



Derleme / Review

## Madencilik süreçlerinde membran teknolojileri ve uygulamaları

### *Membrane technologies and applications in mining processes*

Turan Uysal<sup>a,\*</sup><sup>a</sup> İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Malatya, TÜRKİYE

Geliş-Received: 22 Şubat-February 2021 • Kabul-Accepted: 21 Ağustos-August 2021

Ö Z

Madencilikte membranlar, madencilik atıksularının arıtılması, atıksulardan değerli metal kazanımı, yüklü liç çözeltilerinin konsantrasyonu ve değerli metallerin kazanımı, Asit Maden Drenajı (AMD) arıtımı, asit, kostik ve siyanür geri kazanımı gibi farklı alanlarda kullanılmaktadır. Madencilikte membranlar, düşük maliyetli, kolay işletilebilir, çevreci, seçici, yüksek giderim verimi ve daha az yer kaplaması nedeniyle tercih edilmektedir. Bu çalışmada, madencilik endüstrisi tarafından Dünya'da ve ülkemizde kullanılmakta olan membran uygulamaları membran teknolojisindeki son gelişmeler ışığında değerlendirilmiştir. Bu değerlendirmelere göre yenilikçi membran proseslerinin gelişmesiyle membranların maliyet ve tıkanma sorunu gibi kritik özellikleri iyileştirilmiştir. Membran maliyetleri ve çalışma basınçları önemli oranda azalmış, tıkanma ve kirlenme sorunu kontrol edilebilir duruma gelmiştir. Böylece küresel ölçekte, madencilik endüstrisinde farklı amaçlarla membran kullanımı yaygınlaşmış ve ideal bir yöntem haline gelmiştir. Ülkemizde ise devam eden çalışmalarla birlikte yakın zamanda bu teknolojinin madencilikte yaygınlaşacağı öngörülmektedir.

**Anahtar Sözcükler:** Madencilik, Membran teknolojisi, Atıksu arıtımı, Geri kazanım

A B S T R A C T

In mining, membranes are used in different areas such as treatment of mining wastewater, precious metal recovery from wastewater, the concentration of loaded leach solutions and recovery of precious metals, Acid Mine Drainage (AMD) treatment, acid, caustic, and cyanide recovery. In mining, membranes are preferred because of their low cost, easy operation, environmentally friendly, selective, high removal efficiency, and take up less space. In this study, the membrane applications used by the mining industry in the world and our country have been evaluated in light of the latest developments in membrane technology. According to these evaluations, critical properties of membranes such as cost and clogging problems have been improved with the development of innovative membrane processes. Membrane costs and operating pressures have decreased significantly, and the problem of clogging and contamination has become controllable. Thus, its use for different purposes in the mining industry on a global scale has become widespread and an ideal method. In our country, along with ongoing studies, it is foreseen that this technology has recently become widespread in mining.

**Keywords:** Mining, Membrane technology, Wastewater treatment, Recovery

### Giriş

Sanayileşme ve tüketimin hızla artmasıyla atıksu oluşumu artmakta ve bu atıksular çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Oluşan bu atıksular uygun bir şekilde arıtılmaz ise, çevre ve insanlar sulama sırasında patojenlere ve kirleticilere maruz kalabilmekte-

dirler. Zamanla kirleticiler topraklarda ya da yer altı sularında birikebilir, bu da çevresel bozulmaya neden olabilmektedir. Bundan dolayı endüstriyel atıksuların uygun arıtma teknolojileriyle arıtılıp yeniden kullanılması sürdürülebilir çevre ve artan temiz su ihtiyacı için hayati öneme sahiptir.

\*Sorumlu yazar / Corresponding author: [turan.uyosal@inonu.edu.tr](mailto:turan.uyosal@inonu.edu.tr) • <https://orcid.org/0000-0003-1643-6725>

Ülkemizde maden sanayinde oluşan su ve atıksu istatistikleri Çizelge 1'de verilmektedir. Çizelge 1'e göre kullanılan su miktarı 2012 yılında 116 milyon m<sup>3</sup>/yıl iken 2018 yılında 249 milyon m<sup>3</sup>/yıl'dır. Kullanılan suyun ise 161 milyon m<sup>3</sup>'ü (%65) atıksuya dönüşmüş ve bu atıksuyun sadece 14 milyon m<sup>3</sup> arıtılmıştır.

**Çizelge 1.** Ülkemizde maden sanayi su ve atıksu istatistikleri (TÜİK, 2019)

Maden Sanayi	2012	2014	2016	2018
Çekilen su miktarı, (x1000 m <sup>3</sup> /yıl)	115.661	219.678	240.974	248.889
Deşarj edilen atıksu miktarı, (x1000 m <sup>3</sup> /yıl)	100.903	138.607	141.700	160.518
Atıksuya dönüşüm oranı, (%)	87	63	60	65
Arıtma tesislerinde arıtılan atıksu miktarı (x1000 m <sup>3</sup> /yıl)	19.498	23.728	10.646	13.570

Arıtılan atıksuyun %54,2'si deniz, göl ve akarsuya deşarj edilmiş, %45,8'i ise (6,2 milyon m<sup>3</sup>) işletme içinde yeniden kullanılmıştır (TÜİK, 2019). Bu verilere göre kullanılan suların atıksuya dönüşüm oranları çok fazla iken arıtılan atıksu miktarının çok düşük olduğu açıkça görülmektedir.

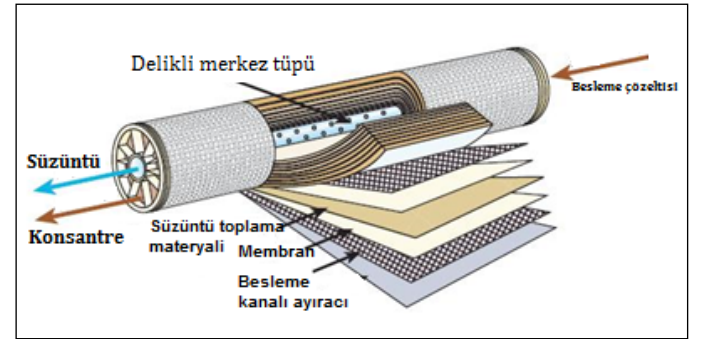
Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) verilerine göre ülkemizde 2019 yılında en fazla endüstriyel su kullanımı sırasıyla; termik santraller, imalat sanayi ve maden sanayidir (TÜİK, 2019). Bu verilere göre maden sanayi, suyun en büyük üçüncü kullanıcısı konumundadır. Maden sanayinde su, cevher hazırlama tesislerinde (değirmenlerde, eleklerde, hidrosiklon ve hidrolik sınıflandırıcılarda), cevher zenginleştirme tesislerinde (flotasyon, sallantılı masa, jig, vb.) ve ocak/tesis sahalarında oluşan tozu önlemek için kullanılmaktadır. Bu işlemler sonucu oluşan atıksular, tikiyer ve sızdırmazlığı sağlanmış atık barajından veya sadece sızdırmazlığı sağlanmış atık barajından %80-100 oranında geri kazanılarak tekrar cevher hazırlama ve zenginleştirme süreçlerinde kullanılmaktadır (Cop, vd., 2018).

TÜİK, 2030 yılı için nüfusumuzun 100 milyon olacağını öngörmekte ve 2030 yılı için kişi başına düşen kullanılabilir su miktarının 1.000 m<sup>3</sup>/yıl civarında olacağı tahmin edilmektedir. Ülkemizin gelecekte su sıkıntısı çekmemesi kullanılan suların daha yüksek oranda arıtılması ve geri kazanımının sağlanması ile mümkündür. Evsel ve endüstriyel suyun arıtılması ve arıtılmış suyun tekrar kullanımının teşvik edilmesi için endüstriyel atıksu deşarjlarının doğru bir şekilde yapılabilmesi için ülkeler bazında çeşitli yasal düzenlemeler uygulanmaktadır. Son olarak ülkemizde yaşanan müsilaş sorunu membran teknolojilerinin önemini bir kez daha göstermiştir. Müsilaşın ortaya çıkmasına neden olan evsel ve endüstriyel atıkların arıtılmasında yaygın olarak membran teknolojileri başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Bu nedenlerle hali hazırda ve gelecekteki membran sistemlerine olan ihtiyaç artmaktadır.

## 1. Membran teknolojisi

Membran terimi genel olarak iki fazı birbirinden ayıran seçici olarak kütle transferine olanak sağlayan, organik veya inorganik yapıya sahip malzeme olarak tanımlanmaktadır (Mulder, 1996; Topacık, 2006). Membran teknolojisi 20 yıl öncesine kadar az bilinmekte iken bugün Amerikan Çevre Koruma Teşkilatı (EPA) tarafından en iyi arıtma teknolojilerinden biri olarak gösterilmektedir. Günümüz teknoloji uygulamalarında daha iyi sonuç elde etmek

için yapısı ve fonksiyonları farklı olan pek çok membran çeşidi vardır. Yapılarına göre membranlar polimerik, inorganik (seramik, cam, metalik), kompozit veya hibrit membranlar olarak sınıflandırılmaktadır. Membran proseslerinde suyun membrandan geçişi için tahrik edici bir kuvvete ihtiyaç vardır. Genelde uygulanan kuvvetler basınç ve elektriksel potansiyel kuvvetlerdir. Tahrik edici kuvvet olarak basıncı kullanan membran prosesleri Mikrofiltrasyon (MF), Ultrafiltrasyon (UF), Nanofiltrasyon (NF) ve Ters Osmoz (TO) membranları olarak sınıflandırılmaktadır (Çizelge 2). Düzenleniş şekillerine göre ise plaka, tübüler, boşluklu elyaf ve spiral sargılı membranlar şeklinde sınıflandırılmaktadır. Spiral membran modülü, poliamid ve dokuma özelliklerine sahip membran yüzeyinden türbülans akış sayesinde katıların yoğunlaşıkça çökmesini önleyen tasarımı nedeniyle madencilik uygulamaları için tercih edilen membran türüdür. Şekil 1'de en çok kullanıma sahip olan spiral membran sistemi verilmiştir.



**Şekil 1.** Spiral membran modülü

**Çizelge 2.** Basınç tahrikiyle çalışan membranların genel sınıflandırılması

	Mikrofiltrasyon	Ultrafiltrasyon	Nanofiltrasyon	Ters Osmoz
Giderim	Partiküller, kil, bakteri	Makromoleküller ve proteinler	Yüksek molekül ağırlıklı bileşikler, çok değerlikli iyonlar	Yüksek ve düşük molekül ağırlıklı bileşikler, çok ve tek değerlikli iyonlar
Gözeneklilik boyutu	4-0,1 µm	0,1-0,002 µm	0,002-0,001µm	<0,002 µm
İşletme basıncı	<2 bar	<10 bar	<40 bar	<60 bar

Membran teknolojileri, yüksek verimlilik, düşük basınçta yüksek akı, düşük işletme ve bakım maliyeti, kimyasallarda ve enerji tüketiminde önemli bir azalma, entegre konfigürasyonlarla uyum ve deşarj kriterlerini fazlasıyla sağlayabildiği için tercih edilmektedir (Al-Zoubi vd., 2010; Carvalho vd., 2011, Cho vd., 2012; Zhang vd., 2014; Baena-Moreno vd., 2019a). Membranların dezavantajları ise membran maliyeti, tıkanma ve kirlenmedir. Membran maliyeti en büyük sorunlardan biri olarak ifade edilmektedir. Fakat gelişen teknoloji ile birlikte birim su üretim maliyetleri gün geçtikçe azalmaktadır. Örneğin deniz suyundan içme suyu eldesinde 1970'lerde içme suyu birim fiyatı 5 \$/m<sup>3</sup> iken 2004 yılında bu rakam 1 \$/m<sup>3</sup> altına düşmüştür. Florida'da 20.000 m<sup>3</sup>/gün'lük bir nanofiltrasyon membran tesisinin toplam üretim maliyeti 0,3-0,4 \$/m<sup>3</sup> iken 53.000 m<sup>3</sup>/gün kapasiteye çıktığında maliyetin 0,25 \$/m<sup>3</sup> olduğu belirtilmiştir (Arı, 2009). Carboneras (İspanya) 120.000

m<sup>3</sup>/gün kapasiteye sahip deniz suyu tuzsuzlaştırma tesisinin su işleme maliyeti 0,36-0,48 \$/m<sup>3</sup> dür (Aksu, 2019). Maliyetlerin düşmesinde membranların daha yüksek akılarda çalışabilir olması, tesislerin üretim veriminin artmasına dolayısıyla da maliyetlerin düşmesine sebep olmaktadır.

Membranlarda tıkanma sorunu, membran yüzeyinin inorganik ve/veya organik maddelerin membran yüzeyinde tutunarak birikmesi sonucu oluşmaktadır. İnorganik tıkanmaya metal oksitler, demir, mangan, tuz ve kil mineralleri, organik tıkanmaya ise yağlar, polisakkaritler, yüzey aktif maddeler, hümkü asitler, proteinler ve bakteriler sebep olmaktadır. Organik membran tıkanmasına atık çamurundaki bakterilerin salgıladığı polimerik maddeler ve çözünmüş mikrobiyal ürünler sebep olmaktadır. Membranların tıkanma sorununu önlemek için klorlama-deklorlama, koagülasyon-flokülasyon gibi ön arıtım yöntemleri ve antiskalant kullanılmaktadır. Antiskalant, NF ve RO membran sistemlerinde besleme suyunda bulunan iyonların membran üzerinde çökmesini engelleyen kimyasallardır. Özellikle CaCO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub>, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, BaSO<sub>4</sub>, silika ve metal oksitler gibi mineraller membran üzerinde çökme eğilimi gösterir ve antiskalantlar besleme suyundaki bu az çözünür tuzları inhibe ederek çökmesine engel olmaktadır. Böylece membranların ömrü uzamakta ve verimi artmaktadır. Membranlardaki bu gelişmeler sayesinde kullanım miktarı ve kullanım alanları devamlı olarak artmaktadır. Kullanım alanlarının artması sonucu küresel ölçekte membran piyasası her yıl %9 büyüyerek 2019'da 5,4 milyar dolar olan piyasasının 2024 yılına kadar 8,3 milyar dolarlık bir hacme ulaşması beklenmektedir (Marketsandmarkets, 2020).

Geliştirilen yenilikçi membran prosesleri sayesinde membranların kritik özellikleri iyileştirilmiştir. Son 20 yılda membran teknolojisindeki en önemli gelişmenin ince film membran teknolojisindeki ilerlemeler olduğu bu sayede daha yüksek kalitede su üretilmiş ve çalışma basınçları 400 psi'den 100 psi'ye düşmesiyle membran kullanımında bir kırılma noktası oluşmuştur (Lien, 2002). Ayrıca antiskalant ve biyotıkanmayı önleyici QQ (Quorum Quenching) mekanizması gibi yenilikçi uygulamalar ve membranların işletim ve temizleme pH aralıklarının, 0'dan 13'e kadar geniş pH aralıklarında gerçekleştirilebilmesidir.

Membran teknolojisindeki son gelişmelerden önemli olan bazı çalışmalar aşağıda verilmiştir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda bakterilerin hücre içi aktiviteleri sonucunda karmaşık işbirliği gerektiren davranış modelleri sergilediği görülmüştür. Bu aslında hücre nüfus yoğunluğunun bir fonksiyonu olan ve gen ifadesinin düzenlenmesini kolaylaştıran yayılım özelliğine sahip küçük sinyal molekülleri sayesinde gerçekleştirilmektedir. Bu olaya, yeter sayı etkisi "Quorum Sensing" (QS) denmektedir. Üzerinde en yoğun araştırma yapılan QS sinyal molekülü, gram negatif bakterilerde bulunan N-acil homoserinlaktone (AHL)'dir. Yeter sayı etkisi "Quorum Sensing" mekanizması membran biyoreaktörlerdeki su geçirgenliğinin azalmasına sebep olan membran yüzeyindeki biyofilm oluşumunu arttırmaktadır. Bu enzimatik yeter sayı etkisini azaltma "Quorum Quenching" mekanizmasının N-acil homoserinlaktone (AHL) sinyal moleküllerini ayrıştırması ile biyofilm oluşumunu engellediği kanıtlanmıştır. Davies vd. (1998), ilk kez bu mekanizmadan bahsedip, Pseudomonas Aeruginosa'nın biyofilm oluşmasının bu mekanizma ile bağlantısının olduğunu belirtmesinin ardından, tıbbi cihazlar ve bitkiler için yapılan pek çok çalışma sonucunda QS kontrolünün başarı ile biyofilm oluşumunu azalttığı ve engellediği belirtilmiştir (Dong vd., 2001; Baveja vd., 2004). Tüm bu sonuçlar, MBR'lerin çok daha yüksek performanslarla çalışabilmesinin hücreler arası iletişimin kesilerek biyofilm oluşumunu daha doğrusu membran biyokirlenmesinin engellenmesi ile mümkün olabileceği hipotezinin ortaya konmasını sağlamıştır. AHL'nin QS konsepti ile kontrolü; AHL üretiminin engellenmesi,

Sinyal alıcıların algısının bozulması ve AHL sinyal moleküllerinin inaktive edilmesi ile gerçekleştirilebilmektedir (Hwang, 2008).

Singapur'da yapılan bir çalışmada ise üç boyutlu (3B) yazıcılarda basılmış parçaların filtrasyon teknolojilerinde kullanılabilirliği bir firma tarafından araştırılmıştır. Filtreleri TiO<sub>2</sub> ile üreten firma bu tercihlerinin sebebinin TiO<sub>2</sub> malzemesinin plastik, seramik veya çelik malzemelere göre daha ucuz olmasına ve TiO<sub>2</sub> parçacığının antitıkanma performansını artırması sayesinde membranın kendi kendini temizleme özelliğine sahip olmasına bağlamaktadırlar (Williams, A., 2016). Avustralya ve ABD'den bir grup araştırmacı ise, deniz suyundan lityum mineralini seçici olarak kazanabilecek yeni bir teknik geliştirmişlerdir. Bu sayede hem içme suyu üretilip hem de pillerde kullanılmak üzere lityum iyonlarının geri kazanımı sağlanmıştır. Prosesin ana noktası metal organik kafes yapılarını (MOK) kullanmaktan geçmektedir. Yakın zamanda MOK'lar ile yapılmış çalışmalarda MOK'ların karbon emisyon süngeri, yüksek kaliteli kimyasal sensör ve su filtreleri olarak kullanılabilirliği ortaya konulmuştur. Bu çalışmada MOK kullanarak iyon seçiciliği olan yeni bir tür membran geliştirmiştir. Bu membran sayesinde spesifik iyonların tutunumu gerçekleştirilirken, suyun süzülmesi için basınçlandırılmasına gerek duyulmamaktadır bu sayede enerji tüketimi azalmaktadır (Irving, M., 2018). Farklı bir çalışmada ise Harvard Üniversitesi Wyss Enstitüsü ve Waterloo Üniversitesi'nden bir grup araştırmacı sıvı-geçişli membran (SGM) adını verdikleri ve ticari membrana kıyasla iki kat daha fazla verimliliği olan, neredeyse üç kat iyileştirilmiş antitıkanma özelliklerine sahip ve basınç gereksinimi daha az olan, maliyeti düşük, enerji tasarrufu yüksek ve petrokimya sanayinde kullanılabilir membran geliştirmişlerdir (Alvarenga vd., 2018). Membran teknolojisindeki bu gelişmeler, ön işlem ekipmanı ve tekniklerindeki gelişmeler, membran temizleme tekniklerindeki son gelişmeler sonucu membran bazlı sistemlerin güvenilirliği ve farklı endüstrilerde kullanımı önemli ölçüde artmıştır (Soldenhoff vd., 2005; Cameron ve Edwards, 2012).

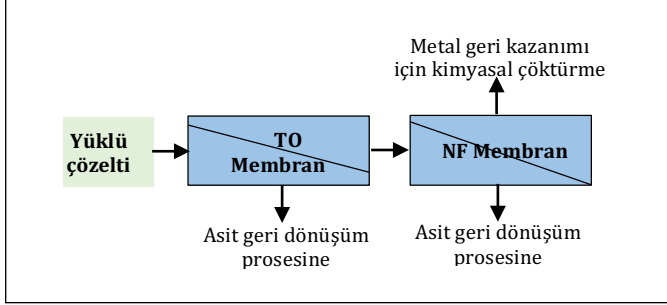
## 2. Madencilikte membranların kullanımı

Membranlar başlıca; evsel ve endüstriyel su arıtımı, çevre, kimya, petrokimya, eczacılık, ilaç, gıda, kâğıt, tekstil ve elektronik endüstriler gibi birçok uygulama alanlarına sahiptir. Madencilikte, metal geri kazanımı için Ters Ozmoz (TO) membranları kullanan ilk tesis 1990'larda faaliyete geçmiştir. Bununla birlikte, sermaye maliyeti, işletim maliyeti, materyal eksikliği ve bir ticari gizlilik nedeniyle membran teknolojisi yavaş bir şekilde benimsenmiş ve gelişme göstermiştir. Dünya çapında membran sistemlerinin üretimindeki çok hızlı artış nedeniyle, membran maliyetleri son on yılda azalmıştır. Tesis tasarımları daha güvenilir ve tıkanma sorunu kontrol edilebilir duruma gelmiştir. Böylece büyük madencilik şirketleri bu teknolojiyi tercih etmişler ve büyük başarılar elde etmişlerdir. Bu sayede madencilik endüstrisinde farklı alanlarda membran kullanımı yaygınlaşmıştır. Başlıca madencilikte membranların uygulama alanları:

- Yüklü liç çözeltilerinden değerli metallere (Altın, bakır, çinko, demir, nikel veya gümüş gibi) kazanımı veya ön konsantrasyonu,
- Madencilik atıksularından metal giderimi ve/veya metal kazanımı,
- Asit Maden Drenajı (AMD) arıtımı,
- Asit, kostik ve siyanür geri kazanımı,
- Klor alkali tesislerinde tuz rafinasyonu,
- Petrol endüstrisinde olefin/parafin ayırımı, fenol ve aromatik bileşenlerin geri kazanımı gibi alanlarda ideal bir yöntem haline gelmiştir.

## 2.1. Yüklü liç çözeltilerinden değerli metal kazanımı

Membran teknolojilerinin madencilik süreçlerinde kullanılmasıyla yoğun liç çözeltileri önceden konsantr edilebilmekte ve bu nedenle mevcut ekstraksiyon verimi artmaktadır. Bununla birlikte asit ve su geri kazanımı da sağlanmış olmaktadır. Yüklü liç çözeltilerini konsantr etmek ve asit geri kazanımı sağlamak amacıyla bir membran uygulama örneği Şekil 2’de verilmiştir.



Şekil 2. Yüklü çözeltiden metal ve asit geri kazanımı için uygulanan NF-TO membran sistemi akış şeması (Soldenhoff vd., 2005)

İnce film kompozit NF veya TO membranlar bakır, çinko, nikel, gümüş veya altın konsantr etmek için kullanılabilir. Her iki membran türü de düşük ve yüksek pH’larda başarılı bir şekilde çalışabilir. Lien (2002), tarafından yapılan bir çalışmada, tam ölçekli bir tesiste metal konsantrasyonunu artırmak için elektro-kazanımdan önce membran filtrasyon kullanılmıştır. Bu çalışmanın amacı: i) yüklü liç çözeltisindeki bakır birkaç g/L konsantrasyonundan en az 15-30 g/L konsantrasyonuna çıkarmak ii) tekrar kullanım için temiz su üretmek ve iii) liç işleminde sülfürik asidi geri kazanmak ve geri dönüştürmektir. Çalışma sonucuna göre beslenen bakır konsantrasyonunun filtrasyon sonucu iki kat daha fazla arttığı belirlenmiştir. Bununla birlikte, süzüntü olarak sülfürik asit geri kazanılmış ve liç işleminde yeniden kullanılmıştır. Goode ve Brown (2010), yaptıkları bir çalışmada uranyum içeren asidik çözeltideki uranyumu konsantr etmek ve asit geri dönüşümünü sağlamak için NF membranlar kullanılmıştır. Düşük pH koşulları altında, uranyum genellikle bir uranil sülfat kompleksi ( $UO_2(SO_4)_2^{2-}$  ve  $UO_2(SO_4)_4^{4-}$ ) olarak bulunur. Bunlar, yüksek moleküler ağırlıklı, büyük, çok değerlikli iyonlardır ve genellikle membranlar tarafından yüksek miktarda geçirimsizdir. Besleme solüsyonu 135 g/L sülfürik asit ve 4 g/L uranyum içermektedir. NF membran prosesi sonucu elde edilen süzüntünün çok düşük uranyum konsantrasyonlarına sahip olduğu ve beslemeye yakın bir asit içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir. NF membranlar sayesinde daha az nitrileştirme reaktif ve uranyumun çökmesi için daha az hidrojen peroksit gerektiği saptanmıştır. Bu sonuçlara göre uranyumu konsantr etmek ve asit geri dönüşümünü sağlamak için NF membranların uygulama potansiyelinin olduğu birçok çalışmada belirtilmiştir (Soldenhoff vd., 2005; Edwards, 2010; Goode ve Brown, 2010; Manis vd., 2011).

## 2.2. Madencilik atıksularının arıtılması ve atıksulardan metal kazanımı

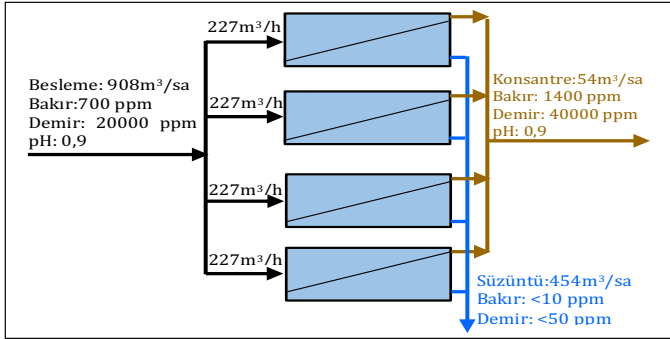
Madencilik atıksularında bulunan ağır metallerin canlı organizmalar üzerinde zehirleyici etkisi mevcuttur. Bu nedenle ağır metallerin verimli ve ekonomik olarak giderilmesi gerekmektedir. Bunun için klasik olarak genellikle çöktürme, adsorpsiyon (Sis vd., 2012; Uysal, 2012), biyosorpsiyon ve iyon değiştirme gibi değişik teknikler geliştirilmiştir. Bu prosesler metal giderimi için etkili olsa da metallerin yüksek oranlarda geri kazanımında etkin değildir (Ahn vd., 1999; Chen vd., 2002). Ağır metal içeren atıksuların

arıtılmasında kimyasal çöktürme kullanıldığında; yüksek kimyasal doz gereksinimi, giderilen ağır metallerin direkt olarak tekrar kullanılmasının mümkün olmaması ve yüksek miktarda kimyasal ve ağır metal içeren çamur ortaya çıkması, metallerin yavaş çökmesi ve çamur yönetimi uygulamalarının çevresel sorunları gibi dezavantajları bulunmaktadır (Ahn vd., 1999). Bu dezavantajlar endüstriyel tip arıtma proseslerinde çok kritik öneme sahiptirler (Murthy ve Gupta, 1999). İyon değişimi ise, endüstride atıksulardan ağır metal giderimi için başarıyla kullanılan yöntemlerdendir. Genel olarak iyon değişimi için iyon değiştirici reçine matrisi kullanılmaktadır. Bu yöntemin olumsuzlukları ise matrisin atıksu içerisinde bulunan organikler ve diğer katılar ile kolayca tıkanması sonucu konsantr metal çözeltisinin tutulmamasıdır (Barakat vd., 2011). Membran prosesleri ağır metal giderimindeki yüksek etkinlikleri, kolay işletimleri, düşük miktarda atık çamur üretimi ve düşük alan gereksinimleri ile oldukça umut vadeci olduğu bilinmektedir (Fu vd., 2011). Membranlarla gerçekleştirilen ayırma proseslerinde sadece belirlenen maddenin çıkış suyunda giderimi değil bu maddenin aynı zamanda bir ürün olarak konsantr edilmesi ve geri kazanılmasında sağlanmış olmaktadır. Elde edilen bu ürün aynı veya farklı proseslerde tekrar kullanılabilir. Metal kaplama endüstrisi çok yüksek miktarda su tüketilen ve en büyük atıksu kaynaklarından biridir. Bu yüzden son yıllarda metal işleme/kaplama atıksularından değerli metal geri kazanımında ve atıksuların arıtımında membran proseslerinin uygulanmasında hızlı bir artış görülmektedir. Uygulamalara paralel olarak bu konuda yapılan araştırmalar da artmaktadır (Sugita, 1989; Chai vd., 1997; Benito ve Ruiz, 2001; Wong vd., 2001; Eliceche vd., 2002). Bu araştırmalardan bazıları örnek olarak verilmiştir. Rodriguez vd. (2002), atıksuya suda çözünebilir polimerler ekleyip ağır metallerle kompleks oluşturmaları sağlanmış ve büyüyen partiküllerin, daha düşük güç gereksinimine sahip ultrafiltrasyon membranlar ile giderimi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada civa geri kazanımı %90 civarlarında gerçekleşmiştir. Aynı yöntemle Petrov ve Nenov (2003), tarafından yapılan farklı bir çalışmada gerçek atıksulardan bakır giderimi %99’un üzerinde bulunmuştur. Şan ve Özgür (2008), ürettikleri kapiler seramik membran ile mermer fabrikası atık sularının arıtımı flokülant ve filtre prese ihtiyaç kalmadan yüksek kapasiteli olarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca filtre edilen suyun içme suyu berraklığına getirildiği (0,2 NTU) ve bununla makine performanslarını arttıracığı bir avantaj olarak açıklanmıştır.

Madencilik atıklarından membran teknolojisi ile Nadir Toprak Elementi (NTE) kazanımı ile ilgili araştırmalar yapılmaktadır. Araştırılan atıkların cevher hazırlama ve zenginleştirme işlemleri sırasında ve sonucunda ortaya çıkan atık çamur, atıksu ve çoğunlukla termik santral külleri olduğu belirtilmektedir (Protano ve Riccobono, 2002; Verplanck vd., 2004; Zhang vd., 2010; Binemans vd., 2013). Türkiye ve Dünya’da kömür kullanan termik santrallerde ortaya çıkan uçucu ve taban külleri NTE’lerin bulunduğu ortaya konulmuştur (Taggart vd., 2016; Franus vd., 2015; Tangüler, 2015). Bu konu ile ilgili olarak Ulusal Membran Araştırma Merkezinde (MEM-TEK, İTÜ) “Nadir Toprak Elementlerinin Doğal Kaynaklardan, Atık ve Atıksulardan Membran Prosesler ile Geri Kazanımı” başlıklı TUBİTAK 1001 Araştırma Projesi, 2018’de başlamış ve devam etmektedir. Proje kapsamında katı atık olarak maden endüstrisinde ortaya çıkan atık kil mineralleri, elektronik atıklar, tehlikeli atıkların yakılması sonucu ortaya çıkan küller ve kömür yakan termik santral kaynaklı uçucu küller kullanılmaktadır. Doğal kaynak olarak jeotermal sular ve maden endüstrisi atıksuları ve tehlikeli atık depolama sahası sızıntı suları atıksu kaynakları olarak incelenmektedir. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar ve maliyet analizleri sonucunda NTE geri kazanımı optimize edilebilecek ve atıklarda bulunan değerli maddelerin ekonomiye kazandırılması üst seviyeye taşınabilecektir (MEMTEK Bülten, 2018).

### 2.3. AMD arıtımı ve amd'den metallerin geri kazanımı

AMD, sülfürlü minerallerin atmosferik (su, oksijen, karbondioksit gibi) şartlar altında bazen de mikrobiyolojik organizmaların (Acidithiobacillus ferrooxidans gibi) katkısıyla hava ve su ile reaksiyona girerek kimyasal oksitlenmenin gerçekleşmesi ve geçtikleri litolojilerdeki bazı metalleri (Fe, Zn, vb.) çözerek drenaj sularına asidik karakter kazandırması olayı olarak tanımlanmaktadır (EPA, 1994b; Mills, 1995; Akçil ve Koldaş, 2006; Karadeniz, 2008; Yücel, 2013). Gelişen asidik sular, etkileşimde olduğu kayacın litolojik özelliklerine ve mineral yapılarına göre sularındaki çözünmüş katı madde miktarındaki artışa sebep olmaktadır. Bunlar çevre için tehlikeli olan yüksek konsantrasyonlarda;  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $SO_4$  orta yoğunlukta ise  $Al^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Na^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  ve  $Mn^{2+}$  iyonları içermektedir. Dolayısıyla AMD'yi arıtma ihtiyacı oluşmaktadır. AMD arıtımı için birçok geleneksel fiziksel ve kimyasal işlem kullanılmış olsa da, bunlar düşük verimlilik ve yüksek maliyet gerektirmektedir. Membran teknolojilerinin, metal geri kazanımı ve suyun yeniden kullanımı için AMD arıtımında önemli bir rol oynadığı kanıtlanmıştır (Trumm, 2010). AMD arıtımı için endüstriyel membran kullanımı örneği Şekil 3'de verilmiştir.



Şekil 3. AMD arıtımı ve metal kazanımı için membran kullanımı, Cananea Bakır madeni (Lien, 2009)

AMD arıtımı için geleneksel olarak kullanılan aktif ve pasif sistemler olmak üzere iki sistem mevcuttur. Aktif arıtma esas itibarıyla, bir alkali kimyasal madde yardımıyla önce drenaj çözeltisini nötrleştirme ve sonra, metalleri çöktürme işlemidir (EPA, 1983). Aktif sistemler, özellikle terk edilmiş madenler için uygundur (Skousen vd., 2000). Aktif arıtma sistemi, sürekli kimyasal ihtiyacı, sürekli bir maliyet ve madencilik işlemi gibi dezavantajlara sahiptir. Bu sistemde kullanılan  $NH_3$  ve  $NaOH$  kimyasalları çevreye zararlı veya tehlikeye yol açabilecek durumdadır (Agioutantis, 2001). Pasif arıtma, indirgenme veya yükseltgenme reaksiyonlarıyla kimyasal çöktürme gerçekleştirilmesi ve suyun pH değerinin söz konusu ortamdaki canlıların yaşamlarını sürdürecekleri seviyeye yükseltilmesi esasına dayanmaktadır. Pasif arıtma düşük maliyeti, işletme ve bakım basitliği gibi sebeplerle aktif arıtmaya göre tercih edilmektedir (Trumm, 2010).

Sierra (2013), terk edilmiş bir civa madeninden AMD arıtımı için NF prosesini incelemiştir. NF ile Al, Fe ve As içeriği %99, sülfat içeriği ise %97 giderilmiştir. Marti-Calatayud vd. (2014), Al-Zoubi vd. (2010), yaptıkları bir çalışmada, iki sentetik AMD arıtımı için NF ve TO membran performanslarını değerlendirmişlerdir. NF membran, daha düşük güç tüketiminde daha yüksek bir geçirgenlik akısı sağladığı için bu tür bir kullanım için daha uygun olduğu saptanmıştır. Araştırmacılar, süzüntü akısı açısından AMD arıtımı için TO yerine NF membranının üstünlüğü konusunda ısrar etmektedirler (Aguilar vd., 2016; Andrade vd., 2017). Diğer bir çalışmada farklı membranların performansını karşılaştırmak için araştırmalar yapılmıştır. Bu verilere dayanarak, hem süzüntü akısı hem de metal geri kazanım yüzdesine göre en iyi membran türünün NF

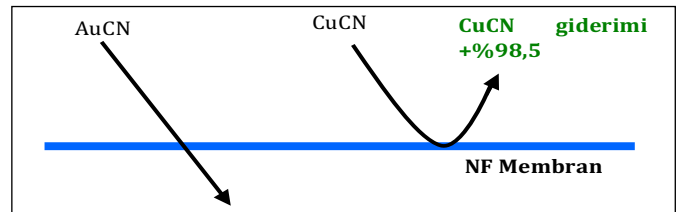
membranlar olduğu belirtilmiştir (Aguilar vd., 2016; Wadekar ve Vidic, 2018; López vd., 2019).

Geleneksel ve alternatif süreçleri birleştirerek süreçleri entegre etmek, asit maden drenajı iyileştirme tekniklerinin başarısını artırılabilir (Rodríguez-Galán, vd. 2019). Hem elektrokimyasal hem de membran süreçleri umut verici alternatif süreçler olarak kabul edilmektedir. Son zamanlarda araştırılmaya başlanan hibrit sistemler (adsorpsiyon+membran, çöktürme+membran vb.) daha fazla araştırmaya ihtiyaç duyulmakla birlikte AMD arıtımı/metal kazanımının başarısını artırılabilirliği belirtilmektedir (Choi vd., 2019). Buna paralel olarak atık ve doğal sulardan borun uzaklaştırılması/kazanılmasında yeşil teknoloji olarak adlandırılan membran hibrit sistemler üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Bu amaçla Melnyk vd. (2005), bora karşı seçici özelliklere sahip sorbentler kullanımıyla sulu çözeltilerden boru uzaklaştırmak için hibrit (adsorpsiyon ve membran) sistemler kullanmışlardır. Çalışma sonucunda sulu çözeltilerden bor uzaklaştırılmış ve ayrıca kullanılan asit tüketiminin azaltıldığı belirtilmiştir.

### 2.4. Asit, kostik ve siyanür geri kazanımı

Asit, kostik ve siyanür liçi işlemi sonucunda, serbest ve/veya metal kompleksleri (genellikle bakır, çinko, demir ve bazen nikel siyanürler) içeren atık çözelti (pül) açığa çıkmaktadır. Bu atıklar, kimyasal bozundurma ( $INCO SO_2/Hava, H_2O_2$  vb. gibi), veya geri kazanım proseslerine tabi tutularak içeriklerinin yasal olarak belirlenen sınırların altına indirilmesi gerekmektedir. Örneğin ülkemizde ve Avrupa Birliği'ne üye ülkelerde atık barajlarına deşarj edilen atıkların zayıf asitte çözünen siyanür içeriği ( $CN_{WAD}$ ) 10 mg/L'den düşük olmalıdır (EU, 2006; Resmi Gazete, 2015).

Siyanür liçi sonucunda, serbest siyanür ve metal-siyanür komplekslerini içeren atık çözelti açığa çıkmaktadır. Ayrıca cevherlerde bulunan bakır, çinko, nikel vb. minerallerin siyanür liçinde çözünmesi siyanür tüketimini artırmakta ve çözeltide bulunan bakır gibi ekonomik değeri olan metaller atığa gitmektedir (Dai vd., 2012). Bu nedenden dolayı, bakır içeren altın cevherleri için genellikle siyanür geri kazanım yöntemleri tercih edilmektedir (Kuyucak ve Akçil, 2013). Geri kazanılan siyanürün maliyeti yeni satın alınan siyanüre göre 2-3 kat daha düşük olmaktadır (SGS, 2013a; Fleming, 2016). 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 (EW), 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, membranlar gibi yeni ve daha etkin yöntemlerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmuştur. Membranlar ile değerli yüksek Cu, Fe, Zn gibi metal-siyanür kompleksleri ile Au/Ag-siyanür komplekslerinin birbirinden ayrılması ve atık çözeltilerden siyanür geri kazanılabilir. Örneğin altın-siyanür ve bakır-siyanür komplekslerinin NF membran ile ayrımının genel görünümü Şekil 4'de verilmiştir.



Şekil 4. Altın-siyanür ve bakır-siyanür komplekslerinin NF membran ile ayrımı (Lien, 2008)

NF membranlarının önemli ve farklı bir özelliği, iyon seçici olmalarıdır. Bir değerlikli iyonlar membranından büyük oranda geçer iken iki değerlikli iyonlar önemli oranda tutulurlar. *Şekil 4'*de görüldüğü üzere NF membranlar ile bakır konsantrite edilebilmekte ve konsantrite bakır siyanür çözeltisi elektro-kazanıma veya SART prosesine beslenebilmektedir (Breuer, 2015; Sceresini ve Breuer, 2016). Siyanür komplekslerinin ayırımı üzerine Benli ve Koyuncu (2018), tarafından sepiyolit esaslı polisülfon membran üretilmiştir. Üretilen polisülfon membran, kilin yüksek yüzey alanı ve fiber yapısı sayesinde uygun por boyutuna sahip ve siyanat komplekslerinin yer aldığı çözeltiler içerisinde Ag ve Au-siyanatlarının; Fe, Cu, Zn siyanür komplekslerinden ayırımında kullanılması sağlanmıştır.

Meschke vd. (2015), yaptıkları bir çalışmada, AMD çözeltilerinden sülfürik asit geri kazanımı için elektrodializ (ED) membranlar kullanmışlardır. Elde edilen iyi ayırma verimliliğine rağmen, membran yüzeyinde demirin birikmesinden kaynaklanan kirlenme dolayısıyla genel etkinliğinin azaldığı belirtilmiştir. NF veya UF öncesinde ön işlem yapılarak membran kirlenmesi önlenmektedir. Örneğin, seramik bir MF kullanılarak ön arıtım sağlanmasıyla TO sırasında demir çökmesi ile membranın kirlenmesi önlenmiş ve dolayısıyla su akışı artmıştır. Çalışma sonucuna göre %99,99 oranında ayırma verimi sağlanmıştır (Meschke vd., 2015). Kesiemea ve Aral (2015), membran distilasyon (MD) ve solvent ekstraksiyonu (SX) ile asidik atık çözeltilerden su ve asidi geri kazanmak için bir çalışma yapmışlardır. MD sonucu asidik atık çözelti içerisinde  $H_2SO_4$  konsantrasyonu, 0,85 M'dan 4,44 M'a yükselmiş, sülfat ve metal ayırma verimliliği >%99,99 ve su geri kazanımı ise %80'nin üstünde olduğu belirtilmiştir. MD sonrası elde edilen konsantrite çözeltilerden sülfürik asidin geri kazanılması amacıyla SX kullanılmasıyla 245 g/L  $H_2SO_4$  üç ekstraksiyon aşamasından sonra, süzültüde sadece 2,4 g/L  $H_2SO_4$  kaldığı ve asidin yaklaşık %99'unun geri kazanıldığı belirtilmiştir.

Boksit atığı ve desilikasyon ürününden kostik ve asit geri kazanmak için CSIRO prosesi geliştirilmiştir. Prosesin 1. adımında boksit atığı ve desilikasyon ürününden sodyum sülfatı ( $Na_2SO_4$ ) ekstrakte etmek için desilikasyon ürünü sülfürik asitle liç edilmektedir. 2. adımda liç çözeltisi saflaştırılmakta, 3. adımda ise ekstrakte edilen sodyum sülfat ( $Na_2SO_4$ ) elektrodializ membran (ED) ile kostik (NaOH) ve sülfürik asite ( $H_2SO_4$ ) ayrılmaktadır. Bu yöntemle 1. adımda %80 liç verimi ile elde edilen çözelti 50-120 g/L  $Na_2SO_4$  ve <10 mg/L safsızlık (Al, Si, Ca, Mg, Fe, Ti) içermektedir. 2. adımda çöktürme ile safsızlıklar uzaklaştırılmıştır. 3. adımda ise sodyum sülfat çözeltisinden asit ve kostik geri kazanımı için iki bölmeli ED sistemi uygulanmasıyla, düşük güç tüketiminde (<1500 kWh/t-NaOH) 160 g/L NaOH ve tekrar kullanılabilir kalitede asit geri kazanılmaktadır. ED kullanılarak, geri kazanılan kostiğin maliyeti, alternatif ticari yöntemlere göre uygun olduğu belirtilmiştir. Geri kazanılan kostik, alümina üretim prosesine, sülfürik asit ise kostik geri kazanımı için liç prosesine geri beslenmektedir. Bu yeni prosesin uzun vadeli atık yönetimine büyük fayda sağlaması beklenmektedir (Harato vd., 2012; Smith ve Horata, 2012).

### 3. Endüstriyel uygulamalar

Madencilikte teknik zorlukları aşmak ve özellikle yükselen maliyetleri azaltmak amacıyla membran teknolojileri değerlendirilmiştir. Bu değerlendirmeler ve membran teknolojilerindeki gelişmelerle birlikte madencilikte membran prosesi birçok tesiste tercih edilir duruma gelmiştir.

Dünya'da endüstriyel ölçekte TO/NF/UF membran proseslerini kullanan membran tesisleri Chesters vd. (2016), tarafından araştırılmıştır. Araştırmaya göre 67 aktif membran tesisi tespit

edilmiş ve bunlar referans alınarak değerlendirmeler yapılmıştır. Tesislerde kullanılan membranların yüklü liç çözeltilerinin konsantrite edilmesinde ve madencilik atıksularından metal geri kazanımında kullanıldığı belirtilmiştir. 67 aktif membran tesisinin 51'i son on yılda işletmeye alınmış ve membran tesislerinin %65'nin altın ve bakır madenlerinde kullanıldığı belirlenmiştir. AMD arıtımı yapılan tesislerin çoğunda aynı zamanda membranlar ile metal geri kazanımının da yapıldığı düşünülmektedir (Chesters vd. 2016). Madencilikte endüstriyel membran tesisi uygulamalarından bazıları aşağıda verilmiştir.

#### *Black Hawk ve Central City AMD Arıtımı, Colorado, ABD*

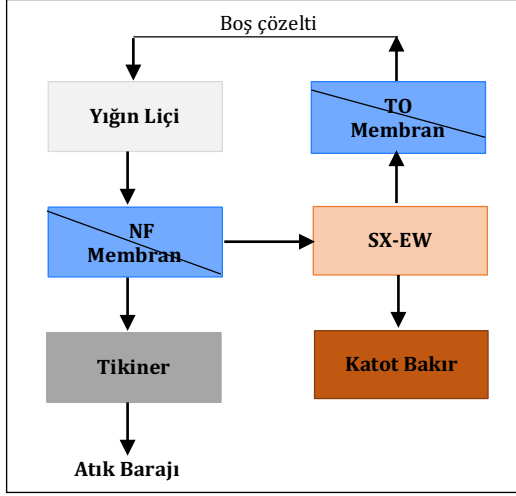
Black Hawk ve Central City kasabasının çevresindeki bölgede 800'den fazla terk edilmiş maden ve tünelden asidik drenaj sonucu ağır metal kirliliği oluşmuştur. Bu ağır metal kirliliğini artırmak için geleneksel çöktürme yöntemi ve membranlar kullanılmaktadır (Stewart vd., 1997). Ağır metallerin gideriminde uygun arıtma sisteminin belirlenmesi amacıyla geleneksel arıtım ve ileri arıtım (polimerik ve seramik membran) yöntemleri arasında bir karşılaştırma yapılmıştır. Çalışmaya göre; geleneksel çöktürme yöntemi olarak koagülasyon/flokülasyon yöntemi kullanılmıştır. Deney sonucuna göre ağır metal gideriminin %70-80 aralığında olduğu ve sedimantasyon için geniş bir alan gerektiği bildirilmiştir. Polimerik membran sisteminde ağır metal giderimi %90'nın üzerinde olduğu ancak üç aylık çalışmadan sonra membranların deforme hale geldiği ve başarısız olduğu belirtilmiştir. Seramik MF membran sisteminde ise %99'un üzerinde ağır metal giderimi sağlanmıştır. Ayrıca seramik membranın polimerik membrandan daha sağlam yapıda olduğu belirlenmiştir. Sonuçta, en uygun sistemin seramik membran olduğu belirlenmiştir. Seramik membran kullanımı ile %99'un üzerinde metal geri kazanımı, kimyasallarda %30, işçilikte %75 azalma görülmüştür. Seramik, polimer ve geleneksel yöntemin kurulum maliyetleri sırasıyla 1.900.000 \$, 1.800.000 \$, 4.200.000 \$ yıllık işletme maliyeti ise aynı sırayla 262.200 \$, 466.900 \$, 569.800 \$ olarak hesaplanmıştır (Mortavazi, 2008).

#### *Kennecott Bingham Bakır Madeni AMD Arıtımı, Utah, ABD*

Kennecott Bingham bakır madeni 100 yıldan fazla süredir faaliyettedir. Ocakta toplam 62 milyon m<sup>3</sup> asidik suyun (pH<4) sülfat içeriği 1500 ppm seviyelerindedir. TO ve NF membranlar sayesinde 4.542 m<sup>3</sup>/saat kapasiteyle %97-99,80 verimle sülfat ve metal giderimi sağlanmaktadır. Oluşan tıkanma sorunu antiskalant kullanılmasıyla başarıyla çözülmüştür (Bayer, 2004).

#### *Mexicana de Cananea Bakır Madeni, Meksika*

Mexicana de Cananea bakır madeni, metalleri geri kazanmak ve atıksuyu arıtmak için TO membranları kullanmanın en eski ve en büyük ölçekli örneklerinden biridir. 1980'lerden beri işletilen Cananea ocağında 17 milyon m<sup>3</sup> atıksu birikmiştir. Başarılı pilot tesis testlerinden sonra, 1997 yılında tam ölçekli bir membran tesisi kurulmuştur. TO membran tesisi, 900 m<sup>3</sup>/saat besleme suyundan temiz su üretmek ve %50 geri kazanımla bakırı konsantrite etmeye tasarlanmıştır. Bunun için Solvent Ekstraksiyonu (SX) ve Elektro-Kazanım (EW) öncesinde bakır konsantrasyonunu arttırmak amacıyla NF membran kullanılmıştır (Şekil 5). Membran kullanımı sonucunda katot bakır üretiminde %14'ün üzerinde bir artış, proses suyu maliyetinde 212 bin dolar ve sülfürik asit maliyetlerinde 27 bin dolar tasarruf sağlanmıştır (Harrison Western, 1997).



Şekil 5. Hidrometalurjik bakır kazanımında membran kullanımı (Chesters, 2016)

#### Yanacocha Liç Tesisi, Peru

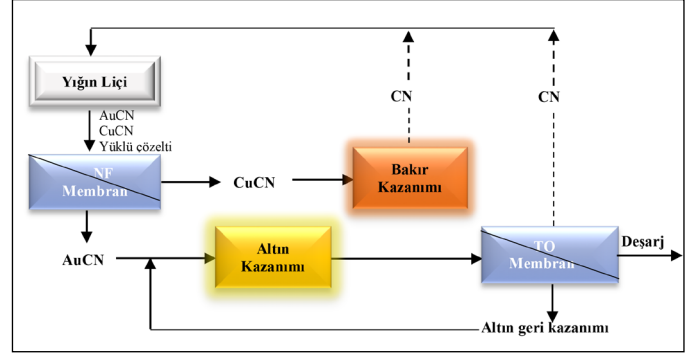
Yanacocha, Güney Amerika'daki en büyük altın üreticisidir ve madencilik faaliyetleri, Cajamarca şehrinin 48 kilometre kuzeyindeki Andes Dağları'nda 3.500 ile 4.100 metre arasında değişen yüksekliklerde yer almaktadır. Yanacocha'da ilk TO modülü 2003 yılında ve her biri 250 m<sup>3</sup>/saat olan yedi TO modülü ve beş su arıtma tesisi bulunmaktadır. TO membran tesisinin genel görünümü Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 6. Yanacocha TO membran tesisi (Lien, 2009)

Yanacocha'da altın üretimi için çıkarılan cevherden bir yığın liç yatağı oluşturulmakta ve seyreltik siyanür çözeltisi yığın liç yüzeyine damlatma ve spreyle sulama yoluyla uygulanmaktadır. Liç işleminden sonra yüklü liç çözeltisinden altının kazanılması aktif karbon adsorpsiyonu veya Zn sementasyonu (Merrill-Crowe prosesi) ile sağlanmaktadır. Bu süreçte açığa çıkan atık çözelti ve/veya metal siyanür komplekslerinin (bakır, çinko ve demir siyanürler) ayrımı için TO membranlar kullanılmaktadır. Ayrıca TO membranlar siyanür ve altın geri kazanımında kullanılmaktadır. Yanacocha SART tesisinde çöktürme aşamasında altın ve gümüş kaybının sırasıyla %1,6 ve %98,7 olduğu belirtilmiştir (Botz vd., 2015). Membran kullanımı sonucu konsantrelerindeki altın ve gümüş

geri kazanımı artmıştır. Altın geri kazanımı için yapılan membran tesisi yatırımının 4 aydan daha kısa sürede kendini finanse ettiği bildirilmiştir (Chesters vd., 2016). Buna ek olarak geleneksel çöktürme metoduna göre tüm işletme maliyetleri %70 azalmıştır. Yanacocha altın liç prosesi Şekil 7'de NF ve TO membran sonucu oluşan süzüntü ve konsantre miktarları Çizelge 3'de verilmiştir. Çizelge 3'e göre elde edilen süzüntünün deşarj edilebilir limite olduğu görülmektedir.



Şekil 7. Yanacocha altın liç prosesinde NF ve TO membran sistemlerinin kullanımı (Lien, 2009)

Çizelge 3. Yanacocha altın liç prosesinde NF ve TO membran sonucu çıkan ürünler (Lien, 2009)

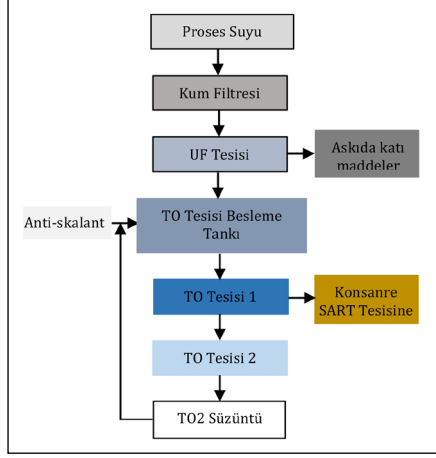
İyon, mg/L	Besleme, mg/L	Konsantre, mg/L	Süzüntü, mg/L	Deşarj Limit, mg/L
pH	10,1	9,7	8,0	6,0-9,0
CN <sub>WAD</sub>	46,7	117,5	<0,05	0,2
Arsenic	0,4	1,5	<0,01	0,5-1,0
Kurşun	0,0025	0,0076	<0,0005	0,002
Nitrat	27,5	89,8	0,64	-
Bakır	3,1	11,6	0,1	0,3
Çinko	17,2	65,1	0,3	1

#### Gedabek Bakır Madeni, Azerbaycan

Gedabek bakır cevheri, karmaşık yapıya sahip porfiri bakır-altın yatağıdır. 2009 yılında Gedabek'te madencilik faaliyetlerinin başlamasından bu yana, tesis sıfır deşarj esasına göre çalışmakta ve tüm proses atıkları, atık barajında depolanmaktadır. Gedabek'teki yağışlar sonucu, oluşan bu fazla suyun depolanması sürdürülemez hale gelmiştir. Bu nedenle, çözülmüş metalleri ve siyanürü geri kazanmak için proses çözeltilerini işleyebilecek ve prosese temiz su üretebilecek bir UF/TO tesisi 2017 yılında kurulmuştur (Hedjazi ve Monhemius, 2018).

Proses çözeltisi önce bir dizi beş adet kum filtresine beslenmektedir. Kum filtrelerine, santrifüj pompa ile 3 bar basınçta maksimum 90 m<sup>3</sup>/sa debi ile çözelti beslenmektedir. Filtrelerden elde edilen süzüntü, modül başına yaklaşık 6 m<sup>3</sup>/sa akış kapasitesine sahip olan ultrafiltrasyon modülüne beslenmektedir. UF ünitesinden gelen süzüntü ise bir pompa tarafından her biri altı kompozit poliamid membran sistemi içeren ilk TO (TO1) membran tesisine beslenir. Bu esnada tıkanmayı önlemek için sürekli olarak TO besleme tankına antiskalant eklenmektedir. TO1 aşamasında geri kazanım verimi hacimce %70'tir. TO1 konsantresi Cu, Au, Ag ve CN'nin geri kazanılması için SART tesisine gönderilmektedir. TO2 aşamasında düşük enerjili membranın geri kazanım verimi hacim-

ce %90'dır. TO2'den çıkan süzüntü deşarj edilebilir kalitede temiz sudur. Kum filtreleri ve ultrafiltrasyon ünitelerinin her biri otomatik olarak kontrol edilen geri yıkama sistemlerine sahip iken, TO membranlarını temiz tutmak ve verimli bir şekilde çalıştırabilmek için hem otomatik geri yıkama hem de kimyasal şartlandırma sistemlerine sahiptir. Gedabek membran tesisinin basitleştirilmiş akış şeması **Şekil 8**'de gösterilmektedir.



**Şekil 8.** Gedabek membran tesisinin akış şeması (Hedjazi ve Monhemius, 2018)

**Çizelge 4.** Madencilik süreçlerinde endüstriyel membran uygulamaları ve özellikleri

Maden	Kapasite	Membranların Kullanım Amacı ve Türü	Devreye Alınma Yılı
Phelps-Dodge, (Freeport-McMoran) El Paso, Texas	40 m <sup>3</sup> /sa	NF ile asit arıtımı ve TO ile konsantrasyon	1992
ASARCO, Denver, Colorado	20 m <sup>3</sup> /sa	Çöktürme öncesi NF Membranlar kullanımı	1995
Cananea de Mexicana, Meksika	900 m <sup>3</sup> /sa	Yükü lü lü çözeltisi konsantrasyon etmek, AMD arıtımı için TO membran kullanımı	1997
Sun Metals Çinko Rafineri, Townsville, Avustralya	250 m <sup>3</sup> /sa	Proses suyundan bor giderimi için NF ve TO membran kullanımı	1999
Kennecott Bingham Bakır Madeni, Utah, ABD	500 m <sup>3</sup> /sa (4542 m <sup>3</sup> /sa artırıldı)	AMD arıtımı için TO ve NF membran kullanımı	1998
Phelps-Dodge, Tucson, Arizona	150 m <sup>3</sup> /sa	AMD'den bakır kazanımı için NF ve TO kullanımı	2003
Yanacocha Altın Liç Tesisi, Peru	3500 m <sup>3</sup> /sa	Altın ve bakır-siyanür kompleksinin NF ve TO ile filtrasyonu	2003
Dolni Rozinka, Slovakya	350 m <sup>3</sup> /gün	Uranyum madenindeki çamurdan tuz giderimi, ED	2003
Newmont Waihi Gold, Yeni Zelanda	250 m <sup>3</sup> /sa	Deşarj öncesi maden atıksuyundan ağır metallerin NF ve TO ile giderimi	2008
Zijin Bakır, Xiamen, Çin	250 m <sup>3</sup> /sa	AMD arıtımı için UF ve TO kullanımı	2009
Cobre Las Cruces, Sevilla, İspanya	600 m <sup>3</sup> /sa	AMD bakır kazanımı NF ve TO kullanımı	2011
Minera Esperanza Antofagasta Bakır Madeni, Şili	20 milyon m <sup>3</sup> /yıl	Desalinasyon için TO membran kullanımı	2012
Gold Fields Altın madeni, Gana	2x7.500 m <sup>3</sup> /gün	Altın madeni atıksu arıtımı için UF&TO kullanımı	2013
Barrick Altın Madeni, Peru	910 m <sup>3</sup> /sa	AMD arıtımı ve sulardan karbonat ve tuz giderimi için TO kullanımı	2015
Gedabek, Azerbaycan	90 m <sup>3</sup> /sa	Altın ve bakır-siyanür kompleksinin filtrasyonu için UF/TO kullanımı	2017
BHP, Arizona, ABD	100 m <sup>3</sup> /sa	AMD arıtımı için membran kullanımı	2020

#### Emet Bor İşletmeleri Atıksularından Bor Giderimi, Türkiye

ETİ MADEN, İTÜNOVA ve MEM-TEK (İTÜ) işbirliği ile yapılan bir çalışmada, Emet Bor İşletmesi tesislerinden çıkan atıksular ile Espey Bölgesi kaynak sularının membran sistemleri ile yeniden kullanılabilir kalitede arıtılabilirliği üzerine bir proje gerçekleştirilmiştir. Bu projede atıksulardan bor giderimi için koagülasyon-flokülasyon ve membran distilasyon yöntemleri denenmiştir. Koagülasyon flokülasyon bor giderim verimi %88,5'ten %98,8'e kadar olacak şekilde bor giderim verimi elde edilmiştir. En yüksek bor giderimi pH 10 değerinde elde edilmiştir. Membran distilasyonu yönteminde vakum membran distilasyonu ve hava boşluklu membran distilasyonu ile birlikte Politetrafloroetilen (PTFE) ve Polipropilen (PP) membranları kullanılmıştır. Membran prosesi ile en yüksek bor giderimi %99 oranında sağlanmış ve bu sayede atıksulardaki bor önemli oranda giderilmiştir. Proje kapsamında, laboratuvar ve pilot ölçekli çalışmalar başarıyla tamamlanmıştır (Memtek Bülten, 2019; Eryıldız, B. 2019).

#### Polatlı ve Beypazarı Yeraltısu Arıtma Tesisleri, Ankara, Türkiye

Ankara-Polatlı Yüzükbaşı yeraltısu arıtma tesisi, 28.800 m<sup>3</sup>/gün kapasiteye sahiptir. Tesiste kullanılan NF membranlar %75'lik bir geri kazanım oranı ile kaynak suyunda bulunan toplam sertlik, sülfat ve mangan giderilmektedir (Memtek Bülten, 2019).

Madencilik süreçlerinde farklı amaçlarla kullanılan endüstriyel membran uygulamalarından önemli olanlarından bazıları **Çizelge 4**'te verilmiştir.



## Sonuçlar

İnce film membran teknolojisindeki gelişmelerle birlikte daha yüksek kalitede su üretilirken çalışma basınçları 400 psi'den 100 psi'ye düşmesiyle membran kullanımında bir kırılma noktası oluşmuştur. Ayrıca, membran antitıkanma ve temizleme tekniklerindeki gelişmeler sonucu tıkanma sorunu büyük oranda kontrol edilebilmekte ve işletim ve temizleme geniş pH (0-13) aralıklarında gerçekleştirilerek kirlenme önlenmektedir. Bu gelişmeler sonucu membranlar; düşük maliyetli, kolay işletilebilir, çevreci, yüksek giderim verimi, az yer kaplaması ve çevresel su deşarj kriterlerini fazlasıyla sağlaması gibi üstün teknik özelliklere sahiptir. Bu üstün özellikler sayesinde madencilikte farklı amaçlarla membran bazlı sistemlerin kullanımı son yıllarda önemli miktarda artış göstermiş ve daha da artacağı değerlendirilmektedir.

Membranlarda güncel gelişmeler incelendiğinde son zamanlarda araştırılan adsorpsiyon +membran gibi hibrit sistemler arıtım ve metal kazanımının başarısını artıracaktır. Yeni geliştirilen metal organik kafes yapılarını kullanan iyon seçiciliği olan membranlar ile iki kat daha fazla verimliliği olan, neredeyse üç kat iyileştirilmiş antitıkanma özelliğine sahip sıvı-geçişli membranların ticarileşmesiyle membranlar madencilikte önemli hale geleceği söylenebilir.

Madencilikte membran sistemler sayesinde kritik hammaddeler (NTE, bor vb), değerli metaller (altın, gümüş vb) ve liç çözeltilerinin (asit, kostik ve siyanür) geri kazanılması küresel ölçekte başarıyla gerçekleştirilebilmektedir. Ülkemizde membranlar endüstriyel olarak tekstil, gıda ve imalat sanayinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Madencilikte ise pilot çalışmalar yapılmakta olup yakın zamanda endüstriyel ölçekte yerini alacağı değerlendirilmektedir.

## Teşekkür

Yazar, MEM-TEK'de araştırma yapmama destek veren Prof. Dr. İsmail Koyuncu'ya (İTÜ) ve yazım aşamasında destek veren Thierno Saidou Barry'ye teşekkür eder.

## Kaynaklar

- Agioutantis, Z. 2001. Book of Proceedings of International Workshop on New Frontiers in Reclamation: Facts and Procedures in The Extractive Industries. Greece.
- Aguiar, A.O, Andrade, L.H., Ricci, B.C., Pires W.L., Miranda, G.A, Amaral, M. C.S. 2016. Gold acid mine drainage treatment by membrane separation processes: an evaluation of the main operational conditions. *Separation and Purification Technology*, 170:360–369.
- Ahn, K.H., Song, K.G., Cha, H.Y., Yeom, I.T. 1999. Removal of ions in nickel electroplating rinse water using low-pressure nanofiltration. *Desalination*, 122:77-84.
- Akcil, A., Koldas, S. 2006. Acid Mine Drainage (AMD) causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*, 14, 1139-1145.
- Aksu, H. 2019. Türkiye'de içmesuyu arıtımında membran uygulamaları ve uygulama aşamasında karşılaşılan işletme problemleri. Tarım ve Orman Bakanlığı, Uzmanlık Tezi.
- Alvarenga, J., Ainge Y., Williams, C., Maltz, A., Blough, T., Khan, M., Aizenberg, J. 2018. Research update: liquid gated membrane filtration performance with inorganic particle suspensions featured. *APL Materials*, 6, 100703, <https://doi.org/10.1063/1.5047480>.
- Al-Zoubi, H., Rieger, A., Steinberger, P., Pelz, W., Haseneder, R., Hartel, G. 2010. Nanofiltration of acid mine drainage. *Desalination and Water Treatment*, 21, 148–161.

- Al-Zoubi, H., Rieger, A., Steinberger, P., Pelz, W., Haseneder, R., Hartel, G. 2010. Nanofiltration of acid mine drainage. *Desalination and Water Treatment*, 21, 148–161.
- Andrade, L.H., Aguiar, A.O., Pires, W.L., Grossi, L.B., Amaral, M.C.S. 2017. Comprehensive bench- and pilot-scale investigation of NF for gold mining effluent treatment: Membrane performance and fouling control strategies. *Separation and Purification Technology*, 174, 44-56.
- Arı, P. H. 2009. Türkiye'de içme suyu amaçlı büyük kapasiteli membran sistemlerinin maliyet analizi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Baena-Moreno, F.M., Rodríguez-Galán, M., Vega, F., Vilches, L.F., Navarrete, B., Zhang, Z. 2019a. Biogas upgrading by cryogenic techniques. *Environmental Chemistry Letters*, 17, 1251–1261.
- Barakat, M.A. 2011. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 4(4), 361-377.
- Baveja, J.K., Willcox, M.D.P., Hume, E.B.H., Kumar, N., Odell, R. Poole-Warren, L.A. 2004. Furanones as potential anti-bacterial coatings on biomaterials. *Biomaterials*, 25, 5003–5012.
- Bayer, H. 2004. Water treatment at kennecott utah copper, Proceedings of the 2004 Ontario MEND Workshop, Sudbury, Ontario.
- Benito, Y., Ruiz, M.L. 2001. Reverse osmosis applied to metal finishing wastewater. *Desalination*, 142:229-234.
- Benli, B., Koyuncu, İ. 2018. Sepiyolit inorganik nanofiberlerle hazırlanan polisülfon kompozit membran üretim yöntemi ve bu yöntemle elde edilen nanokil ve kompozit membran, Patent No: 2018/11210.
- Binnemans, K., Pontikes, Y., Jones, P.T., Van Gerven, T., Blanpain, B. 2013. Recovery of Rare Earths from industrial waste residues: a concise review. In Proceedings of the 3rd International Slag Valorisation Symposium: The Transition to Sustainable Materials Management, 191-205.
- Botz, M., Guzman, G., Sevilla, L. 2015. Campaign testing the yanacocha SART plant with high-copper feed solution. SME Annual Meeting, Society for Mining, Metallurgy&Exploration, Denver, CO.
- Breuer, P. 2015. Dealing with copper in gold ores; implemented and future approaches. *ALTA 2015, Gold-Precious Metals Proceedings*, 2-20.
- Cameron, R., Edwards, C. 2012. Membrane technology applications in mineral processing. In Proceedings of the 44th Annual Canadian Mineral Processors Operators Conference, Ottawa, Ontario, Canada.
- Carvalho, A.L., Maugeri, F., Pradanos, P., Silva, V., Hernandez, A. 2011. Separation of potassium clavulanate and potassium chloride by nanofiltration: transport and evaluation of membranes. *Separation and Purification Technology*, 83, 23–30.
- Chai, X., Chen, G., Yue, P.L., Mi, Y. 1997. Pilot scale membrane separation of electroplating wastewater by reverse osmosis. *Journal of Membrane Science*, 123:235-242.
- Chen, J.P., Hong, L., Wu, S.N., Wang, L. 2002. Elucidation of interactions between metal ions and ca-alginate based ion exchange resin by spectroscopic analysis and modeling simulation. *Langmuir*, 18:9413-9421.
- Chesters, S.P., Morton, P., Fazel M. 2016. Membranes and minewater-waste or revenue stream. proceedings mining meets water (IMWA)–Conflicts and solutions, Freiberg/Germany.
- Cho, Y.H., Lee, H.D., Park, H.B. 2012. Integrated membrane processes for separation and purification of organic acid from a biomass fermentation process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51:10207–10219.
- Choi, Y., Ryu, S., Naidu, G., Lee, S., Vigneswaran, S. 2019. Integrated submerged membrane distillation-adsorption system for rubidium recovery. *Separation and Purification Technology*, 218, 146–155.
- Cop, M., Aygün, A., Nas, B., Gökay, M.K. 2018. Arıtılmış atıksuların yeniden

- kullanımı, sanayi sektörleri uygulama klavuzları, Maden Sanayi. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı ve Selçuk Üniversitesi.
- 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.
- Davies, D.G., Parsek, M.R., Pearson, J.P., Iglewski, B. H., Costerton, J.W., Greenberg, E.P. 1998. The involvement of cell-to cell signals in the development of a bacterial biofilm. *Science*, 280, 295-298.
- Dong, Y.H., Wang, L.H., Xu, J.L., Zhang, H.B., Zhang, X.F., Zhang, L.H. 2001. Quenching quorum-sensing-dependent bacterial infection by an N-acylhomoserine lactonase. *Nature*, 411, 813-817.
- Edwards, C.R. 2010. Considerations for uranium extraction process plant design. In *Uranium 2010, 3rd International Conference on Uranium, The 40th Annual Hydrometallurgical Meeting of the Metallurgical Society of CIM*, edited by E.K. Lam, J.W. Rowson, E. Ozberk (eds), Saskatoon, Saskatchewan, 469-479.
- Eliceche, A.M., Corvalan, S.M., Ortiz, I. 2002. Continuous operation of membrane processes for the treatment of industrial effluents. *Computers and Chemical Engineering*, 26:555-561.
- EPA, 1983. Neutralization of acid mine drainage. Cincinnati, USA.
- EPA-United States Environmental Protection Agency, 1994b. Acid Mine Drainage Prediction. USEPA, Office of Solid Waste, Special Wastes Branch, EPA 530-R-94-036.
- Eryıldız, B. 2019. Su/atıksulardan bor giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- 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).
- Fleming, C. A. 2016. Cyanide recovery, *Gold Ore Processing*, 2nd Edition, Chapter 36, Editör: Adams, M. D., Elsevier.
- Franus, W., Wiatros-Motyka, M.M., Wdowin, M. 2015. Coal fly ash as a resource for rare earth elements. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(12), 9464-9474.
- Fu, F., Wang, Q. 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal Of Environmental Management*, 92(3), 407-418.
- T. Uysal / Scientific Mining Journal, 2021, 60(4), 227-237
- Goode, J.R.; Brown, J.A. 2010. The Michelin uranium project, Labrador, Canada. Metallurgical test work, economic studies and process design. In: *Proceedings of the 3rd International Conference on Uranium, 40th annual Hydrometallurgy Meeting*, Saskatoon, Saskatchewan, Canada.
- Harato, T., Smith, P., Oraby, E. 2012. Recovery of soda from bauxite residue by acid leaching and electrochemical processing. *Proceedings of the 9th International Alumina Quality Workshop*, Perth, pp. 193-201.
- Harrison Western Process Technologies, 1997. Membrane plant for pre-concentration of PLS. Arizona Conference of AIME, Hydrometallurgical Division, Cananea, Mexico.
- Hedjazi F., Monhemius A.J. 2018. the industrial application of ultrafiltration and reverse osmosis for the recovery of copper, silver and cyanide from gold leach liquors. *Extraction 2018*, Volume: Proceedings, pp.1883-1891. Ottawa, Canada.
- <http://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/membranes-market-1176.html>. Erişim Tarihi: 02.02.2021.
- Hwang, B.K., Lee, W.N., Yeon, K.M., Park, P.K., Lee, C. H., Chang, I.S., Drews, A. Kraume, M. 2008. Correlating TMP increases with microbial characteristics in the bio-cake on the membrane surface in a membrane bioreactor. *Environmental Science and Technology*, 42(11), 3963-3968.
- Irving, M. 2018. New desalination membrane produces both drinking water and lithium. <https://newatlas.com/metal-organic-framework-filter-water-lithium/53356/> Erişim Tarihi: 02.02.2021.
- Karadeniz, M. 2008. Asit maden drenajı ve çözümü. TMMOB Maden Mühendisleri Odası Yayını, Oda Yayın No:146, 231.
- Kesiemea, U. K. Aral, H. 2015. Application of membrane distillation and solvent extraction for water and acid recovery from acidic mining waste and process solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 2050-2056.
- Kuyucak, N. ve Akcil, A. 2013. Cyanide and removal options from effluents in gold mining and metallurgical processes, *Minerals Engineering*, 50-51, 13-29.
- Lien, L.A. 2002. Membrane Technologies for Mining and Refinery Processing Improvements. *Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing: Technical and Economic Aspects*. Editor Bo Bjorkman, Caisa Samuelsson, Lulea University.
- Lien, L.A. 2008. HW Process Technologies' Engineered Membrane Separation (EMS) Systems for Hydrometallurgical Applications, in *Proceedings of the 6th International Symposium Hydrometallurgy*, pp 257-261 Colorado.
- Lien, L.A. 2009. Engineered Membrane Systems (EMS®) for ARD&other Hydrometallurgical Applications, INAP Water Treatment Workshop October 2009.
- López, J., Reig, M., Gibert, O., Cortina, J.L. 2019. Recovery of sulphuric acid and added value metals (Zn, Cu and rare earths) from acidic mine waters using nanofiltration membranes. *Separation Purification Technology*, 212:180-190.
- Manis, A., Soldenhoff, K., Ovinis, M. 2011. Membranes in uranium processing. *The AusIMM International Uranium Conference Perth, Australia*.
- Melnik, L., Goncharuk, V., Butnyk, I., Tsapiuk, E. 2005. Boron removal from natural and wastewaters using combined sorption/membrane process. *Desalination*, 185, 147-157.
- Memtek Bülteni, Haziran 2018, Yıl: 3, Sayı: 5. [www.memtek.org](http://www.memtek.org). Erişim Tarihi: 02.02.2021.
- Memtek Bülteni, Ekim 2019, Yıl: 4, Sayı: 7. [www.memtek.org](http://www.memtek.org). Erişim Tarihi: 02.02.2021.
- Meschke K, Herdegen V, Aubel, T., Janneck, E., Repke, J.U. 2015. Treatment of opencast lignite mining induced acid mine drainage (AMD) using a rotating microfiltration system. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3:2848-2856.
- Meschke K, Herdegen V, Aubel, T., Janneck, E., Repke, J.U. 2015. Treatment of opencast lignite mining induced acid mine drainage (AMD) using a rotating microfiltration system. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3:2848-2856.
- Mills, C. 1995. An AMD/ARD dedicated blog based on the text of a presentation given mills to british columbia high school science teachers. Seminar: Acid Rock Drainage at the Cordilleran Roundup, Vancouver.
- Mortazavi, S. 2008. Application of membrane separation technology to mitigation of mine effluente and acidic Drainage, *Mine Environment Neutral Drainage (MEND) Report 3.15.1*. Available online: <http://mend-nedem.org/wp-content/uploads/2013/01/3.15.1.pdf>.
- Mulder, M. 1996. Basic Principle of membrane technology, 2nd edition, Kluwer Academic Publishers, ABD.
- Murthy, Z.V.P., Gupta, S.K. 1999. Sodium cyanide separation and parameter estimation for reverse osmosis thin film composite polyamide membrane. *Journal of Membrane Science*, 154, 89-103.
- Özgür, C., Şan, O. 2008. Slip cast forming of multilayer ceramic filter by fine particles migration. *Ceramics International*, 34, 1935-1939.
- Petrov, S., Nenov, V. 2003. Removal and recovery of copper from wastewater by a complexation-ultrafiltration process. *Desalination*, 162, 201-209.

- Protano, G., Riccobono, F. 2002. High contents of rare earth elements (REEs) in Stream Waters of a Cu-Pb-Zn Mining Area. *Environmental Pollution*, 117(3), 499-514.
- Resmi Gazete, 2015. Maden atıkları yönetmeliği. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 15 Temmuz 2015, Sayı: 29417.
- Rodriguez, P.M., Samper, E., Varo, G.P., Prats, R.D. 2002. Analysis of the variation in the permeate flux and of the efficiency of the recovery of mercury by polyelectrolyte enhanced ultrafiltration. *Desalination*, 151:247-251.
- Rodríguez-Galán, M., Baena-Moreno, F.M., Vázquez, S., Arroyo-Torralvo, F., Vilches, L.F., Zhang, Z. 2019. Remediation of acid mine drainage. *Environmental Chemistry Letters*, 17:1529-1538.
- Sceresini, B., Breuer, P. 2016. *Gold-Copper Ores, Gold Ore Processing*. 2nd Edition, Chapter 43, Ed: M. D. Adams, Elsevier.
- SGS, 2013. Cyanide recovery, SGS Minerals Services -T3 SGS 019, 11-2013.
- Sis, H., Uysal, T. 2012. Adsorption of chromium ions in water on Kuluncak (Malatya) vermiculites. *Proceedings of XIII. International Mineral Processing Symposium, Bodrum, Turkey*.
- Skousen, J.G., Sextone A., Ziemkiewicz, P.F. 2000. Acid mine drainage control and treatment. In: Barnhisel, R. I., Darmody, R.G., Daniels, L. *Agronomy Monograph Number 41*. Madison WI, American Society of Agronomy.
- Smith, P., Harato, T. 2012. Recovery of soda from bauxite residue. Patent Application WO 2012/145797 A1.
- Soldenhoff, K., McCulloch, J., Manis, A., Macintosh, P. 2005. Nanofiltration in metal and acid recovery. in *nanofiltration-principles and application*. Elsevier Advanced Technology: Oxford, UK, Chapter 19, pp. 459-477.
- Stewart D., Noriman, T., Cordery-Cotter, S. 1997. Utilization of a ceramic membrane for acid mine drainage treatment, *Tailings and Mine Waste '97*. Balkema, Rotterdam, ISBN 9054108576.
- Sugita, N. 1989. Process and apparatus for recovery of precious metal compound, US Patent, 4880511.
- Taggart, R.K., Hower, J.C., Dwyer, G.S., Hsu-Kim, H. 2016. Trends in the Rare Earth Element content of us-based coal combustion fly ashes. *Environmental Science&Technology*, 50(11), 5919-5926.
- Tangüler, M. 2015. Characterization of fly ashes from thermal power plants in turkey, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi.
- Topacık, M. S. 2006, Çöp Sızıntı Sularının Nanofiltrasyon ile Arıtılması. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 84 s.
- Trumm D. 2010. Selection of active and passive treatment systems for AMD-flow charts for new zealand conditions. *New Zealand Journal Of Geology and Geophysics*, 53(2-3):195-210.
- TÜİK, 2019. Maden işletmeleri su, atıksu ve atık istatistikleri, 2018, Sayı: 30670, 19 Aralık 2019.
- Uysal, T., 2012. Su içerisindeki ağır metal iyonlarının kuluncak (Malatya) vermikülitleri üzerine adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Verplanck, P.L., Nordstrom, D.K., Taylor, H.E., Kimball, B.A. 2004. Rare earth element partitioning between hydrous ferric oxides and acid mine water during iron oxidation. *Applied Geochemistry*, 19(8), 1339-1354.
- Wadekar, S.S., Vedic, R.D. 2018. Comparison of ceramic and polymeric nanofiltration membranes for treatment of abandoned coal mine drainage. *Desalination*, 440:135-145.
- Williams, A. 2016. 3D printed water technology: entering the mainstream. <https://www.waterworld.com/articles/wwi/print/volume-31/issue-4/technology-case-studies/3d-printed-water-technology-entering-the-mainstream>. Erişim Tarihi:02.02.2021.
- Wong, F.S., Qin, J.J., Wai, M.N., Lim, A.L., Adiga, M. 2002. A pilot study on a membrane process for the treatment and recycling of spent final rinse water from electrolysis plating. *Separation and Purification Technology*, 29:41-51.
- Yücel, Ş.D. 2013. Asidik su kaynaklarının karakteristikleri, oluşumunu sağlayan faktörler ve hidrojeokimyasal özellikleri (Çan-Bayramiç Örneği), Doktora Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale.
- Zhang, J., Zhou, J., Liu, Y., Fane, A.G. 2010. A comparison of membrane fouling under constant and variable organic loadings in submerge membrane bioreactors. *Water Research*, 44, 5407-5413.
- Zhang, Z., Yan, Y., Zhang, L., Zhang, L., Chen, Y., Ju, S. 2014. CFD investigation of CO<sub>2</sub> capture by methyldiethanolamine and 2-(1-piperazinyl)-ethylamine in membranes: part B. Effect of membrane properties. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 19:311-316.

