



Original Research Article / Orijinal Araştırma Makalesi

Mermer üretiminde kullanılan soket atıklarından sülfürik asit liçiyile metallerin ve sentetik elmasın geri kazanımı

Recovery of synthetic diamond and metals from scrap marble cutting segments by sulphuric acid leaching

Fırat Ahlatcı^{a,*}, Oktay Celep^{a,**}, Ersin Yener Yazıcı^{a,***}, Hacı Deveci^{a,****}^aKaradeniz Teknik Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Cevher ve Kömür Hazırlama Anabilim Dalı, Hydromet B&PM Araştırma Grubu, Trabzon, TÜRKİYE

Geliş - Received: 17 Ocak-January 2021 ▪ Kabul - Accepted: 1 Nisan-April 2021

Ö Z

Doğal taş kesme işlemlerinde kullanılan elmaslı kesici uçların aşınmasıyla oluşan atık soketler yüksek oranda temel ve değerli/kritik metallerin (~%20-92 Cu, ~%10-38 Co ve ~%0,1-0,9 Ag, ~%0-75 Fe) yanı sıra sentetik elmas içermektedirler. Bu çalışmada, mermer üretiminde kullanılan soket atıklarından (%0,91 Ag, %15,8 Co, %51,9 Cu) oksitleyici (H₂O₂, O₂, hava) ortamda sülfürik asit liçiyile (0,1-0,53 M H₂SO₄) kritik ve değerli metallerin (Co, Cu, Ag) geri kazanımı araştırılmıştır. H₂SO₄ ve H₂O₂ derişimlerinin artışıyla kobalt, bakır ve demirin tamamı çözülmüş, 1,25 M H₂SO₄ ve 0,5 M H₂O₂ derişimlerinde ise %90 Ag kazanımı elde edilmiştir. Hava ilavesinin oksitleyici olmayan koşula göre metal verimlerine sınırlı bir olumlu etkiye sahip olduğu, bununla birlikte oksijen ilavesinin ise liç verimlerini önemli ölçüde arttırdığı belirlenmiştir. Elde edilen sentetik elmasların; ~0,4-0,6 mm çaplarında, sağlam ve yeniden kullanılabilir özellikte oldukları belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre, oksitleyici ortamda sülfürik asit liçiyile soket atıklarından kritik ve değerli metallerin yüksek metal kazanma verimleriyle geri kazanılabileceği görülmektedir.

Anahtar Sözcükler: Mermer/doğal taş, Atık soket, Hidrometalurji, Metal kazanımı, Kobalt, Bakır, Gümüş.

A B S T R A C T

Waste segments generated by the abrasion of diamond-impregnated cutting segments used in natural stone cutting processes have a high content of base and precious/critical metals (~20-92% Cu, ~10-38% Co and ~0.1-0.9% Ag, ~0-75 Fe) as well as synthetic diamonds. In this study, recovery of critical and precious metals (Co, Cu, Ag) from waste segments (0.91% Ag, 15.8% Co, 51.9% Cu) used in marble production was investigated using sulfuric acid leaching (0.1-0.53 M H₂SO₄) in the presence of an oxidizing reagent (H₂O₂, O₂, air). Increasing the concentration of H₂SO₄ and H₂O₂, a complete dissolution of cobalt, copper, and iron were achieved, while 90% of Ag was extracted in the leach solutions containing 1.25 M H₂SO₄ and 0.5 M H₂O₂. The addition of air as an oxidizing agent had a limited enhancing effect on metal extractions in comparison with those extractions occurred under the non-oxidizing conditions, while the addition of oxygen significantly improved the metal extractions. It was determined that the synthetic diamonds obtained from the leaching residues were ~0.4-0.6 mm in diameter, intact and reusable. These findings have shown that critical and precious metals could be extracted from waste segments at high recoveries using sulfuric acid leaching in the presence of a suitable oxidizing agent.

Keywords: Marble/natural stone, Scrap cutting segment, Hydrometallurgy, Metal recovery, Cobalt, Copper, Silver.

Giriş

Cevher, konsantre ya da proses atıklarının yanında hurda gibi ikincil kaynaklar da önemli potansiyel hammaddeler olarak değerlendirilmektedirler. Artan hammadde talebini karşılayabilmek için ve ayrıca doğal kaynakların korunması ve sürdürülebilir

enerji/hammadde üretimi için ikincil kaynaklardan metallerin geri kazanım olanaklarının araştırılması ve üretimi büyük önem taşımaktadır.

Dünya doğal taş rezervinin %40'ına sahip olan ve 2018 yılında en fazla ihracat yapan Türkiye'nin 4 milyar m³ işletilebilir mermer, 2,8

* firatahlatci@ktu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0002-4751-4725>** Sorumlu yazar/Corresponding author: ocelep@ktu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0001-9024-4196>*** eyazici@ktu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0002-8711-0784>**** hdeveci@ktu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0003-4105-0912>

milyar m³ traverten, 1 milyar m³ granit rezervi bulunmaktadır (URL-1). Mermer ve diğer doğal taş üretiminde/işlenmesinde (Özçelik, 1999; Özçelik ve Bayram, 2006) kullanılan dairesel testerelelerdeki ya da kataraklardaki elmaslı soketlerin (kesici uçlar) kullanım ömrünü tamamlayan atık/hurda olarak sökülüp ayrılmaktadır. Bu atık soketler de genellikle içerdikleri metallere dolayı hurda olarak yurt dışına satılmaktadır. Bu soketler, yüksek oranda farklı temel ve değerli/kritik metalleri (~%20-92 Cu, ~%10-38 Co ve ~%0,1-0,9 Ag, ~%0-75 Fe) içermektedirler. Dolayısıyla, yüksek metal içeriğine sahip olan bu atık soketler önemli bir potansiyele sahip ikincil kaynak konumundadır. Bu kaynakların değerlendirilmesi, çevresel ve ekonomik açıdan önem taşımaktadır. Atık soketlerden ekonomik öneme sahip metaller (ayrıca sentetik elmas) liç, çözelti saflaştırma ve metal kazanımı süreçlerini içeren hidrometalurjik yöntemler ile geri kazanılabilir.

Toz metalurjisi yöntemiyle üretimi yapılan sinterlenmiş soketlerde kobalt ve nikel veya ucuz olması nedeniyle demir gibi metaller ve bu metallere kombinasyonları kullanılmaktadır. Matriks bağlayıcı element olarak kullanılan kobalt (Co), elmas tanelerinin iyi bağlanmasını sağlamakta ve kesme sırasında elmas aşınmasına uygun olarak aşınmaktadır (Özçelik, 1999). Ancak kobalt, pahalı ve stratejik (kritik) bir metal olduğundan dolayı dolgu için genelde sinterleme koşullarında ergiyen bronz (bakır-kalay, bakır-nikel alaşımı) veya pirinç (bakır-çinko alaşımı) de kullanılabilir. Doğal taşların kesiminde kullanılan soketlerdeki matriksin kesilecek malzemenin aşındırıcılık-sertlik özelliklerine bağlı olarak, elmas taneleriyle eşzamanlı aşınması gerekmektedir (Karagöz ve Zeren, 2001). Bu nedenle, sert taşların kesiminde matriksin yumuşak olması; göreceli olarak yumuşak taşların kesiminde ise matriksin sert yapıda olması elmas tanelerini tutma yeteneğini artırmaktadır (Yılmaz, 2009). Sentetik elmas taneleri soketteki matriks üzerine püskürtülerek üretilmekte olup elmas boyutları kesim performansını önemli ölçüde etkilemektedir (Kaplan ve Budak, 2011; Aktaş, 2012). Elmas tanelerinin oranı % derişim cinsinden ifade edilmektedir. Bir karat elmas 0,205 gramdır ve 4,4 karat/cm³ %100 derişim (yoğunluk) olarak kabul edilmektedir. Kesilecek taşın özelliklerine bağlı olarak, doğal taşların kesiminde elmas içeriği <%20-50 derişim civarında (294-840 µm) olan soketlerin kullanımı daha uygundur (Yılmaz, 2009).

Granit ve beton gibi malzemelerin kesiminde kullanılan kesici uçlarda elmas bağlayıcı matriks olarak aşınma direncini arttırmak amacıyla tungsten (W) kullanılmaktadır. Elmaslı soketlerde, W-Co ve Co alaşımları genelde granitlerin kesiminde kullanılırken; Co, Co-bronz, Fe-Co ve Fe-bronz mermer kesiminde bağlayıcı metaller olarak kullanılırlar. Elmas soketlerin kaynak işleminde gümüş (Ag) (~%70) ve bakır (Cu) içeren lehim çubukları veya tozları kullanılmaktadır (Oliveira vd., 2007).

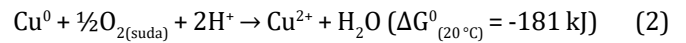
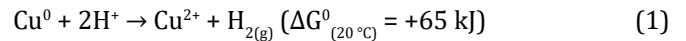
“Sert metaller/alaşımlar” yaygın olarak kesici ve aşındırıcı malzeme üretiminde kullanılmaktadır. Sert metal üretiminde en yaygın olarak kullanılan metal tungstendir. Tungsten karbür (WC) aşınmaya karşı dirençli bir kompozit malzemedir ve genellikle kobalt ile birlikte sinterlenerek sert metal üretiminde kullanılmaktadır (Shibata vd., 2014). Yaygın olarak kullanılmasından dolayı sert metallerin geri dönüşümü ile ilgili çalışmalar tungsten içeren atıklar üzerine yoğunlaşmıştır. WC atıklarından tungsten ve kobaltın geri kazanımında hidrometalurjik ya da pirometalurjik yöntemler kullanılmaktadır. Tungsten içeren sert metal atıkları, konsantr alkali ya da asit çözeltilerinde direk liç işlemine tabi tutulmakta, amonyum para tungstat (APT) ve tungstik asit gibi ürünler kazanılabilmektedir (Katiyar vd., 2014). Metal sement edilmiş tungsten karbür, içerisindeki metal matriksi ya da bağlayıcı metali çözecek ve geride tungsten karbür kalacak şekilde liç işlemine tabi tutulmakta ve seçimli olarak kobalt kazanımı gerçekleştirilmektedir (Çizelge 1) (Kim vd., 2014; Lee vd., 2011; Shibata vd., 2014).

Tungsten içeren sert metal atıkları üzerine oldukça fazla çalışma yapılmasına karşın, mermercilik sektöründe kullanılan kesici ekipman uçlarından (soketlerden) değerli/kritik metallerin (Ag, Co, Cu) ve sentetik elmasın geri kazanımına yönelik çalışmalar çok sınırlıdır (Skury vd., 2004; Celep vd., 2013; Celep vd., 2016; Ergün ve Sönmez, 2016). Celep vd. (2013), atık soketlerdeki metalik kısmı kral suyu (aqua regia) ile çözdürdükten sonra sentetik elması kazanmışlardır. Yapılan bu çalışmalarda elde edilen sentetik elmasların yeniden kullanılabilir özelliklerde olduğu ifade edilmektedir (Skury vd., 2004). Ergün ve Sönmez (2016), hurda kesici takım uçlarından kral suyunda çözdürme sonrasında iki farklı organik reaktif kullanarak solvent ekstraksiyon yöntemiyle >%99 Cu kazanımı elde etmişlerdir.

Çizelge 1. Tungsten karbür atıklarından metallerin kazanımında kullanılan hidrometalurjik prosesler (Katiyar vd., 2014).

Atık Türü	Liç Reaktifi	Sıcaklık (°C)	Kazanım/Ürün
WC-Co sert metal	C ₂ H ₄ O ₂	40-80	Co tozu
Metal-Seramik Alaşım	HCl	110	WC tozu
WC içeren curuf	Kral suyu	100	%99,97 saf APT
WC-Co sert metal	HNO ₃	25	%99,7 saf Co metali
Sinter sert karbür blok	H ₃ PO ₄	46	WC ve Co
Semente karbür hurda	Amin çözeltisi	60	WC
	C ₂ H ₄ O ₂	60	W tozu
	HCl	140-195	W metal
	H ₂ SO ₄	160-330	W metal
	HCl	55-85	W metal
	NaOH	120	WC

Atıklardan temel ve değerli metallerin liçinde çeşitli inorganik asitleri içeren liç sistemleri (HCl/H₂O₂, H₂SO₄/H₂O₂, HNO₃, HClO₄, NaClO) kullanılmaktadır (Yazıcı, 2012). Metallerin ve alaşımların çözünmesi ortamda bir oksitleyici reaktifin varlığına bağlı olarak gerçekleşmektedir. Örneğin, metalik bakırın asidik ortamda oksitleyici (yükseltgen) olmadan çözünmesi istemli (kendiliğinden gerçekleşen) bir tepkime değilken (ΔG⁰>0) (Eşitlik 1) bir oksitleyici (H₂O₂ gibi) varlığında tepkime sağa doğru istemli bir şekilde gerçekleşmektedir (ΔG⁰<0) (Eşitlik 2) (HSC Chemistry, 2011):



Sülfürik asit liçinde bakır ve diğer metallerin çözünmesi için H₂O₂, O₂, Fe³⁺ gibi oksitleyiciler kullanılmaktadırlar (Yazıcı ve Deveci, 2013; Deveci vd., 2010; Birloaga vd., 2013) Kuvvetli bir oksitleyici olan (standart indirgenme potansiyeli, +1,78 V) hidrojen peroksit (H₂O₂), pahalı olmasına rağmen, sülfürik asit liçinde tercih edilen oksitleyicilerden birisidir (Yazıcı, 2012). Ancak, hidrojen peroksitin en önemli dezavantajlarından birisi, özellikle metal iyonlarının varlığında ve yüksek sıcaklıklarda kolayca bozunması (Eşitlik 3) ve dolayısıyla tüketiminin yüksek olmasıdır (Yazıcı ve Deveci, 2010; Yazıcı, 2017 ve 2020).



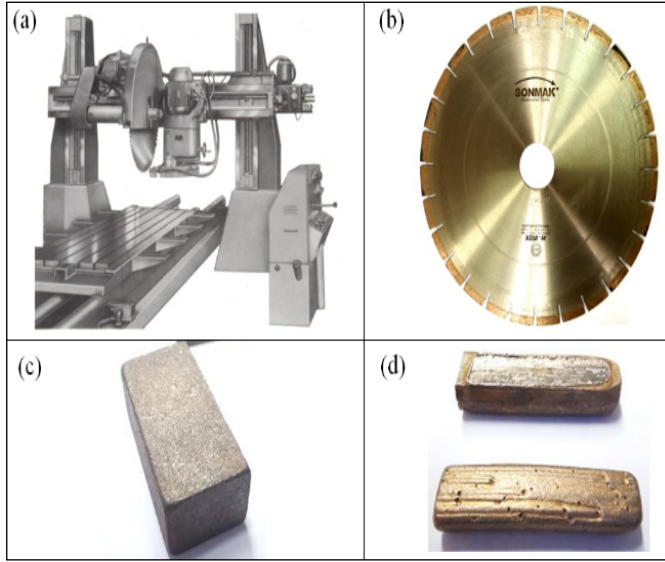
Asidik ortamda kobalt ve demir oksitleyici olmadan çözülebilmektedir. Oksitleyici olmayan ya da hafif oksitleyici şartlarda redoks potansiyelini kontrol ederek Fe ve Co, Cu ve Ag'ye göre seçimli olarak çözdürülebilir (Habashi, 1999a; Celep vd., 2016).

Bu çalışmada, ülkemizde faaliyet gösteren mermer firmalarından alınan ve mermer/doğal taş kesme işlemlerinde kullanılan atık elmaslı kesici soketlerden kritik/değerli metallerin (Ag, Co, Cu) hidrometalurjik yöntemlerle geri kazanımı araştırılmıştır. Ayrıca, liç işlemi ile soketlerden sentetik elmasların da geri kazanımı incelenmiştir.

1. Deneysel çalışmalar

1.1. Malzeme

Ülkemizde faaliyet gösteren ve plaka ve ebatlı mermer üretimi yapan fabrikalardan temin edilen atık soketler (yaklaşık 200 kg), bu çalışmada kullanılmıştır (Şekil 1). Temsili olarak alınan numuneler halkalı değirmende 150 µm (d_{80}) (d_{100} : ~600 µm) tane boyutuna öğütülerek deneylerde kullanıma hazır hale getirilmiştir.



Şekil 1. a) Mermer kesme makinesi, b) Dairesel testere, c) Kullanılmamış soket, d) Atık soket (Çelep vd., 2021).

Numunenin metal içeriğini belirlemek amacıyla, temsili toz numunelerden yaklaşık 5 g numune 100 mL beher içerisinde çeker ocakta ısıtıcı tabla üzerinde 2,5 mL saf su ile ısıtılmış ve üzerine sırasıyla 7,5 mL HCl, 2,5 mL HNO₃ ve 2,5 mL HClO₄ ilave edilerek kaynar şekilde ısıtılmıştır. Bu işlem numunenin beherde yaş olacak şekilde katı kısım kalıncaya kadar devam ettirilmiştir. Daha sonra üzerine 20 mL HCl ilave edilerek 30 dk. hafifçe ısıtılmıştır. Bu işlemden sonra karışım 50 mL'lik balon jöjeye süzgeç kâğıdından geçirilerek saf suyla birlikte 50 mL'ye tamamlanmış ve Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde (AAS-Perkin Elmer Analyst 400) metal analizleri gerçekleştirilmiştir. Çözündürme işlemleri 5 tekrarlı yapılmış ve ortalaması alınmıştır. Ayrıca akredite olmuş bir analiz laboratuvarında da analizler yapılarak sonuçlar teyit edilmiştir.

Deneysel çalışmalarda kullanılan numunenin metal içeriği Çizelge 2'de verilmektedir. Önemli miktarlarda değerli ve kritik metal olarak Ag, Co, Cu, W ve Ni gibi elementler içerdiği görülmektedir. Atıklar yaklaşık %50 Cu (500 kg/t), %15 Co (150 kg/ton) ve %0,9 Ag (9000 g/t) içermektedir. Bu değerler, gümüş, bakır ve kobalt cevherlerinin metal içerikleriyle karşılaştırıldığında, atıkların gümüş cevherlerine (~100 g/t Ag) göre 90 kat gümüş, bakır cevherlerine (%0,5-1 Cu) göre ise 50-100 kat bakır ve kobalt cevherlerine göre (%0,3-1,5 Co) 10-50 kat daha fazla oranda kobalt içerdiği görülmektedir. Bu yönüyle atık soketler, önemli miktarda metal içeren önemli bir ikincil kaynak konumundadır.

Çizelge 2. Atık soketlerin kimyasal analizi.

Element	İçerik, %
Cu	51,9
Fe	19,5
Co	15,8
Ag	0,91
Sn	0,68
Zn	0,61
Ni	0,58
W	0,19
Diğer*	9,83

*Düşük miktarlarda Ti, P, Cr, As, Cd gibi elementler ve sentetik elmas

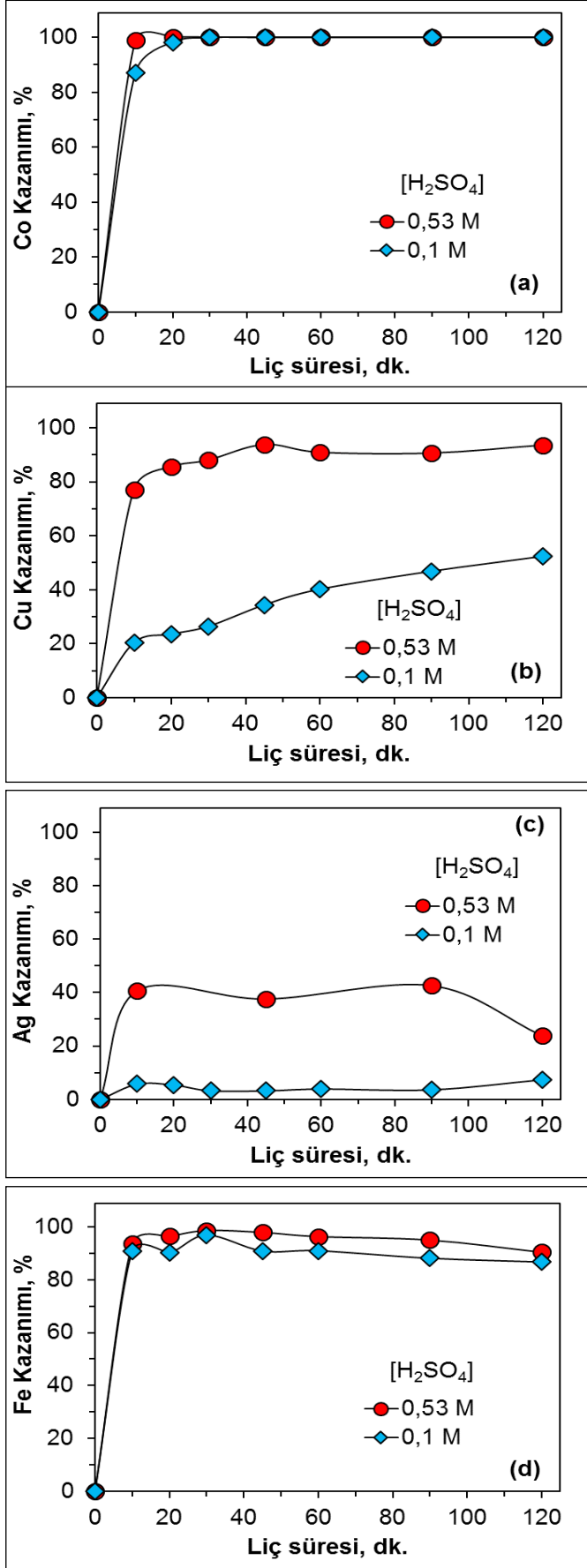
1.2. Yöntem

Asit derişiminin etkisinin incelendiği testler sonucunda gümüş kazanımının diğer metallerle göre oldukça düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bundan dolayı da daha yüksek gümüş kazanımlarına ulaşabilmek için daha yüksek asit derişiminde (1,25 M H₂SO₄) deneyler yapılmıştır. Sülfürik asit liç deneyleri, girdap önleyici çıkıntı ile imal edilmiş 250 mL hacimli ceketli reaktörde gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde, sülfürik asit (0,1-0,53 M H₂SO₄) ve hidrojen peroksit (0,2-0,5 M H₂O₂) derişimlerinin yanı sıra hava ve oksijen varlığının (2,7 L/dk.) metallerin kazanımına etkisi incelenmiştir. Oksitleyicilerin etkisinin incelendiği testlerde, asit derişimi (0,3 M H₂SO₄) ve sıcaklık (50 °C) sabit tutulmuştur. H₂SO₄ ve oksitleyicilerin derişimleri ön testler ile belirlenmiştir. Deneyler 150 mL çözelti ve 0,5±0.004 g malzeme kullanılarak 2 saat süreyle 700 dev./dk. karıştırma hızında, dijital göstergeli mekanik karıştırıcılar ve paslanmaz çelikten imal edilmiş PTFE kaplı, eğik kanatlı pervaneler kullanılarak yapılmıştır. Deneylerde sıcaklık 50 °C'de sabit tutulmuştur. Çözeltilerin hazırlanmasında konsantre sülfürik asit (18 M H₂SO₄), hidrojen peroksit (%30 H₂O₂) ve deiyonize-distile su kullanılmıştır. Deneyler sırasında belirli aralıklarla (10, 20, 30, 45, 60, 90, 120 dk.) alınan örnekler, santrifüj işlemine tabi tutulmuş ve sonra pH ve E_(Ag/AgCl) ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen çözelti örneklerinin metal içerikleri (Co, Fe, Cu, Ag), AAS ile belirlenmiştir. Metal derişimi yüksek olan örnekler 2 M HCl ile seyreltikten sonra analiz edilmiştir. Liç testleri sonrasında filtre edilen atık, kral suyu (1 HNO₃: 3 HCl) ile çözündürülerek metal içeriği tespit edilmiştir. Metal kazanımı (liç verimi, %) liç sonu çözeltideki metal derişimi ve liç artığında kalan metal miktarına göre hesaplanmıştır.

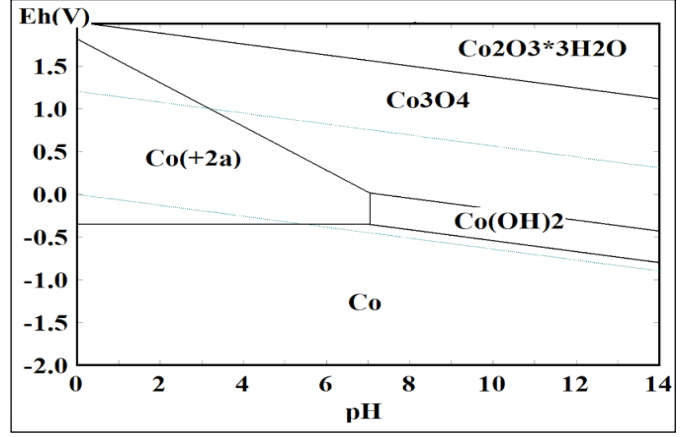
2. Bulgular ve tartışma

2.1. Sülfürik asit derişiminin etkisi

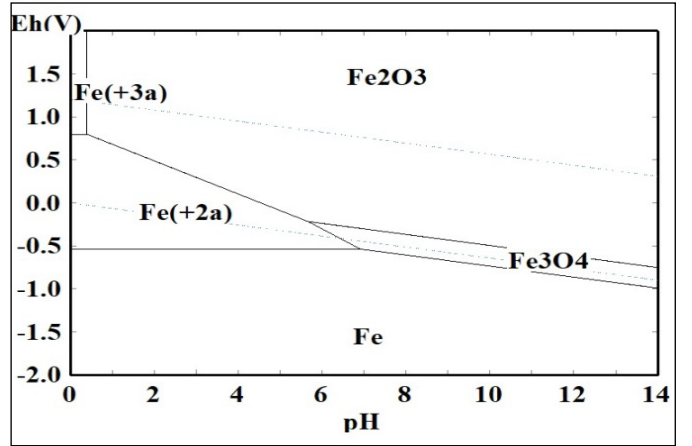
Yapılan ön testler sonucunda farklı metallerin liç verimlerinin de farklı olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle, asit derişiminin metallerin kazanımına etkilerini net bir şekilde görebilmek amacıyla düşük derişimde (0,15 M H₂O₂) ortama oksitleyici ilave edilmiştir. Sülfürik asit derişiminin (0,1-0,53 M H₂SO₄) metallerin liçine etkisi Şekil 2'de verilmektedir (0,15 M H₂O₂, 50 °C). 0,1-0,53 M H₂SO₄ çözeltilerinde kobaltın tamamı çözünmüştür (Şekil 2a). Benzer durum demir çözünmesi için de gözlemlenmiştir (Şekil 2d). Kobalt ve demirin en düşük asit derişiminde de yüksek oranda (>90) çözünmesi bu iki metalin standart negatif elektrot potansiyellerine sahip olmasına (Eh⁰_{Fe(II)/Fe} = -0.44 V (SHE); Standart Hidrojen Elektrodu) ve Eh⁰_{Co(II)/Co} = -0.28 V (SHE)) bağlanabilir. Şekil 3-4'te deneysel koşullar dikkate alınarak sırasıyla Co ve Fe için oluşturulan Eh-pH diyagramları sunulmuştur. Kobalt ve demir asidik çözeltilerde (ΔG⁰ < 0) aşağıdaki tepkimelere göre çözünmektedir (Eşitlik 4 ve 5):



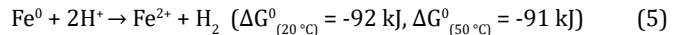
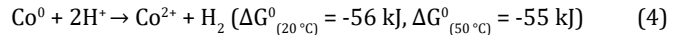
Şekil 2. Sülfürik asit derişiminin metallerin kazanımına etkisi (0,15 M H₂O₂; 50 °C).



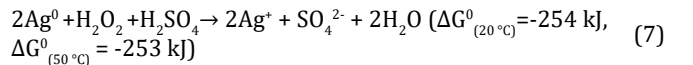
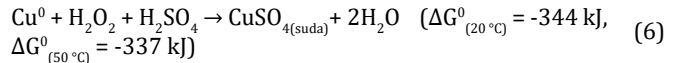
Şekil 3. Co-S-H₂O sistemine (0,009 M Co, 50 °C) ait Eh-pH diyagramı (HSC Chemistry, 2011)



Şekil 4. Fe-S-H₂O sistemine (0,012 M Fe, 50 °C) ait Eh-pH diyagramı (HSC Chemistry, 2011)



Asit derişiminin 0,1 M'dan 0,53 M'a artırılmasıyla bakır kazanımı yaklaşık 2 kat artmış ve atık soketlerdeki bakırın büyük bir kısmı (%93,5 Cu) kazanılmıştır (Şekil 2b). Asit derişimindeki artışın gümüş kazanımı üzerine de olumlu etkisi gözlenmiştir (Şekil 2c). Sülfürik asit çözeltilerinde hidrojen peroksit varlığında bakır ve gümüşün çözünmesi aşağıdaki tepkimelerle ifade edilebilir (Eşitlik 6 ve 7):

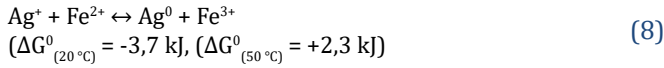


Asit derişimindeki artışın metal kazanımına olumlu etkisi peroksitin yüksek asidik koşullarda kararlılığının artmasına ve dolayısıyla daha yavaş bozunması ile ilişkilendirilebilir (Yazıcı ve Deveci, 2010; Yazıcı, 2020). Bununla ilgili olarak Yazıcı (2020), hidrojen peroksitin kararlılığını etkileyen en önemli parametrelerden birisinin asit derişimi olduğunu, asit derişimi arttıkça peroksitin katalitik bozunmasının önemli oranda azaldığını göstermiştir. Benzer şekilde liç testleri esnasında ölçülen redoks potansiyeli ($E_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}$) değerleri, yüksek asit derişiminde 583 mV'tan 381 mV'a, düşük asit derişiminde ise 564 mV'tan 340 mV'a azalmıştır.

Ayrıca liç süresince düşük asit derişiminde pH 0,7-1,0 arasında iken yüksek asit derişiminde pH 0,1-0,4 arasında gözlenmiştir. Literatürde, e-atık gibi metal/metal alaşımları içeren atıklar ile ilgili çok sayıda araştırma olduğu, ancak, atık soketlerle ilgili yapılan çalışma sayısının ise oldukça sınırlı olduğu görülmüştür. **Celep vd. (2016)**, sülfürik asit liçinde (1 M H₂SO₄, %0,5 katı oranı, 60 °C) ≥%95 Co ve Fe kazanımı elde etmişlerdir. 2,5 saatlik liç işlemi sonunda Ni ve Sn nin sırasıyla %85'i ve %20'si çözünürken, Cu ve Ag çözünmemiştir. Ancak, 1 M H₂O₂ ilavesiyle oksitleyici şartlarda yüksek metal kazanımları (≥%96 Cu, %98 Ni, %82 Co, %80 Ag) elde edilmiştir.

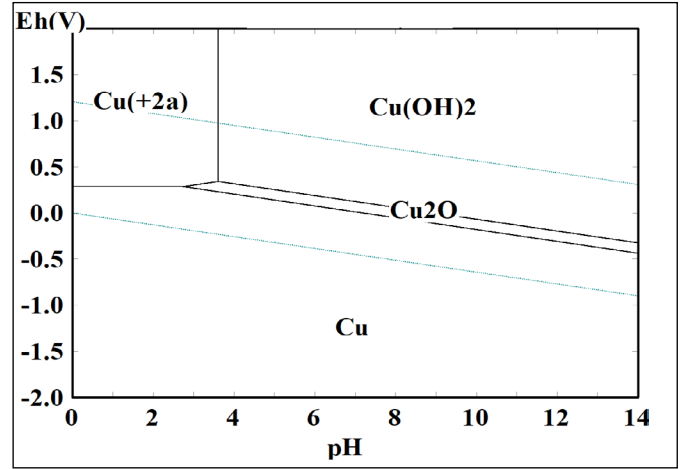
2.2. Hidrojen peroksit derişiminin etkisi

Şekil 5'de hidrojen peroksit derişiminin Co, Cu, Ag ve Fe çözünmesine etkisi görülmektedir. Derişimdeki artışın kobalt ve demir kazanımları üzerine bir etkisi görülemediği. Her iki koşulda da (0,2 ve 0,5 M) kobaltın tamamı, demirin ise %90'ından fazlası kazanılmıştır (**Şekil 5a.d**). Gümüş çözünmesinde gözlenen dalgalanmaların (**Şekil 2c ve 5c**) nedeni tam olarak anlaşılamamakla birlikte demir iyonlarının indirgeyici/yükseltgeyici etkisinden kaynaklanmış olabileceği öngörülmektedir (**Eşitlik 8**).

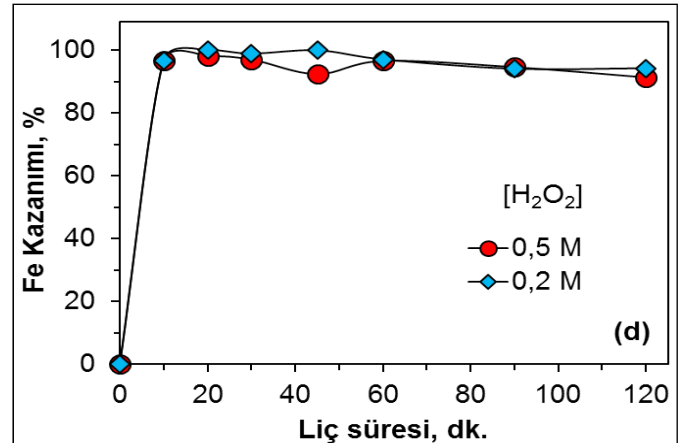
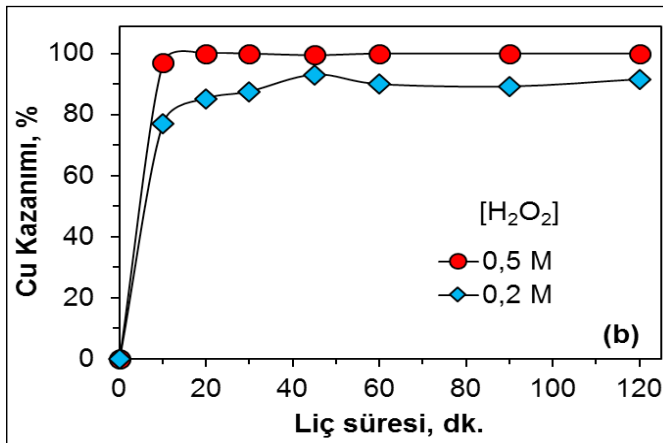
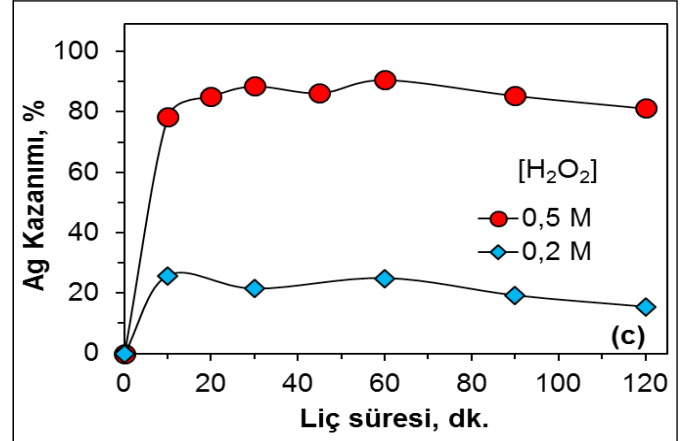
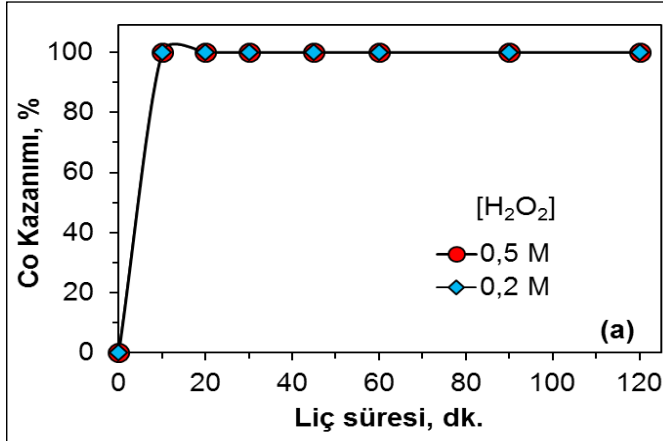


Bununla birlikte, hidrojen peroksit derişimindeki artışın gümüş kazanımında oldukça önemli rol oynadığı **Şekil 5c**'de görülmektedir. Hidrojen peroksit derişiminin 0,2 M'dan 0,5 M'a artırılmasıyla gümüş kazanımında 5 kattan daha fazla bir artış olduğu görülmektedir. Aynı zamanda bu artış, bakır kazanımını olumlu etkilemiş ve yüksek hidrojen peroksit derişiminde bakırın tamamı kazanılmıştır (**Şekil 5b**). Bu sonuçlar, termodinamik

veriler ile de uyumludur. Eh-pH diyagramlarından (**Şekil 6 ve 7**) görüldüğü gibi yüksek standart elektrot potansiyellerine sahip olan bakırın ($Eh^0_{\text{Cu(II)/Cu}} = +0.34 \text{ V}$) ve gümüşün ($Eh^0_{\text{Ag(I)/Ag}} = +0.80 \text{ V}$) çözümleri için daha agresif koşullar (oksidleyici varlığının daha yüksek olması) gereklidir. Ayrıca, gümüşün bakırdan daha yüksek elektrot potansiyeline sahip olması (**Şekil 6 ve 7**), çözünmesi için daha yüksek oksitleyici koşulları gerektirmektedir. Aynı oksitleyici koşullarda gümüş kazanımının (**Şekil 5c**) bakıra (**Şekil 5b**) göre daha düşük olması da termodinamik analizlerle uyumludur. Bu sonuçlara göre, hidrojen peroksit miktarı (dolayısıyla redoks potansiyeli) ve/veya katı oranı ayarlanarak gümüşün bakırdan seçimli olarak kazanılabileceği söylenebilir.



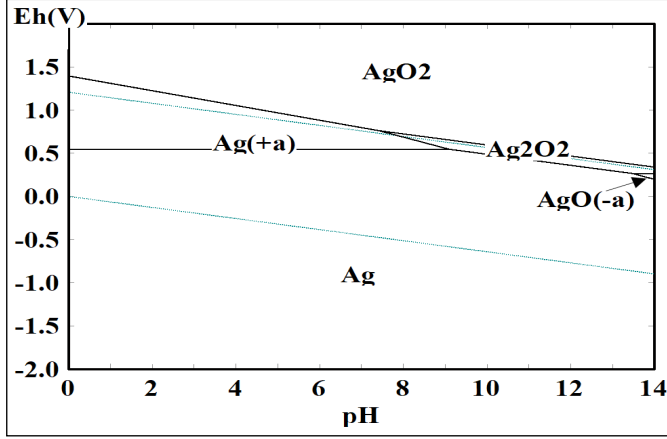
Şekil 6. Cu-S-H₂O sistemine (0,027 M Cu, 50 °C) ait Eh-pH diyagramı (HSC Chemistry, 2011)



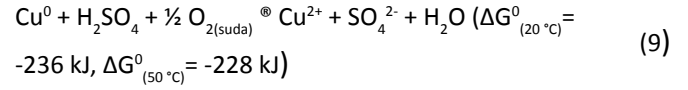
Şekil 5. Hidrojen peroksit derişiminin metallerin kazanımına etkisi (1,25 M H₂SO₄, 50 °C)

2.3. Oksitleyicilerin (hava, oksijen, H₂O₂) metal kazanımına etkisi

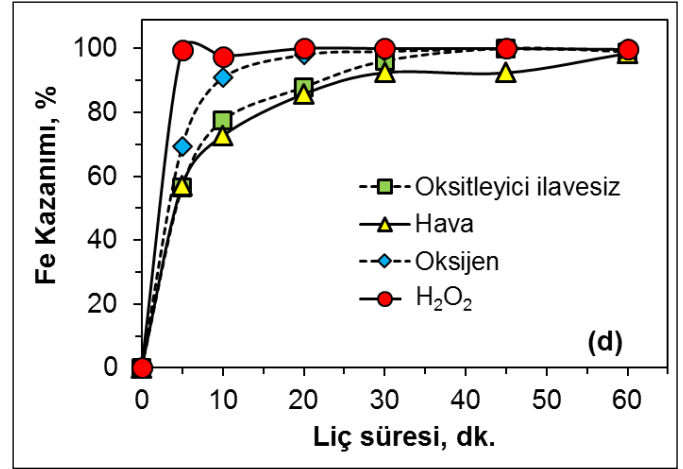
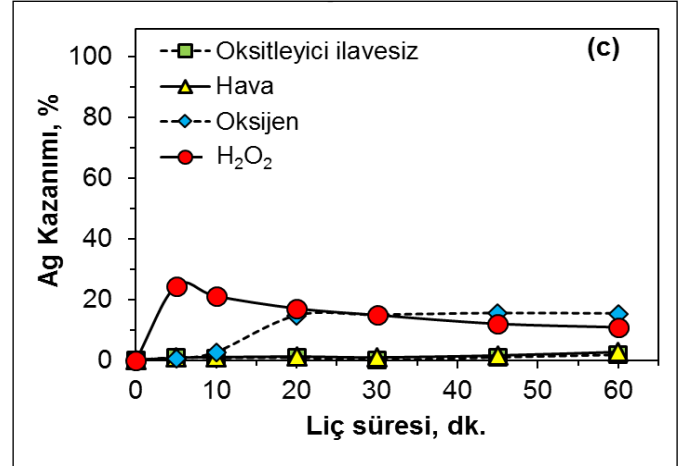
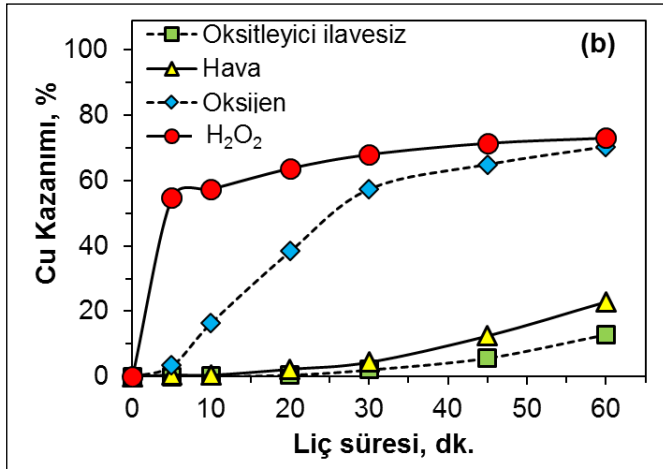
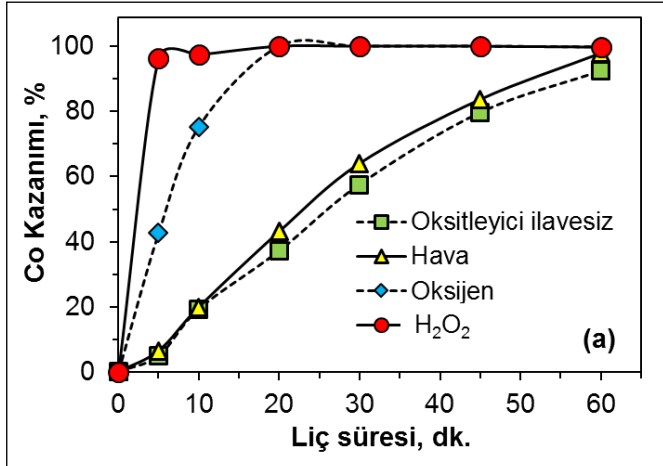
Hidrojen peroksitle karşılaştırıldığında (+1,78 V), oksijenin indirgenme potansiyeli (+1,23 V) daha düşük olmasına rağmen, temin edilmesinin daha kolay ve ucuz olması nedeniyle hidrojen peroksitin yerine alternatif oksitleyici olarak hava veya oksijen kullanılabilir. Asidik sülfat ortamında oksijen varlığında bakırın çözünmesi Eşitlik 9'da ifade edilmektedir (Jackson, 1986; Habashi, 1999b).



Şekil 7. Ag-S-H₂O sistemine (0,00028 M Ag, 50 °C) ait Eh-pH diyagramı (HSC Chemistry, 2011)



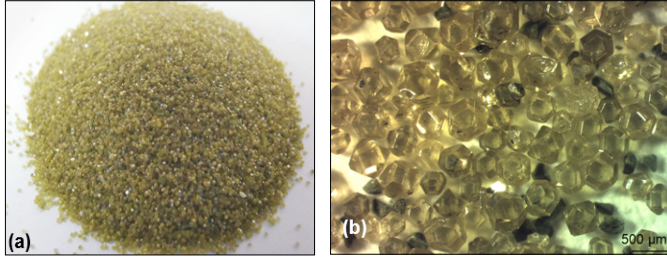
Oksitleyici olarak hava/oksijenin (2,7 L/dk.) kullanıldığı deneylerde (Şekil 8), hava ilavesinin metal kazanımlarında oksitleyici olmayan koşula göre çok sınırlı artış sağladığı, oksijen varlığının ise metal kazanımlarını önemli ölçüde arttırdığı görülmüştür. Oksijen ilavesiyle elde edilen sonuçların H₂O₂ (0,4 M) varlığında yapılan deneylerle karşılaştırılabilir olduğu görülmektedir. Gümüş kazanımlarında ise oksitleyici varlığında sınırlı bir artış gözlenmiştir (Şekil 8c). Ayrıca, oksitleyici ilavesi demir çözünmesini de hızlandırmıştır (Şekil 8d). Ortama oksitleyici ilave edilmediğinde çözeltinin redoks potansiyelinin E(Ag/AgCl) 275-357 mV, en yüksek metal çözümlerinin gerçekleştiği H₂O₂ ilavesinde 383-649 mV ve oksijen ilavesinde de 327-433 mV aralığında değiştiği belirlenmiştir. Hava ilave edildiğinde ise redoks potansiyelinin oksitleyici olmayan koşula benzer seviyelerde kaldığı gözlenmemiştir. Buna göre, oksitleyici varlığında redoks potansiyelinde gözlemlenen artışların metal çözünme verimleri ile uyumludur.



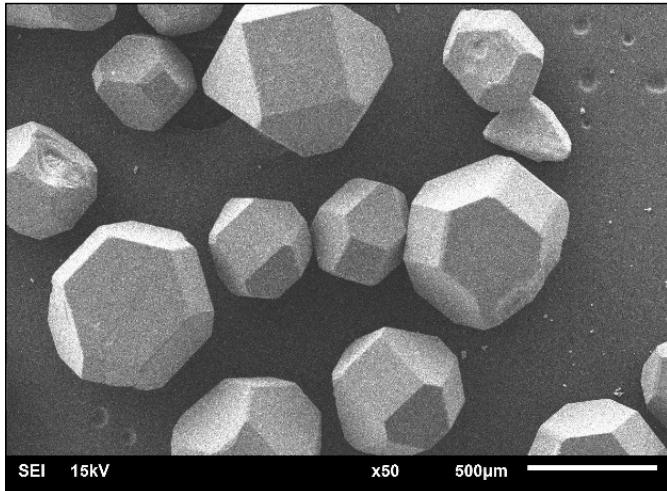
Şekil 8. Farklı oksitleyiciler varlığında (0,4 M H₂O₂, 2,7 L/dk. Hava ve 2,7 L/dk. Oksijen), (a) kobalt, (b) bakır, (c) gümüş, d) demir liç verimleri (0,3 M H₂SO₄, 50 °C)

2.4. Sentetik elmasların kazanımı

Atık soketlerden öğütülmemiş kral suyu (HNO_3+HCl) ile çözündürme işlemleri sonucunda atıktaki kalan sentetik elmasların görüntüleri Şekil 9a.b ve Şekil 10'da verilmektedir. Elmasların hasar görmemiş ve yeniden kullanılabilir nitelikte, yaklaşık 9 g soket çözündüğünde yaklaşık 0,1-0,3 g sentetik elmas elde edilmektedir. Elde edilen sonuçlara benzer şekilde daha önce yapılan çalışmalarda (Skury vd., 2004; Celep vd., 2013), elde edilen sentetik elmasların yeniden kullanılabilir özelliklerde olduğu ifade edilmektedir.



Şekil 9. Sentetik elmasların a) Makroskobik; b) Stereo mikroskop görüntüleri



Şekil 10. Sentetik elmasların SEM görüntüsü

Sonuçlar

Bu çalışmada, mermer ve doğal taş kesme işlemlerinde kullanılan ve önemli bir ikincil kaynak konumunda olan elmaslı kesici uç atıklarından (%0,91 Ag, %15,8 Co, %51,9 Cu) Co, Cu ve Ag gibi kritik/değerli metallerin yanında sentetik elmasın geri kazanımı araştırılmıştır.

0,1-0,53 M H_2SO_4 derişimlerinde kobaltın tamamı çözülmüş ve asit derişiminin artırılmasıyla bakır kazanımı yaklaşık 2 kat artmıştır (%93,5 Cu). Asit derişiminin artışının gümüş kazanımı üzerine de olumlu etkisi olurken demir kazanımına etkisinin çok az olduğu görülmüştür. Ayrıca çözelti redoks potansiyellerinin takibi ile düşük asit derişiminde hidrojen peroksittin yüksek asit derişimine göre daha kısa sürede bozunduğu ve dolayısıyla etkinliğinin de azaldığı tespit edilmiştir.

0,2-0,5 M H_2O_2 derişimlerinde kobaltın tamamı, demirin ise %90'ından fazlası çözülmüştür. Derişimdeki artışla gümüş kazanımında 5 kattan daha fazla bir artış olduğu (%90 Ag), aynı zamanda bakırın tamamının çözüldüğü görülmüştür. Bu sonuçlara göre, sülfürik asit ortamında, oksitleyici olarak hidrojen peroksit derişimindeki artışın liç verimini olumlu etkilediği belirlenmiştir.

Oksitleyici olmayan koşula göre hava ilavesinin metallerin kazanımında çok sınırlı bir etkiye sahip olduğu, bununla birlikte oksijen ilavesinin ise önemli katkısının olduğu görülmüştür. Buna göre oksitleyicilerin metal kazanma verimlerine etkisi $\text{H}_2\text{O}_2 > \text{oksijen} > \text{hava}$ sıralaması ile gerçekleşmiştir.

Liç sonrasında elde edilen sentetik elmasların ~0,4-0,6 mm çaplarında, sağlam ve yeniden kullanılabilir özellikte oldukları tespit edilmiştir.

Bilgilendirme

Yazarlar desteklerinden dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) (Proje No: 116M703) teşekkür eder.

Kaynaklar

- Aktaş, Ö., 2012. Elmas tel kesme yöntemi ile mermer işletmeciliğinde elmas tellerin kesim performanslarının araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, s.68.
- Birloaga, I., De Michelis, I., Ferella, F., Buzatu, M., Vegliò, F., 2013. Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery. Waste Management, 33(4), 935-941.
- Celep, O., Altinkaya, P., Yazıcı, E.Y., Deveci, H., 2016. Extraction of base and precious metals from scrap segments used in marble cutting. 15th International Mineral Processing Symposium, Istanbul-Turkey, 19-21 Ekim, 880-892.
- Celep, O., Aydın, G., Karakurt, I., 2013. Diamond recovery from waste sawblades: A preliminary investigation. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture, 227, 417-421.
- Celep, O., Orak, M., Yazıcı, E.Y., Deveci, H., 2021. Extraction of metals from scrap marble cutting segments in nitric acid solutions, JOM, 73(3), 923-933.
- Deveci, H., Yazıcı, E.Y., Aydın, U., Yazıcı, R., Akçil, A.U., 2010. Extraction of copper from scrap TV boards by sulphuric acid leaching under oxidising conditions. Going Green-CARE INNOVATION, Viyana, Avusturya, no: 045.
- Ergün, M., Sönmez, M.Ş., 2016. Recovery of metals from solutions obtained by cutting tool recycling. 18. International Metallurgy and Materials Congress, IMMC 2016, 355-358.
- Habashi, F., 1999a. Kinetics of metallurgical processes, 1st ed., Metallurgie Extractive Quebec, Kanada, s.380.
- Habashi, F., 1999b. Textbook of hydrometallurgy, 2nd ed., Metallurgie Extractive Quebec, Kanada, s.739.
- HSC Chemistry, 2011. Chemical Reaction and Equilibrium Software, Version 7.14, Outotec, Research Center, Pori, Finlandiya.
- Jackson, E., 1986. Hydrometallurgical extraction and reclamation. Ellis Horwood Ltd, UK, s.266.
- Kaplan, M., Budak, S., 2011. Bir mermer kesici takımında Co katkısının mikroyapı ve mekanik özelliklere etkisi, 6th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11), 16-18 Mayıs, Elazığ, Türkiye.
- Karagöz, Ş., Zeren, M., 2001. Mermer kesiminde kullanılan elmas kesici takımlarda aşınma karakteristiği. Türkiye III. Mermer Sempozyumu (MERSEM, 2001), Bildiriler Kitabı, 3-5 Mayıs, Afyon, 452-461.
- Katiyar, P.K., Randhawa, N.S., Hait, J., Jana, R.K., Singh, K.K., Mankhand, T.R., 2014. An overview on different processes for recovery of valuable metals from tungsten carbide scrap. ICNFM.
- Kim, S., Seo, B., Ho-Son, S., 2014. Dissolution behavior of cobalt from WC-Co hard metal scraps by oxidation and wet milling process. Hydrometallurgy, 143, 28-33.
- Lee, J.C., Kim, E.Y., Kim J.H., Kim, W., Kim, B.S., Pandey, B.D., 2011. Recycling of WC-Co hardmetal sludge by a new hydrometallurgical route. Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 29, 365-371.
- Oliveira, L.J., Bobrovitchii, G.S., Filgueira, M., 2007. Processing and characterization of impregnated diamond cutting tools using a ferrous metal matrix. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 25, 328-335.
- Özçelik, Y., 1999. Mermercilik elmas tel kesme makinalarının çalışma

- koşullarının incelenmesi. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 325s.
- Özçelik, Y., Bayram, F., 2006. Model elmas telli kesme makinasının oluşturulması, MERSEM 2006, 241-250.
- Shibata, J., Murayama, N., Niinae, M., 2014. Recovery of tungsten and cobalt from tungsten carbide tool waste by hydrometallurgical method. Geosystem Engineering, 17(2), 120-124.
- Skury, A.L.D., Bobrovnichii, G.S., Monteiro, S.N., Gomes, C.C., 2004. Recovery of synthetic diamonds from scrapped sawblades. Separation and Purification Technology, 35, 185-190.
- URL 1. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, <https://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Dogal-Taslar>, (Erişim Tarihi: Mart 2020).
- Yazıcı, E.Y., 2012. Elektronik atıklardan metallerin fiziksel ve hidrometalurjik yöntemlerle geri kazanımı. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karadeniz Teknik Üniversitesi, s.192.
- Yazıcı, E.Y., 2017. Improvement of stability of hydrogen peroxide using ethylene glycol. Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fen ve Mühendislik Dergisi, 19(57), 938-949.
- Yazıcı, E.Y., Deveci, H., 2010. Factors affecting decomposition of hydrogen peroxide. International Mineral Processing Symposium (IMPS), Eylül, Kapadokya, Bildiriler Kitabı, 2439-2444.
- Yazıcı, E.Y., Deveci, H., 2013. Extraction of metals from waste printed circuit boards (WPCBs) in H₂SO₄-CuSO₄-NaCl solutions. Hydrometallurgy, 139, 30-38.
- Yazıcı, E.Y., 2020. Influence of a polycarboxylate based solution on stability of hydrogen peroxide and application to e-waste leaching. Acta Metallurgica Slovaca, 26(1), 17-23.
- Yılmaz, N., 2009. Magmatik kökenli doğal taşların elmas soketli dairesel testerelele kesilebilirlik analizleri. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, s.209.