşları (2018), başlangıç demir konsantrasyonunun bakterilerin büyümesi ve metabolik aktivitesi için önemli olduğunu ve yüksek metal kazanımı elde etmek için bu parametrelerin doğru bir şekilde değerlendirilmesi gerektiğini vurgulamıştır. Sistemdeki Fe (II) iyonlarının konsantrasyonunun zaman içindeki değişimleri Şekil 4.3.2.d'de gösterilmektedir. Fe (II) iyon konsantrasyonu biyoliç süresince azalmıştır. Ferrik iyon konsantrasyonundaki bu azalmanın nedeni, jarosit oluşumuna bağlı olabileceği düşünülmüştür. ORP değişiminin pozitif bir doğrusal korelasyon gösterdiği bildirilmiştir (Şekil 4.3.2.b). Dolayısıyla, Fe (II)/Fe (III) ve Fe (II) iyon oksidasyon verilerinin oranı, işlemdeki ORP'nin değişimini dolaylı olarak yansıtabilir.

4.3.1.1.c. Katı oranının metallerin biyoliç verimi üzerine etkisi

Katı oranının etkisi incelendiğinde düşük üç katı oranının etkisi, belirlenen biyoliç süreci boyunca birbirine paralel olarak artış göstermektedir (Şekil 4.3.3). %15 (a/h) katı oranı kullanıldığında doğrusal artış göze çarpmaktadır fakat süreye bağlı yüzdesel artışın daha düşük olduğu görülmektedir. ABDK miktarındaki artış çözelti pH'sını ve liç verimini direkt olarak etkilemektedir. Düzenli olarak pH ölçümü alınmış ve 1,8'de sabit tutulmuştur fakat yüksek katı oranında jarosit oluşumu gözlenmiştir.



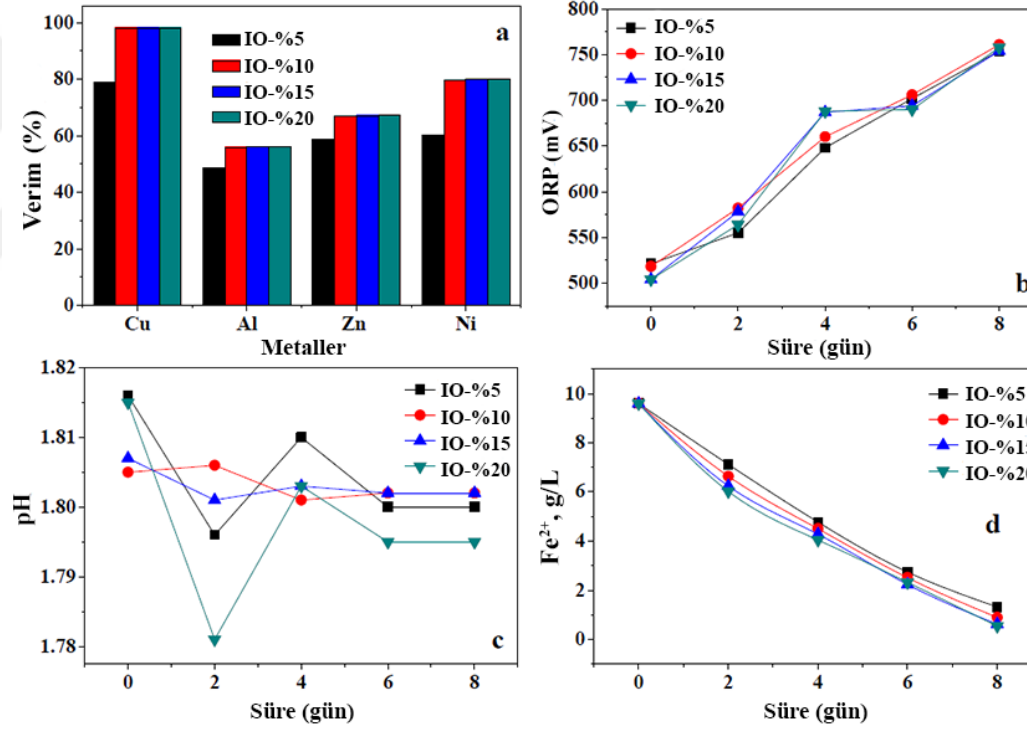
Şekil 4.3.3. Katı oranının (a) metal verimleri, (b) ORP (c) pH ve (d) sistemdeki Fe (II) konsantrasyonuna etkisi (Sabit parametreler: 9 g/L başlangıç Fe(II) konsantrasyonu, %10 (h/h) inokulum, pH 1,8)

Şekil 4.3.3.a, Cu, Al, Ni ve Zn'nin farklı katı oranı koşullarında çözünmesini göstermektedir. % 10 (a/h) katı oranında, biyoliç yöntemi ile 2. günde yaklaşık %7,1 oranında Cu çözündüğü ve 8. günde bu değerin %91'e yükseldiği gözlenmiştir. Ayrıca biyoliç yönteminin sonuçları göstermektedir ki, Al, Ni ve Zn sırasıyla % 50,7, %71 ve %65,4 verimle geri kazanılmıştır. Benzer bir sistem ile Shah ve arkadaşları (2015) %7,5 katı oranı ve 8 günlük reaksiyon süresinin ardından optimize edilmiş koşullar altında %84,2 Cu, %95,2 Zn ve %91,5 Ni çözünürlüğüne ulaşmışlardır. Bunların yanında Şekil 4.3.2.b ve c'de pH ve ORP değerlerinde meydana gelen dalgalanma, ABDK numunesinin karakteristikleri ile ilişkilendirilebilir. Deneyler sırasında, artan katı oranı, biyoliç ortamının pH değişiklikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu ve pH değişimi nedeniyle ORP'nin ters orantılı şekilde etkilendiği gözlenmiştir. Yüksek katı oranını hava sınırlaması nedeniyle karışık asidofiller tarafından Fe (II)'nin oksidasyon oranını azaltan daha düşük metal verimine neden olan bir faktör olarak belirlenmiştir (Şekil 4.3.3.d).

4.3.1.1.d. İnokulum oranının metallerin biyoliç verimi üzerine etkisi

Biyoliç sisteminde, inokulum içerisindeki aktif bakteri popülasyonunun miktarı arttığından inokulum miktarındaki artış, liç verimini ölçüde etkileyen önemli bir parametredir (Ilyas vd., 2010; Xu vd., 2010). Hacimsel olarak %5, 10, 15 ve 20 inokulum ile gerçekleştirilen biyoliç testlerinde Cu liçi verimi Şekil 4.3.3'te sunulmuştur. Biyoliç periyodunun sonunda (8. gün), %10'luk inokulum ile bakırın neredeyse tamamının kazanıldığı görülmektedir. Bakteri popülasyonundaki artış ile Fe (II)'nin, Fe(III)'e yükseltgenmesi daha kolay gerçekleşmiş ve bu ORP değerleri ile desteklenmiştir (Şekil 4.3.4.b). İnokulum olmaksızın gerçekleştirilen kontrol deneyinde (DE-1SF-C) bakırın oksijen ortamında kimyasal oksidasyonu (Denklem 4.1) ile yaklaşık %14'lük bir verimle kazanıldığı gözlenmiştir. Kontrol testine nazaran biyoliç verimlerinin yüksek olması, Fe (II)'nin Fe(III)'e bakteriler tarafından oksidasyonu (Denklem 4.2) ve oluşan Fe(III)'ün bakırı oksitlemesi (Denklem 4.3) ile ilişkilendirilebilir (Choi vd., 2004).

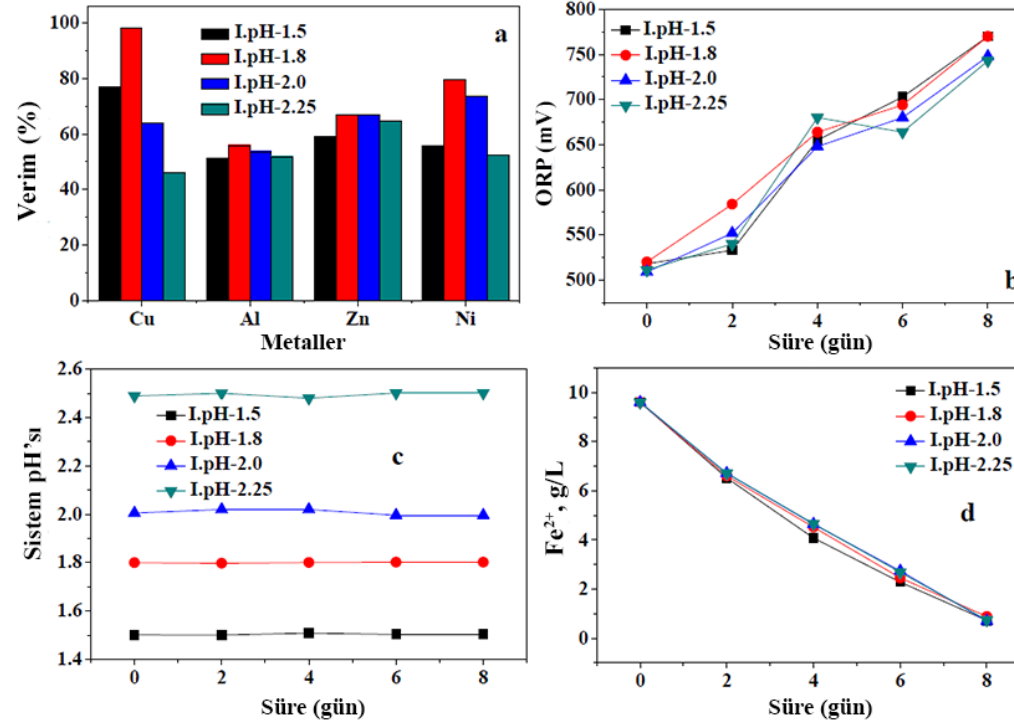




Şekil 4.3.4. İnokulum oranının (a) metal verimleri, (b) ORP, (c) pH ve (d) sistemdeki Fe (II) konsantrasyonuna etkisi (Sabit parametreler: 9 g/L başlangıç Fe(II) konsantrasyonu, %10 (a/h) katı oranı, pH 1,8)

4.3.1.1.e. pH'nın metallerin biyoliç verimi üzerine etkisi

Biyoliç sistemlerinde, bakteriyel aktivite pH ve ORP değerlerinin ölçümü ile izlenebilmektedir. Bu iki parametre oksidasyon-redüksiyon mekanizmalarına katılımı göstermektedir. Çözelti pH'sının, asidofilik bakterilerin elementel haldeki kükürtü oksitlemesi ve sülfürik asit oluşturmaları suretiyle kontrol edildiği bilinmektedir. Bunun yanında Fe(III)'nin jarosit ve/veya hidroksit oluşumuna neden olması biyoliç verimini etkileyen diğer sebepler arasındadır. Çeşitli çözelti pH'larının ABDK'larından bakırın kazanımı üzerine etkisi Şekil 4.3.5'te verilmektedir. Atık materyalin alkali doğasından dolayı (Brandl vd., 2001) eklenen ABDK başlangıçta ayarlanan çözelti pH'sını direkt olarak arttırmış ve numune eklenir eklenmez 6M H₂SO₄ ile yeniden pH ayarlaması gerçekleştirilmiştir. ORP değerleri, asidofilik aktivite gösteren bakteriler aracılığıyla Fe(II)'nin Fe(III)'e oksidasyonu ile artmıştır. Bakteriler için belirlenen optimum biyoliç şartlarındaki ORP profili (Şekil 4.3.5b), atık malzeme ilavesinin ardından artması ile gözlemlenebilir olan pH değişimine benzer bir eğilim göstermektedir.



Şekil 4.3.5. pH'nın (a) metal verimleri, (b) ORP, (c) sistem pH'ı ve (d) sistemdeki Fe (II) konsantrasyonuna etkisi (Sabit parametreler: 9 g/L başlangıç Fe(II) konsantrasyonu, %10 (a/h) katı oranı, %10 (h/h) inokulum)

Orbital çalkalayıcıda gerçekleştirilen ön testlerde, öncelikli olarak kültürlerin atık maddeye adaptasyonu sağlanmıştır. Doğrudan aşılama ile yapılan çalışmaların tersine biyoliç deneyleri süresince herhangi bir gecikme fazı gözlenmemiştir. Tüm biyoliç ön testi parametreleri değerlendirilerek 9 g/L başlangıç Fe(II) konsantrasyonu, %10 (a/h) katı oranı, %10 (h/h) inokulum hacmi ve pH 1,8 biyoliç parametreleri olarak belirlenmiştir. Bu belirlenen parametreler ile reaktörde biyoliç testine başlanmıştır.

4.3.1.2. Yarı pilot reaktörde biyoliç testi

Kültür ortamı içerisindeki Fe (II) konsantrasyonu, ORP ve pH değeri sırasıyla titrasyon, DO ve pH/ORP metre ile ölçülmüştür (Çizelge 4.3.1). Biyoliç ile kazanılan metal konsantrasyonlarının belirlenmesi için deney sonunda numune filtreden geçirildikten sonra ICP-OES (BOUN) cihazı ile metal tayini yapılmıştır ve sonuçlar Şekil 4.3.6'da grafiklendirilmiştir.

Çizelge 4.3.1. Fe (II), DO, ORP ve pH ölçümleri

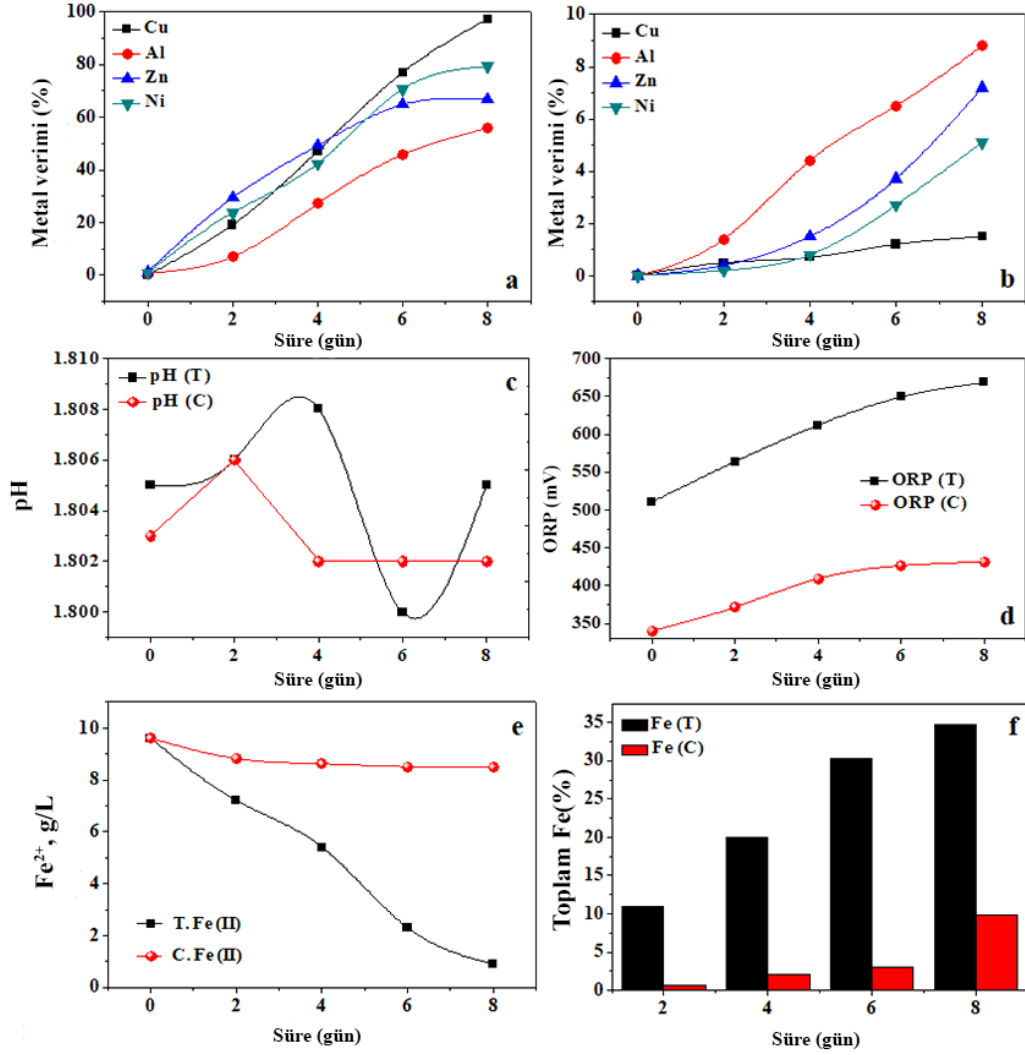
Gün	Fe (II) (g/L)	DO (mg/L)	ORP (mV)	pH
0	9	1,36	275,4	1,82
1	6,76	1,12	388,6	1,83
2	4,33	1,08	426,5	1,76
3	2,20	1,08	472,1	1,80
4	1,12	1,15	503,3	1,80
5	0,71	1,04	546,5	1,79
6	0,18	0,96	552,6	1,82
7	0	1,08	558,6	1,83
8	0	1,04	557,5	1,82

Çalkalamalı flask ve yarı pilot çaplı karıştırılmalı tank reaktör (STR) testleri kesikli (batch) sistem şeklinde çalışılmış olup parametre ve reaktör hacmindeki artışın biyoliç verimi ve sistem üzerine etkilerine Çizelge 4.3.2.'de yer verilmiştir.

Çizelge 4.3.2. Çalkalamalı flask ve yarı pilot çaplı karıştırmalı tank reaktör (STR) testlerinde araştırılan parametreler ve koşullar

Sabit ve değişkenler parametreler	Biyoliç ön testi	Yarı pilot çapta reaktör testi
Sistem	Kesikli çalkalamalı flask	Kesikli karıştırmalı tank reaktör (STR)
Havalandırma (O ₂) yöntemi ve debisi (L/dk)	Atmosferik difüzyon	1
Erlenmayer/Reaktör hacmi (mL)	500	10.000
Çalışma hacmi (mL)	250	8.000
Kullanılan numune	Atık baskılı devre kartları	Atık baskılı devre kartları
Numune tane boyutu (µm)	-250	-250
Ortam sıcaklığı (°C)	30	30
Karıştırma hızı (dev/dk)	150	150
Başlangıç Fe(II) konsantrasyonu (g/L)	9	9
Katı oranı (%-a/h)	10	10
İnokulum (%-h/h)	10	10
pH	1,8	1,8
Cu verimi (%)	98	95
Fe verimi (%)	72	63

Bu koşullarda gerçekleştirilen karşılaştırmalı reaktör testlerinde, ABDK'dan bakırın biyoliçi Şekil 4.3.6a'da verilmiştir. Bakırın biyoliçi (Denklem 4.1-4.3) asit tüketen reaksiyonlardır. Bunun yanında biyoliç işlemi uygulanan materyalin alkali özellik göstermesinden dolayı artan pH, 6M H₂SO₄ damla damla eklenerek 1,8'de tutulmuştur. Reaktörde gerçekleştirilen kontrol ve biyoliç testlerinde pH değişiklikleri Şekil 4.3.6c'de verilmiştir. Başlangıçta Fe (II) konsantrasyonunu artışı, asit tüketiminde bir artış ile sonuçlanmıştır ki bu artış bakteri kültürü tarafından Fe (II)'nin oksidasyonu sonucu oluşan Fe(III) ve buna bağlı olarak sistemdeki toplam Fe yüzdesi ve ORP artışı ile de Şekil 4.3.6d-f'deki verilerle desteklenmiştir.



Şekil 4.3.6. Yarı pilot reaktörde gerçekleşen biyoliç ve kontrol testi verileri (a) metal verimleri, (b) kontrol testinin metal verimleri, (c) pH, (d) ORP, (e) Fe (II) kons. (f) toplam Fe yüzdesi

Endüstriyel uygulamalar için laboratuvar ve yarı pilot ölçekli testlerin gelişiminin son derece önemli olduğu bilinmektedir. Çalkalamalı flask ve yarı pilot çaplı karıştırmalı tank reaktör (STR) testlerinin performansı incelenmiş ve birbirleri ile kıyaslanmıştır. Çalkalamalı flasklarda gerçekleştirilen biyoliç testlerinde 9 g/L başlangıç Fe(II) konsantrasyonu, %10 (a/h) katı oranı, %10 (h/h) inokulum ve pH 1,8'de, %98 civarında Cu verimi elde edilirken bu biyoliç koşullarında yarı pilot çaplı karıştırmalı tank reaktör (STR) testinde bu verim %95 civarındadır.

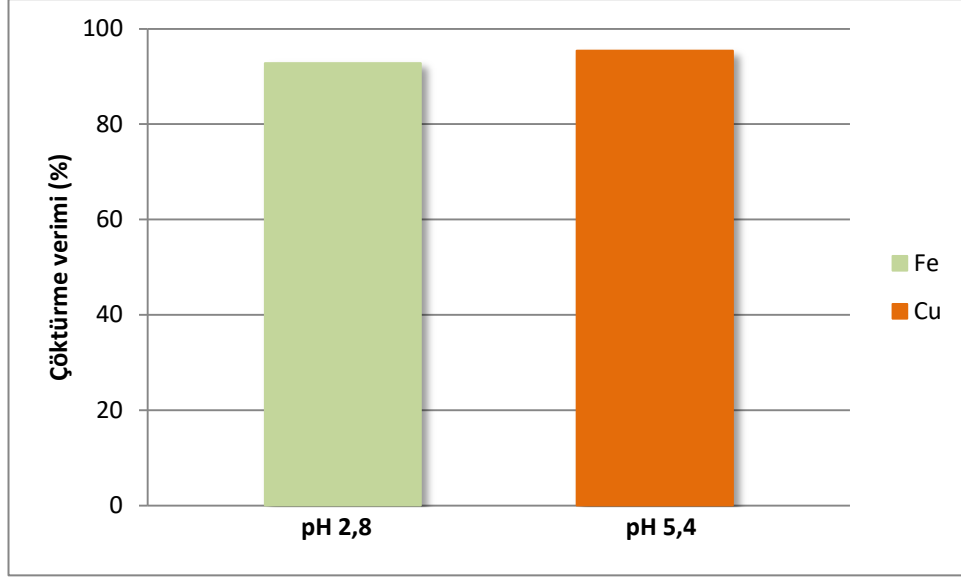
Laboratuvar testlerine ek olarak, potansiyel madencilik ve geri dönüşüm alanları için çevre faktörlerinin etkilerini belirlemek amacıyla yapılan fizibilite çalışmaları sistemlerin uygulanabilirliğini ortaya koymaktadır. Son aşamada, yaşam döngüsü etki analizi ile tesis akım şeması için senaryolar oluşturulmuştur. Biyoliç ile bakırın kazanımı işlevsel ünitesi için değerlendirmeler yapılmış ve tasarlanan akım şeması ile metal kazanım tesisinin ekonomik olarak uygulanabilir olduğu belirlenmiştir.

4.3.1.3. Yüklü çözeltilerin saflaştırılması ve metallerin kazanımı

4.3.1.3.1. Demirin uzaklaştırılması

4.3.1.3.1.a. Hidroksit çöktürme testleri

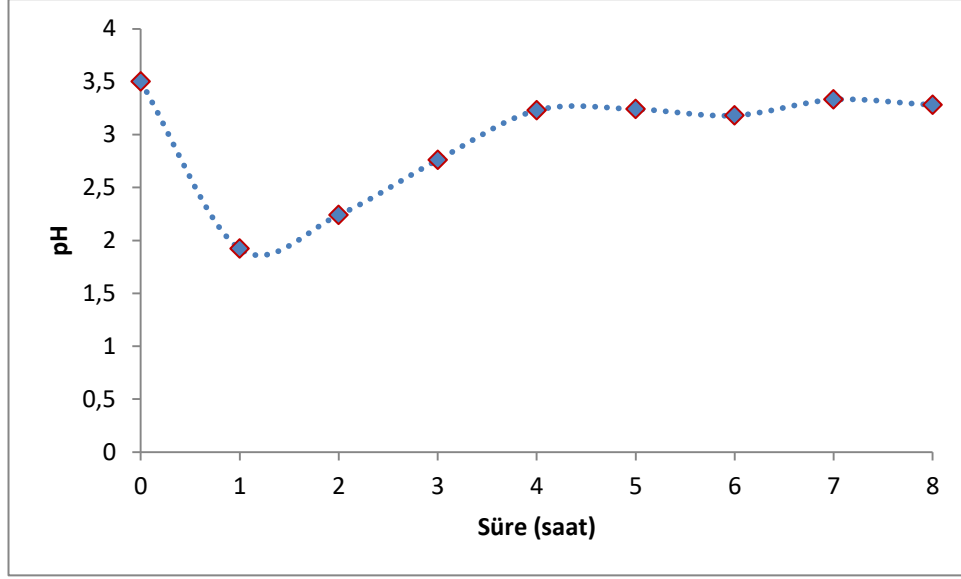
Metaller iyonlarının hidroksit olarak çökme pH'ları incelendiğinde (Şekil 2.1.4) ferrik demirin demir pH 2'de bakırın ise pH 5,3'te seçimli olarak çöktürülebileceği görülmektedir. Bu kapsamda çözeltide Fe(II) halinde bulunan demirin Fe(III) formuna oksitlenmesi için yüklü çözeltiye H_2O_2 ilavesi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra iki kademeli çöktürme testinde pH önce 2,8'e ve sonra 5,4'e ayarlanarak demirin ve bakırın davranışları izlenmiştir. İlk kademede (pH 2,8) demirin %92,8'i bakırdan seçimli olarak çöktürülmüştür. İlk kademe sonunda çözeltideki demir konsantrasyonu 0,64 g/L olarak belirlenmiştir. Demir içeriği nispeten düşük çözeltiden bakırın çöktürülmesi/kazanımı için ikinci kademede pH 5,4'e ayarlanmıştır. pH'nın 2,8'den 5,4'e arttırılması ile birlikte bakır %95,4 verimle çöktürülmüştür. Boş çözeltide yalnızca 0,8 g/L bakır varlığı tespit edilmiştir. Hidroksit çöktürme testlerinden elde edilen sonuçlar, hidrojen peroksit ilavesi Fe(II)'den Fe(III)'e oksitlenen demirin pH 2,5-3 aralığında seçimli olarak önemli bölümünün uzaklaştırılabileceğini ve pH 5,4'te bakırın büyük kısmının çöktürülerek kazanılabileceğini ortaya koymuştur. Bakır hidroksit çöktürme testlerine alternatif olarak solvent yer değiştirme kristalizasyon ile bakır sülfat olarak çöktürme test edilmiş ve sonuçları Bölüm 4.3.1.3.2'de yer almaktadır.



Şekil 4.3.7. Hidrojen peroksit ilavesi sonrası demir ve bakırın iki kademeli (pH 2,8 ve 5,4) hidroksit çöktürme testi

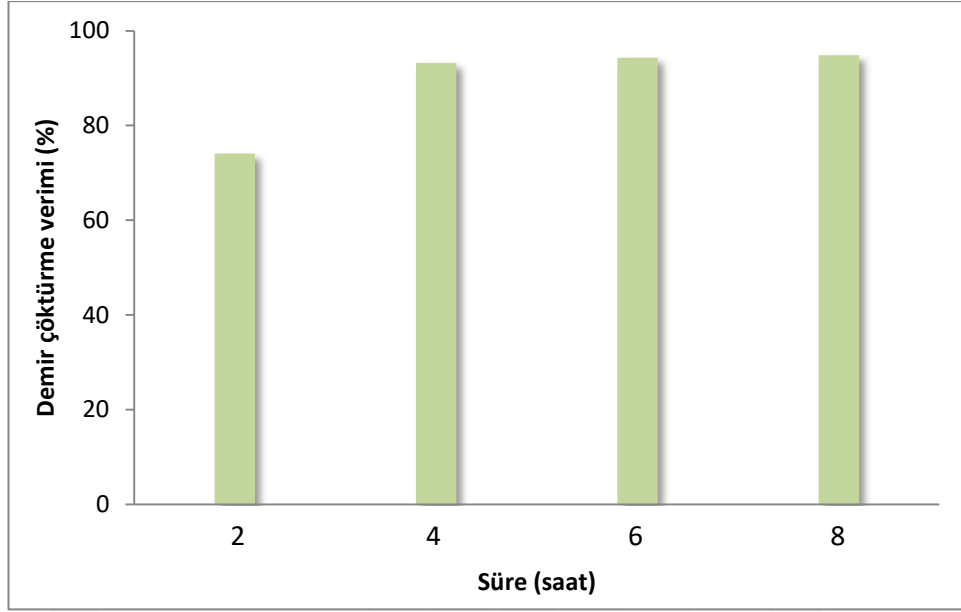
4.3.1.3.1.b.Götüt çöktürme testleri

Bu testlerde hidroksit ile çöktürmeye alternatif olarak demirin götüt olarak çöktürülmesi (pH 3,5, 90°C, süre: 2-8 sa.) araştırılmıştır. Yapılan ön testlerde, Denklem 2.3 ile uyumlu olarak pH'nın düştüğü belirlenmiştir. Her 1 saatte bir pH ölçümü alınmış ve kireç ilavesi ile pH'nın 3,5'ta sabit tutulması hedeflenmiştir. Kireç ilavesinden önce çözelti pH'ı ölçülmüş ve pH değişimi Şekil 4.3.8'de sunulmuştur. Özellikle, ilk 1 saat içinde pH'daki düşme net olarak görülmektedir. 1. saatten sonra gözlenen artma eğilimi 4. saatten sonra neredeyse sabitlenmiştir.

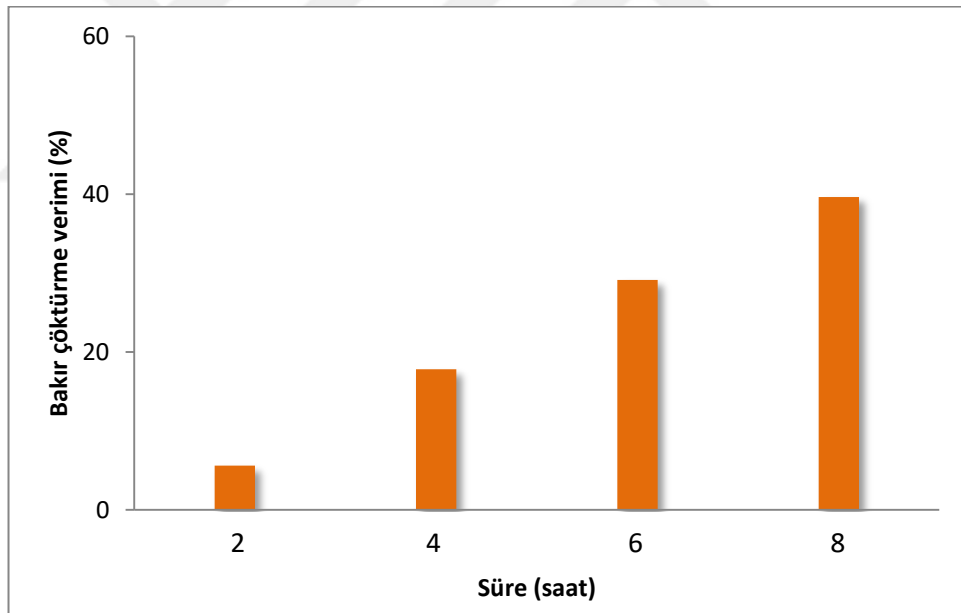


Şekil 4.3.8. Götit çöktürme testlerinde pH değişimi

Oksijen varlığında pH 3,5 ve 90°C’de gerçekleştirilen götit çöktürme testlerinde demir ve bakırın zamana bağlı çökme verimleri Şekil 4.3.9 ve 10’da verilmiştir. 2 saatlik çöktürme testlerinde bakır kaybının en az olduğu değer gözükse de demir çökme veriminin % 74,1 olduğu gözlenmiştir. Çökme verimlerinin düşük olması çözelti pH’sındaki değişimlere bağlanabilir. Sürenin 4 saatten 6 saate çıkarılması ile beraber demir çöktürme verimi %1,2 artış ile %94,3’ye çıkmıştır. Çöktürme testlerinde bakırın davranışı da takip edilmiştir (Şekil 4.3.10). 4. saatte bakır kaybı %17,8 iken sürenin artması ile bakır kaybı her 2 saatte bir yaklaşık %10 artmıştır. Özellikle hedeflenen seçimli çöktürme yöntemi için 6 ve 8. saat testlerinin bakır kaybının fazla olması nedeni ile uygun olmadığı 4 saatlik götit çöktürme testi verilerinin değerlendirilebileceği görülmektedir.



Şekil 4.3.9. Götit çöktürme testlerinde demir çöktürme verimi



Şekil 4.3.10. Götit çöktürme testlerinde bakır çöktürme verimi

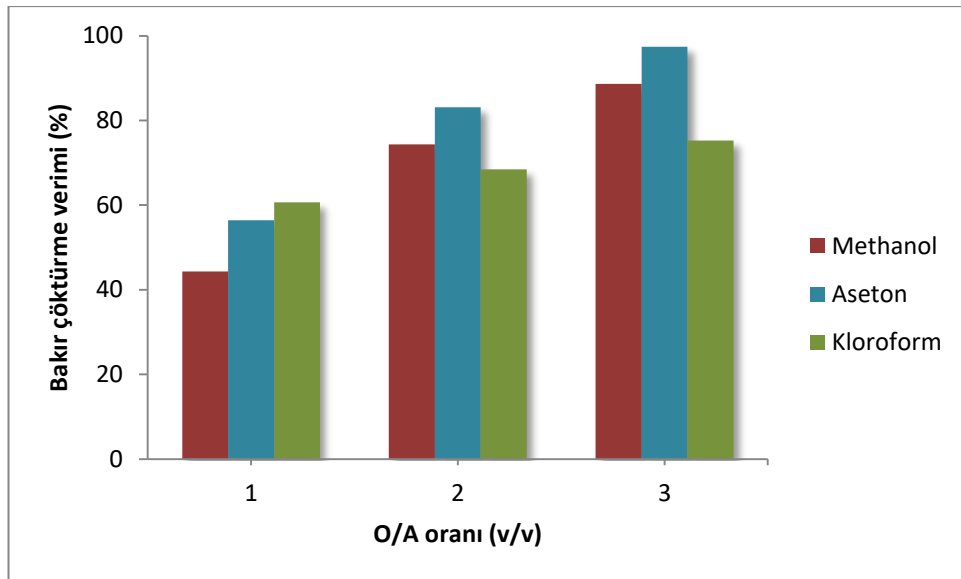
4.3.1.3.2. Solvent yer değiştirme kristalizasyonu ile bakır kazanımı

Bakır içeriği yüksek yüklü czeltilere ilave edilen organik czcler (methanol, ethanol, aseton vb.), suyun cznmş bakır iyonlarından uzaklaştırılmasına ve bakır iyonlarının bakır sülfat formunda ckelmesine/kristalleşmesine yol açar (Aktas 2011, Moldoveanu ve Demopoulos, 2002; 2015, Yazıcı vd. 2013). Bu nedenle, solvent yer değiştirme kristalizasyonu elektrokazanıma alternatif bir yöntem olarak görülmüş ve mevcut tez kapsamında test edilmiştir. Organik reaktif olarak methanol, aseton ve kloroform tercih edilmiştir. şekil 4.3.11’de SDC ncesi ve sonrası yüklü czeltideki renk değişimi açık şekilde görülmektedir. Yeşil olan czeltinin rengi organik solvent ilave edildikten açık maviye dönmüş ve beherin dip kısmında ckelek gözlenmiştir.



şekil 4.3.11. Yüklü czeltilere organik czc ilavesinden önce ve sonra görünümleri

Yüklü çözeltilerden metanol, aseton ve kloroform ile bakır kazanımında organik/sulu faz (O/A) oranının etkisi detaylı olarak araştırılmıştır (Şekil 4.3.12). O/A oranının 1'den 3'e kadar artışı ile beraber her üç organik reaktif varlığında da bakırın çökme veriminde artış görülmüştür. Bakır çöktürme verimi methanol varlığında %44,3'ten %88,6'ya, aseton varlığında %56,4'den %97,3'e ve kloroform varlığında ise %60,6'dan %75,2'ye yükseltmiştir. Kloroform ilavesi ile gerçekleştirilen SDC testlerinde O/A oranı 1'den 3'e yükseltildiğinde metal çöktürme verimlerinde sınırlı bir artış gözlenmiştir. Methanol ve aseton reaktifleri ile yüksek verimlere ulaşmak mümkün olmakla birlikte, asetonun methanole göre nispeten daha etkin olduğu görülmektedir (Şekil 4.3.12). Bu testlerde öncelikle demirin ferrik hidroksit olarak çöktürülmesi sağlanmıştır. Daha sonra katı/sıvı ayırımı yapılarak demir çökelekleri uzaklaştırılmış ve kalan çözeltiye aseton (O/A: 3) ilave edilmiştir. Yüklü çözeltiye hidrojen peroksit (H_2O_2 /YLÇ oranı 0,5) ilave edilerek demirin $\approx$ pH 2,8'de %92,8'inin çöktürülmesi sağlanmıştır. Daha sonra aseton (O/A: 3) ile bakırın %97,4 çöktürülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre, demirin hidroksit olarak uzaklaştırılmasını takiben SDC yöntemi kullanılarak safsızlık içeriği düşük bakır sülfat çökeleği üretilmesi mümkündür.



Şekil 4.3.12. Yüklü çözeltilerden aseton ve 2-propanol ile bakır kazanımında organik/sulu faz (YLÇ) (O/A) oranının etkisi

Yüksek saflıktaki bakır sülfat çökeleği az miktarda saf su (pH 7) veya seyreltik sülfürik asit çözeltisi içerisinde çözündürülerek, elektrokazanım için yüksek konsantrasyonda bir bakır elektroliti hazırlanabilir (Yazıcı vd., 2014a;b). 2527 kodlu “INTENSIFIED COOPERATION (IntenC)” TÜBİTAK projesi kapsamında Karadeniz Teknik Üniversitesi tarafından yüksek saflıkta bakır sülfat içeren çökelek saf suda çözündürülerek bakırın çözündürülmesi ve demirin katı halde çökelekte kalması sağlanmıştır. Bu sayede bu çözeltinin yüklü biyoliç çözeltisine göre daha yüksek bakır (~1,6 kat fazla) ve daha düşük demir (~4,2 kat az) içerdiği belirlenmiştir. 12,9 g/L bakır ve 2,15 g/L demir içeren çözelti elektrokazanım ile değerlendirilmiş ve 8 saat elektroliz işleminin sonunda %91,1 bakır metalik halde katotta toplanmıştır. Elektrokazanım prosesinde elektrotlara uygulanan akım 0,3 A ve birim katot alanından geçen akım yoğunluğu 300 A/m²'dir. Akım verimi ise 8 saat sonunda %82,3 olarak kaydedilmiştir. Akım verimindeki yükseklik demir uzaklaştırma işleminin önemini ortaya koymaktadır.

Yüklü biyoliç çözeltilerinin saflaştırılması ve metal kazanımı amacıyla yürütülen testlerin sonuçları değerlendirilerek birbirini takip eden aşamalı bir hidrometalurjik süreçler önerilmiştir. Bu süreç; yüklü çözeltideki Fe(II)'nin Fe(III)'e hidrojen peroksit ile oksitlenmesi ile pH 2-3'te ferrik hidroksit halinde çöktürülerek uzaklaştırılması ile başlamaktadır. Ardından bakırın SDC yöntemi kullanılarak organik solvent ilavesiyle bakır sülfat halinde çöktürülmesi ve son olarakta bakır sülfatın saf suda çözündürülmesinin ardından elektroliz ünitesine beslenmesi ile metalik bakır (Cu⁰) eldesini kapsamaktadır.

4.3.1.3.3. Değerli metal ve nadir toprak elementlerinin kazanımı

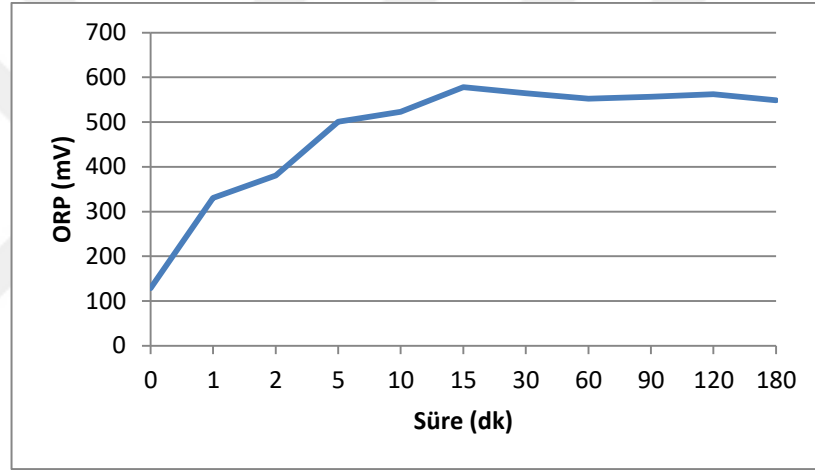
4.3.1.3.3.a. Oksitleyici klorür liçi ile değerli metallerin kazanımı

Kimyasal liç potansiyellerinin hesaplamasında başlangıç konsantrasyonu olarak biyoliç reaktör testi sonucu filtre edilen katı numune analizi temel alınmıştır. 1 M NaCl içeren çözeltiye H₂O₂ kademeli olarak eklenmiş, miktarı ORP ölçümleri

ile 2% h/h olarak belirlenmiş olup zamana bağlı eklenen H₂O₂ miktarı tablosu ve ORP ölçüm grafiği Çizelge 4.3.3 ve Şekil 4.3.13'te verilmiştir.

Çizelge 4.3.3. Eklenen H₂O₂ miktarı

Süre (dk)	Eklenen H ₂ O ₂ (mL)
0	0
1	0,25
2	0,25
5	0,75
10	0,50
15	0,25
30+	-



Şekil 4.3.13. Oksitleyici klorür testi zamana bağlı ORP ölçüm grafiği

Liç testi sonunda, filtre edilen katı numuneden elementlerin Au, Ag, Pr, Dy, Pt, Pd, Au, Nd analizleri AAS cihazında (SDÜ) gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.3.4'te görülebilir. Her bir örnek ve analiz edilen metal için verim hesabı katı numune analizleri ve aşağıdaki denklem kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

$$\text{Metal (\%)} = [1 - ((\text{liç sonrası numune ağırlığı (kg)} \times \text{liç katısı metal konsantrasyonu (mg/kg)}) / (\text{ilk ağırlık (kg)} \times \text{numune konsantrasyonu (mg/kg)})] \times 100 \quad (4.4)$$

Çizelge 4.3.4. Oksidatif klorür liçi katı numunesinin değerli metal (Ag, Pd, Pt, Au) ve nadir toprak elementleri (Nd, Dy, Pr) analizleri ve liç verimleri

Metal	Test DE-1C1S*	Metal	Test DE-1C1S
Nd (mg/kg)	6304	Nd (%)	1,50
Ag (mg/kg)	157	Ag (%)	97,19
Au (mg/kg)	132	Au (%)	85,00
Pd (mg/kg)	14	Pd (%)	92,00
Pt (mg/kg)	5,53	Pt (%)	92,63
Dy (mg/kg)	74,3	Dy (%)	0,93
Pr (mg/kg)	403	Pr (%)	5,18

*DE-1C1S: ABDK numunesi ile gerçekleştirilen oksidatif klorür liçi katı numunesi

Gerçekleştirilen oksidatif liç testi verileri değerlendirildiğinde Au, Ag, Pt ve Pd gibi değerli metallerin %85-97 civarının çözeltiye alındığı fakat nadir toprak elementlerinin (Nd, Dy ve Pr) liç veriminin oldukça düşük olduğu gözlenmiştir. Biyosorpsiyon testlerinde besleme materyali olarak kullanılacak olan liç çözeltisine nadir toprak elementlerinin alınması amacı ile değerli metal içeriğinin büyük çoğunluğu oksidatif liç aşamasında ayrılan katı numune ile 2. aşama liç testinin gerçekleştirilmesi uygun bulunmuştur.

4.3.1.3.3.b. Kral suyu ile nadir toprak elementlerinin kazanımı

Liç verimlerinin hesaplamasında başlangıç konsantrasyonu olarak oksidatif klorür liçi sonrası filtre edilen katı numune (DE-1C1S) analizi temel alınmıştır. Kral suyu ile gerçekleştirilen 2. aşama liç testi katı numunesi analiz edilerek değerli metal ve nadir toprak elementi içeriği ve verimleri Çizelge 4.3.5te sunulmuştur.

Çizelge 4.3.5. Kral suyu liçi katı numunesinin değerli metal (Ag, Pd, Pt, Au) ve nadir toprak elementleri (Nd, Dy, Pr) analizleri ve liç verimleri

Metal	Test DE-1C2S*	Metal	Test DE-1C2S
Nd (mg/kg)	108	Nd (%)	98,29
Ag (mg/kg)	152	Ag (%)	3,18
Au (mg/kg)	115	Au (%)	12,88
Pd (mg/kg)	12,94	Pd (%)	7,57
Pt (mg/kg)	5,13	Pt (%)	7,23
Dy (mg/kg)	1,16	Dy (%)	98,44
Pr (mg/kg)	20,85	Pr (%)	94,83

*DE-1C2S: ABDK numunesi ile gerçekleştirilen oksidatif klorür liçi katı numunesi

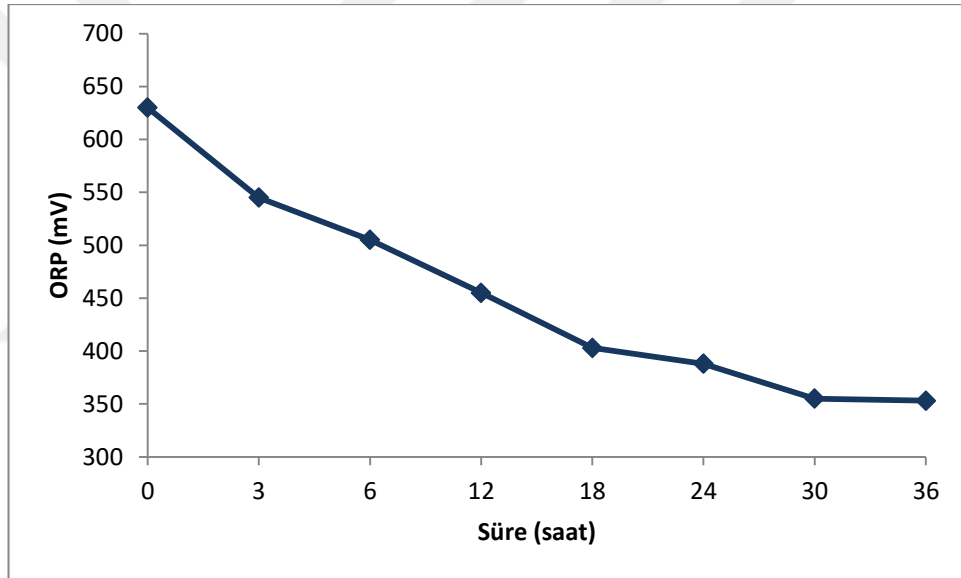
Analiz sonuçları değerlendirildiğinde özellikle oksidatif klorür liçinde verimin düşük olduğu nadir toprak elementlerinin %95-98 civarında kazanıldığı görülmüştür. Bu nedenle cep telefonu ABDK'dan metallerin kazanımı için oluşturulan akım şemasında oksidatif klorür liçi aşamasından sonra 2. aşama liç aşamasına da yer verilmiştir.

4.3.2. NdFeB mıknatıslar

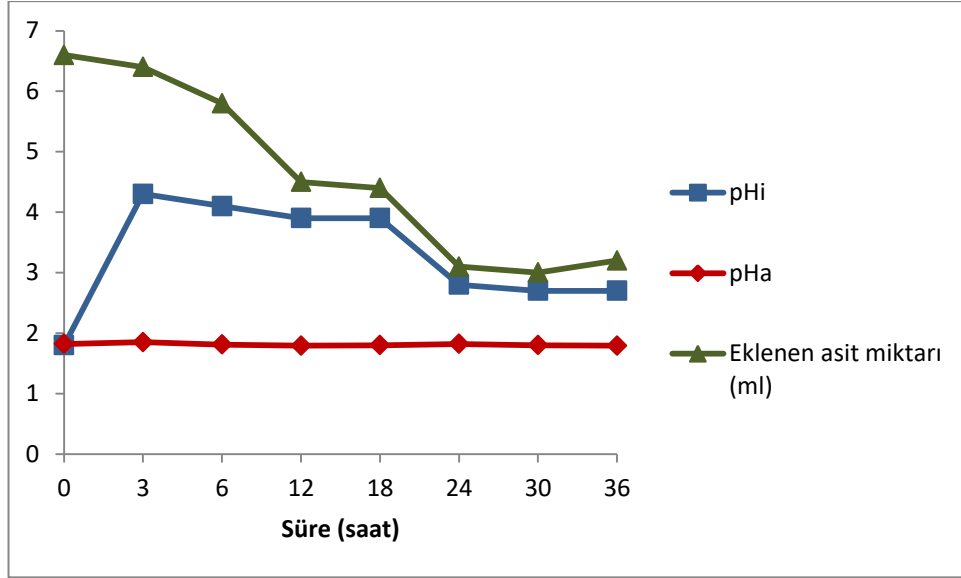
4.3.2.1. Biyoliç

Biyoliç sistemlerinde, bakteriyel aktivite pH ve ORP değerlerinin ölçümü ile izlenebilmektedir. Bu iki parametre oksidasyon-redüksiyon mekanizmalarına katılımı göstermektedir. Çözelti pH'sının, asidofilik bakterilerin elementel haldeki kükürtü oksitlemesi ve sülfürik asit oluşturması suretiyle kontrol edildiği bilinmektedir. Bunun yanında Fe(III)'nin jarosit ve/veya hidroksit oluşumuna neden olması biyoliç verimini etkileyen diğer sebepler arasındadır. Atık materyalin alkali doğasından dolayı (Behera ve Parhi, 2016) eklenen NdFeB mıknatıslar başlangıçta 1,8 olarak ayarlanan çözelti pH'sını direkt olarak arttırmış ve numune eklenir eklenmez 6M H₂SO₄ ile yeniden pH ayarlaması gerçekleştirilmiştir. ORP değerleri, asidofilik aktivite gösteren bakteriler aracılığıyla Fe(II)'nin Fe(III)'e oksidasyonu ile artması beklenirken sürekli artan

pH nedeni ile liç ortamında jarosit oluşumu gözlenmiştir. Bakteriler için uygulanan biyoliç şartlarındaki ORP profili (Şekil 4.3.14), atık malzeme ilavesinin ardından azalması ile gözlemlenebilir olan pH artışına (Şekil 4.3.15) ters bir eğilim göstermektedir. Ayrıca bakterilerin jarosit oluşumundan dolayı etkinlik gösterememesi nedeniyle ortama pH dengesini sağlamak amacı ile ilave edilen asit miktarının (Şekil 4.3.15) da oldukça fazla olması NdFeB mıknatıslardan biyoliç yöntemi ile metal kazanımının uygun bir yöntem olmadığını ortaya koymuştur (Çizelge 4.3.6).



Şekil 4.3.14. Biyoliç ön testi ORP profilinin zamana bağlı değişimi



Şekil 4.3.15. İlk pH (pHi), ayarlanmış pH (pHa) ve asit (H_2SO_4 , 6M) tüketiminin zamana bağlı değişimi

Çizelge 4.3.6. NdFeB mıknatıslar ile gerçekleştirilen biyoliç testi Nd ve Fe verimleri

Süre (saat)	Nd (%)	Dy (%)	Fe (%)
3	0,15	<0,1	3,78
6	0,31	<0,1	6,87
12	1,10	0,12	7,25
18	1,59	0,18	6,80
24	1,67	0,18	6,40
30	1,89	0,2	7,00
36	2,19	0,22	6,89

4.3.2.2. Liç

Nadir toprak elementlerinin ayrı ayrı elde etmek için, demagnetize edilmiş ve öğütülmüş NdFeB mıknatıslar genellikle ilk önce organik ve inorganik çözücüler ile sıvı faz içerisine alınır. Uygulanan kesikli liç deneylerinde, 1 g atık NdFeB mıknatıs tozu, hidroklorik asit, sülfürik asit, nitrik asit, asetik asit, oksalik asit, kral suyu aynı zamanda hidroklorik asit ve nitrik asitin farklı oranları ile hazırlanan karışık asitlerle tepkimeye sokulmuştur. Manyetik karıştırıcıda gerçekleşen metalik çözünme reaksiyonlarından sonra liç çözeltileri çok düşük

pH değerine sahiptir. Sırasıyla hidroklorik asit, sülfürik asit, nitrik asit, asetik asit, oksalik asit, kral suyu, hidroklorik asit:nitrik asit (3:2) ve hidroklorik asit:nitrik asit (1:1) için 0,27, 0,12, 0,11, 2,33, 2,11, 0,38, 0,54 ve 0,22 olarak ölçülmüştür. Çeşitli liç reaktifinin kazanım oranları Denklem 3.3'ten hesaplanmış ve Çizelge 4.3.7'de listelenmiştir.

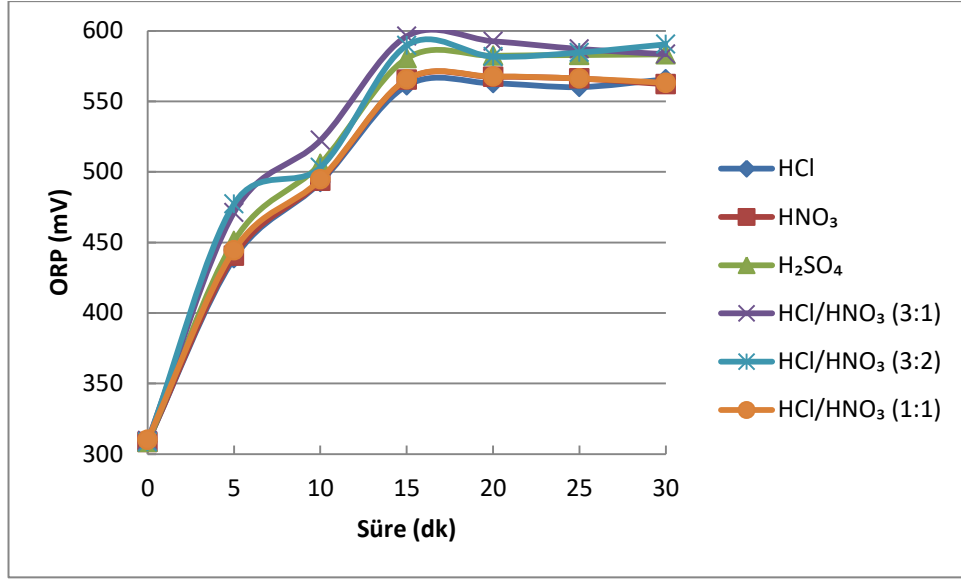
Çizelge 4.3.7. Liç reaktifleri konsantrasyonlarının kazanım üzerine etkisi

HCl	Liç verimi (%)			HNO ₃	Liç verimi (%)		
	Nd	Dy	Fe		Nd	Dy	Fe
1 M	47,7	40,3	44,7	1 M	43,3	47,6	76,5
2 M	67	58,4	57	2 M	79,9	81,1	94
3 M	82,5	85,1	82,9	3 M	82,6	83,8	97,6
H ₂ SO ₄	Liç verimi (%)			HCl/HNO ₃	Liç verimi (%)		
	Nd	Dy	Fe		Nd	Dy	Fe
1 M	85,9	82,4	91,3	3:1	68	74,3	99,7
2 M	99,8	99,8	99,7	3:2	70	75,7	75,5
3 M	99,8	99,4	99,1	1:1	55,3	52,6	84,4
Asetik Asit	Liç verimi (%)			Okzalik asit	Liç verimi (%)		
	Nd	Dy	Fe		Nd	Dy	Fe
1 M	26,4	23,3	21,9	1 M	20,3	14,1	19,3
2 M	46,1	41,5	34,3	2 M	40,6	38,9	32,8
3 M	50	43,2	36,7	3 M	43,6	41,4	36,4

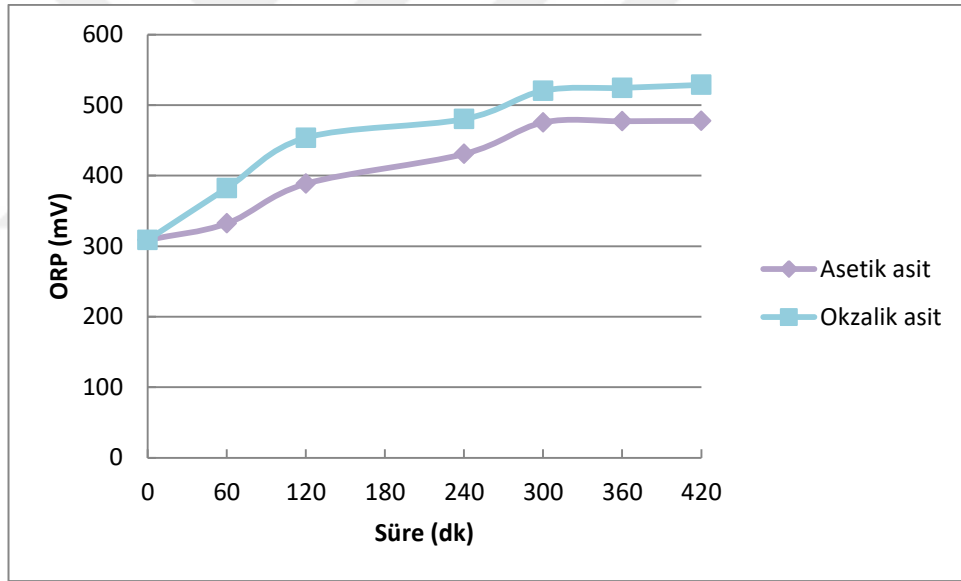
Çizelge 4.3.7'den Nd, Dy ve Fe kazanım oranları ile ilgili olarak, bu koşullar altında, sülfürik asitin en etkili liç reaktifi olduğu sonucuna varılabilir. Sülfürik asit konsantrasyonu, 1M ile 3M arasında çalışılmış olup Nd ve Dy kazanım verimleri incelendiğinde asit tüketiminin az, liç veriminin fazla olduğu 2M sülfürik asitin çalışmalar için uygun olduğu gözlenmiştir. Bu deneylerde hedef element Nd ve Dy olmasına rağmen kral suyu ile gerçekleştirilen liç testinde, Fe liç verimi %99,7 fakat Nd ve Dy liç veriminin %68 ve %74,3 olduğunu görülmüştür. Kral suyu ile gerçekleştirilen liç testinden sonra hidroklorik asit ve nitrik asit oranlarını değiştirerek sırası ile HCl:HNO₃ oranı 3:2 ve 1:1 şeklinde iki liç testi daha gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar gösteriyor ki nitrik asit oranının artışı Nd ve Dy kazanımı veriminin %68 ve %74,3'ten %70 ve %75,7'e çıkmasını sağlarken Fe liç veriminin %99,7'den yaklaşık %75'e düşmesine neden olmuştur. Asit tüketimini azaltma amacı ile hidroklorik asit oranındaki

azalma ise hem NTE hemde Fe liç verimlerini düşürmektedir. Karışık asitlerin Nd, Dy ve Fe liç verimleri üzerine etkisi tatmin edici sonuçlar doğurmamıştır.

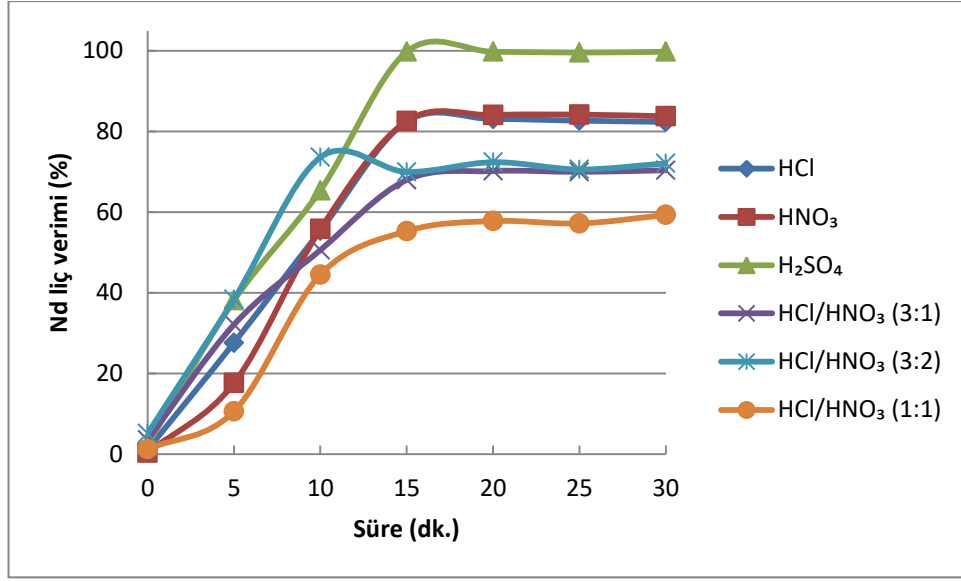
Organik asitler ile gerçekleştirilen çalışmaların amacı, güçlü bir asit ile aynı konsantrasyona sahip zayıf asitleri karşılaştırmaktır. Organik ve inorganik asitlerin metal liç üzerindeki etkisini araştırılırken ve liç süreleri belirlenirken belirli aralıklarla ORP (şekil 4.3.16 ve 17) ve liç verimleri (şekil 4.3.18 ve 23) lm alınmıştır. Organik ve inorganik çözücüler için 330 mV ila 580 mV (Ag | AgCl elektrodu ile) arasında değişen Fe^{3+}/Fe^{2+} oranları kullanılırken, süzme sıcaklığı ve katı / sıvı oranı sabit tutulmuştur. Organik ve inorganik liç testleri, her iki durumda da NTE liinin gerçekleştiğini göstermiş olsada zamana bağlı liç verimleri incelendiğinde inorganik asitler için 15. dakikadan sonra organik asitler için 300. dakikadan sonra sabit verim değerleri söz konusudur. Ayrıca inorganik asitlerde daha yüksek ORP (580 mV) 15 dakikada gözlenirken organik asitlerde 520 mV 300 dakikada gözlenmiştir ve sonraki ölçümlerde sabitlendiği görülmektedir. Bu değerler ile çözelti içerisindeki iyon dengesinin sağlandığı yönünde yorum yapılabilir.



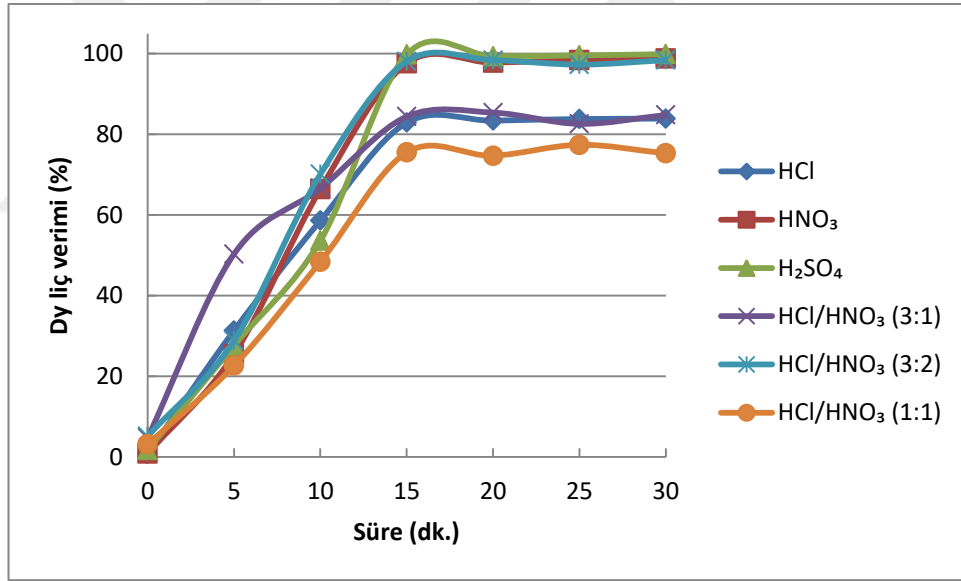
Şekil 4.3.16. İnorganik liç reaktiflerinin zamana bağlı ORP davranışı



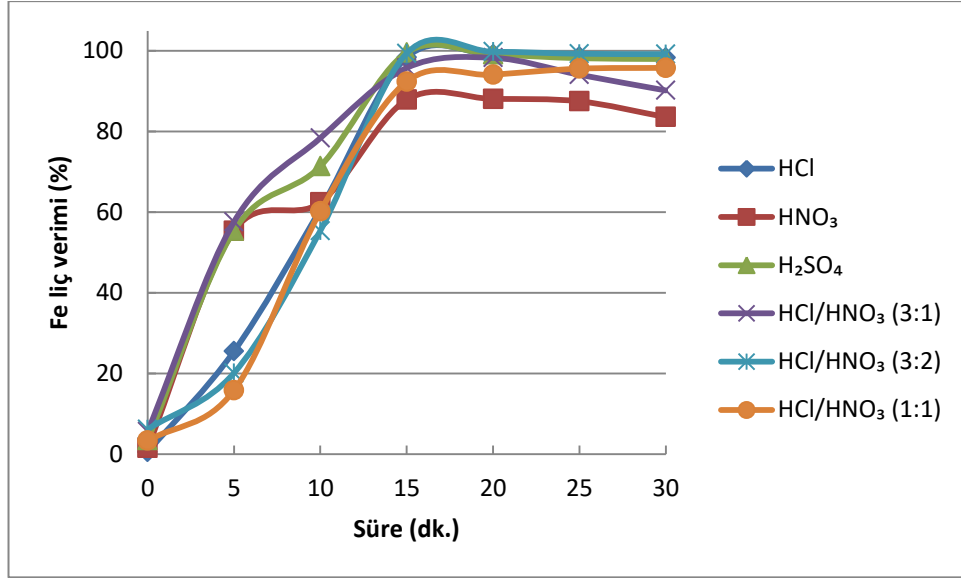
Şekil 4.3.17. Organik liç reaktiflerinin zamana bağlı ORP davranışı



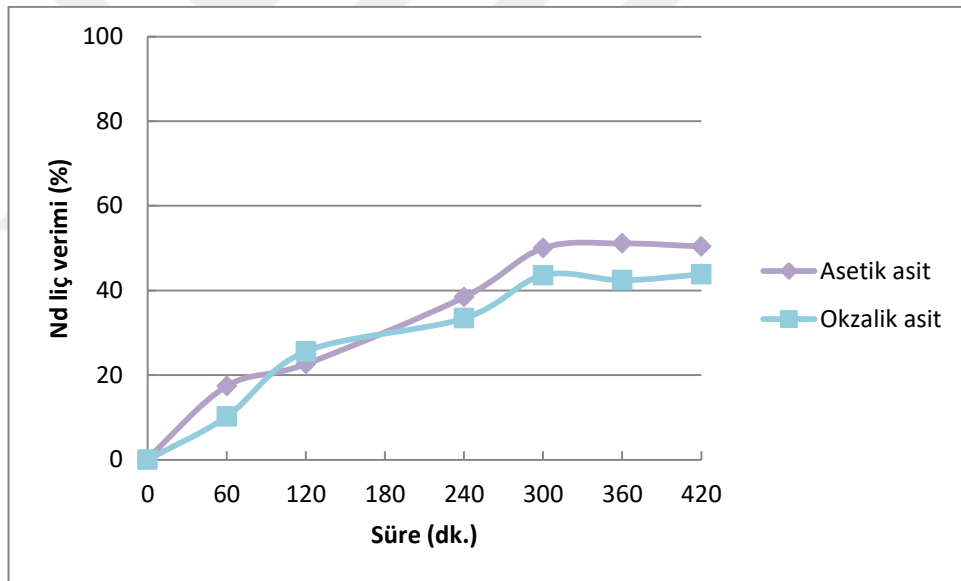
Şekil 4.3.18. İnorganik liç reaktiflerinin zamana bağlı Nd verimi üzerine etkisi



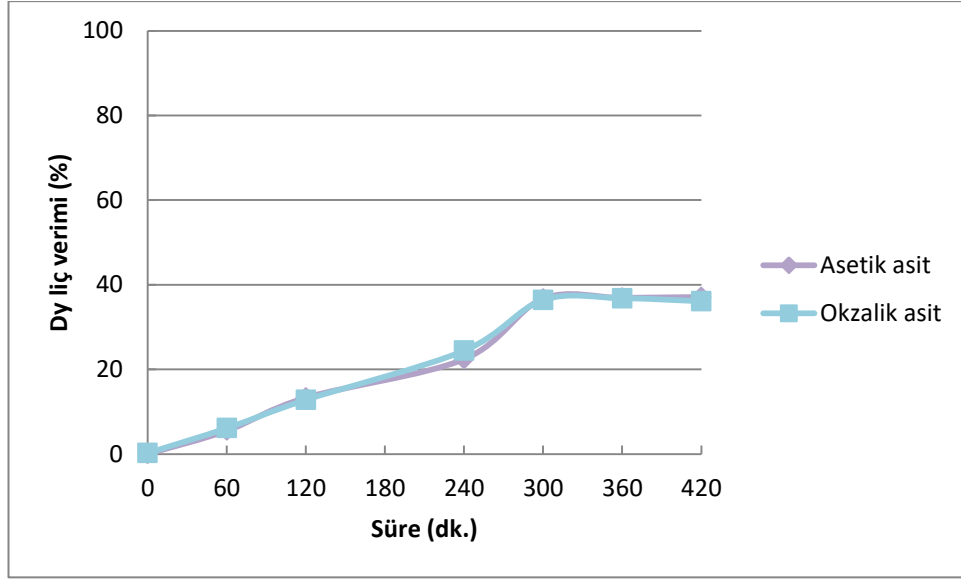
Şekil 4.3.19. İnorganik liç reaktiflerinin zamana bağlı Dy verimi üzerine etkisi



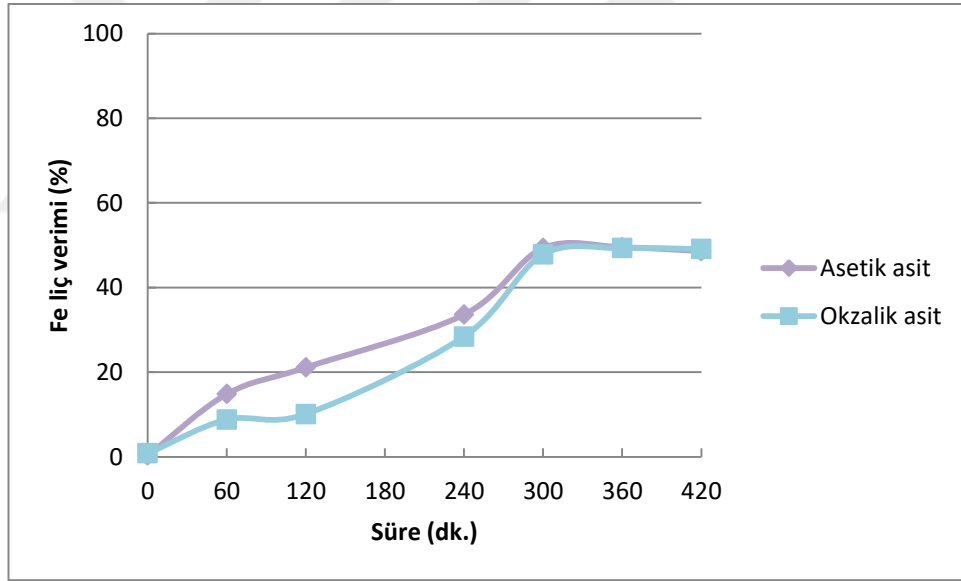
Şekil 4.3.20.İnorganik liç reaktiflerinin zamana bağlı Fe verimi üzerine etkisi



Şekil 4.3.21.Organik liç reaktiflerinin zamana bağlı Nd verimi üzerine etkisi

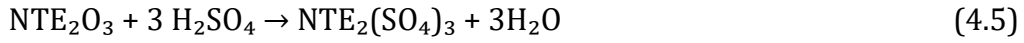


Şekil 4.3.22.Organik liç reaktiflerinin zamana bağlı Dy verimi üzerine etkisi

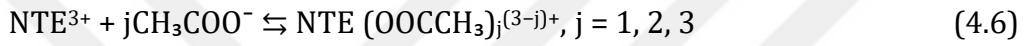


Şekil 4.3.23.Organik liç reaktiflerinin zamana bağlı Fe verimi üzerine etkisi

İnorganik asitler iyonlaşmaya izin veren güçlü asitler olduğundan, NdFeB mıknatıslarda bulunan metallerin yüksek oranda geri kazanılmasını sağlar ve metaller organik asitlerden daha kolay çözünürler. NdFeB mıknatıslarda mevcut NTE oksit formları (NTE_2O_3) sülfürik asit ile sülfat formuna $[\text{NTE}_2(\text{SO}_4)_3]$ aşağıdaki denklem fazındaki gibi dönüştürülür (Denklem 4.5).



Bununla birlikte, inorganik asitlerin aksine, organik asitlerin ligandları, işlem içinde yeniden dolaşımda olduklarından, çözeltilerin kullanım ömrünü uzattıklarından, NTE'lerin ayrıştırılması için potansiyel alternatifler arasındadır (Alvarado-Hernández vd., 2019). Asetik asit ve oksalik asidin pKa değerleri sırasıyla 4,7 ve 1,2'dir ve bu organik asitler bir ve iki karboksil grubu içerir. Aynı zamanda fiyatları, diğer mineral asitlere kıyasla liç çözücü olarak kullanılmasını cazip kılmaktadır. Zanonato ve arkadaşlarının (2001), NTE iyonlarının aşağıdaki denkleme göre mononükleer kompleksler oluşturduğunu göstermiştir.

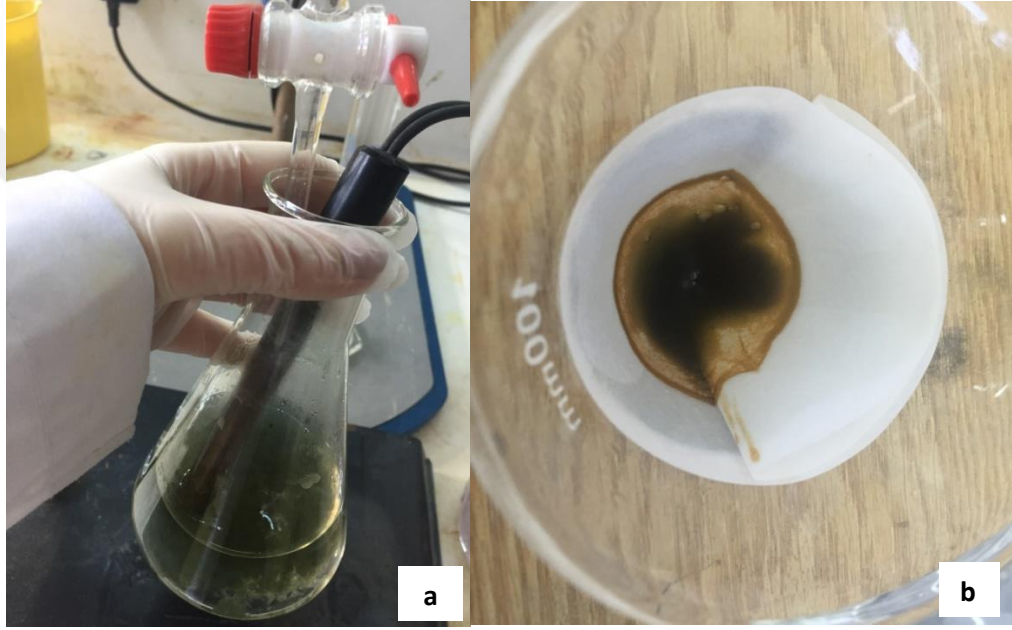


4.3.2.3. Demir çöktürme testleri

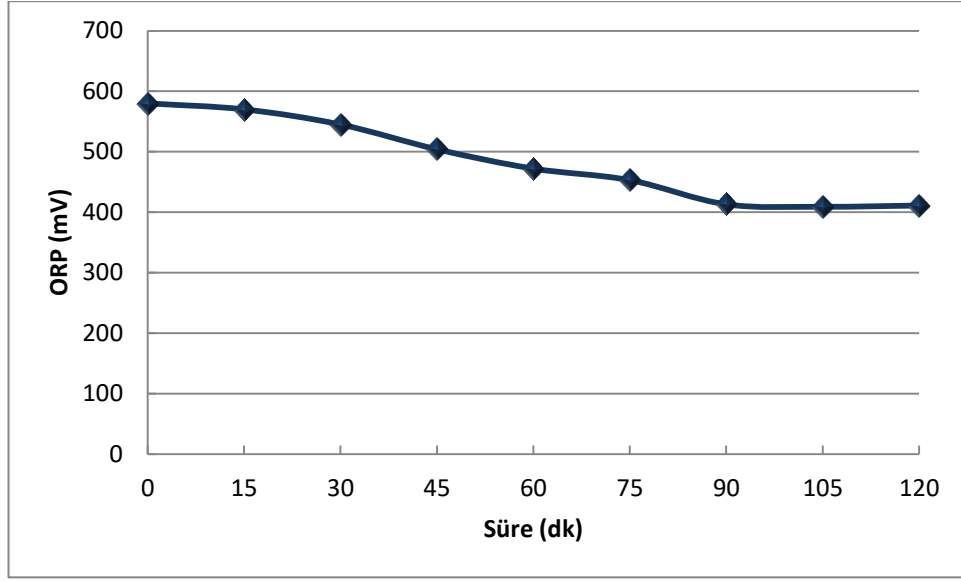
Liç testi sonrasında metalik elementler, asidik çözelti içerisinde çözünmüş halde bulunmaktadır. Liç çözeltilisinin pH değerini değiştirerek, kazanılmak istenen metallerin çözünmüş iyonlarının çökmesi ve böylece diğer metallerden ayrılması sağlanmaktadır. Günümüzde Nd çöktürmesini sağlamak amacı ile Nd florür, Nd oksalat ve çift tuzlu çöktürme gibi çeşitli teknolojiler denenmiştir (Lyman ve Palmer, 1993). Fakat ince NdF₃ çökeltisinin filtrasyonunun zorluğu, Nd oksalat çift tuz çökeltisinin (Nd₂(SO₄)₃Na₂SO₄.6H₂O) reaktif maliyetinin yüksekliği ve bununla birlikte yüksek demir içeriğinden dolayı seçici olmayan çöktürme tekniği, liç çözeltilerinden direkt NTE'lerinin çöktürme işlemi ile kazanımını zorlaştırmıştır. Fakat çöktürme ile filtrasyon problemi olmadan sorunsuz ve ekonomik bir şekilde demirin nadir toprak elementlerinden ayrımı sağlanabilir.

pH ve ORP (Eh, mV), metallerin normal olarak ayrışma eğilimini ve birincil/ikincil hammaddelerin ayrışma hızını belirleyen en önemli faktör olarak

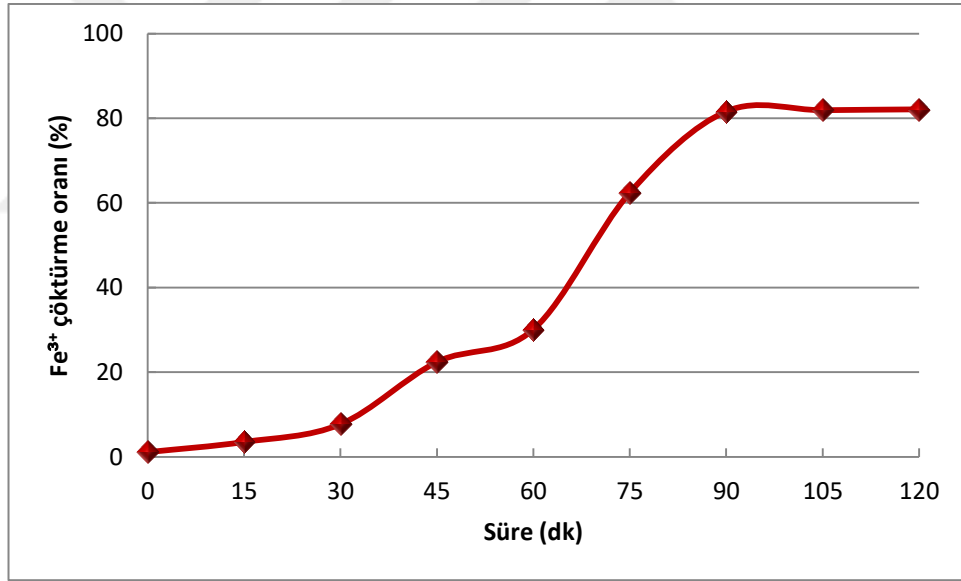
kabul edilmektedir. Genel olarak, ORP, artan pH ile azalmaktadır (Krishtalik, 2003). Bu nedenle bir oksidasyon reaksiyonu alkali ortamlarda asidik ortamlardan daha kolay ve tamamen gerçekleşebilir. Bu çalışmada, zamana bağlı olarak, ORP ölçümü alınmış ve ORP değerinin sabit olduğu noktada çöktürme işlemi sonlandırılmıştır. Şekil 4.3.24'te zamana bağlı demir hidroksit çöktürme verimleri verilmiş ve ORP göstergesi ile pH 2,5'te 1,5 saatte yüklü çözeltiden demirin %81,6'sı çöktürülmüştür (Şekil 4.3.24).



Şekil 4.3.24. Liç çözeltisine uygulanan çöktürme (a) ve filtrasyon (b) yöntemleri



Şekil 4.3.25. Sürenin ORP üzerine etkisi



Şekil 4.3.26. Sürenin ferrik demir çöktürme verimine (%) etkisi

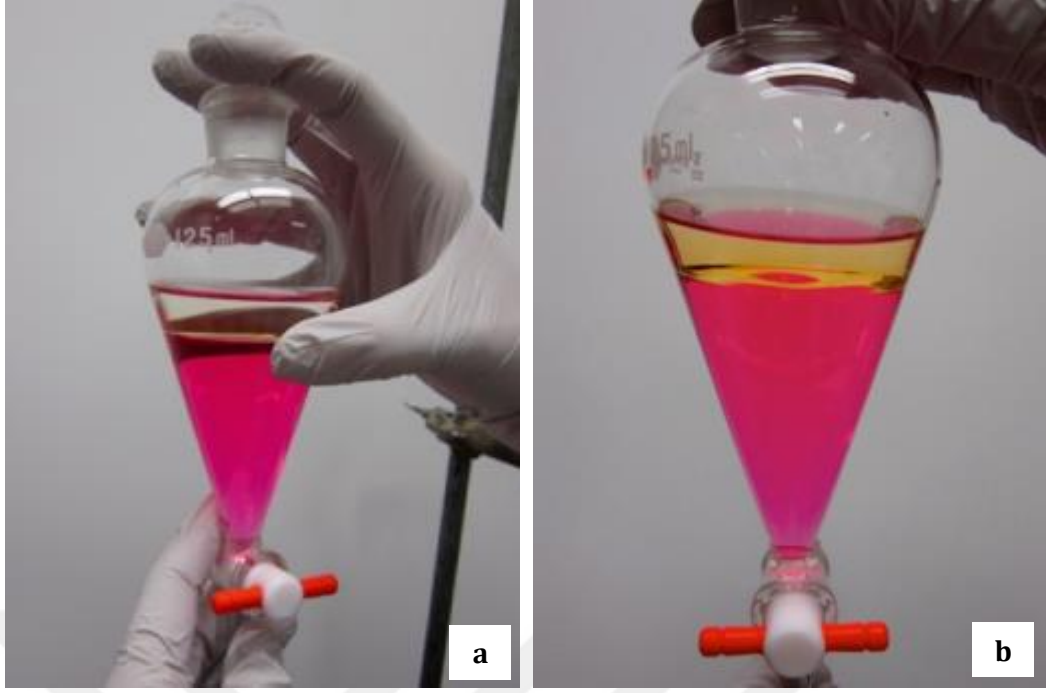
Çöktürme verimi, liç çözeltisindeki toplam Fe^{2+} miktarından çöken Fe^{3+} miktarının yüzdesi ile hesaplanmaktadır. X eksen, ORP'nin ve ferrik demir çöktürmesinin ölçüldüğü süreleri gösterir. Dakika 90 ve 120 arasındaki periyotlarda, gözlemlenen sabit durumdan dolayı çöktürme testi için optimum süre 90 dakika olarak belirlenmiştir (Şekil 4.3.25 ve 26).

Bu deneyde, 1 M NaOH çözeltisi, 2 M sülfürik asit ile gerçekleştirilen liç testinin yüklü çözeltisinin orijinal pH değerinden (pH 0,11) çökme işleminin gözlemlendiği pH 2,5 değerine kadar ayarlanması için kullanılmıştır. Çökeltmenin gözlemlendiği pH değerinde alınan sıvı örnek ayrı bir tüpe aktarılıp son sabit pH değeri ve çözelti kodu tüpe not edilerek çözeltiden metal analizi gerçekleştirilmiş ve demirin yaklaşık %82'sinin çökeldiği gözlemlenmiştir. Nihai pH değeri 2,5 olana kadar bu işlem tüm liç çözeltileri için uygulanmıştır. Çalışılan pH aralığında demir çökmesinin nedeni özellikle düşük pH'larda ($\text{pH} < 6$) Fe^{2+} 'nın Fe^{3+} 'a progresif oksitlenmesi ve demirin $\text{Fe}(\text{OH})_3$ şeklinde çökmesinden kaynaklanmaktadır (Xinchao vd., 2005).

Demir hidroksit çöktürme işleminin ardından süzülerek katı/sıvı ayrımı gerçekleştirilen, 9,8 g/L Fe içeren daha saf ve berrak liç çözeltisi elde edilmiştir. Fakat çözeltinin içerdiği demir oranı NTElerinin seçimli olarak kazanımını etkileyeceği için demir hidroksit çöktürme işlemi sonrası filtre edilen çözelti solvent ekstraksiyon aşamasına beslenmiştir.

4.3.2.4. Solvent ekstraksiyon

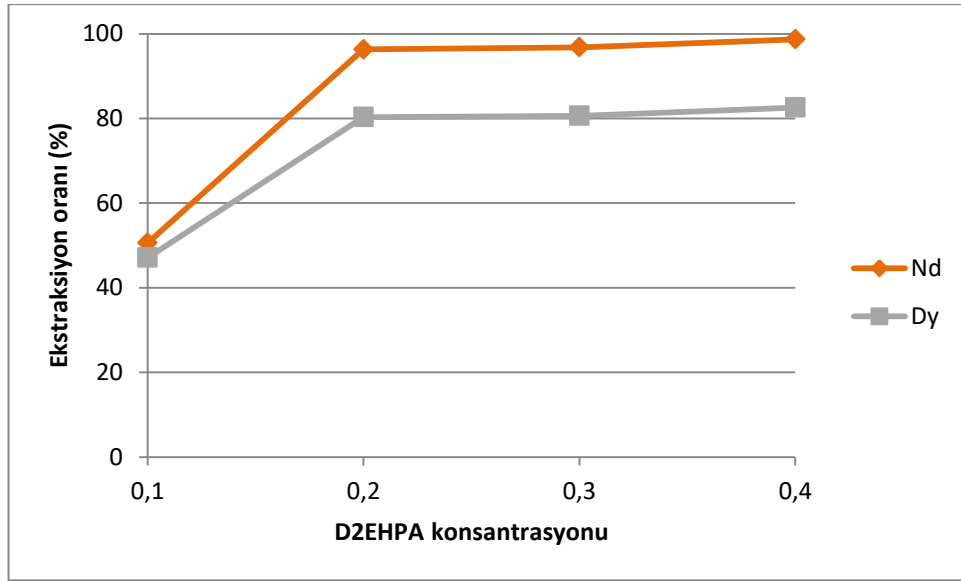
Ayırma hunisi içerisine alınan ekstraktif ve çözelti ayırma hunisi içerisinde 10-20 saniye boyunca çalkalanmış ve stande yerleştirilmiştir. Ayırım gözle görülene kadar ayırma hunisi periyodik olarak havalandırılmıştır (Şekil 4.3.27).



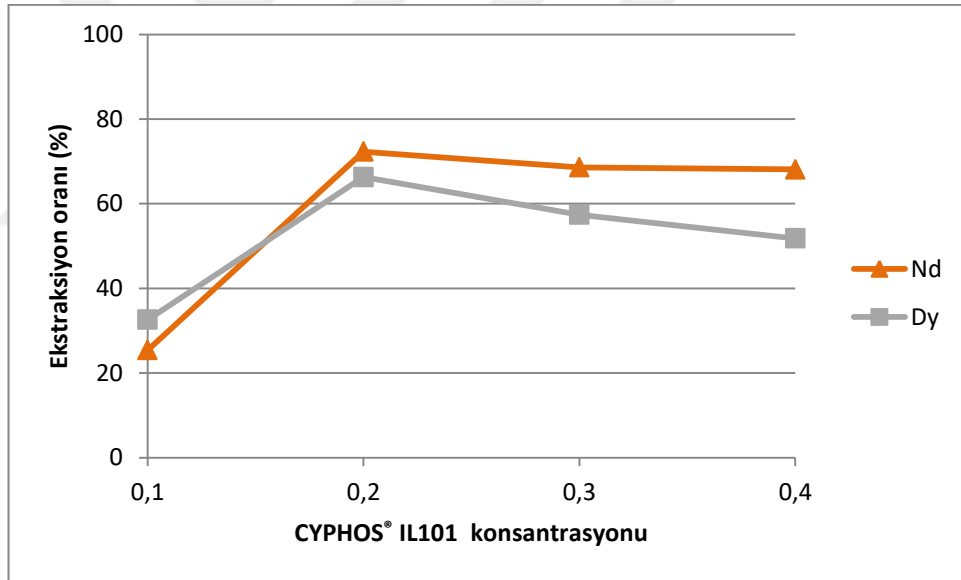
Şekil 4.3.27. D2EHPA (a) ve CYPHOS® IL 101 (b) ile ekstraksiyon

4.3.2.4.1. Solvent konsantrasyonunun etkisi

Ekstraktif konsantrasyonunun neodimyum ve disprosiyum ekstraksiyonu üzerindeki etkisini incelemek için, solvent konsantrasyonu 0,1 ile 0,4 M arasında değişmiştir. Çözeltinin başlangıç pH'ı 4,5 ve sıcaklık 25°C'dir. Organik fazda farklı D2EHPA ve CYPHOS® IL 101 konsantrasyonlarında neodimyum ve disprosiyum ekstraksiyon yüzdeleri Şekil 4.3.28 ve 29'da verilmiştir. Hem neodimyum hem de disprosiyum ekstraksiyonu, D2EHPA ve CYPHOS® IL101 konsantrasyonunun artmasıyla artmıştır. D2EHPA konsantrasyonunun 0,1'den 0,4 M'ye çıkarılmasıyla ekstraksiyon verimi neodimyum için %50,6'dan %98,7'ye ve disprosiyum için %47,1'den %82,6'ya yükselmiştir. CYPHOS® IL101 konsantrasyonunun 0,2 M'ye çıkarılmasıyla neodimyum ve disprosiyum ekstraksiyonu artarken, en yüksek verim bu konsantrasyonda elde edilmiş ve sırasıyla %72,3 ve %66,3 olarak hesaplanmıştır. CYPHOS® IL101'in konsantrasyon etkisi, D2EHPA'ya kıyasla önemli derecede düşüktür ve disprosiyum için ekstraksiyon oranı, CYPHOS® IL101'de gösterilememiştir.



Şekil 4.3.28.D2EHPA konsantrasyonunun neodimyum ve disprosiyum ekstraksiyon verimi üzerine etkisi (pH=4,5, sıcaklık=25°C)



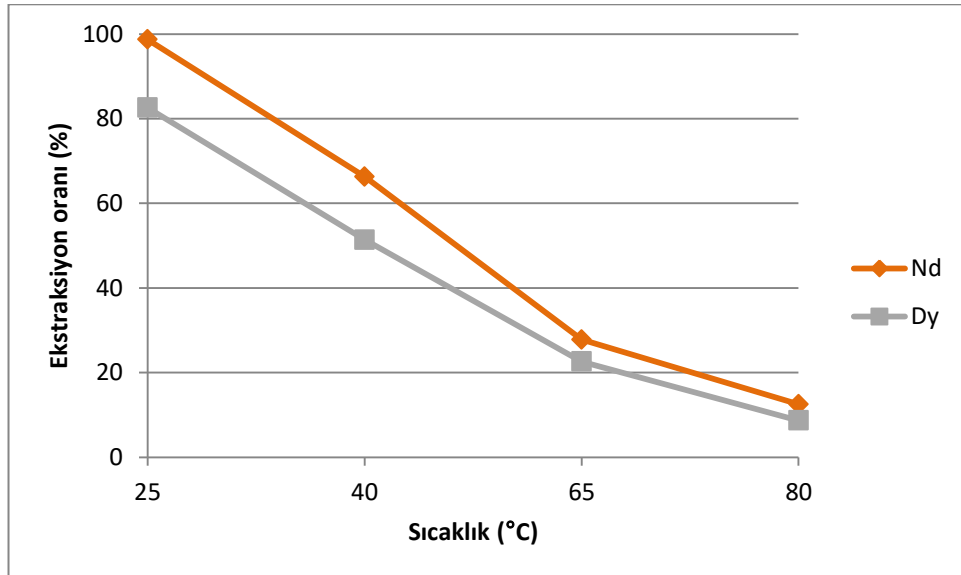
Şekil 4.3.29. CYPHOS® IL101 konsantrasyonunun neodimyum ve disprosiyum ekstraksiyon verimi üzerine etkisi (pH=4,5, sıcaklık=25°C)

4.3.2.4.2. Solvent sıcaklığının etkisi

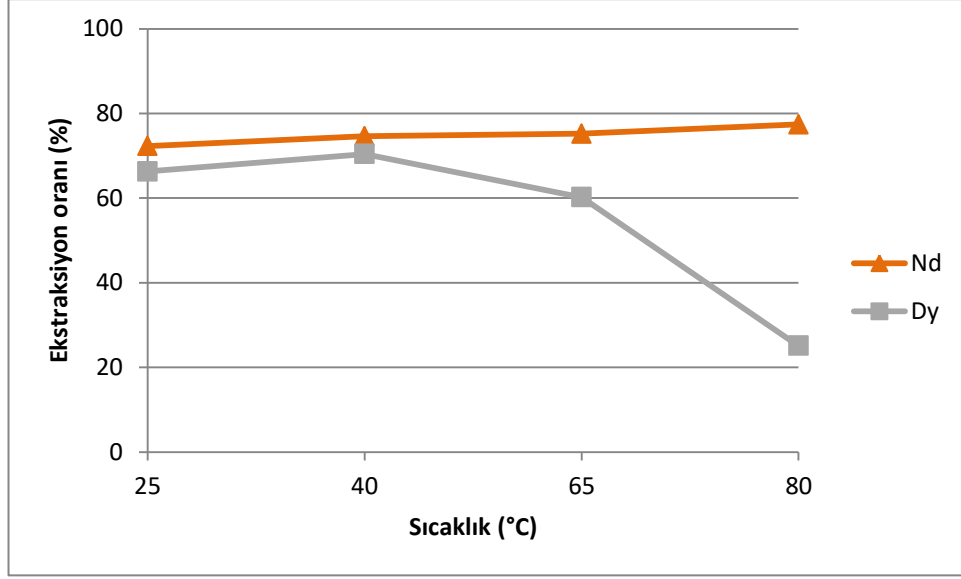
Hazırlanan solventlerin, liç çözeltisi içinde neodimyum ve disprosiyum için ekstraksiyon verimleri, 25, 40, 65 ve 80°C'de tekli ekstraktant olan D2EHPA ve CYPHOS® IL101 karşılaştırılmıştır (Şekil 4.3.30 ve 31). Yüksek sıcaklıkların moleküller ve atomlar arasındaki bağları (iyonik, kovalent) kırarak enerji

sağladığı ve bunun metallerin daha hızlı çözünmesi için önemli bir faktör olduğu düşünülmektedir. Bununla birlikte, çözünmüş metallerin etkisi göz önüne alındığında, konsantrasyon, sıvı/sıvı oranı, pH, konsantrasyon ve özellikle sıcaklık gibi birçok parametrenin etkisi değişebilir (Orefice vd., 2018).

Sonuçlar, sıcaklığın 25°C ile 80°C arasında olduğu durumlarda içinde neodimyum ve disprosiyum ekstraksiyon verimlerinde önemli bir rol oynadığını göstermektedir. D2EHPA organofosfor sıvısında, neodimyum ve disprosiyum ekstraksiyon verimi sıcaklık ile ters orantılıdır ve özellikle neodimyum için 25°C'den 80°C'e çıktığında verim %98,7'den %12,5'e düşmektedir. Aynı şekilde, D2EHPA'nın disprosiyum ekstraksiyon oranı, sıcaklık arttırdıkça azalır. Buna karşılık, CYPHOS® IL101'in neodimyum ekstraksiyon verimi, sıcaklık arttırdıkça artar. Bununla birlikte, başlangıçta disprosiyum ekstraksiyon verimi artmakta, ancak yüksek sıcaklıklarda azalmaktadır. Bu nedenle, sıcaklık bu iki solvent için neodimyum ve disprosiyum ekstraksiyon verimleri üzerinde farklı bir etki gösterir.



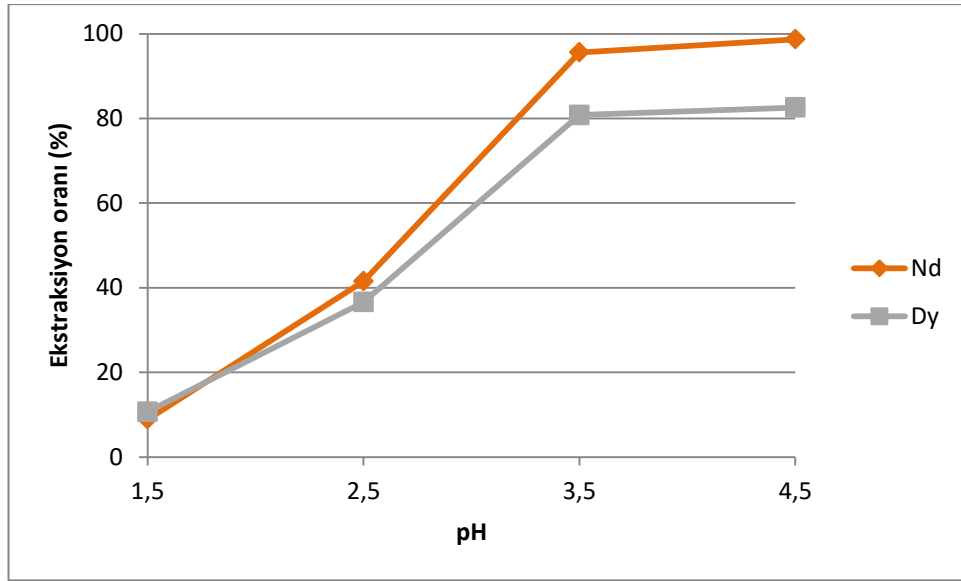
Şekil 4.3.30. Sıcaklığın neodimyum ve disprosiyum ekstraksiyon verimi üzerine etkisi (D2EHPA konsantrasyonu=0,2M, pH = 4,5)



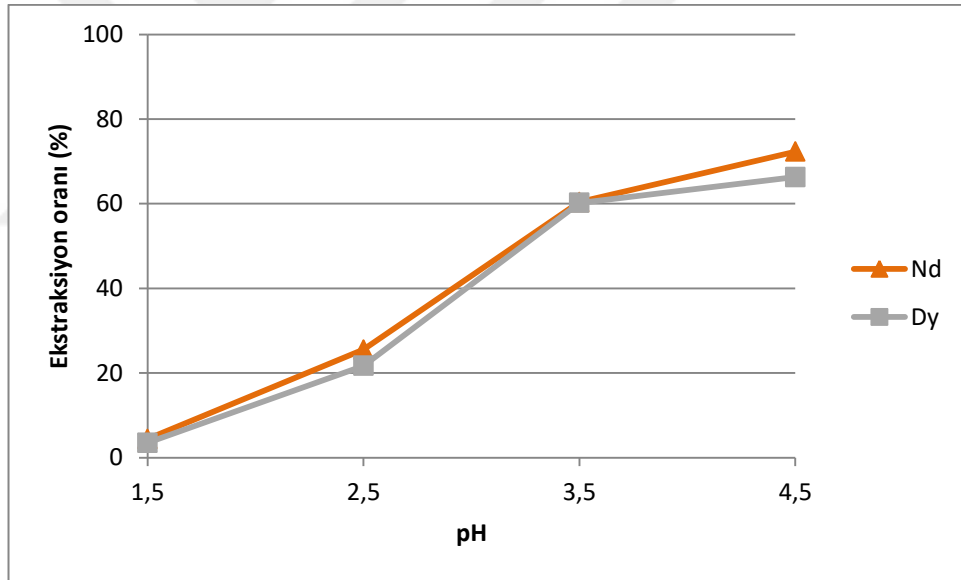
Şekil 4.3.31. Sıcaklığın neodimyum ve disprosyum ekstraksiyon verimi üzerine etkisi (CYPHOS® IL101 konsantrasyonu=0,2M, pH=4,5)

4.3.2.4.3. Solvent pH'sının etkisi

Neodimyum ve disprosyum ekstraksiyonu üzerinde pH'ın etkisi, 0,2 M D2EHPA ve CYPHOS® IL101 konsantrasyonundaki solventlerde araştırılmıştır. pH'ın sıvı şelat ajanları içeren bir sistem üzerindeki etkisini değerlendirmek için, pH 1,5 ile 4,5 arasında çalışılmıştır (Şekil 4.3.32 ve 33). Nadir toprak elementleri için ekstraksiyon verimleri artan pH değerleri ile artmaktadır. Neodimyum ve disprosyum ekstraksiyonu, denge pH'sının 1,5'tan 4,5'a yükseltilmesiyle sırasıyla %4,4'ten %72,3'e ve %3,5'tan %66,3'e yükselmiştir. pH grafiklerinden görülebileceği gibi, verimde pH 3,5'un altında hızlı bir düşüş gözlemlenmektedir. pH'ın nadir toprak elementleri üzerindeki etkisi araştırıldığında, çözeltilerin aynı pH değerine sahip olması gerektiği ve pH'daki oransal değişikliklerin ekstraksiyon üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğu anlamına gelmektedir.

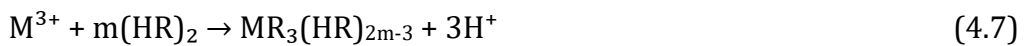


Şekil 4.3.32. pH'ın neodimyum ve disprosiyum ekstraksiyon verimi üzerine etkisi (D2EHPA konsantrasyonu=0,2M, sıcaklık=25°C)



Şekil 4.3.33. pH'ın neodimyum ve disprosiyum ekstraksiyon verimi üzerine etkisi (CYPHOS® IL101 konsantrasyonu=0,2M, sıcaklık=25°C)

Basualto ve arkadaşlarının (2012), nadir bulunan toprak elementlerinin organofosfor özütleyicileri (İK) ile özütleme denklemi Denklem 4.7'de verilmiştir.

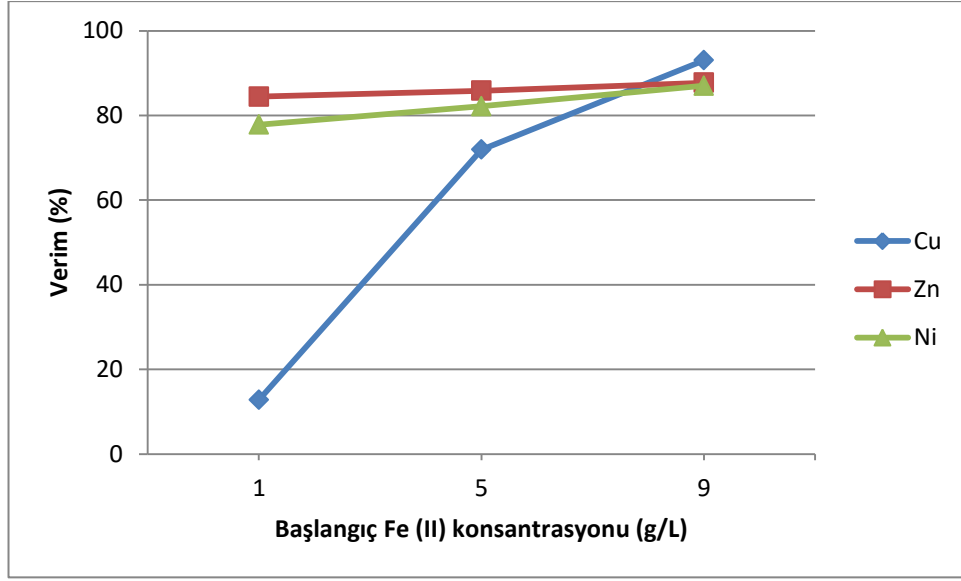


M^{3+} ; çözeltideki nadir toprak elementi iyonları, HR; sadece organik fazda çözünen, kompleks bir dimer $(HR)_2$ ve $MR_3(HR)_{2m-3}$ olarak temsil edilen organik fazdaki özütleyicileridir. Bu denklem, çözelti pH'ındaki düşüşün bir sonucu olarak düşük metal ekstraksiyon oranının nedenini açıklamaktadır. pH'daki değişim, metallerin seçimli ekstraksiyonu için kullanılabilecek değişken bir parametredir.

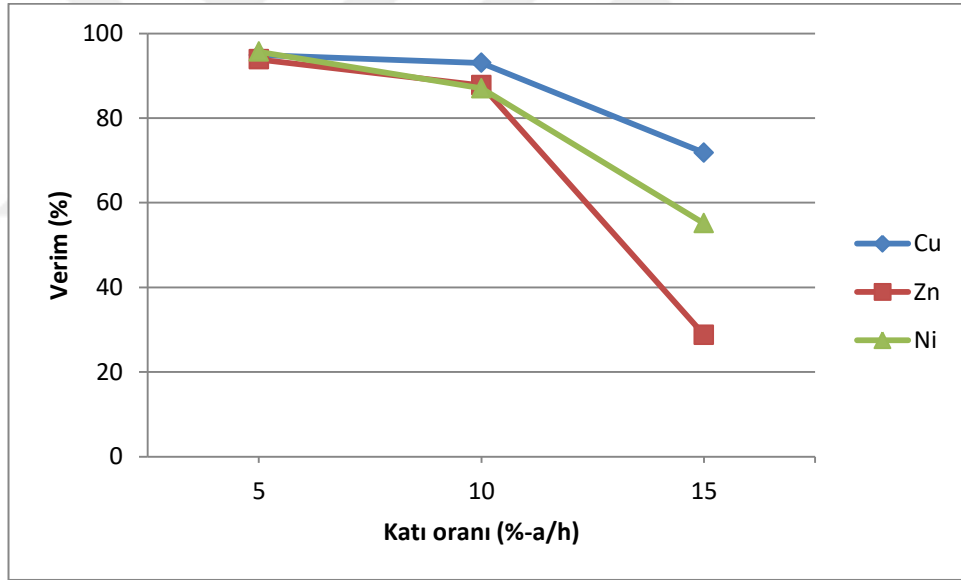
4.3.3. İnce fraksiyonlu e-atık numuneleri

4.3.3.1. Biyoliç testleri

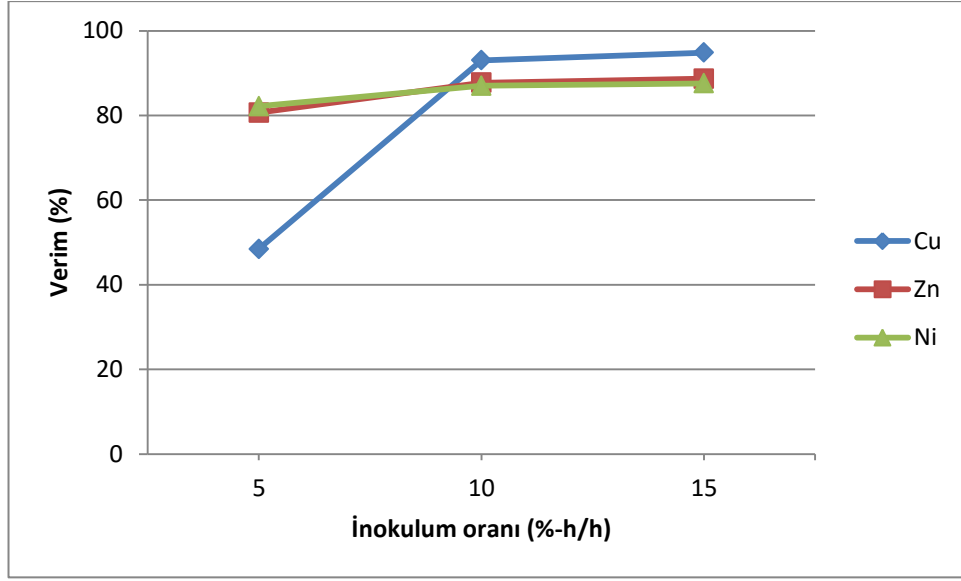
Almanya Lünen'de faaliyet gösteren Remondis Electrorecycling ayrıştırma tesisi ziyaretinde (Aralık 2015) elde edilen bilgiye göre tez başlangıcında tesise giren atık kompozisyonu ile Aralık 2015 tarihinde tesisten alınan numunenin atık kompozisyonu birbirinden farklıdır. Tesise giren atık materyal niteliği değişmiş olup bununla beraber gerçekleştirilen biyoliç testlerinden elde edilen sonuçlarda nadir toprak elementlerinin miktarı ileri aşama testler için uygun bulunmamıştır. Bu numunede yalnızca biyoliç ön testleri ve 1 L'lik reaktörde gerçekleştirilen biyoliç testi temel metallerin kazanımı amacı ile uygulanmıştır. Biyoliç test koşulları Çizelge 3.3.5'te verilmiş olup test sonuçları Şekil 4.3.34-37'de görülmektedir.



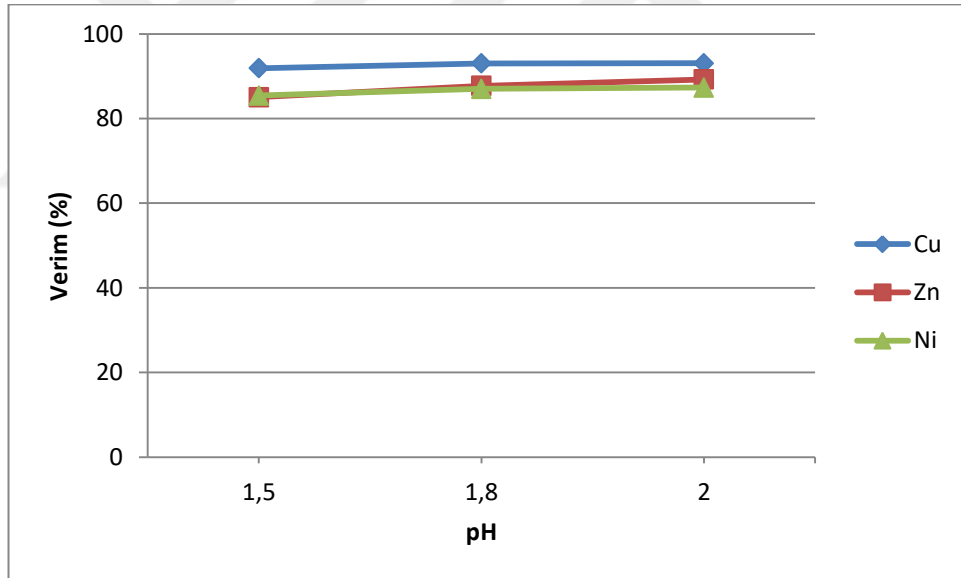
Şekil 4.3.34. Başlangıç Fe (II) konsantrasyonunun biyolüç verimine etkisi (Sabit parametreler: %10 (a/h) katı oranı, %10 (h/h) inokulum, pH 1,8)



Şekil 4.3.35. Katı oranının (%-a/h) biyolüç verimine etkisi (Sabit parametreler: 9 g/L başlangıç Fe(II) konsantrasyonu, %10 (h/h) inokulum, pH 1,8)



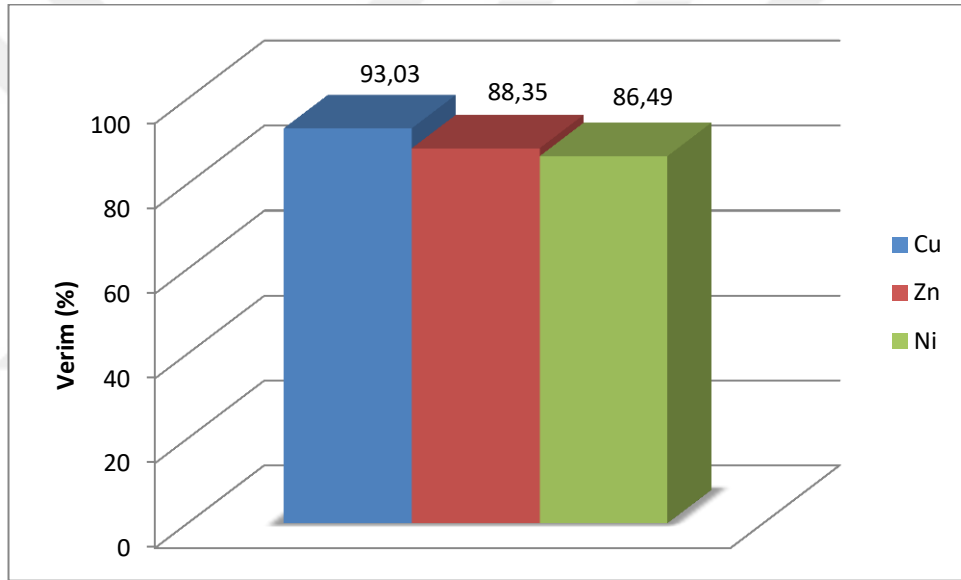
Şekil 4.3.36. İnokulum oranının (%-h/h) biyoliç verimine etkisi (Sabit parametreler: 9 g/L başlangıç Fe(II) konsantrasyonu, %10 (a/h) katı oranı, pH 1,8)



Şekil 4.3.37. pH'ın biyoliç verimine etkisi (Sabit parametreler: 9 g/L başlangıç Fe(II) konsantrasyonu, %10 (a/h) katı oranı, %10 (h/h) inokulum)

Analiz sonuçları göz önüne alındığında; başlangıç Fe (II) konsantrasyonunun özellikle Cu biyoliç verimine etkisi göze çarpmaktadır (Şekil 4.3.34). Başlangıç Fe (II) konsantrasyonunun artışının Zn ve Ni biyoliç verimine etkisi yaklaşık %5-10 artış civarındadır. Katı oranındaki artışın biyoliç verimine etkisi incelenecek olursa (Şekil 4.3.35), Cu, Zn ve Ni biyoliç verimine olumsuz yönde

etki ettiği özellikle %15 (a/h) katı oranında verimin oldukça düştüşü gözlenmektedir. İnokulum miktarındaki artış yalnızca Cu biyoliç verimde artış sağlarken, test edilen parametrelerdeki pH değişiminin verim üzerinde çokta etkili olmadığı ortaya çıkmıştır. Reaktör biyoliç testi için en uygun parametreler; 9 g/L başlangıç Fe(II) konsantrasyonu, %10 (a/h) katı/sıvı oranı, %10 (h/h) aktifleştirilmiş bakteri kültürü, 2,0 pH olarak seçilmiştir. Kontrol testi inokulum eklenmeden gerçekleştirilmiş olup özellikle bakırın biyoliçi üzerinde oldukça etkili olduğu gözlenmektedir. Reaktör testinde Cu, Zn ve Ni için biyoliç verimleri %85-95 arasındadır (Şekil 4.3.38).



Şekil 4.3.38. İnce fraksiyonlu e-atık numunesi reaktör testi biyoliç verimi

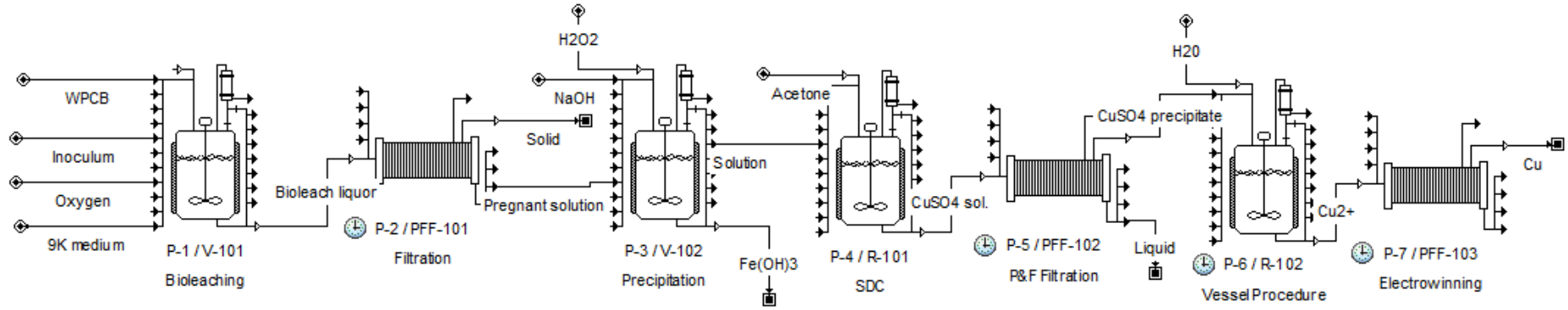
4.3.3.2. Kademeli çöktürme testleri

Ferrik demirin, pH 2’de bakırdan seçimli olarak çöktürülmesi sağlanabilir çünkü bakır pH 5,3’de çökmeye başlamaktadır. Öncelikle Fe(II)’nin Fe(III)’e oksitlenmesi için yüklü çözeltiye H₂O₂ ilave edilmiştir. Daha sonra iki kademeli çöktürme testinde pH önce 2,8’e ve sonra 5,4’e ayarlanarak demirin ve bakırın davranışları izlenmiştir. İlk kademede (pH 2,8) demirin önemli kısmı (%83,6) bakırdan seçimli olarak çöktürülmüştür. İlk kademe sonunda çözeltideki demir konsantrasyonu 0,72 g/L olarak belirlenmiştir. Demir içeriği nispeten düşük

Üç ayrı numune için biyoliç/liç ve çözelti saflaştırma deneylerinden elde edilen sonuçlara göre tesiste uygulanabilecek en uygun prosesler seçilerek bir tesis işletim simülasyonu oluşturulmuştur. İşletme ve piyasa koşulları dikkate alınarak oluşturulan akım şeması ile teknik ve ekonomik analiz değerlendirilmesi gerçekleştirilmiştir. Tesisler kesikli (batch) işletme olarak tasarlanmıştır.

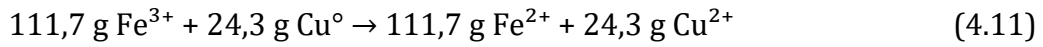
Atık baskılı devre kartlarından bakırın kazanımı amacıyla seçilen ilk prosese göre planlanan işlemler 4 aşamada gerçekleştirilmiştir. Bu aşamalar biyoliç, filtrasyon, çöktürme ve solvent yer değiştirme kristalizasyonu prosesleri olarak belirlenmiş ve bir proses akım şeması oluşturulmuştur (Şekil 4.3.40).



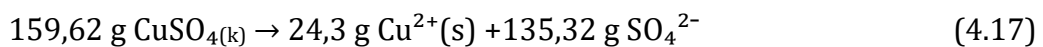
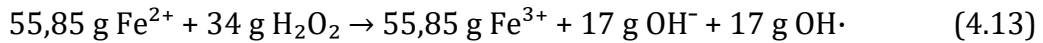


Şekil 4.3.40. Atık baskılı devre kartları için SuperPro Designer programı ile oluşturulan akım şeması

Atık baskılı devre kartlarından bakırın kazanımı amacıyla biyoliç aşamasında gerçekleşen biyokimyasal (Denklem 4.8-9) ve kimyasal tepkimeler (Denklem 4.10) ve ana tepkimenin kütle denklığı (Denklem 4.11) aşağıda verilmiştir.



Atık baskılı devre kartlarına uygulanan biyoliç işleminde numunenin ihtiva ettiği bakır bakteriyal aktivite oksidasyon işlemi ile çözeltiye geçmiştir. Filtrasyon işleminden sonra çözeltide bulunan Fe(II)'nin öncelikle hidrojen peroksit ilavesi ile Fe(III)'e yükseltgenmesi ve sonrasında çözelti pH'ı 2,8'e düşürülerek demirin hidroksit olarak çökmesi sağlanmaktadır (Denklem 4.12-15). SDC yöntemi ile çöktürülen bakır sülfat saf suda çözündürülmüş (Denklem 4.16, 17) ve bu aşamalı hidrometalurjik süreç sayesinde ortamdaki safsızlık giderilerek bakırın elektroliz ile nihai ürün olarak eldesi gerçekleştirilmiştir (Denklem 4.18).



Ekonomik analiz kısmında oluşturulan bakır kazanımı amaçlanan ilk akım şemasında, biyoliç aşamasında kullanılan bakteriler genel olarak etkin metal kazanım verimleri sağladıkları ve kimyasallara göre daha ekonomik ve çevre dostu yöntem oldukları için seçilmiştir. Biyoliç ve çöktürme proseslerinde kullanılmak üzere dizayn edilen reaktörlerin özellikleri Çizelge 4.4.1’de gösterilmiştir. Elektrokazanım prosesi için tasarlanan ünite de elektrotlar arası mesafe 2,5 cm, uygulanan akım 0,3 A ve akım yoğunluğu 300 A/m² olarak ayarlanmıştır.

Çizelge 4.4.1.Biyoliç ve çöktürme aşamaları için tasarlanan reaktörlerin özellikleri

Özellikler	Biyoliç prosesi	Çöktürme prosesleri
Sıvı/Toplam hacim	0,80	0,60
Yükseklik/Çap	2,50	2,50
Karıştırma gücü (kW/m ³)	0,50	0,50
Tank sıcaklığı (°C)	35	90
Bekleme süresi	8 gün	4 saat
Maksimum hacim (m ³)	50	30
İşletme basıncı (bar)	1,01	1,01
Yükseklik (m)	1,71	1,23
Çap (m)	0,68	0,49
Toplam hacim (m ³)	0,63	0,23
Güç (kW)	0,3	0,1
Isıtma (kcal/sa)	4700	12800
Soğutma (kcal/sa)	1720	4300

Tesis maliyet analizinde yer alan maliyetler, sabit sermaye maliyeti ve işletme maliyeti olmak üzere iki kısımda özetlenmiştir. SuperPro Designer programında sabit sermaye ve işletme maliyet faktörleri dikkate alınmış olup sırasıyla Çizelge 4.4.2 ve 3’te gösterilmiştir.

Çizelge 4.4.2.Tesis doğrudan sabit sermayesinde dikkate alınan maliyet faktörleri

Satın alma faktörleri	
Listelenmeyen ekipmanlar	0,20
Boru tesisatı	0,20
Enstrümantasyon	0,20
İzolasyon	0,03
Elektrik ekipmanları	0,10
Binalar	0,30
Çevre düzenlemesi	0,15
Yardımcı tesisler	0,40
Doğrudan sabit sermaye maliyeti faktörleri	
Mühendislik	0,25
İnşaat	0,35
Toplam tesis maliyet faktörleri	
Yüklenici fiyatı	0,05
Beklenmeyen durumlar	0,10

Çizelge 4.4.3.Tesis işletme maliyetlerinde dikkate alınan faktörler

Laboratuvar maliyet faktörleri	
Sosyal sigorta, yan ödeme	0,40
Denetleme	0,20
İşletme malzemeleri	0,10
Laboratuvar	0,15
Laboratuvar çalışan ücreti*	8 US\$/saat
Doğrudan sabit sermaye maliyeti faktörleri	
Sigorta	0,01
Vergiler	0,02
Tesis masrafları	0,05
Yönetim, genel giderler	0,60
Elektrik maliyetleri	
Genel yükleme	0,05
Listelenmeyen ekipmanlar için elektrik enerjisi	0,14 US\$/kWh

* Laboratuvar çalışan ücreti, günde 8 saat, 20 iş günü çalışan bir laborantın aylık yaklaşık 6250 TL kazandığı varsayılarak belirlenmiş ve 1 US\$=5.5 TL alınarak hesaplanmıştır.

Maliyet analizinin oluşturulması için tesisin yatırım maliyet faktörlerinden satın alma maliyet faktörleri (ekipman, boru tesisatı, alet, yalıtım, elektrik tesisatı,

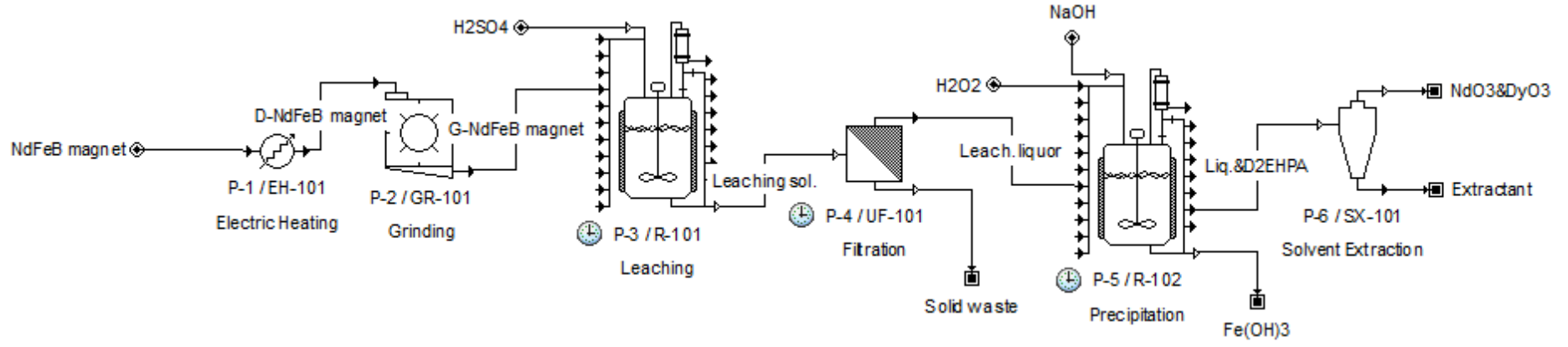
tesis yapıları, arsa genişletme, yardımcı tesisat giderleri), doğrudan sabit sermaye (DSS) faktörleri (mühendislik, inşaat) ile toplam maliyet faktörleri (müteahhit ücreti, olasılık) ve üretim maliyet faktörlerinden işçi ve çalışma faktörleri (işçi sigortası, denetim, üretim kaynakları, laboratuvar giderleri), DSS faktörleri (sigorta, bölgesel vergiler, fabrika giderleri) gibi çeşitli faktörler değerleri tahmini olarak ayarlanmıştır. Daha sonra simülasyonda görülen akımların tesis giriş ve çıkışlarına göre sınıflandırılmaları ile ayarları yapılmıştır. Son olarak projeye etki eden ekonomik faktörlerin zaman faktörleri (analiz yılı, inşaatın başlama yılı, inşaat periyodu, proje başlangıç periyodu, enflasyon), DFC harcamaları, başlangıç ve onay giderleri, amortisman ve kar çeşitliliği değerleri ile telif hakkı ödemeleri ve satış masrafları, borçlar, üretim seviyesi ve çalışılan anapara gibi değerler ayarlanmıştır. Bu ayarlamalar sonucunda elde edilen ürünler için ekonomik süreç analizi özet tabloları elde edilmiştir. Ekonomik analizde, proje inşasına 2020 yılında başlandığı ve inşaatın 24 ay sürdüğü düşünülmüştür. Proje ömrü 10 yıl alınmıştır. Enflasyon oranı ise %10 olarak seçilmiştir. Ürünlerin satış değerleri baz alınarak hesaplanan veriler ve ekonomik süreç analizi özet tablosu Çizelge 4.4.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.4.4. Atık baskılı devre kartı numunesi bakır ürünü ekonomik süreç analizi

Toplam yatırım (bin dolar)	Proses
Doğrudan Sabit Sermaye	2320
İşletme Sermayesi	112
Başlangıç maliyeti	124
Toplam yatırım	2556
Yıllık işletme maliyetleri (bin dolar/yıl)	
Sabit	827
Değişken	555
Yıpranma	253
Toplam yıllık işletme maliyeti	1635
Proje göstergeleri	
Proje ömrü	10 yıl
Toplam gelirler (bin dolar/yıl)	2861
Yatırım geri ödeme yüzdesi	89,32
Geri ödeme zamanı	1,8 yıl

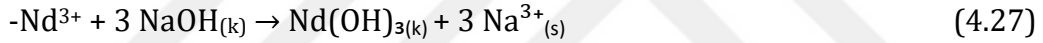
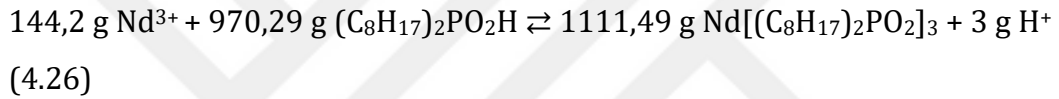
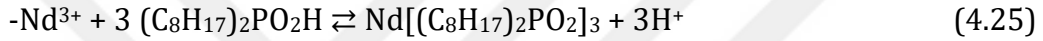
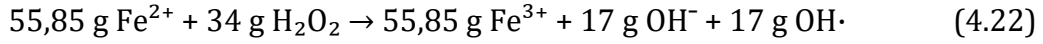
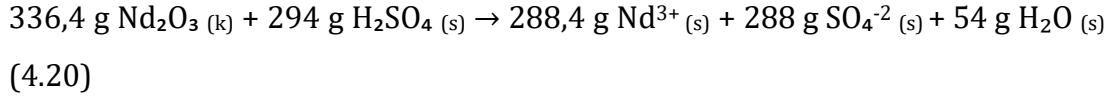
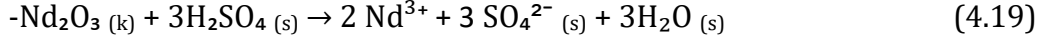
Yeni bir tesis için toplam yatırımı üç ana kalem içerir: 1) doğrudan sabit sermaye, 2) işletme sermayesi ve 3) başlangıç maliyeti. Bir işlem için gerekli olan işletme sermayesi miktarı genellikle DSS'nin %5-20'sidir. İşletme sermayesi, geçici harcamalara ve sarf malzemelerine yapılan bu yatırımları açıklamaktadır. Ayrıca başlangıç maliyeti de tesis için önemli bir sermaye yatırımını temsil edebilir. DSS'nin % 5-10'u arasındadır (Petrides, 2000). Çizelge 4.4.4'de işletme sermayesi ve başlangıç maliyetlerinin alt sınırlara yakın olduğu ve toplam yatırımı düşürdüğü görülmektedir.

Diğer bir numune olan sabit disk sürücülerinden ayrılan NdFeB mıknatıslarda, nadir toprak elementlerinin kazanımı amacıyla planlanmış 6 aşamalı bir akım şeması dizayn edilmiştir (Şekil 4.3.41). Hidrometalurjik süreç olarak liç, çöktürme ve solvent ekstraksiyon basamakları değerlendirilmiştir.



Şekil 4.3.41. NdFeB mıknatıslar için SuperPro Designer programı ile oluşturulan akım şeması

NdFeB mıknatıslardan neodimyum ve disprosiyumun kazanımı amacıyla liç, çöktürme ve solvent ekstraksiyon aşamalarında gerçekleşen kimyasal tepkimeler ve bu tepkimelerin kütle denklilikleri aşağıda verilmiştir.



Neodimyum ve disprosiyumun çözeltiye alınmalarını amaçlayan liç aşamasında kullanılan sülfürik asit, genel olarak etkin metal kazanım verimleri sağladığı ve inorganik çözücülere göre daha ekonomik olduğu için seçilmiştir (Denklem 4.19, 20). NdBFe mıknatıslara uygulanan liç işleminde, numunenin ihtiva ettiği Nd, Dy ve Fe kimyasal aktivite işlemi ile çözeltiye geçmiştir. Filtrasyon işleminin ardından liç sıvısında bulunan Fe (II)'nin hidrojen peroksit ilavesi ile Fe (III) oksitlenmesi (Denklem 4.21, 22) ve sonrasında Fe (III) iyonlarının pH ayarlaması ile büyük oranda çöktürülmesi sağlanmıştır (Denklem 23, 24). Solvent ekstraksiyonu çift yönlü olarak gerçekleşmekte, reaksiyon ve kütle denklilikleri Denklem 4.25 ve 26'dadır. Çözeltide zenginleştirilmiş halde bulunan neodimyum (Nd^{3+}) çözelti pH'sının arttırılması ile Nd(OH)_3 olarak çöktürülmüştür (Denklem 27, 28). Benzer reaksiyon denklemleri disprosiyum içinde sisteme girilmiştir. Ekthammathat ve arkadaşları (2015) üretilen

$\text{Nd}(\text{OH})_3$ fazlı bileşenin Nd_2O_3 faza kalsinasyon ile dönüştürülebileceği sonucuna varmışlardır.

Liç, çöktürme ve solvent ekstraksiyon aşamaları için tasarlanan ekipmanların özellikleri Çizelge 4.4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.4.5. Liç, çöktürme ve solvent ekstraksiyon aşamaları için tasarlanan reaktörlerin özellikleri

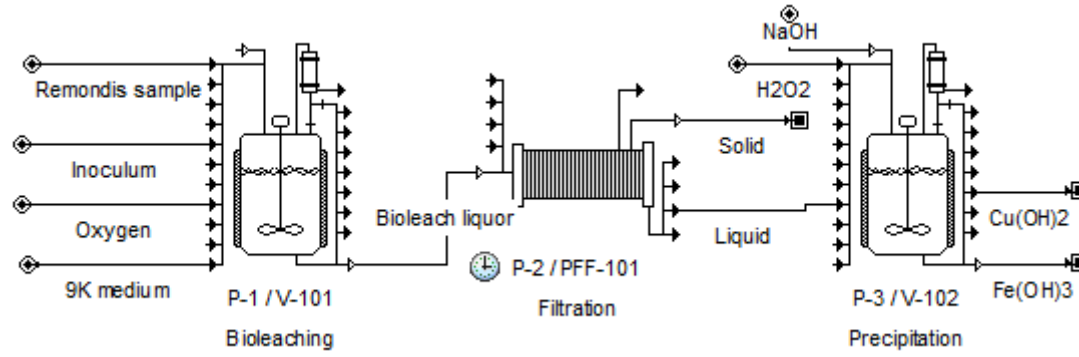
Özellikler	Liç prosesi	Çöktürme prosesi	Solvent ekstraksiyon prosesi
Sıvı/Toplam hacim	0,80	0,60	0,60
Yükseklik/Çap	2,50	2,50	2,50
Karıştırma gücü (kW/m^3)	0,50	0,50	0,50
Tank sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	25	25	25
Bekleme süresi	15 dakika	15 dakika	30 dakika
Maksimum hacim (m^3)	50	30	30
İşletme basıncı (bar)	1,01	1,01	1,01
Yükseklik (m)	1,71	1,23	1,23
Çap (m)	0,68	0,49	0,49
Toplam hacim (m^3)	0,63	0,23	0,23
Güç (kW)	0,3	0,1	0,1
Isıtma (kcal/sa)	0	0	0
Soğutma (kcal/sa)	0	0	0

Ekonomik analizi gerçekleştirilen atık NdFeB mıknatıslar için tasarlanan tesisin maliyet analizi sabit sermaye maliyeti ve işletme maliyeti olmak üzere iki kısımda özetlenmiş ve maliyet faktörleri Çizelge 4.4.2 ve 3'te gösterilmiştir. Maliyet analizinin oluşturulması için tesisin yatırım maliyet faktörleri, atık baskılı devre kartlarının geri dönüşüm sürecindeki şekliyle baz alınmıştır. Ekonomik analizde, proje inşasına 2020 yılında başladığı ve inşaatın 24 ay sürdüğü düşünülmüştür. Proje ömrü 10 yıl alınmıştır. Enflasyon oranı ise %10 olarak seçilmiştir. Ürünlerin satış değerleri baz alınarak hesaplanan veriler ve ekonomik süreç analizi özet tablosu Çizelge 4.4.6'da gösterilmiştir. Çizelge 4.4.6'da işletme sermayesi ve başlangıç maliyetlerinin DSS yüzdelik dilimine göre ortalama değerler arasında olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.4.6. Atık NdFeB mıknatıs numunesi neodimyum ve disprosiyum ürünü ekonomik süreç analizi

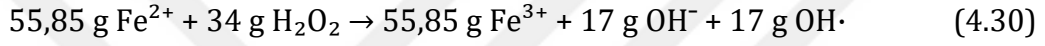
Toplam yatırım (bin dolar)	Proses
Doğrudan Sabit Sermaye	2170
İşletme Sermayesi	338
Başlangıç maliyeti	270
Toplam yatırım	2778
Yıllık işletme maliyetleri (bin dolar/yıl)	
Sabit	1850
Değişken	803
Yıpranma	345
Toplam yıllık işletme maliyeti	2998
Proje göstergeleri	
Proje ömrü	10 yıl
Toplam gelirler (bin dolar/yıl)	5741
Yatırım geri ödeme yüzdesi	80,3
Geri ödeme zamanı	2,2 yıl

Remondis Electrorecycling (Lünen, Almanya) atık tesisinden alınan ince fraksiyonlu e-atıklardan ise biyoliç, filtrasyon ve kademeli çöktürme aşamaları ile bakırın kazanımı üzerine odaklanılarak proses tasarımı gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.3.42).



Şekil 4.3.42. İnce fraksiyonlu e-atık numunesi için SuperPro Designer programı ile oluşturulan akım şeması

İnce fraksiyonlu e-atık numunesinden bakırın kazanımı amacıyla biyoliç aşamasında gerçekleşen biyokimyasal denklemler Denklem 4.8 ve 9'da, kimyasal tepkimeler Denklem 4.10'de ve ana tepkimenin kütle denkliği Denklem 4.11'de verilmiştir. İnce fraksiyonlu e-atık numunesine uygulanan biyoliç işleminde, numunenin ihtiva ettiği bakır bakteriyal aktivite oksidasyon işlemi ile çözeltiye geçmiştir. Filtrasyon işleminden sonra çözeltide bulunan Fe (II) hidrojen peroksit ilavesi ile Fe(III) oksitlenmiş (Denklem 4.29, 30) sonrasında Fe (III) ve Cu (II) iyonlarının kademeli çöktürme işlemi ile çöktürülmesi sağlanmıştır. Kademeli çöktürme denklemleri Denklem 4.21 ve 23'te, kütle denklileri Denklem 4.32-34'te verilmiştir.



Biyoliç ve kademeli çöktürme aşamalarında kullanılmak üzere tasarlanan reaktörlerin özellikleri Çizelge 4.4.7'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.4.7. Biyoliç ve çöktürme aşaması için tasarlanan reaktörlerin özellikleri

Özellikler	Biyoliç prosesi	Çöktürme prosesi
Sıvı/Toplam hacim	0,80	0,60
Yükseklik/Çap	2,50	2,50
Karıştırma gücü (kW/m ³)	0,50	0,50
Tank sıcaklığı (°C)	35	25
Bekleme süresi	8 gün	1 saat
Maksimum hacim (m ³)	50	30
İşletme basıncı (bar)	1,01	1,01
Yükseklik (m)	1,71	1,23
Çap (m)	0,68	0,49
Toplam hacim (m ³)	0,63	0,23
Güç (kW)	0,3	0,1
Isıtma (kcal/sa)	4700	0
Soğutma (kcal/sa)	1720	0

Ekonomik analizi gerçekleştirilen ince fraksiyonlu e-atık numunesi için tasarlanan tesisin maliyet analizi sabit sermaye maliyeti ve işletme maliyeti olmak üzere iki kısımda özetlenmiş ve maliyet faktörleri Çizelge 4.4.2 ve 3'te gösterilmiştir. Maliyet analizinin oluşturulması için tesisin yatırım maliyet faktörleri, atık baskılı devre kartlarının geri dönüşüm sürecindeki şekliyle baz alınmıştır. Ekonomik analizde, proje inşasına 2020 yılında başladığı ve inşaatın 24 ay sürdüğü düşünülmüştür. Proje ömrü 10 yıl alınmıştır. Enflasyon oranı ise %10 olarak seçilmiştir. Ürünlerin satış değerleri baz alınarak hesaplanan veriler ve ekonomik süreç analizi özet tablosu Çizelge 4.4.8'de gösterilmiştir. Çizelge 4.4.8'de işletme sermayesi ve başlangıç maliyetlerinin DSS yüzdelik dilimine göre ortalama değerler arasında olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.4.8. İnce fraksiyonlu e-atık numunesi bakır ürünü ekonomik süreç analizi

Toplam yatırım (bin dolar)	Proses
Doğrudan Sabit Sermaye	774
İşletme Sermayesi	153
Başlangıç maliyeti	83
Toplam yatırım	1010
Yıllık işletme maliyetleri (bin dolar/yıl)	
Sabit	345
Değişken	102
Yıpranma	83
Toplam yıllık işletme maliyeti	530
Proje göstergeleri	
Proje ömrü	10 yıl
Toplam gelirler (bin dolar/yıl)	1117
Yatırım geri ödeme yüzdesi	90,4
Geri ödeme zamanı	0,98 yıl

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

E-atıklardan temel, değerli metaller ve nadir toprak elementlerinin biyohidrometalurjik ve hidrometalurjik yöntemlerle kazanımı ülkemizin önemli doğal kaynaklarından biri olan bu atıkların ekonomik potansiyellerinin artırılmasını ve kaynakların ekonomik açıdan daha etkin şekilde kullanılmasını sağlayacaktır. En uygun atık yönetimi olması bakımından kazanımın, seçilen biyohidrometalurjik ve hidrometalurjik yöntemler ile atık yönetim maliyetlerini ve çevresel etkileri azaltacağı öngörülmektedir.

Mobil telefonlardan elde edilen atık baskılı devre kartları manuel olarak ayrılmış, kırma, öğütme, eleme ve karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon işleminin ardından başlangıç Fe(II) konsantrasyonu, katı oranı, inokulum ve pH değişkenleri ile biyoliç ön testleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen veriler ışığında ölçek büyütme testleri uygulanmıştır. Yüklü biyoliç çözeltilerinden uygun koşullarda demirin önemli kısmının hidroksit olarak (%86,6 Fe) bakırdan seçimli olarak uzaklaştırılabildiğini görülmüştür. Çözeltilerden bakırın kazanılması amacıyla test edilen SDC yönteminin seçimli olmadığı ve bakır ($\leq$ %99,9 Cu) ile beraber demirin de ($\leq$ %96,8 Fe) sülfat formunda çöktüğü belirlenmiştir. Yüksek saflıkta bakır sülfat içeren çökelek saf suda çözündürülerek bakırın çözündürülmesi ve demirin katı halde çökelekte kalması sağlanmıştır. SDC yöntemi sonrası referans alınan elektrokazanım testlerinde ise metalik bakırın seçimli olarak eldesinde yüksek akım verimi (%82,3'e kadar) gözlenmiştir.

Sabit disk sürücülerinden el ile ayrılan atık NdFeB mıknatıslar demanyetizasyon, kırma, öğütme ve eleme gibi fiziksel ön zenginleştirme işlemlerine tabi tutulmuştur. Gerçekleştirilen analiz sonuçlarında temel ve değerli metal içeriği bulunmaması, Fe miktarının bakteriyel liç işlemi için oldukça yüksek olduğu ve deneyler sırasında ortam pH'sının kontrol altına alınamayıp Fe çökmesinin gözlenmesi nedenleri ile bu numuneye biyoliç

işlemi uygulanamamıştır. Atık NdFeB mıknatısların içerdiği yüksek miktardaki nadir toprak elementlerinden Nd ve Dy'un kazanımı amacı ile öncelikle liç yöntemi uygulanmıştır. Yüklü liç çözeltisi çöktürme ve solvent ekstraksiyon işlemine tabi tutularak birbirini takip eden aşamalı bir hidrometalurjik süreç yürütülmüştür. Kolayca ayrılabilir, çevre dostu çözücüler olan D2EHPA ve CYPHOS® IL101 ile temiz üretim sürecinde sıvı-sıvı ekstraksiyonu sağlayan bu organik çözücüler üzerine odaklanılmış ve Nd ve Dy'un sırası ile %98,7 ve %82,6 verimle ekstrakte edilmiştir.

İnce fraksiyonlu e-atık numunesi karakterizasyon işleminin ardından başlangıç Fe(II) konsantrasyonu, katı oranı, inokulum ve pH değişkenleri ile biyoliç ön testleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen veriler ışığında ölçek büyütme testleri uygulanmıştır. Çözeltiden saflaştırma ve metal kazanımı için çöktürme yöntemi, diğer yöntemlere nazaran (elektrokazanım, solvent ekstraksiyon gibi) göre daha basit ve ekonomik olması bakımından tercih edilmiştir. Biyoliç testlerinin ardından çözeltiye alınan bakırın safsızlıklardan arındırılması için gerçekleştirilen iki kademeli çöktürme testinde ilk kademe pH 2,8'de demirin %83,6'lık kısmı ve ikinci kademedede pH'nın 2,8'den 5,4'e arttırılması ile birlikte bakırın %96,6'lık kısmı hidroksit halinde çöktürülmüştür.

Tez kapsamında önerilen proseslerin endüstriyel ölçekli tesis planlanması yapılmış ve teknoekonomik analizleri gerçekleştirilerek metal kazanım maliyetleri hesaplanmıştır. Bu kapsamda 3 farklı numune için senaryolar kurulmuş ve sonuçlar bu senaryolar kapsamında açıklanmıştır.

- Birinci senaryo; atık baskılı devre kartları için geliştirilen deneylerde laboratuvar protokolünü birebir izleyerek, teknik ve ekonomik analiz amacı doğrultusunda biyoliç ve onu takip eden demir çöktürme, SDC ve indirgeme prosesi modellenmiştir. Bu senaryo sonucuna göre sadece bakır geri kazanılmıştır ve bu geri kazanma prosesinin bakır kazanımının ana kaynaktan

üretmeye göre daha kazançlı olduğu saptanmıştır. İşlevsel üniteler için bakırın kazanım maliyeti 3,86 USD iken, ana kaynaktan bakır üretimi maliyeti 5,75 USD'dir. Simülasyon ile tasarlanan tesislerin 1,8 yılda yatırım maliyetini karşılayacağı belirlenmiştir. Tesise yatırılan her 100 USD için yılda 89,32 USD kazanabilmenin mümkün olduğu görülmektedir.

- İkinci senaryo; NdFeB mıknatıslardan neodimyum ve disprosiyum kazanımı için kurulmuş bir senaryodur. Sülfürik asit liçi prosesi ile sıvı faza geçen neodimyum ve disprosiyum, safsızlıkların giderilmesi için öncelikle çöktürme daha sonra ise solvent ekstraksiyonu ile filtrasyonu sonucunda katı fazda ve yüksek saflıkta elde edilmiştir. Bu senaryo sonucuna göre; neodimyum ve disprosiyum kazanımının ana kaynaktan üretmeye göre çok daha büyük kazançlar sağladığı saptanmıştır. İşlevsel üniteler için neodimyum ve disprosiyumun kazanım maliyetleri sırası ile 15,69 ve 12,09 USD iken, ana kaynaktan neodimyum ve disprosiyum üretimlerinin maliyeti 45,15 ve 32,55 USD'dir. Simülasyon ile tasarlanan liç, çöktürme ve solvent ekstraksiyon tesislerinin 2,2 yılda yatırım maliyetini karşılayacağı belirlenmiştir. Tesise yatırılan her 100 USD için yılda 75,35 USD kazanabilmenin mümkün olduğu öngörülmüştür.

- Üçüncü senaryo; ince fraksiyonlu e-atık numunesinin biyoliç ve kademeli çöktürme adımlarına göre tasarlanmıştır. Tesise giren atık akışının değişmesi ve materyalin değerli metal ve nadir toprak elementi içeriğinin azalması sebebiyle ölçek büyütme testlerinin sınırlı tutulmasına ve sisteme eklenen proseslerin minimum düzeyde tutulmasına sebep olmuştur. Yine de sistemin potansiyelini göstereceği düşünülen bu senaryo da, bakır kazanımının ekonomik potansiyelinin oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu senaryoda işlevsel üniteler için bakırın kazanım maliyeti 3,16 USD iken, ana kaynaktan bakır üretimlerinin maliyeti 5,75 USD'dir. Ayrıca simülasyon ile tasarlanan biyoliç ve kademeli çöktürme tesislerinin 0,98 yılda yatırım maliyetini karşılayacağı belirlenmiştir. Tesise yatırılan her 100 USD için yılda 90,4 USD kazanabilmenin mümkün olduğu görülmektedir.

Bu tez çalışması, atıkların biyohidrometalurjik ve hidrometallurjik süreçler ile yönetimi ve ikincil kaynak olarak değerlendirilmesi bakımından önemli bir potansiyele sahip olup aynı zamanda KOBİ'lere aktarılan bilgi ve deneyimlerle birlikte hem ülkemiz hemde dünya kaynaklarının daha verimli ve etkin bir biçimde kullanılmasına da olanak sağlamaktadır. Bu testlerden sonra laboratuvar ve yarı pilot ölçekte yapılan testlerin pilot ölçekte uygulanması ve sürdürülebilirlik çalışmaları, testlerin kıyaslanması, farklı çözücülerle kazanım sistemlerinin çeşitlendirilip geliştirilmesi ve çevresel yönetimin ticari uygulamasının pilot testlerde yapılabilirliği üzerine çalışmalar genişletilebilir.



KAYNAKLAR

- Abrahami, S.T., Xiao, Y., Yang, Y., 2015. Rare-earth elements recovery from post-consumer hard-disc drives. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy (Trans. Inst. Min. Metall. C)*, 124, 106-115.
- Akcil, A., 2006. WEEE: Booming for sustainable recycling. *Waste Management*, 57, 1-2.
- Akcil, A., Erust, C., Gahan, C.S., Ozgun, M., Sahin, M., Tuncuk, A., 2015. Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixiviants – A review. *Waste Management*, 45, 258-271.
- Akcil, A., Yazici, E., Deveci, H., 2009. E-wastes: Mines of Future. *Recycling Technology*, 28, 35-37.
- Aktas, S., 2011. A novel purification method for copper sulfate using ethanol. *Hydrometallurgy*, 106, 175-178.
- Aktas S, Gürcan H, Keskin A, Morcali, M.H., Özbey, S., Yücel, O., 2013. Investigation of cobalt sulfate precipitation by alcohol and influencing factors. *Miner Metall Process.*, 30(3), 174–179.
- Alvarado-Hernández, L., Lapidus, G.T., González, F., 2019. Recovery of rare earths from waste cathode ray tube (CRT) phosphor powder with organic and inorganic ligands. *Waste Management*, 95, 53-58.
- Amato, A., Becci, A., Beolchini, F., 2020. Sustainable recovery of Cu, Fe and Zn from end-of-life printed circuit boards. *Resources, Conservation and Recycling*, 158, 104792.
- Aqueveque, P.E., Wiechmann, E.P., Herrera, J., Pino, E., 2013. Measurable variables in copper Electrowinning and their relevance to predict process performance Industry Applications Society Annual Meeting, 2013 IEEE, 1-8.
- Arshadi, M., Mousavi, S.M., 2015. Multi-objective optimization of heavy metals bioleaching from discarded mobile phone PCBs: Simultaneous Cu and Ni recovery using *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Separation and Purification Technology*, 147, 210–219.
- Arshadi, M., Mousavi, S.M., Rasoulnia, P., 2016. Enhancement of simultaneous gold and copper recovery from discarded mobile phone PCBs using *Bacillus megaterium*: RSM based optimization of effective factors and evaluation of their interactions. *Waste Management*, 57, 158–167.
- Arshadi, M., Yaghmaei, S., Mousavi, S.M., 2019. Optimal electronic waste combination for maximal recovery of Cu-Ni-Fe by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Journal of Cleaner Production*, 240, 118077.
- Asadollahzadeh, M., Torkaman, R., Torab-Mostaedi, M., Hemmati, A., Ghaemi, A., 2020. Efficient recovery of neodymium and praseodymium from NdFeB

magnet-leaching phase with and without ionic liquid as a carrier in the supported liquid membrane. Chemical Papers, 74(12), 4193-4201.

Avrupa Komisyonu, 2010. Critical Raw Materials for the EU: Report of the Ad-hoc Working Group on Defining Critical Raw Materials. Erişim tarihi: 30.04. 2020.
<http://ec.europa.eu/DocsRoom/documents/5662/attachments/1/translations>.

Avrupa Komisyonu, 2014. Report on critical raw materials for the EU - Report of the Ad hoc Working Group on defining critical raw materials. Erişim tarihi: 06.06.2018. file:///C:/Users/user/Downloads/crm-report-on-critical-raw-materials_en.pdf.

Avrupa Komisyonu, 2015. WASTE ELECTRICAL AND ELECTRONIC EQUIPMENT (WEEE). Erişim tarihi: 06.10.2017.
<http://ec.europa.eu/eurostat/web/waste/key-waste-streams/weee>.

Avrupa Komisyonu, 2020. Study on the EU's list of Critical Raw Materials. Erişim tarihi: 25.09.2020. https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical_en.

Avrupa Parlamentosu ve Avrupa Konseyi, 2011. Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. Official Journal L 174, 01.07.2011, 88-110.

Avrupa Parlamentosu ve Avrupa Konseyi, 2012. Directive 2012/19/EU of the European Parliament and of the Council of 4 July 2012 on waste electrical and electronic equipment (WEEE). Official Journal L 197, 24.07.2012, 38-71.

Awasthi, A.K., Cucchiella, F., D'Adamo, I., Li, J., Rosa, P., Terzi, S., Wei, G., Zeng, X., 2018. Modelling the correlations of WEEE quantity with economic increase. Sci. Total. Environ., 613-614, 46-53.

Bai, J., Gu, W., Zhuang, X., Zhao, J., Shi, K., Zhang, C., Wang, J., Ma, E., 2016. The application examples of bioleaching technology in the field of electronic waste. Electronics Goes Green 2016+, Berlin, September 7 – 9, 1-5.

Balaram, V., 2019. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. Geoscience Frontiers, 10(4), 1285-1303.

Baldé, C.P., Forti V., Gray, V., Kuehr, R., Stegmann, P., 2017. The Global E-waste Monitor – 2017, United Nations University (UNU), International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Vienna.

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.

- Basualto, C., Valenzuela, F., Molina, L., Munoz, J.P., Fuentesand, E., Sapag, J., 2012. Study of the solvent extraction of the lighter lanthanide metal ions by means of organophosphorus extractants. *J Chil Chem Soc.*, 58(2), 1785–1789.
- BBC, 2020. The US steps up the hunt for crucial rare earths. Erişim tarihi: 14.06.2020. <https://www.bbc.com/news/av/business-50826045/the-us-steps-up-the-hunt-for-crucial-rare-earth>.
- Becci, A., Amato, A., Fonti, V., Karaj, D., Beolchini, F., 2020. An innovative biotechnology for metal recovery from printed circuit boards. *Resources, Conservation and Recycling*, 153, 104549.
- Behera, S.S., Parhi, P.K., 2016. Leaching kinetics study of neodymium from the scrap magnet using acetic acid. *Separation and Purification Technology*, 160, 59–66.
- Benzal, E., Cano, A., Solé, M., Lao-Luque, C., Gamisans, X., Dorado, A.D., 2020. Copper Recovery from PCBs by *Acidithiobacillus ferrooxidans*: Toxicity of Bioleached Metals on Biological Activity. *Waste and Biomass Valorization*, 11, 5483-5492.
- Bhattacharyya, D., Jumawan, A.B., Grieves, R.B., 1979. Separation of Toxic Heavy Metals by Sulfide Precipitation. *Sep. Sci. Technol.*, 14 (5), 441–452.
- Bian, Y., Guo, S., Tang, K., Jiang, L., Lu, C., Lu, X., Ding, W., 2015. Recovery of Rare Earth Elements from NdFeB Magnet Scraps by Pyrometallurgical Processes. *Rare Metal Technology*, 239-248.
- Billard, I., Ouadi, A., Gaillard, C., 2011. Liquid–liquid extraction of actinides, lanthanides, and fission products by use of ionic liquids: from discovery to understanding. *Anal. Bioanal. Chem.*, 400, 1555–1566.
- Binnemans, K., Jones, P.T., Blanpain, B., Gerven, T.V., Yang, Y., Walton, A., Buchertf, M., 2013. Recycling of rare earths: a critical review. *Journal of Cleaner Production*, 51, 1-22.
- Borra, C.R., Pontikes, Y., Binnemans, K., Gerven, T.V., 2015. Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud). *Minerals Engineering*, 76, 20–27.
- Bosecker, K., 1997. Bioleaching: metal solubilization by microorganisms. *FEMS Microbiology Reviews*, 20(3–4), 591–604.
- Brandl, H., Bosshard, R., Wegmann, M., 2001. Computer-munching microbes: metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi. *Hydrometallurgy*, 59, 319–326.
- Bryan, C.G., Watkin, E.L., McCredde, T.J., Wong, Z.R., Harrison, S.T.L., Kaksonen, A.H., 2015. The use of pyrite as a source of lixiviant in the bioleaching of electronic waste. *Hydrometallurgy*, 152, 33–43.
- Chandane, P., Jori, C., Chaudhari, H., Bhapkar, S., Deshmukh, S., Jadhav, U., 2020. Bioleaching of copper from large printed circuit boards for synthesis of

organic-inorganic hybrid. Environmental Science and Pollution Research, 27, 5797–5808.

- Charles, R.G., Douglas, P., Dowling, M., Liversage, G., Davies, M.L., 2020. Towards Increased Recovery of Critical Raw Materials from WEEE– evaluation of CRMs at a component level and pre-processing methods for interface optimisation with recovery processes. Resources, Conservation and Recycling, 161, 104923.
- Chen, S-Y., Huang, Q-Y., 2014. Heavy metals recovery from printed circuit board industry wastewater sludge by thermophilic bioleaching process. J Chem Technol Biotechnol 89, 158–164.
- Chen, Y.J., 2004. Recovery of REs and Co from the NdFeB scraps through complete extraction. Chin Resour Compre Util., 6, 10-12.
- Chen, X. Zhou, T., 2014. Hydrometallurgical process for the recovery of metal values from spent lithium ion batteries in citric acid media, Waste Management Res., 32, 1083–1093.
- Choi, M.-S., Cho, K.-S., Ki, D.S., Kim, D.J., 2004. Microbial recovery of copper from printed circuit boards of waste computer by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng. 39 (11–12), 2973–2982.
- Chung, K.W., Kim, C.J., Yoon, H.S., 2015. Novel extraction process of rare earth elements from NdFeB powders via alkaline treatment. Archives of Metallurgy and Materials, 60(2), 1301-1305.
- Ciftlik, S., Handiri, I., Beyhan, M., Akcil, A., Ilgar, M., Gonullu, T., 2009. Electrical and electronic waste (E-waste) management, evaluation of potential in terms of economics and metal recovery, Management of solid waste symposium in Turkey (TÜRKAY2009), 15-17 June 2009, İstanbul.
- Ciftlik, S., Handiri, I., Beyhan, M., Akcil, A., Ilgar, M., Gonullu, T., 2011. Evaluation of Management, Economy and The Potential of Metal Recovery of Electrical and Electronic Wastes (E-Waste). Journal of Engineering and Natural Sciences Sigma, 3, 261-267.
- Cifuentes, R., Bravo, R., Schwarz, N., 2015. Effective grain modification in copper Electrowinning with DXG-F7. Copper Cobalt Africa, Incorporating the 8th Southern African Base Metals Conference, Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Livingstone, Zambia, 389-396.
- Coetzee, C., Tadie, M., Dorfling, C., 2020. Evaluating the effect of molecular properties of polyacrylamide reagents on deposit growth in copper electrowinning. Hydrometallurgy, 195,105407.
- Coram, N.J., Rawlings, D.E., 2002. Molecular relationship between two groups of the genus *Leptospirillum* and the finding that *Leptospirillum ferriphilum* sp. nov. Dominates South African commercial biooxidation tanks that operate at 40 °C. Appl Environ Microbiol., 68, 838–845.

- Crundwell, F.K., du Preez, N.B., Knights, B.D.H., 2020. Production of cobalt from copper-cobalt ores on the African Copperbelt – An overview. *Minerals Engineering*, 156,106450.
- Cui, J., Forssberg, E., 2007. Characterization of shredded television scrap and implications for materials recovery. *Waste Management*, 27, 415–424.
- Cui, J., Zhang, L., 2008. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: a review. *J. Hazard. Mater.*, 158(2–3), 228–256.
- Davenport, W.G.I., King, M., Schlesinger, M., Biswas, A.K., 2002. *Extractive Metallurgy of Copper*. Pergamon, UK, 432.
- Deveci, H., Yazici, E.Y., Akcil, A., Erust, C., Celep, O., 2018. Physical Separation and Hydrometallurgical Processes for Treatment of WEEE. XXIX International Mineral Processing Congress, Moscow, Russia, 17-21.
- Dijkhuis, R.J.E., 2009. The minimisation of copper losses during iron and aluminium precipitation from zinc leach liquors. Master of Science in Resource Engineering at the Technical University of Delft, The Netherlands.
- Dupont, D., Binnemans, K., 2015. Recycling of rare earths from NdFeB magnets using a combined leaching/extraction system based on the acidity and thermomorphism of the ionic liquid [Hbet][Tf2 N]. *Green Chem.*, 17(4), 2150–2163.
- Dutrizac, J.E., Jambor, J.L., 2000. Jarosites and Their Application in Hydrometallurgy. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 40, 405-452.
- Ehsani, A., Yazıcı, E.Y., Deveci, H., 2012. The influence of impurity ions on the electrowinning of copper from waste PCBs leaching solutions, Proceedings of the XIII. International Mineral Processing Symposium (IMPS), 10-12 October, Bodrum, Turkey, 443-449.
- Ehsani, A., 2014. E-atıkların liçinden elde edilen çözeltilerden Bakırın elektroliz ve çöktürme ile kazanımı. Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, 97s.
- Ehsani, A., Yazici, E.Y., Deveci, H., 2016. Influence of polyoxometallates as additive on electro-winning of copper. *Hydrometallurgy*, 162, 79-85.
- EIT RawMaterials, 2020a. EIT RawMaterials supports the world after COVID-19 in securing a sustainable supply of raw materials and advanced materials – for Europe’s green future and competitiveness. Erişim tarihi: 20.05.2020. <https://eitrawmaterials.eu/wp-content/uploads/2020/04/EIT-RawMaterials-Position-Paper-on-COVID-19.pdf>
- EIT RawMaterials, 2020b. EIT RawMaterials supports the European Green Deal with a focus on raw materials and advanced materials to secure Europe’s industrial leadership and sustainable future. Erişim tarihi: 20.05.2020.

https://eitrawmaterials.eu/wp-content/uploads/2020/01/2020-01-28_EIT-RawMaterials-Postion-Paper-Green-Deal.pdf.

- Ekthammathat, N., Phuruangrat, A., Kuntalue, B., Thongtem, S., Thongtem, T., 2015. Preparation of neodymium hydroxide nanorods and neodymium oxide nanorods by a hydrothermal method. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 10(2), 715–719.
- Elshkaki, A., Graedel, T.E., Ciacchi, L., Reck, B., 2016. Copper demand, supply, and associated energy use to 2050. *Global Environ Change*, 39, 305–315.
- Energias Pazar Araştırması, 2018. Global Printed Circuit Board (PCB) Market to Witness a CAGR of 3.1% during 2018-2024. *GlobeNewswire*, Newyork. Erişim tarihi: 28.07.2020. <https://www.globenewswire.com/news-release/2018/07/30/1543947/0/en/Global-Printed-Circuit-Board-PCB-Market-to-Witness-a-CAGR-of-3-1-during-2018-2024.html>.
- Erust, C., Akcil, A., Gahan, C.S., Tuncuk, A., Deveci, H., 2013. Biohydrometallurgy of secondary metal resources: a potential alternative approach for metal recovery. *J Chem Technol Biotechnol.*, 88, 2115–2132.
- Erust, C., Akcil, A., Tuncuk, A., Deveci, H., Yazici, E.Y., 2019. A Multi-stage Process for Recovery of Neodymium (Nd) and Dysprosium (Dy) from Spent Hard Disc Drives (HDDs). *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, DOI: 10.1080/08827508.2019.1692010.
- Erust, C., Akcil, A., Tuncuk, A., Panda, S., 2020. Intensified acidophilic bioleaching of multi-metals from waste printed circuit boards (WPCBs) of spent mobile phones. *J Chem Technol Biotechnol.*, 95, 2272–2285.
- Eurostat, 2016. Waste statistics - electrical and electronic equipment. Erişim tarihi: 02.10.2019. https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Waste_statistics_-_electrical_and_electronic_equipment#Collection_of_WEEE_by_country.
- Firdaus, M., Rhamdhani, M.A., Durandet, Y., Rankin, W.J., McGregor, K., 2016. Review of High-Temperature Recovery of Rare Earth (Nd/Dy) from Magnet Waste. *J. Sustain. Metall*, 2, 276–295.
- Frini, A., El Maaoui, M., 1998. Influence of nitrate and perchlorate anions on the kinetics of the goethite formation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 208(2), 373–378.
- Forbes, 2020. The U.S. Needs China For Rare Earth Minerals? Not For Long, Thanks To This Mountain. Erişim tarihi: 14.06.2020. <https://www.forbes.com/sites/jimvinoski/2020/04/07/the-us-needs-china-for-rare-earth-minerals-not-for-long-thanks-to-this-mountain/#44faa5b928b9>.
- 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

(UNITAR) – co-hosted SCYCLE Programme, International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Rotterdam.

Frost ve Sullivan, 2013. European waste electrical and electronics equipment recycling market. Erişim tarihi: 26.06.2015. <http://www.endseurope.com/docs/131001c.pdf>.

Gan, M., Zhou, S., Li, M., Zhu, J., Liu, X., Chai, L., 2015. Bioleaching of multiple heavy metals from contaminated sediment by mesophile consortium. *Environ Sci. Pollut Res.*, 22, 5807–5816.

GAO, 2010, United States Government Accountability Office: Rare Earth Materials in the Defense Supply Chain. Briefing for Congressional Committees, April 1, 2010. GAO-10-617R.

Garg, H., Nagar, N., Ansari, M.N., Ellamparuthy, G., Angadi, S.I., Akcil, A., Gahan, C.S., 2020. Bioleaching of waste mobile phone printed circuit board in controlled redox potential compared to non-controlled redox potential. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 17, 3165–3176.

Gergoric, M., Barrier, A., Retegan, T., 2019. Recovery of Rare-Earth Elements from Neodymium Magnet Waste Using Glycolic, Maleic, and Ascorbic Acids Followed by Solvent Extraction. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 5(1), 85-96.

Ghosh, B., Ghosh, M.K., Parhi, P., Mukherjee, P.S., Mishra, B.K., 2015. Waste printed circuit boards recycling: an extensive assessment of current status. *J. Clean. Prod.*, 94, 5–19.

Gidarakos, E., Akcil, A., 2020. WEEE under the prism of urban mining. *Waste Management*, 102, 950–951.

Gislev, M., Grohol, M., 2018. Report on critical raw materials and the circular economy. European Commision, Brussels, Belgium. <https://doi.org/10.2873/331561>.

Gopikaramanan, R., Chandrakumar, P., Kumaran, B.S., 2017. Environmental Free Recovery of Metals from Printed Circuit Boards (PCBs) of Waste Electrical and Electronic Equipments (WEEE). *International Journal of Mechanical Engineering and Technology (IJMET)*, 8(8), 678–684.

Gupta, C.K., Mukherjee, T.K., 1990. *Hydrometallurgy in Extraction Processes*, I-II. CRC Press, Boston.

Gu, W., Bai, j., Dai, J., Zhang, C., Wang, J., Yuang, W., Wang, P., Deng, M., 2016. Analysis of impact factors about bioleaching metals from scrap flexible PCB by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 10(9), 5139-5144.

Guo, J., Guo, J., Xu, Z., 2009. Recycling of non-metallic fractions from waste printed circuit boards: A review. *J. Hazard. Mater.*, 168, 567–590.

- Habashi, F., 1999. Textbook of Hydrometallurgy. Metallurgie Extractive Quebec, 739.
- Habashi, F., 2009. Researches on Copper: History and Metallurgy. Métallurgie extractive Québec, 813.
- Hagelüken, C., 2006. Improving Metal Returns and Eco-efficiency in Electronics Recycling – A Holistic Approach for Interface Optimisation between Pre-processing and Integrated Metals Smelting and Refining. IEEE International Symposium on Electronics & the Environment, 8-11 Mayis, San Francisco, 218-233.
- Hagelüken, C., 2014. Recycling of (critical) metals. Critical Metals Handbook, First Edition. Edited by Gus Gunn, John Wiley & Sons, Ltd., New Jersey, 41-69.
- Hagelüken, C., Meskers, C.E.M., 2008. Mining our computers – opportunities and challenges to recover scarce and valuable metals from end-of-life electronic devices. In: Reichl, H., Nissen, N., Müller, J. and Deubzer, O. (eds.) Electronics Goes Green 2008+. Fraunhofer IRB Verlag, Berlin, 623–628.
- Hoogerstraete, T.V., Blanpain, B., Van Gerven, T., Binnemans, K., 2014. From NdFeB magnets towards the rare-earth oxides: A recycling process consuming only oxalic acid. RSC Advances, 4(109), 64099-64111.
- Hubau, A., Minier, M., Chagnes, A., Jouliau, C., Silvente, C., Guezennec, A.-G., 2020. Recovery of metals in a double-stage continuous bioreactor for acidic bioleaching of printed circuit boards (PCBs). Separation and Purification Technology, 238, 116481.
- Ilyas, S., Bhatti, H.N., Bhatti, I.A., Skeikh, M.A., Ghauri, M.A., 2010. Bioleaching of metal ions from low grade sulphide ore: process optimization by using orthogonal experimental array design. Afr. J. Biotechnol., 9(19), 2801–2810.
- Ilyas, S., Kim, M.S., Lee, J.C., 2018. Integration of microbial and chemical processing for a sustainable metallurgy. J Chem Technol Biotechnol., 93, 320–332.
- Innocenzi, V., Michelis, I.D., Vegliò, F., 2017. Design and construction of an industrial mobile plant for WEEE treatment: Investigation on the treatment of fluorescent powders and economic evaluation compared to other e-wastes. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 80, 769–778.
- Islam, A., Ahmed, T., Awual, M.R., Rahman, A., Sultana, M., Aziz, A.A., Monir, M.U., Teo, S.H., Hasan, M., 2020. Advances in sustainable approaches to recover metals from e-waste-A review. Journal of Cleaner Production, 244, 118815.

- Işıldar, A., van Hullebusch, E.D., Lenz, M., Du Laing, G., Marra, A., Cesaro, A., Panda, S., Akcil, A., Kucuker, M.A., Kuchta, K., 2019. Biotechnological strategies for the recovery of valuable and critical raw materials from waste electrical and electronic equipment (WEEE) – A review. *Journal of Hazardous Materials*, 362, 467–481.
- Işıldar, A., Vossenberg, J.V., Rene, E.R., 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.
- Itoh, M., Miura, K., Machida, K.I., 2009. Novel rare earth recovery process on Nd–Fe–B magnet scrap by selective chlorination using NH₄Cl. *J. Alloys Compd.*, 477, 484–487.
- Jackson, E., 1986. *Hydrometallurgical Extraction and Reclamation*. Ellis Horwood Ltd, UK, 266.
- Jadhao, P., Chauhan, G., Pant, K.K., Nigam, K.D.P., 2016. Greener approach for the extraction of copper metal from electronic waste. *Waste Management*, 57, 102–112.
- Jafari, M., Abdollahi, H., Shafaei, S.Z., Gharabaghi, M., Jafari, H., Akcil, A., Panda, S., 2019. Acidophilic bioleaching: A Review on the Process and Effect of Organic–inorganic Reagents and Materials on its Efficiency. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 40(2), 87–107.
- Jafari, M., Shafaei, S.Z., Abdollahi, H., Gharabaghi, M., Chehreh Chelgani, S., 2017a. Effect of flotation reagents on the activity of *L. ferrooxidans*. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 39 (1), 1–10.
- Jafari, M., Shafaei, S.Z., Abdollahi, H., Gharabaghi, M., Chehreh Chelgani, S., Ghassa, S., 2017b. Examining the effects of typical reagents for sulfide flotation on bio-oxidation activity of ferrous iron oxidizing microorganisms. *Solid State Phenomena*, 262, 84–87.
- Jafari, M., Shafaei, S.Z., Abdollahi, H., Gharabaghi, M., Chehreh Chelgani, S., 2016. A comparative study on the effect of flotation reagents on growth and iron oxidation activities of *Leptospirillum ferrooxidans* and *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Minerals*, 7(1), 2.
- Jagannath, A., Shetty, W.K., Saidutta, M.B., 2017. Bioleaching of copper from electronic waste using *Acinetobacter* sp. Cr B2 in a pulsed plate column operated in batch and sequential batch mode. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 1599–1607.
- Jha, M.K., Gupta, D., Choubey, P.K., Kumar, V., Jeong, J., Lee, J.-C., 2014. Solvent extraction of copper, zinc, cadmium and nickel from sulfate solution in mixer settler unit (MSU). *Separation and Purification Technology*, 122, 119–127.

- Jiang, Y., Deng, Y., Xin, W., Guo, C., 2020. Oxidative Roasting–Selective Pressure Leaching Process for Rare Earth Recovery from NdFeB Magnet Scrap. *Trans Indian Inst Met.*, 73(3), 703–711.
- Jin, Y., Tan, Q., Sun, H., Zhang, Y., Gao, H., Ruan, R., 2019. Sulfide mineral dissolution microbes: Community structure and function in industrial bioleaching heaps. *Green Energy & Environment*, 4(1), 29-37.
- Johnson, D.B., Du Plessis, C.A., 2015. Biomining in reverse gear: Using bacteria to extract metals from oxidised ores. *Minerals Engineering*, 75, 2–5.
- Jung, M., Yoo, K., Alorro, R.D., 2017. Dismantling of electric and electronic components from waste printed circuit boards by hydrochloric acid leaching with stannic ions. *Mater. Trans.*, 58, 1076–1080.
- Jujun, R., Jie, Z., Jian, H., Zhang, J., 2015. A Novel Designed Bioreactor for Recovering Precious Metals from Waste Printed Circuit Boards. *Scientific Reports*, 5:13481, 1-10.
- Kadukova, J.S., Marcincakova, R., Mrazikova, A., Willner, J., Fornalczyk, A., 2017. Closing the loop: key role of iron in metal-bearing waste recycling. *Arch. Metall. Mater.*, 62(3), 1459-1466.
- Kanaujia, K., Hait, S., 2021. Improved sequential approach for hybrid bioleaching of metals from e-waste. *Lecture Notes in Civil Engineering*, 93, 113-120.
- Kataoka, Y., Ono, T., Tsubota, M., Kitagawa, J., 2015. Improved room-temperature-selectivity between Nd and Fe in Nd recovery from NdFeB magnet. *AIP Advances*, 5(11), 1-7.
- Khatri, B.R., Sodha, A.B., Shah, M.B., R. Tipre, D.R., Dave, S.R., 2018. Chemical and microbial leaching of base metals from obsolete cell-phone printed circuit boards. *Sustainable Environment Research*, 28, 333-339.
- Kochmanova, A., Miskufova, A., Palencar, M., Horvathova, H., 2016. Leaching of spent NdFeB magnetas in acidic media. *Metall*, 70(5), 190-194.
- Krishtalik, L.I., 2003. pH-dependent redox potential: how to use it correctly in the activation energy analysis. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Bioenergetics*, 1604(1), 13-21.
- Krystofik, M., Bustamante, M., Badami, K., 2018. Circular economy strategies for mitigating critical material supply issues. *Resour. Conserv. Recycl.*, 135, 24–33.
- Ku, A.Y., 2018. Anticipating critical materials implications from the internet of things (IOT): potential stress on future supply chains from emerging data storage technologies. *Sustain. Mater. Technol.*, 15, 27–32.
- Kumari, A., Sinha, M.K., Pramanik, S., Sahu, S.K., 2018. Recovery of rare earths from spent NdFeB magnets of wind turbine: Leaching and kinetic aspects. *Waste Management*, 75, 486–498.

- Lee, C.H., Chang, S.L., Wang, K.M., Wen, L.C., 2000. Management of scrap computer recycling in Taiwan. *J Hazard Mater.*, 73, 209–220.
- Lee, C.H., Chen, Y.J., Liao, C-H., Popuri, S.R., Tsai, S.L., Hung, C.E., 2013. Selective Leaching Process for Neodymium Recovery from Scrap NdFeB Magnet. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 44A, 5825- 5833.
- Lee, C.H., Chen, Y.J., Tsai, S.L., Chien, C.C., Cin, C.H., Yan, C.W., 2007. Recycling of scrap NdFeB magnet. 100th Annual Conference and Exhibition of the Air and Waste Management Association, 1, 634-646.
- Lee, J.-C., Pandey, B.D., 2012. Bio-processing of solid wastes and secondary resources for metal extraction – a review. *Waste Management*, 32, 3–18.
- Lewis, A.E., 2010. Review of metal sulphide precipitation. *Hydrometallurgy*, 104, 222-234.
- Liang, G., Li, P., Liu, WP, Wang, B., 2016. Enhanced bioleaching efficiency of copper from waste printed circuit boards (PCBs) by dissolved oxygen-shifted strategy in *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *J Mater Cycles Waste Management*, 18, 742–751.
- Liang, G., Mo, Y., Zhou, Q., 2010. Novel strategies of bioleaching metals from printed circuit boards (PCBs) in mixed cultivation of two acidophiles. *Enzyme Microb. Technol.*, 47(7), 322–326.
- Li, L., Bian, Y., Zhang, X., Guan, Y., Fan, Y., Wu, F., Chen, R., 2018. Process for recycling mixed-cathode materials from spent lithium-ion batteries and kinetics of leaching. *Waste Management*, 71, 362-371.
- Li, L., Dunn, J.B., Zhang, X.X., Gaines, L., Chen, R.J., Wu, F., Amine, K., 2013. Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment, *J. Power Sources*, 233, 180–189.
- Li, L., Qu, W., Zhang, X., Lu, J., Chen, R., Wu, F., Amine, K., 2015. Succinic acid-based leaching system: a sustainable process for recovery of valuable metals from spent Li-ion batteries, *J. Power Sources*, 282, 544–551.
- Li, J., Shrivastava, P., Ga, Z., Zhang, H.C., 2004. Printed Circuit Board recycling: A state of the art survey in IEEE transactions in Electronics Packaging Manufacturing. *IEEE Xplore*, 27(1), 33-42.
- Li, Z., Diaz, L.A., Yang, Z., Jin, H., Lister, T.E., Vahidi, E., Zhao, F., 2019. Comparative life cycle analysis for value recovery of precious metals and rare earth elements from electronic waste. *Resources, Conservation and Recycling*, 149, 20-30.
- Liu, J., Wu, W., Zhang, X., Zhu, M., Tan, W., 2017. Adhesion properties of and factors influencing *Leptospirillum ferriphilum* in the biooxidation of refractory gold-bearing pyrite. *Int J Miner Process*, 160, 39–46.

- Liu, Z., Wu, J., Liu, X., Wang, W., Li, Z., Xu, R., Ding, Y., Wang, J., 2020. Recovery of neodymium, dysprosium, and cobalt from NdFeB magnet leachate using an unsymmetrical dialkylphosphinic acid extractant, INET-3*. *Journal of Rare Earths*, 38(10), 1114-1118.
- Lixandru, A., Venkatesan, P., Jönsson, C., Poenaru, I., Hall, B., Yang, Y., Gutfleisch, O., 2017. Identification and recovery of rare-earth permanent magnets from waste electrical and electronic equipment. *Waste Management*, 68, 482-489.
- Løvik, A.N., Hagelüken, C., Wäger, P., 2018. Improving supply security of critical metals: Current developments and research in the EU. *Sustainable Materials and Technologies*, 15, 9-18.
- Lyman, J.W., Palmer, G.R., 1993. Recycling of rare earths and iron from NdFeB magnet Scrap, *High. Temp. Mater. Proc.*, 11, 175-187.
- Makarova, I., Soboleva, E., Osipenko, M., Kurilo, I., Laatikainen, M., Repo, E., 2020a. Electrochemical leaching of rare-earth elements from spent NdFeB magnets. *Hydrometallurgy*, 192, 105264.
- Makarova, I., Ryl, J., Sun, Z., Kurilo, I., Górnicka, K., Laatikainen, M., Repo, E., 2020b. One-step recovery of REE oxalates in electro-leaching of spent NdFeB magnets. *Separation and Purification Technology*, 251, 117362.
- Makinen, J., Bacher, J., Kaartinen, T., Wahlstrom, M., Salminen, J., 2015. The effect of flotation and parameters for bioleaching of printed circuit boards. *Miner. Eng.*, 75, 26-31.
- Marion, C., Li, R., Waters, K.E., 2020. A review of reagents applied to rare-earth mineral flotation. *Advances in Colloid and Interface Science*, 279, 102142.
- Marsden, J., House, I., 2006. *The chemistry of gold extraction*. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, USA, 688.
- Maragkos, K.G., Hahladakis, J.N., Gidarakos, E., 2013. Qualitative and quantitative determination of heavy metals in waste cellular phones. *Waste Management*, 33, 1882-1889.
- Massari, S., Ruberti, M., 2013. Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies. *Resources Policy*, 38, 36-43.
- Mcshane, J., 1992. An Introduction to Neural Nets. *Hewlett Packard Journal*, 43(1), 62-65.
- Meng, L., Wang, Z., Zhong, Y.W., Guo, L., Gao, J.T., Chen, K.Y., Cheng, H.J., Guo, Z.C., 2017. Supergravity separation for recovering metals from waste printed circuit boards. *Chem. Eng. J.*, 326, 540-550.
- Minerals Commodity Summaries, 2014. U.S. Geological Survey. Erişim tarihi: 06.10.2017.

http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/mcs-2014-raree.pdf.

- Miyamoto, W., Kosai, S., Hashimoto, S., 2019. Evaluating metal criticality for low-carbon power generation technologies in Japan. *Minerals*, 9, 95–111.
- Moats, M.S., Luyima, A., Cui, W., 2016. Examination of copper electrowinning smoothing agents. Part I: a review *Miner. Metall. Process.*, 33, 7-13.
- Moldoveanu, G., 2005. Crystallisation of inorganic compounds with alcohols. PhD Thesis, McGill University, Montreal, Quebec, 264.
- Moldoveanu, G., Demopoulos, G.P., 2015. Organic solvent-assisted crystallization of inorganic salts from acidic media. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 9, 686–692.
- Moldoveanu, G.A., Demopoulos, G.P., 2002. Producing high-grade nickel sulfate with solvent displacement crystallization. *JOM*, 54, 49-53.
- More, T.T., Yadav, J.S., Yan, S., Tyagi, R.D., Surampalli, R.Y., 2014. Extracellular polymeric substances of bacteria and their potential environmental applications. *J Environ Manage.*, 144, 1.
- Mrázíková, A., Kaduková, J., Marcinčáková, R., Velgosová, O., Willner, J., Fornalczyk, A., Saternus, M., 2016. The effect of specific conditions on Cu, Ni, Zn and Al recovery from PCBS waste using acidophilic bacterial strains. *Arch Metall Mater.*, 61, 261–264.
- Mullin, J.W., 2001. *Industrial techniques and equipment crystallization*. 4th Ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 315–402.
- Murase, K., Machida, k., Adachi, G., 1995. Recovery of rare metals from scrap of rare earth inter-metallic material by chemical vapour transport, *J. Alloys Compd.*, 217, 218–225.
- Nguyen, R.T., Diaz, L.A., Imholte, D.D., Lister, T.E., 2017. Economic Assessment for Recycling Critical Metals From Hard Disk Drives Using a Comprehensive Recovery Process. *JOM*, 69, 1546–1552.
- Nur, A., Varınca, K.B., 2014. Electronic Waste Management in Turkey in the Process of Adaptation with EU. 2nd International Symposium on Environment and Morality (ISEM 2014), 69-81.
- Olowe, A.A., Refait, P.H., Genin, J.M.R., 1991. The influence of concentration on the oxidation of ferrous hydroxide in basic sulphated medium: Particle size analysis of goethite and δ -FeOOH. *J. Corrosion Sci.*, 32, 1003.
- Orefice, M., Binnemans, K., Hoogerstraete, T.V., 2018. Metal coordination in the high-temperature leaching of roasted NdFeB magnets with the ionic liquid betainium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *RSC Adv.*, 8, 9299–9310.

- Ota, H., Matsumiya, M., Yamada, T., Fujita, T., Kawakami, S., 2016. Purification of rare earth bis(trifluoromethyl-sulfonyl)amide salts by hydrometallurgy and electrodeposition of neodymium metal using potassium bis(trifluoromethyl-sulfonyl)amide melts. *Separation and Purification Technology*, 170, 417–426.
- Ozaki, T., Machida, K., Adachi, G., 1999. Extraction and mutual separation of rare earths from used polishes by chemical vapor transport. *Metall. Mater. Trans., B* 30, 45-51.
- Ozturk, T., 2015. Generation and management of electrical–electronic waste (e-waste) in Turkey. *J. Mater. Cycles Waste Management*, 17, 411–421.
- Önal, M.A.R., Aktan, E., Borra, C.R., Blanpain, B., Gerven, T.V., Guo, M., 2017a. Recycling of NdFeB magnets using nitration, calcination and water leaching for REE recovery. *Hydrometallurgy*, 167, 115–123.
- Önal, M.A.R., Borra, C.R., Guo, M., Blanpain, B., Gerven, T.V., 2017b. Hydrometallurgical recycling of NdFeB magnets: Complete leaching, iron removal and electrolysis. *Journal of Rare Earths*, 35, 574-584.
- Önal, M.A.R., Riaño, S., Binnemans, K., 2020. Alkali baking and solvometallurgical leaching of NdFeB magnets. *Hydrometallurgy*, 191, 105213.
- Padhan, E., Sarangi, K., 2017. Recovery of Nd and Pr from NdFeB magnet leachates with bi-functional ionic liquids based on Aliquat 336 and Cyanex 272. *Hydrometallurgy*, 167, 134–140.
- Panda, R., Jha, M.K., Pathak, D.D., Gupta, R., 2020. Recovery of Ag, Cu, Ni and Fe from the nitrate leach liquor of waste ICs. *Minerals Engineering*, 158, 106584.
- Pant, D., Joshi, D., Upreti, M.K., Kotnala, R.K., 2012. Chemical and biological extraction of metals present in E waste: a hybrid technology. *Waste Management*, 32, 979–990.
- Parhi, P.K., Sethy, T.R., Rout, P.C., Sarangi, K., 2016. Separation and recovery of neodymium and praseodymium from permanent magnet scrap through the hydrometallurgical route. *Separation Science and Technology*, 51(13), 2232-2241.
- Petrides, D., 2000. *Bioprocess Design and Economics*. Erişim tarihi: 02.09.2019. <https://whvvugt.home.xs4all.nl/DrugDesign/BioprocessDesign.pdf>.
- Pilone, D., Kelsall, G.H., 2003. Metal recovery from electronic scrap by leaching and electrowinning IV. TMS Fall Extraction and Processing Conference. 1565–1575.
- Poscher, A., Kaindl, M., Luidold, S., 2013. Extraction of rare earths from secondary resources. *European Metallurgical Conference, EMC 2013, Code 99798*, 1300-1301.

- Priya, A., Hait, S., 2017. Comparative assessment of metallurgical recovery of metals from electronic waste with special emphasis on bioleaching. *Environ Sci Pollut Res Int*, 24, 6989–7008.
- Priya, A., Hait, S., 2018a. Extraction of metals from high grade waste printed circuit board by conventional and hybrid bioleaching using *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Hydrometallurgy*, 177, 132–139.
- Priya, A., Hait, S., 2018b. Feasibility of Bioleaching of Selected Metals from Electronic Waste by *Acidiphilium acidophilum*. *Waste Biomass Valor.*, 9, 871–877.
- Rabatho, J.P., Tongamp, W., Takasaki, Y., Haga, K., Shibayama, A., 2013. Recovery of Nd and Dy from rare earth magnetic waste sludge by hydrometallurgical process, *J. Mater. Cycles. Waste*, 15, 171–178.
- Reisdörfer, G., Bertuol, D., Tanabe, E.H., 2019. Recovery of neodymium from the magnets of hard disk drives using organic acids. *Minerals Engineering*, 143, 105938.
- REM, 2019. The Global Source for Metal Pricing. Erişim tarihi: 02.10.2019. <http://mineralprices.com/rare-earth-metals/>.
- Resmi Gazete, 2008. Elektrikli ve Elektronik Eşyalarda Bazı Zararlı Maddelerin Kullanımının Sınırlandırılmasına Dair Yönetmelik, Erişim tarihi: 29.09.2020. <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2008/05/20080530-3.htm>.
- Resmi Gazete, 2012. Atık Elektrikli ve Elektronik Eşyaların Kontrolü Yönetmeliği, Erişim tarihi: 29.09.2020. <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2012/05/20120522-5.htm>.
- Riaño, S., Binnemans, K., 2015. Extraction and separation of neodymium and dysprosium from used NdFeB magnets: an application of ionic liquids in solvent extraction towards the recycling of magnets. *Green Chemistry*, 17, 2931-2942.
- Riaño S, Petranikova M, Onghena B, Vander Hoogerstraete T, Banerjee D, Foreman MRSJ, Ekberg, C., Binnemans, K., 2017. Separation of rare earths and other valuable metals from deep-eutectic solvents: a new alternative for the recycling of used NdFeB magnets. *RSC Adv.*, 7(51), 32100-32113.
- Rocchetti, L., Vegliò, F., Kopacek, B., & Beolchini, F. 2013. Environmental impact assessment of hydrometallurgical processes for metal recovery from WEEE residues using a portable prototype plant. *Environmental science & technology*, 47(3), 1581-1588.
- Rodrigues, M.L.M., Leão, V.A., Gomes, O., Lambert, F., Bastin, D., Gaydardzhiev, S., 2015. Copper extraction from coarsely ground printed circuit boards using moderate thermophilic bacteria in a rotating-drum reactor. *Waste Management*, 41, 148-158.

- Sabbaghi, M., Cade, W., Olson, W., Behdad, S., 2018. The global flow of hard disk drives: quantifying the concept of value leakage in e-waste recovery systems. *J. Ind. Ecol.*, 23(3), 560-573.
- Sandoval, S., Goel, N., Luzanga, A., Tshifungat, O., 2016. Improvements in copper electrowinning at Tenke Fungurume Mining Company. *The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 116, 497-502.
- Sayman, R.U., Akpulat, O., 2016. Regulation on the Control of Waste Electrical and Electronic Equipment, Municipality Implementation Guidance; Regional Environmental Center (REC): Ankara, Turkey.
- Schulze, R., Buchert, M., 2016. Estimates of global REE recycling potentials from NdFeB magnet material. *Resources, Conservation and Recycling*, 113, 12-27.
- Sethurajan, M., van Hullebusch, E.D., Fontana, D., Akcil, A., Deveci, H., Batinic, B., Leal, J.P., Gasche, T.A., Kucuker, M.A., Kuchta, K., Neto, I.F.F., Soares, H.M.V.M., Chmielarz, A., 2019. Recent advances on hydrometallurgical recovery of critical and precious elements from end of life electronic wastes - a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 49(3), 212-275.
- Shah, M.B., Tipre, D.R., Dave, S.R., 2014. Chemical and biological processes for multi-metal extraction from waste printed circuit boards of computers and mobile phones. *Waste Management & Research*, 32(11), 1134-1141.
- Shah, M.B., Tipre, D.R., Purohit, M.S., Dave, S.R., 2015. Development of two-step process for enhanced biorecovery of Cu-Zn-Ni from computer printed circuit boards. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 120(2), 167-173.
- 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. *Sep. Purif. Technol.*, 143, 169-176.
- Sodha, A.B., Qureshi, S.A., Khatri, B.R., Tipre, D.R., Dave, S.R., 2017. Enhancement in Iron Oxidation and Multi-metal Extraction from Waste Television Printed Circuit Boards by Iron Oxidizing *Leptospirillum feriphillum* Isolated from Coal Sample. *Waste and Biomass Valorization*, 1-10.
- Sodha, A.B., Tipre, D.R., Dave, S.R., 2020. Optimisation of biohydrometallurgical batch reactor process for copper extraction and recovery from non-pulverized waste printed circuit boards. *Hydrometallurgy*, 191, 105170.
- Sprecher, B., Kleijn, R., Kramer, G.J., 2014. Recycling potential of neodymium: The case of computer hard disk drives. *Environ. Sci. Technol.*, 48, 9506-9513.
- Suarez, D.F., Olson, F.A., 1992. Nodulation of electrodeposited copper in the presence of thiourea. *Journal of Applied Electrochemistry*, 22, 1002-1010.

- Sun, Z., Xiao, Y., Agterhuis, H., Sietsma, J., Yang, Y., 2016. Recycling of Metals From Urban Mines – a Strategic Evaluation. *Journal of Cleaner Production*, 112, 2977-2987.
- Swain, N., Mishra, S., 2019. A review on the recovery and separation of rare earths and transition metals from secondary resources. *Journal of Cleaner Production*, 220, 884-898.
- Sysoeva, V.V., Dobrokhoto, G.N., Stroeva, I.A., Rotinyan, A.L., 1968. Kinetics of Oxidation of Ferrous Ions by Atmospheric Oxygen and Chlorine. *J. Appl. Chem.*, jU(9), 1830-1833.
- Takeda, O., Okabe, T.H., Umetsu, Y., 2006. Recovery of neodymium from a mixture of magnet scrap and other scrap, *J. Alloys Compd.*, 408, 387–390.
- Takeda, O., Nakano, K., Sato, Y., 2014. Recycling of rare earth magnet waste by removing rare earth oxide with molten fluoride. *Mater Trans.*, 55, 334–341.
- Tanaka, M., Oki, T., Koyama, K., Narita, H., Oishi, T., 2013. Recycling of rare earths from scrap. *Handbook Phys. Chem. Rare Earths*, 43, 159–211.
- Tanvar, H., Barnwal, A., Dhawan, N., 2020. Characterization and evaluation of discarded hard disc drives for recovery of copper and rare earth values. *Journal of Cleaner Production*, 249, 119377.
- Tian, Y., Liu, Z., Zhang, G., 2019. Recovering REEs from NdFeB wastes with high purity and efficiency by leaching and selective precipitation process with modified agents. *Journal of Rare Earths*, 37, 205-210.
- Tuovinen, O.H., Kelly, D.P., 1973. Studies on the growth of *Thiobacillus ferrooxidans*. *Archiv Für Mikrobiologie*, 88(4), 285–298.
- Tuncuk, A., Stazi, V., Akcil, A., Yazici, E.Y., Deveci, H., 2012. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling. *Minerals Engineering*, 25, 28-37.
- UNECE, 2020. Securing critical raw materials supply is key to the response to COVID-19. Erişim tarihi: 27.05.2020. <https://www.unece.org/info/media/presscurrent-press-h/sustainable-energy/2020/securing-critical-raw-materials-supply-is-key-to-the-response-to-covid-19/doc.html>.
- UNEP, 2019. Time to seize opportunity, tackle challenge of e-waste. Nijman, S., Erişim tarihi: 28.08.2019. <https://www.unenvironment.org/news-and-stories/press-release/un-report-time-seize-opportunity-tackle-challenge-e-waste>.
- United Nations University, 2015. Erişim tarihi: 29.09.2017. <http://www.step-initiative.org/Overview Turkey.html>.
- USEPA, 1996a. Method 3050B Acid digestion of sediments, sludges, and soils. Erişim tarihi: 29.09.2017.

<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/epa-3050b.pdf>.

- USEPA, 1996b. Method 6010b Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. Erişim tarihi: 29.09.2017. <https://www.epa.gov/sites/production/files/documents/6010b.pdf>.
- USGS, 2001. Obsolete Computers, “Gold Mine” or High-Tech Trash? – Resource Recovery from Recycling, USGS (US Geological Survey), Fact Sheet, 4.
- Vegliò, F., Quaresima, R., Fornari, P., Ubaldini, S., 2003. Recovery of valuable metals from electronic and galvanic industrial wastes by leaching and electrowinning. *Waste Management*, 23, 245-252.
- Veit, H.M., Bernardes, A.M., Ferreira, J.Z., Tenório, J.A.S., de Fraga Malfatti, C., 2006. Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy. *J. Hazard. Mater.*, 137, 1704–1709.
- Venkatesan, P., Hoogerstraete, T.V., Binnemans, K., Sun, Z., Sietsma, J., Yang, Y., 2018. Selective Extraction of Rare-Earth Elements from NdFeB Magnets by a Room-Temperature Electrolysis Pretreatment Step. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 6, 9375–9382.
- Vestola, E., Kuusenaho, M., Närhi, H., Tuovinen, O., Puhakka, J., Plumb, J., Kaksonen, A., 2010. Acid bioleaching of solid waste materials from copper, steel and recycling industries. *Hydrometallurgy*, 103, 74–79.
- Völker, M., Weckerle, A., 2015. Separation of neodymium magnets from ferromagnetic scrap. *World of Metallurgy – ERZMETALL*, 68, 32-37.
- Wang, L., Long, Z., Huang, X., Yu, Y., Cui, D., Zhang, G., 2010. Recovery of rare earths from wet-process phosphoric acid. *Hydrometallurgy*, 101, 41–47.
- Wang, M., Tan, Q., Liu, L., Li, J., 2021. Selective regeneration of lithium from spent lithium-ion batteries using ionic substitution stimulated by mechanochemistry. *Journal of Cleaner Production*, 279, 123612.
- Wang, S., Chen, L., Zhou, X., Yan, W., Ding, R., Chen, B., Wang, C-T., Zhao, F., 2018. Enhanced bioleaching efficiency of copper from printed circuit boards without iron loss. *Hydrometallurgy*, 180, 65–71.
- Wang, X., Gaustad, G., 2012. Prioritizing material recovery for end-of-life printed circuit boards. *Waste Management*, 32, 1903–1913.
- Weingaertner, D.A., Lynn S., Hanson D.N., 1991. Extractive crystallization of salts from concentrated aqueous solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30, 490-501.
- Wei, X., Liu, D., Liao, L., Wang, Z., Li, W., Huang, W., 2018. Bioleaching of heavy metals from pig manure with indigenous sulfur-oxidizing bacteria: effects of sulfur concentration. *Heliyon*, 4(9), e00778.

- 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.
- World Bank, 2017. The Growing Role of Minerals and Metals for a Low Carbon Future. Erişim tarihi: 14.06.2020. <http://documents.worldbank.org/curated/en/207371500386458722/pdf/117581-WP-P159838-PUBLIC-ClimateSmartMiningJuly.pdf>.
- Wu, W., Liu, X., Zhang, X., Zhu, M., Tan, W., 2018. Bioleaching of copper from waste printed circuit boards by bacteria-free cultural supernatant of iron-sulfur-oxidizing bacteria. *Bioresour. Bioprocess*, 5(10), 1-13.
- Wu, Y., Yin, X., Zhang, Q., Wang, W., Mu, X., 2014. The recycling of rare earths from waste tricolor phosphors in fluorescent lamps: a review of processes and technologies, *Resour. Conserv. Recy.*, 88, 21-31.
- Yadav, K.K., Anitha, M., Singh, D.K., Kain, V., 2018. NdFeB magnet recycling: Dysprosium recovery by non-dispersive solvent extraction employing hollow fibre membrane contactor. *Separation and Purification Technology*, 194, 265-271.
- 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, 2553-2558.
- Yang, C., Zhu, N., Shen, W., Zhang, T., Wu, P., 2017. Bioleaching of copper from metal concentrates of waste printed circuit boards by a newly isolated *Acidithiobacillus ferrooxidans* strain Z1. *J Mater Cycles Waste Management*, 19, 247-255.
- Yang, F., Kubota, F., Baba, Y., Kamiya, N., Goto, M., 2013. Selective extraction and recovery of rare earth metals from phosphor powders in waste fluorescent lamps using an ionic liquid system. *Journal of Hazardous Materials*, 254-255(1), 79-88.
- Yang, T., Xu, Z., Wen, J., Yang, L., 2009. Factors influencing bioleaching copper from waste printed circuit boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Hydrometallurgy*, 97, 29-32.
- Yang, X., Zhang, J., Fang, X., 2014. Rare earth element recycling from waste nickel metal hydride batteries, *J. Hazard. Mater.*, 279, 384-388.
- Yazici, E.Y., 2012. Recovery of Metals from E-wastes by Physical and Hydrometallurgical Processes (Elektronik Atıklardan Metallerin Fiziksel ve Kimyasal Yöntemlerle Kazanımı), 210.
- Yazici, E.Y., Bas, A.D., Deveci, H. 2014a. Jarosite Precipitation of Iron from Leach Solutions of Waste Printed Circuit Boards (WPCBs), Proceedings of the XIV. International Mineral Processing Symposium And Exhibition (IMPS), 15-17 Oct., Kuşadası, Turkey, 483-488.

- Yazıcı, E.Y., Bas, A.D., Deveci, H. 2014b. Removal of iron as goethite from leach solutions of waste of printed circuit boards (WPCB. In: J.Yianatos AD, C.Gomez, R.Kuyvenhoven (Hrsg.), Proceedings of the XXVII. Int. Mineral Processing Congress (IMPC) , 20-24 Oct., Chapter 18, Santiago, Chile, 162-169.
- Yazıcı E.Y., Deveci H., 2011. Geleceğin Madenleri: E-atıklar (Mines of Future: E-waste). 22. Uluslararası Madencilik Kongresi ve Sergisi, 11-13 Mayıs 2011, Ankara, Türkiye, 441-448.
- Yazıcı, E.Y., Deveci, H., 2016. Recovery of Copper Sulphate from Sulphuric Acid Leach Solutions via Solvent Displacement Crystallisation using Acetone. In: Aydın K, Yaşar S , Yaşar Ö (Hrsg.), International Black Sea Mining & Tunnelling Symposium (IBSMTS), Trabzon, Turkey, 455-460.
- Yazıcı, E.Y., Deveci, H., Akcil, A., 2009. Recovery from Recycling: E-Wastes, Recycling Industry, 26, 59-62.
- Yazıcı, E.Y., Ehsani, A., Deveci, H., 2013. Metal İçeriği Yüksek Sülfat Çözeltilerinden Bakırın Çöktürülerek Kazanımı (Recovery of Copper from Metal-Rich Sulphate Solutions by Precipitation), Proceedings of the 24th International Mining Congress and Exhibition of Turkey (IMCET), April 19-20, Antalya, Antalya, Turkey, 861-869.
- Yazıcı, E.Y., Deveci, H., Ehsani, A., 2014. Recovery of metals from chloride leach solutions of waste of printed circuit boards by adsorption and precipitation. In: J.Yianatos AD, C.Gomez, R.Kuyvenhoven (Hrsg.), Proceedings of the XXVII. Int. Mineral Processing Congress (IMPC) , 20-24 Oct., Chapter 18, Santiago, Chile, 170-179.
- Yoon, H.S., Kim, C.J., Chung, K.W., Lee, S.J., Joe, A.R., Shin, Y.H., Lee, S-I., Yoo, S-J., Kim, J-G., 2014. Leaching kinetics of neodymium in sulfuric acid from E-scrap of NdFeB permanent magnet. Korean J. Chem. Eng., 31(4), 706-711.
- Xia, M., Bao, P., Liu, A., Wang, M., , Shen, L., Yu, R., Liu, Y., Chen, M., Li, J., Wu, X., Qiu, G., Zeng, W., 2018. Bioleaching of low-grade waste printed circuit boards by mixed fungal culture and its community structure analysis. Resources, Conservation & Recycling, 136, 267-275.
- Xia, M.-C., Wang, Y.-P., Peng, T.-J., Shen, L., Yu, R.-L., Liu, Y.-D., Chen, M., Li, J.-K., Wu, X.-L., Zeng, W.-M., 2017. Recycling of metals from pretreated waste printed circuit boards effectively in stirred tank reactor by a moderately thermophilic culture. J. Biosci. Bioeng., 123(6), 714-721.
- Xinchao, W., Roger, C., Viadero, J., Karen, M., 2005. Recovery of Iron and Aluminum from Acid Mine Drainage by Selective Precipitation. Environ. Eng. Sci., 22, 745-55.
- Xu, J., Koivula, R., Zhang, W., Wiikinkoski, E., Hietala, S., Harjula, R., 2018. Separation of cobalt, neodymium and dysprosium using amorphous zirconium phosphate. Hydrometallurgy, 175, 170-178.

- Xu, X., Sturm, S., Samardzija, Z., Scancar, J., Markovic, K., Rozmana, K.Z., 2020. A facile method for the simultaneous recovery of rare-earth elements and transition metals from Nd-Fe-B magnets. *Green Chem.*, 22, 1105-1112.
- Xu, Z., Yang, T., Yang, L., Li, Y., 2010. Bioleaching metals from waste printed circuit boards and the shapes of microorganisms. *Proc. of XXVth International Mineral Processing Congress (IMPC)*, 6-10 Sept., Brisbane, Australia, 4001-4007.
- Zakotnik, M., Harris, I.R., Williams, A.J., 2008. Possible methods of recycling NdFeB-type sintered magnets using the HD/degassing process. *Journal of Alloys and Compounds*, 450(1-2), 525-531.
- Zakotnik, M., Harris, I.R., Williams, A.J., 2009. Multiple recycling of NdFeB-type sintered magnets. *Journal of Alloys and Compounds*, 469(1-2), 314-321.
- Zakotnik, M., Tudor, C., Peiró, L., Afiuny, P., Skomski, R., and Hatch, G., 2016. Analysis of energy usage in Nd-Fe-B magnet to magnet recycling. *Environmental Science & Technology*, 5, 117-126.
- Zanonato, P.L., Bernardo, P., Bismondo, A., Rao, L., Choppin, G.R., 2001. Thermodynamic Studies of the Complexation between Neodymium and Acetate at Elevated Temperatures. *J. Solut. Chem.*, 30, 1-18.
- Zhang, J., Anawati, J., Yao, Y., Azimi, G., 2018. Aeriometallurgical Extraction of Rare Earth Elements from a NdFeB Magnet Utilizing Supercritical Fluids. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 6, 16713-16725.
- Zhang, Y., Zhao, H., Zhang, Y., Liu, H., Yin, H., Deng, J., Qiu, G., 2020. Interaction mechanism between marmatite and chalcocite in acidic (microbial) environments. *Hydrometallurgy*, 191, 105217. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105217>.
- Zhu, X., He, X., Yang, J., Gao, L., Liu, J., Yang, D., Sun, X., Zhang, W., Wang, Q., Kumar, R.V., 2013. Leaching of spent lead acid battery paste components by sodium citrate and acetic acid, *J. Hazard. Mater.*, 250, 387-396.

EKLER

EK A. Titrasyon metodu



EK A. Titrasyon metodu

(<http://sjlin.dlearn.kmu.edu.tw/20.pdf>, Erişim tarihi: 01.12.2015)

1. Reaktiflerin hazırlanması

-1 M H₂SO₄ ile hazırlanan 1mM Ce(SO₄)₂ titrantı

Ce(SO₄)₂'ın Molekül ağırlığı = 404,30 g/L

1 M = 404,30 g/L

1 mM = 404,30/1000 = 0,4043 g

0,4043 g Ce(SO₄)₂ dikkatli bir şekilde tartılarak alınır. 1 L'lik balon jöje içerisine 500 mL saf su ve ardından 55,52 mL konsantre H₂SO₄ ilave edilerek karıştırılır. Daha sonra üzerine tartılan 0,4043 g Ce(SO₄)₂ ilave edilip çözelti hacmi 1 L'ye tamamlanır.

-1 M H₂SO₄ tampon çözeltisi

1 L'de 1M H₂SO₄ için

$$X = (1 \cdot 1000) / 18,01$$

X = 55,52 mL of H₂SO₄ (500 mL saf su üzerine ilave edilerek çözelti hacmi 1 L'ye tamamlanır)

-0,005 M 1,10-Phenanthroline (II) kompleks indikatörü

100 mL indikatör için 100 mL saf su balon jöjeye alınır ve aşağıdaki kimyasallar eklenip karıştırılır.

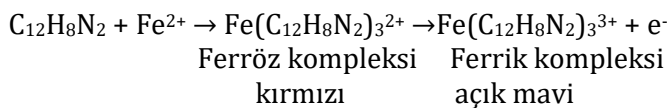
a. 0,139 g FeSO₄·7H₂O

b. 0,2973 g C₁₂H₈N₂

2. Yöntem

- 50 mL'lik boş, temiz ve kuru erlenmayer alınır
- 1 mL 1M H₂SO₄
- 0,2 mL indikatör
- 0,2 mL numune eklenir
- Ce(SO₄)₂ titrant solüsyonu ile titre edilir.

Uygulanacak olan titrasyon yönteminin doğruluğunu değerlendirmek için numune olmadan titrasyon işlemi gerçekleştirilir. 0,2 mL indikatör yerine 0,5 mL indikatör kullanılarak numune eklenmeden aynı yöntem uygulanır ve tüketilen titrant miktarı kaydedilir. Eğer yöntem doğru ise [(Vol_{indikatör} * 5) / Vol_{Ce(SO₄)₂ tüketilen titrant}] oranı 1'dir .



3. Hesaplama

Fe (II) konsantrasyonu (g/L) = $\{[(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \text{ tüketilen titrant hacmi}) * (\text{İndikatör hacmi} * 5) / \text{numunesiz } \text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \text{ tüketilen titrant hacmi}] - \text{İndikatör hacmi} * 5\} * \text{Fe molekül ağırlığı} / 1000\} / \text{Alınan numune hacmi}$

Fe (II) konsantrasyonu (g/L) = $\{[(X \text{ mL} * (0,2 \text{ mL} * 5) / 1 \text{ mL}) - (0,2 \text{ mL} * 5)] * 0,055847\} / 0,2 \text{ mL}$

Fe (II) konsantrasyonu (g/L) = $\{[(X * 1) - 1] * 0,055847\} / 0,2$

Fe (II) konsantrasyonu (g/L) = $\{[(X - 1) * 0,055847] / 0,2\}$

Not: 'X' tüketilen titrant $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ hacmidir.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ceren ÜNAL

Doğum Yeri ve Yılı : Antalya, 1989

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : cerenerust@gmail.com



Eğitim Durumu

Lise : Antalya Yavuz Selim Lisesi, 2007

Lisans : SDÜ, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji, 2011

Lisans : SDÜ, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya (Çift Ana Dal), 2011

Yüksek Lisans : SDÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, 2015

Mesleki ve Proje Deneyim

1. Endüstriyel Hammaddeler ve İleri Teknoloji Ürünleri (EHİTÜ) Araştırma Birimi, Altyapı Projesi, TC. Kalkınma Bakanlığı Sosyal Sektörler ve Koordinasyon Genel Müdürlüğü (Proje No. 2011K120380), Yardımcı Personel, 2012-2013 (2 yıl).
2. Pirit Küllerinden Hidrometalurjik Yöntemlerle Metal Kazanımı. Süleyman Demirel Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (BAP), Proje No: 3605-YL2-13, Toplam Bütçe: 7.500 TL, Araştırmacı, 2013-2014 (1 yıl).
3. Siyanüre Alternatif Çözücüler ile Atıklardan Metallerin Geri Kazanımı, TÜBİTAK 3001, Proje No: 116M012, Bursiyer, 2016-2017 (8 ay).
4. Elektronik Atıklardan Nadir Toprak Elementleri ve Değerli Metallerin Geri Kazanımı İçin Biyoteknolojik Yaklaşım (Biotechnological Approach for Recovery of Rare Earth Elements and Precious Metals from E-Waste – BIOREEs), Intensified Cooperation (IntenC), TUBITAK Uluslar Arası Proje (Türkiye-Almanya), Proje Kod: TUBITAK 2527, Proje No: 113Y011, Bursiyer, 2014-2017 (2 yıl, 4 ay).

5. Elektronik Atıklardan Nadir Toprak Elementleri ve Değerli Metallerin Biyohidrometalurjik ve Hidrometalurjik Yöntemlerle Geri Kazanımı. Süleyman Demirel Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (BAP), Proje No: 4957-D2-17, Toplam Bütçe: 22.500 TL, Araştırmacı, 2017-Devam ediyor.

Yayınlar

Alanında, yurtdışında yayımlanan kitapta bölüm ve ünite yazarlığı

1. Akcil, A., Gahan, C.S., ERUST, C., Tuncuk, A., 2014. Influence of chloride on the Chemolithotrophic acidophiles in Biohydrometallurgy: A review In: Industrial and Environmental Biotechnology, K. Pramanik and J.K. Patra (Eds.), Studium Press (India) Pvt. Ltd. New Delhi, India, ISBN-1-62699-014-1, 45-69.

Uluslararası toplantıda sunularak tam metin olarak yayımlanan bildiri

1. Mishra, S., Akcil, A., Panda, S., Tuncuk, A., ERUST, C., Agcasulu, I., Biodesulphurization Abilities of Acidophilic Strain Towards Sulphur Removal from Turkish Lignite in The Presence of Chemical Surfactant. 15th International Mineral Processing Symposium, Istanbul-Turkey, October 19-21, 2016.
2. Panda, S., Akcil, A., Mishra, S., Tuncuk, A., ERUST, C., Agacasulu, I., Bio-dissolution of Arsenic from Industrial Pyritic Ash Waste. 16th International Symposium on Environmental Issues and Waste Management in Energy and Mineral Production, Istanbul, Turkey, October 5-7, 2016.
3. Deveci, H., Yazici, E.Y., Akcil, A., ERUST, C., Celep, O., Physical Separation and Hydrometallurgical Processes for Treatment of WEEE. XXIX International Mineral Processing Congress, Moscow, Russia, September 17-21, 2018.

SCI, SSCI, AHCI indekslerine giren dergilerde yayımlanan makaleler

1. ERUST, C., Akcil, A., Gahan, C.S., Tuncuk, A., Deveci, H., 2013. Biohydrometallurgy of Secondary Metal Resources: A Potential Alternative Approach for Metal Recovery. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 88, 2115-2132. <https://doi.org/10.1002/jctb.4164>.
2. Akcil, A., ERUST, C., Ozdemiroglu, S., Fonti, V., Beolchini, F., 2015. A Review of Approaches and Techniques Used in Aquatic Contaminated Sediments: Metal Removal and Stabilization by Chemical and Biotechnological Processes. Journal of Cleaner Production, 86, 24-36. DOI:10.1016/j.jclepro.2014.08.009.

3. Akcil, A., ERUST, C., Gahan, C.S., Ozgun, M., Sahin, M., Tuncuk, A., 2015. Precious Metal Recovery from Waste Printed Circuit Boards using Cyanide and Non-Cyanide Lixiviants - A Review. *Waste Management*, 45, 258–271. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.01.017>.
4. Sahin, M., Akcil, A., ERUST, C., Altynbek, S., Gahan, C.H., Tuncuk, A., 2015. A Potential Alternative for Precious Metal Recovery from E-waste: Iodine Leaching. *Separation Science and Technology*, 50 (16), 2587-2595. <https://doi.org/10.1080/01496395.2015.1061005>.
5. Konyratbekova, S.S., Baikonurova, A., Ussoltseva, G.A., ERUST, C., Akcil, A., 2015. Thermodynamic and Kinetic of Iodine–Iodide Leaching in Gold Hydrometallurgy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 25 (11), 3774-3783. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63980-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63980-2).
6. Abdollahi, H., Noaparast, M., Shafaei, S.Z., Manafi, Z., ERUST, C., Akcil, A., 2015. Acidic Leaching with Chlorate as Oxidizing Agent to Extract Mo and Re from Molybdenite Flotation Concentrate in a Copper Plant. *Separation Science and Technology*, 50 (15), 2396-2404. <https://doi.org/10.1080/01496395.2015.1059348>.
7. ERUST, C., Akcil, A., 2016. Copper and Cobalt Recovery from Pyrite Ashes of a Sulphuric Acid Plant: A New Approach for Industrial Waste. *Waste Management & Research*, 34(6), 527–533. <https://doi.org/10.1177/0734242X16636676>.
8. ERUST, C., Akcil, A., Bedelova, Z., Anarbekov, K., Baikonurova, A., Tuncuk, A., 2016. Recovery of Vanadium from Spent Catalysts of Sulfuric Acid Plant by Using Inorganic and Organic Acids: Laboratory and Semi-Pilot Tests. *Waste Management*, 49, 455–461. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.12.002>.
9. Panda, S., Akcil, A., Mishra, S., ERUST, C., 2017. Synergistic Effect of Biogenic Fe³⁺ Coupled to S⁰ Oxidation on Simultaneous Bioleaching of Cu, Co, Zn and As from Hazardous Pyrite Ash Waste. *Journal of Hazardous Materials*, 325, 59–70. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.11.050.
10. Panda, S., Akcil, A., Mishra, S., ERUST, C., 2018. A Novel Bioreactor System for Simultaneous Multi-Metal Recovery from Industrial Pyrite Ash: Effect of Agitation and Sulphur Dosage. *Journal of Hazardous Materials*, 342, 454-463. doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.08.038.
11. Mishra, S., Akcil, A., Panda, S., ERUST, C., 2018. Biodesulphurization of Turkish lignite by *Leptospirillum ferriphilum*: Effect of ferrous iron, Span-80 and ultrasonication. *Hydrometallurgy*, 176, 166-175. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.01.021>.
12. ERUST, C., Akcil, A., Tuncuk, A., Deveci, H., Yazici, E.Y., 2019. A Multi-stage Process for Recovery of Neodymium (Nd) and Dysprosium (Dy) from Spent Hard Disc Drives (HDDs). *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. DOI: 10.1080/08827508.2019.1692010.
13. ERUST, C., Akcil, A., Tuncuk, A., Panda, S., 2020. Intensified Acidophilic Bioleaching of Multi-Metals from Waste Printed Circuit Boards (WPCBs) of Spent Mobile Phone. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 95, 2272–2285. <https://doi.org/10.1002/jctb.6417>.

SCI, SSCI ve AHCI dışındaki dergilerde yayınlanan makaleler

1. ERÜST, C., Tuncuk, A., Akcil, A., 2012. İkincil Kaynaklardan Metal Geri Kazanımında Çevresel Bir Yaklaşım: Biyoliç (An Environmental Approach in Metal Recovery from Secondary Resources: Bioleaching). Recycling Industry, Sayı: 60.
2. Şahin, M., ERÜST, C., Tuncuk, A., Akcil, A., 2012. Günümüz Kentsel Madenciliğinde E-Atıklar (E-Waste in Urban Mining). Economical and Technical Journal (Standard), 51-605.
3. ERÜST, C., Şahin, M., Tuncuk, A., Akcil, A., Deveci, H., 2014. Kentsel Madencilikte Biyolojik Süreçlerle Atıklardan Metal Kazanımı (Metal Recovery by Biological Processes from Waste in Urban Mining). Recycling Industry, 74, 74-78.

