

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**CEVHER HAZIRLAMADA ISLANABİLİRLİĞE
DAYANAN İŞLEMLERDE HİDROFOBİSİTE VE
YÜZEY GERİLİMİNİN ETKİSİ**

Selma DÜZYOL
DOKTORA TEZİ
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KONYA-2009

ÖZET

Doktora Tezi

CEVHER HAZIRLAMADA ISLANABİLİRLİĞE DAYANAN İŞLEMLERDE HİDROFOBİSİTE VE YÜZEY GERİLİMİNİN ETKİSİ

Selma DÜZYOL

Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Alper ÖZKAN
2009, 158 sayfa

Jüri: Prof. Dr. Meftuni YEKELER
Prof. Dr. M. Kemal GÖKAY
Doç. Dr. Alper ÖZKAN
Doç. Dr. Salih AYDOĞAN
Yrd. Doç. Dr. Vildan ÖNEN

Bu tez çalışmasında, cevher hazırlamada ıslanabilirliğe dayanan işlemlerden makaslama flokülasyonu, yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu üzerine hidrofobisite ve yüzey geriliminin etkisi selestit, manyezit ve dolomit mineralleri kullanılarak araştırılmıştır. Minerallerin makaslama flokülasyonu, yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu davranışlarının temas açısı ve yüzey gerilimi ile değişimleri farklı sodyum oleat konsantrasyonlarının varlığında çeşitli metil alkol-su çözeltilerinde çalışılmıştır.

Minerallerin kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c) değerleri, yüzey aktif madde konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak temas açısı ölçüm yöntemi ve makaslama flokülasyonu yöntemleri ile belirlenmiştir. Ayrıca minerallerin yağ aglomerasyonu için kritik çözelti yüzey gerilimi (γ_{c-a}) değerleri, yağ aglomerasyonu testlerinden elde edilmiştir. Diğer taraftan, sıvı-sıvı ekstraksiyonu işleminde kritik bir çözelti yüzey geriliminin varlığı bulunmuş ve bu değer “sıvı-sıvı ekstraksiyonu için kritik çözelti yüzey gerilimi (γ_{c-e})” olarak tanımlanmıştır. Buna ilaveten, minerallerin yağ aglomerasyonu kazanımları yağ-su ara yüzey geriliminin (γ_{YS}) azalmasıyla azalmış

ve yağ aglomerasyonu işlemi kritik bir γ_{YS} değerinin altında gerçekleşmemiş olup, bu değer γ_{c-a2} olarak tanımlanmıştır.

Deneysel sonuçlar, minerallerin makaslama flokülasyonu, yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonunun tane hidrofobisitesi ile yakından ilişkili olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, makaslama flokülasyonu ve yağ aglomerasyonu sodyum oleat adsorpsiyonuna bağlı olarak yüzey şarjının artmasıyla, DLVO teorisinin aksine, azalmamıştır. Diğer taraftan, makaslama flokülasyonu, yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu, azalan yüzey gerilimiyle birlikte temas açısındaki azalmaya bağlı olarak azalmış ve yüzey geriliminin belirli bir değerinin altında gerçekleşmemiş olup, bu kritik değerler sırasıyla γ_c , γ_{c-a} ve γ_{c-e} değerlerine karşılık gelmektedir. γ_c , γ_{c-a} ve γ_{c-e} değerleri arasındaki ilişkiler araştırılmış ve γ_{c-a} ve γ_{c-e} değerlerinin aslında aynı, ancak γ_c değerlerinden biraz daha yüksek olduğu bulunmuştur. Yani, minerallerin yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu işlemleri yeterince düşük bir ıslanabilirliğe ulaşıldıktan sonra mümkün olmaktadır.

Çözelti yüzey geriliminin kontrolü ile selestit-manyezit ve dolomit-selestit karışımlarının, makaslama flokülasyonu, yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu yöntemleri ile seçimli ayırımı araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, çözelti yüzey geriliminin kontrolü ile minerallerin ayrılmasının mümkün olduğunu göstermiştir ve bu teknikler sırasıyla “gama makaslama flokülasyonu”, “gama yağ aglomerasyonu” ve gama sıvı-sıvı ekstraksiyonu” olarak isimlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hidrofobisite, yüzey gerilimi, ıslanma, kritik ıslanma yüzey gerilimi, makaslama flokülasyonu, yağ aglomerasyonu, sıvı-sıvı ekstraksiyonu.

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

EFFECT OF HYDROPHOBICITY AND SURFACE TENSION ON WETTABILITY-BASED PROCESSES IN MINERAL PROCESSING

Selma DÜZYOL

**Selçuk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Mining Engineering**

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Alper ÖZKAN
2009, 158 pages**

**Jury: Prof. Dr. Meftuni YEKELER
Prof. Dr. M. Kemal GÖKAY
Assoc. Prof. Dr. Alper ÖZKAN
Assoc. Prof. Dr. Salih AYDOĞAN
Assist. Prof. Dr. Vildan ÖNEN**

In this thesis, the effects of hydrophobicity and surface tension on shear flocculation, oil agglomeration and liquid-liquid extraction as wettability-based processes in mineral processing were investigated using celestite, magnesite and dolomite minerals. The variations of the shear flocculation, oil agglomeration and liquid-liquid extraction behaviors of minerals with contact angle and surface tension were studied in various concentrations of methanol-water solutions used as medium in the presence of different concentrations of sodium oleate.

The critical solution surface tension of wetting (γ_c) values of minerals were determined as a function of surfactant concentration by the contact angle measurement and shear flocculation methods. Also, the critical solution surface tension (γ_{c-a}) values for oil agglomeration of the minerals were obtained from the oil agglomeration tests. On the other hand, it was found that a critical solution surface tension in the liquid-liquid extraction process existed and this value was defined as “the critical solution surface tension (γ_{c-e}) for liquid-liquid extraction”. In addition, the oil agglomeration recoveries of the minerals decreased with decreasing γ_{LO}

(liquid-oil interfacial tension) and the oil agglomeration process did not occur below a critical value of γ_{LO} , which was defined as γ_{c-a2} .

The experimental results have demonstrated that the shear flocculation, oil agglomeration and liquid-liquid extraction of minerals were closely correlated with the particle hydrophobicity. However, the shear flocculation and oil agglomeration were not lowered by increasing the surface charge due to sodium oleate adsorption, which is contrary to the DLVO theory. On the other hand, the shear flocculation, oil agglomeration and liquid-liquid extraction decreased depending on the decrease in the contact angle with decreasing surface tension and did not take place below a particular value of surface tension, corresponding the γ_c , γ_{c-a} and γ_{c-e} values, respectively. The relationships between γ_c , γ_{c-a} and γ_{c-e} values were also investigated and it was found that γ_{c-a} and γ_{c-e} values were essentially the same, however these values were slightly higher than the γ_c values. That is, the oil agglomeration and liquid-liquid extraction processes of the minerals took place after reaching a sufficiently low wettability.

The selective separation of celestite-magnesite and dolomite-celestite mixtures by shear flocculation, oil agglomeration and liquid-liquid extraction methods was investigated by the control of solution surface tension. The obtained results showed that the separations of the minerals by the control of solution surface tension were possible. Consequently, these techniques were named as “gamma shear flocculation”, “gamma oil agglomeration”, “gamma liquid-liquid extraction”, respectively.

Keywords: Hydrophobicity, surface tension, wetting, critical surface tension of wetting, shear flocculation, oil agglomeration, liquid-liquid extraction.

TEŞEKKÜR

Bu tez alıőmasının her safhasında beni destekleyip yönlendiren, hiç bir konuda yardımlarını esirgemeyen ok değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Alper ÖZKAN'a teőekkürlerimi ve saygılarımı sunuyorum. Ayrıca alıőmanın Őekillenmesinde büyük katkı sağlayan tez izleme komitesinde bulunan çok değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Meftuni YEKELER'e ve Sayın Doç. Dr. Salih AYDOğAN'a teőekkürlerimi sunarım. Yine bu çalışma süresince desteklerini esirgemeyen Maden Mühendisliği Bölüm Baőkanı Sayın Prof. Dr. M. Kemal GÖKAY'a ve Sayın Yrd. Doç Dr. Vildan ÖNEN'e teőekkürlerimi sunarım. İçinde bulunduğum öğrenme süresince tecrübelerini ve bilgilerini esirgemeyen kıymetli bölüm öğretim elemanlarına da ayrıca teşekkür ederim.

Bütün çalıőmam sürecinde manevi desteklerini bir an bile olsun esirgemeyen aileme de hoőgörü, sabır, destek ve ilgilerinden dolayı teőekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
TABLolar DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
BÖLÜM 2. ISLANMA OLAYI VE CEVHER HAZIRLAMADA ISLANABİLİRLİĞE DAYANAN İŞLEMLER	3
2.1 Islanma	3
2.1.1. Temas açısı, adhezyon ve kohezyon işleri	3
2.1.2. Hidrofobisite	6
2.1.3. Islanma ve yayılma olayları	7
2.1.4. Yüzey gerilimi ve kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c)	7
2.2. Cevher Hazırlamada Islanabilirliğe Dayanan İşlemler	12
2.2.1. Flotasyon	12
2.2.2. Makaslama flokülasyonu	17
2.2.3. Yağ aglomerasyonu	21
2.2.4. Sıvı – sıvı ekstraksiyonu	25
BÖLÜM 3. MALZEME VE YÖNTEM	28
3.1. Mineraller	30
3.2. Islanma Deneyleri	32
3.2.1. Kullanılan çözeltiler ve yüzey gerilimleri	32
3.2.2. Temas açısı ve yüzey gerilimi ölçümleri	33
3.2.3. Makaslama flokülasyonu deneyleri	36

3.2.4.	Yağ aglomerasyonu deneyleri	37
3.2.5.	Sıvı-sıvı ekstraksiyonu deneyleri	39
3.3.	Zeta Potansiyeli Ölçümleri	40
3.4.	Kimyasal Analizler	40
BÖLÜM 4.	BULGULAR	41
4.1.	Makaslama Flokülasyonuna Hidrofobisite ve Yüzey Geriliminin Etkisi	41
4.1.1.	Selestitin makaslama flokülasyonu	41
4.1.1.1.	Selestitin makaslama flokülasyonuna hidrofobisite ve yüzey geriliminin etkisi	44
4.1.1.2.	Selestitin kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c) değerlerinin belirlenmesi	50
4.1.2.	Manyezitin makaslama flokülasyonu	54
4.1.2.1.	Manyezitin makaslama flokülasyonuna hidrofobisite ve yüzey geriliminin etkisi	57
4.1.2.2.	Manyezitin kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c) değerlerinin belirlenmesi	61
4.1.3.	Dolomitin makaslama flokülasyonu	64
4.1.3.1.	Dolomitin makaslama flokülasyonuna hidrofobisite ve yüzey geriliminin etkisi	68
4.1.3.2.	Dolomitin kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c) değerlerinin belirlenmesi	73
4.2.	Yağ Aglomerasyonuna Hidrofobisite ve Yüzey Geriliminin Etkisi	76
4.2.1.	Selestitin yağ aglomerasyonu	76
4.2.1.1.	Selestitin yağ aglomerasyonuna hidrofobisite ve yüzey geriliminin etkisi	79
4.2.1.2.	Selestitin yağ aglomerasyonu için kritik çözelti yüzey gerilimi (γ_{c-a}) değerlerinin belirlenmesi	83
4.2.2.	Manyezitin yağ aglomerasyonu	91
4.2.2.1.	Manyezitin yağ aglomerasyonuna hidrofobisite ve yüzey geriliminin etkisi	94

4.2.2.2.	Manyezitin yağ aglomerasyonu için kritik çözelti yüzey gerilimi (γ_{c-a}) değerlerinin belirlenmesi	97
4.2.3.	Dolomitin yağ aglomerasyonu	100
4.2.3.1.	Dolomitin yağ aglomerasyonuna hidrofobisite ve yüzey geriliminin etkisi	103
4.2.3.2.	Dolomitin yağ aglomerasyonu için kritik çözelti yüzey gerilimi (γ_{c-a}) değerlerinin belirlenmesi	106
4.3.	Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonuna Hidrofobisite ve Yüzey Geriliminin Etkisi	110
4.3.1.	Selestitin sıvı-sıvı ekstraksiyonu	110
4.3.1.1.	Selestitin sıvı-sıvı ekstraksiyonuna hidrofobisite ve yüzey geriliminin etkisi	111
4.3.1.2.	Selestitin sıvı-sıvı ekstraksiyonu için kritik çözelti yüzey gerilimi (γ_{c-e}) değerlerinin belirlenmesi	114
4.3.2.	Manyezitin sıvı-sıvı ekstraksiyonu	116
4.3.2.1.	Manyezitin sıvı-sıvı ekstraksiyonuna hidrofobisite ve yüzey geriliminin etkisi	117
4.3.2.2.	Manyezitin sıvı-sıvı ekstraksiyonu için kritik çözelti yüzey gerilimi (γ_{c-e}) değerlerinin belirlenmesi	119
4.3.3.	Dolomitin sıvı-sıvı ekstraksiyonu	121
4.3.3.1.	Dolomitin sıvı-sıvı ekstraksiyonuna hidrofobisite ve yüzey geriliminin etkisi	122
4.3.3.2.	Dolomitin sıvı-sıvı ekstraksiyonu için kritik çözelti yüzey gerilimi (γ_{c-e}) değerlerinin belirlenmesi	124
4.4.	Makaslama Flokülasyonu, Yağ Aglomerasyonu ve Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu Deney Bulgularının Karşılaştırılması	127
4.4.1.	Selestitin makaslama flokülasyonu, yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu deney bulgularının karşılaştırılması	127

4.4.2.	Manyezitin makaslama flokülasyonu, yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu deney bulgularının karşılaştırılması	130
4.4.3.	Dolomitin makaslama flokülasyonu, yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu deney bulgularının karşılaştırılması	132
4.5.	Yüzey Geriliminin Kontrolü İle İkili Mineral Karışımlarının Seçimli Makaslama Flokülasyonu, Seçimli Yağ Aglomerasyonu ve Seçimli Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu	135
4.5.1.	Seçimli makaslama flokülasyonu	135
4.5.2.	Seçimli yağ aglomerasyonu	137
4.5.3.	Seçimli sıvı-sıvı ekstraksiyonu	140
4.6.	Deneysel Bulguların Değerlendirilmesi ve Tartışılması	143
BÖLÜM 5.	SONUÇLAR	149
KAYNAKLAR		152

TABLÖLAR DİZİNİ

	Sayfa
3.1. Numunelerin kimyasal analiz sonuçları.	30
4.1. Selestitin temas açısı ölçümü ve makaslama flokülasyonu yöntemleri ile bulunan kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c) değerleri.	50
4.2. Manyezitin temas açısı ölçümü ve makaslama flokülasyonu yöntemleri ile bulunan kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c) değerleri.	62
4.3. Dolomitin temas açısı ölçümü ve makaslama flokülasyonu yöntemleri ile bulunan kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c) değerleri.	73
4.4. Çeşitli sodyum oleat konsantrasyonlarında selestitin γ_{c-a} değerleri.	84
4.5. Çeşitli sodyum oleat konsantrasyonlarında selestitin γ_{c-a2} değerleri.	89
4.6. Çeşitli sodyum oleat konsantrasyonlarında manyezitin γ_{c-a} değerleri.	98
4.7. Çeşitli sodyum oleat konsantrasyonlarında dolomitin γ_{c-a} değerleri.	107
4.8. Çeşitli sodyum oleat konsantrasyonlarında selestitin γ_{c-e} değerleri.	114
4.9. Çeşitli sodyum oleat konsantrasyonlarında manyezitin γ_{c-e} değerleri.	119
4.10. Çeşitli sodyum oleat konsantrasyonlarında dolomitin γ_{c-e} değerleri.	124

ŞEKİLLER DİZİNİ

NO		Sayfa
2.1.	Sulu ortamda katı ve kabarcık arasındaki temas açısı (Young, 1805).	3
2.2.	Üçlü faz sisteminde adhezyon ve kohezyon işleri (Laskowski, 1986).	4
2.3.	Yüzey ve sıvının içerisindeki moleküller arasındaki çekim kuvveti.	8
2.4.	Alkol (a) ve tuzların (b) çözelti yüzey gerilimine etkisi (Yarar, 1988).	9
2.5.	Katının γ_c değerinin temas açısı ölçüm yöntemi ile belirlenmesi (Shafrin ve Zisman, 1960).	10
2.6.	Katının γ_c değerinin flotasyon yöntemi ile belirlenmesi (Yarar ve Kaoma, 1984).	11
2.7.	Yüzey geriliminin molibdenit, sülfür ve teflonun flotasyon ve ıslanabilirliğine etkisi (Yarar ve Kaoma, 1984).	13
2.8.	Potasyum amil ksantat (KAX) konsantrasyonuna bağlı olarak galen mineralinin zeta potansiyeli ve temas açısı (Song ve ark., 2000).	14
2.9.	Potasyum amil ksantat (KAX) konsantrasyonuna bağlı galen mineralinin yüzebilirliği (Song ve ark., 2000).	15
2.10.	4×10^{-5} M dodesil amonyum asetat (DAA) varlığında kuvars mineralinin pH'a bağlı adsorpsiyon yoğunluğu, temas açısı, flotasyon verimi ve zeta potansiyelinin değişimi (Fuerstenau, 1957).	15
2.11.	Gama flotasyon işleminin şematik gösterimi (Yarar, 1988b).	16

2.12.	Potasyum amil ksantat (KAX) konsantrasyonuna bağlı olarak galen mineralinin zeta potansiyeli ve temas açısının değişimi (Song ve ark., 2000).	18
2.13.	Potasyum amil ksantat (KAX) konsantrasyonuna bağlı olarak galen mineralinin makaslama flokülasyonu (Song ve ark., 2000).	18
2.14.	Farklı konsantrasyonlarda amil ksantat ile muamele edilmiş sfalerit mineralinin zeta potansiyeli ve temas açıları (Song ve ark., 2001).	19
2.15.	Farklı ksantatların konsantrasyonlarına bağlı olarak sfalerit mineralinin makaslama flokülasyonu (Song ve ark., 2001).	20
2.16.	Makaslama flokülasyonu yöntemi ile katının γ_c değerinin belirlenmesinin şematik gösterimi (zkan, 2004).	21
2.17.	Süspansiyonda yağ damlasının katıya yapışması (Laskowski, 1992).	22
2.18.	Süspansiyonda hidrofobik katı yüzeyinin yağ damlacığı ile etkileşimi.	23
2.19.	Temas açısı ile hematitin aglomerasyonunun değişimi (Song ve ark., 1999).	23
2.20.	Yağ aglomerasyonu işlemine zelti yüzey geriliminin etkisi (zkan ve ark., 2005).	24
2.21.	Sodyum oleat ile muamele edilmiş kalsit ve SDS ile muamele edilmiş barit mineralinin yağ aglomerasyonu işleminde zelti yüzey geriliminin etkisi (zkan ve ark., 2005).	25
2.22.	Yağ-su ara yüzeyinde, hidrofobik ve hidrofilik katı taneciğinin davranışının şematik gösterimi (Laskowski, 1992).	26
2.23.	CTAC varlığında ve yokluğunda pH'ın fonksiyonu olarak silika tanelerinin sıvı-sıvı ekstraksiyonu verimi (Kusaka ve ark., 1998).	27
3.1.	Tez çalışmasında izlenen akım şeması.	29
3.2.	Selestit, dolomit ve manyezit numunelerinin tane boyut dağılımları.	31
3.3.	Metil alkol konsantrasyonuna bağlı olarak yüzey geriliminin değişimi.	32

3.4.	KSV CAM 101 Temas açısı ölçüm cihazı.	33
3.5.	Temas açısı ölçümünde katı yüzeyinde sıvı damlasının görüntüsü.	34
3.6.	Yüzey gerilimi ölçümünde sıvı damlasının görüntüsü.	35
3.7.	Yağ-sıvı ara yüzey gerilimi ölçümünde yağ damlasının görüntüsü.	36
3.8.	Makaslama flokülasyonu deneylerinde izlenen akım şeması.	37
3.9.	Yağ aglomerasyonu deneylerinde izlenen akım şeması.	38
3.10.	Sıvı-sıvı ekstraksiyonu deneylerinde izlenen akım şeması.	39
4.1.	pH'ın selestitin makaslama flokülasyonuna etkisi.	42
4.2.	pH'a bağlı olarak selestitin zeta potansiyeli.	42
4.3.	Sodyum oleat konsantrasyonunun selestitin makaslama flokülasyonu ve zeta potansiyeline etkisi.	43
4.4.	Karıştırma hızının selestitin makaslama flokülasyonuna etkisi.	44
4.5.	Çeşitli yüzey gerilimine sahip çözeltilerde sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak selestitin makaslama flokülasyonu.	45
4.6.	Farklı sodyum oleat konsantrasyonlarında yüzey gerilimine bağlı olarak selestitin makaslama flokülasyonu.	46
4.7.	Yüzey gerilimine bağlı olarak selestitin sedimantasyonu.	47
4.8.	Çeşitli sodyum oleat konsantrasyonlarında selestitin makaslama flokülasyonu ve temas açılarının yüzey gerilimi ile değişimi.	48
4.9.	Sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak selestitin makaslama flokülasyonu, temas açısı ve yüzey geriliminin değişimi.	49
4.10.	Selestitin temas açısı ölçümü ve makaslama flokülasyonu yöntemleri ile bulunan kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c) değerleri.	51
4.11.	Sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak selestitin γ_c değerlerinin değişimi.	53
4.12.	pH'ın manyezitin makaslama flokülasyonuna etkisi.	54
4.13.	pH'a bağlı olarak manyezitin zeta potansiyeli.	55

4.14.	Sodyum oleat konsantrasyonunun manyezitin makaslama flokülasyonu ve zeta potansiyeline etkisi.	56
4.15.	Karıştırma hızının manyezitin makaslama flokülasyonuna etkisi.	57
4.16.	Çeşitli yüzey gerilimine sahip çözeltilerde sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak manyezitin makaslama flokülasyonu.	58
4.17.	Farklı sodyum oleat konsantrasyonlarında yüzey gerilimine bağlı olarak manyezitin makaslama flokülasyonu.	59
4.18.	Yüzey gerilimine bağlı olarak manyezitin sedimantasyonu.	59
4.19.	Çeşitli sodyum oleat konsantrasyonlarında manyezitin makaslama flokülasyonu ve temas açılarının yüzey gerilimi ile değişimi.	60
4.20.	Sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak manyezitin makaslama flokülasyonu, temas açısı ve yüzey geriliminin değişimi.	61
4.21.	Manyezitin temas açısı ölçümü ve makaslama flokülasyonu yöntemleri ile bulunan kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c) değerleri.	62
4.22.	Sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak manyezitin γ_c değerlerinin değişimi.	64
4.23.	pH'ın dolomitin makaslama flokülasyonuna etkisi.	65
4.24.	pH'a bağlı olarak dolomitin zeta potansiyeli.	66
4.25.	Sodyum oleat konsantrasyonunun dolomitin makaslama flokülasyonu ve zeta potansiyeline etkisi.	67
4.26.	Karıştırma hızının dolomitin makaslama flokülasyonuna etkisi.	68
4.27.	Çeşitli yüzey gerilimine sahip çözeltilerde sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak dolomitin makaslama flokülasyonu.	69
4.28.	Farklı sodyum oleat konsantrasyonlarında yüzey gerilimine bağlı olarak dolomitin makaslama flokülasyonu.	70
4.29.	Yüzey gerilimine bağlı olarak dolomitin sedimantasyonu.	70

4.30.	Çeşitli sodyum oleat konsantrasyonlarında dolomitin makaslama flokülasyonu ve temas açılarının yüzey gerilimi ile değişimi.	71
4.31.	Sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak dolomitin makaslama flokülasyonu, temas açısı ve yüzey geriliminin değişimi.	72
4.32.	Dolomitin temas açısı ölçümü ve makaslama flokülasyonu yöntemleri ile bulunan kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c) değerleri.	73
4.33.	Sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak dolomitin γ_c değerlerinin değişimi.	75
4.34.	Sodyum oleat konsantrasyonunun selestitin yağ aglomerasyonuna etkisi.	77
4.35.	Gazyağı konsantrasyonunun selestitin yağ aglomerasyonuna etkisi.	78
4.36.	Karıştırma hızının selestitin yağ aglomerasyonuna etkisi.	79
4.37.	Çeşitli yüzey gerilimine sahip çözeltilerde sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak selestitin yağ aglomerasyonu.	80
4.38.	Farklı sodyum oleat konsantrasyonlarında yüzey gerilimine bağlı olarak selestitin yağ aglomerasyonu.	81
4.39.	Yağ aglomerasyonu işlemi sonrası elde edilen küresel forma sahip dolomit aglomeratları.	82
4.40.	Sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak selestitin yağ aglomerasyonu, temas açısı ve yüzey geriliminin değişimi.	83
4.41.	Çeşitli sodyum oleat konsantrasyonlarında selestitin γ_{c-a} değerleri.	84
4.42.	Sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak selestit için γ_{c-a} değerlerinin değişimi.	87
4.43.	Metil alkol konsantrasyonuna bağlı hava-su (γ_{HS}) ve yağ-su (γ_{YS}) ara yüzey gerilimlerinin değişimi.	88
4.44.	Farklı sodyum oleat konsantrasyonlarında yağ-su ara yüzey gerilimine bağlı olarak selestitin yağ aglomerasyonu.	89

4.45.	Çeşitli sodyum oleat konsantrasyonlarında selestitin γ_{c-a2} değerleri.	90
4.46.	Sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak selestit için γ_{c-a} ve γ_{c-a2} değerlerinin değişimi.	91
4.47.	Sodyum oleat konsantrasyonunun manyezitin yağ aglomerasyonuna etkisi.	92
4.48.	Gazyağı konsantrasyonunun manyezitin yağ aglomerasyonuna etkisi.	93
4.49.	Karıştırma hızının manyezitin yağ aglomerasyonuna etkisi.	94
4.50.	Çeşitli yüzey gerilimine sahip çözeltilerde sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak manyezitin yağ aglomerasyonu.	95
4.51.	Farklı sodyum oleat konsantrasyonlarında yüzey gerilimine bağlı olarak manyezitin yağ aglomerasyonu.	96
4.52.	Sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak manyezitin yağ aglomerasyonu, temas açısı ve yüzey geriliminin değişimi.	97
4.53.	Çeşitli sodyum oleat konsantrasyonlarında manyezitin γ_{c-a} değerleri.	98
4.54.	Sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak manyezit için γ_{c-a} değerlerinin değişimi.	100
4.55.	Sodyum oleat konsantrasyonunun dolomitin yağ aglomerasyonuna etkisi.	101
4.56.	Gazyağı konsantrasyonunun dolomitin yağ aglomerasyonuna etkisi.	102
4.57.	Karıştırma hızının dolomitin yağ aglomerasyonuna etkisi.	103
4.58.	Çeşitli yüzey gerilimine sahip çözeltilerde sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak dolomitin yağ aglomerasyonu.	104
4.59.	Farklı sodyum oleat konsantrasyonlarında yüzey gerilimine bağlı olarak dolomitin yağ aglomerasyonu.	105
4.60.	Sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak dolomitin yağ aglomerasyonu, temas açısı ve yüzey geriliminin değişimi.	106
4.61.	Çeşitli sodyum oleat konsantrasyonlarında dolomitin γ_{c-a} değerleri.	107

4.62.	Sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak dolomit için γ_{c-a} değerlerinin değişimi.	109
4.63.	Sodyum oleat konsantrasyonunun selestitin sıvı-sıvı ekstraksiyonuna etkisi.	110
4.64.	Çeşitli yüzey gerilimine sahip çözeltilerde sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak selestitin sıvı-sıvı ekstraksiyonu.	111
4.65.	Farklı sodyum oleat konsantrasyonlarında yüzey gerilimine bağlı olarak selestitin sıvı-sıvı ekstraksiyonu.	112
4.66.	Sıvı-sıvı ekstraksiyonu işleme çözelti yüzey geriliminin etkisi.	113
4.67.	Çeşitli sodyum oleat konsantrasyonlarında selestitin γ_{c-e} değerleri.	114
4.68.	Sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak selestitin γ_{c-e} değerlerinin değişimi.	116
4.69.	Sodyum oleat konsantrasyonunun manyezitin sıvı-sıvı ekstraksiyonu üzerine etkisi.	117
4.70.	Çeşitli yüzey gerilimine sahip çözeltilerde sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak manyezitin sıvı-sıvı ekstraksiyonu.	118
4.71.	Farklı sodyum oleat konsantrasyonlarında yüzey gerilimine bağlı olarak manyezitin sıvı-sıvı ekstraksiyonu.	119
4.72.	Çeşitli sodyum oleat konsantrasyonlarında manyezitin γ_{c-e} değerleri.	120
4.73.	Sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak manyezitin γ_{c-e} değerlerinin değişimi.	121
4.74.	Sodyum oleat konsantrasyonunun dolomitin sıvı-sıvı ekstraksiyonu üzerine etkisi.	122
4.75.	Çeşitli yüzey gerilimine sahip çözeltilerde sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak dolomitin sıvı-sıvı ekstraksiyonu.	123
4.76.	Farklı sodyum oleat konsantrasyonlarında yüzey gerilimine bağlı olarak dolomitin sıvı-sıvı ekstraksiyonu.	124
4.77.	Çeşitli sodyum oleat konsantrasyonlarında dolomitin γ_{c-e} değerleri.	125

4.78.	Sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak dolomitin γ_{c-e} değerlerinin değişimi.	126
4.79.	Sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak selestitin makaslama flokölasyonu, yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu.	128
4.80.	Sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak selestitin γ_c , γ_{c-a} ve γ_{c-e} değerlerinin değişimi.	129
4.81.	Sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak manyezitin makaslama flokölasyonu, yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu.	131
4.82.	Sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak manyezitin γ_c , γ_{c-a} ve γ_{c-e} değerlerinin değişimi.	132
4.83.	Sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak dolomitin makaslama flokölasyonu, yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu.	133
4.84.	Sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak dolomitin γ_c , γ_{c-a} ve γ_{c-e} değerlerinin değişimi.	134
4.85.	Selestit-manyezit karışımından çözelti yüzey geriliminin kontrolü ile selestitin seçimli makaslama flokölasyonu.	136
4.86.	Dolomit-selestit karışımından çözelti yüzey geriliminin kontrolü ile dolomitin seçimli makaslama flokölasyonu.	137
4.87.	Selestit-manyezit karışımından çözelti yüzey geriliminin kontrolü ile selestitin seçimli yağ aglomerasyonu.	138
4.88.	Dolomit-selestit karışımından çözelti yüzey geriliminin kontrolü ile dolomitin seçimli yağ aglomerasyonu.	139
4.89.	Selestit-manyezit karışımından çözelti yüzey geriliminin kontrolü ile selestitin seçimli sıvı-sıvı ekstraksiyonu.	141
4.90.	Dolomit-selestit karışımından çözelti yüzey geriliminin kontrolü ile dolomitin seçimli sıvı-sıvı ekstraksiyonu.	142

1. GİRİŞ

Yüksek tenörlü cevherlerin gittikçe azalmasıyla birlikte, kıymetli mineraller çoğunlukla kayaçlar içerisinde ince dağılımlı olarak bulunurlar. Bu nedenle, zenginleştirme öncesi kıymetli minerallerin serbestleştirilmesi gerekir ve bu kırma-öğütme işlemleri ile sağlanır. Ancak, özellikle öğütme sırasında oluşan ince boyutlu taneler, zenginleştirme işlemlerinin verimliliğinin azalmasına neden olur. Teknik bakımından şlam olarak adlandırılan bu boyuttaki malzemelerin flotasyon ile ayırımı nispeten güçtür. Dünya mineral kaynaklarının önemli bir kısmı cevher hazırlama işlemleri sırasında şlam olarak atılmaktadır (Sresty ve Somasundaran, 1980; Gebhardt ve Fuerstenau, 1986).

Flotasyon endüstriyel olarak geniş bir kullanım alanı bulmasına rağmen, ince tane boyutlarında etkinliğinin azalması makaslama flokülasyonu, yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu gibi yöntemlerin önemini artırmakta ve bu yönde çalışmalar devam etmektedir. Diğer taraftan, bu yöntemler esasen ıslanma olayına dayanan işlemlerdir. Bir mineralin veya katının ıslanması ise temas açısı ve özellikle kritik ıslanma yüzey gerilimi (*critical surface tension of wetting*) (γ_c) ile izah edilir (Yarar ve Kaoma, 1984; Yekeler ve Yarar 1994a). Bu parametre yüzey kimyasına dayalı işlemlerde seçimliliği sağlamada temel bir özelliktir. Dolayısıyla, ölçülebilir bir parametre ile bu yöntemlerin değerlendirilmesi, ince tane boyutlarında etkin olan bu tekniklerde seçimliliğin sağlanmasında önem arz etmektedir.

Katıların veya minerallerin ıslanabilirliğinin birçok teknolojik işlemi etkileyen önemli bir parametre olduğu bilinmektedir. Bu teknolojik işlemlere, flotasyon, flokülasyon, yağ aglomerasyonu, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, katı-sıvı ayırımı, dispersiyon ve tozun bastırılması örnek olarak verilebilir (Fuerstenau ve ark., 1991). Seçimliliği sağlamada mineral yüzeylerinin ıslanabilme karakteristiklerini ifade eden kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c) değerlerini belirlemek için temas açısı ölçüm yöntemi, flotasyon yöntemi, ıslanma süresi yöntemi, hava kabarcığı toplama yöntemi, film flotasyonu, Hildebrand-Scott eşitliği ve makaslama flokülasyonu yöntemleri kullanılabilir (Shafrin ve Zisman, 1960; Yarar ve Kaoma, 1984; Garchva ve ark., 1978; Sun ve Troxell, 1957; Williams ve Fuerstenau, 1987; Rosano ve ark.,

1971; Wu, 1968; Özkan, 2004). Ancak, bu ampirik ve deneysel tekniklerden en yaygın olarak kullanılanları Zisman temas açısı ölçüm yöntemi ve flotasyon yöntemidir (Kelebek, 1987; Yazar, 1988a; Yekeler ve Yazar, 1994a,b).

Cevher hazırlamada ıslanabilirliğe dayanan flotasyon (*flotation*), makaslama flokülasyonu (*shear flocculation*), yağ aglomerasyonu (*oil agglomeration*) ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu (*liquid-liquid extraction*) işlemleri meydana geliş prensipleri bakımından birbirleriyle benzerlikler taşımaktadırlar. Bu yöntemlerin tümünde hidrofobisite önemli rol oynayan bir faktördür ve literatürde buna ilişkin çalışmalar mevcuttur. Bununla birlikte hidrofobisite ve ıslanabilirlik, yüzey gerilimi ile ilişkili olup, yüzey geriliminin rolü üzerine bilgi ise nispeten sınırlıdır. Bu çalışmada, cevher hazırlamada ıslanabilirliğe dayanan işlemlerde hidrofobisite ve yüzey geriliminin etkisinin ayrıntılı olarak ortaya konulması ve yukarıda verilen yöntemlerin bu parametreler etrafında birbiriyle ilişkilendirilmesi düşünülmektedir. Böylelikle, literatürdeki bilinmeyen noktalara ışık tutulması ve bu yöntemlerin oluşum teorilerine katkıda bulunulması hedeflenmiştir.

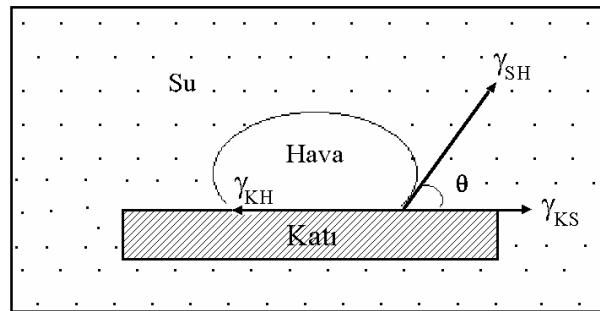
Bu çalışma ile elde edilecek bulgular doğrultusunda, yüzey geriliminin kontrolü ile minerallerin birbirinden ayrılması da amaçlanmaktadır. Bu prensibi kullanan flotasyon yöntemi, gama-flotasyon yöntemi olarak bilinmektedir. Benzer prensibin, flokülasyon, aglomerasyon ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu için olabilirliğinin ortaya konulması yine bu çalışmada amaçlanmıştır.

2. ISLANMA OLAYI VE CEVHER HAZIRLAMADA ISLANABİLİRLİĞE DAYANAN İŞLEMLER

2.1. Islanma

2.1.1. Temas açısı, adhezyon ve kohezyon işleri

Katı, sıvı ve hava üçlü sistemindeki kuvvetler Şekil 2.1’de görüldüğü gibidir. Üç fazın dengede olduğu durum Young eşitliği ile ifade edilmektedir. Denge halinde ara yüzey gerilimlerinin cebirsel toplamı sıfırdır.



Şekil 2.1. Sulu ortamda kıatı ve kabarcık arasındaki temas açısı (Young, 1805).

$$\gamma_{SH} + \gamma_{KH} + \gamma_{KS} = 0 \quad (1)$$

$$\gamma_{KH} - \gamma_{KS} = \gamma_{SH} \cos \theta \quad (2)$$

$$\cos \theta = (\gamma_{KH} - \gamma_{KS}) / \gamma_{SH} \quad (3)$$

Burada;

γ_{SH} : Sıvı-hava ara yüzey gerilimi,

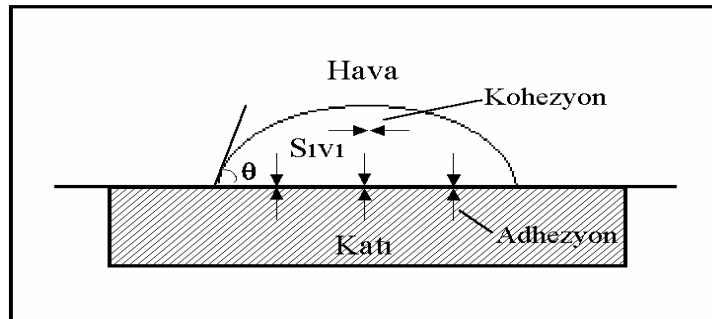
γ_{KH} : Kıatı-hava ara yüzey gerilimi,

γ_{KS} : Kıatı-sıvı ara yüzey gerilimidir.

Katı, sıvı ve hava üçlü faz sisteminde, sıvının katı veya mineral yüzeyinde oluşturduğu statik haldeki açı, temas açısı (θ) olarak tanımlanır. Sıvının katı yüzeyinde yayılmadan kalması ve bir temas açısı oluşturması, katının sıvı tarafından ıslatılmadığı anlamına gelir ve bu açının büyüklüğü katının ıslanabilirlik derecesine göre değişir. Yani temas açısı ne kadar büyük olursa, katının hidrofobisitesi ve dolayısıyla yüzebilirliği o derece artmaktadır.

Katı ve üzerindeki sıvı arasında bazı etkileşimler mevcuttur. Bunlar sadece Van der Waals kuvvetler olmayıp, adsorpsiyon ve yüzey gruplarının iyonizasyonu gibi etkenler de söz konusudur (Ralston ve Newcombe, 1992).

Kohezyon, aynı cins atom ve moleküller arasındaki çekim kuvveti, adhezyon ise farklı cins atom ve moleküller arasındaki çekim kuvvetidir. Şekil 2.2'de üçlü faz sisteminde adhezyon ve kohezyon işleri görülmektedir. Temas açısı büyüdükçe, katı ile hava kabarcığı arasındaki adhezyon kuvveti büyümekte ve katının yüzebilirliği artmaktadır (Wills, 1985).



Şekil 2.2. Üçlü faz sisteminde adhezyon ve kohezyon işleri (Laskowski, 1986).

Kohezyon işi;

$$W_{kohezyon} = 2\gamma_{SH} \quad (4)$$

Adhezyon işi;

$$W_{adhezyon} = \gamma_{KH} + \gamma_{SH} - \gamma_{KS} \quad (5)$$

Temas açısı ile ilişkilendirilirse;

$$W_{adhezyon} = \gamma_{SH} (1 + \cos \theta) \quad (6)$$

Katı yüzeyindeki sıvı için yayılma katsayısı (S);

$$S = W_A - W_K > 0 \quad (7)$$

Koşulunda sıvı katı yüzeyinde yayılır (Tam ıslanma).

Bu durumda, $\theta = 0^\circ$ olacaktır.

$$S = W_A - W_K < 0 \quad (8)$$

Koşulunda ise ıslanmama olur (Kısmi ıslanma).

Bu durumda $\theta > 0^\circ$ dir.

$$W_A < W_K, \theta \neq 0^\circ \quad (9)$$

Koşulu ise katının yüzebilirlik koşuludur.

Katı-hava teması için termodinamik koşul olarak serbest enerji değişimi;

$$\Delta G = G_2 - G_1 < 0 \quad (P, T \text{ ve } n \text{ sabit) olmalıdır} \quad (10)$$

Burada;

G_1 : Katı ile havanın yapışmadan önceki Gibbs serbest enerji değişimi,

G_2 : Katı ile havanın yapışmadan sonraki Gibbs serbest enerji değişimi,

P: Basınç,

T: Sıcaklık,

n: Mol sayısıdır.

Young eşitliğinin uygulanmasıyla flotasyonun gerçekleşebilmesi için;

$$\Delta G = \gamma_{SH} (\cos \theta - 1) \text{ 'dir} \quad (11)$$

Burada;

$\theta = 0^\circ$ için $\Delta G = 0$ olup, bu durumda mineralin flotasyonu gerçekleşmez.

$\theta > 0^\circ$ için ise $\Delta G < 0$ olmakta ve dolayısıyla $\theta > 0$ olması flotasyonun gerçekleşmesi için termodinamik kriterdir.

2.1.2. Hidrofobisite

Hidrofobisite bir katının veya mineralin hava-severliğinin ölçüsü olup, çoğunlukla temas açısı (θ) ile değerlendirilir. Temas açısının artması, katının daha hidrofobik olduğunu gösterir.

Katı, sıvı ve gaz fazlarından oluşan flotasyon sisteminde katı faz, sıvıya göre gaz fazını tercih ediyorsa, katıya sıvıyı sevmeyen (hidrofobik), gaza göre sıvı fazı tercih ediyorsa, sıvıyı seven (hidrofilik) denir. Doğal hidrofobik mineraller düşük yüzey enerjili minerallerdir (kömür, grafit, kükürt, talk gibi).

Birkaç istisna dışında tüm mineraller hidrofilik karakterdedir. Hidrofobluk her ne kadar katı-sıvı-hava üçlü faz sistemindeki ara yüzeyler arasındaki ilişkiden kaynaklansa da hidrofobluğu ve yüzebilirliği basit eşitliklerle ve kurallarla ifade etmek için çok uzun zamandan beri çalışmalar yapılmaktadır (Gaudin ve ark., 1957; Drzymala, 1994). Katıların hidrofobikliği ya da hidrofilikliği katı-sıvı ve katı-hava ara yüzeyleri, kimyasal bağlar, katıların kristal yapısı, bulk özellikleri ve katıların su ile reaksiyona girebilmesi gibi özellikler bakımından incelenmiştir.

2.1.3. İslanma ve yayılma olayları

Bir kabarcık veya damlacık küresel bir şekle bürünmekle yer çekimi altındaki serbest enerjisini en aza indirir. Kabarcık veya damlacık bir katı ya da sıvı alt tabakasıyla temas halindedir ve Gibbs tarafından belirtildiği gibi serbest enerjisini en aza indirmek isteyecektir. Katı yüzeyinde bir damla, ince bir sıvı filmi halinde yayılıyorsa tam ıslanma (tam yayılma), bir damlacık olarak kalıyorsa kısmi ıslanma (yayılmama) olarak tanımlanır. Benzer davranış bir kabarcıkla temas halindeki bir alt tabaka için de geçerlidir.

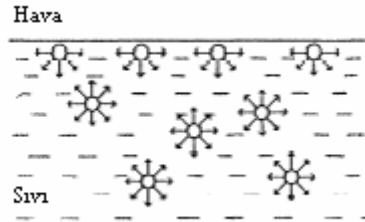
İslanabilirlik, katı yüzeyinde bir sıvının yayılıp-yayılmama olayının ölçüsüdür. Katıların veya minerallerin ıslanabilirliği, çeşitli deneysel ve ampirik tekniklerle değerlendirilebilir. Bu tekniklerden biri sayısal değere sahip bir parametre olan kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c)'dir. γ_c 'nin azalması katının daha az ıslanır olduğunu gösterir veya diğer bir ifadeyle daha hidrofobik olduğuna işaret eder (Yekeler ve Yarar, 1994c).

2.1.4. Yüzey gerilimi ve kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c)

Sıvının iç kısmında bulunan moleküller, ortalama olarak tüm yönlerden eşit kuvvetlere maruz kalmaktadır. Yüzeyde olanlar ise aşağıya doğru dengelenmemiş çekim kuvvetinin etkisi altındadır. Yüzeydeki bu kuvvetlerin dengesizliği molekülleri çözeltiliye doğru çekme eğilimindedir (Şekil 2.3).

Bütün sıvılarda şiddeti sıvının türüne göre değişen moleküller arası çekim kuvvetleri (kohezyon kuvvetleri) bulunmaktadır. Sıvılarda iç kısımlarda (sıvının çeşitli derinliklerinde bulunan) moleküller çevresindeki komşu moleküller tarafından her yönden eşit olarak, diğer bir ifadeyle küresel simetrik şekilde, çekim kuvvetlerinin etkisi altında bulunurlar. Böylece sıvı içerisindeki bir moleküle etkiyen kuvvetler birbirlerini dengeler. Oysa sıvının yüzeyinde bulunan bir molekül (sıvı-buhar ara yüzeyi göz önüne alındığında) buhar fazındaki yoğunluk sıvı fazdan düşük

olduğundan, sadece yüzeyin altındaki moleküller tarafından sıvının içerisine doğru çekilirler.



Şekil 2.3. Yüzey ve sıvının içerisindeki moleküller arasındaki çekim kuvveti.

Birçok molekül, sıvının iç kısmına doğru sıvının yüzeyini terk etmek istediğinden dolayı yüzey kendiliğinden daralmaya eğilimlidir. Bu nedenle, sıvı damlaları ve gaz kabarcıkları küre şeklini almaya eğilimlidir.

Yüzey gerilimi (ve daha temel nicelik olan yüzey serbest enerjisi) yüzeyin fiziksel kimyasında olağanüstü bir yer doldurur. Sıvının yüzey gerilimi (γ), çoğunlukla sıvı yüzeyinde birim uzunluktaki herhangi bir çizgi ile 90° 'lik açı yapan kuvvet olarak tanımlanır. Yüzey gerilimi ve yüzey serbest enerjisini, yüzey alanını birim miktarda izotermal ve dönüşümlü olarak arttırmak için gerekli iş olarak tanımlamak daha uygundur. Yüzey alanını 1 cm^2 artırmak için gerekli olan işe serbest yüzey enerjisi denir.

Yüzey, biri gaz olan iki faz arasındaki sınırı; ara yüzey ise gaz olmayan iki faz arasındaki sınırı açıklamak için kullanılsa da, yüzey ve ara yüzey terimleri arasında temel bir ayrım yoktur (Yarar, 1988a).

Yoğun bir fazın yüzey alanı arttığı zaman, atomları bir arada tutan bazı fiziksel veya kimyasal bağlar kopar. Hiçbir atom veya molekül komşu atomlardan kendi kendine ayrılamayacağı için yüzey alanının artışı esnasında sistem bir iş yapar. Atomların faz sınırlarının genişlemesine karşı gösterdikleri direnç, yeni meydana gelen yüzeyin mümkün mertebe küçülmesine sebep olur.

İki faz arasındaki ara yüzeyin birim miktarda artışı ile yapılan tersinir işe yüzey gerilimi (γ) denir. Bu, birim alana düşen enerji miktarıdır.

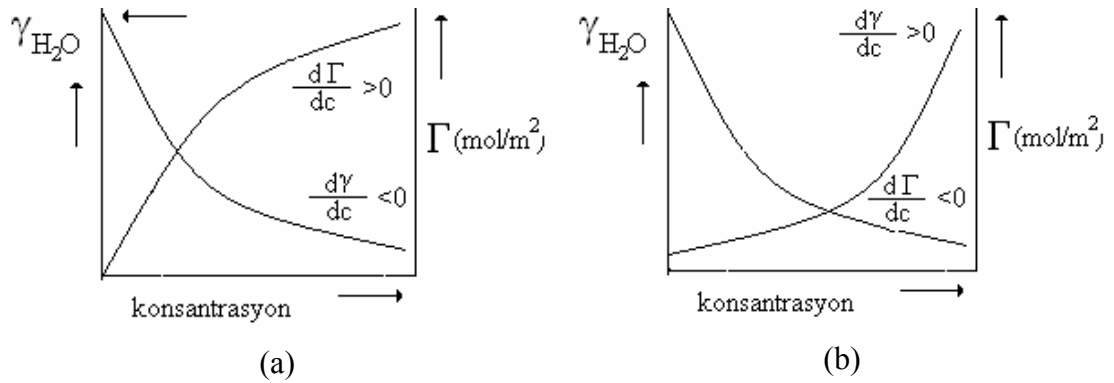
Alan artışı dA ise, buna bağlı olan enerji değişimi miktarı;

$$dW = \gamma dA \quad (12)$$

İki fazlı kapalı bir sistemde sabit basınç ve sıcaklıkta yüzey enerjisi sistemin artan serbest enerjisine eşittir.

$$W = \gamma \Delta A = \Delta F \quad (P, T \text{ sabit}) \quad \text{veya} \quad \gamma = (dF / dA) \quad (13)$$

İnorganik tuzlar çözeltinin yüzey gerilimini artırırken, organik sıvılar ise çözeltinin yüzey gerilimini düşürmektedir (Şekil 2.4).

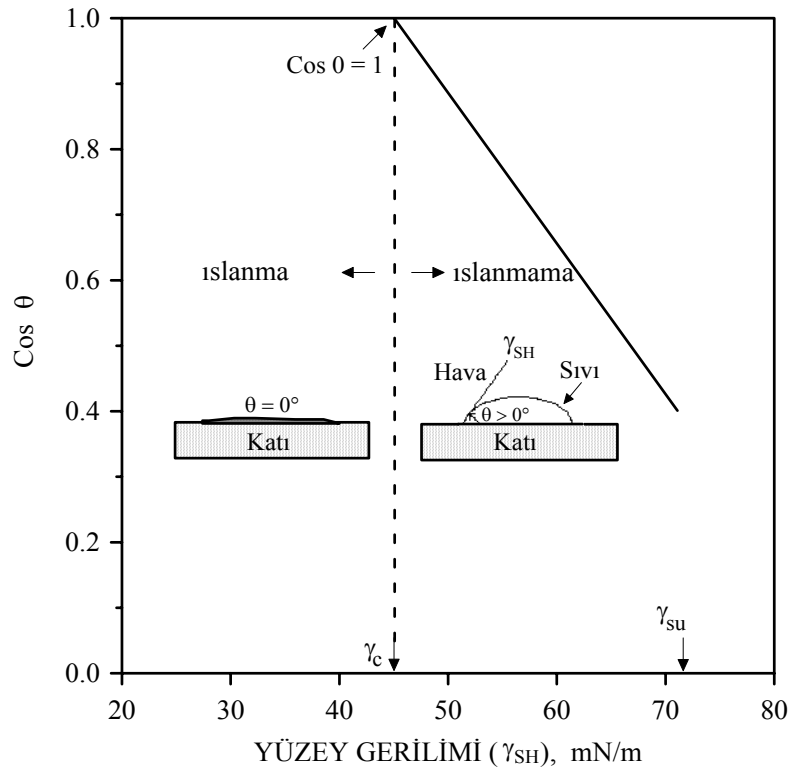


Şekil 2.4. Alkol (a) ve tuzların (b) çözelti yüzey gerilimine etkisi (Yarar, 1988a).

Katının veya mineralin kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c) değerinden düşük yüzey gerilimine sahip sıvılar, katı veya mineral yüzeyini tamamiyle ıslatır. Katı yüzeyinde bir temas açısının (katı-sıvı-hava ara yüzeyleri arasında) oluşması ($\theta > 0$) için kullanılan sıvının yüzey geriliminin (γ_{SH}) mineralin γ_c değerinden büyük olması gerekmektedir. Bu da flotasyonun başarılı olmasını gerektiren koşullardan biridir.

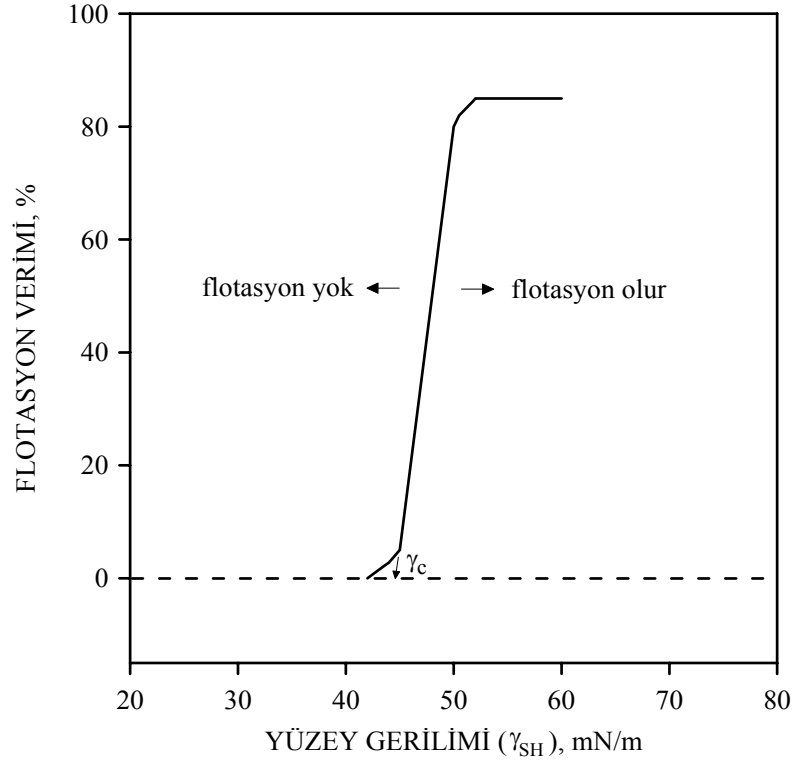
Minerallerin veya katıların kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c) değerinin belirlenmesinde çoğunlukla kullanılan Zisman temas açısı ölçüm yöntemi, saf sıvılar ve bunların çözeltileri kullanılarak, parlatılmış veya preslenmiş mineral ya da katı yüzeyi üzerinde damla oluşturmak sureti ile statik haldeki temas açısı ölçümüne

dayanmaktadır. Bu yöntemde, yüzey gerilimi önceden belirlenen bir seri sıvı veya çözelti kullanılarak katıların temas açısı ölçülür. Elde edilen temas açılarının kosinüs değerlerine karşı sıvıların sıvı-hava ara yüzey gerilimi eğrisi çizilir. Şekil 2.5'te gösterildiği gibi, $\cos \theta = 1$ olduğu noktaya γ_{SH} değerinin ekstrapolasyonu ile katının kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c) değeri bulunur (Shafrin ve Zisman, 1960).



Şekil 2.5. Katının γ_c değerinin temas açısı ölçüm yöntemi ile belirlenmesi (Shafrin ve Zisman, 1960).

Flotasyon yönteminde ise, yine bir seri sıvı veya çözelti ile flotasyon testleri yapılarak elde edilen verim değerleri, sıvı-hava ara yüzey gerilimi değerlerine karşı eğri olarak çizilir. Şekil 2.6'da görüldüğü gibi % verim- γ_{SH} eğrisinin lineer kısmının, γ_{SH} eksenine ekstrapolasyonu yapılır. % verim=0'da x ekseninden okunan γ_{SH} değeri minerallerin kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c) değeri olarak ifade edilir (Yarar ve Kaoma, 1984).



Şekil 2.6. Katının γ_c değerinin flotasyon yöntemi ile belirlenmesi (Yarar ve Kaoma, 1984).

2.2. Cevher Hazırlamada Islanabilirliğe Dayanan İşlemler

2.2.1. Flotasyon

Flotasyon, ince boyutlu minerallerin birbirinden ayrılmasında günümüzde yaygın olarak kullanılan önemli bir fizikokimyasal ayırma işlemidir. Flotasyon işleminde minerallerin uygun reaktiflerle muamelesinden sonra, bazı mineral yüzeylerinin havaya karşı, bazı mineral yüzeylerinin ise suya karşı seçimli yaklaşmalarından yararlanılarak birbirinden ayrılması sağlanır.

Flotasyon işleminde toplayıcılar ile muameleden sonra, hava kabarcığı mineral tanesine yapışmalı ve onu yüzeye kadar taşımalıdır. Hava kabarcığı mineral yüzeyine ancak su ile yer değiştirerek tutunabilir ve bu da mineral tanesinin suyu iten yani hidrofobik özellikte olması durumunda mümkündür. Ayrıca, hava kabarcığı mineral tanesini yüzeye taşıyacak kadar kuvvetli olmalıdır. Aksi halde patlar ve minerali tekrar sıvı içerisine düşürür. Süspansiyondaki hidrofobik taneler hava kabarcığına yapışarak yüzeye taşınırken, hidrofilik taneler ise süspansiyonda kalır.

Bir mineral tanesinin yüzebilmesi için;

Termodinamik koşul, temas açısı (θ) $> 0^\circ$ dir.

Kinetik koşul olarak ise; katı üzerinde bulunan sıvı filminin yırtılması için geçen süre (*induction time*) $<$ katı tanesinin hava kabarcığı ile temas süresi, olmalıdır (Laskowski, 1986).

Bir mineralin flotasyon olasılığı ise aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

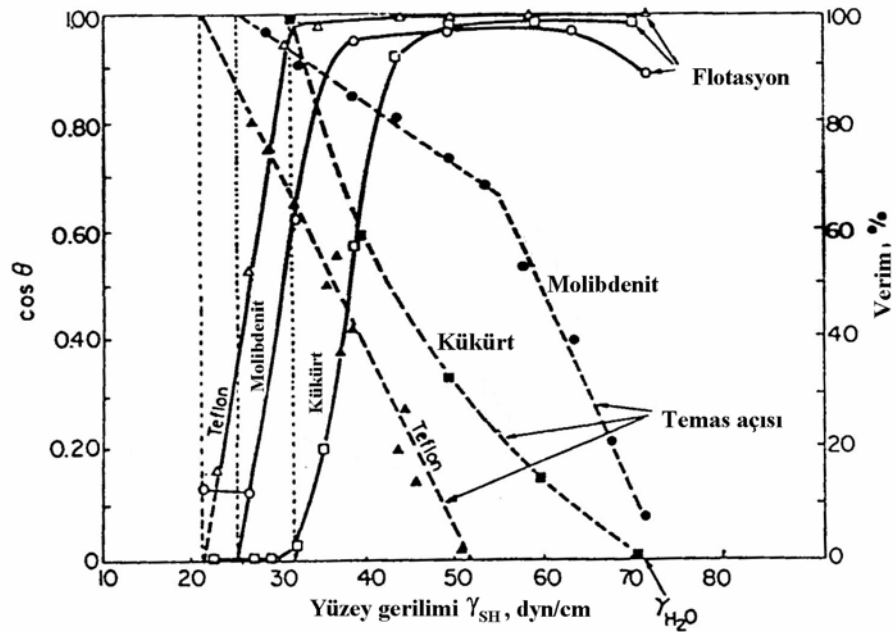
$$P_f = P_c \cdot P_a \cdot P_s \quad (14)$$

P_c : Tane-hava kabarcığı çarpışma olasılığı,

P_a : Tane-hava kabarcığı adhezyon olasılığı,

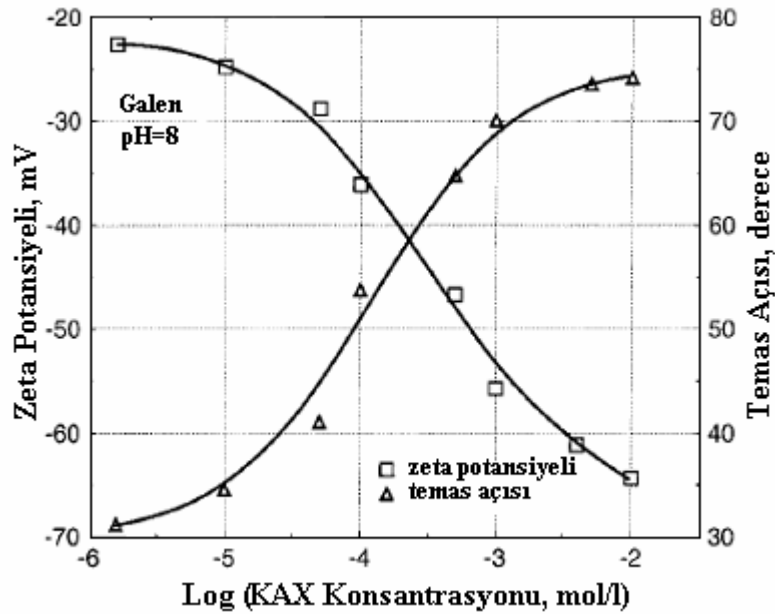
P_s : Kararlı bir tane-hava kabarcığı agregat yapısının oluşma olasılığı
(Tomlinson ve Fleming, 1963; Laskowski, 1974).

Termodinamik flotasyon kriterinin en açıklayıcı gerçekte, Zisman'ın kritik ıslanma yüzey gerilimi kavramının flotasyon işlemine uygulanması ile sağlanır. Kritik ıslanma yüzey gerilimi kavramı, flotasyon işlemine tatbik edildiğinde, termodinamik flotasyon kriterinin test edilmesinin güzel bir yolunu sunar (Laskowski, 1986). Şekil 2.7'de molibdenit, kükürt ve teflonun kritik ıslanma yüzey gerilimi değerlerinin, temas açısı ölçüm yöntemi ve flotasyon yöntemi ile tespiti verilmiştir.

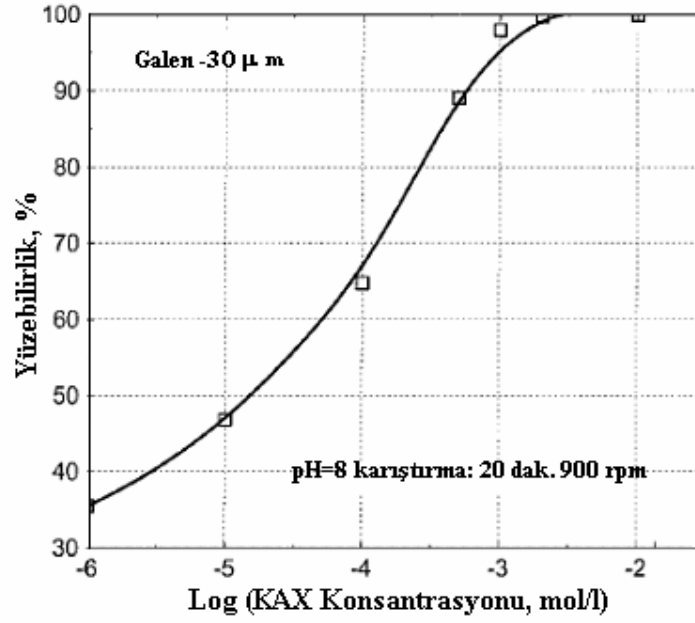


Şekil 2.7. Yüzey geriliminin molibdenit, sülfür ve teflonun flotasyon ve ıslanabilirliğine etkisi (Yarar ve Kaoma, 1984).

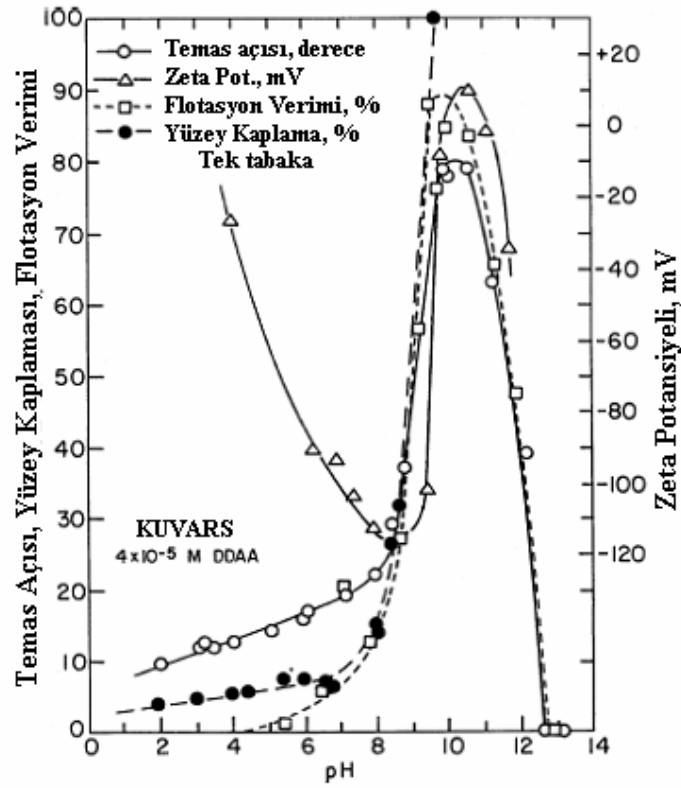
Song ve ark. (2000) galen minerali ile yaptıkları çalışmalarda, galen yüzeylerinde adsorblanan potasyum amil ksantat (KAX) konsantrasyonu arttıkça galen mineralinin temas açısının arttığını (Şekil 2.8) ve buna bağlı olarak da yüzebilirliğin arttığını (Şekil 2.9) ifade etmişlerdir. Benzer olarak, Şekil 2.10'da görüldüğü gibi 4×10^{-5} M dodesil amonyum asetat (DAA) ile muamele edilmiş kuvars mineralinin adsorpsiyon yoğunluğu arttıkça temas açısı ve flotasyon verimi de artmış, yüzey kaplamasının maksimum olduğu noktada ise temas açısı (θ) ve verim en yüksek değere ulaşmıştır.



Şekil 2.8. Potasyum amil ksantat (KAX) konsantrasyonuna bağlı olarak galen mineralinin zeta potansiyeli ve temas açısı (Song ve ark., 2000).



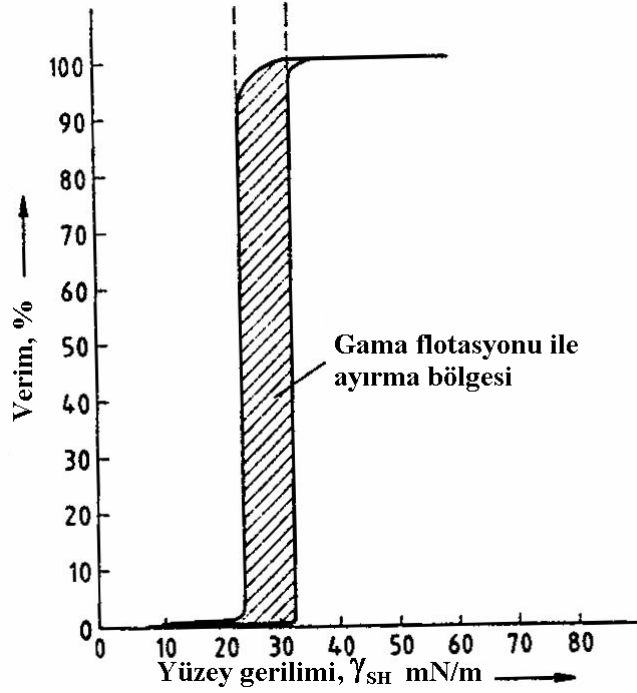
Şekil 2.9. Potasyum amil ksantat (KAX) konsantrasyonuna bağlı galen mineralinin yüzebilirliği (Song ve ark., 2000).



Şekil 2.10. 4×10^{-5} M dodesil amonyum asetat (DAA) varlığında kuvars mineralinin pH'ya bağlı adsorpsiyon yoğunluğu, temas açısı, flotasyon verimi ve zeta potansiyelinin değişimi (Fuerstenau, 1957).

Gama Flotasyonu

Gama flotasyonu, çözelti yüzey geriliminin kontrolü ile minerallerin birbirinden ayrılması işlemidir. Bu yöntem, kritik ıslanma yüzey gerilimi değerleri farklı olan iki mineral için çözelti yüzey gerilimi değeri uygun bir değere ayarlanarak, kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c) değeri çözelti yüzey geriliminden büyük olan mineralin ıslanması neticesinde süspansiyonda kalması, küçük olan mineralin ise yüzmesi esasına dayanır. Böylece farklı kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c) değerine sahip olan minerallerin birbirinden ayrılması, gama flotasyonu işlemi ile mümkün olmaktadır (Yarar, 1988b). Şekil 2.11’de gama flotasyonu işleminin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.11. Gama flotasyonu işleminin şematik gösterimi (Yarar, 1988b).

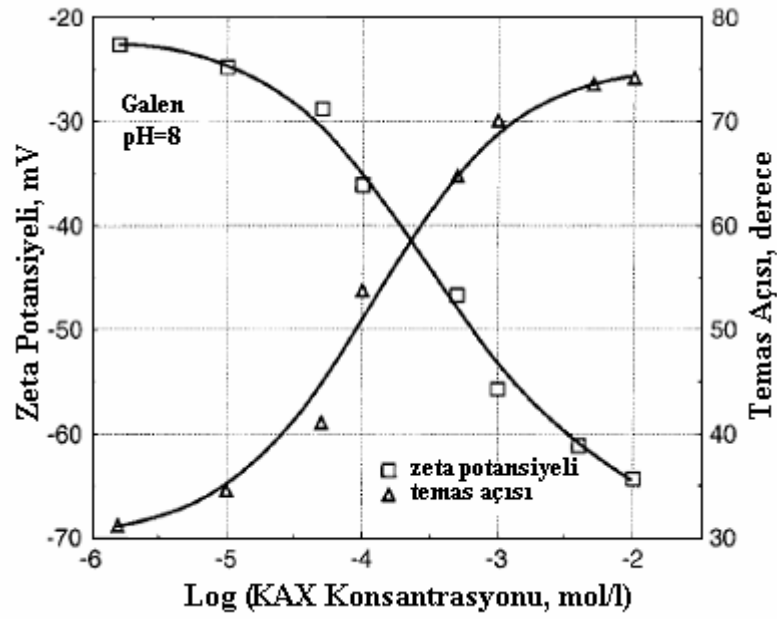
2.2.2. Makaslama flokülasyonu

Makaslama flokülasyonu, süspansiyonda bulunan ince tanelerin yüzey aktif maddeler ile hidrofobikliği sağlandıktan sonra uygulanan karıştırma kuvvetinin etkisiyle gerçekleştirilen agregasyon işlemidir. Flotasyon işlemine benzer olarak makaslama flokülasyonunda da minerallerin ıslanabilme özelliklerinden faydalanılır (Warren, 1975).

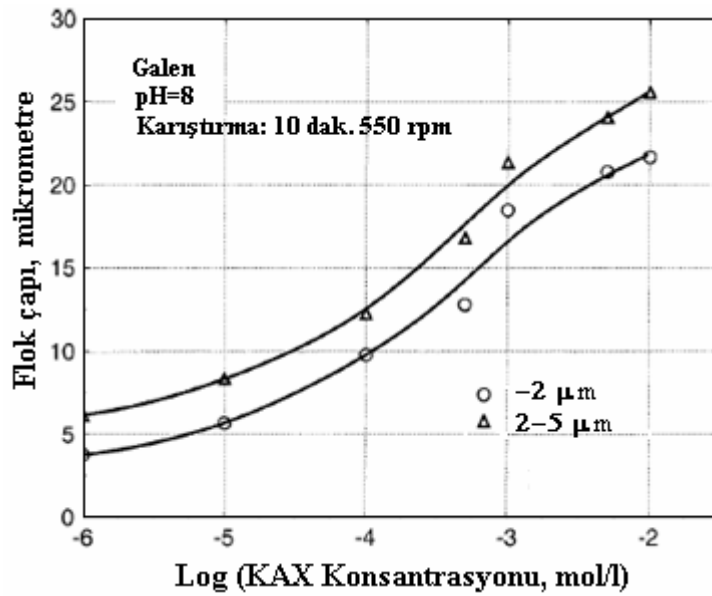
Makaslama flokülasyonu etkisi, yüzey aktif madde varlığında çözültide bulunan ince tanelere yeterli büyüklükte makaslama alanının oluşturulması ile gözlenir. Agregasyon mekanizması, hidrofobik yüzeyler arası çekim kuvveti ve yüzeylere adsorblanan yüzey aktif maddelerin HC zincirlerinin birleşmesi sonucu oluşur. Taneler arası itme kuvvetlerinin oluşturduğu enerji bariyerinin aşılması için süspansiyonun karıştırılması gereklidir. Ancak çok yüksek karıştırma hızı flokların parçalanmasına neden olabilir (Song ve ark., 2000).

Makaslama flokülasyonunun derecesi, tanelerin birbirlerine çarpma derecesine ve bu çarpışmalardan tanelerin birbirlerine yapışmasıyla sonuçlanan çarpışma sayısına bağlıdır.

Son yirmi yıl içerisinde makaslama flokülasyonu üzerinde yapılan çalışmalar, tane hidrofobitesinin makaslama flokülasyonunu etkileyen en önemli parametre olduğunu ve yüksek karıştırma hızının ise tanelere enerji bariyerini aşabilecek yeterli kinetik enerjiyi sağladığını göstermektedir (Song ve ark., 2000). Şekil 2.12’de yüzey aktif madde (KAX) konsantrasyonu arttıkça galenin temas açısının da arttığı görülmektedir. Şekil 2.13’ten ise yüzey aktif madde (KAX) konsantrasyonu arttıkça oluşan flok çapının arttığı dolayısı ile makaslama flokülasyonu veriminin arttığı anlaşılmaktadır.

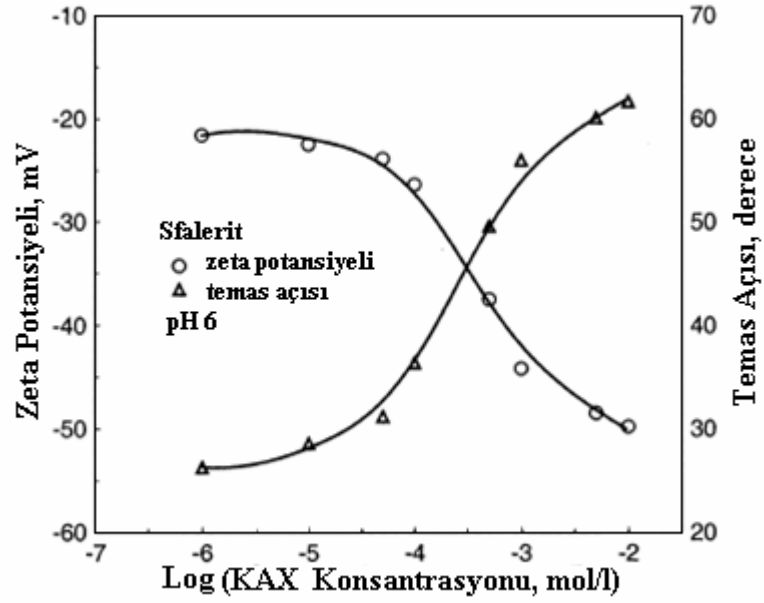


Şekil 2.12. Potasyum amil ksantat (KAX) konsantrasyonuna bağlı olarak galen mineralinin zeta potansiyeli ve temas açısının değişimi (Song ve ark., 2000).

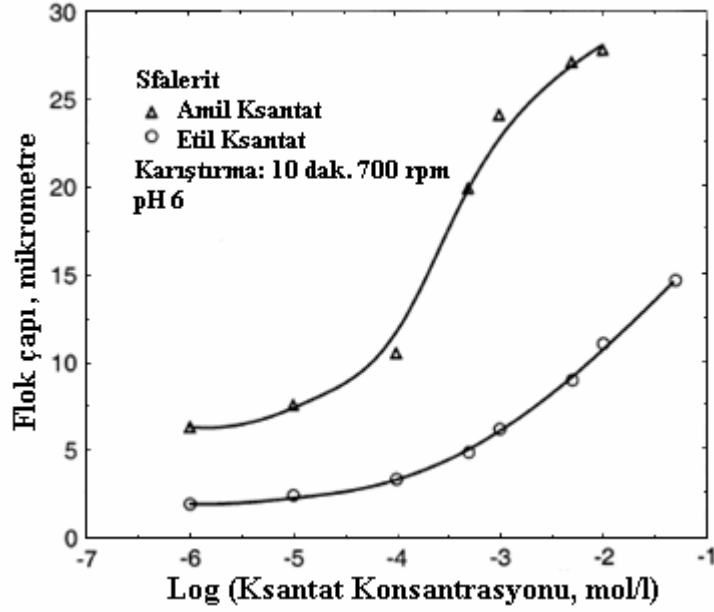


Şekil 2.13. Potasyum amil ksantat (KAX) konsantrasyonuna bağlı olarak galen mineralinin makaslama flokülasyonu (Song ve ark., 2000).

Şekil 2.14’de sfalerit yüzeylerinde artan yüzey aktif madde (KAX, potasyum amil ksantat) konsantrasyonu ile temas açısının arttığı görülmektedir. Adsorpsiyon yoğunluğu ne kadar fazla olursa elde edilen temas açısı da o kadar yüksek olmaktadır (Song ve ark., 2001). Aynı zamanda yüzeylerde adsorblanan yüzey aktif madde miktarının artması ile hacimsel flok çapı da artmaktadır (Şekil 2.15).



Şekil 2.14. Farklı konsantrasyonlarda amil ksantat ile muamele edilmiş sfalerit mineralinin zeta potansiyeli ve temas açıları (Song ve ark., 2001).

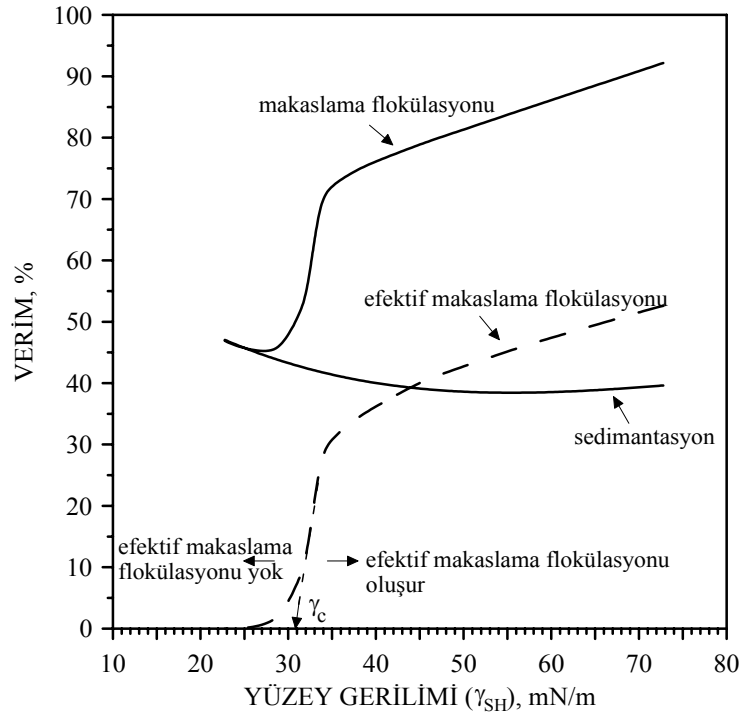


Şekil 2.15. Farklı ksantatların konsantrasyonlarına bağlı olarak sfalerit mineralinin makaslama flokülasyonu (Song ve ark., 2001).

Song ve ark. (2000) yaptıkları çalışmalar sonucunda, yüzey aktif madde adsorpsiyonunun artması ile tane yüzeylerinin hidrofobikliğin arttığını ve buna bağlı olarak makaslama flokülasyonunun ve flok yüzebilirliğinin arttığını belirtmişlerdir. Ayrıca hidrofobik etkileşimlerin temas açısı ile yakından ilişkili olduğunu, tane hidrofobisitesinin makaslama flokülasyonu için en önemli parametre olduğunu ifade etmişlerdir.

Yüzey aktif madde ile muamele edilmiş minerallerin flokülasyonu üzerine yüzey geriliminin etkisi ve minerallerin kritik ıslanma yüzey gerilimi değerlerini (γ_c) belirlemek için makaslama flokülasyonu yöntemi Şekil 2.16'da sunulmuştur. Şekil 2.16'dan da anlaşılacağı gibi $\gamma_c < \gamma_{SH}$ durumunda makaslama flokülasyonu mümkünken, $\gamma_c \geq \gamma_{SH}$ durumunda makaslama flokülasyonu mümkün değildir (Özkan, 2004).

Zisman'ın kritik ıslanma yüzey gerilimi kavramının flotasyon işlemine tatbiki ile termodinamik flotasyon kriterinin izahına benzer olarak, yukarıda verilen ilişki makaslama flokülasyonunda büyük rol oynayan yüzey hidrofobisitesinin/ıslanabilirliğin önemini farklı bir açıdan izah eder (Özkan, 2004).



Şekil 2.16. Makaslama flokülasyonu yöntemi ile katının γ_c değerinin belirlenmesinin şematik gösterimi (Özkan, 2004).

2.2.3. Yağ aglomerasyonu

Doğal hidrofobik veya uygun yüzey aktif maddeler ile hidrofobik yapılan süspansiyondaki ince tanelerin, kullanılan yağlar ile bir araya getirilmesi işlemine yağ aglomerasyonu adı verilmektedir. Oluşan aglomeratlar küresel bir yapı taşıdıklarından bu işleme küresel aglomerasyon da denilmektedir (Laskowski, 1992).

İnce mineral tanelerinin zenginleştirilmesine yönelik modern yöntemler içerisinde, yağ aglomerasyonunun ayrı bir önemi vardır. Çünkü ince tanelerin ilk agregasyonu olan yağ aglomerasyonu, bir sonraki adım olan ayırma işlemleri için önemlidir (Laskowski, 1992). Yağ aglomerasyonunda, klasik flotasyon işlemleri ile kazanılamayacak kadar ince tanelerin yağ eklenerek aglomerasyonu mümkündür. Flotasyon yöntemine alternatif olarak geliştirilen yağ aglomerasyonu $-10 \mu\text{m}$ boyutlu cevherlere bile uygulanabilmektedir. Yağ aglomerasyonu, tanelerin yağ ile tercihli ıslanmasına dayanan bir yöntemdir. Yağ aglomerasyonu sonrası flotasyon işleminin geleneksel flotasyon uygulamalarından en önemli farkı ise mineral taneleri

yerine, mineral tanelerinin bir araya gelerek oluşturdukları topakların (aglomeratlar) yüzdürülmesidir. Tüvenan durumda ya da atıl durumdaki ince tanelerin kazanılmasına olanak vermesi (özellikle ince kömür tanelerinin atık sulardan kazanılması), seçimlilik ve verimin daha yüksek olması ve iyi susuzlandırma özelliği, yağ aglomerasyonu yönteminin avantajlarıdır. Yağ aglomerasyonunun flotasyona göre en önemli sakıncası ise, kullanılan toplayıcı ve bağlayıcı miktarının oldukça fazla olmasından dolayı pahalı bir yöntem olmasıdır.

Yağ aglomerasyonu ile cevherlerin zenginleştirilmesinde, flotasyonda olduğu gibi minerallerin yüzey özellikleri farklılıklarından yararlanılır ve zenginleştirme üç aşamada gerçekleştirilir. Bunlar;

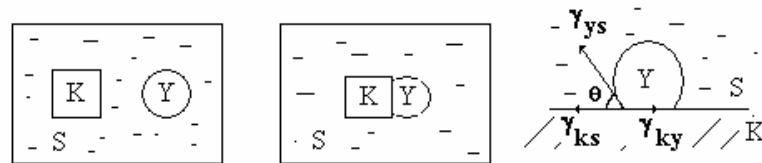
-Aglomerata edilecek mineral tanelerinin, uygun karıştırma koşullarında, toplayıcıyla hidrofobik hale getirilmesi (mineral doğal hidrofobik ise bu aşamaya gerek olmayabilir).

-Uygun karıştırma koşullarında ortama yağ ilave edilerek, hidrofobik tanelerden aglomeratların oluşturulması (Somasundaran, 1980; Sadowski, 1994).

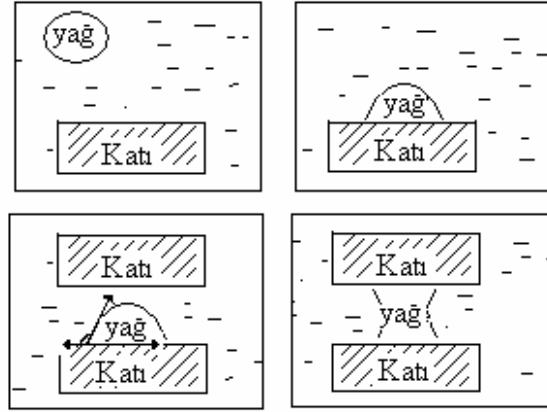
-Süspansiyondaki aglomeratlar ile hidrofilik gang taneleri arasındaki boyut farklılığından yararlanarak aglomeratların ayrılması (sınıflandırma).

Agglomerasyon olayı polar olmayan yağlar ile gerçekleştirilmektedir. Bu yağlar, petrol veya kömürden elde edilen nötr hidrokarbon yağlarıdır. Gazyağı, diğer petrol ürünleri, kömürün distilasyonundan elde edilen kreazot bu gruba girmektedirler. Bunlar, katı yüzeyine ince bir tabaka halinde yayılırlar.

Doğal hidrofobik veya toplayıcı yardımı ile hidrofobik yapılmış mineral taneleri, uygun bir karıştırma rejimi altında yağlar ile karıştırıldığında küresel bir formda bir araya gelir. (Şekil 2.17 ve Şekil 2.18) (Laskowski, 1992).

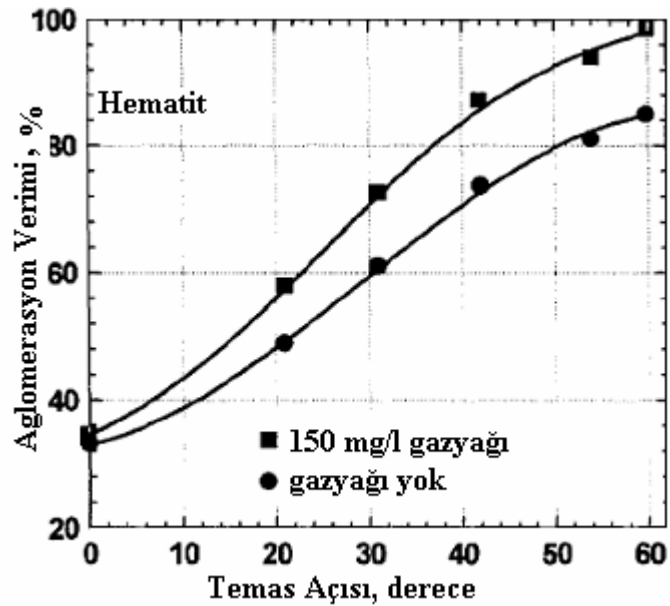


Şekil 2.17. Süspansiyonda yağ damlasının katıya yapışması (Laskowski, 1992).



Şekil 2.18. Süspansiyonda hidrofobik katı yüzeyinin yağ damlacığı ile etkileşimi.

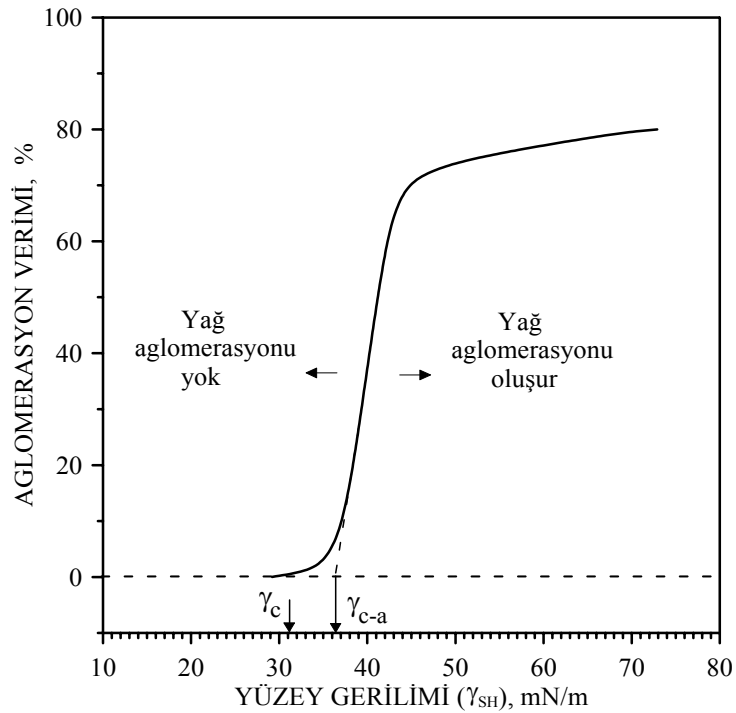
Şekil 2.19'da hematitin aglomerasyon veriminin gaz yağının varlığında ve yokluğunda temas açısına bağlı olarak değişimi görülmektedir. Şekil 2.19'dan görüldüğü gibi, temas açısı arttıkça aglomerasyon verimi de artmaktadır. Temas açısının sıfıra eşit olduğu durumda gazyağı ilavesinin aglomerasyon verimi üzerinde herhangi bir etkisi görülmemektedir. Temas açısı ne kadar yüksek olursa elde edilen aglomeratlar o kadar sağlam olmaktadır (Song ve ark., 1999).



Şekil 2.19. Temas açısı ile hematitin aglomerasyonunun değişimi (Song ve ark., 1999).

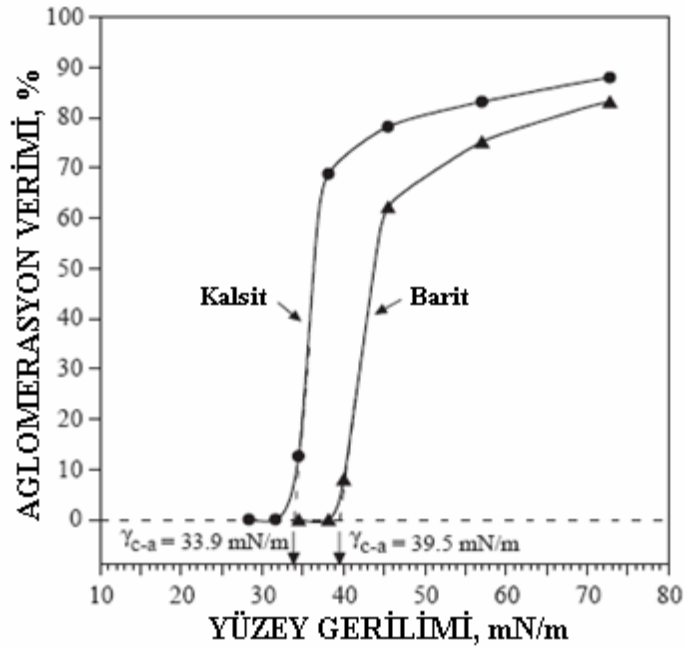
Mineral tanelerinin yüzeyini kaplayan yağ, uygun koşullarda tanecikleri birbirine bağlayan köprü-sıvı görevini yüklenmektedir. Ancak, yağların tane yüzeylerini ıslatılabilmesi (kaplayabilmesi) için Young eşitliğinin sağlanması gerekir. Young eşitliğinin sağlanması ise katı-yağ arasındaki yüzey geriliminin (γ_{KY}) katı-su arasındaki yüzey geriliminden (γ_{KS}) küçük, dolayısıyla temas açısının (θ) 90° 'den büyük olmasıyla mümkündür.

Yağ aglomerasyonu işleminin olabirliği çözelti yüzey gerilimine de bağlıdır. Özkan ve ark. (2005), çeşitli minerallerin yağ aglomerasyonu üzerine çözelti yüzey geriliminin etkisini araştırmışlardır. Çalışmaları sonucunda; çözelti yüzey geriliminin azalması ile minerallerin yağ aglomerasyonu verimlerinin azaldığını, işlemin belirli bir çözelti yüzey gerilimi değerinden (*critical solution surface tension for oil agglomeration*) (γ_{c-a}) daha düşük yüzey gerilimine sahip çözeltilerde oluşmadığını ve bu yüzey gerilimi değerinin mineralin γ_c değerine özellikle doğal hidrofobik minerallerde yakın olduğunu belirtmişlerdir (Şekil 2.20). Sonuç olarak, başarılı bir yağ aglomerasyonu için çözelti yüzey geriliminin kritik bir çözelti yüzey gerilimi (γ_{c-a}) değerinden büyük olması gerekmektedir ($\gamma_{SH} > \gamma_{c-a}$).



Şekil 2.20. Yağ aglomerasyonu işlemine çözelti yüzey geriliminin etkisi (Özkan ve ark., 2005).

Şekil 2.21’de sodyum oleat ile muamele edilmiş kalsit ve SDS ile muamele edilmiş barit minerallerinin yağ aglomerasyonu işleminde çözelti yüzey geriliminin etkisi görülmektedir. Şekil 2.21’den görüldüğü gibi hidrofobik minerallere benzer olarak çözelti yüzey geriliminin azalması ile aglomerasyon verimi azalmış ve belirli bir çözelti yüzey gerilimi değerinin altında ise aglomerasyon gerçekleşmemiştir. Bu değer, minerallerin γ_c değerinden biraz daha yüksek bir değerdir.

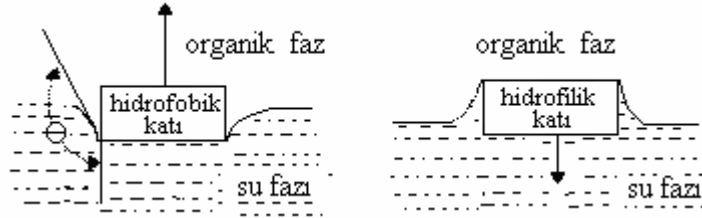


Şekil 2.21. Sodyum oleat ile muamele edilmiş kalsit ve SDS ile muamele edilmiş barit mineralinin yağ aglomerasyonu işleminde çözelti yüzey geriliminin etkisi (Özkan ve ark., 2005).

2.2.4. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu yönteminde önce kazanılmak istenen mineral tanelerinin yüzeyi uygun reaktiflerle hidrofobik hale getirilerek organik faza alınmakta, sonra faz ayırımı yapılmakta ve en son olarak ise katı-sıvı ayırımı yolu ile konsantre kazanılmaktadır.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda, su ve organik (yağ) fazlar temas halindedir ve taneler ıslanabilirliklerine bağlı olarak, su fazına veya organik faza geçerler. Hidrofobik olan mineral taneleri organik fazı tercih ederken, hidrofilik olanlar ise su fazını tercih ederler. Şekil 2.22’de, sıvı-sıvı ekstraksiyonu işleminde tanelerin ıslanma özelliklerine göre organik faza veya su fazına çekilmeleri görülmektedir. Yüzey aktif madde kullanılması ve pH’taki değişimler katı tanelerin ve yağ damlacığının yüzey özelliklerini etkiler. Yağ damlacığı ve mineral taneleri arasındaki etkileşimi içeren ayırma mekanizması, yağ-su-katı üçlü faz sisteminin karmaşıklığı dolayısıyla, henüz tam anlamıyla anlaşılabilmiş değildir (Kusaka ve ark., 1998). Yağ damlacığı ve katı tane arasındaki adhezyon kuvvetinin mekanizması üzerine literatürde çok az çalışma mevcuttur. Bu adhezyon mekanizması, temelde katının yüzey hidrofobitesine yani toplayıcı adsorpsiyonu ile ilişkili olarak mineral-yağ-su sisteminde temas açısının değişimine dayanan katının yağ ile ıslanabilirliği açısından tartışılmaktadır (Kusaka ve ark., 1993).



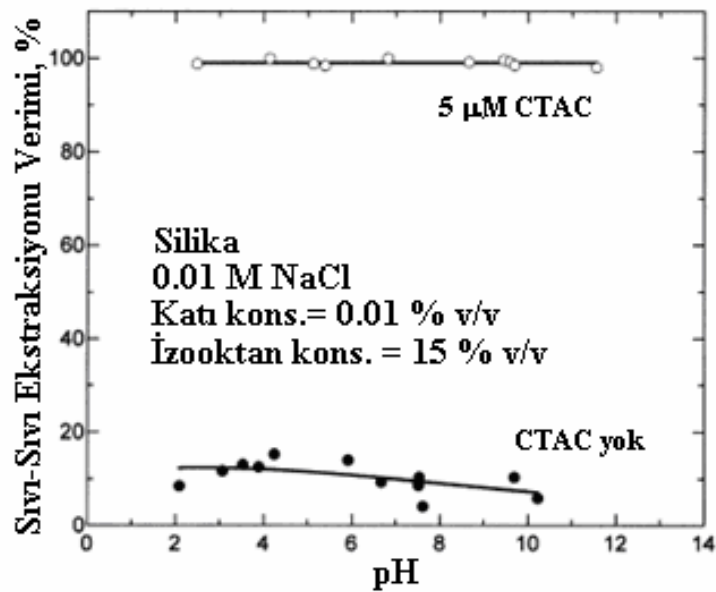
Şekil 2.22. Yağ-su ara yüzeyinde, hidrofobik ve hidrofilik katı taneciğinin davranışının şematik gösterimi (Laskowski, 1992).

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu veya diğer ismiyle iki sıvı flotasyonu her ne kadar çok ince cevherlerin zenginleştirilmesi için önerilmiş bir teknikse de (Shergold ve Mellgren, 1969), köpük flotasyonuna göre özellikle minerallerin doğal hidrofobitesilerinin mukayeseli incelenmesinde bazı avantajlar sağlar.

Gazlar içerisinde dağılım (dispersiyon) güçlerinin olmaması, mineral-su-gaz sisteminde elde edilebilecek en büyük temas açısını 120° de sınırlarken, bu açı mineral-su-yağ sisteminde 180° ’dir (Lucassen-Reynders ve Lucassen, 1984). Dolayısı ile aynı hidrofobiklik derecesinde mineral-su-yağ sisteminde daha büyük

temas açısı elde edilecektir. Bu, minerallerin hidrofobisitesinin ve dolayısı ile yüzebilirliklerinin incelenmesinde daha hassas bir ölçek sağlar (Kocabağ ve Smith, 1989). Tanelerin hidrofobisitesi, sıvı-sıvı ekstraksiyonu işlemini etkileyen en önemli parametrelerden biridir (Yan ve ark., 2001).

Doğal hidrofobik veya yüzey aktif maddeler ile hidrofobik yapılmış mineral yüzeylerinin, mineral-su-yağ sisteminde organik fazı tercih edecekleri yukarıda belirtilmiştir. Şekil 2.23'te katyonik bir yüzey aktif madde (CTAC-cetyltrimethylammonium chloride) ile muamele edilmiş silikatin sıvı-sıvı ekstraksiyon verimine pH'nın etkisi görülmektedir. Organik faz olarak isooktan kullanılmıştır. Şekilden de anlaşılacağı gibi, CTAC olmaksızın silika tanelerinin kazanımı mümkün olmamaktadır. CTAC ilavesi ile hidrofobik yapılan silika taneleri geniş bir pH aralığında çok yüksek bir verimle kazanılmıştır.



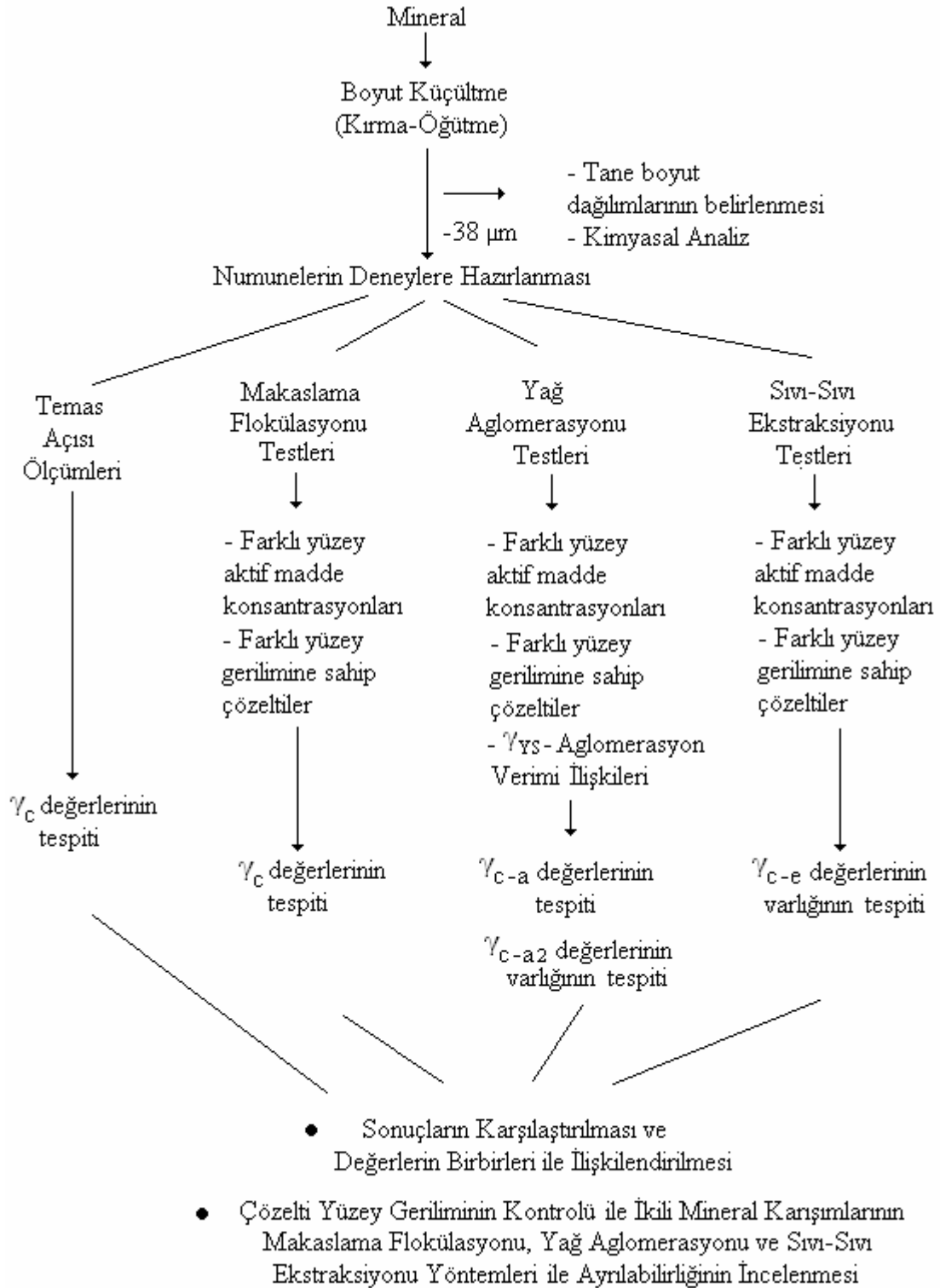
Şekil 2.23. CTAC varlığında ve yokluğunda pH'nın fonksiyonu olarak silika tanelerinin sıvı-sıvı ekstraksiyonu verimi (Kusaka ve ark., 1998).

3. MALZEME VE YÖNTEM

Minerallerin makaslama flokülasyonu, yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu işlemlerine yüzey gerilimi ve hidrofobisitenin etkisinin ayrıntılı olarak ortaya konulması ve belirtilen yöntemlerin bu parametreler etrafında birbiriyle ilişkilendirilmesi için Şekil 3.1’de ana hatları ile gösterilen akım şeması izlenmiştir.

Bu çalışma aşağıda verilen aşamalardan oluşmaktadır.

1. Temin edilen numunelerin boyut küçültme ile deneylere hazırlanması.
2. Numunelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi.
3. Temas açısı ölçümlerinin gerçekleştirilmesi ve minerallerin kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c) değerlerinin belirlenmesi.
4. Makaslama flokülasyonu deneylerinin gerçekleştirilmesi ve minerallerin kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c) değerlerinin belirlenmesi.
5. Yağ aglomerasyonu deneylerinin gerçekleştirilmesi ve minerallerin yağ aglomerasyonu için kritik çözelti yüzey gerilimi (γ_{c-a}) değerlerinin belirlenmesi. Aglomerasyon verimi ile yağ-su ara yüzey gerilimi değerlerinin ilişkilendirilmesi ve minerallerin yağ-su ara yüzey gerilimine bağlı olarak kritik çözelti yüzey gerilimi (γ_{c-a2}) değerlerinin varlığının tespiti.
6. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu deneylerinin gerçekleştirilmesi ve minerallerin sıvı-sıvı ekstraksiyonu için kritik çözelti yüzey gerilimi (*critical solution surface tension for liquid-liquid extraction*) (γ_{c-e}) değerlerinin varlığının tespiti.
7. Makaslama flokülasyonu, yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu deney bulgularının karşılaştırılması.
8. Çözelti yüzey geriliminin kontrolü ile minerallerin birbirinden makaslama flokülasyonu, yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu yöntemleri ile ayrılabilirliğinin incelenmesi.



Şekil 3.1. Tez çalışmasında izlenen akım şeması.

3.1. Mineraller

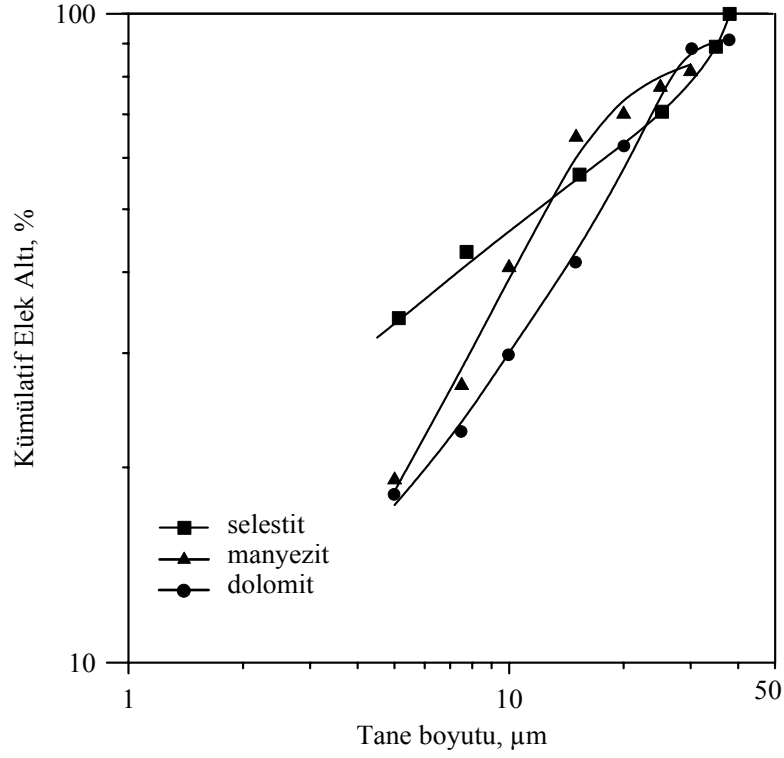
Bu çalışmada kullanılan selestit (SrSO_4) Barit Maden Türk A.Ş.'den, manyezit (MgCO_3) ve dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) numuneleri ise Kalemaden A.Ş.'den sağlanmıştır. Elde edilen numunelerin kimyasal analiz sonuçları Tablo 3.1'de verilmiştir. Temin edilen yüksek saflıktaki numuneler laboratuvar tipi seramik bilyalı değirmen kullanılarak $-38 \mu\text{m}$ tane boyutuna öğütülmüştür.

Tablo 3.1. Numunelerin kimyasal analiz sonuçları

Kimyasal bileşen	Selestit (%)	Manyezit (%)	Dolomit (%)
SrO	55.87		
MgO		46.09	19.04
CaO	0.24	1.12	29.38
Al_2O_3			1.39
Fe_2O_3		0.24	0.14
SiO_2		1.76	4.40

Selestit, manyezit ve dolomit numunelerinin yoğunlukları piknometre ile üçer ölçümden sonra ortalama olarak sırasıyla 3.94 , 3.08 ve 2.87 g/cm^3 olarak bulunmuştur.

Deneyler için öğütülen numunelerin tane boyut dağılımları Andreasen pipeti ile belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Selestit, dolomit ve manyezit numunelerinin tane boyut dağılımları.

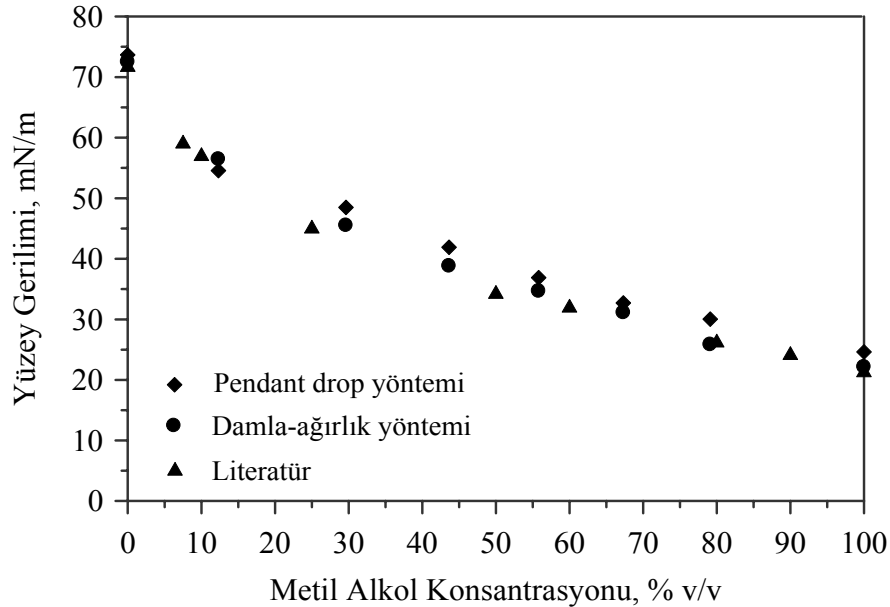
Makaslama flokülasyonu, yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu deneylerinde anyonik bir yüzey aktif madde olan sodyum oleat kullanılmıştır. Sodyum oleat ($C_{17}H_{33}COONa$), oleik asit ($C_{17}H_{33}COOH$) (Carlo Erba) ve sodyum hidroksit (NaOH) (Merck) ile hazırlanmıştır. Yağ aglomerasyonu deneylerinde bağlayıcı sıvı olarak ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu testlerinde ise organik faz olarak gazyağı kullanılmıştır.

3.2. Islanma Deneyleri

3.2.1. Kullanılan çözeltiler ve yüzey gerilimleri

Minerallerin ıslanma özelliklerinin belirlenmesi için gerçekleştirilen temas açısı ölçümleri ile makaslama flokülasyonu, yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu testlerinde Merck'ten temin edilen metil alkol (CH_3OH) ve distile su ile hazırlanan farklı yüzey gerilimindeki çözeltiler kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltilerin yüzey gerilimi ölçümleri, pendant drop (Andreas ve ark., 1938) yöntemi ile KSV marka Cam 101 model Temas açısı ölçüm cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

Yüzey gerilimi ölçümleri ayrıca damla ağırlık metodu (Padday, 1968) ile ölçülmüş ve literatür (Weast, 1987) ile karşılaştırmalı olarak Şekil 3.3'te verilmiştir. Şekil 3.3'ten görüldüğü gibi, belirlenen yüzey gerilimi değerleri birbirine oldukça yakındır.



Şekil 3.3. Metil alkol konsantrasyonuna bağlı olarak yüzey geriliminin değişimi.

3.2.2. Temas açısı ve yüzey gerilimi ölçümleri

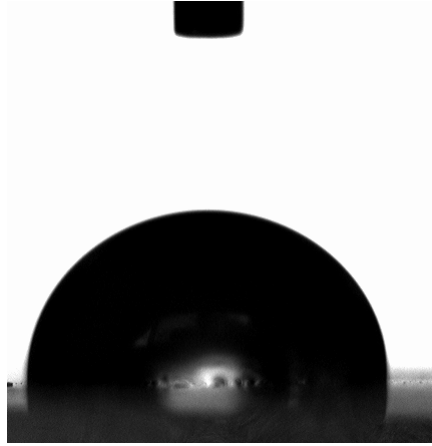
Temas açısı ve yüzey gerilimi ölçümleri CAM 101 model temas açısı ölçüm cihazı ile yapılmıştır. Bu cihaz bilgisayar kontrollü olup kullanıcı tarafından programlanan video yardımıyla yüzey-ara yüzey gerilimi ve temas açısı ölçümü yapabilmektedir (Şekil 3.4). Cihaz yüzey gerilimi ölçümünde sarkan damla tekniğini (*pendant drop method*) kullanmaktadır. Cihazda alınan görüntü sayısı mineralin yüzey özellikleri ve işlemin hassasiyetine göre kullanıcı tarafından belirlenmektedir.



Şekil 3.4. KSV CAM 101 Temas açısı ölçüm cihazı.

Temas açısı ölçümünde ise, katı cihazın örnek sehпасı üzerine konulur. Yüzeyin düzgün olması için örnek sehпасı ayarlandıktan sonra şırıngadan yüzey üzerine sıvı damlası bırakılarak kayıt düğmesine basılır. Mineral yüzeyi-sıvı ve havadan oluşan üçlü faz dengeye geldikten sonra kameradan görüntü(ler) alınır (Şekil 3.5). Cihaz yakaladığı görüntü(ler)den damlanın sıvı üzerinde yayılma durumuna göre elde ettiği şekil faktörünü yazılımında bulunan Young-Laplace eşitliğinde yerine koyar ve sıvının katı yüzey üzerinde oluşturduğu temas açısını θ_{sol}

ve $\theta_{\text{sağ}}$ olmak üzere derece olarak ekrana verir. Temas açısı bu iki değer in ortalaması alınarak elde edilmiş olur.

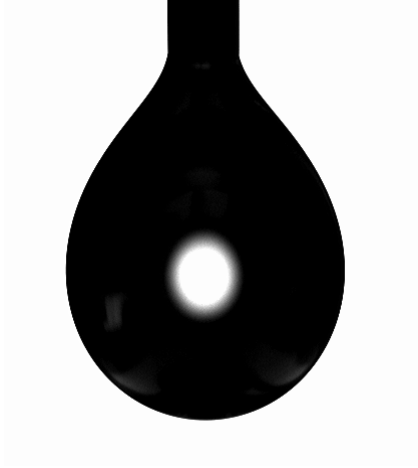


Şekil 3.5. Temas açısı ölçümünde katı yüzeyinde sıvı damlasının görüntüsü.

Makaslama flokülasyonu deneyleri sonrasında oluşan floklar filtre edilerek 105 °C’de kurutulmuştur. Kurutulan malzeme özel bir düzenek ve hidrolik pres yardımıyla her biri yaklaşık 1 cm çapında ve 1 mm kalınlığında silindirik peletler haline getirilmiştir. Pelet yapımında kullanılan malzeme miktarı ve prese uygulanan basınç sabit tutulmuştur. Elde edilen peletler ile deney esnasında alınan numune süspansiyon (*supernatant*) arasındaki temas açıları ölçülmüştür. Temas açısı ölçümleri en az dört yüzey üzerinde gerçekleştirilmiş ve elde edilen açıların ortalama değerleri alınmıştır.

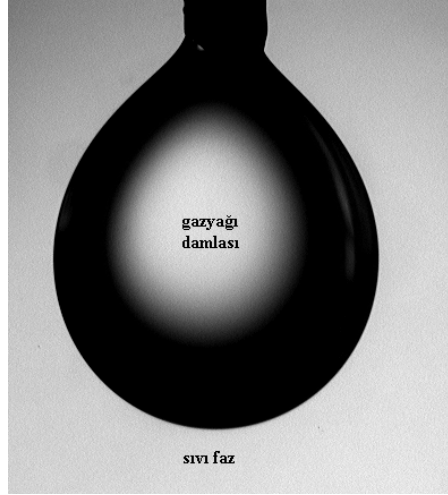
Bu cihaz ile yüzey gerilimi ölçümünde, sıvı cihazın şırıngası içerisine konulur. Gerekli ayarlamalar yapıldıktan sonra yüzey gerilimi ölçülmek istenen sıvı şırınganın ucundan damla şeklinde sarkıtılır. Cihazın kayıt düğmesine basılır ve damla kopana kadar sıvı sarkıtılmaya devam edilir. Bu esnada cihaz belli zaman aralıklarında sarkan damlanın görüntüsünü alarak kaydetmektedir. Damla koştuktan sonra görüntü alma işlemi kesilir. Alınan görüntüler içerisinde damlanın kopmadan hemen önceki görüntüsü seçilerek hesaplama kısmına geçilir (Şekil 3.6). Cihaz bu görüntüden elde ettiği şekil faktörünü yazılımında bulunan eşitlikte yerine koyarak sıvının yüzey gerilimi değerini hesaplayarak mN/m olarak ekrana verir. Yüzey gerilimi ölçümleri

makaslama flokülasyonu, yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu deneylerinde kullanılan ortamlardan alınan numune çözeltiler üzerinde yapılmıştır. Yüzey gerilimi ölçümleri oda ısısında gerçekleştirilmiş ve birbirinden bağımsız dört ölçümün ortalaması alınmıştır.



Şekil 3.6. Yüzey gerilimi ölçümünde sıvı damlasının görüntüsü.

Yağ-su ara yüzey gerilimi ölçümlerinde ise, cihazın şıngası içerisine gazyağı doldurulmuş ve çengel şeklindeki şınga iğnesi kullanılmıştır. Özel yaptırılan cam küvetin içerisine yüzey gerilimi önceden bilinen sıvı konulmuş ve şınganın çengel ucu bu sıvının içerisine daldırılmıştır. Sıvı fazın içerisine şınganın ucundan yağ fazı bırakılmaya başlanmıştır. Gazyağının yoğunluğu sıvının yoğunluğundan küçük olduğu için oluşan damla, yukarı yani sıvı yüzeyine çıkmakta ve sıvı-hava ara yüzey gerilimi ölçümünde elde edilen görüntünün aynısı ancak ters olarak ekranda gözlenmektedir (cihazın ölçüm öncesinde ayarlanmasıyla, ölçüm esnasında alınan bu görüntü işlem bittiğinde ekrana düz olarak verilir (Şekil 3.7)). Gazyağı damlası kopana kadar görüntü alınma işlemine devam edilmiş, damla koptuktan sonra görüntü alma işlemi kesilmiştir. Alınan görüntüler içerisinde damlanın kopmadan hemen önceki görüntüsü seçilerek hesaplama kısmına geçilmiştir. Cihaz bu görüntüden elde ettiği şekil faktörünü yazılımında bulunan eşitlikte yerine koyarak gazyağı-sıvı ara yüzey gerilimi değerini hesaplayarak mN/m olarak ekrana yansıtmaktadır.



Şekil 3.7. Yağ-su ara yüzey gerilimi ölçümünde yağ damlasının görüntüsü.

3.2.3. Makaslama flokülasyonu deneyleri

Makaslama flokülasyonu deneyleri Şekil 3.8'de verilen akım şemasına göre içerisinde dört adet bariyer bulunan 400 cm³'lük cam beherde yürütülmüştür. Deneylerde 1 g katı numune ve 300 cm³ sıvı kullanılmıştır. Deneyler 500 dev/dak karıştırma hızında (pH uygulaması gerektiren deneylerde 5 dakikalık bir pH kondüsyonu sonrasında) yüzey aktif madde (*surfactant*) ilave edilerek 3 dakika kondüsyon daha verilmiş ve sonrasında sistem durdurulmuştur. Bir dakikalık çökme süresi sonrasında hava-su ara yüzeyinin 4.5 cm'lik bir mesafesi altından özel bir sistemle süspansiyon dekante edilmiştir. Kalan malzeme filtre kağıdı ile filtre edilerek 105 °C sıcaklıkta kurutulmuştur. Kuruyan malzeme tartılarak makaslama flokülasyonu verimi aşağıdaki formülden hesaplanmıştır.

Flokülasyon Verimi, % = (Çökelen malzemenin ağırlığı / Besleme ağırlığı) x 100



Şekil 3.8. Makaslama flokülasyonu deneylerinde izlenen akım şeması.

Yüzey geriliminin etkisinin araştırıldığı deneylerde hazırlanan numuneler, farklı yüzey gerilimine sahip çözeltilerin (alkol-su çözeltileri) ortam olarak kullanıldığı flokülasyon testlerine tabii tutulmuştur. Bu grup deneyler yüzey aktif maddenin farklı konsantrasyonları için tekrarlanmıştır. Ayrıca, numunelerin kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c) değerleri her bir yüzey aktif madde konsantrasyonu için temas açısı ölçüm yöntemi ve makaslama flokülasyon yöntemi ile belirlenmiştir.

3.2.4. Yağ aglomerasyonu deneyleri

Yağ aglomerasyonu deneyleri Şekil 3.9'da verilen akım şemasına göre makaslama flokülasyonu deneylerinde kullanılan aynı hücrede yani içerisinde dört adet bariyer bulunan 400 cm³'lük cam beherde yürütülmüştür. Deneylerde 5 g katı numune ve 300 cm³ sıvı kullanılmıştır. Deneylerde selestit ve manyezit için 1250 dev/dak dolomit için 1500 dev/dak'lık karıştırma hızında 1 dakikalık bir ön kondüsyon sonrasında yüzey aktif madde ilave edilerek 2 dakika kondüsyon verilmiş sonrasında gazyağı ilave edilmiş ve 3 dakika daha kondüsyon verilerek sistem durdurulmuştur. Deney sonrası cam beherde bulunan aglomeratlar test eleği (53 µm)

ile kazanılmıştır. Test eleği üzerindeki aglomeratlar deneyle aynı yüzey gerilimine sahip olan ve yaklaşık 500 cm^3 çözelti ile yıkananmış ve $105 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta kurutulmuştur. Kuruyan malzemenin ağırlığı belirlenerek yağ aglomerasyonu verimi aşağıdaki formülden hesaplanmıştır.

$$\text{Yağ aglomerasyonu Verimi, \%} = (\text{Aglomeratların ağırlığı} / \text{Besleme ağırlığı}) \times 100$$

Deneylerde bağlayıcı sıvı olarak kullanılan gazyağının yoğunluğu ise 0.79 g/cm^3 'tür.

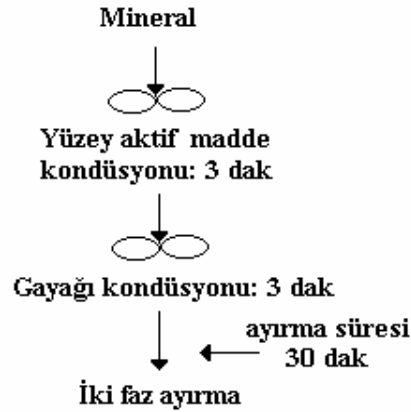


Şekil 3.9. Yağ aglomerasyonu deneylerinde izlenen akım şeması.

Yüzey geriliminin etkisinin araştırıldığı deneylerde hazırlanan numuneler, flokülasyon deneylerinde olduğu gibi, farklı yüzey gerilimine sahip çözeltilerin (alkol-su çözeltileri) ortam olarak kullanıldığı aglomerasyon testlerine tabii tutulmuştur. Bu grup deneyler yüzey aktif maddenin farklı konsantrasyonları için tekrarlanmıştır. Ayrıca, yağ aglomerasyonu için kritik çözelti yüzey gerilimi (γ_{c-a}) değerleri her bir yüzey aktif madde konsantrasyonu için ayrı ayrı bulunmuştur.

3.2.5. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu deneyleri

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu deneyleri Şekil 3.10'da verilen akım şemasına göre yapılmıştır. Deneylerde 0.25 g katı numune, 80 cm³ distile su ve 20 cm³ gazyağı kullanılmıştır. Deneylerde öncelikle, distile su ve numune bir beherde sabit karıştırma hızında mekanik karıştırıcı ile 1 dakika süreyle karıştırılarak iyi bir dispersiyon sağlanmıştır. Yüzey aktif madde ilave edilerek 3 dakika kondüsyon süresi verilmiş, sonrasında gazyağı ilave edilmiş ve 3 dakika daha kondüsyon süresi verilerek sistem durdurulmuştur. Deney sonrası cam beherde bulunan malzeme ayırma hunisine alınmış ve 30 dakikalık faz ayırma süresi sonrasında, ayırma hunisi yardımıyla yağ ve su fazı birbirinden ayrılmıştır.



Şekil 3.10. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu deneylerinde izlenen akım şeması.

Makaslama flokülasyonu ve yağ aglomerasyonu deneylerinde olduğu gibi, sıvı-sıvı ekstraksiyonu deneylerinde de yüzey geriliminin etkisi araştırılmıştır. Bu deneyler, farklı yüzey gerilimine sahip çözeltilerde (alkol-su çözeltileri) yapılmıştır. Bu grup deneyler yüzey aktif maddenin farklı konsantrasyonları için tekrarlanmıştır. Farklı yüzey geriliminde yapılan bu deneylerde, makaslama flokülasyonu ve yağ aglomerasyonunda olduğu gibi sıvı-sıvı ekstraksiyonunun gerçekleşmediği kritik bir yüzey gerilimi değeri tespit edilmiş ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu işleminin olabilmesi

için bulunan bu değer (sıvı-sıvı ekstraksiyonu için kritik çözelti yüzey gerilimi (γ_{c-e})) her bir yüzey aktif madde konsantrasyonu için ayrı ayrı belirlenmiştir.

3.3. Zeta Potansiyeli Ölçümleri

Zeta potansiyeli ölçümleri, Brookhaven Zeta Plus cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Deneyler için hazırlanan numunelerden alınan 1 g malzeme 300 ml distile su içerisinde 10 dakika karıştırıldıktan sonra nispeten iri tanelerin çökmesi için 5 dakika beklenmiştir. Elde edilen süspansiyonun üst kısmından bir miktar sıvı alınarak ölçümün gerçekleştirileceği hücreye konulmuştur. Ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş olup, birbirinden bağımsız dört ölçümün ortalaması alınmıştır. Süspansiyonun pH değeri, % 1 ve % 5'lik çözeltiler halinde hazırlanan sodyum hidroksit (NaOH) ve hidroklorik asit (HCl) (Merck) ile ayarlanmış ve dijital pH metre ile ölçülmüştür. Zeta potansiyeli ölçümleri, pH'a ve süspansiyonun doğal pH değerinde sodyum oleat miktarına bağlı olarak ayrı ayrı belirlenmiştir.

3.4. Kimyasal Analizler

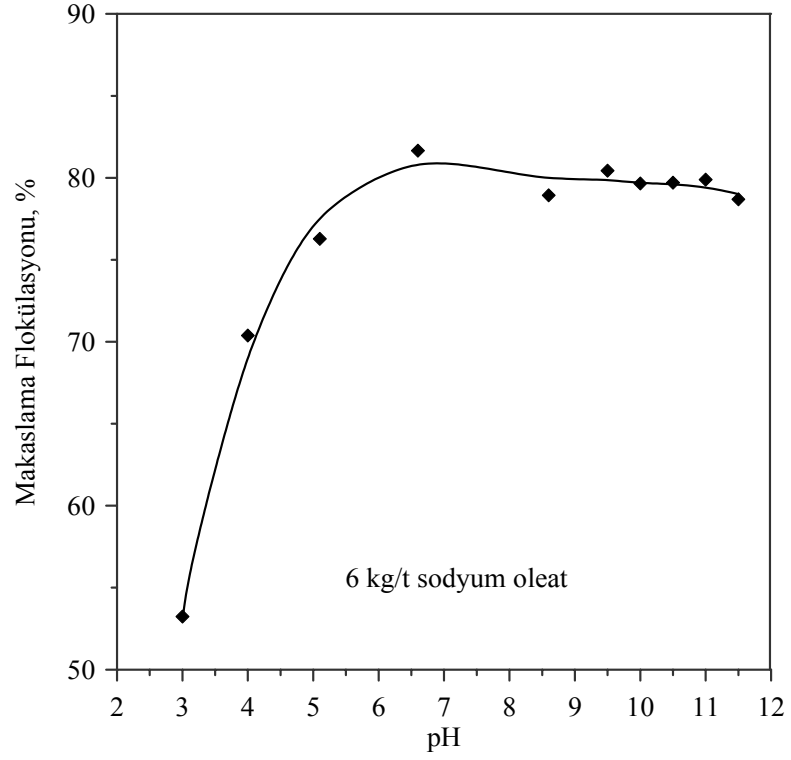
Seçimli ıslanma deneyleri (seçimli makaslama flokülasyonu, seçimli yağ aglomerasyonu ve seçimli sıvı-sıvı ekstraksiyonu) sonrası elde edilen ürünler kurutulup tartıldıktan sonra bu ürünlerden alınan numuneler kimyasal analiz için hazırlanmıştır. Numuneler nitrik asit ve hidroklorik asitten (1/3 oranında) hazırlanan kral suyu ile çözeltilmeye alınmış ve çözelti hacmi distile su ile 100 ml'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan bu çözelti distile su ile tekrar 100 kat seyreltilmiştir. Elde edilen nihai çözeltinin kimyasal analizi GBC Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre (AAS) cihazı ile yapılmıştır.

4. BULGULAR

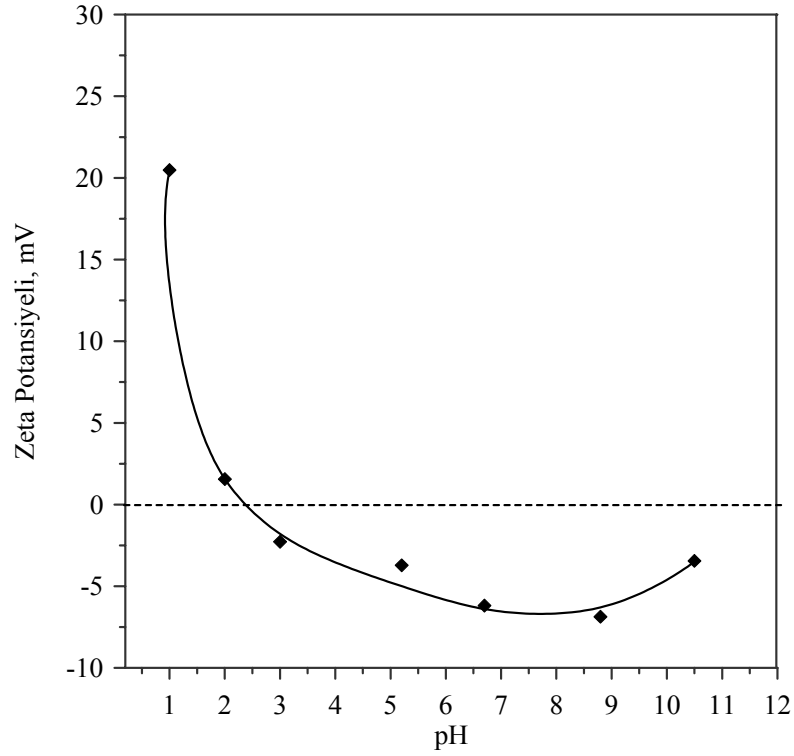
4.1. Makaslama Flokülasyonuna Hidrofobisite ve Yüzey Geriliminin Etkisi

4.1.1. Selestitin makaslama flokülasyonu

Selestitin makaslama flokülasyonu üzerine hidrofobisite ve yüzey geriliminin etkisinin araştırılması öncesinde pH, sodyum oleat konsantrasyonu ve karıştırma hızının etkisi incelenmiştir. 500 dev/dak'lık karıştırma hızında ve 6 kg/ton sodyum oleat konsantrasyonunda pH'ın makaslama flokülasyonuna etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.1'de verilmiştir. Şekil 4.1'den görüldüğü gibi, pH 6.5'in altında pH'ın azalmasıyla makaslama flokülasyonu verimi de azalmaktadır. Oleik asit ve sabunlar, yüksek pH değerlerinde iyonize formdadır (R^- , R_2^{-2} , R_2H^-). Düşük pH'ta ise oleik asit ve sabunlar nötral molekül formundadır (Somasundaran, 1976; Ananthapadmanabhan ve Somasundaran, 1980). Alkali ortamda bulunan oleat anyonları $(RCOO)^-$ ve $(RCOO)_2^{-2}$ olup, bunlar selestitin hidrofobizasyonunun sağlanmasında etkindirler (Arbiter ve Williams, 1980). Düşük pH değerlerinde çözültideki bu iyonların konsantrasyonları azalır ve bu nedenle selestitin makaslama flokülasyonunda azalma gözlenmektedir. Diğer taraftan, sodyum oleatın selestit yüzeylerine kimyasal adsorpsiyon yoluyla adsorbe olduğu literatürde belirtilmiştir (Martinez ve Uribe, 1995; Cebeci ve Sönmez, 2003). Bu bilgilere dayanarak düşük pH değerlerinde ($pH < 5$) flokülasyon veriminin düşük olması, mineral taneleri ile nötral oleat molekülleri arasındaki etkileşimin az olmasına ve dolayısıyla hidrofobisitenin yeterli olmamasına bağlanabilir. Ayrıca, pH'ın selestitin zeta potansiyeline etkisi incelenmiş ve Şekil 4.2'de verilmiştir. Şekil 4.2'de görüldüğü gibi, selestitin iep (*isoelectric point*) değeri pH 2.3 olarak bulunmuş olup, bu değer selestit için literatürde verilen iep değerlerine yakındır (Özkan ve Yekeler, 2004; Sönmez, 2007). Bu değer altındaki pH değerlerinde selestit minerali pozitif yüzey şarjına, üzerindeki pH değerlerinde ise negatif yüzey şarjına sahiptir.



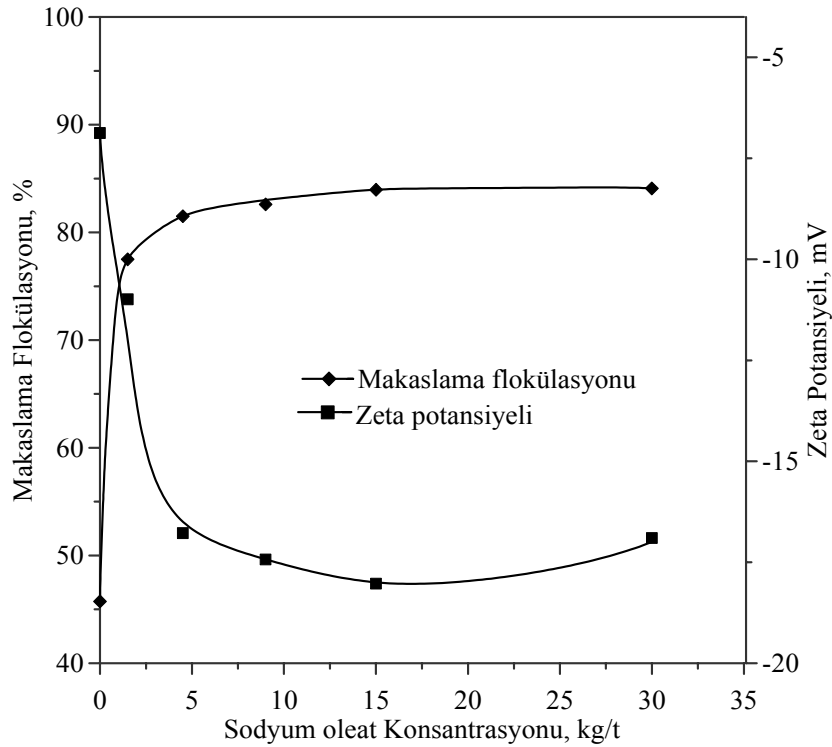
Şekil 4.1. pH'ın selestitin makaslama flokülasyonuna etkisi.



Şekil 4.2. pH'a bağı olarak selestitin zeta potansiyeli.

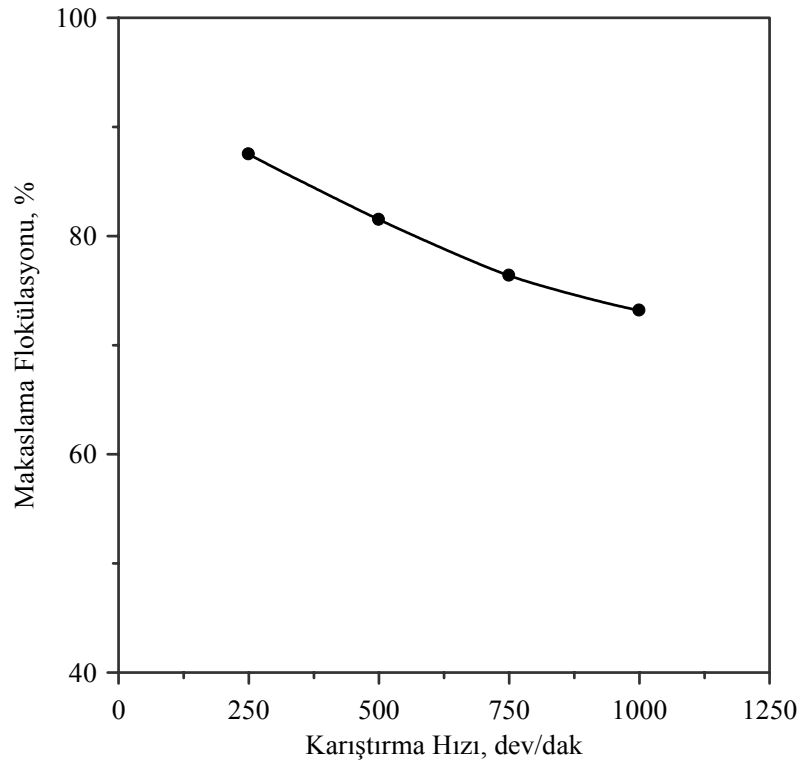
Sodyum oleat konsantrasyonunun selestitin makaslama flokülasyonuna etkisi süspansiyonun doğal pH'ında (pH=8.8) incelenmiş ve oleat konsantrasyonuna bağlı olarak zeta potansiyeli ölçümleri de yapılarak elde edilen sonuçlar Şekil 4.3'te verilmiştir. Selestitin makaslama flokülasyonu sodyum oleat konsantrasyonunun artması ile artmış, ancak sodyum oleatın 4.5 kg/ton konsantrasyonundan sonra önemli bir artış gözlenmemiştir.

Yüzey aktif madde yokken selestit yüzeyleri negatif şarjlı (-6.9 mV civarında) olup, bu değer sodyum oleat konsantrasyonunun artmasıyla negatif yönde artmıştır. DLVO teorisine göre, zeta potansiyelinin negatif yönde artması enerji bariyerini artırarak agregasyonu engeller. Ancak, sodyum oleat adsorpsiyonu ile negatif şarjı artan selestit yüzeylerinin makaslama flokülasyonu, DLVO teorisinin aksine, yüzey aktif madde adsorpsiyonunun artması ile artmıştır. Yani, hidrofobik taneler arası etkileşimlerin, negatif şarjdan kaynaklanan itme kuvvetlerinden daha etkili olduğu söylenebilir.



Şekil 4.3. Sodyum oleat konsantrasyonunun selestitin makaslama flokülasyonu ve zeta potansiyeline etkisi.

Selestit süspansiyonunun doğal pH'ında ve 4.5 kg/ton sodyum oleat konsantrasyonunda, karıştırma hızının selestitin makaslama flokülasyonuna etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.4'te verilmiştir. Şekil 4.4'e göre karıştırma hızı arttıkça makaslama flokülasyonu verimi azalmaktadır. 250 dev/dak'lık karıştırma hızında taneler arasında yeterli bir çarpışmanın bulunduğu, ancak yüksek hızlarda ise oluşan flokların parçalandığı söylenebilir.

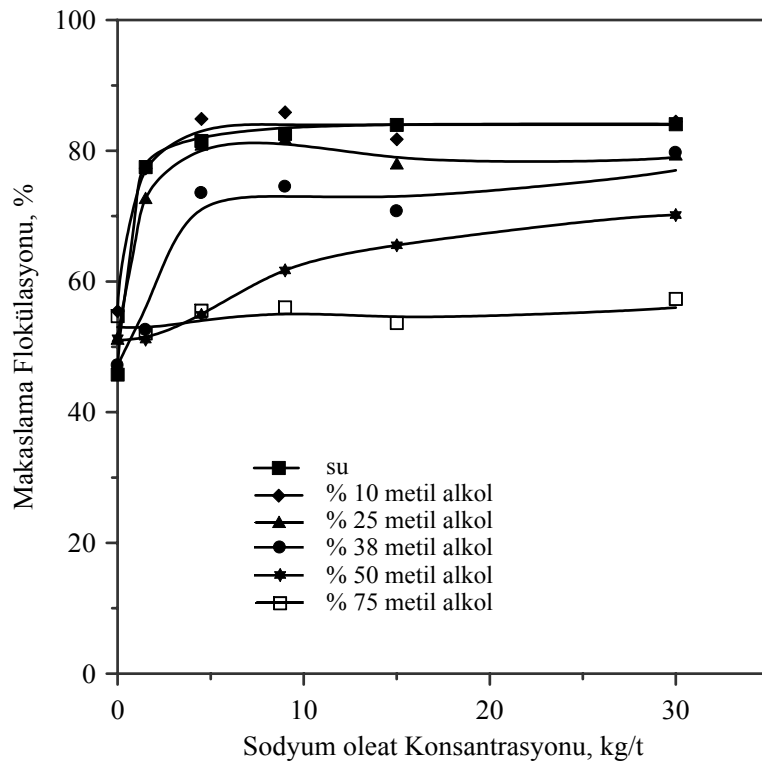


Şekil 4.4. Karıştırma hızının selestitin makaslama flokülasyonuna etkisi.

4.1.1.1. Selestitin makaslama flokülasyonuna hidrofobisite ve yüzey geriliminin etkisi

Selestitin makaslama flokülasyonuna çözelti yüzey geriliminin etkisini belirlemek amacıyla, farklı yüzey gerilimine sahip çözeltilerde ve yüzey aktif maddenin farklı konsantrasyonlarında (1.5 kg/ton, 4.5 kg/ton, 9 kg/ton, 15 kg/ton ve

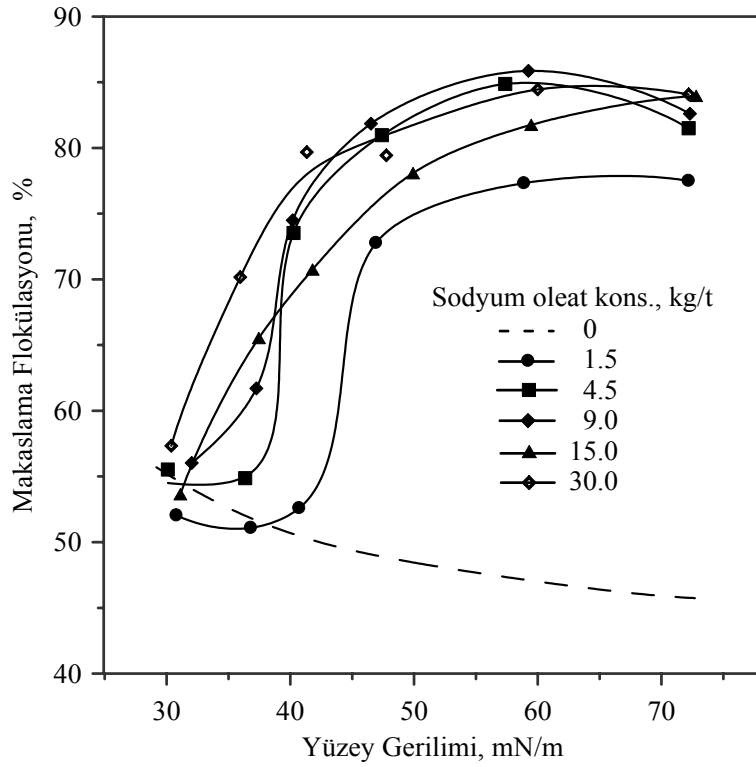
30 kg/ton) çalışılmıştır. Bu konsantrasyonlarda elde edilen makaslama flokülasyonu verim değerleri Şekil 4.5'te verilmiştir. Şekil 4.5'ten görüldüğü gibi, makaslama flokülasyonu verimleri tüm alkol çözeltilerinde artan sodyum oleat konsantrasyonu ile artmakta, ancak 4.5 kg/ton'luk konsantrasyondan sonra önemli bir artış olmamaktadır. Benzer bir sonucu Song ve ark. (2001) sfalerit ile yaptığı çalışmalarda, yüzey aktif maddenin kritik konsantrasyonuna kadar temas açısı ve makaslama flokülasyonunun hızla arttığını ifade etmişlerdir.



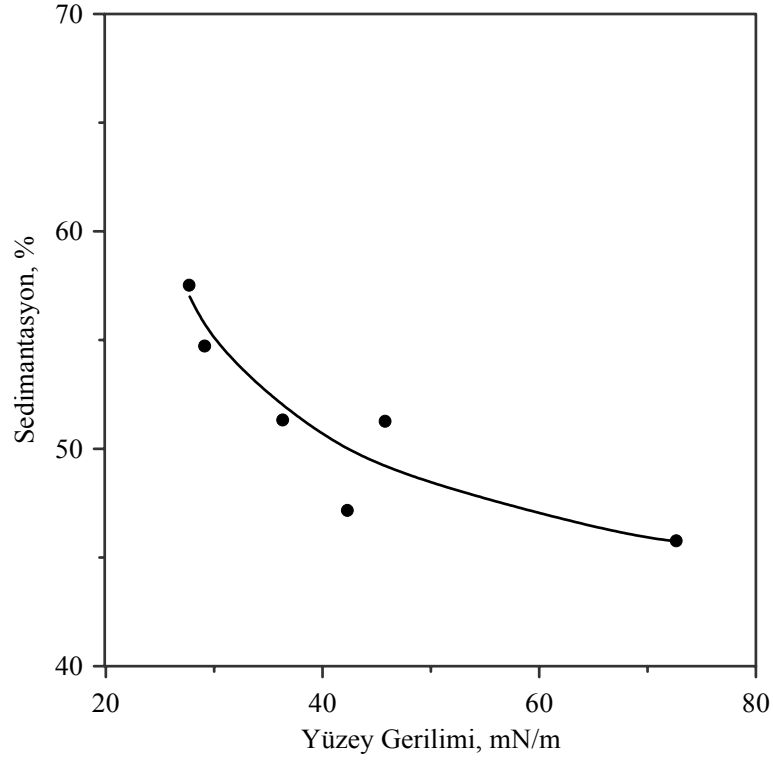
Şekil 4.5. Çeşitli yüzey gerilimine sahip çözeltilerde sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak selestitin makaslama flokülasyonu.

Şekil 4.6'da selestitin farklı sodyum oleat konsantrasyonlarında yüzey gerilimine bağlı olarak makaslama flokülasyonu verim değerleri görülmektedir. Selestitin makaslama flokülasyonu yüzey geriliminin azalmasıyla azalmıştır. Bu azalmanın nedeni, tane yüzeylerinin ıslanabilirliğinin yüzey gerilimi azaldıkça artmasıdır. Ayrıca, %75'lik alkol çözeltilerinde ise artan oleat konsantrasyonu ile makaslama flokülasyonu verimlerinde bir artış gözlenmemiştir. Dolayısıyla, tane

yüzeylerinin bu yüzey gerilimine sahip çözelti tarafından tamamıyla ıslatıldığı ve bu nedenle flokülasyonun gerçekleşmediği söylenebilir. Yüzey gerilimi belirli bir değerin altına azaldığı zaman makaslama flokülasyonu gerçekleşmemektedir ki bu değer mineralin kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c) değerine karşılık gelmektedir. Bu durumda, tane hidrofobisitesi kadar sıvının yüzey geriliminin de makaslama flokülasyonunu etkileyen önemli bir parametre olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 4.7’de ise selestitin yüzey gerilimine bağlı olarak sedimantasyonun değişimi görülmektedir. Şekil 4.7’den yüzey gerilimi azaldıkça sedimantasyonun başarısının artışı, artan alkol konsantrasyonu ile azalan viskozite nedeniyle ile çökelen malzeme miktarındaki artıştan kaynaklanmaktadır.

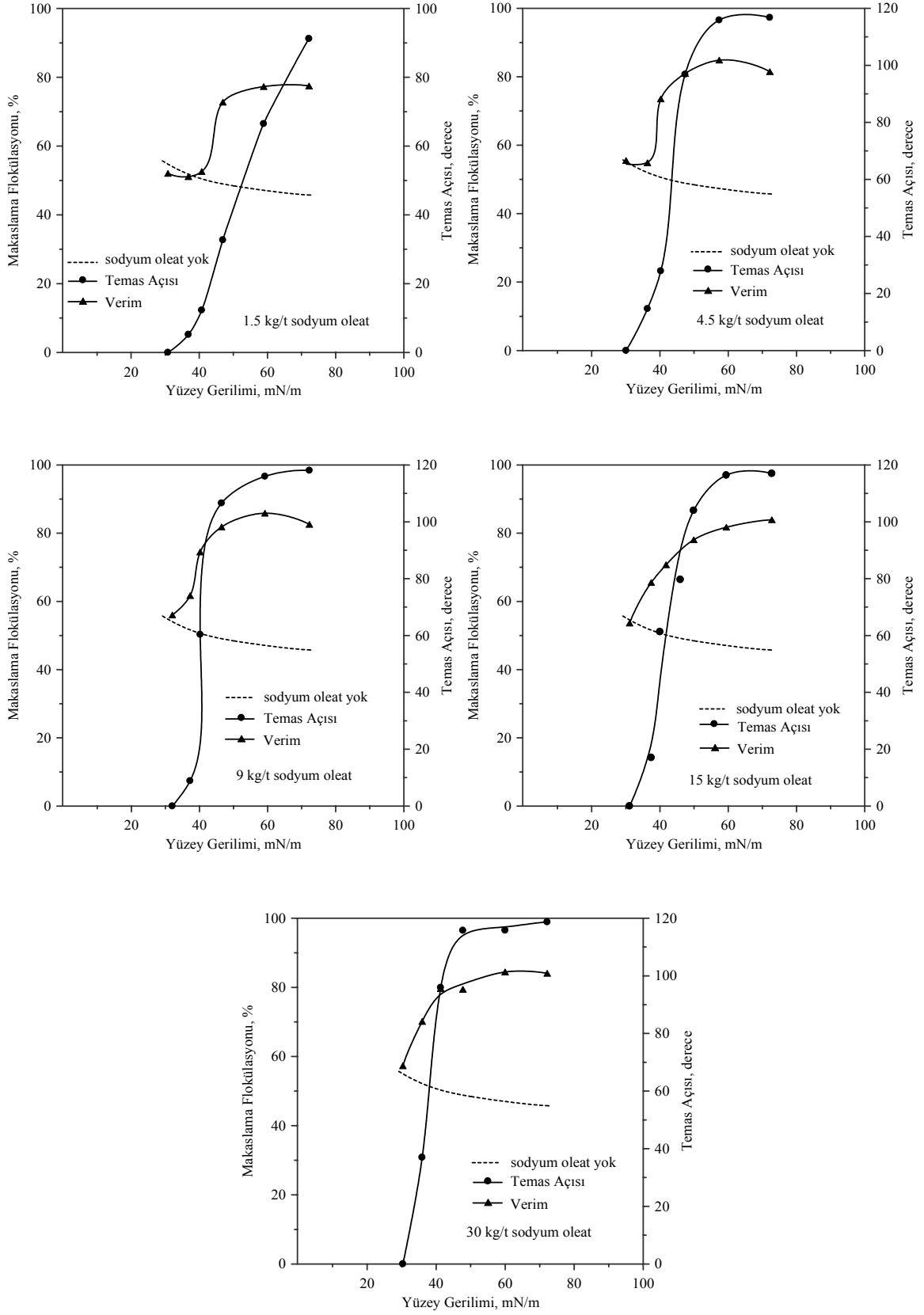


Şekil 4.6. Farklı sodyum oleat konsantrasyonlarında yüzey gerilimine bağlı olarak selestitin makaslama flokülasyonu.



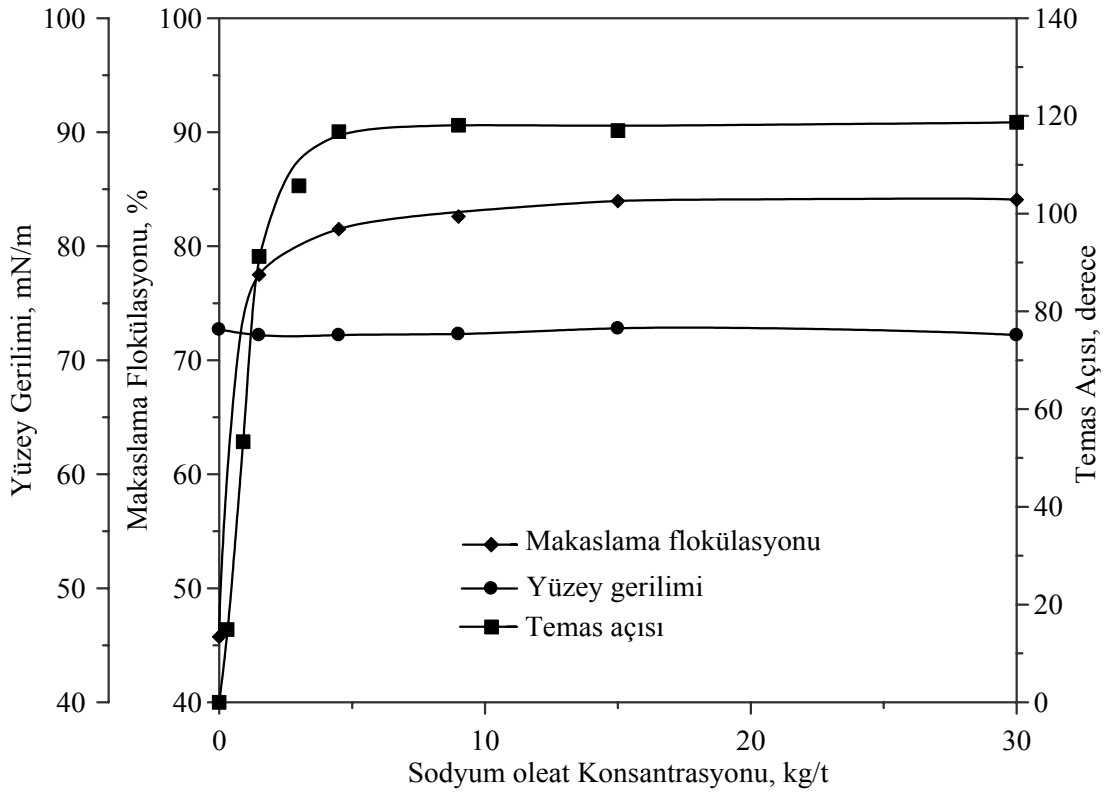
Şekil 4.7. Yüzey gerilimine bağlı olarak selestitin sedimantasyonu.

Selestitin temas açısına çözelti yüzey geriliminin etkisini belirlemek amacıyla, farklı yüzey gerilimine sahip çözeltilerde ve yüzey aktif maddenin farklı konsantrasyonlarında (1.5 kg/ton, 4.5 kg/ton, 9 kg/ton, 15 kg/ton ve 30 kg/ton) elde edilen floklar üzerinde temas açısı ölçümleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar makaslama flokülasyonu verimleri ile birlikte Şekil 4.8'de verilmiştir. Şekil 4.8'de görüldüğü gibi, sodyum oleatın farklı konsantrasyonları için elde edilen makaslama flokülasyonu verimleri ve ölçülen temas açısı değerlerinin, azalan yüzey gerilimi ile azaldığı açıkça görülmektedir. Yüzey geriliminin belirli değerlerinde ise selestit yüzeyleri tamamıyla ıslandığı için temas açısı ölçülememiştir.



Şekil 4.8. Çeşitli sodyum oleat konsantrasyonlarında selestin makaslama flokülasyonu ve temas açılarının yüzey gerilimi ile değişimi.

Sodyum oleat konsantrasyonu 1.5 kg/ton iken distile suda ölçülen selestitin temas açısı 91° olup, oleat konsantrasyonu 4.5 kg/ton'a çıkarıldığında temas açısı 117° 'ye çıkmış ve sonrasında ise artan oleat konsantrasyonu ile çok fazla değişiklik göstermemiştir. Bu durum makaslama flokülasyonu verimi ile de oldukça uyum içerisindedir (Şekil 4.9). Literatürde de makaslama flokülasyonu ile tane hidrofobitesi ve ıslanabilirliğin yakın ilişkili olduğu belirtilmektedir (Warren, 1992; Song ve Lu, 1994; Song ve ark., 2000, 2001; Özkan, 2004; Yano, 2004). Ayrıca, çalışılan sodyum oleat konsantrasyonu aralığında artan sodyum oleat miktarı ile çözelti yüzey geriliminin çok fazla değişmediği yine Şekil 4.9'dan görülmektedir.



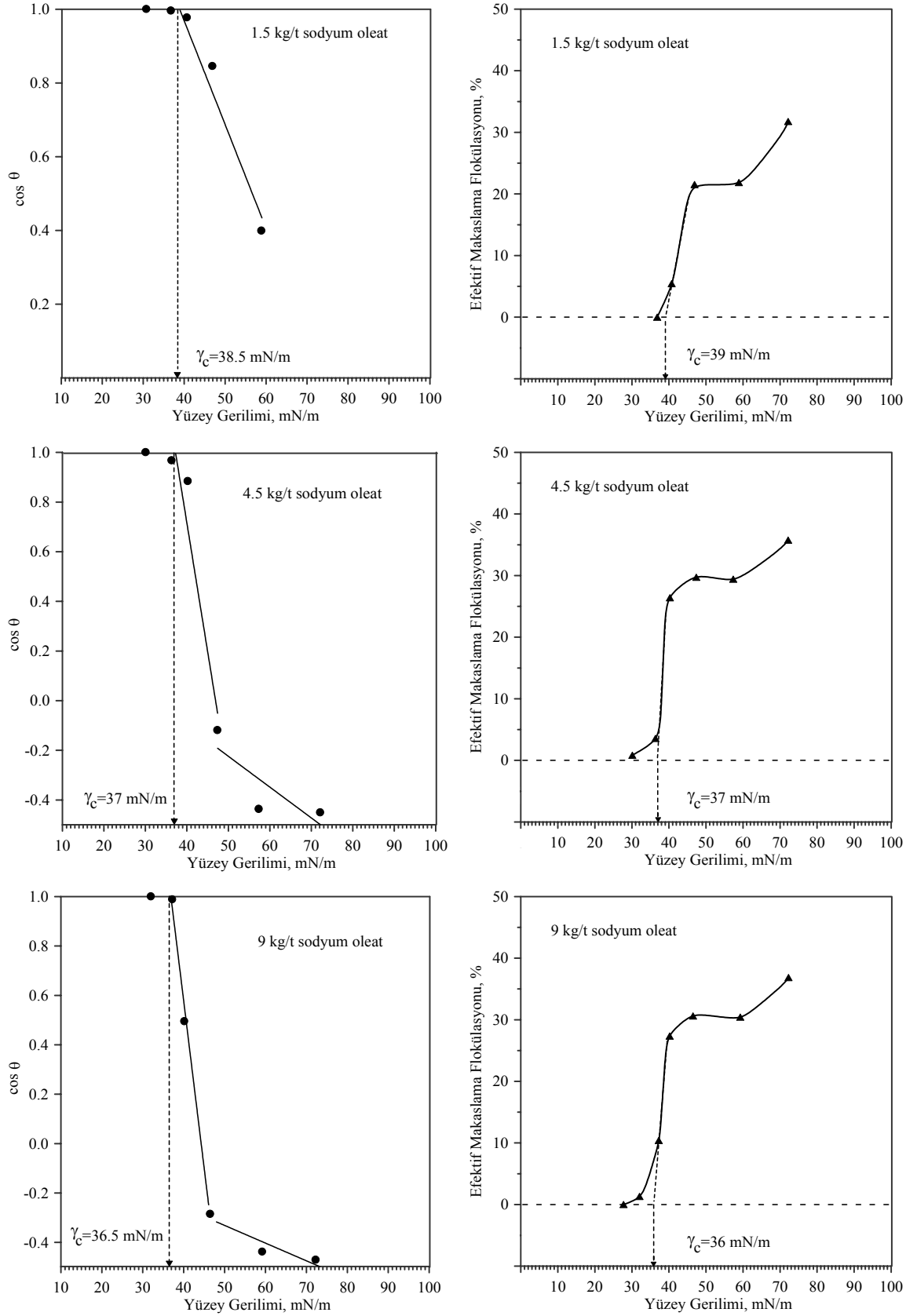
Şekil 4.9. Sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak selestitin makaslama flokülasyonu, temas açısı ve yüzey geriliminin değişimi.

4.1.1.2. Selestitin kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c) değerlerinin belirlenmesi

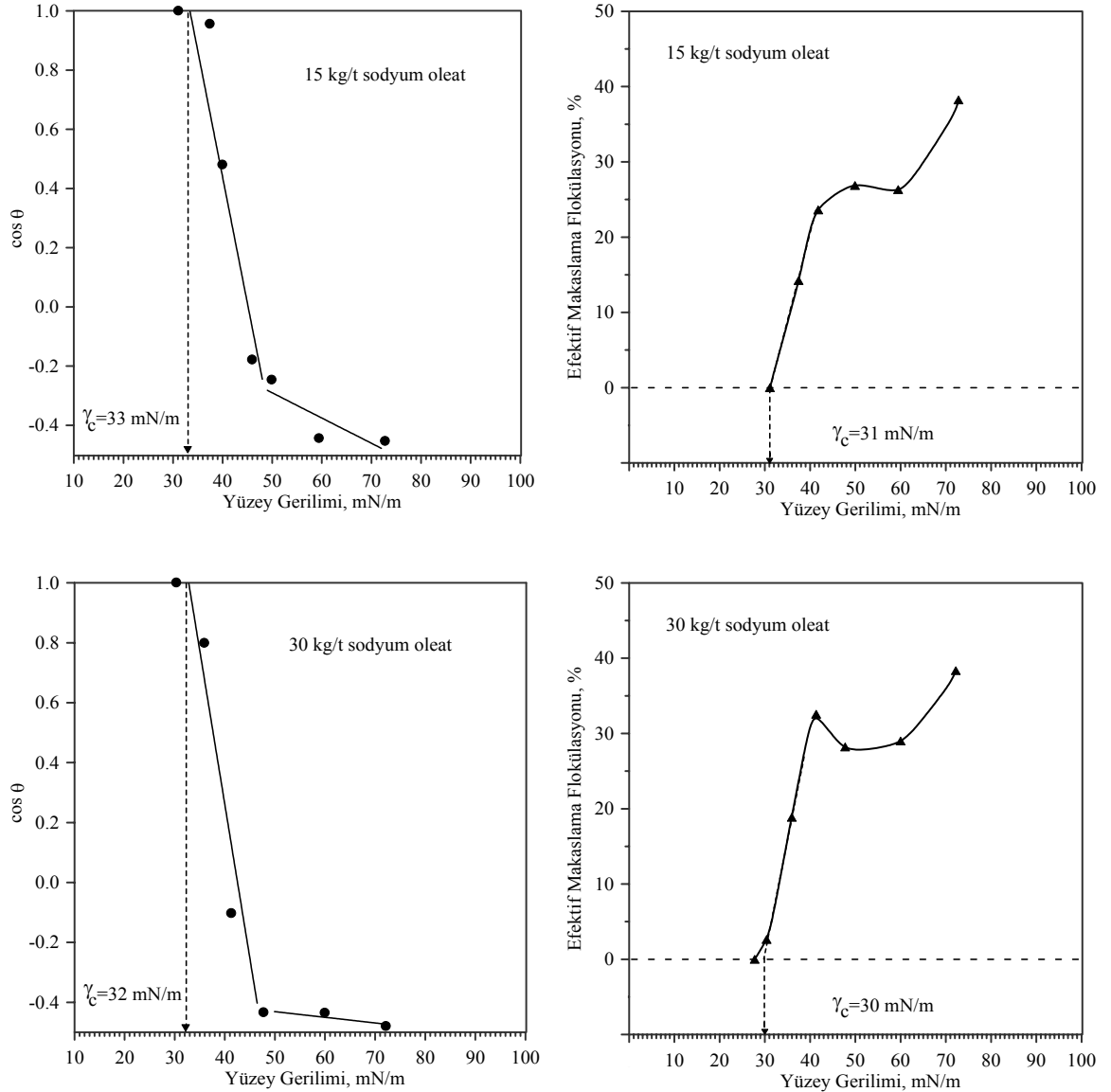
Selestitin kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c) değerleri yüzey aktif maddenin farklı konsantrasyonları için, temas açısı ölçümü ve makaslama flokülasyonu yöntemi kullanılarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.1'de ve Şekil 4.10'da verilmiştir.

Tablo 4.1. Selestitin temas açısı ölçümü ve makaslama flokülasyonu yöntemleri ile bulunan kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c) değerleri.

Sodyum oleat konsantrasyonu (kg/t)	Temas Açısı Ölçümü (mN/m)	Makaslama Flokülasyonu (mN/m)
1.5	38.5	39
4.5	37	37
9	36.5	36
15	33	31
30	32	30



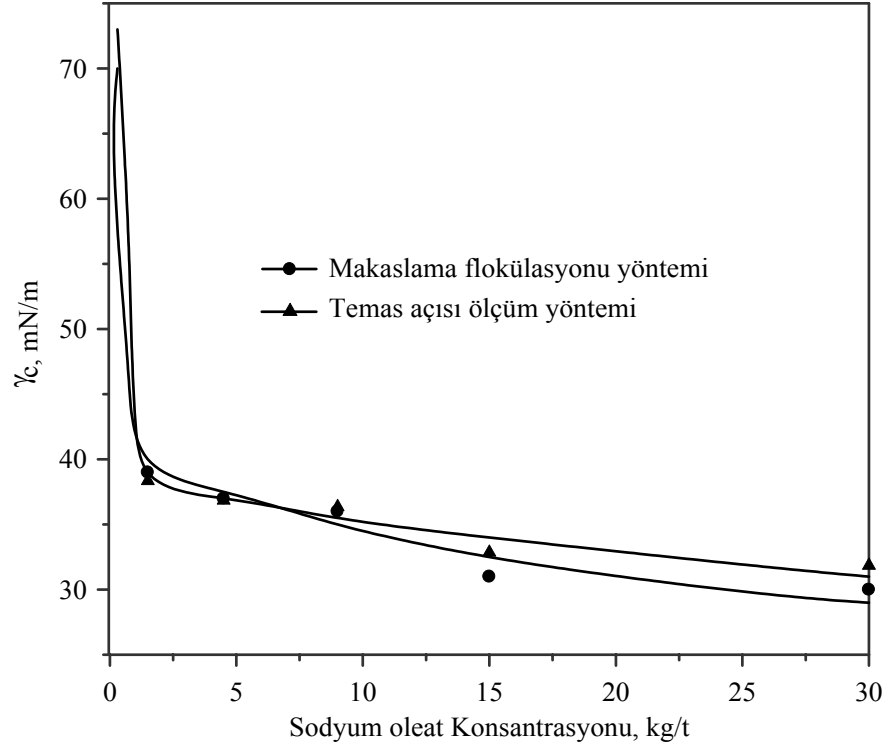
Şekil 4.10. Selestitin temas açısı ölçümü ve makaslama flokülasyonu yöntemleri ile bulunan kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c) değerleri.



Şekil 4.10. Devamı

Şekil 4.11’de selestit mineralinin temas açısı ölçüm yöntemi ve makaslama flokülasyonu yöntemleri ile belirlenen γ_c değerlerinin sodyum oleat konsantrasyonu ile değişimi verilmiştir. Her iki yöntemden elde edilen sonuçlar birbirine oldukça yakındır. Yüzey aktif madde ile muamele edilmemiş selestit yüzeylerinde ölçülen temas açısı ise sıfır derece olup, su mineral yüzeylerinde tamamen yayılmıştır. Yani, selestitin kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c) değeri 72 mN/m’den fazla olup, selestit hidrofilik karakterdedir. Ancak, bu değer artan yüzey aktif madde konsantrasyonu ile

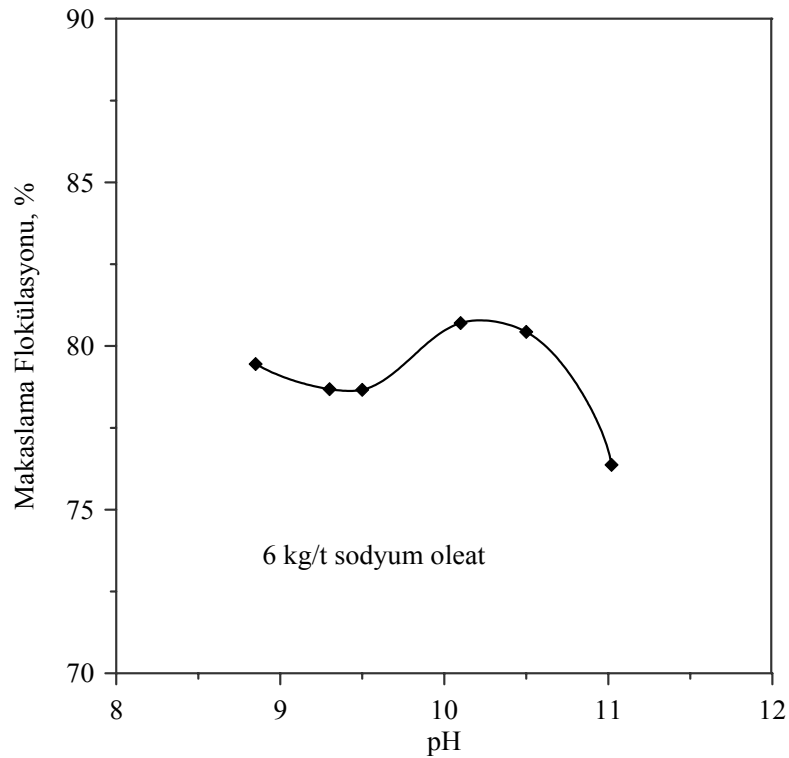
selestitin hidrofobitesinin artması neticesinde hızla azalmıştır. γ_c değerinin azalması selestit yüzeylerinin daha az ıslandığını göstermektedir.



Şekil 4.11. Sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak selestitin γ_c değerlerinin değişimi.

4.1.2. Manyezitin makaslama flokülasyonu

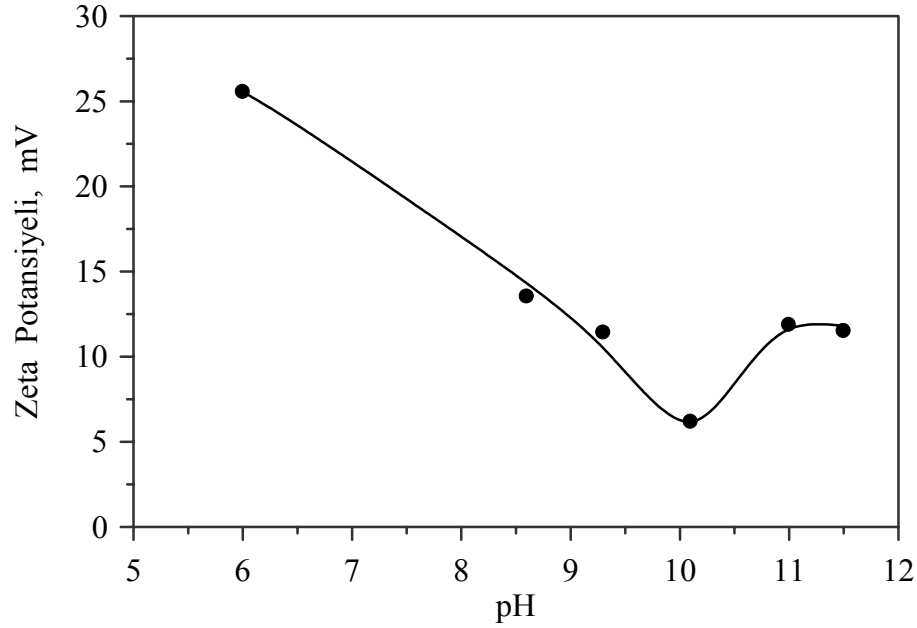
Manyezitin makaslama flokülasyonu üzerine hidrofobisite ve yüzey geriliminin etkisinin araştırılması öncesinde, selestit mineralinde olduğu gibi, pH, sodyum oleat konsantrasyonu ve karıştırma hızının etkisi incelenmiştir. 500 dev/dak'lık karıştırma hızında ve 6 kg/ton sodyum oleat varlığında pH'ın makaslama flokülasyonuna etkisi incelenmiş, elde edilen sonuçlar Şekil 4.12'de verilmiştir. Şekil 4.12'den görüldüğü gibi manyezitin makaslama flokülasyonu pH değişiminden fazla etkilenmemiştir. Bu nedenle diğer çalışmalar süspansiyonun doğal pH değerinde (pH=9.3) yürütülmüştür.



Şekil 4.12. pH'ın manyezitin makaslama flokülasyonuna etkisi.

pH'a bağlı olarak manyezitin zeta potansiyeli değişimi Şekil 4.13'de verilmiştir. pH= 6-11.5 arasında manyezit yüzeyleri pozitif şarjlıdır ve bu şarj pH=10 civarında minimum değerde olup, pH'ın artmasıyla tekrar artmıştır. Benzer bir

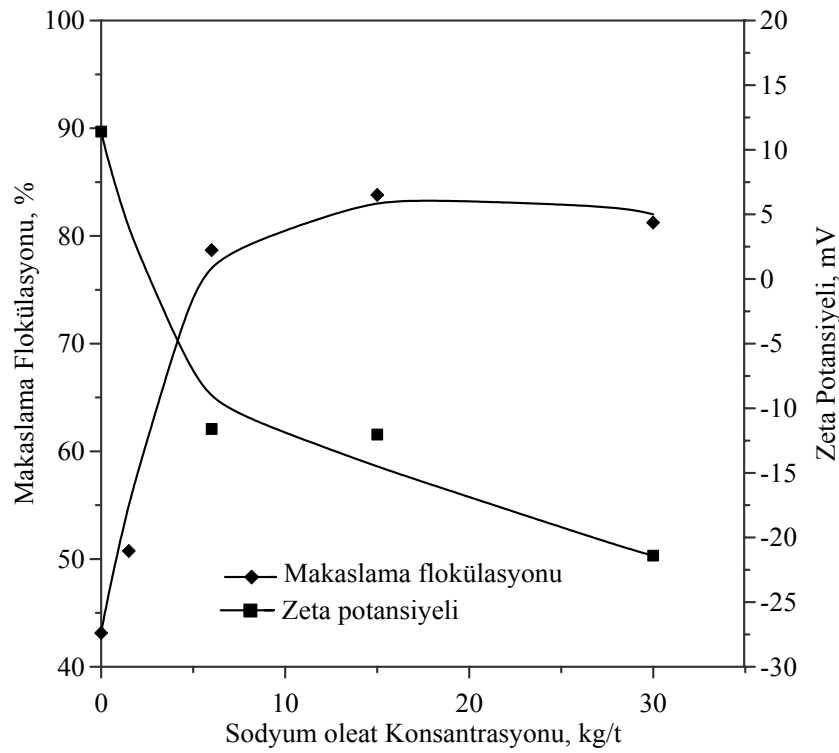
durum Ansen ve ark. (1994)'nın çalışmalarında da gözlenmiştir. Literatürde ise manyezitin zeta potansiyeli üzerine yapılan çalışmalarda çok farklı iep noktaları tespit edilmiştir (Prédali ve Cases, 1973; Gence, 1991; Ney, 1973; Brandao ve Poling, 1982; Sadowski, 1995).



Şekil 4.13. pH'a bağlı olarak manyezitin zeta potansiyeli.

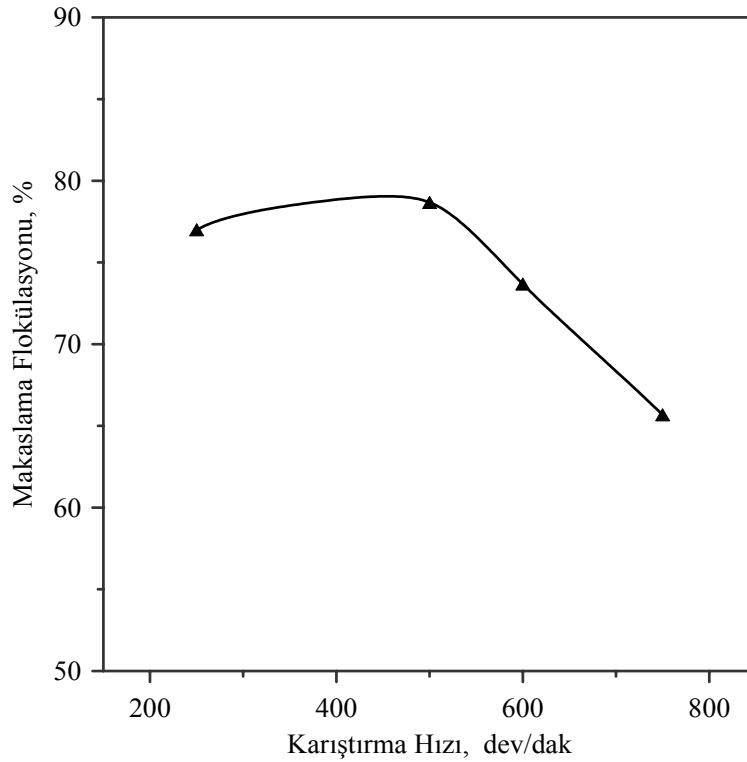
Sodyum oleat konsantrasyonu ile manyezitin makaslama flokülasyonu ve zeta potansiyelinin değişimi Şekil 4.14'te verilmiştir. Şekil 4.14'te görüldüğü gibi, manyezitin makaslama flokülasyonu artan sodyum oleat konsantrasyonu ile artmış, ancak bu artış sodyum oleatın 6 kg/ton'luk konsantrasyon değerinden sonra önemli düzeyde olmamıştır. Sodyum oleat yokken pozitif şarjlı olan manyezit yüzeyleri sodyum oleat adsorbsiyonu neticesinde negatif şarj kazanmış ve zeta potansiyeli artan sodyum oleat konsantrasyonu ile negatif yönde artmıştır. Benzer sonuç selestit mineralinde de gözlenmiştir. Oleat iyonlarının manyezit yüzeylerine adsorbsiyonu ise kimyasal yolla olup (Gence ve Özdağ, 1995; Prédali ve Cases, 1973), hidrokarbon zincirleri sıvı faza doğru yönelerek yüzeyleri hidrofobik yapar. Hidrofobik yüzeyli tanelerin birbirleri ile etkileşimi neticesinde flokülasyon

gerçekleşir. DLVO teorisine göre taneler arasındaki elektriksel çift tabaka etkileşimleri sonucunda tanelerin yüzey şarjları, süspansiyondaki tanelerin agregasyon işleminde önemli bir rol oynar (Verwey ve Overbeek, 1948). Zeta potansiyelinin negatif yönde artması enerji bariyerini artırarak agregasyonu engeller. Ancak bu durum, sodyum oleat adsorbsiyonu ile negatif şarj kazanan manyezit yüzeylerinin flokülasyonunu, DLVO teorisinin aksine, selestit mineraline benzer olarak, olumlu yönde etkilemiştir. Benzer sonuçlar literatürde de belirtilmiştir (Song ve ark., 2000, 2001). Sonuç olarak manyezit yüzeylerine sodyum oleat adsorbsiyonu sonucu oluşan hidrofobik etkileşimlerin, elektriksel çift tabaka kuvvetlerinden daha etkili olduğu söylenebilir.



Şekil 4.14. Sodyum oleat konsantrasyonunun manyezitin makaslama flokülasyonu ve zeta potansiyeline etkisi.

Manyezit süspansiyonunun doğal pH değerinde ve 6 kg/ton sodyum oleat konsantrasyonu ile karıştırma hızının manyezitin makaslama flokülasyonuna etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.15'te verilmiştir. Şekil 4.15'ten görüldüğü gibi, 500 dev/dak'lık karıştırma hızının üzerinde artan karıştırma hızı ile makaslama flokülasyonu verimi azalmaktadır. Bu nedenle, manyezitin makaslama flokülasyonu için 500 dev/dak'lık bir karıştırma hızının uygun olduğu söylenebilir.

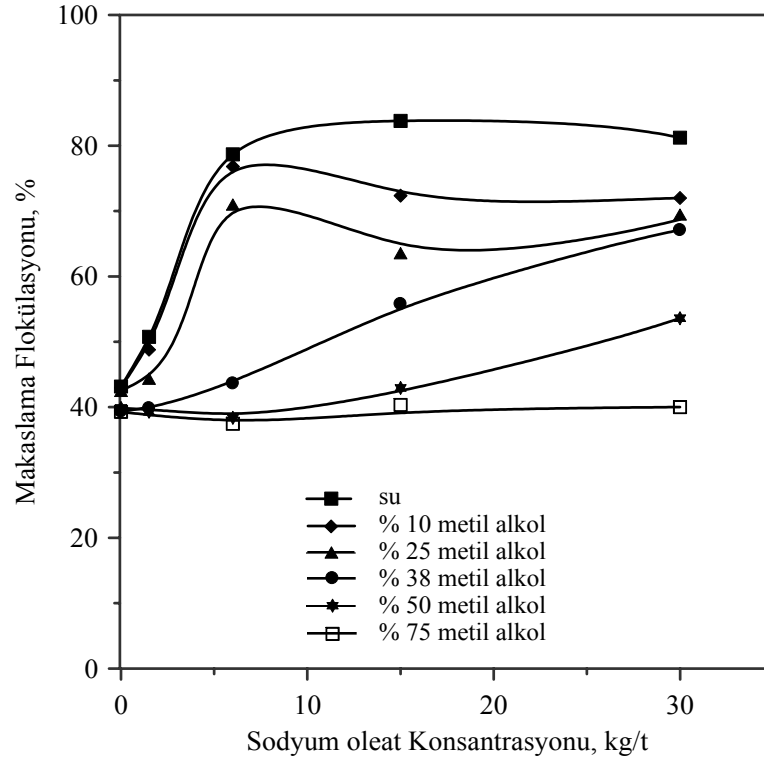


Şekil 4.15. Karıştırma hızının manyezitin makaslama flokülasyonuna etkisi.

4.1.2.1. Manyezitin makaslama flokülasyonuna hidrofobisite ve yüzey geriliminin etkisi

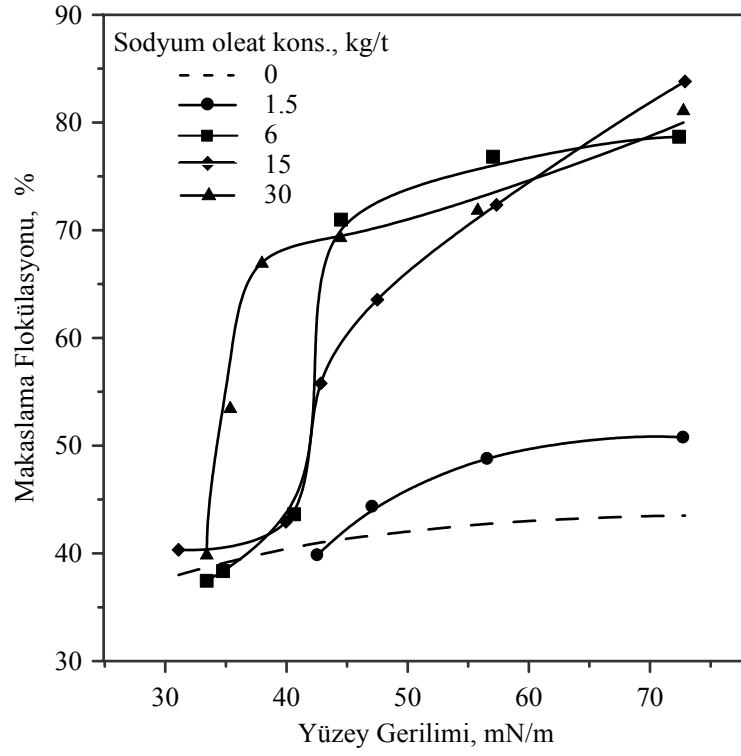
Manyezitin makaslama flokülasyonuna çözelti yüzey geriliminin etkisini belirlemek amacıyla, farklı yüzey gerilimine sahip çözeltilerde ve yüzey aktif maddenin farklı konsantrasyonlarında (1.5 kg/ton, 6 kg/ton, 15 kg/ton ve 30 kg/ton)

çalışılmıştır. Bu konsantrasyonlarda elde edilen makaslama flokülasyonu verim değerleri Şekil 4.16'da verilmiştir. Şekil 4.16'dan görüldüğü gibi, her bir çözeltide makaslama flokülasyonu verimleri artan sodyum oleat konsantrasyonu ile artmakta ancak 6 kg/ton'luk konsantrasyondan sonra genellikle önemli bir artış olmamaktadır.

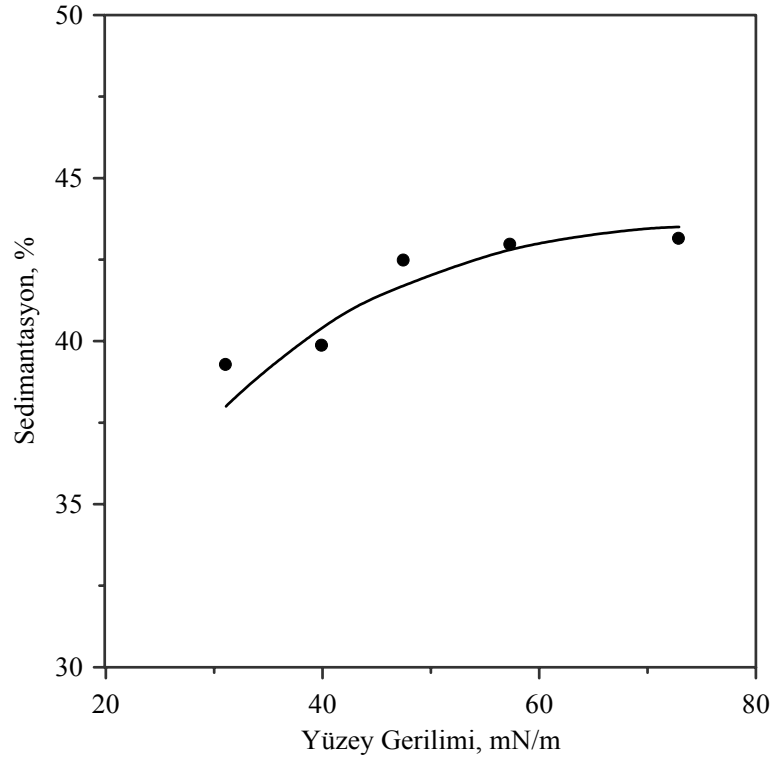


Şekil 4.16. Çeşitli yüzey gerilimine sahip çözeltilerde sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak manyezitin makaslama flokülasyonu.

Şekil 4.17'de farklı sodyum oleat konsantrasyonlarında yüzey gerilimine bağlı olarak manyezitin makaslama flokülasyonu görülmektedir. Şekil 4.17'de görüldüğü gibi, yüzey gerilimi azaldıkça tüm yüzey aktif madde konsantrasyonları için elde edilen makaslama flokülasyonu verimleri de azalmaktadır. Yüzey gerilimi belirli bir değerin altına indiği zaman ise makaslama flokülasyonu gerçekleşmemekte olup, bu değer mineralin kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c) değerine karşılık gelmektedir. Şekil 4.18'de ise manyezit mineralinin yüzey gerilimine bağlı olarak sedimantasyon veriminin değişimi görülmektedir. Manyezitin sedimantasyonu yüzey geriliminin azalması ile azalmıştır.

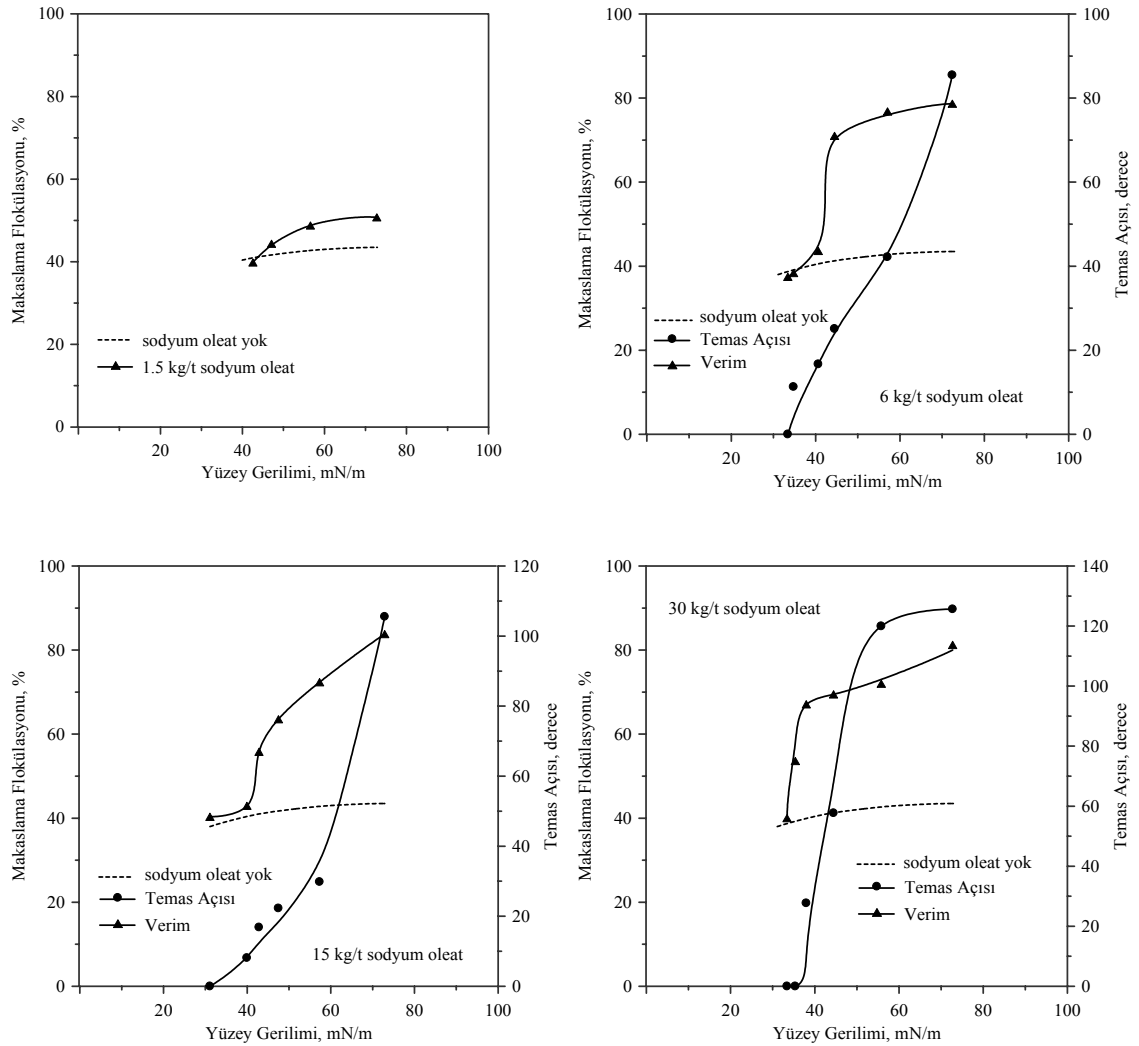


Şekil 4.17. Farklı sodyum oleat konsantrasyonlarında yüzey gerilimine bağlı olarak manyezitin makaslama flokülasyonu.



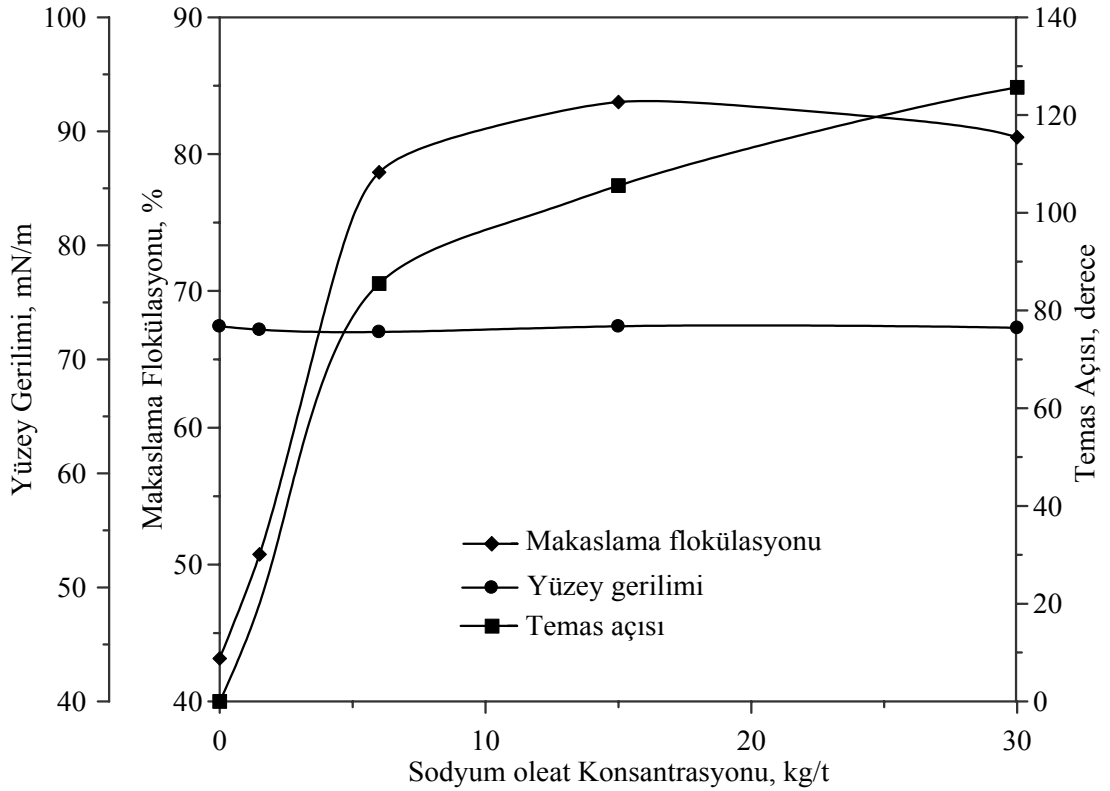
Şekil 4.18. Yüzey gerilimine bağlı olarak manyezitin sedimantasyonu.

Şekil 4.19’da farklı sodyum oleat konsantrasyonlarında yüzey gerilimine bağlı olarak manyezitin makaslama flokülasyonu verimleri ve temas açılarının değişimi görülmektedir. 1.5 kg/ton sodyum oleat konsantrasyonunda manyezit yüzeyleri yeteri kadar hidrofobik hale gelmemiş, sıvı yüzeyde yayılarak katıyı ıslatmıştır ve bu nedenle bir temas açısı tespit edilememiştir. Yine Şekil 4.19’dan görüldüğü gibi, yüzey gerilimi azaldıkça manyezitin makaslama flokülasyonu verimleri ve temas açıları da azalmaktadır. Temas açısı sıfır derece olduğunda ise efektif makaslama flokülasyonu verimi elde edilememiş yani flokülasyon gerçekleşmemiştir. Elde edilen flokülasyon verimleri sedimentasyon kaynaklıdır.



Şekil 4.19. Çeşitli sodyum oleat konsantrasyonlarında manyezitin makaslama flokülasyonu ve temas açılarının yüzey gerilimi ile değişimi.

Şekil 4.20’de ise sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak manyezitin makaslama flokülasyonu, temas açısı ve yüzey geriliminin değişimi görülmektedir. Manyezit yüzeylerine yüzey aktif madde adsorbsiyonunun artması ile tane yüzeylerinin hidrofobikliği artmış, dolayısı ile elde edilen temas açıları yükselmiştir. Yine, bu artış neticesinde makaslama flokülasyonunun başarısı da artmıştır.



Şekil 4.20. Sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak manyezitin makaslama flokülasyonu, temas açısı ve yüzey geriliminin değişimi.

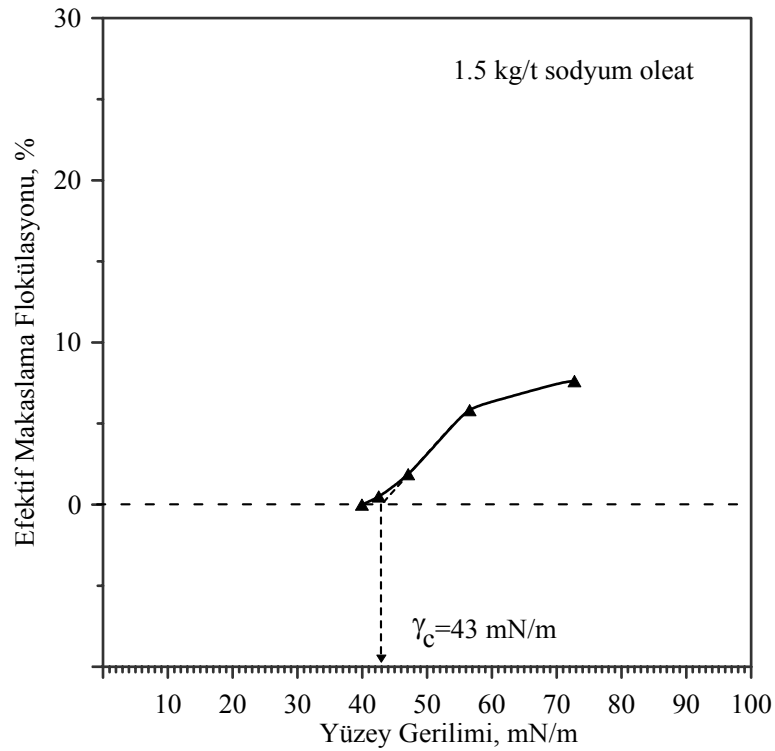
4.1.2.2. Manyezitin kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c) değerlerinin belirlenmesi

Manyezit mineralinin kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c) değerleri, farklı yüzey aktif madde konsantrasyonları için temas açısı ölçümü ve makaslama flokülasyonu tekniği kullanılarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.2’de ve Şekil 4.21’de

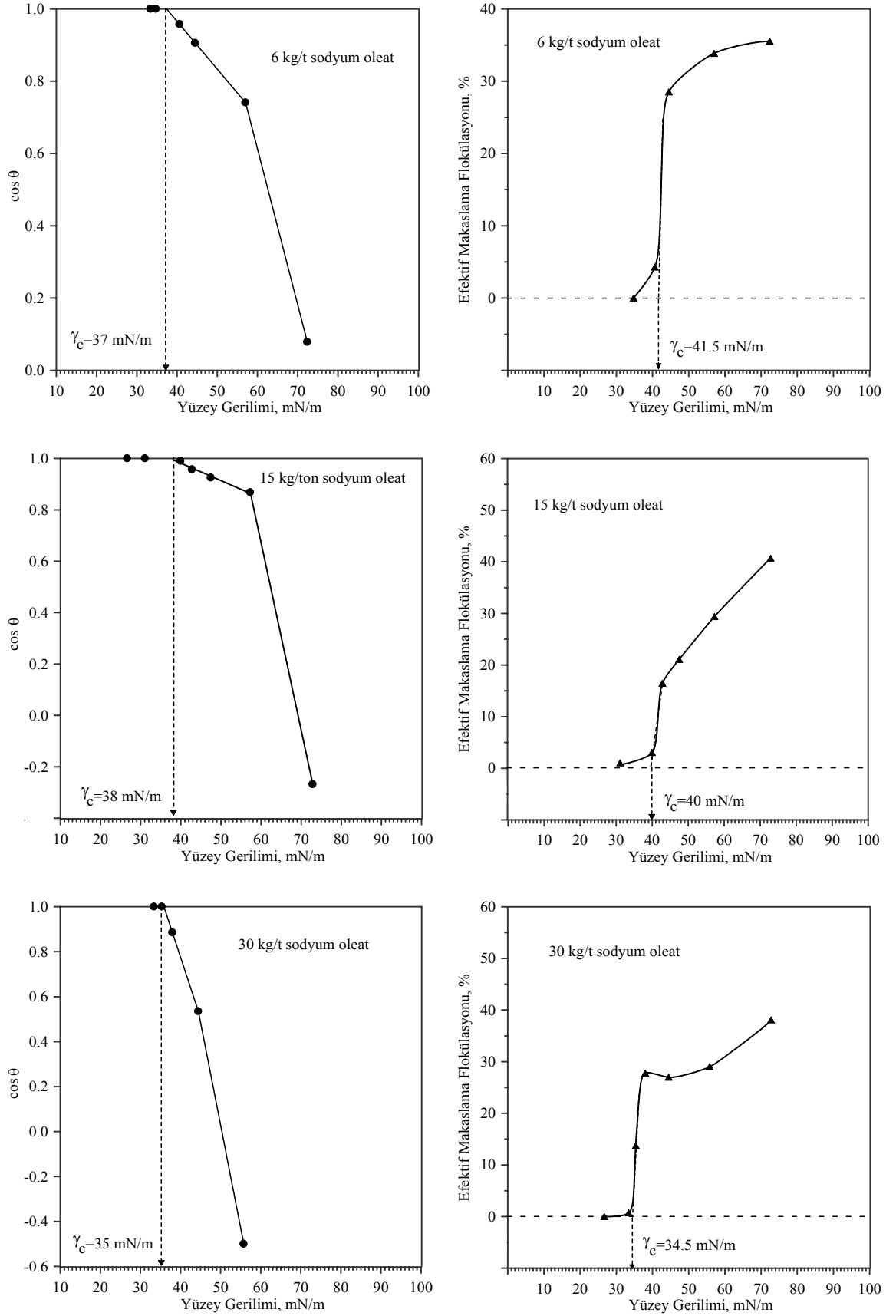
sunulmuştur. 1.5 kg/ton sodyum oleat konsantrasyonunda manyezit yüzeyleri sıvı tarafından ıslatılmış dolayısıyla ile temas açısı tespit edilememiştir.

Tablo 4.2. Manyezitin temas açısı ölçümü ve makaslama flokülasyonu yöntemleri ile bulunan kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c) değerleri.

Sodyum oleat konsantrasyonu (kg/t)	Makaslama Flokülasyonu (mN/m)	Temas Açısı Ölçümü (mN/m)
1.5	43	
6	41.5	37
15	40	38
30	34.5	35

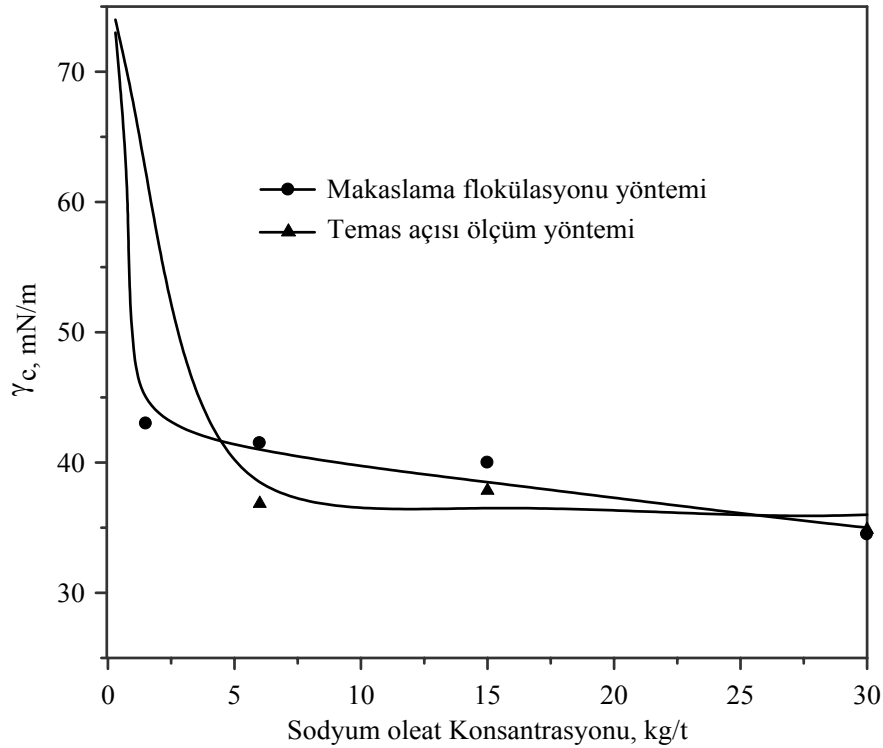


Şekil 4.21. Manyezitin temas açısı ölçümü ve makaslama flokülasyonu yöntemleri ile bulunan kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c) değerleri.



Şekil 4.21. Devamı

Şekil 4.22’de ise belirlenen γ_c değerlerinin sodyum oleat konsantrasyonu ile değişimi gösterilmektedir. Manyezit mineralinin doğal hidrofilik olduğu bilinmektedir (Holysz ve Chibowski, 1992; Finkelstein, 1989). Yani, manyezitin yüzey aktif madde yokluğunda γ_c değeri 72 mN/m’den büyüktür. Ancak, yüzey aktif madde konsantrasyonunun artmasıyla manyezitin kritik ıslanma yüzey geriliminin de azaldığı görülmektedir.

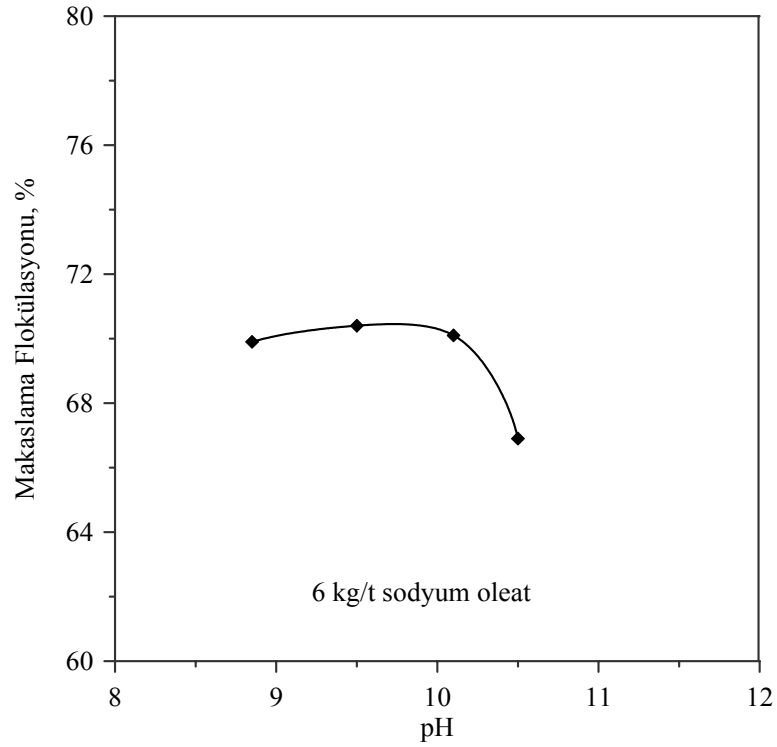


Şekil 4.22. Sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak manyezitin γ_c değerlerinin değişimi.

4.1.3. Dolomitin makaslama flokülasyonu

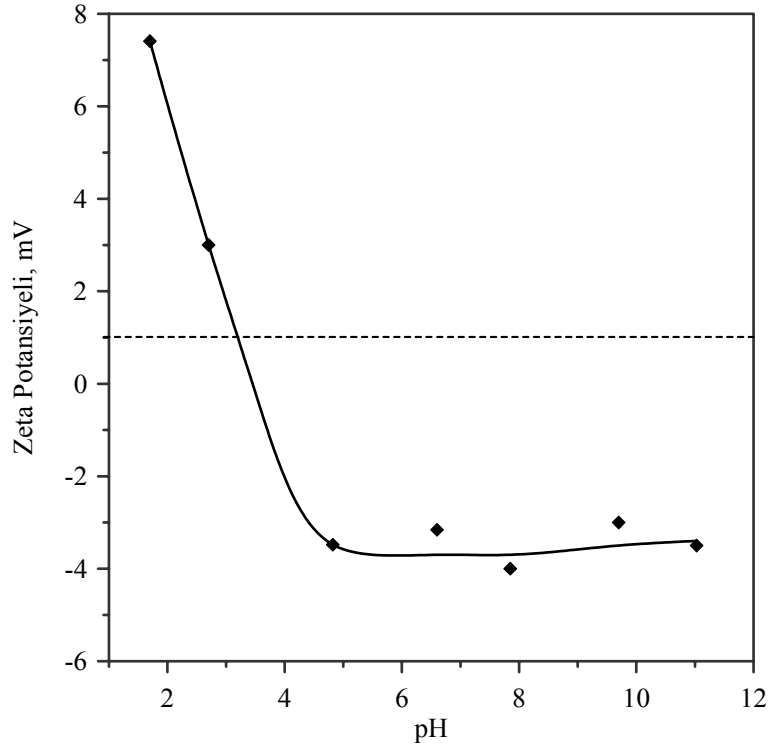
Dolomitin makaslama flokülasyonu üzerine yüzey gerilimi ve hidrofobisitenin etkisinin araştırılması öncesinde pH, sodyum oleat konsantrasyonu ve karıştırma hızının etkisi incelenmiştir. 500 dev/dak’lık karıştırma hızında ve 6 kg/ton sodyum oleat konsantrasyonunda pH’ın makaslama flokülasyonuna etkisi araştırılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.23’de verilmiştir. Şekil 4.23’den görüldüğü gibi, dolomitin

makaslama flokülasyonu manyezit mineraline benzer olarak pH değişiminden fazla etkilenmemiştir. Bu nedenle diğer çalışmalar süspansiyonun doğal pH değerinde (pH= 9.7) yürütölmüştür.



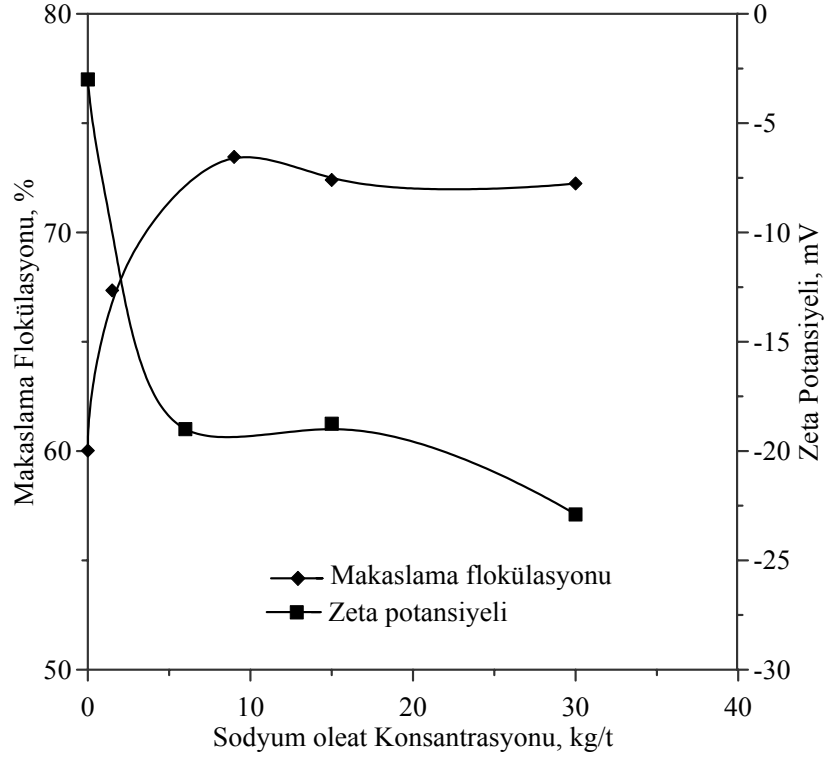
şekil 4.23. pH'ın dolomitin makaslama flokülasyonuna etkisi.

Zeta potansiyeli ölçümleri sodyum oleat yokken pH'a bağlı olarak yapılmış ve sonuçlar şekil 4.24'te verilmiştir. Dolomitin zeta potansiyeli ölçümleri neticesinde iep noktası yaklaşık olarak pH= 3.5 bulunmuştur. şarjın sıfır noktasının altındaki pH değerlerinde dolomit yüzeyleri pozitif işaretli, üstündeki değerlerde ise negatif işaretlidir. Çözeltiye OH⁻ iyonları ilave edildiğinde dolomit yüzeylerinin elektrik yükü negatif, H⁺ iyonları ilave edildiği zaman ise pozitif olmuştur. Literatürde H⁺ ve OH⁻ iyonlarının dolomit ve manyezit için potansiyel tayin eden iyonlar olduğu belirtilmektedir (Atalay, 1986; Castellan, 1971).



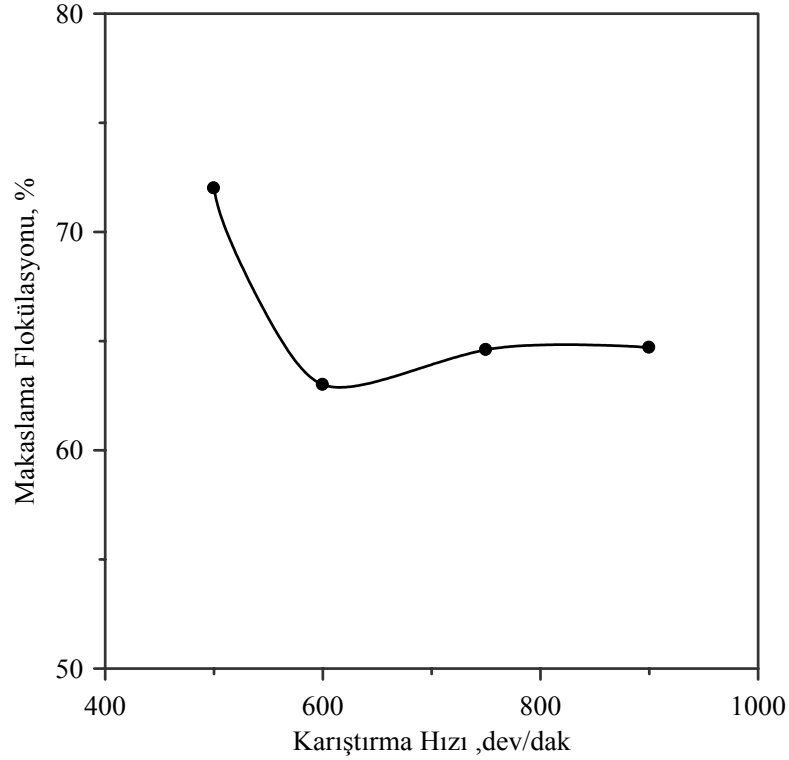
Şekil 4.24. pH'a bağlı olarak dolomitin zeta potansiyeli.

Sodyum oleat konsantrasyonunun dolomitin makaslama flokülasyonuna etkisi incelenmiş ve çalışılan konsantrasyon değerleri için zeta potansiyeli ölçümleri de yapılarak elde edilen sonuçlar Şekil 4.25'de verilmiştir. Şekil 4.25'te dolomitin makaslama flokülasyonu selestit ve manyezit minerallerine benzer şekilde artan sodyum oleat konsantrasyonu ile artmış, ancak bu artış sodyum oleatın 9 kg/ton'luk konsantrasyon değerinden sonra fazla belirgin olmamıştır. Sodyum oleatın dolomit yüzeylerine adsorpsiyonunun kimyasal yolla olduğu literatürde belirtilmiştir (Akhtar ve Lai, 1975; Prédali ve Cases, 1973). Zeta potansiyeli ise selestit ve manyezit minerallerine benzer olarak artan sodyum oleat konsantrasyonu ile negatif yönde artmıştır. Zeta potansiyelindeki bu negatif artışa rağmen, makaslama flokülasyonu işleminin başarısı, artan sodyum oleat konsantrasyonu ile artmıştır. Bu durumda, sodyum oleat adsorpsiyonu ile dolomit yüzeylerinin hidrofobitesinin arttığı ve taneler arası hidrofobik etkileşimlerin, yüzey şarjlarından kaynaklanan taneler arasındaki etkileşimlerden daha baskın olduğu söylenebilir.



Şekil 4.25. Sodyum oleat konsantrasyonunun dolomitin makaslama flokülasyonu ve zeta potansiyeline etkisi.

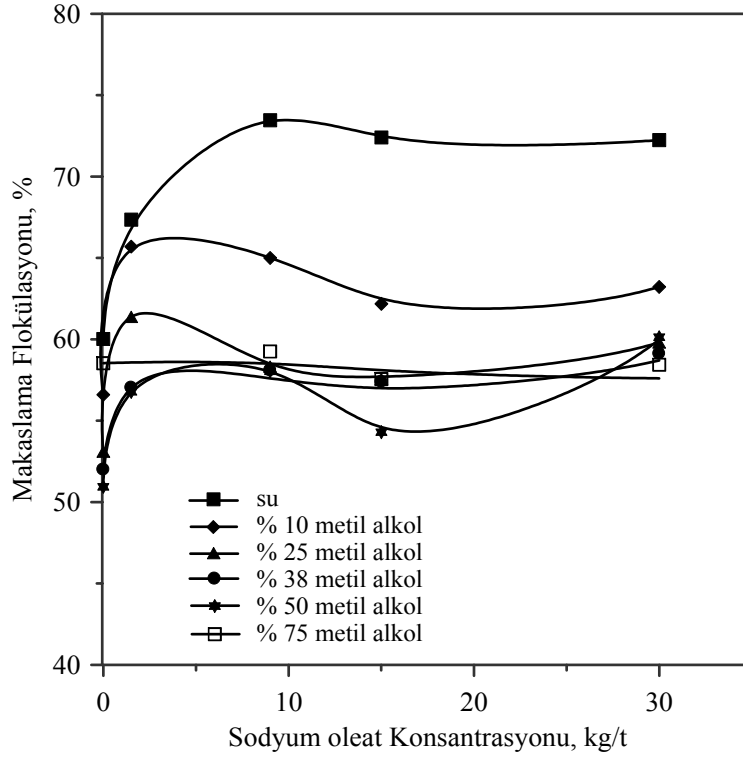
Dolomit süspansiyonunun doğal pH'ında ve 6 kg/ton sodyum oleat ile karıştırma hızının dolomitin makaslama flokülasyonuna etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.26'da verilmiştir. Şekil 4.26'dan görüldüğü gibi, 500 dev/dak'lık karıştırma hızı üzerinde dolomitin makaslama flokülasyonunun başarısı azalmaktadır. Bu azalış selestit ve manyezit minerallerindeki kadar belirgin olmamakla birlikte, dolomitin makaslama flokülasyonu için 500 dev/dak'lık bir karıştırma hızının uygun olduğu görülmektedir.



Şekil 4.26. Karıştırma hızının dolomitin makaslama flokülasyonuna etkisi.

4.1.3.1. Dolomitin makaslama flokülasyonuna hidrofobisite ve yüzey geriliminin etkisi

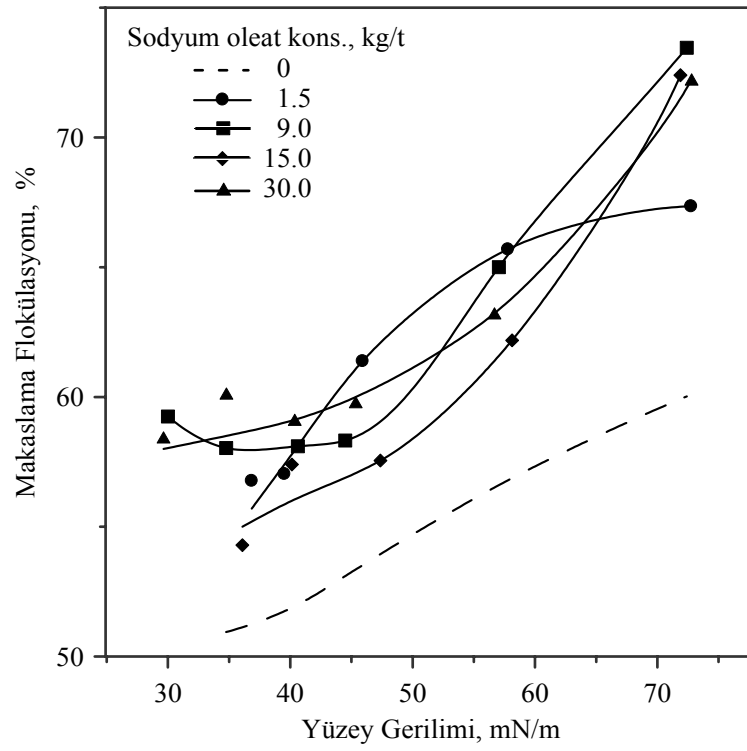
Dolomitin makaslama flokülasyonuna çözelti yüzey geriliminin etkisini belirlemek amacıyla selestit ve manyezit minerallerinde olduğu gibi, farklı yüzey gerilimine sahip çözeltilerde ve yüzey aktif maddenin farklı konsantrasyonlarında (1.5 kg/ton, 9 kg/ton, 15 kg/ton ve 30 kg/ton) çalışılmıştır. Bu konsantrasyonlarda elde edilen makaslama flokülasyonu verim değerleri Şekil 4.27’de verilmiştir. Şekil 4.27’den görüldüğü gibi, makaslama flokülasyonu verimleri çalışılan tüm alkol çözeltilerinde artan sodyum oleat konsantrasyonu ile artmaktadır.



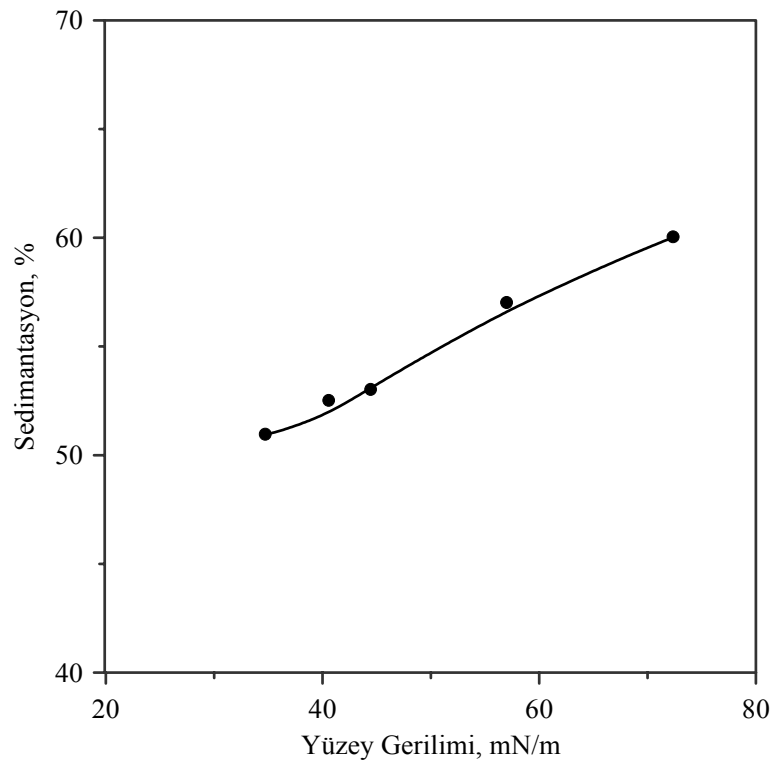
Şekil 4.27. Çeşitli yüzey gerilimine sahip çözeltilerde sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak dolomitın makaslama flokülasyonu.

Şekil 4.28’de dolomitın, farklı sodyum oleat konsantrasyonlarında yüzey gerilimine bağlı olarak makaslama flokülasyonu görülmektedir. Selestit ve manyezit minerallerinin makaslama flokülasyonu çalışmalarına benzer olarak, çözelti yüzey gerilimi azaldıkça dolomitın makaslama flokülasyonu verimi de azalmaktadır.

Şekil 4.29’dan ise yüzey geriliminin düşmesi ile birlikte sedimentasyonda meydana gelen azalış görülmektedir.

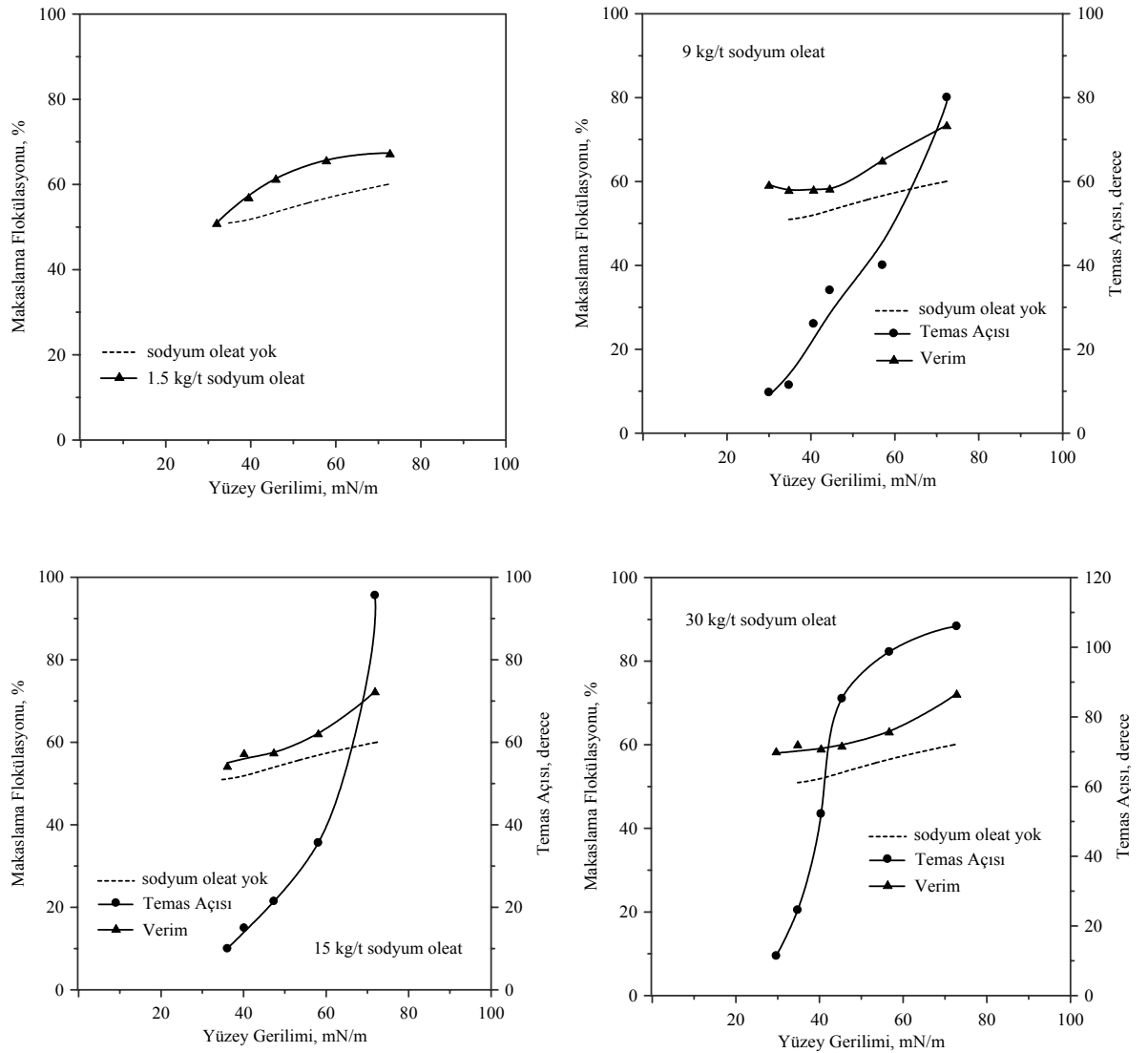


Şekil 4.28. Farklı sodyum oleat konsantrasyonlarında yüzey gerilimine bağlı olarak dolomitin makaslama flokülasyonu.



Şekil 4.29. Yüzey gerilimine bağlı olarak dolomitin sedimentasyonu.

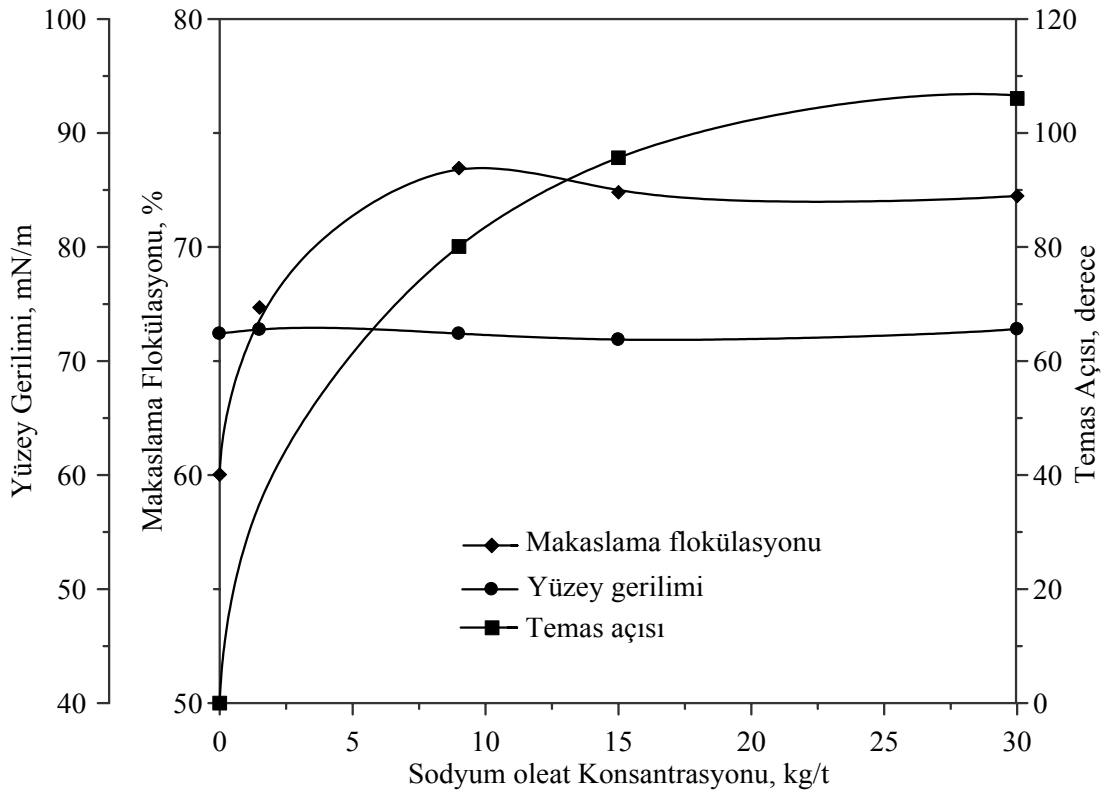
Şekil 4.30'da farklı sodyum oleat konsantrasyonlarında yüzey gerilimine bağlı olarak dolomitin makaslama flokülasyonu verimleri ve temas açıları değişimi görülmektedir. Manyezit mineraline benzer olarak, 1.5 kg/ton sodyum oleat konsantrasyonunda dolomit yüzeyleri yeteri kadar hidrofobik hale gelmemiş, sıvı yüzeyde yayılarak yüzeyleri ıslatmıştır ve bu nedenle bir temas açısı tespit edilememiştir.



Şekil 4.30. Çeşitli sodyum oleat konsantrasyonlarında dolomitin makaslama flokülasyonu ve temas açıları yüzey gerilimi ile değişimi.

Şekil 4.31’de ise sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak dolomitin makaslama flokülasyonu, temas açısı ve yüzey geriliminin değişimi görülmektedir. Dolomit yüzeylerine yüzey aktif madde adsorpsiyonunun artması ile tane yüzeylerinin hidrofobikliği artmış dolayısı ile elde edilen temas açıları artmıştır. Yine, bu artış neticesinde makaslama flokülasyonunun başarısı da artmıştır. Selestit ve manyezit minerallerine benzer olarak, dolomit süspansiyonu için de çalışılan sodyum oleat konsantrasyonu aralığında çözelti yüzey geriliminin çok fazla değişmediği belirlenmiştir.

Genel olarak değerlendirildiğinde dolomit minerali için elde edilen sonuçların selestit ve manyezit mineralleri ile oldukça uyumlu olduğu söylenebilir.



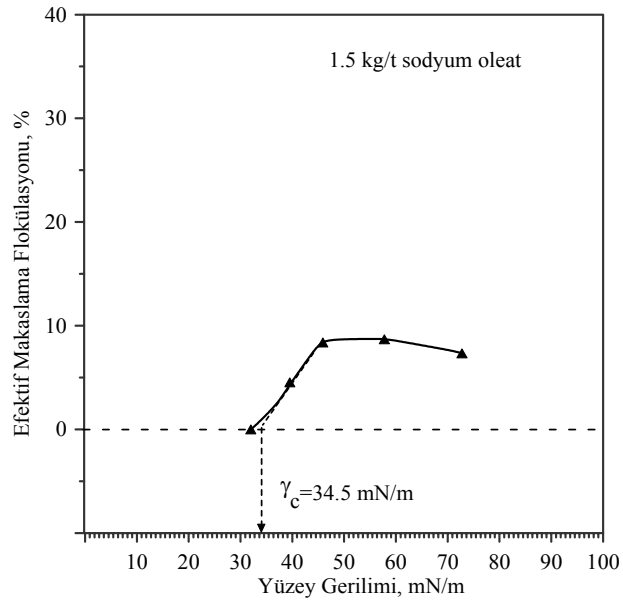
Şekil 4.31. Sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak dolomitin makaslama flokülasyonu, temas açısı ve yüzey geriliminin değişimi.

4.1.3.2. Dolomitin kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c) değerlerinin belirlenmesi

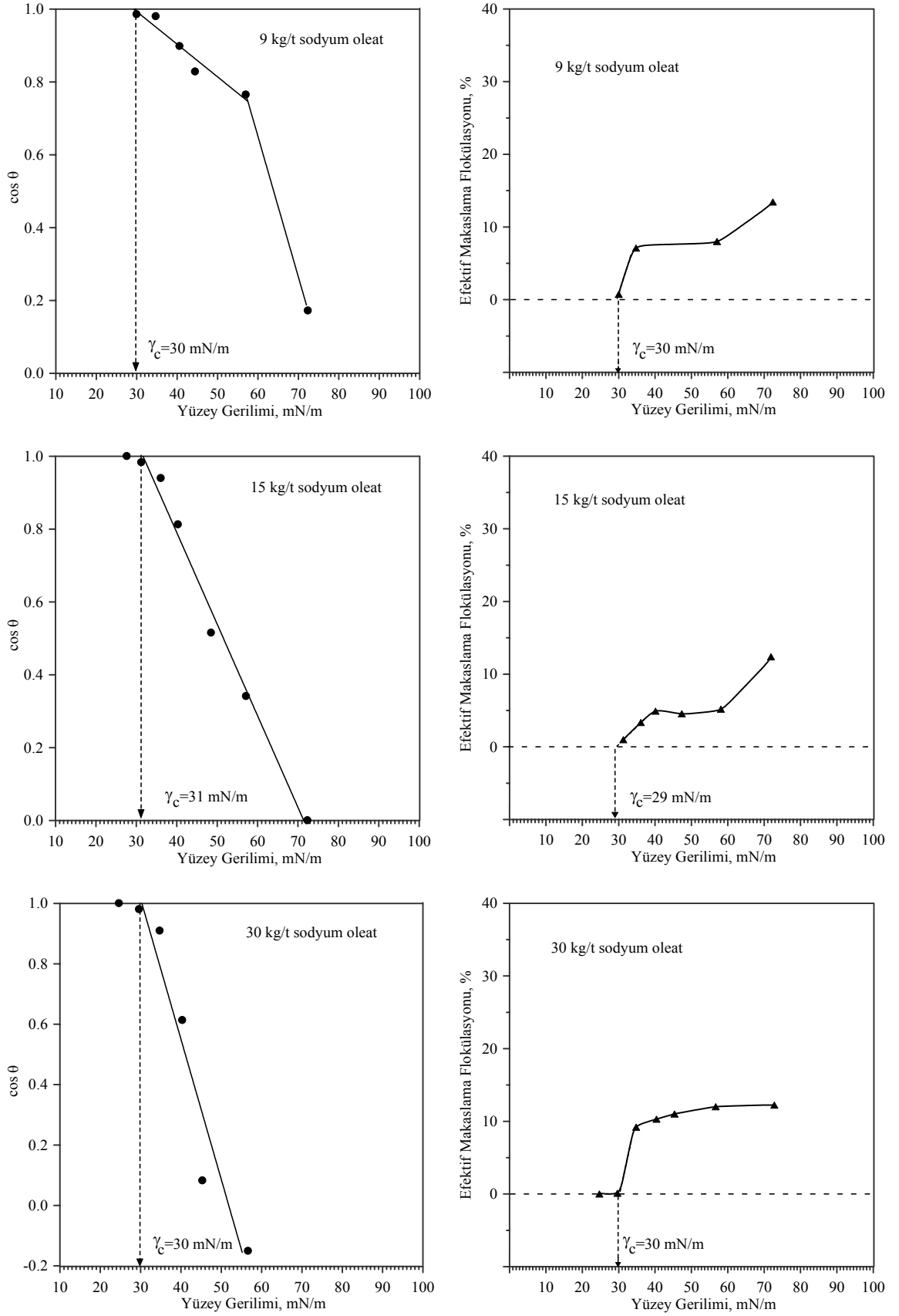
Dolomit mineralinin kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c) değerleri farklı yüzey aktif madde konsantrasyonları için, temas açısı ölçümü ve makaslama flokülasyonu yöntemleri kullanılarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.3'te ve Şekil 4.32'de görülmektedir. 1.5 kg/ton sodyum oleat konsantrasyonunda manyezit mineraline benzer olarak dolomit yüzeyleri de sıvı tarafından ıslatılmış, dolayısı ile temas açısı ölçüm yöntemiyle γ_c değerleri tespit edilememiştir.

Tablo 4.3. Dolomitin temas açısı ölçümü ve makaslama flokülasyonu yöntemleri ile bulunan kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c) değerleri.

Sodyum oleat konsantrasyonu (kg/t)	Temas Açısı Ölçümü (mN/m)	Makaslama Flokülasyonu (mN/m)
1.5		34.5
9	30	30
15	31	29
30	30	30

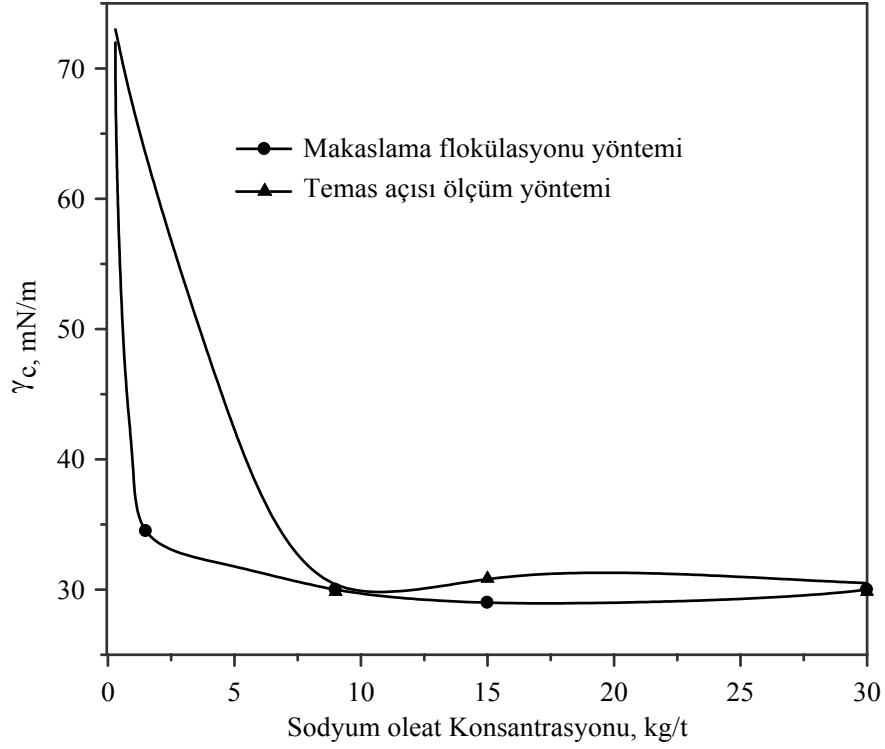


Şekil 4.32 Dolomitin temas açısı ölçümü ve makaslama flokülasyonu yöntemleri ile bulunan kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c) değerleri.



Şekil 4.32. Devamı

Şekil 4.33'te ise belirlenen γ_c değerlerinin sodyum oleat konsantrasyonu ile değişimi gösterilmektedir. Yüzey aktif madde yokken dolomit yüzeyleri su tarafından ıslatılmış olup, dolomitin γ_c değeri 72 mN/m'den büyüktür. Ancak yüzey aktif madde konsantrasyonunun artmasıyla dolomitin kritik ıslanma yüzey geriliminin de azaldığı görülmektedir.



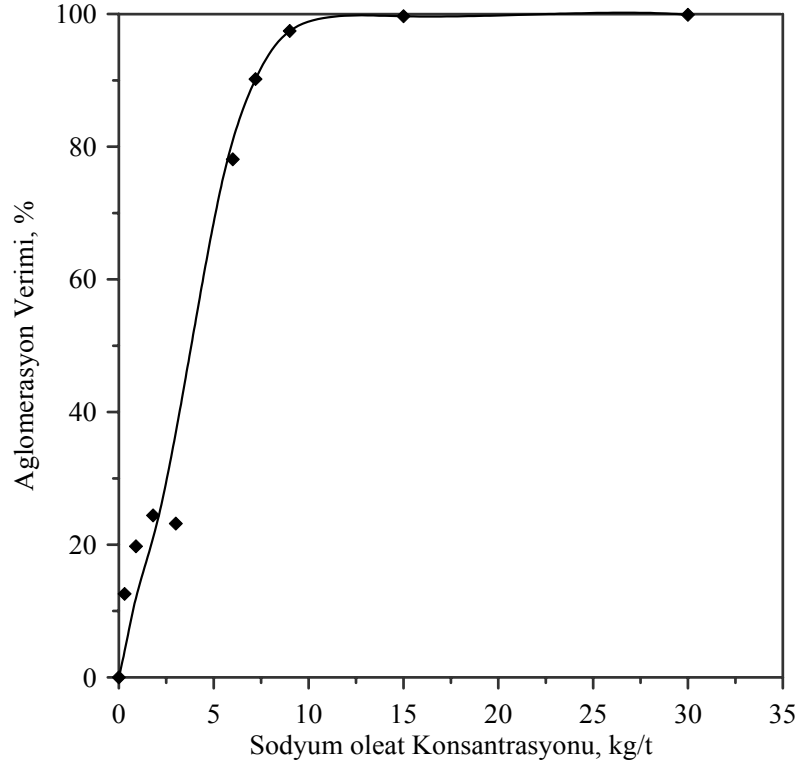
Şekil 4.33. Sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak dolomitin γ_c değerlerinin değişimi.

4.2. Yağ Aglomerasyonuna Hidrofobisite ve Yüzey Geriliminin Etkisi

4.2.1. Selestitin yağ aglomerasyonu

Selestitin yağ aglomerasyonu üzerine hidrofobisite ve yüzey geriliminin etkisinin araştırılması öncesinde, sodyum oleat konsantrasyonu, gazyağı konsantrasyonu ve karıştırma hızının aglomerasyona etkisi incelenmiştir. Yağ aglomerasyonu deneyleri süspansiyonun doğal pH değerinde (pH= 8.8) yürütülmüştür.

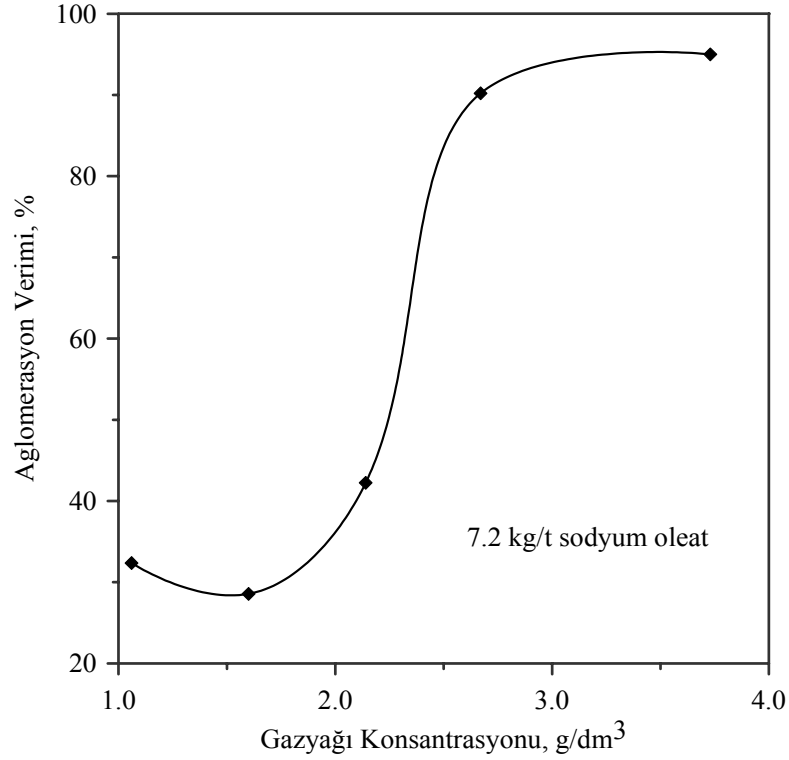
Sodyum oleat konsantrasyonunun selestitin yağ aglomerasyonu üzerine etkisi 1250 dev/dak karıştırma hızında, 2.67 g/dm^3 gazyağı konsantrasyonunda incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.34'te verilmiştir. Sodyum oleatın düşük konsantrasyonlarında yağ aglomerasyonunun verimi düşük olmaktadır. Bunun sebebi olarak selestit tanelerinin yeterli hidrofobisitesinin sağlanamamış olduğu söylenebilir. Oleat konsantrasyonun artmasıyla taneler yeterince hidrofobik hale gelmiş ve buna bağlı olarak da yağ aglomerasyonu verimi de artmıştır. Yağ aglomerasyonu işleminin sağlanabilmesi tanelerin yüksek hidrofobisiteye sahip olmasıyla mümkün olmaktadır (Sadowski, 2000).



Şekil 4.34. Sodyum oleat konsantrasyonunun selestitin yağ aglomerasyonuna etkisi.

Gazyağı konsantrasyonunun selestitin yağ aglomerasyonu üzerine etkisi 1250 dev/dak karıştırma hızında, 7.2 kg/ton sodyum oleat konsantrasyonu ile araştırılmış ve sonuçlar Şekil 4.35'te verilmiştir. Gazyağı konsantrasyonunun artırılmasıyla aglomerasyon verimi de artmıştır. 2.67 g/dm³'lük konsantrasyonundan sonra çok fazla bir artış gözlenmemiştir. Selestitin yağ aglomerasyonu için uygun gazyağı konsantrasyonunun 2.67 g/dm³ olduğu görülmektedir.

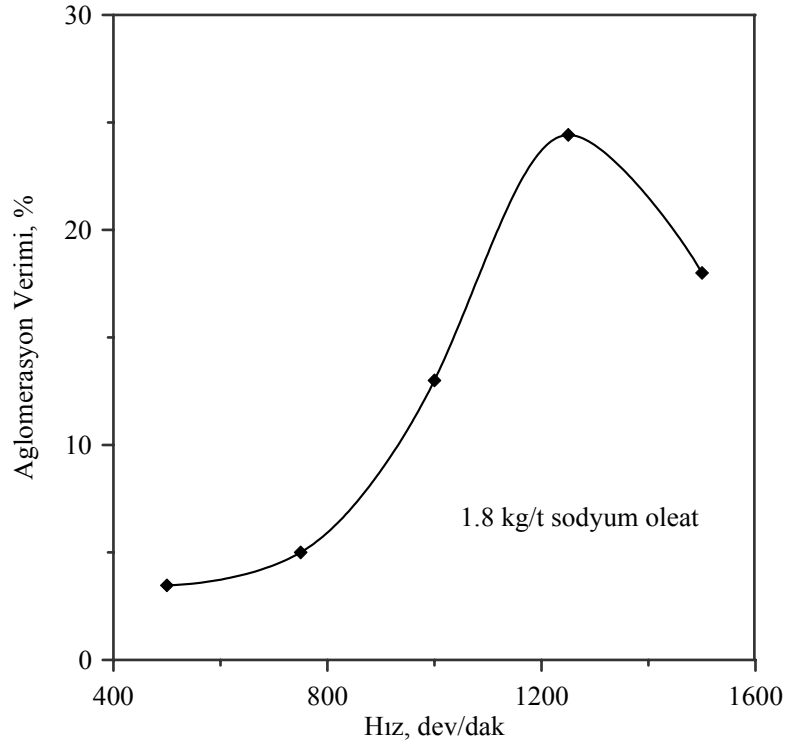
Aglomerasyon işleminde gazyağı konsantrasyonu önemlidir. Düşük konsantrasyonlarında, sodyum oleat ile hidrofobik hale getirilmiş selestit yüzeylerini yeterince ıslatamayarak aglomera edememiştir. Yağ miktarının artması ile aglomeratların macun kıvamındaki topaklara dönüştüğü literatürde belirtilmektedir (Puddington ve Sparks, 1975).



Şekil 4.35. Gazyağı konsantrasyonunun selestitin yağ aglomerasyonuna etkisi.

Karıştırma hızının selestitin yağ aglomerasyonu üzerine etkisi, 1.8 kg/ton sodyum oleat ve 2.67 g/dm³ gazyağı ile incelenmiş ve ulaşılan sonuçlar Şekil 4.36'da verilmiştir. Sodyum oleat ilavesiyle hidrofobik hale gelen selestit tanelerinin bağlayıcı sıvı olarak kullanılan gazyağı ile bir araya gelebilmesi için yeterli temasın sağlanması ancak uygun bir karıştırma hızında olabilmektedir. Literatürde sıvı köprüleri ile kurulan taneler arası bağların, düzensiz ve kolayca bozulabilir özellikte olup, ancak yüksek karıştırma hızlarında, yoğun ve küresel aglomeratların oluşturulabildiği ifade edilmiştir (Puddington ve Sparks, 1975). Düşük hızlarda selestit taneleri arasındaki çarpışmanın az olduğu ve dolayısıyla aglomerasyon veriminin düşük olduğu, çok yüksek hızlarda ise oluşan aglomeratların yapısının aşırı çarpışmadan dolayı bozulduğu ve buna bağlı olarak yağ aglomerasyonu veriminin düştüğü ifade edilebilir. Çok yüksek hızlar sistemde yüksek flok-kopma kuvvetlerine (makaslama ve gerilme) neden olurlar (Song ve ark., 1999). Şekil 4.36'dan da görüldüğü gibi en yüksek aglomerasyon verimine 1250 dev/dak'lık karıştırma

hızında ulaşılmıştır ve bu değer selestitin yağ aglomerasyonu için optimum olarak belirlenmiştir.

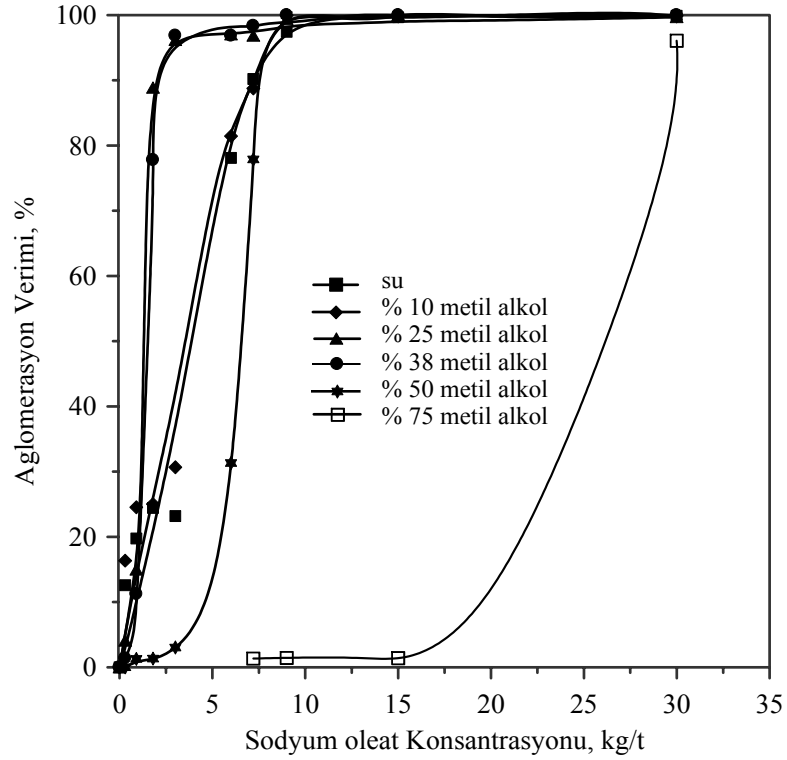


Şekil 4.36. Karıştırma hızının selestitin yağ aglomerasyonuna etkisi.

4.2.1.1. Selestitin yağ aglomerasyonuna hidrofobisite ve yüzey geriliminin etkisi

Selestitin yağ aglomerasyonuna çözelti yüzey geriliminin etkisini belirlemek amacıyla, farklı yüzey gerilimine sahip çözeltilerde ve yüzey aktif maddenin farklı konsantrasyonlarında (0.3 kg/ton, 0.9 kg/ton, 1.8 kg/ton, 3 kg/ton, 6 kg/ton, 7.2 kg/ton, 9 kg/ton, 15 kg/ton ve 30 kg/ton) çalışılmıştır. Bu konsantrasyonlarda elde edilen yağ aglomerasyonu deney sonuçları Şekil 4.37'de verilmiştir. Şekil 4.37'den görüldüğü gibi, sodyum oleat konsantrasyonu artırıldığında selestitin yağ aglomerasyonu da hızla artmıştır. Sodyum oleat konsantrasyonunun düşük olduğu deneylerde alkollerin köpürtücü etkisi belirgin bir şekilde gözlenmiştir. Oluşan

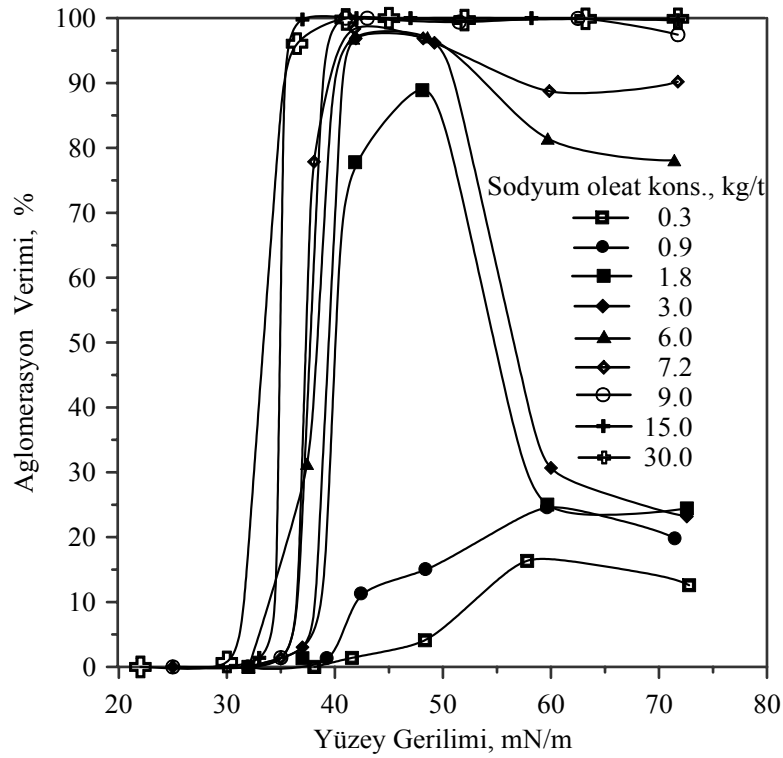
aglomeratların boyları çok küçük olup aglomerattan daha çok flok yapıda olduğu gözlenmiş ve oluşan malzeme süspansiyonun üst kısmında köpükte toplanmıştır. Sodyum oleat konsantrasyonunun yüksek olduğu deneylerde köpük gözlenmemiş aglomeratlar daha küresel şekilli ve aglomerat yapısında oluşmuştur.



Şekil 4.37. Çeşitli yüzey gerilimine sahip çözeltilerde sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak selestitin yağ aglomerasyonu.

Şekil 4.38'de çeşitli sodyum oleat konsantrasyonlarında yüzey gerilimine bağlı olarak selestitin yağ aglomerasyonunun değişimi görülmektedir. Yüzey gerilimi azaldıkça, belirli bir yüzey gerilimi değerine kadar aglomerasyon veriminde artış olmuş sonrasında ise aglomerasyon verimi hızla azalmıştır. Aglomerasyonun başarısındaki bu artış deneysel çalışma esnasında oluşan aglomeratların yapısında da gözle görülebilmektedir. Aglomerasyon başarısının yüksek olduğu yüzey gerilimi değerlerindeki aglomeratlar daha büyük, kompakt ve küresel şekilli olmuştur (Şekil. 4.39). Alkollerin suda çözünebilen küçük hidrofobik alifatik gruplar içerdiği bilinmektedir. Çözeltideki alkol konsantrasyonunun artması yüzey gerilimini

düşürmekle birlikte tane hidrofobitesini de artırmış olabilir. Böylelikle artan tane hidrofobitesinin, aglomerasyon verimindeki bir artışla sonuçlandığı düşünülebilir. Labuschange (1987) hidrofilik özellikteki kömür ile yaptığı yağ aglomerasyonu çalışmalarında, az miktarda eklenen alkolün aglomerasyon işlemine olumlu etkisinin olduğunu ifade etmiştir. Diğer taraftan aglomerasyon verimleri belirli bir yüzey geriliminden sonra aniden düşerek sıfıra yaklaşmıştır. Bu çözelti yüzey gerilimi değeri, literatürde (Özkan ve ark., 2005) ifade edilen yağ aglomerasyonu için kritik çözelti yüzey gerilimi (γ_{c-a}) değeri civarında olmaktadır.

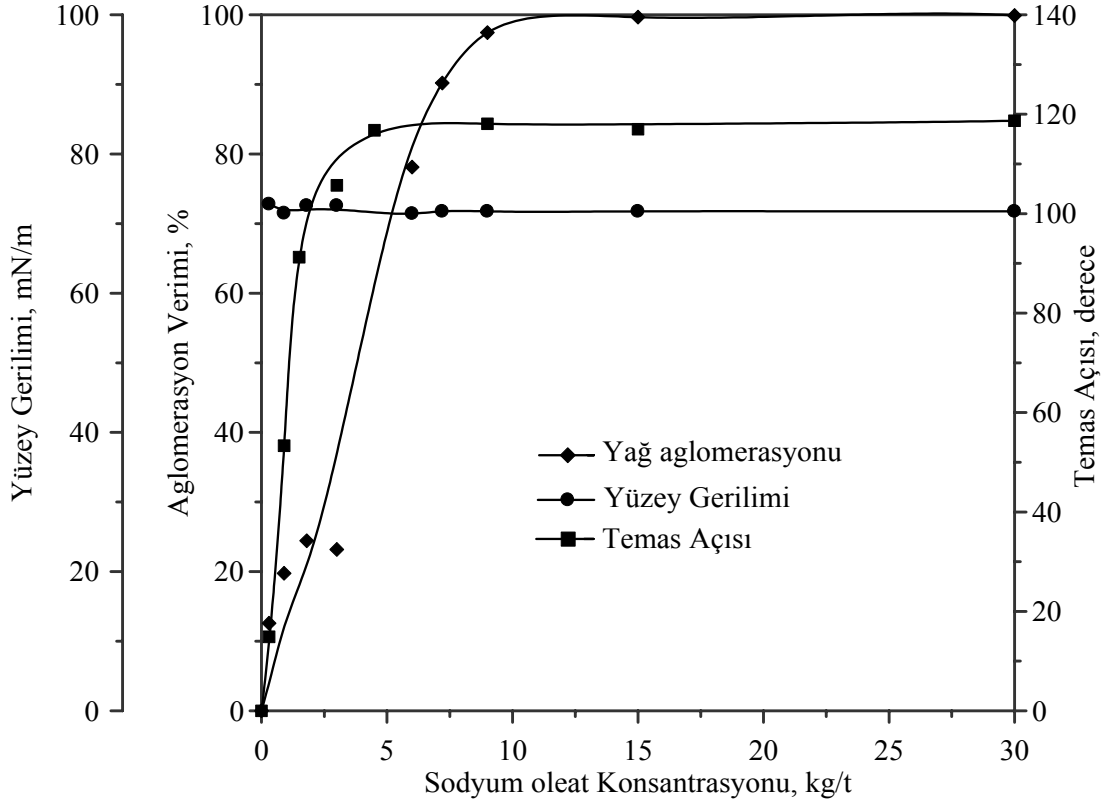


Şekil 4.38. Farklı sodyum oleat konsantrasyonlarında yüzey gerilimine bağlı olarak selestitin yağ aglomerasyonu.



Şekil 4. 39. Yağ aglomerasyonu işlemi sonrası elde edilen küresel forma sahip dolomit aglomeratları.

Selestit mineralinin tane hidrofobitesinin sodyum oleat konsantrasyonu ile arttığı daha önceki bölümlerde belirtilmişti. Tane hidrofobitesindeki artışa bağlı olarak selestitin yağ aglomerasyonunun arttığı ise Şekil 4.40'dan görülmektedir. Yine Şekil 4.40'dan artan sodyum oleat konsantrasyonu ile süspansiyonun yüzey geriliminde ise fazla bir değişiklik olmadığı görülmektedir.



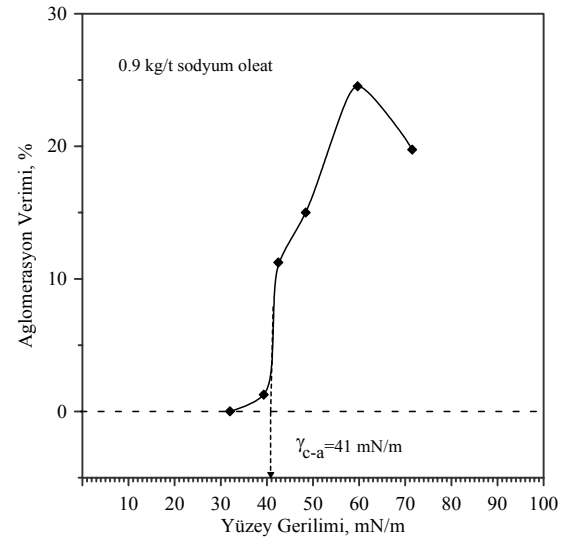
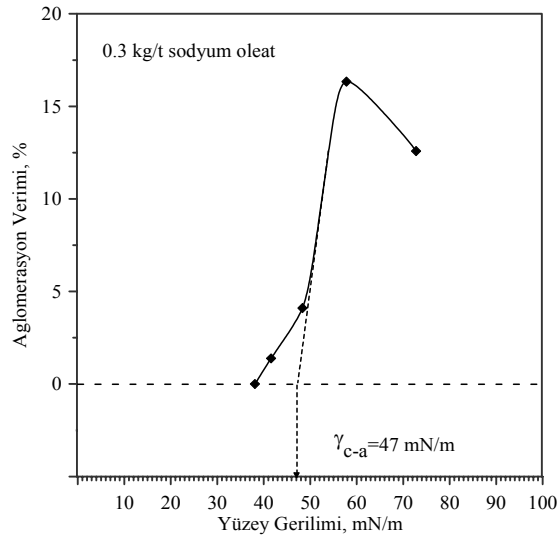
Şekil 4.40. Sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak selestitin yağ aglomerasyonu, temas açısı ve yüzey geriliminin değişimi.

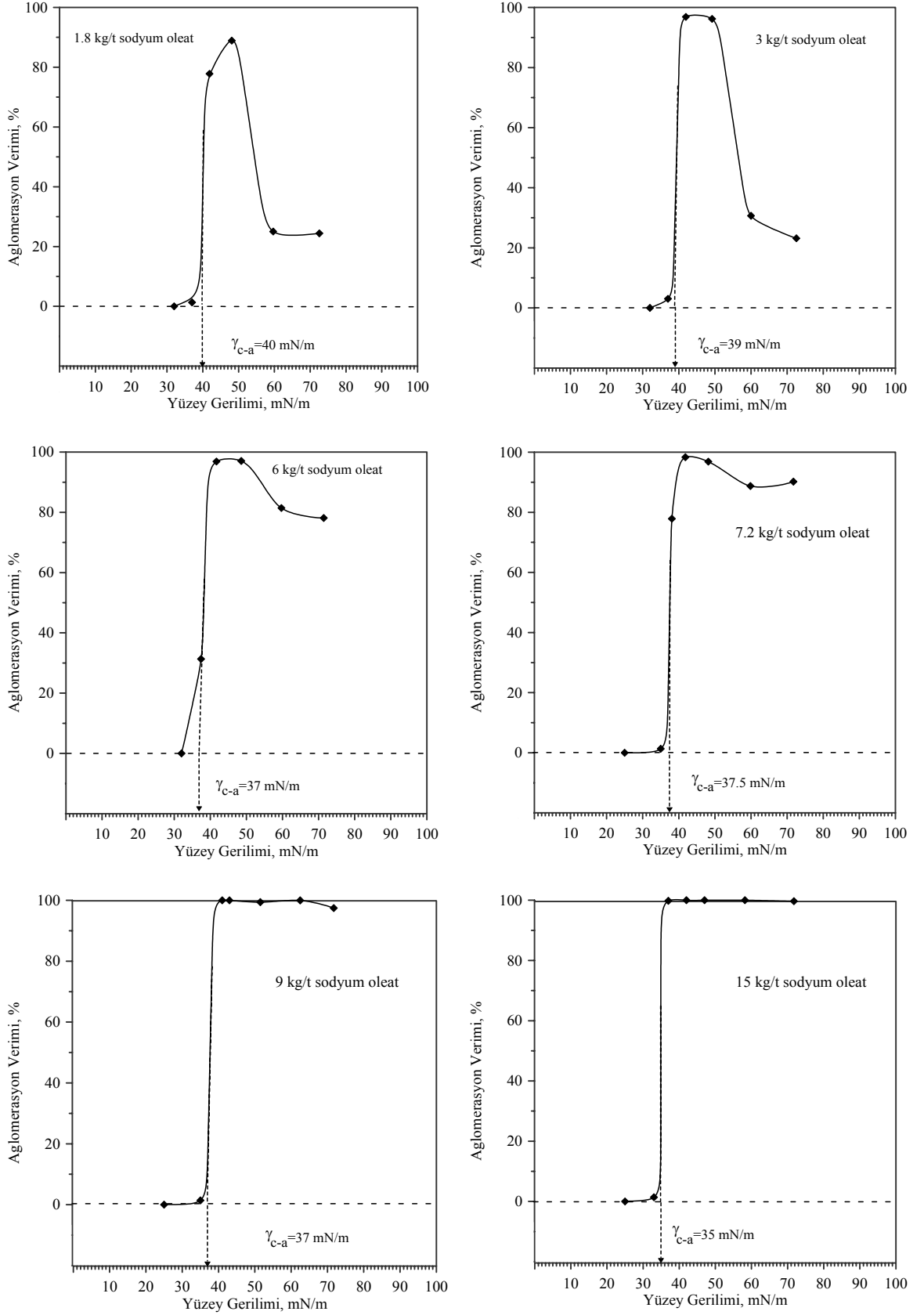
4.2.1.2. Selestitin yağ aglomerasyonu için kritik çözelti yüzey gerilimi (γ_{c-a}) değerlerinin belirlenmesi

Selestitin kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c) değerleri daha önceki bölümlerde yüzey aktif maddenin farklı konsantrasyonları için temas açısı ölçümü ve makaslama flokülasyonu yöntemleri kullanılarak bulunmuştur. Bu bölümde ise yine sodyum oleatın farklı konsantrasyon değerlerinde yağ aglomerasyonu işlemi için kritik çözelti yüzey gerilimi (γ_{c-a}) değerleri belirlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.4'te ve Şekil 4.41'de verilmiştir

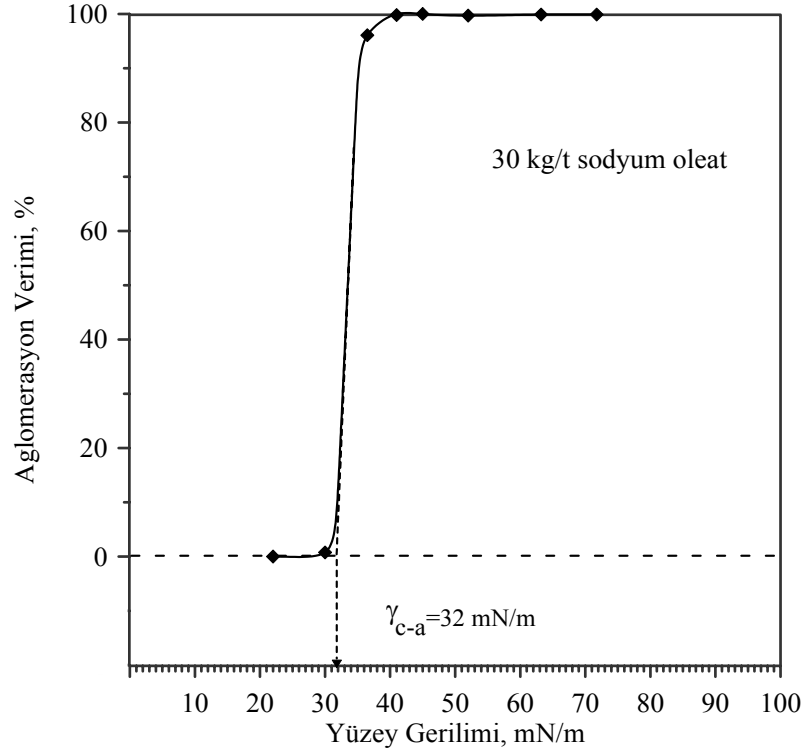
Tablo 4.4. Çeşitli sodyum oleat konsantrasyonlarında selestitin γ_{c-a} değerleri.

Sodyum oleat konsantrasyonu (kg/t)	γ_{c-a} (mN/m)
0.3	47
0.9	41
1.8	40
3	39
6	37
7.2	37.5
9	37
15	35
30	32

Şekil 4.41. Çeşitli sodyum oleat konsantrasyonlarında selestitin γ_{c-a} değerleri.

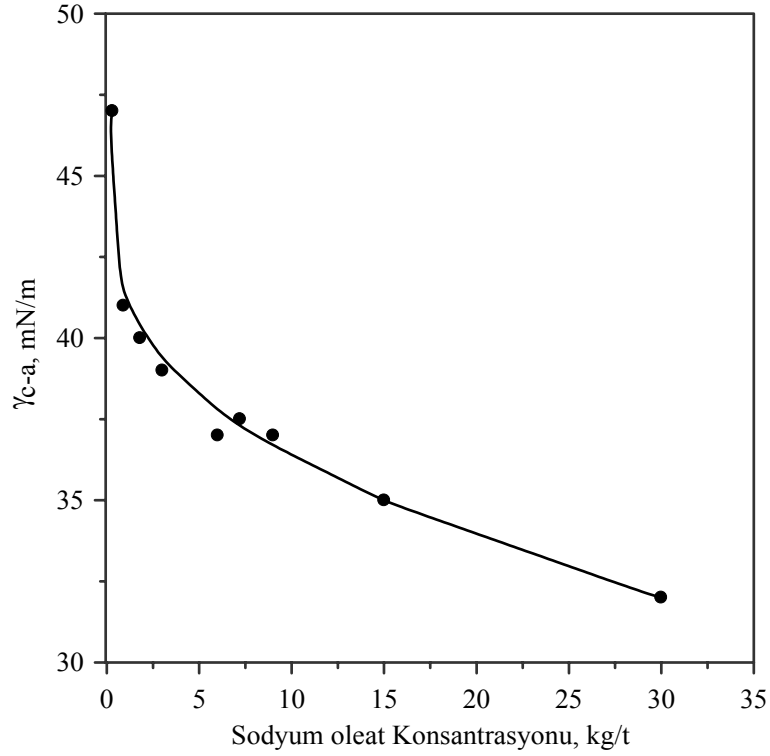


Şekil 4.41. Devamı



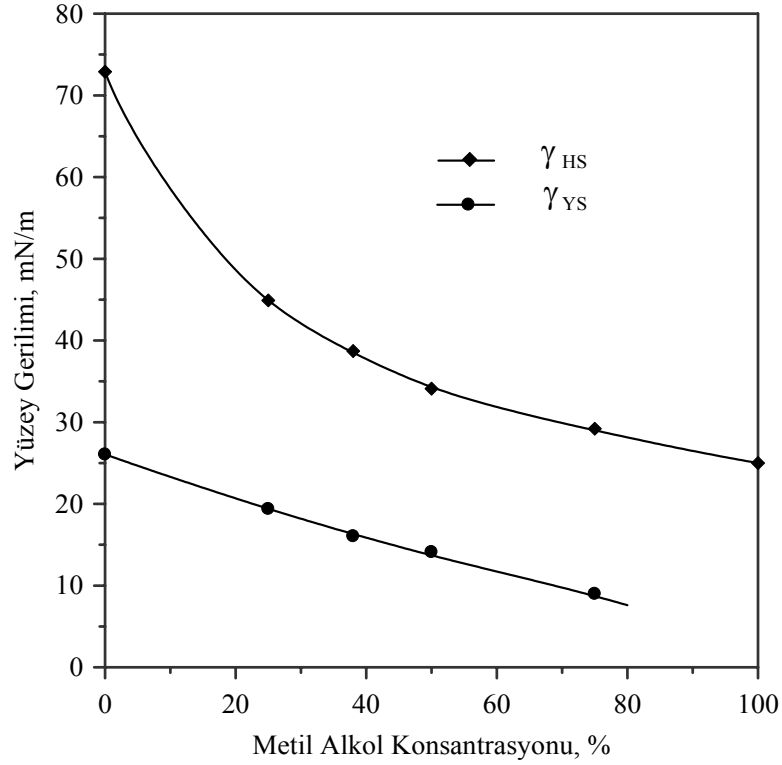
Şekil 4.41. Devamı

Şekil 4.42’de selestit minerali için belirlenen γ_{c-a} değerlerinin sodyum oleat konsantrasyonu ile değişimi görülmektedir. Selestitin γ_{c-a} değerleri artan yüzey aktif madde konsantrasyonu ile azalmıştır. Bu sonuç, sodyum oleat konsantrasyonunun artmasıyla daha hidrofobik bir karakter kazanan selestit mineralinin aglomerasyonunun meydana geldiği kritik çözelti yüzey gerilimi değerinin düştüğünü ifade etmektedir. Yani, yüksek oleat konsantrasyonunda daha düşük yüzey gerilimine sahip çözeltilerde aglomerasyon vuku bulmaktadır. Diğer bir ifadeyle γ_{c-a} değerinin azalması selestitin bir ölçüde daha hidrofobik olduğunu da ifade eder. Oleat konsantrasyonunun artmasıyla selestitin hidrofobisitesi de artmış ve buna bağlı olarak tespit edilen γ_{c-a} değerleri de düşmüştür.



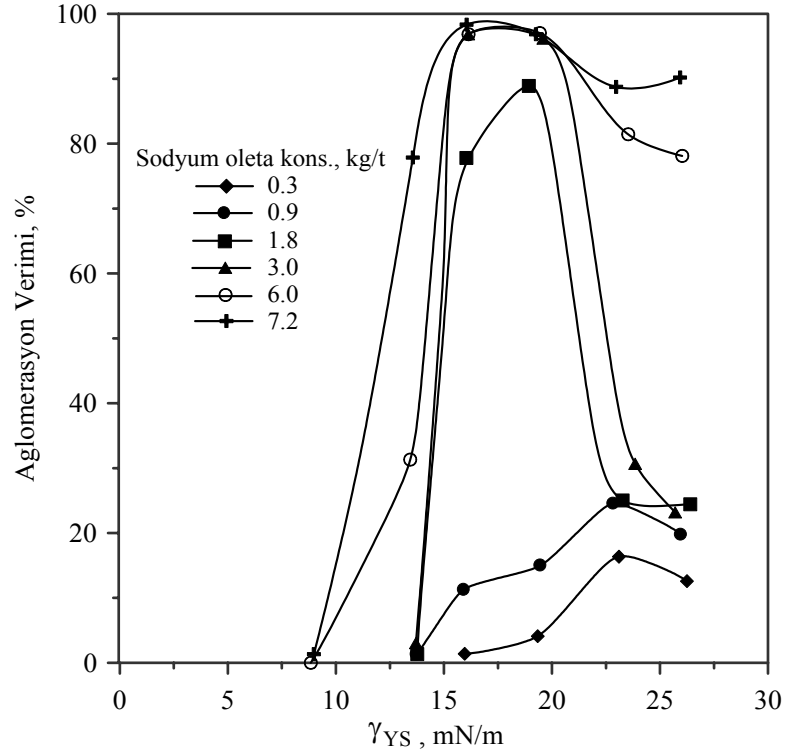
Şekil 4.42. Sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak selestit için γ_{c-a} değerlerinin değişimi.

Yağ aglomerasyonu işleminde hava su ara yüzey geriliminin olduğu kadar yağ-su ara yüzey gerilimi de önemlidir. Yağ-su ara yüzey gerilimi değerleri (γ_{YS}), metil alkol konsantrasyonuna bağlı olarak ölçülerek, hava-su ara yüzey gerilimi değerleri (γ_{HS}) ile birlikte Şekil 4.43'te verilmiştir. Yağ-su ara yüzey gerilimi değerleri çözeltilerde yüzey aktif madde yokken ölçülmüştür. Şekil 4.43'ten görüldüğü gibi, gazyağı-su ara yüzey gerilimi değerleri de, hava-su ara yüzey gerilimi değerlerine benzer olarak, alkol konsantrasyonunun artmasıyla birlikte azalarak birkaç mN/m'ye kadar düşmektedir.



Şekil 4.43. Metil alkol konsantrasyonuna bağlı hava-su (γ_{HS}) ve yağ-su (γ_{YS}) ara yüzey gerilimlerinin değişimi.

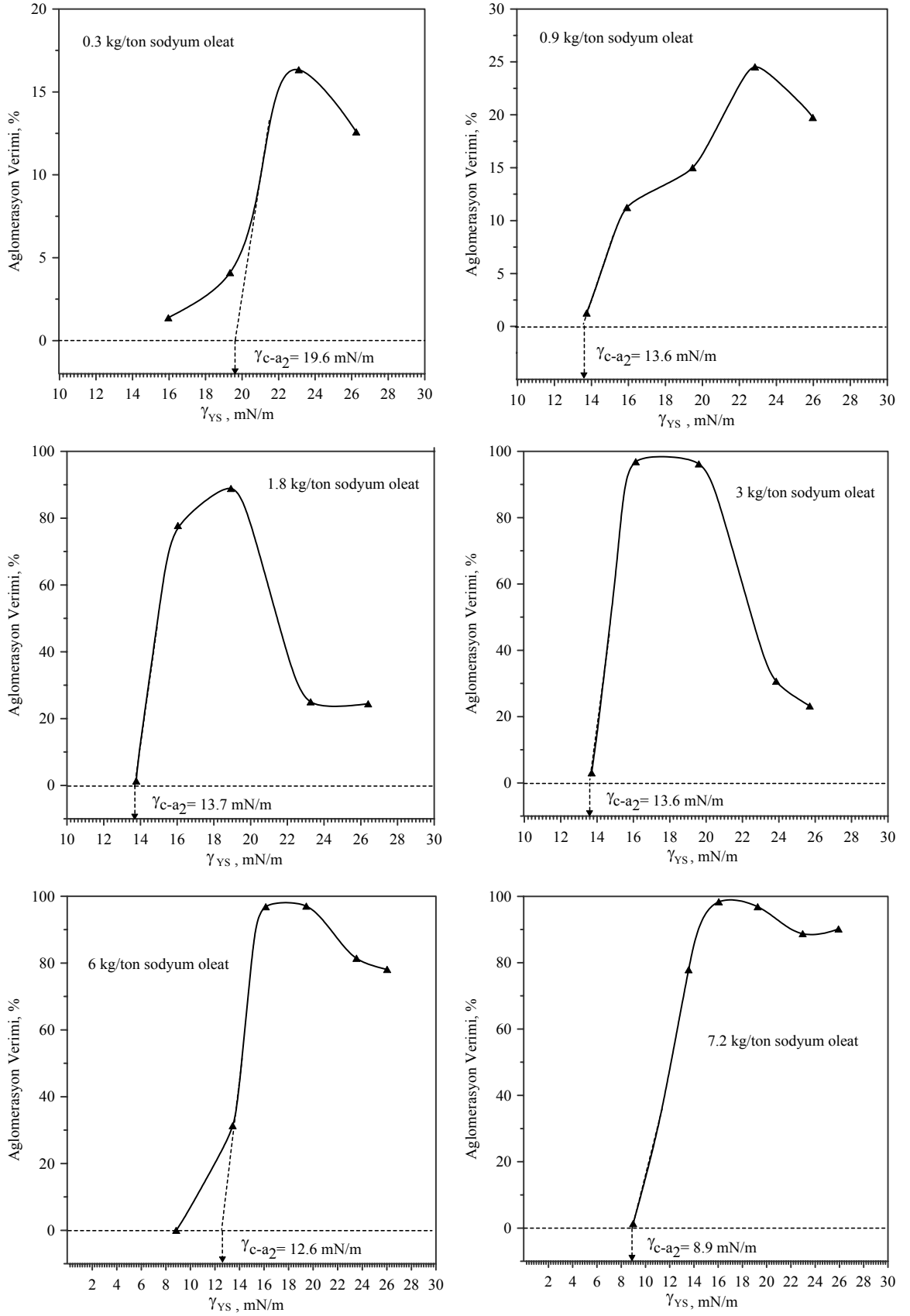
Selestitin yağ aglomerasyonunda, yağ-su ara yüzey gerilimi değerleri ölçülmüş ve farklı sodyum oleat konsantrasyonlarında bu değerlere karşı aglomerasyon verimlerinin değişimi Şekil 4.44'te verilmiştir. Şekil 4.44'ten görüldüğü gibi, yağ aglomerasyonu işlemi yağ-su ara yüzey geriliminin azalmasıyla azalmış ve belirli bir değerden sonra ise gerçekleşmemiştir. Elde edilen bu kritik değerler, γ_{c-a2} olarak tanımlanmış ve sonuçlar Tablo 4.5'te ve Şekil 4.45'te verilmiştir. Şekil 4.45'ten görüldüğü gibi, başarılı bir aglomerasyonun gerçekleşebilmesi için çözeltinin yağ-su ara yüzey gerilimi değeri γ_{c-a2} değerinin üzerinde olmalıdır. Bu değer altındaki yağ-su ara yüzey gerilimine sahip çözeltilerde, mineral yüzeylerinin yağ tarafından yeterince ıslatılmaması sonucunda aglomerasyon işleminin gerçekleşmediği ifade edilebilir.



Şekil 4.44. Farklı sodyum oleat konsantrasyonlarında yağ-su ara yüzey gerilimine bağlı olarak selestitin yağ aglomerasyonu.

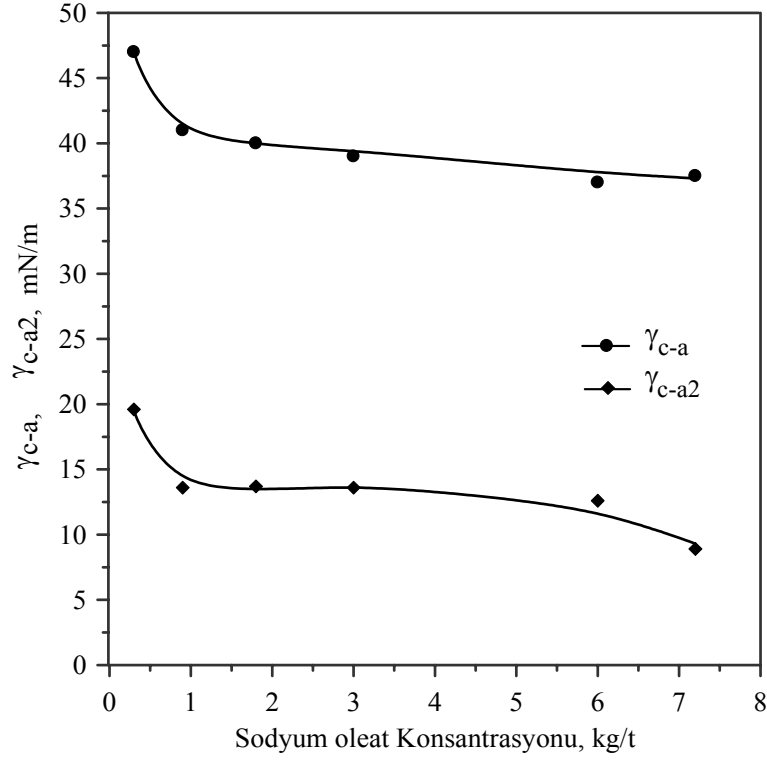
Tablo 4.5. Çeşitli sodyum oleat konsantrasyonlarında selestitin γ_{c-a2} değerleri.

Sodyum oleat konsantrasyonu (kg/t)	γ_{c-a2} (mN/m)
0.3	19.6
0.9	13.6
1.8	13.7
3	13.6
6	12.6
7.2	8.9



Şekil 4.45. Çeşitli sodyum oleat konsantrasyonlarında selestitin γ_{c-a_2} değerleri.

Şekil 4.46’da selestitin γ_{c-a} ve γ_{c-a2} değerlerinin sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi görülmektedir. Her iki eğri de birbiri ile benzer eğilime sahip olup, artan sodyum oleat konsantrasyonu ile azalmıştır.



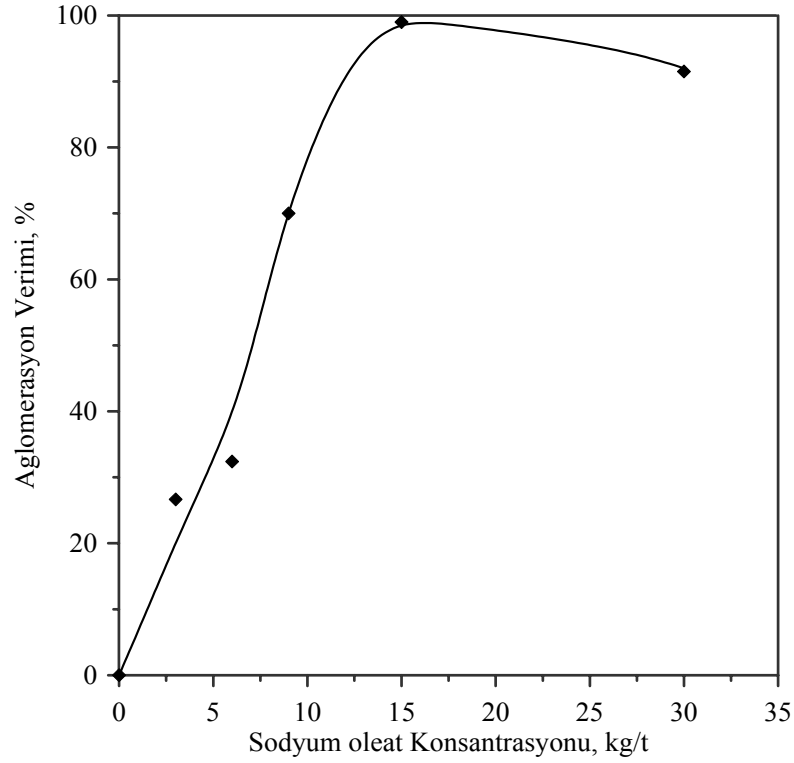
Şekil 4.46. Sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak selestit için γ_{c-a} ve γ_{c-a2} değerlerinin değişimi.

4.2.2. Manyezitin yağ aglomerasyonu

Manyezitin yağ aglomerasyonu üzerine hidrofobisite ve yüzey geriliminin etkisinin araştırılması öncesinde, sodyum oleat konsantrasyonu, gazyağı konsantrasyonu ve karıştırma hızının aglomerasyona etkisi incelenmiştir. Yağ aglomerasyonu deneyleri süspansiyonun doğal pH değerinde (pH= 9.3) yürütülmüştür.

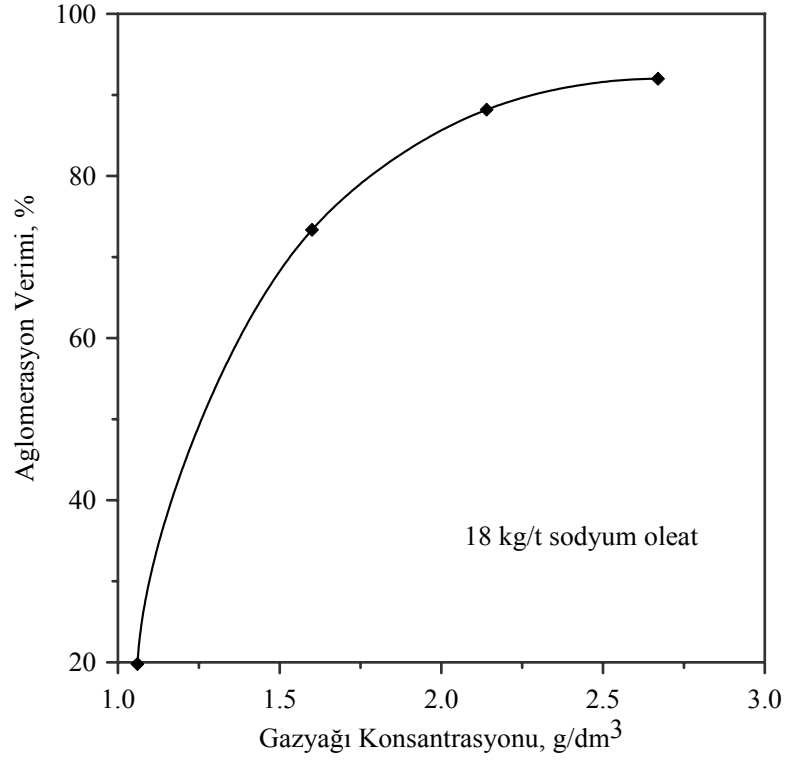
Sodyum oleat konsantrasyonunun manyezitin yağ aglomerasyonu üzerine etkisi 1250 dev/dak karıştırma hızında 2.67 g/dm^3 gazyağı konsantrasyonu ile incelenmiş

ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.47’de verilmiştir. Sodyum oleatın düşük konsantrasyonlarında yağ aglomerasyonu verimi düşük olmaktadır. Oleat konsantrasyonunun artmasıyla manyezit taneleri yeterince hidrofobik hale gelmiş ve buna bağlı olarak da yağ aglomerasyonu verimi artmıştır.



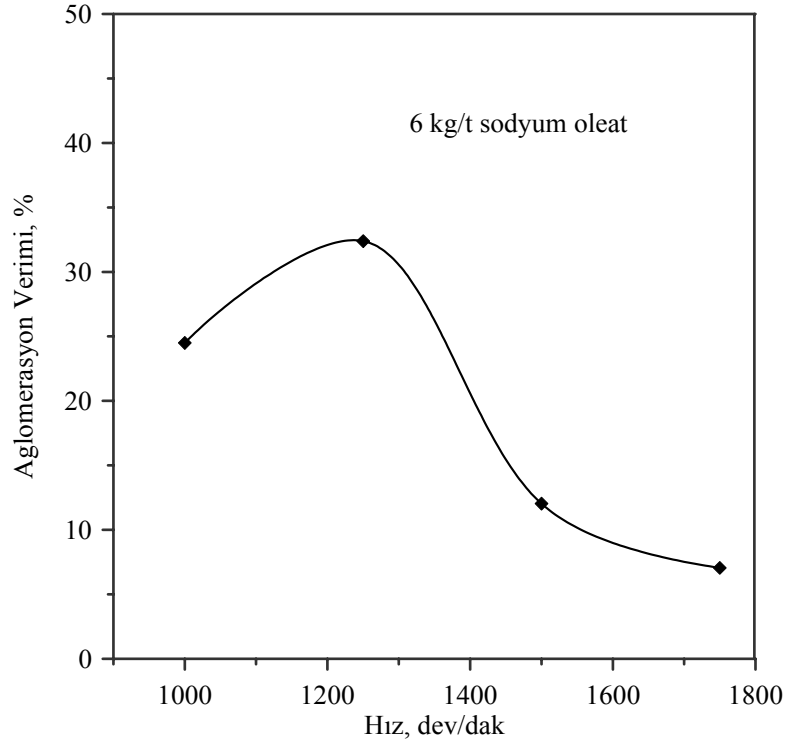
Şekil 4.47. Sodyum oleat konsantrasyonunun manyezitin yağ aglomerasyonuna etkisi.

Gazyağı konsantrasyonunun manyezitin yağ aglomerasyonu üzerine etkisi 1250 dev/dak karıştırma hızında 18 kg/ton sodyum oleat konsantrasyonu ile araştırılmış ve sonuçlar Şekil 4.48’de verilmiştir. Şekil 4.48’den görüldüğü gibi gazyağı konsantrasyonunun artırılmasıyla aglomerasyon verimi de artmıştır. Gazyağının 2.67 g/dm³’lük konsantrasyonundan sonra ise oluşan malzeme bilinen küresel aglomerat formundan uzaklaşarak çamurumsu bir hal almıştır. Bu nedenle, manyezitin yağ aglomerasyonu için uygun gazyağı konsantrasyonunun 2.67 g/dm³ olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.48. Gazyağı konsantrasyonunun manyezitin yağ aglomerasyonuna etkisi.

Karıştırma hızının manyezitin yağ aglomerasyonuna etkisi 6 kg/t sodyum oleat ve 2.67 g/dm³ gazyağı derişimi ile incelenmiş ve elde edilen bulgular Şekil 4.49'da verilmiştir. Artan karıştırma hızı ile yağ aglomerasyonu verimi 1250 dev/dak'da en yüksek değere ulaşmış, daha yüksek karıştırma hızı değerleri için ise hızla azalmıştır. Şekil 4.49'dan manyezitin yağ aglomerasyonu için 1250 dev/dak'lık bir karıştırma hızının uygun olduğu görülmektedir.

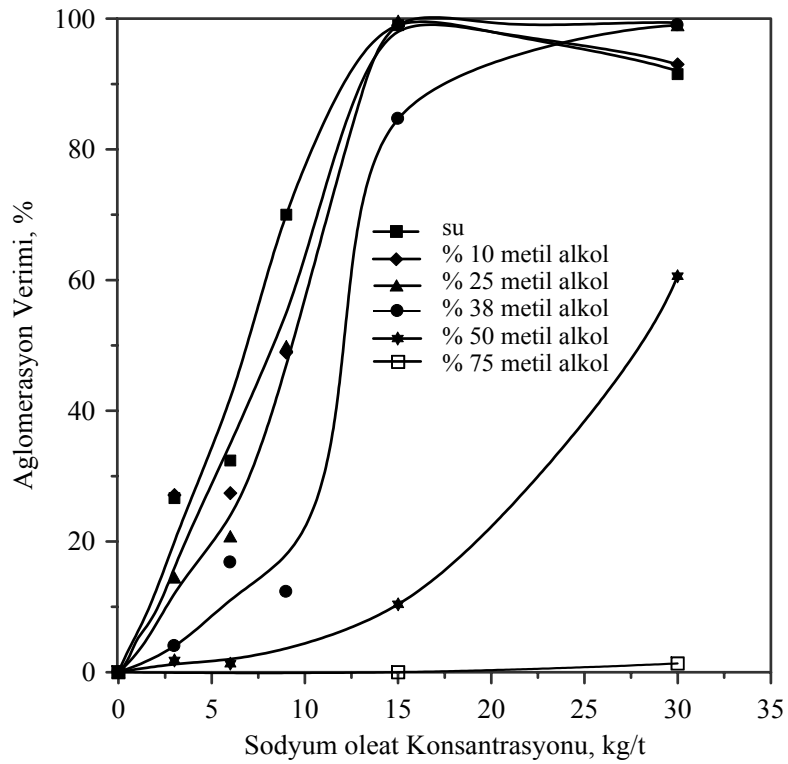


Şekil 4.49. Karıştırma hızının manyezitin yağ aglomerasyonuna etkisi.

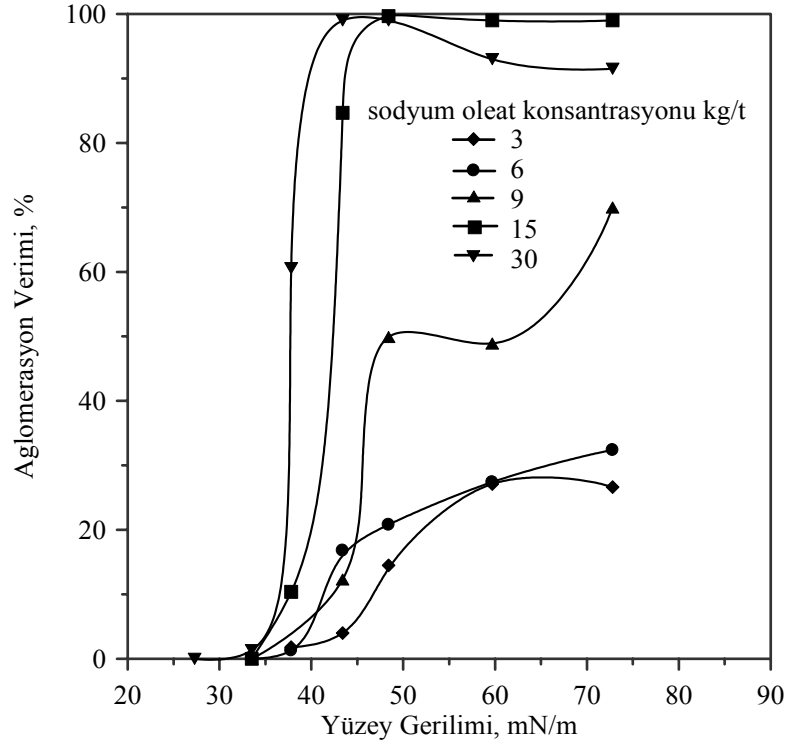
4.2.2.1. Manyezitin yağ aglomerasyonuna hidrofobisite ve yüzey geriliminin etkisi

Manyezitin yağ aglomerasyonuna yüzey geriliminin etkisini belirlemek amacıyla, farklı yüzey gerilimine sahip çözeltilerde ve yüzey aktif maddenin farklı konsantrasyonlarında (3 kg/ton, 6 kg/ton, 9 kg/ton, 15 kg/ton ve 30 kg/ton) çalışılmıştır. Deneylede gazyağı miktarı 2.67 g/dm^3 , karıştırma hızı ise 1250 dev/dak olarak sabit tutulmuştur. Farklı sodyum oleat konsantrasyonlarında elde edilen yağ aglomerasyonu deney sonuçları Şekil 4.50’de verilmiştir. Düşük sodyum oleat konsantrasyonlarında oluşan aglomeratların çapları çok küçük olup, büyük bir kısmı yıkama suyuyla parçalanarak elek altına geçmiştir. Yüzey aktif maddenin düşük konsantrasyonlarında taneler yeterli hidrofobisiteye ulaşamamış ve aglomerasyon verimi değerleri de düşük olmuştur. Sodyum oleatın yüksek konsantrasyonlarında ise aglomerasyon veriminin yüksek değerlere çıkması ile yeterli tane hidrofobisitesine ulaşıldığı söylenebilir. Şekil 4.51’de ise farklı sodyum oleat konsantrasyonlarında yüzey gerilimine bağlı olarak manyezitin yağ

aglomerasyonunun değişimi verilmiştir. Şekil 4.51'den görüldüğü gibi çözelti yüzey gerilimi belirli bir değerin altına indiği zaman yağ aglomerasyonu gerçekleşmemektedir ki bu değer mineralin yağ aglomerasyonu için kritik çözelti yüzey gerilimi (γ_{c-a}) değerine karşılık gelmektedir. Yüzey geriliminin bu kritik değerlerinde bağlayıcı sıvı olarak kullanılan gazyağı, sıvı tarafından ıslatılmış olan manyezit yüzeylerini yeterince ıslatamamış ve dolayısı ile mineralin aglomerasyonu gerçekleşmemiştir.

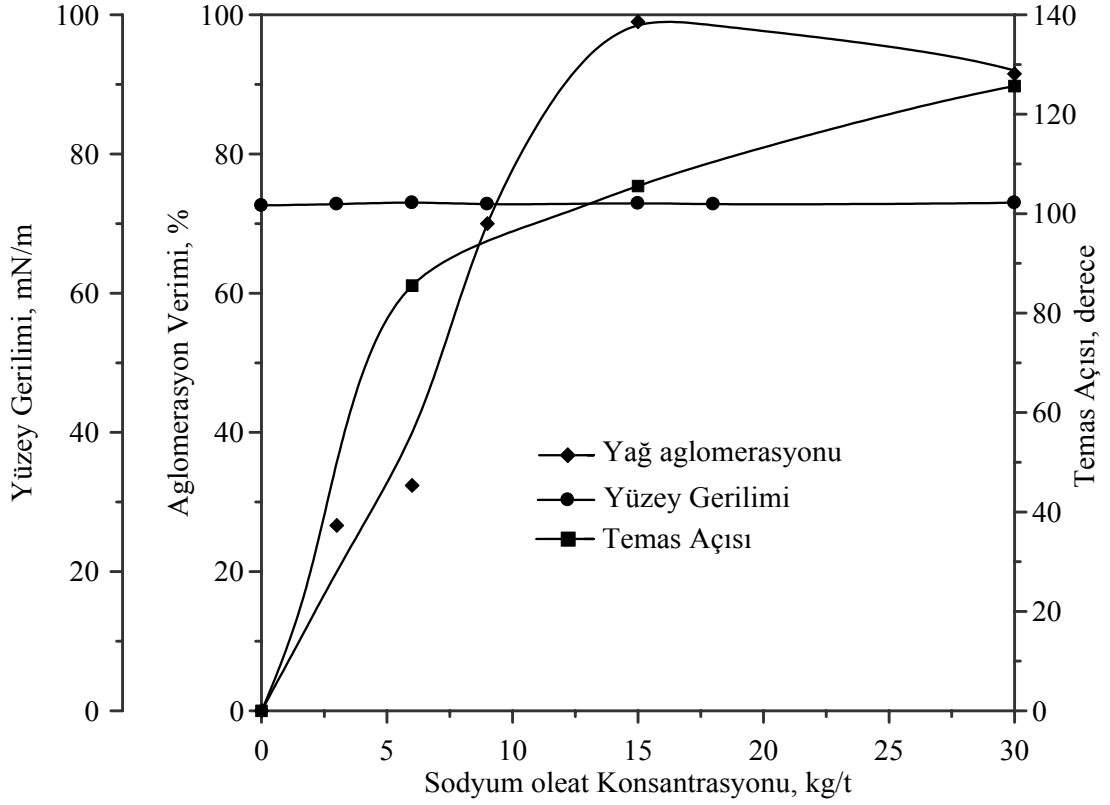


Şekil 4.50. Çeşitli yüzey gerilimine sahip çözeltelerde sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak manyezitin yağ aglomerasyonu.



Şekil 4.51. Farklı sodyum oleat konsantrasyonlarında yüzey gerilimine bağlı olarak manyezitin yağ aglomerasyonu.

Manyezitin sodyum oleat ilavesi ile tane hidrofobitesinin arttığı daha önceki bölümlerde belirtilmişti. Şekil 4.52'den artan sodyum oleat konsantrasyonu ile manyezitin aglomerasyon veriminin artan temas açlarına paralel olarak artması ile bu durum daha belirgin olarak görülmektedir. Yine Şekil 4.52'den artan sodyum oleat konsantrasyonu ile süspansiyonun yüzey geriliminde fazla bir değişiklik olmadığı görülmektedir.



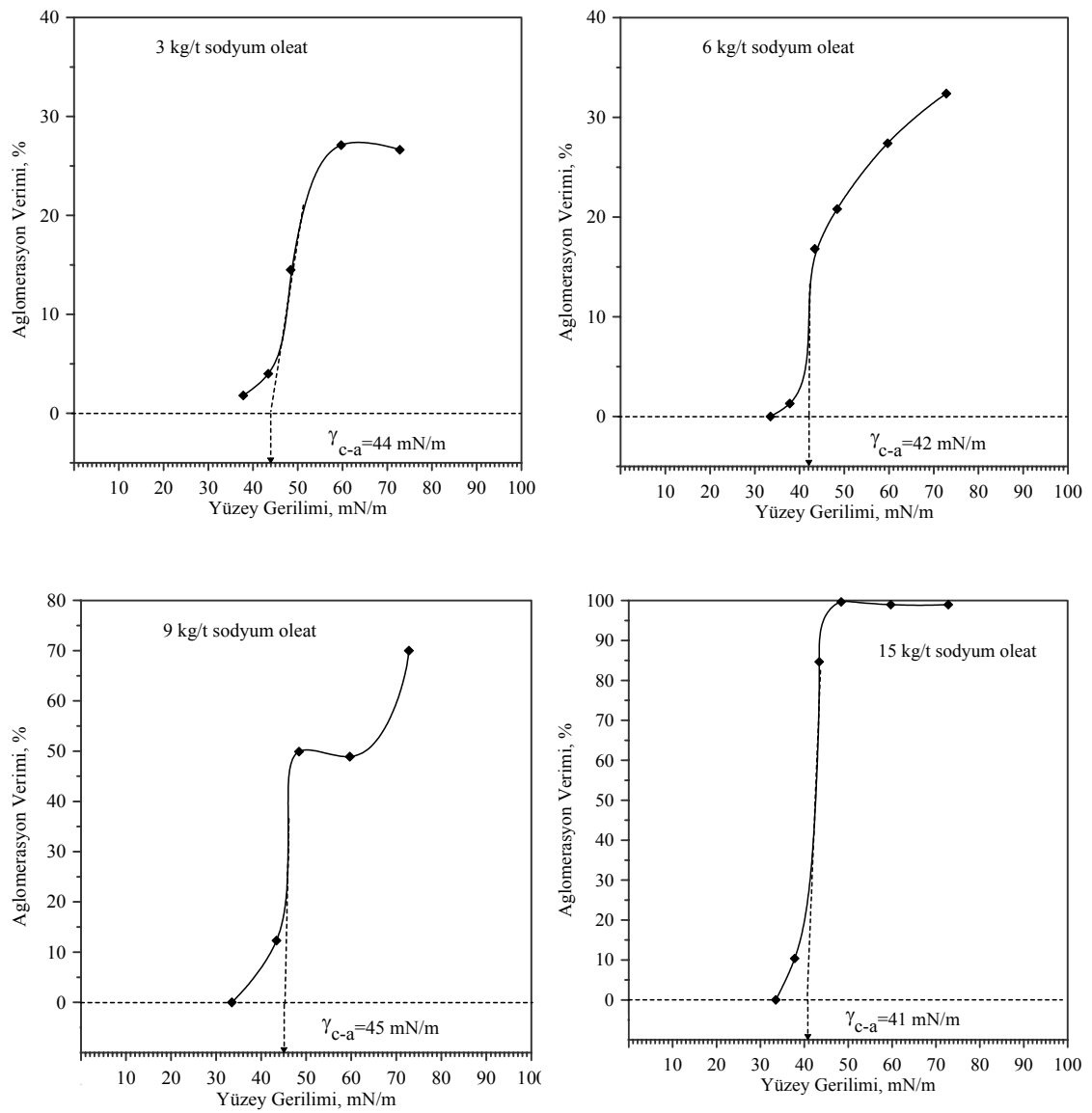
Şekil 4.52. Sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak manyezitin yağ aglomerasyonu, temas açısı ve yüzey geriliminin değişimi.

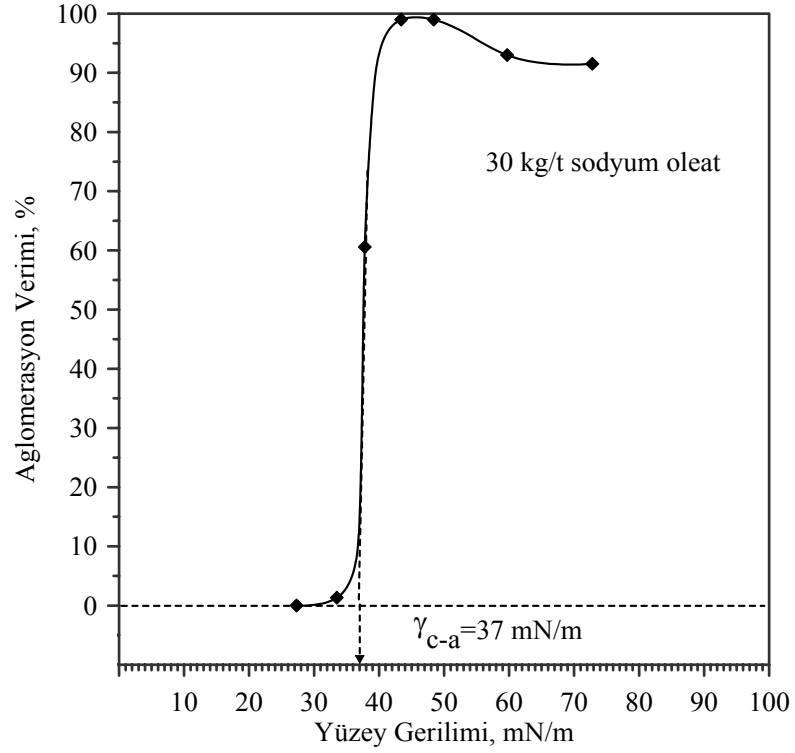
4.2.2.2. Manyezitin yağ aglomerasyonu için kritik çözelti yüzey gerilimi (γ_{c-a}) değerlerinin belirlenmesi

Manyezitin kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c) değerleri daha önceki bölümlerde yüzey aktif maddenin farklı konsantrasyonları için temas açısı ölçümü ve makaslama flokülasyonu yöntemleri kullanılarak bulunmuştu. Bu bölümde ise yine sodyum oleatın farklı konsantrasyon değerlerinde yağ aglomerasyonu için kritik çözelti yüzey gerilimi değeri olan γ_{c-a} değerleri belirlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.6'da ve Şekil 4.53'de verilmiştir

Tablo 4.6. Çeşitli sodyum oleat konsantrasyonlarında manyezitin γ_{c-a} değerleri.

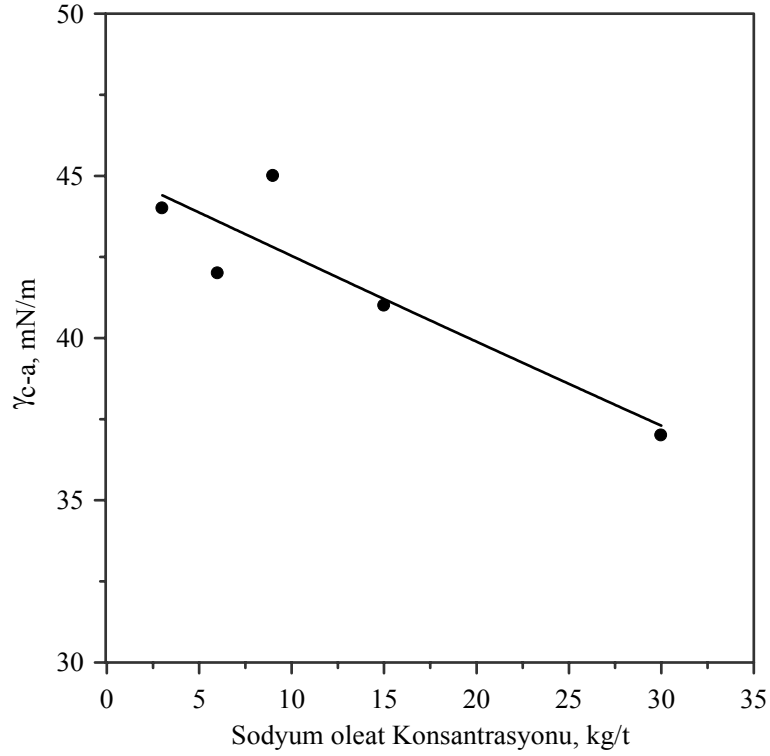
Sodyum oleat konsantrasyonu (kg/t)	γ_{c-a} (mN/m)
3	44
6	42
9	45
15	41
30	37

Şekil 4.53. Çeşitli sodyum oleat konsantrasyonlarında manyezitin γ_{c-a} değerleri.



Şekil 4.53. Devamı

Şekil 4.54'te manyezit minerali için belirlenen γ_{c-a} değerlerinin sodyum oleat konsantrasyonu ile değişimi görülmektedir. Manyezitin γ_{c-a} değerleri artan yüzey aktif madde konsantrasyonu ile selestit mineraline benzer olarak azalmıştır. Sodyum oleatın düşük konsantrasyonlarında manyezitin γ_{c-a} değerleri daha yüksek olup, oleat konsantrasyonunun artmasıyla γ_{c-a} değerleri de azalmıştır. Sodyum oleat konsantrasyonunun artmasıyla manyezitin hidrofobisitesi de artmış ve buna bağlı olarak aglomerasyonun mümkün olabildiği çözelti yüzey gerilimi yani γ_{c-a} değerleri de azalmıştır.

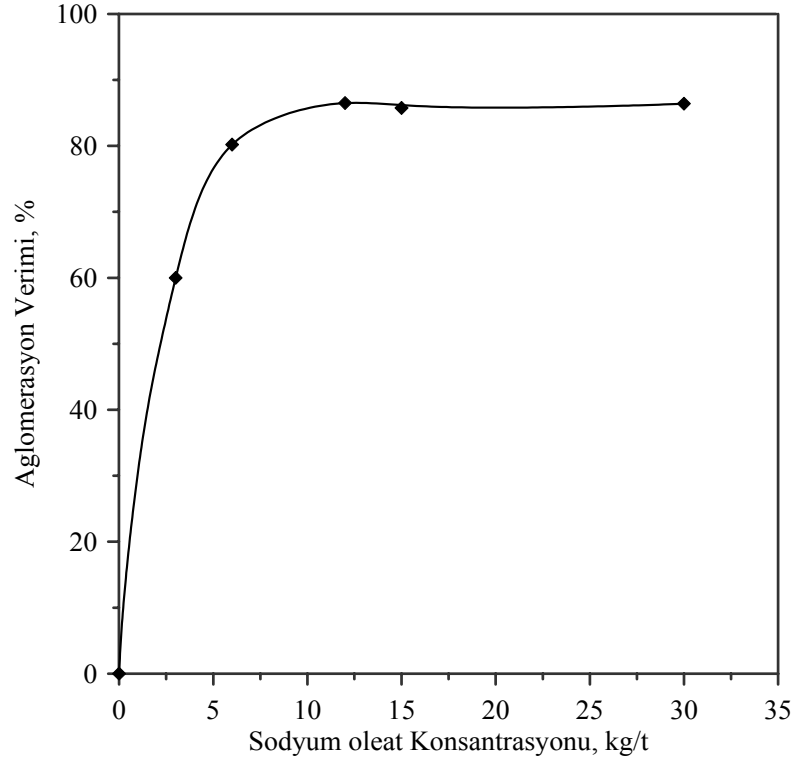


Şekil 4.54. Sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak manyezit için γ_{c-a} değerlerinin değişimi.

4.2.3. Dolomitin yağ aglomerasyonu

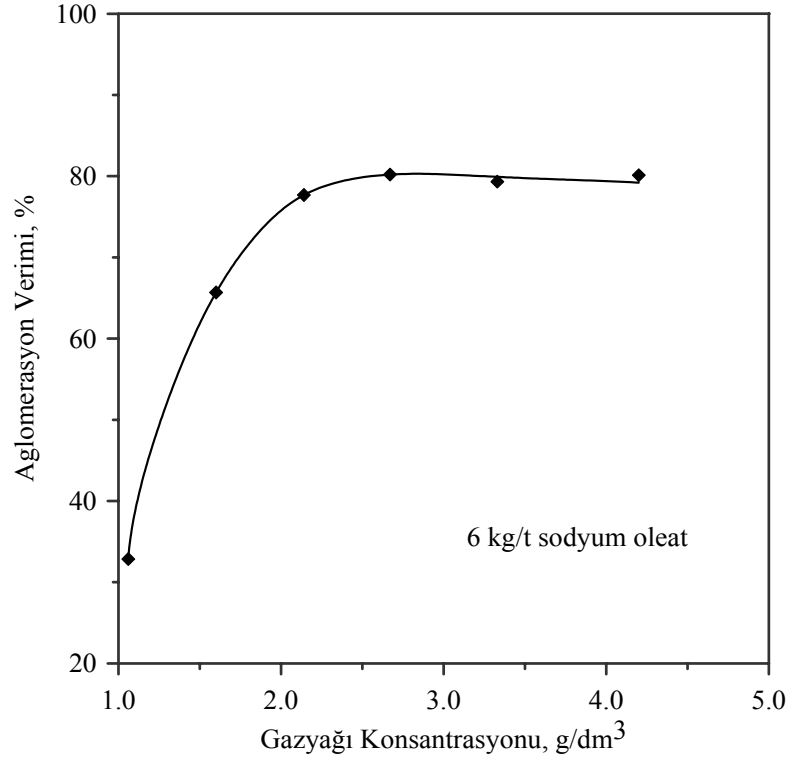
Dolomitin yağ aglomerasyonu üzerine hidrofobisite ve yüzey geriliminin etkisinin araştırılması öncesinde, sodyum oleat konsantrasyonu, gazyağı konsantrasyonu ve karıştırma hızının aglomerasyon işlemine etkisi incelenmiştir. Yağ aglomerasyonu deneyleri süspansiyonun doğal pH değerinde (pH= 9.7) yürütülmüştür.

Sodyum oleat konsantrasyonunun dolomitin yağ aglomerasyonu üzerine etkisi 1500 dev/dak karıştırma hızında 2.67 g/dm^3 gazyağı konsantrasyonu ile incelenmiş ve ulaşılan bulgular Şekil 4.55'te verilmiştir. Sodyum oleatın düşük konsantrasyonlarında selestit ve manyezite benzer olarak dolomit mineralinin de yağ aglomerasyonu verimi düşük olmaktadır. Oleat konsantrasyonun artmasıyla dolomit taneleri yeterince hidrofobik hale gelmiş buna bağlı olarak da yağ aglomerasyonu verimi de artmıştır.



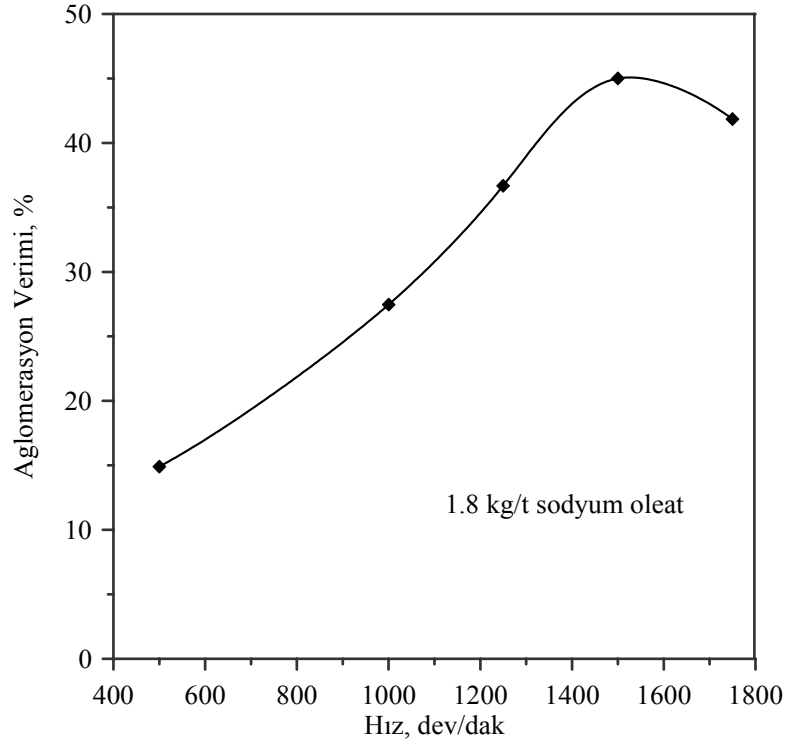
Şekil 4.55. Sodyum oleat konsantrasyonunun dolomitin yağ aglomerasyonuna etkisi.

Gazyağı konsantrasyonunun dolomitin yağ aglomerasyonu üzerine etkisi 1500 dev/dak karıştırma hızında 6 kg/ton sodyum oleat konsantrasyonu ile araştırılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.56'da verilmiştir. Şekil 4.56'dan görüldüğü gibi gazyağı konsantrasyonunun artırılmasıyla aglomerasyon verimi de artmış ancak 2.67 g/dm³'lük konsantrasyondan sonra ise neredeyse sabit kalmıştır. Dolayısıyla, dolomitin yağ aglomerasyonu için uygun gazyağı konsantrasyonunun 2.67 g/dm³ olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.56. Gazyağı konsantrasyonunun dolomitin yağ aglomerasyonuna etkisi.

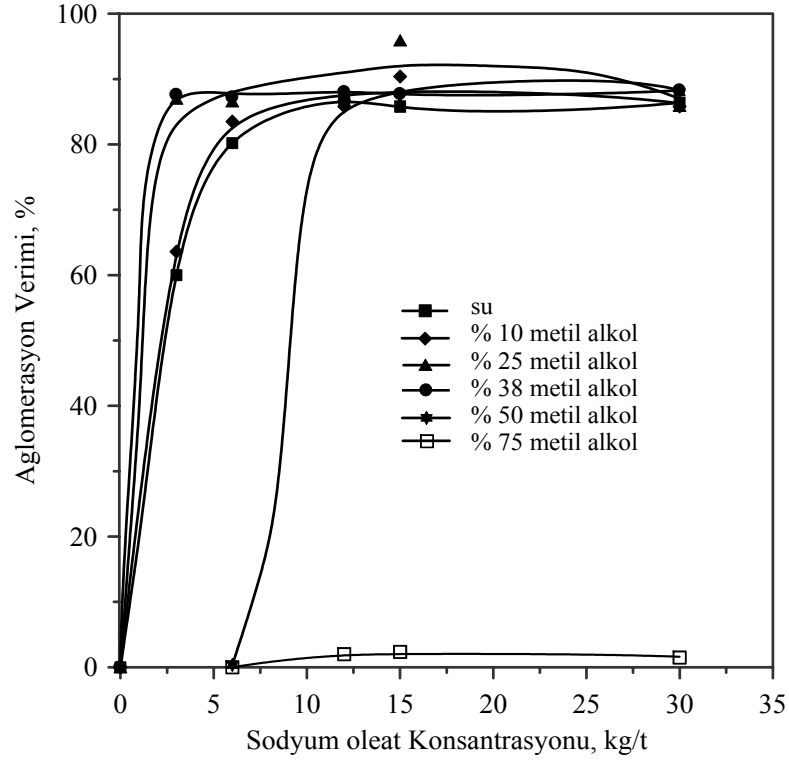
Karıştırma hızının dolomitin yağ aglomerasyonuna etkisi 1.8 kg/t sodyum oleat ve 2.67 g/dm³ gazyağı konsantrasyonu varlığında incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.57’de verilmiştir. Karıştırma hızı arttıkça yağ aglomerasyonu verimi de artmıştır. Şekil 4.57’den dolomitin yağ aglomerasyonu için 1500 dev/dak’lık bir karıştırma hızının uygun olduğu görülmektedir.



Şekil 4.57. Karıştırma hızının dolomit yağ aglomerasyonuna etkisi.

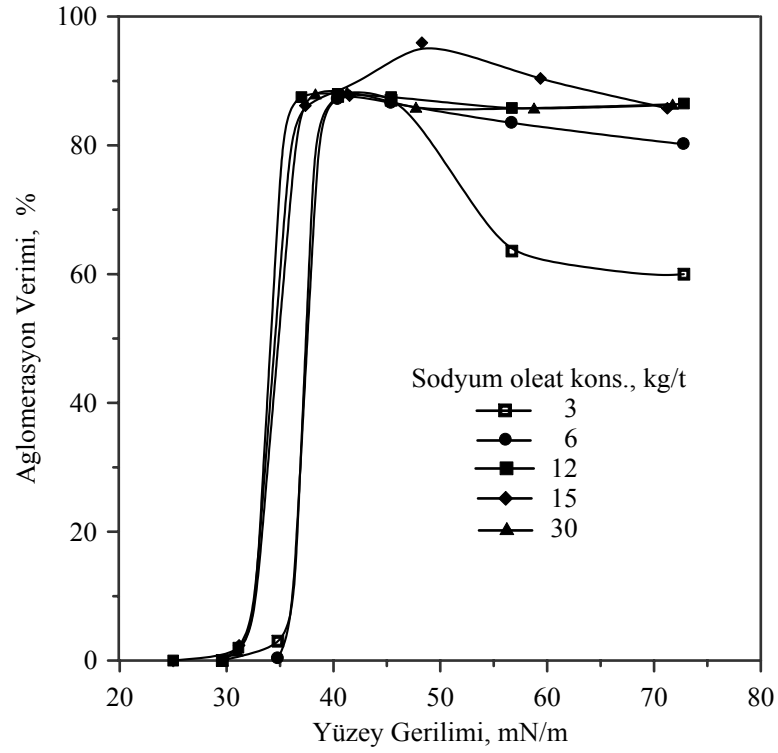
4.2.3.1. Dolomit yağ aglomerasyonuna hidrofobisite ve yüzey geriliminin etkisi

Dolomit yağ aglomerasyonuna yüzey geriliminin etkisini belirlemek amacıyla selestit ve manyezit minerallerine benzer olarak, farklı yüzey gerilimine sahip çözeltilerde ve yüzey aktif maddenin farklı konsantrasyonlarında (3 kg/ton, 6 kg/ton, 12 kg/ton, 15 kg/ton ve 30 kg/ton) çalışılmıştır. Deneylerde gazyağı miktarı 2.67 g/dm^3 , karıştırma hızı ise 1500 dev/dak olarak sabit tutulmuştur. Farklı sodyum oleat konsantrasyonlarında elde edilen yağ aglomerasyonu deney sonuçları Şekil 4.58'de verilmiştir. Şekil 4.58'den görüldüğü gibi, metil alkolün ve sodyum oleatın düşük konsantrasyonlarında aglomerasyon verimi oldukça yüksek değerlere ulaşmıştır. Ancak kullanılan çözeltinin yüzey gerilimi aglomerasyonun başarısını etkileyen önemli bir parametre olmuştur.



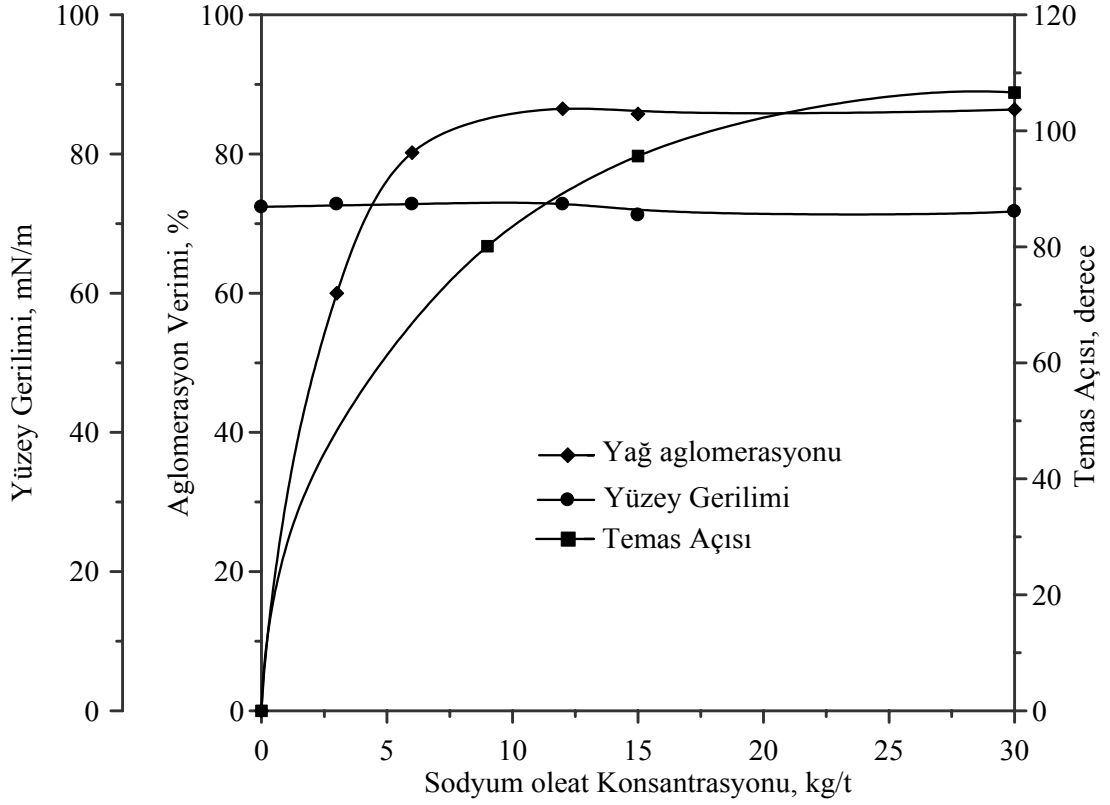
Şekil 4.58. Çeşitli yüzey gerilimine sahip çözeltilerde sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak dolomit yağ aglomerasyonu.

Şekil 4.59’da farklı sodyum oleat konsantrasyonlarında yüzey gerilimine bağlı olarak dolomit yağ aglomerasyonunun değişimi verilmiştir. Yüzey geriliminin azalmasıyla başlangıçta yağ aglomerasyonu değişimleri çok az bir değişim göstermiş, ancak kritik bir değerde aglomerasyon işleminin başarısı hızla aniden düşerek sıfıra yaklaşmıştır.



Şekil 4.59. Farklı sodyum oleat konsantrasyonlarında yüzey gerilimine bağlı olarak dolomitin yağ aglomerasyonu.

Sodyum oleat konsantrasyonunun artışı ile dolomitin yağ aglomerasyonundaki artış, temas açıları ile karşılaştırmalı olarak Şekil 4.60'da verilmiştir. Yine Şekil 4.60'dan artan sodyum oleat konsantrasyonu ile süspansiyonun yüzey geriliminde fazla bir değişiklik olmadığı görülmektedir.



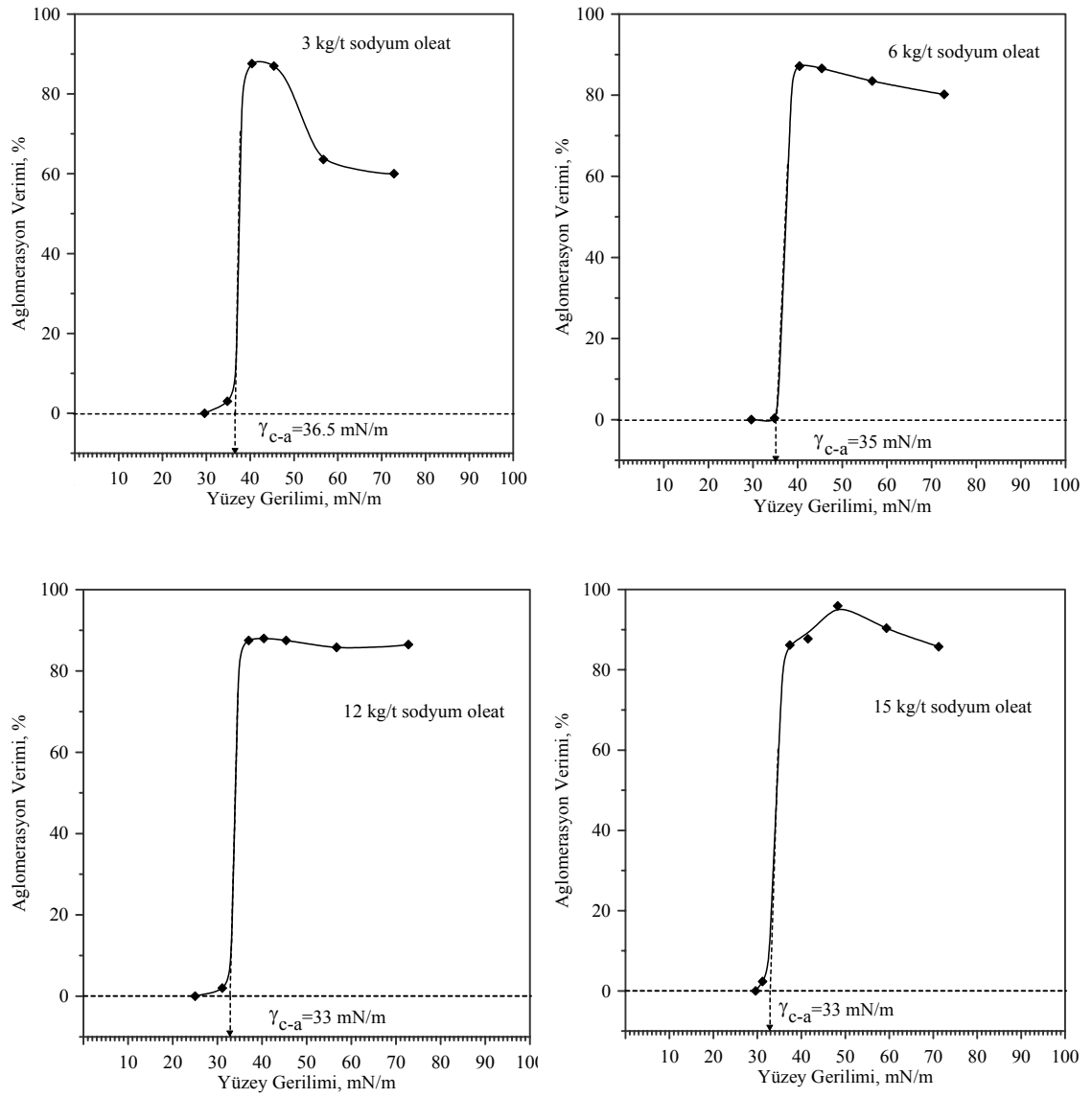
Şekil 4.60. Sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak dolomitin yağ aglomerasyonu, temas açısı ve yüzey geriliminin değişimi.

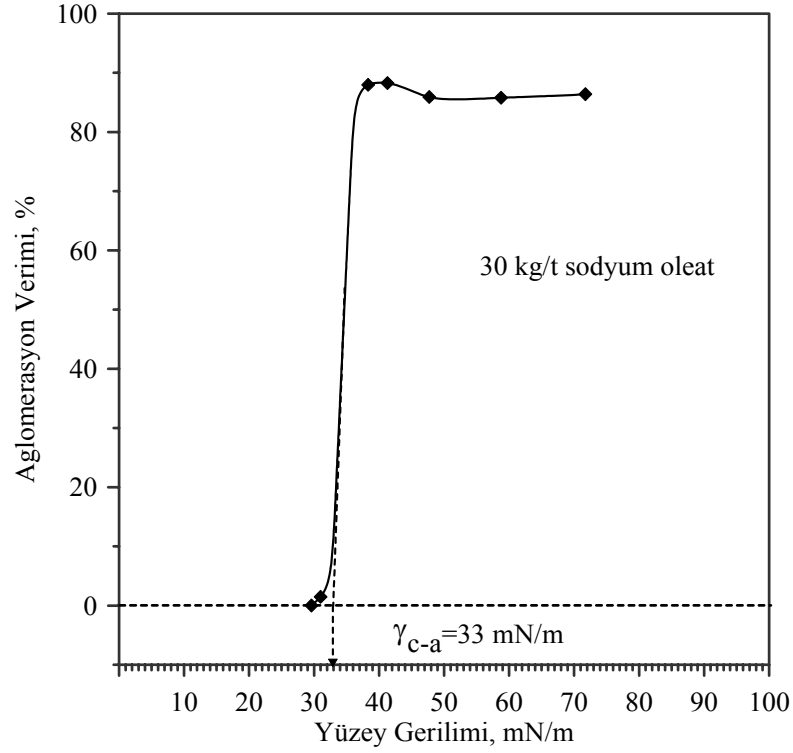
4.2.3.2. Dolomitin yağ aglomerasyonu için kritik çözelti yüzey gerilimi (γ_{c-a}) değerlerinin belirlenmesi

Bu bölümde, dolomitin yağ aglomerasyonunun oluşmaya başladığı kritik çözelti yüzey gerilimi (γ_{c-a}) değerleri, sodyum oleatın farklı konsantrasyon değerlerinde belirlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.7’de ve Şekil 4.61’de verilmiştir.

Tablo 4.7. Çeşitli sodyum oleat konsantrasyonlarında dolomitin γ_{c-a} değerleri.

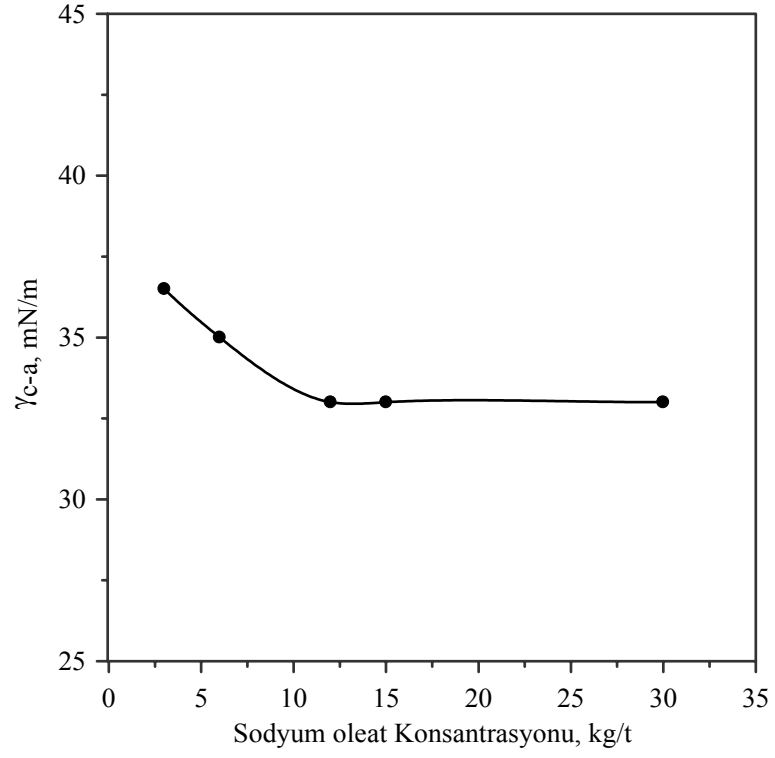
Sodyum oleat konsantrasyonu (kg/t)	γ_{c-a} (mN/m)
3	36.5
6	35
12	33
15	33
30	33

Şekil 4.61. Çeşitli sodyum oleat konsantrasyonlarında dolomitin γ_{c-a} değerleri.



Şekil 4.61. Devamı

Şekil 4.62’de dolomit minerali için belirlenen γ_{c-a} değerlerinin sodyum oleat konsantrasyonu ile değişimi görülmektedir. Dolomitin γ_{c-a} değerleri selestit ve manyezit minerallerine benzer olarak artan yüzey aktif madde konsantrasyonu ile azalmıştır. Sodyum oleatın düşük konsantrasyonlarında dolomitin γ_{c-a} değerleri daha yüksek olup, oleat konsantrasyonunun artmasıyla γ_{c-a} değerleri de azalmıştır. Oleat konsantrasyonunun artmasıyla dolomitin hidrofobisitesi de artmış ve buna bağlı olarak aglomerasyonun meydana gelebildiği çözelti yüzey gerilimi değerleri azalmış, dolayısıyla bunun ölçüsü olan γ_{c-a} değerleri düşmüştür.

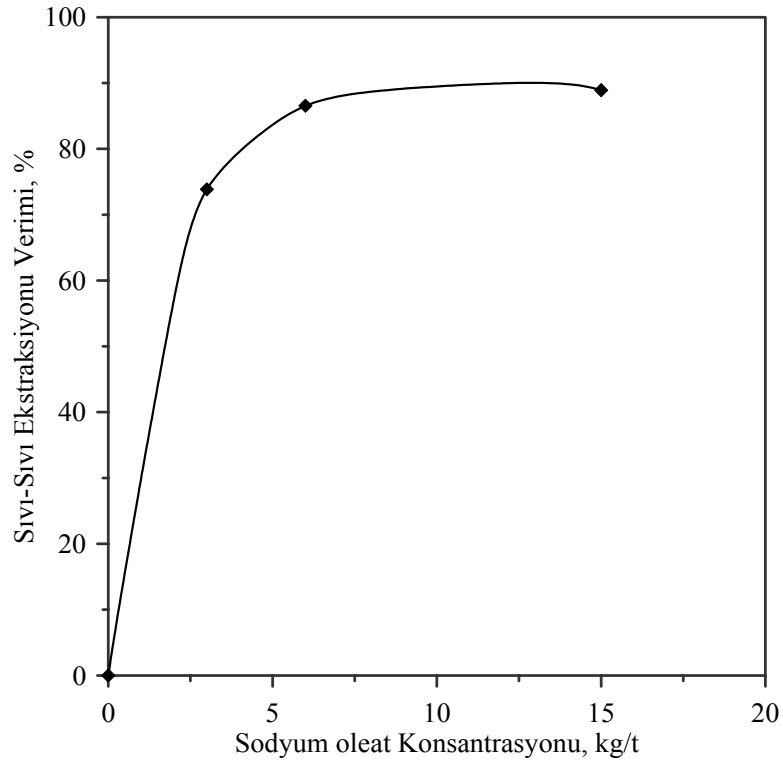


Şekil 4.62. Sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak dolomit için γ_{c-a} değerlerinin değişimi.

4.3. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonuna Hidrofobisite ve Yüzey Geriliminin Etkisi

4.3.1. Selestitin sıvı-sıvı ekstraksiyonu

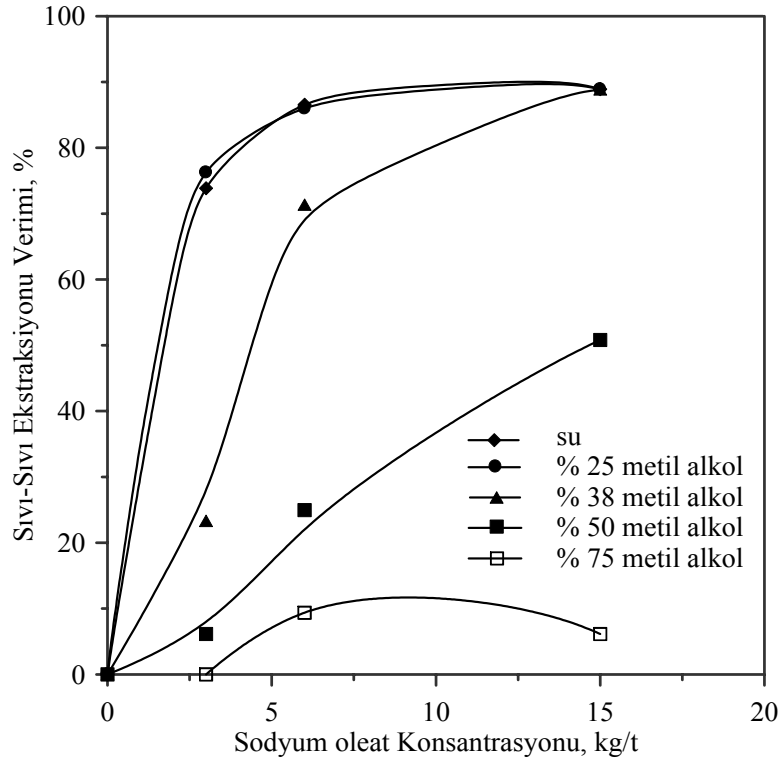
Selestitin sıvı-sıvı ekstraksiyonu üzerine hidrofobisite ve yüzey geriliminin etkisinin araştırılması çalışmalarında, makaslama flokülasyonu ve yağ aglomerasyonu işlemlerine benzer olarak deneyler, süspansiyonun doğal pH değerinde (pH= 8.8) yürütülmüştür. Öncelikle selestitin sıvı-sıvı ekstraksiyonuna sodyum oleat konsantrasyonunun etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.63'te verilmiştir. Şekil 4.63'e göre sodyum oleat konsantrasyonunun artmasıyla sıvı-sıvı ekstraksiyonu verimi de artmıştır.



Şekil 4.63. Sodyum oleat konsantrasyonunun selestitin sıvı-sıvı ekstraksiyonuna etkisi.

4.3.1.1. Selestitin sıvı-sıvı ekstraksiyonuna hidrofobisite ve yüzey geriliminin etkisi

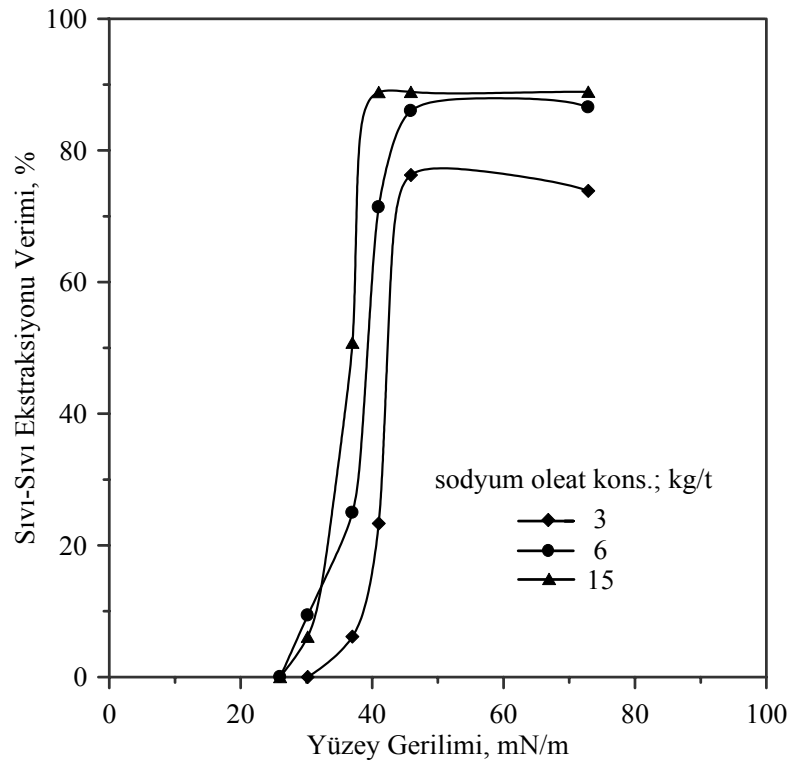
Selestitin sıvı-sıvı ekstraksiyonuna çözelti yüzey geriliminin etkisini belirlemek amacıyla, farklı yüzey gerilimine sahip çözeltilerde ve yüzey aktif maddenin farklı konsantrasyonlarında (3 kg/t, 6 kg/t ve 15 kg/t) çalışılmıştır. Bu konsantrasyon değerlerinde elde edilen verim değerleri Şekil 4.64'te verilmiştir. Şekil 4.64'ten görüldüğü gibi selestitin sıvı-sıvı ekstraksiyonu verimi her bir metil alkol konsantrasyonunda artan sodyum oleat konsantrasyonu ile artmıştır.



Şekil 4.64. Çeşitli yüzey gerilimine sahip çözeltilerde sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak selestitin sıvı-sıvı ekstraksiyonu.

Şekil 4.65'te selestitin farklı sodyum oleat konsantrasyonlarında yüzey gerilimine bağlı olarak sıvı-sıvı ekstraksiyonunun değişimi görülmektedir. Şekil 4.65'ten görüldüğü gibi, yüzey gerilimine bağlı olarak selestitin sıvı-sıvı ekstraksiyonu eğrileri birbirleriyle benzer bir eğilime sahip olup, yüzey geriliminin

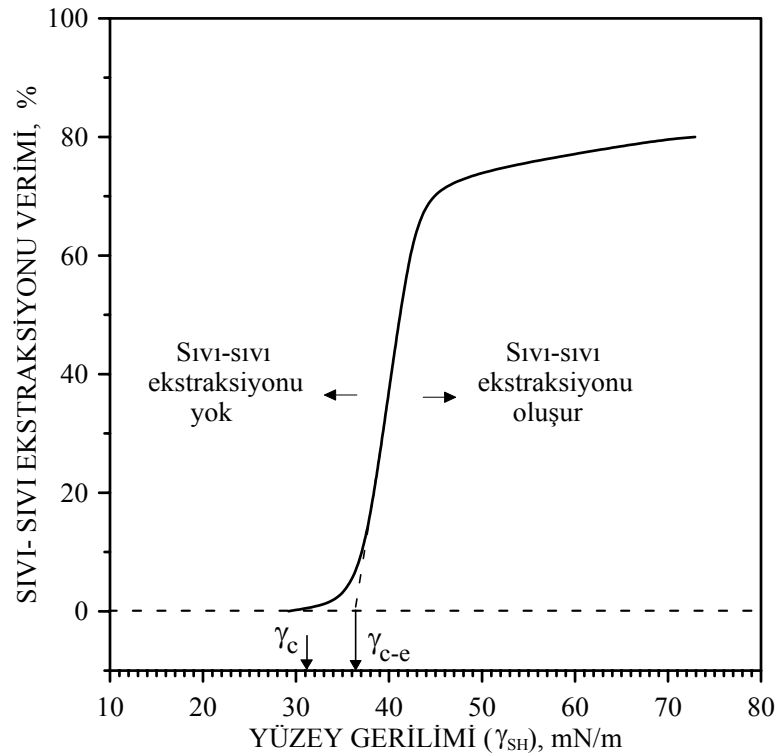
azalmasıyla azalmış ve belirli kritik bir değerden sonra aniden düşerek sıfıra yaklaşmıştır. Bu kritik yüzey gerilimi değerlerinin, yağ aglomerasyonu işlemi için bulunan kritik çözelti yüzey gerilimi değerleri olan γ_{c-a} değerlerine oldukça yakın olduğu gözlenmiştir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu yöntemi, meydana geliş prensibi bakımından yağ aglomerasyonu yöntemi ile benzerlikler içermektedir. Her iki yöntemde de tane hidrofobitesi önemli olup, hidrofobik tanelerin bir araya toplanması için yağ fazı kullanılmaktadır. Ancak, sıvı-sıvı ekstraksiyonu deneylerinden elde edilen bu kritik değer, elde edilmiş yöntemini ifade etmesi için “sıvı-sıvı ekstraksiyonu için kritik çözelti yüzey gerilimi (γ_{c-e})” olarak tanımlanmıştır.



Şekil 4.65. Farklı sodyum oleat konsantrasyonlarında yüzey gerilimine bağlı olarak selestitin sıvı-sıvı ekstraksiyonu.

Minerallerin sıvı-sıvı ekstraksiyonu işlemine çözelti yüzey geriliminin etkisi Şekil 4.66'daki gibi şematize edilebilir. Çözelti yüzey geriliminin sıvı-sıvı

ekstraksiyonu için kritik çözelti yüzey gerilimi (γ_{c-e}) değerinin altında olduğu durumda, hidrofobik tane yüzeyleri çözelti tarafından ıslatılmakta ve taneler gazyağı fazına geçememektedir. Bu nedenle bu kritik değerin altında sıvı-sıvı ekstraksiyonu işlemi gerçekleşmemektedir. Çözelti yüzey geriliminin, sıvı-sıvı ekstraksiyonu için kritik çözelti yüzey gerilimi (γ_{c-e}) değerinin üzerinde olduğu durumda ise taneler çözelti tarafından ıslatılmamakta ve başarılı bir sıvı-sıvı ekstraksiyonu gerçekleşmektedir. Bu kritik değerler, sıvı-sıvı ekstraksiyonu verim eğrisinin yaklaşık lineer olduğu kısmının γ_{SH} eksenine ekstrapolasyonu ile bulunmuştur.



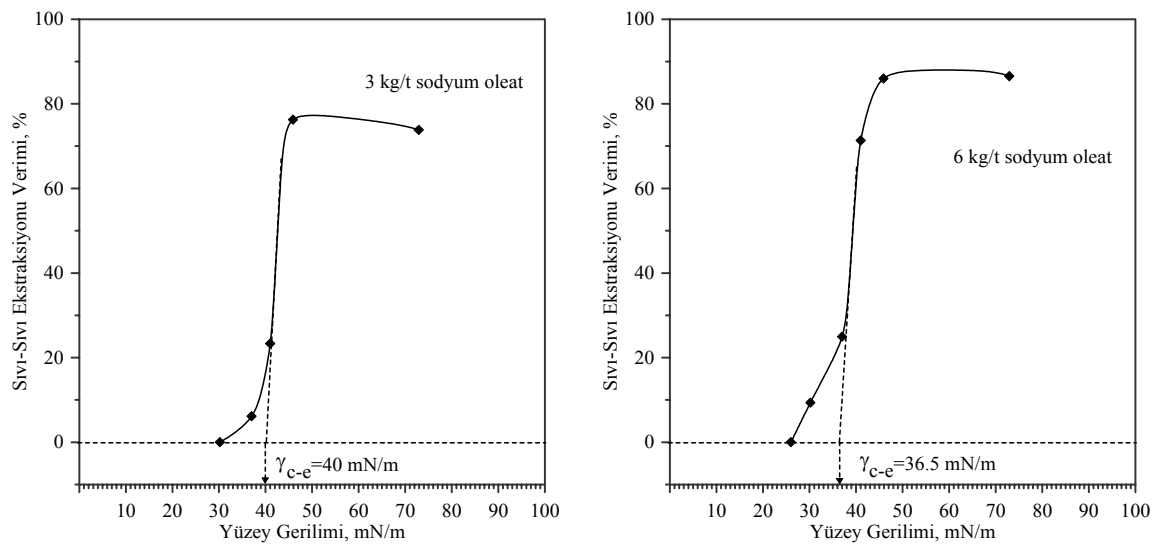
Şekil 4.66. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu işlemine çözelti yüzey geriliminin etkisi.

4.3.1.2. Selestitin sıvı-sıvı ekstraksiyonu için kritik çözelti yüzey gerilimi (γ_{c-e}) değerlerinin belirlenmesi

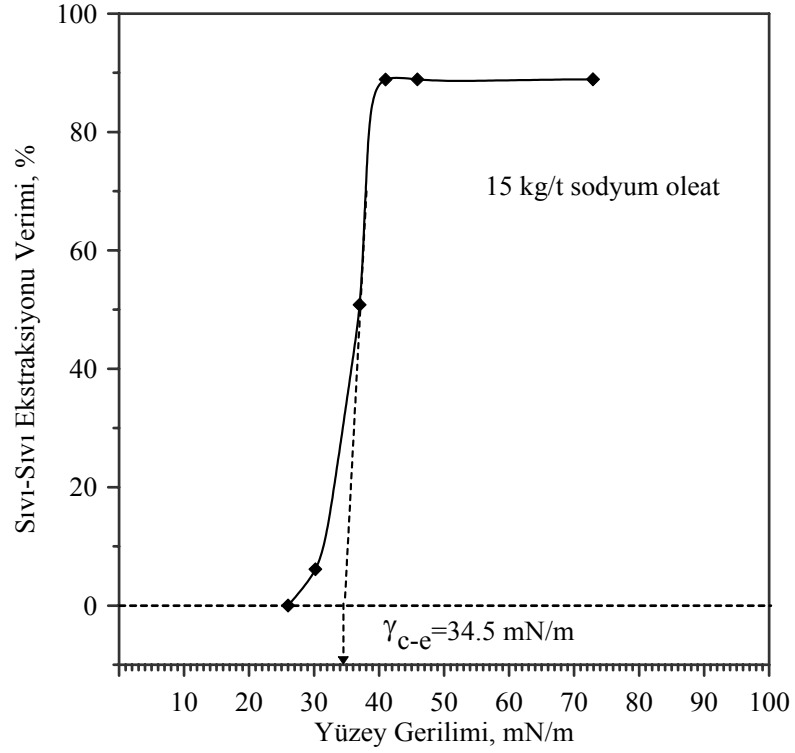
Daha önceki bölümlerde, selestitin sodyum oleatın farklı konsantrasyonları için kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c) ve yağ aglomerasyonu işleminin meydana geldiği kritik çözelti yüzey gerilimi (γ_{c-a}) değerleri bulunmuştu. Bu bölümde ise yine sodyum oleatın farklı konsantrasyonları için (3 kg/ton, 6 kg/ton ve 15 kg/ton) sıvı-sıvı ekstraksiyonu yönteminin meydana geldiği kritik çözelti yüzey gerilimi değerleri (γ_{c-e}) belirlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.8’de ve Şekil 4.67’de verilmiştir.

Tablo 4.8. Çeşitli sodyum oleat konsantrasyonlarında selestitin γ_{c-e} değerleri.

Sodyum oleat konsantrasyonu (kg/t)	γ_{c-e} (mN/m)
3	40
6	36.5
15	34.5

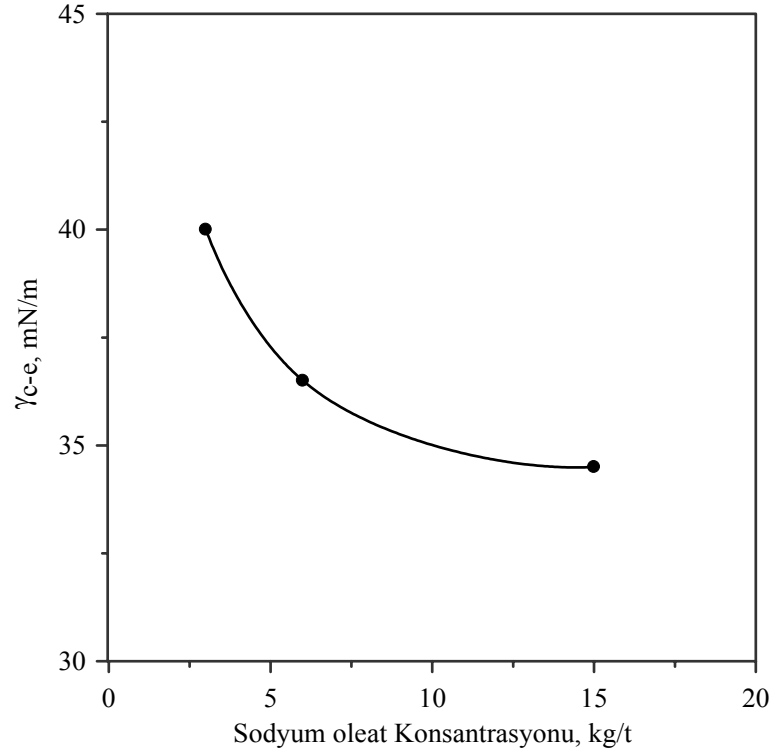


Şekil 4.67. Çeşitli sodyum oleat konsantrasyonlarında selestitin γ_{c-e} değerleri.



Şekil 4.67.Devamı

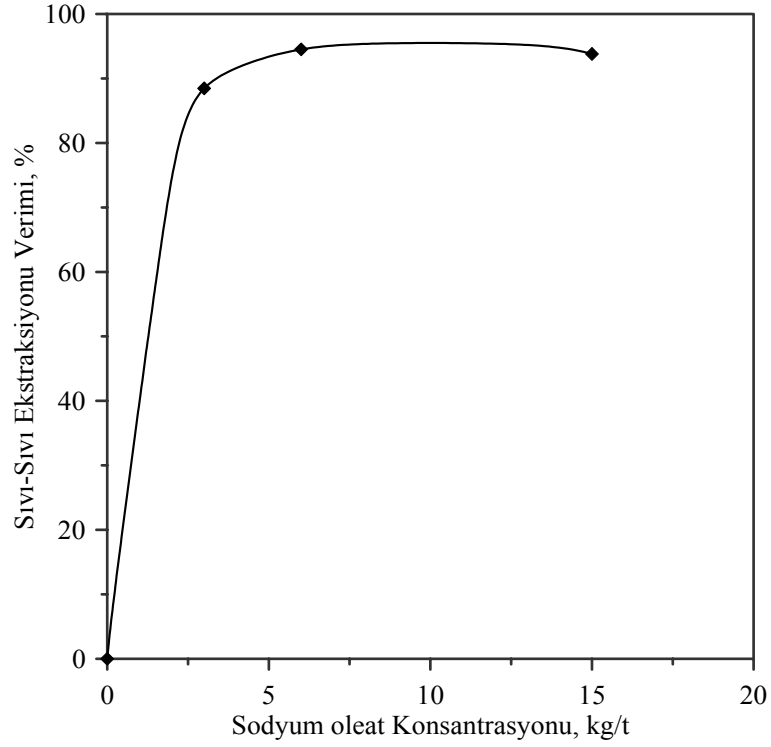
Şekil 4.68’de sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak selestit için belirlenen γ_{c-e} değerlerinin değişimi verilmektedir. Şekil 4.68’den sodyum oleat konsantrasyonu arttıkça selestitin γ_{c-e} değerinin azaldığı görülmektedir. Bu durum, artan sodyum oleat konsantrasyonu ile hidrofobikliğin artması neticesinde, daha düşük çözelti yüzey gerilimi değerlerinde sıvı-sıvı ekstraksiyonunun mümkün olduğunu ifade eder ki bunun ölçüsü olan γ_{c-e} değerleri de dolayısıyla azalmaktadır.



Şekil 4.68. Sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak selestitin γ_{c-e} değerlerinin değişimi.

4.3.2. Manyezitin sıvı-sıvı ekstraksiyonu

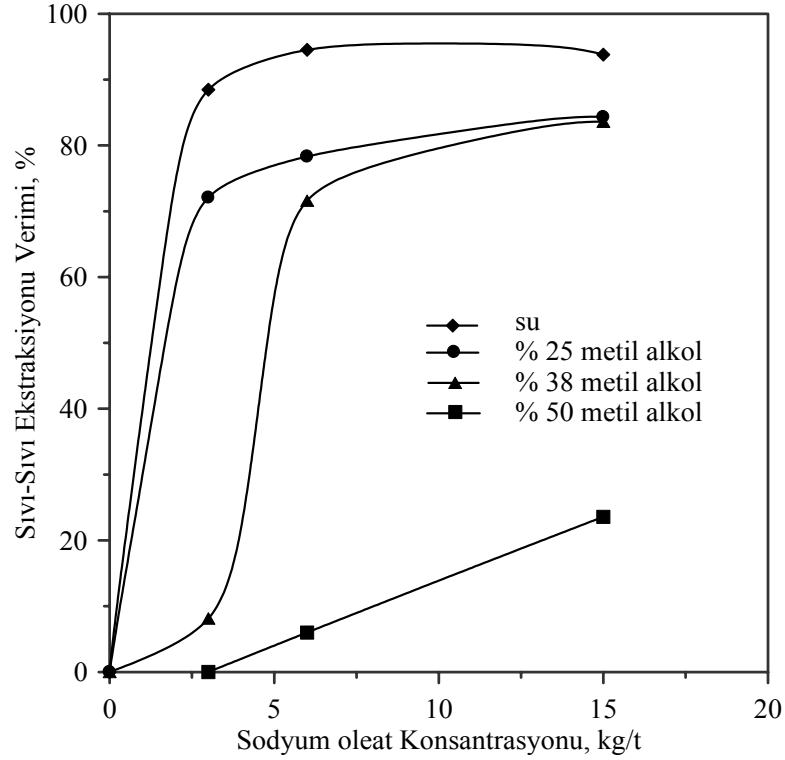
Manyezitin sıvı-sıvı ekstraksiyonu üzerine hidrofobisite ve yüzey geriliminin etkisinin araştırılması çalışmalarında, sıvı-sıvı ekstraksiyonu deneyleri süspansiyonun doğal pH değerinde (pH= 9.3) yürütülmüştür. Manyezitin sıvı-sıvı ekstraksiyonuna sodyum oleat konsantrasyonunun etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.69'da verilmiştir. Şekil 4.69'a göre manyezitin sıvı-sıvı ekstraksiyonu selestite benzer olarak, sodyum oleat konsantrasyonunun artmasıyla artmıştır.



Şekil 4.69. Sodyum oleat konsantrasyonunun manyezitin sıvı-sıvı ekstraksiyonu üzerine etkisi.

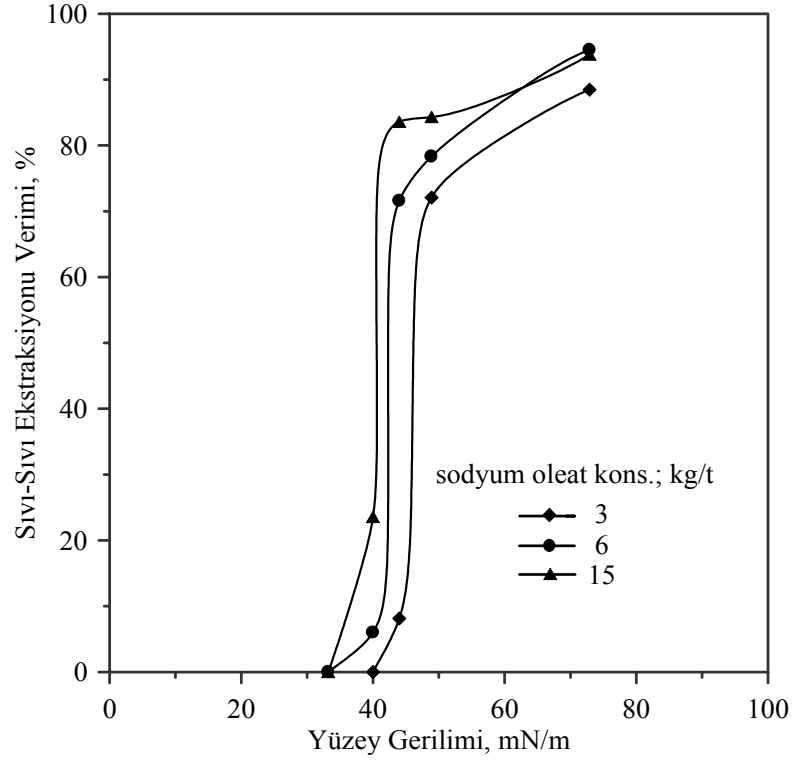
4.3.2.1. Manyezitin sıvı-sıvı ekstraksiyonuna hidrofobisite ve yüzey geriliminin etkisi

Manyezitin sıvı-sıvı ekstraksiyonuna çözelti yüzey geriliminin etkisini belirlemek amacıyla, farklı yüzey gerilimine sahip çözeltilerde ve yüzey aktif maddenin farklı konsantrasyonlarında (3 kg/t, 6 kg/t ve 15 kg/t) çalışılmıştır. Bu konsantrasyon değerlerinde elde edilen verim değerleri Şekil 4.70'de verilmiştir. Şekil 4.70'den görüldüğü gibi manyezitin sıvı-sıvı ekstraksiyonu verimi, selestite benzer olarak, her bir metil alkol derişiminde sodyum oleat konsantrasyonunun artışıyla artmıştır.



Şekil 4.70. Çeşitli yüzey gerilimine sahip çözeltilerde sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak manezitin sıvı-sıvı ekstraksiyonu.

Şekil 4.71’de ise farklı sodyum oleat konsantrasyonlarında yüzey gerilimine bağlı olarak manezitin sıvı-sıvı ekstraksiyonunun değişimi verilmiştir. Manezit mineralinde de yine selestite benzer olarak, sıvı-sıvı ekstraksiyonu verim değerleri belirli bir kritik çözelti yüzey gerilimi değerinden sonra sıfıra yaklaşmış ve bu değerden daha düşük yüzey gerilimi değerine sahip çözeltilerde sıvı-sıvı ekstraksiyonu işlemi gerçekleşmemiştir.



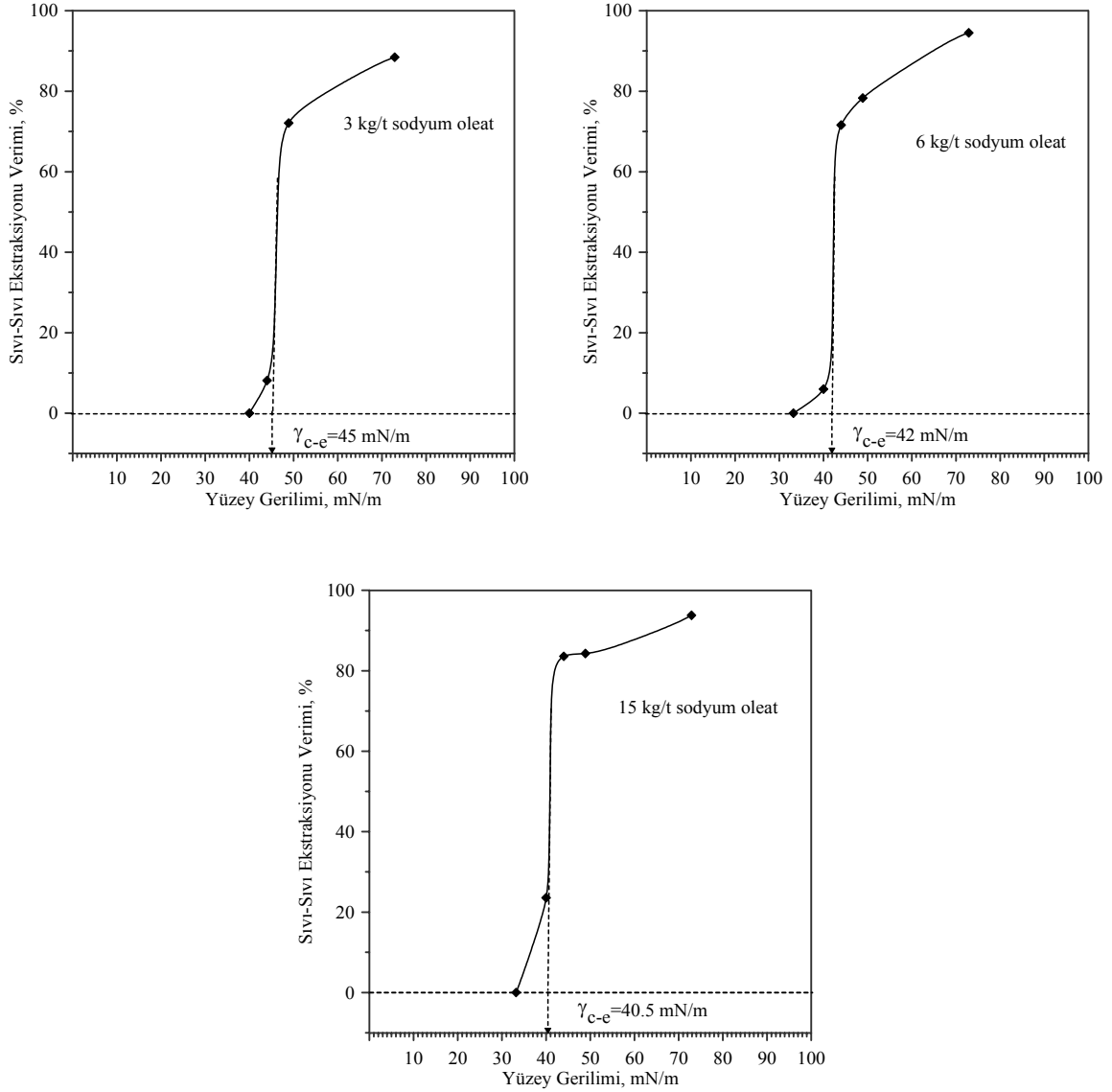
Şekil 4.71. Farklı sodyum oleat konsantrasyonlarında yüzey gerilimine bağlı olarak manyezitin sıvı-sıvı ekstraksiyonu.

4.3.2.2. Manyezitin sıvı-sıvı ekstraksiyonu için kritik çözelti yüzey gerilimi (γ_{c-e}) değerlerinin belirlenmesi

Manyezitin farklı sodyum oleat konsantrasyonlarında sıvı-sıvı ekstraksiyonu için kritik çözelti yüzey gerilimi (γ_{c-e}) değerleri belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.9'da ve Şekil 4.72'de verilmiştir.

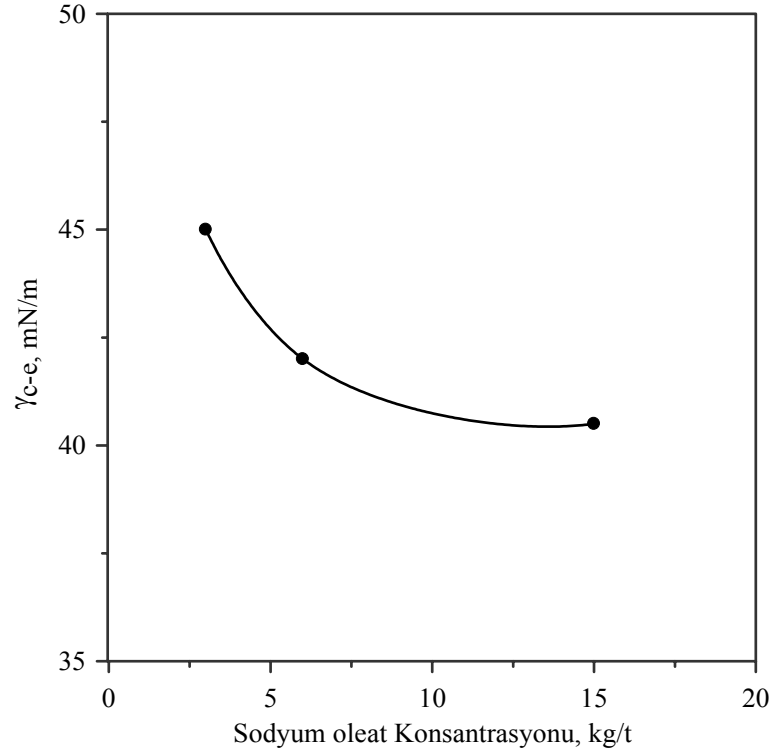
Tablo 4.9. Çeşitli sodyum oleat konsantrasyonlarında manyezitin γ_{c-e} değerleri.

Sodyum oleat konsantrasyonu (kg/t)	γ_{c-e} (mN/m)
3	45
6	42
15	40.5



Şekil 4.72. Çeşitli sodyum oleat konsantrasyonlarında manyezitin γ_{c-e} değerleri.

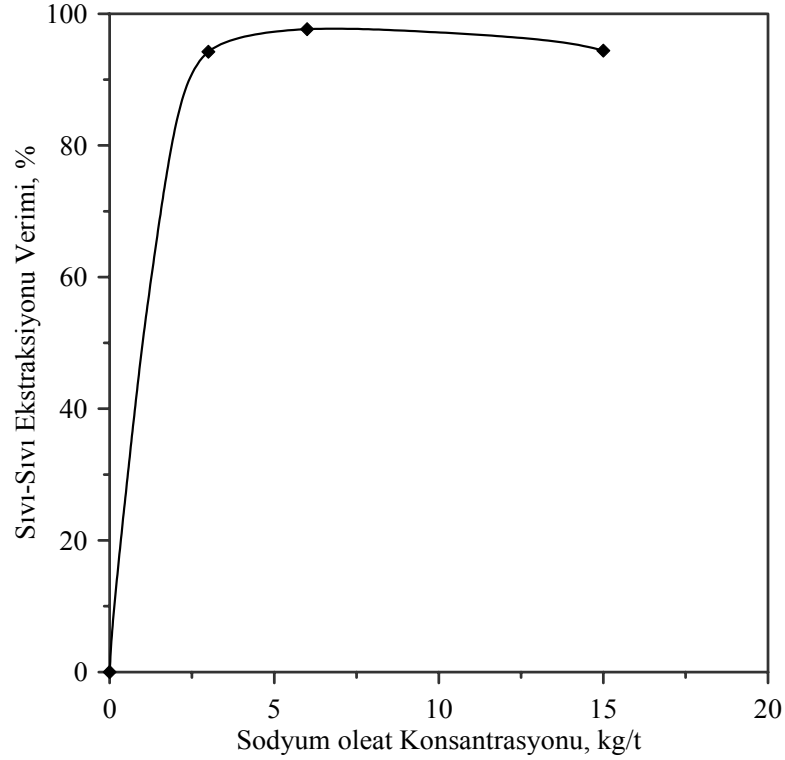
Şekil 4.73'te ise sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak manyezitin γ_{c-e} değerlerinin değişimi görülmektedir. Manyezitin γ_{c-e} değerleri, selestit mineraline benzer şekilde, artan sodyum oleat konsantrasyonu ile azalmıştır.



Şekil 4.73. Sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak manyezitin γ_{c-e} değerlerinin değişimi.

4.3.3. Dolomitin sıvı-sıvı ekstraksiyonu

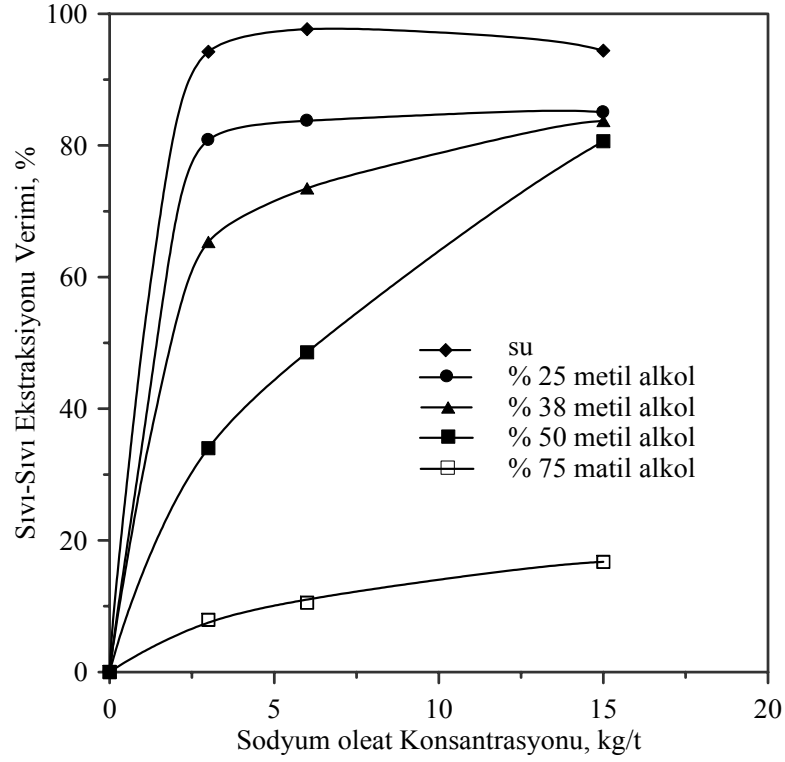
Dolomitin sıvı-sıvı ekstraksiyonu üzerine hidrofobisite ve yüzey geriliminin etkisinin araştırılması çalışmalarında, sıvı-sıvı ekstraksiyonu deneyleri süspansiyonun doğal pH değerinde (pH= 9.7) yürütülmüştür. Selestit ve manyezit minerallerine benzer olarak dolomitin sıvı-sıvı ekstraksiyonuna sodyum oleat konsantrasyonunun etkisi incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.74'te verilmiştir. Şekil 4.74'ten görüldüğü gibi, sodyum oleat konsantrasyonunun artmasıyla sıvı- sıvı ekstraksiyonu verimi de artmıştır. Yüzey aktif maddenin çok düşük konsantrasyonunda sıvı-sıvı ekstraksiyonu verimi çok yüksek değerlere ulaşmış, daha yüksek konsantrasyonlarda ise nispeten sabit kalmıştır.



Şekil 4.74. Sodyum oleat konsantrasyonunun dolomitin sıvı-sıvı ekstraksiyonu üzerine etkisi.

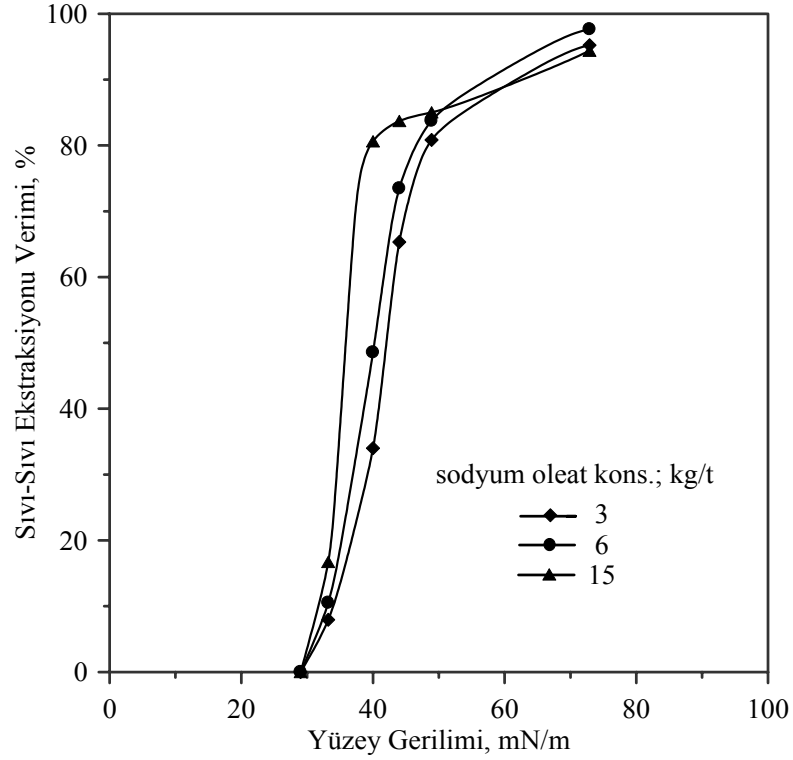
4.3.3.1. Dolomitin sıvı-sıvı ekstraksiyonuna hidrofobisite ve yüzey geriliminin etkisi

Dolomitin sıvı-sıvı ekstraksiyonuna çözelti yüzey geriliminin etkisini belirlemek amacıyla, farklı yüzey gerilimine sahip çözeltilerde ve yüzey aktif maddenin farklı konsantrasyonlarında (3 kg/t, 6 kg/t ve 15 kg/t) çalışılmıştır. Bu konsantrasyon değerlerinde elde edilen verim değerleri Şekil 4.75'te verilmiştir. Şekil 4.75'ten görüldüğü gibi dolomitin sıvı-sıvı ekstraksiyonu verimi, selestit ve manyezit minerallerine benzer olarak, her bir metil alkol derişimi için, sodyum oleat konsantrasyonunun artmasıyla artmıştır.



Şekil 4.75. Çeşitli yüzey gerilimine sahip çözeltilerde sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak dolomitin sıvı-sıvı ekstraksiyonu.

Şekil 4.76'da ise dolomitin sıvı-sıvı ekstraksiyonu veriminin farklı sodyum oleat konsantrasyonlarında yüzey gerilimine bağlı olarak değişimi görülmektedir. Şekil 4.76'dan görüldüğü gibi yüzey gerilimine bağlı olarak dolomitin sıvı-sıvı ekstraksiyonu eğrileri, selestit ve manyezit minerallerinde olduğu gibi, yüzey gerilimin azalmasıyla azalarak belirli kritik bir değerden sonra ise sıfıra yaklaşmıştır.



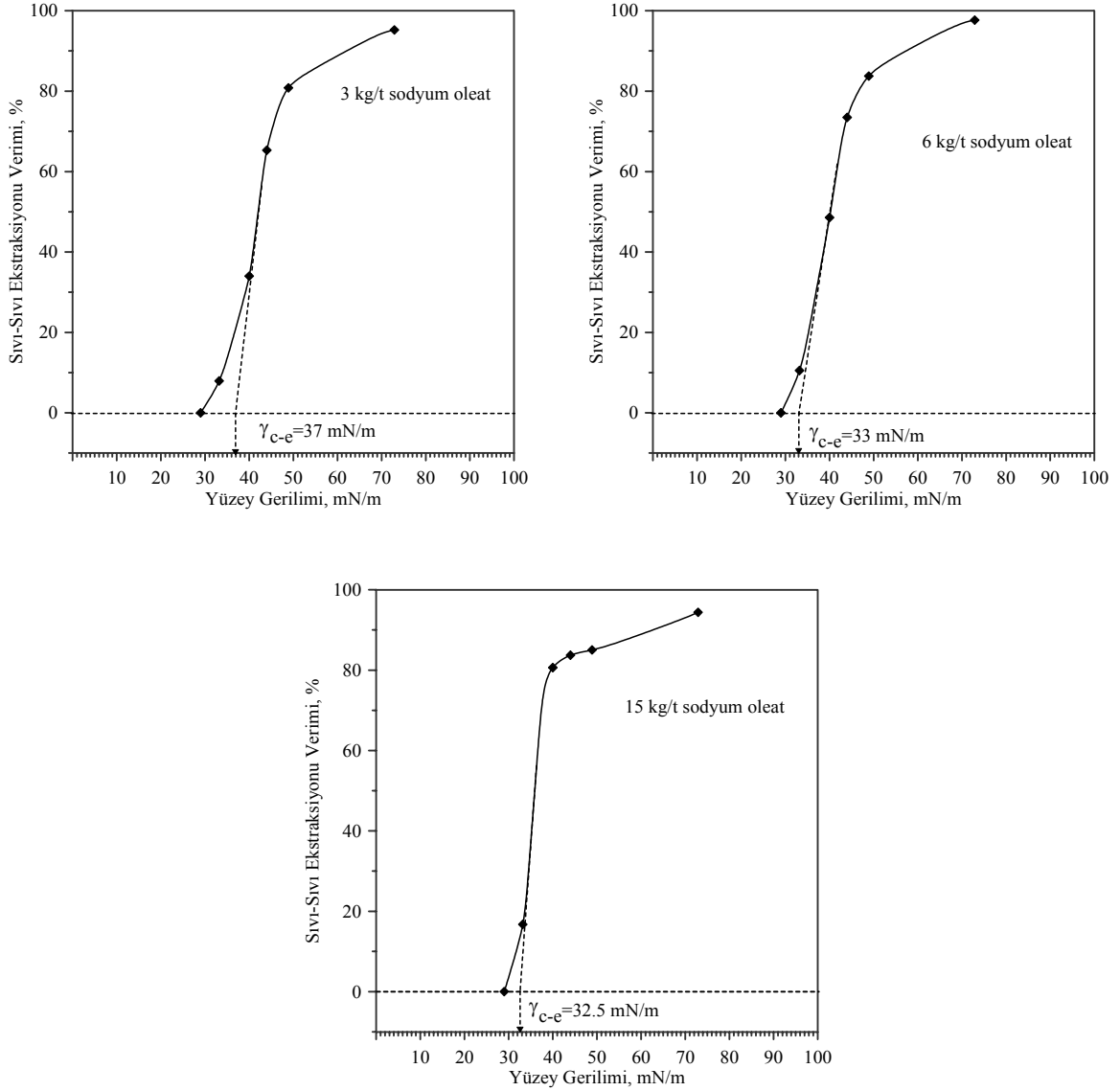
Şekil 4.76. Farklı sodyum oleat konsantrasyonlarında yüzey gerilimine bağlı olarak dolomitin sıvı-sıvı ekstraksiyonu.

4.3.3.2. Dolomitin sıvı-sıvı ekstraksiyonu için kritik çözelti yüzey gerilimi (γ_{c-e}) değerlerinin belirlenmesi

Dolomit mineralinin sıvı-sıvı ekstraksiyonunu için kritik çözelti yüzey gerilimi (γ_{c-e}) değerleri sodyum oleatın farklı konsantrasyonları için belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.10'da ve Şekil 4.77'de verilmiştir.

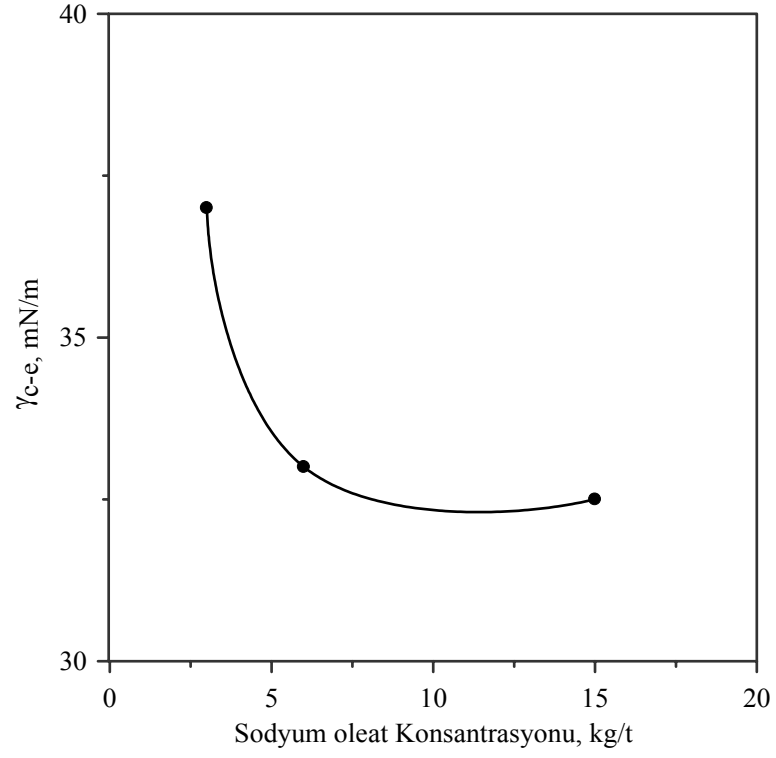
Tablo 4.10. Çeşitli sodyum oleat konsantrasyonlarında dolomitin γ_{c-e} değerleri.

Sodyum oleat konsantrasyonu (kg/t)	γ_{c-e} (mN/m)
3	37
6	33
15	32.5



Şekil 4.77. Çeşitli sodyum oleat konsantrasyonlarında dolomitin γ_{c-e} değerleri.

Dolomit mineralinin sıvı-sıvı ekstraksiyonu için belirlenen kritik çözelti yüzey gerilimi (γ_{c-e}) değerlerinin sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi Şekil 4.78’de verilmiştir. Şekil 4.78’den görüldüğü gibi sodyum oleat konsantrasyonunun artmasıyla dolomitin tane hidrofobisitesi selestit ve manyezit minerallerine benzer olarak artmış ve buna bağlı olarak γ_{c-e} değerleri azalmıştır.

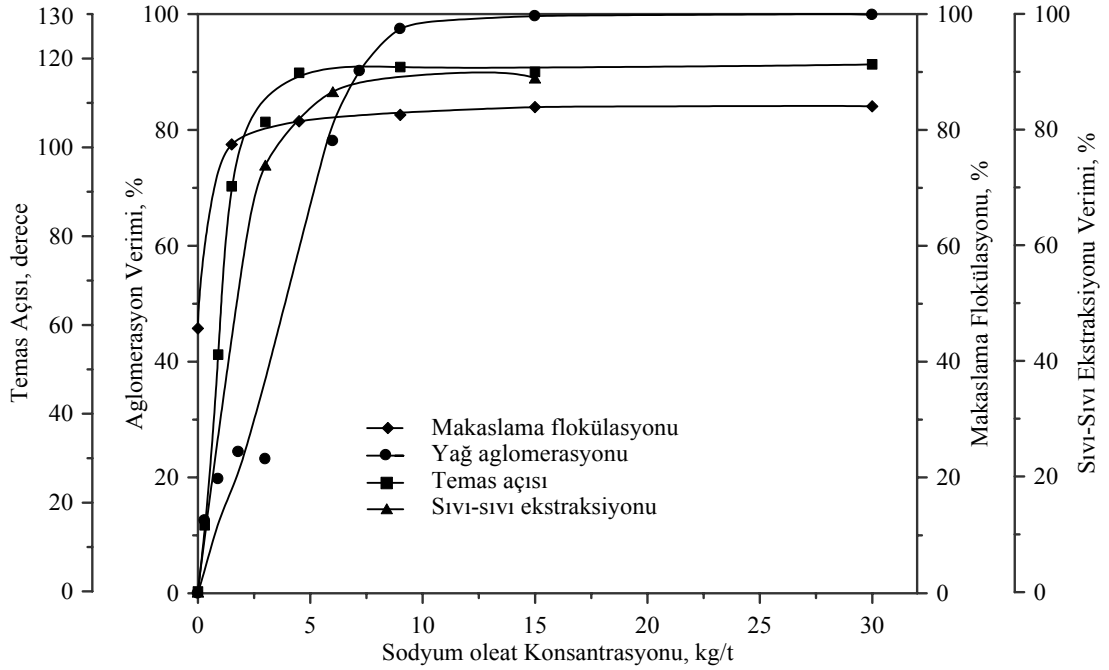


Şekil 4.78. Sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak dolomitin γ_{c-e} değerlerinin değişimi.

4.4. Makaslama Flokülasyonu, Yağ Aglomerasyonu ve Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu Deney Bulgularının Karşılaştırılması

4.4.1. Selestitin makaslama flokülasyonu, yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu deney bulgularının karşılaştırılması

Selestit minerali ile farklı yüzey aktif madde konsantrasyonlarında ve farklı yüzey gerilimine sahip çözeltilerde makaslama flokülasyonu, yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu deneyleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar önceki bölümlerde sunulmuştur. Bu bölümde ise daha önceki bölümlerden elde edilen bulgular birbirleri ile karşılaştırılmıştır. Şekil 4.79'da selestitin sodyum oleat konsantrasyonuna karşı makaslama flokülasyonu, yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu verimlerinin değişimi karşılaştırmalı olarak temas açıları ile birlikte verilmiştir. Her üç yöntemde de elde edilen verim değerleri sodyum oleatın belirli bir konsantrasyon değerine kadar temas açılarındaki artış ile birlikte artmış, sonrasında ise nispeten değişmemiştir. Bu nedenle, sodyum oleatın optimum konsantrasyon değerleri makaslama flokülasyonu için 4.5 kg/t, yağ aglomerasyonu için 9 kg/t ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu için 6 kg/t olarak tespit edilmiştir.



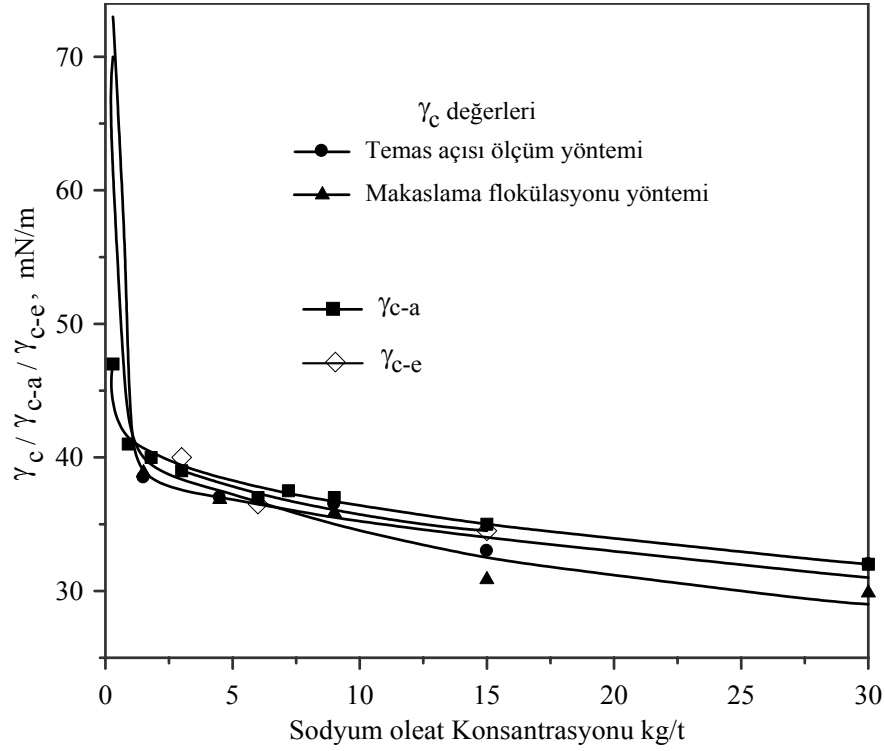
Şekil 4.79. Sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak selestitin makaslama flokülasyonu, yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu.

Selestit minerali üzerinde ölçülen temas açısı, artan sodyum oleat konsantrasyonu ile belirli bir değere kadar artmaktadır. Artan hidrofobisite ile birlikte temas açısındaki bu artışlar mineralin makaslama flokülasyonu, yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu verimleri de artmaktadır. Düşük sodyum oleat konsantrasyonlarında selestitin makaslama flokülasyonu yüksek verim değerlerine ulaşırken, bu konsantrasyonlardaki aglomerasyon ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu verimleri oldukça düşük kalmıştır. Ancak sodyum oleatın yüksek konsantrasyon değerlerinde selestit süspansiyonunun başarılı bir aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu elde edilebilmiştir.

Uygulanan her üç yöntemde de oldukça yüksek verim değerlerine ulaşılmış olup, yöntemler arası bir karşılaştırma yapmak istenirse en yüksek verim değerine yağ aglomerasyonu işlemi ile %100'e varan bir değerle ulaşıldığı söylenebilir.

Şekil 4.80'de ise selestitin makaslama flokülasyonu, yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu deneylerinden elde edilen γ_c , γ_{c-a} ve γ_{c-e} değerlerinin sodyum oleat konsantrasyonu ile değişimi görülmektedir. Şekil 4.80'den görüldüğü gibi, γ_{c-a} ve γ_{c-e} değerleri birbirlerine oldukça yakın olup, temas açısı ölçüm yöntemi ve

makaslama flokülasyonu testlerinden belirlenen γ_c değerlerinden ise biraz daha yüksektir.



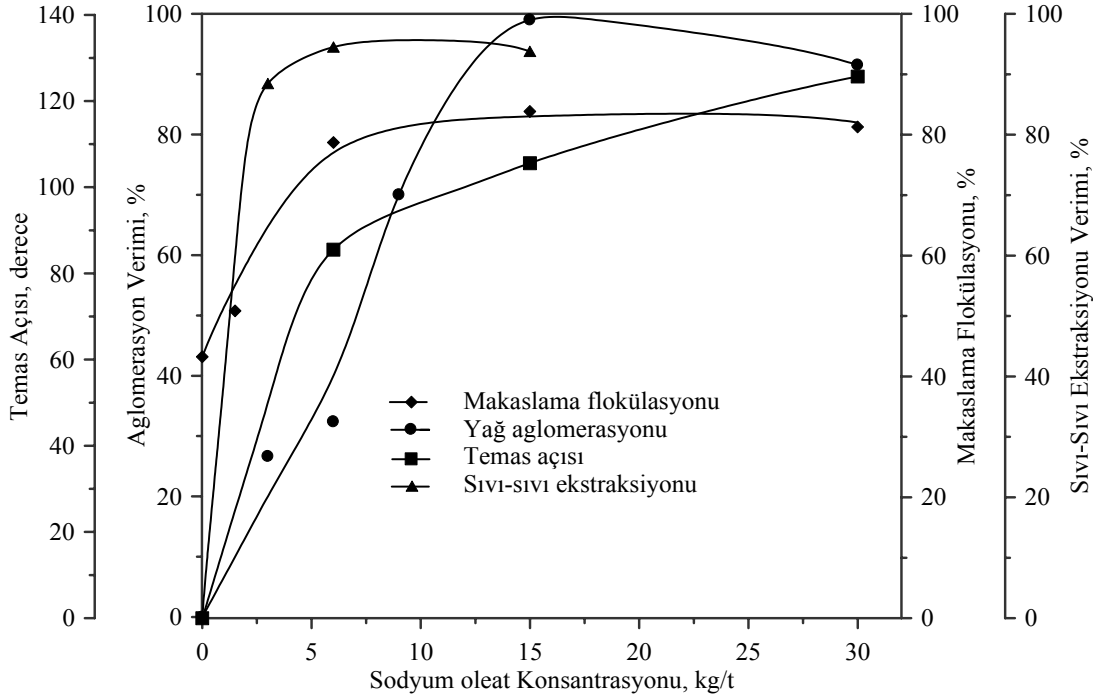
Şekil 4.80. Sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak selestitin γ_c , γ_{c-a} ve γ_{c-e} değerlerinin değişimi.

Yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu işlemlerinin olabilmesi için mineral tanelerinin yeterli hidrofobisiteye ulaşması gerektiği daha önceki bölümlerde belirtilmişti. Bu yöntemlerle tespit edilen γ_{c-a} ve γ_{c-e} değerlerinin, γ_c değerlerinden nispeten yüksek olması da bunu ifade etmektedir. Bu durum özellikle yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu işlemlerinin başarılı olabilmesi için daha yüksek tane hidrofobisitesinin gerekli olduğunu göstermektedir.

4.4.2. Manyezitin makaslama flokülasyonu, yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu deney bulgularının karşılaştırılması

Manyezitin farklı yüzey aktif madde konsantrasyonlarında ve farklı yüzey gerilimine sahip çözeltilerde makaslama flokülasyonu, yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu deneyleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar daha önceki bölümlerde sunulmuştur. Bu bölümde ise daha önceki bölümlerden elde edilen bulgular birbirleri ile karşılaştırılmıştır. Şekil. 4.81’de manyezitin yüzey aktif madde konsantrasyonuna karşı makaslama flokülasyonu, yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu verimlerinin değişimi karşılaştırmalı olarak temas açılarının değişimi ile birlikte verilmiştir. Manyezit mineralinde de selestite benzer olarak, her üç yöntemde de elde edilen verim değerleri sodyum oleatın belirli bir konsantrasyon değerinden sonra nispeten değişmemiştir. Bu nedenle, sodyum oleatın optimum konsantrasyon değerleri makaslama flokülasyonu için 6 kg/t, yağ aglomerasyonu için 15 kg/t ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu için 6 kg/t olarak tespit edilmiştir.

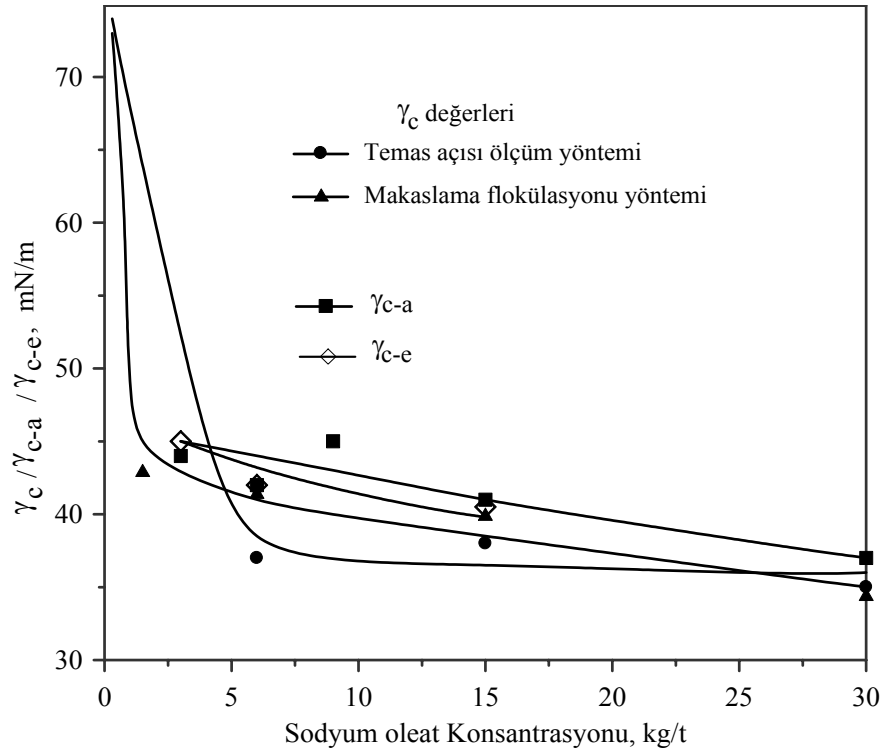
Manyezit mineralinde de selestite benzer olarak, düşük sodyum oleat konsantrasyonlarında yağ aglomerasyonu verimleri makaslama flokülasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu verim değerlerinden daha düşük olmuştur. Ancak sodyum oleatın konsantrasyonunun artmasıyla yağ aglomerasyonu verim değerleri hızla yükselerek %100'lere kadar ulaşmıştır.



Şekil 4.81. Sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak manyezitin makaslama flokülasyonu, yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu.

Şekil 4.82’de manyezitin makaslama flokülasyonu, yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu deneylerinden elde edilen γ_c , γ_{c-a} ve γ_{c-e} değerlerinin sodyum oleat konsantrasyonu ile değişimi görülmektedir. Doğal hidrofilik olan manyezitin yüzey aktif madde yokken kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c) değeri > 72 mN/m olup, su mineral yüzeyinde yayılır. Bu durumda temas açısı (θ) = 0 olmaktadır. Ancak manyezit yüzeylerine sodyum oleat adsorbsiyonu ile yüzeyler hidrofobik olmuş ve kritik ıslanma yüzey gerilimi değeri hızla düşmüştür.

Manyezit mineralinde de selestite benzer olarak, yağ aglomerasyonundan elde edilen γ_{c-a} değerleri ve sıvı-sıvı ekstraksiyonundan elde edilen γ_{c-e} değerleri birbirine oldukça yakın olmakla birlikte, temas açısı ölçüm yöntemi ve makaslama flokülasyonundan elde edilen kritik ıslanma yüzey gerilimi değerinden (γ_c) biraz daha yüksektir.

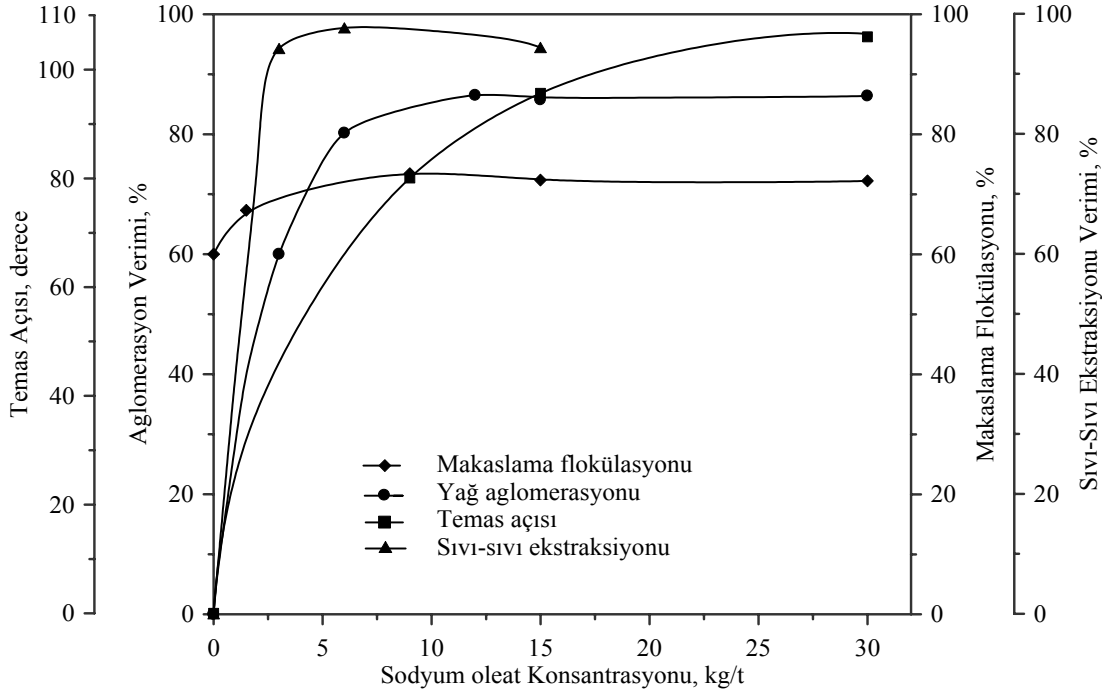


Şekil 4.82. Sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak manyezitin γ_c , γ_{c-a} ve γ_{c-e} değerlerinin değişimi.

4.4.3. Dolomitin makaslama flokülasyonu, yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu deney bulgularının karşılaştırılması

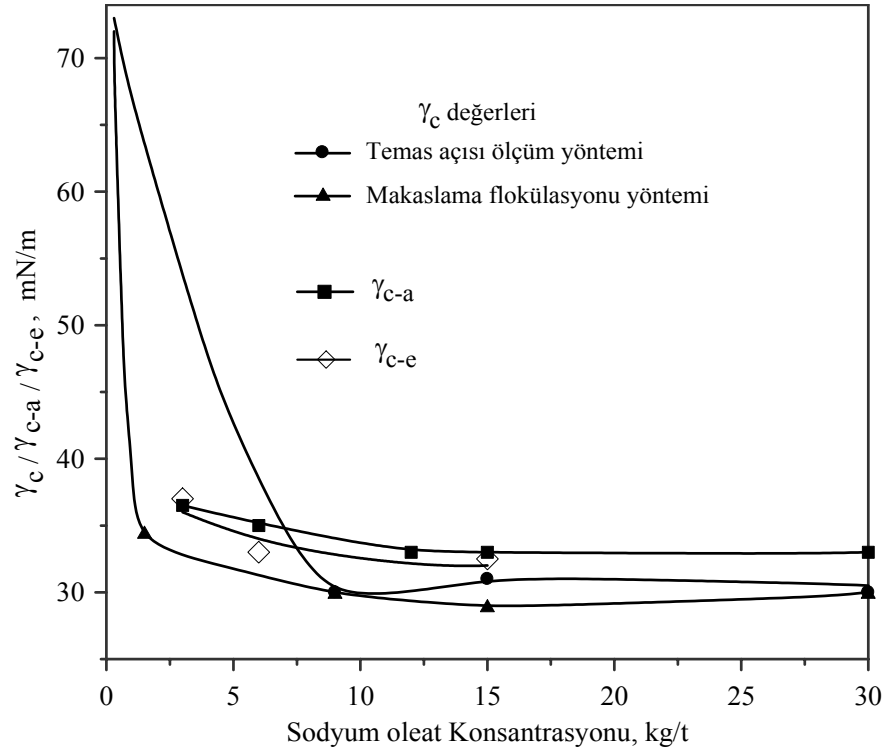
Dolomitin farklı yüzey aktif madde konsantrasyonlarında ve farklı yüzey gerilimine sahip çözeltilerde makaslama flokülasyonu ve yağ aglomerasyonu deneyleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar daha önceki bölümlerde verilmiştir. Bu bölümde ise daha önceki bölümlerden elde edilen bulgular birbirleri ile karşılaştırılmıştır. Şekil 4.83'te ise dolomitin yüzey aktif madde konsantrasyonuna karşı makaslama flokülasyonu, yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu verimlerinin değişimi karşılaştırmalı olarak temas açıları ile birlikte verilmiştir. Dolomit mineralinde de selestit ve manyezite benzer olarak, her üç yöntemde de elde edilen verim değerleri sodyum oleatın belirli bir konsantrasyon değerinden sonra nispeten değişmemiştir. Bu nedenle, sodyum oleatın optimum konsantrasyon değerleri makaslama flokülasyonu için 9 kg/t, yağ aglomerasyonu için

12 kg/t ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu için 6 kg/t olarak tespit edilmiştir. Bu konsantrasyon değerlerinde taneler yeterli hidrofobisiteye ulaşmış ve yüzey aktif madde ilavesinin artırılması verim değerleri üzerinde fazla bir etki göstermemiştir.



Şekil 4.83. Sodyum oleat konsantrasyonuna balı olarak dolomitin makaslama flokülasyonu, yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu.

Şekil 4.84'te dolomitin makaslama flokülasyonu, yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu deneylerinden elde edilen γ_c , γ_{c-a} ve γ_{c-e} değerlerinin sodyum oleat konsantrasyonu ile değişimi görülmektedir. Yine dolomit mineralinde de, selestit ve manyezite benzer olarak, yağ aglomerasyonundan elde edilen γ_{c-a} değerleri ve sıvı-sıvı ekstraksiyonundan elde edilen γ_{c-e} değerleri birbirine oldukça yakın olup, temas açısı ölçüm yöntemi ve makaslama flokülasyonundan elde edilen kritik ıslanma yüzey gerilimi değerlerinden (γ_c) biraz yüksektir. Bu durum yine yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu işlemlerinin olabilmesi için nispeten daha yüksek tane hidrofobisitesinin gerekliliğini ifade eden diğer sonuçlar ile uyum içerisindedir.



Şekil 4.84. Sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak dolomitin γ_c , γ_{c-a} ve γ_{c-e} değerlerinin değişimi.

4.5. Yüzey Geriliminin Kontrolü İle İkili Mineral Karışımlarının Seçimli Makaslama Flokülasyonu, Seçimli Yağ Aglomerasyonu ve Seçimli Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu

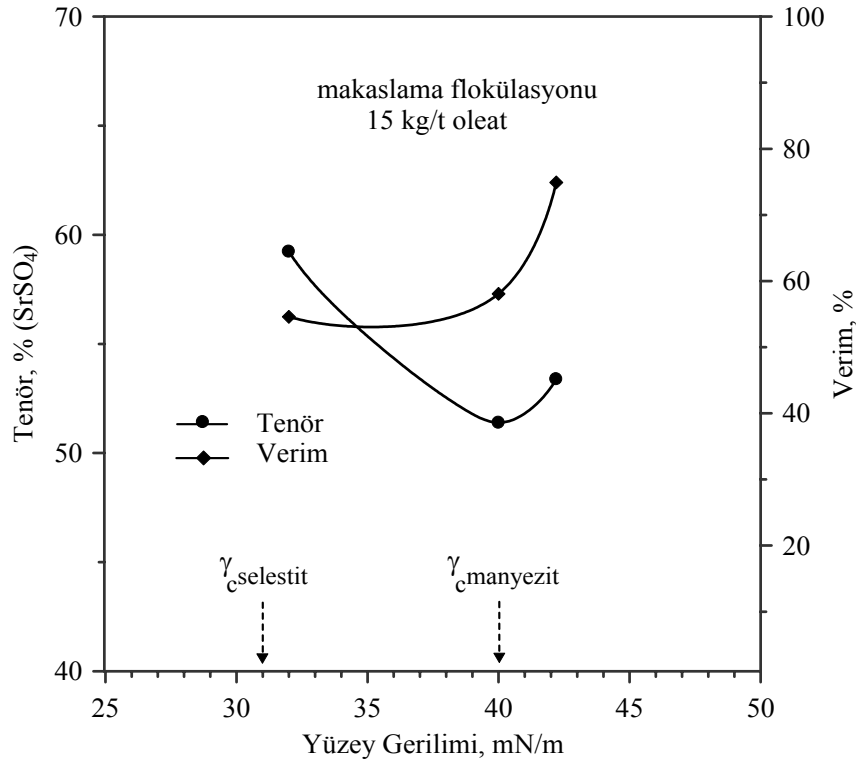
Bu bölümde çözelti yüzey geriliminin kontrolü ile ikili mineral karışımlarının seçimli olarak makaslama flokülasyonu, yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu yöntemleri ile ayrılmasının olabirliği araştırılmıştır. Çözelti yüzey gerilimi kontrolü ile minerallerin birbirinden seçimli olarak ayrılmasının flotasyon uygulaması (gama flotasyonu) ile mümkün olduğu literatürde belirtilmiştir (Yarar, 1988b).

4.5.1. Seçimli makaslama flokülasyonu

Selestit, dolomit ve manyezit minerallerinin yüzey aktif madde olarak kullanılan sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak γ_c değerleri, daha önceki çalışmalarda belirlenmiştir. Bu bölümde ise minerallerin belirlenen γ_c değerleri arasındaki farklılıktan yararlanılarak seçimli flokülasyonu incelenmiştir.

Şekil 4.85'te selestit-manyezit karışımından selestitin seçimli makaslama flokülasyonu deney sonuçları görülmektedir. 15 kg/ton sodyum oleat konsantrasyonu için selestit ve manyezit minerallerinin kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c) değerleri sırasıyla 31 mN/m ve 40 mN/m olarak makaslama flokülasyonu testlerinden daha önceki bölümlerde bulunmuştur. Çözelti yüzey geriliminin her iki mineralin de kritik ıslanma yüzey gerilimi değerinin üzerindeki 42 mN/m'lik değerinde floküle olan malzemenin selestit tenörü %53.4'tür. Yüzey geriliminin azalmasıyla birlikte bu tenör değeri artarak 32 mN/m'lük yüzey gerilimi için %59.2 SrSO₄ tenörüne yükselmiştir. Bu sonuç yüzey geriliminin azalmasıyla birlikte manyezit yüzeylerinin ıslanmaya başladığını veya büyük ölçüde ıslandığını ve buna bağlı olarak da manyezitin γ_c değeri olan 40 mN/m'nin altındaki yüzey gerilimlerinde floküle olan malzemenin selestit tenörünün arttığını göstermektedir. Diğer taraftan, çözelti yüzey gerilimi değeri 42 mN/m iken selestit konsantrasyonunun verim değeri %75 civarında

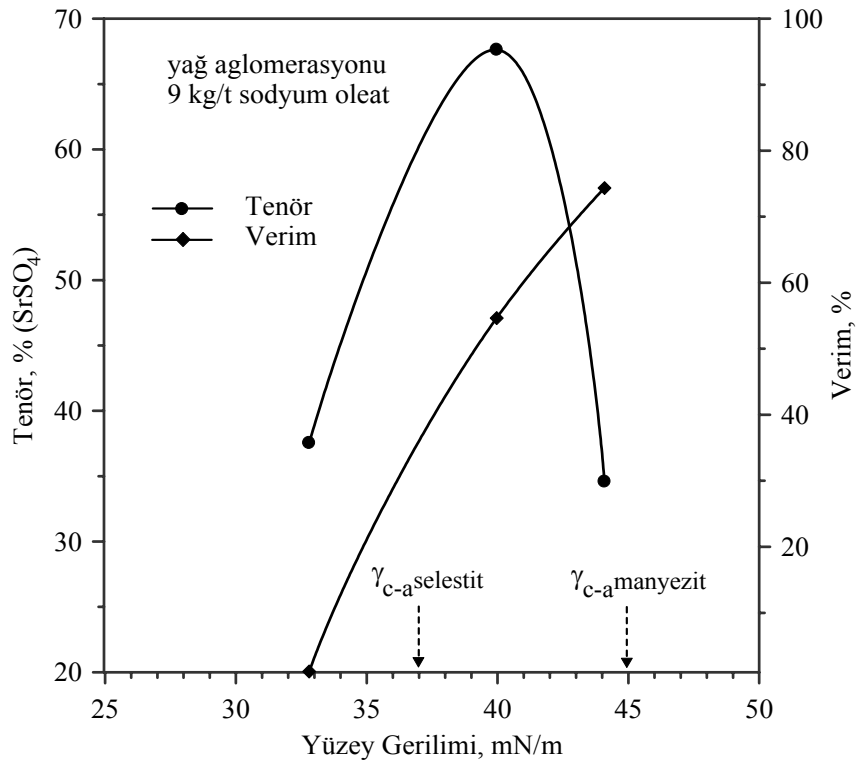
olup, yüzey geriliminin azalması ile azalarak %54.5 seviyelerine gerilemiştir. Ancak, çözelti yüzey geriliminin azalmasıyla seçimlilik artmaktadır.



Şekil 4.85. Selestit-manyezit karışımından çözelti yüzey geriliminin kontrolü ile selestitin seçimli makaslama flokülasyonu.

Şekil 4.86'da ise dolomit-selestit karışımından dolomitin seçimli makaslama flokülasyonu deney sonuçları görülmektedir. 9 kg/ton sodyum oleat konsantrasyonu ile selestit ve dolomit minerallerinin kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c) değerleri sırasıyla 36 mN/m ve 30 mN/m olarak bulunmuştur. Çözelti yüzey geriliminin her iki mineralin de γ_c değerlerinden daha büyük olduğu 39 mN/m değerinde floküle olan malzemenin dolomit tenörü %44 iken, çözelti yüzey geriliminin azalmasıyla artarak 31 mN/m için %54'e kadar yükselmiştir. Floküle malzeme olarak kazanılan dolomit konsantrasyonunun yüzey geriliminin azalmasıyla artması, selestit mineralinin γ_c değerinin altındaki çözelti yüzey gerilimlerinde ıslanmış olduğunu göstermektedir, dolayısıyla dolomit konsantrasyonunun tenörü artmıştır. Diğer taraftan dolomit kazanımı azalan çözelti yüzey gerilimi ile artmaktadır. Bu sonuç, selestit-manyezit

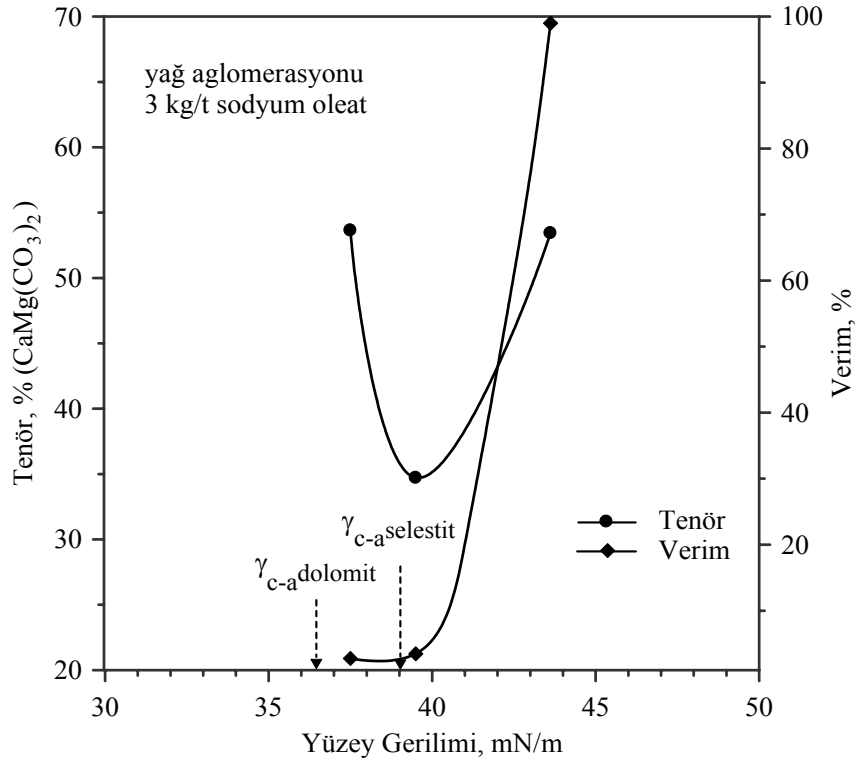
konsantrasyonunda selestit ve manyezit mineralleri için belirlenen γ_{c-a} değerleri sırasıyla 37 mN/m ve 45 mN/m'dir. Çözelti yüzey geriliminin 44 mN/m değerinde, aglomera olan konsantredeki selestit tenörü %34.6 olup, yüzey geriliminin azalmasıyla bu değer hızla artmış ve 40 mN/m değerinde %67.6 SrSO₄ tenörüne ulaşmıştır. Tenördeki bu artışın nedeni, manyezit mineralinin ıslanmasıdır. Çözelti yüzey geriliminin azalmasıyla selestit mineralinin de ıslandığı yüzey geriliminde, yani 32 mN/m'de, konsantrenin selestit tenörü de oldukça azalmıştır. Bu sonuç ise her iki mineralin de ıslandığını dolayısıyla aglomerasyonlarının hemen hemen mümkün olmadığını göstermektedir. Selestit kazanımının %0'a kadar azalması da bunu ifade etmektedir.



Şekil 4.87. Selestit-manyezit karışımından çözelti yüzey geriliminin kontrolü ile selestitin seçimli yağ aglomerasyonu.

Dolomit-selestit karışımından ise dolomitin seçimli olarak yağ aglomerasyonu yöntemi ile ayrılabilirliği incelenmiş ve ulaşılan sonuçlar Şekil 4.88'de verilmiştir. 3 kg/ton sodyum oleat konsantrasyonunda selestit ve dolomit mineralleri için

belirlenen γ_{c-a} değerleri sırasıyla 39 mN/m ve 36.5 mN/m'dir. Çözelti yüzey geriliminin, her iki mineralin de ıslandığı kritik değerden daha büyük olduğu değerlerde (44 mN/m'de) dolomit tenörü %53 civarındadır. Ancak yüzey geriliminin azalmasıyla bu değer azalmış ve selestitin kritik ıslanma yüzey gerilimi değeri yakınlarında %35 olmuştur. Bu noktadan itibaren ise azalan yüzey gerilimi ile artmıştır. Diğer taraftan, her iki mineralin γ_{c-a} değerinin üzerindeki çözelti yüzey geriliminde (44 mN/m'de) her iki mineral de ıslanmamakta ve dolomit %100'e yakın bir verimle aglomera edilerek kazanılmaktadır. Bu sonuç, konsantrenin dolomit tenörünün %53'lerde kalmasına rağmen, dolomitin daha düşük γ_{c-a} değerine sahip olması nedeniyle daha az ıslanması neticesinde, dolomit minerallerinin neredeyse tamamının aglomera olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak, dolomit ve selestit minerali için belirlenen ve yukarıda verilen γ_{c-a} değerlerinin birbirine yakın olması, dolomitin seçimli aglomerasyon deneylerinin başarısını önemli ölçüde olumsuz yönde etkilemiştir.

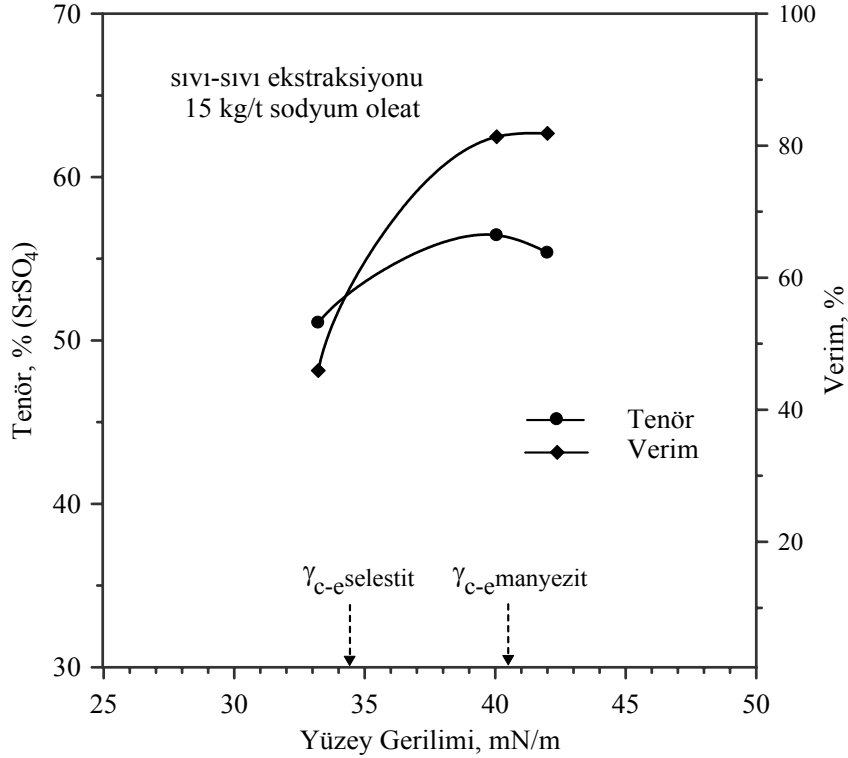


Şekil 4.88. Dolomit-selestit karışımından çözelti yüzey geriliminin kontrolü ile dolomitin seçimli yağ aglomerasyonu.

4.5.3. Seçimli sıvı-sıvı ekstraksiyonu

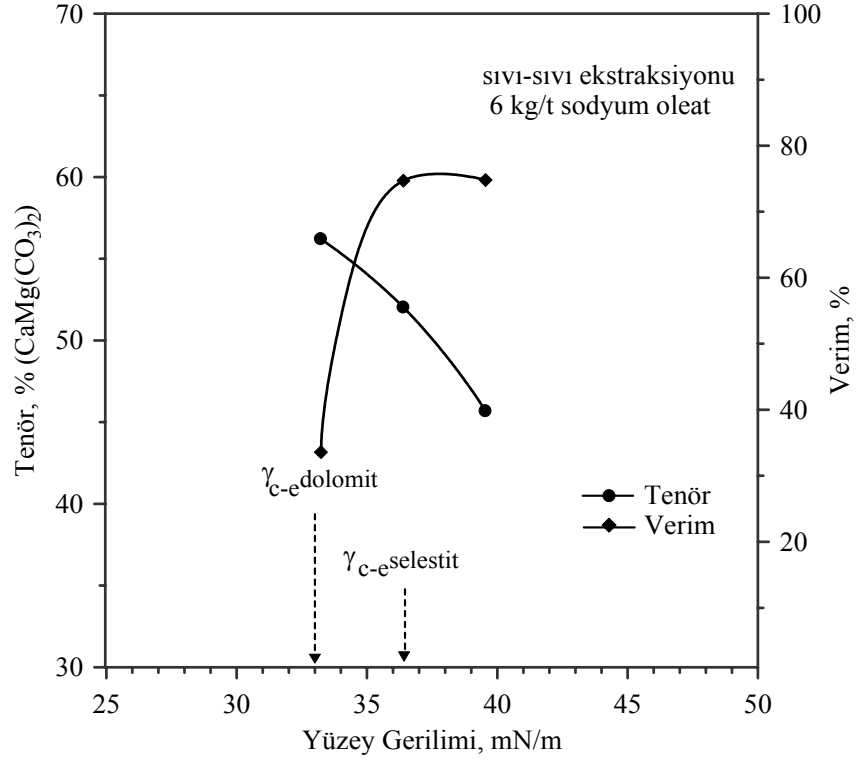
Selestit, dolomit ve manyezit mineralleri için farklı yüzey aktif madde konsantrasyonlarındaki γ_{c-e} değerleri, daha önceki çalışmalarda belirlenmiştir. Bu kısım çalışmalarda ise bu minerallerin γ_{c-e} değerleri arasındaki farklılıktan faydalanılarak seçimli sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile ayrımları araştırılmıştır.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu yöntemi ile selestit-manyezit karışımından selestit mineralinin seçimli olarak ayrılabilirliği incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.89'da verilmiştir. 15 kg/ton sodyum oleat ile selestit ve manyezit mineralleri için γ_{c-e} değerleri sırasıyla 34.5 mN/m ve 40.5 mN/m olarak bulunmuştur. Çözelti yüzey gerilimi değeri 42 mN/m iken konsantrenin selestit tenörü %55.4 olup, 40 mN/m için %56.4 ve 33 mN/m için %51 olarak tespit edilmiştir. Manyezitin γ_{c-e} değerinin altındaki yüzey gerilimi değerinde $SrSO_4$ tenöründeki bu artış az olmakla beraber, manyezit yüzeylerinin daha fazla ıslandığını göstermektedir. Verim değerleri ise 42 mN/m ve 33 mN/m için sırasıyla %81.8 ve %46 olarak bulunmuştur. Yüzey geriliminin 33 mN/m olduğu değerde ise her iki mineralin de büyük ölçüde ıslandığı ve selestitin seçimli sıvı-sıvı ekstraksiyonunun başarısının oldukça azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.89. Selestit-manyezit karışımından çözelti yüzey geriliminin kontrolü ile selestitin seçimli sıvı-sıvı ekstraksiyonu.

Dolomit-selestit karışımından dolomitin sıvı-sıvı ekstraksiyonu yöntemi ile seçimli olarak ayrılabilirliği araştırılmış ve sonuçlar Şekil 4.90'da verilmiştir. Şekil 4.90'a göre, çözelti yüzey gerilimi değeri her iki mineralin γ_{c-e} değerinin üzerinde olduğu 39.5 mN/m değerinde iken elde edilen dolomit konsantrasyonunun tenörü ve verimi sırasıyla %45.7 ve %74.8 olduğu görülmektedir. Yüzey geriliminin azalmasıyla selestitin γ_{c-e} değerine ulaşıldığında, selestit yüzeylerinin sıvı tarafından ıslatıldığı dolayısıyla konsantrasyonun dolomit tenörünün arttığı görülmektedir. Çözelti yüzey geriliminin, dolomitin γ_{c-e} değerinin hemen üzerindeki 33.5 mN/m değerinde ise dolomit tenörü %56.2'ye kadar yükselirken verim değeri ise %33.6'ya düşmüştür. Yüzey geriliminin bu değeri de, dolomitin de ıslanması nedeniyle sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile kazanımı oldukça azalmıştır.



Şekil 4.90. Dolomit-selestit karışımından çözelti yüzey geriliminin kontrolü ile dolomitin seçimli sıvı-sıvı ekstraksiyonu.

4.6. Deneysel Bulguların Değerlendirilmesi ve Tartışılması

Bu çalışmada; selestit, manyezit ve dolomit mineralleri kullanılarak cevher hazırlamada ıslanabilirliğe dayanan makaslama flokülasyonu, yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu üzerine hidrofobisite ve yüzey geriliminin etkileri araştırılmıştır. Yapılan deneysel çalışmaların genel olarak değerlendirilmesi neticesinde aşağıdaki bulgulara ulaşılmıştır:

1. Selestit, manyezit ve dolomit mineralleri fizikokimyasal özellikleri bakımından tuz tipi mineraller olup (Hanna ve Somasundaran, 1976), hidrofilik karaktere sahiptirler. Yani, bu mineraller üzerine su damlatıldığında tamamıyla katı yüzeyini ıslatır. Dolayısıyla, bu durumda temas açıları (θ) = 0° olup, çalışılan minerallerin kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c) değerleri ise 72 mN/m'den yüksektir. Bu minerallerin süspansiyonlarında yüzey aktif madde olarak sodyum oleat varlığında ise onların kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c) değerleri hızla azalmakta ($\gamma_c < 72$ mN/m) ve katılar hidrofobik karakter kazanmaktadırlar. Sodyum oleatın bu mineraller üzerine adsorpsiyonunun ise kimyasal olarak gerçekleştiği literatürde ifade edilmektedir (Gence ve Özdağ, 1995; Özkan ve Yekeler, 2004; Prédali ve Cases, 1973).
2. Sodyum oleat konsantrasyonunun artışı ile selestit, manyezit ve dolomit minerallerinin zeta potansiyeli değerleri negatif yönde artarken, katı yüzeyleri üzerinde ölçülen temas açıları da artmakta yani minerallerin hidrofobik karakterleri gelişmektedir. Bu sonuç katı yüzeylerinde oleat adsorpsiyon yoğunluğunun sodyum oleat konsantrasyonu ile arttığını göstermektedir.
3. Selestit, manyezit ve dolomit minerallerinin makaslama flokülasyonu, yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu kazanımları, artan yüzey aktif madde konsantrasyonuna bağlı olarak yükselen temas açılarıyla birlikte artmıştır. Bu sonuç, makaslama flokülasyonu, yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile hidrofobisite arasında kuvvetli bir ilişkinin olduğunu göstermekte ve önceki

çalışmaları (Puddington ve Sparks, 1975; Warren, 1992; Song ve ark., 2000; Özkan ve ark., 2009; Yan ve ark., 2001) desteklemektedir. Diğer taraftan, flokülasyon/aglomerasyon verimi ile zeta potansiyeli arasında ters bir ilişki vardır. DLVO teorisine (Verwey ve Overbeek, 1948) göre, yüzey şarjlarından kaynaklanan taneler arasındaki elektriksel çift tabaka etkileri süspansiyondaki tanelerin agregasyonunda önemli bir rol oynar. Yani, negatif zeta potansiyelindeki artış, tanelerin agregasyonunu engelleyen enerji bariyerinin büyüklüğünde bir artışa yol açmalıdır. Ancak, oleat adsorpsiyonu ile yüzey şarjındaki artış tanelerin flokülasyonunu ve aglomerasyonunu azaltıcı bir etki göstermemiş olup, bu bulgu DLVO teorisine uymamaktadır. Flokülasyon için benzer sonuçlar literatürde de (Song ve ark., 2000, 2001) ifade edilmiştir. Dolayısı ile makaslama flokülasyonu ve yağ aglomerasyonu işlemlerinde taneler arası hidrofobik etkileşimler, negatif yüzey şarjından kaynaklanan taneler arası itme kuvvetlerinden daha baskın olmaktadır.

4. Makaslama flokülasyonu ve yağ aglomerasyonu işlemlerine yüzey geriliminin etkisi üzerine çalışmalar literatürde sınırlı olmakla beraber mevcuttur. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu işlemine yüzey geriliminin etkisi ise bu tez çalışmasında ortaya konulmuştur. Çalışılan minerallerin flokülasyon, aglomerasyon ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu kazanımları azalan çözelti yüzey gerilimi ile temas açılarındaki (θ) düşmeyle birlikte azalmakta ve belirli bir değerden sonra ise bu işlemler meydana gelememektedirler. Makaslama flokülasyonu için belirlenen bu kritik değer katıların kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c) değerine tekabül etmektedir. Yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu için kritik çözelti yüzey gerilimleri olan γ_{c-a} (yağ aglomerasyonu için kritik çözelti yüzey gerilimi) ve γ_{c-e} (sıvı-sıvı ekstraksiyonu için kritik çözelti yüzey gerilimi) değerleri altındaki yüzey gerilimlerine sahip süspansiyonlarda bu yöntemler oluşmamaktadırlar. Yağ aglomerasyonu işleminde olduğu gibi sıvı-sıvı ekstraksiyonu işleminin de gerçekleşebilmesi için kritik bir çözelti yüzey geriliminin varlığı tespit edilmiş olup, bu kritik değer “sıvı-sıvı ekstraksiyonu için kritik çözelti yüzey gerilimi, (γ_{c-e})” olarak isimlendirilmiştir.

Minerallerin γ_c değerinin altındaki yüzey gerilimlerinde makaslama flokülasyonunun oluşmaması, oleat adsorpsiyonu neticesinde hidrofobik olan tane yüzeylerinin alkol-su çözeltisi tarafından tamamıyla ıslatılması ve taneler arasında hidrofobik etkileşimlerin meydana gelememesidir. Yağ aglomerasyonunun mineralin γ_{c-a} değerinin altındaki yüzey gerilimine sahip çözeltelerde oluşmaması, bağlayıcı sıvı olarak kullanılan gazyağının çözelti tarafından büyük ölçüde ıslatılan yüzeyler üzerine yeterince yayılmaması neticesinde bağlayıcılık görevini sağlayamamasından dolaydır. Minerallerin sıvı-sıvı ekstraksiyonu işleminin ise γ_{c-e} (sıvı-sıvı ekstraksiyonu için kritik çözelti yüzey gerilimi) değerinin altında meydana gelmemesi, yağ aglomerasyonu işlemine benzer olarak, çözelti tarafından katların büyük ölçüde ıslatılması sebebiyle minerallerin artık organik faza (gazyağı fazı) alınamamasıdır.

5. Sodyum oleat konsantrasyonu ile kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c), yağ aglomerasyonu için kritik çözelti yüzey gerilimi (γ_{c-a}) ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu için kritik çözelti yüzey gerilimi (γ_{c-e}) değerleri arasındaki ilişki incelendiğinde; selestit, manyezit ve dolomit mineralleri için tespit edilen γ_{c-a} ve γ_{c-e} değerlerinin birbirine oldukça yakın olduğu, ancak bu değerlerin γ_c değerlerinden biraz daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç, başarılı bir aglomerasyon ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu için makaslama flokülasyonu ile karşılaştırıldığında daha yüksek hidrofobisite derecelerine gereksinim duyulduğunu vurgulamakta olup, çoğunlukla temas açısına dayanılarak ifade edilen literatürle (Puddington ve Sparks, 1975; Laskowski, 2000; zkan ve ark., 2005; Yan ve ark., 2001) benzerlik taşımaktadır.
6. Selestit minerali ile yapılan yağ aglomerasyonu çalışmalarında hava-su ara yüzey gerilimi ölçümlerinin yanı sıra yağ-su ara yüzey gerilimleri de llmştir. Bu alışmalar neticesinde, yağ aglomerasyonu işleminin yağ-su ara yüzey gerilimine bağlı olarak oluştuğu kritik bir yağ-su ara yüzey gerilimi değerinin varlığı tespit edilmiş ve bu değer γ_{c-a2} olarak tanımlanmıştır. Bu değerin altındaki yağ-su ara yüzey gerilimlerinde yağ aglomerasyonu

gerçekleşmemiş yani sıvı faz katı yüzeyine yayılmıştır. γ_{c-a2} değerinin üzerindeki yağ-su ara yüzey gerilimine sahip çözeltilerde ise yağ fazı katı yüzeyinde yayılarak bağlayıcılık görevini yerine getirebilmekte ve aglomerasyon gerçekleşmektedir.

7. Yüzey geriliminin kontrolünün sağlanmasıyla selestit-manyezit karışımından selestit minerali seçimli makaslama flokülasyonu ile çözelti yüzey geriliminin her iki mineralin γ_c değerlerinin arasındaki 32 mN/m değerinde iken, %59.2 tenör (SrSO_4) ve %54.5 verim değeriyle kazanılmıştır. Dolomit-selestit karışımından dolomit minerali ise, çözelti yüzey geriliminin her iki mineralin γ_c değerlerinin arasındaki 31 mN/m değerinde iken %54.2 tenör ve %70 verim değeri ile kazanılmıştır.

Yüzey geriliminin kontrolünün sağlanmasıyla selestit-manyezit karışımından selestit minerali seçimli aglomerasyon ile çözelti yüzey geriliminin her iki mineralin γ_{c-a} değerlerinin arasındaki 40 mN/m değerinde iken, %67.6 tenör (SrSO_4) ve %54.6 verim değeri ile kazanılmıştır. Dolomit-selestit karışımından dolomit minerali ise, çözelti yüzey geriliminin her iki mineralin γ_{c-a} değerlerinin arasındaki 37.5 mN/m değerinde iken %53.6 tenör ile kazanılmıştır.

Yüzey geriliminin kontrolünün sağlanmasıyla selestit-manyezit karışımından selestit minerali seçimli sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile çözelti yüzey geriliminin her iki mineralin γ_{c-e} değerlerinin arasındaki 40 mN/m değerinde iken, %56.4 tenör (SrSO_4) ve %81.4 verim değeri ile kazanılmıştır. Dolomit-selestit karışımından dolomit minerali ise, çözelti yüzey geriliminin dolomitin γ_{c-e} değerinin hemen üzerindeki 33.5 mN/m değerinde iken %56.2 tenör ile kazanılmıştır.

Çözelti yüzey geriliminin kontrolü ile minerallerin birbirinden flotasyon yöntemi ile ayrılması gama flotasyonu olarak bilinir (Yarar 1988b). Gama flotasyonu işlemine benzer olarak, çözelti yüzey gerilimini kontrolü ile minerallerin makaslama flokülasyonu ile ayırımı “gama makaslama flokülasyonu”, aglomerasyon ile ayırımı “gama yağ aglomerasyonu” ve sıvı-

sıvı ekstraksiyonu ile ayırımı “gama sıvı-sıvı ekstraksiyonu” olarak isimlendirilmiştir.

Doğal hidrofobik minerallerin çözelti yüzey geriliminin kontrolü ile ayırımının, yüzey aktif madde ile muamele edilen hidrofilik minerallere göre daha başarılı olabileceği beklenir. Buna neden olarak, aynı yüzey aktif maddenin farklı katı yüzeylerine adsorbe olması ile elde edilen γ_c değerlerinin birbirine yakın olması ihtimalidir. Bu nedenle özellikle gama yağ aglomerasyonu ve gama sıvı-sıvı ekstraksiyonu yöntemlerinin hidrofobik minerallerin birbirinden ayrılmasında daha etkin olacağı umut edilmektedir.

8. Bu tez çalışmasında doğal hidrofilik minerallerin makaslama flokülasyonu, yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu üzerine hidrofobisite ve yüzey geriliminin etkileri araştırılmıştır. Doğal hidrofobik mineraller ile yapılacak çalışmalar, bu yöntemlerin oluşum mekanizmalarının hidrofobisite ve yüzey gerilimi bakımından açıklanmasına katkı sağlayabilir.

Temas açısı ölçümlerinin katı-sıvı-hava üçlü faz sisteminin yanı sıra katı-sıvı-yağ üçlü faz sisteminde de yapılması önem taşımaktadır. Bu çalışmada katı-su-yağ sisteminde pelet yüzeyindeki gazyağı damlasının oluşturduğu temas açıları ölçülmeye çalışılmış, ancak peletlerin sıvı içerisinde kısa sürede dağılması sebebiyle başarılı olunamamıştır. Parlatılmış katı yüzeyleri üzerinde çalışılması ile bu sorunun çözümü mümkün olabilir.

Bu tez çalışmasında, makaslama flokülasyonu, yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu işlemlerine yüzey geriliminin etkisinin belirlenebilmesi için büyük ölçüde hava-su ara yüzey gerilimi değerleri kısmen de yağ-su ara yüzey gerilimleri ölçülmüştür. Yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu işlemlerinde, hava-su ara yüzey geriliminin önemli olduğu kadar, yağ-su ara yüzey geriliminin de önemi söz konusudur. Yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu yöntemlerinin yağ-su ara yüzey gerilimine bağlı olarak daha

detaylıca araştırılması her iki yöntemin de oluşum mekanizmalarının daha ayrıntılı olarak ortaya konulmasını sağlayabilecektir.

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, cevher hazırlamada ıslanabilirliğe dayanan işlemlerden makaslama flokülasyonu, yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu yöntemlerine hidrofobisite ve yüzey geriliminin etkisi, doğal hidrofilik karakterde olan selestit, manyezit ve dolomit mineralleri kullanılarak araştırılmıştır. Minerallerin anyonik bir yüzey aktif madde olan sodyum oleat ile muamelesi neticesinde farklı hidrofobisite derecelerine ulaşılmış ve bu değerlerdeki temas açıları ölçülmüştür. pH'a ve sodyum oleat konsantrasyonuna bağlı olarak minerallerin zeta potansiyeli değerleri de tespit edilmiştir. Deneylerde ortam olarak kullanılan farklı yüzey gerilimi değerlerine sahip çözeltiler, metil alkolün farklı konsantrasyonları ile hazırlanmış ve yüzey gerilim değerleri belirlenmiştir. Tespit edilen temas açıları ve yüzey gerilimleri ile makaslama flokülasyonu, yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu arasındaki ilişkiler ortaya konulmaya çalışılmıştır. Minerallerin makaslama flokülasyonu yönteminden tespit edilen kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c) değerleri, yağ aglomerasyonu yönteminden tespit edilen yağ aglomerasyonu için kritik çözelti yüzey gerilimi (γ_{c-a}) değerleri ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu yönteminden tespit edilen sıvı-sıvı ekstraksiyonu için kritik çözelti yüzey gerilimi (γ_{c-e}) değerleri arasındaki ilişkiler araştırılmıştır. Ayrıca, çözelti yüzey geriliminin kontrolü ile ikili mineral karışımlarının makaslama flokülasyonu, yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu yöntemleri ile seçimli olarak ayrılabilirliği incelenmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- Selestit, manyezit ve dolomit mineralleri hidrofilik karaktere sahip mineraller olup, kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c) değerleri 72 mN/m'den yüksektir. Yüzey aktif madde olarak sodyum oleat ile muamele edilmeleri neticesinde hidrofobik karakter kazanan bu minerallerin (γ_c) değerleri ise hızla 72 mN/m'nin altına düşmektedir.
- Çalışılan minerallerin makaslama flokülasyonu, sodyum oleat konsantrasyonun artmasıyla temas açılarındaki artışa paralel olarak artmaktadır. Sodyum oleat

konsantrasyonunun artması ile artan negatif zeta potansiyele rağmen minerallerin makaslama flokülasyonunun başarısı, DLVO teorisinin aksine, azalmamıştır. Ayrıca, sodyum oleat konsantrasyonunun artışı ile temas açısı ölçümleri ve makaslama flokülasyonu testlerinden belirlenen kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c) değerleri azalma göstermektedir.

- Selestit, manyezit ve dolomit minerallerinin yağ aglomerasyonu, sodyum oleat konsantrasyonunun artışı ile temas açısındaki artış ile birlikte artmakta ve yağ aglomerasyonu için kritik çözelti yüzey gerilimi (γ_{c-a}) değerleri ise azalmaktadır. Yine yağ aglomerasyonu işleminin başarısı da zeta potansiyeli değerinin negatif yönde artışından olumsuz yönde etkilenmemiştir.
- Minerallerin sıvı-sıvı ekstraksiyonu işleminin gerçekleşebilmesi için kritik bir çözelti yüzey gerilimi değerinin varlığı tespit edilmiş ve bu değer “sıvı-sıvı ekstraksiyonu için kritik çözelti yüzey gerilimi (γ_{c-e})” olarak isimlendirilmiştir. Çalışılan minerallerin sıvı-sıvı ekstraksiyonu, sodyum oleat konsantrasyonunun artmasıyla artmakta ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu işleminin olabilmesi için tespit edilen kritik çözelti yüzey gerilimi (γ_{c-e}) değerleri ise azalmaktadır.
- Her üç mineralin γ_c , γ_{c-a} ve γ_{c-e} değerleri birbirleri ile karşılaştırıldığında, γ_{c-a} ve γ_{c-e} değerlerinin birbirlerine oldukça yakın, ancak γ_c değerlerinden biraz daha yüksek olduğu belirlenmiştir. γ_{c-a} ve γ_{c-e} değerlerinin birbirine yakın olması, her iki yöntemin esasen benzer bir işlem olması nedeniyledir. Bu nedenle, γ_{c-a} ve γ_{c-e} değerleri aynı değer olarak kabul edilebilir. Ancak, her iki yöntem uygulamada farklı olduğundan böyle bir tanımlama uygun görülmüştür.
- Minerallerin yağ aglomerasyonu işleminde kritik bir yağ-su ara yüzey gerilimi değerinin varlığı tespit edilmiştir. Bir katının veya mineralin yağ aglomerasyonunun gerçekleşebilmesi için çözeltinin yağ-su ara yüzey gerilimi değeri (γ_{YS}), γ_{c-a2} değerinin üzerinde olmalıdır. Bu durumda yağ fazı katı yüzeyinde yayılabilmektedir. γ_{c-a} ve γ_{c-a2} değerleri arasındaki ilişki incelendiğinde, γ_{c-a2} değerlerinin daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

- Başarılı bir yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu için yüksek tane hidrofobisitesi gerekmektedir. Bu işlemler katı-sıvı-yağ üçlü faz sisteminde temas açısının (θ) 90° 'den büyük olması ile sağlanır ve böylelikle katı, sıvı fazdan ayrılarak yağ fazına yönelir. Bu durum, kritik ıslanma yüzey gerilimi (γ_c), yağ aglomerasyonu için kritik çözelti yüzey gerilimi (γ_{c-a}) ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu için kritik çözelti yüzey gerilimi (γ_{c-e}) değerleri bakımından incelendiğinde, γ_{c-a} ve γ_{c-e} değerlerinin γ_c değerinden biraz daha yüksek olması, makaslama flokülasyonunun gerçekleşmeye başladığı kritik değerde yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonunun gerçekleşmeyeceğine işaret eder. Yani, yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu işlemleri için daha düşük ıslanabilirlik gerekmektedir.
- Çözelti yüzey geriliminin kontrolü ile minerallerin makaslama flokülasyonu, yağ aglomerasyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu yöntemleri ile birbirinden ayrılabilmesinin mümkün olduğu tespit edilmiş ve bu yöntemler sırasıyla “gama makaslama flokülasyonu”, “gama yağ aglomerasyonu” ve gama sıvı-sıvı ekstraksiyonu” olarak isimlendirilmiştir. Hidrofilik minerallere göre doğal hidrofobik mineraller için bu yöntemlerin başarı şansı artacaktır.

KAYNAKLAR

- Akhtar, S., Lai, E. L. 1975. Use of Electrophoresis in Determining the Chemisorption of Surfactants on Mineral Surfaces, In *Advances in Interfacial Phenomena of Particulate/Solution/Gas Systems*, Somasundaran P. and Grieves R.R. (eds), AICHE Symp. Series, 150, vol 71, pp 110-117, New York.
- Ananthapadmanabhan, K.P., Somasundaran, P. 1980. *Interfacial Phenomena in Mineral Processing*, Engineering Foundation, Yarar B. (ed), pp 207-227, New York.
- Andreas, J.M., Hauser, E.A., Tucker, W.B. 1938. Boundary Tension by Pendant Drop, *J. Phys. Chem.*, 42, 1001-1019.
- Ansen, K., Ekmekçi, Z., Demirel, H. 1994. Effects of Multivalent Cations on the Electrokinetic Behaviour of Magnesite, 5th Int. Min. Proc. Symp., Demirel, H. and Ersayın, S. (eds) pp 125-130, Kapadokya, Türkiye.
- Arbiter, N. Williams, E.K.C. 1980. *Conditioning in Oleic Acid Flotation, Fine Particle Processing*, Somasundaran P. (ed), 1, AIME, pp 802-831, New York.
- Atalay, M.Ü. 1986. *Surface Properties of Chromite and Concentration of Chromite Gravity Tailing*, Doktora Tezi, O.D.T.Ü., Ankara.
- Brandao, P.R.G., Poling, G.W. 1982. Anionic Flotation of Magnesite, *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol 21, no 3, 211-220.
- Castellan, W.G. 1971. *Physical Chemistry*, University of Maryland, Addison-Wesley Publishing Comp.
- Cebeci, Y., Sönmez, İ. 2003. Investigation of Spherical Oil Agglomeration Properties of Celestite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 273, 198-204.
- Drzymala, J. 1994. Hydrophobicity and Collectorless Flotation of Inorganic Materials, *Advances in Colloids and Interface Science*, 50, 143-185.
- Finkelstein, N.P. 1989. Review of Interactions in Flotation of Sparingly Soluble Calcium Minerals with Anionic Collectors, *Trans. Ins. Min. Metall.* 98, C151-C177.

- Fuerstenau, D. W. 1957. Correlation of Contact Angles, Adsorption Density, Zeta Potentials and Flotation Rate, *Trans. AIME*, 208, 1365-1367.
- Fuerstenau, D.W., Diao, J., Williams, M.C. 1991. Characterization of the Wettability of Solid Particles by Film Flotation 1. Experimental Investigation, *Colloids and Surfaces*, 60, 127-144.
- Garchva, S., Cotreras, S., Golgfarb, J. 1978. Hydrophobic Characterization of Powders, *Colloid and Polymer Science*, 256, 60, 241-250.
- Gaudin, A.M., Miaw, H.L., Spedden, H.R. 1957. Native Floatability and Crystal Structure, *Second Int. Congr. Surface Activity*, vol. 3, London, 202-219.
- Gebhardt, J.E., Fuerstenau, D. W. 1986. Flotation Behavior of Hematite Fines Flocculated with Polyacrylic Acid, *Minerals and Metallurgical Processing*, 3, 164-170.
- Gence, N. 1991. Manyezitin Yüzey Özellikleri ve Reaktif Adsorplama Mekanizması, *Doktora Tezi*, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Gence, N., Özdağ, H. 1995. Surface Properties of Magnesite and Surfactant Adsorption Mechanism, *International Journal of Mineral Processing*, 43, 37-47.
- Hana, H.S., Somasundaran, P. 1976. Flotation, Fuerstenau M.C. (ed.), A.M. Gaudin Memorial Volume, vol 1, AIME, 1976, pp197-272, New York.
- Holysz, L. ve Chibowski, E. 1992. Surface Free Energy Components and Floatability of Barite Precovered with Sodium Dodesil Sulfate, *Langmuir*, 8, 303-308.
- Kelebek, S. 1987. Critical Surface Tension of Wetting and Floatability of Molybdenite and Sulfur, *Journal of Colloid and Interface Science*, 124, 504-514.
- Kocabağ, D., Smith, M. 1989. Kalkopiritin Kollektörsüz Flotasyonunun İki Sıvı Flotasyonu ile İncelenmesi: Öğütme Ortamı ve pH'nın Etkisi, *Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik Kongresi*, 443-447.
- Kusaka, E., Nakahiro, Y., Wakamatsu, T. 1993. The Role of Zeta Potentials of Oil Droplets and Quartz Particles During Collectorless Liquid-Liquid Extraction, *International Journal of Mineral Processing*, 41, 257-269.

- Kusaka, E., Kamata, Y., Fukunata, Y., Nakahiro, Y. 1998. Effect of Hydrolysed Metal Cations on the Liquid-Liquid Extraction of Silica Fines with Cetyltrimethylammonium Chloride, *Colloids and Surfaces*, 139, 155-162.
- Labuschagne, B.C.J. 1987. Influence of Oil Composition, pH and Temperature on the Selective Agglomeration of Coal, *ICHEME, 5th Int. Symp. on Agglomeration*, Brighton, 505-514.
- Laskowski, J.S. 1974. Bubble-Particle Attachment in Flotation, *Minerals Science and Engineering*, 6, 223.
- Laskowski, J.S. 1986. The Relationship Between Floatability and Hydrophobicity, *Adv. in Mineral Processing*, Somasundaran P. (ed), SME, Littleton, pp189-208, USA.
- Laskowski, J.S. 1992. Oil Assisted Fine Particle Processing, *Colloid Chemistry in Mineral Processing*, Laskowski, J.S., Ralston, J. (eds), Elsevier, pp361-394, New York.
- Laskowski, J.S. 2000. Aggregation of Fine Particles in Mineral Processing Circuits, Özbayoğlu, G., Hoşten, C., Atalay, M.Ü., Hiçyılmaz, C., Arol, A.İ. (eds), 8th International Mineral Processing Symposium, pp139-147. Antalya.
- Lucassen-Reynders, E.H., Lucassen, J. 1984. Thin Films, Contact Angles, Wetting, *The Scientific Bases of Flotation*, Ives, K.J. (ed), NATO-ASI Seri. Martinus Nijhoff Publ.
- Martinez, A.L., Uribe, A.S. 1995. Interfacial Properties of Celestite and Strontianite in Aqueous Solutions, *Minerals and Engineers*, 8, 9, 1009-1022.
- Ney, P. 1973. Zeta Potentiale and Flotierbarkeit von Mineralien, *Appl. Mineral.*, 6, Springer Verlag, Vienna, (NY), p214.
- Özkan, A. 2004. Determination of the Critical Surface Tension of Wetting of Minerals Treated with Surfactants by Shear Flocculation Approach, *Journal of Colloid Interface Science*, 277, 437-442.
- Özkan, A., Aydoğan, S., Yekeler, M. 2005. Critical Solution Surface Tension for Oil Agglomeration, *International Journal of Mineral Processing*, 76, 83-91.
- Özkan, A., Uçbeyiay, H. Düzyol, S., 2009. Comparison of Stages in Oil Agglomeration Process of Quartz with Sodium Oleate in the Presence of Ca(II) and Mg(II) Ions, *Journal of Colloid Interface Science*, 329, 1, 81-88.

- Özkan, A., Yekeler, M. 2004. Coagulation and Flocculation Characteristics of Celestite with Different Inorganic Salts and Polymers, *Chemical Engineering and Processing*, 43, 873-879.
- Padday, J.F. 1968. The Measurement of Surface Tension, *Surface Colloid Sci.*, 1, Matijevic, E. (ed), pp101–149, Wiley-Interscience, New York.
- Prédali, J.J., Cases, J.M. 1973. Zeta Potential of Magnesian Carbonates in Inorganic Electrolytes, *Journal of Colloid and Interface Science*, 45, 449-458.
- Puddington, I.E., Sparks, D. 1975. Spherical Agglomeration Processes, *Minerals Science Engineering*, 7, 282.
- Ralston, J., Newcombe, G. 1992. Static and Dinamic Contact Angles, *Colloid Chemistry in Mineral Processing*, Chapter 5, Laskowski, J.S., Raltson, J. (eds), Elsevier, Netherlands.
- Rosano, H.L., Gerbacia, W., Feinstein, M.E., Swaine, J.W. 1971. Determination of the Critical Surface Tension Using an Automatic Wetting Balance, *Journal of Colloid and Interface Science*, 36, 3, 298-307.
- Sadowski, Z. 1994. Fundamental Aspects of Spherical Agglomeration of Salt-Type Minerals, In *Proceedings of the 5th International Mineral Processing Symposium*, Demirel, H., Ersayın, S. (eds), 433-437, Kapadokya, Türkiye.
- Sadowski, Z. 1995. Selective Spherical Agglomeration of Fine Salt-Type Mineral Particles in Aqueous Solution, *Colloid and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 96, 277-285.
- Sadowski, Z. 2000. The Role of Surfactant Salts on the Spherical Agglomeration of Hematite Suspension, *Colloids and Surfaces*, 173, 211-217.
- Shafrin, E.G., Zisman, W.A. 1960. Constitutive Relations in the Wetting of Low Energy Surface and the Theory of the Recraction Method of Preparing Monolayers, *Journal of Phy. Chem.*, 64, 519-524.
- Shergold, H.L., Mellgren, O. 1969. Concentration of Minerals at the Oil/Water Interface Hematite-Isooctane-Water System in The Presence of Sodium Dodecyl Sulfate, *Trans SME-AIME*, 78, 121.
- Somasundaran, P. 1976. The Role of Ionomolecular Surfactant Complexes in Flotation, *International Journal of Mineral Processing*, 3, 35-40.

- Somasundaran, P. 1980. Principles of Flocculation, Dispersion and Selective Flocculation, In Fine Processing, Somasundaran, P. (ed), AIME, pp947-975, New York.
- Song, S., Lu, S. 1994. Hydrophobic Flocculation of Fine Hematite, Siderite, and Rhodochrosite Particles in Aqueous Solution, *Journal of Colloid Interface Science*, 166, 35-42.
- Song, S., Lopez-Valdivieso, A., Ding, Y. 1999. Effects of Nonpolar Oil on Hydrophobic Flocculation of Hematite and Rhodochrosite Fines, *Powder Technology*, 101, 73-80.
- Song, S., Lopez-Valdivieso, A., Reyes-Bahena, J.L., Bermejo-Perez, H.I., Trass, O. 2000. Hydrophobic Flocculation of Galena Fines in Aqueous Suspensions, *Journal of Colloid Interface Science*, 227, 272-281.
- Song, S., Lopez-Valdivieso, A., Reyes-Bahena, J.L., Bermejo-Perez, H.I. 2001. Hydrophobic Flocculation of Sphalerite Fines in Aqueous Suspensions Induced by Ethyl and Amyl Xanthates, *Colloids Surf., A Physicochem. Eng. Asp.*, 181, 159-169.
- Sönmez, İ. 2007. Application of a Statistical Design Method to the Shear Flocculation of Celestite with Na-Oleate, *Colloids and Surfaces*, 302, 330-336.
- Sresty, G.C., Somasundaran, P. 1980. Selective Flocculation of Synthetic Mineral Mixtures Using Modified Polymers, *International Journal of Mineral Processing*, 6, 303-320.
- Sun, S.C., Troxell, R.C. 1957. Try Bubble pick up for Rapid Flotation Testing, *E&M.J.*, 158, 7, 79-80.
- Tomlinson, H.S., Fleming, M.G. 1963. Flotation Rate Studies, Roberts, A. (ed), *Proceedings of the 6th International Mineral Processing Congress*, pp563-579, Cannes, Pergamon.
- Verwey, E.J., Overbeek, JThG, 1948. *Theory of Stability of Lyophobic Colloid*, Elsevier, Amsterdam.
- Warren, L.J. 1975. Shear Flocculation of Ultrafine Sheelite in Sodium Oleate Solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 50, 307-318.

- Warren, L.J. 1992. Shear flocculation, *Colloid Chemistry in Mineral Processing*, Laskowski, J.S., Ralston J. (eds.), chapter 10, pp 309-329, Elsevier, New York.
- Weast, R.C. 1987. *Handbook of Chemistry and Physics*, 68th edition, CRS Press, New York.
- Williams, M.C., Fuerstenau, D.W. 1987. A Simple Flotation Method for Rapidly Assessing the Hydrophobicity of Coal Particles, *International Journal of Mineral Processing*, 20, 153-157.
- Wills, B.A. 1985. *Mineral Processing Technology*, 3rd. Edition, Wills, B.A. (ed), p629, Pergamon.
- Wu, S. 1968. Estimation of the Critical Surface Tension for Polymers from Molecular Constitution by a Modified Hildebrand-Scott Equation, *Journal of Phy. Chem.*, 72,9, 3332-3334.
- Yan, N., Gray, M.R., Masliyah, J.H. 2001. On Water-in-Oil Emulsions Stabilized by Fine Solids, *Colloid and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 193, 97-107.
- Yano, Y.F. 2004. Correlation Between Surface and Bulk Structures of Alcohol-Water Mixtures, *Journal of Colloid and Interface Science*, 284, 255-259.
- Yarar, B. 1988a. Flotation, *Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol. B 2, pp23-28.
- Yarar, B. 1988b. Gamma Flotation: A new Approach to Flotation, Using Liquid-Vapor Surface Tension Control, *Developments in Min. Proc.*, Castro, S.H., Alvarez, J. (eds), Elsevier, pp41-64, New York.
- Yarar, B. ve Kaoma, J. 1984. Estimation of the Critical Surface Tension of Wetting Hydrophobic Solids by Flotation, *Colloids and Surfaces*, 11, 429-436.
- Yekeler, M. ve Yarar, B. 1994a. Critical Surface Tension of Wetting of Low Surface Energy Minerals and Their Separations by Gamma Flotation: Realgar, Talc, Stibnite and Sulfur, New Mexico, SME Annual Meeting, Preprint, 94-17.
- Yekeler, M. ve Yarar, B. 1994b. Techniques for Assessing the Floatability Characteristics of Minerals, 15th Anniversary Symposium, Anıl, M. (ed), pp473-480, Çukurova Üniversitesi, Adana.

- Yekeler, M. ve Yarar, B. 1994c. Correlation of the Surface Structure and Critical Surface Tension of Wetting of Minerals, Progress in Mineral Processing Technology, Demirel, H., Ersayın S. (eds), pp97-103, Balkema, Rotterdam.
- Young, T. 1805. An Essay on the Cohesion of Fluids, Phil. Trans R. Soc., 95, 65-87 London.