

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**RAM BELLEKLERDEKİ METALİK DEĞERLERİN HİDROMETALURJİK
YÖNTEMLERLE GERİ KAZANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Özgün ÜNAL

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

TEMMUZ 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**RAM BELLEKLERDEKİ METALİK DEĞERLERİN HİDROMETALURJİK
YÖNTEMLERLE GERİ KAZANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Özgün ÜNAL
(506111233)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Cüneyt ARSLAN
Anabilim Dalı: Herhangi Mühendislik, Bilim
Programı : Herhangi Program

TEMMUZ 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506111233 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Özgün ÜNAL**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **“RAM BELLEKLERDEKİ METALİK DEĞERLERİN HİDROMETALURJİK YÖNTEMLERLE GERİ KAZANIMI”** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Cüneyt ARSLAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. İsmail DUMAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Cem KAHRUMAN
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : **04 Mayıs 2015**
Savunma Tarihi : **27 Temmuz 2015**

Anneme, babama ve beni yetiřtiren hocalarıma ,

ÖNSÖZ

Türkiye Cumhuriyeti'nin kurucusu ve Başöğretmen Mustafa Kemal Atatürk'e,

Bu günlere gelmemde bana maddi, manevi hiçbir desteği esirgemeyen, beni her zaman motive eden ve bana her koşulda güvenen ilk öğretmenlerim annem Şebnem Ünal ve babam Suat Ünal'a,

Yüksek lisans tez çalışmamda bana danışmanlık eden ve bu uzun süreçte engin bilgilerini benden esirgemeyen, her zaman anlayışlı ve yol gösterici olan, müdürü olduğu ATUM'un kapılarını bana açan Sayın Prof.Dr. Cüneyt Arslan'a,

Mühendislik kavramını, farklı düşünme olgusunu, deneyimin ve çalışmanın ne kadar önemli olduğunu gösteren ve ufkumu açan sevgili hocam Prof.Dr. İsmail Duman'a,

Bana gerçek anlamda abilik yapan, her zaman destekleyen, motive eden, yapıcı olarak eleştiren, ileriki iş hayatımda bana rol model olan, beraber yemek yemenin muhabbet etmenin tadına doyumlanmayan abim nam-ı diğer selothealemininkrali Dr.SelimErtürk'e

Can dostlarım Enis Başak, Taner Yıldırım, Kemal Nasır, Can Mert Gerbağa, Çağrı Bayramoğlu, Ali Can Özek, Emre Korkmaz, Caner Çinka, Levent Yamak, Aytek Yalçinkaya, Umut Başaran, Oğuz Bölek, Egemen Odaman, Mustafa Özalpay, İsmail Alcan ve Ogan Süar'a

İTÜ'yü bana sevdiren ve hep yardımcı olan arkadaşlarım Mehmet Buğdaycı, Candeniz Uysal, Bihter Zeytuncu, Meltem Bolluk, Emre Yılmaz, Emre Tekoğlu, Mustafa Tekin, Raşit Sezer ve Ezgi Akyıldız'a ve hayatımı daha anlamlı kılan Begüm Doğuş'a,

Tüm ATUM personeline,

Ve renklerine gönül verdiğim Fenerbahçe'ye teşekkürü borç bilirim.

Temmuz 2015

Özgün Ünal
(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BİLGİ	3
2.1 Elektrikli ve Elektronik Hurdaların Tanımı ve Kapsamı	3
2.2 Uluslararası ve Ulusal Yasal Düzenlemeler.....	7
2.2.1 Basel Sözleşmesi.....	9
2.2.2 WEEE ve RoHS Direktifleri	9
2.2.3 Türkiye’deki Yasal Düzenlemeler	13
2.3 Elektrikli ve Elektronik Atıklarının Değerlendirme Teknikleri ve Faydaları..	14
2.3.1 Tekrar Kullanım.....	21
2.3.2 Geri Kazanım	22
2.3.3 Geri Dönüşüm	23
2.3.3.1 Fiziksel geri dönüşüm	25
2.3.3.2 Hidrometalurjik geri dönüşüm	27
2.3.3.3 Pirometalurjik geri dönüşüm.....	32
2.3.3.4 Biyometalurjik geri dönüşüm.....	34
2.3.4 Bertaraf.....	36
3. KONU İLE İLGİLİ ÖNCEDEN YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR	37
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	41
4.1 Ön İşlemler.....	42
4.2 Çözümleme İşlemleri.....	44
4.2.1 Nitrik asit çözümülemesi	44
4.2.2 Kral suyu çözümülemesi.....	45
4.2.3 Kral suyunda çözeltiye alınmış altının çöktürülmesi	46
4.2.4 Bakır çözündürmesi kinetiği	46
5. DENEYSEL SONUÇLAR.....	49
5.1 Ön İşlemler ve Sonuçları.....	49
5.2 Çözümleme İşlemlerinin Sonuçları	52
5.2.1 Nitrik asit çözümülemesi sonuçları	52
5.2.1.1 Asit konsantrasyonunun etkisi	53
5.2.1.2 Sıcaklığın etkisi.....	56
5.2.1.3 Katı/Sıvı oranının etkisi	58
5.2.2 Kral suyu çözümülemesi sonuçları.....	59

5.2.3 Çözündürme kinetiği ve aktivasyon enerjisi	62
6. GENEL SONUÇLAR	65
KAYNAKLAR.....	67
ÖZGEÇMİŞ	73

KISALTMALAR

AAS	: Atomic Absorption Spectrometer
ABDK	: Atık Baskılı Devre Kartı
AEEE	: Atık Elektrikli ve Elektronik Eşya
BDK	: Baskılı Devre Kartı
BMO	: Base Metal Operations
CD	: Compact Disk
CFC	: Chloro Fluoro Carbon
DC	: Direct Current
DDR	: Double Data Rate
DRAM	: Dynamic Random Access Memory
DVD	: Digital Versatile Disc
EC	: European Council
EKG	: Elektrokardiyografi
EU	: European Union
HCFC	: Hydro Chloro Fluoro Carbon
HFC	: Hydro Fluoro Carbon
LCD	: Liquid Crystal Display
MB	: Mega Byte
PBB	: Poli Bromürlü Bifenil
PBDE	: Poli Bromürlü Difenil Eterin
PCB	: Printed Circuit Board
PMO	: Precious Metal Operations
PVC	: Polyvinyl Chloride
RAM	: Random Access Memory
RoHS	: The Restriction of The Use of Certain Hazardous in Electrical and Electronic Equipment
SEM	: Scanning Electron Microscope
SIMM	: Single Inline Memory Module
SRAM	: Static Random Access Memory
TÜİK	: Türkiye İstatistik Kurumu
TV	: Television
VCD	: Video Compact Disk
WEEE	: Waste Electric and Electronic Equipment
XRD	: X-Ray Diffraction
XRF	: X-Ray Fluorescence

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : DRAM (Dinamik Rastgele Erişimli Bellek) modülleri.....	5
Çizelge 2.2 : 2013 ile 2018 yılları arasındaki AEEE toplama hedefleri verilmiştir.	10
Çizelge 2.3 : 2012-2018 yılları arasında hedeflenen en düşük geri kazanım, yeniden kullanım ve geri dönüşüm oranları.	11
Çizelge 2.4 : Hg, Cr ⁶⁺ , PBB, PBDE, Pb, Cd homojen bir malzemede ağırlık olarak kabul edilebilir azami düzeydeki konsantrasyon değerleri.	13
Çizelge 2.5 : Bazı elektrikli ve elektronik eşyaların teknolojik ve fonksiyonel ömürleri.	15
Çizelge 2.6 : Elektrikli ve elektronik atıkların içerdiği çevreye zararlı bazı organik ve inorganik maddeler ve bulundukları bileşenler.	16
Çizelge 2.7 : Atık elektrikli ve elektronik eşyaların malzeme kompozisyonları.....	17
Çizelge 2.8 : Atık elektrikli ve elektronik eşyaların metal içerikleri.....	18
Çizelge 2.9 : Atık içeriğine göre atık elektrikli ve elektronik eşyaların sınıflandırılması.	19
Çizelge 2.10 : Birincil kaynaktan üretmek ile atıktan geri kazanımla elde edilen metallerin enerji tasarruf oranları.	20
Çizelge 2.11 : Elektrikli ve elektronik atıkların ve cevherlerin temel özelliklerinin karşılaştırılması.	21
Çizelge 2.12 : Elektrikli ve elektronik atık eşyaların içerdiği metallerin ve plastiklerin fiziksel özellikleri.	26
Çizelge 2.13 : Atık elektrikli ve elektronik eşyaların fiziksel geri dönüşümünde kullanılan işlemleri.	27
Çizelge 2.14 : Fiziksel, hidrometalurjik, pirometalurjik ve biyometalurjik işlemlerin birbirleri ile karşılaştırılması.	35
Çizelge 5.1 : BDK yaş analiz sonuçları.	51
Çizelge 5.2 : Entegre yaş analiz sonuçları.	51
Çizelge 5.3 : BDK XRF analiz sonuçları.....	51
Çizelge 5.4 : EntegreXRF analiz sonuçları.....	52
Çizelge 5.5 : Arrhenius eğrisi için gerekli hesaplamalar.	62

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 : RAM (Rastgele Erişimli Bellek).	4
Şekil 2.2 : Elektrikli ve elektronik atıkların genel geri dönüşüm süreci.	24
Şekil 2.3 : Atık elektrikli ve elektronik eşyaların hidrometalurjik geri dönüşümü. .	28
Şekil 2.4 : Noranda prosesi akış şeması.....	33
Şekil 4.1 : Proses akım şeması.....	41
Şekil 4.2 : Deney düzeneği.	44
Şekil 5.1 : Lehim alma işleminden sonra BDK (a), entegreler (b).	49
Şekil 5.2 : Öğütme öncesi ufak parçalara ayrılmış BDK numuneleri.	49
Şekil 5.3 : BDK tane boyut analiz sonucu.	50
Şekil 5.4 : Entegre tane boyut analiz sonucu.	50
Şekil 5.5 : Sabit 1/10 K/S oranı ve 65°C’de asit konsantrasyonu etkisi.	53
Şekil 5.6 : Sabit 1/10 K/S oranı ve 55°C’de asit konsantrasyonu etkisi.	53
Şekil 5.7 : Sabit 1/10 K/S oranı ve 45°C’de asit konsantrasyonu etkisi.	54
Şekil 5.8 : Sabit 1/20 K/S oranı ve 65°C’de asit konsantrasyonu etkisi.	54
Şekil 5.9 : Sabit 1/20 K/S oranı ve 55°C’de asit konsantrasyonu etkisi.	54
Şekil 5.10: Sabit 1/20 K/S oranı ve 45°C’de asit konsantrasyonu etkisi.	55
Şekil 5.11: Sabit 5M asit konsantrasyonu ve 1/10 K/S oranında sıcaklık etkisi.	57
Şekil 5.12: Sabit 5M asit konsantrasyonu ve 1/20 K/S oranında sıcaklık etkisi.	57
Şekil 5.13: Sabit 5M asit konsantrasyonu ve 55°C’de K/S oranının etkisi.	58
Şekil 5.14: 5M asit konsantrasyonu, 1/20 K/S oranı ve 55°C sıcaklık.....	59
Şekil 5.15: Sabit 1M asit konsantrasyonu ve 1/10 K/S oranında sıcaklığın etkisi. ...	60
Şekil 5.16: Sabit 3M asit konsantrasyonu ve 1/10 K/S oranında sıcaklığın etkisi. ...	60
Şekil 5.17: Sabit 1/10 K/S ve 35°C sıcaklıkta asit konsantrasyonunun etkisi.	60
Şekil 5.18: Sabit 1/10 K/S ve 55°C sıcaklıkta asit konsantrasyonunun etkisi.	61
Şekil 5.19: Sabit 3M asit konsantrasyonu ve 1/10 K/S oranında sıcaklığın etkisi. ...	61
Şekil 5.20: Sabit 1/10 K/S ve 55°C sıcaklıkta asit konsantrasyonunun etkisi.	62
Şekil 5.21: Arrhenius eğrisi.	63

RAM BELLEKLERDEKİ METALİK DEĞERLERİN HİDROMETALURJİK YÖNTEMLERLE GERİ KAZANIMI

ÖZET

Özellikle 1980’li yıllardan sonra bilişim teknolojilerinin gelişimiyle birlikte her geçen gün elektrik ve elektronik cihazların hem üretimi hem de tüketimi dünya çapında hızla artmaktadır. Elektrik ve elektronik endüstrisinin dünyanın en büyük ve en hızlı büyüyen üretim kapasitesine sahip olması, yeni gelişen teknolojiyi takip etmeyi güç hale getirmekte, cihazların teknolojik özelliklerini hızlı bir şekilde eskitmekte ve kullanım ömrünü azaltmaktadır.

Elektrikli ve elektronik eşyaların fonksiyonel ömürleri ile teknolojik ömürleri arasındaki farkın her geçen gün açılması, elektrikli ve elektronik eşyaların atıl duruma gelmesini kaçınılmaz hale getirmektedir. Bilgisayar, cep telefonu, büyük ve küçük ev aletleri gibi oldukça geniş bir yelpazeye sahip olan atık elektrikli ve elektronik eşyaların miktarı dünya çapında milyon tonlar ile ölçülmekte ve miktarları her geçen sene artmaktadır. Bu artış da dünya çapında ciddi bir katı atık problemini doğurmaktadır.

İçerdiği organik ve inorganik bileşenler, atık elektrikli ve elektronik eşyaları diğer katı atıklardan oldukça farklı bir kategoriye sokmaktadır. Genellikle yakma ve gömme gibi bertaraf işlemlerine tabi tutulan atıklar çevresel açıdan kirliliğe, ekonomik açıdan ise zarara neden olmaktadır. Elektrikli ve elektronik atıklar; bakır, demir, nikel, çinko gibi temel metaller ile altın, gümüş, paladyum gibi soy metalleri bünyesinde bulundurmaktadır. Ayrıca, seramik, plastik ve cama ek olarak ağır metaller (cıva, baryum, kadmiyum, kurşun ve kalay), florokarbon, klorinatlı ve borominatlı alev geciktiriciler gibi çevreye ve sağlığa zararlı birçok toksin maddeler de içermektedir. Çevresel boyutunun yanı sıra elektrikli ve elektronik atıkların geri dönüştürülmesi ekonomik açıdan da oldukça gereklidir.

Bu tez çalışmasının amacı, en önemli bilgisayar bileşenlerinden biri olan RAM’lerin (Rastgele Erişimli Bellekler-Random Access Memory) ekonomik ve çevresel boyutlar göz önüne alınarak, fiziksel ve hidrometalurjik yollarla geri dönüşümünü sağlamak ve bu amaca yönelik proses akım şeması ortaya çıkartmaktır. Bu amaç doğrultusunda, temin edilen RAM’ler öncelikle lehim alma işlemi uygulanıp baskılı devre kartı ve entegre kısımları birbirinden ayrılmıştır. Baskılı devre kartlarına, kırma, öğütme; entegrelere ise kırma ve manyetik ayırma gibi fiziksel işlemlere uygulanmıştır. Akabinde baskılı devre kartlarına ardarda nitrik asit ve kral suyu; entegrelere ise sadece kral suyu çözümlendirmesi yapılmıştır. Elde edilen çözümlerdeki soy metaller, sementasyon ve altın çöktürme işlemleri ile geri kazanılmıştır.

Nitrik asit çözümlendirmesinde, optimum şartları bulabilmek için 3M, 5M ve 10M asit konsantrasyonu, 45°C, 55°C ve 65°C sıcaklık, 1/10 ve 1/20 katı/sıvı oranı incelenmiş; 2 saat reaksiyon süresi, 200 rpm karıştırma hızı ve 500 ml çözelti hacmi sabit

tutulmuştur. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda 5M nitrik asit konsantrasyonu, 55°C ve 1/20 karıştırma oranı koşulları optimum seçilmiş ve bu şartlar altında Cu %97,3 verimle çözünmüştür. Kral suyu çözündürmelerinde ise optimum şartları bulmak için 1M asit konsantrasyonunda 35°C sıcaklık koşulları; 3M ve 5M asit konsantrasyonlarında ise 35°C ve 55°C sıcaklık koşulları incelenmiş, 1/10 katı/ sıvı oranı, 2 saat reaksiyon süresi, 200 rpm karıştırma hızı ve 500 ml çözelti hacmi sabit tutulmuştur. Hem baskılı devre kartları hem de entegreler için 5M asit konsantrasyonu ve 55° sıcaklıkta yapılan deneylerde sırasıyla % 43,64 ve %21,34 Au çözünürlüğü elde edilmiştir.

RECOVERY OF METALLIC VALUES THAT RANDOM ACCESS MEMORY CHIPS CONTAIN VIA HYDROMETALLURGICAL TREATMENTS

SUMMARY

Especially after the 1980s, with the development of informatics technologies, worldwide production and consumption of electrical and electronic devices increased rapidly, while their useful life decreased. Since the electrical and electronics industry has the World's largest and fastest growing production capacity, it became difficult to follow up the newly developing technology as their technological properties worn out quickly.

As the gap between the functional and technological lifetimes of electric and electronic components widen rapidly these devices become obsolete. The amount of electrical and electronic equipment waste (e-waste), such as computers, mobile phones, large and small-scale household appliances etc. is measured by the millions of tons, and increasing every year, causing a serious solid waste problem.

Electrical and electronic equipment waste contains organic and inorganic components and is quite different from other solid wastes. The common disposal method for e-waste is either burning or landfilling both of which cause environmental pollution and economical losses. E-waste includes base metals; such as copper, iron, nickel, zinc, and precious metals; such as gold, silver, palladium.

In addition to glass, ceramic and plastic, e-waste may also contain heavy metals (mercury, cadmium, lead, barium, tin), fluorocarbons, chlorinated and brominated flame retardants, containing numerous toxins that are harmful to the environment. Besides its environmental perspective, recycling of electrical and electronic goods is also a must economically. The recycling of WEEE minimizes the volume of landfill and ease the pollution of soil, ground water, surface water and air due to the release of hazardous components.

Printed circuit boards are base part of electric and electronic equipments and contain major fraction of metals present in e-wastes. Printed circuit boards are especially rich in copper and precious metals such as gold, silver and palladium. Recovery are performed on most printed circuit boards due to the rich copper and precious metal content. In order to recovery of base and precious metals from electric and electronic equipments, some treatments such as physical, pyrometallurgical, biometallurgical and hydrometallurgical processes are proposed.

In the pyrometallurgical process, the solid wastes are melted with flux components. Molten slag containing precious metals forms a pool into which the precious metals dissolve and accumulate.

The molten metal is called a collector metal. Widely used collector metals contain Fe, Cu, Ni, Pb-Cu, and Ni matte. The extracted precious metals must be further treated to severally separate and purify them.

In the past two decades, the most active research area on recovery of metals from electronic scraps is recovering precious metals by hydrometallurgical techniques. Comparing with the pyrometallurgical processing, hydrometallurgical method is more exact, more predictable, and more easily controlled. Featured processing, “mechanical crushing and hydrometallurgical” is still the most competitive technology for waste PCBs recycling, and it is the most commonly used technology to recovery of metals from printed circuit boards.

The aim of this thesis, from the economical and environmental perspective, is to recycle via physical and hydrometallurgical routes and to reveal the process flow scheme for RAMs (Random Access Memories), a crucial component of modern day computers.. For this purpose, upon the removal of solder, crushing, grinding, and magnetic separation, waste RAMs are treated chemically with either nitric acid, hydrochloric acid, and/or aqua regia. Precious metals which are in solution recovered with cementation and gold precipitation processes.

RAMs used in this are supplied in cooperation with Kadıköy Electronic Waste Collection Centre. First solders were removed with heat treatment. The furnace was heated to 200-220°C and RAMs kept for 20 minutes at the furnace. To avoid harmful gas output, temperature was not get higher. With this process RAMs were separated into two main parts namely the printed circuit boards and integrated.

Crushing and grinding processes were performed both printed circuit boards and integrated samples and particle sizes of these samples were found 13 and 16 micron respectively. Chemical composition of two samples was analyzed using inductively coupled plasma-mass spectrometer (ICP-MS) and X-ray fluorescence spectrometer (XRF).

Testing apparatus was prepared before leaching treatments. Testing apparatus was composed of 1 litre 3 necked reactor, stirrer, glass screw for stirring, heater and thermocouple. The opening at the center of reactor was fitted with polymer. Condenser were also employed to avoid reagent evaporation.

In the nitric acid leaching, to find the optimum conditions 1M, 3M, 5M and 10M acid concentrations; 45°C, 55°C and 65°C temperatures; 1/10 and 1/20 solid/liquid ratio parameters tested while 200 rpm stirring speed and 500 ml solution volume and 2 hours reaction time were kept constant. Firstly, 500 ml nitric acid solution of a known concentration was added into the reactor, and heated to required temperature with heater. To minimise the effect of exothermic reaction and to avoid excessive agitation due to the realise of nitrous oxide fumes, desired amount of samples were added to solution in small increments. 5ml samples were collected at intervals of 5, 15, 30, 45, 60, 90 and 120 minutes and stored at 50 ml volumetric flasks. The concentration of copper in solution was measured by Atomic Absorption Spectrometry.

The best conditions for leaching of Cu and Ag in nitric acid leaching system were determined to be 5M HNO₃, at 55°C for 2 hours with a solid/liquid ratio of 1/20. Dissolution rates of 97.4% Cu was achieved under these conditions.

Aqua regia is a combination of three parts of concentrated hydrochloric acid and one part of concentrated nitric acid. The strong oxidising and reducing properties of this reagent allowed complete dissolution of precious metals.

In aqua regia leaching, to find the optimum conditions 40 ml, 120 ml and 200 ml acid concentrations; 35°C and 55°C temperatures parameters tested while 200 rpm stirring speed and 500 ml solution volume and 2 hours reaction time were kept constant. Before aqua regia leaching, solution was fresh prepared, it was added into the reactor, and heated to desired temperature with heater and samples were added solution in small increments. 5ml samples were collected at intervals of 60, 90 and 120 minutes and stored at 50 ml volumetric flasks. The concentration of gold in solution was measured by Atomic Absorption Spectrometry.

The best conditions for leaching of Au in aqua regia leaching system were determined to be 200 ml acid concentration and 55°C temperature. Dissolution rates of %43.6 for pcb samples and %21.1 for entegre samples were achieved under these conditions.

1. GİRİŞ

Genel itibari ile bakıldığında 20. yüzyıl, elektronik teknolojinin atılıma geçtiği yüzyıl olmuştur. Özellikle 1980'li yıllardan sonra elektronik teknolojinin gelişimiyle birlikte, her geçen gün elektrikli ve elektronik cihazların hem üretimi hem de tüketimi hızla artmaktadır.

Elektrik ve elektronik endüstrisinin dünyanın en büyük ve en hızlı büyüyen üretim kapasitesine sahip olması, yeni gelişen teknolojiyi takip etmeyi güç hale getirmekte ve cihazların teknolojik özelliklerini hızlı bir şekilde eskitmektedir. Her yeni çıkan cihaz bir öncekine göre daha hızlı, daha hafif ve kullanışlı halde tüketiciye sunulmaktadır. Tüketicinin bu yeniliklere kayıtsız kalmaması da, elektronik eşyaların modasının çabuk geçmesine ve atık elektrikli ve elektronik eşyaların artmasına sebep olmaktadır. Bu artış da dünya çapında ciddi bir katı artık problemini beraberinde getirmektedir. Katı atık denildiğinde akla ilk gelenin evsel atık olmasına rağmen elektrikli ve elektronik atıklar da ciddi bir yere sahiptir. Atık elektrikli ve elektronik eşyalar, içerdiği çok çeşitli organik ve inorganik maddeler yüzünden evsel atıklardan oldukça farklıdır. Bu sebepten dolayı evsel ve elektronik atıklar ayrı ayrı depolanmalı ve farklı işlemlere tabii tutulmalıdır. Ayrıca, atık elektrikli ve elektronik eşyaların da kendi içinde sınıflandırılması da oldukça önemlidir.

Elektrikli ve elektronik atıkların genel sınıflandırılmasına göz atıldığında, küçük ya da büyük ev ekipmanları, haberleşme ve teknoloji ekipmanları, görüntü oynatıcılar ve audio ekipmanları olarak 4 ana gruba ayırabiliriz.

Sınıflandırmanın ardından elektrikli ve elektronik atıkların içeriğine baktığımızda cinsine, üretim şekline, üretim tarihine bağlı olarak birçok farklı yapıda ve miktarda organik ve inorganik bileşenler içermektedir. Elektrikli ve elektronik atıklar demir, bakır, alüminyum, kalay, çinko ve nikel gibi ana metallere; altın, gümüş, paladyum gibi soy metallere ve bunların yanı sıra seramik, plastik ve cam gibi çok farklı malzemelerin bir arada bulunduğu karmaşık yapılardır. Bu içeriklere ek olarak, ağır

metaller (cıva, baryum, kadmiyum, kurşun, kalay), florakarbon, klorinat ve borominat alev geciktiriciler gibi birçok çevreye ve sağlığa zararlı toksin maddeleri de içermektedir. Bu zararlı maddeler yüzünden çevresel açıdan evsel atıklardan ayrı depolanmaları ve içerdiği değerli metaller yüzünden ekonomik açıdan farklı işlemlere tabii tutulmaları gerekmektedir. İçeriğindeki zararlı inorganik ve organik maddeler yeniden kullanım ve geri dönüşüm dışında gömme veya yakma gibi işlemlere tabi tutulduğunda toprağa, yeraltı/yerüstü sularına ve havaya karışarak tüm ekolojik sistemi kötü etkilemektedir. Çevresel boyutunun yanı sıra atık elektrikli ve elektronik eşyaların geri dönüştürülmesi ekonomik açıdan da oldukça gereklidir. Atık elektrikli ve elektronik eşyalara uygulanan yakma ve gömme işlemleri sadece değerli metal içeren birçok kaynağı israf etmekle kalmayıp, bunun yanı sıra gaz salınımı (emisyon) ve çözünme yolu ile çevreye de büyük zarar vermektedir.

Elektrikli ve elektronik atıkların içerisindeki altın, gümüş ve paladyum gibi değerli metallerin doğal kaynakları her geçen gün azalmasına rağmen tüketimleri sürekli artmaktadır. Hal böyle iken günümüzde ikincil kaynaklardan üretim alternatif yol olmaktan çıkıp zorunlu bir hale gelmiştir. Elektrik ve elektronik hurdaların içinde en önemlilerinden biri olan baskılı devre kartlarının (printed circuit boards) tonunda %20'den fazla bakır ve 250g'a yakın altın bulunmaktadır ki günümüzde kullanılan cevherler ile karşılaştırıldığında bakır için 20 ila 40 kat (0.5–1% Cu), altın için de 25 ila 250 kat (~1-10 g/ton Au) daha fazla metal içeriğine sahiptir. Bu tez çalışmasında, atık elektrik ve elektronik ekipmanlardan biri olan bilgisayar hurdalarının, yüksek soy metal içerikli kısmını oluşturan rastgele erişimli belleklerdeki (RAM) değerli metallerin eldesi için hidrometalurjik geri dönüşüm yöntemi kullanılmış ve çözümlendirme işleminin kinetiği; sıcaklık, asit molaritesi, katı/sıvı oranı ve süre olmak üzere 4 ana değişkene bağlı olarak incelenmesi amaçlanmış ve bu doğrultuda deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiş ve sonuçlar irdelenmiştir.

2. TEORİK BİLGİ

2.1 Elektrikli ve Elektronik Hurdaların Tanımı ve Kapsamı

Tez içinde yer alan elektrikli ve elektronik ekipman atıklarının geri kazanımı ile ilgili kavramların tanımı çeşitli kaynaklar kullanılarak derlenmiştir.

Elektrik ve Elektronik Ekipman: Asıl işlevini yerine getirmek için elektrik akımına veya elektromanyetik alana ihtiyaç duyan ve bu gibi akımı ve alanı üreten, ileten ve ölçen ve de 1000 Volt alternatif akım veya 1500 Volt doğru akım kullanımını geçmeyecek şekilde tasarlanmış ekipmanlardır (European Commission, 2003).

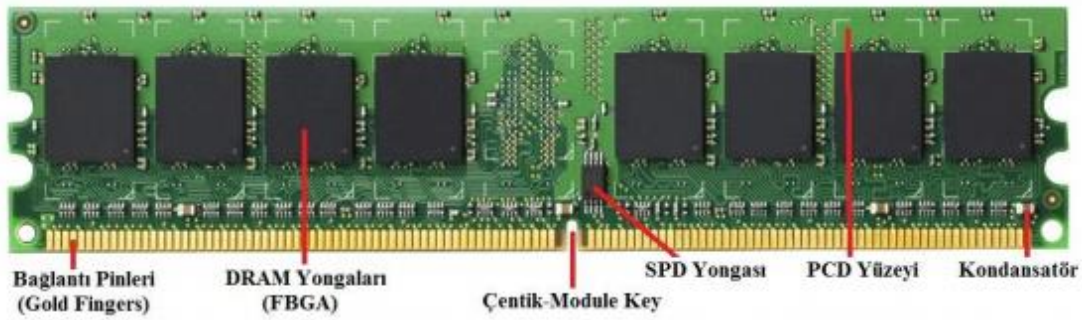
2002/96/EC (2003) WEEE direktifine göre elektrikli ve elektronik ekipmanların sınıflandırılması genel hatlarıyla;

1. Büyük ev aletleri
2. Küçük ev aletleri
3. Bilişim teknolojileri ve telekomünikasyon ekipmanları
4. Elektronik aksesuar ekipmanları
5. Aydınlatma ekipmanları
6. Elektrik ve elektronik ekipmanları
7. Oyuncak, hobi ve spor ekipmanları
8. Tıbbi gereçler
9. Görüntüleme ve kontrol aletleri
10. Otomatik dağıtıcılar

olarak 10 ana grupta toplanmıştır.

Atık: Bertaraf edilen, bertaraf edilmesi tasarlanan veya bertaraf edilmesi gerekli olan maddeler ve materyallerdir. Elektrikli ve Elektronik Ekipman Atığı: Tüm bileşenleri, alt montajları ve atıldığında mamulün bir parçası olan sarf malzemeleri dâhil olmak üzere atık olarak tanımlanan elektrikli veya elektronik ekipmandır (European Commission, 2003).

Bilişim teknolojileri ve telekomünikasyon ekipmanları kategorisinde yer alan atık baskılı devre kartlarından (ABDK) olan RAM'ler (Random Access Memory - Rastgele Erişimli Bellekler) bu tez çalışmasının ana hammaddesi olarak seçilmiştir. RAM'ler birbirinden tamamen bağımsız hücrelerden oluşur. Bu hücrelerin her birinin kendine ait sayısal bir adresi vardır. Bu adresleme yöntemiyle RAM'deki herhangi bir bellek hücresine istenildiği anda, diğerlerinden tamamen bağımsız olarak erişilebilir. İşte rastgele erişimli bellek adı da buradan gelmektedir. RAM'de istenen kayda ya da hücreye anında erişilebilir. Bellek sığası (kapasitesi) byte cinsinden belleğin kapasitesini verir. RAM modülleri byte cinsinden ifade edilir. 256 MB, 512 MB, 1 GB, 2GB, 4GB modüller hâlinde satılır. Byte, bellek ölçü birimidir, 8 bit'ten oluşur. Bit ise "1" veya "0" sayısal veri bilgisini saklayan en küçük hafıza birimidir. Üretim teknolojisinin gelişmesi sayesinde rastgele erişimli bellekler üretim yılına, markasına ve kapasitesine göre değişiklik göstermektedir. Şekil 1.1'de rastgele erişimli bellek yongasının modülü gösterilmektedir (MEB, 2012)



Şekil 2.1: RAM (Rastgele Erişimli Bellek).

RAM bellekler yarı iletken yapılarına göre statik ve dinamik olmak üzere ikiye ayrılırlar. Statik rastgele erişimli bellekler (SRAM) 4 ile 6 arasında transistör vardır fakat kapasitör bulunmamaktadır. İçindeki veriyi yenileme ihtiyacı duymayan SRAM'ler dinamik RAM'lere göre daha hızlıdır. Maliyeti yüksek olduğu için daha çok tampon bellek olarak kullanılırlar. Dinamik RAM'ler (DRAM) ise milyonlarca transistör ve kapasitörden oluşan entegre devrelerdir. DRAM çeşitleri, ortalama üretim yılları, pin sayısı ve kullandıkları volt değerleri Çizelge 2.1'de verilmektedir.

Bilişim teknolojisi gelişmesinin sonucu olarak elektrik ve elektronik ekipmanların üretimi ve kullanımı dünya çapında hızla artmaktadır. Ekonomik büyüme sayesinde gelişen elektrikli ve elektronik ekipmanlardaki teknolojik yenilikler ve pazar

genişlemesi önemli miktarda atık elektrik ve elektronik ekipmanın oluşumunu da beraberinde getirmektedir (He et al., 2006; Khatriwal, Kraeuchi, & Widmer, 2009). ABD’de 1997-2007 yılları arasında 500 milyondan fazla kişisel bilgisayarın kullanılamaz hale geldiği ve 2010 yılında 610 milyon mobil telefonun bertaraf edildiği belirtilmiştir (Çığgın, 2006).

Çizelge 2.1: DRAM (Dinamik Rastgele Erişimli Bellek) modülleri.

DRAM Tipleri	Üretim yılı	Pin sayısı	Volt	Maksimum saat hızı
FPM (Fast Page Mode) DRAM SIMM	1987–1995	30/72-pin	5V	22MHz
EDO (Extended Data Out) DRAM SIMM	1995–1998	72-pin	5V	33MHz
SDR (Single Data Rate) SDRAM DIMM	1998–2002	168-pin	3,3V	133MHz
RDRAM (Rambus DRAM)	2000–2002	184-pin	2,5V	1,066MTps
DDR (Double Data Rate) SDRAM	2002–2005	184-pin	2,5V	400MTps
DDR2 SDRAM	2005–2008	240-pin	1,8V	1,066MTps
DDR3 SDRAM	2008+	240-pin	1,5V	1,600MTps

Yapılan çalışmalar, ABD’de kullanılmış elektrikli ve elektronik ekipmanların %75’inin depolandığını, %15’inin gömüldüğünü, %7’sinin tekrar satıldığını ve yalnızca %3’ünün yeniden değerlendirildiğini ortaya koymuştur (S. Zhang & Forssberg, 1999). 1998 yılında Avrupa’nın batısında 6 milyon ton atık elektrik ve elektronik ekipmanın ortaya çıktığı ve bu miktarın her yıl %3-5 arasında arttığı belirtilmiştir (Jirang Cui & Forssberg, 2007). Yine aynı yılda ABD’de atık elektrikli ve elektronik ekipman miktarının 5-7 milyon ton olduğu ve bunların içerisinde 20 milyon adet bilgisayar olduğu; 2002 yılında atık elektrik ve elektronik ekipmanların tüm katı atıklar içerisinde kendisine %5’ten daha fazla yer bulduğu belirtilmiştir (Puckett et al., 2002).

1999 yılında yapılan bir çalışmada atık kişisel bilgisayar sayısının 2003 yılında 63 milyon civarlarında olacağı tahmin edilmiş (Amore, 1999), fakat beklenen değeri oldukça aşmıştır (Widmer, Oswald-Krapf, Sinha-Khetriwal, Schnellmann, & Böni, 2005). Amerika’ da ise 2004 yılında ömrünü tamamlamış 315 milyon bilgisayar açığa çıkması beklenmiştir (Veit et al., 2005). 2002 yılında yapılan bir araştırmada, Avrupa’da kişi başına düşen yıllık atık elektrikli ve elektronik ekipmanın 7 kilo olduğunu söylemiştir (Bertram, Graedel, Rechberger, & Spatari, 2002). 2011 yılında yapılan bir çalışmada Avrupa’da ortalama 8 milyon ton, dünyada ise 20-50 milyon ton yıllık elektrik ve elektronik hurda açığa çıktığı ve kentsel atıklara nazaran 3 kat daha hızlı büyümekte olduğu belirtilmiştir (Tuncuk, Stazi, Akcil, Yazici, & Deveci, 2012).

Avrupa’da her yıl 2,7 milyar ton kentsel atık çöpe gitmektedir. Kentsel atıkların sadece ortalama %40’ı yeniden kullanılmakta ya da geri dönüştürülmekte, geri kalan büyük kısmı ise ya yakılmakta ya da gömülmektedir. Avrupa Komisyonu tarafından Ocak 2012’nin ortalarında yayınlanan çalışmaya göre Avrupa Birliği bünyesinde yapılan tüm atık uygulamaları sayesinde yılda 72 milyar Euro tasarruf yapıldığı, bu rakamın yeterli olmadığı ve birçok üye ülkenin hali hazırda geri dönüşüm ve geri kazanım yapmak için gerekli olan altyapıya sahip olmadıkları belirtilmektedir. 2000 yılında Çin’deki cep telefonu kullanıcılarının sayısı 85 milyonken, 2008 yılında 634 milyondan fazla olduğu belirtilmiştir. Cep telefonu kullanıcı sayısı ise 2000 ile 2008 yılları arasında %37’den %61’e artmıştır (Yu, Williams, & Ju, 2010). 2012 yılı itibari ile Çin’de üretilen ortalama baskılı devre kartı miktarı 100bin tonu bulmaktadır. Çin’de her yıl, yurtdışından ithal edilen kartlar ve ömrü dolmuş kartların sökme işleminden sonra içeriğinde 150-200 bin ton metal olan toplam 500 bin ton atık Çin’de işlem görmektedir (Y. Zhang, Liu, Xie, Zeng, & Li, 2012).

Günümüz itibari ile Avrupa’da kişi başına düşen yıllık elektrik ve elektronik atık toplama hedefi 4kg olarak belirlenmiştir (E. Directive, 2012). Yaklaşık 500 milyonluk nüfusa sahip olan Avrupa’da 2 milyon ton civarında elektrikli ve elektronik ekipman atık toplanmakta ve uygun yollarla geri kazanılmaktadır.

Yeni elektrikli ve elektronik atık direktifi, tüm üyelerden şu an mevcut olan yıllık kişi başı 4 kg olan hedefe ulaşp ulaşmadığına bakmaksızın topladıkları atık miktarlarını artırmalarını istemektedir. Bu konuda yavaş ilerleyen ülkeler için ise ivme artırımları ve 2021 yılına kadar hedeflenen miktara ulaşmaları öngörülmüştür.

Gelecek değerlerine ek olarak, 2016 itibariyle önceki 3 seneyi de göz önünde bulundurarak her 100 tonluk elektronik atığın 45 tonunu, 2019 yılından sonra ise de %65 ile %85 arasındaki bir yüzdede toplanması istenmektedir (Beck, 2012). Avrupa birliği tarafından yapılan analizlere göre, elektrikli ve elektronik ekipman atığın miktarını belirlerken toplama noktası sayısı, coğrafî konum, mevcut ekonomik durum, sosyo-kültürel yapı ve atık toplama yöntemleri etkili rol oynayan faktörlerdir.

Türkiye’de elektrikli ve elektronik ekipman atığı oluşum miktarının tespit edilmesi oldukça zordur. Toplam katı atık oluşumunda elektrikli ve elektronik ekipman atıklarının payını belirlemek için herhangi bir sınıflandırma çalışması ve elektronik ekipman atığı başlığında bir tanımlama yapılmamıştır. Bu sebeple Türkiye’deki elektrikli ve elektronik ekipman atığının miktarını belirlemek pek mümkün değildir. Ancak, elektrikli ve elektronik ekipman atıklarının oluşum miktarını tahmini şekilde belirlemek için imalat, ithalat ve kullanım oranları göz önünde bulundurularak anlaşılabilir fakat elektronik ekipman atık gruplarının hepsi için değil, yalnızca büyük beyaz eşya, kahverengi eşya ve gri eşya gibi ana gruplara ait rakamlar göz önünde bulundurulduğunda Türkiye’de hızlı bir şekilde elektrikli ve elektronik ekipman atıklarının arttığı görülmektedir. Dünya Bankası verilerine göre Türkiye’de her 1000 kişiye düşen sabit hat ve cep telefonu sayısı 2000 yılında 528,8 iken bu sayı 2003 yılı itibariyle 661,9 olarak kaydedilmiş ve Türkiye’de her 1000 kişiye düşen kişisel bilgisayar sayısı 2000 yılı itibariyle 38,3 olarak verilmiştir (Çığgın, 2006).

2.2 Uluslararası ve Ulusal Yasal Düzenlemeler

Elektrikli ve elektronik atıkların miktarı, oluşum hızı ve içerdikleri maddeler göz önünde bulundurularak, üretiminden başlayıp kullanım ömrü bittikten sonra yapılacaklara kadar tüm süreçlerin doğru şekilde yönetilebilmesi için oluşturulan uluslararası ve ulusal yasal düzenlemeler bu bölümde anlatılmıştır.

Bu çalışmada sıkça söz edilecek olan önemli kavramlar ve bu kavramlara ilişkin tanımlar ve tanımların bulunduğu yönetmelikler aşağıda sunulmuştur.

Elektrikli ve elektronik ekipman: Asıl işlevini yerine getirmek için elektrik akımına veya elektromanyetik alana ihtiyaç duyan ve bu gibi akımı ve alanı üreten, ileten ve

ölçen ve de 1000 Volt alternatif akım veya 1500 Volt doğru akım kullanımını geçmeyecek şekilde tasarlanmış ekipmanlardır (European Commission, 2003).

Atık: Bertaraf edilen, bertaraf edilmesi tasarlanan veya bertaraf edilmesi gerekli olan maddeler ve materyallerdir (C. Directive, 1975).

Elektrikli ve Elektronik Ekipman Atığı: Tüm bileşenleri, alt montajları ve atıldığında mamulün bir parçası olan sarf malzemeleri dâhil olmak üzere atık olarak tanımlanan elektrikli veya elektronik ekipmandır (European Commission, 2003).

Yeniden kullanım: Atık elektrikli ve elektronik ekipmanların bütün olarak veya bileşenlerinin, toplama ve temizleme dışında hiçbir işleme tabi tutulmadan tasarlandıkları amaç doğrultusunda yeniden kullanılmalarıdır (EU Commission, 2008).

Geri Kazanım: Atık elektrikli ve elektronik ekipmanlarından enerji elde etmek amaçlı yakma işlemlerini ve geri dönüşüm süreçlerini kapsamaktadır (EU Commission, 2008).

Geri dönüşüm: Atık elektrikli ve elektronik ekipmanların üretim amaçları dahilinde ya da haricinde yeni ürün, malzeme veya bileşenlere dönüştürülmesi için gerçekleştirilen tüm işlemleri kapsamaktadır. Enerji kazanma ve malzemelerin yakıtı dönüştürmesi hariçtir (EU Commission, 2008).

Bertaraf: Katı atıkların, konut, işyeri gibi üretildikleri yerlerde geçici olarak biriktirilmesi, bu yerlerden toplanması, taşınması, geri kazanılması gibi işlemlerden sonra, çevre ve insan sağlığı açısından zararsız hale getirilmesi ve ekonomiye katkı sağlanması amacıyla kompostlaştırma, enerji kazanmak üzere yakma ve/veya düzenli depolama işlemlerinin tümüdür (Çevre & Bakanlığı, 2012).

Atık İşleme: Elektrikli ve elektronik ekipman atıklarının tesise taşınmasından sonraki her türlü temizleme, demontaj, parçalama, geri kazanım veya bertaraf faaliyetleri ve elektrikli ve elektronik ekipman atıklarının diğer her tür geri kazanım ve/veya bertaraf işlerinin yapılmasıdır (European Commission, 2003).

Zararlı ve Tehlikeli Atık: Patlayıcı, parlayıcı, kendiliğinden yanmaya müsait, suyla temas halinde parlayıcı gazlar çıkaran, oksitleyici, organik peroksit içerikli, zehirli

korozif, hava ve su ile temasında toksik gaz bırakan, toksik ve ekotoksik özellik taşıyan ve zararlı atık olduğu onaylanan atıklardır(R. Directive, 2003).

2.2.1 Basel Sözleşmesi

Elektrik ve elektronik atıkların geri dönüşümü sadece atıkların çevresel ve ekonomik boyutları için değil, aynı zamanda yasal prosedürler açısından da gereklidir. Günümüzde birçok ülke, çevresel riski de göz önüne alarak atık miktarını azaltmak için yapılan yeniden kullanım, yeniden değerlendirme ve geri dönüşüm süreçlerinin kontrolü ve zorunluluğu ile ilgili yasa tasarıları düzenlemişlerdir (Widmer et al., 2005).

Basel Sözleşmesi, “Tehlikeli Atıkların Sınırlar Ötesi Taşınmasının ve Bertarafının Kontrolüne” ilişkin tek küresel bakış açısına sahip olan uluslararası sözleşme olup 22 Mart 1989 yılında oluşturulmuş ve 5 Mayıs 1992 yılında yürürlüğe geçmiştir. Ülkemiz ile birlikte 170 ülke tarafından imzalanmıştır ve bu sözleşmeyi imzalayan devletleri bağlayıcı bir uluslararası hukuk belgedir.

Basel Sözleşmesinin hedefi, tehlikeli atıklar ve diğer atıkların yönetilmesini ve bunların insan sağlığının ve çevrenin korumasına uygun olarak sınır ötesi hareketlerinin ve her tür bertaraf tesisinde bertaraf edilmesinin düzenlemesini sağlamak olarak tarif edilmiştir (UNEP, 2005). Bu amaç doğrultusunda, zararlı atık miktarını en aza indirmek, çevreye zarar vermemek ve olabildiğince uzun kullanım ömrü yaratmak için imalattan başlayarak depolama, taşıma, işleme, tekrar kullanım, geri dönüşüm, geri kazanım ve bertaraf edilmesine kadar ki tüm aşamaların kontrolünü sağlamaktır (White, Masanet, Rosen, & Beckman, 2003).

2.2.2 WEEE ve RoHS Direktifleri

Dünyada ve ülkemizde yürütülen çevre politikaları; çevreyi ve insanı korumak, doğal kaynakları olabildiğince az kullanmak, atık maddelerin toprağa ve suya karışmasını engellemek gibi temel amaçlar gütmektedir. Çevreye ve insana verilen zararı minimuma indirip, atık yönetimi ile ilgili yeni çözümler üretmek ve uygulamak, bunlara uymayan kurum ya da kuruluşları cezalandırmak ile yükümlüdür. Türkiye, Avrupa Birliği’ne üye olmak için müzakere süreci içerisinde olan bir ülke konumundadır. Hal böyle iken Türkiye’de çevre yönetmelikleri politikası olarak AB çevre yönetmelik direktifini benimsemiştir.

2002/96/EC (2003) “Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) (Atık Elektrikli ve Elektronik Eşyalar) direktifi Avrupa Komisyonu tarafından 2003 yılından itibaren yürürlüğe alınmıştır. Son olarak 2012/19/EU (2012) sayılı direktif ile güncellenmiştir. Direktif kapsamında yıllar içerisinde gerçekleştirilmesi gereken hedefler konulmuştur. 2018 yılına kadar kişi başına toplanması gereken atık elektrik ve elektronik ekipman miktarı 4 kg olarak hedeflenmiştir. Çizelge 2.2’te atık elektrikli ve elektronik eşyalar direktifine göre 2013 ile 2018 yılları arasında atık elektrikli ve elektronik eşya toplama hedefleri verilmiştir.

Çizelge 2.2: 2013 ile 2018 yılları arasındaki AEEE toplama hedefleri verilmiştir.

Atık Elektrik ve Elektronik Ekipman	Yıllara göre Toplama hedefi (kg/kişi-yıl)				
	2013	2014	2015	2016	2018
Buzdolabı/soğutucular/iklimlendirme cihazları	0,05	0,09	0,17	0,34	0,68
Büyük beyaz eşyaları (Buzdolabı/soğutucular/iklimlendirme cihazları hariç)	0,1	0,15	0,32	0,64	1,3
Televizyon ve monitörler	0,06	0,1	0,22	0,44	0,86
Bilişim ve telekomünikasyon ve tüketici ekipmanları (Televizyon ve monitörler hariç)	0,05	0,08	0,16	0,32	0,64
Aydınlatma ekipmanları	0,01	0,02	0,02	0,04	0,08
Küçük ev aletleri, elektrikli ve elektronik aletler, oyuncaklar, spor ve eğlence ekipmanları, izleme ve kontrol aletleri	0,03	0,06	0,11	0,22	0,44
Toplam	0,3	0,5	1	2	4

Direktifin amacı; elektrikli ve elektronik ekipman atıklarının oluşumunun önlenmesi ve bu tür atıkların azaltılması için yeniden kullanımı, geri dönüşümü ve diğer geri kazanım şekillerinin geliştirilmesidir. İmalatçılar, dağıtıcılar ve tüketicileri içeren ekonomik işletmelerin çevresel performanslarının geliştirilmesi, bu atıkların belirli bir işleme tabii tutulmasıdır.

Çizelge 2.3: 2012-2018 yılları arasında hedeflenen en düşük geri kazanım, yeniden kullanım ve geri dönüşüm oranları.

Atık Elektrik ve Elektronik Eşya	Hedeflenen En Düşük Oran (%)					
	Geri Kazanım			Yeniden Kullanım Geri Dönüşüm		
	2012-2015	2015-2018	2018	2012-2015 ^c	2015-2018	2018
Büyük ev aletleri(buzdolabı, çamaşır/bulaşık makinesi, klima, elektrikli ısıtıcı vb.)	80	85	85	75	80	80
Küçük ev aletleri (elektrikli süpürge, ütü, tost makinesi, saç kurutma makinesi vb.)	70	75	80	50	55	70
Bilişim teknolojileri ve telekomünikasyon ekipmanları (Bilgisayar, yazıcı, cep telefonu vb.)	75	80	80	65	70	-
Tüketici ekipmanları (Video kamera, müzik aletleri vb.)	75	80	80	65	70	80
Aydınlatma ekipmanları (Ampul, floresan vb.)	70	75	75	50	55	55
Elektrik ve elektronik ekipmanlar (büyük boyutlu endüstriyel aletler hariç) (Matkap, testere, kaynak makinesi vb.)	70	75	75	50	55	55
Oyuncaklar, boş zaman ve spor ekipmanları	70	75	-	50	55	-
Tıbbi ekipmanlar (EKG, SEM, Mikroskop vb.)	70	75	-	50	55	-
İzleme ve kontrol ekipmanları	70	75	-	50	55	-
Otomatik dağıtıcılar	80	85	-	75	80	-

Elektrikli ve elektronik ekipman atıklarında sorumlu olanların yapması gerekli olan en önemli işlemler; yeniden kullanım, geri kazanım ve geri dönüşüm işlemleridir. İşlemlerden sorumlu olan kuruluşlar yetkili otoritelerden izin almalıdır. Bu kuruluşlar topluluğu, çevre denetim ve yönetim programlarına katılmaya teşvik edilmelidir.

Çizelge 2.3'te ise 2012-2018 yılları arasında 10 ana başlığa sahip olan elektrikli ve elektronik atıklar için hedeflenen en düşük geri kazanım, yeniden kullanım ve geri dönüşüm oranları verilmiştir.

2018 yılına kadar öngörülen rakamlarda, yıllar ilerledikçe hedeflenen oranın arttığı dikkat çekmektedir. Hedeflenen oranların en düşüğünün de %50 olması bu konuda yapılması gereken toplama, proses araştırma ve geliştirme, uygulama ve gereklilikleri yerine getirme konusunda ciddi çalışmalar yapılması gerektiğini gözler önüne sermektedir.

Elektrikli ve Elektronik Ekipmanlarda Bazı Zararlı Maddelerin Kullanılmasının Sınırlandırılması Direktifi'nin (RoHS - The Restriction of The Use of Certain Hazardous in Electrical and Electronic Equipment) amacı; elektrikli ve elektronik eşyaların üretiminden nihai bertarafına kadar çevre ve insan sağlığının korunması amacıyla; elektrikli ve elektronik eşyalarda bazı zararlı maddelerin kullanımının sınırlandırılması, bu sınırlandırmalardan muaf tutulacak uygulamaların belirlenmesi, elektrikli ve elektronik eşyaların ithalatının kontrol altına alınması, elektrikli ve elektronik atıkların oluşumunun ve bertaraf edilecek atık miktarının azaltılması için yeniden kullanım, geri dönüşüm, geri kazanım yöntemleri ve hedeflerine ilişkin hukuki ve teknik esasları düzenlemektir (Çevre & Bakanlığı, 2004). 2002/95/EC direktifi 27 Ocak 2003 tarihinde yürürlüğe girmiş ve son olarak 2011/65/EC (2011) ile güncellenmiştir. 30.05.2009 tarihinden sonra ithal veya imal yoluyla piyasaya sürülen elektrikli ve elektronik eşyalarda, elektrik ampullerinde ve evsel amaçlı kullanılan aydınlatma gereçlerinde kurşun (Pb), cıva (Hg), artı altı değerlikli krom (Cr^{6+}), polibromürlü bifeniller (PBB) ve polibromürlü difenil eterler (PBDE) ile kadmiyumun (Cd) bulunması yasaklanmıştır. Teknik açıdan uygun ise yeni tasarım ürünlerde geri dönüştürülebilen malzemeler kullanılması teşvik edilecektir. Atık elektrikli ve elektronik ekipmanlar için öncelik yeniden kullanımdadır. AEEE'lerin işlenmesi sonucu ortaya çıkan atıkların azaltılması veya imhası amacıyla çevre mevzuatına aykırı olarak yakılması ve alıcı ortama verilmesi yasaklanmıştır. Çizelge 2.4'te cıva,

6 değerlikli krom, polibromürlü bifeniller ve polibromürlü difenil eterler ile kadmiyumun homojen bir malzemede ağırlık olarak kabul edilebilir azami düzeydeki konsantrasyon değerleri verilmiştir.

Çizelge 2.4 :Hg, Cr⁶⁺, PBB, PBDE, Pb, Cd homojen bir malzemede ağırlık olarak kabul edilebilir azami düzeydeki konsantrasyon değerleri.

Madde	İzin verilen en yüksek oran %(ağırlık olarak)
Cıva (Hg)	0,1
Artı altı değerlikli krom (Cr ⁶⁺)	0,1
Polibromürlü bifenil (PBB)	0,1
Polibromürlü difenil eterin (PBDE)	0,1
Kurşun (Pb)	0,1
Kadmiyumun (Cd)	0,01

2.2.3 Türkiye’deki Yasal Düzenlemeler

Ülkemizde atık elektrikli ve elektronik ekipmanlar ile ilgili tüm yasal düzenlemelerle T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı ilgilenmektedir. Avrupa Birliği üyeliği için uyum süreci içerisinde olan Türkiye’de atık elektrikli ve elektronik eşyalarla ilgili 2 farklı Avrupa Birliği yönetmeliğinden ilham alınmıştır. Bunlar;

WEEE, Atık Elektrikli ve Elektronik Eşyalar Direktifi (European Commission, 2003) ve RoHS, Elektrikli ve Elektronik Eşyalarda Bazı Zararlı Maddelerin Kullanımının Sınırlandırılması Direktifi’dir (R. Directive, 2003).

2872 sayılı Çevre Kanununa ve Tehlikeli Atıkların Sınırlar Ötesi Taşınımının ve Bertarafının Kontrolüne İlişkin Basel Sözleşmesi göz önünde bulundurularak Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından 14.03.2005 tarihinde yürürlüğe girmiştir.

Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği’ne göre,

- PCB içeren transformatörler ve kapasitörler
- Yukarda bahsedilenlerin dışındaki PCB içeren yada üzerlerine PCB bulaşmış ıskartaya ayrılmış ekipmanlar,

- Kloroflorokarbon, HCFC, HFC içeren ısıtma ekipmanları,
- Serbest asbest içeren ısıtma ekipmanları,
- Yukarıda bahsedilenlerin dışında tehlikeli bileşenler içeren ısıtma ekipmanları (elektrikli ve elektronik ekipmanların arasındaki tehlikeli bileşenler içerisinde akümülatör ve piller ile tehlikeli olarak işaretlenmiş olan cıvalı anahtarlar, katot ışın tüpleri camları ve diğer aktifleştirilmiş camlar ve benzerleri bulunabilir),
- Iskartaya çıkan parçalardan çıkartılmış tehlikeli maddeler içeren parçalar tehlikeli atık sınıfına giren elektrikli ve elektronik ekipmanlar olarak tanımlanmıştır (Çevre & Bakanlığı, 2005).

2002/95/EC sayılı RoHS Direktifine paralel olarak hazırlanan “Elektrikli ve Elektronik Eşyalarda Bazı Zararlı Maddelerin Kullanımının Sınırlandırılmasına Dair Yönetmelik” (EEE Yönetmeliği) 30.05.2008 tarih ve 26891 sayılı Resmi Gazetede yayımlanmış ve 30.05.2009 tarihinde yürürlüğe girmiştir.

2002/96/EC sayılı WEEE Direktifi kapsamında hazırlanan Atık Elektrikli ve Elektronik Eşyalar ile ilgili yönetmelik çalışmaları da EEE Yönetmeliğine paralel olarak T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından tamamlanmıştır. Bu çalışmalar sırasında uygulamada benzerlik gösteren “Atık Elektrikli ve Elektronik Eşyalar Direktif’i” ile “Elektrikli ve Elektronik Eşyalarda Bazı Zararlı Maddelerin Kullanımının Sınırlandırılması Direktif’ini” birleştirilmesine karar verilmiştir. Hazırlanan yeni direktifte, 30.05.2009 tarihinde de yürürlüğe girmiş olan hazırlanan “Elektrikli ve Elektronik Eşyalarda Bazı Zararlı Maddelerin Kullanımının Sınırlandırılmasına Dair Yönetmelik” hususları aynen aktarılmıştır ve 22.05.2012 tarih ve 28300 sayılı Resmi Gazete ’de yayımlanarak tek direktif olarak yürürlüğe girmiştir (Çevre & Bakanlığı, 2012).

2.3 Elektrikli ve Elektronik Atıklarının Değerlendirme Teknikleri ve Faydaları

Son 20 yıldır teknolojinin hızlı gelişimi ile elektrik ve elektronik ekipmanların üretimi her geçen gün dünya çapında artmaktadır. Hızlı pazar payı büyümesi, tüketim miktarını artıran pazarlama stratejileri, bu ekipmanların her geçen gün yenilenen dizaynları, artırılan hızları ve geliştirilen özellikleri ile kullanım ömrü gitgide

azalmaktadır (Tuncuk et al., 2012; Yazıcı & Deveci, 2009). Farklı nedenlerle atıl duruma gelen elektronik ekipmanlar kullanım ömrü tamamlandığında hurda haline gelmekte ve atık elektrikli ve elektronik ekipman olarak tanımlanmaktadır. İhtiyaçtan fazla üretim, hızlı tüketim ve kullanım ömürlerinin azalması, atık miktarının önemli derecede artmasına neden olmaktadır (Huang, Guo, & Xu, 2009). Aslına bakılırsa elektrikli ve elektronik ekipmanların atık durumuna gelmesi, fonksiyonel ömür ile teknolojik ömrün birbiri ile uyuşmamasından kaynaklanmaktadır. Her ne kadar teknolojik ömür yeterli olsa da reklam endüstrisinin gelişmesi ve bundan etkilenen tüketim toplumu elektrikli ve elektronik ekipmanını atık hale getirmektedir (Jianzhi Li, 2004). Bazı elektrikli ve elektronik ekipmanların teknolojik ve fonksiyonel ömürlerinin karşılaştırılması Çizelge 2.5’te verilmiştir.

Çizelge 2.5 : Bazı elektrikli ve elektronik eşyaların teknolojik ve fonksiyonel ömürleri.

Elektrikli ve Elektronik Ekipman	Fonksiyonel Ömür (yıl)	Teknolojik Ömür (yıl)
Masaüstü bilgisayar	10	2
LCD Monitör	5	2
CD Kaydedici	7	2,5
Ses Sistemi	9	3,5
TV Seti	11	4
Kablosuz Telefon	10	5
Çamaşır Makinesi	10	6

Elektrikli ve elektronik atıkların kentsel atıklar ile birlikte depolanması, bulundukları ağır metallerin (Hg, Pb, Cd vb.) toprağa, yeraltı ve veya yerüstü sularına karışmasına neden olmaktadır (S. Zhang & Forssberg, 1999). Ağır metallerin hem toprağa hem de yer altı ve üstü sularına karışması çevresel sıkıntıları doğurmakla beraber tarımsal faaliyetleri dolayısıyla da canlı sağlığını olumsuz etkilemektedir. Elektrikli ve elektronik atıkların bertarafı için kullanılan yöntemlerden birisi olan yakma işleminde ise kromlu/bromlu alev geciktiricilerin yanması sonucunda açığa çıkan dioksinler ve furanlar (poliklorürlü organik bileşikler) açığa çıkmaktadır (S. Zhang & Forssberg, 1999). Çizelge 2.6’da elektrikli ve elektronik atıklar içerisindeki zararlı organik bileşenler ve bulundukları muhtemel bileşenler verilmiştir.

Çizelge 2.6 : Elektrikli ve elektronik atıkların içerdiği çevreye zararlı bazı organik ve inorganik maddeler ve bulundukları bileşenler.

Organik maddeler(Halojenli Bileşikler)	Bulunduğu bileşenler
Poliklorürlü bifenil PCB	Kondansatör ve transformatörler
Bromlu alev geciktiriciler	Baskılı devre kartları, entegre devreler, kabloların koruyucu plastikleri
Kloroflorokarbon CFC	Soğutma ünitesi, yalıtım köpüğü
Polivinil klorür PVC	Yalıtımlı kablolar
İnorganik Maddeler (Metaller)	Bulunduğu bileşenler
Antimony (Sb)	Alev geciktiriciler
Arsenik (As)	Diyotlar ve mikrodalga entegre devreler
Baryum (Ba)	Katot ışın tüpleri
Berilyum (Be)	Güç kaynağı, konnektörler
Cıva (Hg)	Floresan lambalar, piller, ağ anahtarları
Çinko sülfür (ZnS)	CTR ekranlarında nadir toprak elementleri ile
Galyum (Ga)	Diyotlar
Kadmiyum (Cd)	Toner, plastikler, Ni-Cd piller
Kalay (Sn)	LCD, baskı devre kartları (lehim)
Krom IV (Cr+6)	Disketler, çeşitli kaplamalar
Kurşun (Pb)	CTR, piller, baskılı devre kartları (lehim)
Lityum (Li)	Lityum piller
Nadir toprak elementleri	CTR
Nikel (Ni)	Ni-Cd piller, Ni-MH piller, elektron tabancaları
Selenyum (Se)	Doğrultucular, eski nesil fotokopi cihazları

E-atıklar oldukça heterojen yapıdadır. Yapılarında temel olarak plastik, metal ve seramik malzemelerden oluşmaktadır. Elektrikli ve elektronik atıkların içeriğinde birçok organik (plastikler, klorür ve bromürlü alev geciktiriciler) ve inorganik (Fe, Al, Cu, Pb, Hg, Cd vb.) maddeler vardır. Elektrikli ve elektronik atıkların malzeme kompozisyonları farklı kaynaklardan derlenmiş olarak sunulmuştur.

Çizelge 2.7 : Atık elektrikli ve elektronik eşyaların malzeme kompozisyonları.

Malzeme	İçerik (%)
Metaller	
Demir ve çelik	47,9
Bakır	7,0
Alüminyum	4,7
Demir dışı	1,0
Toplam	60,6
Plastikler	
Alev geciktirici plastikler	5,3
Alev geciktirici olmayan plastikler	15,3
Toplam	20,6
Cam	5,4
Kauçuk	0,9
Doğal veya yapay ahşap	2,6
Seramik	2,0
Baskılı devre kartları	3,1
Diğerleri	4,6

Çizelge 2.7’de görüldüğü gibi elektrikli ve elektronik eşyaların içerisinde çok farklı organik ve inorganik bileşikler bulunmaktadır. Bu farklı organik ve inorganik malzeme içerikleri üretim yılına, modeline ve kullanım yerine göre büyük farklılıklar içermektedirler. Ayrıca elektrikli ve elektronik eşyaların çeşitliliği arttıkça, kullanım yerleri, amaçları, dizaynları değiştikçe, içerikleri de o denli değişmektedir ve bu nedenle gitgide daha heterojen yapıda olmaktadır. Atık elektrik ve elektronik ekipmanların metal içerikleri teknolojik ve ekonomik sebeplerden dolayı günden güne azalmaktadır. Yüksek maliyet bu azalmanın en büyük etkenidir (Goosey & Kellner, 2003). Bu nedenle değerli metallerle benzer özellikler gösteren fakat daha ucuz maliyete sahip olan malzemelerin bilişim teknolojisinde kullanımı artmıştır. Farklı alıştırmalara sahip olan bu malzemeler de heterojen yapının artmasına sebep olmaktadır. Çizelge 2.8’de ise bazı elektrikli ve elektronik atıkların metal içerikleri verilmiştir. Bu farklı organik ve inorganik malzeme içerikleri üretim yılına, modeline ve kullanım yerine göre büyük farklılıklar içermektedirler. Farklı içeriğe sahip olan e-atıkların sadece çevresel değil ayrıca ekonomik boyutunu da göz önüne almak gerekmektedir.

Çizelge 2.8 : Atık elektrikli ve elektronik eşyaların metal içerikleri.

Elektronik hurdanın tipi	İçerik (% veya g/ton)								
	Fe (%)	Cu (%)	Al (%)	Pb (%)	Sn (%)	Ni (%)	Au (g/ton)	Ag (g/ton)	Pb (g/ton)
Bilgisayar devre kartı	7	20	5	1,5	2,9	1	250	1000	110
Bilgisayar devre kartı	2,1	18,5	1,3	2,7	4,9	0,4	86	694	309
Televizyon devre kartı	0,04	9,2	0,75	0,003	0,72	0,001	3	86	3,7
Televizyon devre kartı	28	10	10	1	1,4	0,3	20	280	10
Cep telefonu	5	13	1	0,3	0,5	0,1	350	1380	210

Ekonomik açıdan atık elektrik ve elektronik ekipmanların en değerli metali olan altının günümüzdeki kullanımı eski bilgisayarlara göre 4 kat düşüş göstermiştir ve 4 gramdan 1 grama inmiştir (Widmer et al., 2005). Her ne kadar değerli metal oranı azalmış olsa da atık elektrikli ve elektronik eşyalar, baz ve değerli metal içerikleriyle önemli birer ikincil kaynak durumundadırlar. Değerli metallerin birincil kaynakları hem dünyada hem de ülkemizde artan talebe dayanamamakta ve günden güne azalmaktadır. Bu yüzden geri kazanım keyfi olmaktan çıkıp zaruri bir hal almıştır. Örneğin bir baskılı devre kartı, yaklaşık %20 Cu (200kg/ton) ve %0,0025 Au (250g/ton) içermektedir (Hagelüken, 2006a). Bu değerler ile cevherleri karşılaştırdığımızda 25-250 kat altın (cevherde 1-10g/ton) ve 20-40 kat (cevherde %0,5-1 Cu) daha fazla değerli metal içerdiği gözükmemektedir (Yazıcı & Deveci, 2009). Buna ek olarak baz metaller açısından da oldukça zengin içeriğe sahip olan elektronik hurdalar demir-çelik, nikel, kurşun ve kalay eldesi için de önemli bir kaynak oluşturmaktadır.

Atık elektrikli ve elektronik ekipmanların ekonomik değerlerini baz ve değerli metaller oluşturmaktadır. Atık Elektrikli ve Elektronik Eşyalar Direktifi'nde de belirtildiği gibi elektronik atıklar 10 ana başlıkta toplanmış ve alt bileşenler ile birlikte kapsama alanı bir hayli artmıştır. Bu çeşitlilik, atık elektrikli ve elektronik ekipmanların içinde ekonomik değeri en yüksek olan altının içeriğine göre

sınıflandırmaya tabi tutulmuştur ve bu sınıflandırma Çizelge 2.9’da verilmiştir (Hagelüken, 2006a).

Çizelge 2.9 :Atık içeriğine göre atık elektrikli ve elektronik eşyaların sınıflandırılması.

Sınıflandırma	Altın (g/ton)	Atık Elektrikli ve Elektronik Türü
Düşük	<100	Tv kartları, monitörler, telefonlar, hesap makineleri
Orta	100-400	Bilgisayar kartları, dizüstü bilgisayarlar, cep telefonları
Yüksek	>400	Devre kartları, bazı cep telefonları, entegre devreler, çok katmanlı seramik kapasitörler

Metal üretimine enerji kullanımı açısından da bakıldığında, bilindiği üzere cevherden metal üretimi oldukça yüksek enerji sarfiyatı olan üretim süreçlerini içermektedir. Özellikle son yıllarda doğal kaynak olan cevher tenörlerinin azalması, metal üretim süreçlerini değiştirmiş ve maden ocaklarının daha derinde açılmasına neden olmuştur. Bunun sonucunda ise enerji sarfiyatı, SO₂ ve CO₂ salınımları artmıştır. Buna karşılık ikincil kaynaktan üretim yapıldığı zaman yüksek miktarda enerji tasarrufu yapıldığı ve uygulanan geri kazanım türüne göre zararlı gaz salınımının azaldığı gözlemlenmektedir.

Çizelge2.10’da gözüktüğü gibi metaller için enerji tasarrufu %60-95 arasında değişmektedir. Atık elektrikli ve elektronik eşyalardan metallerin geri kazanımı, hem dünyadaki ve ülkemizdeki doğal kaynakların korunması hem de enerji tasarrufu açısından oldukça büyük önem arz etmektedir (Bertram et al., 2002; Yazıcı & Deveci, 2009).

Geri dönüşüm sayesinde sağlanan enerji tasarrufu Çizelge 2.10’da görüldüğü gibi oldukça yüksek yüzdelerdedir. Yüzde yerine gerçek rakamlara bakıldığında ise 1 kg alüminyum geri dönüştürülmesi sayesinde 8 kg boksit cevheri, 4 kg kimyasal madde ve 14 kW elektrik enerjisi kullanılmamış olacaktır. Bakırı tekrar kazanmak için gereken enerji, cevherden üretmek için harcanan enerjinin yaklaşık %13’ü kadardır ki bu değer oldukça düşük bir enerji ile bakır üretilebileceğini gösterir.

Çizelge2.10:Birincil kaynaktan üretmek ile atıktan geri kazanımla elde edilen metallerin enerji tasarruf oranları.

Metal/Malzeme	Enerji tasarrufu (%)
Alüminyum	95
Bakır	85
Demir-Çelik	74
Kurşun	65
Çinko	60
Kağıt	64
Plastik	>80

Demir-çelik üretiminde ise geri dönüşüm cevherden üretimin %19'u kadar enerji harcamaktadır (Çelik, 2007).

2008 yılında Çin'deki tüm atık cep telefonları geri dönüşüme tabi tutulsa 1250 ton bakır, 480 ton demir, 13 ton gümüş, 3 ton altın ve 2 ton paladyum elde edileceğini ve bu geri dönüşümlerin toplamda 105 milyon dolar kazanç sağlayacağını 2010 yılında raporlamıştır (Yu et al., 2010). Günümüzde elektronik hurdalara, yeniden kullanım, geri kazanım, geri dönüşüm, bertaraf (yakma ve gömme) işlemleri uygulanmaktadır. Önemli bir ikincil kaynak olan elektrikli ve elektronik atıklara yasal, çevresel ve ekonomik boyutlardan baktıktan sonra yeniden kullanım, geri dönüşüm veya geri kazanım işlemlerinin yararlı olduğu öte yandan hala en yaygın yöntem olan bertaraf (yakma ve gömme) işlemlerinden vazgeçilip yasal ve çevresel gereklilikler göz önünde bulundurularak yeni tesis ve yöntemler geliştirilmelidir. Daha önce de belirtildiği gibi heterojen ve kompleks bir yapıya sahip olduğundan dolayı geri dönüşümünde belli zorluklar içermektedir. Öncelikle elektrikli ve elektronik atıkların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyi karakterize edilmesi gereklidir (Jirang Cui & Forssberg, 2003; Jirang Cui & Forssberg, 2007). Aynı zamanda metal ve içeriğindeki diğer malzemelerin birbiri ile ilişkileri, şekil farklılıkları, yüzde metal içerikleri gibi parametreler göz önüne alınmalıdır.

Çizelge 2.11'de cevher ve elektrikli ve elektronik atık eşyalarının üretim ile ilgili bazı temel özelliklerinin karşılaştırması verilmiştir.

Çizelge 2.11 : Elektrikli ve elektronik atıkların ve cevherlerin temel özelliklerinin karşılaştırılması.

Özellik	Cevherler	Elektrikli ve elektronik atıklar
İçerdiği malzeme türü	Oksitli veya sülfürlü cevherler	Metal ve /veya alaşımlar
Boyut küçültme	Kırılgan/gevrek malzeme Kırılması daha kolay	Esnek malzeme Kesme kuvveti gerekli
Metal içeriği	Düşük	Yüksek
	Tipik bakır cevheri (%0,5-1 Cu) Tipik altın cevheri (1-10g/ton)	(Atık türüne göre değişken) Bilgisayar devre kartlarında %20 Cu; 250g/ton Au
Homojenlik	Homojen	Heterojen
Serbestleşme tane boyutu	İnce	İri (<5mm, Atık türüne göre değişken)
Tane şekli	Düzensiz tane şekli	Çubuk, plaka vb. değişken şekiller
Çözünme ortamı	Asidik / bazik ortam (Sülfürlü cevherler için oksitleyici şartlar gerekli)	Oksitleyici koşullar altında

Bu denli farklılık gösteren elektrikli ve elektronik atık eşyaların geri dönüştürüleceği proses oldukça esnek ve teknik açıdan efektif dizayn edilmelidir. Önemli bir ikincil kaynak olan elektrikli ve elektronik atıklar ile cevher arasındaki önem taşıyan genel özellikler Çizelge 2.11’de karşılaştırılmıştır (Yazıcı & Deveci, 2009).

2.3.1 Tekrar Kullanım

Çevresel, ekonomik ve yasal açıdan baktığımızda tekrar kullanım, elektrikli ve elektronik atıklar için tercih edilmesi gereken ilk yöntemdir. Bunun en önemli nedenlerinden biri ürünün, hayat çevrimi boyunca (tasarım, üretim, kullanım ve elden çıkarma) çevreye verdiği zararın, ekonomik ömrünü tamamladığında yani atık durumuna geldiğinde doruk noktaya çıkmasıdır (Çevikel, 2009). Tekrar kullanım, ekipmanın kullanılabilir ömrünün uzatılmasını sağlamaktır. Çünkü belli bir tüketici

için ömrünü tamamlamış olarak görülen elektronik malzemeler farklı kişilerin ihtiyaçlarını karşılayabilecek nitelikte olabilmektedir. Tekrar kullanım aşamaları genel itibariyle ekipmanı sökme, temizleme, tamir etme ya da bakım yapma, yeniden yerine takma, test etme ve yeni ya da yeni gibi kullanma kısmını içermektedir (Çevre & Bakanlığı, 2005). Elektrikli ve elektronik atık, hiç değiştirilmeden kullanılamıyorsa ya çalışan parçaları başka ekipmanlara ya da bozuk olan parçaları değiştirilerek kullanıma devam etmesi sağlanır. Yeniden kullanım için yapılan kontrol ve testler zor işlemler olmamasına karşın, hem iş gücü gerektiren hem de çokça zaman alan faaliyetlerdir. Tak ve çalıştır testinde başarısız sonuç veren cihazların parçaları yeniden satılmak ve yeniden kullanılmak üzere ekipman üzerinden sökülmeaktadır. Cihazı oluşturan her bir parçanın elektronik atıktan geri kazanımının, cihazın bütünü için kolaylıkla uygulanabilen tak-ve-çalıştır testinden daha karmaşık bir süreç olduğu bilinmektedir (Kang & Schoenung, 2006). Tekrar kullanım kendi içinde üç farklı şekilde olabilir. Bunlardan ilki atık ekipmanın tamamının kullanır halde olması; ikincisi, ekipmanın bazı parçalarının çalışması ve bunların yedek parça olarak kullanılması; üçüncüsü ise, değerlendirilmiş veya geri dönüştürülmüş materyallerden oluşmaktadır.

2.3.2 Geri Kazanım

Tekrar kullanım ve geri dönüşüm kavramlarını da kapsayan; atıkların özelliklerinden yararlanılarak içindeki bileşenlerin fiziksel, kimyasal veya biyokimyasal yöntemlerle başka ürünlere veya enerjiye çevrilmesidir. Tekrar kullanım ve geri dönüşüm prosesleri çevresel, ekonomik ve yasal açılardan kabul görmektedir. Yakma işleminin ise diğer yöntemlere göre son yıllarda kullanımı azaltılmaktadır. Genel itibari ile yakma işlemi, enerji üretmek için yapılmaktadır. Bu işlem elektrikli ve elektronik atıklara uygulanan geleneksel yöntemlerden birisidir fakat hem tehlikeli hem de ekonomik açıdan zarar getirmektedir. Örneğin bakır, alev geciktiriciler yandığı zaman dioksin formu için katalist olur. Bu durum özellikle bor içerikli alev geciktiricilerin düşük sıcaklıkta yanması ile ilişkilidir. Yakma işlemi sonucunda Avrupa’da yıllık ortalama 36 ton cıva ve 16 ton kadmiyum havaya karışmaktadır.

05.07.2008 Tarihli ve 26927 sayılı “Atık Yönetimi Genel Esaslarına İlişkin Yönetmeliği’ne” göre aşağıdaki maddeler geri kazanım olarak tanımlanmaktadır.

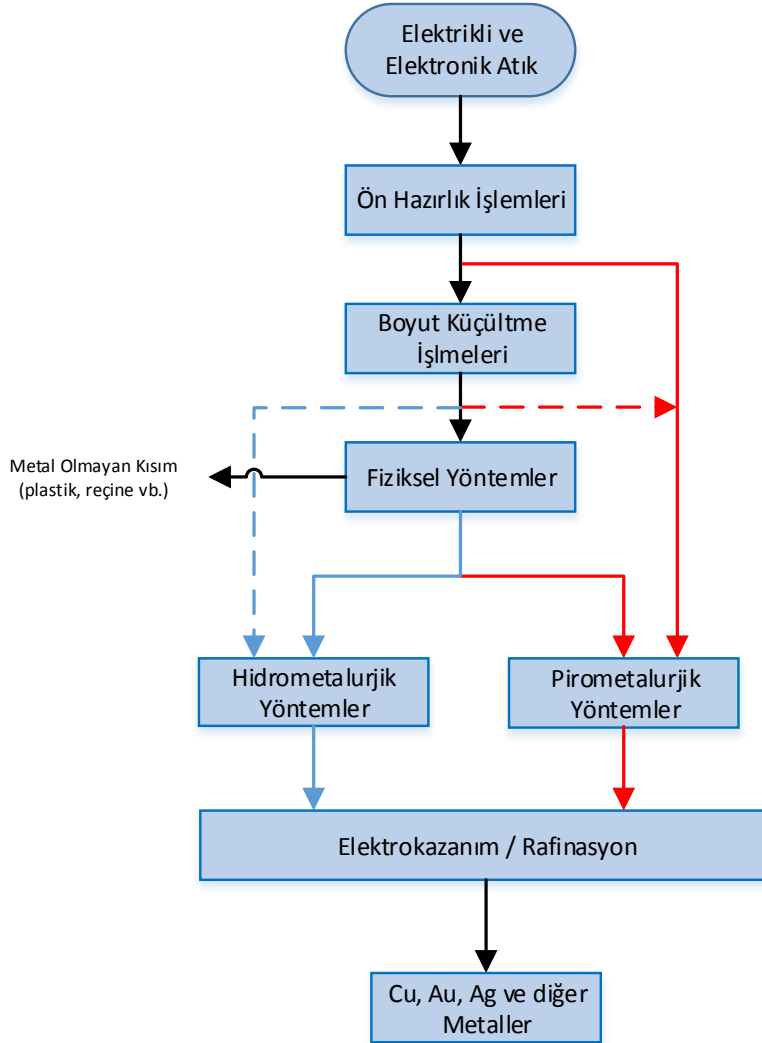
Enerji üretimi amacıyla başlıca yakıt olarak veya başka şekillerde kullanma,
Solvent (çözücü) ıslahı/yeniden üretimi,
Solvent olarak kullanılmayan organik maddelerin ıslahı/geri dönüşümü
(kompost ve diğer biyolojik dönüşüm prosesleri dahil)
Metallerin ve metal bileşiklerinin ıslahı/geri dönüşümü,
Diğer anorganik malzemelerin ıslahı/geri dönüşümü,
Asitlerin veya bazların yeniden üretimi,
Kirliliğin azaltılması için kullanılan parçaların (bileşenlerin) geri kazanımı,
Katalizör parçalarının (bileşenlerinin) geri kazanımı,
Yağların yeniden rafine edilmesi veya diğer tekrar kullanımları,
Ekolojik iyileştirme veya tarımcılık yararına sonuç verecek arazi ıslahı,

Yukarıda belirtilen işlemlerden herhangi birine tabi tutuluncaya kadar atıkların depolanması (atığın üretildiği alan içinde geçici depolama, toplama hariç).

2.3.3 Geri Dönüşüm

Geri dönüşüm, atıkların bir üretim prosedürüne tabi tutularak, orijinal amaçlı ya da enerji geri kazanımı hariç olmak üzere, organik geri dönüşüm dahil diğer amaçlar için yeniden işlenmesidir (Çevre & Bakanlığı, 2012). Geri dönüşüm, atık malzemeyi kendi amacıyla ya da başka bir amaçla kullanmak için uygun proses veya prosesleri kullanarak yeniden üretim yapmayı içerir. Fiziksel, hidrometalurjik, pirometalurjik, biyometalurjik geri dönüşüm yöntemleri ya da bu yöntemlerin birkaçını birlikte kullanarak istenen metalik değerlerin elde edilmesidir. Bu geri dönüşüm yöntemleri ayrı ayrı kullanılabildiği gibi hepsinin ya da ikili olarak (fiziksel+hidrometalurjik / fiziksel+pirometalurjik) da kullanılabilen farklı atık elektrikli ve elektronik geri dönüşüm süreçleri oluşturmak mümkündür. Oldukça heterojen ve karmaşık yapıda olan atık elektrikli ve elektronik eşyaları verimli bir şekilde geri dönüştürebilmek için hangi yöntem kullanılırsa kullanılsın esnek, değişimlere olabildiğince toleranslı süreçler tasarlamak zorunlu hale gelmiştir. Atık elektrikli ve elektronik eşyaların geri dönüşüm süreçlerine genel hatlarıyla bakıldığında ön hazırlık işlemleri, fiziksel geri dönüşüm yöntemleri, akabinde hidrometalurjik ya da pirometalurjik işlemler içerip son aşama ise elde edilmek istenen metalik değerlerin rafinasyonu şeklindedir.

Elektrikli ve elektronik atıkların geri dönüşüm süreci, genel hatlarıyla Şekil 2.2’de akış şeması olarak verilmiştir.



Şekil 2.2 : Elektrikli ve elektronik atıkların genel geri dönüşüm süreci.

Şekil 2.2’de görüldüğü gibi ön hazırlık yani demontaj işlemleri gerçekleştirildikten sonra fiziksel yöntemler, genellikle metalik olmayan kısımları ayırmak için kullanılır ve atık elektrikli ve elektronik eşyalar belli miktarlarda homojenize edilip bir sonraki kademe olan hidrometalurjik veya pirometalurjik işlemlere uygun hale getirilir. Ön hazırlık işlemlerinden sonra direk olarak pirometalurjik işlem uygulanabildiği gibi, hidrometalurjik işlem akabinde pirometalurjik işleme tabi tutulabilir. Son aşama olan rafinasyon işleminde, nihani ürün olarak elde etmek istediğimiz bakır, altın, gümüş gibi metalik değerlere ulaşılır. Geri dönüşüm yöntemleri detaylı şekilde anlatılmıştır.

2.3.3.1 Fiziksel geri dönüşüm

Elektrikli ve elektronik atıkların heterojen yapıları farklı fiziksel özelliklere sahip olmalarını da beraberinde getirmektedir. Çok sayıda malzemeden oluşması fiziksel farklılıkların artmasına neden olurken birçok yöntemi de kullanılabilir kılmaktadır (S. Zhang & Forssberg, 1999).

Aşağıdaki tabloda elektrikli ve elektronik atıkların bileşiminde bulunan birçok metal ve metal olmayan malzemelerin fiziksel özellikleri karşılaştırılmıştır. Bu özellikler göz önüne alındığında,

- Manyetik ayırma,
- Özgül ağırlık farkı ile ayırma,
- Elektrostatik ayırma,
- Eddy Current ile ayırma gibi fiziksel yöntemler öne çıkmaktadır.

Manyetik ayırıcılar genel olarak demir ve demir içeren maddelerin ayrılmasında kullanılmaktadır. Atıklar içindeki iletken ve iletken olmayan maddelerin ayrılması için elektrostatik ayırıcılar kullanılmaktadır. Eddy-current ayırma yöntemi ise genellikle demir dışı metallerin (genellikle alüminyum) geri kazanılmasında kullanılır. Elektrikli ve elektronik atıklar, farklı özgül ağırlıklara sahip malzemeler içermektedirler.

Genel anlamıyla metal ve plastikleri birbirinden ayırmak için özgül ağırlık farkından yararlanılır. Belli bir özgül ağırlığa sahip sıvı içerisinde ya da sallantılı masa, Knelson veya Falcon gibi gravite ayırıcıları kullanılarak fiziksel geri kazanım yapılmaktadır (Tuncuk et al., 2012).

Çizelge 2.12’de elektrikli ve elektronik atıkların içerdiği metal ve plastik malzemelerin spesifik yoğunluk, elektrik iletkenliği ve manyetik duyarlılıkları verilmiştir. Aynı zamanda seçilen fiziksel yöntemin hangi tür malzemeleri birbirinde ayıracağını da bilmek prosesin uygunluğu için şarttır. Son aşama ise seçilen fiziksel işlem için malzemenin serbestleşme derecesi aralığıdır.

Çizelge 2.12 : Elektrikli ve elektronik atık eşyaların içerdiği metallerin ve plastiklerin fiziksel özellikleri.

Malzeme	Spesifik yoğunluk (g/cm³)	Elektirik iletkenliği (1/10⁶ m.ohm)	Manyetik Duyarlılık (10⁶ cm³/mol)
Metaller	19,32	41	Diyamanyetik (-28)
Paladyum (Pd)	12,02	9,5	Paramanyetik (+540)
Kurşun (Pb)	11,4	5	Diyamanyetik (-23)
Gümüş (Ag)	10,49	68	Diyamanyetik (-19,5)
Bakır (Cu)	8,93	59	Diyamanyetik (-5,46)
Kobalt (Co)	8,9	17,2	Ferromanyetik
Nikel (Ni)	8,9	12,5	Ferromanyetik
Demir (Fe)	7,86	9,33	Ferromanyetik
Kalay (Sn)	7,3	9,17	Paramanyetik
Krom (Cr)	7,19	7,74	Paramanyetik (+167)
Alüminyum (Al)	2,7	37,7	Paramanyetik (+16,5)
Plastikler	Spesifik yoğunluk (g/cm³)	Hacimsel öz direnç (ohm.m)	Manyetik Duyarlılık (10⁶ cm³/mol)
Camfiber ile desteklenmiş plastik	1,8-2	10 ¹²	Diyamanyetik
Poliesterler (PET, PBT vb.)	1,31-1,39	1-1,4x10 ¹³	-
Polivinil klorit	1,16-1,38	10 ⁹ -2x10 ¹²	-
Polikarbonatlar (PC)	1,22	8,2X10 ¹⁴	-
Naylon ve Poliamid	1,14	10 ¹²	-
Akrilonitril bütadien sitren (ABS)	1,04	10 ¹⁴	-
Polisitren (PS)	1,04	10 ¹⁴	-
Polietilen (PE)	0,91-0,96	10 ¹⁴	-
Polipropilen (PP)	0,9	10 ¹⁵	-
Elastomer		10 ⁹ -10 ¹⁵	-

Doğru fiziksel ayırım yöntemini seçmek için, ayırma kriterlerini, hangi malzemeleri ayırmak istediğini ve doğru serbestleşme derecesini bilmek gereklidir. Çizelge 2.13'te atık elektrikli ve elektronik eşyaların fiziksel geri dönüşümünde kullanılan işlemlerin prensipleri, hangi malzemelere uygulandığı ve uygun ayırma tane boyutu verilmiştir (Yazıcı & Deveci, 2009).

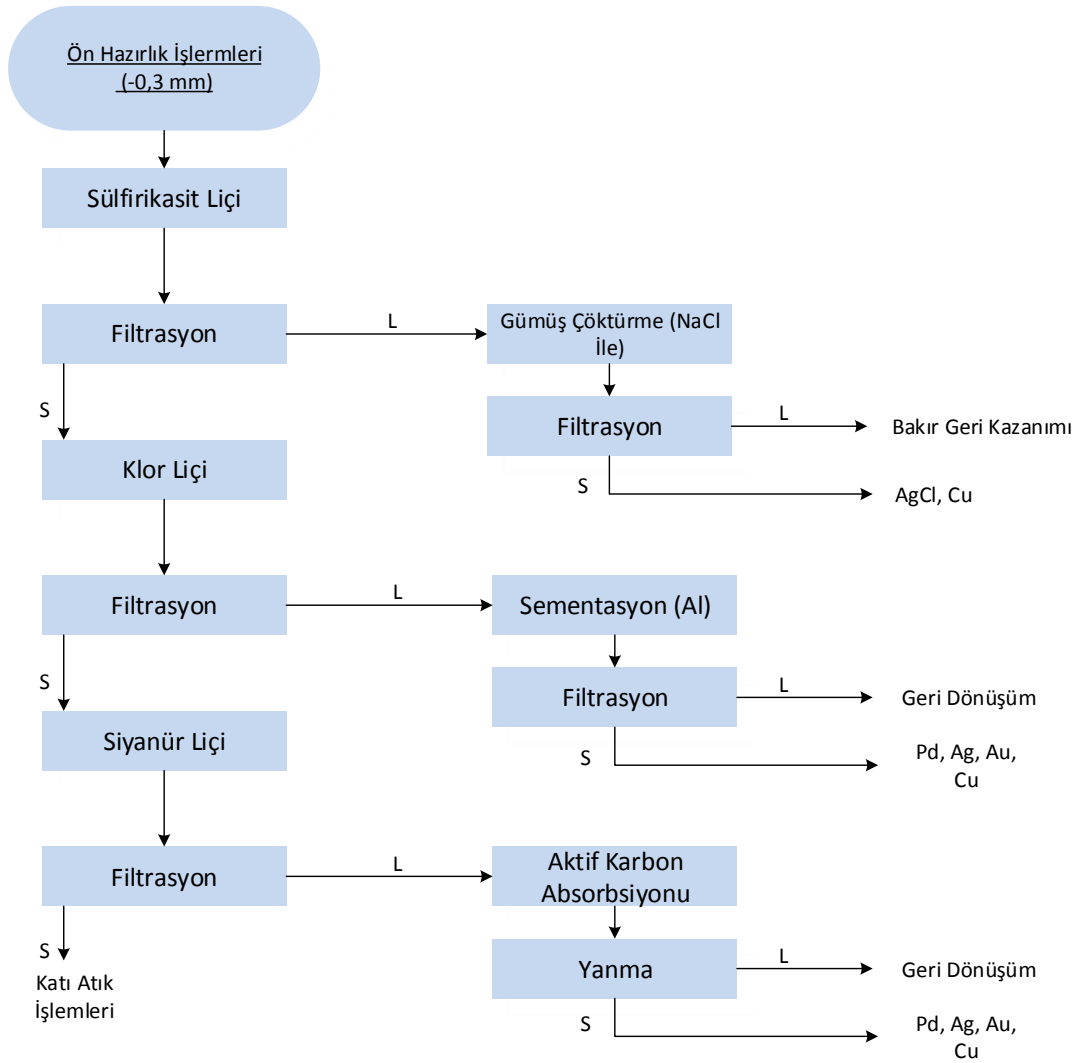
Çizelge 2.13 : Atık elektrikli ve elektronik eşyaların fiziksel geri dönüşümünde kullanılan işlemleri.

Yöntem	Ayırma kriteri	Ayırmanın temelleri	Malzeme türü	Ayırma tane boyutu
Manyetik ayırma	Manyetik duyarlılık	Farklı manyetik duyarlılığa sahip malzemeler bir manyetik alan içinde farklı kuvvetlere maruz kalması	Demir ve demirli malzeme, ferromanyetik ile diyamanyetik malzemelerin ayrımı	< 5mm
Elektrostatik ayırma	Elektrik iletkenliği	Oluşan elektrik akımının etkisiyle taneler farklı yükler kazanır. Bu sayede farklı kuvvetlerden etkilenirler.	Metal - ametal ayrılmasında	0,1 - 5 mm (tabakalı taneler için 10 mm)
Elektrostatik ayırma (triboelektrik)	Dielektrik sabiti	Farklı malzemeler temas ettiklerinde zıt yüklerle yüklenir ve farklı kuvvetlere maruz kalır	Plastik malzemelerin birbiri içinde ayrılmasında	<5-10mm
Eddy current ayırma	Elektrik iletkenliği ile yoğunluk	İletken taneler değişken bir manyetik alana girdiklerinde eddy akımları oluşur. Bu akım, zır yönde itici bir manyetik alan oluşmasını sağlar.	Demir dışı metal - ametal ayrılmasında	> 5 mm

2.3.3.2 Hidrometalurjik geri dönüşüm

Hidrometalurji temel olarak, sıvı kimyasalların kullanılmasıyla uygulanan ekstraktif metalurji yöntemlerinden biridir. Temel amaç, kıymetli metalleri cevherden ayırmak, zenginleştirmek veya geri dönüştürmektir. Hidrometalurji özellikle kompleks cevherler, konsantreler, izabe ara ürünleri ve matların değerlendirilmesinde de aranan

bir yöntemdir. Hidrometalurji bazı durumlarda kırma, öğütme ve flotasyon gibi cevher zenginleştirme işlemlerine gerek duyulmaksızın metallerin eldesine olanak sağlayan tek yöntemdir. Genel olarak hidrometalurji, cevherdeki metalik değerlerin seçmeli olarak çözündürüldüğü özütleme ve çözeltiye alınan metalik değerlerin seçmeli olarak kazanıldığı çöktürme işlemlerinden oluşmaktadır. Hidrometalurjik yöntemler, çok az işlemle kullanıma sunulabilecek özellikleri olan bakır nikel ve çinko gibi metallerin üretimleri ile rafinasyona uygun yeterince saf bakır, altın ve kadmiyum gibi metallerin bileşiklerinin üretiminde de kullanılabilmektedir (Habashi, 1986). Hidrometalurjik geri dönüşüm yöntemleri kullanılarak atık elektrikli ve elektronik ekipmanlardan metallerin geri dönüşüm akış şeması genel hatlarıyla Şekil 2.3'te verilmiştir.

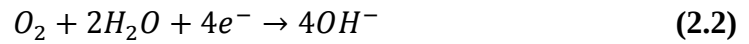
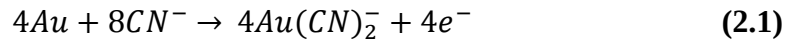


Şekil 2.3: Atık elektrikli ve elektronik eşyaların hidrometalurjik geri dönüşümü.

Uygun tane boyutunda hazırlanmış elektronik hurdanın uygun koşullarda asidik ve/veya bazik çözümlendirme (liç işlemi) tabi tutulması, liç sonucunda metal ile birlikte, cevherde var olan diğer metaller de çözeltiye alınmış olabilir. Bu aşamada, istenmeyen metallerin çözeltiden uzaklaştırılması amaçlanır ve solvent ekstraksiyon, sementasyon ve iyon değiştirme gibi safsızlaştırma işlemleri uygulanır. Safsızlaştırma işlemlerinden sıvı fazda olan metal, bu adımda tekrar katı faza geçirilerek kazanılır. Elektrokazanım, gaz ile indirgeme ve metal ile çöktürme en yaygın son hidrometalurji prosesleridir (Eskici, 2006).

Hidrometalurjide kullanılan belli başlı çözücüler ve bu çözücülerin hangi metallerle hangi reaksiyonları gerçekleştirdiği denklemleri ile birlikte anlatılmıştır.

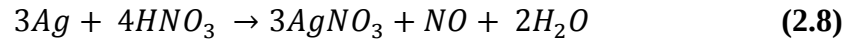
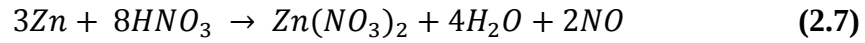
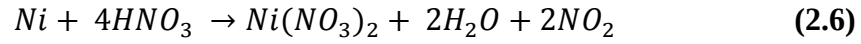
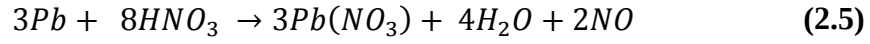
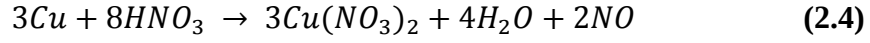
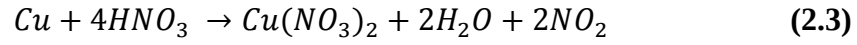
Siyanür, altının cevher ve ikincil kaynaklardan üretiminde ve maden endüstrisinde bir asırdan fazla süredir kullanılmaktadır. Dünyada üretilen toplam siyanürün %18'i altın kazanımına yönelik olarak tüketilmektedir. Çözümlendirme prosesinde aktif içerik, siyanür iyonu (CN^-) olup altını kompleks iyon halinde çözer ve yüklü çözelti oluşturur. Siyanür çözeltilerinde altının çözünme mekanizması aslında elektro-kimyasal bir prosestir ve bu prosesin aşamaları aşağıdaki şekillerde belirtilmiştir (Arslan & Duman, 2014; Hilson & Monhemius, 2006).



Yüksek verim ve düşük maliyet gibi nedenlerle sıkça kullanılan siyanür, çevresel açıdan ise birçok zarar taşımaktadır. Siyanür liçinden sonra açığa çıkan atık sular, yeraltı/yerüstü sularına karışarak çevreye ve canlı sağlığına büyük ölçüde zarar vermektedir. Bu yüzden ki, son 20 senelik süreçte sıkça çalışmalara konu olan elektronik hurdalardan soy metal geri dönüşümünde siyanür yerine uygulanabilir, çevre dostu ve ekonomik yöntemler üzerine araştırmalar yapılmaktadır (Y. Zhang et al., 2012). Elektrikli ve elektronik atıklarda bulunan bazı ana metallerin çözünme reaksiyonları aşağıda verilmiştir (Long Le et al., 2011; Mühür, 2015)

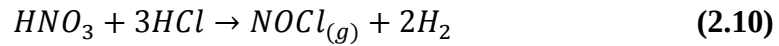
Nitrik asit ile yapılan liç işlemleri de bazı araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Yapılan araştırmalarda nitrik asidin elektrikli ve elektronik atıklarda bulunan bakır,

nikel, çinko, kurşun gibi ana metalleri yüksek verimlerde çözdüğü görülmüştür (Long Le et al., 2011; Mecucci & Scott, 2002).

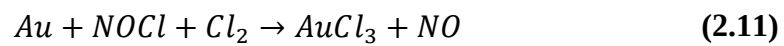


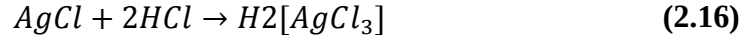
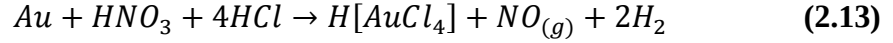
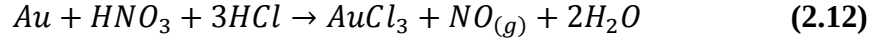
Halojenler kullanılarak yapılan liç işlemlerinde flor, klor, brom ve iyot ile altın çözümlendirme sistemleri, siyanür kullanımından daha eskidir. Siyanürden önce, cevher ve konsantrelerden Au ekstraksiyonunda liç reaktantı olarak klor kullanılırdı. Altın; klor, brom, ve iyot ile, hem Au(I) hem de Au(III) kompleksleri yaparak çözünür. Ancak, halojenler içerisinde yalnızca klor, endüstriyel manada uygulanmıştır. Klorinasyon hızı; azalan pH, yüksek klor iyonu seviyesi, artan sıcaklık ve artan cevher yüzey alanı ile artış gösterir (Jirang Cui & Zhang, 2008).

Altın ve platin grubu elementlerin çözme işlemi geleneksel bir yöntem olan kral suyunda (aqua regia) yapılmaktadır. Kral suyu hacimce 3 birim konsantre hidroklorik asit ve 1 birim konsantre nitrik asit karışımından oluşmaktadır ve kral suyu oluşum reaksiyonu aşağıdaki şekildedir (Arslan & Duman, 2014; Mühür, 2015).



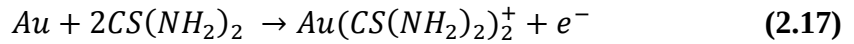
Özellikle yarı soy metal olan gümüş ve soy metal olan altının çözümlendirilmesinde kullanılan kral suyu aşağıdaki reaksiyonlar halinde liç işlemini gerçekleştirmektedir;





Klor ortamının yüksek korozyon etkisinde ve oksitlenme koşullarında ancak özel paslanmaz çelikler kullanılması, klor gazının çok zehirli olması ve kontrol edilmemesi halinde canlı sağlığına ciddi zarar vermesi sebebiyle endüstriyel kullanımı çok fazla değildir (Jirang Cui & Zhang, 2008).

Geleneksel yöntemlerin yanı sıra siyanür ve halojen liçlerine yakın verimlilikte fakat çevreye daha az zararlı tiyoüre ((NH₂)₂CS)ve tiyosülfat (S₂O₃²⁻) çözümlendirmeleri ile de son senelerde elektronik atıklardan soy metal kazanımında en çok çalışılan konular arasında gelmektedir. Tiyoüre, asidik şartlarda, altını katyonik kompleksler oluşturacak şekilde çözebilir; reaksiyon oldukça hızlı gelişir ve %99'a varan Au kazanım verimleri elde edilebilmektedir. Aşağıdaki reaksiyonda altının tiyoüre çözümlendirmesi gösterilmiştir:

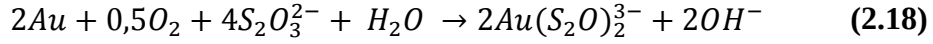


Tiyoürenin, siyanüre göre pahalı olması, solüsyon içinde oksitlendiği için çok harcanması gibi sebeplerden dolayı endüstriyel kullanımı çok yaygın değildir fakat çalışmalar devam etmektedir (Arslan & Duman, 2014).

Altının liç işleminde yaygın olarak iki farklı tiyosülfat kullanılır. Bunlar sodyum ve amonyum tiyosülfattır. Altın ve tiyosülfat oksijen varlığında kararlı bir kompleks oluşturmaktadır.

Altın, alkali (bazik) tiyosülfat içinde yavaş çözünür. Çözünme hızı, tiyosülfat ve çözülmüş oksijenin konsantrasyonundan ve sıcaklıktan etkilenir. Cu iyonları ilavesi çözünmeyi daha da arttırabilir.

Altın, tiyosülfat ile kararlı kompleksler oluşturur:



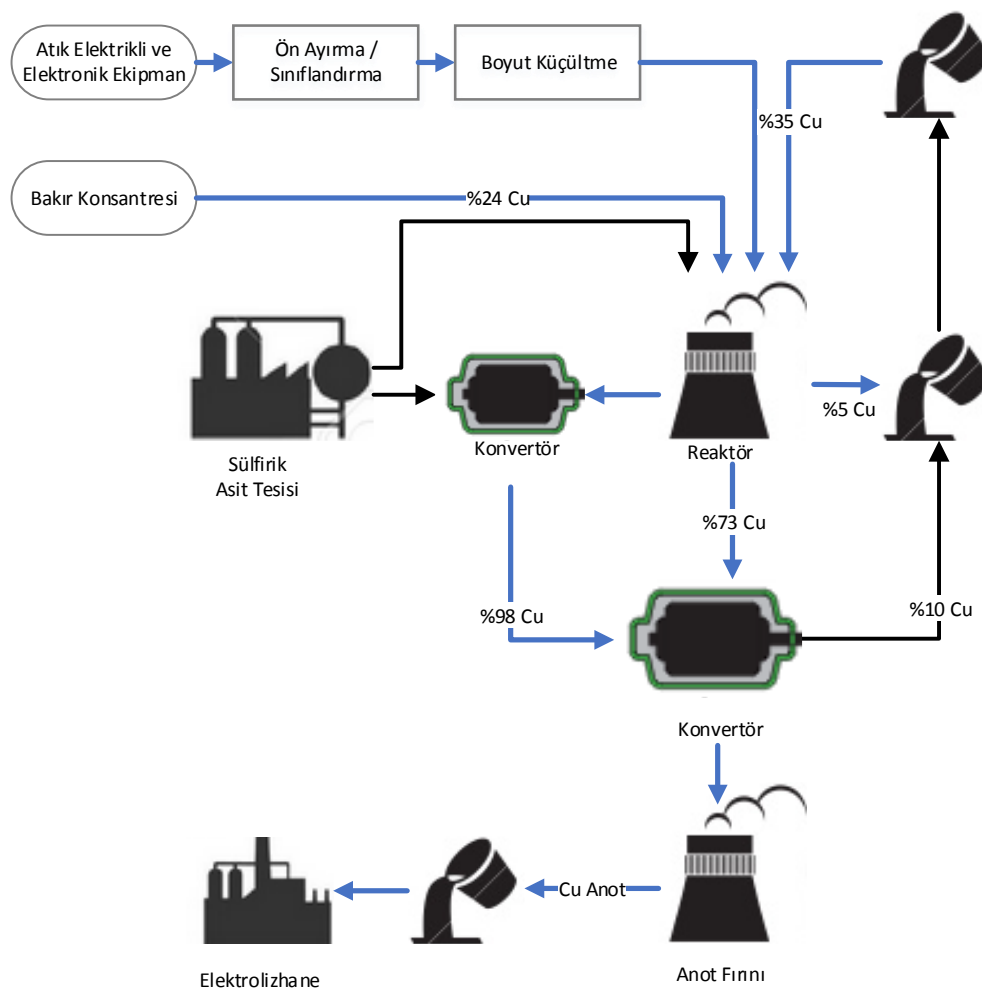
Tiyosülfatın avantajı, çözelti içinde sadece altını çözme özelliği, zararlı toksin maddeler içermemesi ve korozyif özelliğe sahip olmaması olarak gösterilirken; ekstraksiyon sırasında reagent tüketimi çok olduğundan ekonomik bir yöntem olmadığı dezavantajı olarak belirtilmektedir (Jirang Cui & Zhang, 2008).

2.3.3.3 Pirometalurjik geri dönüşüm

Pirometalurjik geri dönüşüm yöntemi, eritme, kavurma ve redüksiyon gibi yüksek sıcaklık işlemlerini kapsar ve elektrik ve elektronik atıklara uygulanan geri dönüşüm yöntemlerinden en yaygın olanıdır. Atık elektrikli ve elektronik ekipmanların pirometalurjik geri dönüşüm proseslerinde ön işlem olarak boyut küçültme kullanılır. Ardından fırında ya da ergimiş metal banyosunda işlem görerek plastik kısımlarından ayrılır ve refrakter oksitler ile bazı metal oksitler cüruf fazına geçer. Bazı proseslerde eritme öncesinde piroliz işlemi uygulanır. Bu işlemde plastik oranı yüksek, metal oranı düşük yani ekonomik değeri az olan kartların erime derecesinin altındaki sıcaklıklarda (600-850) organik, cam elyaf kısımlarının metal kısımdan uzaklaştırılmasını içerir. Sonrasında ise konsantre halde pirometalurjik işlem için fırına şarj edilir.

Pirometalurjik geri dönüşüme tabi tutulacak elektrikli ve elektronik atıklar, en çok bakır eritme tesislerinde kullanılmaktadır. Eritme reaktöründe hava ortamında erime gerçekleşir bakır dışındaki demir, kurşun, çinko ve diğer metaller cürufa geçerken; kartlar içindeki plastikler ise indirgeyici ya da yan yakıt olarak eritme işlemine yardım etmektedir. Kalori değerleri yeterli olmadığı için ana yakıt olarak değil, yardımcı yakıt olarak görev yapmaktadırlar. Ana yakıt ve redüktan olarak ise kok kullanılmaktadır (Yazıcı & Deveci, 2009). Pirometalurjik yöntemler hidrometalurjik yöntemlere göre kontrolü daha zor ve esnekliği daha az yöntemlerdir. Doğru proses kullanılmadığında metal kaybının fazla olması ekonomik verimliliği düşürebilmektedir. Ayrıca, baskılı devre kartlarındaki organik maddeler özellikle de kromlu/bromlu alev geciktiricilerin yanmasıyla açığa çıkan dioksin ve furan gazları çevreye oldukça zararlıdır (Tuncuk et al., 2012; Yu et al., 2010). Atık elektrikli ve

Noranda prosesinde yıllık yaklaşık 100,000 ton atık elektrikli ve elektronik ekipman (ana girdinin %14'ü) ve bakır konsantresi kullanılmaktadır. Ergimiş metal banyosundaki reaktöre beslenir ve oksijen ortamında yakılır. Bakır dışındaki demir, kurşun, çinko ve diğer metaller silika bazlı cüruf fazına geçerken, kartlar içindeki plastikler ise indirgeyici ya da yan yakıt olarak ergitme işlemine yardım etmektedir. Değerli metalleri de içeren bakır matı konvertere aktarılır ve konverterdeki işlemden sonra blister bakır elde edilir.



Sıvı fazdaki blister bakır, anot fırınındaki rafinasyon işleminden sonra %99,1 saflıkta anot bakır olarak dökülür ve elektroliz işlemi gerçekleştirilir. %0,9'luk kısım ise altın,

gümüş, platinyum ve paladyum gibi değerli metaller içermektedir (Jirang Cui & Zhang, 2008).

Bir diğer endüstriyel uygulamada Umicore tesislerinde, 7 si değerli metal olmak üzere 17 farklı metalin pirometalurjik yöntemle geri dönüşümü yapılmaktadır. Fabrika, Değerli Metal Operasyonları (PMO) ve Ana Metal Operasyonları (BMO) olmak üzere 2 ana bölüme ayrılmaktadır. Değerli metal operasyonları, ergitme fırını, çözümlendirme, elektro-kazanım ve değerli metal rafinasyonu süreçlerinden oluşmaktadır (Yu et al., 2010). Sisteme beslenen atık elektrikli ve elektronik ekipman içeriği, başta baskılı devre kartları olmak üzere çeşitli elektronik bileşenler, cep telefonları, entegre devreler ve diz üstü bilgisayar gibi atıklardan oluşmaktadır. IsaSmelt fırınında ergitilen bu atıklar, değerli metalleri de içeren bakır mat fazına çekilirken; diğer metallerin çoğu kurşun cüruf fazında toplanır (Yazıcı & Deveci, 2009). IsaSmelter'dan elde edilen bakır anotlar granüle edilerek önce liç, ardından elektro-kazanım işlemlerine tabi tutularak rafinasyonu yapılır ve bakır katotlar elde edilir. Elektroliz banyosunun altında kalan anot çamurundaki altın, gümüş, platinyum ve paladyum gibi değerli metaller rafine edilir ve süreç sonlanır. Ana Metal Operasyonu, yüksek fırın, kurşun rafinasyonu ve özel metaller rafinasyonu süreçlerinden oluşmaktadır. Yüksek fırında, girdisi olan bakır matının oksitli kurşun cürufunu, yüksek kurşun içerikli ham metali ve sürecin ilerleyen kısmında ortaya çıkan hatalı parçalarını (proses hurdaları) indirgenir ve saf olmayan ve içerisinde birçok değerli olmayan metal içeren kurşun külçeler, kurşun rafinasyonu ile safsızlaştırılır. Artık katıda bulunan selen, tellür, indiyum ise özel metal rafinasyonu ile elde edilir (Hagelüken, 2006a).

2.3.3.4 Biyometalurjik geri dönüşüm

Biyometalurjik geri dönüşüm işlemleri genel olarak altının, atık malzemelerden yığın liçi ile veya karıştırılmalı tanklarda çözündürülmesinde kullanılır. Oksidasyonu hızlandırmak için atık malzemelerin oluşturduğu yığından su ve hava sirküle ettirilerek mikro-organizmaların büyümesi aktive edilir. Cyanogenic, Chromobacterium violaceum, Pseudomonas fluorescens, ve Pseudomonas plecoglossicida, altın içeren atık elektrikli ve elektronik ekipmanların olduğu ortamda büyüdüklerinde altını mobilize edebilmektedirler. Bütün mikro-organizmaların, farklı verimlerde olmakla

birlikte, suda çözünür metal siyanat oluşturabildiği görülmüştür. Altın, elektronik hurdalardan mikropların yardımıyla dicyanoaurate $[Au(CN)_2]^-$ şeklinde çözülür. Biyometalurjik geri dönüşüm prosesi; çevre-dostu, kolay çalıştırılabilme, düşük maliyet, kimyasal veya biyolojik çamurun minimize edilmesi gibi avantajlar sunarken, kinetik olarak çok yavaş olması ve verimli olabilmesi için gerekli olan ortamları sağlamak zor olduğundan endüstriyel olarak sık kullanımı görülmemektedir (Arslan & Duman, 2014).

Çizelge 2.14: Fiziksel, hidrometalurjik, pirometalurjik ve biyometalurjik işlemlerin birbirleri ile karşılaştırılması.

Yöntem	Avantajlar	Dezavantajlar
Fiziksel yöntemler	- Tüm elektronik atık çeşitleri için uygun - Zararlı gaz çıkışı yok - Basit prosesler	- Metal/Değerli metal kaybı yüksek. - Elde edilen ürüne ekstraktif metalurjik işlemler uygulanması gerekli - Toz problemi
Hidrometalurjik yöntemler	- Daha esnek prosesler - Metal kazanım verimi yüksek - Yüksek safiyette ürün eldesi - Çevresel zararı az - Toz problem yok	- Ön hazırlık işlemi gerektiriyor. - Atık çözeltinin atılması gerekli - Yan ürün eldesi zor - Küçük ölçekli işlemler için uygun
Pirometalurjik yöntemler	- Bazı atıklar için boyut küçültme işlemi gerektirmez - Plastikler ergitme işleminde enerji kaynağı görevi görebilir	- Sadece değerli metal içeriği yüksek olan atıklar için ekonomik - İçerisindeki seramik ve cam malzemeler cüruf miktarını artırır ve metal kaybına neden olur - Al, Zn kazanımı yapılamaz - Pahalı ve enerji yoğun proses - Zararlı gaz çıkışı
Biyometalurjik yöntemler	- Küçük ölçekli işlemler için uygun - Çevresel zararı az - Zararlı gaz çıkışı yok - Toz problem yok	- Liç süresi uzun - Metallerin toksik etkisi liç işlemini olumsuz etkiler - Liç için katı oranı nispeten az ($<20\%$)

Elektrikli ve elektronik atıklara uygulanan geri dönüşüm yöntemlerinden en çok kullanılan ikisi pirometalurjik ve hidrometalurjik proseslerdir. Fiziksel yöntemlerde değerli metal kaybının fazla olması, biyometalurjik yöntemlerin sürelerinin çok uzun olması diğer iki yöntemi öne çıkarmaktadır.

Geleneksel olan pirometalurjik yöntem, baskılı devre kartlarındaki yanma sonucu ortaya çıkan zararlı gazlar yüzünden ve hidrometalurjik proseslerin daha çevreci, daha az atık çıkartan, daha kontrol edilebilir ve esnek olmasından dolayı son yıllardaki çalışmalarda geri planda kalmaktadır (Jirang Cui & Zhang, 2008). Çizelge 2.14'te atık elektrikli ve elektronik ekipmanlara uygulanan fiziksel, hidrometalurjik, biyohidrometalurjik ve pirometalurjik geri dönüşüm yöntemleri avantajları ve dezavantajları açısından karşılaştırılmıştır.

2.3.4 Bertaraf

Bertaraf işlemi, gömme ve düzenli depolama işlemlerini içermektedir. Bu işlemler de yakma işlemi gibi oldukça zararlıdır ve ekonomik açıdan büyük kayıplara yol açmaktadır. Atık elektrikli ve elektronik eşyaların bileşiminde bulunan ağır metaller ve zararlı maddeler toprağa, yeraltı ve yerüstü sularına karıştığı zaman hem çevresel açıdan hem de canlı sağlığı açısından büyük zarara neden olmaktadır. Ayrıca her yıl dünya çapında milyonlarca tonu bulan atık elektrikli ve elektronik eşyaları gömmek neredeyse imkânsızdır. Yapılan yasal düzenlemeler de atık elektrikli ve elektronik eşyalara bertaraf işleminin uygulanmaması, bunun yerine tekrar kullanım ve geri dönüşüm işlemleri uygulanması gerektiği belirtilmiştir.

3. KONU İLE İLGİLİ ÖNCE DEN YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Baskılı devre kartları ve bilgisayarların işlemci tarafından işletim sisteminin, çalışan uygulama programlarının ve kullanılan verinin hızlı bir biçimde erişimi sağlayan RAM' leri, hurda elektrik ve elektronik atıklar içerisinde içerdiği altın, gümüş, platinyum gibi soy metaller sebebiyle oldukça değerlidirler (Park & Fray, 2009).

Geri dönüşüm için kullanılan fiziksel, pirometalurjik ve biyometalurjik yöntemlerle karşılaştırıldığında hidrometalurjik geri dönüşüm düşük ilk yatırım maliyeti, yüksek metal kazanma verimi, çevreye az zararlı olması, düşük metal kaybı, daha kolay kontrol ve müdahale edilebilir olması gibi birçok sebepten dolayı tercih sebebidir (Jirang Cui & Zhang, 2008; Goosey & Kellner, 2003; Tuncuk et al., 2012).

Elektrik ve elektronik hurdaların hidrometalurjik geri dönüşümü dendiği zaman akla ilk gelen yöntem siyanür liçidir. 100 yılı aşkın süredir endüstriyel olarak birincil ve ikincil kaynaklardan altın üretiminde kullanılmakta olan siyanür liçi yüksek verimi ve düşük maliyeti ile geleneksel bir yöntem haline gelmiştir. Altın üretiminde dünya genelinde faaliyet gösteren maden işletmelerinin %18'i siyanür kullanmaktadır. Sık ve endüstriyel kullanımının yanı sıra çevreye ve insan sağlığına zararlı içeriği, araştırmacıları siyanürün yerine farklı alternatifler üzerinde çalışmaya sevk etmiştir (Bhat, Rao, & Patil, 2012; Veit et al., 2005; Y. Zhang et al., 2012).

Literatürde, çeşitli araştırmacılar tarafından birçok farklı asit ve asitle birlikte oksitleyicilerin(HCl , H_2SO_4 , HNO_3/HCl , $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, HClO_4 , NaClO , $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ (tiyoüre), HO_3S_2 (tiyosülfat), CN^- (siyanür) kullanıldığı ortamlarda metallerin çözündürülmesi çalışılmıştır (Abrantes & Costa, 1994; Ha, Lee, Jeong, Hai, & Jha, 2010; Jing-ying, Xiu-li, & Wen-quan, 2012; Park & Fray, 2009; Sheng & Etsell, 2007).

Sheng ve Etsel (2007) bilgisayar devre kartlarındaki altının kral suyu (HNO_3/HCl) ortamında 90 derecede ve 30dk da hızlı bir biçimde çözündüğünü bildirmiştir. Kral suyu liçinden önce baz metallerin ekstrakte edilmesi için iki aşamalı olarak seyreltilmiş nitrik asit ortamında 70 °C'de bir saat süresince çözmüşlerdir

Benzer bir çalışmada Luyima ve diğ. (2011) atık baskılı devre kartlarından nitrik asit, hidroklorikasit ve kral suyu (HNO_3/HCl) ile metallerin liçini yapmışlardır. Asit konsantrasyonu, liç süresi, partikül boyutu ve sıcaklık çalışılmıştır. HNO_3 kullanarak bakırın neredeyse tamamını ($\approx 100\%$); çinko, nikel, demir gibi metalleri ise 60% 'tan daha düşük verimle çözeltiye aldıklarını belirtmiştir. Yapılan çalışmalar sonucu 30% Pd ve 80% Ag çözündüğü sonucuna ulaşmışlardır. Bunun yanı sıra altın çözünmesinin olmadığını belirtmişlerdir.

Meccuni ve Scott (2002) artık baskılı devre kartlarından bakır, kurşun ve kalayı HNO_3 ortamında 1-6 M olarak farklı asit konsantrasyonu şartlarında çözmüş ve çözünme veriminin 95% 'in üzerinde olduğunu belirtmişlerdir. Benzer çalışmada Kinoshita ve diğ. (2003) HNO_3 liçinde bakır ve nikeli 90% verimin üzerinde çözdüklerini, sonrasında ise solvent ekstraksiyon yöntemi ile (LIX984) saflaştırılmasını araştırmışlardır. Long Le ve diğ. (2011) nitrik asit liçi yapmış, sonrasında ise LIX 984 kullanarak solvent ekstraksiyon yöntemi ile 99% üzerinde ekstraksiyon sağlamışlardır.

Quinet ve diğ. (2005) atık cep telefonlarındaki baskılı devre kartlarını kullanarak altın, gümüş ve paladyum liçi üzerinde çalışmışlardır. Bakır için H_2SO_4 ortamında H_2O_2 , O_2 ve Fe^{3+} gibi farklı oksitleyiciler kullanmışlardır. En yüksek bakır çözünmesine 80°C derecede H_2O_2 ilavesi ile elde etmişlerdir. Paladyum ekstraksiyonu için farklı oksitleyiciler (HNO_3 , H_2O_2) kullanılarak klor (HCl , NaCl) liçi yapılmıştır. HCl ortamında yapılan liçte her iki oksitleyicinin varlığında, 75°C derecede yaklaşık olarak 93% ile 95% paladyum çözme verimi elde etmişlerdir. Altın ve gümüş gibi değerli metallerin eldesi için de siyanür liçi uygulanmış ve 95% üzerinde altın ve gümüş kazanımına ulaşmışlardır.

Park ve Fray, (2009) 1/20 katı sıvı oranı sabit tutmuş ve kral suyunu çözücü olarak kullanmışlardır. Herhangi bir ek işlem yapılmadan gümüşü 98% verimle; paladyumu ise $\text{Pb}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_6$ formunda kırmızı çökelti olarak 93% verimle kazanmışlardır. Altını ise sıvı fazdan tolüen ile 98% verimle ekstrakte etmişlerdir.

Deveci ve diğ. (2010) atık TV kartlarından asidik sülfat ortamında, oksitleyici olan H_2O_2 nin varlığında ve yokluğunda metalik bakırın çözünmesini incelemişlerdir. Oksidant H_2O_2 nin yokluğunda yaklaşık 2% civarlarında çözünen bakır; H_2O_2 varlığında ise yaklaşık 60% çözünmüştür.

Benzer bir çalışmada Oh ve diğ. (2003) farklı metalleri, atık devre kartlarından elde etme için bir dizi liç işlemi uygulamışlardır. İlk olarak H_2SO_4/H_2O_2 ortamında %95 verimin üzerinde bakır, demir, nikel, çinko ve alüminyum kazanmışlardır. Geri kalan katı, değerli metal eldesi için $CuSO_4-NH_4OH-(NH_4)_2S_2O_3$ ortamında liçine tabi tutulmuş ve %95'in üzerinde verim elde etmişlerdir.

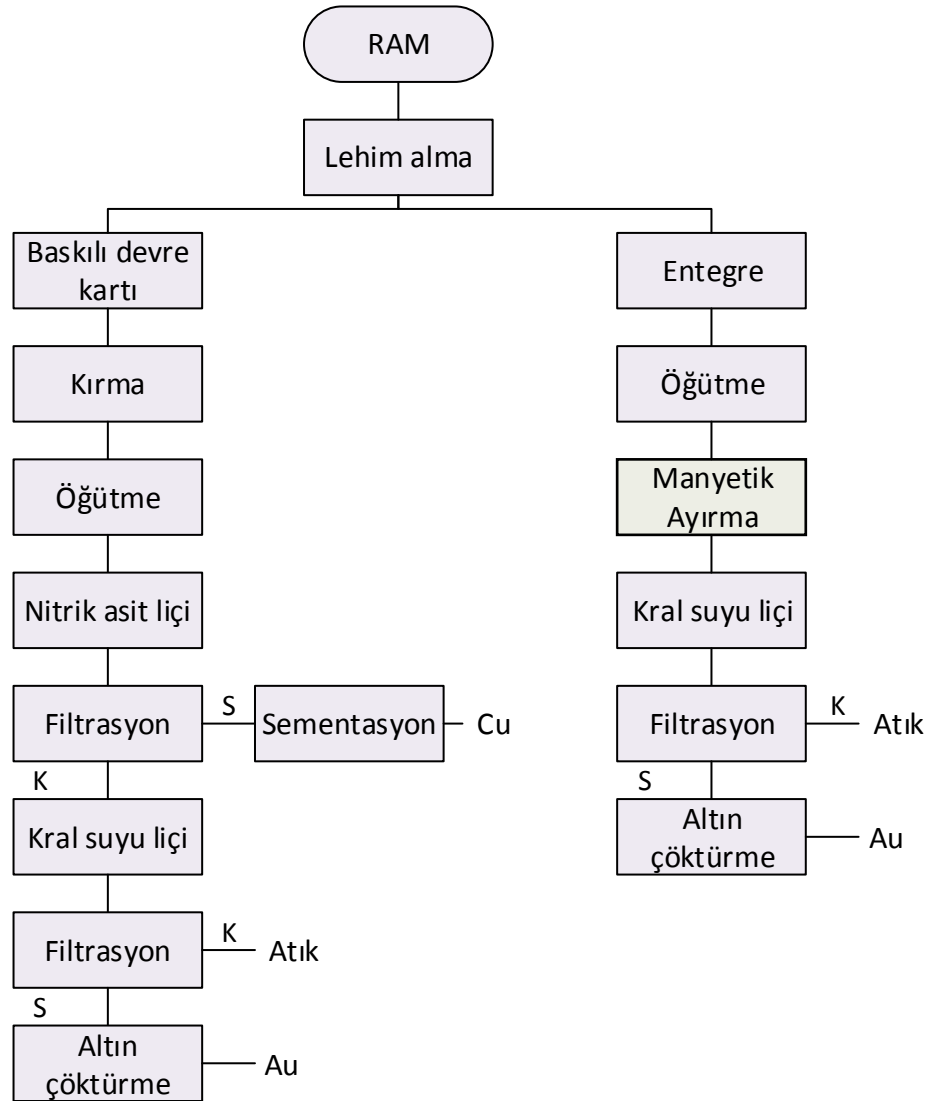
Ha ve diğ. (Ha et al., 2010) altını, geleneksel ve zararlı olan siyanür ile liç etmek yerine, siyanür liçine alternatif olarak bir o kadar efektif ve daha az zararlı olan bakır-amonyak-tiyosülfat sisteminde liç etmişlerdir. Tiyosülfat bazlı liç sisteminde $CuSO_4-(NH_4)_2S_2O_3$ kullanılmıştır. Atık cep telefonlarının baskılı devre kartları ve geri kalan kısımları ile çalışmışlardır. Farklı bakır, amonyak ve tiyosülfat konsantreleri ile çalışılmış ve optimum liç koşulları olarak seçilen 20 mM bakır, 0,12 M tiyosülfat ve 0,2 M amonyak kullanılarak yapılan liç işleminde, atık cep telefonlarındaki baskılı devre kartlarından %90 verim elde edilirken; aynı koşullardaki liç işleminde atık cep telefonlarının geri kalan kısmından %98 verimle altın çözülmüştür.

Birloaga ve diğ. (2013) tiyoüre ile altını çözmüş fakat öncesinde altının çözünürlüğünü düşüren özellikle başta bakır olmak üzere baz metallerin uzaklaştırılması için sülfirik asit ve hidrojen peroksit varlığında liç etmişlerdir. Farklı numunelerle çalışan araştırmacılar, optimum şartlarını 2M H_2SO_4 , 20 ml %30'luk H_2O_2 30 °C ve 3 saat olarak belirtmişlerdir. Atık elektrikli ve elektronik eşya olarak bilgisayar işlemcilerinin (CPU) kullanıldığı çalışmada altını çözmek için koşulları 20 g/l tiyoüre, 6 g/l ferrik iyonu, 10 g/l sülfürikasit, 600 rpm karıştırma hızı olarak belirlemiş ve %69 verimle altını çözmüşlerdir.

Petter ve diğ.(2014) atık elektrikli ve elektronik eşya olarak cep telefonlarını kullanmışlardır. Öncelikle kimyasal karakterizasyon için kral suyu liçi yapılan atıklar sonrasında hem geleneksel yöntem sayılan altın için siyanür ve gümüş için nitrikasit liçine; alternatif olarak da sodyumtiyosülfat ve amonyumtiyosülfat liçine tabii tutmuşlardır. Altın ve gümüşün liçlerinde $CuSO_4$, NH_4OH ve H_2O_2 'e ek alternatif ajan olarak Na_2SO_3 ve $(NH_4)_2S_2O_3$ kullanmışlardır. Yapılan çalışmalar sonucu, kral suyu liçinin karakterizasyon için iyi bir yöntem olduğu, gümüşün en iyi nitrik asitte çözüldüğü ve 0,015 M ve 0,030 M $CuSO_4$ varlığında sodyumtiyosülfat liçinin efektif olduğu belirtilmiştir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışmasında elektrikli ve elektronik atıklardan olan PCB'lerin RAM çeşidi ile çalışılmıştır. Sırası ile lehim alma, kırma öğütme, çözömlendirme ve akabinde çöktürme işlemleri uygulanıp çalışma tamamlanmıştır. Şekil 4.1'de yaptığımız çalışmaların akışı şema halinde verilmiştir.



Şekil 4.1: Proses akım şeması.

4.1 Ön İşlemler

Bu tez çalışmasında atık elektrikli ve elektronik eşyalardan biri olan baskılı devre kartlarından RAM'ler kullanılmıştır. RAM'ler, soy ve yarısoy metal içeriği diğer elektrikli ve elektronik eşyalardan fazla olması, üzerinde bulunan farklı devre ekipmanlarının fazla olmaması ve erişimi kolay olması gibi sebeplerden dolayı tercih edilmiştir. Kadıköy Belediyesi, Atık Elektrikli ve Elektronik Eşya Toplama Merkezi ile çalışılmıştır. Kadıköy Belediyesi, 2010 yılında tamamlanan Avrupa Birliği tarafından desteklenmiş “Elektrikli ve Elektronik Ekipman Atıklarının Yönetimi Projesi”ni hayata geçirmiştir. Bu kapsamda, kullanım ömrünü tamamlamış her türlü elektrikli ve elektronik atıklar Kadıköy Belediyesi AEEE Atölyesi'nde geri dönüşüme kazandırılmaktadır. 22.05.2012 tarih ve 28300 sayılı Atık Elektrikli ve Elektronik Eşyaların Kontrolü Yönetmeliği'ne uygun şekilde çalışan AEEE Atölyesi ile yapılan görüşmeler sonrasında atölyeye gidilerek Kadıköy ilçesindeki evlerden, okullardan ve iş yerlerinden toplanan atık bilgisayarların elle demontajı sonucu elde edilmiş rastgele erişimli belleklerden 3 kg tedarik edilmiştir.

Tez çalışmasında, 25 adet 64 MB, 20 adet 128 MB, 20 adet 256 MB ve 20 adet de 512 MB'lık RAM'ler hammadde olarak kullanılmıştır. RAM'ler öncelikle lehim alma işlemine tabii tutulmuştur. Elektronik devre montajında kullanılan lehim dolgu malzemesi %63 kalay ve %37 kurşun içerikli olan ötektik alaşımıdır. Muadili olarak ise özellikleri ötektik alaşıma yakın olan %60 kalay, %40 kurşun içeren lehim dolgu malzemesi kullanılmaktadır. Ötektik lehim alaşımının ergime sıcaklığı 183 °C olmakla birlikte muadil lehim dolgu malzemesinin ergime sıcaklığı ise yaklaşık 190 °C'dir. Lehim alma işlemi için Protherm marka Honeywell DC 1020 kontrol paneline sahip olan fırın kullanılmıştır. Lehim alma işlemi, RAM üzerindeki entegreler ile baskılı devre kartı (BDK) kısımlarını birbirinden ayırmak için yapılmıştır. Ön ısıtma ile 200-220 °C'ye getirilen fırına yerleştirilen numuneler 25 dk süre ile fırında tutulmuştur ve lehimin ergimesi sağlanmıştır. Daha yüksek sıcaklıklar, lehim alma işlemi daha hızlı sürede gerçekleştirebilirdi fakat bu durumda baskı devresindeki reçine buharlaşıp zararlı gaz salınımına sebep olacağı için tercih edilmedi ve optimum şart olarak 200-220 °C ve 25 dk kabul edildi. Fırından çıkarılan numuneler hemen akabinde sıyrıcı görevi gören bir cımbız ile RAM'in BDK ve entegre kısımları birbirinden

ayrıldı. Sıyırma işlemi numuneler fırından çıkar çıkmaz lehimin hızlı şekilde katılaşmasına izin verilmeden yapıldı.

Lehim alma işleminden sonra iki ana bileşenine ayrılan RAM'lerin BDK kısımları yardımcı el aletleri (yan keski, pense vb).ile kırılarak, öğütme işlemi için ön hazırlık yapılmıştır. Yaklaşık 3-4 cm boyutlarına kırılan BDK'lar ve lehim alma işleminden sonra herhangi bir işlem yapılmamış entegreler, Siebtechnik marka halkalı öğütücü ile ayrı ayrı öğütülmüştür.

Her iki numune için de 15'er gramlık numuneler halinde halkalı öğütücünün farklı halkaları arasına eşit miktarda beslenmiş ve 5 dk süre boyunca öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Öğütme işlemi sonrasında gözle görülen demir bileşenleri güçlü mıknatıslar yardımıyla manyetik ayırma tabi tutulmuştur. Fiziksel yöntemlerden biri olan manyetik ayırma ile ferromanyetik özelliğe sahip olan demirin önemli bir miktarı sistemden uzaklaştırılmıştır.

Teorik bilgi kısmında da bahsedildiği gibi atık elektrikli ve elektronik eşyaları oldukça heterojen yapıya sahiptir. Keza, bu tez çalışmasında hammadde olarak kullandığımız RAM'ler de benzer yapıdadır. Doğru geri dönüşüm yöntemini seçebilmek, seçilen yöntem içinde kullanılacak işlem parametrelerini belirlemek için öncelikle hammaddemizin kimyasal ve fiziksel özelliklerini bilmemiz gerekmektedir. Bu özelliklerin tayini için bir dizi işlem yapılmıştır. Fiziksel olarak tane boyutu analizi; kimyasal olarak ise elementer analiz için XRF ve AAS, bileşim analizi için XRD yapılmıştır.

İlk olarak toz haline gelen numunelere Malvern marka Mastersizer 2000 tane boyutu ölçme cihazı ile tane boyutu analizi yapılmıştır.

Hammaddemizin kimyasal analizini belirlemek için yaş ve kuru analizler yapılmıştır. Numuneler çözeltiye alınıp, ICP (Inductively Coupled Plasma) ve AAS (Atomik Absorbsiyon Spektrometresi) cihazları kullanılarak yaş analizi yapılmıştır. Kimyasal analiz yöntemlerinden bir diğeri olan XRF analizi her iki numuneye uygulanmıştır. XRF analizi, Thermo Fisher Scientific marka, 900 Middlesex Turnpike Billerica model XRF cihazında yapılmıştır.

Son olarak numunelere X-ışını difraktometres (XRD) analizi yapılmıştır. XRD analizleri için PANalytical marka X'Pert PRO modeli cihaz kullanılmıştır. Analizler

sırasında Cu-K α radyasyonu kullanılarak, tarama işlemi 2θ için 5-90° aralığında ve yaklaşık 3°/dk tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

4.2 Çözündürme İşlemleri

Kırma ve öğütme ön işlemlerinden geçen BDK ve entegre kısımlarından geri kazanılmak istenen metallere göre farklı asitlerle bir dizi çözündürme işlemine tabii tutulmuştur. Çalışmada gerçekleştireceğimiz prosesi tayin ederken ölçümleri ICP-MS ve AAS ile yapılan yaş analiz göz önünde bulundurulmuştur. Çözündürme işlemlerinde kullanılan deney düzeneğinde; termometreli ısıtıcı, üstten karıştırıcı, karıştırmak için teflon uçlu cam uskur, 1 lt kapasiteli üç boyunlu reaktör, çözelti hacminin sabit kalması ve buharlaşan gazların yoğunlaşarak sisteme geri dönmesini sağlayan kondenser ve sızdırmazlık için plastik tıplar kullanılmıştır. Şekil 4.7’de deney düzeneği gösterilmiştir



Şekil 4.2 : Deney düzeneği.

4.2.1 Nitrik asit çözündürmesi

Kimyasal bileşimlerine bakıldığı zaman BDK kısmındaki ana metallerin (bakır, nikel) varlığı dikkat çekmektedir. Bu yüzden ki öncelikli olarak bakır ve nikeli çözebilmek için 3M, 5M ve 10M nitrik asit konsantrasyonunda, 1/10 ve 1/20 katı/sıvı oranında,

45°C, 55°C ve 65°C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta, 500 ml çözelti hacminde, 2 saat süre ve 200 rpm karıştırma hızı ile liç işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Tüm çözündürme işlemleri çeker ocak altında yapılmıştır. Çözündürme işlemine başlarken, öncelikle çözücü hazırlanmış ve işlem sıcaklığına gelmesi beklenmiştir. Aynı anda çözömlendirilecek katı miktarı hassas terazide (0,1 g hassasiyet ile) tartılmıştır. Çözücü istenen deney sıcaklığına ulaştığında köpüklenme gerçekleşmemesi, yüksek miktarda nitroz gazı çıkışı olmaması ve ekzotermik olarak gerçekleşen reaksiyonun aşırı sıcaklık artışını engellemek için göreceli yavaş biçimde ekleme yapılmıştır. Deney başladıktan sonra 5., 15., 30., 45., 60., 90. ve 120. dakikalarda puar ve 5 ml'lik pipet kullanılarak numune alınıp filtre kağıdı yardımıyla analitik hunilerden süzülerek 50 ml'lik balon jojelerde depo edilmiş ve AAS analizi için gerekli seyreltmeler yapılmıştır. Deney tamamlandıktan sonra soğuması beklenen çözelti, nuçe, nuçe erleni, filtre kağıdı ve vakum pompası yardımı ile filtre edilmiş ve katı sıvı ayrımı yapılmıştır. Tek tek saklanan katı numuneler önce etüvde 105°C'de kurutulmuş, tartım alınmış ve not edilmiştir.

4.2.2 Kral suyu çözömlendirmesi

Kral suyu çözömlendirmesi; hem nitrik asit çözömlendirmesinden sonra filtre edilen BDK numunelerine, hem de entegre numunelerine uygulanmıştır.

Girdilerden ilki nitrik asit çözömlendirmesinden sonra filtre edilen, muhtemel bakır, nikel ve gümüş metallere ayrılmış ve içerisinde metalik değer olarak altın olduğu düşünülen BDK katıdır. Filtreleme işleminden sonra etüvde kurutulan numuneler sonrasında birleştirilmiş ve harmanlanmıştır.

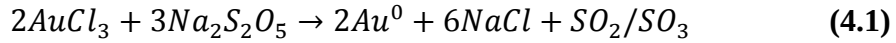
Lehim alma işleminde BDK kısmından ayrılan, öğütölen ve manyetik ayırım uygulanan entegre numuneleri de kral suyu çözömlendirmesinin ikinci girdisidir.

Kral suyu ile çözömlendirme işlemleri de aynı nitrik asit ile çözömlendirme işlemlerinde olduğu gibi çeker ocak altında yapılmıştır. Numunelerdeki altını çözebilmek için her iki numune grubu da 40 ml ve 120 ml kral suyu konsantrasyonunda, 1/10 katı/sıvı oranında, 35°C ve 55°C sıcaklıklarında, 500 ml çözelti hacminde, 2 saat süre ve 200 rpm karıştırma hızı ile çözömlendirme işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Bu deneylere ek olarak yine her iki numune grubuna 200M asit konsantrasyonunda, 1/10 katı/sıvı oranında, 55°C sıcaklıkta çözömlendirme işlemleri uygulanmıştır.

4.2.3 Kral suyunda çözeltiye alınmış altının çöktürölmesi

Kral suyunda çözeltiye alınan altının çöktürölmesinde öne çıkan 4 yöntem vardır. Bunlar; sodyum sülfat ile, kükürt dioksit gazı ile, demir(II) sülfat ile ve son olarak sodyum metabisülfat ile çöktürölmez. Bu çalışmada sodyum metabisülfat ile çöktürölme yapılmıştır ve reaksiyon aşağıdaki gibi gerçekleşmiştir.



Bu reaksiyonların gerçekleşebilmesi için, kral suyundaki nitrik asidin tümüyle giderilmiş olması gerekmektedir. Bunun yanı sıra, su ile yaklaşık 5 kat seyrelterek gümüş klorür kompleksi parçalanmıştır. Kral suyunda çözölen altın iyonları redüklenip çöktürölme işlemi tamamlandıktan sonra vakumlu nüçe yardımı ile katı sıvı ayrımı yapılmıştır. Altın miktarı 10 ppm mertebelerinde olduğu için sonuçlar, AAS kullanılarak yaş analiz ile irdelenmiştir.

4.2.4 Bakır çözöndürmesi kinetiği

Bakırın nitrik asit içerisinde çözönmeye tepkimesi; iki ya da daha fazla faz içeren karışımlarda yüröyen kimyasal tepkimeler tanımlamasına girer ki bu da bize gerçekleşen reaksiyonun heterojen olduğunu açıklar. Reaksiyona giren maddelerden birinin birim zamandaki azalmasına reaksiyon hızı denir. Reaksiyon hızını bulmak için öncelikle meydana gelen reaksiyonun kimyasal mı yoksa difüzyon kontrollü mü olduğu belirlenmelidir. Tepkimeleri, yavaş olan basamağı kontrol eder. Bakırın, nitrik asit içinde zamana göre çözönmeye kimyasal kontrollü bir reaksiyondur çünkü tepkime sırasında yoğun olarak çıkan nitroz gazları difüzyon tabakasını sürekli olarak yıkar ve difüzyon hızlı şekilde gerçekleşir. Bu yaklaşım göz önünde bulundurularak Denklem 4.1'deki eşitlik kullanılmış ve reaksiyonun farklı sıcaklıklar için hız sabitleri bulunmuştur.

$$k \cdot t = [-\ln(1 - x)] \quad (4.1)$$

Bu eşitlikte; k: hız sabiti, t: anlık zaman, x: katı taneciğin reaksiyona giren kesridir.

k değerini bulmak için Denklem 4.1 kullanılmış ve $[-\ln(1-x)]$ -t (zaman) grafiği çizilmiştir. Grafiğin eğimi bize hız sabitini vermektedir. 45°C, 55°C ve 65°C için ayrı ayrı hesaplanan k değerleri sonrasında aktivasyon enerjisini bulmak için Arrhenius eşitliğinde yerine konulur. Denklem 4.2’de Arrhenius eşitliği görülmektedir.

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (4.2)$$

Denklem 4.2’de,

A: Frekans faktörü,

E_a (J/mol) : Aktivasyon enerjisi,

R (J/mol.K) : Gaz sabiti,

T (K): sıcaklıktır.

Denklem 4.2’nin her iki tarafın ln’i alındığında Denklem 4.3 elde edilmektedir.

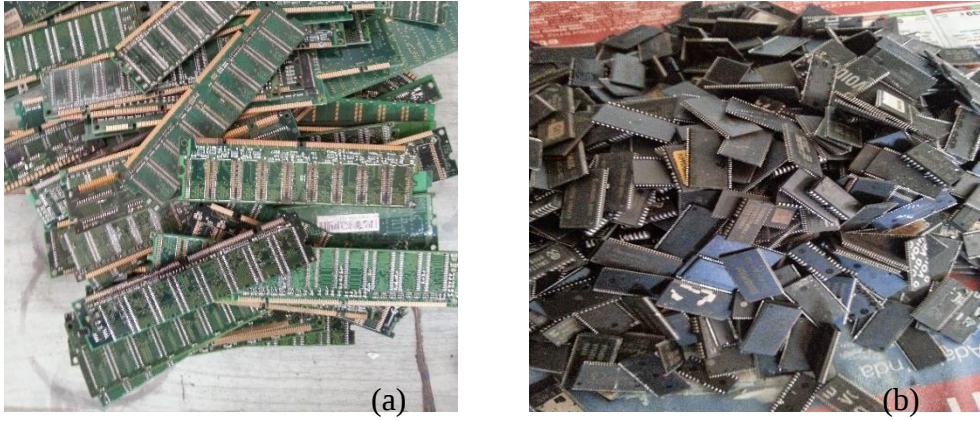
$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A \quad (4.3)$$

Bu denklem $y=mx+c$ formatında bir denklemdir ve eğimi $-E_a/R$ ’dir. $\ln k-1/T$ grafiği çizilip eğimi alınmış ve $-E_a/R$ ’ye eşitlenmiştir. R sabit değeri yerine konularak aktivasyon enerjisi bulunmuştur.

5. DENEYSEL SONUÇLAR

5.1 Ön İşlemler ve Sonuçları

RAM numunelere uygulanan ilk işlem lehim alma işlemidir. Lehim alma işleminin yapılmasındaki amaç hem RAM'leri BDK ve entegre kısımlarına ayırmak, hem de lehimde kullanılan kurşun ve kalayı sistemden uzaklaştırmaktır. Bu amaçlar doğrultusunda lehim alma işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.1'de fırında lehim alma işlemi, akabinde sıyırma işlemi gerçekleştirildikten sonra birbirinden ayrılan BDK ve entegre kısımları görülmektedir.



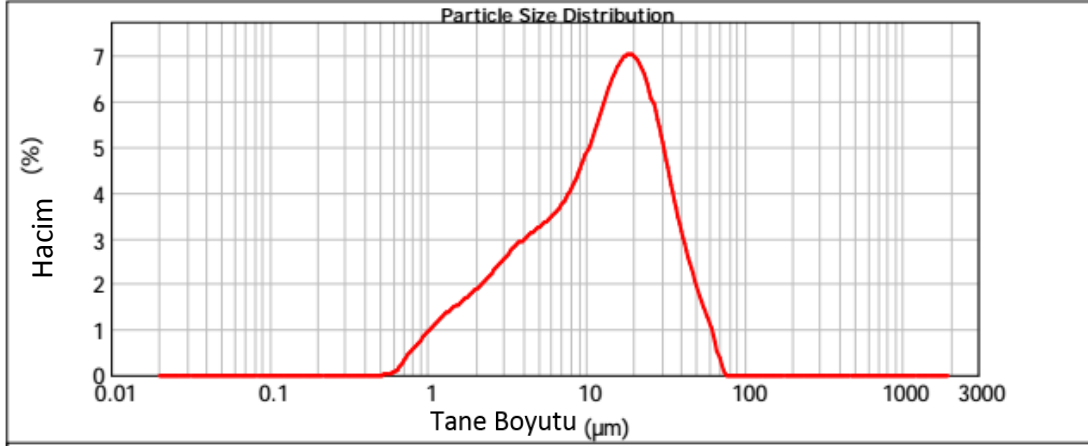
Şekil 5.1: Lehim alma işleminden sonra BDK (a), entegreler (b).

Öğütme işleminden önce el aletleri yardımı ile yaklaşık 5x5cm²'lik parçalara ayrılan BDK'lar Şekil 5.2'de gösterilmektedir.

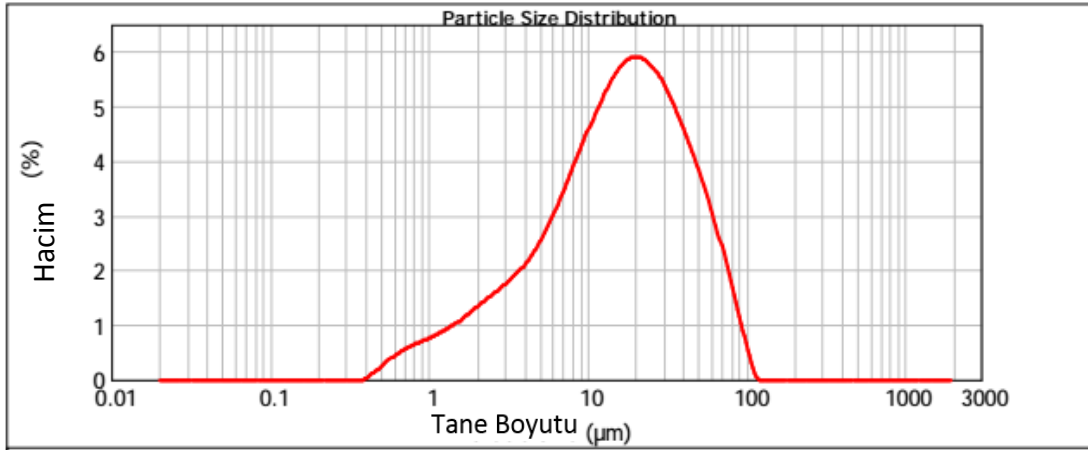


Şekil 5.2: Öğütme öncesi ufak parçalara ayrılmış BDK numuneleri.

Her iki numune ayrı ayrı halkalı değirmende öğütülmüştür. Öğütme işleminden sonra her iki numune için de tane boyutu analizi gerçekleştirilmiştir. Öğütme sonucu entegrelerin ortalama tane boyutunun 16 mikron; BDK'ların ise 12,9 mikron olduğu görülmektedir.



Şekil 5.3: BDK tane boyut analiz sonucu.



Şekil 5.4: Entegre tane boyut analiz sonucu.

ICP (Inductively Coupled Plasma) ve AAS (Atomik Absorbsiyon Spektrometresi) cihazları kullanılarak yaş analizi yapılmıştır. Sonuçlar ise BDK ve entegre numuneleri için sırasıyla Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.2'de verilmiştir. Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.2 incelendiği zaman gümüş içeriklerinin her iki numunede de göreceli az olduğu görülmektedir. Öne çıkan farklılık olarak ise BDK numunesinde bakır; entegre numunesinde ise altın miktarının fazla olması göze çarpmaktadır.

Çizelge 5.1: BDK yaş analiz sonuçları.

BDK	% Bileşen
Si	6,65
Cu	22,25
Zn	0,027
Ni	5,42
Pb	0,507
Ag	0,0024
Au	0,0295
Fe	7,21

Çizelge 5.2: Entegre yaş analiz sonuçları.

Entegre	% Bileşen
Si	15,39
Cu	4,51
Zn	0,028
Ni	0,086
Pb	0,247
Ag	0,00948
Au	0,016
Fe	0,053

X-ışını difraktometresi ile yapılan kimyasal analiz sonuçları sırasıyla BDK ve entegre numuneleri için Çizelge 5.3 ve Çizelge 5.4'te verilmiştir.

Çizelge 5.3: BDK XRF analiz sonuçları.

Element	% Bileşim
Al	4,89
Si	12,81
S	0,47
Cl	0,06
Fe	0,34
Ni	0,24
Cu	17,29
Zn	0,07
Ag	0,03
Sn	1,06
Ba	0,52
Au	0,16

Sonuçlar incelendiği zaman, yaş ve kuru analiz sonuçlarının birbiri ile çok örtüşmedikleri gözükmemektedir. Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.3'e bakıldığında BDK

numunelerindeki bakır oranının sırasıyla %20,34 ve %17,29 olması yüksek bakır içeriği olduğunu kanıtlamaktadır.

Çizelge 5.4: EntegreXRF analiz sonuçları.

Element	% Bileşim
Fe	0,07
Ni	0,10
Cu	0,07
Zn	0,03
Ag	0,05
Sn	0,26
Ba	0,33
Au	0,03

Analizler arasındaki fark, hammaddemizin oldukça heterojen yapıda olmasından kaynaklanmaktadır. Metal dışı(plastik, seramik) malzemelerin yüzdesel olarak çok olması da özellikle XRF analizinde hata payının göreceli artmasına neden olmuştur. Bu yüzden tez çalışmamızda, hammaddelerimizin kimyasal kompozisyonunu olarak yaş analiz sonuçları temel alınmıştır.

5.2 Çözümleme İşlemlerinin Sonuçları

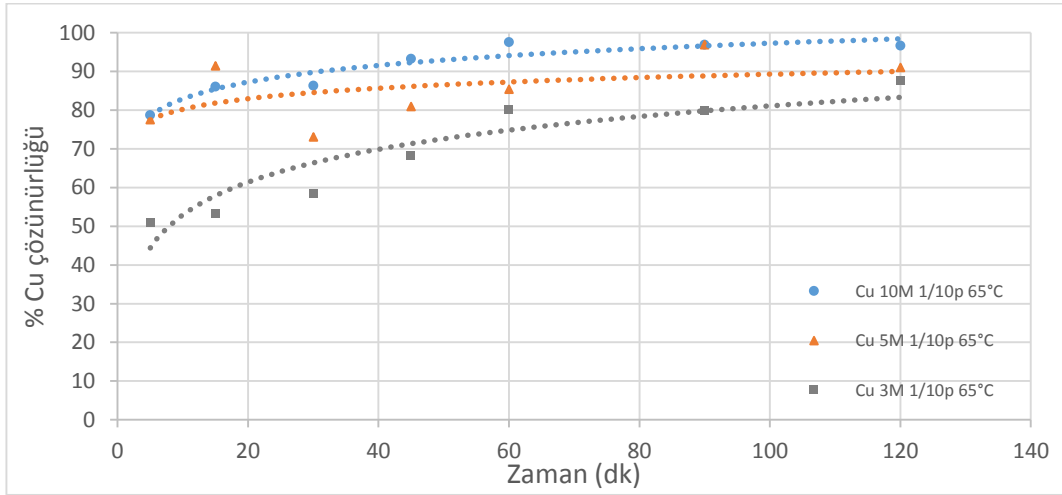
5.2.1 Nitrik asit çözümlemesi sonuçları

Elektrikli ve elektronik atıklara uygulanan geri kazanım işlemlerinde çözücü olarak, birçok baz metali çözebilen kuvvetli bir indirgeyici olan nitrik asit kullanılmıştır. Bu seçimi yapmadan önce elde etmek istediğimiz metal ya da metalleri çözme özelliği, fiyatı göz önünde bulundurulmuştur.

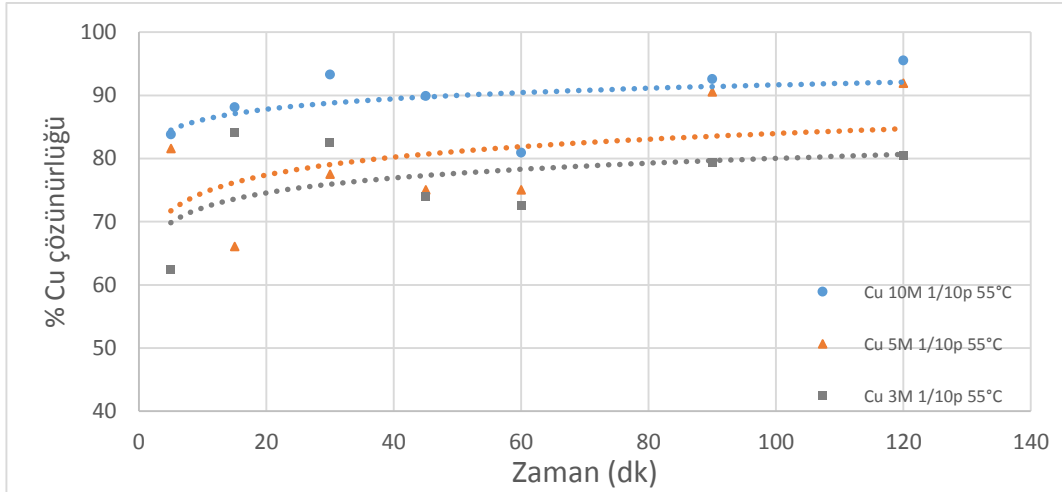
Bu özelliklere ek olarak, belli işlemlerden sonra yeniden kullanılabilir ve kolay rejenere edilebilir olması da önem arz etmiştir. Meccuni ve Scott (2002), Long Le ve diğ. (2011), Joda ve Rashchi (2012), Luyima ve diğ. (2011), gibi araştırmacılar da çözündürme işlemlerinde nitrik asidi kullanmışlardır. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen sonuçlarda asit konsantrasyonunun, sıcaklığın ve katı/sıvı oranının etkileri irdelenmiştir.

5.2.1.1 Asit konsantrasyonunun etkisi

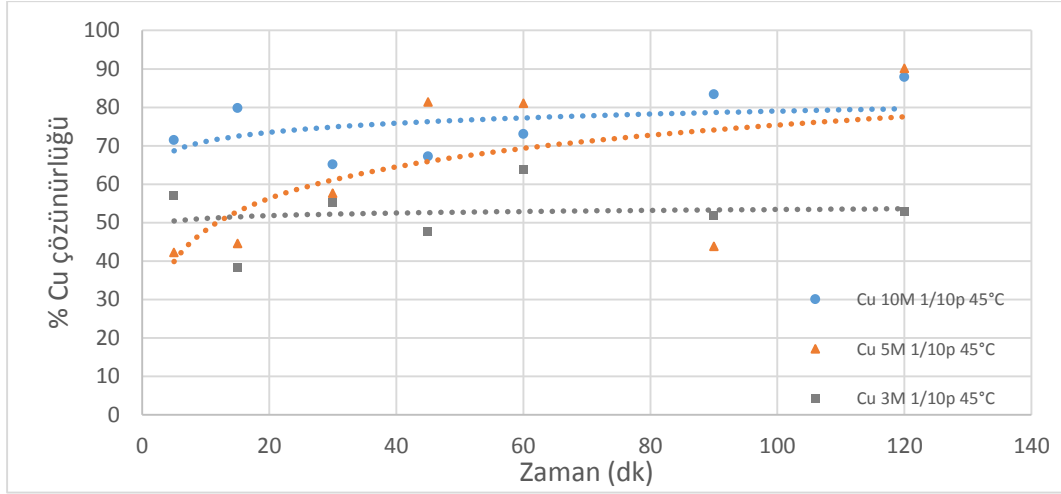
Asıl hedef olan bakırın çözünmesinde optimum asit konsantrasyonunu bulmak için bir dizi deney yapılmıştır. 1/10 ve 1/20 katı/sıvı oranı, 45, 55 ve 65°C sıcaklık ve 1M, 3M ve 5 M nitrik asit konsantrasyonu parametreleri irdelenmiştir. Sonuçlar, eksenleri yüzde bakır çözünürlüğü (%) ve zaman (dk) olarak çizilmiş grafikler Şekil 5.5, Şekil 5.6, Şekil 5.7, Şekil 5.8, Şekil 5.9 ve Şekil 5.10’da verilmiştir.



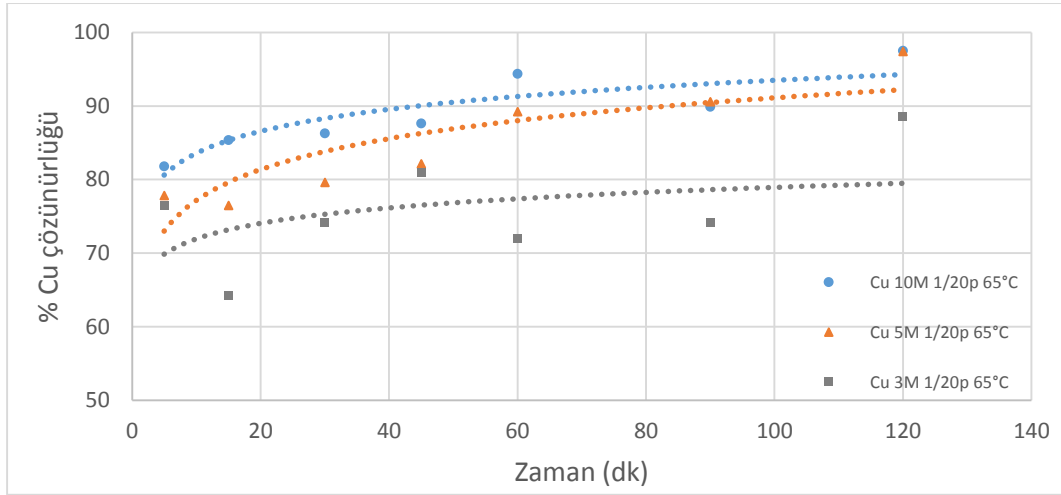
Şekil 5.5: Sabit 1/10 K/S oranı ve 65°C’de asit konsantrasyonu etkisi.



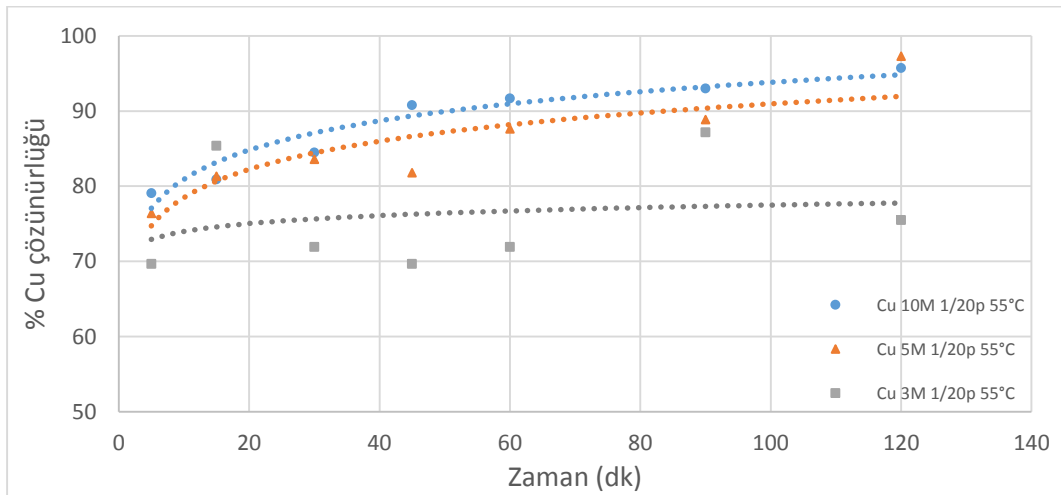
Şekil 5.6: Sabit 1/10 K/S oranı ve 55°C’de asit konsantrasyonu etkisi.



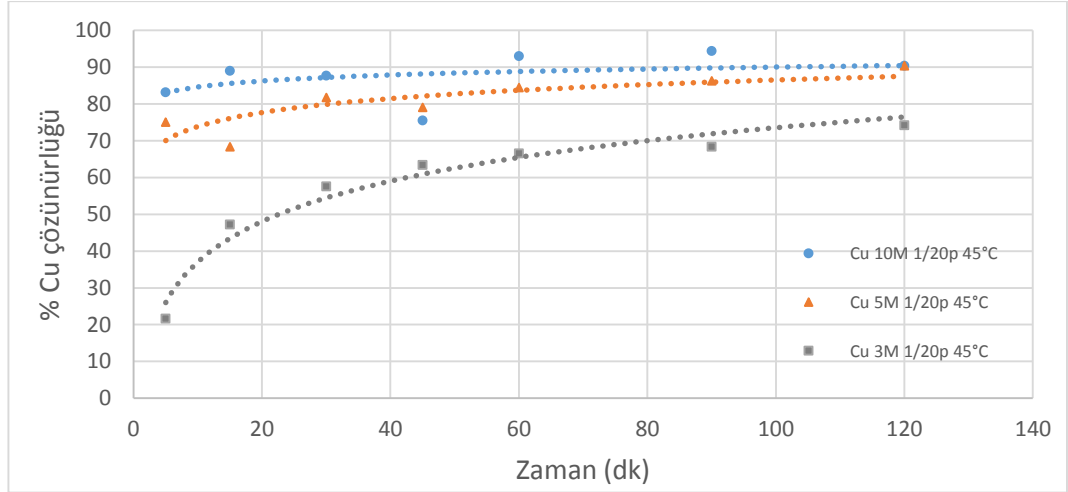
Şekil 5.7: Sabit 1/10 K/S oranı ve 45°C’de asit konsantrasyonu etkisi.



Şekil 5.8: Sabit 1/20 K/S oranı ve 65°C’de asit konsantrasyonu etkisi.



Şekil 5.9: Sabit 1/20 K/S oranı ve 55°C’de asit konsantrasyonu etkisi.



Şekil 5.10: Sabit 1/20 K/S oranı ve 45°C’de asit konsantrasyonu etkisi.

Bakırın nitrik asitte çözünürlüğü, artan asit konsantrasyonu ile artmaktadır. Literatürdeki benzer çalışmalar da incelendiğinde Long Le ve diğ. (2011) ve Meccuni ve Scott (2002) da artan nitrik asit konsantrasyonu ile bakır çözünürlüğünün arttığı sonucunu elde etmişlerdir.

1/10 katı/sıvı oranı ve 65°C sıcaklık için 3M’da %87,6 çözünme verimi elde edilirken 5M’da %96,8’e, 10M’da ise %97,5’a çıkmıştır.

1/10 katı/sıvı oranı ve 55°C sıcaklık için 3M’da %84 çözünme verimi elde edilirken 5M’da %91,9’a, 10M’da ise %95,5’e çıkmıştır.

1/10 katı/sıvı oranı ve 45°C sıcaklık için 3M’da %63,8 çözünme verimi elde edilirken 5M’da %90,1’e, 10M’da ise %87,8’e çıkmıştır.

Benzer şekilde 1/20 katı/sıvı oranı ve 65°C sıcaklık için 3M’da %88,5 çözünme verimi elde edilirken 5M’da %97,4’ya, 10M’da ise %97,5’e çıkmıştır.

1/20 katı/sıvı oranı ve 55°C sıcaklık için 3M’da %87,1 çözünme verimi elde edilirken 5M’da %97,3’e, 10M’da ise %95,7’ye çıkmıştır.

1/20 katı/sıvı oranı ve 45°C sıcaklık için 3M’da %74,1 çözünme verimi elde edilirken 5M’da %90,3’e, 10M’da ise %94,3’e çıkmıştır.

Bakırın, farklı nitrik asit konsantrasyonlarındaki çözünme verimlerine bakıldığında en yüksek değerlerin 10M asit konsantrasyonunda, 65°C sıcaklıkta ve 1/10 ve 1/20 katı/sıvı oranı fark etmeksizin %97,5 olduğu gözlemlenmektedir. 5M asit konsantrasyonunda en yüksek çözünme değeri 1/20 katı/sıvı oranında ve 55°C

sıcaklıkta %97,3 olarak belirlenmiştir. 3M asit konsantrasyonunda en yüksek çözünme verimi ise 1/20 katı/sıvı oranında ve 65°C sıcaklıkta %88,5 olarak bulunmuştur. Çözünme verimleri incelendiğinde 3M asit konsantrasyonunda maksimum çözünme veriminin %88,5'i aşmadığı gözlemlenmiştir.

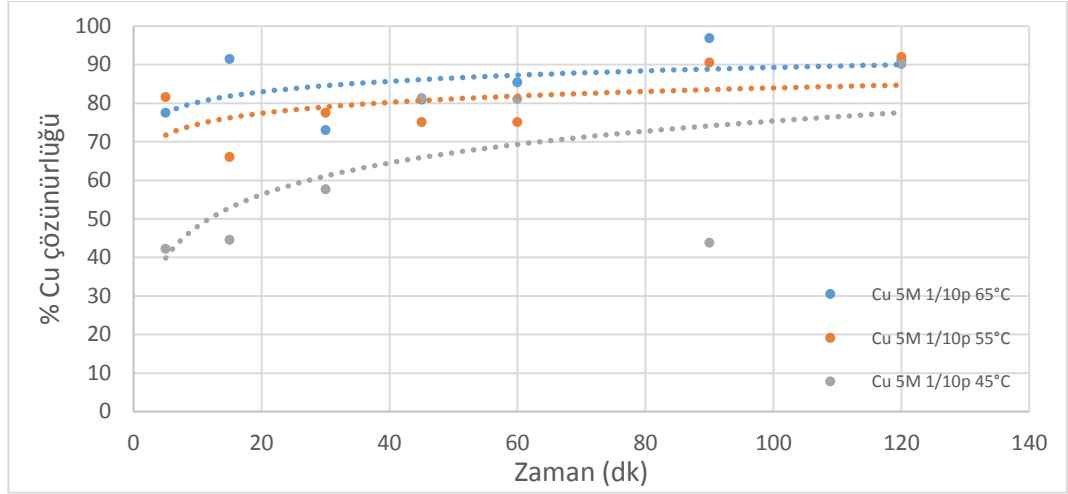
Tüm sonuçlara bakıldığında %100 çözünme verimine ulaşamamamızın sebebi olarak, çözündürme işleminden önce gerçekleştirilen ön işlemlerde doğru liberasyon değerlerini elde edemememiz gösterilebilir. Çünkü değerli metal serbestleşmesi Zhang ve Forresberg (1999)'in yaptığı çalışmada +0,6 ile -0,3 mm boyut aralıklarında %100 serbestleştiği sonucuna varmışlardır. Çalışmamızda kırıcı olarak el aletleri ve öğütücü olarak tek boyutta öğütme yapan halkalı öğütücü kullanıldığı için herhangi bir elek analizi ve akabinde çözündürme işlemleri yapılamamıştır ve tam verime ulaşamamıştır.

10M ve 5M asit konsantrasyonları karşılaştırıldığı zaman ise sırasıyla %97,5 ve %97,3 değerleri elde edilmiştir. Asit konsantrasyonu 2 katına çıkmasına rağmen bakır çözünme verimindeki %0,2'lik artış tatmin edici değildir. 5M'lık nitrik asit kullanımı, özellikle çözündürme işlemleri sonrasında metalik bakır eldesi için uygulanacak olan sementasyon işleminden önce pH'ı 1,5-2 değerine yükseltmek için kullanılacak kostik (NaOH) miktarını azaltmaktadır.

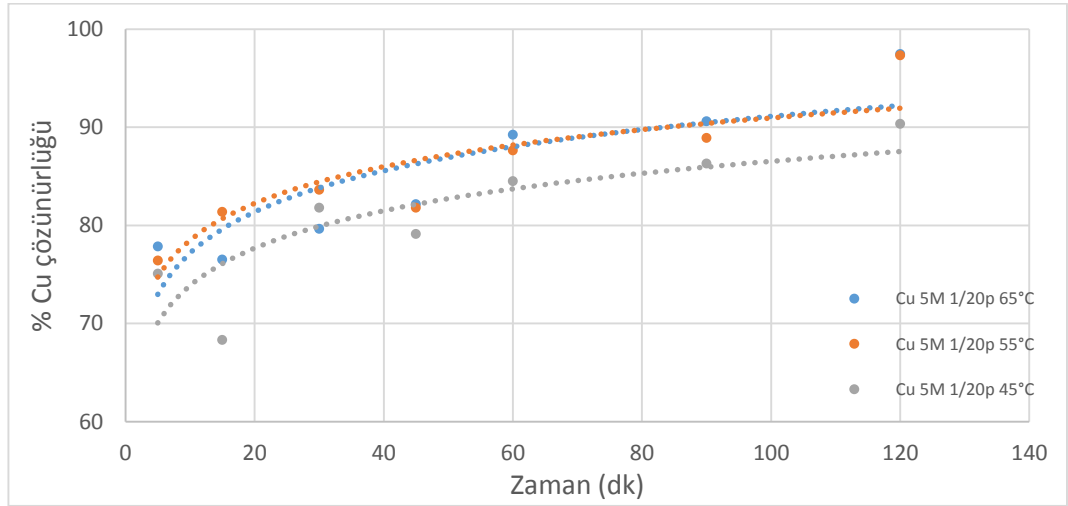
Ek olarak, çözündürme işleminden sonra sıvı atığın rejenerasyonu için yapılacak nötralizasyon işleminde kullanılacak kimyasalların da kullanımı azalacaktır. Kullanılması gereken kimyasal miktarının azalması ile birlikte maliyeti oldukça düşürmektedir. 10M ile karşılaştırıldığında 2 kat az nitrik asit kullanımını göz önünde bulundurduğumuz zaman bu çalışma için optimum asit konsantrasyonu 5M olarak belirlenmiştir.

5.2.1.2 Sıcaklığın etkisi

Nitrik asit içerisinde bakır çözünmesini etkileyen bir diğer parametre ise sıcaklıktır. Sıcaklığın bakır çözünmesindeki etkisini belirlemek için 5M asit konsantrasyonunda, 1/10 ve 1/20 katı sıvı oranlarında, 200 rpm karıştırma hızında bir dizi deney yapılmıştır. Sonuçlara ait grafikler Şekil 5.11 ve Şekil 5.12'de gösterilmiştir.



Şekil 5.11: Sabit 5M asit konsantrasyonu ve 1/10 K/S oranında sıcaklık etkisi.



Şekil 5.12: Sabit 5M asit konsantrasyonu ve 1/20 K/S oranında sıcaklık etkisi.

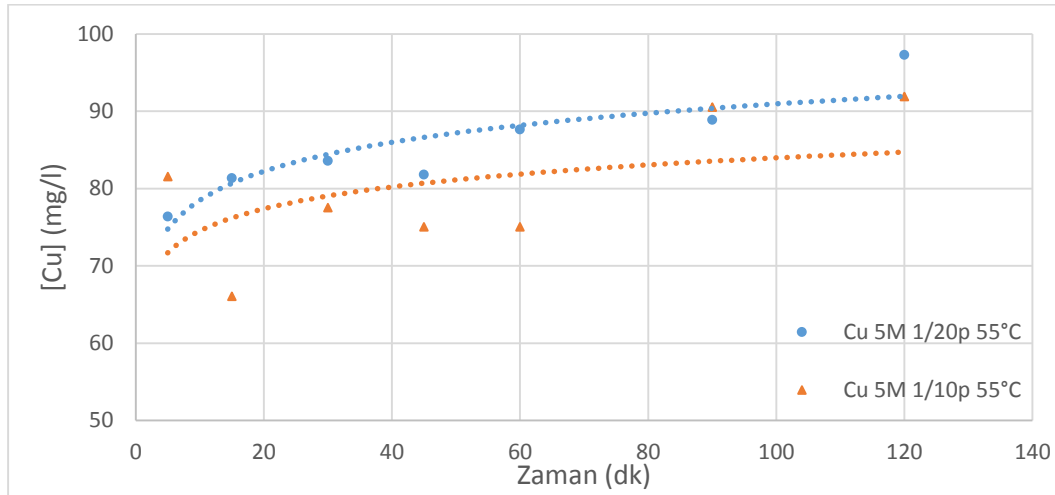
Şekil 5.11'de 5M asit konsantrasyonunda ve 1/10 katı/sıvı oranında yapılan deneylerde sıcaklık 45°C, 55°C ve 65°C olarak değiştirildiğinde, bakır çözünmesi sırasıyla %90,1, %91,9 ve %96,8 bulunmuştur.

Şekil 5.12'de ise 5M asit konsantrasyonunda ve 1/20 katı/sıvı oranında yapılan deneylerde sıcaklık 45°C, 55°C ve 65°C olarak değiştirildiğinde, bakır çözünmesi sırasıyla %90,3, %97,3 ve %97,4 olmuştur.

Sıcaklık artışı ile birlikte bakırın nitrik asit içerisindeki çözünürlüğü de artmaktadır sonucu, yapılan deneyler ve sonuçlarının incelenmesi ile elde edilmiştir. Benzer sonuca Long Le ve diğ. (2011) ve Meccuni ve Scott (2002) da kendi çalışmalarında ulaşmıştır.

5.2.1.3 Katı/Sıvı oranının etkisi

Çalışmalar sırasında katı/sıvı oranının, bakırın nitrik asit içerisinde çözünmesine etkisi de araştırılmıştır. Bu amaç doğrultusunda daha önceden optimum koşul olarak belirlenen 5M nitrik asit konsantrasyonu ve 55°C sıcaklık sabit tutularak 1/10 ve 1/20 katı/sıvı oranları nitrik asit liğine tabii tutulmuştur. Şekil 5.13'te sabit nitrik asit konsantrasyonu ve sabit sıcaklıkta katı/sıvı oranının bakır çözünmesine etkisi verilmiştir.

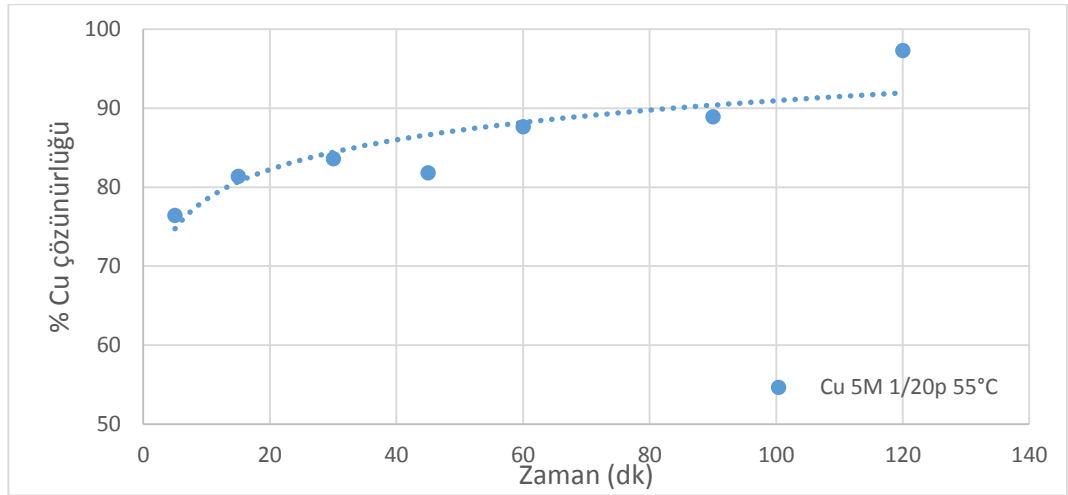


Şekil 5.13: Sabit 5M asit konsantrasyonu ve 55°C'de K/S oranının etkisi.

Çözücü olan nitrik asit içerisine eklenen katı miktarı arttıkça bakır çözünürlüğü azalmıştır. 1/10 katı sıvı oranında %91,9 verim ile bakır çözünürken, 1/20 katı sıvı oranında %97,3 verim ile çözünmüştür.

Asit konsantrasyonu ve sıcaklık değişkenleri ile karşılaştırıldığında, katı/sıvı oranının nitrik asit içerisindeki bakır çözünürlüğüne etkisi daha azdır. Bunun sebebi olarak deneylerde kullanılan katı miktarındaki bakır miktarını çözebilecek yeterli asit miktarının çözücüde bulunması olarak gösterilebilir. Buna ek olarak karıştırma işleminin sonuca etkidiği tepkimeler difüzyon kontrollü tepkimelerdir. Fakat bakırın nitrik asit içerisinde çözünmesi reaksiyon kontrollü bir tepkimedir.

Tüm sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda BDK'lardaki bakırın optimum çözünme şartları 5M asit konsantrasyonu, 1/20 katı/sıvı oranı ve 55°C sıcaklık olarak belirlenmiş ve bu şartlarda %97,3 çözünme verimi elde edilmiştir. Şekil 5.14'te BDK'lardaki bakırın optimum çözünme şartlarında çözünme eğrisi gösterilmektedir.



Şekil 5.14: 5M asit konsantrasyonu, 1/20 K/S oranı ve 55°C sıcaklık.

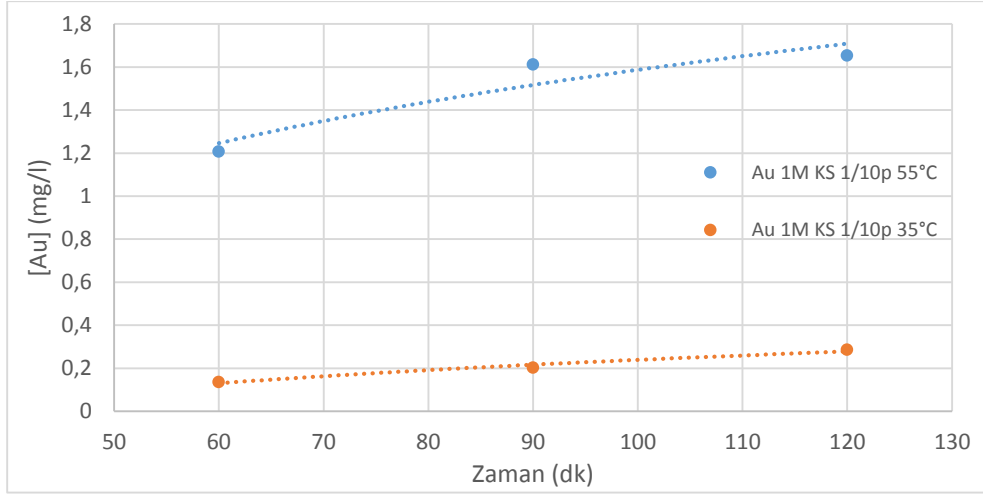
5.2.2 Kral suyu çözömlendirmesi sonuçları

Elektrikli ve elektronik atıklara uygulanan hidrometalurjik işlemlerde değerli metal olan altını çözmek için kullanılan çözücülerden birisi de kral suyudur.

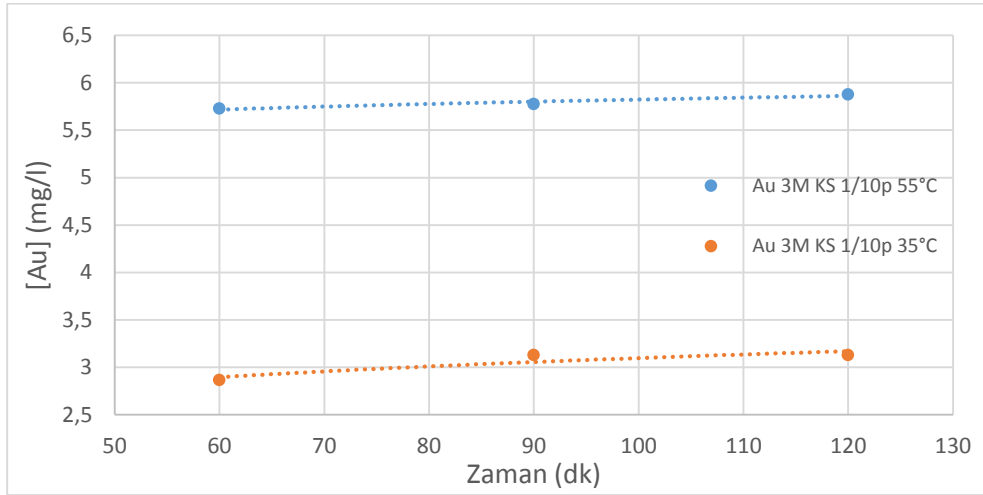
Kral suyu çözömlendirmesi, nitrik asit çözömlendirmesinden sonra filtre edilerek ayrılan BDK katılarına ve lehim alma işleminden sonra öğütölen entegre numunelerine uygulanmıştır. Literatör incelendiğinde ise Lee ve diğ. (2010), Park ve Fray (2009), Sheng ve Etsell (2007) gibi birçok araştırmacı kral suyu çözömlendirmesi üzerine çalışmıştır.

Altın çözünme verimini araştırmak, bununla birlikte asit konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. BDK numunelerinin kral suyu çözömlendirmesi sonuçları incelendiğinde, 40ml ve 120 ml kral suyu konsantrasyonlarında 35°C sıcaklıkta; 40 ml, 120 ml ve 200 ml kral suyu konsantrasyonlarında ise 55 °C sıcaklıklarında çözöndürme işlemi gerçekleştirilmiş ve sonuçlar gösterilmiştir. İlk etapta sıcaklığın etkisi gözlemlenmiştir.

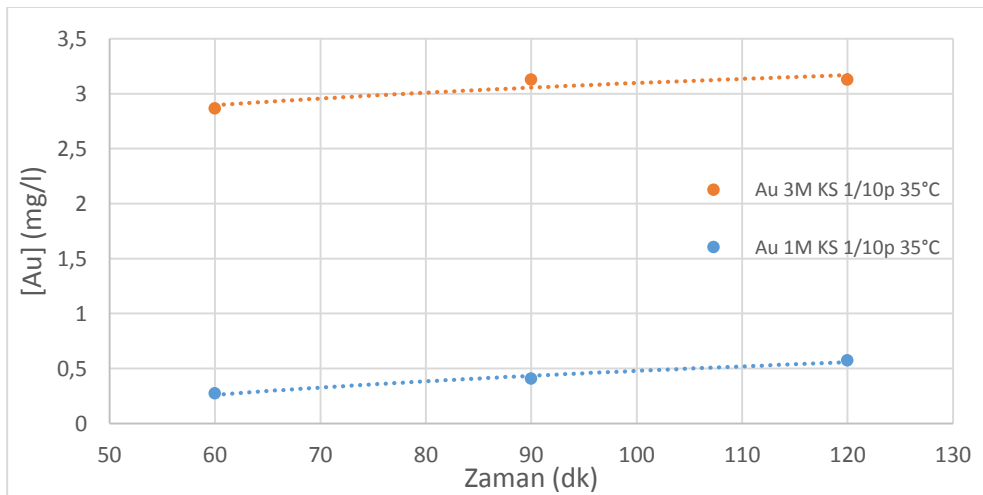
BDK numuneleri incelendiğinde 1M asit konsantrasyonunda ve sabit 1/10 katı/sıvı oranında 35°C’de %2,04 Au çözönmüşken, sıcaklık 55°C’ye çıkarıldığında bu değer %5,90’a çıkmıştır. Benzer şekilde 3M asit konsantrasyonunda ve sabit 1/10 katı/sıvı oranında 35°C’de %11,17 Au çözönmüşken, sıcaklık 55°C’ye çıkarıldığında bu değer %20,98’e çıkmıştır. Kral suyu içerisinde altın çözönlörlüğü sıcaklık arttıkça artmaktadır. Literatör incelendiğinde benzer sonuca Luyima ve diğ. (2011)’de ulaşmıştır.



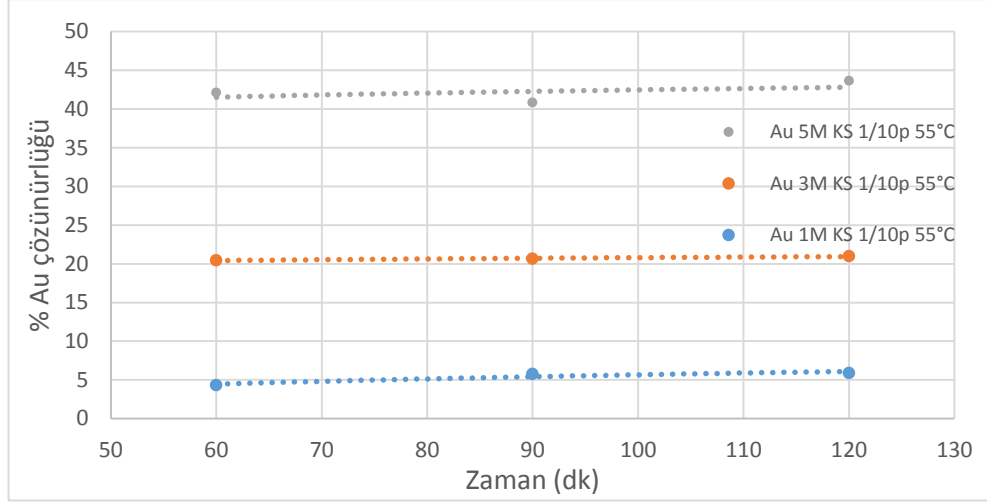
Şekil 5.15: Sabit 1M asit konsantrasyonu ve 1/10 K/S oranında sıcaklığın etkisi.



Şekil 5.16: Sabit 3M asit konsantrasyonu ve 1/10 K/S oranında sıcaklığın etkisi.



Şekil 5.17: Sabit 1/10 K/S ve 35°C sıcaklıkta asit konsantrasyonunun etkisi.

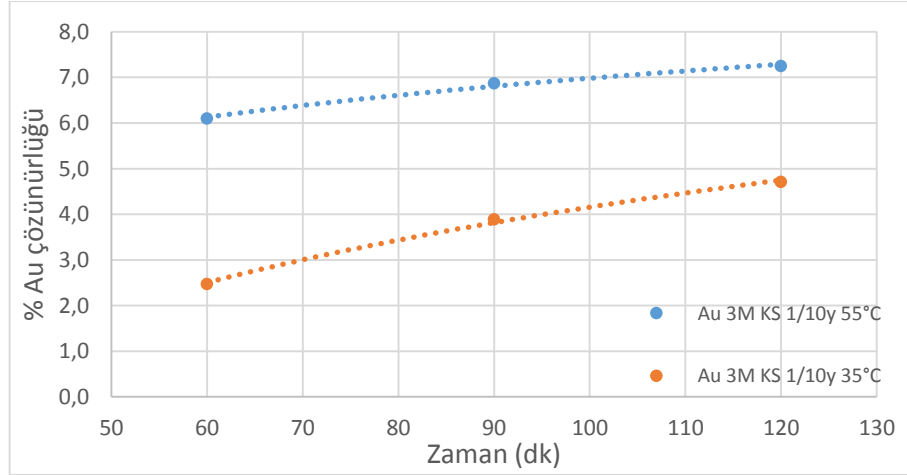


Şekil 5.18: Sabit 1/10 K/S ve 55°C sıcaklıkta asit konsantrasyonunun etkisi.

Asit konsantrasyonunun, kral suyunda altının çözünmesine etkisi ise Şekil 5.17 ve Şekil 5.18’de verilmiştir.

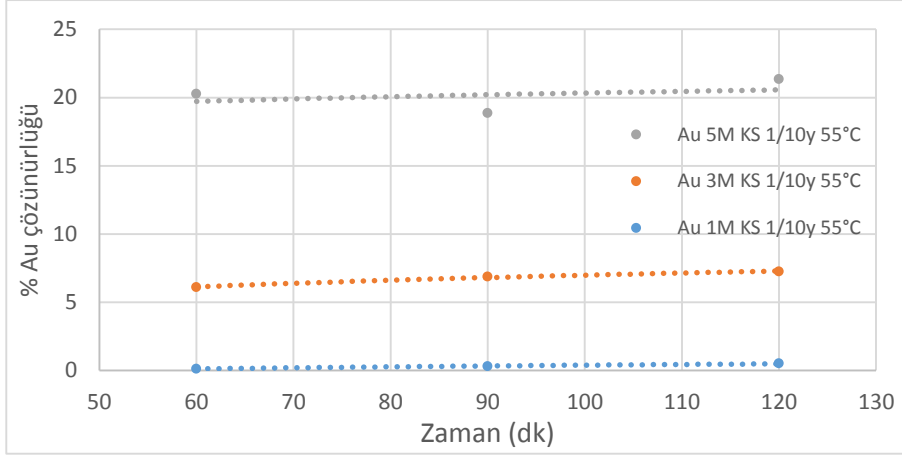
Asit konsantrasyonu arttıkça, kral suyundaki altın çözünürlüğü de artmaktadır. 35°C sıcaklıkta ve 1M asit konsantrasyonunda %2,04 Au çözünürken, konsantrasyon 3M’a %11,17 Au çözünmüştür. Benzer şekilde 55°C sıcaklıkta 1M asit konsantrasyonunda %5,90 Au çözünürken, 3M konsantrasyonda %20,98, 5M konsantrasyonda ise %43,64 Au çözünmüştür.

Entegre numuneleri incelendiğinde ise benzer sonuçlar göze çarpmaktadır. Sıcaklığın entegrelerde bulunan altın çözünmesine etkisi Şekil 5.20’de gösterilmektedir.



Şekil 5.19: Sabit 3M asit konsantrasyonu ve 1/10 K/S oranında sıcaklığın etkisi.

1M konsantrasyonunda bu karşılaştırma yapılamamıştır çünkü 1M ve 35°C sıcaklık koşullarında altın çözünmesi görülmemiştir. 3M konsantrasyonu incelendiğinde ise 35°C’de %4,70 Au çözünürken, 55°C’de bu değer %7,25’e çıkmıştır. Entegrelerdeki altının çözünmesine asit konsantrasyonunun etkisi Şekil 5.21’de gösterilmiştir.



Şekil 5.20: Sabit 1/10 K/S ve 55°C sıcaklıkta asit konsantrasyonunun etkisi.

1M asit konsantrasyonunda %0,5, 3M’da %7,25 ve 5M’da %21,34 Au çözünmüştür. Sonuçlardan da görüldüğü üzere asit konsantrasyonu arttıkça kral suyundaki altın çözünürlüğü de artmaktadır.

5.2.3 Çözündürme kinetiği ve aktivasyon enerjisi

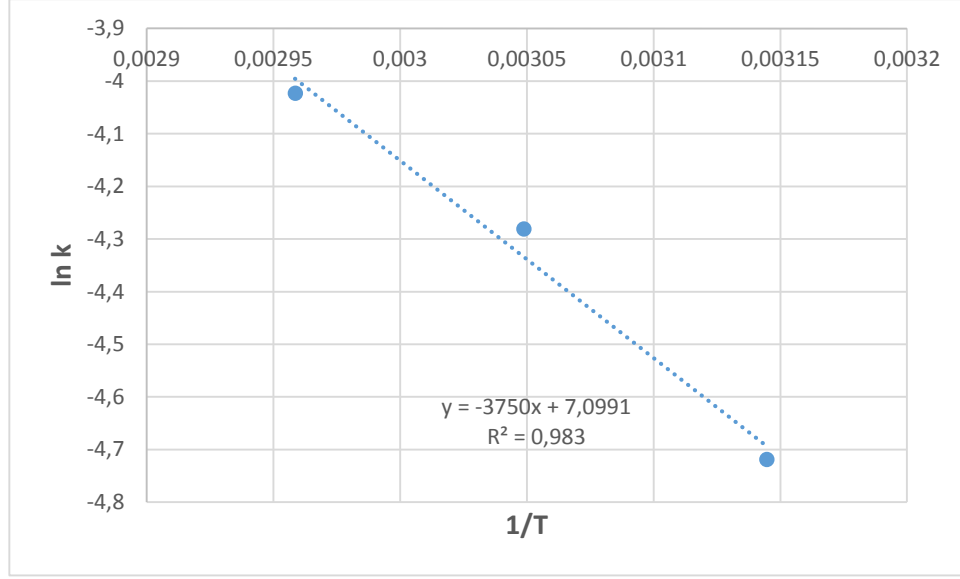
Bakır çözündürmesinde optimum kabul ettiğimiz 5M asit konsantrasyonu ve 1/20 katı/sıvı oranı şartlarında 45°C, 55°C ve 65°C sıcaklıklarda yapılan deneyler kullanılarak her bir sıcaklık için hız sabiti bulunmuştur.

Çizelge 5.5’te, Arrhenius eğrisi çizmek için gerekli hesaplamalar gösterilmiştir.

Çizelge 5.5: Arrhenius eğrisi için gerekli hesaplamalar.

Sıcaklık (°C)	Sıcaklık (°K)	1/T	k	lnk
45	318	0,003145	8,92E-03	-4,71912
55	328	0,003049	1,38E-02	-4,28091
65	338	0,002959	1,79E-02	-4,02295

Çizelge 5.5’te hesaplanan değerler kullanılarak Şekil 5.21’de Arrhenius eğri çizilmiştir. Sonrasında grafiğin eğimi alınmış ve aktivasyon enerjisi bulunmuştur.



Şekil 5.21: Arrhenius eğrisi.

Grafiğin eğimi $-E_a/R$ ye eşitlenmiş ve aktivasyon enerjisi 31,1 kJ/mol bulunmuştur. Bakırın nitrik asitteki çözünme kinetiği reaksiyon kontrollüdür. Çünkü, çözünme reaksiyonu sırasında oluşan N_xO_y gazı sürekli olarak difüzyon tabakasını parçalamakta ve oluşumuna izin vermemektedir. Difüzyon tabakası ortadan kalktığı için difüzyon mekanizması çok hızlı gerçekleşmektedir. Oldukça ekzotermik olan bu reaksiyonda sıcaklık artışıyla gaz çıkışı da artmaktadır. Yavaş olan, yani belirleyici adım kimyasal çözünmedir.

6. GENEL SONUÇLAR

Atık elektrikli ve elektronik atıklardan olan RAM'lere ön işlemler ve hidrometalurjik yöntemlerle metal kazanım işlemleri uygulanmıştır. Çalışmalar neticesinde elde edilen sonuçlar aşağıda irdelenmiştir.

RAM'lere uygulanan lehim alma işleminde 200-220°C sıcaklıkta, 25 dk süre ile fırında tutulmuş ve entegre ile baskılı devre kartı kısımları birbirinden başarı ile ayrılmıştır.

Kırma işleminin ardından öğütme ile entegre numunelerin tane boyutu 16 mikrona; baskılı devre kartlarının tane boyutu ise 12,9 mikrona indirilmiştir.

Baskılı devre kart numunelerine uygulanan nitrik asit liçinde; asit konsantrasyonu, sıcaklık ve katı/sıvı oranı değişkenleri incelenmiştir.

Nitrik asit konsantrasyonu arttıkça bakır çözünürlüğü artmaktadır. En yüksek çözünme verimine, 1/20 katı/sıvı oranı, 65°C sıcaklık ve 10M asit konsantrasyonunda %97,5 ile ulaşılmıştır. Aynı şartlar altında 3M asit konsantrasyonunda %88,5, 5M asit konsantrasyonunda ise %97,4 verim ile bakır çözünmüştür. 5M ile 10M konsantrasyonları karşılaştırıldığında asit kullanımı 2 katına çıkmasına rağmen çözünme verimi sadece %0,1 artış göstermiştir. Ekonomik ve çevresel boyutlar da göz önünde tutularak 5M asit konsantrasyonu optimum koşul seçilmiştir.

5M nitrik asit konsantrasyonunda ve 1/20 katı/sıvı oranında 45°C, 55°C ve 65°C sıcaklıklarda deneyler gerçekleştirilmiş ve sıcaklık arttıkça bakır çözünürlüğünün arttığı görülmüştür. 45°C, 55°C ve 65°C'lerde sırasıyla %90,3, %97,3 ve 97,4 verimleri ile bakır çözünmüştür. 55°C ile 65°C karşılaştırıldığında %0,1'lik fark gözlenmiştir. Ekonomik koşullar göz önünde tutularak 55°C sıcaklık optimum koşul seçilmiştir.

Katı/sıvı oranı etkisi incelendiğinde 5M nitrik asit konsantrasyonu ve 55°C sıcaklıkta yapılan deneyde 1/10 katı/sıvı oranında %91,9; 1/20 katı/sıvı oranında ise %97,3 verim elde edilmiştir. Bu sonuç doğrultusunda azalan katı miktarı ile bakır çözünmesinin arttığı sonucuna ulaşılmıştır.

Bakırın nitrik asitteki çözünme kinetiği 5 M, 1/20 katı/sıvı oranı için 45°C, 55°C ve 65 °C sıcaklıklarında incelenmiş, tepkimenin reaksiyon kontrollü olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Aktivasyon enerjisi 31,1 kJ/mol bulunmuştur.

40 ml kral suyu ve 35°C’de entegre numunelerine yapılan çözündürme işlemlerinde altın çözünmemiştir. 200 ml kral suyu ve 55°C sıcaklık kullanılarak yapılan çözündürme işlemlerinde baskılı devre kartı numunelerinde maksimum %43,6; entegre numunelerinde ise % 21,3 altın çözünmüştür. Numuneler içerisindeki altının gümüş içeriği daha yüksek verimlerde çözünmemesinin muhtemel sebebidir.

KAYNAKLAR

- Abrantes, L. M., & Costa, M. C.** (1994). Electra-oxidation as a pre-treatment for gold recovery. *Hydrometallurgy*, **40**, 99-110.
- Amore, D.** (1999). Electronic product recovery and recycling baseline report: recycling of selected electronic products in the United States. Washington, D.C.
- Arslan, C., & Duman, İ.** (2014). *İstanbul'daki soy metal işleme ve geri kazanım tesis çalışmalarının ve bunları kamu adına denetleyen mühendislerin eğitimi projesi bilgilendirme kitabı*. İstanbul.
- Beck, M.** (2012). Mixed feeling about revised weee directive. *Recycling International*, 30-35.
- Bertram, M., Graedel, T. E., Rechberger, H., & Spatari, S.** (2002). The contemporary European copper cycle: waste management subsystem. *Ecological Economics*(42), 43-57.
- Bhat, V., Rao, P., & Patil, Y.** (2012). Development of an Integrated Model to Recover Precious Metals from Electronic Scrap - A Novel Strategy for E-Waste Management. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, **37**, 397-406. doi: 10.1016/j.sbspro.2012.03.305
- Birloaga, I., De Michelis, I., Ferella, F., Buzatu, M., & Vegliò, F.** (2013). Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery. *Waste Management*, **33**(4), 935-941. doi: 10.1016/j.wasman.2013.01.003
- Commission, E.** (2003). European Commission Directive 2002/96/EC of the European parliament and of the council on waste electrical and electronic equipment. *Official Journal of the European Commission*.
- Commission, E.** (2008). Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain directives (Waste framework directive, R1 formula in footnote of attachment II): <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ.do>.
- Cui, J., & Forssberg, E.** (2003). Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review. *Journal of Hazardous Materials*, **B99**, 243-263.
- Cui, J., & Forssberg, E.** (2007). Characterization of shredded television scrap and implications for materials recovery. *Waste Management*, **27**(3), 415-424.
- Cui, J., & Zhang, L.** (2008). Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *Journal of Hazardous Materials*, **158**(2-3), 228-256. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.02.001

- Çelik, C.** (2007). *Elektrik elektronik atıklardan metal ve plastik geri kazanımının araştırılması*. (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Çevikel, B.** (2009). *Elektronik atıklardan değerli metal geri kazanımı*. (yüksek lisans), Sakarya Üniversitesi, Sakarya.
- Çevre, T., & Bakanlığı, O.** (2004). Atık Elektrikli ve Elektronik Eşyaların Kontrolü Yönetmeliği Taslağı. *TC Resmi Gazete*, 01 Ağustos 2004.
- Çevre, T., & Bakanlığı, O.** (2005). Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği. *TC Resmi Gazete*(25755).
- Çevre, T., & Bakanlığı, O.** (2012). Atık Elektrikli ve Elektronik Eşyaların Kontrolü Yönetmeliği. *TC Resmi Gazete*(28300).
- Çığgı, C. K.** (2006). *Elektrikli ve elektronik ekipman atıklarının geri kazanımı için tesis konstrüksiyonu ve sistem parametrelerinin araştırılması*. (yüksek lisans), İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Deveci, H., Akcil, A., Aydın, U., Yazıcı, E., & Akçil, A. U.** (2010). Extraction of copper from scrap TV boards by sulphuric acid leaching under oxidising conditions. *Going Green-Innovation*.
- Directive, C.** (1975). 75/442/EEC of 15 July 1975 on waste. *OJ L*, **194**(25.7), 1.
- Directive, E.** (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 of the European Union L*, **197**, 38-71.
- Directive, R.** (2003). Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. *Official Journal of the European Union*, **13**, L37.
- Eskici, M.** (2006). *Elektronik hurda ve baskı devrelerinden metal geri kazanımına yönelik ön işlemler ve proses optimizasyonu*. (yüksek lisans), İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Goosey, M., & Kellner, R.** (2003). Recycling technologies for the treatment of end of life printed circuit boards (PCBs). *Circuit World*, **29**(3), 33-37. doi: 10.1108/03056120310460801
- Ha, V. H., Lee, J.-c., Jeong, J., Hai, H. T., & Jha, M. K.** (2010). Thiosulfate leaching of gold from waste mobile phones. *Journal of Hazardous Materials*, **178**(1-3), 1115-1119. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.01.099
- Habashi, F.** (1986). *Hydrometallurgy* (M. Canbazoglu, Trans. Vol. XXV). Ankara.
- Hagelüken, C.** (2006a). Recycling of electronic scrap at umicore precious metals refining. *Acta Metallurgica Slovaca*, **12**, 111-120.
- He, W., Li, G., Ma, X., Wang, H., Huang, J., Xu, M., & Huang, C.** (2006). WEEE recovery strategies and the WEEE treatment status in China. *Journal of Hazardous Materials*, **136**(3), 502-512. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.04.060

- Hilson, G., & Monhemius, A. J.** (2006). Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future? *Journal of Cleaner Production*, **14**(12-13), 1158-1167. doi: 10.1016/j.jclepro.2004.09.005
- Huang, K., Guo, J., & Xu, Z.** (2009). Recycling of waste printed circuit boards: A review of current technologies and treatment status in China. *Journal of Hazardous Materials*, **164**(2-3), 399-408. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.08.051
- Jianzhi Li, P.** (2004). *2004 IEEE International Symposium on Electronics and the Environment*: IEEE.
- Jing-ying, L., Xiu-li, X., & Wen-quan, L.** (2012). Thiourea leaching gold and silver from the printed circuit boards of waste mobile phones. *Waste Management*, **32**, 1209-1212.
- Joda, N. N., & Rashchi, F.** (2012). Recovery of ultra fine grained silver and copper from PC board scraps. *Separation and Purification Technology*, **92**, 36-42.
- Kang, H.-Y., & Schoenung, J. M.** (2006). Economic analysis of electronic waste recycling: Modeling the cost and revenue of a materials recovery facility in California. *Environmental Science Technologies*, **40**, 1672-1680.
- Khatriwal, D. S., Kraeuchi, P., & Widmer, R.** (2009). Producer responsibility for e-waste management: Key issues for consideration – Learning from the Swiss experience. *Journal of Environmental Management*, **90**(1), 153-165. doi: 10.1016/j.jenvman.2007.08.019
- Kinoshita, T., Akita, S., Kobayashi, N., Nii, S., Kawaizumi, F., & Takahashi, K.** (2003). Metal recovery from non-mounted printed wiring boards via hydrometallurgical processing. *Hydrometallurgy*, **69**(1-3), 73-79. doi: 10.1016/s0304-386x(03)00031-8
- Lee, C.-H., Tang, L.-W., & Popuri, S. R.** (2010). A study on the recycling of scrap integrated circuits by leaching. *Waste Management & Research*.
- Long Le, H., Jeong, J., Lee, J.-C., Pandey, B. D., Yoo, J.-M., & Huyunh, T. H.** (2011). Hydrometallurgical Process for Copper Recovery from Waste Printed Circuit Boards (PCBs). *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, **32**(2), 90-104. doi: 10.1080/08827508.2010.530720
- Luyima, A., Shi, H., Zhang, L., & Jiang, Y.** (2011). Leaching studies for metals recovery from waste printed wiring boards. *JOM*, **63**(8), 38-41.
- MEB.** (2012). *Bilişim Teknolojileri Bellek Birimleri*. Ankara.
- Mecucci, A., & Scott, K.** (2002). Leaching and electrochemical recovery of copper , lead and tin from scrap printed circuit boards. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **77**, 449-457.
- Mühür, T. A.** (2015). *Moebius elektrolizi anot çamurlarından platin grubu metallerin uzaklaştırılması ve geri kazanımı*. (yüksek lisans), İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

- Oh, C. J., Lee, S. O., Yang, H. S., Ha, T. J., & Kim, M. J.** (2003). Selective Leaching of Valuable Metals from Waste Printed Circuit Boards. *Journal of the Air & Waste Management Association*, *53*(7), 897-902. doi: 10.1080/10473289.2003.10466230
- Park, Y. J., & Fray, D. J.** (2009). Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards. *Journal of Hazardous Materials*, *164*(2-3), 1152-1158. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.09.043
- Petter, P. M. H., Veit, H. M., & Bernardes, A. M.** (2014). Evaluation of gold and silver leaching from printed circuit board of cellphones. *Waste Management*, *34*(2), 475-482. doi: 10.1016/j.wasman.2013.10.032
- Puckett, J., Byster, L., Westervelt, S., Gutierrez, R., Davis, S., Hussain, A., & Dutta, M.** (2002). Exporting harm the high-tech trashing of Asia. In Jim Puckett & Ted Smith (Eds.). China.
- Quinet, P., Proost, J., & Van Lierde, A.** (2005). Recovery of precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical processing routes. *Minerals & Metallurgical Processing*, *22*(1), 17-22.
- Sheng, P. P., & Etsell, T. H.** (2007). Recovery of gold from computer circuit board scrap using aqua regia. *Waste Management & Research*, *25*(4), 380-383. doi: 10.1177/0734242x07076946
- 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.
- UNEP.** (2005). Minimizing hazardous wastes: a simplified guide to basel convention. United Nations Environment Programme (UNEP/SPC).
- Veit, H. M., Diehl, T. R., Salami, A. P., Rodrigues, J. S., Bernardes, A. M., & Tenório, J. A. S.** (2005). Utilization of magnetic and electrostatic separation in the recycling of printed circuit boards scrap. *Waste Management*, *25*(1), 67-74. doi: 10.1016/j.wasman.2004.09.009
- White, C. D., Masanet, E., Rosen, C. M., & Beckman, S. L.** (2003). Product recovery with some byte: an overview of management challenges and environmental consequences in reverse manufacturing for the computer industry. *Journal of Cleaner Production*, *11*(4), 445-458. doi: 10.1016/s0959-6526(02)00066-5
- 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. doi: 10.1016/j.eiar.2005.04.001
- Yazıcı, E. Y., & Deveci, H.** (2009). E-atıklardan metallerin geri kazanımı. *Madencilik Türkiye*, *48*(3), 3-18.
- Yu, J., Williams, E., & Ju, M.** (2010). Analysis of material and energy consumption of mobile phones in China. *Energy Policy*, *38*(8), 4135-4141. doi: 10.1016/j.enpol.2010.03.041
- Zhang, S., & Forssberg, E.** (1999). Intelligent Liberation and classification of electronic scrap. *Powder Technology*, *105*, 295-301.

- Zhang, Y., Liu, S., Xie, H., Zeng, X., & Li, J.** (2012). Current Status on Leaching Precious Metals from Waste Printed Circuit Boards. *Procedia Environmental Sciences*, **16**, 560-568. doi: 10.1016/j.proenv.2012.10.077
- 2011/65/EU.** (2011). Directive of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substance in electrical and electronic equipment (RoSH) *Official Journal*, L 174.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Özgün ÜNAL

Doğum Yeri ve Tarihi: Bandırma/1988

E-Posta: unalozgn@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans:** 2012, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği
- **Yüksek Lisans:** 2015, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN

- Ünal Ö., Arslan C., Ertürk S., 2016. Recovery of Metallic Values that Random Access Memories via Hydrometallurgical Treatments, *145th Annual Meeting & Exhibition (TMS 2016)*, February 14-18 2016, Tennessee, USA. (Kabul edildi)