



Eti Gümüş Maden İşletmeleri Atık Barajlarındaki Gümüşün Geri Kazanımına Asit Liçinin Etkisi

Selçuk Yaman¹, Rukiye Saygılı Canlıdınç^{1*}, Ferda Özmal², Yunus Erdoğan¹

^{1*} Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kütahya, Türkiye, (ORCID: 0000-0002-5309-5264, 0000-0002-3942-3196, 0000-0002-0383-0793), selcuk-yaman43@hotmail.com, rukiye.saygili@dpu.edu.tr, yunus.erdogan@dpu.edu.tr

² Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyokimya Bölümü, Kütahya, Türkiye (ORCID: 0000-0002-8393-5279), ferda.ozmal@dpu.edu.tr

(İlk Geliş Tarihi 10 Ağustos 2020 ve Kabul Tarihi 7 Ocak 2021)

(DOI: 10.31590/ejosat.778840)

ATIF/REFERENCE: Yaman, S., Saygılı Canlıdınç, R., Özmal, F. & Erdoğan, Y. (2021). Eti Gümüş Maden İşletmeleri Atık Barajlarındaki Gümüşün Geri Kazanımına Asit Liçinin Etkisi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (21), 1-16.

Öz

Günümüzde gümüş üretimi geleneksel olarak siyanür yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Üretime alınan gümüş cevheri, siyanür liçinden sonra katı atık barajlarına gönderilmektedir. Barajlardaki bu atıkların gümüş tenörünün oldukça yüksek olduğu bilinmektedir. Bu çalışmada, atık barajlarındaki yüksek tenörlü gümüşün geri kazanılmasında asit liçi yapılarak verimin artırılması hedeflenmiştir. Eti Gümüş Maden İşletmeleri'ne (Kütahya) ait gümüş cevheri atık barajlarından temsili olarak alınan harmanlanmış numuneler çeneli kırıcıda öğütülmüş, tane boyutu analizi yapılmış ve ardından yapılan ön denemelerle sülfirik asit liçi uygun görülmüş ve farklı konsantrasyonlardaki sülfirik asit (H₂SO₄) çözeltileri ile 25 °C ve 100 °C'de ön aktivasyon liçine tabi tutulmuştur. Bu ön aktivasyon işleminden sonraki aşamada sodyum siyanür (NaCN) kullanılacağı için hazırlanan liçin pH'ı kireç ile 10,50-12,00 aralığına ayarlanmış ve daha sonra NaCN liçi uygulanmıştır. NaCN liçi sonrası atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) ile gümüş tayini yapılarak, atıklardan gümüşün % geri kazanım miktarları hesaplanmıştır. Ayrıca H₂SO₄ ön aktivasyon işleminin, numunelerdeki diğer metalleri uzaklaştırma etkisini görmek için numunelerin önce ham halde daha sonra H₂SO₄ ve NaCN liçi sonrası kurutulan katılarından induktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ile metal tayinleri yapılmıştır. Analiz sonuçlarından H₂SO₄'ün metal kirliliğini büyük oranda uzaklaştırdığı tespit edilmiştir. H₂SO₄ çözeltilerinin konsantrasyonu arttıkça metal kirliliklerinden uzaklaşan numunelerin, siyanür liçi sonucunda gümüş kazanım veriminde de %17,6'dan %31,7'ye artış sağlandığı görülmüştür. H₂SO₄ liçinde sıcaklığın artırılmasının geri kazanım verimine etkisi olmadığı, bu artışın sadece H₂SO₄ miktarındaki artış ile orantılı olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Gümüşün geri kazanımı, Sodyum siyanür, Sülfirik asit liçi, Atomik absorpsiyon spektrometresi.

The Effect of Acid Leaching on the Recovery of Silver from the Waste Dams of Eti Silver Mining Companies

Abstract

Recently, the silver is traditionally produced with cyanide method. The silver ore taken into production process is sent to solid waste dams after the cyanide leaching. It is known that the silver grade of these wastes is quite high. In this study, it is aimed to increase the silver recovery efficiency from high grade silver in waste dams by making acid leaching. Blended samples taken from the silver ore waste dams belonging to Eti Silver Mining Company (Kütahya) were ground in a crusher, grain size analysis was performed and then sulfuric acid leaching process has been found suitable with the preliminary experiments and pre-activation leaching with different concentrations of sulfuric acid (H₂SO₄) at 25 °C and 100 °C were applied. Since sodium cyanide (NaCN) will be used in the next stage after this pre-activation process, the pH of the prepared leach solution has been adjusted to the range of 10.50-12.00 range with lime and then NaCN leaching has been carry out. Silver analysis was performed with atomic absorption spectrometry (AAS) at the end of the leaching process and the recovery percent of silver from wastes was calculated. In addition, in order to see the effect of H₂SO₄ pre-activation process in removing other metals in the samples, metal analyzes were performed with inductively coupled plasma-optic emission spectrometry (ICP-OES) from the solids of the samples in the raw form and then dried samples after leaching with H₂SO₄ and NaCN. From the results of the analysis, it has been determined that H₂SO₄ significantly removed the metal pollution. As the concentration of H₂SO₄ increased, the samples that were removed away from metal impurities showed higher silver recovery yields. As a result of cyanide leaching, it was seen that the yield of silver recovery was increased from 17.6% to 31.7%. It was concluded that increasing the temperature in H₂SO₄ leaching had no effect on the recovery efficiency and this increase was related to the increase only in the amount of H₂SO₄.

Keywords: Recovery of silver, Sodium cyanide, Sulfuric acid leaching, Atomic absorption spectrometry.

* Sorumlu Yazar: rukiye.saygili@dpu.edu.tr

1. Giriş

Gümüş; yüksek erime noktasına sahip, asite karşı dirençli, elektriksel iletkenliği yüksek, alaşım yapabilme özelliği olan, yumuşak ve X-ışınlarına dayanıklı bir element olması sebebiyle elektronik endüstrisinde yer alan önemli metallerden biridir (Castro ve ark., 2015; Tao ve ark., 2012; Wang ve ark., 2015; Li ve ark., 2017). Bunun dışında gümüşün radyografi ve fotoğrafçılık alanları ile dezenfektan olarak atıksu iyileştirmede ve değerli takı, süs eşyaları yapımında kullanımı diğer bilinen tüketim alanlarıdır (Butterman and Hilliard 2005; de Freitas ve ark., 2018, Feritias ve ark., 2019, Ali ve ark., 2019, Dao Ho ve ark., 2020). Gümüş diğer metaller ile karşılaştırıldığında, en yüksek ısı ve elektriksel iletkenliğe sahip olan ve yansıtıcı olarak da kullanılan metaldir. Bu özellikleri sayesinde; camların yansıtıcı olarak kullanılması için kaplanması, elektriksel iletimin sağlanması için elektrik şartlarında ve birçok kimyasal reaksiyonda katalizör görevinde kullanımı gibi sayısız birçok kullanım alanı bulunmaktadır (Gabriela ve ark., 2012). Gümüş; altın, çinko, bakır, kurşun üretimi sırasında yan ürün olarak ya da doğrudan cevherlerden elde edilir (Feritias ve ark., 2019, Huerta-Rosas ve ark., 2020, Qin ve ark., 2020). Ancak önümüzdeki yıllarda dünyanın gümüş talebinin, cevher yataklarındaki tahmini gümüş miktarını aşacağı düşünülmektedir (Yang ve ark., 2017, Chuang ve ark., 2016). Bu nedenle gümüş üretimi esnasında oluşan atıklardan gümüşün pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemlerle geri kazanımı büyük önem arz etmektedir (Quinet ve ark., 2005).

Günümüzde gümüş üretimi geleneksel olarak, basit ve ucuz bir yöntem olan siyanürleme ile gerçekleştirilmektedir (İbrahim ve ark., 2014, Zhang ve ark., 2020, Das ve ark., 2020). Ülkemizin ilk ve tek gümüş üreticisi olan Eti Gümüş A.Ş. (Kütahya) tesislerinde de bu yöntem uygulanmakta ancak düşük verimler ile üretim yapılabilmektedir. Tesisin tüvenan cevher üretim kapasitesi yıllık 12 milyon tondur ve aylık 24 ton %99,99 saflıkta granül gümüş üretimi gerçekleştirilmektedir. Üretime alınan cevherin, siyanür liçinden sonra kalan katı atığı, atık barajlarına gönderilmektedir. Barajlardaki atığın gümüş tenörü yaklaşık 90-100 g/t dur (Yaman, 2019). Yüksek tenörlü gümüşün geri kazanım veriminin artırılması için asit liçi uygulanması ya da daha küçük tane boyutlarında çalışılması gerekmektedir (Celep ve ark., 2019). Bu çalışmada, atık barajlarından alınan harmanlanmış numune, ön asit liçine tabi tutularak numunenin metal kirliliklerinin uzaklaştırılması sağlandıktan sonra siyanür liçi ile gümüşün geri kazanımı araştırılmıştır. Asit liçi ya da daha küçük tane boyutunun atık barajında verimlilik için etkili olma nedeni, tüvenan cevherdeki gümüşün yaklaşık %30'unun silis minareli içerisine hapsolmuş durumda olmasıdır ve bu işlemler sayesinde, silis mineralinin kaplanmış olduğu gümüş, siyanür ile temas edebilir hale getirilmektedir. Gümüşün metalik hale getirilmesi işlemi olan Merrill-Crowe prosesinde kullanılan metalik çinko atık barajında çinko oksit formunda bulunur. Eti Gümüş A.Ş işletmesinde metalik çinko, sıvıdaki gümüş değerinin beş katı kadar kullanılmaktadır. Atık barajında bulunan çinko oksit ortamdan uzaklaştırılmadığı takdirde Merrill-Crowe prosesinin son aşamasında gerçekleştirilen Zn-Ag yer değiştirme tepkimesini engellemektedir. Bundan dolayı ortamdaki çinko-oksit ve diğer metal-oksit formları sülfürik asit ön aktivasyon liçi ile uzaklaştırılarak verimliliğin artırılması amaçlanmıştır. Yapılan denemelerde ortamda bulunan istenmeyen metal formların uzaklaştırıldığı ICP-OES sonuçları ile gözlemlenmiştir. H₂SO₄ konsantrasyonu arttıkça metal

kirliliklerinden uzaklaşan numunenin siyanür liçi sonucunda % veriminin de arttığı deneysel olarak yapılan çalışmalarda görülmüştür.

2. Materyal ve Metot

2.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

Deneysel kısımda, ilk olarak Eti Gümüş Maden İşletmeleri'ne (Kütahya) ait gümüş cevheri atık barajlarından temsili olarak harmanlanmış numuneler alınmıştır. Numunenin tane boyutu analizi Malvern Mastersizer 2000 MU cihazı ile yapılmıştır. Deneysel (H₂SO₄, %95-97 Merck), kireç, sodyum siyanür (NaCN, Merck), hidroklorik asit (HCl, Merck), nitrik asit (HNO₃, Merck), perklorik asit (HClO₄, Merck), hidroflorik asit (HF, Merck) ve gümüş nitrat (AgNO₃, Merck) kullanılmıştır. Numunelerin metal tayinleri Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS, Varian-FS240) ve İndüktif Eşleşmiş Plazma/Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES, AnalyticJena) cihazları ile yapılmıştır. Deney sırasında kullanılacak olan cam malzemelerin tamamı ve karıştırıcı balıklar kral suyu ile temizlenmiş ve 18 MΩ'luk analitik saflıkta olan saf su ile yıkandıktan sonra etüvde kurutulmuştur.

2.2. Numune Hazırlama

Eti Gümüş A. Ş'ye (Kütahya) gümüş cevheri atık barajlarından temsili olarak harmanlanmış numuneler çeneli kırıcıda 4,75 mm'nin altına kadar kırılmıştır. Numuneler harmanlama ve örnek bölücüyle 1'er kg'a ayrılarak paketlenmiştir. Öğütme işlemi, laboratuvar ölçekli çubuklu değirmende yapılmıştır. Laboratuvar tipli değirmenin şarj oranı %27, iç çapı 19,5 cm ve iç uzunluğu 30 cm silindirik çubuklu değirmende "yaş öğütme" yapılmıştır. Öğütme işleminde 1 kg örnek, %50 katı oranı ile 76 dev/dk dönme hızı olacak şekilde ayarlanıp tane boyutu (d80) 75 µm boyutuna öğütülmüştür.

H₂SO₄ ve NaCN liçi deneylerinde kullanılacak harman cevher, ince öğütme amacıyla laboratuvar ölçekli karıştırılmalı değirmende öğütülmüştür. Öğütücü ortam olarak alüminyum oksit esaslı zirkon ile güçlendirilmiş mikro bilye (DMM AZ 2000®) kullanılmıştır. Numune, 30 dk ince öğütülmüş ve öğütme esnasında belirlenen sürelerde pulptan örnek numune alınarak Malvern Mastersizer 2000 MU cihazıyla boyutları ölçülmüştür. Tane boyut analizleri 4 tekrarın ortalaması alınarak yapılmıştır. Yapılan ölçümlerin sonucunda ise deneylerde kullanılacak cevherin tane boyutu (d80) 75 µm olarak belirlenmiştir.

3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

3.1. Laboratuvar Ölçekli Geri Kazanım Deney Sonuçları

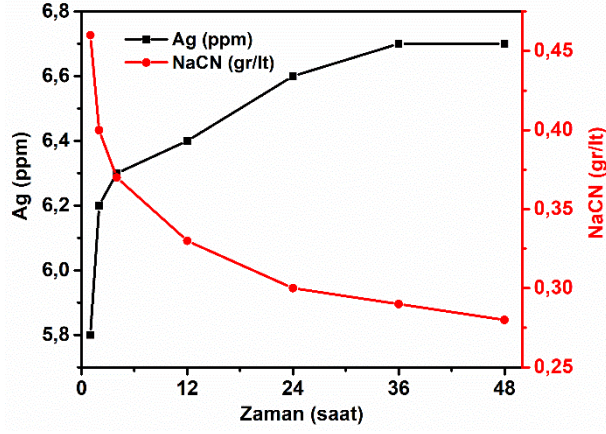
Bu çalışma kapsamında harman cevherin ve siyanür liçine tabii tutulan cevherin parametreleri aşağıdaki Tablo 3.1'de gösterilmiştir. Zamana bağlı olarak Ag (ppm) ve NaCN (gr/lt) sonuçları Şekil 3.1 ve 3.2'de gösterilmiştir. H₂SO₄ ön aktivasyon liç işlemine 500 gr katı ile başlanmış sonrasında süzülen katı yıkanmış ve kurutulmuştur. Homojen numune ayırımını sağlamak için 4'leme metodu kullanılmıştır. 4'leme metodu numunenin 4 eşit parçaya ayrıldığı karşılıklı çapraz iki bölümünün alınarak tekrar istenilen numune miktarına getirilene kadar bu işlemin devam ettirilmesidir. Bu işlemlerden sonra numune içerisinden 350 gr katı alınarak NaCN liç işlemi

gerçekleştirilmiştir. Arta kalan yaklaşık 150 gr numune elementel analiz için ayrılmıştır. Oda sıcaklığında pH ın 10,50-12,00 arasında tutulduğu deney şartları oluşturulmuştur. 0,2 M H₂SO₄ asit ön aktivasyon liçi ile sıvıya geçen ve katıda kalan Ag (ppm) değerlerinde değişiklik olduğu görülmektedir. NaCN liçi sonu katı 4'lü asit çözündürülmesi (HNO₃; HCl; HClO₄; HF karışımı) yapılarak katıda kalan Ag değeri AAS cihazı ile okunmuş ve % verim hesabı yapılmıştır. Hiçbir ön aktivasyon

asit liçi işlemi yapılmadan sadece NaCN liçi yapıldığında verimliliğin Tablo 3.1.'de %17,6 olduğu görülmektedir. Tablo 3.2 ve 3.3'de, 0,2 M H₂SO₄ ön aktivasyonu işlemlerinin 25 °C ve 100 °C'de siyanür liçinden elde edilen sonuçlar karşılaştırılmış, uygulanan 25 °C'de 0,2 M'lık H₂SO₄ ön aktivasyonunun siyanür liçi sonrası sıvıya geçen Ag miktarı %17,6'dan %24,7'ye bir artış göstermiştir.

Tablo 3.1. 1,2,3,4. Atık Barajından Alınan Harman Cevher Orijinal Numunesinin NaCN Liçi Parametreleri

Deney Kodu	Baraj Atığı Harmanlanmış Cevher Orijinal Numune		Tane Boyutu	74µ		
Liç Sırası	-		Katı Oranı, %	32		
Numunenin Cinsi	1.,2.,3.,4., Atık Barajından Alınan Harman Cevher		NaCN Konsantrasyonu	0.5 g/L		
Katı Numune Miktarı (g)	350		pH Değeri	10,50-11,50		
Sıvı Hacmi (mL)	744		Liç Süresi	48 Saat		
Numunenin Tenörü (g/ton)	91		O ₂ Miktarı	~5,8 mg/L		
DENEY AŞAMASI						
Deney Saati	O ₂ (mg/L)	pH	Serbest NaCN (g/L)	Sıvıda Çözünen Ag (mg/L)	Katıda Kalan Ag Miktarı (g/t)	İlaveler
0	5,8	10,90	0,50	0	91	
1	5,7	11,39	0,46	5,8±0,2		
2	5,9	11,24	0,40	6,2±0,3		
4	5,8	11,12	0,37	6,3±0,4		
12	5,9	10,86	0,33	6,4±0,2		
24	5,7	10,62	0,30	6,6±0,3		Kireç ilavesi
36	5,8	11,10	0,29	6,7±0,2		
48	5,8	10,91	0,28	6,7±0,3		
NaCN liç sonu atık katı					75±0,3	
NaCN liç sonu % verim					17,6	



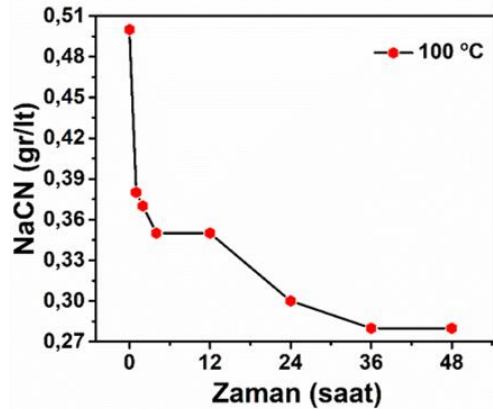
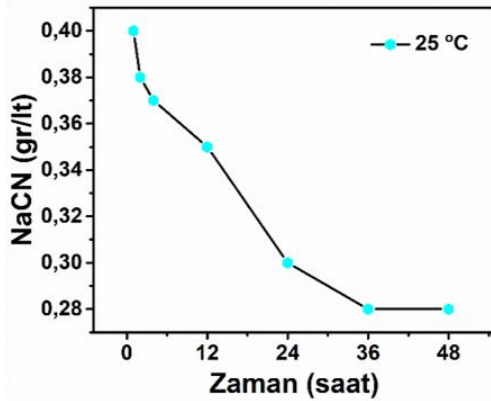
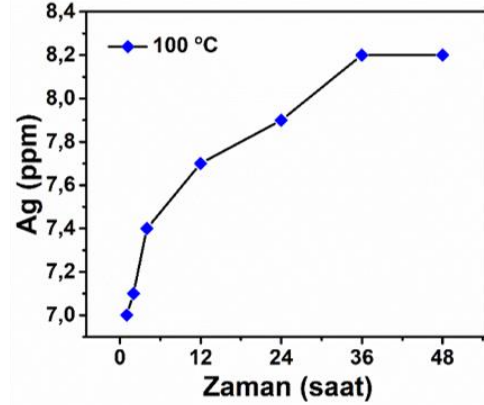
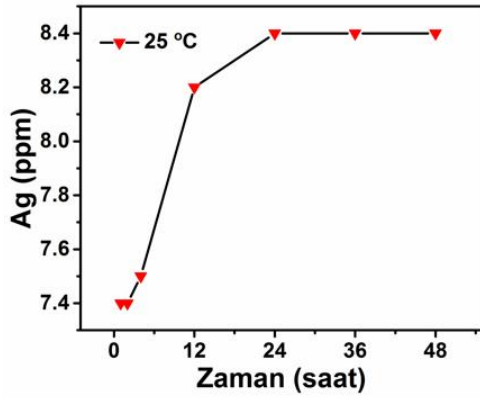
Şekil 3.1. 1,2,3,4. Baraj atığı harmanlanmış orijinal numunesinin NaCN liçi analiz sonuçları.

Tablo 3.2. 25 °C'de 0.2 M H₂SO₄ (A1) Ön Aktivasyon İşlemi Sonrası NaCN Liçi Parametre ve Sonuçları

Deney Kodu	25 °C'de 0,2 M H ₂ SO ₄ Liçi Sonrası Katsısı (A1)		Tane Boyutu	74µ		
Liç Sırası	1		Katı Oranı, %	32		
Numunenin Cinsi	1.,2.,3.,4., Atık Barajından Alınan Harman Cevher		NaCN Konsantrasyonu	0.5 g/L (0.372 g NaCN ilave)		
Katı Numune Miktarı (g)	350		pH Değeri	10,50-11,50		
Sıvı Hacmi (mL)	744		Liç Süresi	48 Saat		
Numunenin Tenörü (g/ton)	94,9±0,1		O ₂ Miktarı	~5,8 mg/L		
DENEY AŞAMASI						
Deney Saati	O ₂ (mg/L)	pH	Serbest NaCN (g/L)	Sıvıda Çözünen Ag (mg/L)	Katıda Kalan Ag Miktarı (g/t)	İlaveler
0	5,8	10,55	0,50	0		
1	5,7	10,90	0,40	7,4±0,3		
2	5,9	10,85	0,38	7,4±0,1		
4	5,8	10,75	0,37	7,5±0,4		
12	5,9	10,61	0,35	8,2±0,3		
24	5,7	10,25	0,30	8,4±0,1		
36	5,8	10,46	0,28	8,4±0,2		
48	5,8	10,30	0,28	8,4±0,5		
NaCN liç sonu atık katı					71,4±0,5	
NaCN liç sonu % verim					24,7	

Tablo 3.3. 100 °C'de 0,2 M H₂SO₄ (A2) Ön Aktivasyon İşlemi Sonrası NaCN Liçi Parametre ve Sonuçları

Deney Kodu	100 °C'de 0,2 M H ₂ SO ₄ Liçi Sonrası Katısı (A2)		Tane Boyutu	74µ		
Liç Sırası	2		Katı Oranı, %	32		
Numunenin Cinsi	1.,2.,3.,4., Atık Barajından Alınan Harman Cevher		NaCN Konsantrasyonu	0.5 g/L (0.372 g NaCN ilave)		
Katı Numune Miktarı (g)	350		pH Değeri	10,50-11,50		
Sıvı Hacmi (mL)	744		Liç Süresi	48 Saat		
Numunenin Tenörü (g/ton)	95,1±0,2		O ₂ Miktarı	~5,8 mg/L		
DENEY AŞAMASI						
Deney Saati	O ₂ (mg/L)	pH	Serbest NaCN (g/L)	Sıvıda Çözünen Ag (mg/L)	Katıda Kalan Ag Miktarı (g/t)	İlaveler
0	5,8	10,70	0,50	0		
1	5,7	11,10	0,38	7,0±0,2		
2	5,9	11,00	0,37	7,1±0,5		
4	5,8	10,85	0,35	7,1±0,4		
12	5,9	10,71	0,35	7,7±0,5		
24	5,7	10,40	0,30	7,9±0,6		
36	5,8	10,42	0,28	8,2±0,6		
48	5,8	10,32	0,28	8,2±0,3		
NaCN liç sonu atık katı					70,6±0,6	
NaCN liç sonu % verim					25,8	



Şekil 3.2. 25 °C ve 100 °C'de 0,2 M H₂SO₄ ön liçi sonrası atık katısı ile yapılan NaCN liçinin zamana bağlı NaCN sarfıyatı ve sıvıdaki gümüş miktarları.

Tablo 3.4.'de 25 °C'de 0,4 M H₂SO₄ 2 saat ön aktivasyon işlemi sonrası siyanür liçi deney sonuçları, Tablo 3.5.'de ise 100 °C'de 0,4 M H₂SO₄ 2 saat ön aktivasyonu sonrası siyanür liçi sonuçları ve parametreleri gösterilmiştir. Zamana bağlı olarak Ag (ppm) ve NaCN (gr/lt) sonuçları Şekil 3.3'de verilmiştir. 0,4 M H₂SO₄ asit ön aktivasyon liçi ile bir önceki çalışmaya göre sıvıya geçen ve katıda kalan Ag (ppm) değerlerinde değişiklik olduğu görülmektedir. NaCN liçi sonu

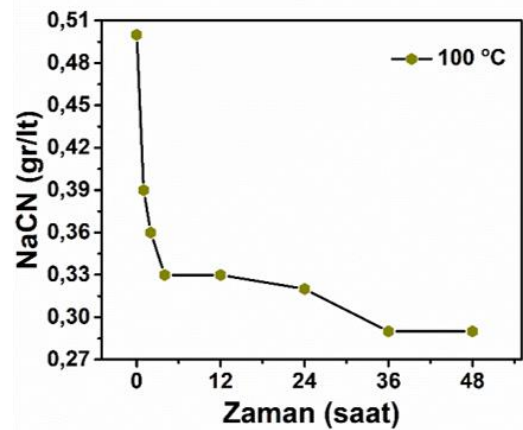
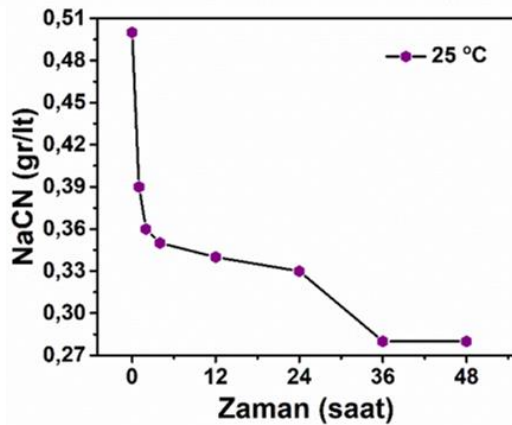
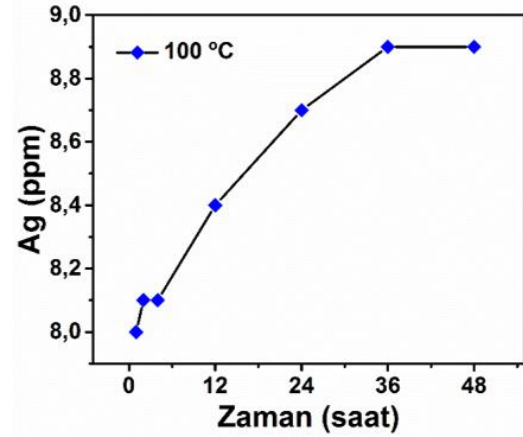
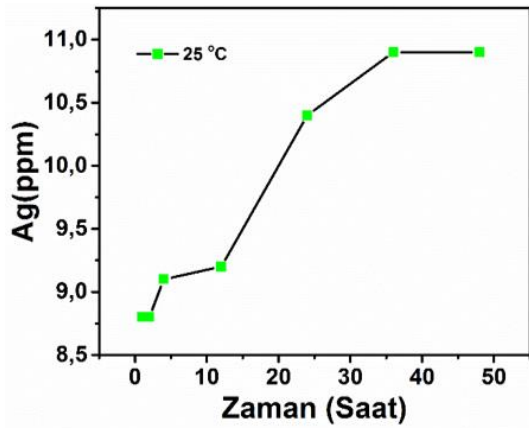
katıda kalan Ag değeri AAS cihazı ile okunmuş ve % verim hesabı yapılmıştır. Hiçbir ön aktivasyon asit liçi işlemi yapılmadan sadece NaCN liçi yapıldığında verimliliğin Tablo 3.1.'de %17,6 olduğu görülmektedir. Tablo 3.4.'de yapılan çalışma şartlarına göre % verim 27,5 ve Tablo 3.5.'de yapılan çalışma şartlarına göre % verim 27,8 oranına yükseldiği deneysel verilerle gösterilmiştir.

Tablo 3.4. 25 °C'de 0,4 M H₂SO₄ (B1) Ön Aktivasyon İşlemi Sonrası NaCN Liçi Parametre ve Sonuçları

Deney Kodu	25 °C'de 0,4 M H ₂ SO ₄ Liçi Sonrası Kattısı (B1)		Tane Boyutu	74µ		
Liç Sırası	1		Katı Oranı, %	32		
Numunenin Cinsi	1.,2.,3.,4., Atık Barajından Alınan Harman Cevher		NaCN Konsantrasyonu	0.5 g/L (0.372 g NaCN ilave)		
Katı Numune Miktarı (g)	350		pH Değeri	10,50-11,50		
Sıvı Hacmi (mL)	744		Liç Süresi	48 Saat		
Numunenin Tenörü (g/ton)	95,7±0,3		O ₂ Miktarı	~5,8 mg/L		
DENEY AŞAMASI						
Deney Saati	O ₂ (mg/L)	pH	Serbest NaCN (g/L)	Sıvıda Çözünen Ag (mg/L)	Katıda Kalan Ag Miktarı (g/t)	İlaveler
0	5,8	10,60	0,50	0		
1	5,7	10,80	0,40	8,8±0,4		
2	5,9	10,73	0,38	8,8±0,5		
4	5,8	10,65	0,37	9,1±0,3		
12	5,9	10,41	0,35	9,2±0,3		
24	5,7	10,31	0,30	10,4±0,5		
36	5,8	10,16	0,28	10,9±0,3		
48	5,8	10,07	0,28	10,9±0,2		
NaCN liç sonu atık katı					69,4±0,8	
NaCN liç sonu % verim					27,5	

Tablo 3.5. 100 °C'de 0,4 M H₂SO₄ (B2) Ön Aktivasyon İşlemi Sonrası NaCN Liçi Parametre ve Sonuçları

Deney Kodu	100 °C'de 0,4 M H₂SO₄ Liçi Sonrası Katısı (B2)		Tane Boyutu	74µ		
Liç Sırası	2		Katı Oranı, %	32		
Numunenin Cinsi	1.,2.,3.,4., Atık Barajından Alınan Harman Cevher		NaCN Konsantrasyonu	0.5 g/L (0.372 g NaCN ilave)		
Katı Numune Miktarı (g)	350		pH Değeri	10,50-11,50		
Sıvı Hacmi (mL)	744		Liç Süresi	48 Saat		
Numunenin Tenörü (g/ton)	96±0,4		O₂ Miktarı	~5,8 mg/L		
DENEY AŞAMASI						
Deney Saati	O₂ (mg/L)	pH	Serbest NaCN (g/L)	Sıvıda Çözünen Ag (mg/L)	Katıda Kalan Ag Miktarı (g/t)	İlaveler
0	5,8	10,70	0,50	0		
1	5,7	11,00	0,39	8,0±0,4		
2	5,9	10,95	0,36	8,1±0,5		
4	5,8	10,90	0,33	8,1±0,5		
12	5,9	10,75	0,33	8,4±0,3		
24	5,7	10,56	0,32	8,7±0,2		
36	5,8	10,45	0,29	8,9±0,3		
48	5,8	10,39	0,29	8,9±0,3		
NaCN liç sonu atık katı					69,3±0,5	
NaCN liç sonu % verim					27,8	



Şekil 3.3. 25 °C ve 100 °C'de 0,4 M H₂SO₄ ön liçi sonrası atık katısı ile yapılan NaCN liçinin zamana bağlı NaCN sarfiyatı ve sıvıdaki gümüş miktarları.

Tablo 3.6.'de 25 °C'de 0,6 M H₂SO₄ ön aktivasyon işlemi sonrası siyanür liçi deney sonuçları, Tablo 3.7.'de ise 100 °C'de 0,6 M H₂SO₄ ön aktivasyonu sonrası siyanür liçi sonuçları ve parametreleri gösterilmiştir. Zamana bağlı olarak Ag (ppm) ve NaCN (gr/lit) sonuçları Şekil 3.4'de verilmiştir. Optimum deney koşullarında 0,2 M ve 0,4 M H₂SO₄ liçi ile 0,6 M H₂SO₄

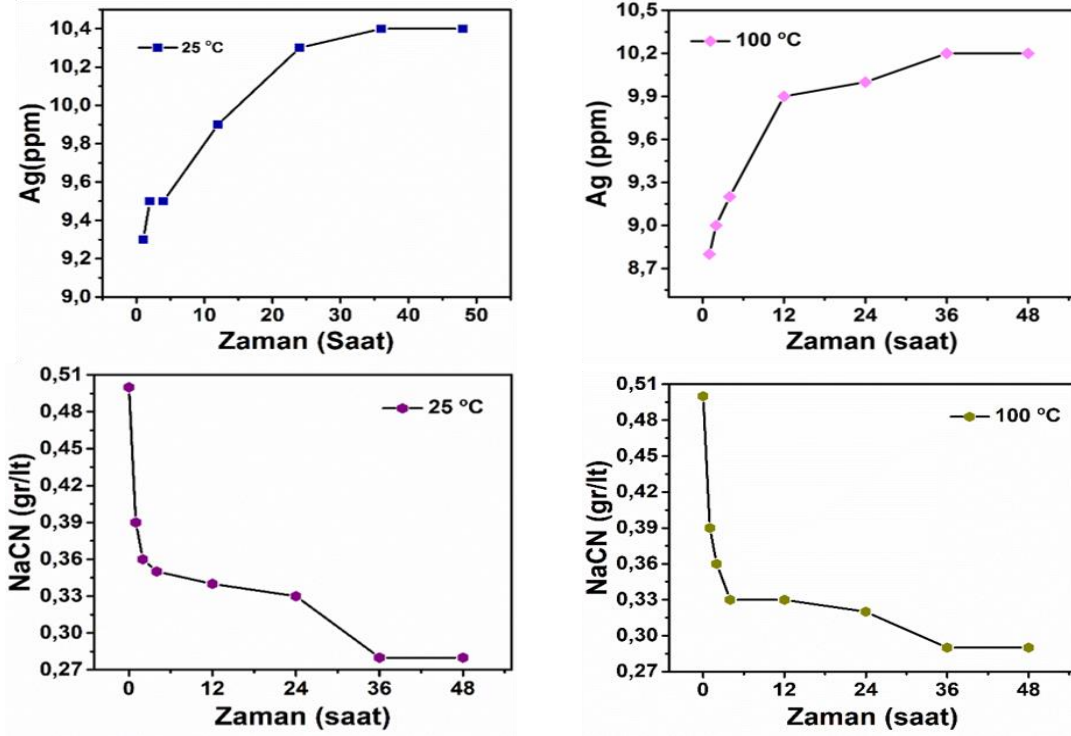
asit ön aktivasyon liçi sonrası Ag (ppm) değerleri kıyaslanmıştır. NaCN liçi sonu katıda kalan Ag değeri AAS cihazı ile okunmuş ve % verim hesabı yapılmıştır. Tablo 3.6.'da yapılan çalışma şartlarına göre % verim 28,7 ve Tablo 3.7.'de yapılan çalışma şartlarına göre % verim 28,8 olarak arttığı görülmüştür.

Tablo 3.6. 25 °C'de 0,6 M H₂SO₄ (C1) Ön Aktivasyon İşlemi Sonrası NaCN Liçi Parametre ve Sonuçları

Deney Kodu	25 °C'de 0,6 M H ₂ SO ₄ Liçi Sonrası Katsı (C1)			Tane Boyutu	74µ	
Liç Sırası	1			Katı Oranı, %	32	
Numunenin Cinsi	1.,2.,3.,4., Atık Barajından Alınan Harman Cevher			NaCN Konsantrasyonu	0,5 g/L (0,372 g NaCN ilave)	
Katı Numune Miktarı (g)	350			pH Değeri	10,50-11,50	
Sıvı Hacmi (mL)	744			Liç Süresi	48 Saat	
Numunenin Tenörü (g/ton)	96,6±0,6			O ₂ Miktarı	~5,8 mg/L	
DENEY AŞAMASI						
Deney Saati	O ₂ (mg/L)	pH	Serbest NaCN (g/L)	Sıvıda Çözünen Ag (mg/L)	Katıda Kalan Ag Miktarı (g/t)	İlaveler
0	5,9	10,53	0,5	0		
1	5,8	10,96	0,39	9,3±0,3		
2	5,7	10,87	0,36	9,5±0,1		
4	5,8	10,70	0,35	9,5±0,4		
12	5,8	10,58	0,34	9,9±0,3		
24	5,9	10,47	0,33	10,3±0,5		
36	5,7	10,41	0,28	10,4±0,5		
48	5,8	10,36	0,28	10,4±0,5		
NaCN liç sonu atık katı					68,9±0,3	
NaCN liç sonu % verim					28,7	

Tablo 3.7. 100 °C'de 0,6 M H₂SO₄ (C2) Ön Aktivasyon İşlemi Sonrası NaCN Liçi Parametre ve Sonuçları

Deney Kodu	100 °C'de 0,6 M H₂SO₄ Liçi Sonrası Katsı (C2)		Tane Boyutu	74µ		
Liç Sırası	2		Katı Oranı, %	32		
Numunenin Cinsi	1.,2.,3.,4., Atık Barajından Alınan Harman Cevher		NaCN Konsantrasyonu	0.5 g/L (0.372 g NaCN ilave)		
Katı Numune Miktarı (g)	350		pH Değeri	10,50-11,50		
Sıvı Hacmi (mL)	744		Liç Süresi	48 Saat		
Numunenin Tenörü (g/ton)	97,1±0,4		O₂ Miktarı	~5,8 mg/L		
DENEY AŞAMASI						
Deney Saati	O₂ (mg/L)	pH	Serbest NaCN (g/L)	Sıvıda Çözünen Ag (mg/L)	Katıda Kalan Ag Miktarı (g/t)	İlaveler
0	5,7	10,62	0,5	0		
1	5,7	10,85	0,39	8,8±0,3		
2	5,8	10,77	0,36	9±0,1		
4	5,9	10,66	0,33	9,2±0,4		
12	5,9	10,54	0,33	9,9±0,3		
24	5,8	10,46	0,32	10±0,5		
36	5,7	10,38	0,29	10,2±0,5		
48	5,8	10,36	0,29	10,2±0,5		
NaCN liç sonu atık katı					69,1±0,6	
NaCN liç sonu % verim					28,8	



Şekil 3.4. 25 °C ve 100 °C'de 0,6 M H₂SO₄ ön liçi sonrası atık katsı ile yapılan NaCN liçinin zamana bağlı NaCN sarfiyatı ve sıvıdaki gümüş miktarları.

Tablo 3.8.'de 25 °C'de 0,8 M H₂SO₄ ön aktivasyon işlemi sonrası siyanür liçi deney sonuçları, Tablo 3.9.'de ise 100 °C'de 0,8 M H₂SO₄ ön aktivasyonu sonrası siyanür liçi sonuçları ve parametreleri gösterilmiştir. Zamana bağlı olarak Ag (ppm) ve NaCN (gr/lt) sonuçları Şekil 3.5'de verilmiştir. Optimum

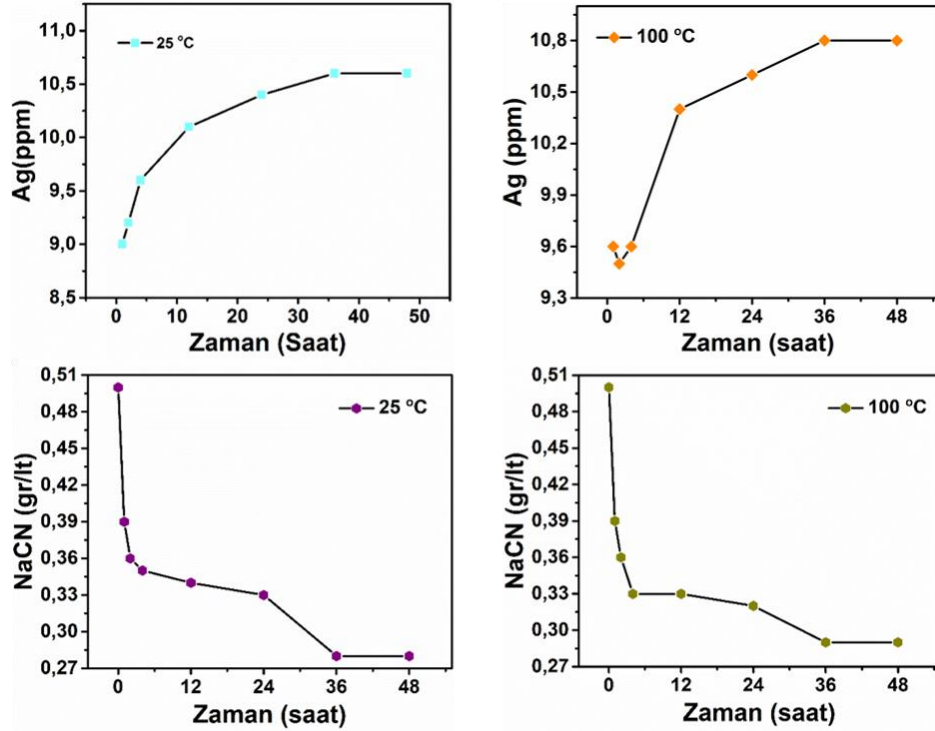
deney koşullarında 0,8 M H₂SO₄ asit ön aktivasyon liçi sonrası katıda kalan Ag miktarı AAS cihazı ile okunmuş ve % verim hesabı yapılmıştır. Tablo 3.8.'de yapılan çalışma şartlarına göre verim % 29,7 ve Tablo 3.9.'da yapılan çalışma şartlarına göre verim % 31,1 olarak hesaplanmıştır.

Tablo 3.8. 25 °C'de 0,8 M H₂SO₄ (D1) Ön Aktivasyon İşlemi Sonrası NaCN Liçi Parametre ve Sonuçları

Deney Kodu	25 °C'de 0,8 M H₂SO₄ Liçi Sonrası Katsı (D1)			Tane Boyutu	74µ	
Liç Sırası	1			Katı Oranı, %	32	
Numunenin Cinsi	1.,2.,3.,4., Atık Barajından Alınan Harman Cevher			NaCN Konsantrasyonu	0.5 g/L (0.372 g NaCN ilave)	
Katı Numune Miktarı (g)	350			pH Değeri	10,50-11,50	
Sıvı Hacmi (mL)	744			Liç Süresi	48 Saat	
Numunenin Tenörü (g/ton)	97,7±0,4			O₂ Miktarı	~5,8 mg/L	
DENEY AŞAMASI						
Deney Saati	O₂ (mg/L)	pH	Serbest NaCN (g/L)	Sıvıda Çözünen Ag (mg/L)	Katıda Kalan Ag Miktarı (g/t)	İlaveler
0	5,9	10,54	0,5	0		
1	5,9	10,87	0,39	9±0,3		
2	5,9	10,74	0,36	9,2±0,1		
4	5,7	10,70	0,35	9,6±0,4		
12	5,8	10,59	0,34	10,1±0,3		
24	5,8	10,39	0,33	10,4±0,5		
36	5,8	10,34	0,28	10,6±0,5		
48	5,9	10,31	0,28	10,6±0,5		
NaCN liç sonu atık katı				68,7±0,3		
NaCN liç sonu % verim				29,7		

Tablo 3.9. 100 °C'de 0,8 M H₂SO₄ (D2) Ön Aktivasyon İşlemi Sonrası NaCN Liçi Parametre ve Sonuçları

Deney Kodu	100 °C'de 0,8 M H₂SO₄ Liçi Sonrası Katsı (D2)		Tane Boyutu	74µ		
Liç Sırası	2		Katı Oranı, %	32		
Numunenin Cinsi	1.,2.,3.,4., Atık Barajından Alınan Harman Cevher		NaCN Konsantrasyonu	0.5 g/L (0.372 g NaCN ilave)		
Katı Numune Miktarı (g)	350		pH Değeri	10,50-11,50		
Sıvı Hacmi (mL)	744		Liç Süresi	48 Saat		
Numunenin Tenörü (g/ton)	97,6±0,4		O₂ Miktarı	~5,8 mg/L		
DENEY AŞAMASI						
Deney Saati	O₂ (mg/L)	pH	Serbest NaCN (g/L)	Sıvıda Çözünen Ag (mg/L)	Katıda Kalan Ag Miktarı (g/t)	İLAVELER
0	5,8	10,59	0,5	0		
1	5,8	10,93	0,39	9,6±0,3		
2	5,8	10,88	0,36	9,5±0,1		
4	5,9	10,82	0,33	9,6±0,4		
12	5,7	10,71	0,33	10,4±0,3		
24	5,7	10,42	0,32	10,6±0,5		
36	5,9	10,51	0,29	10,8±0,5		
48	5,9	10,38	0,29	10,8±0,5		
NaCN liç sonu atık katı					67,2±0,2	
NaCN liç sonu % verim					31,1	

Şekil 3.5. 25 °C ve 100 °C'de 0,8 M H₂SO₄ ön liçi sonrası atık katsı ile yapılan NaCN liçinin zamana bağlı NaCN sarfiyatı ve sıvıdaki gümüş miktarları.

Tablo 3.10.'de 25 °C'de 1,1 M H₂SO₄ ön aktivasyon işlemi sonrası siyanür liçi deney sonuçları, Tablo 3.11.'de ise 100 °C'de 1,1 M H₂SO₄ ön aktivasyonu sonrası siyanür liçi sonuçları ve parametreleri gösterilmiştir. Zamana bağlı olarak Ag (ppm) ve NaCN (gr/lt) sonuçları Şekil 3.6'de verilmiştir. 1,1 M H₂SO₄ asit ön aktivasyon liçi ile bir önceki çalışmaya göre

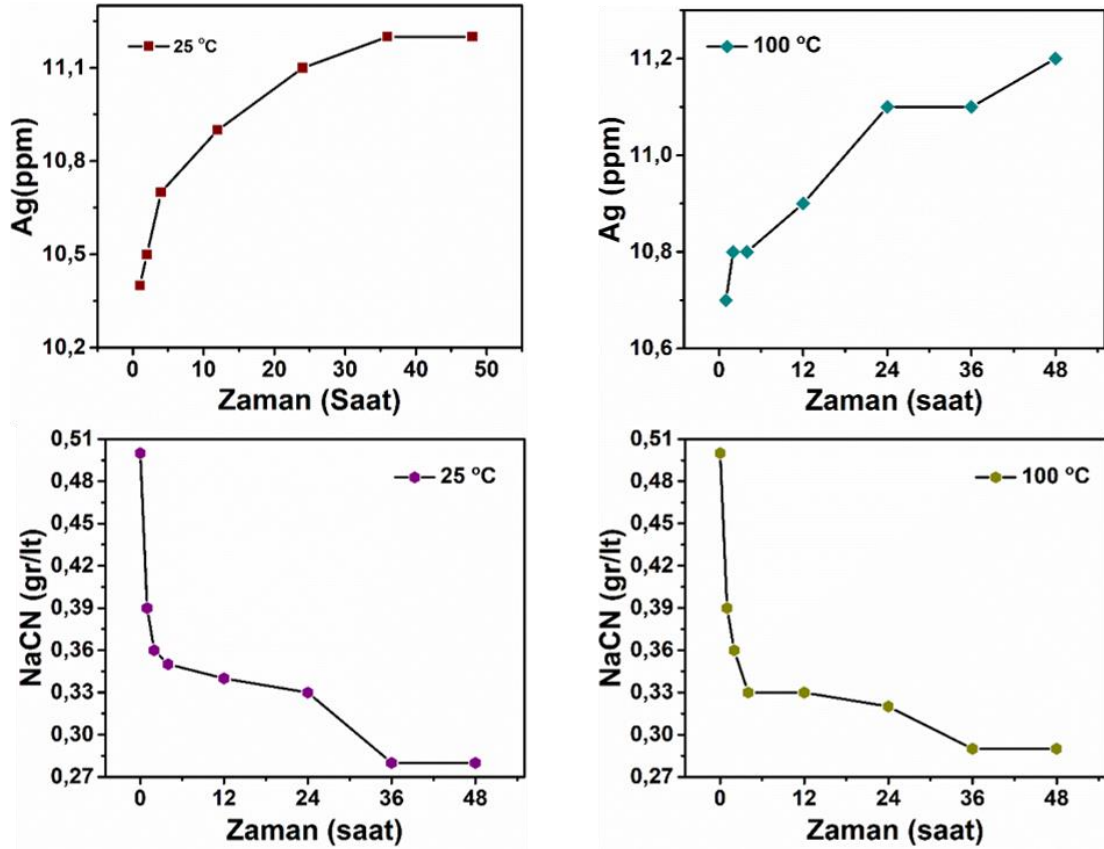
sıvıya geçen ve katıda kalan Ag (ppm) miktarında değişiklik olduğu görülmektedir. NaCN liçi sonu katıda kalan Ag miktarı AAS cihazı ile okunmuş ve Tablo 3.10.'de yapılan çalışma şartlarına göre verim % 31,5 ve Tablo 3.11.'de yapılan çalışma şartlarına göre verim % 31,7 olarak hesaplanmıştır.

Tablo 3.10. 25 °C'de 1,1 M H₂SO₄ (E1) Ön Aktivasyon İşlemi Sonrası NaCN Liçi Parametre ve Sonuçları

Deney Kodu		25 °C'de 1,1 M H ₂ SO ₄ Liçi Sonrası Katsı (E1)		Tane Boyutu		74μ
Liç Sırası		1		Katu Oranı, %		32
Numunenin Cinsi		1.,2.,3.,4., Atık Barajından Alınan Harman Cevher		NaCN Konsantrasyonu		0.5 g/L (0.372 g NaCN ilave)
Katu Numune Miktarı (g)		350		pH Değeri		10,50-11,50
Sıvı Hacmi (mL)		744		Liç Süresi		48 Saat
Numunenin Tenörü (g/ton)		98±0,3		O ₂ Miktarı		~5,8 mg/L
DENEY AŞAMASI						
Deney Saati	O ₂ (mg/L)	pH	Serbest NaCN (g/L)	Sıvıda Çözünen Ag (mg/L)	Katıda Kalan Ag Miktarı (g/t)	İlaveler
0	5,9	10,60	0,5	0		
1	5,9	10,96	0,39	10,4±0,3		
2	5,9	10,78	0,36	10,5±0,1		
4	5,7	10,69	0,35	10,7±0,4		
12	5,8	10,64	0,34	10,9±0,3		
24	5,8	10,36	0,33	11,1±0,5		
36	5,7	10,33	0,28	11,2±0,5		
48	5,7	10,31	0,28	11,2±0,5		
NaCN liç sonu atık katı					67,1±0,5	
NaCN liç sonu % verim					31,5	

Tablo 3.11. 100 °C'de 1,1 M H₂SO₄ (E2) Ön Aktivasyon İşlemi Sonrası NaCN Liçi Parametre ve Sonuçları

Deney Kodu	100 °C'de 1,1 M H ₂ SO ₄ Liçi Sonrası Katsı (E2)		Tane Boyutu	74µ		
Liç Sırası	2		Katı Oranı, %	32		
Numunenin Cinsi	1.,2.,3.,4., Atık Barajından Alınan Harman Cevher		NaCN Konsantrasyonu	0.5 g/L (0.372 g NaCN ilave)		
Katı Numune Miktarı (g)	350		pH Değeri	10,50-11,50		
Sıvı Hacmi (mL)	744		Liç Süresi	48 Saat		
Numunenin Tenörü (g/ton)	97,8±0,4		O ₂ Miktarı	~5,8 mg/L		
DENEY AŞAMASI						
Deney Saati	O ₂ (mg/L)	pH	Serbest NaCN (g/L)	Sıvıda Çözünen Ag (mg/L)	Katıda Kalan Ag Miktarı (g/t)	İLAVELER
0	5,7	10,50	0,5	0		
1	5,7	10,93	0,39	10,7±0,3		
2	5,8	10,87	0,36	10,8±0,1		
4	5,8	10,67	0,33	10,8±0,4		
12	5,8	10,54	0,33	10,9±0,3		
24	5,8	10,27	0,32	11,1±0,1		
36	5,9	10,49	0,29	11,7±0,2		
48	5,9	10,52	0,29	11,7±0,3		
NaCN liç sonu atık katı					66,8±0,2	
NaCN liç sonu % verim					31,7	

Şekil 3.6. 25 °C ve 100 °C'de 1,1 M H₂SO₄ ön liçi sonrası atık katsı ile yapılan NaCN liçinin zamana bağlı NaCN sarfiyatı ve sıvıdaki gümüş miktarları.

Bu çalışmada kullanılan harman cevher çeneli kırıcıdan geçirildikten sonra halkalı öğütücüde öğütülüp analiz için hazır hale getirilmiş, 250 mg tartım olarak 4' lü asit çözündürmesi

yapılmış, metal içeriği ICP-OES cihazı ile yapılmıştır. Tablo 3.12'de ICP-OES analiz sonuçları görülmektedir.

Tablo 3.12. Harman Cevherin ICP-OES Sonuçları

No	Numune Adı	As (mg/L)	Cd (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Sb (mg/L)	Zn (mg/L)
1	1.,2.,3.,4., Atık Barajından Alınan Harman Cevher	11362	213	156	31741	5854	36	13662	6264	17404

%32 katı oranı olacak şekilde hazırlanan cevher, farklı konsantrasyonlarda ve sıcaklıklarda yapılan H₂SO₄ asit liçi sonrası elde edilen katı atık süzülerek etüvde 100 °C'de kurutulmuştur. Kurutulmuş numune halkalı öğütücüde öğütülerek yaklaşık tane boyutu 74 µ boyutuna getirilmiştir. Daha sonra öğütülmüş katı atıkların 4'lü asit çözündürmeleri sonucu ICP-OES analiz sonuçları Tablo 3.13'de gösterilmiştir. NaCN liçi sonrası ICP-OES analizi sonuçları da Tablo 3.14'de

verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında H₂SO₄ miktarının artışıyla metal miktarlarında bir azalma söz konusudur. Bu azalma H₂SO₄ liçi sonucu metallerin sıvı faza geçmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Cevher içindeki NaCN ile tepkimeye girebilecek metallerin, SO₄ formunda sıvıya geçmesi NaCN sarfiyatını azalttığı ve ortamdaki NaCN'ün gümüş elementine yönelindiğini göstermektedir. Doğal olarak gümüş geri kazanma veriminde artış gözlenmiştir.

Tablo 3.13. H₂SO₄ Liçi Sonrası Atık Numune ICP-OES Sonuçları

No	Numune Adı	As (mg/L)	Cd (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Sb (mg/L)	Zn (mg/L)
1	A-1	5260	99	72	14695	2710	17	6325	2900	8058
2	A-2	5100	103	68	14033	2618	16	6215	2890	9695
3	B-1	4935	97	68	14313	2395	14	6108	2758	5393
4	B-2	5030	102	67	13900	2233	16	5978	2660	8498
5	C-1	4765	81	57	13678	2005	13	5708	2703	2605
6	C-2	5255	98	58	14143	1793	14	6105	2893	5033
7	D-1	4048	74	40	13980	1970	13	6068	3033	1608
8	D-2	4605	67	38	13878	1423	9	6163	2998	1445
9	E-1	3280	64	33	12948	1688	11	6193	2980	1105
10	E-2	3890	40	24	12480	1010	6	6408	3003	860

Tablo 3.14. NaCN Liçi Sonrası Atık Numune ICP-OES Sonuçları

No	Numune Adı	As (mg/L)	Cd (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Sb (mg/L)	Zn (mg/L)
1	A-1	5102	97	47	10727	2602	16	6217	2807	4512
2	A-2	4947	101	44	10244	2513	16	6109	2798	5429
3	B-1	4787	95	44	10448	2299	14	6004	2669	3020
4	B-2	4879	100	43	10147	2143	15	5876	2575	4759
5	C-1	4622	80	37	9985	1925	13	5610	2616	1459
6	C-2	5097	97	38	10324	1721	13	6001	2800	2818
7	D-1	3926	73	26	10205	1891	12	5964	2935	900
8	D-2	4467	66	25	10131	1366	9	6058	2902	809
9	E-1	3182	63	21	9452	1620	10	6087	2885	619
10	E-2	3773	39	16	9110	970	6	6299	2906	482

4. Sonuç

Bu çalışmada, Eti Gümüş A. Ş'ye (Kütahya) ait gümüş cevheri atık barajlarından temsili olarak alınan harmanlanmış numuneler çeneli kırıcıda öğütülmüş, tane boyutu analizi yapılmış ve ardından farklı konsantrasyonlardaki sülfirik asit (H_2SO_4) çözeltileri ile ön asit liçine tabi tutularak, numunenin metal kirliliklerinden uzaklaştırılması sağlanmış ve daha sonra sodyum siyanür liçi ile gümüşün geri kazanımı çalışılmıştır. Yapılan çalışmada metalik gümüş ve diğer metalleri ihtiva eden numunenin H_2SO_4 ön aktivasyon liçi sonrası uygulanacak olan NaCN liçinden elde edilecek gümüş ve diğer metallerin verimliliğinin artırılması amaçlanmıştır. ICP-OES analiz sonuçlarından görüldüğü gibi sülfirik asitin ortamdaki özellikle demir (Fe) ve çinko (Zn) elementleri olmak üzere çeşitli metal kirliliklerini ortamdan uzaklaştırdığı görülmüştür. Deneysel veriler incelendiğinde H_2SO_4 liçinin verim artışında ciddi bir etkisinin olduğu, H_2SO_4 çözeltilerinin konsantrasyonu arttıkça metal kirliliklerinden uzaklaşan numunelerin, siyanür liçi sonucunda gümüş kazanım veriminde % 17,6'dan %31,7'ye artış sağlandığı görülmüştür. H_2SO_4 liçi ile ortamdan uzaklaşan metal kirlilikleri (çinko oksit ve metal oksit) sonucunda siyanürün gümüş iyonlarına yönelimi daha kolay ve hızlı hale gelmiştir. H_2SO_4 miktarının artışı gümüş verimliliğine pozitif yönde etki ettiği gözlemlenmiş fakat yapılan sıcaklık çalışmalarında sıcaklığın geri kazanım verimine önemli bir etkisi görülmemiştir. Sonuç olarak üretime alınan gümüş cevheri, siyanür liçinden sonra katı atık barajlarına gönderilmekte ve bu barajlardaki atıkların gümüş tenörünün oldukça yüksek olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla bu çalışmada öncelikle, Eti Gümüş Maden İşletmeleri'ne (Kütahya) ait gümüş cevheri atık barajlarından temsili olarak alınan harmanlanmış numuneler alınmış ve atık barajlarına gönderilen yüksek tenörlü gümüşün geri kazanılmasında asit liçi yapılmış ve asit liçi sonrası gümüş veriminin arttığı görülmüştür. Bu nedenle hem yüksek gümüş içerikli atıktaki gümüş değerlendirilmiş ve geri kazanılmış hem de depolanması gereken atık miktarı azaltılmış olmaktadır.

5. Teşekkür

Bu çalışmanın yürütülmesinde destek veren Eti Gümüş Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'ne ve personeline teşekkür ederiz.

Kaynakça

- Ali, J., Wang, L., Waseem, H., Sharif, H.M.A., Djellabi, R., Zhang, C., Pan G. (2019). Bioelectrochemical recovery of silver from wastewater with sustainable power generation and its reuse for biofouling mitigation, *Journal of Cleaner Production*, 235, 1425-1437.
- Butterman, W.C., Hilliard, H.E. (2005). *Mineral commodity profiles: Silver*. Reston, USA.
- Castro, L., Blázquez, L., González, F., Muñoz, J.Á., Ballester, A. (2015). Exploring the possibilities of biological fabrication of gold nanostructures using orangepeel extract. *Metals*, 5, 1609–1619.
- Celep, O., Yazici, E.Y., Altinkaya, P., Deveci, H. (2019). Characterization of a refractory arsenical silver ore by mineral liberation analysis (MLA) and diagnostic leaching. *Hydrometallurgy*, 189, 105106.
- Chuang, C.H., Tsai, C.H., Lin, Y.C., Lin, H.J. (2016). Effects of current stressing on the grain structure and mechanical properties of Ag-Alloy bonding wires with various Pd and Au contents. *Metals*, 6, 182–195.
- Dao Ho, N.A., Babel, S., (2020). Bioelectrochemical technology for recovery of silver from contaminated aqueous solution: a review, *Environmental Science and Pollution Research*, <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10065-y>.
- Das, B., Saikia, P., Sharma, M., Baruah, M.J., Subhasish Roy, S., Kusum K. Bania, K.K. (2020). Direct cyanidation of silver sulfide by heterolytic C–CN bond cleavage of acetonitrile, *RSC Advances*, 10, 8314.
- Freitas, E.D., Almeida, H.J., de Almeida Neto, A.F., Vieira, M.G.A. (2018). Continuous adsorption of silver and copper by Verde-lodo bentonite in a fixed bed flow-through column. *Journal of Cleaner Production*. 171, 613–621.
- Freitas, G.R., Vieira M.G.A., da Silva M.G.C. (2019). Fixed bed biosorption of silver and investigation of functional groups

- on acidified biosorbent from algae biomass. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 36354–36366.
- Gabriela, V. M. F., Torres, J. R. P., Jesús, L. V. G., Guillermo, C. T. M., Gregorio, G. Z. (2012). Kinetic aspects of gold and silver recovery in cementation with zinc powder and electrocoagulation iron process, *Advances in Chemical Engineering and Science*, 2, 342-349.
- Huerta-Rosas, B., Cano-Rodriguez, I., Gamino-Arroyo, Z., Gomez-Castro, F.I., Carrillo-Pedroza, F.R., Romo-Rodriguez, Gutierrez-Corona, P.J.F. (2020). Aerobic processes for bioleaching manganese and silver using microorganisms indigenous to mine tailings, *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 36, 124.
- İbrahim, A., Celep, O., Paktunç, D., Thibault, Y. (2014). Influence of potassium hydroxide pretreatment on the extraction of gold and silver from a refractory ore. *Hydrometallurgy*, 146, 64–71.
- Li, H., Zhang, L., Koppala, S., Ma, A., Peng, J., Lia, S., Yina, S. (2018). Extraction of gold and silver in the selective chlorination roasting process of cyanidation tailing, *Separation Science and Technology*, 53(3), 458–466.
- Qin, H., Guo, X., Tian, Q., Zhang, L. (2020). Pyrite enhanced chlorination roasting and its efficacy in gold and silver recovery from gold tailing, *Separation and Purification Technology*, 250, 117168.
- Quinet, P., Proost, J., Lierde, A.V. (2005). Recovery of precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical processing routes. *Minerals and Metallurgical Processing*, 22, 17–22.
- Tao, H.C., Gao, Z.Y., Ding, H. (2012). Recovery of silver from silver(I)-containing solutions in bioelectrochemical reactors. *Bioresource Technology*, 111, 92–97.
- Yang, E.H., Lee, J.K., Lee, J.S. (2017). Environmentally friendly recovery of Ag from end-of-life C-Si solar cell using organic acid and its electrochemical purification. *Hydrometallurgy*, 167, 129–133.
- Yaman, S. (2019). Eti Gümüş Maden İşletmeleri Atık Barajlarındaki Gümüşün Geri Kazanımı. Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 46 s.
- Wang, J., Lu, X.L., Fan, S.H., Zhao, W.Q., Li, W.K. (2015). In situ growth of gold nanoparticles on SiO₂/lanthanide-polyoxometalates composite spheres: An efficient catalytic and luminescent system. *Journal of Alloys and Compounds*, 632, 87–93.
- Zhang, K., Liu, Z., Qiu, X., Rao, S., Zhu, W. (2020). Hydrometallurgical recovery of manganese, gold and silver from refractory Au-Ag ore by two-stage reductive acid and cyanidation leaching, *Hydrometallurgy*, 196 (2020) 105406.