



Orijinal Araştırma / Original Research

E-ATIKLARDAN METAL KAZANIMINDA ÇÖZÜCÜLERİN VE OKSİTLEYİCİLERİN ETKİLERİ

EFFECTS OF SOLVENTS AND OXIDANTS ON METAL RECOVERY FROM E-WASTES

Ayşenur Tuncuk^{a,*}

^a Süleyman Demirel Üniversitesi, Müh. Fakültesi, Maden Müh. Bölümü, Mineral-Metal Kazanım ve Geri Dönüşüm Araştırma Grubu, Isparta, TÜRKİYE

Geliş Tarihi / Received : 07 Haziran / June 2018

Kabul Tarihi / Accepted : 19 Temmuz / July 2018

ÖZ

Anahtar Sözcükler:

Hidrometalürji,
 E-atık,
 Metal kazanımı,
 Atık CPU (merkezi işlemci ünitesi).

Bu çalışma, alternatif çözücüler kullanarak bakır, altın ve gümüşün geri kazanımı için atık merkezi işlemci ünitelerinin (CPU) liç süreciyle ilgilidir. Fiziksel ön işlemler (boyut küçültme, ayıklama) ve hidrometalürjik yöntemler kullanılarak yüksek verimlerle metallerin kazanımı hedeflenmiştir. Kimyasal liç testleri kapsamında 2³ tam faktöriyel tasarım testleri yürütülmüştür. Metal kazanım verimi üzerine reaktif (I₂, H₂SO₄, NH₃) derişimi, oksitleyici (H₂O₂, (NH₄)₂S₂O₈) derişimi, katı/sıvı oranının etkileri, varyans analizi (ANOVA) ile incelenmiştir, etkin değerlere bağlı modeller oluşturulmuştur. Metal kazanımlarını arttırmak amacıyla iki aşamalı reaktör liç testleri yürütülmüştür. Birinci aşamada H₂SO₄+H₂O₂ liçi ile %95,60 bakır, ikinci aşamada I₂+H₂O₂ liçi ile %99,92 altın, %99,81 gümüş kazanım verimleri elde edilmiştir.

ABSTRACT

Keywords:

Hydrometallurgy,
 E-waste,
 Metal recovery,
 Waste CPU (central processing unit).

The study presents the process of leaching waste central processing units (CPU) to recover copper, gold and silver by using alternative solvents. Physical pre-treatments (size reduction, dismantling) followed by hydrometallurgical methods were used to achieve metals recovery with high efficiencies. 2³ full factorial design tests were conducted in chemical leaching tests. The effects of reagent (I₂, H₂SO₄, NH₃) concentration, oxidant (H₂O₂, (NH₄)₂S₂O₈) concentration, solid/liquid ratio on the metal recovery yield were studied by analysis of variance (ANOVA), models related to the effective values were created. In order to improve the metal recovery, two-step reactor leaching tests were conducted. 95.60% copper recovery was obtained in the first step with H₂SO₄+H₂O₂ leaching, 99.92% gold and 99.81% silver recoveries were obtained in the second step with I₂+H₂O₂ leaching.

* Sorumlu yazar / Corresponding author: aysenurtuncuk@sdu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0001-9424-0758>

Bu makalenin tüm yayın hakları TMMOB Maden Mühendisleri Odası'na aittir © 2018 /

Copyright © 2018 Published by UCTEA Chamber of Mining Engineers of Turkey. All rights reserved.

GİRİŞ

Hızla gelişen teknoloji ile birlikte elektronik ürünlerin çeşitliliği ve kullanımı hızla artmakta; ancak, bu ürünlerin kullanım ömürleri de aynı hızla azalmaktadır. Dünyada bilgisayar satışları ortalama %10 oranında, ülkemizde ise daha yüksek oranda (>%14) artmaktadır (Kang ve Schoenung, 2005; Yazıcı vd, 2010). Diğer taraftan bir bilgisayarın ömrü 2-3 yıla ve bir merkezi işlemci ünitesi (CPU) ömrü 2 yıla düşmüştür (Betts, 2008; Ozturk, 2015). Tüketimdeki bu hızlı artış ile birlikte hurdaya ayrılan atık elektrik elektronik ekipman (AEEE veya E-atık) miktarı da önemli oranda artmaktadır, hatta yıllık ortalama %3-5 artış hızı ile Avrupa'da en hızlı büyüyen atık türü olarak belirtilmektedir (Hischier vd, 2005). Kişi başına üretilen E-atık miktarının 14-20 kg/yıl olduğu tahmin edilmektedir (Goosey, 2004; Huisman vd, 2007). E-atıklar, evsel atıklara oranla 3 kat daha hızlı artmaktadır ve buna paralel olarak E-atıkların evsel atıklar içindeki payı %8'e ulaşmıştır (Widmer vd, 2005). Özellikle son yıllarda artan çevresel kaygılar nedeniyle dünyada, E-atıklardan geri dönüşüm/kazanım uygulamaları yasal sınırlama ve yükümlülüklerle zorunlu hale gelmektedir. E-atıklardan metallerin geri kazanımını zorunlu hale getiren 2002/96/EC sayılı "Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) (Atık Elektrik ve Elektronik Cihazları)" yönergesi Avrupa Birliği tarafından yayımlanmıştır. Bu yönergeye uyumlu olarak T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı'nca hazırlanan 22 Mayıs 2012 tarihli ve 28300 sayılı "Atık Elektrik Elektronik Eşyaların (AEEE) Kontrolü Yönetmeliği", geri dönüşüm/kazanıma yönelik çeşitli sınırlama ve yükümlülükler getirmiştir. Bu yönetmelikle, ülkemizde de E-atıkların geri dönüşümü/kazanımı yasal olarak zorunlu hale gelmiştir.

E-atıkların geri dönüşümü, en uygun atık yönetimi olarak öngörülmektedir. Dünya'da yapılan çalışmalarda E-atıkların ikincil kaynak olarak değerlendirilmesine yönelik çevresel, teknik ve ekonomik açıdan uygun bir geri dönüşüm yönteminin geliştirilmesi bu çalışmaların en önemli çıktısı olmaktadır. Bunun yanı sıra, E-atıkların toplanması konusunda tüketicilerin bilinçlendirilmesi ve geri dönüşüme tabi tutulacak atık oranlarının artırılması, atıklardan Cu, Au, Ag ve Pd kazanımı başta olmak üzere metalik ürünlerin eldesi, atıkların geri dönüşümü ile atıkların rehabilitasyonu ve dolgu

alanlarına depolanacak atık miktarının azaltılması gibi birçok konuda önem arz etmektedir (Erüst vd, 2013; Akcil, 2016).

E-atıklarda bulunan metallerin önemli bir bölümü bu atıkların baskılı devre kartlarında bulunmaktadır (USGS, 2001; Goosey ve Kellner 2003). İçerdiği Au, Cu, Pd ve Ag metalleri atık baskılı devre kartlarının ekonomik açıdan önemini ortaya koymaktadır. Bu nedenle, geri dönüşümde öncelikli olarak bu metalleri kazanmaya odaklanılmalıdır (Yu vd, 2009; Sahin vd, 2015). Baskılı devre kartları (PCB), merkezi işlemci ünitesi (CPU) ve bellek (RAM) adı verilen iki kısımdan oluşmaktadır. Bu parçalar, atık bilgisayarlardan elle ayrılmaktadır ve özellikle ilgi çekicidir, çünkü diğer bileşenlere göre daha yüksek oranda değerli metaller içerirler. CPU, bilgisayarın birimlerinin çalışmasını ve bu birimler arasındaki veri akışını kontrol eden, veri işleme görevlerini yerine getiren önemli bir elektronik parçadır. CPU'ların kaplama ve pinlerinde, entegre devrelerin mikro tellerinde altın bulunmaktadır (Bidini vd, 2015). PCB'ler 0,2-0,7 g/kg altın ve gümüş içeriklerine sahipken, CPU içeriğinde yaklaşık 2-4 g/kg altın ve gümüş bulunmaktadır (Birloaga vd, 2013). E-atıklardan altın/gümüş kazanımı, cevherlerden kazanım ile kıyaslandığında, e-atıkların çok yüksek değerli metal içerikleri nedeniyle ikincil hammadde olarak tercih edildiği görülmektedir.

Uygulamanın daha zor olduğu ve gelişim aşamasında olan halojen liç reaktifleri ile metal kazanımı nispeten daha sağlıklı, güvenilir ve yüksek kimyasal stabilitesine sahip bir yöntemdir (Tuncuk vd, 2012). Halojen liçi klor, brom ve iyot liçini içermektedir. İyodin liçinin avantajları; (1) hızlı liç, (2) iyi seçicilik, ana metallerden daha az liç miktarı, (3) anotta altın geri dönüştürüldüğü sırada, iyodin indirgenerek daha kolay bir şekilde yeniden üretilmesi, (4) zayıf bir alkalın ortam içinde iyodin liçi için korozyon oluşmaması; (5) toksisite oluşmamasıdır. Ayrıca, altın ve iyot ile oluşturulan kompleksler, altın ve halojen ile oluşturulan komplekslere göre en kararlı komplekslerdir (Zhang vd, 2012; Konyratbekova vd, 2015a; Sahin vd, 2015). İyodin liçi, siyanür dışı liç süreçlerinde alternatif bir teknolojidir. Analizlerde altın içerikli materyallerden altının halojen liçi, özellikle de iyodin liçi siyanür prosesine alternatif yöntemler olduğunu göstermiştir. Altın çözeltisinin

I_2/I^- çözeltilerindeki hızı, siyanür çözeltilisinde göre 22 kat, tiyoüre çözeltilisine göre ise 5 kat daha fazladır. I_2/I^- çözeltileri ekolojik olarak çevreye daha az zararlı çözücülerdir. Cevherlerden veya atıklardan iyodin liçi ile altın kazanımının temel dezavantajı yüksek çözücü maliyetidir. Altın kazanımı için çözücü olarak iyodinin kullanımında, yeniden kullanım ve rejenerasyonu gibi yöntemler dikkate alınarak rekabet gücü artırılmaktadır (Akçil vd, 2015; Konyratbekova vd, 2015b).

Persülfat, bazik çözeltilerde güçlü bir oksitleyici olarak bilinmektedir ve metalin geri kazanımı için alkali çözeltilerde bir liç ajanı olarak kullanılmaktadır (Reed vd, 2005, Park vd, 2007). Persülfat iyonlarının güçlü oksidasyon özellikleri şelatlı demir (Block vd, 2004), demir nanopartiküller (Zhu vd, 2016), bakır iyonları (Liu vd, 2012; Liang vd, 2013) veya güçlü bir baz (Furman vd, 2010) kullanılarak aktive edilebilir. Demir ve bakır aktivasyon yöntemleri, persülfat türlerinin yüksek oranda reaktif sülfat radikallerine ayrışmasını sağlarken, güçlü baz içeren yöntem, doğrudan reaktif oksijen türlerinin oluşumuna yol açmaktadır. Son yıllarda altınla kaplanmış E-atıklardan altın kazanımı için persülfat tuzları kullanılarak bazı stratejiler önerilmiştir (Syed, 2006; Alzate vd, 2016). Yapılan çalışmalarda persülfatın rolü, metalik substratı (Ni, Fe, Cu) okside etmek ve liç işlemi ile çözeltiye almak olmuştur. Oksidasyon işlemi, belirtilen akış hızlarında sıcaklık ve oksijen ilavesiyle güçlendirilmiştir. Bu çalışmalarda metalin kaplandığı yüzeyden kazanılması amaçlanmıştır. Yapılan birçok çalışmada persülfat sistemleri kullanılarak çinko, altın, gümüş ve lityumun geri kazanımı başarılı bir şekilde geliştirilmiştir (Babu vd, 2002; Syed, 2006; Alzate vd, 2016; Hyk ve Kitka, 2017; Ji vd, 2017; Zhong vd, 2017). Amonyum persülfatın, SO_4^{2-} üretimi için 2.01V'luk yüksek indirgenme potansiyeli nedeniyle altının yüzeyden alınmasında en yüksek etkinliğe sahip olduğu belirtilmiştir (Alzate vd, 2016). Hidrojen peroksitin amonyum persülfat ile birlikte kullanımının ise reaksiyon hızını arttırdığı ve reaktif tüketimini azalttığı görülmüştür. Optimum koşullarda (0,8mol/l amonyum persülfat derişimi, 1:30 katı/sıvı oranı, 14,45ml hidrojen peroksit ilavesi, 80°C ve 30 dakika) %98,95 altın kazanımı %93,105 saflıkta elde edilmiştir (Lu ve Xu, 2017). Amonyum persülfat, aynı zamanda asidik çözeltiler ile birlikte kullanıldığında (sodyum ve potasyum

persülfat reaktifleri ile kıyaslandığında) yüksek metal (özellikle Cu, Ni, Zn) kazanımları elde edilmesinde etkin bir oksitleyicidir (Babu vd, 2002, Sahu ve Asselin, 2012). Elde edilen literatür bilgileri amonyum persülfatın E-atıklardan metallerin kazanımında kullanılabilir alternatif bir reaktif olduğunu göstermektedir.

Bu çalışmada atık CPU numunesinde bulunan metallerin alternatif reaktifler ile kazanılmasının faktöriyel tasarım yöntemi ile optimizasyonunun yapılması ve farklı parametrelerin metal kazanım verimleri üzerindeki etkilerinin incelenmesi hedeflenmiştir.

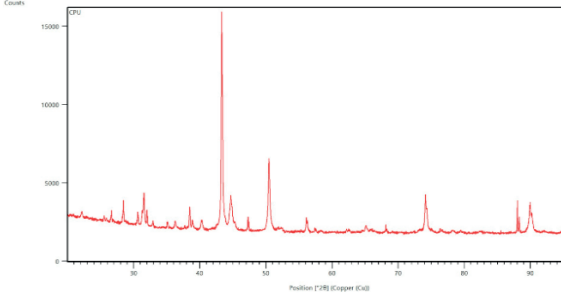
1. MALZEME VE YÖNTEM

1.1. Malzeme

Deneysel çalışmalarda kullanılan atık CPU numuneleri Exitcom Recycling Ltd. Şti. (Kocaeli)'den temin edilmiştir. Atık CPU'lara, kimyasal liç testlerine hazırlama amacıyla boyut küçültme işlemleri uygulanmıştır. Uygulanan boyut küçültme işleminin niteliği deneysel çalışmalara bağlı olmakla birlikte kimyasal liç aşamasındaki verim oranları da dikkate alınarak en uygun çalışma boyutu belirlenmiştir. İki aşamada yapılan boyut küçültme işlemlerinin ilk aşamasında yaklaşık 8kg atık CPU örneğinin tamamı ilk olarak tungsten karbür kaplamalı çeneli kırıcıda (Retsch, BB100) kapalı devre olarak kırılmıştır. Sonraki aşamada ise rotorlu öğütücüde (Retsch SK100) -2 mm, -1 mm ve -0,500 mm şeklinde öğütme işlemi gerçekleştirilmiş ve numuneler -0,250 mm elekte elenmiştir. Eleme işleminde numunelerin elek üstünde kalan kısmının (+0,250 mm) tamamını -0,250 mm'ye indirmek için tekrar öğütücüde (Retsch ZM200) öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Tüm numune hazırlama işlemlerinin sonunda atık CPU numunesinin tamamı -0,250 mm'ye indirilerek kimyasal liç işlemleri için hazır hale getirilmiştir.

Numunenin mikroskopta optik özellikleri ile tanımlanamayacak kadar küçük boyutta olan içeriğinin tanımlanabilmesi için X-ışınları difraktometresi (XRD) analizleri (PANalytical X'Pert3 Powder) yapılmış ve atık CPU numunesinde bakır, altın ve gümüş içerikli bileşenler tespit edilmiştir (Şekil 1). Atık CPU numunesinin kimyasal içeriği Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) cihazı

(Agilent, 240FS) ile belirlenmiştir. Numunelerin içeriğindeki bakır, altın, gümüş ve paladyum gibi metallerin dağılımı kimyasal analiz ile elde edilmiştir. Kimyasal liç testleri süresince belirli zamanlarda alınan örneklerin kimyasal analizleri de AAS cihazı ile yapılmıştır. Atık CPU numunesinin kimyasal içeriği, katı numune örneğinin EPA 3050B yöntemi kullanılarak kral suyu ile çözdürülmesi ve çözültiden metal analizlerinin AAS cihazında yapılması ile belirlenmiştir (Çizelge 1).



Şekil 1. Atık CPU numunesinin XRD analizi

Çizelge 1. Atık CPU numunesinin kimyasal içeriği

İçerik	Derişim (ppm)
Cu	114000
Ag	964
Au	680
Pd	18

1.2 Yöntem

1.2.1. Tam Faktöriyel Tasarım Kimyasal Liç Testleri

Numunelerin boyut küçültme işlemlerinin ardından bakır, altın ve gümüş bakımından zengin olan atık CPU numunesinin kimyasal liç deneyleri 600ml'lik cam kapaklı reaktörlerde 250ml çalışma hacminde, ısıtıcılı manyetik karıştırıcı (Velp, Arc) ve Dijital Overhead teflon uçlu karıştırıcı (Heidolph, RZR 2021) kullanılarak, sıcaklık ve karıştırma hızı kontrollü şekilde yapılmıştır. Liç işlemleri sonunda yüklü liç çözeltisinden örnekler alınmış, gerekli seyreltmeler yapılarak metal içerikleri AAS cihazı ile belirlenmiştir.

Yates deneysel düzen tekniği ile gerçekleştirilen kimyasal liç testlerinde kullanılan değişken parametrelerin belirlenen değer aralıklarına göre, 2ⁿ tam faktöriyel deney tasarımı ile 3 farklı faktör dik-

kate alınmış ve Yates deneysel düzen tekniği kullanılarak kimyasal liç testleri oluşturulmuştur. Tüm kimyasal liç testleri için test edilen faktörler ve seviyeleri Çizelge 2-3'te gösterilmiştir. Deneysel çalışmalarda göz önüne alınan faktörler katı/sıvı oranı, reaktif (I₂, NH₃, H₂SO₄) ve oksitleyici (H₂O₂, APS) derişimleridir. Liç süreleri iyodin liçi için 2 saat, sülfürik asit ve amonyak liçi için 5 saat olarak sabit tutulmuştur. Seviyeler ANOVA (Analysis of Variance, Varyans Analizi) ile geniş bir yansıma yüzey alanı hesaplamak üzere belirtilen oranlarda seçilmiştir (Montgomery, 2001). Tüm deneysel çalışmalar Yates deneysel düzen tekniği ile tam faktöriyel deney tasarımı çalışması esasına göre yürütülmüş ve sonuçlar ANOVA yöntemiyle değerlendirilmiştir. Ana etkiyi ve girişimleri belirlemek üzere çeşitli faktörlerin çalışıldığı durumlarda tam faktöriyel dizayn çalışmalarına uygulanan ANOVA yöntemi, etkili, gerçek bir değerlendirme yöntemidir. ANOVA testi ile, deneysel verilerle ilgili daha kısa zamanda, daha net yorumlar yapılabilmektedir. Çok sayıda kontrol edilmesi gereken değişken parametrelerin olduğu deneysel süreçlerde, tüm parametreleri içermek yerine sadece anlamlı parametrelerin etkisini incelemek üzere geliştirilen bazı matematiksel modellerin kullanımı gerekmektedir. Matematiksel modelin geliştirilmesinde anlamlı parametreler ile verilerin değerlendirilmesi sonucu elde edilen modeller, Yates deneysel düzen tekniğine dayanarak Minitab 14 İstatistik Programı (Minitab, 2004) ile çoklu lineer regresyon metodu kullanılarak oluşturulmuştur.

Çizelge 2. H₂O₂ ilavesi ile I₂ liç testlerinde araştırılan faktörler ve seviyeleri

Kod	Faktör (değişken)	Seviye		
		-1	0	1
A	I ₂ derişimi (M)	0,5	1,25	2
B	H ₂ O ₂ derişimi (M)	1	2	3
C	k/s oranı (%)	5	10	15

Çizelge 3. APS ilavesi ile NH₃ ve H₂SO₄ liç testlerinde araştırılan faktörler ve seviyeleri

Kod	Faktör (değişken)	Seviye		
		-1	0	1
A	NH ₃ / H ₂ SO ₄ derişimi (M)	0,5	1,25	2
B	APS derişimi (M)	0,5	1	1,5
C	k/s oranı (%)	5	10	15

Kimyasal liç testlerinde her bir test için çözeltiler deneysel planda belirlenen miktarda analitik saf-lıkta kimyasallar kullanılarak ve CPU numunesi eklenerek yürütülmüştür. Her bir test için belirli sürelerde liç çözeltilerinden örnekler alınarak kimyasal içerikleri AAS cihazı ile belirlenmiştir.

1.2.2. Reaktör Liçi Testleri

Bu aşamada faktöriyel tasarım testlerinden sonra ANOVA analizi ile belirlenen etkin ana faktörler dikkate alınarak liç koşulları düzenlenmiş, seçimi- li metal kazanımı amacıyla 2L'lik reaktörlerde iki aşamalı liç deneyleri yapılmıştır. İlk aşamada, liç

çözeltilerinden öncelikle Cu kazanımı için H_2O_2 ila- vesi ile H_2SO_4 liçi testleri gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada kimyasal liç testleri ve ANOVA analizi sonuçlarına göre, Au ve Ag kazanımı için H_2O_2 ila- vesi ile I_2 liçi için liç koşulları belirlenmiş ve liç test- leri gerçekleştirilmiştir. Liç testleri sonunda yüklü çözeltilerden alınan örnekler ile Cu, Au ve Ag içerikleri AAS cihazı ile analiz edilmiştir. Deneysel koşullar ile ilgili detaylar Çizelge 4'te gösterilmiştir. Birinci aşamada gerçekleştirilen her bir test sonrasında (I ve II), katı-sıvı ayırımı yapılarak elde edilen katı numune ile ikinci aşamadaki reaktör liçi testleri (A ve B) gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4. İki aşamalı reaktör liçi testleri için deney koşulları

1. aşama		$H_2SO_4+H_2O_2$ Liçi			
Kod	H_2SO_4 (M)	H_2O_2 (M)	k/s oranı (%)	Süre (sa)	Sıcaklık (°C)
I	1,2	2,4	10	3	80
II	0,3	1	10	2	Oda sıcaklığı
2. aşama		$I_2+H_2O_2$ Liçi			
Kod	I_2 (%)	H_2O_2 (%)	k/s oranı (%)	Süre (sa)	Sıcaklık (°C)
A	3	2	5	2	Oda sıcaklığı
B	3	3	5	2	Oda sıcaklığı

2. BULGULAR

2.1. İyodin Liçi ve ANOVA Analizi

Çizelge 5 tam faktöriyel dizayn esas alınarak oluşturulmuş deneysel koşulları ile iyodin liçi işlemleri sonunda elde edilen Au ve Ag verimlerini (%) göstermektedir. Testler Yates metodu ile

uyumlu olarak numaralandırılmıştır. Çizelge 5'te (a) faktörü, I_2 derişiminin yüksek seviyede, diğer faktörlerin düşük seviyede kullanıldığını; (bc) fak- törü, H_2O_2 derişimi ve katı/sıvı oranı değerlerinin yüksek, I_2 derişiminin düşük seviyede olduğunu belirtmektedir. Faktörlerde görülen (+) ve (-) işa- retler de sırasıyla faktörlerin yüksek ve düşük se-

Çizelge 5. I_2 liçi 23 tam faktöriyel dizayn deney koşulları ve Au ve Ag kazanım verimleri

Test no	İşlem	A (I_2)	B (H_2O_2)	C (k/s oranı)	A (%)	B (%)	C (%)	Au (%)	Ag (%)
1	(1)	-	-	-	0,5	1	5	50,00	62,55
2	a	+	-	-	2	1	5	97,06	71,99
3	b	-	+	-	0,5	3	5	71,47	82,16
4	ab	+	+	-	2	3	5	97,35	90,66
5	c	-	-	+	0,5	1	15	22,94	35,68
6	ac	+	-	+	2	1	15	43,82	42,32
7	bc	-	+	+	0,5	3	15	62,94	64,00
8	abc	+	+	+	2	3	15	76,47	71,37
9	I	0	0	0	1,25	2	10	66,18	73,44
10	II	0	0	0	1,25	2	10	69,71	73,96
11	III	0	0	0	1,25	2	10	67,94	74,27

viyede kullanıldığını göstermektedir. (0) ile gösterilen işlemler, orta nokta (orta seviye) deneylerini temsil etmektedir. İyodin liçi verilerine göre; en yüksek Au ve Ag kazanım verimleri %2 I₂ derişimi, %3 H₂O₂ derişimi, %5 katı/sıvı oranı, oda sıcaklığında ve 2 saat liç süresi sonunda sırasıyla %97,35 ve %90,66 olarak (ab testinde) elde edilmiştir.

Ana etkiyi ve girişimleri belirlemek üzere çeşitli faktörlerin çalışıldığı durumlarda tam faktöriyel

dizayn çalışmalarına uygulanan ANOVA yöntemi, etkili, gerçek bir değerlendirme yöntemidir (Özensoy, 1982; Milton ve Arnold, 1995; Montgomery, 2001). Yates deney düzeneği oluşturulurken ANOVA yöntemine göre yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen veriler Çizelge 6-7'de verilmiştir. Hesaplamalar sonucu elde edilen etki değerleri ve Au ve Ag kazanım verimlerini etkileyen ana faktör ve girişim etkileri Şekil 2-3'te gösterilmiştir.

Çizelge 6. Yates deneysel düzen metoduna göre yapılan I₂ liçi sonunda elde edilen Au kazanım verimlerinin ANOVA analizi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Yates düzeni	Au ^a (%)	I	II	III	Etki (5)/2 ⁴⁻¹	(5 ²)/16	F _{hesap} (7)/S ²	Önem (%)	Au ^b (%)
-	50,00	147,1	315,9	522,1					51,72
a	97,06	168,8	206,2	107,4	26,84	1440,6	464,7	99,8%	95,34
b	71,47	66,8	72,9	94,4	23,60	1114,2	359,4	99,7%	69,74
ab	97,35	139,4	34,4	-28,5	-7,13	101,7	32,8	97,1%	99,08
c	22,94	47,1	21,8	-109,7	-27,43	1504,4	485,3	99,8%	21,22
ac	43,82	25,9	72,6	-38,5	-9,63	185,6	59,9	98,4%	45,56
bc	62,94	20,9	-21,2	50,9	12,72	323,6	104,4	99,1%	64,68
abc	76,47	13,5	-7,4	13,8	3,46	23,9	7,7	89,1%	74,74

^a Deneysel Au (%) kazanım verimi

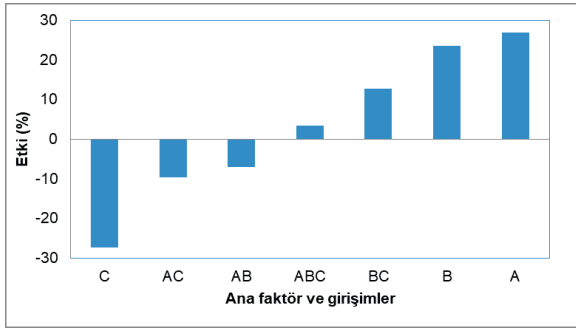
^b Hesaplanan Au (%) kazanım verimi

Çizelge 7. Yates deneysel düzen metoduna göre yapılan I₂ liçi sonunda elde edilen Ag kazanım verimlerinin ANOVA analizi

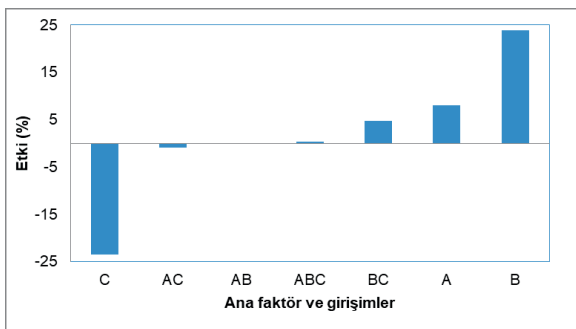
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Yates düzeni	Ag ^a (%)	I	II	III	Etki (5)/2 ⁴⁻¹	(5 ²)/16	F _{hesap} (7)/S ²	Önem (%)	Ag ^b (%)
-	62,55	134,5	307,4	520,7					60,89
a	71,99	172,8	213,4	32,0	7,99	127,6	41,2	97,7%	68,87
b	82,16	78,0	17,9	95,6	23,91	1143,5	368,9	99,7%	84,81
ab	90,66	135,4	14,0	-0,2	-0,05	0,0	0,0	2,9%	92,79
c	35,68	9,4	38,3	-94,0	-23,50	1104,1	356,2	99,7%	37,39
ac	42,32	8,5	57,4	-3,9	-0,99	1,9	0,6	48,8%	45,37
bc	64,00	6,6	-0,9	19,1	4,77	45,5	14,7	93,8%	61,31
abc	71,37	7,4	0,7	1,7	0,41	0,3	0,1	22,9%	69,29

^a Deneysel Ag (%) kazanım verimi

^b Hesaplanan Ag (%) kazanım verimi



Şekil 2. I₂ liçi deneylerinden elde edilen Au kazanım verimlerine etki eden ana faktörler ve girişimler



Şekil 3. I₂ liçi deneylerinden elde edilen Ag kazanım verimlerine etki eden ana faktörler ve girişimler

Test edilen deneysel koşullarda Au ve Ag kazanım verimleri üzerinde I₂ (A), H₂O₂ (B) ve katı/sıvı oranı (C) ana faktörlerinin etkin olduğu görülmüştür. I₂ (A), H₂O₂ (B) derişimleri Au ve Ag kazanım verimi üzerinde pozitif etki yaparken, katı/sıvı oranı (C) ana faktörünün ise negatif etki yaptığı görülmüştür. Yüksek I₂ ve H₂O₂ derişim değerlerinde yüksek verimler elde edilmekte ve katı/sıvı oranı ile ters orantılı şekilde Au ve Ag kazanım verimi de artmaktadır. Sahin vd, (2015) yapmış oldukları çalışmada da baskılı devre kartlarından altının iyodin liçi ile kazanımında katı oranının negatif etkili olduğu belirtilmiştir. Ag kazanım verimleri üzerinde girişim faktörlerinin etkin olmadığı görülmüştür ancak Au kazanım verimleri üzerinde özellikle H₂O₂ derişimi (B) ve katı/sıvı oranı (C) faktörlerinin girişim etkisinin (BC) pozitif etkin olduğu görülmektedir. Yani, katı/sıvı oranı arttıkça Au kazanım verimleri düşmektedir ancak yüksek H₂O₂ derişimi ve yüksek katı/sıvı oranı değerlerinin birlikte kullanıldığı durumlarda yüksek Au

kazanım verimleri elde edilebilmektedir. Önem testlerinde >%95 güven aralığı değerleri dikkate alınmıştır.

F olasılık dağılımından elde edilen önem düzeyi değerlerine göre deneylerde etkin olan parametreler belirlenmiş ve ana faktör ve girişimler dikkate alınarak Minitab 14 İstatistik Yazılımı ile bir model oluşturulmuştur. Oluşturulan modele göre Au ve Ag kazanım verimleri için elde edilen ampirik denklemler (Denklem 1 ve 2) ile liçi verimleri tahmin edilmiş, deney sonuçları ile tahmin edilen veriler arasındaki tutarlılık, regresyon katsayısı (R²) ile değerlendirilmiştir.

$$Y_{Au} = 65,26 + 13,42X_1 + 11,80X_2 - 13,71X_3 - 3,57X_1X_2 - 4,82X_1X_3 + 6,36X_2X_3 \quad (R^2:0,99) \quad (1)$$

$$Y_{Ag} = 65,09 + 3,99X_1 + 11,96X_2 - 11,75X_3 \quad (R^2:0,91) \quad (2)$$

Elde edilen ampirik denklemlerde belirlenen önem düzeyinden (<%95 güven aralığı) düşük faktörler ve girişimler dikkate alınmamıştır. Denklem 1 ve 2'de belirtilen X₁, X₂, X₃ değişkenleri, test edilen üç faktörü temsil eden kodlanmış boyutsuz faktörlerdir. Buna göre, elde edilen modellerin deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu, oksitleyici olarak H₂O₂ kullanıldığı I₂ ile yapılan liçi deneylerinde başarılı bir şekilde uygulanabileceği görülmektedir.

2.2. Amonyum Persülfat Varlığında Sülfürik Asit Liçi ve ANOVA Analizi

Amonyum persülfat (APS) varlığında H₂SO₄ liçi deney koşulları ve elde edilen Cu ve Ag kazanım verimleri Çizelge 8'de gösterilmiştir. Tüm liçi testlerinde liçi süresi 5 saat olarak sabit tutulmuştur.

APS varlığında H₂SO₄ liçi verilerine göre; en yüksek Cu ve Ag kazanım verimleri 2M H₂SO₄, 1,5M APS, %5 katı/sıvı oranı, oda sıcaklığında ve 5 saat liçi süresi sonunda sırasıyla %42,46 ve %81,61 olarak (ab testinde) elde edilmiştir.

APS varlığında H₂SO₄ liçi deneyleri sonucunda düşük Cu kazanım verimleri elde edildiğinden, Ag kazanım verimlerini etkileyen ana faktör ve girişim etkileri Çizelge 9'da verilen etki değerleri dikkate alınarak Şekil 4'te gösterilmiştir.

Çizelge 8. APS varlığında H₂SO₄ liçi 2³ tam faktöriyel dizayn deney koşulları ve Cu ve Ag kazanım verimleri

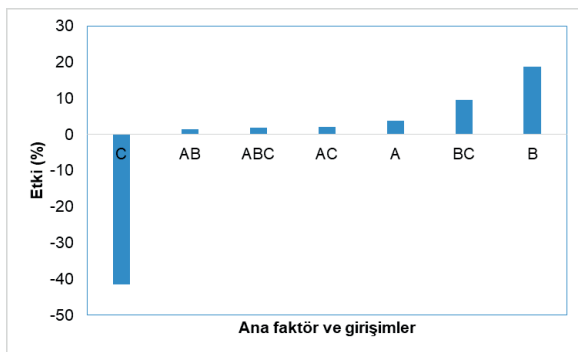
Test no	İşlem	A (H ₂ SO ₄)	B (APS)	C (k/s oranı)	A (M)	B (M)	C (%)	Cu (%)	Ag (%)
1	(1)	-	-	-	0,5	0,5	5	22,02	70,89
2	a	+	-	-	2	0,5	5	26,84	72,78
3	b	-	+	-	0,5	1,5	5	37,19	80,23
4	ab	+	+	-	2	1,5	5	42,46	81,61
5	c	-	-	+	0,5	0,5	15	8,39	19,34
6	ac	+	-	+	2	0,5	15	10,61	21,93
7	bc	-	+	+	0,5	1,5	15	20,61	44,27
8	abc	+	+	+	2	1,5	15	27,72	53,67
9	I	0	0	0	1,25	1	10	37,11	80,04
10	II	0	0	0	1,25	1	10	37,02	80,02
11	III	0	0	0	1,25	1	10	37,54	80,00

Çizelge 9. Yates deneysel düzen metoduna göre yapılan APS varlığında H₂SO₄ liçi sonunda elde edilen Ag kazanım verimlerinin ANOVA analizi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Yates düzeni	Ag ^a (%)	I	II	III	Etki (5)/2 ⁴⁻¹	(5 ²)/16	F _{hesap} (7)/S ²	Önem (%)	Ag ^b (%)
-	70,89	143,7	305,5	444,7					69,93
a	72,78	161,8	139,2	15,3	3,81	29,1	9,4	90,8%	73,75
b	80,23	41,3	3,3	74,8	18,71	700,2	225,9	99,6%	79,01
ab	81,61	97,9	12,0	6,3	1,57	5,0	1,6	66,7%	82,83
c	19,34	1,9	18,2	-166,3	-41,57	3456,8	1115,1	99,9%	18,73
ac	21,93	1,4	56,7	8,7	2,18	9,5	3,1	77,8%	22,55
bc	44,27	2,6	-0,5	38,5	9,63	185,4	59,8	98,4%	47,05
abc	53,67	9,4	6,8	7,3	1,83	6,7	2,2	72,0%	50,87

^a Deneysel Ag (%) kazanım verimi

^b Hesaplanan Ag (%) kazanım verimi



Şekil 4. APS varlığında H₂SO₄ liçi deneylerinden elde edilen Ag kazanım verimlerine etki eden ana faktörler ve girişimler

H₂SO₄ derişimi (A) ve APS derişimi (B) ana faktörlerinin Ag kazanım verimi üzerinde pozitif yönde, katı/sıvı oranı (C) ana faktörünün ise negatif yönde etkili olduğu gözlenmiştir. APS derişimi ile katı/sıvı oranının birlikte (BC) girişim etkisinin pozitif yönde etkili olduğu görülmüştür, bu durumda yüksek katı/sıvı oranı değerlerinde, yüksek APS derişiminin etkisiyle Ag çözünmesi gerçekleşmektedir. Amonyum persülfatın oksitleyici reaktif olarak kullanıldığı bir çalışmada (Babu vd, 2002) sodyum ve potasyum persülfat reaktiflerine göre daha iyi oksitleyici olduğu belirtilmiştir. Önem testlerinde >%90 güven aralığı değerleri dikkate alınmıştır.

$$Y_{Ag} = 55,59 + 1,91X_1 + 9,35X_2 - 20,79X_3 + 4,81X_2X_3$$

$$(R^2:0,75) \quad (3)$$

Regresyon katsayıları (R^2) modelin uygunluğunu test etmek amacıyla değerlendirildiğinde test edilen liç şartlarında liç etkinliğinin tahmin edilmesinin kısmen mümkün olduğu görülmektedir.

2.3. Amonyum Persülfat Varlığında Amonyak Liçi ve ANOVA Analizi

APS varlığında NH_3 liçi deney koşulları ve elde edilen Cu ve Ag kazanım verimleri Çizelge 10'da

gösterilmiştir. Tüm liç testlerinde liç süresi 5 saat olarak sabit tutulmuştur. APS varlığında NH_3 liçi verilerine göre; en yüksek Cu ve Ag kazanım verimleri %2 NH_3 derişimi, 1,5M, APS, %5 katı/sıvı oranı, oda sıcaklığında ve 5 saat liç süresi sonunda sırasıyla %83,51 ve %8,13 olarak (ab testinde) elde edilmiştir. APS varlığında NH_3 liçi deneyleri sonucunda düşük Ag kazanım verimleri elde edildiğinden, Cu kazanım verimlerini etkileyen ana faktör ve girişim etkileri Çizelge 11'de verilen etki değerleri dikkate alınarak Şekil 5'te gösterilmiştir.

Çizelge 10. APS varlığında NH_3 liçi 2^3 tam faktöriyel dizayn deney koşulları ve Cu ve Ag kazanım verimleri

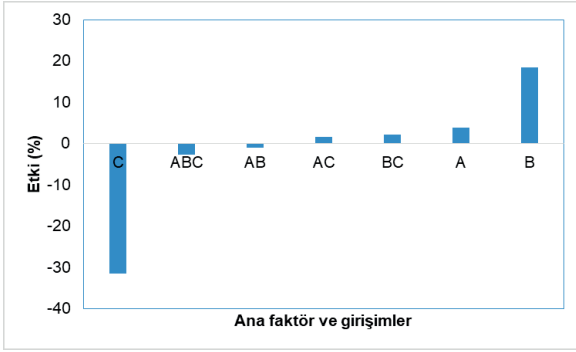
Test no	İşlem	A (NH_3)	B (APS)	C (k/s oranı)	A (M)	B (M)	C (%)	Cu (%)	Ag (%)
1	(1)	-	-	-	0,5	0,5	5	64,91	1,20
2	a	+	-	-	2	0,5	5	65,53	2,42
3	b	-	+	-	0,5	1,5	5	79,56	6,34
4	ab	+	+	-	2	1,5	5	83,51	8,13
5	c	-	-	+	0,5	0,5	15	27,02	<1
6	ac	+	-	+	2	0,5	15	36,05	<1
7	bc	-	+	+	0,5	1,5	15	51,23	0,17
8	abc	+	+	+	2	1,5	15	52,81	0,27
9	I	0	0	0	1,25	1	10	75,09	7,76
10	II	0	0	0	1,25	1	10	74,65	7,89
11	III	0	0	0	1,25	1	10	74,65	7,89

Çizelge 11. Yates deneysel düzen metoduna göre yapılan APS varlığında NH_3 liçi sonunda elde edilen Cu kazanım verimlerinin ANOVA analizi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Yates düzeni	Cu ^a (%)	I	II	III	Etki (5)/2 ⁴⁻¹	(5 ²)/16	F _{hesap} (7)/S ²	Önem (%)	Cu ^b (%)
-	64,91	130,4	293,5	460,6					62,28
a	65,53	163,1	167,1	15,2	3,79	28,8	9,3	90,7%	66,08
b	79,56	63,1	4,6	73,6	18,40	677,1	218,4	99,5%	80,68
ab	83,51	104,0	10,6	-4,1	-1,03	2,1	0,7	50,5%	84,48
c	27,02	0,6	32,6	-126,4	-31,60	1997,2	644,3	99,8%	30,68
ac	36,05	3,9	41,0	6,1	1,51	4,6	1,5	65,2%	34,48
bc	51,23	9,0	3,3	8,3	2,08	8,7	2,8	76,4%	49,08
abc	52,81	1,6	-7,5	-10,8	-2,70	14,6	4,7	83,7%	52,88

^a Deneysel Cu (%) kazanım verimi

^b Hesaplanan Cu (%) kazanım verimi



Şekil 5. APS varlığında NH_3 liçi deneylerinden elde edilen Cu kazanım verimlerine etki eden ana faktörler ve girişimler

Test edilen deneysel koşullarda Cu kazanım verimleri üzerinde NH_3 (A), APS (B) derişimleri ve katı/sıvı oranı (C) ana faktörlerinin etkin olduğu görülmüştür. NH_3 (A), APS (B) derişimleri Cu kazanım verimi üzerinde pozitif etki yaparken, katı/sıvı oranı (C) ana faktörünün ise negatif etki yap-

tığı görülmüştür. Yüksek NH_3 (A), APS (B) derişimleri derişim değerlerinde yüksek verimler elde edilmekte ve katı/sıvı oranı ile ters orantılı şekilde Cu kazanım verimi de artmaktadır. Cu kazanım verimleri üzerinde girişim faktörlerinin etkin olmadığı görülmüştür. Önem testlerinde $>90\%$ güven aralığı değerleri dikkate alınmıştır.

$$Y_{\text{Cu}} = 57,58 + 1,90X_1 + 9,20X_2 - 15,80X_3 \quad (R^2: 0,78) \quad (4)$$

Regresyon katsayıları (R^2) modelin uygunluğunu test etmek amacıyla değerlendirildiğinde test edilen liç şartlarında liç etkinliğinin tahmin edilmesi nispeten mümkün olduğu görülmektedir

2.4. Reaktör Liçi Testleri ve Metal Kazanımı

Atık CPU numunesinde bulunan bakırın, altın ve gümüş kazanımından önce seçimli olarak çözeltiye alınması ve sonrasında değerli metallerin (Au ve Ag) kazanılması amacıyla, reaktör liçi testleri iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir (Çizelge 12).

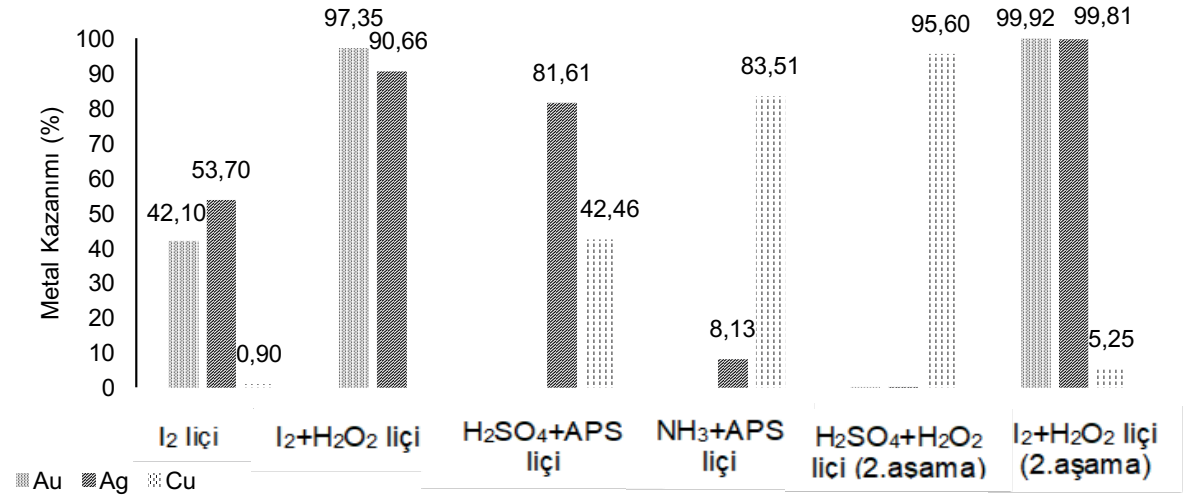
Çizelge 12. İki aşamalı reaktör liçi testleri ve metal kazanım verimleri

Test no	1. aşama	Cu (%)	Au (%)	Ag (%)	2. aşama	Cu (%)	Au (%)	Ag (%)
1	I	91,55	0,02	0,01	A	3,20	95,06	98,32
2	I				B	3,24	99,76	98,32
3	II	95,60	0,03	0,02	A	4,41	99,20	97,17
4	II				B	5,25	99,92	99,81

Tam faktöriyel tasarım kimyasal liç testlerinden elde edilen veriler değerlendirildiğinde, atık CPU'daki metallerin (Cu, Au ve Ag) tamamına yakınının kazanılması için uygun iki aşamalı liç testlerine gerek duyulduğu belirlenmiştir. H_2O_2 'nin oksitleyici olarak kullanıldığı I_2 liçi testlerinde, peroksit pozitif etkin ana faktör olarak belirlenmiştir. Aynı zamanda peroksit ilavesiz, %3 I_2 , %5 katı/sıvı oranı, 2 saat liç süresi ile gerçekleştirilen I_2 liçi testleri sonunda %42,06 Au, %53,68 Ag ve %0,91 Cu kazanım verimleri elde edilmiştir. Sonuçlar kıyaslandığında peroksit ilaveli liç testlerinde daha yüksek verimlerin elde edildiği görülmüştür. Bunun için öncelikle Cu kazanımı amacıyla 1. aşamanın gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. APS ilavesi ile NH_3 liçi testlerinden elde

edilen ANOVA analizleri değerlendirildiğinde Cu kazanımının gerçekleştiği (%83,5) ancak liç etkinliği tahmininin kısmen mümkün olduğu görülmüştür. Bu nedenle 1. aşamada Cu kazanım veriminin yüksek olduğu H_2O_2 ilavesi ile H_2SO_4 liçi testleri gerçekleştirilmiştir. Sonrasında filtrasyon ile ayrılan katı kısım ile tam faktöriyel tasarım iyodin liçi testlerinden elde edilen veriler değerlendirilerek H_2O_2 ilavesi ile I_2 liçi gerçekleştirilmiştir. İki aşamalı reaktör liçi testleri sonunda 1. aşamada Cu (%95,60) ve 2. aşamada Au (%99,92) ve Ag (%99,81) metalleri yüksek kazanım verimleri ile seçimli olarak elde edilmiştir.

Kimyasal liç testleri sonunda elde edilen metal kazanım verimleri Şekil 6'da gösterilmektedir.



Şekil 6. Kimyasal liç testlerinden elde edilen metal kazanım verimleri (%)

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Ülkemizde ve dünyada doğal kaynaklar hızla tükenmekte, çevresel kaygılar giderek artmakta ve bunların sonucu olarak metal endüstrisinin sürdürülebilir gelişimi açısından atık yönetimi giderek önem kazanmaktadır. Bu çalışma ile atık CPU'lardan stratejik öneme sahip bakır, altın ve gümüşün kazanımı yüksek verimler ile sağlanmıştır.

Bu çalışmada, atık CPU'lar, kırma, öğütme gibi boyut küçültme işlemlerine tabi tutulmuştur. Gerçekleştirilen fiziksel ve kimyasal karakterizasyon sonuçlarına göre atık CPU içeriğinde önemli ölçüde bakır, altın ve gümüş metalleri saptanmıştır. Kimyasal kazanım prosedürleri oluşturularak; metal kazanım verimlerini etkileyen parametrelerin (reaktif derişimi, oksitleyici derişimi, katı/sıvı oranı) etkisi belirlenmiş, deneysel tasarım yöntemlerinden elde edilen verilerle yapılan ANOVA analizlerinde ana etkiler ve girişimler göz önünde bulundurulmuş ve Minitab 14 İstatistik Programı ile çoklu lineer regresyon metodu kullanılarak etkin değerlere bağlı modeller oluşturulmuştur. Reaktif derişimi (A), oksitleyici derişimi (B) ana faktörlerinin metal kazanım verimleri üzerinde pozitif, katı/sıvı oranı (C) ana faktörünün ise negatif etkin olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, H₂O₂ ilaveli I₂ liçi testlerinde Au kazanımı için ve APS ilaveli H₂SO₄ liçi testlerinde Ag kazanımı için oksitleyici (H₂O₂ / APS) derişimi ile katı/sıvı oranının birlikte (BC) girişim etkisinin pozitif etkin olduğu belirlenmiştir.

Yapılan testlerin sonunda bakırın, altın ve gümüş kazanımı öncesinde elde edilmesi ve sonrasında yüksek kazanım verimleri ile altın ve gümüş kazanımı amacıyla iki aşamalı reaktör liçi testleri gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada, H₂O₂ ilaveli H₂SO₄ liçi ile bakırın, değerli metallerden seçimli olarak çözeltiye alınması amaçlanmıştır. H₂O₂ derişimi ve katı oranı ayarlanarak bakır, altın ve gümüşten seçimli olarak kazanılmıştır (%95,60 Cu'ya karşı %0,03-0,02 Au-Ag kazanımı; 0,3M H₂SO₄, 1M H₂O₂, oda sıcaklığı, %10 katı/sıvı oranı, 2 saat). İkinci aşamada gerçekleştirilen H₂O₂ ilaveli I₂ liçi ile yüksek altın ve gümüş kazanım verimlerine (%99,92 Au, %99,81 Ag kazanımı; %3 I₂, %3 H₂O₂, oda sıcaklığı, %5 katı/sıvı oranı, 2 saat) ulaşılmıştır.

Alternatif reaktifler siyanür liçi ile karşılaştırıldığında, liç süreleri bakımından tercih edilebilir reaktifler olduğu söylenebilir. Özellikle altın kazanımı bakımından siyanür ve iyodin liçi kıyaslandığında daha kısa liç süresinde (2 saat), yüksek Au kazanım verimi (>%99) nedeniyle I₂, H₂O₂ ile birlikte kullanıldığında tercih edilebilir bir reaktiftir. Reaktif fiyatlarına bakıldığında ise, I₂ ve H₂O₂, NaCN'e göre daha pahalı reaktiflerdir ancak altın kazanımı için çözücü olarak iyodinin kullanımında, yeniden kullanım ve rejenerasyonu gibi yöntemler dikkate alınarak siyanüre alternatif uygun prosesler geliştirilebilir. Gümüş kazanımında ise alternatif reaktif olarak H₂SO₄'in APS ile birlikte kullanımı önerilebilir. İyodin liçine göre de daha az maliyetli olan testlerin optimum süresi biraz daha uzundur (5 saat). APS özellikle yüzeydeki

metallerin kazanımında aktif bir oksitleyici olarak kullanılmaktadır. Cevhrlere kıyasla E-atıklarda, özellikle yüzeyi metal kaplamalı parçalar için, tercih edilebilecek alternatif bir reaktiftir.

TEŞEKKÜR

Desteklerinden dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK 116M012 No'lu Proje) teşekkür ederim. Ayrıca atık CPU numunesinin temininde yardımları ve destekleri için Exitcom Recycling Ltd. Şti. (Kocaeli) yetkililerine, çalışmaya olan katkılarından dolayı Prof. Dr. Ata Akçil, Yük. Müh. Ceren Ünal, Yük. Müh. Yahya İbrahim ve Müh. Levent Nacar'a teşekkür ederim.

KAYNAKLAR

Akcil, A., Erust, C., Gahan, C.S., Ozgun, M., Sahin, M., Tuncuk, A., 2015. Precious Metal Recovery from Waste Printed Circuit Boards using Cyanide and Non-Cyanide Lixiviants—A Review. *Waste Management*, 45, 258-271.

Akcil, A., 2016. WEEE: Booming for Sustainable Recycling. *Waste Management*, 57, 1-2.

Alzate, A., López, M.E., Serna, C., 2016. Recovery of Gold from Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) using Ammonium Persulfate. *Waste Management*, 57, 113-120.

Babu, M.N., Sahu, K.K., Pandey, B.D., 2002. Zinc Recovery from Sphalerite Concentrate by Direct Oxidative Leaching with Ammonium, Sodium and Potassium Persulphates. *Hydrometallurgy*, 64, 119-129.

Betts, K., 2008. Producing Usable Materials from E-Waste. *Environmental Science and Technology*, 42, 6782-6783.

Bidini, G., Fantozzi, F., Bartocci, P., Alessandro, B.D., Amico, M.D., Laranci, P., Scozza, E., Zagaroli, M., 2015. Recovery of Precious Metals from Scrap Printed Circuit Boards through Pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 111, 140-147.

Birloaga, I., Michelis, I.D., 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, 935-941.

Block, P.A., Brown, R.A., Robinson, D., 2004. Novel Activation Technologies for Sodium Persulfate in situ Chemical Oxidation. In: *Proceedings of the 4th International Conference on the Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*.

Erüst, C., Akcil, A., Gahan, C.S., Tuncuk, A., Deveci, H., 2013. Biohydrometallurgy of Secondary Metal Resources: A Potential Alternative Approach for Metal Recovery. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 88 (12), 2115-2132.

Furman, O.S., Teel, A.L., Watts, R.J., 2010. Mechanism of Base Activation of Persulfate. *Environmental Science Technology*, 44 (16), 6423-6428.

Goosey, M., Kellner, R., 2003. Recycling Technologies for the Treatment of End of Life Printed Circuit Boards (PCBs). *Circuit World*, 29 (3), 33-37.

Goosey, M., 2004. End-of-Life Electronics Legislation — an Industry Perspective. *Circuit World*, 30, 41-45.

Hischier, R., Wager, P., Gauglhofer, J., 2005. Does WEEE Recycling Make Sense from an Environmental Perspective? The Environmental Impacts of the Swiss Take-Back and Recycling Systems for Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE). *Environmental Impact Assessment Review*, 25, 525-539.

Huisman, J., Magalini, F., Kuehr, R., Maurer, C., Ogilvie, S., Poll, J., Delgado, C., Artim, E., Szlezak, J., Stevels, A., 2007. 2008 Review of Directive 2002/96 on Waste Electrical and Electronic Equipment. ENV.G.4/ETU/2006/0032, United Nations University, Bonn, Germany, s. 347.

Hyk, W., Kitka, K., 2017. Highly Efficient and Selective Leaching of Silver from Electronic Scrap in the Base-Activated Persulfate – Ammonia System. *Waste Management*, 60, 601-608.

Ji, Z.Y., Zhao, M.Y., Zhao, Y.Y., Liu, J., Peng, J.L., Yuan, J.S., 2017. Lithium Extraction Process on Spinel-Type LiMn_2O_4 and Characterization based on the Hydrolysis of Sodium Persulfate. *Solid State Ionics*, 301, 116-124.

Kang, H-Y., Schoenung, J., 2005. Electronic Waste Recycling: A Review of U.S. Infrastructure and Technology Options. *Resources. Conservation and Recycling*, 45 (4), 368-400.

- Konyratbekova, S.S., Baikonurova, A., Ussoltseva, G.A., Erust, C., Akcil, A., 2015a. Thermodynamic and Kinetic of Iodine-Iodide Leaching in Gold Hydrometallurgy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 25 (11), 3774-3783.
- Konyratbekova, S.S., Baikonurova, A., Akcil, A., 2015b. Non-Cyanide Leaching Processes in Gold Hydrometallurgy and Iodine-Iodide Applications: A Review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 36: 198–212.
- Liang, H., Zhang, Y., Huang, S., Hussain, I., 2013. Oxidative Degradation of Pchloroaniline by Copper Oxidate Activated Persulfate. *Chemical Engineering Journal*, 218, 384-391.
- Liu, C.S., Shih, K., Sun, C.X., Wang, F., 2012. Oxidative Degradation of Propachlor by Ferrous and Copper Ion Activated Persulfate”, *Science of the Total Environment*, 416, 507-512.
- Lu, Y., Xu, Z., 2017. Recycling Non-Leaching Gold from Gold-Plated Memory Cards: Parameters Optimization, Experimental Verification, and Mechanism Analysis. *Journal of Cleaner Production*, 162, 1518-1526.
- Milton, J., Arnold, J., 1995. *Introduction to Probability and Statistics*. McGraw-Hill, 505p, New York.
- Minitab. 2004. *Statistical Software*. Minitab Inc., Deneme sürümü 14.12.0., USA.
- Montgomery, D. C., 2001. *Design and Analysis of Experiments*. 5th ed., Wiley, New York, USA.
- Ozturk, T., 2015. Generation and Management of Electrical-Electronic Waste (E-Waste) in Turkey. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 17, 411-421.
- Özensoy, E., 1982. *Teknolojik ve Bilimsel Araştırmalarda Modern Deney Tasarımcılığı ve Optimizasyon Yöntemleri*. M.T.A. Enstitüsü Yayınları, 24, Ankara, s. 118.
- Park, K.H., Mohapatra, D., Reddy, B.R., Nam, C.W., 2007. A Study on the Oxidative Ammonia-Ammonium Sulfate Leaching of a Complex (Cu-Ni-Co-Fe) Matte. *Hydrometallurgy*, 86 (3-4), 164-171.
- Reed, W.A., Garnov, Y.A., Rao, L., Nash, K.L., Bond, A.H., 2005. Oxidative Alkaline Leaching of Americium from Simulated High-Level Nuclear Waste Sludges. *Separation Science and Technology*, 40 (5), 1029-1046.
- Resmi Gazete. Atık Elektrikli ve Elektronik Eşyaların Kontrolü Yönetmeliği. <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2012/05/20120522-5.htm>, Son erişim tarihi: 25 Aralık 2015.
- Sahin, M., Akcil, A., Erust, C., Altynbek, S., Gahan, C.S., Tuncuk, A., 2015. A Potential Alternative for Precious Metal Recovery from E-Waste: Iodine Leaching. *Separation Science and Technology*, 50 (16), 2587-2595.
- Sahu, S.K., Asselin, E., 2012. Effect of Oxidizing Agents on the Hydrometallurgical Purification of Metallurgical Grade Silicon. *Hydrometallurgy*, 121-124, 120-125.
- Syed, S., 2006. A Green Technology for Recovery of Gold from Non-Metallic Secondary Sources. *Hydrometallurgy*, 82 (1-2), 48-53.
- 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.
- USGS, 2001. *Obsolete Computers, Gold Mine or High-Tech Trash? – Resource Recovery from Recycling*, USGS (US Geological Survey), Fact Sheet, July.
- Widmer, R., Oswald-Krapf, H., Sinha-Khetriwal, D., Schnellmann, M., Boni, H., 2005. Global Perspectives on E-Waste. *Environmental Impact Assessment Review*, 25, 436-458.
- Yazıcı, E., Deveci, H., Alp, I., Akcil, A., Yazıcı, R., 2010. Characterisation of Computer Printed Circuit Boards for Hazardous Properties and Beneficiation Studies. XXV International Mineral Processing Congress (IMPC) Brisbane, Qld, Australia, 6 - 10 September, 4009-4015.
- Yu, J., Williams, E., Ju, M., 2009. Review and Prospects of Recycling Methods for Waste Printed Circuit Boards, *Sustainable Systems and Technology*. ISSST '09. IEEE International Symposium.
- Zhang, Y., Liu, S., Xie, S., Zeng, X., Li, J., 2012. Current Status on Leaching Precious Metals from Waste Printed Circuit Boards. *The 7th International Conference on Waste Management and Technology*, *Procedia Environmental Sciences*, 16, 560-568.

Zhong, H., Tian, Y., Yang, Q., Brusseau, M.L., Yang, L., Zeng, G., 2017. Degradation of Landfill Leachate Compounds by Persulfate for Groundwater Remediation. *Chemical Engineering Journal*, 307, 399-407.

Zhu, C., Fang, G., Dionysiou, D.D., Liu, C., Gao, J., Qin, W., Zhou, D., 2016. Efficient Transformation of DDTs with Persulfate Activation by Zero-Valent Iron Nanoparticles: A Mechanistic Study. *Journal of Hazardous Materials*, 316, 232-241.