

E-ATIKLARDAN METALLERİN GERİ KAZANIMI

Recovery of Metals from E-Wastes

Geliş (received) 4 Mart (March) 2009; Kabul (accepted) 14 Nisan (April) 2009

Ersin Yener YAZICI (*)
Hacı DEVECİ (**)

ÖZET

Artan elektrik-elektronik cihaz tüketiminin sonucu olarak evsel atıklar içerisindeki e-atık miktarı giderek yükselmektedir. E-atıkların çevresel zararlarının yanında, metal ve değerli metal içeriği (özellikle baskılı devre kartlarının), cevherlerle karşılaştırıldığında bu atıkların potansiyel bir ikincil kaynak oldukları ortaya çıkmaktadır. Metallerin geri kazanımı amacıyla çeşitli geleneksel yöntemlere (fiziksel, hidrometalurjik, biyohidrometalurjik, pirometalurjik) dayalı çözümler önerilmektedir. E-atıkların, içerdiği maddelerin miktarı ve bileşimi yönünden heterojen ve kompleks yapıya sahip olması geri kazanım sürecini zorlaştırmaktadır. Ayrıca, e-atıkların değerli metal içeriğinin azalması da geri kazanım/dönüşüm işlemlerinin ekonomikliğini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu nedenle, metallerin geri kazanımına yönelik çevresel etkisi düşük ve ekonomik yöntemlerin araştırılması ve geliştirilmesi gerekmektedir. E-atıklardan metallerin geri kazanımı, e-atık kaynaklı çevresel zararın azaltılmasının yanında ülkemizin doğal/birincil metal kaynaklarının korunması ve verimli kullanılması yönüyle de önem kazanmaktadır.

Anahtar Sözcükler: Elektronik Atıklar, Baskılı Devre Kartları, Geri Kazanım/Dönüşüm, Metaller,

ABSTRACT

The rapidly increasing consumption of electric-electronic equipment leads to the increase in their quantity in municipal wastes. Notwithstanding the environmental pollution potential of e-wastes, e-wastes with their high content of base and precious metals in particular are regarded as a potential secondary resource when compared with ores. For the recovery of metals from e-wastes, various treatment options based on conventional physical, hydrometallurgical, biohydrometallurgical and pyrometallurgical processes are proposed. Electronic wastes are composed inherently of non-homogenous and complex set of materials and components, which presents difficulties for their recycling. Furthermore, the decrease in the precious metal content of e-wastes adversely affects the economics of recovery/recycling processes. Research and development of environmentally acceptable and low cost processes are, therefore, required for the extraction of metals from e-wastes. Treatment of e-wastes for metal recovery is also of importance for the preservation and effective exploitation of our natural/primary metal resources.

Keywords: Electronic Wastes, Printed Circuit Boards (PCB), Recovery/Recycling, Metals, Physical

*Arş. Gör., Karadeniz Teknik Üniversitesi, Müh. Fakültesi, Maden Müh. Bölümü, Trabzon, eyazici@ktu.edu.tr

** Doç. Dr., Karadeniz Teknik Üniversitesi, Müh. Fakültesi, Maden Müh. Bölümü, Trabzon

1. GİRİŞ

Özellikle son yıllarda, elektrik-elektronik cihaz üretimi ve tüketimi önemli ölçüde artmaktadır (Kang ve Schoenung, 2005; DPT, 2006). Kullanım ömrü dolan veya diğer nedenlerle atıl duruma gelen elektrik-elektronik ürünler/malzemes (bilgisayar, televizyon, baskılı devre kartları vb.), ürün sahipleri tarafından atığa ayrılmaktadır. Atığa ayrılan elektrik-elektronik cihazların oluşturduğu atıklar, kısaca "elektronik atık (e-atık)" olarak ifade edilmektedir. Elektronik atıklar çok sayıda (>1000) ve önemli bir bölümü çevreye zararlı etkisi olan organik (klorlu/bromlu alev geciktiriciler vb.) ve inorganik (Hg, Pb vb.) maddeler içermektedir. İçerdiği bu maddelerden dolayı elektronik atıkların, evsel atıklarla birlikte atık sahalarına depolanması veya yakılması, çevresel sorunlara sebep olmaktadır (Widmer vd., 2005; Kaya ve Sözeri, 2007). E-atık içindeki bazı metaller (Pb, Hg gibi) yağmur vb. doğal süreçlerle çözünerek toprağa veya yerüstü/yer altı sularına sızmaktadır. Ayrıca, e-atıkların içerdiği çeşitli organik maddelerin (klorlu/bromlu alev geciktiriciler) yanması sonucu zararlı gazlar (dioksinler ve turanlar) açığa çıkmaktadır (Deniz 2008; Öztürk ve Ayberk, 2008). Diğer taraftan elektronik atıklar, içerdikleri baz ve değerli metaller nedeniyle potansiyel bir ikincil kaynak durumundadırlar. Örneğin, bir bilgisayar baskılı devre kartı, yaklaşık %20 Cu (200 kg/ton) ve %0,025 Au (250gr/ton) içermektedir (Hagelüken, 2006a). Bu değerler, bakır ve altın cevherlerinin metal içerikleriyle karşılaştırıldığında, baskılı devre kartlarının altın cevherlerine (~1-10 gr/ton Au) göre 25-250 kat altın, bakır cevherlerine (~%0,5-1 Cu) göre ise 20-40 kat daha fazla oranda bakır içerdiği görülmektedir. E-atıklardan metallerin geri kazanımı, e-atık kaynaklı çevresel zararın azaltılmasının yanında ülkemizin doğal/birincil metal kaynaklarının korunması ve verimli kullanılması yönüyle de önem kazanmaktadır. Dünyada ve ülkemizde e-atıklardan metallerin geri dönüşümüne/kazanımına yönelik yasal düzenlemeler yapılmaktadır (Yılmaz, 2006). Bu bağlamda Avrupa Komisyonu, 2002/96/EC sayılı "Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) (Atık Elektrik ve Elektronik Cihazları)" yönergesini yayınlamıştır (EC, 2003a). Bu yönerge ile e-atıkların geri kazanımı/dönüşümü yasal olarak zorunlu hale getirilmiştir. Yayımlanan 2002/95/EC sayılı "Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances (RoHS) (Bazı Zararlı Maddelerin Kullanımının Sınırlanması)"

yönergesi ile elektrik-elektronik cihazların üretim sürecinde altı maddenin kullanımı kısıtlanmıştır (EC, 2003b). Ülkemizde T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı (2008a ve 2008b), bu yönergelerle uyumlu yasal düzenlemeler yapmaktadır. Yakın bir süreçte Ülkemizde de e-atıkların geri dönüşümünün/kazanımının çevresel ve ekonomik bir gereklilikten öte yasal bir zorunluluk haline gelmesi beklenmektedir. Elektronik atıklardan metallerin geri kazanımı amacıyla çeşitli geleneksel yöntemlere (fiziksel, hidrometalurjik, biyohidrometalurjik ve pirometalurjik) dayalı çözümler önerilmektedir. Bu çalışmada, e-atıklardan metallerin geri kazanımına yönelik potansiyel fiziksel, hidrometalurjik, biyohidrometalurjik ve pirometalurjik yöntemler detaylı olarak irdelenmiştir.

2. ELEKTRONİK ATIKLARDAN METALLERİN GERİ KAZANIMI

E-atıklar içerdikleri yüksek metal ve değerli metal oranları dikkate alındığında önemli bir ikincil kaynak olarak değerlendirilebilir. E-atıklardan metallerin geri kazanım süreci ekonomik ve çevresel yönden çeşitli avantajlara sahiptir. Bu avantajlar şöyle sıralanabilir (Zhang ve Forsberg, 1998):

- Birincil kaynakların tükenme hızının azaltılması,
- Katı atık miktarının azaltılması,
- Metal dışı malzemenin (plastik vd.) kazanılması,
- Demir, demir dışı (çelik, Al, Cu) ve değerli metallerin (Au, Ag, Pd vb.) kazanılması.

Ayrıca, genel olarak ikincil kaynaklardan metallerin geri kazanımı, cevherlerden metal eldesi işlemlerine göre önemli oranda enerji tasarrufu sağlamaktadır. Çizelge 1'de görüldüğü gibi metaller için enerji tasarrufu oranı %60-95 arasında değişmektedir. Buna göre, e-atıklardan metallerin geri kazanım sürecinin, doğal kaynakların korunmasına katkı sağlarken bu işlemi daha az enerji sarfiyatıyla gerçekleştirmesi beklenmektedir. Buna karşı, e-atıkların kompleks ve heterojen yapısının bazı atık türlerinin ekonomik olarak geri kazanılmasını zorlaştırdığı belirtilmiştir (Malhotra, 1985; Bertram vd., 2002).

Çizelge 1. Birincil Kaynaklarla Kıyaslandığında Geri Kazanımın Elde Edilen Metallerin/malzemelerin Enerji Tasarruf Oranları (Cui ve Forssberg, 2003)

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

E-atıklar cevherlerle karşılaştırıldığında metal içerikleri başta olmak üzere farklı özelliklere sahiptir (Çizelge 2). Bu özellikler e-atıkları cevherlere göre daha kompleks ve heterojen niteliğe sahip kılmaktadır. Geri kazanım süreçlerinin geliştirilmesinde bu atıkların karakteristik özelliklerinin bilinmesi önemlidir. Cui ve Forssberg (2003, 2007) elektronik atıklardan metallerin geri kazanımına yönelik teknik, ekonomik ve çevresel açıdan etkin bir sürecin geliştirilebilmesi için öncelikle, e-atığın fiziksel ve kimyasal olarak karakterize edilmesinin önemli olduğunu belirtmişlerdir. E-atıkta bulunan metal ve diğer malzemelerin birbirleriyle olan ilişkileri, tane şekillerinin çok farklı (çubuk, plaka vb.) olması, metal içeriklerigibi özellikler, geri kazanım süreçlerinde uygulanacak yöntem seçimlerinde belirleyici olacaktır. Ayrıca tesise beslenen farklı e-atık türlerinin metal içeriklerindeki farklılıklar seçilecek prosesin esnek tasarlanmasını gerektirmektedir.

Elektronik atıklardan metallerin geri kazanımına

Çizelge 2. Cevher ve E-atıkların Bazı Özelliklerinin Karşılaştırılması (Wilson vd., 1994; Zhang ve Forssberg, 1997 ve 1998; Zhang vd., 2000; Hagelüken, 2006a)

Özellik	Cevherler	E-atıklar
İçerdiği malzeme türü	Oksitli veya sülfürlü mineraller	Metal ve/veya alaşımlar
Boyut küçültme	Kırılgan/gevrek malzeme Kırılması daha kolay	Esnek malzeme Kesme kuvveti gerekli
Metal içeriği	Düşük Tipik bakır cevheri (~%0,5-1 Cu) Tipik altın cevheri (~1 -10 gr/ton Au)	Yüksek (Atık türüne göre değişken) Bilgisayar devre kartları için: ~%20 Cu -250 gr/ton Au
Homojenlik	Homojen	Heterojen
Serbestleşme tane boyu	ince	iri (< 5 mm, Atık türüne göre değişken)
Tane şekli	Uniform tane şekilleri	Çubuk, plaka vb. değişken şekiller
Çözünme ortamı	Asidik / bazik ortam (sülfürlü cevherler için oksitleyici şartlar gerekli)	Oksitleyici koşullar altında

yönelik geleneksel teknolojilere dayanan çeşitli yöntemlerin (fiziksel, hidrometalurjik ve pirometalurjik) uygulanabilirliği farklı araştırmacılar tarafından incelenmiştir (Cui ve Forssberg, 2003; Li vd., 2004; Madenoğlu, 2005; Cui ve Zhang, 2008; Hagelüken, 2006a).

Çeşitli araştırmacılar tarafından, fiziksel (Peng vd., 2004; Zhao vd., 2004; Wen vd., 2005; Li vd., 2007a ve 2007b), hidrometalurjik (Mecucci ve Scott, 2002; Oh vd., 2003; Quinet vd., 2005; Madenoğlu, 2005), biyohidrometalurjik (Brandi vd., 2001; Choi vd., 2004; Ilyas vd., 2007; Yang vd., 2009) ve ısı süreçlerine dayalı (Kim vd., 2004; Hagelüken 2006a ve 2006b; Hail ve Williams, 2007) laboratuvar/endüstriyel çapta çalışmalar yapılmıştır. Endüstriyel olarak genellikle fiziksel ve pirometalurjik süreçlere dayalı çeşitli uygulamalar bulunmaktadır. Potansiyel yöntemler Çizelge 3'da sunularak birbirlerine göre üstün ve zayıf yönleri karşılaştırılmıştır.

E-atıklardan metallerin geri kazanımı geçmiş yıllardan itibaren ilgi çeken bir konu olmuştur. USBM (United States Bureau of Mines) atığa ayrılmış askeri elektronik cihazlardan değerli metallerin geri kazanımı amacıyla 1970'li yıllarda bir proses geliştirmiştir. Fiziksel ayırma süreçlerinden oluşan (havalı sınıflandırma, manyetik, elektrostatik ve eddy-current ayırma) 0,23 ton/saat kapasiteye sahip bir pilot tesis kurulmuştur. Proses sonucunda; manyetik fraksiyon, değerli metallerce zengin bir konsantr ve farklı metaller için (Al, Cu) ayrı konsantrler elde edilmiştir.

Çizelge 3. E-atıklardan Metallerin Geri Kazanımı için Uygulanabilecek Yöntemlerin Karşılaştırılması (Zhang vd. 2000'den uyarlanarak)

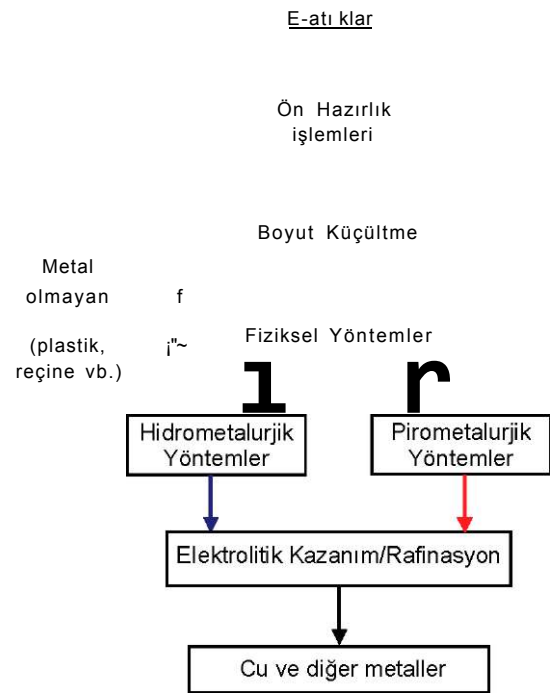
Yöntem	Avantaj	Dezavantaj
Fiziksel yöntemler	Tüm e-atık çeşitleri için uygun Zararlı gaz çıkışı yok Basit prosesler	Metal/değerli metal kaybı yüksek Elde edilen ürünün ekstraktif metalurjik işlemlere (liç, ergitme vb.) tabi tutulması gerekli Toz problemi var
Hidrometalurjik	Küçük ölçekte uygulanabilir Daha esnek Metal kazanma verimi yüksek Yüksek saflıkta ürün eldesi Çevresel etkisi düşük Zararlı gaz çıkışı yok Toz problemi yok	• Ön hazırlık işlemi gerektiriyor • Atık çözeltinin arıtılması gerekli • Yan ürün eldesi zor
Biyohidrometalurjik yöntemler	Küçük kapasiteli, küçük ölçekli işletmeler için uygun Çevresel etkisi düşük Zararlı gaz çıkışı yok Toz problemi yok	• Liç süresi uzun (günler) • Metallerin toksik etkisi liç işlemini olumsuz etkiler • Liç için katı oranı nispeten düşük (<%20)
Pirometalurjik yöntemler	Çoğu e-atıktürü için uygun Bazı e-atık türleri için boyut küçültme aşaması gerekli değil Plastikler ergitme işleminde enerji kaynağı olarak işlev görebilir	• Sadece değerli metal içeriği yüksek atıklar için ekonomik • E-atık içindeki seramik ve cam malzemeler cüruf miktarını artırıyor ve bu da metal/değerli metal kaybını yükseltiyor • Al ve Zn kazanımı mümkün değil • Metal olmayan kısımların kazanımı mümkün değil • Pahalı ve enerji yoğun bir işlem • Zararlı gaz çıkışı var (dioksinler ve turanlar)

Fakat proses endüstriyel ölçekte uygulama alanı bulamamıştır. Bunun sebebinin, tüm fraksiyonların değerli metaller içermesi (metal kaybı) ve prosesin ekonomik olmaması olduğu tahmin edilmektedir (Veasey vd., 1993; Zhang

E-atıklardan metallerin geri kazanımı için bazı ön işlemler/hazırlıklar (bazı bileşenler için ayırma-sökme vb.) gerekebilir. Ön hazırlık işlemlerinden geçtikten sonra boyut küçültmeye tabi tutulan e-atıklar doğrudan hidrometalurjik veya pirometalurjik proseslere beslenebilir veya fiziksel ayırma yöntemleri ile elde edilen metal içerikli ön konsantreler bu süreçlerle değerlendirilebilir. Şekil 1, e-atıklardan metallerin geri kazanımı işlemlerinde uygulanabilecek farklı proses seçeneklerini göstermektedir.

2.1. Ön Hazırlık İşlemleri

Elektrik-elektronik cihazların ve içerdikleri bileşenlerin çeşitliliği bir ön aşama olarak ayırma/sökme işlemini zorunlu kılmaktadır. Örneğin, geri kazanıma tabi tutulması planlanan kişisel bilgisayarların ilk işlem olarak temel kısımlarına



Şekil 1. E-atıklardan metallerin geri kazanımı için uygulanabilecek farklı proses seçenekleri (Kesikli

(kablolar, devre kartları vb.) elle veya otomatik olarak ayrılması gerekmektedir. Herhangi bir geri kazanım işleminden önce bazı büyük parçalar (plastik/demir kapak, sabit disk, güç kaynağı, devre kartları, diğer parçalar) elle birbirinden ayrıştırılarak satılabilmektedir (Lee vd., 2004).

Ayrıştırılan bileşenler kullanılabilirlik durumlarına göre yeniden bir elektronik cihazda kullanılabilir veya geri kazanım sürecinde değerlendirilebilir. Nihai ayırma-sökme işlemi sonrası elde edilen ürün, boyut küçültme amacıyla kırma devresine gönderilerek geri kazanım sürecine uygun boyuta ufaltılmalıdır. Geri kazanım için uygulanacak yöntemlere göre boyut küçültmenin gerekliliği ve derecesi değişebilmektedir. Örneğin ergitme fırınlarına iri tane boyutlarında besleme yapılabilirken, fiziksel ve hidrometalurjik yöntemler için e-atığın uygun bir ince boyuta indirilmesi gerekmektedir. E-atıkların değişken şekilleri ve bileşimleri kırma devrelerinin tasarımında göz önünde bulundurulmalıdır. Örneğin, atık baskılı devre kartlarının iki boyutlu yapısı boyut küçültme devresinde, çekiçli kırıcıların veya kesme kuvvetinin etkin olduğu yüksek hızlı kesici-darbeli kırıcı ekipmanların kullanılmasını zorunlu kılmaktadır. Serbestleşme derecesi ve tane boyu arasındaki ilişki e-atık türüne göre değişebilmektedir (Zhang ve Forssberg, 1997). Aynı araştırmacılar, yaptıkları

çalışmada, iki kademeli boyut küçültme sonrası -5 mm boyutundaki kişisel bilgisayar (PC) ve baskılı devre kartlarındaki metallerin (Cu, Al, ferromanyetikler) ~%99 serbestleşme derecesine sahip olduğunu bildirmişlerdir. Farklı bir çalışmada, endüstriyel çapta yapılan testlerde -5 mm tane boyu için serbestleşme derecesinin % 96,5-99,5 arasında olduğu ifade edilmiştir

2.2. Fiziksel Yöntemler

E-atıkların farklı fiziksel özelliklere (özelliklere, özgül ağırlık, manyetik duyarlılık, elektriksel iletkenlik vb.) sahip çok sayıda malzemeden oluşması, bu farklılıklardan yararlanarak metal ve plastiklerin ayrılmasını mümkün kılabilir (Zhang ve Forssberg, 1998; Cui ve Forssberg, 2003). Çizelge 4'de elektronik atıklardaki bazı metal ve plastiklerin çeşitli fiziksel özellikleri sunulmuştur.

E-atıklardan metallerin geri kazanımı amacıyla farklı araştırmacılar özgül ağırlık/gravite (Galbraith ve Devereux, 2002; Peng vd., 2004; Madenoğlu, 2005), manyetik (Zhang ve Forssberg, 1997; Zhang ve Forssberg, 1998; Veit vd., 2005), elektrostatik (Zhao vd., 2004; Li vd., 2007b; Wen vd., 2005), havalı sınıflandırıcı (Zhao vd. 2004; Esvaraiyah vd., 2008) ve eddy-current (Li vd. 2004; Zhang vd., 1998) gibi fiziksel ayırma yöntemlerini uygulamışlardır.

Çizelge 4. Elektronik Atıklardaki Bazı Metal ve Plastiklerin Fiziksel Özellikleri (Zhang ve Forssberg, 1998; Cui ve Forssberg, 2003; Goosey ve Kellner, 2003; Hammond, 2005)

Malzeme	Özgül ağırlık (gr/cm ³)	Elektriksel iletkenlik ρ (10 ⁶ m ⁻¹ Q ⁻¹)	Manyetik duyarlılık χ (10 ⁻⁶ cm ³ mol ⁻¹)
<i>Metaller</i>			
Alüminyum	2,70	35,00	Paramanyetik (+16,50)
Bakır	8,93	59,00	Diyamanyetik (-5,46)
Kurşun	11,40	5,00	Diyamanyetik (-23,00)
Kalay	7,30	9,17	Paramanyetik (-37,40)
Demir	7,86	9,33	
Nikel	8,90	12,50	
Gümüş	10,49	68,00	Diyamanyetik (-19,50)
Altın	19,32	41,00	Diyamanyetik (-28,00)
<i>Plastikler</i>			
Cam elyafıyla güçlendirilmiş plastikler	1,80 - 2,00		
Polyesterler (PET ve PBT)	1,31-1,39		
Polikarbonat (PC)	1,22		
Naylon ve poliamid (PA)	1,14		
Akrilonitril butadien stiren (ABS)	1,04	Yalıtkan	Diyamanyetik
Polistiren (PS)	1,04		
Polipropilen (PP)	0,90		
Elastomer (neoprene, SBR, silikon)	^ ^		

Çizelge 5'de e-atıklardan metal kazanımı için uygulanabilecek çeşitli fiziksel yöntemler ve özellikleri sunulmuştur. Düşük alan şiddetli kuru manyetik ayırıcılar genellikle e-atık içindeki demir veya demir içeren maddelerin ayrılması amacıyla kullanılmaktadır. Ayırma sonucu elde edilen demir dışındaki malzemeler genellikle iletkenlik özelliklerine göre ayırmaya tabi tutulmaktadır (Zhang ve Forssberg, 1997 ve 1998). E-atık içinde bulunan diğer ferromanyetik metallerde (özellikle Ni) manyetik konsantre içinde kazanılmaktadır (Yoon vd., 2009). Elde edilen manyetik olmayan kısım bakır ve diğer

yöntem, iri tane boyutlarında (>5 mm) daha etkindir (Zhang ve Forssberg, 1998). Zhang vd. (1998), yüksek şiddetli EC ayırıcı kullanarak atık bilgisayarlardan (+7 mm) >%90 Al verimine sahip konsantre üretmişlerdir. Zhang vd. (1999), eddy-current ayırıcılar ile ince tane boyutlarında (-5 mm) ayırma işlemi için çeşitli EC ayırıcı tipleri ile çalışmalar yapmışlar ve olumlu sonuçlara ulaşmışlardır.

E-atıklar içindeki iletken (metaller) ve iletken olmayan (plastikler) maddelerin ayrılmasında elektrostatik ayırıcılar kullanılabilir. Zhao vd. (2004), farklı tane boyutlarına sınıflandırılmış atık devre kartlarından (-0,5 +0,3 mm) bakırı kazanmak için elektrostatik ayırma uygulamış ve ~%98 verimle Cu konsantresi elde etmiştir. Aynı araştırmacılar besleme tane boyunun azalmasıyla metal kazanma veriminin düştüğünü ve -75 ljm tane boyutunda etkin bir ayırma işleminin gerçekleşmediğini ifade etmişlerdir. Benzer bir araştırmada; Li vd. (2007b), ince boyutlu (-0,3 mm) atık baskılı devre kartı malzemesinin elektrostatik ayırma sürecinde topraklandığını ve ayırma işleminin olumsuz

E-atıklar, özgül ağırlığı birbirinden farklı birçok madde (metaller, plastikler vb.) içermektedir (Çizelge 4). Bu özgül ağırlık farkından yararlanarak metal ve plastikler birbirinden ayrılabilir. Peng vd. (2004), yaptıkları çalışmada, atık devre kartlarındaki (50-300 ljm) metalik malzeme ile metal dışı (0,75 gr/) malzemeyi ayırmak için sallantılı masa kullanmış ve yüksek metal verimine (>%95) sahip konsantre elde etmişlerdir. Benzer bir çalışmada, değerli metallere hafif ve ara ürünler içine dağılarak metal kayıplarının olduğu belirlenmiştir (Zhang vd., 2000). Galbraith ve Devereux (2002), sallantılı masanın ince taneli (-45 ljm) ürününün Knelson ve Falcon gibi gravite ayırıcılarıyla daha etkin bir ayırmaya tabi tutulacağını ileri sürmüştür. Son zamanlarda ince tane boyutlarında etkin metal kazanımına olanak sağlayan santrifüjlü gravite ayırıcıları e-atıklardan metallere kazanımı amacıyla kullanılmıştır (Wen vd. 2005; Duan vd., 2009). Wen vd. (2005), bilgisayar anakartlarındaki (-74 ljm) metallere Falcon gravite ayırıcısı ile zenginleştirilmesini araştırmışlar ve ~%81 verime sahip bir metal konsantresi üretmişlerdir.

Eddy-current (EC) ayırma genellikle atıklardan demir dışı metallere (özellikle Al gibi) kazanılmasında kullanılan bir yöntemdir. Bu

Çizelge 5. E-atıklardan Metallerin Geri Kazanımında Uygulanabilecek Çeşitli Fiziksel Ayırma Yöntemleri ve Özellikleri (Cui ve Forssberg, 2003'den uyarlanarak)

Yöntem	Ayırma kriteri	Ayırmanın temelleri	Malzeme türü	Ayırma tane boyu
Manyetik ayırma	Manyetik duyarlılık	Farklı manyetik duyarlılığa sahip malzemeler bir manyetik alan içinde farklı kuvvetlere maruz kalırlar.	Demir/demirli malzeme/ferromanyetikler ile diyamanyetik maddelerin ayrılmasında	< 5 mm
Elektrostatik ayırma (Korona)	Elektrik iletkenliği	Oluşan elektrik alanının etkisiyle taneler farklı yükler kazanır ve böylece 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 (+ veya -) yüklenerek farklı kuvvetlere maruz kalırlar.	Plastik - plastik ayrılmasında	< 5 - 10 mm
Eddy current ayırma	Elektrik iletkenliği ve yoğunluk	iletken taneler değişken bir manyetik alana girdiklerinde eddy-current akımları oluşur ve bu da zıt yönde itici bir manyetik alan oluşmasını sağlar.	Demir dışı metal - ametal ayrılmasında	> 5 mm

Duan vd. (2009), yaptıkları çalışmada Falcon gravite ayırıcısı kullanarak atık baskılı devre kartlarından (-1 mm) metallerin %98 verimle

Havali sınıflandırdılar, genellikle metal dışı malzemelerin ayrılmasında kullanılmaktadır. Etkin bir ayırma için besleme tane boyu aralığı dar olmalıdır (Zhang ve Forssberg, 1998). Zhao vd. (2004), farklı tane boylarına sahip (-1 mm) atık devre kartlarındaki bakırın (Cu) pnömatik ayırıcı ile kazanılmasını araştırmışlar ve -0,25 +0,125 mm tane boyutunda %90,8 verimle bir bakır konsantresi üretmişlerdir.

E-atık içindeki farklı özellikteki malzemelerin ayrı konsantreler halinde üretilebilmesi için genellikle farklı fiziksel yöntemlerin birlikte kullanılması önerilmektedir. Atık entegre devre kartlarından metallerin (Fe, Al, Cu) ve metal dışı malzemenin (plastik, fiberglas, reçine) çeşitli fiziksel ayırma yöntemleri kullanılarak geri kazanıldığı bir tesisin akım şeması Şekil 2'de sunulmuştur.

Atık entegre devre kartları, birincil kırma aşamasından sonra demirleri ayırmak amacıyla manyetik ayırıcıya beslenmektedir (Şekil 2). Demir dışı metaller darbeli öğütücü ile ikincil kırma işlemine tabi tutulduktan siklon yardımıyla plastik gibi hafif maddeler ayrılmaktadır. Ağır maddeler yeniden manyetik ayırıcıya beslenerek daha ince boyutlu demirler kazanılmaktadır. İnce boyutlu demir dışı metaller havali sınıflandırıcıya beslenerek plastikler ayrılmakta, ağır taneler ise eddy-current ayırıcıya beslenerek üç ayrı fraksiyon (demir, alüminyum, diğer iletken ve yalıtkan maddeler) elde edilmektedir. İletken (bakır) ve yalıtkan (reçine, fiberglas) maddeleri içeren fraksiyon elektrostatik ayırıcıya beslenerek, bakır ve yalıtkan maddeler ayrı ayrı

E-atıkların içerdiği malzemelerin çeşitliliği ve heterojen bir yapıya sahip olması, fiziksel ayırma işlemlerini karmaşık hale getirmektedir (Malhotra, 1985; Veasey vd., 1993; Zhang ve Forssberg, 1998; Veit vd., 2005). Birçok araştırmacı (Zhang ve Forssberg, 1998; Goosey ve Kellner, 2002; Li vd., 2004) fiziksel ayırma/zenginleştirme işlemlerinin tam/kesin bir ayırma sağlamadığını ifade etmişlerdir. Goosey ve Kellner (2002), atık devre kartlarından metallerin geri kazanımı amacıyla fiziksel yöntemler kullanıldığında, değerli metal kaybının ~%10-

Atık entegre devre kartları

1

Birincil Kırma



Şekil 2. Atık entegre devre kartlarından fiziksel ayırma yöntemleriyle geri kazanım (Huei-Chia-Dien Co.) (Lee

35 oranlarında olduğunu belirtmiştir. Metal ve özellikle değerli metal (Au gibi) kaybının temel sebebinin metal-plastik ara yüzeylerinin varlığı olduğu farklı araştırmacılar tarafından bildirilmiştir (Zhang vd, 2000; Goosey ve Kellner, 2002; Li vd., 2004; Hagelüken, 2006a). Ayrıca, metal ve metal olmayan kısımların serbestleşme boyutunun küçük olması durumunda metal kazanma verimlerinin düşük olmasının bir diğer nedeni de, genel olarak ince tane boyutlarında fiziksel ayırma yöntemlerinin etkinliklerinin düşük olmasıdır. Farklı araştırmacıların ulaştıkları bulgular bu sonuçları desteklemektedir. Örneğin; Zhao vd. (2004) ve Li vd. (2007b) elektrostatik ayırıcılar kullanıldığında ince tane boylarında (<75-300 ljm) metal kazanma veriminin azaldığını

Yeni yapılan bir çalışmada (Ogunniyi ve Vermaak, 2009) baskılı devre kartlarının öğütülmesi sırasında oluşan tozlara flotasyon uygulayarak metallerin önemli bölümünü (özellikle Au ve Pd) batan fraksiyonda kazanmışlardır.

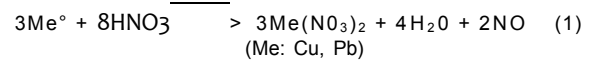
Sahip olduğu önemli dezavantajlar (metal/değerli kaybı) nedeniyle fiziksel yöntemlerin, genellikle ekstraktif metalurjik işlemler öncesi sadece ön ayırma/zenginleştirme yöntemi olarak uygulanması daha uygun olabilir. Elde edilen ön metal konsantresi hidrometalurjik, biyohidrometalurjik veya pirometalurjik süreçlerle değerlendirilerek daha yüksek metal kazanma verimlerine ulaşılabilir (Zhang vd., 2000). Farklı araştırmacılar (Oh vd., 2003; Veit vd., 2006) metallerin geri kazanımı için, ön zenginleştirme amacıyla çeşitli fiziksel yöntemlerin (elektrostatik ve manyetik ayırma) kullanıldığı hidrometalurjik süreçleri içeren akım şemaları önermişlerdir. Ayrıca, metalik olmayan kısımların ve hatta bazı metallerin (örneğin manyetik özelliğe sahip metallerin), nispeten maliyeti düşük olan fiziksel yöntemlerle ayrılması olasılığı, genel olarak daha pahalı yöntemler olan pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemlerin teknik, ekonomik ve çevresel açıdan uygulanabilirliğini artıracaktır. Buna ek olarak, e-atık içindeki plastik, reçine gibi metal olmayan kısımların fiziksel yöntemlerle ayrılarak metal içeren kısmın ergitmeye gönderilmesi, organik madde kökenli zararlı gaz oluşumlarını azaltacaktır (Galbraith ve Devereux, 2002).

2.3. Hidrometalurjik ve Biyohidrometalurjik

Pirometalurjik yöntemlerle karşılaştırıldığında hidrometalurjik ve biyohidrometalurjik yöntemler; ilkyatırım giderleri düşük, çevresel etkisi az, metal kazanma verimi yüksek ve nispeten küçük ölçekli uygulamaları için daha uygun yöntemlerdir. Ayrıca, hidrometalurjik süreçlerde, fiziksel yöntemler kullanıldığında oluşan metal kayıpları da (%10-35) en aza inmektedir (Goosey ve Kellner, 2002). Bu nedenlerden dolayı, e-atıklardan metallerin kazanımında hidrometalurjik yöntemler önemli bir potansiyele sahiptir (Goosey ve Kellner, 2002; Cui ve Zhang, 2008). Biyohidrometalurjik yöntemler ise asidofilik bakteriler gibi çeşitli mikroorganizmaların kullanıldığı, esas olarak hidrometalurjik yöntemlerdir (Deveci vd., 2003). Elektronik atıklardan metallerin geri kazanımı için uygun hidrometalurjik ve biyohidrometalurjik

yöntemlerin seçilmesinde/geliştirilmesinde en önemli konulardan birisi, metallerin e-atıklarda, metalik ve/veya alaşım halinde bulunmasıdır. Bu nedenle, metallerin çözünme sürecinde liç ortamının oksitleyici bir karakterde olması veya oksitleyici reaktif varlığında liç işleminin

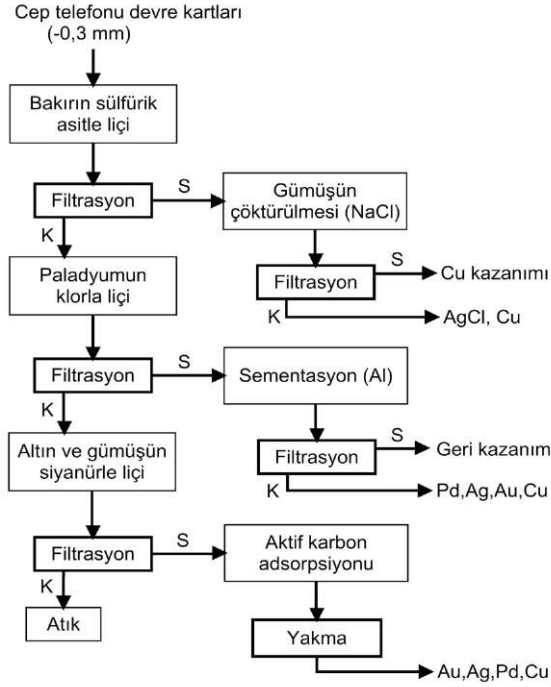
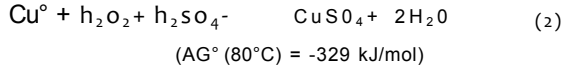
Literatürde, çeşitli inorganik asit/oksitleyici (HCl, H₂SO₄, HNO₃/H₂O₂, HClO₄, NaClO) ortamlarında metallerin çözündürülmesi farklı araştırmacılar tarafından çalışılmıştır (Gloe vd., 1990; Mecucci ve Scott, 2002; Kinoshita vd., 2003; Oh vd., 2003; Quinet vd., 2005; Madenoğlu, 2005). Madenoğlu (2005) farklı inorganik asitler ve oksitleyiciler kullanarak, atık baskılı devre kartlarından altın ve bakır başta olmak üzere metallerin kazanımını araştırmış ve nitrat/klor (HNO₃/HCl) ortamında, en yüksek bakır ve altın çözünmesinin gerçekleştiğini bulmuştur. Ayrıca, liç öncesi uygulanan piroliz işleminin metallerin çözünmesini olumsuz etkilediğini belirtmiştir. Benzer bir çalışmada Sheng ve Etsel (2007), bilgisayar devre kartlarından altının HNO₃/HCl ortamında hızlı bir biçimde çözündüğünü (90°C'de 30 dk.) bulmuştur. Mecucci ve Scott (2002), atık devre kartlarından bakır ve kurşununun HNO₃ ortamında yüksek verim ile (>%95) çözündüğünü gözlemlemişlerdir (1). Aynı araştırmacılar yüklü liç çözeltilerinden bu metalleri kazanmak için elektro-kazanım uygulamışlardır.



Benzer bir çalışmada Kinoshita vd. (2003),

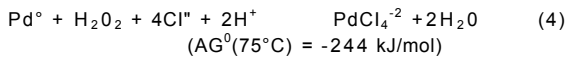
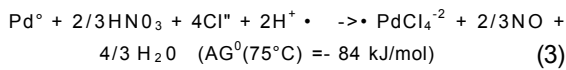
ortamında >%90 verimle çözeltiliye aldıktan sonra solvent ekstraksiyon yöntemiyle (LIX984) çözeltilinin saflaştırmasını araştırmışlardır. Oh vd. (2003), atık devre kartlarından farklı metallerin kazanımı için liç işlemi uygulaması ve birinci aşamada H₂SO₄/H₂O₂ ortamında >%95 verimle Cu, Fe, Zn, Ni ve Al kazanımına ulaşmışlardır. Birinci liç aşamasını takiben Au ve Ag metallerini çözündürmek için CuSO₄-NH₄OH-(NH₄)₂S₂O₃ ortamında liç uygulanmış ve >% 95 verimle Au/Ag kazanımı gerçekleşmiştir. Quinet vd. (2005), cep telefonlarındaki devre kartlarından altın, gümüş ve paladyum içini araştırmışlardır. Uyguladıkları akım şeması Şekil 3'de sunulmuştur. Araştırmacılar, bakırın liçi için H₂SO₄ ortamında farklı oksitleyiciler (H₂O₂, O₂, Fe⁺³) kullanmışlardır. Yüksek bakır çözünmesi

için (80°C) H₂O₂ ilavesinin gerekli olduğunu ifade etmişlerdir (2):



Şekil 3. Atık cep telefonlarından metal (Cu) ve değerli metallerin (Au, Ag, Pd) hidrometalurjik süreçlerle kazanımı (K: Katı, S: Sulu faz) (Quinet vd., 2005).

Paladyum ekstraksiyonu için farklı oksitleyiciler varlığında (HNO₃, H₂O₂) klor liçi (HCl, NaCl) uygulamışlardır. Hidroklorik asit (HCl) liçinde, her iki tür oksitleyici varlığında ~%93-95 Pd verimi (75°C) elde etmişlerdir (3-4). Altın-gümüş ekstraksiyonunda tiyoüre ve siyanür liçini incelemiş ve siyanür liçinde >%95 Au ve Ag kazanımına ulaştıklarını belirtmişlerdir. Araştırmacılar her liç aşaması sonrası sulu fazdaki metallerin kazanımına yönelik olarak kimyasal çöktürme, sementasyon veya aktif karbon adsorpsiyonu yöntemlerini kullanmışlardır.



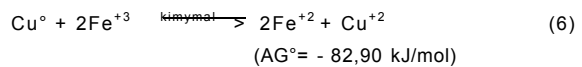
Koyama vd. (2006), baskılı devre kartlarından

bakır Cu(II)-NH₃-(NH₃.VSO₄) ortamında %90 verimle sulu faza almış ve saflaştırma işlemini takiben elektro-kazanım ile katotta kazanmışlardır. Shibata ve Matsumoto (1999), bilgisayar anakartlarından liç (KI/I₂ ve NaCl/hipoklorit) ve solvent ekstraksiyon yöntemleriyle Au/Ag kazanımını araştırmışlardır. Aynı araştırmacılar KI/I₂ ortamında, siyanür liçine göre çok hızlı metal çözünme verimlerine (30 dakikada %88 Au ve %65Ag) ulaştıklarını bildirmişlerdir.

Tüketici ürünlerinin oluşturduğu atıklar yanında, devre kartı üretimi sırasında da atıklar ortaya çıkmaktadır. Üretim sürecinde oluşan kırıntı halindeki laminatlar, H₂SO₄/HNO₃ ortamında çözündürüldükten sonra elektrolitik bakır kazanımı ile geri kazanılabilmektedir (Goosey ve Kellner, 2002).

Biyohidrometalurjik süreçlerin e-atıklardan metallerin kazanımında uygulanması, biyoliç yöntemlerinin pirometalurjik yöntemlere göre düşük maliyetli ve çevresel etkisinin az olması nedeniyle önem kazanmaktadır. Bu avantajların yanında biyoliç işleminin uzun sürmesi, katı oranının nispeten düşük olması (<%20) ve metallerin toksik etkisi yöntemin dezavantajları arasında sayılabilir (Brandl vd., 2001; Deveci vd., 2003).

Atık baskılı devre kartlarından metallerin asidofilik bakteriler ile biyoliçi konusunda özellikle son zamanlarda bazı çalışmalar yapılmıştır. E-atıklardan metallerin biyoliçi işleminde demir-oksitleyici asidofilik bakterilerin (*Acidithiobacillus ferrooxidans* ve *Leptospirillum ferrooxidans*) katalitik etkisiyle ferrus demir (Fe⁺²) ferrik demire (Fe⁺³) oksitlenmektedir (5). Üretilen ferrik demir kuvvetli oksitleyici bir liç reaktifi (E°=0,77V) olduğu için e-atıktaki metalleri (Cu vb.) yükseltgeyerek çözünmesini sağlayabilir (6). Biyoliç işlemleri ortamdaki ferrik demirin hidroksit (Fe(OH)₃) ve/veya jarosit ((K⁺, Na⁺)Fe₃(SO₄)₂(OH)₆) olarak çökmesini engellemek için asidik ortamda (<pH 2) gerçekleştirilmektedir (Deveci vd., 2004).



Brandl vd. (2001), *At. ferrooxidans* ve *L. ferrooxidans* kullanarak, elektronik atıkların mekanik işlemlerden geçirilmesi sonucu oluşan

tozların biyoliçi üzerine yaptıkları çalışmada, Al, Cu, Ni ve Zn metallerinin yüksek verimle (>%90) çözüldüğünü bulmuşlardır. Fakat yüksek katı oranlarında bakırın çökeldiğini gözlemlemişlerdir. Bu araştırmacılar tarafından sunulan veriler incelendiğinde, pH'nın uygun aralıkta kontrol edilmediği, asit tüketimine bağlı olarak özellikle yüksek katı oranlarında gözlemlenen yüksek pH nedeniyle metallerin çökeldiği söylenebilir. Aynı araştırmacılar, e-atığın içerdiği metallerin bakterilere olan toksik etkisi sebebiyle, yüksek katı konsantrasyonunda, özellikle Al ve Cu metallerinin çözünmesinin olumsuz etkilendiğini bildirmişlerdir. Choivd. (2004), atıkdevrekartlarının *At. ferrooxidanstürü* bakteriler kullanarak biyoliçi üzerine yaptıkları çalışmada, atıklardaki bakırın %37-80'inin çözüldüğünü bulmuşlardır. Aynı araştırmacılar, konuyla ilgili daha sistematik ve detaylı çalışmaların yapılması gerektiği sonucuna varmışlardır. Benzer bir çalışmada Yang vd. (2009), *At. ferrooxidans* kullanarak atık devre kartlarından yüksek oranda bakır kazanımına (>%99) ulaştıklarını bildirmişlerdir. Diğer araştırmacılara göre daha yüksek verime ulaşmalarının sebebi biyoliçi işlemini ferrikdemirli (Fe^{3+}) ortamda başlatmalarına bağlanabilir. Ilyas vd. (2007), baskılı devre kartlarından metallerin biyoliçini incelediği çalışmalarında termofilik bakterileri (*Sulfobacillus thermosulfidooxidans*) kullanarak >%79 Al, Cu, Ni ve Zn liç verimlerine ulaşmışlardır. Ting vd. (2008), siyanür üreten bakteriler (*Pseudomonas fluorescens* ve *Chromobacterium violaceum*) yardımıyla e-atıktan altının liçini araştırmışlar ve her iki bakteri türü için en fazla ~%30 Au verimi elde etmişlerdir.

E-atıklardan metallerin geri kazanımına yönelik alternatif ve daha etkin biyo/hidrometalurjik çözümlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar devam etmektedir. PMG Recycling Ltd. (İngiltere), özellikle değerli metal içeriği düşük olan devre kartlarından daha etkin ve ekonomik geri kazanım için düşük maliyetli hidrometalurjik yöntemlerin geliştirilmesi gerektiğini bildirmiştir (Goosey ve Kellner, 2002).

2.4. Pirometalurjik Yöntemler

Pirometalurjik yöntemler biyo/hidrometalurjik yöntemlerle karşılaştırıldığında kontrolü daha zor ve daha az esnek yöntemlerdir. Antrekovvitsch vd. (2006), atık baskılı devre kartlarına ergitme öncesi uygulanan piroliz işleminin ekonomikdeğeridüşük

(metal içeriği az ve yüksek oranda plastik içeren) devre kartlarının metal içeriğini yükselteceğini ve ergitme sürecinde açığa çıkabilecek zararlı gaz oluşumunu azaltacağını bildirmişlerdir. Benzer bir çalışmada Hail ve Williams (2007), atık baskılı devre kartlarına sabit yataklı reaktörde (850°C) piroliz uygulayarak organik, metalik ve cam elyafı (fiberglas) kısımlarının ayrılmasını sağlamıştır. Uyguladıkları yöntemin metallerin geri kazanımı öncesi bir ön hazırlık işlemi olarak kullanılabilirliğini belirtmişlerdir. Kim vd. (2004), laboratuvar çapında yaptığı araştırmada atık baskılı devre kartları ve otomobil katalizörlerinden metallerin yakma (600°C) ve ergitme süreçleri (1300°C) ile kazanımını araştırmışlardır. Araştırmacılar ergitme sonucu elde edilen Cu-Zn alaşım fazında en yüksek %90 Au/Ag/Pd/Pt kazanımına ulaştıklarını belirtmişlerdir.

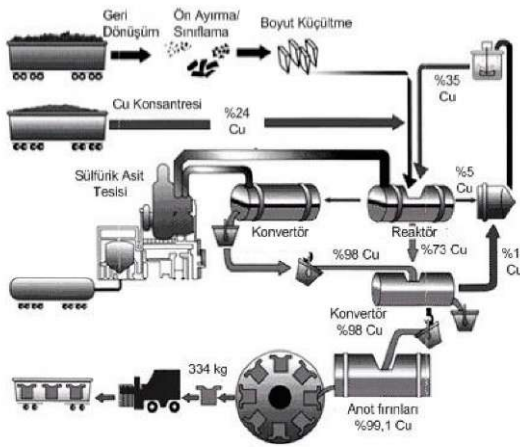
E-atıklar, yaygın olarak pirometalurjik (bakır ergitme) tesislerde değerlendirilmektedir. Ergitme tesisleri metal/değerli metal içeriği yüksek (özellikle Cu, Ag, Au, Pd ve nadiren Pt) e-atıkları tercih etmektedir. Bu metal ve değerli metaller genellikle baskılı devre kartları, röle, konnektör ve entegre devrelerde önemli miktarlarda bulunduğu için ergitme tesisleri bu tür atıklara yönelmektedir (MBM, 2001). Ergitme işlemleri sırasında bazı çevresel ve teknik sorunlarla karşılaşmaktadır. Örneğin, atık baskılı devre kartları bakır ergitme tesislerine beslendiğinde, kartların içeriğindeki organik maddelerin (özellikle klorlu/bromlu alev geciktiriciler vb.) yanması sonucu, çevresel açıdan zararlı dioksinler ve furanlar (poliklorinli organik bileşikler) oluşmaktadır (Fishbein, 2002; USEPA, 2006; Cui ve Zhang, 2008). E-atıklar içindeki plastikler ergitme sırasında indirgeyici veya yakıt olarak işlev görmektedir. Fakat devre kartlarındaki plastik malzemeler, içerdikleri halojenler ve sahip oldukları düşük yanma ısıları sebebiyle yüksek kaliteli yakıt olarak nitelendirilmemektedir. Yanmayı sağlamak için mutlaka yanma ısı yüksek yakıt (kok) ihtiyacı duyulmaktadır (Gullet vd., 2007). Ergitme işlemi sırasında bazı metaller buharlaşarak süreçten uzaklaşabilmektedir. Elektronik atıklarda bulunan silisyum ise ergitme sonucu oluşan cüruף miktarını artırmakta ve metal/değerli metal kaybını yükseltebilmektedir (Zhang vd., 2000; Hagelüken, 2006a). Hagelüken (2006a)'in bildirdiğine göre ergitme işleminde değerli metaller ile birlikte bakır, alüminyum ve demir kaybı da söz konusu olmaktadır. Metal kayıpları, yüksek maliyetli ergitme işleminin kârlılığını

olumsuz yönde etkilemektedir. Konsantre ve/veya atıkmalzemelerden (e-atıklardan dâhil) metal ve değerli metallerin pirometalurjik yöntemlerle

geri kazanımına yönelik endüstriyel çapta çeşitli prosesler bulunmaktadır (Çizelge 6).

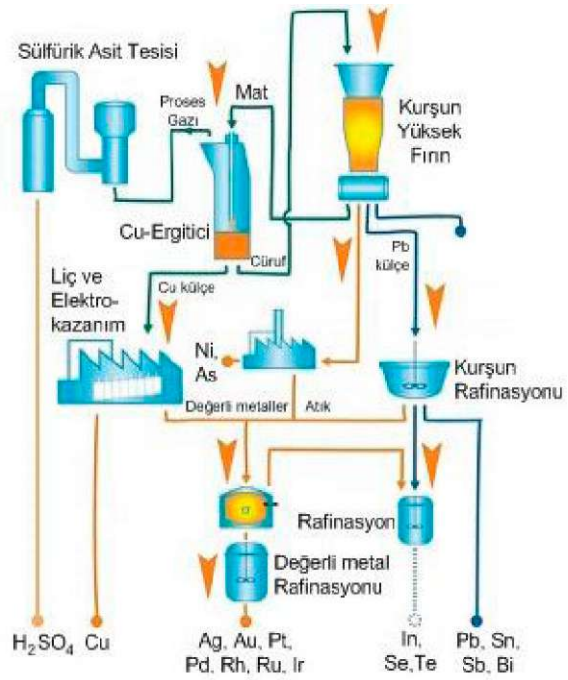
Çizelge 6. E-atıklardan Metallerin Geri Kazanımında Uygulanan Bazı Pirometalurjik Prosesler (Cui and Zhang, 2008'den uyarlanarak).

Proses	Kazanılan metaller	Besleme malzemesi	Proses sonucu	Kaynak
Noranda prosesi (Quebec, Kanada)	Cu, Au, Ag, Pt, Pd, Se, Te, Ni	Cu konsantresi ve e-atık (100.000 ton/yıl e-atık)	Cu ve değerli metaller için yüksek kazanım	Cui ve Zhang, 2008 Theo, 1998;
Boliden Rönnskär prosesi (İsveç)	Cu, Ag, Au, Pd, Ni, Se, Zn, Pb	Cu konsantresi ve atık 100.000 ton/yıl atık (%40'ı e-atık)	Cu ve değerli metaller için yüksek kazanım	Boliden, 2005 ve 2009; Cui ve Zhang, 2008
Umicore değerli metal kazanım prosesi (Hoboken, Belçika)	Baz metaller, değerli metaller, Platin grubu metaller, Se, Te, In	250.000 ton/yıl atık (%10'u e-atık)	Baz/değerli metaller ve diğer metaller (Sb, Bi, Sn, Se, Te, In) için etkin kazanım	MBM, 2001; Cui ve Zhang, 2008



Şekil 4. Noranda ergitme prosesinin akım şeması (Cui

Noranda prosesinin akım şeması Şekil 4'de sunulmuştur. Noranda prosesine beslenen hammaddenin %14'ünü e-atıklar (100.000 ton/yıl), geri kalan kısmı ise bakır konsantreleri (~%24 Cu) oluşturmaktadır. E-atıklar, ergitme fırınına beslenmeden önce çeşitli ön hazırlık işlemlerinden (ayırma/sınıflama ve boyut küçültme) geçirilmektedir. Ergitme reaktöründe (1250°C) hava ortamında (en fazla %39 O₂) gerçekleşen ergitme sonucunda beslemedeki Fe, Pb ve Zn cüruf fazına geçmektedir. Malzeme içindeki plastik ve diğer yanıcı maddeler enerji maliyetini azaltmaktadır. Bakır ve değerli metalleri içeren mat fazı (%73 Cu) konvertörlere aktarılmaktadır. Elde edilen blister bakır (%98 Cu) anot fırınlarında saflaştırıldıktan sonra (%99,1 Cu) anot kalıplarına dökülmektedir.



Şekil 5. Umicore entegre metal ergitme/saflaştırma tesisinin akım şeması (Hagelüken, 2006a).

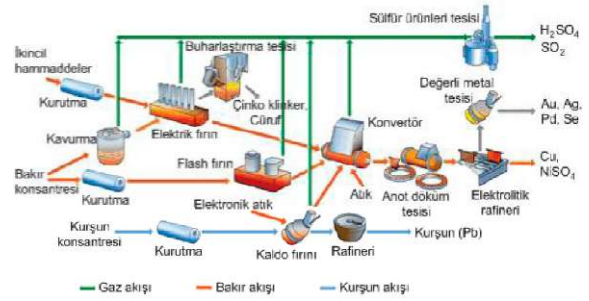
Kalan kısım (%0,9) Au, Ag, Pt, Pa, Se, Te, Ni vb. metallerini içermektedir. Elektrolitik rafinasyon sonucu elde edilen katot bakır (%99,99) piyasaya sunulmaktadır (Cui and Zhang, 2008).

Umicore, endüstriyel atıklar, yan ürünler (speiss, anot şlamı vb.), kullanılmış endüstriyel katalizörler, değerli metal külçeleri, oto egzoz katalizörleri ve özellikle e-atıklardan değerli metallerin geri kazanımını hedefleyen bir proses geliştirmiştir (Şekil 5). Bu proseste

pirometalurjik ve hidrometalurjik süreçler birlikte uygulanmaktadır. E-atıkların içeriğini baskılı devre kartları, çeşitli elektronik bileşenler (çok tabakalı seramik kapasitörler (MLCC), entegre devreler (IC) vb.), bazı otomotiv elektronik bileşenleri, cep telefonları, hesap makineleri, dizüstü bilgisayarlar ve dijital kameralar gibi ürünler oluşturmaktadır (Hagelüken, 2006b). E-atıklar toplam malzeme içinde önemli bir yere sahiptir ve besleme içindeki e-atık miktarının artırılması hedeflenmektedir (MBM, 2001). Atık malzeme IsaSmelt ergitme fırınına beslenmektedir. Besleme malzemesindeki plastik veya diğer organik maddeler ergitme işleminde kok işlevi (indirgeyici ve enerji kaynağı olarak) görmektedir. Değerli metaller bakır matıyla birlikte kazanılırken diğer metallerin çoğu kurşun cürufu içinde toplanmaktadır. Bakır matı sırasıyla liç, elektro-kazanım, ve değerli metaller için saflaştırma işlemlerine tabi tutulmaktadır. Cüruf, kurşun yüksek fırınına beslenmektedir. Elde edilen kurşun külçesi rafinasyon ve bazı özel metallerin (In, Se, Te) kazanımı için ikinci bir rafinasyon işlemine tabi tutulmaktadır. Sülfürik asit tesisinde proses süresince açığa çıkan sülfür SO_2 'ye dönüştürülerek H_2SO_4 üretilmektedir. Ergitme işlemi sırasında açığa çıkan zararlı gazları tutmak için filtre sistemleri kullanılmaktadır. Prosesin gaz emisyonlarının Avrupa limitlerinin altında olduğu bildirilmiştir (Hagelüken, 2006a; Cui and Zhang, 2008).

Boliden Rönnskär ergitme prosesinde bakır konsantreleri ve ikincil bakır içeren hammaddeler işlenmektedir (Şekil 6). Bakır konsantresi ve ikincil hammaddeler, içerdikleri bakır oranlarına bağlı olarak farklı aşamalarda prosese beslenmektedir. Bakır içeriği yüksek atıklar doğrudan konvertöre beslenirken elektronik atıklar (bilgisayar ve cep telefonu baskılı devre kartları) göreceli daha düşük bakır içeriğinden dolayı Kaldo fırınına beslenmektedir. Proses yılda 100.000 ton atık işleme kapasitesine sahiptir. Bu miktarın %40'ını e-atıklar oluşturmaktadır. Proses beslenen e-atık miktarı (ton/yıl) giderek artmaktadır (Boliden, 2005 ve 2009). Kaldo fırınına e-atık ve kurşun konsantreleri karıştırılmış halde beslenmektedir. Kaldo fırınında üretilen bakır alaşımı konvertöre gönderilmektedir. Konvertör sonrası işlemlerle başta Cu olmak üzere çeşitli metaller (Au, Ag, Pd, Ni, Zn ve Se) kazanılmaktadır. Kaldo fırınından çıkan tozlar ise Pb, Sb, In ve Cd gibi metallerin kazanımı için rafineriye gönderilmektedir (Shuey ve Taylor, 2005; Cui ve Zhang, 2008).

Atık katot ışın tüplü (CRT) monitörlerin camları silisyum, kalsiyum, kurşun ve çeşitli metaller içermektedir. Bu nedenle ergitme işlemlerinde cüruf oluşturmaya katkı olarak kullanılabilir. Ayrıca, ikincil kurşun ergitme fırınlarına beslenerek içerdiği kurşun kazanabilmektedir (Zhang vd., 2000; USGS,



Şekil 6. Boliden Rönnskär ergitme prosesinin akım şeması (Boliden, 2005; Cui ve Zhang, 2008).

Pirometalurjik yöntemler, daha çok "yüksek tenörlü" (değerli metal içeriği yüksek) e-atıklar (özellikle baskılı devre kartları) için ekonomik olmakta ve bu nedenle bu yöntemler öncesi metal içeriğinin artırılması (ön zenginleştirme) ve/veya çevresel açıdan zararlı bileşenlerin (plastik/organik kısımların) uzaklaştırılması büyük önem taşımaktadır (Hoffmann, 1992). Baskılı devre kartlarında kullanılan değerli metal miktarı giderek azalmaktadır (Zhang vd., 2000). Bu durum, ergitme tesislerinin daha "düşük tenörlü" (değerli metal içeriği düşük) e-atıkları işlemelerini zorunlu kılacaktır. Bu sebeplerden dolayı, pirometalurjik yöntemlerle değerli metal içeriği düşük e-atıkların, ekonomik ve çevresel sınırlamaları da koruyan şekilde geri kazanımı için araştırma-geliştirme sürecinin devam etmesi

3. SONUÇLAR

E-atıklar, içerdiği zararlı organik (alevgeciktiriciler gibi) ve inorganik (Pb, Hg gibi) maddeler nedeniyle çevresel açıdan risk oluşturmaktadır. Bunun yanında, cevherlerle karşılaştırıldığında e-atıkların (özellikle baskılı devre kartları) metal (özellikle Cu) ve değerli metal (Au, Ag, Pd) içeriğinin yüksek olduğu görülmektedir. Bu açıdan bakıldığında e-atıkların önemli ikincil yer üstü kaynakları olduğu ortaya çıkmaktadır.

Geleneksel yöntem ve teknolojilere dayanan fiziksel, hidrometalurjik ve pirometalurjik süreçler geri kazanım için tek başlarına yeterli olamamaktadır. E-atıkların heterojen ve kompleks niteliği geri kazanım sürecini zorlaştıran etkenlerin başında gelmektedir. Ayrıca, değerli metal içeriğinin de düşmesi ekonomik geri kazanımı zorlaştırmaktadır. Fiziksel yöntemler basit ve çevre dostu olmalarına rağmen, özellikle değerli metal kaybının yüksek olması nedeniyle bu yöntemler ön işlem olarak tercih edilebilir. Pirometalurjik işlemler sırasında açığa çıkan zararlı gazlar (dioksinler ve turanlar) önemli dezavantaj oluşturmaktadır. Hidrometalurjik ve biyohidrometalurjik yöntemler, çevresel etkilerinin pirometalurjik yöntemlere göre düşük olmaları ve fiziksel yöntemlere göre yüksek metal kazanımlarına sahip olmaları ile önemli avantajlara sahiptir. Metallerin ekonomik, etkin ve aynı zamanda çevresel etkisi en az olacak şekilde geri kazanımına yönelik yeni yöntemlerin geliştirilmesi gerekmektedir. E-atıkların, yüksek baz ve değerli metal içerikleri sebebiyle ikincil kaynak olarak değerlendirilmesi hem birincil/doğal kaynakların tükenme hızını azaltacak hem de önemli ekonomik katkı sağlayacaktır.

Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a (109M111

KAYNAKLAR

Antrekowitsch, H., Potesser, M., Spruzina, W, Prior, F., 2006; "Metallurgical Recycling of Electronic Scrap", EPD Congress 2006, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 899-

Boliden, 2005; "Rönnskär Smelter", Mart, 8 s.

Boliden, 2009; "World's Largest Recycler of Electronic and Metal Scrap", 2 s.

Bertram, M., Graedel, T.E., Rechberger, H., Spatari, S., 2002; "The Contemporary European Copper Cycle: Waste Management Subsystem", Ecological Economics, **42(1-2)**, 43-57.

Brandi, H., Bosshard, R., Wegmann, M., 2001; "Computer-munching Microbes: Metal Leaching from Electronic Scrap by Bacteria and Fungi", Hydrometallurgy, 59, 319-326.

Choi, M-S., Cho, K-S., Ki, D-S., Kim, D-J., 2004; "Microbial Recovery of Copper from Printed Circuit Boards of Waste Computer by *Acidithiobacillus ferrooxidans*", Journal of Environmental Science and Health, Part A—Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, **A39(11-12)**, 2973-2982.

Cui, J. ve Forssberg, E., 2003; "Mechanical Recycling of Waste Electric and Electronic Equipment: A Review", Journal of Hazardous Materials, **99(3)**, 243-263.

Cui, J. ve Forssberg, E., 2007; "Characterization of Shredded Television Scrap and Implications for Materials Recovery", Waste Management, **27(3)**, 415-424.

Cui, J. ve Zhang L., 2008; "Metallurgical Recovery of Metals from Electronic Waste: A Review", Journal of Hazardous Materials, **158(2-3)**, 228-256.

Deveci, H., Akçıl, A., Alp, İ., 2003; "Parameters for Control and Optimisation of Bioleaching of Sulphide Minerals", Materials Science & Technology 2003 Symposium: Process Control and Optimization in Ferrous and Non Ferrous Industry, Kongoli F., Thomas B., Sawamiphakdi K. (eds.), TMS, Warrendale, PA., 77-90.

Deveci, H., Akçıl, A., Alp, İ., 2004; "Bioleaching of Complex Zinc Sulphides Using Mesophilic and Thermophilic Bacteria, Comparative Importance of pH and Iron", Hydrometallurgy, **73**, 293-300.

Deniz, V., 2008; "E-atıklar: Büyüyen Tehlike", Geri Dönüşüm Teknoloji Sistemleri Dergisi, Mayıs-Haziran, 8, 14-18.

DPT, 2006; "Bilgisayar Sahipliğinin Yaygınlaştırılması", Devlet Planlama Teşkilatı, Bilgi Toplumu Dairesi Başkanlığı, e-Dönüşüm Türkiye Projesi, 2005 Yılı Eylem Planı 34 Nolu

Duan, C., Wen, X., Shi, C., Zhao, Y., Wen, B., He, Y., 2008, "Recovery of Metals from Waste Printed Circuit Boards by a Mechanical Method Using a Water Medium", Journal of Hazardous Materials, **166 (1)**, 478-482.

EC, 2003a; "Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council of 27

January 2003 on Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE)", Joint Declaration of the European Parliament, the Council and the Commission Relating to Article 9, Official Journal L 037, 13/02/2003, 24-39 s.

EC, 2003b; "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 (RoHS), Official Journal L 037, 13/02/2003, 19-23 s.

Eswaraiah, C., Kavitha, T., Vidyasagar, S., Narayanan, S.S., 2008; "Classification of Metals and Plastics from Printed Circuit Boards (PCB) using Air Classifier", Chemical Engineering and Processing, **47**, 565-576.

Fishbein, B.K., 2002; "Waste in the Wireless World: The Challenge of Cell Phones", INFORM Inc., Mayıs, 103 s.

Galbraith, P. ve Devereux, J.L., 2002; "Beneficiation of Printed Wiring Boards with Gravity Concentration", IEEE International Symposium on Electronics & the Environment, 6-9 Mayıs, 242-248.

Gloe, K., Mühl, P., Knothe, M., 1990; "Recovery of Precious Metals from Electronic Scrap, In Particular from Waste Products of the Thick-layer Technique", Hydrometallurgy, **25(1)**, 99-110.

Goosey, M. ve Kellner, R., 2002; "A Scoping Study: End-of-Life Printed Circuit Boards", Intellect and the Department of Trade and Industry, Makati City, 44 s.

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

Gullett, B.K., Linak, W.P., Touati, A., Wasson, S.J., Gatica, S. ve King, C.J., 2007; "Characterization of Air Emissions and Residual Ash from Open Burning of Electronic Wastes During Simulated Rudimentary Recycling Operations", Journal of Material Cycles and Waste Management, **9**, 69-79.

Hagelüken, C., 2006a; "Improving Metal Returns and Eco-efficiency in Electronics Recycling -

A Holistic Approach for Interface Optimisation between Pre-processing and Integrated Metals Smelting and Refining", IEEE International Symposium on Electronics & the Environment, 8-11 Mayıs, San Francisco, 218-233.

Hagelüken, C., 2006b; "Recycling of Electronic Scrap at Umicore Precious Metals Refining", Acta Metallurgica Slovaca, **12**, 111-120.

Hall, W.J. ve Williams, P.T., 2007; "Separation and Recovery of Materials from Scrap Printed Circuit Boards", Resources, Conservation and Recycling, **51(3)**, 691-709.

Hammond, C.R., 2005; "Section 4: Properties of the Elements and Inorganic Compounds, Magnetic Susceptibility of the Elements and Inorganic Compounds", CRC Handbook of Chemistry and Physics, Ed: D.R. Lide, 85. Baskı, CRC Press, Boca Raton, FL.

Ilyas, S., Anwar, M.A., Niazi, S.B. ve Ghauri, M.A., 2007; "Bioleaching of Metals from Electronic Scrap by Moderately Thermophilic Acidophilic Bacteria", Hydrometallurgy, **88(1-4)**, 180-188.

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

Kaya, M. ve Sözeri, A., 2007; "Elektronik Atık (E-Atık) Geri Dönüşümü/Kazanımı", AB Sürecinde Türkiye'de Katı Atık Yönetimi ve Çevre Sorunları Sempozyumu (TÜRKAY 2007), 28-31 Mayıs, İstanbul.

Kim, B-S., Lee, J-c., Seo, S-P, Park, Y-K., Sohn, H.Y., 2004; "A Process for Extracting Precious Metals from Spent Printed Circuit Boards and Automobile Catalysts", Journal of the Minerals, Metals and Materials Society (JOM), **56(12)**, 55-58.

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

Koyama, K., Tanaka, M., Lee, J-C., 2006; "Copper Leaching Behavior from Waste Printed Circuit Board in Ammoniacal Alkaline Solution", Materials Transactions, **47(7)**, 1788-1792.

- Lee, C.-H., Chang, C.-T., Fan, K.-S. ve Chang, T.C., 2004; "An Overview of Recycling and Treatment of Scrap Computers", *Journal of Hazardous Materials B*, **114**, 93-100.
- Li, J., Shrivastava, P., Gao, Z. ve Zhang, H.-C., 2004; "Printed Circuit Board Recycling: A State-of-the-Art Survey", *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing*, **27(1)**, 33-42.
- Li, J., Lu, H., Guo, J., Xu, Z. ve Zhou, Y., 2007a; "Recycle Technology for Recovering Resources and Products from Waste Printed Circuit Boards", *Environmental Science & Technology*, **41(6)**, 1995-2000.
- Li, J., Xu, Z., Zhou, Y., 2007b; "Application of Corona Discharge and Electrostatic Force to Separate Metals and Nonmetals from Crushed Particles of Waste Printed Circuit Boards", *Journal of Electrostatics*, **65**, 233-238.
- Malhotra, S.C., 1985; "Trends and Opportunities in Electronic Scrap Reclamation", *Conservation & Recycling*, **8(3/4)**, 327-333.
- Madenoğlu, H., 2005; "Recovery of Some Metals from Electronic Scrap"; Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, İzmir, 138 s.
- MBM, 2001; "Electronic Scrap: A Growing Resource", *Metal Bulletin Monthly (MBM)*, Haziran, s. 21-24.
- Mecucci, A. ve 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.
- Ogunniyi, I.O. ve Vermaak, M.K.G., 2008; "Investigation of Froth Flotation for Beneficiation of Printed Circuit Board Comminution Fines", *Minerals Engineering*, **22 (4)**, 378-385.
- 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**, 897-902.
- Öztürk, T. ve Ayberk, S., 2008; "E-atıkların Genel Atık Profili İçindeki Yerinin Belirlenmesi", *Çevre Sorunları Sempozyumu Kocaeli-2008*, 14-17 Mayıs, Kocaeli Üniversitesi, 564-568.
- Peng, M., Layiding, W., Dong, X., Jiangang, G. ve Guanghong, D., 2004; "A Physical Process for Recycling and Reusing Waste Printed Circuit Boards", *IEEE International Symposium on Electronics and the Environment*, 10-13 Mayıs, 237-242.
- Quinet, P., Proost, J. ve Van Lierde, A., 2005; "Recovery of Precious Metals from Electronic Scrap by Hydrometallurgical Processing Routes", *Minerals & Metallurgical Processing*, **22(1)**, 17-22.
- Shibata, J., Matsumoto, S., 1999; "Development of Environmentally Friendly Leaching and Recovery Process of Gold and Silver from Wasted Electronic Parts", www.environmental-expert.com, (21.04.2007)
- Sheng, P.P., Etsell, T.H., 2007; "Recovery of Gold from Computer Circuit Board Scrap Using Aqua Regia", *Waste Management & Research*, **25**, 380-383.
- Shuey, S.A., Taylor, P., 2005; "Review of Pyrometallurgical Treatment of Electronic Scrap", *Mining Engineering*, **57(4)**, 67-70.
- T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, 2008a; "Atık Elektrik Elektronik Eşyaların (AEEE) Kontrolü ve Yönetimi Yönetmeliği", *Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü Atık Yönetimi Dairesi Başkanlığı*
- T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, 2007b; "Elektrikli ve Elektronik Eşyalarda Bazı Zararlı Maddelerin Kullanımının Sınırlandırılmasına Dair Yönetmelik", *Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü Atık Yönetimi Dairesi Başkanlığı T.C. Resmi Gazete*, Sayı: 26981, 7s.
- Théo, L., 1998; "Integrated Recycling of Non-ferrous Metals at Boliden Ltd. RonnskarSmelter", *IEEE International Symposium on Electronics & the Environment*, 4-6 Mayıs, s. 42-47.
- Ting, Y-P, Tan C.C., Pham, V.A., 2008; "Cyanide-generating Bacteria for Gold Recovery from Electronic Scrap Material", *Journal of Biotechnology*, **136**, 653-654 (özet).

doi:10.1016/j.jbiotec.2008.07.1515

USEPA, 2006; "An Inventory of Sources and Environmental Releases of Dioxin-Like Compounds in the United States for the Years 1987, 1995 and 2000", External Review Draft, EPA/600/p-03/002F, Kasım.

USGS, 2001; "Obsolete Computers, "Gold Mine" or High-Tech Trash? - Resource Recovery from Recycling", USGS (US Geological Survey), Fact Sheet, Temmuz.

Veasey, T.J., Wilson, R.J. ve Squires, D.M., 1993; "The Physical Separation and Recovery of Metals from Wastes, Process Engineering for the Chemical, Metals and Minerals Industries", Vol 1, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, 212 s.

Veit, H.M., Diehl, T.R., Salami, A.P., Rodrigues, J.S., Bernardes, A.M. ve 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.

Veit, H.M., Bernardes, A.M., Ferreira, J.Z., Tenório, J.A.S., Malfatti, C.F., 2006; "Recovery of Copper from Printed Circuit Boards Scraps by Mechanical Processing and Electrometallurgy", Journal of Hazardous Materials B, 137, 3, 1704-

Wen, X., Zhao, Y, Duan, C., Zhou, X., Jiao, H., Song, S., 2005; "Study on Metals Recovery from Discarded Printed Circuit Boards by Physical Methods", Proceedings of the 2005 IEEE International Symposium, 16-19 Mayıs, 121-

Wilson, R.J., Veasey, T.J., Squires, D.M., 1994; "The Application of Mineral Processing Techniques for the Recovery of Metal from Post-Consumer Wastes", Minerals Engineering, **7(8)**, 975-984.

Widmer, R., Oswald-Krapf, H., Sinha-Khetriwal, D., Schnellmann, M., Böni, H., 2005; "Global Perspectives on E-waste", Environmental Impact Assessment Review, **25**, 436-458.

Yang, T., Xu, Z., Wen, J., Yang, L., 2009;

"Factors Influencing Bioleaching Copper from Waste Printed Circuit Boards by *Acidithiobacillus Ferroxidans*", Hydrometallurgy, **97 (1-2)**, 29-32.

Yılmaz, E., 2006; "Elektrikli ve Elektronik Atıkların Geri Kazanımı ve Muğla İli Pilot Proje Uygulaması", Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya Üniversitesi.

Yoon, J-M., Jeong, J., Yoo, K., Lee, J-C., Kim, W., 2009; "Enrichment of the Metallic Components from Waste Printed Circuit boards by a Mechanical Separation Process Using a Stamp Mill", Waste Management, **29**, 1132-1137.

Zhang, S., Forssberg, E., Arvidson, B., Moss, W., 1998; "Aluminum Recovery from Electronic Scrap by High-Force® Eddy-Current Separators", Resources, Conservation and Recycling, **23**, 225-241.

Zhang, S. ve Forssberg, E., 1997; "Mechanical Separation-Oriented Characterization of Electronic Scrap", Resources, Conservation and Recycling, **31**, 247-269.

Zhang, S. ve Forssberg, E., 1998; "Mechanical Recycling of Electronics Scrap - The Current Status and Prospects", Waste Management & Research, **16(2)**, 119-128.

Zhang, S., Rem, P.C., Forssberg, E., 1999; "The Investigation of Separability of Particles Smaller Than 5 mm by Eddy Current Separation Technology. Part I: Rotating Type Eddy Current Separators", Magnetic and Electrical Separation, **9**, 233-251.

Zhang, S., Forssberg, E., Houwelingen, J. van, Rem, P. ve Wei, L-Y., 2000; "End-of-life Electric and Electronic Equipment Management Towards the 21st Century", Waste Management & Research, **18**, 73-85.

Zhao, Y., Wen, X., Li, B. ve Tao, D., 2004; "Recovery of Copper from Waste Printed Circuit Boards", Minerals & Metallurgical Processing, **21(2)**, 99-102.