İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MERMER KESME ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN HURDA ELMAS ESASLI KESİCİ TAKIM UÇLARINDAN ELMAS VE BAKIRIN GERİ KAZANIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Meltem ERGÜN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Haziran 2016

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MERMER KESME ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN HURDA ELMAS ESASLI KESİCİ TAKIM UÇLARINDAN ELMAS VE BAKIRIN GERİ KAZANIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Meltem ERGÜN

(506141208)

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. M. Şeref SÖNMEZ

Haziran 2016

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506141208 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Meltem ERGÜN, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "MERMER KESME ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN HURDA ELMAS ESASLI KESİCİ TAKIM UÇLARINDAN ELMAS VE BAKIRIN GERİ KAZANIMI" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Yrd. Doç. Dr. M.Şeref SÖNMEZ** ……..
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri: **Prof. Dr. Onur Alp YÜCEL** ……..
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Gökhan ORHAN ……..
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : 2 Mayıs 2016

Savunma Tarihi : 10 Haziran 2016

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca tez yönetimimi üstlenen, bu kapsamda; var olan bilgi birikimi ve tecrübesiyle çalışmalarıma ışık tutan, elinden gelen yardımları esirgemeyen ve çalışmalarımın bugüne kadar ulaşmasını sağlayan değerli hocam Yrd. Doç. Dr. M. Şeref SÖNMEZ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımdaki gerekli kimyasal analizlerin yapılmasında büyük katkıları olan İnci KOL'a, Meltem İPEKÇİ'ye, Nihal CABBAR'a, yine tez çalışmalarımdaki deneyleri gerçekleştirmemi sağlayan çeşitli organiklerin temini konusunda yardımcı olan 'BASF' şirketinden Ersin ÖZARSLAN'a ve tezimin konusunu oluşturan hurda elmas esaslı kesici takım uçlarının teminini sağlayan 'Sentes-Bir' firmasına teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tezimin son halini almasında büyük katkıları olan, desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Sedef Pınar BAŞAĞ, Esma YILMAZ, Oğuz ÖZYOLDAŞ ve Serdar GÜL'e teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca bana destek olan çok değerli dayım Emrullah EKİNCİ'ye, anneme, babama ve kardeşlerime en özel teşekkürlerimi sunmak isterim.

Haziran 2016

Meltem ERGÜN
(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ……v
KISALTMALAR ix
ÇİZELGE LİSTESİ xi
ŞEKİL LİSTESİ xiii
SUMMARY xvii
1.GİRİŞ VE AMAÇ 1
2.TEORİK İNCELEME 3
2.1 Sentetik Elmas Esaslı Kesici Uç Takımları 3
2.1.1 Tarihçe 3
2.1.2 Elmas esaslı kesici takımlar 4
2.1.3 Elmas kesici takım dizaynı ve bileşimi 8
2.1.4 Elmaslı kesici takımlar ve üretimi 10
2.2 Elmas Uçların Değerlendirilmesi 10
2.2.1 Elmas geri kazanımı 11
2.2.2 Hurda elmas uçların çözümlendirilmesi sonrası elde edilen çözeltinin geri kazanımı 14
2.2.2.1 Çözeltiden bakır geri kazanımı 15
2.2.2.2 Çözeltiden gümüş geri kazanımı 16
2.2.2.3 Çözeltiden demir, nikel, çinko, kobalt ve tungsten geri kazanımı 17
2.2.3 Solvent ekstraksiyon yöntemi 18
3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR 21
3.1 Kullanılan Hammaddeler 21
3.2 Kullanılan Sarf Malzemeleri 21
3.3 Deneylerde Kullanılan Alet ve Cihazlar 22
3.4 Deneylerin Yapılışı 22
3.4.1 Elmas kesici uçların çözümlendirilme işlemi 24
3.4.2 Çözeltiden solvent ekstraksiyon yöntemi ile bakır geri kazanımı 24
3.4.2.1 LIX84I ile bakır geri kazanımı 25
3.4.2.2 LIX 984N ile bakır geri kazanımı 26
4. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEME 27
4.1 Hurda Elmas Kesici Uçların Kral Suyu Çözeltisi ile Çözümlendirilmesi 27
4.1.1 Kral suyu çözeltisi ile çözümlendirmede sıcaklığın etkisi 27
4.1.2 Kral suyu çözeltisi ile çözümlendirmede sürenin etkisi 28
4.2 Hurda Elmas Kesici Uçların 150 ml HNO_3 ve 50 ml HCl Çözeltisi ile Çözümlendirilmesi 29

4.2.1 150 ml HNO_3 ve 50 ml HCl çözeltisi ile çözümlendirmede sıcaklığın etkisi 29
4.2.2 150 ml HNO_3 ve 50 ml HCl çözeltisi ile çözümlendirmede sürenin etkisi 30
4.3 Ana Stok Çözeltisinden SX ile Bakır Geri Kazanımı 32
4.3.1 LIX 84I ile bakır geri kazanımı 33
4.3.1.1 LIX 84I ile bakır geri kazanımında pH etkisi 33
4.3.1.2 LIX 84I ile bakır geri kazanımında yükleme işlemleri 35
4.3.1.3 LIX 84I ile bakır geri kazanımında sıyırma işlemleri 36
4.3.2 LIX 984N ile bakır geri kazanımı 37
4.3.2.1 LIX 984N ile bakır geri kazanımına çözelti pH' ının etkisi 37
4.3.2.2 LIX 984N ile bakır geri kazanımında yükleme izoterminin çıkarılması 38
4.3.2.3 LIX 984N ile bakır geri kazanımında sıyırma izoterminin çıkarılması 39
5.DENEY SONUÇLARI VE ÖNERİLER 41
KAYNAKLAR 45
EKLER 47
ÖZGEÇMİŞ 51

KISALTMALAR

SX **:** Solvent Ekstraksiyon
XRD **:** X-ışını Difraktometresi
XRF **:** X-ışını Flüoresans
Ç/O **:** Çözelti/Organik

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1: Elmas kesici uç katı analizi. **21**
Çizelge 3.2: Yükleme işlemi için belirlenen çözelti-organik oranları. **25**
Çizelge 4.1: Ana stok çözeltisi kimyasal analiz sonuçları **32**
Çizelge 4.2: Çeşitli pH değerlerinde geri kazanılan bakır ve diğer metallerin yüzde verimleri **33**
Çizelge 4.3: LIX 984N ile yükleme sonrası geri kazanılan bakır ve gümüş verimleri **38**
Çizelge A.1: Kral suyu çözeltisi ile çözümlendirmede sıcaklığın etkisi. **48**
Çizelge A.2: Kral Suyu çözeltisi ile çözümlendirmede sürenin etkisi **48**
Çizelge A.3: 150 ml HNO_3 ve 50 ml HCl çözeltisi ile çözümlendirmede sıcaklığın etkisi. **48**
Çizelge A.4: 150 ml HNO_3 ve 50 ml HCl çözeltisi ile çözümlendirmede sürenin etkisi **48**
Çizelge B.1: LIX 84I ile yükleme sonrası çeşitli pH değerlerinde bakır ve bazı metallerin geri kazanımı (ppm). **49**
Çizelge B.2: LIX 84I ile yükleme deneyleri ardından çözeltide kalan metal iyonu miktarları (ppm). **49**
Çizelge B.3: LIX 84I ile yükleme deneyleri sonrası organiğe geçen metallerin verimleri (%). **49**
Çizelge B.4: LIX 984N ile yükleme sonrası geri kazanılan bakır ve gümüş miktarları (ppm). **50**
Çizelge B.5: LIX 984N ile yükleme sonrası geri kazanılan bakır ve gümüş miktarları (%). **50**
Çizelge B.6: Yüklü LIX 984N organiğine uygulanan sıyırma deneyleri sonrası çözeltiye geçen bakır ve gümüş miktarları (ppm). **50**

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1: a)İşlenmiş testere, b)Elmas uçları çıkarılmış testere, c)Elmas uçların genel görünüşü, d)Elmas ucun yakından görünüşü ….. **4**
Şekil 2. 2: Elmas kesici uç takımları…….. **5**
Şekil 2. 3: Elmas kesici uçlar. **5**
Şekil 2. 4: Çeşitli elmas kesici uçlar **8**
Şekil 2. 5: Eğimli soketler. **8**
Şekil 2. 6: Sandviç aşınma eğrisi (a) ve normal (b) elmaslı soket (c) katmanlı soket. **9**
Şekil 2. 7: Elmas soketlerin kral suyu ile liç işlemi ve elmasın çözeltiden ayırılması **12**
Şekil 2. 8: Geri kazanılan elmas tanecikleri. **12**
Şekil 2. 9: Geri kazanılan elmas taneciklerinin SEM görüntüleri. **13**
Şekil 2. 10: Solvent ekstraksiyonu akış şeması **19**
Şekil 2. 11: Bir metalin ekstraksiyonu için Mccabe – Tiele diyagramı **20**
Şekil 3. 1: Tez çalışmasında izlenen yolun akış şeması **23**
Şekil 4. 1: Kral suyu çözeltisi ile çözümlendirmede sıcaklığın etkisi **27**
Şekil 4. 2: Kral suyu çözeltisi ile çözümlendirmede sürenin etkisi. **28**
Şekil 4. 3: 150 ml HNO_3 ve 50 ml HCl çözeltisi ile çözümlendirmede sıcaklığın etkisi **29**
Şekil 4. 4: 150 ml HNO_3 ve 50 ml HCl çözeltisi ile çözümlendirmede sürenin etkisi **30**
Şekil 4. 5: Çözümlendirme sonrası çözeltiden ayrıştırılan sentetik elmas tanecikleri **31**
Şekil 4. 6: Elmas tozlarının XRD görüntüsü. **31**
Şekil 4. 7: Farklı pH değerlerinde geri kazanılan bakır verimleri. **34**
Şekil 4. 8: Farklı pH değerlerinde geri kazanılan bakır verimleri. **34**
Şekil 4. 9: Yükleme deneyleri sonrası bakır geri kazanımı yüzdeleri. **35**
Şekil 4. 10: Yükleme deneyleri sonrası gümüş geri kazanım yüzdeleri. **35**
Şekil 4. 11: Sıyırma deneyleri sonrası bakır sıyırma yüzdeleri. **36**
Şekil 4. 12: Sıyırma deneyleri sonrası gümüş sıyırma yüzdeleri. **36**
Şekil 4. 13: LIX 984N ile yükleme sonrası geri kazanılan bakır ve gümüş verimleri **37**
Şekil 4. 14: LIX 984N ile bakır geri kazanımında yükleme izotermi **38**
Şekil 4. 15: LIX 984N ile yüklü oranik fazdan bakır sıyırma izotermi. **39**

MERMER KESME ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN HURDA ELMAS ESASLI KESİCİ TAKIM UÇLARINDAN ELMAS VE BAKIRIN GERİ KAZANIMI

ÖZET

Sentetik elmas esaslı kesici takım uçları doğal taşların işlenmesi, asfalt kesme, asfalt kaldırma, beton delme, karot alma, cam matkap uçları, sondaj delici uçları gibi birçok endüstriyel uygulamada kullanılmaktadır. Ülkemizde de yaygın olarak kullanılan bu sentetik elmas kesici takım uçları ömürlerini tamamladıktan sonra herhangi bir şekilde kazanılmamaktadır. İçerisinde yüksek miktarda sentetik elmas içeren bu kesici takım uçları kobalt, demir, bronz, bakır ve kalay tozlarının sentetik elmasla karıştırılması ve sıcak presle sinterlenmesiyle üretilmektedir. %1-3 oranındaki sentetik elması tutan matrisin bileşiminde; %30-50 demir (Fe), %20-50 bakır (Cu veya CuSn) ve %10-30 oranında kobalt (Co) esas olarak kullanılıp bunun yanı sıra nikel, grafit, tungsten karbür, kalay tozları istenilen kesici takım özelliğine göre katkı olarak eklenmektedir. İçerisinde yüksek oranda elmas ve metal içeren bu kesici uçlar her yıl yüksek miktarda hurda olarak birikmektedir.

Bu tez çalışmasında, hurda durumundaki elmas esaslı kesici takımlarından ekonomik olarak geri kazanılabilecek malzemelerin elde edilmesine yönelik deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda öncelikle hurda soketlerde bulunan elmasların kazanılması hedeflenmiştir. Bu amaçla hurda soketler uygun asitler yardımıyla bir çözümlendirme işlemine tabi tutularak ve matris kısmı oluşturan metaller çözeltiye alınarak saf sentetik elmas parçalar kazanılmıştır. Çözümlendirme deneylerinde kullanılan asit miktarları, katı/sıvı oranı, süre, sıcaklık gibi parametreler incelenerek en uygun şartlar belirlenmiştir. Literatürde atık kesici takımların asit ile çözümlendirmesiyle elmasların geri kazanımıyla ilgili incelemeler yapılmış olsa da çözeltiye alınan metal matris kısmının geri kazanımıyla ilgili çalışmalara rastlanmamıştır. Bu nedenle tez çalışması kapsamında çözümlendirme işlemi sonrası elde edilen çözelti içerisinden değerli metallerin geri kazanımı üzerine deneyler yapılmıştır. Sentetik elmas esaslı hurda kesici uçların çözümlendirme işlemi kral suyu ve belirli oranlarda nitrik asit ve hidroklorik asit içeren çözeltiler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çözeltiye alınan hurda soketlerden çözünmeden kalan elmas taneleri katı-sıvı ayrımı ile çözeltiden ayrıldıktan sonra kalan çözelti atomik absorbsiyon spektrofotometresi ile analiz edilerek tanımlanmıştır. Çözümlendirme sonrası elde edilen çözeltide bulunan metallerin kazanılmasıyla ilgili deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Yüksek oranda Cu, Ag, Ni ve belirli oranda Fe, Co, Zn, Mn içeren karmaşık yapıdaki çözeltide bulunan bakır, iki farklı organik kullanılarak solvent ekstraksiyon tekniği ile ayrıştırılmaya çalışılmıştır.

RECOVERY OF SYNTHETIC DIAMOND AND COPPER FROM DIAMOND TOOL SCRAPS THAT USED IN MARBLE CUTTING INDUSTRY

SUMMARY

Diamond, an allotropic form of carbon, is the hardest mineral known to man. The perfect, or virtually perfect, pieces of diamond, when cut and polished, have always been valued as the most valuable gems. Except rarity of gemstones and their decorative merits, there are also many other properties that makes diamond a unique material. It has the highest thermal conductivity at room temperature, the highest bulk modulus and the highest critical tensile stress for rupture, an extremely high thermal conductivity, low coefficients of friction and thermal expansion, and it is relatively inert to chemical attack by common acids and bases.

Till now, just a few of these properties were fully exploited in advanced industrial applications because of the limited size and high price of diamond. The last progress in diamond synthesis, however, is starting to remove the existing barriers, opening new facilities for diamond as an advanced engineering material.

The first diamond sawblades that used in cutting stone were developed by Fromholt in France in 1885. Thirteen years later, a large diameter blade was first used in practice in the Euville stone quarries. The early blades were used Brazilian carbonado diamonds set around their periphery. Carbonado was a valuable material at that time because, being a cryptocrystalline mass of small crystals locked in random directions, it was strong and resistant to rupture. Such carbonado blades were utilised to cut limestone and marble during the construction of large buildings in Paris in the 1900s. In the new millennium the market for diamond tools continues to grow swiftly. The recent figures indicate that the demand for diamond abrasives reached an impressive volume of 1 billion carats in 2000, as compared with approximately 380 million carats in 1990 and 100 million carats in 1980. The current bent is to diversify into applications still dominated by traditional abrasives with particular interest in developing linear blades for sawing granite as well as in applying diamond grits on a broader scale in the surface finishing operations. In these days the rapid diamond price decrease makes industrial diamond a commoditised product capable of competing, in terms of its price/performance ratio, with conventional abrasives such as silicon carbide and aluminium oxide.

Diamond tools are widely used for cutting, grinding, drilling, and polishing of hard materials. Abrasive diamond circular sawblades for use in cutting concrete, brick, block, stone, and many other materials are well-known in the prior art. In general, such saw blades comprise a metal disk or core having abrasive segments, also called teeth, mounted along the entire periphery of the core. Generally, the abrasive segments are welded to the periphery of the metal disk, and composed of diamond particles and other abrasive material together with a bonding agent. A typical segment contains cobalt, tungsten carbide, various alloys, and up to 20% of diamond particles (approximately 35 ct) or grit. This quantity is depends on strongly on geometry and

dimensions of the tool. During that tool's lifetime, a sawblade normally processes around 400 m of stones. For a large industry, this represents a significant number of these cutting tools, which is scrapped every year.

In these days the sawblades at the end of their useful lifetime are turned into scrap without practically any commercial value. Also, there are estimates in the literature that approximately 10% of the existing diamonds could still remain in the teeth of a scrapped sawblade. Although this preliminary evidence attesting the possibility of diamond recovery no further information exists on the situation of the left over crystals. Since this is important information for recycling the diamonds, the present work investigates not only the amount but also the integrity of recovered diamonds from scrapped sawblades obtained from one industry at the above-mentioned region.

In Europe and North America, there many environmental legislation. More stringent environmental legislation is one reason why companies need to look carefully at their waste management and deal with waste in a responsible way. Punishments for failing to deal with waste can be punitive but apart from the potential there are other significant losses such a loss of honor and tarnishing of brand image to be considered. Corporate Social Responsibility is a philosophy now firmly embedded in corporate culture and programmes such as waste minimisation, recycling and recovery demonstrates to the world at large what a company's attitude is towards its workers, customers and society at large. That can have an impact on brand images which refl ects on customer perceptions and buying patterns. Neediness landfill sites for waste disposal and the increasing cost to companies to use this diminishing resource also supports the economics of recycling to minimise annihilation costs. It is a plus that there is the potential residual material value in the used tooling to be considered as part of the recycling mix.

Generally, environmental legislation is moving towards managing products 'from cradle to grave' i.e. from raw materials, production, use and disposal, manufacturers have to consider the environmental impact of its products and processes. Products suitable for diamond recovery are dressers, turning tools, mining bits, oil well bits, rotary dressers, metal bond wheels, saw segments, bit segments, vitrified wheels, plating tanks, saw blades.

Modern diamond recovery processes have become more productive but consist essentially of the same processes that are used in high temperature, high pressure diamond synthesis. Actually the diamond is recovered by dissolving metals and other materials to seperate the diamond. The recovery and grading removes all the particles that may be of marginal quality. In the USA Norton offers a programme for customers to annihilate of used conventional grinding wheels and are one of a few manufacturing companies that offer this service in USA. Keith Reckling explains that recovered material, properly processed and graded, can be used in new tools and deliver high performance and both of them (diamond and cubic boron nitride) can be recycled in this way.

By the way synthetic diamond based cutting tools which are used in processing of natural stones also used extensively in Turkey, are not recovered after their service life. Scrap cutting tools contains relatively large amount of diamond together metallic materials in matrix such as iron, copper, cobalt, nickel, silver etc. The aim of the thesis is, primarily, the recovery of diamond from scrap cutting tools. For this reason, scrap cutting tools was leached by using suitable acids leading the recovery of diamond

particles by the dissolution of metals in matrix. The optimal conditions of leaching was determined by investigating parameters such as the amount of acids, solid/liquid ratio, duration and temperature.

While there are studies related with the acidic leaching of scrap cutting tools in the literature, no any investigations have been noticed about the recovery of metals from the solution obtained after the dissolution of metal matrix. For this purpose recovery of metals from the solution obtained after the leaching in the thesis. Copper was separated from the solution by solvent extraction technique. The next stage of the proposal consist of investigations about the pregnant solutions obtained after solvent extraction technique will be experimentally processed to produce saleable products. Experimental studies was carried out to produce copper by cementation with iron from the pregnant copper solution obtained by solvent extraction.

1.GİRİŞ VE AMAÇ

Türkiye, dünya mermer rezervinin %33'üne sahiptir. Bu nedenle ülkemizde doğal taş önemli bir üretim ve ihracat sektörüdür. Türkiye'de yıllık doğal taş üretimi 11,5 milyon ton civarında olup işleme tesislerinin toplam plaka üretim kapasitesi 6,5 milyon m² civarındadır [1].

Mermer, traverten ya da granit, tüm doğal taşların ham olarak ocaktan çıkartılmasında ve plaka olarak işlenmesinde elmaslı kesici testereler kullanılmaktadır. Kesilecek taşın sertliğine göre farklı özelliklerde ve biçimlerde üretilen elmaslı kesici soketler, çelik disk etrafına, plaka çelik şeridin bir kenarına gümüş alaşımıyla sert lehimleme şeklinde birleştirilirler ya da boncuk biçiminde üretilip zincir şeklinde dizilip kullanılırlar. Türkiye'de elmas kesici soket imalatı büyük oranda yerli üretimle sağlanmaktadır. Sektörde birçok üretici kendi ürünlerini geliştirmekte, doğal taş maden ya da plaka üreticilerine hizmet vermektedir.

Büyük daire testereler ve katrak kesiciler üreticiler tarafından üzerindeki elmas kesici soketler sert lehimleme yöntemiyle birleştirilmiş bir şekilde kullanıcılara teslim edilmektedir. Bu kesicilerin ömürleri kestikleri metre cinsiyle ölçülür ve ortalama 400 - 800 metre kesme ömrüne sahiptir. Kesim ömrünün tamamlanması üzerindeki elmas kesicinin aşınarak belirli bir boyuta inmesiyle tarif edilmektedir. Bu da genelde orijinal boyutun %5-10'u kadardır. Ömrü biten testere aynı üretici tarafından fabrikadan ya da ocaktan alınır. Üzerinde kalan küçülmüş elmas kesici soketler kopartılır, tıraşlanıp önceki elmas bağlantı kalıntıları temizlendikten sonra yeni elmas kesici soketler sert lehimlemeyle takılıp, yeniden kullanıcıya gönderilebilmektedir. Bunun sebebi testerelerde kullanılan özel çelik malzemenin ithal ve pahalı olmasıdır. Yeniden kullanım işlemi 3-4 kere yapılabilmektedir. Testere üreticileri yenilemede çıkan elmas kesici soketleri biriktirir ve atık olarak saklamaktadır.

Sektörde ayrıca elmas kesici soketleri ithal eden, ithal ettiği ürünlerle testere imal eden küçük çaplı kuruluşlar da mevcuttur. Bunlar da aynı şekilde bitmiş testerelerin çelik disklerini kullanarak değişim hizmeti vermektedir.

Kesicilerin imalatı toz metalurjisi yöntemiyle yapılmaktadır. Elmas kesici soketler kobalt, demir, bronz, bakır ve kalay tozlarının sentetik elmasla karıştırılması ve sıcak presle sinterlenmesiyle üretilmektedir. Kullanılan elmasların oranı ve büyüklükleri, metal tozların oranları firmadan firmaya, kullanılacak taşa göre değişmektedir. Örneğin beton kesme ve asfalt kaldırma takımlarında tungsten karbür tozu da sinterlenecek karışıma eklenmektedir. Tozların karışım oranları ve üretim formülleri her firmanın kendi sırrıdır. %1-3 oranındaki sentetik elması tutan matrisin bileşiminde; %30-50 demir (Fe), %20-50 bakır (Cu veya CuSn) ve %10-30 oranında kobalt (Co) esas olarak kullanılır. Bunların dışında nikel, grafit, tungsten karbür, kalay tozları istenilen soket özelliğine göre katkı olarak eklenir. Yine bazı özel uygulamalarda daha yüksek oranda sentetik elmas kullanılabilir, ya da düzensiz yapıdaki doğal elmaslar kullanılabilir. Kesicilerin yapıları homojen olduğundan yenilemek üzere çıkartılan elması kesici parçalarında da aynı oranlarda malzemeler mevcuttur.

Elmas soketlerin birleştirilmesinde %30-40 oranlarında gümüş ihtiva eden sert lehimleme alaşımları kullanılmaktadır. Bu alaşımlar ısıtılarak, metal disk ve elmas kesici soketi difüzyonla birleştirilmesi sağlanmaktadır. Metal diskin yeniden kullanımı için üzerinde kalan soket kopartıldığında bir miktar gümüşlü sert lehim alaşımı kalıntısı soket yüzeyinde kalır. Elmas soketlerin imalatında kullanılan malzemelerden kobalt, sentetik elmas, kalay gibi bazıları değerli metallerdir. Ayrıca elmas kesici soketin alt kısmında kalan sert lehim alaşımında da gümüş bulunmaktadır [1].

Bu tez çalışmasında, hurda durumundaki elmas esaslı kesici takımlarından ekonomik olarak geri kazanılabilecek malzemelerin elde edilmesine yönelik deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla hurda elmas esaslı kesici takımlarda bulunan sentetik elmasın saf olarak ayrıştırılması şartları incelenmiştir. Ayrıca sentetik elmasın kazanılması işleminde oluşan çözeltilerden bakır ve gümüşün ayrıştırılması konusunda çalışmalar yapılmıştır.

2.TEORİK İNCELEME

Literatürde sentetik elmas esaslı hurda kesici uç takımlarının çözümlendirilme işlemine dair çeşitli çalışmalar bulunmaktadır fakat çözümlendirme işlemi sonrası çözelti içerisinde kalan değerli metallerin geri kazanımına dair çalışmalar bulunmamaktadır. Deneysel çalışmalar sonrası elde edileceği öngörülen benzer çözelti ve katıdan sentetik elmas ve metallerin geri dönüşümüne ait bazı çalışmalar aşağıdaki başlıklarda incelenmiştir.

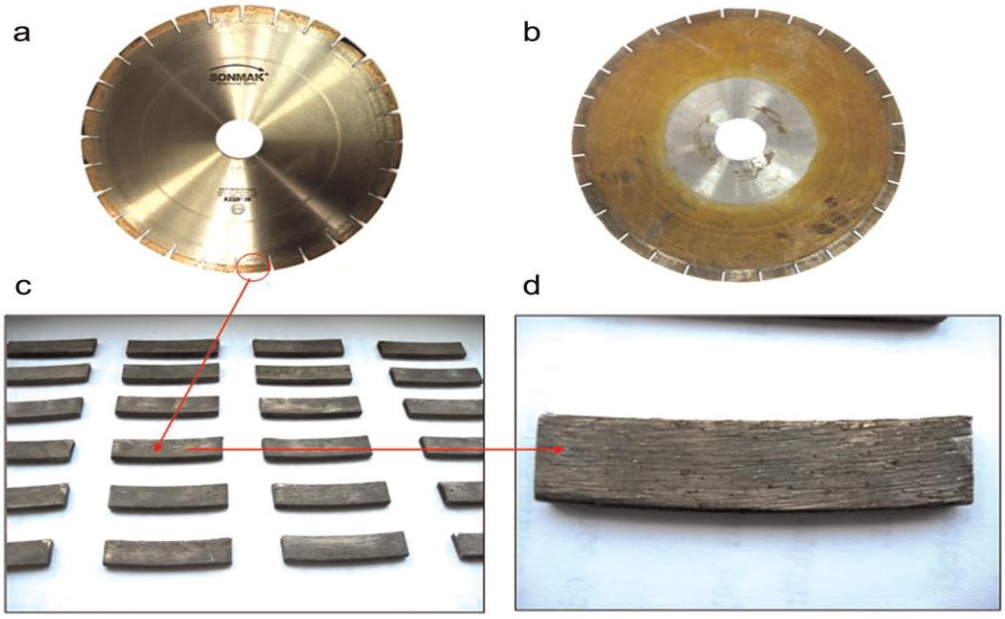
2.1 Sentetik Elmas Esaslı Kesici Uç Takımları

2.1.1 Tarihçe

Doğal taş (mermer) işleme takımlarının kullanımı milattan sonra 350 yılına gitmesine karşın elmaslı kesici takımların teknik uygulamaları 100 yıllık bir geçmişe sahiptir [2]. Mermer kesici takım üretimindeki ilerlemeler, toz metalurjisinin geliştirilmesiyle 1940'lı yıllarda elmas parçacıkları ile takviye edilerek bu alanda önemli bir gelişme sağlanmıştır [3].

Toz metalurjisi yöntemi; elmaslı testere soketleri üretiminde yaygın olarak kullanılan bir üretim tekniğidir. Elmas taneleri ve metal tozları birlikte karıştırılarak bu yöntem doğrultusunda kesici takım üretimi için kullanılabilmektedirler. Sıcak presleme çok yaygın bir üretim tekniği olmasına rağmen, tozlar basınçsız sinterleme, sıcak izostatik presleme veya bu ikisinin kombinasyonu, ekstrüzyon, lazer ergitme, sıcak presleme ve lazer kesimin kombinasyonu veya kişiye özel başka birçok teknikle de üretilebilmektedir [4].

Soketin şekli ve bileşimi ne kadar karmaşık olursa üretim maliyetleri de o derecede artar. Bununla birlikte, karmaşık şekillerin seçilmesine neden olacak bazı sebepler vardır. Genellikle testere ağzı, üretim gereksinimleri, ekonomik nedenler ve kullanım karakterleri bunlara örnek verilebilir [4]. Şekil 2.1'de kullanıma hazır elmaslı soketler verilmiştir

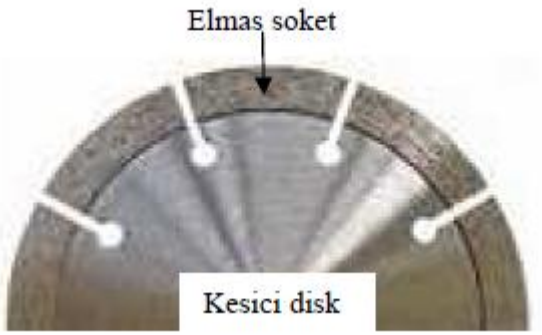


Şekil 2. 1: a)İşlenmiş testere, b)Elmas uçları çıkarılmış testere, c)Elmas uçların genel görünüşü, d)Elmas ucun yakından görünüşü [5].

Günümüzde Avrupa'da mermer kesici takım üretiminde elmaslı aşındırıcılara olan talep en geniş pazar payı ile 1997 yılında 700 milyon karata ulaşmıştır [6]. Bunun yanında diğer imalat işlemleri ve doğal taş kesimi için üretilen testereler tüm Avrupa'da endüstriyel elmas tüketiminin %50'sini oluşturmaktadır [6]. Mermer kesici takım ile yapılan kesme uygulamaları; doğal taş, mermer, granit kesimi ve yüzey bitirme işlemleridir. Bu arada yeni tasarım mermer kesici takım testerelerin ve aparatların geliştirilmesi yönündeki çalışmalar devam etmektedir [7].

2.1.2 Elmas esaslı kesici takımlar

Elmas soketler doğal taş kesme endüstrisinde asıl kesme işlemini sağlayan kesici uçlardır. Elmas soketler, kesici diskin çapına ve kesme şartlarına bağlı olarak değişik geometri ve özelliklerde imal edilir. Kesilmek istenen doğal taşın mineralojik ile fiziko-mekanik özellikleri ve kesme parametreleri elmas soket özelliklerinin belirlenmesinde etkili sebeplerdir. Elmas soketler, dairesel testerelerde kullanıldığı gibi katrak lamalarında da tercih edilmektedir. Farklı metal tozlarının ve 500 mm-50 mm boyutlarındaki elmas taneciklerinin karıştırılarak, preslenmesi ve sinterlenmesi işlemleri soketlerin üretim yöntemidir. Şekil 2.2'de kesici disk ve üzerine kaynatılmış bir elmas soket gösterilmiştir [8].



Şekil 2. 2: Elmas kesici uç takımları [8].



Şekil 2. 3: Elmas kesici uçlar [8].

Dikdörtgen kesitli elmas soketler endüstride en çok tercih edilen elmas soketlerdir. Fakat kesme ortamına daha fazla suyun gelmesi ve oluşan talaşın ortamdan kısa sürede uzaklaştırılması için değişik kanallı soketlerin kullanımı da söz konusudur. Şekil 2.3'de farklı elmas soket tipleri verilmiştir.

Elmas soketler, matris ve elmas taneciği olmak üzere iki parçadan meydana gelir. Matris, soket geometrisini oluştururlar ve elmas taneciklerinin tutulmasını sağlar, elmas tanecikleri ise, kesme veya öğütme işlemini gerçekleştirirler [8].

Elmas soket matrisi elmasları bir arada tutan bir bağlantı evresi ve sinterleme koşullarında gözenekleri kapatmaya yarayan ve kesme koşullarında hızlı aşınarak talaş akma kanallarını oluşturan bir dolgu evresinden oluşmaktadır. Bağlantı evresi için iyi ıslatan (elmas taneciklerini tutan) Co, Ni, Cu, Fe veya bu metallerin kombinasyonlarından yararlanılmaktadır. Nitelikli metal tozlarının kullanılması başarılı bir elmas soketinin tasarımı için iktiza olmakta ve dolgu evresi için genellikle Cu-Sn kullanılmaktadır. Ana ve bağlayıcı fazların oluşturulması, kesilecek olan doğal taşın özelliklerine, kesme parametrelerine ve kesme koşullarına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir.

Elmas soketlerin üretilmesi esnasında sinterleme koşullarında bir reaksiyon oluşmaktadır ve elmas soketin ömrünün belirlenmesine bu reaksiyon sebep olmaktadır. Bu, bağ metal tozlarının bileşimi, partikül boyutu ve dağılımı, sinterleme sıcaklığı, süreci, basıncı ve gaz ortamın koruyucu etkisi ile ilişkilendirilmektedir. Yüzeysel oksitler elmaslı kesici takımın başarılı bir şekilde sinterlenmesine engel olan en önemli etken olarak görünmektedir. Toz yüzeyindeki oksit filmleri sinterleme reaksiyonlarını önemli ölçüde etkilemektedir. Elmas tanecikleri, soket matriks içerisine değişik boyutlarda ve konsantrasyonlarda eklenmektedir. Elmas taneciklerinin yapısı bozulabilmesi sinterleme sıcaklığının 1000°C üzerine çıkması durumunda gerçekleşebilmektedir. Elmaslar genellikle doğal ve yapay olmak üzere iki şekilde bulunmaktadır. Doğal olarak çıkarılan elmasların büyük bir bölümü endüstride aşındırıcı olarak yer almaktadır. Doğal elmaslar, sarı, kırmızı, kahverengi, mavi veya yeşil renkte olabilmektedir. Renk ve parlaklıklarından dolayı işlenmiş saf elmaslar pırlantalar olarak düşünülmekte ve çıkarılan elmasın sadece %5'ini kapsamaktadır.

Doğal elmaslar, volkanik etkiler sonucu yüksek basınç ve sıcaklık altında meydana gelmektedir. Volkandaki lavların soğumasıyla gazların büyük bir kısmı açığa çıkmakta ve boşluklar oluşmaktadır. Eğer boşluklarda CO_2 gazı varsa ve ağırlığı dolayısıyla kaçamamışsa, bu durumda bileşimindeki oksijen iç yüzey kısımlarını okside ederek yapıyı terk etmektedir. Bunun sonucu olarak karbon açığa çıkmak suretiyle, yüksek sıcaklık ve basıncın etkisiyle kristalleşir ve elmas haline dönüşmektedir. Doğadan saf olarak çıkartılan elmasların istenilen geometrilerde olmaması, endüstrideki uygulamaları sentetik elmasa yönlendirmiş ve günümüzde özellikle kesici takım teknolojisinde en çok kullanılan elmas çeşidi sentetik elmaslar olmuştur.

Sentetik elmas 1957 yılından günümüze kadar ticari olarak yüksek basınç altında üretimi gerçekleşmektedir. 2004 yılı itibariyle dünyada 4 milyon karat (800 ton) sentetik elmas üretilmiştir. Yüksek basınç ve sıcaklık altında grafitin elmasa dönüştürülmesi ile sentetik elmaslar elde edilmektedir. Grafit, 3000°C ve 150.000 atm basınçta veya 800°C ve 350.000 atm basınç altında elmasa dönüşmektedir. Havada ısıtılması sonucu elmas 800°C'nin üzerinde yumuşayarak çözünmekte ve oksijenin etkisiyle bir parlama sonucu CO_2'e dönüşmektedir. Günümüzde üretilen sentetik elmaslar 3 mm ile 4 mm arasında farklılık göstermektedir. Doğal elmas ve grafit kristal

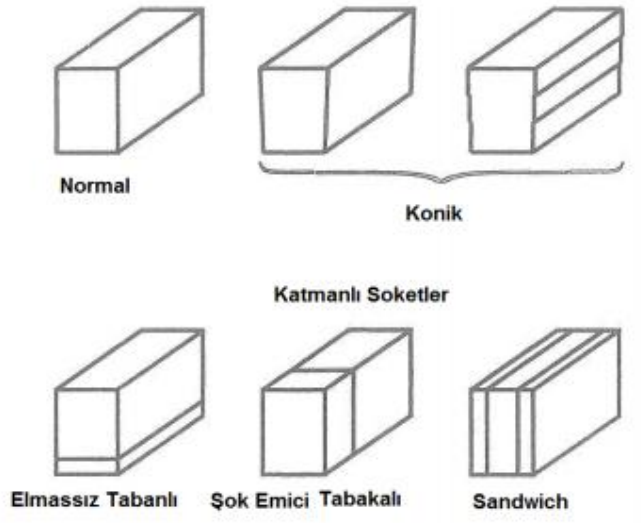
yapı olarak birbirinden farklıdırlar. Fakat çok sert olan elmastan daha yumuşak olan grafitin birkaç işlemden sonra elmasa dönüşümü gerçekleşebilmektedir. Elmasın yoğunluğu 3,52 g/cm³, grafitin yoğunluğu ise 2,25 g/cm³'dir. Elmasın iyi ısıl iletkenliği, yüksek sertliği, iyi elektriksel iletkenliği gibi özellikleri ile endüstride yaygın kullanımı mevcuttur. Doğal elmaslar tek kristalli olmasına rağmen, sentetik elmas tek ve çok kristalli olabilmektedir.

Elmas soketlerin disk üzerine birleştirilmesinde, lehimleme (oksi-gaz kaynağı), lazer kaynağı ve yüksek frekans kaynağı gibi yöntemler kullanılmaktadır. Lehimleme, maliyetinin düşük olması ve kolay yapılmasından dolayı elmas soketlerin birleştirilmesinde en yaygın olarak kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir. Lazer kaynağı ise, özellikle yüksek mukavemet gerektiren soket bağlantılarında tercih edilmektedir. Fakat maliyetinin yüksek ve zor yapılması kullanım alanını geniş olmasının önüne geçmektedir. Elmas soketlerin daha seri kaynatılmasında yüksek frekans tercih edilmektedir. Kesici disk üzerine bağlanan elmas soketlerin verimli kesme koşulunu sağlaması için; elmas soket kalınlığının disk kalınlığından daima büyük olması gerekmektedir. Ayrıca, bu şekilde kesici diskin doğal taşa sürtünmesinin de önüne geçilmektedir.

Elmas soketlerin, disk çevresine kaynak yapılması esnasında yüksek ısılar oluşmakta ve bu durum diskte gerilmelere ve çarpılmalara sebep olmaktadır. Kaynak yapıldıktan sonra kesici disk üzerindeki gerilme ve çarpılma, diski kullanmadan önce özel bir makine ile giderilmektedir. Elmas soketlerin üretimden sonra kesme işlemini yapan elmas tanecikleri yüzeyde görülmez ve bu durumda soket bilenerek kullanıma hazır hale getirilmektedir. Elmas tanecikleri elmas soketin bilenmesiyle birlikte yüzeye doğru yükselmektedir [8].

2.1.3 Elmas kesici takım dizaynı ve bileşimi

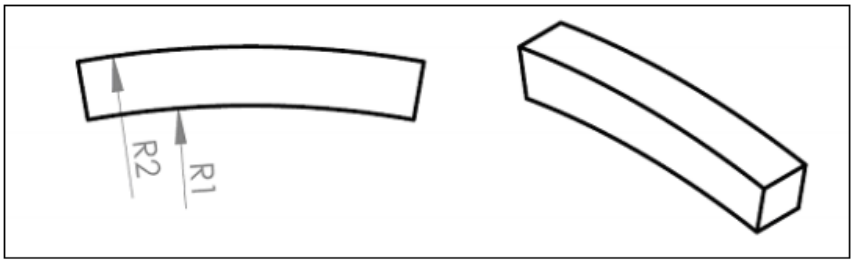
Elmaslı soketlerin genel bir sınıflandırması Şekil 2.4'de görülmektedir. Bu tür soketlerin endüstride çok yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil 2. 4: Çeşitli elmas kesici uçlar [8].

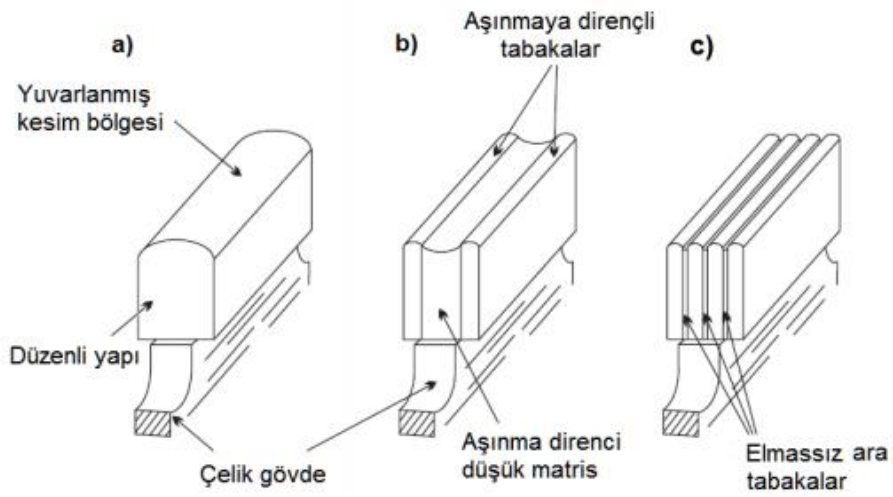
Soketlerin, bileşimleri ve şekillerinde karmaşıklığın artması üretim maliyetlerini de bir o kadar artırır. Bununla birlikte, testere ağzı, üretim gereksinimleri, kullanım özellikleri ve ekonomik nedenlerden dolayı genellikle karmaşık şekillerin seçilmesine sebep olur.

Eğimli soket uygulamaları, kesilen doğal taş ile takım yüzeyleri arasında daha az sürtünme oluşturması ve daha az tozla üretildiği için avantajlı olarak görülür. Şekil 2.5'te Eğimli soket gösterilmiştir [8].



Şekil 2. 5: Eğimli soketler [8].

Doğal taş kesiminde kullanılan soketler testereye kaynak edilirken; elmas tabanlı veya elmas içermeyen tabanlı olarak imal edilmektedir. Soketlerin elmassız tabanlı kullanılmasının iki sebebi var olmaktadır. Birincisi, soketlerin çelik testere desteğe kadar nadiren aşınması ve tabanda kullanılmayan elmastan dolayı daha uygun maliyetli olmasındandır. İkincisi ise, elmas içeren malzemenin kaynak edilemeyişi nedeniyle elmassız malzemeye göre daha zor kaynak edildiği için tabakanın uygun ergime özelliği sayesinde lazer kaynağının daha kolay gerçekleştirilebilmesidir. Yüksek kesim oranlarında soket davranışlarını kontrol edebilmek için ön kısımda bulunan şok sönümleyici tabakadan yararlanılmaktadır. Sandviç olarak adlandırılan, üç ya da daha fazla tabakadan meydana gelen takımlardaki dış tabakalar aşınmaya karşı daha duyarlı olan iç tabakalardan farklılık gösterir. Şekil 2.6'da gösterildiği gibi, olması istenilen ve eyere benzeyen aşınma şekli kesim sırasında meydana gelir. Bu da kesici takıma kesme sırasında izleyeceği yolun ortaya çıkmasına neden olur. Bu durum kesim sırasında çoğu zaman düzensiz bir hal alan kesmenin düz bir eksen üzerinde yapılmasını sağlar [8].



Şekil 2. 6: Sandviç aşınma eğrisi (a) ve normal (b) elmaslı soket (c) katmanlı soket [8].

2.1.4 Elmaslı kesici takımlar ve üretimi

Toz metalurjisi yöntemi; elmaslı testere soketleri üretiminde yaygın olarak kullanılan bir üretim tekniğidir. Elmas taneleri ve metal tozları birlikte karıştırılarak bu yöntem doğrultusunda kesici takım üretimi için kullanılabilmektedirler. Sıcak presleme çok yaygın bir üretim tekniği olmasına rağmen, tozlar basınçsız sinterleme sıcak izostatik presleme veya bu ikisinin kombinasyonu, ekstrüzyon, lazer ergitme, sıcak presleme ve lazer kesimin kombinasyonu veya kişiye özel başka birçok teknikle de üretilebilmektedir [8].

Genellikle elmas içeren takımların üretiminde tipik fabrikasyon işlemleri sırasıyla, matris toz karışımının hazırlanması, matris-elmas karışımının hazırlanması, soğuk presleme (isteğe göre), sıcak presleme, çapakların temizlenmesi, soket kalite kontrolü, lehimleme/lazer kaynağı, kaynak edilen soketlerin testereye hizalanması, testerenin balans ayarının yapılmasıdır.

2.2 Elmas Uçların Değerlendirilmesi

Avrupa ve Amerika'da, üretim yapan firmaların atıklarını değerlendirip geri dönüşümlerini sağlama konusunda sıkı yasalar mevcuttur. Genel olarak bu yasalar üretilen ürünün baştan sona kadar, yani ham maddeden üretiminden son ürüne kadar ki prosesin takibi ve çevresel mevzuatlara uygunluğu ile ilgili bir yol izlemektedir. Bu şekilde üretici firmalar üretim aşamasında çevresel mevzuatlara uymak zorundadırlar [9].

Sentetik elmas geri kazanımında ise sentetik elmas fiyatlarında görülen düşüş, üretilen ürünün geri dönüşümünün yapılıp yapılmaması hakkında soru işaretleri barındırmaktadır. Bu sebeple de günümüzde sentetik elmas hurdalarının geri kazanımı üzerinde çalışan firma sayısı da çok azdır.

Geri kazanılan sentetik elmasların değerlendirilebilineceği alanlar ise; taş yontucular, torna takımları, maden ve doğal taş kesiminde kullanılan kesici uçlar, testere bıçakları, döner aşındırıcılar vb.dir [9].

Tez çalışmasında esas olarak ilgilenilen, doğal taş kesiminde kullanılan elmas uçlu takım malzemeleri ise kesme, taşlama, delme, parlatma gibi işlemlerde geniş uygulama alanı bulmaktadır. Aşındırıcı elmas soketler de doğal taş kesiminde yaygın

bir şekilde kullanılmaktadır. Bu soketler genellikle metal matris içinde sentetik elmas içermektedir. Diş adı da verilen aşındırıcı bölüm çelik gövdeye yüksek sıcaklık lehimleme yöntemiyle birleştirilmiştir. Tipik bir soket segmenti kobalt, tungsten karbür, çeşitli alaşımlar %20 oranında elmas tanecikleri içermektedir. Bununla birlikte bu miktar, soketin geometrisi ve boyutlarına göre değişmektedir [10].

Soketlerin ömrü ortalama olarak 400 m taş kesimi seviyelerindedir. Taş kesme endüstrisinin büyüklüğü göz önüne alındığında her sene oldukça yüksek miktarda soket hurdaya çıkmaktadır. Kullanılmayan bu parçalar sentetik elmas, kobalt, nikel, gümüş, bakır gibi değerli malzemeler içermektedirler [10].

Çeşitli alanlarda kullanılan ve artık atık haline gelen sentetik elmas içerikli bu malzemelerin geri dönüşümü genel olarak bir çözelti içerisinde çözdürülüp elmasın ayrıştırılmasıyla sağlanır. Elmasın bu şekilde basit ve tek adımdan oluşan bir proses ile ayrıştırılması üretici firmalar için büyük bir avantaj olmuştur. Bu prosesin uygulanabilmesi için yine Amerika'da çeşitli üretici firmalar bu alanda yapılacak çalışmalar için destek olmuştur [9].

2.2.1 Elmas geri kazanımı

Elmas kesici soketlerin geri kazanımıyla ilgili uygulanması planlanan ilk yöntem bu soketlerin içerisinde bulunan tungsten karbür esaslı sentetik elmasların çözümlendirme işlemi ile geri kazanımıdır. Literatürde elmasların geri kazanımıyla ilgili çeşitli çalışmalar yer almaktadır [10,11].

Celep ve arkadaşlarının atık testere uçlarından elmas geri kazanımı üzerine yapmış olduğu bir çalışmada atık soketler kral suyu çözeltisiyle (hacimce 1 birim HNO_3 ile 3 birim HCl karışımı), 25-65°C sıcaklıkta çözümlendirilerek katı fazda kalan sentetik elmas ile çözeltiye geçen metal iyonlarının ayrıştırılması sağlanmaktadır [11]. Şekil 2.7'de elmas kesici uç hurdalarının çözümlendirme işlemi ve çözümlendirme sonrası çözünmeden kalan elmas tanelerinin filtrasyon işlemi ile ayrıştırılması gösterilmiştir. Hurda durumundaki sentetik elmas içeren soketlerin çözümlendirilmesi ile nitrik asit ile hidroklorik asitleri arasında meydana gelen reaksiyon denklem 2.1'de gösterilmiştir. Bu iki asidin verdiği reaksiyon ile oluşan ürünler ile kobaltın verdiği reaksiyonlar denklem 2.2 ve 2.3'te, tungsten karbür ile asitlerin verdiği reaksiyon ise denklem 2.4'te gösterilmişitir.

$$HNO_3 + 3HCl \rightarrow NOCl + 2H_2O + Cl_2 \quad (2.1)$$

$$Co + 3NOCl \rightarrow CoCl_3 + 3NO \quad (2.2)$$

$$2Co + 3Cl_2 \rightarrow 2CoCl_3 \quad (2.3)$$

$$WC + 5HNO_3 + 5HCl \rightarrow H_2WO_4 + CO_2 + 5NOCl + 4H_2O \quad (2.4)$$



Şekil 2. 7: Elmas soketlerin kral suyu ile liç işlemi ve elmasın çözeltiden ayırılması [11].

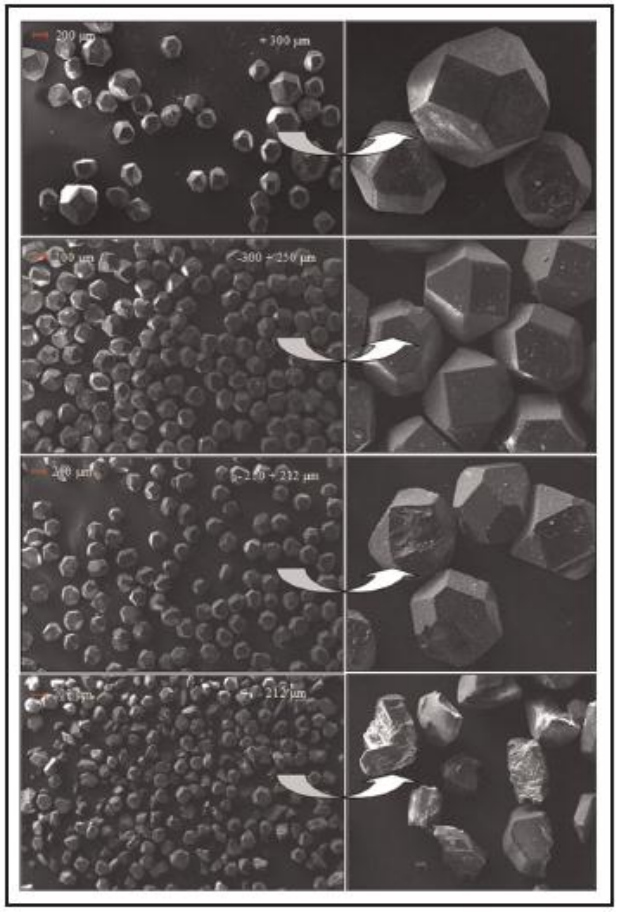
Ayrılan elmas parçalar belirli oranlarda H_2SO_4 ve $K_2Cr_2O_7$ içeren bir karışım çözeltisinde tekrar bir çözümlendirme işlemine tabi tutulmaktadır. Bu çözümlendirme işlemi sonucunda elmas tanecikleri üzerinde kalan safsızlıklar sentetik elmas taneciklerinden tamamen arındırılmaktadır [11].



Şekil 2. 8: Geri kazanılan elmas tanecikleri [11].

Hidrometalurjik yöntemlerle kral suyu kullanılarak çözümlendirme işlemine tabi tutulan hurda soketlerden geri kazanılan sentetik elmas parçaları Şekil 2.8'de

gösterilmiştir. Elde edilen bu elmas tanecikleri Taramalı Elektron Mikroskobu ile (SEM) görüntülenmiştir. SEM ile elde edilen görüntü Şekil 2.9'daki gibidir.



Şekil 2. 9: Geri kazanılan elmas taneciklerinin SEM görüntüleri [11].

Bir başka çalışmada ise yine hurda soketlerin çözümlendirilme işlemi hacimce 3 birim HNO_3 ile 1 birim HCl karışımı ile, 25-65°C sıcaklık aralığında yapılmıştır. Çözümlendirme sonrası ayrılan elmas partikülleri içerisindeki safsızlıklardan arındırılmak amacıyla 50 ml H_2SO_4 ve 16 gram $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi tekrar bir çözümlendirilme işlemine tabi utulmuştur [10].

Her iki çalışmadan elde edilen veriler yardımıyla çözümlendirme sonrasında yüksek oranda sentetik elmasın geri kazanılabildiği ve taneciklerinde herhangi bir hasarın söz konusu olmadığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca uygun tane boyutu dağılımında elde edilen elmas parçaların kesici takım olarak tekrar kullanıma uygun olduğu tespit edilmiştir [10,11].

Meszaros ve Vadasdi ise bir çalışmalarında elmas içeren Co-WC kesici uçların elektrokimyasal olarak dağlanması ve kullanılmış çelik esaslı kesici takım uçlarından elmasın geri kazanılması amacıyla bir ekipman ve yöntem üzerinde çalışmışlardır. Çalışmalarında çevre mevzuatlarını da dikkate alarak geliştirdikleri iki prosesin ilkinde Co-WC kesici uçlarının yüzeyindeki elmas taneciklerinin geri kazanımı için kuvvetli asitler içerisinde elektrokimyasal olarak çözdürülme işlemine tabi tutulmuştur. Düşük akım yoğunluğu ve yüksek elektrot viskozitesi ile Co-WC kesici uçlarının üzerindeki elmastan ayrıştırılmış pürüzsüz bir yüzey elde edilmistir. Elmas kesici uçların tutunduğu çelik diskler içerisindeki Ni geri kazanımı için ise yine çeşitli kuvvetli asitler kullanılarak malzeme elektrokimyasal olarak çözümlendirilmiştir [12].

Bir başka çalışmada ise tungsten karbür içerikli hurda kesici takımlar bir elektrik ark fırınında ergitilmiş çinko içerisine inert bir gaz atmosferinde 650-800°C sıcaklıkta daldırılmıştır. Daha sonra fırın sıcaklığı 700-950°C'ye çıkartılarak çinko distile edilmiştir. Hurda soketler ergimiş çinko içerisine daldırıldığında, ergimiş çinko WC partiküllerini geçerek bağlayıcı kobaltı çözmektedir. Kobalt taneciklerinin ergimesi sonucunda WC tanecikleri ayrılmakta ve ergimiş çinko-kobalt alaşımı banyosunda yüzmektedir. Daha sonra çinko distilasyonuyla sistemden çinko uzaklaştırılırken Co, WC taneciklerinin yüzeyinde çökelmektedir. İşlem sonrasında elde edilen WC-Co tanecikleri kimyasal olarak kesici takım ucu malzemeleriyle aynı özelliklerde elde edilmektedir [13].

2.2.2 Hurda elmas uçların çözümlendirilmesi sonrası elde edilen çözeltinin geri kazanımı

Yapılan ön literatür taramalarında hurda soketlerdeki sentetik elmasın ayrıştırılması için yapılan çözümlendirme işlemi sonrasında elde edilen çözeltilerin değerlendirilmesine yönelik bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Buna bağlı olarak hurda soket çözümlendirmesiyle elde edilen çözeltilerin karakterine benzer farklı çözeltilerdeki çeşitli metallerin geri kazanımı ile ilgili çalışmalar incelenmiştir. Bu çalışmalar göz önüne alınarak çözeltilerde bulunan Fe, Co, Cu, Ni ve Ag gibi metallerin geri kazanımına yönelik bir yöntem geliştirilmesi planlanmıştır. Benzer karakterdeki farklı çözeltilerden metallerin kazanımına yönelik gerçekleştirilen çeşitli çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

2.2.2.1 Çözeltiden bakır geri kazanımı

Hurda soketlerin değerlendirilmesine yönelik geliştirilmesi planlanan prosesin ikinci aşamasını yukarıda açıklanan çözümlendirme işlemi sonrasında elde edilen çözeltinin değerlendirilmesidir. Bu çözeltilerin içerisinde farklı konsantrasyonlarda Fe, Co, Cu, Ni ve Ag iyonları bulunmaktadır. İlgili çözeltilerin çeşitli bazik karakterdeki reaktiflerle reaksiyona sokularak kompleks çökelekler oluşturulması ve filtrasyon işlemi ardından temiz çözeltinin bertaraf edilmesi özellikle çevresel açıdan uygun bir yöntem değildir. Belirli konsantrasyonlarda metal iyonları içeren bu çözeltilerden satılabilir kalitede ürünlerin elde edilmesine yönelik geliştirilecek bir proses ile hem çevresel açıdan kabul edilebilir hem de ekonomik ve teknolojik olarak endüstrinin faydalanma olanağı bulacağı bir çalışma planlanmıştır.

K. Sarangi ve arkadaşlarının sülfatlı ve klorlü çözeltilerden bakır geri kazanımı üzerine yaptığı çalışmalara göre bakır geri kazanımı solvent ekstraksiyon (SX) yöntemiyle sağlanmaktadır. Bakır, nikel, kobalt, çinko içeren klorlu çözeltiden bakır iyonlarının selektif olarak ayrılması için LIX 84I organiği kullanılmıştır [14].

SX işlemi çözelti ve organiğin belirli oranlarda, belirli pH aralıklarında çözelti ve organiğin ayırma hunisi içerisinde bir karıştırıcı yardımıyla yaklaşık 5 dakika karıştırılıp yoğunluk farkı yardımıyla çözelti ile organiğin ayırılması ile yapılmıştır. LIX 84I ile yapılan SX işlemi sonrası organiğe geçen bakır iyonları miktarı, ana stok ve yükleme işlemi sonrası çözelti içerisinde kalan bakır iyonlarının farkının alınmasıyla hesaplanmıştır [14].

LIX 84I organiği kerosen ile %50'lik bir oranda seyreltilerek yükleme işlemine tabi tutulmuştur, çözelti pH aralığı ise 1,5-3,25 arasında olup, pH değerleri NaOH ile ayarlanmıştır. Bu şartlar altında yapılan deney sonuçlarına göre %77–80,34 oranında bir bakır geri kazanımı gözlenmiştir. Yüklü organikten bakır iyonlarının sıyrılması işlemi ise 180 kg/m^3 H_2SO_4 çözeltisi ile farklı organik çözelti oranlarında (5:1-1:5) yapılmıştır. Sıyırma işlemlerinin kaç adımda gerçekleşeceğini belirlemek amacıyla Mccabe-thiele diyagramı çizilmiştir [14].

Yapılan bu çalışmaya göre 11,8 kg/m^3 demir, 24,8 kg/m^3 bakır, 0,23 kg/m^3 çinko, 3,8 kg/m^3 kobalt, 35,2 kg/m^3 nikel ve 176,3 kg/m^3 klor içeren bir çözeltiden bakır geri

kazanımı LIX84I organiği ile SX yöntemi ile yapılıp %77–80,34 oranında bir bakır geri kazanımı elde edilip sıyırma işlemi için de H_2SO_4 çözeltisi kullanılmıştır [14].

Bakır geri kazanımı için yapılan bir başka makalede ise bakır geri kazanımı yine SX yöntemi ile farklı bir organik ile denenmiştir. S. Panda ve arkadaşlarının yapmış olduğu bu çalışmada bakır içerikli bir bakteri liçinden bakır geri kazanımı IX984N-C organiği ile yapılmıştır. 0,45 g/l Cu, 0,838 g/l Fe, 0,006 g/l Zn, 0,0014 g/l Ni, 0,011 g/l Mn ve 0,004 g/l Pb içeren bakteri liçinden LIX 984N-C ile yapılan ekstraksiyon işlemlerine göre çizilen Mccabe-thiele grafikleri yükleme için en uygun şartları 1:2 çözelti-organik oranında, pH değeri 1,85'te, %1,5 LIX984N-C oranında organik içeren kerosen içinde iki adımda gerçekleşeceğini göstermiştir. Sıyırma işlemleri ise 10-200 g/l oranında H_2SO_4 ile yapılmıştır. Sülfürik asit oranı arttıkça organikten bakır sıyırma verimi %19,24'ten % 99,55'e çıkmıştır [15].

Huang ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada yine içerisinde bakır, nikel, kobalt bulunan bir asit çözeltisi içerisinden bakır geri kazanımı SX yöntemi ile yapılmıştır. SX işleminde yükleme aşamasında XD5640 organiği kullanılıp sıyırma aşamasında ise H_2SO_4 çözeltisi kullanılmıştır. Yükleme ve sıyırma işlemleri ile çözelti içerisindeki bakırın %95'ten fazlası geri kazanılmıştır. Çözelti içinde kalan nikel ve kobalt için ise çöktürme yöntemi kullanılmıştır. Na_2S kullanılarak çöktürülen nikel ve kobaltın yaklaşık %99'u geri kazanılmıştır [16].

Hung ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada ise klorlu bir çözelti içerisindeki bakır iyonları alüminyum hurdaları ile geri kazanılmıştır. Geri dönüşüm prosesinde bakır geri kazanımındaki en önemli etken reaksiyon hızının devamlılığı olmuştur. Prosesin aktivasyon enerjisi 'Arhenius' eğrisi ile hesaplanmıştır. Çözelti içine daldırılan alüminyum ile bakır iyonları semente edilip %99'dan fazla bakır içeren çözelti %94' lük daha saf çözelti haline getirilmiştir [17].

2.2.2.2 Çözeltiden gümüş geri kazanımı

Hurda soketlerin çözümlendirilmesi sonucunda elde edilen çözeltide bulunan bir başka metal de gümüştür. Gümüşün çözeltilerinden kazanılmasında uygulanan yöntemlerden bir tanesi de sementasyondur. Gümüş içeren çözeltilerden gümüşün sementasyonla elde edilmesinde bakır kullanılmaktadır [18].

Z. Hubicki ve H. Hubicka'nın gümüş geri kazanımı üzerine yaptıkları bir çalışmaya göre ise nitratlı çözeltilerden gümüş geri dönüşümü Cyanex 471X organiği ile SX yöntemiyle yapılmıştır. Yapılan çalışmaya göre içerisinde Cu, Zn, Bi, Fe bulunan nitratlı çözeltiden Ag iyonlarının selektif olarak alınması işleminde Cyanex 471X'in etkili olduğu görülmüştür [19].

2.2.2.3 Çözeltiden demir, nikel, çinko, kobalt ve tungsten geri kazanımı

Zhu ve arkadaşları birbiriyle etkileşimli (sinerjitik) bir SX sistemiyle LIX63, Versatic10 ve Shellsol D70 gibi solventler kullanarak klorürlü çözeltilerde bulunan bakır, nikel, kobalt ve çinkoyu ayırmışlar ve bakır ve nikeli sülfatlı ortama transfer ederek elektrolitik olarak kazanımına olanak sağlamışlardır. Yöntemin ilk aşamasında SX işlemiyle bakırın %95'inin geri kazanımı sağlanmıştır. Bununla birlikte %12 oranında nikel ve ihmal edilebilir oranlarda da Co, Mn ve Ca yüklenmiştir. Yüklü organik çözeltiden bakırın sıyırılması işlemi su kullanılarak gerçekleştirilmiş ve geleneksel bakır elektrolizine uygun bakır çözeltisi elde edilmiştir. Yöntemin ikinci aşamasında ise çeşitli solventler kullanılarak %99 oranında çinko, %87 oranında kobalt, %43 oranında Mn yaklaşık olarak pH değerinin 3,5 olduğu şartlarda gerçekleştirilen bir SX işlemiyle geri kazanılmıştır. Sıyırma işlemi sonrasında elde edilen çözeltiden çinko, kobalt ve manganez geleneksel SX veya iyon değişimi yöntemleri kullanılarak birbirlerinden ayrılmıştır. Yöntemin üçüncü aşamasında da yine SX tekniğiyle nikel %98 oranında kazanılmıştır. Sıyırma işleminde atık nikel elektrolit çözeltisi kullanılmıştır. Sıyırma sonrası elde edilen çözelti de geleneksel nikel elektrolizi için uygun konsantrasyondadır [20].

Fernandes ve arkadaşlarının çalışmalarında Ni-MH pillerinde bulunan nikel, kobalt ve lantanitler hidroklorik asit çözümlendirmesi, solvent ekstraksiyon ve çöktürme teknikleriyle ayrılmışlardır. 12 mol/l konsantrasyonundaki HCl çözeltileriyle gerçekleştirilen çözümlendirme işlemi sonucunda çözeltiye geçen demir ve çinko iyonları saf TBP yardımıyla tek aşamada uzaklaştırılmıştır. Kobalt, Alamine 336 solventi yardımıyla iki aşamada %93,6 oranında kazanılmıştır. Çözeltide bulunan lantanitler de yine solvent ekstraksiyon yöntemiyle kazanılmış ve sonra okzalat bileşikleri şeklinde çöktürülmüştür. Nikel de pH değerinin 2 olduğu şartlarda %99'dan yüksek oranda okzalat olarak çöktürülmüştür [21].

Lee ve arkadaşları ise bir makalelerinde WC-Co 'dan oluşan metal çamurunun geri kazanımı üzerine yaptıkları çalışmalardan bahsetmiştir. Bu çalışmalarında öncellikle WC-Co içerikli çamur kral suyu çözeltisi ile çözdürülmüştür. Bu şekilde tungstik asit (H_2WO_4) partikülleri katı halde elde edilirken öte yanda kobalt içerikli liç çözeltisi oluşmuştur. Tugstik asit partikülleri filtrasyon ile çözeltiden ayrılmıştır. WC-Co çamurunun içeriği %60,9 W, %5,99 Co, %3,38 Fe ve %12,64 C şeklindedir. Kobaltın tamamen çözünmesi kral suyu ile 100°C'de, 400 g/l yoğunlukta, 60 dakika reaksiyona tabi tutulması ile gerçekleşmiştir. Yoğunluğun 150 g/l'ye düşmesiyle tungsten karbür tamamen tugstik aside dönüşmüştür. Oluşan tugstik asidin analizleri XRD cihazı ile yapılıp içerisinde kalan empüritelerden temizlenmesi amacıyla 11,2 mol/litre'lik amonyak içerisinde 60°C'de çözdürülmüştür. Bu işlem ile tungsten %99,77 saflıkta amonyum paratungsten olarak (APT) kristal formda elde edilip içerisindeki safsızlıklardan arındırılmıştır. Bu işlem, yüksek yoğunluktaki metal çamurundan sadece birkaç adımda, yüksek miktarda enerji ve kimyasal kaybı yaşanmadan yapılabilen basit bir hidrometalurjik geri dönüşüm prosesidir [22].

2.2.3 Solvent ekstraksiyon yöntemi

Solvent ekstraksiyon birbiri içinde çözünmeyen (veya kısmen çözünen) iki sıvı fazın teması sonucu bir (veya daha fazla) bileşkenin bir fazdan diğerine geçişi olayıdır.

Solvent ekstraksiyon iki adımda gerçekleştirilmektedir. İlk adımda sulu çözelti ile organik iyon değiştirici (solvent) birbiri ile karıştırılmaktadır. Bu adım ekstraksiyon (yükleme) olarak tanımlanmaktadır. Yükleme adımında çözeltiden ayrılmak istenen iyon selektif olarak organik faza bağlanmaktadır. Birbiri içinde çözünmeyen fazların ayrılması özgül ağırlık farkıyla sağlanmaktadır. İkinci adım ise sıyırma işlemidir. Bu adımda doymuş organik faz miktarı küçük uygun bir çözücü ile karıştırılarak ilgili iyonun çözelti fazına geçmesi sağlanmaktadır. Metal iyonları çözücüye geçtikten sonra, organik faz birinci kademeye geri gönderilmektedir. Solvent ekstraksiyon basitçe denklem 2.5'teki gibi bir denge reaksiyonu uyarınca gerçekleşmektedir.

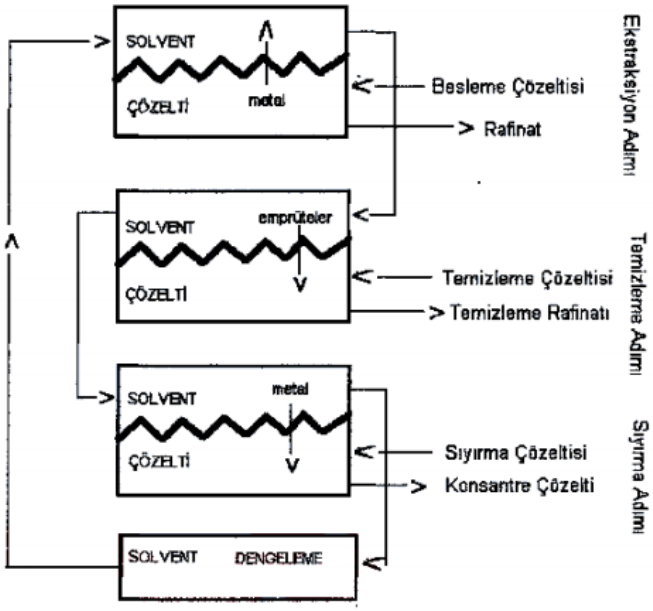
$$M + n\,(\text{çöz.}) + nRH(organik) \leftrightarrow R_nM(organik) + nH + (\text{çöz.}) \qquad (2.5)$$

Birinci adım olan ekstraksiyon (yükleme) adımında metal (M) sulu fazdan organik faza geçer, eşitliğin sağ tarafı. İkinci adım (sıyırma adımı) birinci adımın tersidir (eşitliğin sol tarafı). Basit gibi gözüken bu işlem, organik tipi ve sulu faz kompozisyonu gibi çeşitli etkenlere bağlı olarak karmaşıklaşabilir [23].

Solvent ekstraksiyon ile: çözelti temizleme, konsantrasyon arttırma, karışık çözeltilerden seçici olarak metalleri ayırma, metalurjik atıkların işlenmesi mümkündür.

Genel anlamda bir SX devresi Şekil 2.10'da gösterildiği gibidir. Metal içeren zengin çözelti ile solvent sisteme beslenir ve iki fazın birbiriyle efektif olarak teması sağlanır. Yükleme adımından sonra yüklü solvent başka bir kaba alınarak temizlenme işlemine tabi tutulabilir.

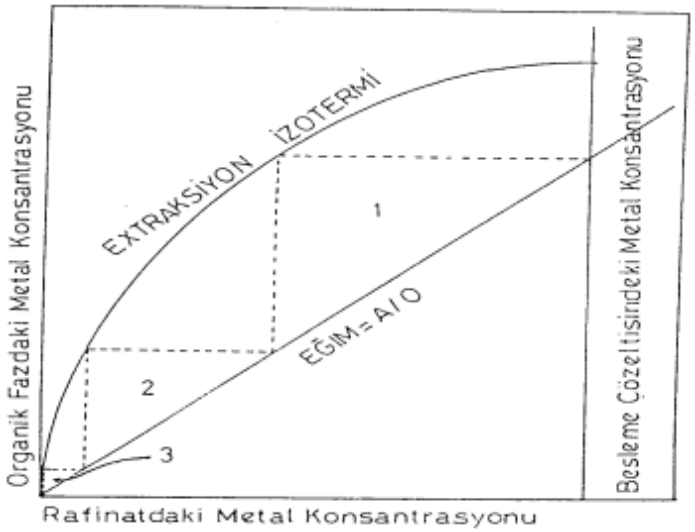
Temizlemeden sonra yüklü solvent üçüncü aşama olan sıyırma aşamasına gönderilmektedir. Bu aşamada metal organik fazdan, uygun bir çözeltiye geçirilmekte ve çözelti metal üretim prosesine (elektro kazanım, sementasyon veya hidrojen ile indirgenme) gönderilmektedir [23].



Şekil 2. 10: Solvent ekstraksiyonu akış şeması [23].

SX yöntemi endüstriyel ölçekte gerçekleştirildiğinde en iyi verimi alabilmek için yükleme ve sıyırma adımlarının belirlenmesi için Mccabe – Thiele diyagramlarından yararlanılmaktadır. Mccabe – Thiele diyagramı, bir metal ekstraksiyon sistemi için

gerekli olan ters akım devrelerinin sayısının hesaplanmasında kullanılır. Şekil 2.11'de Mccabe – Thiele diyagramının örneği gösterilmiştir. Mccabe – Thiele diyagramlarına göre kademe sayısı belirlemeden önce ekstraksiyon izotermi çizilmektedir. X ekseni üzerine besleme çözeltisindeki metal konsantrasyonu Y eksenine paralel olarak direkt bir çizgi çekilerek işaretlenmektedir. Grafiksel olarak, sistemin kütle dengesini temsil eden operasyon doğrusu çizilmektedir. Bu doğrunun eğimi, sulu faz/organik faz (A/O) oranına eşittir. Bu doğru herhangi bir ekstraksiyon devresindeki durumu temsil etmektedir. Organik fazda metal konsantrasyonundaki artma, faz oranı ile çarpılarak sulu fazdaki metal konsantrasyonundaki azalmaya eşittir. Operasyon doğrusu orijinden geçmeyebilir. Bu ekstraksiyon izotermin şekline veya rafinatta kalması arzu edilen metal konsantrasyonuna bağlıdır. Son olarak teorik ekstraksiyon devrelerini temsil eden çizgiler çizilmektedir [23].



Şekil 2. 11: Bir metalin ekstraksiyonu için Mccabe – Tiele diyagramı [23].

Besleme çözeltisindeki metal konsantrasyonunu temsil eden dikey çizgi ile operasyon doğrusunun kesiştiği noktadan ekstraksiyon izotermini kesen yatay bir çizgi çekilmektedir. Bu kesişme noktasından operasyon doğrusunu kesecek şekilde bir dikey çizgi inilmektedir. Bu çizgi ilk ekstraksiyon devresinin koşullarını belirlemektedir. Elde edilen merdiven basamağının sayısından anlaşılacağı üzere, kademe sayısının artması ile sulu çözeltideki metal konsantrasyonu azalmaktadır. Organik fazdaki metal konsantrasyonu artmaktadır. Ekstraksiyon izotermin şekline bağlı olarak değişik noktalardan diyagramlar çizilmektedir [23].

3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Hammaddeler

Deneysel çalışmalarda kullanılan hammadde Türkiye'de bulunan mevcut elmas kesici takım uçları üreten tesislerden elde edilen hurda kesici takım uçlarıdır. İçerisinde sentetik elmas başta olmak üzere bakır, gümüş, nikel, kobalt, çinko gibi metaller içeren hurda kesici uçların kimyasal analizi Çizelge 3.1'deki gibidir.

Çizelge 3. 1: Elmas kesici uç katı analizi (eritiş).

Element	%Oran
Sn	6,44
Mo	0,04
Cu	57,81
Co	17,97
Fe	11,63
Ti	0,06
Sb	0,1
Ag	1,38
Zn	0,81
W	1,98
Ni	0,19
Cr	0,08
Mn	0,12

3.2 Kullanılan Sarf Malzemeleri

Tez çalışmasında yapılan çözümlendirme ve solvent ekstraksiyon işlemlerinde çeşitli kimyasallar kullanılmıştır.Kimyasal analizlerde; HNO_3, HCl, H_2SO_4, NaOH, NH_3, HF kimyasalları kullanılmıştır. Elmas kesici uçların çözümlendirilmesi işlemi HCl ve HNO_3 yardımıyla yapılıp çözümlendirme işlemi sonrası ayrıştırılan elmas taneciklerinin içerisinde bulunan safsızlıklardan temizlenmesi amacıyla H_2SO_4 ve NH_3

kullanılmıştır. Kesici uçların çözümlendirilmesi işlemi sonrası elde edilen çözeltinin çeşitli pH değerlerine getirilmesi için NaOH kullanılmıştır.

SX deneyleri için kullanılan LIX84I ve LIX984N organikleri BASF şirketinden temin edilmiştir.Kullanılan Organikler kerosen içerisinde seyreltilmiştir, SX ile yükleme işlemlerinde oluşan ara fazları engellemek amacıyla ise MIBK çözücüsü kullanılmıştır.

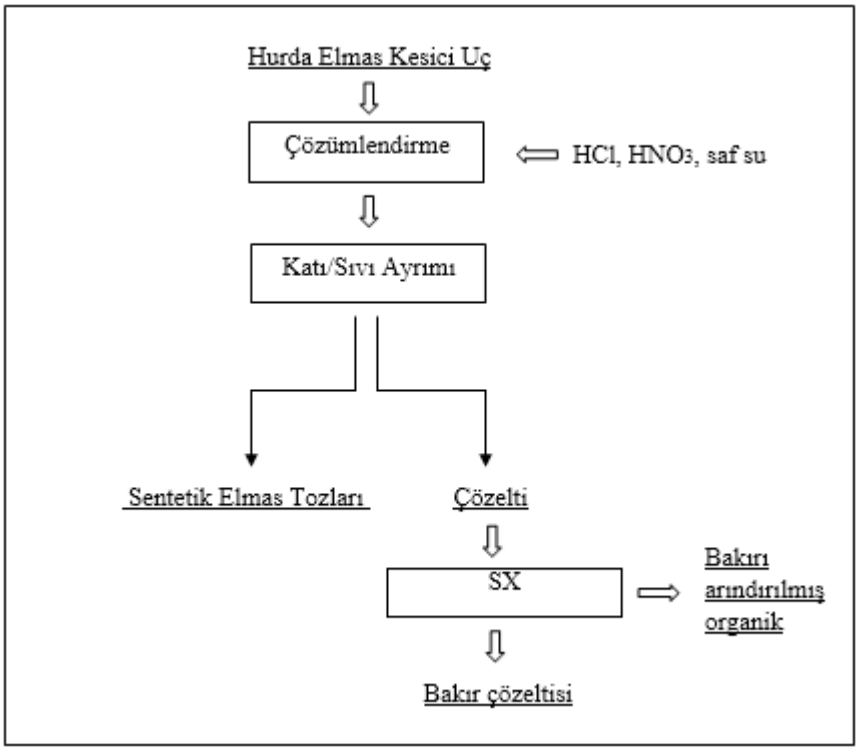
3.3 Deneylerde Kullanılan Alet ve Cihazlar

Deneylerin gerçekleştirilmesinde laboratuvar tipi çeşitli aletler ve cihazlar kullanılmıştır. Kimyasal analizlerde cam eşyalardan, desikatörlerden çözümlendirme işlemlerinde ise çeşitli cam reaktörleri, süzme için su trombu, nuçe erleni, solvent ekstraksiyonu işlemleri için ayırma hunileri kullanılmıştır.

Deneylerde kullanılan cihazlar, deneylerin yapılış sırasına göre sıralanacak olursa; ön hazırlık aşamasında numune tartımları için teraziler (Sartorius), çözümlendirme işlemi için karıştırıcılar (WiseStir MSH-D), kurutma için etüvler (Binder), çözelti pH değerini ölçmek için pH metreler (Hanna), çözelti analizleri için Atomik Emisyon Spektrofotometresi (Perkin Elmer AAnalyst 800, AAS), katı analizleri için X-ışını difraktometresi (Rigaku, XRD) ve X-Ray Fluorescence (Thermo Scientific, XRF) Solvent ekstraksiyonu işlemleri için ise çalkalayıcı (HS500 Janke & Junkel) kullanılmıştır.

3.4 Deneylerin Yapılışı

Tez çalışmasında yapılan çalışmaların akış şeması Şekil 3.1'deki gibidir.



Şekil 3. 1: Tez çalışmasında izlenen yolun akış şeması.

Akış şemasında belirtildiği gibi hurda elmas kesici uçlar çözümlendirme işlemine tabi tutularak çözeltiye alınmıştır. Çözeltiye alınan hurda soketlerden çözünmeden kalan elmas taneleri katı sıvı ayrımı ile çözeltiden ayrıldıktan sonra kalan çözelti atomik absorbsiyon spektrofotometresi ile analiz edilerek tanımlanmıştır.

Yüksek oranda Cu, Ag, Ni ve belirli oranda Fe, Co, Zn, Mn içeren karmaşık yapıdaki çözeltide bulunan bakır, iki farklı organik kullanılarak ayrıştırılmaya çalışılmıştır. Deneysel çalışmalarda iki farklı organik fazın seçici olarak bakırı tutma kapasiteleri incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. SX yönteminin sıyırma kademesinden sonra elde edilen bakır çözeltisine sementasyon yöntemi uygulanması hedeflenmiştir.

Sementasyon deneylerinde demirin, bakır tozu çöktürme şartlarını belirlemek amacıyla deneysel çalışmalar gerçekleştirilebilir.

3.4.1 Elmas kesici uçların çözümlendirilme işlemi

Bu aşamada belirli miktarlarda alınan numuneler 150 ml HNO_3+50 ml HCl ve 150 ml HCl+50 ml HNO_3 çözeltileri ile reaksiyona sokulmuştur. Deneylerde hurda kesici uçların en uygun çözünme şartlarının belirlenmesi için zaman ve sıcaklık değişkenleri incelenmiştir.

Bu parametrelerin incelenmesiyle hurda kesici uçları yapısında bulunan sentetik elmas dışındaki tüm bileşenlerin çözeltiye alınma koşulları belirlenmiştir. Çözümlendirme sonrasında katı ve sıvı fazların ayrımı mavi bant filtre kağıdıyla gerçekleştirilmiştir. Çözümlendirme işlemleri ilk olarak 150 ml HCl+50 ml HNO_3 (kral suyu) çözeltisi kullanılarak sabit sıcaklıkta (25°C) farklı sürelerde, yani 2-2,5-3-3,5-4-4,5 saat boyunca çözdürülmesi ve böylece sürenin çözünme üzerine etkisi incelenmiştir. Ardından 3 saatlik sabit 350 dev/dk'lık karıştırma hızında 25°C, 40°C, 50°C ve 60°C sıcaklıklarda çözümlendirme işlemi yapılmıştır.

Kesici uçların çözümlendirilmesi işlemi kral suyu çözeltisinden başka 150 ml HNO_3+50 ml HCl karışımı içeren çözelti ile yine sıcaklık ve zaman değişkenleri incelenerek deneylendirilmiştir.Elde edilen deney sonuçlarına göre çözümlendrime için en uygun çözümlendirme şartları belirlenmiştir. Bu şartlarda tekrarlanan çözümlendirme işlemleri ile 14 litrelik hedef çözelti hazırlanmıştır. Yapılan çözümlendirme işlemi ardından çözeltiden ayrıştırılan katı faz X-ışını difraksiyonu ile analiz edilmiştir.

3.4.2 Çözeltiden solvent ekstraksiyon yöntemi ile bakır geri kazanımı

Elmas taneciklerinden tamamen arındırılmış olan ana stok çözeltisine bakır geri kazanımı için solvent ekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır. Bu yöntem için iki farklı organik olan LIX84I ve LIX984N kullanılmıştır. Kullanılan organiklere sırasıyla yükleme ve sıyırma işlemleri uygulanmıştır.

3.4.2.1 LIX84I ile bakır geri kazanımı

Bakır geri kazanımı LIX 84I organiği ve %30 oranında kerosen kullanılarak belirli oranlarda çözelti organik karışımıyla dokuz farklı deney ile gerçekleştirilmiştir. Yükleme işlemi çözelti ve organiğin bir karıştırıcı yardımı ile beş dakika karıştırılmasının ardından ayırma hunisinde yoğunluk farkından dolayı faz farkı oluşmasına kadar bekletilip iki fazın birbirinden ayrıştırılmasıyla tamamlanmıştır. Bu işlemler için oda sıcaklığı yeterli görülmüştür. Yükleme işlemi ile çözelti içerisindeki bakırın organik faza bağlanma reaksiyonu denklem 3.1'deki gibidir.

$$2RH(org) + Cu + 2\,(aq) \leftrightarrow R_2Cu(org) + 2H + (aq) \quad (3.1)$$

En uygun yükleme şartlarını tespit etmek amacıyla yapılan belirli çözelti-organik (Ç/O) oranlarındaki deney şartları Çizelge 3.2'deki gibidir.

Çizelge 3. 2:Yükleme işlemi için belirlenen çözelti-organik oranları.

Çözelti/Organik	Çözelti + Organik (ml)
5/1	125 çözelti + 25 organik
4/1	100 çözelti + 25 organik
3/1	75 çözelti + 25 organik
2/1	50 çözelti + 25 organik
1/1	25 çözelti + 25 organik
1/2	25 çözelti + 50 organik
1/3	25 çözelti + 75 organik
1/4	25 çözelti + 100 organik
1/5	25 çözelti + 125 organik

Yükleme işlemi ardından organik faza geçen bakır miktarını belirlemek ve bu işlem esnasında bakır dışında başka elementlerin de organik faza geçip geçmediğini belirlemek amacıyla kalan çözeltilerin kimyasal analizleri yapılmıştır.

SX deneylerinde çözelti hacim oranları yükleme sırasındaki metal iyonu transferi verim miktarını etkilediği gibi çözelti pH' ı da yükleme verimini etkilemektedir. Bu sebeple çözelti pH değerinin yüklenen bakır miktarına etkisini görmek adına çeşitli pH değerlerinde yükleme deneyleri yapılmıştır. pH değeri -0.70 olan ana stok çözeltisinin

daha bazik pH'larda solvent ekstraksiyon deneyleri yapılarak pH değerinin bakır yükleme verimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Farklı değerlerde pH denemeleri yapılırken en iyi verim sonucu alınan çözelti/organik oranı referans alınmıştır.

Çalışılan pH değerleri; -0,7, 0,05, 0,1, 0,22 şeklindedir. pH düzenlemesi çözeltiye NaOH ilavesi ile yapılmıştır.Bu değerlerde yapılan yükleme işlemlerinden sonra çözelti analizleri yapılıp organiğe geçen bakır ve diğer metallerin oranı tespit edilmiştir.

Yükleme işlemleri sonrası yüklü organik çözeltisi sıyırma işlemine tabi tutulmuştur. Sıyırma deneyleri yapılmıştır. Sıyırma deneyleri farklı çözelti/organik oranlarında, 1M HCl içeren çözeltiler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sıyırma deneylerinde Çizelge 3.2'de verilen çözelti/organik oranları kullanılmış ve bu şartlarda çözeltiye geçen metal iyonu miktarlarının kimyasal analizi yapılmıştır.

3.4.2.2 LIX 984N ile bakır geri kazanımı

LIX 84I organiği ile yapılan yükleme ve sıyırma işlemleri benzer şartlarda LIX 984N organiği kullanılarak uygulanmıştır. Bu deney grubundaki organik faz %50 LIX984N+kerosen (%1 MIBK) karışımından oluşmaktadır. İlk aşamada en yüksek yükleme verimini belirlemek için pH denemeleri yapılarak yükleme işlemi için uygun farklı pH değerlerindeki çözeltilerle yükleme deneyleri yapılmıştır. İncelenen pH değerleri, -0,7/0,05/0,1/0,25 şeklindedir. pH düzenlemesi çözeltiye NaOH ilavesi ile yapılmıştır. Bu değerlerde yapılan yükleme işlemlerinin çözelti analizleri yapılıp organiğe geçen bakır ve gümüş değerleri incelenmiştir. En uygun çözelti pH değeri tespit edildikten sonra Çizelge 3.2'de verilen çözelti/organik oranlarında yükleme deneyleri gerçekleştirilmiştir.

LIX984N ile gerçekleştirilen SX deneylerinde sıyırma şartlarının belirlenmesi amacıyla %25, %50, %75 oranlarında HCl içeren çözeltiler kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda %75 HCl içeren çözeltiler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca sıyırma deneylerinde H_2SO_4 çözeltileri kullanılarak farklı karakterdeki asidin sıyırma verimine etkisi incelenmiştir.

4. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEME

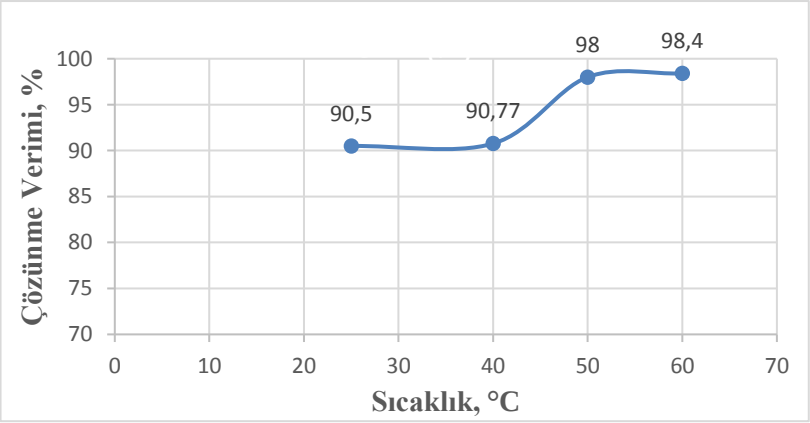
Bu bölümde hurda elmas kesici uçların çözümlendirilmesi, elde edilen çözeltinin farklı organiklerle gerçekleştirilen bakır geri kazanımı için SX deneyleri ve bakır sementasyonu deneylerinden elde edilen sonuçlar incelenmiş ve irdelenmiştir.

4.1 Hurda Elmas Kesici Uçların Kral Suyu Çözeltisi ile Çözümlendirilmesi

Hurda elmas kesici uçların çözümlendirilmesi amacıyla kral suyu çözeltisi kullanılmış, çözümlendirme sıcaklığı ve süresinin çözümlendirme verimleri üzerine etkileri araştırılmıştır.

4.1.1 Kral suyu çözeltisi ile çözümlendirmede sıcaklığın etkisi

Bu grup deneylerde çözümlendirme işlemi 200 ml kral suyu çözeltisi ile 350 dev/dk sabit karıştırma hızında, 3 saat süre ile 25°C, 40°C, 50°C ve 60°C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Çözümlendirme deneyleri sonrasında katı-sıvı ayrımı yapılmış ve hurda kesici uçların farklı sıcaklıklardaki çözünme verimleri Şekil 4.1 ve Çizelge A.1'de verilmiştir.

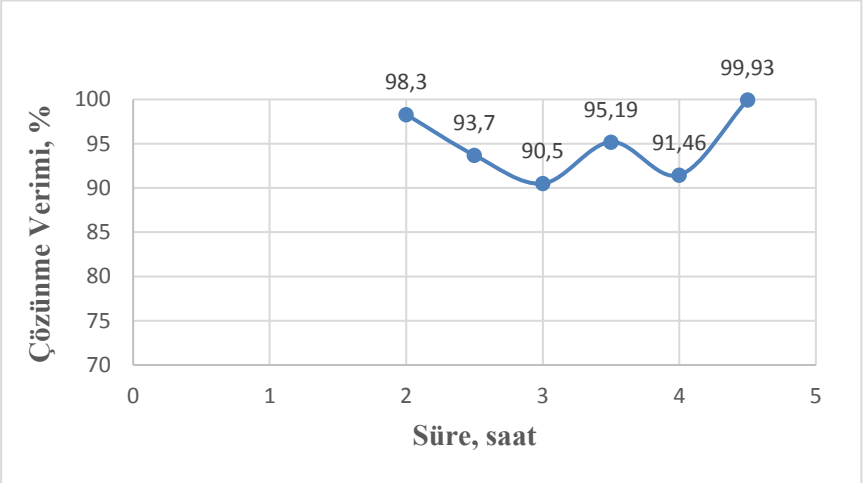


Şekil 4. 1: Kral suyu çözeltisi ile çözümlendirmede sıcaklığın etkisi.

Şekil 4.1'e göre sıcaklık artışı hurda kesici uçların çözünme verimini arttırmaktadır. Çözünme verimi 25°C'de %90,5 iken 60°C'de %98,4'e ulaşmıştır. Sıcaklık artışı hurda kesici uçların çözünme verimini arttırmakla birlikte gerek enerji tüketimi gerekse yüksek sıcaklıklarda sentetik elmas yapısında da bozulmaların başlamasından dolayı bu grup deneyler sonunda en uygun çözümlendirme sıcaklığının 25°C olduğu değerlendirilmiştir.

4.1.2 Kral suyu çözeltisi ile çözümlendirmede sürenin etkisi

Hurda Kesici uçların çözünme verimine sürenin etkisini açıklamak amacıyla 2-2,5-3-3,5-4-4,5 saatlik sürelerde 200 ml kral suyu çözeltisi ile oda sıcaklığında deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.2 ve Çizelge A.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4. 2: Kral suyu çözeltisi ile çözümlendirmede sürenin etkisi.

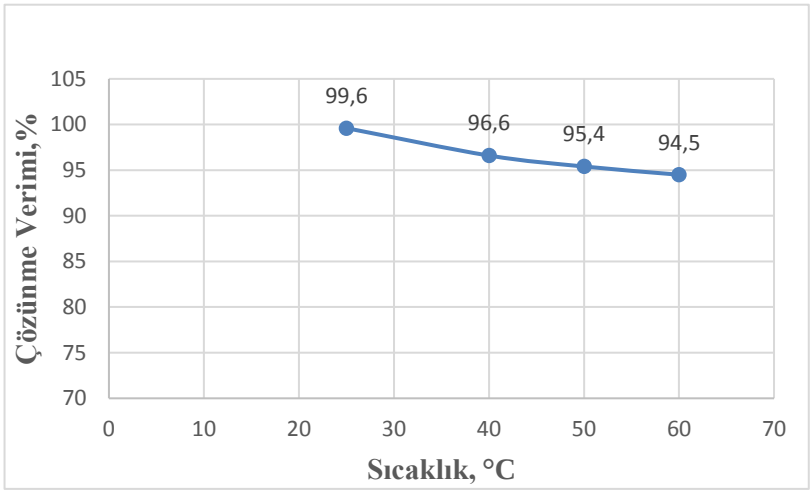
Şekil 4.2'ye göre çözümlendirme süresi ile hurda kesici uçların çözünme verimi arasında net bir ilişkiden söz etmek mümkün değildir. Bunun sebebi farklı kimyasal bileşime sahip kesici uçların çözümlendirme deneylerinde kullanılmasıdır. Kimyasal kompozisyon açısından farklılık gösteren uçların içerdiği her bir bileşenin süre açısından çözünme davranışı farklılıklar göstermektedir. Bununla birlikte çözümlendirme süresi arttıkça çözünme veriminin arttığı sonucuna varılabilmektedir. Sıcaklığın çözümlendirme verimine etkisi değerlendirildiği gibi enerji tüketimi ve sentetik elmas kayıpları göz önüne alındığında en uygun çözümlendirme süresi 3 saat olarak tespit edilmiştir.

4.2 Hurda Elmas Kesici Uçların 150 ml HNO3 ve 50 ml HCl Çözeltisi ile Çözümlendirilmesi

Hurda elmas kesici uçların çözümlendirilmesi amacıyla 150 ml HNO_3 ile 50 ml HCl çözeltisi kullanılmış, çözümlendirme sıcaklığı ve süresinin çözümlendirme verimleri üzerine etkileri araştırılmıştır.

4.2.1 150 ml HNO_3 ve 50 ml HCl çözeltisi ile çözümlendirmede sıcaklığın etkisi

Hurda kesici uçlar 150 ml HNO_3 ile 50 ml HCl çözeltisi ile 350 dev/dk sabit karıştırma hızında, 3 saat süre ile 25°C, 40°C, 50°C ve 60°C sıcaklıklarında çözümlendirme işlemine tabi tutulmuştur. Bu şartlarda gerçekleştirilen deneyler sonrasında elde edilen hurda kesici uç verimleri Şekil 4.3 ve Çizelge A.3'te gösterilmiştir.

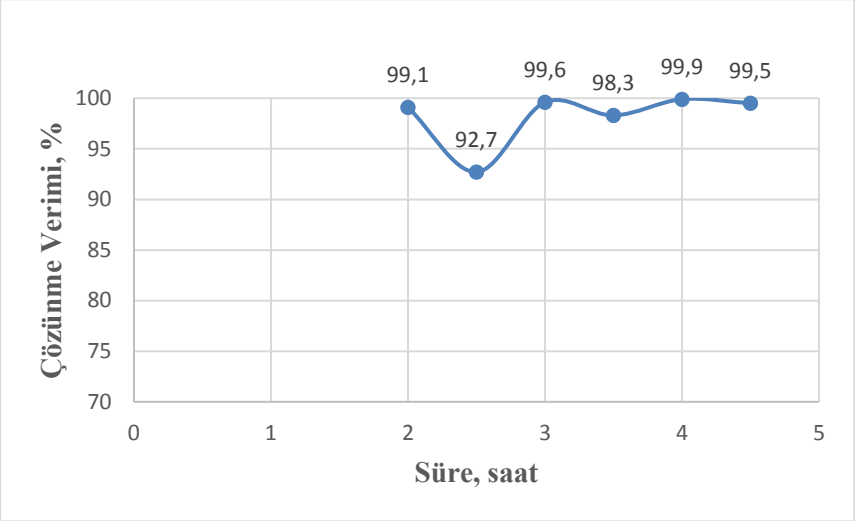


Şekil 4. 3: 150 ml HNO_3 ve 50 ml HCl çözeltisi ile çözümlendirmede sıcaklığın etkisi.

Deney sonuçlarına göre 150 ml HNO_3 ile 50 ml HCl çözeltisi ile gerçekleştirilen çözümlendirme işlemlerinde sıcaklığın çözünme verimine belirgin bir etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir. 25°C'de %99,6 oranında bir çözünme görülürken 60°C'de bu oran %94,5'e düşmüştür. Az miktarda da olsa bu düşüşün sebebi sıcaklık artışı ile asit karışımının buharlaşması ve çözme etkisini yitirmesidir. Kral suyu ile gerçekleştirilen çözümlendirme deneylerinde böyle bir durum ile karşılaşılmama sebebi ise çözümlendirme reaksiyonlarında HCl asidinin daha etken rol oynaması ve 150 ml HNO_3 ile 50 ml HCl çözeltisinde kral suyuna göre daha az miktarda HCl bulunmasıdır.

4.2.2 150 ml HNO_3 ve 50 ml HCl çözeltisi ile çözümlendirmede sürenin etkisi

Hurda Kesici uçların çözünme verimine sürenin etkisini açıklamak amacıyla 2-2,5-3-3,5-4-4,5 saatlik sürelerde 200 ml 150 ml HNO_3 ve 50 ml HCl çözeltisi ile oda sıcaklığında deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar çizelge Şekil 4.4 ve Çizelge A.4'de gösterilmiştir.



Şekil 4. 4: 150 ml HNO_3 ve 50 ml HCl çözeltisi ile çözümlendirmede sürenin etkisi**.**

Elde edilen sonuçlara göre çözümlendirme süresinin hurda kesici uçların çözünme verimi üzerine net bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Farklı kimyasal bileşime sahip kesici uçların farklı çözünme davranışı göstermelerinden dolayı çözümlendirme süresinin etkisini incelemek mümkün olamamıştır, bununla birlikte 150 ml HNO_3 ve 50 ml HCl çözeltisi ile gerçekleştirilen çözümlendirme işlemleri için en uygun sürenin 3 saat olduğu sonucuna varılmıştır.

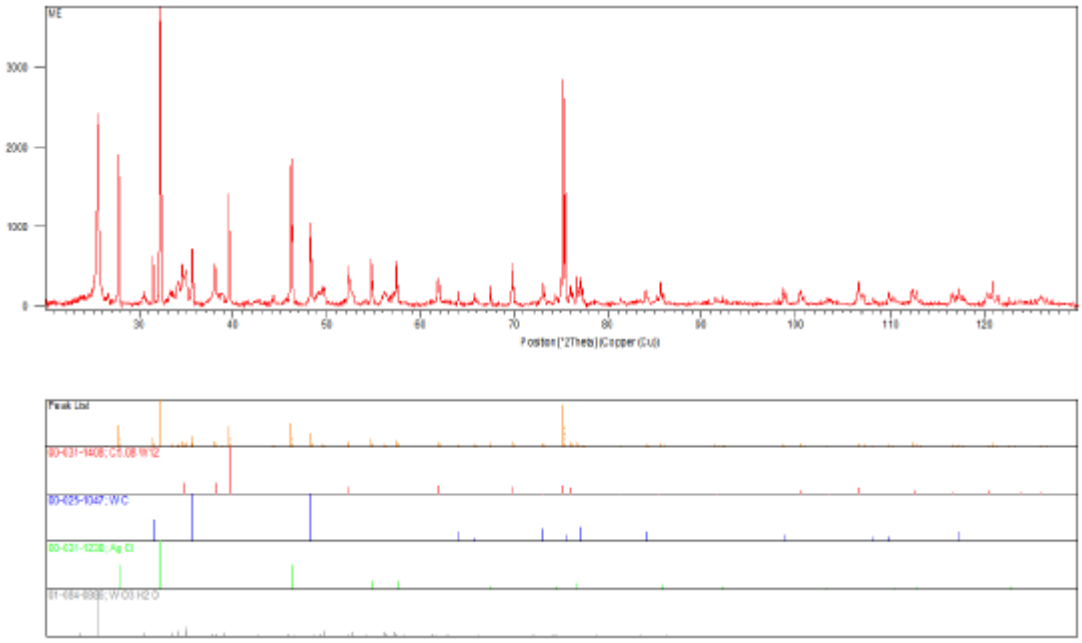
Çalışmaların sonraki aşamasında elde edilen katı ve sıvı fazların hepsi bir araya getirilmiş ve bu iki fazın karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Çözünmeden kalan tozlarda sentetik elmasla birlikte AgCl de bulunduğu ve bunun çözümlendirme sırasında çözünen gümüş iyonunun klor iyonlarıyla reaksiyona girip çökmesinden kaynaklanmaktadır.

Toz içerisinde bulunan sentetik elmas ile Ag esaslı bileşenin tane boyutları birbirinden çok farklı olduğundan eleme yöntemi ile iki fazın birbirinden ayrılması sağlanmıştır.

Bu amaçla elek yardımıyla elmas tozlar saf olarak elde edilmiştir. Elde edilen ürünün görüntüsü Şekil 4.5'te gösterilmiştir. XRD analizi görüntüsü ise Şekil 4.6 verilmiştir.



Şekil 4. 5: Çözümlendirme sonrası çözeltiden ayrıştırılan sentetik elmas tanecikleri.



Şekil 4. 6: Elmas tozlarının XRD görüntüsü.

XRD analizi sonucuna göre yapı sırasıyla 00-031-1408 kodlu $W_{12}C_{5.08}$, 00-025-1047 kodlu WC, 00-031-1238 kodlu AgCl ve 01-084-0886 kodlu WO_3H_2O olarak görülmüştür. Çözümlendirme deneyleri sonrası elde edilen tüm çözeltiler bir araya getirilmiş ve sonraki deneysel çalışmalarda ana ham madde olarak kullanılmak üzere stoklanmıştır. Bu çözeltinin kimyasal içeriği AAS analizi ile gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.1'de verilmiştir.

pH değeri -0,7 olan bu çözelti gerek asit konsantrasyonu gerekse içerdiği metal iyonları göz önüne alındığında atılabilir bir çözelti değildir. Ayrıca çözeltideki metal iyonlarının çeşitli reaktifler kullanılarak kompleks halinde çöktürülmesi metal içeriği açısından ekonomik kayba neden olacağından değerlendirilmesi gerekmektedir. Metal iyonu içeriği ve metal fiyatları göz önüne alındığında çözeltideki Cu, Ag, Co ve Sn'nin metalurjik yöntemlerle kazanılmasının önemli olduğu değerlendirilmiştir.

Bölüm 2.2.2'de değinildiği gibi literatürde bu tür bir çözeltiden metallerin kazanımına yönelik çalışmaya rastlanmamıştır. Farklı yapıdaki çözeltilerin geri kazanımı ile ilgili çalışmalar incelendiğinde seçici olarak metallerin ayrıştırılması için en uygun yöntemin SX olduğu belirlenmiş ve bu amaçla bu tez çalışmasında çözelti içerisindeki bakırın ayrıştırılması ile ilgili deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Ortak bir haznede birleştirilip homojen tek bir ana stok çözeltisi haline getirilmiştir. İçerisinde bulunan değerli metallerin geri kazanım işlemleri için hazır hale getirilen bu ana stok çözeltinin kimyasal analizi yapılmıştır. Ana stok çözeltisinin kimyasal analiz sonuçları Çizelge 4.1'deki gibidir.

Çizelge 4. 1: Ana stok çözeltisi kimyasal analiz sonuçları.

Element	Miktar (ppm)
Cu	10980
Fe	1964
Ni	66,85
Ag	38
Co	7300
Zn	153
Sn	995
Mn	0,65

4.3 Ana Stok Çözeltisinden SX ile Bakır Geri Kazanımı

Kesici takım uçlarının çözümlendirilmesi sonrası elde edilen çözeltiden bakırın kazanılması amacıyla LIX 84I ve LIX 984N kullanılarak SX deneyleri gerçekleştirilmiştir. İki organiğin bakır kazanım performansları karşılaştırılmıştır.

4.3.1 LIX 84I ile bakır geri kazanımı

Bu gruptaki SX deneylerinde LIX 84I organik çözeltisi ile farklı hacimlerdeki stok çözelti 5 dakika süre ile reaksiyona sokulmuş, stok çözeltinin pH değerindeki değişimin SX verimine etkisi incelenmiş ve yöntemin yükleme ve sıyırma kademe sayıları tespit edilmiştir.

4.3.1.1 LIX 84I ile bakır geri kazanımında pH etkisi

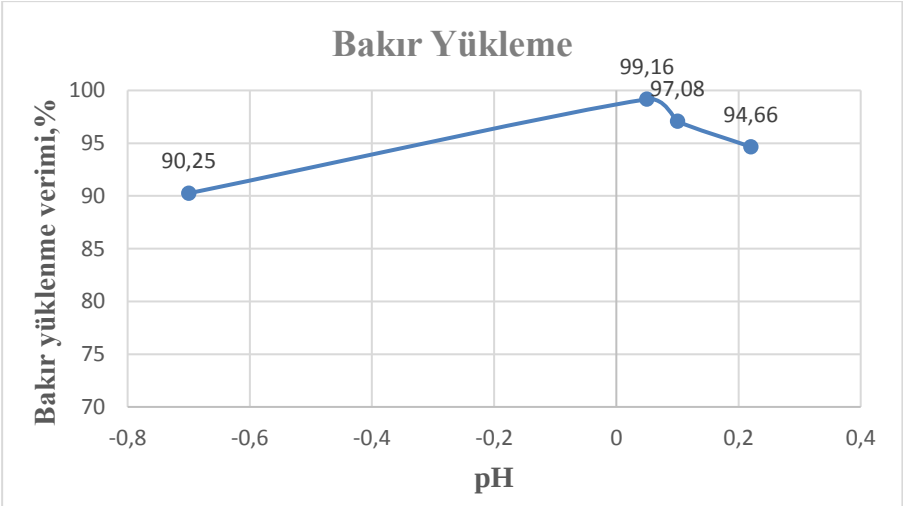
pH değeri -0.70 olan ana stok çözeltisi NaOH ile kullanılarak 0,05/0,1/0,22 değerlerine getirilmiştir. pH değeri farklı olan her bir çözeltiye yükleme deneyleri gerçekleştirilerek başlangıç pH değerinin bakır geri kazanımı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu grup deneylerde çözelti-organik oranı sabit ve 1/5 olarak seçilmiştir. Yükleme işlemi sonrasında organik faza geçen metal iyonu miktarları Çizelge B.1'de, aynı iyonların yüklenme oranları ise Çizelge 4.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 4. 2: Çeşitli pH değerlerinde geri kazanılan bakır ve diğer metallerin yüzde verimleri.

pH	Sn	Cu	Fe	Zn	Ag	Co	Ni
-0,7	0	90,25	16,49	24,44	76,31	29,53	6,82
0,05	53,18	99,16	33,11	38,3	81,57	30,68	15,03
0,1	23,73	97,08	14,62	36,47	69,47	28	13,8
0,22	27,69	94,66	24,90	17,9	43,15	10,35	16,67

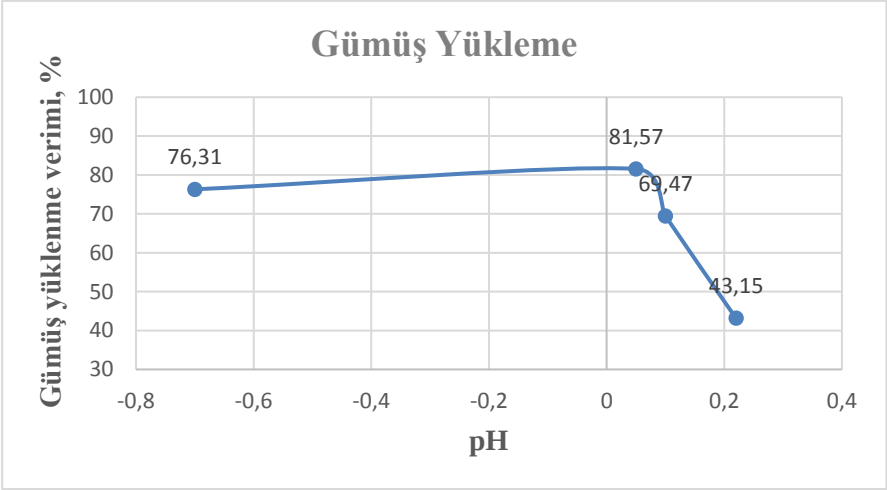
Elde edilen sonuçlara göre çözelti başlangıç pH değerinin arttırılması bakır yükleme verimini arttırmaktadır. Bununla birlikte çözeltisi içerisindeki diğer metal iyonlarının organik faza geçiş oranı arttığından LIX 84I ile yapılan SX deneylerinde en uygun pH değerlerinin -0,7 olduğu sonucuna varılmıştır.Çizelge 4.2'de görüleceği gibi SX deneylerinde yükleme kademesinde bakırla birlikte gümüş de yüksek oranda çözeltiye geçmektedir.

Şekil 4.7'ya göre başlangıç çözelti pH değeri -0,7 iken bakır yükleme verimi %90,25, pH değeri 0,05'e çıkartıldığında ise bakır yükleme verimi %99,16'ya ulaşmaktadır. pH değeri 0,1 ve 0,22 olarak ayarlandığında ise bakır yükleme verimlerinde çok önemli bir değişimin olmadığı belirlenmiştir.



Şekil 4. 7: Farklı pH değerlerinde geri kazanılan bakır verimleri.

Benzer şekilde yükleme davranışı gösteren gümüş iyonlarının farklı pH değerleri için yükleme verimleri Şekil 4.8'de gösterilmektedir. Buna göre başlangıç çözelti pH değeri -0.7 iken gümüş yükleme verimi %76,31 iken pH değeri 0,05 'e çıkartıldığında gümüş yükleme verimi %81,57'ye ulaşmaktadır. Bununla birlikte pH değeri 0,1 ve 0,22 olarak ayarlandığında bakır iyolarının davranışından farklı olarak gümüşün yükleme verimi sırası ile %69,42'ye ve %43,15'e düşmektedir.

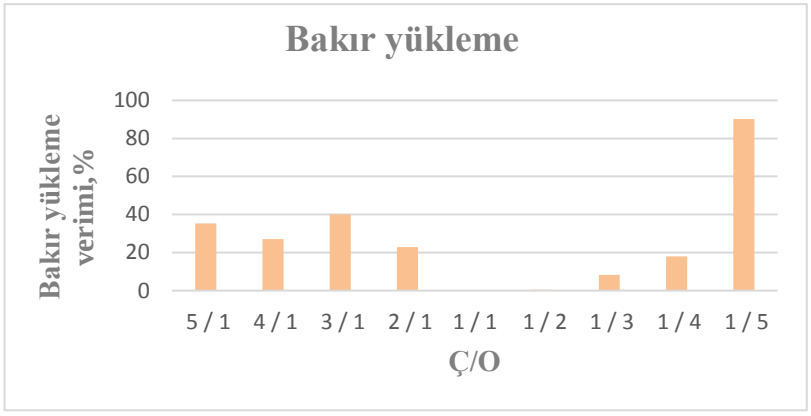


Şekil 4. 8: Farklı pH değerlerinde geri kazanılan bakır verimleri.

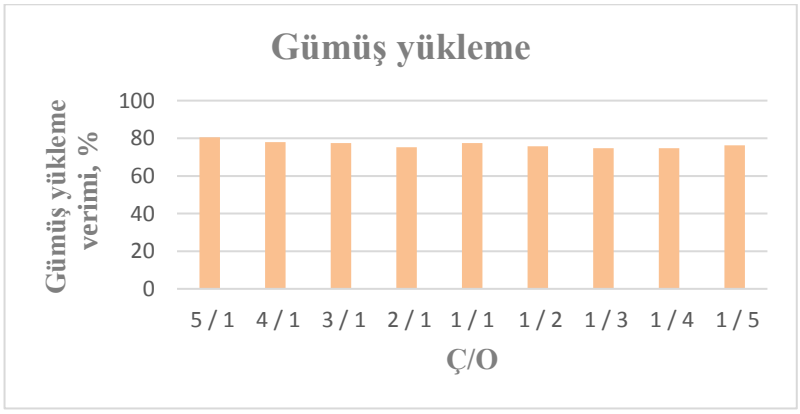
4.3.1.2 LIX 84I ile bakır geri kazanımında yükleme işlemleri

Hurda kesici uçların çözümlendirme sonrası elde edilen çözelti içerisindeki bakırın ayrıştırılması amacıyla LIX 84I ile yapılan SX deneylerinde yükleme aşamasında yüklü organik fazdaki bakır konsantrasyonunun arttırılması ve teorik yüklenen sayısının belirlenmesi için yükleme izotermleri çıkarılmıştır. Hacimce %70'lik LIX 84I kullanılarak 1/5 ile 5/1 arasında değişen çözelti-organik oranlarında yükleme deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Yükleme kademesinde çözelti içerisinde bulunan diğer metal iyonlarının davranışı ve organik faza geçme yüzde miktarları (ppm) ve yüzde oranları Çizelge B.2 ve Çizelge B.3'de gösterilmiştir. Buna göre yükleme kademesinde organik faza bakır ile birlikte gümüş iyonlarının da geçtiği görülmüştür.LIX 84I ile yapılan yükleme deneylerinde bakır ve gümüş iyonlarının farklı çözelti-organik oranlarında organik faza geçme oranları sırasıyla Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da görülmektedir.



Şekil 4. 9: Yükleme deneyleri sonrası bakır geri kazanımı yüzdeleri.

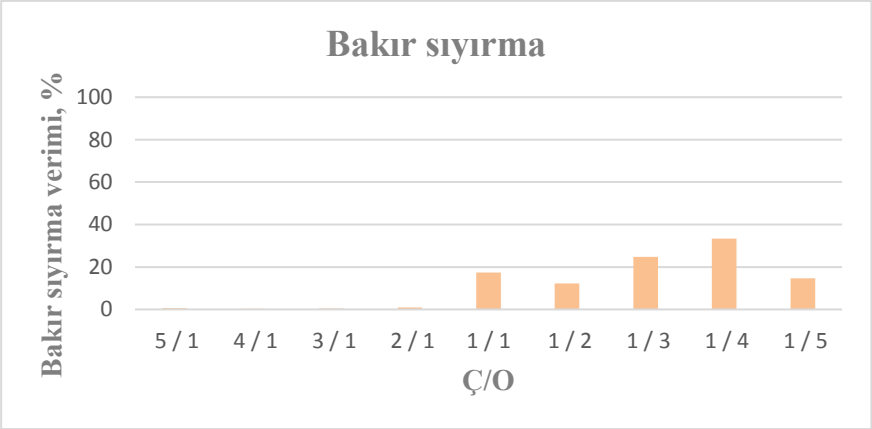


Şekil 4. 10: Yükleme deneyleri sonrası gümüş geri kazanım yüzdeleri.

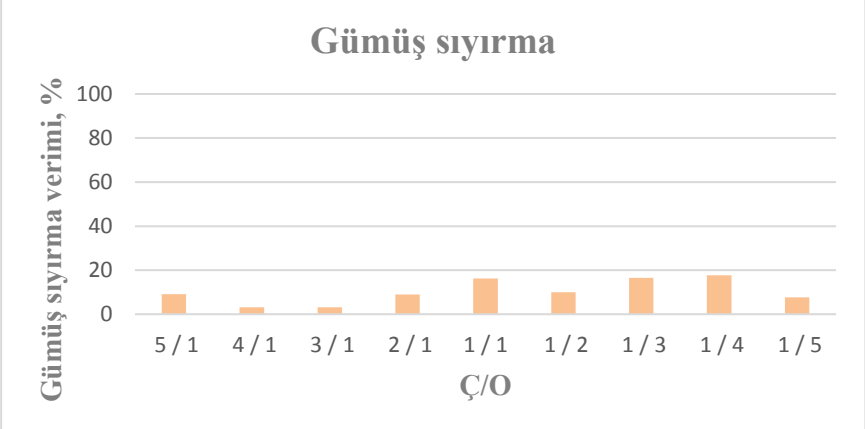
Çözelti-organik oranı 1/5 olarak yapılan yükleme deneylerinde en yüksek bakır yükleme veriminin %90,25 olduğu bilgisine ulaşılmıştır. Bu şartlarda gümüş iyonlarının yüklenme oranı ise %76,31'dir.

4.3.1.3 LIX 84I ile bakır geri kazanımında sıyırma işlemleri

Yükleme işlemleri sonrası yüklü organik çözeltisi sıyırma işlemine tabi tutulmuştur. Sıyırma deneyleri yapılmıştır. Sıyırma deneyleri farklı çözelti/organik oranlarında, 1M HCl içeren çözeltiler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sıyırma deneylerinde belirli çözelti/organik oranları kullanılmış ve bu şartlarda çözeltiye geçen metal iyonu miktarlarının kimyasal analizi yapılmıştır. Analiz sonuçlarına göre yapılan verim hesabına göre çizilen bakır ve gümüş sıyırma verimleri Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'deki gibidir.Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'e göre, 1M HCl çözeltisi ile yapılan sıyırma denemelerinde çok düşük oranda bakır ve gümüş verimleri elde edilmiştir.



Şekil 4. 11: Sıyırma deneyleri sonrası bakır sıyırma yüzdeleri.



Şekil 4. 12: Sıyırma deneyleri sonrası gümüş sıyırma yüzdeleri.

4.3.2 LIX 984N ile Bakır Geri Kazanımı

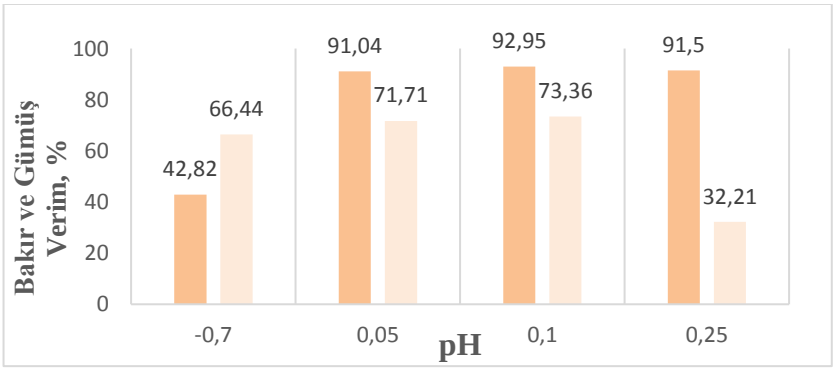
Bu gruptaki SX deneylerinde LIX 984N organik çözeltisi ile farklı hacimlerdeki stok çözelti 5 dakika süre ile reaksiyona sokulmuş, stok çözeltinin pH değerindeki değişimin SX verimine etkisi incelenmiş ve yöntemin yükleme ve sıyırma kademe sayıları tespit edilmiştir.

4.3.2.1 LIX 984N ile bakır geri kazanımına çözelti pH' ının etkisi

pH değeri -0,70 olan ana stok çözeltisi NaOH kullanılarak 0,05, 0,1, 0,25 değerlerine getirilmiştir. pH değeri farklı olan her bir çözeltiye yükleme deneyleri gerçekleştirilerek başlangıç pH değerinin bakır geri kazanımı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu grup deneylerde çözelti/organik oranı sabit ve 1/5 olarak seçilmiştir.

Yükleme işlemi sonrasında organik faza geçen bakır ve gümüş iyonu miktarları Şekil 4.13'te gösterilmiştir. Aynı iyonların yüklenme oranları (%) Çizelge 4.3, yüklenme miktarları (ppm) ise Çizelge B.4'deki gibidir. Şekil 4.13'e göre pH değeri arttıkça bakır iyonlarının organik faza geçme oranı artmaktadır. pH değeri -0,7 olan çözelti için bakır iyonu yükleme verimi %42,82 iken pH değeri 0,05 olduğunda %92,04 e pH değeri 0,1 olarak ayarlandığında ise verim % 92,95 e çıkmaktadır.

Elde edilen sonuçlara göre çözelti pH değerinin daha fazla arttırılmasının bakır iyonlarının yüklenme verimine ciddi bir etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir. Benzer davranış gümüş iyonlarının organik faza geçme eğilimi için de geçerlidir. Başlangıç pH değeri 0,1 olan çözelti ile gerçekleştirilen yükleme deneylerinde gümüş iyonları % 73,36 oranında organik faza geçmiştir.



Şekil 4. 13: LIX 984N ile yükleme sonrası geri kazanılan bakır ve gümüş verimleri.

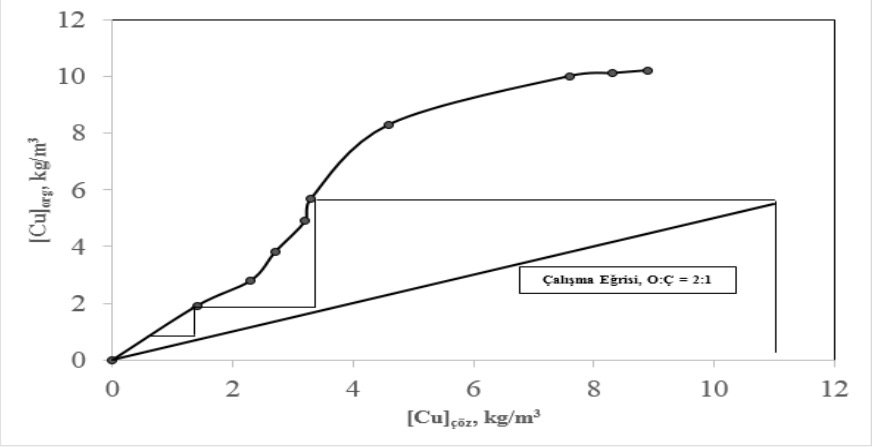
Çizelge 4. 3: LIX 984N ile yükleme sonrası geri kazanılan bakır ve gümüş verimleri %.

pH	Cu	Ag
-0,7	42,82	66,44
0,05	91,04	71,71
0,1	92,95	73,36
0,25	91,5	32,21

4.3.2.2 LIX 984N ile bakır geri kazanımında yükleme izoterminin çıkarılması

Hurda kesici uçların çözümlendirilme sonrası elde edilen çözelti içerisindeki bakırın ayrıştırılması amacıyla LIX 984N ile yapılan SX deneylerinde yükleme aşamasında yüklü organik fazdaki bakır konsantrasyonunun arttırılması ve teorik yüklenen sayısının belirlenmesi için yükleme izotermleri çıkarılmıştır. Hacimce %50'lik LIX 984N (%1 MIBK) kullanılarak 1/5 ile 5/1 arasında değişen çözelti-organik oranlarında yükleme deneyleri gerçekleştirilmiştir.Yükleme kademesinde çözelti içerisinde bulunan bakır ve gümüş iyonlarının davranışı ve organik faza geçme oranları Çizelge B.5'te gösterilmiştir. Buna göre yükleme kademesinde organik faz bakır ile birlikte gümüş iyonlarının da geçtiği görülmüştür.

Elde edilen yükleme izotermi sonuçları Mccabe-Thiele diyagramları olarak Şekil 4.14'de verilmiştir.

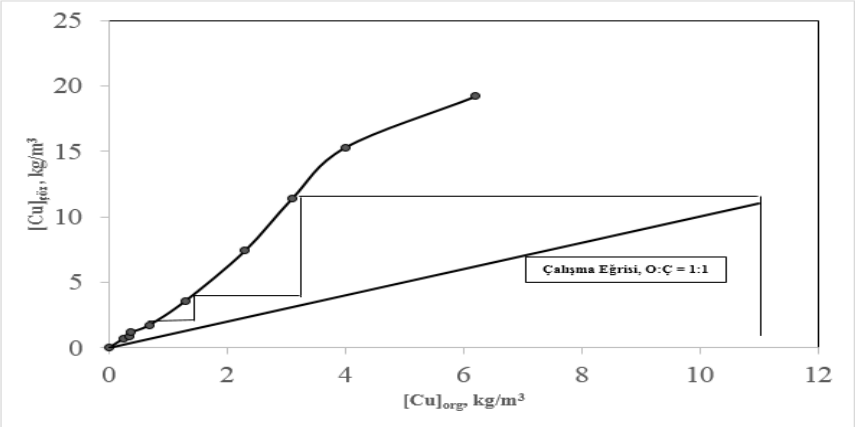


Şekil 4. 14: LIX 984N ile bakır geri kazanımında yükleme izotermi (Mccabe-thiele diyagramı)

Şekil 4.14'de gösterilen Mccabe-Thiele diyagramında görüldüğü gibi %92,5'ten fazla bakır yükleme verimi organik-çözelti oranı 2:1 olduğu durumda 3 aşamada gerçekleşmektedir.

4.3.2.3 LIX 984N ile bakır geri kazanımında sıyırma izoterminin çıkarılması

Sıyırma deneyleri sonrası çözeltiye geçen bakır ve gümüş miktarları (ppm) Çizelge B.5'da gösterildiği gibidir. Elde edilen verilere göre sıyırma izotermi hacimce % 75 oranında HCl içeren çözeltilerle 1/5 ile 5/1 arasında değişen hacim oranlarında organik faz kullanılarak oluşturulmuştur (Şekil 4.15).



Şekil 4. 15: LIX 984N ile yüklü oranik fazdan bakır sıyırma izotermi (Mccabe-thiele diyagramı).

Elde edilen sonuçlara göre çözelti organik oranı 1:1 olduğu durumda yüklü LIX 984N organiğinden bakırın %87 oranında sıyrılmasının 3 aşamada gerçekleştiği görülmektedir.

5.DENEY SONUÇLARI VE ÖNERİLER

1.Hurda durumundaki elmas esaslı kesici takım uçlarının kimyasal yapısı incelendiğinde gerek sentetik elmas gerekse metal içeriği göz önüne alındığında bu tez çalışmasında ilgili hurdaların değerlendirilmesine yönelik yöntem geliştirilmesi üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

2.Hurda durumundaki elmas kesici takım uçlarında bulunan sentetik elmasın geri kazanılması amacıyla kral suyu ve 150 ml HNO_3+50 ml HCl içeren çözeltilerle çözümlendirme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kral suyu ile gerçekleştirilen çözümlendirme işlemi için en uygun şartlar 4,5 saat çözümlendime süresi, 25 °C sıcaklık ve 350 dev/dk karıştırma hızında elde edilmiştir. Bu şartlarda gerçekleştrirlen çözümlendirme işlemi sonrasında hurda kesici uçların çözünme verimleri %99,93 tür. 150 ml HNO_3 + 50 ml HCL içeren çözelti ile gerçekleştirilen çözümlendirme işlemi için en uygun şartlar 4 saat çözümlendirme süresi, 25 °C sıcaklık ve 350 dev/dk karıştırma hızında elde edilmiştir. Bu şartlarda gerçekleştirilen çözümlendirme işlemi sonrasında hurda kesici uçların çözünme verimleri %99,93'tür.

Her iki çözümlendirme işlemi yüksek sıcaklıkta gerçekleştiğinde enerji kaybı ve sentetik elmas yapısının bozulması söz konusu olduğundan ısıtmaya gerek olmadan işlemin yapılmasının daha avantajlı olduğu sonucuna varılmıştır. Sıcaklığın çözümlendirme verimine etkisi değerlendirildiği gibi enerji tüketimi ve sentetik elmas kayıpları göz önüne alındığında en uygun çözümlendirme süresi 3 saat olarak tespit edilmiştir.

Farklı iki reaktif karışımının hurda kesici uçların çözümlendirilmesi performansını karşılaştırdığımızda her iki reaktifte de yüksek oranda çözünmenin meydana geldiği tespit edilmiştir. Buradaki temel kriter çözümlendirme işlemine tabi tutulacak hurdanın kimyasal kompozisyonunun belirlenmesi ve buna göre uygun oranda HCl ve HNO_3 karışım çözeltisi kullanılmasıdır.

3.Çözümlendirme sonrası yapılan filtrasyon işlemi ile elde edilen katı fazın sentetik elmas ile birlikte AgCl tozları içerdiği tespit edilmiştir. Tane boyutu farklılığından dolayı eleme işlemi ile saf sentetik elmas taneleri kolaylıkla ayrıştırılabilmiştir. Yapılan çözümlendirme işlemleri sonrasında literatürde belirtilen ilave çözümlendirme işlemine (16 gram $K_2Cr_2O_7$ ve 50 ml HCl çözeltisi ile çözümlendirme) gerek duyulmamıştır. Bu durum hurdanın kimyasal bileşimin farklılık göstermesiyle açıklanabilir.

4.Stok çözeltisinden bakır iyonlarının ayrıştırılması amacıyla SX yöntemi seçilmiş ve bu amaçla LIX 84I ve LIX 984N organikleri ile deneyler gerçekleştirilmiştir. LIX 84I ile yapılan deneylere göre çözelti-organik oranı 1/5 olarak yapılan yükleme deneylerinde en yüksek bakır yükleme verimi % 90,25 , gümüş iyonlarının yükleme verimi ise % 76,31 olduğu görülmüştür.

LIX 84I ile yapılan deneylere göre çözelti-organik oranı 1/5 olarak yapılan yükleme deneylerinde en yüksek bakır yükleme verimi % 87,11 , gümüş iyonlarının yükleme verimi ise % 70,39 olduğu görülmüştür.LIX 984N ile bakır geri kazanımında yükleme işlemleri ardından çizilen yükleme izotermine göre (Mccabe-thiele diyagram) % 92,5' ten fazla bakır yükleme verimi organik-çözelti oranı 2:1 olduğu durumda 3 aşamada gerçekleşmektedir. LIX 984N ile yükü organik fazdan bakır sıyırma işlemleri ardından çizilen sıyırma izotermine göre ise çözelti organik oranı 1:1 olduğu durumda yüklü LIX 984N organiğinden bakırın %87 oranında sıyrılmasının 3 aşamada gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

5.SX işlemlerinde yükleme kademesinde bakır ile birlikte organiğe geçen gümüş iyonlarının giderilmesi için yükleme ile sıyırma kademesi arasında ilave bir temizleme işlemi (scrubbing) yapılması önerilmektedir. Böylece sadece gümüş iyonları içeren bir çözelti elde edilebilecek ve sıyırma kademesinde çözeltinin temiz bakır iyonu içerecek şekilde alınması mümkün olabilecektir. Bir başka öneri ise SX işlemleri sonrasında çözeltiye bakır ile birlikte geçen gümüş iyonlarının kimyasal çöktürme yöntemi ile AgCl şeklinde çöktürülmesidir.

6.SX ile ayrıştırılan bakır iyonları içeren çözeltiden bakırın kazanılması demir sementasyonu ile mümkün görünmektedir.

Deneysel çalışmaların sonraki aşamasında bakır iyonları içeren çözeltiden demir tozu yardımı ile semente bakır çöktürme şartlarının incelenmesi önerilmektedir.

7.Bakırı giderilen stok çözeltisinde bulunan Co, Sn, Zn ve Fe ‘nin kazanılması için yeni yöntemlerin araştırılması ve geliştirilmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

[1] **Doğal Taş Sektör Raporu, (2012). T.C. Ekonomi Bakanlığı İhracat Genel Müdürlüğü.**

[2] **Hughes, F.H.** (1980). The early history of diamond tools, Industrial DiamondReview, November, pp 405–407.

[3] **Lundblad, H.** (1990). Swedish synthetic diamond scooped the world 37 years ago, Indiaqua, No. 55 /1 17–23.

[4] **M. Kaplan ve S. Budak**, (2011). Bir Mermer Kesici Takımında Co Katkısının Mikroyapı ve Mekanik Özelliklere Etkisi, 6th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11), Elazığ, Turkey.

[5] **Oktay Celep, Gokhan Aydin and Izzet Karakurt, (**2013). Diamond recovery from waste sawblades, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture published online.

[6] **Tillmann, W.** (1999). Trends and market perspectives for diamond fools in the construction industry, Proc European Conference on Advances in Hard Materials Production, Turin, Italy.

[7] **Marmo Macchine International**, Diamond tools for the new millennium, (1995). No. 9, 376–3911.

[8] **Ertuğrul Çelik**, (2009). Elmaslı kesici takımlarda alternatif bağlayıcılar, Doktora Tezi Metalurji Eğitimi-Mekanik Metalurji Anabilim Dalı, T.C. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[9] **Diamond Tooling Journal 4·10**, Diamond recovery ,what's it worth? Diamond technology.

[10] **A.L.D. Skury, G.S. Bobrovnitchii, S.N. Monteiro, C.C. Gomes**, (2004). Recovery of synthetic diamonds from scrapped sawblades, Separation and Purification Technology, 35, 185–190.

[11] **O. Celep, G. Aydin and I. Karakurt**, 2013, Diamond recovery from waste sawblades: A preliminary investigation, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture, DOI: 10.1177/0954405412471524.

[12] **M. Meszaros and K. Vadasdi,** (1996). Process and equipment for electrochemical etching of diamond-containing Co-WC tools and recovery of diamond from used steel tools, Int. Journal of Refractory Metals and Hard metals, 229-234.

[13] **E. Altuncu, F. Ustel, A. Turk, S. Ozturk, G. Erdogan**, (2013). Cutting-Tool Recycling Process With The Zinc-Melt Method For Obtaining Thermal-Spray Feedstock Powder (Wc-Co), Materials and Technology,115–118.

[14] **K. Sarangi, P.K. Parhi, E. Padhan, A.K. Palai, K.C. Nathsarma, K.H. Park**, (2006). Separation of iron (III), copper (II) and zinc (II) from a mixed sulphate/chloride solution using TBP, LIX 84I and Cyanex 923.

[15] **S. Panda, P.K. Parhi, N. Pradhan, U.B. Mohapatra, L.B. Sukla, K.H. Park**, (2012). Extraction of copper from bacterial leach liquor of a low grade chalcopyrite test heap using LIX 984N-C, Hydrometallurgy 121-124 116–119.

[16] Kun Huang, Qi-wei Li, Jing Chen, (2007). Recovery of copper, nickel and cobalt from acidic pressure leaching solutions of low-grade sulfide flotation concentrates, Minerals Engineering 20, 722–728.

[17] **Yiu Pang Hung, Norita Mohamed and Hamza Darus**, (2005). Recovery of Copper from Strong Chloride-based Solution, Journael of Applied Sciences ISSN 1812-5654.

[18] **F. Habashi**, (1997). Handbook of extractive metallurgy, Wiley, V. 3, 1215-1268.

[19] **Zbigniew Hubicki, Halina Hubicka**, Studies of extractive removal of silver (I) from nitrate solutions by Cyanex 47 1 X, Department of Inorganic Chemistry, Faculty ofChemistry, Maria Curie-Sklodowska, 20-031 Lublin, Poland.

[20] **Z. Zhu, W. Zhang, Y. Pranolo, C.Y. Cheng**, (2012). Separation and recovery of copper, nickel, cobalt and zinc in chloride solutions by synergistic solvent extraction, Hydrometallurgy, 127–128, 1–7.

[21] **A. Fernandes, J. C. Afonso, A. J. B. Dutra**, (2013), Separation of nickel (II), cobalt (II) and lanthanides from spent Ni-MH batteries by hydrochloric acid leaching, solvent extraction and precipitation, Hydrometallurgy, 133, 37–43.

[22] **Jae-chun Lee a, Eun-young Kim, Ji-Hye Kim, Wonbaek Kim, Byung-Soo Kim, Banshi D. Pandey**, (2011). Recycling of WC–Co hardmetal sludge by a new hydrometallurgical route, Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials 29 (2011) 365–371.

[23] **T.C. Cumhuriyet Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Met-2016 Üretim Metalurjisi Lab.**

EKLER

Çizelge A: Hurda elmas kesici uç çözeltilerinin kimyasal analiz sonuçları.

Çizelge B: Solvent ekstraksiyon işlemleri sonrası elde edilen çözeltilerin kimyasal analiz sonuçları.

EK A

Çizelge A. 1: Kral suyu çözeltisi ile çözümlendirmede sıcaklığın etkisi.

Sıcaklık(°C)	Verim(%)
25	90,5
40	90,77
50	98
60	98,4

Çizelge A. 2: Kral suyu çözeltisi ile çözümlendirmede sürenin etkisi.

Zaman(Saat)	Verim(%)
2	98,3
2,5	93,7
3	90,5
3,5	95,19
4	91,46
4,5	99,93

Çizelge A. 3: 150 ml HNO_3 ve 50 ml HCl çözeltisi ile çözümlendirmede sıcaklığın etkisi.

Sıcaklık(°C)	Verim(%)
25	99,6
40	96,6
50	95,4
60	94,5

Çizelge A. 4: 150 ml HNO_3 ve 50 ml HCl çözeltisi ile çözümlendirmede sürenin etkisi.

Zaman(Saat)	Verim(%)
2	99,1
2,5	92,7
3	99,6
3,5	98,3
4	99,9
4,5	99,5

EK B

Çizelge B. 1: LIX 84I ile yükleme sonrası çeşitli pH değerlerinde bakır ve bazı metallerin geri kazanımı (ppm).

pH	Sn	Cu	Fe	Zn	Ag	Co	Ni
-0,7	1022	1070	1640	115.6	9	5144	59.13
0.05	465,8	91,54	1313,6	94,4	7	5060	44,02
0.1	758,8	320,24	1676,8	97,2	11,6	5256	47,36
0.22	719,4	585,6	1474,8	125,6	21,6	6544	31,74

Çizelge B. 2: LIX 84I ile yükleme deneyleri ardından çözeltide kalan metal iyonı miktarları (ppm).

Ç/O	Cu	Zn	Sn	Co	Fe	Ni	Ag
5 / 1	7108	129,2	869,2	6172	1816	62.50	7,4
4 / 1	8008	135,2	920,8	6400	1894	66.10	8,4
3 / 1	6576	135,2	927,4	6238	1841	66,85	8,6
2 / 1	8460	144,8	995	6868	1964	66,85	9,4
1 / 1	10980	136,8	913,4	6944	1964	64.85	8,6
1 / 2	10916	153	933,3	7300	1964	66,85	9,2
1 / 3	10084	153	748	7300	1964	66,85	9,6
1 / 4	9184	153	634.4	7300	1964	66,85	9,6
1 / 5	1070	115,6	995	5144	1640	59.13	9,0

Çizelge B. 3: LIX 84I ile yükleme deneyleri sonrası organiğe geçen metallerin verimleri (%).

Ç/O	Cu	Fe	Ni	Ag	Co	Zn	Sn
5 / 1	35,26	7,53	6,5	80,52	15,45	15,55	12,64
4 / 1	27,06	3,56	1,12	77,89	12,32	11,63	7,45
3 / 1	40,1	6,26	0	77,36	14,54	11,63	6,79
2 / 1	22,95	0	0	75,26	5,91	5,35	0
1 / 1	0	0	2,99	77,36	4,87	10,58	8,2
1 / 2	0,58	0	0	75,78	0	0	6,2
1 / 3	8,16	0	0	74,73	0	0	24,82
1 / 4	17,96	0	0	74,73	0	0	36,24
1 / 5	90,25	16,49	11,54	76,31	29,53	24,44	0

Çizelge B. 4: LIX 984N ile yükleme sonrası geri kazanılan bakır ve gümüş miktarları (ppm).

pH	Cu	Ag
-0,7	6278	12,75
0,05	983,7	10,75
0,1	773,4	10,12
0,25	933,11	25,76

Çizelge B. 5: LIX 984N ile yükleme sonrası geri kazanılan bakır ve gümüş miktarları (%).

Ç/O	Cu	Ag
5 / 1	18,4	72,6
4 / 1	24,3	70,7
3 / 1	30,6	70,7
2 / 1	37,8	69,7
1 / 1	42,6	71,3
1 / 2	52,3	61,8
1 / 3	75,7	75,3
1 / 4	76,4	72,2
1 / 5	87,1	70,3

Çizelge B. 6: Yüklü LIX 984N organiği ile sıyırma sonrası çözeltiye geçen bakır ve gümüş miktarları (ppm).

Ç/O	Cu	Ag
5 / 1	241,6	1,25
4 / 1	350,3	1,2
3 / 1	387	1,4
2 / 1	687	1,25
1 / 1	1271	1,2
1 / 2	2238	1,25
1 / 3	3092	1,3
1 / 4	4082,5	2,2
1 / 5	4960	1,5

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad **:** Meltem Ergün

Doğum Yeri ve Tarihi **:** Diyarbakır / 13.01.1991

E-posta **:** meltemergun@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** **:** 2014, Marmara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
- **Yüksek Lisans :** 2016, İstanbul Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği