



Derleme / Review

## LİÇ ATIKLARINDAN SİYANÜRÜN GERİ KAZANIMI YÖNTEMLERİ PROCESSES FOR CYANIDE RECOVERY FROM LEACH EFFLUENTS

Elif Yılmaz<sup>a,\*</sup>, Ersin Y. Yazıcı<sup>a,\*\*</sup>, Oktay Celep<sup>a,\*\*\*</sup>, Hacı Deveci<sup>a,\*\*\*\*</sup>

<sup>a</sup> Hydromet B&PM Araştırma Grubu, Karadeniz Teknik Üniv., Çevher-Kömür Haz. Abd., Maden Müh. Böl., Trabzon, TÜRKİYE

**Geliş Tarihi / Received** : 12 Temmuz / July 2018

**Kabul Tarihi / Accepted** : 01 Ekim / October 2018

### Anahtar Sözcükler:

Altın cevherleri,  
 Liç,  
 Siyanür,  
 Bakır,  
 Geri kazanım,  
 AVR.

### ÖZ

Cevherlerden altın ve gümüş kazanımı amacıyla kullanılan en yaygın endüstriyel yöntem siyanür liçidir. Cevherde bulunan bakır, çinko vb. minerallerinin de siyanür liçinde çözünmesi siyanür tüketimini artırmakta ve altın kazanımını olumsuz yönde etkilemektedir. Çözünen bu metaller, liç sonrası çözelti saflaştırma ve metal kazanımı süreçlerinde de teknik sorunlara neden olmaktadır. Siyanür liçi sonucunda, serbest siyanür ve metal-siyanür komplekslerini içeren atık çözelti (pulp) açığa çıkmaktadır. Bu atıklar, kimyasal bozundurma (INCO SO<sub>2</sub>/Hava, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gibi) veya siyanür geri kazanım proseslerine tabi tutularak siyanür içeriklerinin yasal olarak belirlenen sınırların (CN WAD<10 mg/L) altına indirilmesi gerekmektedir. Siyanürün geri kazanımı ile siyanür derişiminin gerekli seviyeye indirilmesinin yanı sıra reaktif maliyetleri de azaltılabilir. Bu amaçla, aktif karbon adsorpsiyonu, iyon değişimi (IX), solvent ekstraksiyonu (SX), elektro-kazanım, asitleştirme-absorpsiyon temelli prosesler (AVR, Cyanisorb) ve SART gibi farklı siyanür geri kazanım yöntemleri geliştirilmiştir. Endüstriyel siyanür geri kazanım teknikleri (AVR, SART vd.) ile siyanür tüketimi %50-75 azaltılabilmektedir. Fakat bu proseslerin tesiste uygulanması sırasında çeşitli problemlerle karşılaşmaktadır. Bu nedenle, yeni ve daha etkin yöntemlerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu çalışmada, siyanür geri kazanımı için geliştirilen bu yöntemlerin/proseslerin teknik özellikleri, birbirine göre olumlu ve olumsuz yanları detaylı olarak tartışılmıştır.

### ABSTRACT

The most common industrial method used in extraction of gold from ores is cyanide leaching. Dissolution of minerals (copper, zinc etc.) present in the ore during cyanide leaching results in an increase in cyanide consumption and adversely affects the extraction of gold. Dissolved metals also lead to technical problems in solution purification and metal recovery stage. An effluent (solution/pulp) containing free and metal-cyanide species is produced after cyanide leaching. This effluent should be treated through chemical destruction (e.g., INCO SO<sub>2</sub>/Air, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) or cyanide recovery processes to decrease its cyanide content down to regulatory limits (i.e., CN WAD<10 mg/L). Recovery of cyanide allows a decrease of the concentration of cyanide level to required levels as well as the reagent costs. Various processes e.g. activated carbon adsorption, ion exchange (IX), solvent extraction (SX), electro-winning, acidification-absorption based processes (AVR, Cyanisorb), SART etc. have been developed for recovery of cyanide. Consumption of cyanide can be reduced by 50-75% by implementation of industrially applied cyanide recovery techniques (e.g., AVR, SART). However, during the application of these processes in plants, various problems have been faced. Therefore, new and more effective methods need to be developed. In this study, technical features and advantages/disadvantages of cyanide recovery methods/processes were discussed in detail.

### Keywords:

Gold ores,  
 Leaching,  
 Cyanide,  
 Copper,  
 Recovery,  
 AVR.

\* Sorumlu yazar / Corresponding author : elifkoc@ktu.edu.tr \* <https://orcid.org/0000-0001-8789-0007>

\*\* eyazici@ktu.edu.tr \* <https://orcid.org/0000-0002-8711-0784>

\*\*\* ocelep@ktu.edu.tr \* <https://orcid.org/0000-0001-9024-4196>

\*\*\*\* hdeveci@ktu.edu.tr \* <https://orcid.org/0000-0003-4105-0912>

## GİRİŞ

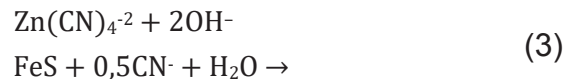
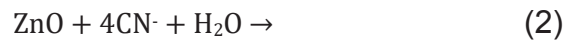
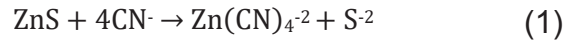
Siyanür liçi, cevherlerden altın ve gümüş kazanımında yüz yılı aşan bir süredir kullanılmaktadır (Habashi, 2016). Bu yöntem, siyanürün birim reaktif maliyetinin düşük olması ve düşük tenörlü cevherlerden ekonomik olarak altın üretimine olanak sağlaması başta olmak üzere birçok teknik ve ekonomik üstünlüğe sahiptir (Botz vd., 2005; Marsden ve House, 2006; Celep, 2015; Fleming, 2016). Siyanür liçi sonucunda, farklı türlerde siyanür (serbest ve bakır, çinko vd. metaller ile kompleks halinde) içeren atık çözelti ve/veya palp açığa çıkmaktadır (Mudder ve Botz, 2001a). Cevherin çinko, bakır vd. mineral içeriğinin yüksek olması siyanür tüketimini artırmaktadır (Sceresini ve Breuer, 2016). Siyanürün zehirli özelliği nedeniyle atık çözeltilerin ve/veya palpların kimyasal bozundurma veya siyanür geri kazanım proseslerine tabi tutularak siyanür içeriklerinin yasal sınırların altına düşürülmesi gerekmektedir. Siyanürü, daha az zehirli türlere dönüştürmek için farklı kimyasal (INCO SO<sub>2</sub>/Hava, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gibi) ve biyolojik bozundurma yöntemleri uygulanmaktadır (Mudder ve Botz 2001a; Yazıcı, 2005; Botz vd., 2005; Kuyucak ve Akcil, 2013). Siyanürün bozundurulması yerine geri kazanılarak tesiste yeniden kullanılması hem siyanürün yasal sınırlara düşürülmesini hem de maliyetlerin azalmasını sağlamaktadır (SGS, 2013a; Fleming, 2016).

Bu çalışmada, siyanür liçinde reaktif tüketimini artıran minerallerin çözünürlüğü ve liç işleme etkileri tartışılmıştır. Siyanür geri kazanım yöntemlerinin kimyasal bozundurma yöntemlerine göre avantajları irdelenmiş ve potansiyel siyanür geri kazanım yöntemlerinin (aktif karbon adsorpsiyonu, iyon değişimi (IX), solvent ekstraksiyonu (SX), elektro-kazanım, AVR) özellikleri detaylı olarak sunulmuştur.

### 1. ALTIN CEVHERLERİNDE SİYANÜR TÜKETİMİ

Serbest altın içeren cevherlerin azalması nedeniyle refrakter cevherlerden (doğrudan siyanür liçinde <%80 Au kazanımı) altın üretimi giderek artmaya devam etmektedir. Refrakterliğin temel nedenlerinden birisi, cevherde bulunan bakır ve çinko gibi elementleri içeren minerallerin siyanür liçinde çözünmesidir (Henley, 1975; Fleming, 2011; Sceresini ve Breuer, 2016; Dai, 2016).

Altın ve gümüş ile birlikte bulunan bakır, çinko, demir, arsenik, antimon ve kurşun içeren minerallerin siyanür çözeltilerindeki çözünme oranları Çizelge 1'de sunulmuştur. Görüldüğü gibi, çinko, demir, arsenik ve antimon içeren mineraller siyanür çözeltilerinde belirli oranlarda çözünmektedir (Habashi, 2009). Sfalerit, zinkit ve pirotin siyanür ile çözünme tepkimeleri (1)-(3) no'lu eşitliklerde verilmiştir (SGS, 2006).



Siyanür liç çözeltilerinde oksitli/karbonatlı ve ikincil sülfürlü bakır minerallerinin çözünürlüğü (%94,5) diğer minerallere göre daha yüksektir (Çizelge 1). Siyanür liçinde çözünen bakır mineralleri reaktif tüketimini artırmakta ve liç sonrası saflaştırma, metal kazanımı ve atıkların rehabilitasyonu gibi süreçleri olumsuz yönde etkilemektedir (Shantz ve Reich, 1978; Sceresini, 2005; Bas vd., 2012; Bas vd., 2015). Yüklü liç çözeltilerinden altının aktif karbon adsorpsiyonu ile kazanımı esnasında bakırın da adsorpsiyonuyla birlikte, altın kazanımını da düşmektedir (Dai ve Breuer, 2009).

Özellikle son yıllarda, bakır içeriği yüksek cevherlerden altın kazanımının önem kazanması ile birlikte, bakır minerallerinin siyanür liçi üzerindeki olumsuz etkileri daha çok tartışılmaya başlanmıştır (Fleming, 2010, 2011; Nodwell vd., 2012; Hedjazi ve Monhemius, 2013). Günümüzde altın üretiminin önemli bir kısmı (2009 yılı itibarıyla %20'den fazlası) bakır mineralleri içeren altın cevherlerinden gerçekleştirilmektedir (La Brooy vd., 1994; Marsden ve House, 2006; Fleming, 2011). Bu cevherlerin çoğu porfiri bakır yataklarıdır. Porfiri bakır yataklarının tipik bakır ve altın içerikleri %0,2-1 Cu ve 0,2-2 g/ton Au arasında değişmektedir (Kesler vd., 2002; Sinclair, 2007; Fleming, 2011). Kanada'da 1970'li yıllardan bu yana porfiri yataklar önemli bir altın kaynağı haline gelmiş ve 2000 yılında porfiri yataklar tek başına toplam altın üretiminin yaklaşık %10'unu karşılamıştır (Sinclair, 2007). Sahip olduğu altın rezerviyle (2017 yılı itibarıyla 495,6 ton) (WGC, 2018) dünyada önemli bir potansiyele sahip olan ülkemizde, bakır içe-

ren cevherlerden altın üretimi hızla artmaktadır. Çizelge 2’de ülkemizde bulunan bazı Au-Cu cevherlerinin metal tenörleri ve uygulanan liç yöntemleri sunulmuştur. Bu madenlerin bazılarında, cevherin yüksek bakır içeriği nedeniyle siyanür liçi ve takip eden çözelti saflaştırma ve metal kazanımı aşamasında önemli teknik ve ekonomik zorluklarla karşılaşıldığı bildirilmiştir (Corrans ve Kyle, 2000; Fleming, 2011). Bakır içeriği yüksek (>%0,5 Cu) altın cevherlerinin siyanür liçinde bakır minerallerinin de çözünmesi nedeniyle liç işleminin yüksek siyanür konsantrasyonlarında (CN:Cu>4) gerçekleştirilmesi reaktif maliyetini arttırmaktadır. Liç sonrası atık siyanür çözeltilerinin veya palpının siyanür derişimi yüksek olduğu için siyanür bozundurma maliyetleri de yükselmektedir. Ayrıca, altının yüklü liç çözeltilerinden kazanımı sırasında bakır da aktif karbonlara adsorplandığından dolayı altının adsorpsiyonu olumsuz yönde etkilenmektedir (Adams vd., 2008; Fleming, 2011).

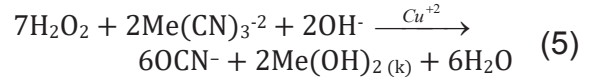
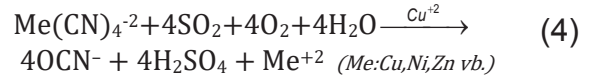
## 2. SIYANÜR GERİ KAZANIMI YÖNTEMLERİ

Liç işleminden sonra altının çözeltilerinden kazanımını (aktif karbon adsorpsiyonu veya Zn sementasyonu (Merrill-Crowe prosesi) takiben açığa çıkan atık çözelti ve/veya palp serbest (tipik 100-200 mg/L) ve metal siyanür kompleksleri (genellikle bakır, çinko, demir ve bazen nikel siyanürleri) içermektedir (Ritcey, 2005; Fleming, 2016).

Siyanür kompleksleri zayıf asitte ayrışan ( $\log K < 30$ ) ve kuvvetli asitte ayrışan ( $\log K > 30$ ) kompleksler olarak sınıflandırılmaktadır (Çizelge 3). Atık çözeltilerinin ve/veya palplarının bir atık havuzuna deşarjından önce siyanür içeriğinin çevresel açıdan kabul edilebilir yasal sınırlara indirilmesi gerekmektedir. Dünya Bankası, atık havuzu ve çevreye boşaltım için zayıf asitte ayrışan siyanür derişiminin sırasıyla 50 ve 0,5 mg/L’den düşük olmasını önermektedir (Kuyucak ve Akcil, 2013; ICMI, 2016). Avrupa Birliği’ne üye ülkelerde atık barajlarına deşarj edilen atıkların siyanür ( $CN_{WAD}$ ) içeriği 10 mg/L’den düşük olmalıdır (EU, 2006). Ülkemizde de yasal olarak bu deşarj sınırı uygulanmaktadır (Resmi Gazete, 2015).

Kimyasal bozundurma prosesleri yardımıyla siyanürün daha az zehirli formlara (OCN<sup>-</sup> gibi) dönüştürülmesi sağlanmaktadır (Botz vd., 2005; Yazıcı, 2005). Endüstriyel olarak yaygın kimyasal bozundurma proseslerine örnek olarak “INCO SO<sub>2</sub>/

Hava” (Eşitlik 4) ve “H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksidasyon” (Eşitlik 5) verilebilir (Ritcey, 2005; Yazıcı vd., 2006, 2007; Kuyucak ve Akcil, 2013).



Siyanürün bozundurma yöntemleri ile uzaklaştırılması, tesis ilk yatırım ve işletme maliyetlerini arttırmaktadır (SGS, 2013a). Özellikle, Au-Cu cevherlerinin liçinde karşılaşılan yüksek siyanür tüketimleri göz önüne alındığında, siyanür bozundurma yöntemlerinin bu tesislerde kullanılması teknik ve ekonomik açıdan mümkün olmamaktadır (Kuyucak ve Akcil, 2013). Bu tür cevherler için siyanür bozundurma işleminin diğer bir dezavantajı da çözeltide bulunan bakır gibi ekonomik değeri olan metallerin atığa gitmesidir (Dai vd., 2012). Bu nedenlerden dolayı, bakır içeren altın cevherleri için genellikle siyanür geri kazanım yöntemleri tercih edilmektedir (Kuyucak ve Akcil, 2013). Geri kazanılan siyanürün maliyeti yeni satın alınan siyanüre göre 2-3 kat daha düşük olmaktadır (SGS, 2013a; Fleming, 2016). Siyanür geri kazanımı için yapılan yatırımın 2 yıldan daha kısa sürede kendini finanse ettiği bildirilmiştir (Mudder ve Botz, 2001a; Fleming, 2003). Ayrıca, siyanürün geri kazanılarak yeniden tesiste kullanılması çevresel açıdan da daha az risk oluşturmaktadır (Mudder ve Botz, 2001a; SGS, 2013a). Endüstriyel olarak uygulanan siyanür geri kazanım yöntemleri (AVR, SART vd.) ile siyanür tüketimi %50-75 azaltılabilmekte ve atık çözeltideki siyanür derişimi <30 mg/L’ye indirilebilmektedir (Fleming, 2016).

Çözeltilerden siyanürün geri kazanımı için aktif karbon adsorpsiyonu, iyon derişimi (Hannah, AuGMENT, Vitrokele, Elutech, CSIRO ve RECYN Prosesleri), solvent ekstraksiyonu, elektro-kazanım, çöktürme ve asitleştirme/buharlaştırma (AVR (Acidification-Volatilization-Regeneration) prosesi, MNR (Metallgesellschaft Natural Resources) prosesi, SART (Sulphidisation-Acidification-Recycling-Thickening) prosesi yöntemleri önerilmiştir. Bu yöntemler aşağıda sunulmuş ve teknik özellikleri ile avantajları/ dezavantajları ir- delenmiştir.

Çizelge 1. Bazı minerallerin siyanür çözeltisindeki çözünürlükleri (Habashi, 2009)

	Mineral Adı	Formülü	Çözünürlük (% , 24 sa.)	
<b>Altın</b>	Kalaverit	$AuTe_2$	Kolay	
	Arjantit	$Ag_2S$	Kolay	
<b>Gümüş</b>	Seranjirit	$AgCl$	Kolay	
	Proustit	$Ag_3AsS_3$	Az	
	Pirarjirit	$Ag_3SbS_3$		
	Azurit	$Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$	94,5	
	Malahit	$Cu_2CO_3(OH)_2$	90,2	
	Kalkozin	$Cu_2S$	90,2	
	Kuprit	$Cu_2O$	85,5	
<b>Bakır Mineralleri</b>	Bornit	$Cu_5FeS_4$	70,0	
	Enarjit	$Cu_3AsS_4$	65,8	
	Tetraedrit	$Cu_6[Cu_4(Fe,Zn)_2]Sb_4S_{13}$	21,9	
	Krizokol	$CuSiO_2 \cdot 2H_2O$	11,8	
	Kalkopirit	$CuFeS_2$	5,6	
	Simitsonit	$ZnCO_3$	40,2	
	Zinkit	$ZnO$	35,2	
	Hidrozinik	$2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$	35,1	
	<b>Çinko</b>	Franklinit	$ZnFe^{3+}_2O_4$	20,2
		Sfalerit	$ZnS$	18,4
Kalamin		$H_2Zn_2SiO_5$	13,4	
Vilemit		$Zn_2SiO_4$	13,1	
Pirotit		$Fe_7S_8$	Kolay	
<b>Demir</b>	Pirit	$FeS_2$	Sınırlı	
	Hematit	$Fe_2O_3$		
	Manyetit	$Fe_3O_4$	Çözünmez	
	Siderit	$FeCO_3$		
<b>Arsenik</b>	Orpiment	$As_2S_3$	73,0	
	Realgar	$As_2S_2$	9,4	
	Arsenopirit	$FeAsS$	0,9	
<b>Antimon</b>	Stibnit	$Sb_2S_3$	21,1	
<b>Kurşun</b>	Galen	$PbS$	Yüksek alkali ortamda	

Çizelge 2. Ülkemizdeki bazı bakır içeren altın cevherlerinin metal tenörleri ve uygulanan liç yöntemleri

Maden adı / Konum	Metal tenörü	Yöntem	Kaynak
Çöpler (Çukurdere) / Erzincan	1,4 g/t Au <sup>1</sup> %0,03 Cu (Bazı zonlar ≤%0,9 Cu)	Yığın liçi	Bascombe vd. (2013)
Efemçukuru / İzmir	13,31 g/t Au <sup>2</sup> 62 g/t Au <sup>3</sup> 110 g/t Ag <sup>3</sup> %0,31 Cu <sup>3</sup>	Flotasyon+Liç	Yiğit (2006)
Mastra / Gümüşhane	12,13 g/t Au <sup>2</sup> 5,5 g/t Ag <sup>2</sup> <%1,1 Cu <sup>3</sup>	Tank liçi	Bas vd. (2012) Koza Altın (2013)
Gümüşhane / Artvin	0,3 g/t Au <sup>1</sup> %0,3 Cu <sup>1</sup>	Proje aşamasında	Akçay ve Gündüz (2004) Yiğit (2006)
Cerattepe / Artvin	4,2 g/t Au <sup>2</sup> 151g/t Ag <sup>2</sup> %5,2 Cu <sup>2</sup>	-	Yiğit (2006)

<sup>1</sup> Kaynak<sup>2</sup> Rezerv<sup>3</sup> Flotasyon konsantrinesine ait tenörler (Celep vd., 2016)

Çizelge 3. Metal-siyanür komplekslerinin kararlılıklarına göre sınıflandırılması (Marsden ve House, 2006)

Tepkime Eşitliği	Kararlılık sabiti
<b>Serbest Siyanür (CN<sup>-</sup>, HCN)</b>	
CN <sup>-</sup> +H <sup>+</sup> ↔HCN (20°C, pKa 9,3)	
<b>Zayıf Asitte Ayrışan Siyanürler (Weak Acid Dissociable Cyanides, WAD)</b>	
Ni <sup>2+</sup> +4CN <sup>-</sup> ↔Ni(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	logβ <sub>4</sub> =30,22
Cu <sup>+</sup> +4CN <sup>-</sup> ↔Cu(CN) <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	logβ <sub>4</sub> =23,10
Cu <sup>+</sup> +3CN <sup>-</sup> ↔Cu(CN) <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	logβ <sub>3</sub> =21,66
Ag <sup>+</sup> +2CN <sup>-</sup> ↔Ag(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	logβ <sub>2</sub> =20,48
Cu <sup>+</sup> +2CN <sup>-</sup> ↔Cu(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	logβ <sub>2</sub> =16,26
Zn <sup>2+</sup> +3CN <sup>-</sup> ↔Zn(CN) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	logβ <sub>3</sub> =16,05
Zn <sup>2+</sup> +4CN <sup>-</sup> ↔Zn(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	logβ <sub>4</sub> =19,62
Cd <sup>+</sup> +4CN <sup>-</sup> ↔Cd(CN) <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	logβ <sub>4</sub> =17,92
<b>Kuvvetli Asitte Ayrışan Siyanürler (Strong Acid Dissociable Cyanides, SAD)</b>	
Co <sup>3+</sup> +6CN <sup>-</sup> ↔Co(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	logβ <sub>6</sub> =64,0
Fe <sup>3+</sup> +6CN <sup>-</sup> ↔Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	logβ <sub>6</sub> =43,6
Fe <sup>2+</sup> +6CN <sup>-</sup> ↔Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	logβ <sub>6</sub> =35,4
Au <sup>+</sup> +2CN <sup>-</sup> ↔Au(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	logβ <sub>2</sub> =38,8

## 2.1. Aktif Karbon Adsorpsiyonu

Altının aktif karbona yüksek adsorpsiyon eğilimi nedeniyle yüklü siyanür liçi çözeltilerinden altının kazanılması amacıyla aktif karbonlar, endüstriyel olarak (CIL/CIP/CIC) kullanılmaktadır (Marsden ve House, 2006). Siyanür içeren tesis atıkları asitleştirilerek doğrudan siyanürün geri kazanımı mümkün olmaktadır. Ancak, palp halindeki atıkların asitleştirilmesi suretiyle siyanürün geri kazanımı, özellikle katı/sıvı ayırımının zor olduğu (kil, şlam vb. içeriğinden dolayı) ve/veya asit tüketen minerallerin bulunduğu durumlarda hem ekonomik hem de teknik açıdan uygun olmamaktadır (Bkz. Bölüm 2.6. AVR Prosesi) (Davis vd., 1999; SGS, 2013a; Fleming, 2016). Bu tür durumlarda, aktif karbonlar veya anyon-değiştirici reçineler yardımıyla siyanür dolaylı olarak geri kazanılabilir (Leão ve Ciminelli, 2010; Fleming, 2016).

Serbest siyanürün aktif karbona adsorpsiyon eğilimi düşüktür (<5 mg CN<sup>-</sup>/g karbon) (Marsden ve House, 2006). Aktif karbonlara metal (Al, Cu, Ag, Ni vd.) emdirilmesi suretiyle adsorpsiyon kapasiteleri artırılabilir (Deveci vd., 2006; Yazıcı vd., 2009; Xie vd., 2013). Siyanürün aktif karbona adsorpsiyonunu artırmanın diğer bir yolu ise çözeltilere metal iyonları eklenerek siyanürün metal-siyanür bileşikleri halinde bulunmasını sağlamaktır. Metal-siyanür komplekslerinin aktif karbona adsorpsiyon eğilim sıralaması Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> > Hg(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> > Ag(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> > Cu(CN)<sub>3</sub><sup>2-</sup> > Zn(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup>

$> \text{Ni}(\text{CN})_4^{-2} > \text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$  şeklindedir (Marsden ve House, 2006; Souza vd., 2018).

Aktif karbonlar, metal-siyanür bileşiklerine yüksek ilgileri nedeniyle, liç+adsorpsiyon sonrası boş çözültiden siyanür ve bakır-siyanür vb. bileşiklerin geri kazanımı için de test edilmiştir (Xie, 2010). Bakır-siyanür türlerinin adsorpsiyon eğilimi  $\text{Cu}(\text{CN})_2^- > \text{Cu}(\text{CN})_3^{2-} > \text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  şeklindedir. Bu nedenle, bakır-siyanürün aktif karbon ile kazanılabilmesi için bakırın  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$  formunda olması ve bunun için de çözültideki CN:Cu oranının  $<3$  olması gerekmektedir (Dai vd., 2012). Diğer taraftan, aktif karbon yüzeyine adsorbe olan serbest siyanürün bir kısmı, özellikle bakırın katalitik etkisi ile siyanata oksitlenmektedir (Marsden ve House, 2006).

Bakır-siyanür yüklü aktif karbon, alkali siyanür çözültisi ile sıyırılarak yüksek derişimde bakır/siyanür içeren bir çözülti elde edilebilmektedir (Breuer vd., 2005). Elde edilen bu çözültiden elektro-kazanım ile metalik bakır ve serbest siyanür çözültisi üretilebilir veya çözülti doğrudan SART prosesine beslenerek siyanür ve bakır geri kazanılabilir (Dai ve Breuer, 2009; Dai vd., 2012).

## 2.2. İyon Değişimi

Aktif karbonlarda olduğu gibi, metal siyanür komplekslerinin anyon-değiştirici reçinelere adsorpsiyon eğilimi serbest siyanüre göre daha yüksektir (Lukey vd., 2000; Leão ve Ciminelli, 2010; Fleming, 2016). Reçinelerin tane boyutu aktif karbonlara göre daha küçüktür, ancak adsorpsiyon kapasiteleri daha fazladır (O'Malley, 2002). Özellikle son yıllarda, altına seçimli anyon-değiştirici reçineler, siyanür liçi sonrası çözültiden/palptan altının seçimli olarak kazanılmasında (RIL/RIP) aktif karbon adsorpsiyonuna alternatif olarak kullanılmaya başlanmıştır (Riveros, 1993; Conradie vd., 1995; Fleming, 1998; Xie vd., 2013).

Siyanür geri kazanımında yaygın olarak anyon-değiştirici kuvvetli bazik reçineler kullanılmaktadır (Fleming, 2016; Sceresini ve Breuer, 2016; Ahlatcı vd., 2017). İyon değişimi (IX) yöntemlerinin temel aşamaları şunlardır: (1) reçinelere adsorbe edilen metal-siyanür bileşikleri uygun bir reaktif ile sıyırılarak metal (genellikle bakır) ve siyanür derişimi yüksek bir çözülti elde edilir, (2) bu çözültiden uygun teknikler ile bakır vd. metaller kazanıldıktan sonra elde edilen serbest siyanür çözültisi

yeniden liç işleminde kullanılır (Fleming, 2016). İyon değişimi yönteminin önemli dezavantajları arasında reçinelerin maliyetinin yüksek olması ve sıyırma aşamasında zarar görmelerinden dolayı yeniden kullanımlarında yaşanan zorluklar sayılabilmektedir (Ritcey, 2005).

Aşağıda iyon değişimi temelli Hannah, Elutech, AuGMENT, Vitrokele, CSIRO ve RECYN proseslerinin özellikleri tartışılmış ve birbirlerine göre üstün ve zayıf yönleri özetlenmiştir. Çizelge 4'te bu proseslerin özellikleri, sıyırma- rejenerasyon çözültileri ve işlem sırasında karşılaşılan problemler sunulmuştur.

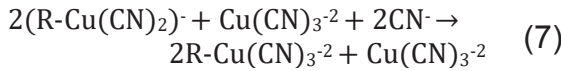
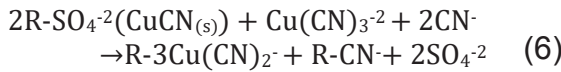
### 2.2.1. Hannah Prosesi

Bu proses, SGS Lakefield Research'te çalışan John A. Thorpe tarafından geliştirilmiştir. Kuvvetli bazik anyon-değiştirici reçineler ile serbest siyanür ile birlikte bakır-siyanür, çinko-siyanür ve tiyosiyanat geri kazanılabilmektedir. Proses, çözülti veya palpa uygulanabilmektedir (Dai vd., 2012; SGS, 2013a,b; Fleming, 2016). Bu proses sayesinde yüksek ( $>90\%$ ) verimle siyanürün uzaklaştırıldığı/kazanıldığı belirtilmiştir. Adsorpsiyon sonrası çözültideki siyanür, bakır ve çinko derişimi  $<1 \text{ mg/L}$ 'ye düşürülmektedir (Sceresini ve Breuer, 2016). Proseste 1 mol geri kazanılan siyanür başına 0,6-1,2 L reçine kullanılmaktadır. Adsorpsiyon tankında reçinelerin alıkonma süresi 1-2 saattir. Reçinelerin sıyırılması 8 saat süresince oda sıcaklığında siyanür çözültisiyle gerçekleştirilmektedir. Metal-siyanür kompleksleri içeren sıyırma çözültisi, metallerin çöktürülerek siyanürün serbestleştirilmesi sonrası yeniden liç işleminde kullanılabilir veya alternatif olarak AVR vb. prosesler ile siyanür geri kazanılabilir (Sceresini ve Breuer, 2016). Rejenerasyon işleminde (2 saat), sülfürik asit çözültisi kullanılmaktadır. Prosesin ticari uygulaması mevcut değildir (SGS, 2013a,b; Fleming, 2016).

### 2.2.2. AuGMENT Prosesi

SGS Lakefield Research ve DuPont Corporation tarafından altın tesis atıklarından (palp veya çözülti) bakır ve siyanürün geri kazanılması için kullanılmak üzere geliştirilmiştir (SGS, 2013a; Xie vd., 2013). Proses, aktif karbon adsorpsiyonu (CIP) sonrası açığa çıkan atıklara uygulanabilir.

Proseste kuvvetli bazik reçineler kullanılmaktadır. Bakır siyanür içeren çözeltilerden siyanürün yüksek verimlerle (%95-99) kazanılmasına olanak sağlamaktadır (SGS, 2013a). Proses CN:Cu (molar) oranının ~3 olduğu çözeltiler için uygundur (Xie vd., 2013). İstenen CN:Cu oranını sağlayabilmek için siyanür derişimi kontrol edilmelidir. Özellikle çok düşük CN:Cu oranlarında oluşan CuCN siyanür sarfiyatını artırmakta ve reçinelerin gözeneklerinin tıkanmasına neden olmaktadır (Leão ve Ciminelli, 2010; SGS, 2013a; Fleming, 2016). Reçinelere bakır-siyanür komplekslerinin adsorpsiyonu, Eşitlik (2.3)'te sunulmuştur. Rejenerasyon aşamasında sülfürik asit kullanılmaktadır (Davis vd., 1999; Xie, 2010; Xie vd., 2013). Asitle muamele sürecinde HCN gazına dönüşen siyanür alkali çözeltilerde geri kazanılmaktadır. Rejenerasyon sonrasında bir kısım CuCN reçinenin gözeneklerine çökerek kalmaktadır (Eşitlik 6). Çökelen CuCN 'nin adsorpsiyon aşamasında reçinenin siyanür adsorpsiyonunu artırdığı bildirilmiştir (Sceresini ve Breuer, 2016).



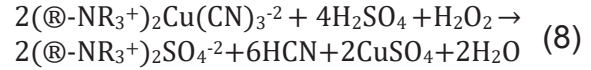
(R: Reçine matriksi ve fonksiyonel grubu temsil etmektedir)

Yüklü reçinelerin sıyırılması aşamasında bakır-siyanür çözeltileri (CN:Cu>4) kullanılmaktadır (Eşitlik 7). Bakır-siyanür kompleksleri içeren sıyırma çözeltisi elektro-kazanım ünitesine gönderilerek katot bakır üretilmektedir. Yapılan pilot testlerde, çözeltideki serbest/bakır-siyanür derişimi <10 mg/L'ye kadar düşürülmüş, elektro-kazanım ile ~%99,9 saflıkta bakır katotlar üretilmiş ve liç işlemi için seyreltilerek kullanılmaya hazır çözelti (~100 g/L NaCN eşdeğeri) elde edildiği bildirilmiştir (Fleming, 2016). Proses endüstriyel ölçekte uygulanmamıştır.

### 2.2.3. Elutech Prosesi

Bu proses, altın, bakır ve diğer baz metalleri içeren siyanür çözeltilerinden siyanürün kazanımı için geliştirilmiştir. Proseste kuvvetli bazik reçineler kullanılmaktadır. Sıyırma aşamasında

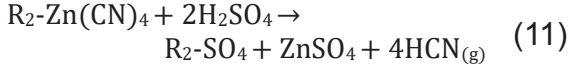
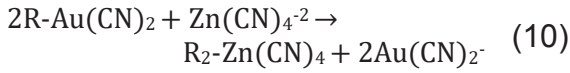
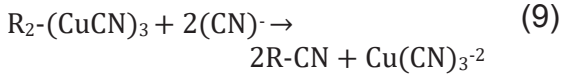
bakır, oksitleyici bir asit çözeltisi ( $H_2SO_4 + H_2O_2$ ) yardımıyla bakır sülfat haline dönüştürülmekte ve daha sonra SX-EW ile veya hidroksit olarak çöktürülerek kazanılmaktadır (Eşitlik 8) (Dai vd., 2012; Sceresini ve Breuer, 2016).



Bu sıyırma yönteminin bakıra karşı seçiciliğinin yüksek (>%99 Cu ve <%0,2 Au sıyırma verimi) olduğu belirtilmiştir (Dai vd., 2012). Açığa çıkan HCN gazı NaOH çözeltisinde (0,1 M) absorbe edilmek suretiyle geri kazanılmaktadır. Yüklü reçineden altın ve gümüş, sıcak çinko siyanür ( $Zn(CN)_4^{2-}$ ) çözeltisi (60°C) ile sıyırıldıktan sonra çözelti, elektro-kazanım hücresine gönderilmektedir. Altının reçinelerden sıyırılması için alternatif olarak bakır-siyanür çözeltisi ve sıyırma çözeltisinden altın kazanımı için de bakır tozu ile semantasyon yöntemi kullanılabilir (Dai vd., 2012; Sceresini ve Breuer, 2016). Prosesin olumsuz yönleri, oksitleyici sıyırma işlemi sırasında siyanürün bir kısmının oksitlenerek kaybedilmesi ve yine aynı aşamada  $Cu^{+2}$  varlığında reçinenin adsorpsiyon bölgelerinin oksitlenmesine bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin düşmesidir. Ayrıca, yüksek demir içeriğine sahip çözeltilerde oluşan  $Cu_2Fe(CN)_6$  çökelekleri reçine kapasitesini düşürmektedir. Proses endüstriyel ölçekte uygulanmamıştır (Dai vd., 2012; Sceresini ve Breuer, 2016).

### 2.2.4 Vitrokele Prosesi

Bu proseste kuvvetli bazik reçineler kullanılarak çözelti ve palptan siyanür ve WAD-siyanür bileşikleri (bakır-siyanür gibi) kazanılmaktadır (Eşitlik 9). WAD-siyanürlerin yanı sıra altın ve diğer SAD-siyanürler de reçineye adsorbe olduğu için reçine sarfiyatı artabilmektedir. Reçinelerin sıyırılması için serbest siyanür (Eşitlik 9) ve adsorbe olmuş altın gibi SAD-siyanürler için çinko siyanür ( $Zn(CN)_4^{2-}$ ) çözeltisi kullanılmaktadır (Eşitlik 10) (Xie vd., 2013; Sceresini ve Breuer, 2016). Adsorpsiyon ve sıyırma aşamasında gerçekleşen tepkimeler Eşitlik (9) ve Eşitlik (10)'da sunulmuştur. Rejenerasyon aşamasında sülfürik asit kullanılmaktadır (Eşitlik 11) (Fleming, 1998; Xie vd., 2013).



(R: Reçine matrisi ve fonksiyonel grubu temsil etmektedir)

Pilot ölçekli testlerde yüksek siyanür ve bakır geri kazanımına (>%99) ulaşılmıştır (Sceresini ve Breuer, 2016). Prosesin önemli dezavantajları; bakırın reçineden yüksek verimle sıyrılamaması ve rejenerasyon aşamasında bakırın CuCN halinde çökmesidir (Davis vd., 1999; Xie vd., 2013). Vitro kele prosesi kısa bir süre (1997-1998) yığın liçi sonrası berrak çözeltilere uygulanmıştır. Ancak, sıyırma aşamasında reçinelerin körelmesine bağlı olarak düşük bakır sıyırma verimleri elde edilmesi nedeniyle procesten vazgeçilmiştir (Xie, 2010).

### 2.2.5. CSIRO Prosesi

Sıyırma aşamasında asit çözeltileri kullanıldığında bazı teknik sorunlar (reçinenin tıkanması, zarar görerek adsorpsiyon kapasitenin düşmesi vb.) ile karşılaşmaktadır. CSIRO prosesi kuvvetli bazik reçinelerden sıyırma aşamasında klorür bazlı çözeltilerin (pH 10,5) kullanılmasını önermektedir (Dai vd., 2010a).

Dai vd. (2010a) tarafından yapılan araştırmada, yüklü reçinelerin ilk olarak NaCN veya NaCN+NaCl çözeltileri ile muamele edilmesinden sonra NaCl+SCN çözeltileri ile sıyırma işlemine tabi tutulması araştırılmıştır. Ön muamele için en uygun çözeltilerin NaCN (1 M) ve sıyırma çözeltilisinin de 4 M NaCl+20 mM SCN olduğu belirlenmiştir. Bu koşullarda %86,8 bakır sıyırma verimine ulaşılmıştır. Sceresini ve Breuer (2016) sıyırma işleminde demirin davranışını incelememesine rağmen bakır-siyanür ile birlikte hareket ettiğini ileri sürmüşlerdir. CSIRO prosesi, laboratuvar ölçekte test edilmiştir.

### 2.2.6. RECYN Prosesi

Green Gold Engineering tarafından geliştirilen iyon değişimi temelli bu prosesin siyanür mali-

yetini (satın alma ve nakliye) %50 azaltabileceği ileri sürülmüştür (Paterson, 2017; Green Gold, 2018a,b). Prosesin ilk yatırım maliyetini siyanür bozundurma devresinin maliyetine yakındır. Bununla beraber, bu maliyetin 1 yılda geri karşılanacağı belirtilmiştir (Paterson, 2017).

Proses, Endonezya'da 1 milyon ton/yıl kapasiteli endüstriyel ölçekli bir altın tesisinde yaklaşık 2 yıldır uygulanmaktadır. Tesiste gerçekleştirilen ortalama 1 ton/gün NaCN geri kazanımının maliyetinin, yeni siyanür alımı için harcanan maliyetin yarısına karşılık geldiği bildirilmiştir (Paterson, 2017). Proses sonrası açığa çıkan atığın siyanür içeriğinin yasal sınırların altında olduğu ve ilave bir oksitleme işlemine gerek duyulmadığı belirtilmiştir. Prosesin, kurulumu devam etmekte olan ikinci endüstriyel uygulamasında 1,5 t/gün NaCN geri kazanımı hedeflenmiştir. (Paterson, 2017; Green Gold, 2018b). Bu proses kullanılarak CIL çıkışı bir palpın serbest siyanür derişimi 350 mg/L'den 20 mg/L'ye ve WAD siyanür derişimi 360 mg/L'den 30 mg/L'ye düşürülmüştür (Paterson, 2017).

Reçine ile siyanür geri kazanımının yaygın olarak uygulanmasının önündeki en büyük sorunların başında reçinelerin gözeneklerinin tıkanmasına (Çizelge 4) bağlı olarak reçine sarfiyatının ve dolayısıyla işletme maliyetinin artması gelmektedir (Xie vd., 2013). Bu prosesler (Çizelge 4) arasında günümüzde endüstriyel uygulaması olan tek yöntem RECYN prosesidir.

### 2.3. Solvent Ekstraksiyonu

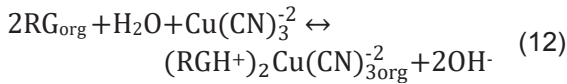
Aktif karbonların düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip olması ve reçine proseslerinin yüksek maliyeti, alternatif yöntemlere olan ihtiyacı arttırmaktadır. Solvent ekstraksiyonu yöntemi ile siyanür çözeltilerinden bakır-siyanür kompleksleri seçimli olarak kazanılarak yüksek bakır ve siyanür derişiminde çözeltiler üretilebilmektedir (Xie ve Dreisinger, 2010). LIX serisi reaktiflerin bakır-siyanür ekstraksiyonunda kullanımı üzerine farklı çalışmalar yapılmıştır (Xie ve Dreisinger, 2009a,b,c; Xie ve Dreisinger, 2010). Ekstraksiyon aşamasında bakır-siyanür kompleksleri siyanür çözeltilerinden seçimli olarak organik faza alınmakta ve takip eden sıyırma aşamasında yüklü organik fazdan bakır ve siyanür sıyırılarak yüksek derişimli bir çözeltiler elde edilmektedir (Flett, 1992;



Çizelge 4. İyon değişimi temelli proseslerin karşılaştırılması (Dai vd., 2012; Fleming, 2016; Sceresini ve Breuer, 2016; Paterson, 2017; Green Gold, 2018a,b)

Proses	Serbest CN <sup>-</sup> Kazanımı	Sıyırma Çözeltilisi	Rejenerasyon Çözeltilisi	Karşılaşılan Problem	Uygulama Seviyesi
AUGMENT	Evet (Sıyırma aşamasında gözeneklere çökelen CuCN → Rejenerasyon → HCN)	Bakır-siyanür	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-Ozmotik şok -Reçine körelmesi	Pilot Ölçek
Vitrokele	Sınırlı	Zn(CN) <sub>4</sub> <sup>-2</sup> veya NaCN + NaOH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-Düşük bakır sıyırma verimi -Reçine körelmesi -AVR uygulanması gerekli -Ozmotik şok -Siyanürün oksitlenmesi	Ticari Ölçek (geçmişte)
Elutech	Sınırlı	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	-Reçine kapasitesinin azalması -Ozmotik şok	Pilot Ölçek
Hannah	Evet	Siyanür	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-Ozmotik şok -Reçine körelmesi	Pilot Ölçek
CSIRO	Evet	NaCN sonrası NaCl	-	-	Laboratuvar Ölçek
RECYN	Evet	-	-	-	Ticari Ölçek (Günümüzde)

Xie, 2010; Dai vd., 2012; Sceresini ve Breuer, 2016). Ekstraksiyon ve sıyırma tepkimeleri Eşitlik (12) (R: Organik reaktif) ile ifade edilmiştir (Sceresini ve Breuer, 2016).



Solvent ekstraksiyonu yönteminin olumsuz yönleri arasında; organik reaktif kayıpları nedeniyle artan maliyet, sıyırma sonrası sulu fazın organik reaktif ile kirlenmesi sonucu oluşan sorunlar (örn., çözeltili CIL/CIP tanklarına beslendiğinde aktif karbonun körelmesi ve altın kazanımının olumsuz etkilenmesi) ve yüksek bakır veya tiyosiyanat içeren çözeltilerden bakır ekstraksiyonunun düşük olması gibi bazı sorunlar sayılmaktadır (Dai vd., 2012; Xie vd., 2013).

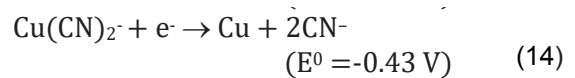
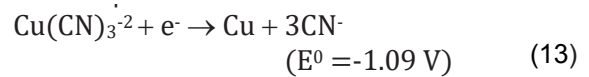
#### 2.4. Elektro-kazanım

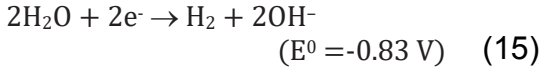
Elektro-kazanım yöntemi ile bakır, doğrudan atık çözeltilerden veya tercihen ön bir zenginleştirme işlemi (iyon değişimi veya solvent ekstraksiyonu gibi) ile zenginleştirilmiş bakır-siyanür çözeltilerinden metalik halde elde edilmekte ve açığa çıkan

serbest siyanür bir membran hücresinde ayrılarak geri kazanılabilmektedir (Lemos vd., 2006; Dai vd., 2012). Yöntemin, bir ön zenginleştirme işlemi sonrası kullanılmasının yüksek akım verimi ve düşük enerji tüketimi için daha uygun olabileceği belirtilmiştir (Dai vd., 2012; Xie vd., 2013).

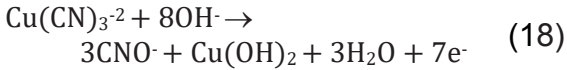
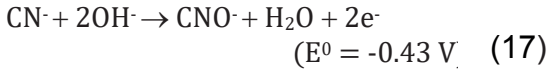
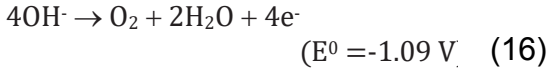
Elektro-kazanım, alkali veya asidik koşullarda gerçekleştirilebilmektedir. Alkali koşullarda yapılan elektro-kazanım işlemi, asidik koşullara göre daha düşük akım verimi ve yüksek enerji tüketimine sahiptir. Elektro-kazanım ile uygun koşullarda (pH 5) bakır, yüksek akım verimi ile katotta kazanılabilir (Dai vd., 2010b). Anot (genellikle kurşun) ve katotta gerçekleşen tepkimeler ve standart elektrot potansiyelleri (E<sup>0</sup>, 25°C) Eşitlik (13-18)'de sunulmuştur (Dai vd., 2012; Sceresini ve Breuer, 2016). Bakırın katotta indirgenmesi sonucunda siyanür serbestleşerek yeniden kullanıma uygun hale gelmektedir.

Katot Tepkimeleri:





Anot Tepkimeleri:



Elektro-kazanım sırasında serbest siyanür ve bakır-siyanür kompleksleri, anotta siyanata oksitlenerek siyanür tüketimini artırmakta ve akım verimini olumsuz etkilemektedir (Lu, 1999; Dai vd., 2012; Kyle ve Hefter, 2015). Bakır varlığının siyanürün oksitlenmesini hızlandırmasına karşı sülfid ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) ilavesinin olumlu etkisi gözlenmiştir (Dai vd., 2012).

## 2.5. Çöktürme

Bakırın siyanür bileşikler halinde çöktürülmesi suretiyle siyanürün geri kazanımını hedefleyen farklı yaklaşımlar bulunmaktadır. Örneğin; bakır siyanür çözeltisine asidik ortamda tiyosiyanat ilave edildiğinde  $\text{CuSCN}$  çökmekte ve  $\text{HCN}$  gazı oluşmaktadır. Asidik koşullarda ve oksijen varlığında demir(II)-siyanür ilave edildiğinde ise bakır  $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  olarak çökmekte ve  $\text{HCN}$  gazı açığa çıkmaktadır. Oluşan  $\text{HCN}$  alkali çözeltilerde absorplanarak yeniden liç işleminde kullanılabilir (Breuer, 2015; Sceresini ve Breuer, 2016).

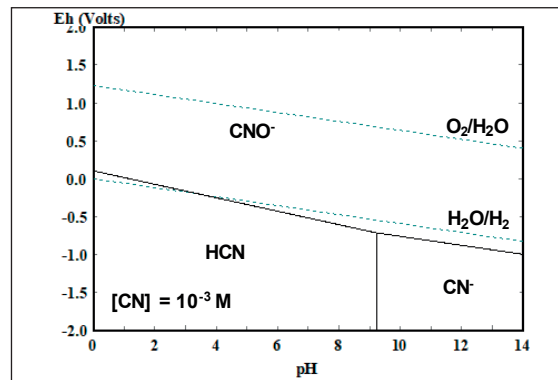
Cu-Tech prosesi, yüklü liç çözeltilerinden altın ve bakırın çöktürülmesi ve aynı zamanda siyanürün geri kazanımı için geliştirilmiştir. Bu amaçla, Katı/Sıvı ayırımı sonrası berrak çözeltiliye bakır(I) klorür ( $\text{CuCl}$ ) ilave edilerek metallerin metal-siyanür bileşikler halinde çökmesi sağlanmaktadır. Çöken katı kısım yüksek sıcaklıkta çözündürüldüğünde  $\text{CuCl}$  sıvı fazda yeniden üretilmektedir. Bu esnada, gaz fazına geçen siyanür ( $\text{HCN}$ ) alkali çözeltide absorbe edilerek geri kazanılmakta ve katı fazda kalan altın çökeleği de ergitmeye gönderilmektedir. Bu proses, geleneksel siyanür liçinde uygulanan "aktif karbon adsorpsiyonu+sıyırma+elektro-kazanım" yöntemine bir alternatif sunmaktadır.

Proses, 60 L/saat kapasiteli bir pilot tesiste sentetik çözeltiler kullanılarak test edilmiştir. Tikinerleme ve filtrasyonu kolay olan cevherler için uygun bir prostedir. Prosesin, özellikle küçük ölçekli ve yüksek tenörlü cevherler için uygulama potansiyeli olduğu değerlendirilmektedir (Sceresini ve Breuer, 2016).

## 2.6. AVR Prosesi

AVR prosesinin temelleri 1930'lu yıllarda geliştirilen Mills Crowe prosesine (Asitleştirme-Hava ile sıyırma-Alkali çözeltide absorpsiyon) dayanmaktadır. AVR prosesi 1970'li yıllarda Mills Crowe prosesinin modernize edilmesiyle geliştirilmiştir (Mudder ve Botz, 2001b). Literatürde farklı araştırmacılar tarafından AVR prosesi ile siyanürün geri kazanımına dair çalışmalar bulunmaktadır (Riveros vd., 1996; Bayat vd., 2002; Gönen vd., 2004; Vapur vd., 2005; Vapur ve Bayat, 2007).

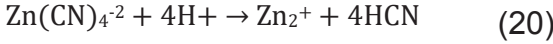
$\text{CN-H}_2\text{O}$  sistemi için Eh-pH diyagrı Şekil 1'de sunulmuştur. AVR prosesinin ilk aşamasında, indirgeyici koşullar altında çözeltili asidik hale getirilerek serbest siyanür ( $\text{CN}^-$ )  $\text{HCN}$ 'ye dönüştürülür (Eşitlik 19).



Şekil 1.  $\text{CN-H}_2\text{O}$  sistemine ait Eh-pH diyagrı ( $[\text{CN}^-] = 0,02 \text{ M}$ ) (HSC Chemistry, 2011).

pH 'ya göre  $\text{HCN-CN}$  değişimi Şekil 2'de görülmektedir. Siyanür çözeltisinin pH'sı 9,4'ün ( $\text{pK}_a$ ) altına düştüğünde  $\text{HCN}$  gazı oluşmaya başlar (Şekil 2) (Mudder ve Botz, 2001a; Logsdon vd., 2001). Serbest siyanürün %99'u pH 7'de  $\text{HCN}$  gazına dönüşmektedir (Şekil 2). Ancak, atık çözeltilerdeki siyanürün önemli bir kısmı metal-siyanür kompleksleri halinde bulunduğu için, bu

komplekslerin ayrışarak siyanürün serbest hale gelmesi ve HCN gazı oluşması için daha asidik koşullar (<pH 7) gerekmektedir (Şekil 3).



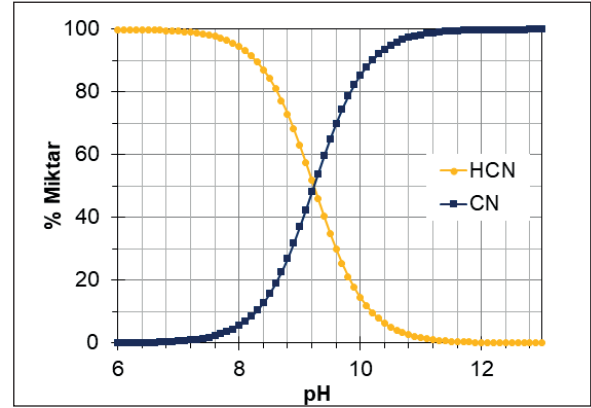
Şekil 3'te pH'nın farklı metal-siyanür komplekslerinin kararlılığına etkisi gösterilmiştir. Kararlılığı düşük ( $\log\beta=16,05-19,62$ ) olan çinko-siyanür kompleksleri (Çizelge 3) <pH 5'te tamamen parçalanmakta (Eşitlik 20) iken kararlılığı yüksek ( $\log\beta>30$ ) nikel, bakır ve demir(III) bileşiklerinin ayrışması daha asidik koşullarda gerçekleşmektedir (Şekil 3). Çözeltide serbest siyanür ve kararlılığı düşük WAD siyanürler bulunuyorsa ( $\text{Zn}(\text{CN})_3^-$  gibi) asitleştirme aşaması için pH 4,5-8,5 olması yeterlidir (Mudder ve Botz, 2001a). Endüstriyel uygulamalarda, siyanür içeren çözeltinin serbest ve/veya WAD/SAD siyanür içeriğine göre uygun bir pH belirlenerek  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ilavesi gerekli miktarda yapılmaktadır (Mudder ve Botz, 2001a; Vapur vd., 2005).

Buharlaştırma aşamasında, gaz fazına geçen HCN (Eşitlik 21) düşük basınçlı hava (<0,5 psi) yardımıyla sıyrılarak absorpsiyon aşamasına transfer edilir (Eşitlik 22) (Mudder ve Botz, 2001b). Son yıllarda yapılan bazı araştırmalarda, HCN'nin basınçlı hava ile sıyrılmasına alternatif olarak gaz membranlarının (polipropilen (PP), politetrafloroetilen (PTFE) vb.) kullanılması önerilmiştir. Gaz membranları, asitleştirilmiş çözeltideki  $\text{HCN}_{(sulu)}$ 'nin ayrılmasında test edilmiş ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir (Shen vd., 2006; Dai ve Breuer, 2013).

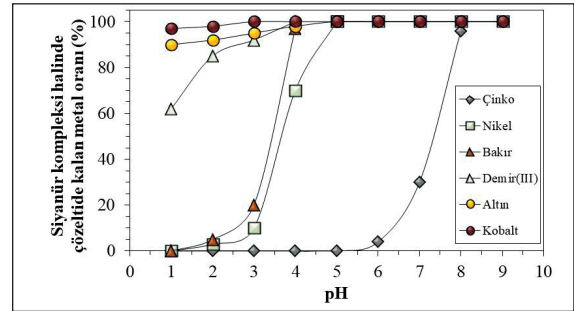


Rejenerasyon aşamasında  $\text{HCN}_{(g)}$  alkali çözeltilerde ( $\text{NaOH}$  veya  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) absorbe edilerek  $\text{NaCN}$  veya  $\text{CaCN}_2$  olarak geri kazanılmış olur (Eşitlik 22) (Mudder vd., 2001a,b). Alkali çözeltinin hacmi ilk çözelti hacmine göre daha az olduğu için elde edilen çözeltinin siyanür derişimi liç çözeltisine göre daha yüksektir. Bu nedenle, yeniden liç işleminde kullanılması için seyreltilmesi

gerekmektedir (Mudder ve Botz; 2001b; Fleming, 2016).



Şekil 2. HCN ve  $\text{CN}^-$  oluşumunun çözeltinin pH değerine göre değişimi (Logsdon vd., 2001)



Şekil 3. Metal-siyanür komplekslerinin kararlılığının pH'ya göre değişimi (Her bir metalin toplam derişimi =  $10^{-4}$  M, 20°C) (Fleming ve Cromberge, 1984)

AVR prosesi çözelti ve palplara uygulanabilir. Ancak, palpa uygulandığında siyanür tüketimi ve asit sarfiyatı arttığı (2-10 kat) için çözeltilerde daha etkin bir procestir (SGS, 2013a). Siyanür çözeltisinde bulunan bakır, AVR prosesini olumsuz yönde etkilemektedir. Tipik siyanür liçi koşullarında en baskın bakır-siyanür türü  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ 'dir ( $\log\beta_3=21,66$ ) (Çizelge 3). Bakır-siyanür kompleksleri ancak oksitleyici varlığında kuvvetli asidik çözeltilerde parçalanabilmektedir. Oksitleyici olmayan asidik ortamda (<pH 3) kısmi olarak parçalanarak bakır-siyanür kompleksi  $\text{CuCN}$  halinde çökmektedir (Eşitlik 23). Yani, geri kazanılabilecek siyanürün 1/3'ü bakır ile beraber çökelekte kaybedilmektedir. Bakır içeren çözeltilerde karşılaşılan bu durum, AVR prosesinin önemli dezavantajları arasında yer almaktadır (Fleming, 2016). Riveiros vd. (1996), bir altın tesisine ait bakır içeriği

yüksek (400-900 mg/L Cu) yüklü liç çözeltilerinden AVR prosesi ile siyanür geri kazanımını araştırmıştır. Araştırmacılar, ~%75 siyanür (WAD) geri kazanımına ulaşmışlar; ancak, bakırın büyük kısmının CuCN ve CuSCN halinde çökerek atıktaki kaybedildiğini bulmuşlardır. Bakır içeriği yüksek çözeltilerden siyanürün geri kazanımı için bakırın çöktürülmesine ve dolayısıyla siyanürün serbest hale getirilmesine dayalı yöntemler (MNR, SART) geliştirilmiştir (Fleming, 2016).



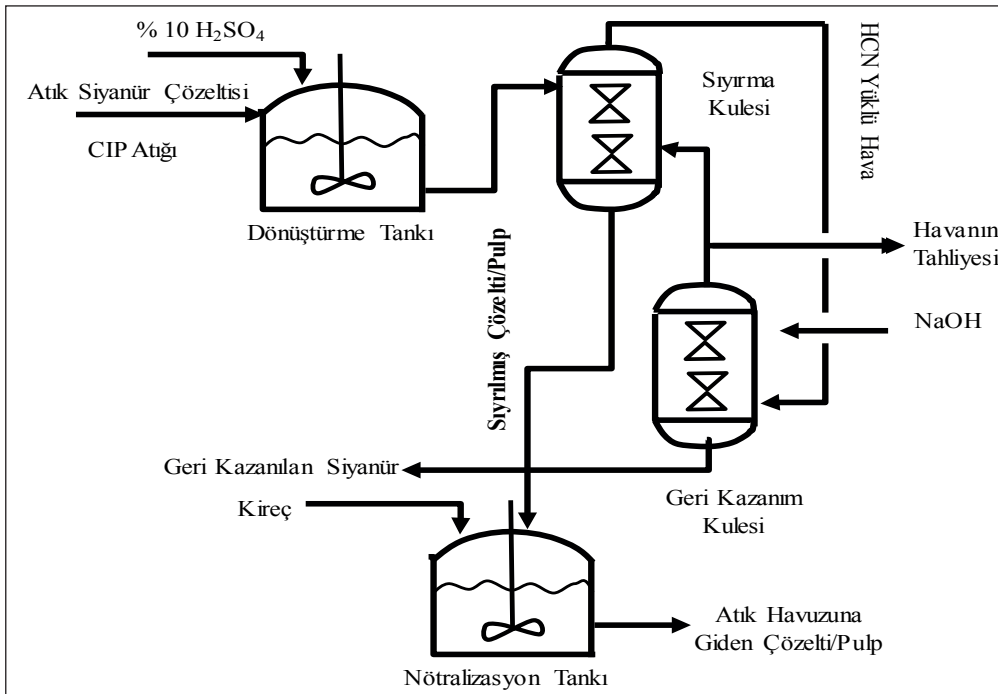
AVR prosesinin temellerine dayanan bazı prosesler de (CRP (Cyanide Regeneration Process) ve Cyanisorb) geliştirilmiştir (Mudder ve Botz, 2001a,b). Cyanisorb prosesi palptan siyanür geri kazanımı için geliştirilmiştir ve bu amaçla endüstriyel olarak uygulanan ilk prosedir (Mudder ve Botz, 2001b). Cyanisorb prosesine ait akım şeması gösterilmiştir (Demopoulos ve Cheng, 2004; SGS, 2013a) (Şekil 4). Bu konuyla ilgili Yılmaz vd. (2017) tarafından gerçekleştirilen güncel bir çalışmada, serbest siyanür çözeltilerinin asitleştirilmesi amacıyla karbon dioksit gazı kullanılmış ve yüksek siyanür geri kazanımına ( $\leq 95,4$ ) ulaşılmıştır.

## 2.7. MNR Prosesi

Metallgesellschaft Natural Resources (MNR) tarafından geliştirilen bu prosede (Potter vd., 1986), siyanür çözeltilerinin pH'sı 1,5-2'ye ayarlandıktan sonra sülfür kaynağı (NaHS veya  $\text{Na}_2\text{S}$ ) ilave edilerek bakır sülfür ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) çöktürülmektedir (Sceresini ve Breuer, 2016). Oluşan çökelek filtrasyona tabi tutularak sıvı kısımdan ayrılmaktadır. Asidik siyanür çözeltileri alkali hale getirilerek yeniden liç işleminde kullanılmaktadır. İşlemler 1,5-15 bar basınç altında gerçekleştirilmektedir. Bakır, sülfür bileşiği dışında CuCN ve/veya CuSCN olarak da çökerek bakır çökeleğinin saflığını ve ürünün satılabilirliğini olumsuz etkileyebilmektedir. Bakır sülfür çökelekleri ince taneli olduğu için filtrasyonu zordur. Asitleştirme aşamasında oluşması muhtemel jips ve kalsit mineralleri tesiste kireçlenme kaynaklı sorunlara neden olabilir. Proses, 1980'li yıllarda pilot çapta test edilmiş ancak endüstriyel ölçekte uygulanmamıştır (Potter vd., 1986; Xie, 2010; Adams, 2013; Sceresini ve Breuer, 2016).

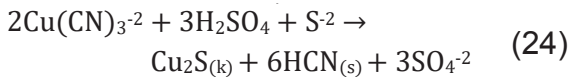
## 2.8. SART Prosesi

MNR prosesinin esaslarına dayanan SART prosesi (*sulphidisation-acidification-recycling-thicke-*



Şekil 4. Cyanisorb prosesi akım şeması (Demopoulos ve Cheng, 2004)

ning), Lakefield Research şirketi tarafından bakır içeriği yüksek altın cevherlerini ekonomik olarak değerlendirebilmek amacıyla geliştirilmiştir (Fleming ve Melashvili, 2016). Bakır minerallerinin siyanür çözeltilerinde çözünürlüğünün yüksektir ve siyanür tüketimini arttırmaktadır (Bas vd., 2012, 2015). Bu nedenle, bakır içeriği yüksek altın cevherlerinin liçinde yüksek siyanür derişimlerinde (CN:Cu>4) liç işlemleri gerçekleştirilmekte ve liç sonrası elde edilen bakır içeriği yüksek liç çözeltilerinden siyanürün geri kazanımı için SART prosesi uygulanmaktadır. SART prosesi, altın adsorpsiyonu (CIP/CIL/CIC) sonrası boş çözeltilere veya yığın liçi sonrasında elde edilen berrak yüklü çözeltilere uygulanabilmektedir. Proses, sülfürleştirme, asitleştirme, siyanür geri kazanımı ve koyulaştırma olmak üzere dört aşamadan oluşmaktadır. Çözeltiye Na<sub>2</sub>S veya NaHS ilave edildikten sonra pH 4-5'e (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile) ayarlanarak siyanür ile kompleks halinde olan bakırın Cu<sub>2</sub>S olarak çökmesi ve böylece siyanürün de serbest hale getirilmesi sağlanmaktadır (Eşitlik 24) (Şekil 5). Koyulaştırma aşamasında alt akımdan alınan Cu<sub>2</sub>S çökeleği yan ürün olarak satılmaktadır. Üst akımdan elde edilen berrak çözelti ise kireç/NaOH ilavesiyle alkali hale (pH 10,5-11) getirilerek siyanür geri kazanılmakta ve liç devresine beslenmektedir (Fleming, 2011; Estay vd., 2012; Xie vd., 2013).



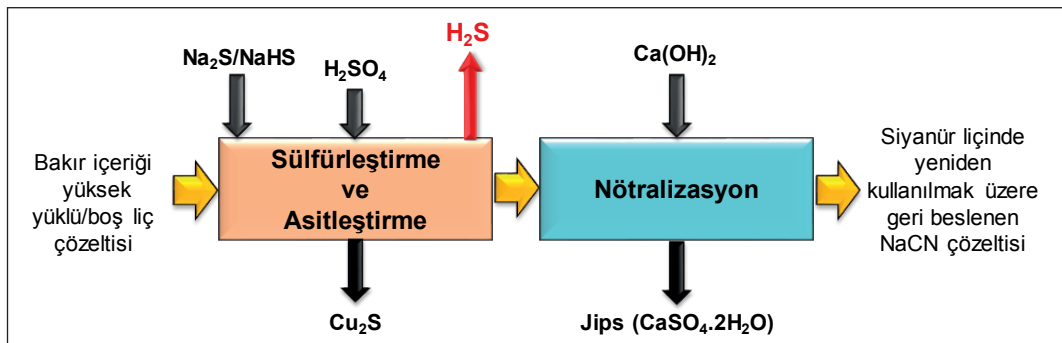
SART prosesi, endüstriyel ölçekte ilk kez 2006 yılından itibaren Telfer madeninde (Avustralya) uygulanmaya başlamıştır (Ford vd., 2008). Günümüzde, Yanacocha (Peru), Lluvia de Oro (Meksika), Gedabek (Azerbaycan), Mastra (Tür-

kiye), Maricunga (Şili) ve Çöpler (Türkiye) altın madenlerinde bakır içeriği yüksek liç çözeltilerinden siyanürün geri kazanımında SART prosesi kullanılmakta ve bu tesislerde %65-95 siyanür geri kazanım oranlarına ulaşılmaktadır (Cuenca vd., 2012; Estay, 2018). SART tesisinin ilk yatırım maliyetini 1,5-2 yıl içinde geri ödeyeceği öngörülmüştür (Ford vd., 2008).

Yukarıda özellikleri irdelenen yöntemlerin karşılaştırılması Çizelge 5'te sunulmuştur. Bu yöntemlerin yanı sıra, son yıllarda, genellikle su arıtma işlemlerinde kullanılan membranların siyanür geri kazanımında kullanımına yönelik çalışmalar artmaktadır. Membranlar, değeri yüksek bakır vd. metal-siyanür kompleksleri ile eksi yüklü tuzları (siyanür, altın/gümüş-siyanür) birbirinden ayrılmasını sağlamaktadır. Bu yöntem ile elde edilen konsantre bakır siyanür çözeltisi elektro-kazanıma veya SART prosesine beslenebilir (Breuer, 2015; Sceresini ve Breuer, 2016). Son yıllarda, bakır-siyanür komplekslerinden bakırı şelatlayarak adsorbe eden polimerler de siyanür geri kazanımı için test edilmiştir (Fleming, 2016). Bakır-siyanürün katerner amonyum tuzları ile çöktürülmesi de araştırılmıştır (Alonso-González vd., 2013).

## SONUÇLAR

Altın cevherlerinin siyanür liçi sonrasında açığa çıkan atıkların siyanür içeriğinin yasal sınırların (CN<sub>WAD</sub><10 mg/L) altına düşürülmesi gerekmektedir. Bu amaçla kimyasal bozundurma prosesleri endüstriyel olarak kullanılmaktadır. Ancak, özellikle bakır içeriği yüksek cevherlerin liçinde reaktif tüketiminin yüksek olması nedeniyle, siyanürün geri kazanılması teknik, ekonomik ve çevresel



Şekil 5. SART prosesinin şematik akım şeması (Nodwell vd. (2012)'den değiştirilerek)

açısından daha uygundur. Siyanürün geri kazanımı amacıyla aktif karbon adsorpsiyonu, iyon değişimi, solvent ekstraksiyonu, elektro-kazanım, asitleştirme-absorpsiyon temelli prosesler (AVR, Cyanisorb) gibi farklı yöntemler geliştirilmiştir. Genel olarak, aktif karbon adsorpsiyonu, iyon değişimi ve solvent ekstraksiyon yöntemleri AVR veya SART proseslerinden önce, atık çözeltilerin serbest ve/veya bakır vd. metal-siyanür derişimini artırarak bir "ön-zenginleştirme" amacıyla kullanılabilir. Reçinelerin yüksek adsorpsiyon kapasitesi gibi teknik avantajları nedeniyle son yıllarda endüst-

riyel çapta uygulanan yeni siyanür geri kazanımı prosesleri geliştirilmiştir. AVR prosesi özellikle çözeltilerden siyanür geri kazanımında etkin bir proses olmakla birlikte bakır içeriği yüksek çözeltiler için uygun değildir. Bu nedenle, bakır içeriği yüksek altın cevherleri için MNR ve SART prosesleri geliştirilmiştir. SART prosesi endüstriyel ölçekte farklı madenlerde uygulanmaktadır. Günümüzde, özellikle bakır içeriği yüksek çözeltilerden siyanür kazanımı için teknik ve ekonomik açıdan uygun alternatif yöntemlerin geliştirilmesi için çalışmalar devam etmektedir.

Çizelge 5. Siyanür geri kazanımı için önerilen/kullanılan temel yöntemlerin karşılaştırılması (Mudder ve Botz, 2001a,b; Fleming, 2003; Breuer vd., 2005; Ritcey, 2005; Devenci vd., 2006; Marsden ve House, 2006; Botz vd., 2011; Fleming, 2011; Dai vd., 2012; SGS, 2013a; Xie vd., 2013; Simons ve Breuer, 2013; Estay vd., 2013; Scer-esini ve Breuer, 2016; Baker vd., 2017)

Yöntem	Özellikler
SART (Endüstriyel)	<p><b>Avantajlar</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>● Bakır içeriği yüksek çözeltilerden siyanürün geri kazanımı için uygun</li> <li>● Bakır, <math>Cu_2S</math> halinde uzaklaştırılarak, yan ürün olarak kazanılıyor</li> </ul> <p><b>Dezavantajlar</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>● İşletme ve ilk yatırım giderleri yüksektir</li> <li>● Proseste altın kayıpları mümkün (çökelek <math>\leq 36</math> g/t Au içerebilir)</li> <li>● Berrak çözeltilere uygulanabilir</li> <li>● Çinko vd. metaller de çökerek <math>Na_2S/NaHS</math> tüketimini artırır</li> <li>● Reaktif (<math>Na_2S/NaHS</math>) ilavesinin hassas bir şekilde kontrol edilmesi gerekir</li> <li>● HCN ve <math>H_2S</math> gibi tehlikeli gazlar oluşur. Bu nedenle işlemin kapalı-sızdırmaz tanklarda gerçekleştirilmesi gerekir</li> <li>● Asit (&gt;pH 10,5'ten pH 4-5'e) ve baz tüketimi (nötralizasyon aşaması) yüksektir</li> </ul>
	<p><b>Avantajlar</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>● Siyanür derişimi düşük seviyelere (&lt;0,1 mg/L) indirilebilir</li> <li>● Bakır vb. metalleri içermeyen çözeltilerden geri kazanım oranı yüksek</li> </ul> <p><b>Dezavantajlar</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>● Yüksek bakır vd. metal içeren çözeltiler için uygun değil (bakır ve siyanür kayıpları)</li> <li>● Yatırım ve işletme maliyeti yüksek</li> <li>● Asitleştirme sonrası HCN'nin sınırlanması için yüksek enerji gerekiyor</li> <li>● Berrak çözeltiler için uygun. Palpta kullanılırsa asit tüketimi yüksek (2-10 kat) olabilir</li> <li>● Düşük siyanür içeren (<math>CN_r &lt; 100</math> mg/L) çözeltiler için ekonomik değil</li> <li>● Yüksek asit (&gt;pH 10,5'ten &lt;pH 5'e) ve baz tüketimi (absorpsiyon aşaması)</li> <li>● Zararlı HCN gazı oluşuyor. Asitleştirme kapalı-sızdırmaz ortamda yapılmalı</li> </ul>
AVR (Endüstriyel)	<p><b>Avantajlar</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>● Aktif karbona göre kapasitesi yüksek</li> <li>● Serbest siyanür ve metal siyanürlerin kazanımı mümkün</li> <li>● Yüksek seçicilik sağlanabilir</li> </ul> <p><b>Dezavantajlar</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>● Sadece ön zenginleştirme işlemi olarak uygulanabilir</li> <li>● İşletme maliyeti yüksek</li> <li>● Metaller çökerek reçineleri tıkayabilir</li> <li>● Asitle sıyırma/rejenerasyon aşamasında HCN gazı oluşumu var</li> </ul>
İyon değişimi (Endüstriyel)	<p><b>Avantajlar</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>● Aktif karbona göre kapasitesi yüksek</li> <li>● Serbest siyanür ve metal siyanürlerin kazanımı mümkün</li> <li>● Yüksek seçicilik sağlanabilir</li> </ul> <p><b>Dezavantajlar</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>● Sadece ön zenginleştirme işlemi olarak uygulanabilir</li> <li>● İşletme maliyeti yüksek</li> <li>● Metaller çökerek reçineleri tıkayabilir</li> <li>● Asitle sıyırma/rejenerasyon aşamasında HCN gazı oluşumu var</li> </ul>

MNR	<p><b><u>Avantajlar</u></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>● Bakır-siyanür kompleksleri içeren çözeltiler için uygundur</li> </ul> <p><b><u>Dezavantajlar</u></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>● CuCN ve CuSCN oluşumu çökeleğin saflığını olumsuz yönde etkilemektedir</li> <li>● Bakır-sülfürün (Cu<sub>2</sub>S) filtrasyonu zordur</li> </ul>
Aktif karbon adsorpsiyonu	<p><b><u>Avantajlar</u></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>● CIL/CIP prosesi kurulu tesislerde uygulanması daha kolay</li> </ul> <p><b><u>Dezavantajlar</u></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>● Tek başına bir geri kazanım yöntemi olarak kullanılamaz</li> <li>● Adsorbe olan siyanür sıyrılarak ileri işleme tabi tutulmalı</li> <li>● Saf aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi nispeten düşük</li> </ul>
Solvent ekstraksiyonu	<p><b><u>Avantajlar</u></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>● Yüksek seçimliliğe sahip</li> </ul> <p><b><u>Dezavantajlar</u></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>● Reaktif maliyeti yüksek</li> <li>● Sadece ön işlem olarak berrak çözeltilere uygulanabilir</li> <li>● Yüksek bakır ve tiyosiyanat varlığında düşük ekstraksiyon</li> <li>● Sıyırma sonrası sıvı fazın organik reaktif ile kirlenmesi altının aktif karbona adsorpsiyonunu olumsuz etkiler</li> </ul>
Elektro-kazanım	<p><b><u>Avantajlar</u></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>● Doğrudan atık çözeltilerden veya zenginleştirilmiş bakır-siyanür çözeltilerinden bakır ve siyanür geri kazanımı mümkün</li> </ul> <p><b><u>Dezavantajlar</u></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>● Uygun koşullarda (pH 5) bakır, katotta yüksek akım verimi ile kazanılabilir.</li> <li>● Akım verimi düşük ve enerji tüketimi yüksektir (özellikle alkali koşullarda).</li> <li>● Siyanür anotta siyanata oksitleniyor (sülfid (SO<sub>3</sub><sup>-2</sup>) ilavesi faydalı).</li> <li>● Bakır varlığı siyanürün oksitlenmesini hızlandırıyor.</li> </ul>

## TEŞEKKÜR

Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) 213M492 no'lu projesinde sağladığı desteklerden dolayı teşekkür ederiz.

## KAYNAKLAR

Adams, M., Lawrence, R., Bratty, M., 2008. Biogenic Sulphide for Cyanide Recycle and Copper Recovery in Gold-Copper Ore Processing. *Minerals Engineering*, 21/6, 509-517.

Adams, M.D., 2013. Impact of Recycling Cyanide and Its Reaction Products on Upstream Unit Operations. *Minerals Engineering*, 53, 241-255.

Ahlatcı, F., Yılmaz, E., Yazıcı, E.Y., Celep, O., Deveci, H., 2017. Adsorption of Heavy Metals from Waste Cyanide Solutions with Anionic Resins (Atık Siyanür Çözeltilerinden Anyonik Reçineler ile Ağır Metallerin Adsorpsiyonu). *International Symposium of Mining and Environment (ISME)* (Eds: T.Güler, M.Erdemoğlu, E.Polat), 27-29 September, Bodrum, 533-541 (in Turkish).

Akçay, M., Gündüz, Ö., 2004. Porphyry Cu-Au Mineralisation Associated with a Multi-Phase Intrusion and Related Replacement Fronts in Limestones in an Island Arc Setting Near the Gümüşhane Village (Artvin) In The Eastern Black Sea Province (Turkey). *Chemie Der Erde - Geochemistry*, 64, 359-383.

Alonso-González O., Nava-Alonso F., Jimenez-Velasco C., Uribe-Salas A., 2013. Copper Cyanide Removal by Precipitation with Quaternary Ammonium Salts. *Minerals Engineering*, 42, 43-49.

Baker, B., Rodriques, F., Littlejohn, P., 2017. SART Implementation at Gold Mines in Latin America. The Conference of Metallurgists (COM), August 27-30, Paper no: 9489, Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 8.

Bas, A.D., Koc, E., Yazıcı, E.Y., Deveci, H., 2015. Treatment of Copper-Rich Gold Ore by Cyanide Leaching, Ammonia Pretreatment and Ammoniacal Cyanide Leaching. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 25, 597-607.

Bas, A.D., Yazıcı, E.Y., Deveci, H., 2012. Treatment of a Copper-Rich Gold Ore by Ammonia Assisted Cyanide

Leaching. XXVI. International Mineral Processing Congress (IMPC), New Delhi, 356-365.

Bascombe, L., Mach, L., Altman, K.A., 2013. Technical Report on the Çöpler Mineral Resource Update Erzurum Province. Turkey, No. Canadian National Instrument, 43-101, Alacer Gold.

Bayat, O., Mordogan, H., Vapur, H., Akyol, F., 2002. Gümüş Tesisi Atık Sularından Siyanürün Geri Kazanımının Araştırılması. (TÜBİTAK YDABÇAG No. 199Y102).

Botz, M. M., Mudder, T. I., Akcil, A.U., 2005. Cyanide Treatment: Physical, Chemical and Biological Processes. *Advances in Gold Ore Processing, Western Australia*, Chapter 28, Eds: M. D. Adams ve B. A. Wills, Elsevier.

Botz, M., Kaczmarek, A., Orser, S., 2011. Managing Copper in Leach Solution at the Çöpler Gold Mine: Laboratory Testing and Process Design. *Minerals & Metallurgical Processing*, 28, 133-138.

Breuer, P., 2015. Dealing with Copper in Gold Ores; Implemented and Future Approaches. *ALTA 2015 Gold-Precious Metals Proceedings*, 2-20.

Breuer, P.L., Jeffrey, M.I., Dai, X., 2005. Leaching and Recovery of Copper During the Cyanidation of Copper Containing Gold Ores. In: *Treatment Of Gold Ores - First Int. Symp.*, 44. Annual Conference of Metallurgists of CIM, Alberta, Canada, Eds: G.Deschenes, D.Hodounin, L. Lorenzen, 279-293.

Celep, O., 2015. Altın Cevherlerinin Zenginleştirilmesi. *Türkiye Alim Kitapları*, s.221.

Celep, O., Altinkaya, P., Yazici, E.Y., Deveci, H., 2016. Effect of Ultrafine-Grinding on Cyanide Leaching of Copper Bearing Pyritic Gold Concentrate. *Proceedings of XV. International Mineral Processing Symposium and Exhibition (IMPS)* (Eds: M.S.Çelik, G.Bulut, F.Karakaş, O.Güven, H.Baştürkcü, Z.Tarsus), 19-21 Oct., İstanbul, Turkey, 202-216.

Conradie, P. J., Johns, M. W., Fowles, R. J., 1995. Elution and Electrowinning of Gold from Gold-Selective Strong-Base Resins. *Hydrometallurgy*, 37, 349-366.

Corrans, I.J., Kyle, J.H., 2000. An Overview of Unit Operations and Processes Used for Treating Gold and Copper Ores. Eds: M.D. Adams, *Proc. of the Orestest Colloquium 99*, 10 November, Orestest Pty Ltd, Perth, Australia, 3-16.

Cuenca, H. E., Febre P. C., House, F. A., ARCADIS, 2012. The SART Process: An Attractive Technology to Recover Copper and Cyanide from Gold Mining. 2° International Workshop, 12-13 April 2012, Santiago-Chile.

Dai, X., Breuer, P. L., 2009. Cyanide and Copper Cyanide Recovery by Activated Carbon. *Minerals Engineering*, 22, 469-476.

Dai, X., Breuer, P., 2013. Comparison of AVR and Gas Membrane Technology in Cyanide Recovery. *ALTA 2013 Gold Conference*, Perth, Australia, 25 May-1 June, 253-268.

Dai, X., 2016. The reasons of Gold Refractory, Gold Ore Classification, and Preprocessing Methods. International Sales Engineer at Hot Mining Technology Co. Ltd. (Yayınlanma tarihi 28 Kasım 2016) (<https://www.linkedin.com/pulse/reasons-gold-refractory-ore-classification-methods-elvis-dai>).

Dai, X., Simons, A., Breuer, P., 2012. A Review of Copper Cyanide Recovery Technologies for The Cyanidation of Copper Containing Gold Ores. *Minerals Engineering*, 25, 1-13.

Dai, X.W., Breuer, P.L., Jeffrey, M.I., 2010a. Comparison of Activated Carbon and Ion-Exchange Resins in Recovering Copper from Cyanide Leach Solutions. *Hydrometallurgy*, 101 (1-2), 48-57.

Dai, X.W., Breuer, P.L., Jeffrey, M.I., 2010b. Electrowinning of Copper from Copper Cyanide Solutions at Low Ph. *ECS Transactions*, 28, 6, 281-294.

Davis, M. R., MacKenzie, M. W., Sole, K. C., Virnig, M. J., 1999. Recovery of Cu and CN<sup>-</sup> by SX from Solutions Produced in Leaching of Cu/Au Ores. ([https://www.researchgate.net/publication/237431632\\_RECOVERY\\_OF\\_CU\\_AND\\_CN\\_BY\\_SX\\_FROM\\_SOLUTIONS\\_PRODUCED\\_IN\\_LEACHING\\_OF\\_CUAU\\_ORES](https://www.researchgate.net/publication/237431632_RECOVERY_OF_CU_AND_CN_BY_SX_FROM_SOLUTIONS_PRODUCED_IN_LEACHING_OF_CUAU_ORES)).

Demopoulos, G.P., Cheng, T.C., 2004. A Case Study of CIP Tails Slurry Treatment: Comparison of Cyanide Recovery to Cyanide Destruction. *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, 4, No. 1, 1303-0868, 1-9.

Deveci, H., Yazıcı, E.Y., Alp, I., Uslu, T., 2006. Removal of Cyanide from Aqueous Solutions by Plain and Metal-Impregnated Granular Activated Carbons. *International Journal of Mineral Processing*, 79, 198-208.

Estay, H., 2018. Designing the SART Process – A Review. *Hydrometallurgy*, 176, 147-165.



- Estay, H., Carvajal, P., Arriagada, F., 2012. The SART Process: An Attractive Technology to Recover Copper and Cyanide from Gold Mining. M2R2 Workshop, Expomin 2012, April, Santiago, Chile, ([http://www.expomin.cl/marketing/pdf/2012/presentacion\\_arcadis.pdf](http://www.expomin.cl/marketing/pdf/2012/presentacion_arcadis.pdf)) (Erişim Tarihi: 01.02.2017).
- Estay, H., Carvajal, P., González, K., Vásquez, V., 2013. A Theoretical Study of SART Precipitate Generation: Operational and Safety Impacts. In: Valenzuela F, Young C (Hrsg.), 5<sup>th</sup> In. Seminar on Process Hydrometallurgy (Hydroprocess), 10-12 July, Gecamin, Santiago, Chile, 153-160.
- EU, 2006. Directive 2006/21/EC of the European Parliament and of the Council of 15 March 2006 on the Management of Waste from Extractive Industries and Amending Directive 2004/35/EC (Mining Waste Directive), The European Parliament and The Council of the European Union OJotEU, 11.04.2016.
- Fleming, C. A., Cromberge, G., 1984. The Extraction of Gold from Cyanide Solutions by Strong- and Weak-Base Anion-Exchange Resins. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 84, 125-137.
- Fleming, C. A., Melashvili, M., 2016. A Re-Examination of the Sacred Cows in the SART Process. 48<sup>th</sup> Annual Canadian Mineral Processors Conference, Ottawa, Ontario, 187-205.
- Fleming, C. A., 1998. The Potential Role of Anion Exchange Resins in the Gold Industry. EPD Congress, The Minerals, Metals & Materials Society, 95-117.
- Fleming, C. A., 2016. Cyanide Recovery, *Gold Ore Processing*. 2<sup>nd</sup> Edition, Chapter 36, Eds: M. D. Adams, Elsevier.
- Fleming, C.A., 2003. The Economic and Environmental Case for Recovering Cyanide from Gold Plant Tailings. SGS Minerals Services, Technical Paper #2003-02.
- Fleming, C.A., 2010. Cyanide Management in the Gold Industry. SGS Minerals Services, Technical Paper #2010-04.
- Fleming, C.A., 2011. Dealing with Cyanide-Soluble Copper in the Gold Mining Industry. Fray International Symposium on Metals and Materials Processing in a Clean Environment, 27 November-01 December, Mexico, 173–190.
- Flett, D., 1992. Solution Purification. *Hydrometallurgy*, 30, 327-344.
- Ford, K., Fleming, C., Henderson, R., 2008. Application of the SART Process to Heap Leaching of Gold-Copper Ores at Maricunga, Chile. In: 40<sup>th</sup> Annual Meeting of the Canadian Mineral Processors, Ottawa, January 22-24.
- Gönen, N., Kabasakal, O.S., Özdil, G., 2004. Recovery of Cyanide in Gold Leach Waste Solution by Volatilization and Absorption. *Journal of Hazardous Materials*, 113, 231–236.
- Green Gold, 2018a. RECYN Application, PT Green Gold Green Gold Engineering (<https://www.greengoldengineering.com/2017/03/24/recyn-application/>) (Erişim Tarihi: 28.03.2018)
- Green Gold, 2018b. What is the RECYN Process?, Green Gold Engineering (<https://www.greengold-engineering.com/the-recyn-process/>) (Erişim Tarihi: 07.03.2018)
- Habashi, F., 2009. *Gold. History, Metallurgy, Culture*. Laval University, Quebec City.
- Habashi, F., 2016. *Gold – An Historical Introduction, Gold Ore Processing*. 2<sup>nd</sup> Edition, Chapter 1, Eds: M. D. Adams, Elsevier.
- Hedjazi, F., Monhemius, A.J., 2013. Copper-Gold Ore Processing with Ion Exchange and SART Technology at Anglo Asian's Gedabek Mine in Azerbaijan. In: 23<sup>rd</sup> International Mining Congress & Exhibition of Turkey (IMCET), 16-19 April, Antalya, Turkey, 1385–1393.
- Henley, K.J., 1975. *Gold-Ore Mineralogy and Its Relation to Metallurgical Treatment*. *Minerals Science Engineering*, 7, 289–310.
- HSC Chemistry, 2011. *Chemical Reaction and Equilibrium Software*. Outotec Research Oy, v. 7.18.
- ICMI, 2016. Auditor Guidance for the Use of the Mining Operations Verification Protocol. The International Cyanide Management Institute (ICMI).
- Kesler, S.E., Chryssoulis, S.L., Simon, G., 2002. Gold in Porphyry Copper Deposits: Its Abundance and Fate. *Ore Geology Reviews*, 21, 103-124.
- Koza Altın İşletmeleri, 2013. Mastra Altın Madeni, (<http://kozaaltin.com.tr/wp-content/uploads/2011/12/MASTRA1.pdf>).
- Kuyucak, N., Akcil, A., 2013. Cyanide and Removal Options from Effluents in Gold Mining and Metallurgical Processes. *Minerals Engineering*, 50–51, 13-29.
- Kyle, J.H., Hefter, G., 2015. A Critical Review of the Thermodynamics of Hydrogen Cyanide and Copper(I)–

- Cyanide Complexes in Aqueous Solution. *Hydrometallurgy*, 154, 78–87.
- La Brooy, S.R., Linge, H.G., Walker, G.S., 1994. Review of Gold Extraction from Ores, *Minerals Engineering*, 7, 1213–1241.
- Leão, V. A., Ciminelli, V. S. T., 2010. Application of Ion Exchange Resins in Gold Hydrometallurgy: A Tool for Cyanide Recycling. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 18, 3, 567-582.
- Lemos, F. A., Sobral, L. G. S., Dutra, A. J. B., 2006. Copper Electrowinning from Gold Plant Waste Streams. *Minerals Engineering*, 19, 388–398.
- Logsdon, M.J., Hagelstein, K., Mudder, T.I., 2001. The Management of Cyanide in Gold Extraction. *International Council on Metals and the Environment (ICME)*.
- Lu, J., 1999. Copper Electrowinning from Cyanide Solutions. *Doktoral Thesis*, p.306, The University of British Columbia, Vancouver, Canada.
- Lukey, G.C., van Deventer, J.S.J., Shallcross, D.C., 2000. Selective Elution of Copper and Iron Cyanide Complexes from Ion Exchange Resins Using Saline Solutions. *Hydrometallurgy* 56, 217–236.
- Marsden, J., House, I., 2006. *The Chemistry of Gold Extraction*. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, USA.
- Mudder, T. I., Botz, M. M., 2001a. *The Chemistry and Treatment of Cyanidation Wastes*. Mining Journal Books Ltd, London, p.393.
- Mudder, T. I., Botz, M. M., 2001b. *The Cyanide Monograph*. Mining Journal Books Ltd., London, p.605.
- Nodwell, M., Kratochvil, D., Lopez, O., 2012. Risk Management and Mitigation for the SART Copper Cyanide Recovery Process. *HYDROPROCESS 2012*, 4<sup>th</sup> International Seminar on Process Hydrometallurgy, 12-13 July, Santiago, Chile, 1-7.
- O'Malley, G.P., 2002. Recovery of Gold from Thiosulfate Solutions and Pulpes with Anion Exchange Resins. *Doktoral Thesis*, p.284, Murdoch University, Western Australia.
- Paterson, M. R., 2017. The RECYN Process - Changing The Negative Perception of Cyanide. *Proceedings of Gold Sessions at ALTA 2017*, 20-27 May, Perth, Australia.
- Potter, G.M., Tucson, A., Bergmann, A., Haidlen, U., 1986. Process of Recovering Copper and of Operationally Recovering Gold by Leaching of Oxide and Sulfide-Containing Materials with Water-Soluble Cyanides. *US Patent 4587110*, 6 May.
- Resmi Gazete, 2015. Maden Atıkları Yönetmeliği. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 15 Temmuz 2015 Çarşamba, Sayı: 29417.
- Ritcey, G.M., 2005. Tailings Management in Gold Plants. *Hydrometallurgy*, 78, 3–20.
- Riveros, P.A., 1993. Selectivity Aspects of the Extraction of Gold from Cyanide Solutions with Ion Exchange Resins. *Hydrometallurgy*, 33, (1–2), 43–58.
- Riveros, P.A., Molnar, A.R., Baša, F., 1996. Treatment of a High-Cyanide Waste Solution for Cyanide and Metal Recovery. *CIM Bulletin*, 89, 153–156.
- Sceresini, B., Breuer, P., 2016. *Gold-Copper Ores, Gold Ore Processing*. 2<sup>nd</sup> Edition, Chapter 43, Ed: M. D. Adams, Elsevier.
- Sceresini, B., 2005. *Gold-Copper Ores, Advances in Gold Ore Processing*. Western Australia, Chapter 32, Eds: M. D. Adams ve B. A. Wills, Elsevier.
- SGS, 2006. *Gold Processing*. SGS Minerals Services.
- SGS, 2013a. *Cyanide Recovery*. SGS Minerals Services – T3 SGS 019, 11-2013.
- SGS, 2013b. *Hannah Process*, SGS Minerals Services – T3 SGS 001, 10-2013.
- Shantz, R., Reich, J., 1978. A Review of Copper-Cyanide Metallurgy. *Hydrometallurgy*, 3, 99–109.
- Shen, Z., Han, B., Wickramasinghe, S. R., 2006. Cyanide Removal from Industrial Praziquantel Wastewater using Integrated Coagulation–Gas-Filled Membrane Absorption. *Desalination*, 195, 1, 40-50.
- Simons, A., Breuer, P., 2013. Fundamental Investigations of SART for Cyanide and Copper Recovery. *CIM Journals*, 4, 145-152.
- Sinclair, W.D., 2007. *Porphyry Deposits, Mineral Deposits of Canada: A Synthesis of Major Deposit-Types, District Metallogeny, the Evolution of Geological Provinces, and Exploration Methods*. Ed.: Goodfellow, W.D., Geological Association of Canada, Mineral Deposits Division, Special Publication, No. 5, 223–243.
- Souza, C., Majuste, D., Dantas, M.S.S., Ciminelli, V.S.T., 2018. Effect of Zinc Ion On Copper Speciation and Adsorption On Activated Carbon. *Hydrometallurgy*, 176, 78–86.

- Vapur, H., Bayat, O., 2007. Prediction of Cyanide Recovery from Silver Leaching Tailings with AVR using Multivariable Regression Analysis. *Minerals Engineering*, 20, 729–737.
- Vapur, H., Bayat, O., Mordogan, H., Poole, C., 2005. Effects of Stripping Parameters on Cyanide Recovery in Silver Leaching Operations. *Hydrometallurgy*, 77, 279–286.
- World Gold Council (WGC), 2018. Official Gold Reserves (<https://www.gold.org/data/gold-reserves>) (Erişim Tarihi: 07.02.2018; 09.14)
- Xie, F., Dreisinger, D. B., 2010. Copper Solvent Extraction from Alkaline Cyanide Solution with Guanidine Extractant LIX 7950. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20, 1136-1140.
- Xie, F., Dreisinger, D., 2009a. Studies on Solvent Extraction of Copper and Cyanide from Waste Cyanide Solution. *Journal of Hazardous Materials*, 169, 333–338.
- Xie, F., Dreisinger, D., 2009b. Recovery of Copper Cyanide from Waste Cyanide Solution by LIX 7950. *Minerals Engineering*, 22,2, 190-195.
- Xie, F., Dreisinger, D., 2009c. Copper Solvent Extraction from Alkaline Cyanide Solution with Guanidine Extractant LIX 7950. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20, 6, 1136-1140.
- Xie, F., 2010. Solvent Extraction of Copper and Cyanide from Waste Cyanide Solution. *Doktoral Thesis*, p.128, The University of British Columbia, Vancouver, Canada.
- Xie, F., Dreisinger, D., Doyle, F., 2013. A Review on Recovery of Copper and Cyanide from Waste Cyanide Solutions. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 34, 6, 387-411.
- Yazıcı, E. Y., 2005. Atık Sulardaki Siyanürün Hidrojen Peroksit, Aktif Karbon Adsorpsiyonu ve Ses Ötesi Dalgalarla Uzaklaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, s.141, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon.
- Yazıcı, E.Y., Deveci, H., Alp, İ., 2009. Treatment of Cyanide Effluents by Oxidation and Adsorption in Batch and Column Studies. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1362–1366.
- Yazıcı, E.Y., Deveci, H., Alp, İ., Uslu, T., 2007. Generation of Hydrogen Peroxide and Removal of Cyanide from Solutions using Ultrasonic Waves. *Desalination*, 216, 209–221.
- Yazıcı, E.Y., Deveci, H., Alp, İ., Uslu, T., Celep O., 2006. Factors Affecting Decomposition of Cyanide by Hydrogen Peroxide. Eds.: Önal, G., Acarkan, N., Çelik, M. S., Arslan, F., Ateşok, G., Güney, A., Sirkeci, A. A., Yüce, A. E., Perek, K.T., Proc. of The XXIII. International Mineral Processing Congress (IMPC), 3, 3-8 September, İstanbul, Turkey, 2439-2444.
- Yılmaz, E., Ahlatcı, F., Yazıcı, E. Y., Celep, O., Deveci, H., 2017. Recovery of Cyanide from Effluents using Carbon Dioxide. *Mugla Journal of Science and Technology*, 3, No 2, 171-177.
- Yiğit, O., 2006. Gold in Turkey—A Missing Link in Tethyan Metallogeny. *Ore Geology Reviews*, 28, 147–179.

