



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



DOKTORA TEZİ

**FARKLI KÖKENLİ KOLEMANİT
SÜSPANSİYONLARINDA MOLEKÜLER
ETKİLEŞİMLERİN DENEYSEL VE TEORİK ANALİZİ**

Dilek ŞENOL ARSLAN
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı
Maden Mühendisliği Programı

DANIŞMAN
Doç. Dr. Orhan ÖZDEMİR
İL. DANIŞMAN
Prof. Dr. Mehmet Sabri ÇELİK

Şubat, 2017

İSTANBUL

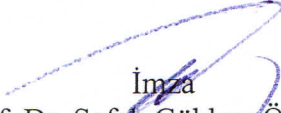
Bu çalışma 06.02.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Maden Mühendisliği Anabilim Dalı Maden Mühendisliği programında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi:



İmza

Doç. Dr. Orhan ÖZDEMİR (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



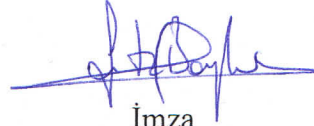
İmza

Prof. Dr. Şafak Gökhan ÖZKAN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



İmza

Prof. Dr. İlgin KURŞUN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



İmza

Doç. Dr. Feridun BOYLU
İstanbul Teknik Üniversitesi
Maden Fakültesi



İmza

Doç. Dr. Fırat KARAKAŞ
İstanbul Teknik Üniversitesi
Maden Fakültesi



20.04.2016 tarihli resmi gazetede yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi'nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 42265 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca değerli bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşıp, farklı konularda da çalışıp tecrübe sahibi olmamı sağlayan Danışmanım Doç. Dr. Orhan ÖZDEMİR'e, bana birlikte çalışma imkanı sağlayan, engin bilgi birikimi ve benim için yeni ufuklar açan II. Danışmanım Prof. Dr. Mehmet Sabri ÇELİK'e, Çalışmalarım sırasında bilgi ve deneyimleri ile bana destek olup yol gösteren Tez İzleme Jüri Üyelerim Prof. Dr. Şafak Gökhan ÖZKAN ve Doç. Dr. Feridun BOYLU'ya,

Doktora çalışmalarım sırasında 2214-A kodlu “Doktora Sırası Yurtdışı Araştırma Bursu” desteği ile Amerika Birleşik Devletleri (A.B.D.)’nde çalışma olanağı sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)’na, söz konusu burstan faydalanmama imkan tanıyan, İstanbul Üniversitesine geldiğim günden itibaren bana her zaman destek olan Bölüm Başkanımız Prof. Dr. Ataç BAŞÇETİN'e,

Her ihtiyaç duyduğumda yardım edip, moral veren değerli hocalarım başta Prof. Dr. Aleattin KILIÇ, Prof. Dr. İlgin KURŞUN ve Doç. Dr. Nuray TOKGÖZ olmak üzere, Doç. Dr. Kenan ÇINKU'ya, Doç. Dr. Hasan HACİFAZLIOĞLU'na, Yrd. Doç. Dr. Kağan ÖZDEMİR ve Yrd. Doç. Dr. Ufuk Gökhan AKKAYA'ya, Tez çalışmamda yapılan FTIR analizler sırasında yardımcı olup, beni her zaman destekleyip, inanan ablam Yrd. Doç. Dr. Zeynep Mine ŞENOL'a, Simülasyon çalışmalarında bana destek olan, birlikte ortak birçok konuda ortak çalıştığım Yük. Müh. Deniz KARATAŞ ve İstanbul Teknik Üniversitesi Ulusal Yüksek Başarımlı Hesaplama Merkezi (UHEM) laboratuvarlarına, Yurtdışı Doktora çalışmalarım sırasında gittiğim Michigan Teknoloji Üniversitesinde bana her konuda rehberlik edip bilgilerini paylaşan, laboratuvar imkanlarını seferber eden başta Prof. Dr. Jaroslaw DRELICH'e ve takım arkadaşlarımdan Shan ZHAO ve Patrick BOWEN'e, atomik modelleme konusunda beni takımına alıp çalışmalarına destek verip beni yönlendiren Prof. Dr. Gregory M. ODEGARD'a ve takım arkadaşlarım Sorayot CHINKANJANAROT, Dejji FADAYOMI ve Matthew RADUE'ye, Çalışmalarım sırasında yanımda olup destek ve moral veren değerli arkadaşlarım Araş. Gör. Mert TERZİ, Araş. Gör. Yasin BAKTARHAN, Araş. Gör. Dr. Can GÜNGÖREN, Araş. Gör. Dr. İsmail DEMİR ve Araş. Gör. Tuğba Deniz TOMBAL'a tüm bölüm hocalarım ve Araştırma Görevlisi arkadaşlarıma,

Çalışmalarımda kullanılan numunelerin temininde yardımcı olan eşim İsmail ARSLAN'a Eti Maden İşletmeleri'nden Sn. Dr. Mehmet SAVAŞ ve Sn. Mehmet Emre ÖZEN'e

En önemlisi, yaşamım boyunca maddi, manevi imkânlarını seferber edip her zaman yanımda ve her kararımda arkamda olan babam Kamil annem Nimet ŞENOL'a ve sevgili eşim İsmail ARSLAN'a destek ve sabırları için teşekkür ederim.

Şubat 2017

Dilek ŞENOL ARSLAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	ix
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	x
ÖZET.....	xiii
SUMMARY	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	2
2.1. BOR HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	2
2.1.1. Bor Elementi	2
2.1.2. Borun Tarihçesi.....	2
2.1.3. Borun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	2
2.1.4. Bor Mineralleri.....	4
2.1.4.1. Kolemanit ($Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$).....	5
2.1.4.2. Türkiye’deki Kolemanit Minerallerinin Jeolojisi.....	5
2.1.5. Bor Minerallerinin Kullanım Alanları	6
2.1.5.1. Ticari Bor Bileşikleri (Boratlar)	7
2.1.5.2. Özellikli Bor Bileşikleri.....	7
2.1.6. Dünya’da ve Türkiye’de Bor	8
2.1.6.1. Türkiye Bor Rezervleri	9
2.1.7. Kolemanit Minerali Zenginleştirme Yöntemleri.....	10
2.1.7.1. Emet Borat Yatakları ve Zenginleştirme Tesisleri	11
2.1.7.2. Bigadiç Borat Yatakları ve Zenginleştirme Tesisleri	13
2.1.7.3. Kestelek Borat Yatakları ve Zenginleştirme Tesisleri.....	15
2.2. ATOMİK KUVVET MİKROSKOBU (AKM)	16
2.2.1. AKM’de Ölçülen Kuvvetler.....	17
2.3. YÜZEY KİMYASI ÇALIŞMALARI.....	18
2.3.1. Kolloidal Sistemlerde Tane-Tane Etkileşim Teorisi.....	18
2.3.1.1. Van der Waals Kuvvetleri	20
2.3.1.2. Elektriksel Çift Tabaka Kuvvetleri	21

2.4. FLOTASYON KİMYASI ÇALIŞMALARI.....	25
2.5. KUANTUM MEKANİKSEL HESAPLAMALAR.....	30
2.5.1. Schrödinger Denklemi	30
2.5.2. Hartree-Fock Yöntemi	31
2.5.3. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT)	32
2.5.3.1. Kohn-Sham Denklemleri	33
3. MALZEME VE YÖNTEM	36
3.1. MALZEME	37
3.1.1. Kolemanit Kristalleri.....	37
3.1.1.1. Numune Hazırlama	38
3.1.2. Kimyasallar	41
3.2. YÖNTEM.....	41
3.2.1. Kolemanit Mineralinin Karakterizasyonu	41
3.2.2. Elektrokinetik Ölçümler.....	42
3.2.2.1. Zeta Potansiyeli Ölçümleri	42
3.2.2.2. pH Ölçümleri.....	43
3.2.3. Çözünürlük Ölçümleri.....	44
3.2.4. Temas Açısı Ölçümleri	45
3.2.5. Mikro-flotasyon Deneyleri.....	47
3.2.6. Kabarcık-tane Yapışma Süresi Ölçümleri.....	49
3.2.7. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM) Ölçümleri	51
3.2.7.1. Üç Boyutlu (3D) Görüntüler	51
3.2.7.2. Sistem için Geometrik Yaklaşım ve Teorik Hesaplamalar	52
3.2.8. Kuantum Mekaniksel Hesaplamalar	57
3.2.8.1. Kolemanit Kristal Yapısı	57
3.2.8.2. Kolemanit Temas Açısının Moleküler Dinamik (MD) Simülasyonu	58
4. BULGULAR	59
4.1. KOLEMANİT MİNERALİNİN KARAKTERİZASYONU	59
4.1.1. XRD (X-Işını Difraktometre) Analizleri.....	59
4.1.2. ICP/MS Analizleri.....	61
4.1.3. TG-DTA Analizleri.....	62
4.1.4. FT-IR Analizleri.....	65
4.2. ELEKTROKİNETİK ÖLÇÜMLER	66
4.2.1. pH Profili.....	66

4.2.2.Zeta Potansiyel Ölçümleri.....	67
4.2.2.1. <i>pH</i> 'ya Bağlı Ölçümler.....	67
4.2.2.2. <i>Katı Konsantrasyonuna Bağlı Ölçümler</i>	72
4.3. ÇÖZÜNÜRLÜK ÖLÇÜMLERİ.....	78
4.4. KOLEMANİT MİNERALLERİNİN FLOTASYON KİMYASI.....	82
4.4.1.Temas Açısı.....	82
4.4.2.Kabarcık-tane Yapışma Süresi.....	85
4.4.3.Mikro-flotasyon Deneyleri.....	87
4.5. ATOMİK KUVVET MİKROSKOBU (AKM) ÖLÇÜMLERİ.....	90
4.5.1.Pürüzlülük Analizi ve 3D Görüntüler.....	90
4.5.2.Deneysel Olarak Ölçülen Kuvvetler.....	92
4.5.3.DLVO Teorisine göre Hesaplanan Kuvvetler.....	93
4.6. KUANTUM MEKANİKSEL HESAPLAMALAR.....	96
4.6.1.Kolemanit Yüzeylerinde YFT Süper-hücre Hesaplamaları.....	99
4.6.2.Kolemanit Temas Açısının Moleküler Dinamik (MD) Simülasyonu.....	101
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	109
KAYNAKLAR.....	113
EKLER.....	124
ÖZGEÇMİŞ.....	127

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1:(a) Türkiye’deki kolemanit rezervlerinin konumu (b) Neojen stratigrafik kesitler, Bigadiç, Emet ve Kestelek yörelerine ait borat birimleri [13].	6
Şekil 2.2: (a) Dünya bor rezervlerinin dağılımı (b) Türkiye bor rezervlerinin dağılımı (Mineral Bazında, 2012) [3].	9
Şekil 2.3:Emet yöresi Espey bor zenginleştirme tesisi akım seması [26].	12
Şekil 2.4:Emet yöresiHisarcık bor zenginleştirme tesisi akım şeması [26].	13
Şekil 2.5:Bigadiç yöresi bor zenginleştirme tesisi akım şeması [26].	14
Şekil 2.6:Kestelekyöresi bor zenginleştirme tesisi akım şeması [26].	15
Şekil 2.7:(a) AKM’nin çalışma prensibinin şematik gösterimi [32] (b) AKM kuvvet şeması.	16
Şekil 2.8: Tabakalar arası mesafeye göre çekme ve itme kuvvetlerinin değişimi [42].	19
Şekil 2.9: Elektriksel çift tabaka modeli [49, 50].	22
Şekil 2.10: Tanecik üzerinde oluşan tabakaların şematik gösterimi [53].	23
Şekil 3.1: Doktora tez çalışmasında yapılan deneysel, teorik ve simülasyon çalışmalarınınboyut ve zamana bağlı olarak grafiksel görseli.	36
Şekil 3.2: Tez çalışma planı akım şeması.	37
Şekil 3.3: Bigadiç, Kestelek, Espey ve Hisarcık yörelerinden temin edilen deneysel çalışmalarda kullanılan kristaller.	38
Şekil 3.4: Deneysel çalışmalarda kullanılan toz numunelerin hazırlanışı.	39
Şekil 3.5: -150+75µm boyutlu Bigadiç, Kestelek, Espey ve Hisarcık kolemanitlerinin mikroskop görüntüsü.	40
Şekil 3.6: AKM deneylerinde mikroskopa yerleştirilmek üzere kullanılacak neodyum disk mıknatıs üzerine yapıştırılmış kolemanit kristali.	40
Şekil 3.7: (a) Dodesilamin hidroklorür (DAH)[87] (b) sodyum dodesil sülfat (SDS)[88] moleküler yapısı. gri (C), açık mavi (H), kırmızı (O), sarı (S), mavi (N), lacivert (Na)	41
Şekil 3.8: (a) Zeta potansiyel ölçümlerinin yapıldığı cihazın görünümü (b) Ölçüm hücresi, elektrodu ve Gouy-Chapman-Stern-Grahame modeli elektriksel çift tabaka yapısı (EDL)[89] (c) zeta potansiyeli ölçüm cihazı için optik görünüm [90] (d) cihazın okuduğu değerler (e) zeta potansiyeli-pH grafiği.	43

Şekil 3.9: (a)Orbital karıştırıcı(b)kolemanit mineralinin çözünürlük mekanizması (c)santrifüj cihazı (d) analize giden katı sıvı ayrımı yapılan numuler (e) analiz işlemi.	44
Şekil 3.10: Bir su damlasının katı yüzeyi ile yaptığı temas açısı ve yüzey enerjilerinin şematik gösterimi.	45
Şekil 3.11: (a) orbital karıştırıcı (b) captive bubble (hava kabarcığı tutturma) tekniği ile hazırlanan deney düzeneği (c) kabarcık görüntüsü (d) Attension theta cihazı (e) ekran görüntüsü.	46
Şekil 3.12: (a) Attension theta , gonyometre (b) damla yayılım (sessile drop) tekniği ölçüm mekanizması (c) damlacık görüntüsü (d) Young eşitliği (e) sonuç ekran görüntüsü.	47
Şekil 3.13: (a) Manyetik karıştırıcı (b)Mikro-flotasyon deney düzeneği.(c)Mikro-flotasyonmekanizması (d) bühner hunisi ve numuneler (e) etüv (f) grafikler.....	48
Şekil 3.14: (a) Monitör (b) ölçüm hücresi (c) kabarcık-tane yapışma süresi tayin mekanizması (d) yapışma anı şematik gösterimi.....	50
Şekil 3.15: Yüzey görüntüleme için kullanılan tipik AKM.....	51
Şekil 3.16: (a) AKM sıvı-hücresi, (b) kapalı sıvısı hücre (c) silikon nitrür tip ve kolemanit yüzeyi arasındaki kuvvet ölçümü şematik gösterimi (d) SPIP kuvvet-uzaklık eğrisi (e) deneysel olarak hesaplanmış kuvvet-uzaklık eğrisi.	52
Şekil 3.17: Teorik kuvvet eğrileri için kullanılan modelde AKM sistem parametreleri: α ve β küresel uç ve konik uç sonunda bulunan açılı $\alpha+\beta=90^\circ$ 'dir. D katı yüzeyi ile uç arasındaki mesafedir. L: katı yüzeyi ile ayırıcı yüzey seçimiarasındaki mesafe, r:koninin yarıçapı, R:küresel bölümün yarıçapıdır [106].	53
Şekil 3.18: Kolemanit minerali için VASP programında belirlenen temel input dosyaları olan POSCAR, POTCAR, INCAR, ve KPOINTS' in şematik gösterimi.	57
Şekil 4.1: Dört farklı yöreye ait (a) Bigadiç (b) Kestelek (c) Espey (d) Hisarcık kolemanit kristallerinin XRD sonuçları.	59
Şekil 4.2: (a) Emet kolemanit cevheri XRD analizi[112] (b)Bigadiç kolemaniti konsantratör atığının XRD analizi [113] (c) Hisarcık kolemaniti açık ocağından seçilen cevher numunelerinin XRD analizi. (Cc: kalsit, Qz:Kuvars, Kf: K-zengin feldispat, Cr: kristobalit, Pl: plajiyoklas, Cl: kolemanit, Re: realgar, Or: orpiment, Ce: selestit, Sm: Smektit, Il: illit, C: kil, CC: kalkerli kil, T: tüfit)[114](d) Espey kolemaniti açık ocağından seçilen cevher numunelerinin XRD analizi (Cc: kalsit, Qz:Kuvars, Kf: K zengin feldispat, Ca: kahnit, Pl: plajiyoklas, Cl: kolemanit, Sm: simektit, Il: illit, Klorit, Ka: kaolinit).C: kil, CC: kalkerli kil [114].	60
Şekil 4.3: Dört farklı yöreye ait (a) Bigadiç (b) Kestelek (c) Espey (d) Hisarcık kolemanit kristallerinin TG-DTA dönüşüm eğrileri.....	63
Şekil 4.4: Dört farklı yöreye ait (a) Bigadiç[117](b) Kestelek [118](c)Espey[119] (d) Hisarcık [120] kolemanit cevherlerinin TG-DTA dönüşüm eğrileri.	63
Şekil 4.5: Dört farklı yöreye ait (a) Bigadiç (b) Kestelek (c) Espey (d) Hisarcık kolemanit kristallerinin FT-IR analizleri.	65

Şekil 4.6: Dört farklı yöreye ait kolemanit kristalinin zamana bağlı pH profili.	67
Şekil 4.7: Dört farklı yöreye ait kolemanit minerallerinin zeta potansiyel pH grafiği.	68
Şekil 4.8: %1 Bigadiç kolemanit, %1 kil ve %1 kolemanit + %1 kil varlığında pH'ya bağlı olarak elde edilen zeta potansiyel değişimleri.	69
Şekil 4.9: Literatürde yapılan çalışmalardan (a)Kolemanit, üleksit, inderit ve tünelitin değişik pH'larda zeta potansiyeli [127] (b) kolemanit mineralinin sodyum oleat, SDS sürfaktanları ve sürfaktansız zeta potansiyeli [65] (c) kolemanit ve kil minerallerinin zeta potansiyeli [128] (d) Emet yöresi kolemanitlerinin zeta potansiyeli [129] (e) kolemanit ve realgar minerallerinin zeta potansiyeli [66].	71
Şekil 4.10: Dört farklı yöreye (a) Bigadiç (b) Kestelek (c) Espey (d) Hisarcık kolemanit kristallerinin 3 farklı katı konsantrasyonda zamana bağlı zeta potansiyeli değişimleri.	73
Şekil 4.11: Dört farklı yöreye ait (a) Bigadiç (b) Kestelek (c) Espey (d) Hisarcık kolemanit kristallerinin 3 farklı katı konsantrasyonda zamana bağlı iletkenlik değişimleri.	74
Şekil 4.12: (a) %0.5 (b) %1 (c) %5 katı konsantrasyonlarında dört farklı yöreye ait kolemanit kristallerinin zeta potansiyellerinin zamana bağlı değişimi.	75
Şekil 4.13: (a) %0.5 (b) %1 (c) %5 katı konsantrasyonlarında dört farklı yöreye ait kolemanit kristallerinin iletkenliklerinin zamana bağlı değişimi.	77
Şekil 4.14: Dört farklı yöreye ait (a) Bigadiç (b) Kestelek (c) Espey (d) Hisarcık kolemanit kristallerinin zamana bağlı Ca^{+2} ve B_2O_3 çözünürlüklerinin değişimi.	78
Şekil 4.15: Dört farklı yöreye ait kolemanit kristalinin % 1 katı konsantrasyonundaki B_2O_3 ve Ca^{+2} çözünme kinetiğinin karşılaştırılması.	79
Şekil 4.16: Bigadiç yöresi kolemanitinin % 1 katı konsantrasyonundaki çözünme kinetiği ve elektrokinetik özelliklerinin karşılaştırması.	80
Şekil 4.17: Kestelek yöresi kolemanitinin % 1 katı konsantrasyonundaki çözünme kinetiği ve elektrokinetik özelliklerinin karşılaştırması.	80
Şekil 4.18: Espey yöresi kolemanitinin % 1 katı konsantrasyonundaki çözünme kinetiği ve elektrokinetik özelliklerinin karşılaştırması.	81
Şekil 4.19: Hisarcık yöresi kolemanitinin % 1 katı konsantrasyonundaki çözünme kinetiği ve elektrokinetik özelliklerinin karşılaştırması.	81
Şekil 4.20: Bigadiç kristali üzerinde SDS ($5 \times 10^{-5}M$), DAH ($5 \times 10^{-5}M$), ve sürfaktansız olarak gerçekleştirilen temas açısı ölçümleri.	83
Şekil 4.21: (a) Kolemanit mineralinin KEX sürfaktanı varlığında temas açısının pH'a bağlı değişimi (b) kolemanit mineralinin KAX sürfaktanı varlığında temas açısının pH'ya bağlı değişimi (c) kolemanit mineralinin R825 sürfaktanı varlığında temas açısının pH'ya bağlı değişimi (d) kolemanit mineralinin R840 sürfaktanı varlığında temas açısının pH'ya bağlı değişimi (e) kolemanit mineralinin Na-oleat sürfaktanı varlığında temas açısının pH'a bağlı değişimi (f) kolemanit ve realgar mineralinin sürfaktansız	

pH'ya bağılı temas açıları'nın değışimi (g) Çeşitli süşfaktanların konsantrasyonuna bağılı kolemanitin temas açısının değışimi.	84
Şekil 4.22: Bigadiç, Kestelek, Espey ve Hisarcık kristallerinin (a) süşfaktansız, (b) 5×10^{-5} M DAH ve (c) 5×10^{-5} M SDS süşfaktanları varlığında zamana bağılı kabarcık-tane yapışma olasılıkları.	86
Şekil 4.23: Espey, Hisarcık, Kestelek ve Bigadiç numunelerinin 5×10^{-5} M SDS ve 5×10^{-5} M DAH süşfaktanları varlığında zamana flotasyon verimleri.	87
Şekil 4.24: Bigadiç kolemaniti kristaline ait süşfaktansız, 5×10^{-5} M DAH ve 5×10^{-5} M SDS süşfaktanları varlığında temas açısı, mikro-flotasyon ve kabarcık-tane yapışma süreleri.	90
Şekil 4.25: Dört farklı yöreye ait kolemanit kristalinin pürüzlülük analizi.	91
Şekil 4.26: Dört farklı yöreye ait kolemanit kristalinin 3 boyutlu (3D) AKM görüntüsü.	92
Şekil 4.27: Dört farklı yöreye ait (a) Bigadiç (b) Kestelek (c) Espey (d) Hisarcık kolemanit kristallerinin %1 katı oranında 3 farklı pH da ölçülen kuvvet-uzaklık eğrileri.	93
Şekil 4.28: Kuvvet eğrileri, dört farklı yöreye ait kolemanit kristalinin Si_3N_4 tip ile 5mM lık çözeltide 3 farklı pH (8.4, 9.4, ve 11) değerlerinde hesaplanmıştır. Düz çizgiler teorik model sonuçlarını göstermektedir. Yüzey yük yoğunlukları her bir kristal için 3 farklı pH değeri için hesaplanıp grafikte sunulmuştur. (Uç yarıçapı, $R=10$ nm, Hamaker sabiti $A=3.10^{-19}$ J, Debye uzunluğu, $\kappa^{-1} = 4.3$ nm).	94
Şekil 4.29: Dört farklı yöreye ait (a) Bigadiç (b) Kestelek (c) Espey (d) Hisarcık kolemanit kristallerinin pH' a bağılı yüzey yük yoğunluğu ve ona bağılı hesaplanan yüzey potansiyeli.	95
Şekil 4.30: Toplam enerjiye karşı kolemanit mineralinin kesilim enerji değerleri.	97
Şekil 4.31: Toplam enerjiye karşı kolemanit mineralinin k-point değerleri.	98
Şekil 4.32: Kolemanit yüzeyi slab model görüntüsü. (a) Periyodik hesaplamalar kullanılarak oluşturulan 5 tabakadan oluşan kolemanit yüzeyi. (Yeşil, mavi, kırmızı ve beyaz sırasıyla Kalsiyum (Ca), Bor (B), Oksijen (O) ve Hidrojen (H)).	100
Şekil 4.33: 100 yüzeyi boyunca kliv edilmiş olan kolemanit yüzeyi ve su damlasının yandan ve üstten görüntüsü. Kırmızı, beyaz, yeşil, krem sarısı renkler sırasıyla oksijen, hidrojen, kalsiyum ve bor atomlarını temsil etmektedir.	102
Şekil 4.34: 1ns simülasyon süresince sistemin enerji komponentleri.	104
Şekil 4.35: Sırasıyla (a) 0.5 ve (b) 1 ns simülasyon sonucunda ortaya çıkan modeller.	105
Şekil 4.36: RDF için seçilmiş olan (a) su ve (b) kolemanit bölgeleri.	107
Şekil 4.37: Belirtilen sular için radyal dağılım fonksiyonları.	108

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Bor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri [3, 5].	3
Tablo 2.2: Önemli bor mineralleri [6].	4
Tablo 2.3: Ticari önemi olan bor mineralleri ve bileşiklerinin önemli kullanım alanları [16].	7
Tablo 2.4: Özellikli bor bileşiklerinin kullanım alanları ve üretim yöntemleri [16] .	8
Tablo 2.5: Dünya bor rezervlerinin dağılımı (2014) [3].	9
Tablo 2.6: Türkiye bor rezervlerinin dağılımı (Mineral Bazında-2015) [17].	10
Tablo 2.7: Temas açısı ölçümünde kullanılan sıvı (diiodomethane) için yüzey gerilim bileşenleri [44, 56]. γ^{LW} , Lifshitz-van der Waals yüzey gerilimi, $LveS$; sıvı ve katı, γ_{ve} + ise Lewis asidik (electron acceptor) ve bazik (electron donor) ifade eder.	25
Tablo 2.8: Kolemanit mineralinde yapılan minerallerinde yapılan flotasyon çalışmaları [70].	28
Tablo 2.9: Kolemanit atıklarında yapılan flotasyon çalışmaları [70].	29
Tablo 3.1: Mikro-flotasyon deney koşulları.	49
Tablo 4.1: Dört farklı yöreye ait kolemanit kristallerinin kantitatif ICP/MS analizleri.	62
Tablo 4.2: Bigadiç, Kestelek, Espey ve Hisarcık yöresi kolemanit kristalleri TG-DTA eğrilerinin analizleri.	64
Tablo 4.3: Dört farklı yöreye ait kolemanit minerallerinin flotasyon kimyası açısından incelenmesi.	89
Tablo 4.4: Kolemanit kristallerinin pürüzlülük parametreleri.	91
Tablo 4.5: Kolemanit minerali için belirlenen INCAR parametreleri.	96
Tablo 4.6: Kolemanit minerali için oluşturulan k-point dosyası.	98
Tablo 4.7: Kolemanit minerali için oluşturulan POTCAR dosyası.	99

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
Å	: Angstrom
A	: Hamaker sabiti
C	: Sabit
cm	: Santimetre
D, d	: Boru çapı
dev/dk.	: Devir/dakika
dk.	: Dakika
g	: Gram
K	: Kelvin
kg	: Kilogram
km	: Kilometre
kW	: Kilowatt
L	: Litre
M	: Molar
mL	: Mililitre
mN	: Milinewton
ms	: Milisaniye
nm	: Nanometre
P	: Basınç
ppm	: Milyonda bir
sa	: Saat
sn	: Saniye
t	: Ton
γ	: Yüzey gerilimi
θ	: Temas açısı
ρ	: Yoğunluk
ζ	: Zeta potansiyeli (mV)
U	: Elektroforetik mobilite (mV/poise)
η	: Viskozite
%	: Yüzde
°C	: Santigrad derece
E	: Suyun dielektrik sabiti = 80.1
ϵ_0	: Vakumun dielektrik sabiti = $8.85 \times 10^{-12} F/m$
κ	: Debye uzunluğu, nm
σ	: Yüzey yük yoğunluğu, C/m^2
Ψ	: Yüzey potansiyeli, V
D	: İki yüzey arasındaki mesafe, m
E	: Elektronik şarj = $1.602 \times 10^{-19} C$
F	: Birim alandaki kuvvet, N/m^2
K	: Boltzmann's sabiti = $1.381 \times 10^{-23} J/K$
R	: Tip için yarıçap apex, m
T	: Sıcaklık, K
μm	: Mikrometre (mikron)

Simgeler	Açıklama
γ_{KG}	:Katı-gaz fazı için yüzey gerilimi, mN/m
γ_{KS}	:Katı-sıvı fazı için yüzey gerilimi, mN/m
γ_{SG}	:Sıvı-gaz fazı için yüzey gerilimi, mN/m



Kısaltmalar**Açıklama**

AFM	: Atomic Force Microscope (Atomik Kuvvet Mikroskobu)
DLVO	: Derjaguin ve Landau; Verwey ve Overbeek Teoremi
DAH	: Dodesil Amin Hidroklörür
ICP-MS	: Çift İndüklenmiş Plazma-Kütle Spektroskopisi
SDS	: Sodyum Dodesil Sülfat
XRD	: X Işını Kırınım
vdW	: van der Waals kuvvetleri
VASP	: Vienna Ab-initio Simulation Package (Vienna Ab-initio simülasyon Paketi)



ÖZET

DOKTORA TEZİ

FARKLI KÖKENLİ KOLEMANİT SÜSPANSİYONLARINDA MOLEKÜLER ETKİLEŞİMLERİN DENEYSEL VE TEORİK ANALİZİ

Dilek ŞENOL ARSLAN

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Orhan ÖZDEMİR

II. Danışman : Prof. Dr. Mehmet Sabri ÇELİK

Kolemanit insanlık tarihi boyunca farklı alanlarda kullanılan, bugün ise dünyada bilimsel ve teknolojik gelişmeler sonucu elde edilen uygulamalarda sıklıkla kullanılan bir bor mineralidir. Bu tez çalışmasında, Türkiye'nin bor rezervlerinin yaklaşık %76'sını oluşturan dört farklı yöreye ait kolemanit (Kestelek, Emet (Hisarcık, Espey), Bigadiç yöreleri) numunelerinin yüzey ve kolloid kimyası açısından deneysel ve teorik yöntemlerle yapısal özelliklerinin belirlenmesi ve farklılıklarının ortaya konulması amaçlanmıştır. Ayrıca yapılan kuantum mekaniksel hesaplamalar ile kolemanit mineralinin atomik seviyede elektronik yapısı ortaya konulmuştur.

Bu kapsamda ilk olarak numunelerin karakteristik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla; XRD (X-Ray Kırınım deseni), ICP-MS (İndüktif Eşleşmiş Plazma, ICP ve Kütle Spektrometresi, MS), TG-DTA (Termogravimetrik ve Diferansiyel termal analiz) ve FT-IR (Kızılötesi (IR) absorpsiyon spektroskopisi) gibi bir dizi karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmaların neticesinde ise saf kolemanit kristallerinin mineralojik, kimyasal ve termal özellikleri açısından benzerlik ve farklılıkları ortaya

konulmuştur. Elde edilen sonuçlar numunelerin saf olduğunu ve birbirleri arasında belirgin bir fark olmadığını göstermiştir.

İkinci olarak kolemanit minerallerinin elektrokinetik özellikleri belirlenmiştir. Bu kapsamda 3 farklı katı konsantrasyonunda (%0.5, %1 ve %5) zeta potansiyel ve iletkenlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Çözünürlük ölçümlerinde ise her bir yöreye ait kolemanit numunelerinin saf su içerisinde zamana bağlı B_2O_3 ve Ca^{+2} çözünürlükleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, %1 katı oranındaki süspansiyonların zamana bağlı B_2O_3 ve Ca^{+2} çözünme kinetikleri açısından Espey>Kestelek>Hisarcık>Bigadiç, şeklinde bir sıralamaya sahip olduğunu göstermiştir.

Üçüncü olarak kolemanit numunelerinin anyonik SDS ve katyonik DAH sürfaktanları varlığında temas açısı, tane kabarcık yapışma süresi ölçümleri ve mikro-flotasyon deneyleri ile flotasyon mekanizması ortaya çıkarılmıştır.

Dördüncü olarak Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM) kullanılarak her bir kolemanit numunesinin hem topoğrafik, pürüzlülük ölçümleri hemde 3 farklı pH (8.4, 9.4 ve 11) için kuvvet ölçümleri alınıp daha önce yapılan deneylerden elde edilen sonuçları nano ölçekte alınan sonuçlarla destekleyerek birbirleri arasındaki ilişki açıklanmıştır. AKM'den elde edilen kuvvet ölçümlerinin DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) teorisine bağlı olarak teorik hesaplamaları yapıp, elektrostatik ve van der Waals kuvvetleri belirlenmiştir. Ayrıca, elde edilen kuvvet eğrilerinden yola çıkarak her bir mineralin yüzey yük yoğunluğu ve buna bağlı Graham eşitliği ile hesaplanan yüzey potansiyelleri tespit edilmiştir.

Çalışmanın son aşamasında ise yapılan deneylerin desteklenmesi noktasında Moleküler Dinamik Simülasyonu (MDS) çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yeni çalışmalar için bir altyapı oluşturulmasının da hedeflendiği bu çalışmalarda kolemanit mineralinin kristal yapısı ve atomların enerjileri, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT) hesaplamaları ile VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) programı kullanılarak ortaya konulmuş, VESTA (VisualizationSystem for Electronic & Structural Analysis) programını ile de 3D olarak modellenmiştir. Ayrıca kolemanit yüzeyinin hidrofobluğunu araştırmak için

yapılan temas açısı ölçümlerinin, teorik hesaplamalarla atomistik olarak modellenmesi Materials Studio 8.0 yazılımı ile gerçekleştirilmiştir.

Bu tez çalışmasında farklı yörelerde bulunan kolemanit kristalleri ile yapılan karakterizasyon çalışmaları, elektrokinetik özelliklerin belirlenmesi, çözünürlük ve kuvvet ölçümleri, yüzey ve kolloid kimyası çalışmaları, kuantum mekaniksel hesaplamalar ve simülasyon çalışmaları; XRD, ICP-MS, TG-DTA ve FT-IR analizleri, zeta potansiyel ve çözünürlük ölçümleri, AKM ile yüzey topoğrafyasının analizi kolloidal kuvvet ölçümleri ve teorik hesaplamaları, temas açısı, tane-kabarcık süresi tayini, mikro-flotasyon deneyleri, kuantum mekaniksel hesaplamaları ve simülasyon çalışmaları ile detaylı olarak araştırılmıştır. Sonuç olarak elde edilen bu verilerin başta cevher hazırlama, malzeme bilimi, kimya, mühendislik bilimleri ve endüstri gibi birçok farklı alanda kullanılan kolemanit mineralinin karakteristik özelliklerinin belirlenip teknolojisinin gelişmesinde temel bir altyapı oluşturabileceği düşünülmektedir.

Şubat 2017, 148 sayfa

Anahtar kelimeler:Bor, Kolemanit, Yüzey ve Kolloid Kimyası, Atomik kuvvet mikroskobu (AKM),Moleküler Dinamik (MD), Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT)

SUMMARY

Ph.D. THESIS

EXPERIMENTAL AND THEORETICAL ANALYSIS OF MOLECULAR INTERACTIONS IN DIFFERENT ORIGINATED COLEMANITE SUSPENSIONS

Dilek ŞENOL ARSLAN

Istanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Mining Engineering

Supervisor : Doç.Dr. Orhan ÖZDEMİR

Co-Supervisor : Prof. Dr. Mehmet Sabri ÇELİK

Colemanite is a boron mineral used in different fields throughout human history in scientific and technological developments around the world. In this thesis, it was aimed to reveal the structural features / differences or similarities of colemanite crystals obtained from four regions (Kestelek, Emet (Hisarcik, Espey), Bigadic), forming about 76% of the boron reserves of Turkey, with experimental and theoretical methods in terms of surface and colloid chemistry. In addition, the electronic structure of colemanite mineral at an atomic level was improved by quantum-mechanical calculations.

In this context, firstly, X-Ray Diffraction (XRD), Inductively Coupled Plasma and Mass Spectrometry MS (ICP-MS), Thermogravimetric and Differential thermal analysis (TG-DTA), and FT-IR (Fouier Transform Infrared Spectroscopy) methods were performed to determine the mineralogical, thermal properties, and chemical properties of the colemanite crystals. The results obtained from these analyses showed that all samples were pure enough, and showed no significant differences among them.

Secondly, the electrokinetic properties of the colemanite crystals were determined. In this purpose, the zeta potential and conductivity measurements were performed at three different solid concentration (0.5%, 1%, and 5%). The solubility of different originated colemanite crystals was examined by the measurement of B_2O_3 and Ca^{2+} solubilities in deionized water as a function of conditioning time. The results showed that the suspensions of 1% solid concentration had a sequence of Espey > Kestelek > Hisarcık > Bigadic in terms of time-dependent B_2O_3 and Ca^{2+} dissolution kinetics.

Thirdly, the contact angle and bubble attachment time measurements, and micro-flotation experiments were conducted in the presence of sodium dodecyl sulphate (SDS), anionic surfactant, and dodecyl amine hydrochloride (DAH), cationic surfactant.

Moreover, force measurements, roughness, and topographic image analysis for the samples were performed by using AFM (Atomic Force Microscopy). The force measurements were conducted at three different pH values (8.4, 9.4, and 11). Then, the obtained results were compared with the previous findings of nano scale experiments. Colloidal forces of the colemanite sample were measured using the AFM technique, and the experimental force-distance curves were fitted to the DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) model. Additionally, the surface charge densities for originated colemanite minerals were determined from the curve fitting, while surface potentials were calculated by Graham's equation.

Finally, Molecular Dynamics Simulation (MDS) studies were performed to support the findings from the experimental results. Moreover, the crystal structure and energy of atoms were calculated using Density Functional Theory (DFT) and VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package), and also modeled in 3D using the VESTA (Visualization System for Electronic & Structural Analysis) software. In addition, the results of contact angle measurements were atomically modeled by the theoretical calculations using the Materials Studio 8.0 software.

In this thesis, all distinctive originated colemanite crystals were extensively investigated in detail in terms of characterization, electrokinetic properties, solubility, topography and colloidal forces, surface and colloid chemistry, and theoretical and quantum-mechanical

calculations using such as XRD, ICP-MS, TG-DTA, zeta potential experiments, AFM measurements, contact angle, bubble-attachment time measurements, micro-flotation experiments, and finally modeling and simulation studies. Overall, the results obtained from this study can help us a better understanding of the characteristic properties of colemanite, hence a basic structure to improve the technology in many different areas such as mineral processing, materials science, chemistry, and engineering sciences.

February 2017, 148 pages.

Keywords: Boron, Colemanite, Surface and Colloid Chemistry, Atomic Force Microscopy (AFM), Molecular Dynamic (MD), Density Functional Theory (DFT)



1. GİRİŞ

Türkiye'nin sahip olduğu madenler incelendiğinde, sahip olduğu rezerv büyüklüğü, üretim kapasitesi, kalitesi ve üretim maliyetlerindeki rekabet üstünlükleri açısından dünya rezervinin %72.8'ine sahip olan bor'dur. Bor madeni, günümüzde yaklaşık olarak 250 den fazla ürünün üretiminde farklı oranlarda kullanılan ve geleceğin madeni olarak kabul edilen bir mineraldir.

Doğada çok sayıda bor minerali bulunmasına rağmen hepsinin ticari değeri aynı değildir. Ticari değeri en fazla olan başlıca bor mineralleri: Tinkal (Boraks), Kolemanit, Üleksit, Pandermit ve Kernit'tir. Kolemanitin bor mineralleri içinde en yaygın olması ve toplam bor rezervlerinin %76'sına sahip olması, bilim ve teknolojiadaki kullanım alanlarının çeşitliği ve gelişimi nedeniyle bu tez çalışmasında tercih edilmiştir.

Yapılan literatür taraması sonucunda saf kolemanit minerali ile aynı koşullarda yapılan birtakım deneysel çalışmalardan farklı sonuçlar elde edildiği görülmüştür, bu farklılıklar ve beraberinde getirdiği soru işaretleri kolemanit mineralini yüzey ve kolloid kimyası açısından tanımlanması gerekliliğini ortaya koymuştur. Bu kapsamda, bu tez çalışmasında, Türkiye'de dört farklı yörede bulunan ve bu yörelerden temin edilen saf kolemanit kristalleri ile yapılan detaylı numune karakterizasyon çalışmaları, makro ve nano boyuttayapılan yüzey ve kolloid kimyası çalışmaları, teorik hesaplamaları, atomik boyutta yapılan modelleme ve simülasyon çalışmaları yapılmıştır.

Elde edilen bu sonuçlarla, kolemanit minerali ile literatürde bu güne kadar yapılan çalışmalar arasındaki benzerliklerin ve farklılıkların sebebi ortaya konulmaya çalışılmıştır. Bu tez çalışmasının ileride kolemanit mineralleri ile yapılacak bilimsel çalışmalara ve endüstriyel uygulamalara yardımcı olacağı düşünülmektedir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. BOR HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.1.1. Bor Elementi

Yerkabuğunda 51. yaygın element olarak yer alan bor, yeryüzünde toprak, su ve kayalarda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Toprakta bulunan bor içeriği ortalama 10-20 ppm, deniz suyunda 0.5-9.6 ppm, tatlı sularda ise 0.001-1.5 ppm aralığındadır [1].

Bor, tabiatla hiçbir zaman serbest halde bulunmaz ancak çeşitli madencilik faaliyetleri sonucunda, içerisinde farklı oranlarda B_2O_3 bulunduran minerallerden elde edilir.

2.1.2. Borun Tarihçesi

Bor, Farsça “burah” (borak) kelimesinden türemiştir. Bor madeninin ilk kez Tibet’te 4 bin yıl önce kullanıldığı bilinmektedir. Önemli bir bor minerali olan boraksın ise Babilliler tarafından bilezik, muska ve yüzük yapımında kullanılmak için Himalayalar’dan getirildiği bilinmektedir. Bor ayrıca, Mısırlılar tarafından mumyalama işleminde kullanılmıştır. M.S. 300’lü yıllarda ise Çinliler boraks minerali tanıyıp, özelliklerini keşfetmişlerdir. Araplar tüccarlar ve doktorlar da bu zamandan üç yüzyıl sonra boraksı kullanıp Mekke ve Medine çevresinde kullanımını sağlamışlardır. Boraks, Avrupa’ya ise 13. yüzyılda Marco Polo tarafından, sonrasında ise Tibet ve Kaşmir tüccarları tarafından getirilmiştir [2-4]. Elementel olarak bor ise, 1808 yılında Fransız kimyacı Gay-Lussac, Jacques Thenard ve İngiliz kimyacı Sir Humphry Davy tarafından elektrolitik ve metalotermik redüksiyon yöntemiyle elde edilmiştir [5].

Türkiyede ise ilk bor işletmesinin 1861 yılında çıkartılan Maadin Nizannamesi’ne göre 1865 yılında bir Fransız şirketine 20 senelik işletme imtiyazı verilmesiyle başladığı bilinmektedir [6].

2.1.3. Borun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Bor, periyodik tablonun III A grubunda bulunan, “B” simgesi ile gösterilen, metal olmayan tek elementtir. Metalle ametal arasında, yarı iletken bir özelliğe sahiptir. Oda sıcaklığında elektrik iletkenliği çok düşüktür ancak ısıtıldıkça iletkenlik hızla artar. Bu özelliği metallere özgü değildir, diğer metalik özelliklerinin de az olmasından dolayı bor

ametal olarak bilinir [7]. Temel hal elektron dizilişı $1s^2 2s^2 2p^1$ 'dir. Fiziksel özelliklerine bakıldığında; ergime sıcaklığı $2000-2300^\circ\text{C}$ arasında, atom numarası 5, atom ağırlığı 10.81 g, kaynama noktası ise yaklaşık 4000°C 'dir. Doğada beyaz, sarı ve kahverengi renklerde bulunur [8]. Bor, karbonun elmas allotropundan sonra, en sert ikinci element olarak bilinir. Bor yüksek kimyasal dirence sahiptir. Havada ısıtıldığı zaman yeşil bir alevle yanar. Yüksek mukavemet ve yüksek ergime sıcaklığı gibi önemli özelliklerinden dolayı bor birçok alanda kullanım yeri bulmaktadır. Yüksek safiyette elementer bor, ileri teknoloji ürünü olarak kullanılmakta ya da belli oranlarla ilave edildiği maddelere ileri teknoloji ürün özelliği kazandırmaktadır. Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlı olup, mikron boyutundaki amorf bor kolaylıkla ve bazen de şiddetli olarak reaksiyona girerken, kristalin borun ise kolay reaksiyon vermediği bilinmektedir. Bor yüksek sıcaklıklarda su ile tepkimeye girerek borik asit ve bazı diğer ürünleri oluşturduğu bilinmektedir. Mineral asitleri ile olan tepkimeleri; konsantrasyon ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş yada patlayıcı olabilmektedir, nihayetinde ise ana ürün olarak borik asit oluşmaktadır [3, 5]. Bor elementinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 2.1'de sunulmuştur.

Tablo 2.1: Bor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri [3, 5].

İyonizasyon Enerjisi	Birinci: 8.29 eV İkinci: 25.15 eV Üçüncü: 37.93 eV
Oksidasyon Sayısı	3
Elektronegativite	2.04 (Pauling) 2.01 (Mulliken)
Elektron Afinitesi	0.332 eV
Atomik Çap	0.8 – 0.95 nm
Elektriksel Direnç	~ 10.6 ohm-m
Termal İletkenlik	0.274 W/cmK
Sertlik	Mohs: ~ 9.5 Vickers: 49000 MNm ⁻² Knoop: 2390 kg/mm ²
Elastik Modülü	320 GPa
Ergime Isısı	50.2 kJ/mol
Buharlaştırma Isısı	489.7 kJ/mol
Buhar Basıncı	0.348 Pa(2300°C)

2.1.4. Bor Mineralleri

Doğada bor mineralleri yapılarında bulunan Na, Ca, ve Mg elementlerine göre sınıflandırılmaktadır. Na kökenli olanlara “tinkal” (boraks), Ca kökenli olanlara “kolemanit” ve Na-Ca kökenli olanlara ise “üleksit” denilmektedir [9]. Doğada yaklaşık olarak 230 çeşit bor mineralinin olduğu bilinmektedir. Ticari öneme sahip olan bor mineralleri $\%B_2O_3$ oranına göre belirlenir. Bu kapsamda en önemli bor mineralleri; boraks ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), kolemanit ($Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$), üleksit ($NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$), kernit ($Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$), probertit ($NaCaB_5O_9 \cdot 5H_2O$), szaybelit ($MgBO_2(OH)$), pandermenit ($Ca_4B_{10}O_{19} \cdot 7H_2O$), borasit ($Mg_3B_7O_{13}Cl$) ve hidroborasittir ($CaMgBO_{11} \cdot 6H_2O$) [3, 5]. Bor cevherleri zenginleştirme işlemleri öncesinde birtakım fiziksel işlemlere tabi tutulurlar, sonrasında ise rafine edilip çeşitli bor kimyasallarına dönüştürülürler. Genel olarak bu ürünlerin tamamı “Bor” olarak adlandırılır [10]. Önemli bor mineralleri Tablo 2.2’de sunulmuştur.

Tablo 2.2:Önemli bor mineralleri [6].

TİP	MİNERAL	BİLEŞİM	$\%B_2O_3$	NOTLAR
Hidrojen·Boratlar	Sasolit	H_3BO_3	56.3	Doğal borik asittir ve sadece İtalya’da bulunmaktadır
	Tinkal	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	36.5	Tinkal yatakları Eskişehir-Kırka’da bulunmaktadır
Sodyum·Boratlar	Tinkalkonit	$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$	47.8	Genellikle aksesuar olarak kullanılmaktadır
	Kernit	$Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$	51.0	Kernit yatakları Arjantin’in Tincalayu ve Blanca bölgelerinde bulunmaktadır
Sodyum-Kalsiyum·Boratlar	Üleksit	$NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$	43.0	Üleksit yatakları Şili, A.B.D ve Türkiye’de bulunmaktadır
	Propertit	$NaCaB_5O_9 \cdot 5H_2O$	49.6	A.B.D’de Dealt-Walley bor yataklarında bulunmaktadır
Kalsiyum·Boratlar	Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$	50.8	En büyük rezerv Türkiye’dedir
	Pandemit	$CaB_{10}O_{19} \cdot 7H_2O$	49.8	Bigadiç ve Kırka bor yataklarında bulunmaktadır
Kalsiyum·Borosilikatlar	Datolit	$CaBSiO_4OH$	24.9	Datolit yatakları esas olarak Rusya’nın Doğu bölgelerinde bulunmaktadır
	Hidroborasit	$CaMgB_6O_{11} \cdot 6H_2O$	50.5	Arjantin’de kolemanit ile birlikte hidroborasit oluşumu da bulunmakta ve ağırlıklı olarak seramik sanayinde kullanılmaktadır
Magnezyum·Boratlar	Aşarit	$MgBO_2OH$	41.4	Bu mineral oluşumu ağırlıklı olarak Kazakistan’da bulunmaktadır
	Borasit	$Mg_3B_7O_{13}Cl$	62.2	Türkiye’de Emet, Kırka, Bigadiç borat yataklarında oldukça sık görülür. Kolemanit, Üleksit-bazen Tünelit ve Veaçit-A ile birlikte rastlanır

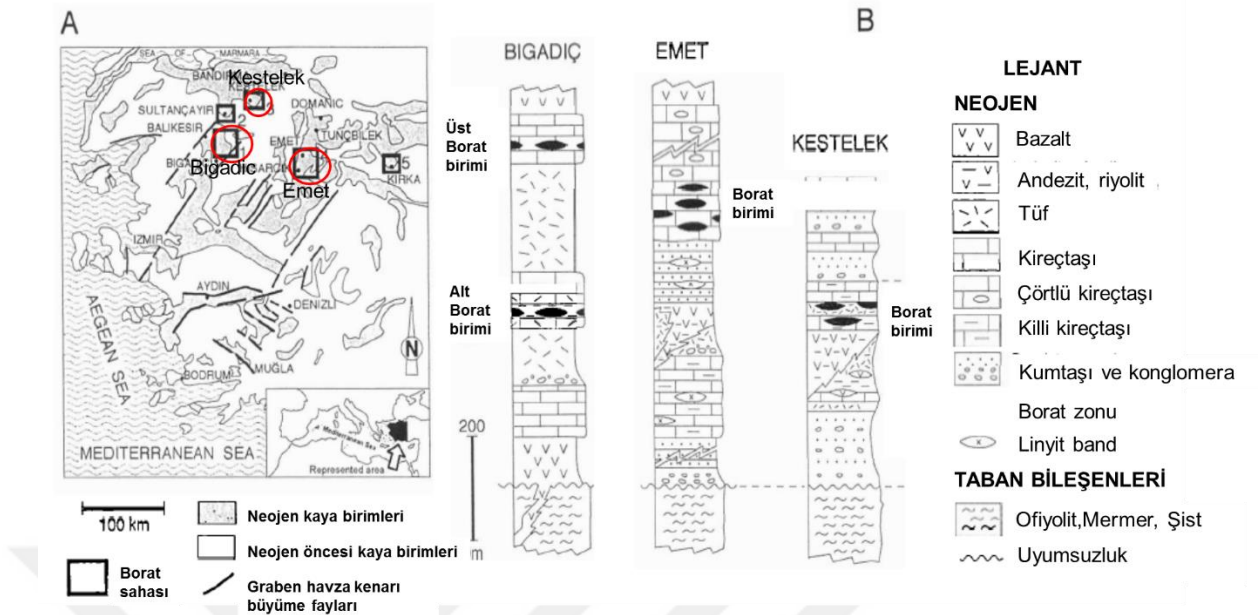
2.1.4.1. Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

Bor mineralleri arasında en yaygın olanı kolemanittir. Türkiye’de özellikle Batı Anadolu’da (Emet, Bigadiç ve Kestelek yataklarında), Dünya’da ise Amerika Birleşik Devletleri (A.B.D)’de bulunur. Kolemanit $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ formülüne sahip, monoklinik sistemde kristalleşen, sertliği 4-4.5, özgül ağırlığı 2.42, B_2O_3 içeriği %50.8’dir. Suda yavaş, hidroklorik (HCl) asitte hızla çözünür. Kolemanit kil mineralleri içerisinde yumru ve patatesler şeklinde bulunur, genellikle beyaz, renksiz ve cam parlaklığındadır. Bazılarında ortadaki boşlukta mavi renkli, uzun, ortorombik sölestin kristallerine rastlanır. Kolemanit ayrıca içerisinde bulunan ve kalitesini düşüren arsenik, örpiment (As_2S_3) ve realgar (As_2S_2) ile de birlikte bulunmaktadır. Genel olarak kolemanit yataklarının çoğu içerisinde boşluk bulunan ve kil içine gömülmüş yumrulardan oluşan bantlar halinde bulunur. Nadir olarak kompakt ve sütunsal yapı gösterir.

Kolemanitin kullanım alanına bakıldığında; en fazla borik asit, boroksit ve sodyum perborat üretiminde kullanılırken, sodyum tercih edilmeyen tekstil, kaliteli cam elyafı gibi cam sanayinde direkt olarak kullanım alanı bulmaktadır [3, 11].

2.1.4.2. Türkiye’deki Kolemanit Minerallerinin Jeolojisi

Türkiye’de borat yatakları, Tersiyer’den başlayıp Kuvaterner’e kadar devam eden volkanik aktivitelerin var olduğu yerlerde, kıta-içi playa-göl tortulları içerisinde oluşmuşlardır. Borat yataklarının litolojisinin birbirinden farklılıklar göstermesine karşın, çoğunlukla kumtaşı, çakıltası, tuf, kilitaşı, marn, tüfit ve kireçtaşı ile arakatmanlı olarak bulunmaktadır [12]. Türkiye’de, Bigadiç, Emet ve Kestelek yörelerine ait kolemanit rezervlerinin konumu ve borat birimleri Şekil 2.1’de sunulmuştur.



Bor çökelişi için uygun olan Neojen havzalarında oluşur. Borat yatakları iki kalın tüf tabakası tarafından alt ve üst boratlar olmak üzere iki birime ayrılmıştır. Kolemanit ve üleksit mineralleri borat birimlerinde baskındır (Şekil 2.1). Bigadiç boratları kil, kireçtaşı ve tüf içerisine gömülü şekilde oluşmuşlardır. Emet havzasında bulunan borat biriminde ise miyosen tortulları ile birlikte kil, tüf ve marn arakatlolu olarak bulunmaktadır. Diğer taraftan Kestelek havzasında bulunan borat birimi ise miyosen tortulları içerisinde kil, marn, kireçtaşı, tüflü kireçtaşı ve tüf arakatlıdır [13-15].

2.1.5. Bor Minerallerinin Kullanım Alanları

Bor, bugün yaklaşık 250'den fazla ürünün üretiminde değişik oranlarda kullanılan ve geleceğin madeni olarak kabul edilen bir mineraldir [3].

Kullanım alanları ve üretim teknolojileri dikkate alındığında bor mineralleri iki grupta incelemek mümkündür:

1. Büyük miktarlarda üretimi yapılan ve yaygın kullanım alanlarına sahip bor mineralleri ve ticari boratlar.
2. Özel tüketim alanları bulunan ve sınırlı miktarda üretimi yapılan özellikli bor ürünleri.

2.1.5.1.Ticari Bor Bileşikleri (Boratlar)

Kolemanit ve üleksit mineralleri doğrudan ara madde olarak, yaygın olarak da büyük miktarda kullanılan ticari boratlar, rafine boraks (boraks dekahidrat, boraks pentahidrat ve susuz boraks), borik asit ve sodyum perborat (sodyum perborat tetrahidrat ve monohidrat) şeklinde kullanılabilir. Büyük ticari öneme sahip olan bor mineralleri ve bileşiklerinin kullanım alanları Tablo 2.3'te sunulmaktadır.

Tablo 2.3: Ticari önemi olan bor mineralleri ve bileşiklerinin önemli kullanım alanları [16].

Kullanım Alanı		Mineral / Bileşik*
Cam	İzolasyon cam elyafı	Tinkal, üleksit, probertit, BDH, BPH, SB, BA, kolemanit
	Tekstil cam elyafı	Tinkal, üleksit, kolemanit, probertit, BPH, SB, BA, BDH, BPH, SB, BA
	Borosilikat camları Özel camlar	
Cam seramikleri		Tinkal, üleksit, BDH, BPH, SB, BA
Emaye, sır, frit		Tinkal, üleksit, kolemanit, BDH, BPH, SB, BA, BO.
Temizleme ve ağartma	Sabun, deterjan Kağıt hamuru	Sodium perboratlar Sodium borhidrür
Zirai uygulamalar	Gübre Yabani ot öldürücüler Böcek öldürücüler	BDH, BPH, SB, BA, kolemanit BDH, BPH, BA, bakır metaborat, sodium metaborat BDH, BPH, BA, disodium oktaborat, glkol boratlar
Ahşap emprenyesi		BDH, BPH, BA
Alev geciktiriciler	Selülozik izolasyon malzemeleri Plastik malzemeler	BDH, BPH, SB, BA Çinko boratlar, amonyum fluoborat, barium metaborat, sodium pentaborat
Metalurjik uygulamalar	Borürleme Demir esaslı ve demir dışı borlu alaşımlar Flakslar	Bor halojenürler Susuz boraks, bor oksit, boratlar Susuz boraks, bor oksit, boratlar

* BDH: Boraks dekahidrat, BPH: Boraks pentahidrat, SB: Susuz boraks, BA: Borik asit, BO: Bor oksit

2.1.5.2. Özellikli Bor Bileşikleri

Çinko borat, fluoboratlar ve baryum metaborat gibi bazı boratlar diğer özel ürünlere göre daha kolay bilinen üretim yöntemleriyle üretilmektedir. Tüketim miktarları bor elyafı, refrakter borürler gibi bor bileşiklerinden daha fazladır. Bor, bor karbür, bor nitrürler, boranlar, borlu mıknatıslar gibi spesifik kullanım alanlarına sahip olan özellikli bor bileşiklerinin üretim ve tüketim miktarı sınırlıdır. Toplam bor tüketiminde %25 orana sahip olan özellikli bor bileşiklerinin kullanım alanları ve üretim yöntemleri Tablo 2.4'de sunulmuştur [16].

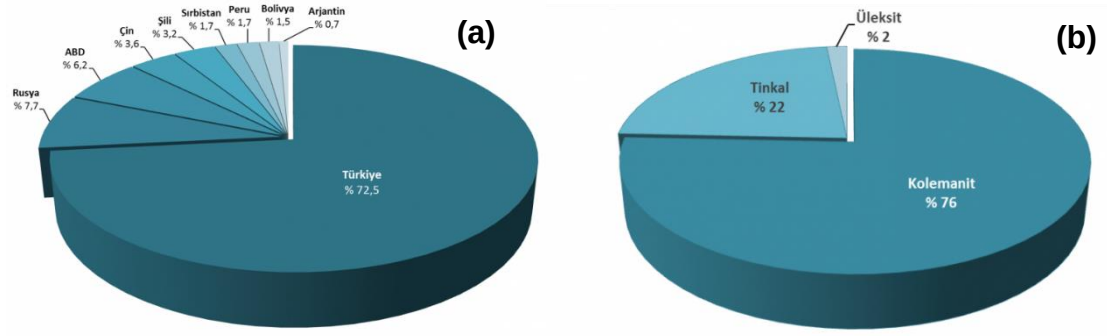
Tablo 2.4:Özellikli bor bileşiklerinin kullanım alanları ve üretim yöntemleri [16] .

Bor bileşiği	Üretim yöntemi	Kullanım alanı
Bor (amorf, kristal)	Bor trifluorür+H ₂ BA+Mg+ısı BO+Halojen+C+ısı	Askeri piroteknikler Nükleer silahlar, nükleer güç reaktörü kalkanı
Bor elyaf	W, C veyaTi filament üzerine CVD kaplama BA+C+ısı	Havacılık ve spor amaçlı uygulamalar için kompozitler
Bor karbür	BO+C+Mg+ısı	Yüksek sertlikte aşındırıcılar, refrakter, zırh, nötron soğurucu, kompozitler, katı yakıt
Bor nitrür, hegzagonal	BA/BO+NH ₃ /NH ₄ Cl/CN bileşikleri+ısı	Refrakter, kaydırıcı, kimyasal inert malzeme, yüksek elektrik direnci
Bor nitrür, kübik	HBN+ısı+basınç	Sıcaklık dayanımı yüksek sert malzeme, yüksek ısı iletkenlik
Borlu mıknatıslar	Toz metalurjisi yöntemleriyle	Manyetik enerjisi ve demagnetizasyon dayanımı yüksek malzeme
Sodyum bor hidrür	Na+H ₂ +borat esterleri/boratlar Borosilikat+H ₂ +indirgen İyon selektif membranlı elektroliz	Özellikli arıtım kimyasalları, selüloz ağartma, metal yüzeylerin temizlenmesi, hidrojen depolama
Bor halojenürler	BO+C+ısı+halojenür BO+P ₂ O ₅ BF ₃ +AlBr ₃	İlaçlar, katalizörler, elektronik elemanlar, bor elyafları ve optik elyaf üretimi
Çeşitli özellikli sodyum boratlar		Fotoğrafçılık kimyasalları, yapıştırıcılar, tekstil apre bileşikleri
Fluoborik asit	BF ₃ +HF	Kaplama banyoları
Borat esterleri	BA+MeOH/EtOH/BuOH	Polimerizasyon katalizörleri, alev almayı geciktiriciler
¹⁰ B	BF ₃ fraksiyonel damıtma	Tıp uygulamaları, bor nötron soğurma terapisi
Borik asit		Süper kaydırıcı, borik asit

* BDH: Boraks dekahidrat, BPH: Boraks pentahidrat, SB: Susuz boraks, BA: Borik asit, BO: Bor oksit

2.1.6. Dünya’da ve Türkiye’de Bor

Dünyada bulunan önemli bor yatakları Türkiye, A.B.D ve Rusya’da bulunmaktadır. Ticari bor rezervleri dört bölgede toplanır; A.B.D Kaliforniya eyaletinin güneyinde yer alan “Mojave Çölü”, Güney Amerika’da yer alan “And Kemer” ve Doğu Rusya ve %72.8’lik pay ile rezerv sıralamasında ilk sırada yer alan Türkiye’dir. Dünyadaki en önemli bor üreticileri; Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü (Türkiye) ve Rio Tinto (A.B.D)’dur [3, 8, 17, 18]. Dünya ve Türkiye bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı Şekil 2.2 ve Tablo 2.5’te sunulmuştur.



Şekil 2.2: (a) Dünya bor rezervlerinin dağılımı (b) Türkiye bor rezervlerinin dağılımı (Mineral Bazında, 2012) [3].

Türkiyesahip olduğu rezerv ile dünya ham bor ihtiyacının büyük bölümünü ve dünya bor ihtiyacını 400 yıl karşılayabilecek bor rezervine sahiptir. Türkiye’deki bor rezervlerinin mineral bazında dağılımına bakılacak olursa kolemanit mineralinin %76 payla lider konumda olduğu görülmektedir (Şekil 2.2).

Tablo 2.5:Dünya bor rezervlerinin dağılımı (2014) [3].

Ülke	Toplam Rezerv (Bin ton B ₂ O ₃)	Toplam Rezerv (% B ₂ O ₃)
Türkiye	953000	72.8
Rusya	100000	7.6
A.B.D	8.000	6.1
Çin	47000	3.6
Şili	41000	3.1
Sırbistan	24000	1.8
Peru	22000	1.7
Bolivya	19000	1.5
Kazakistan	15000	1.1
Arjantin	9000	0.7
TOPLAM	1310300	100.0

2.1.6.1. Türkiye Bor Rezervleri

Türkiye’de bilinen bor yatakları özellikle Batı Anadolu bölgesinde bulunmakla birlikte, bilinen bor yatakları Kırka/Eskişehir, Bigadiç/Balıkesir, Kestelek/Bursa ve Emet/Kütahya’dır.

Türkiye’de rezerv açısından en çok bulunan bor cevherleri kolemanit (Ca₂B₆O₁₁.5H₂O) ve tinkal (Na₂O.2B₂O₃.10H₂O)’dir. Türkiye’de önemli tinkal yatakları Kırka’da kolemanit yatakları ise Emet, Kestelek ve Bigadiç civarında bulunmaktadır. Bunlara ilaveten, Bigadiç’te az miktarda üleksit rezervi mevcut olup Kestelek’te zaman zaman üleksit yan

ürün olarak elde edilmektedir. Rezerv miktarları mineral bazında dağılımı Tablo 2.6’da sunulmaktadır [8, 17, 18].

Tablo 2.6:Türkiye bor rezervlerinin dağılımı (Mineral Bazında-2015) [17].

Cevher cinsi	Toplam (Ton)
Emet (Kolemanit-Üleksit)	1815291000
Kırka (Tinkal)	83267000
Kestelek (Kolemanit)	631865000
Toplam	2530423000

2.1.7. Kolemanit Minerali Zenginleştirme Yöntemleri

Kolemanit mineralleri, doğada masif olarak diğer mineraller ve kayaçlarla birlikte yada çözelti olarak sulara bulunmaktadır. Karada masif olarak bulunan bor bileşikleri; cevherin bulunduğu derinlik ve fiziksel yapısına bağlı olarak açık ocak, yeraltı üretim yöntemi yada çözelti madenciliği yöntemleri ile yapılmaktadır [19]. Uygulanan cevher hazırlama yöntemleri ise kırma, öğütme, eleme ve sınıflandırma aşamalarını kapsar. Tüvenan kolemanit cevherleri çoğunlukla yüksek tenöre sahip olduğu içinyalnızca kırma, eleme ve sınıflandırma işlemleri ile zenginleştirilebilmektedir. Optik ayırma ya da eski adıyla tavuklama (triyaj) işlemi kolemanit cevherleri için uygulanan en eski cevher zenginleştirme yöntemidir.

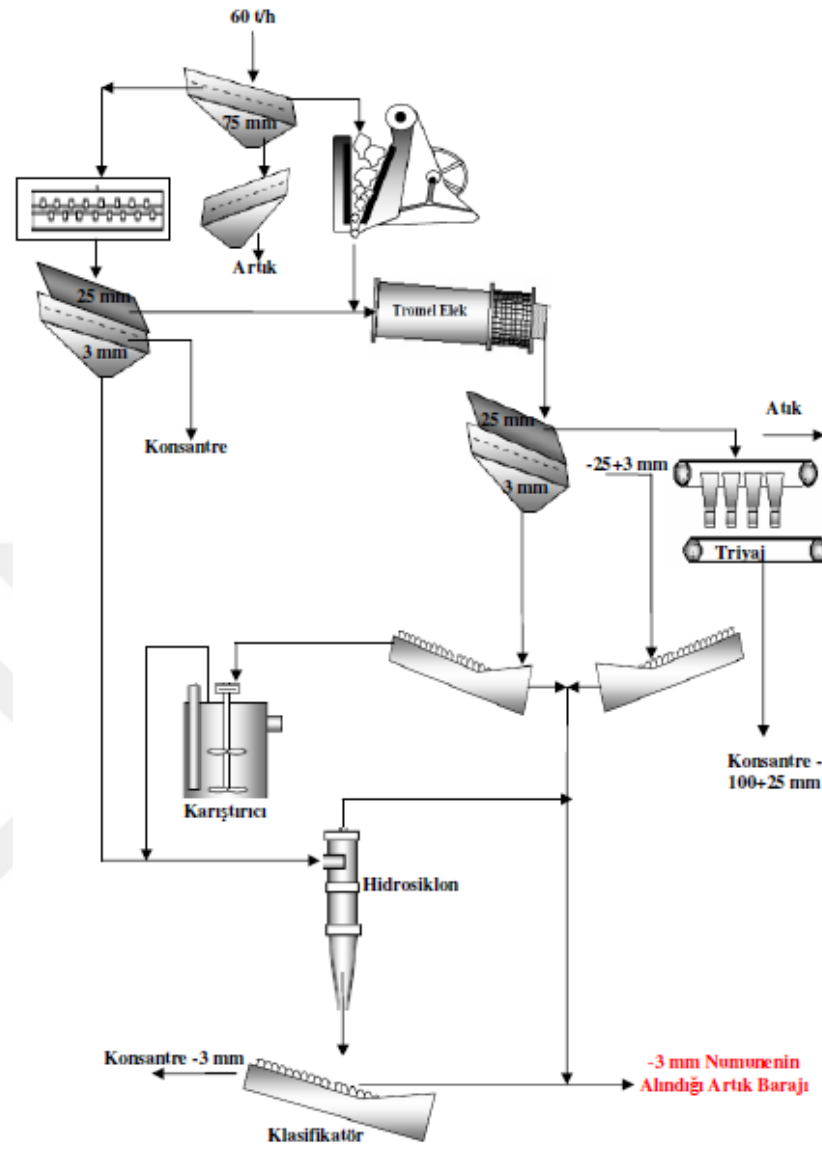
Tane boyutunun küçülmesiyle, kolemanitle birlikte yantaş olarak bulunan kil minerallerinin kolemanit yüzeyine yapışmasından dolayı, aşındırma işlemi mekanik dağıtma ve yıkama işlemleri ile yapılıp, birbirinden ayrılması sağlanmaktadır. Ayırma işlemi; hidrosiklon, aktarma tamburu ve spiral klasifikatörile yapılmaktadır. Klasik cevher hazırlama ve zenginleştirme yöntemleri çok ince tane boyutlu kolemanit cevherlerinin değerlendirilmesinde çok fazla tercih edilmemektedir. Tesislerin verimlerini büyük ölçüde düşüren bu cevherlerin geri kazanılabilmesi için flotasyon, elektrostatik ve manyetik ayırma yöntemlerinin uygulanabilirliği konusunda çalışmalar yapılmaktadır [20, 21].

Kolemanit cevherlerinin bazı sanayi kollarında rafine olarak kullanılabilmesi için, bor bileşiklerine dönüştürülmesi gerekmektedir. Bunun için de, metalurjik ve kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler ise; ön metalurjik işlemler olan kalsinasyon ve

kavurma ya da hidrometalurjik süreçler olan çözme, katı-sıvı ayırımı, kristalizasyon, evaporasyon, solvent ekstraksiyon ve ergitme işlemleridir [21-23].

2.1.7.1. Emet Borat Yatakları ve Zenginleştirme Tesisleri

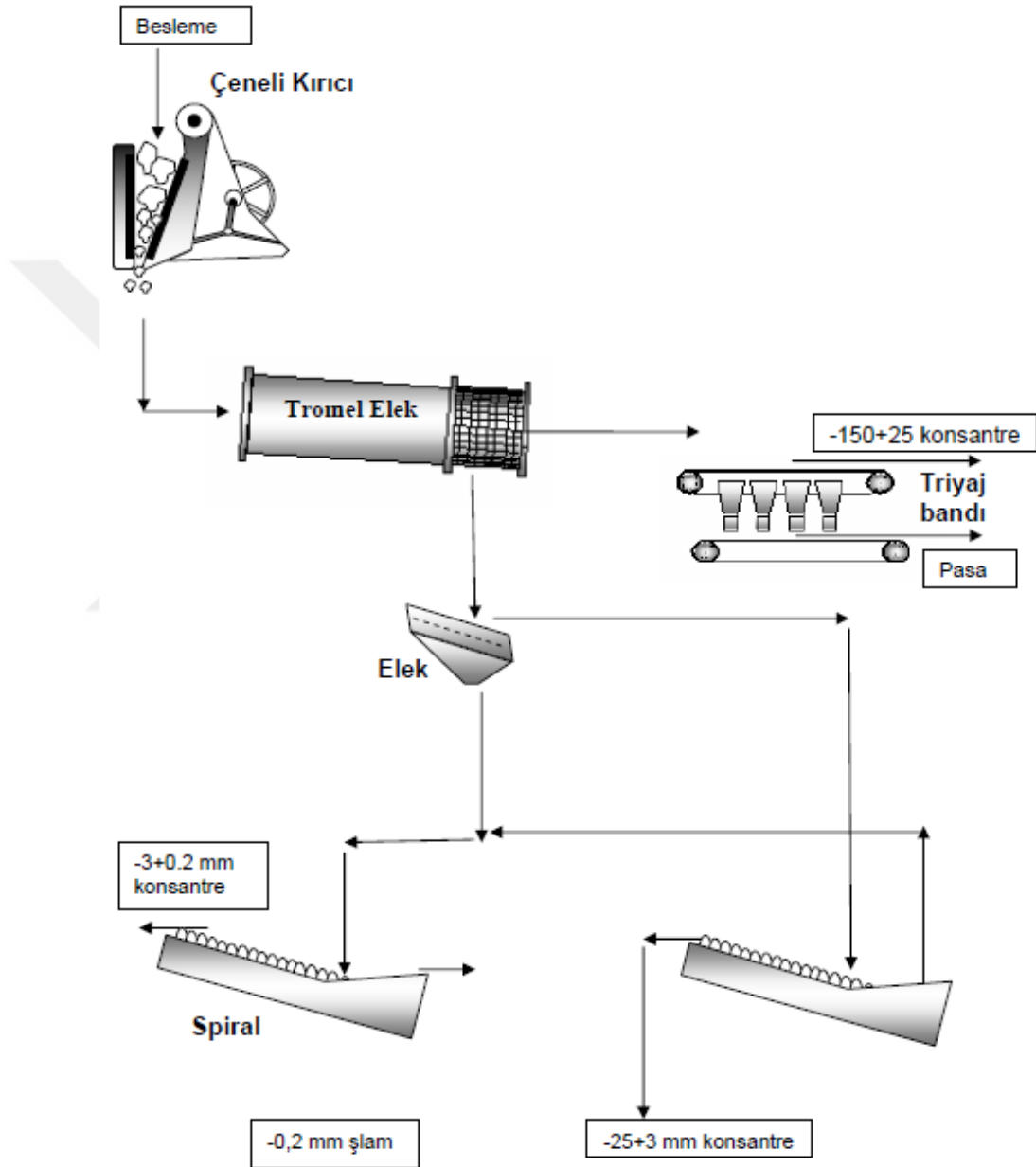
Emet borat yatakları Kütahya ilinin 60 km batısında yer almaktadır. Hisarcık, Hamamköy, Göktepe ve Espey isimli ocakları Etimaden İşletmeleri tarafından işletilmektedir. Emet bölgesinin toplam rezervi yaklaşık 40 milyon ton civarındadır. Bölgede neojen, metamorfik ve magmatik kayalarla çevrilmiş kuzey-güney doğusunda uzanan, taban üzerine uyumsuz oturan göl tortularından oluşmuştur. Bu bölgede taban kireç taşıyla başlayan tortullar, çakıl taşı, kumtaşı, tuf, kil, marn ve linyit içeren karmaşık bir seriyle sıralanmaktadır. Üzerinde ise; boratlı kil, marn, tuf serisi yer alır ve bütün bu birimler tavan kireç taşıyla kaplıdır. Kolemanit killer içerisinde irili-ufaklı (10-50 cm) yumrular halinde bulunur. Kolemanitin beraberinde az miktarda üleksit ve kalsite de rastlanmaktadır. Ayrıca, kolemanitin değerini düşüren arsenik mineralleri (realgar, orpiment), kolemanit yumrularının dışı yakın kısmında, tüm yumruyu çevreleyen bir zar şeklinde bulunmaktadır. Hamamköy, Espey ve Göktepe’de kolemanit tek başına, killer içinde gömülü yumrular halinde bulunurlar. Hamamköy’de ise boratlı serinin kalınlığı 20 m’dir. Kolemanit bantları ise 7 m’ye civarındadır. Espey’de killer ara katlı olup, toplam kalınlığı 20 m’ye ulaşan dört kolemanit katmanından oluşmaktadır [2, 9, 13, 19, 24, 25]. Emet yöresinde bulunan Espey zenginleştirme tesisine ait akım şeması Şekil 2.3’te sunulmuştur.



Şekil 2.3:Emet yöresi Espey bor zenginleştirme tesisi akım seması [26].

Tesiste %28.5 B₂O₃ ve %17-28 B₂O₃ içeren cevherden, -100+25 mm boyutunda ortalama %45 B₂O₃ içerikli, -25+3 mm boyutlu %41 B₂O₃ içerikli ve -3+0.02 mm boyut grubunda %40 B₂O₃ içerikli üç farklı konsantrite üretilmektedir. Atılan artıktaki B₂O₃ tenörü ise %11-14 arasındadır [27]. Emet yöresinde bulunan Hisarcık zenginleştirme tesisine ait akım şeması Şekil 2.4'te sunulmuştur.

şeklinde killere arasında yer alır. Bulunan başlıca mineraller kolemanit ve üleksittir. Kolemanit yataklarındaki arsenik oranı çok düşüktür bu özellik cevherin kalitesini artırmaktadır [28]. Bigadiç yöresi zenginleştirme tesisine ait akım şeması Şekil 2.5'te sunulmuştur.

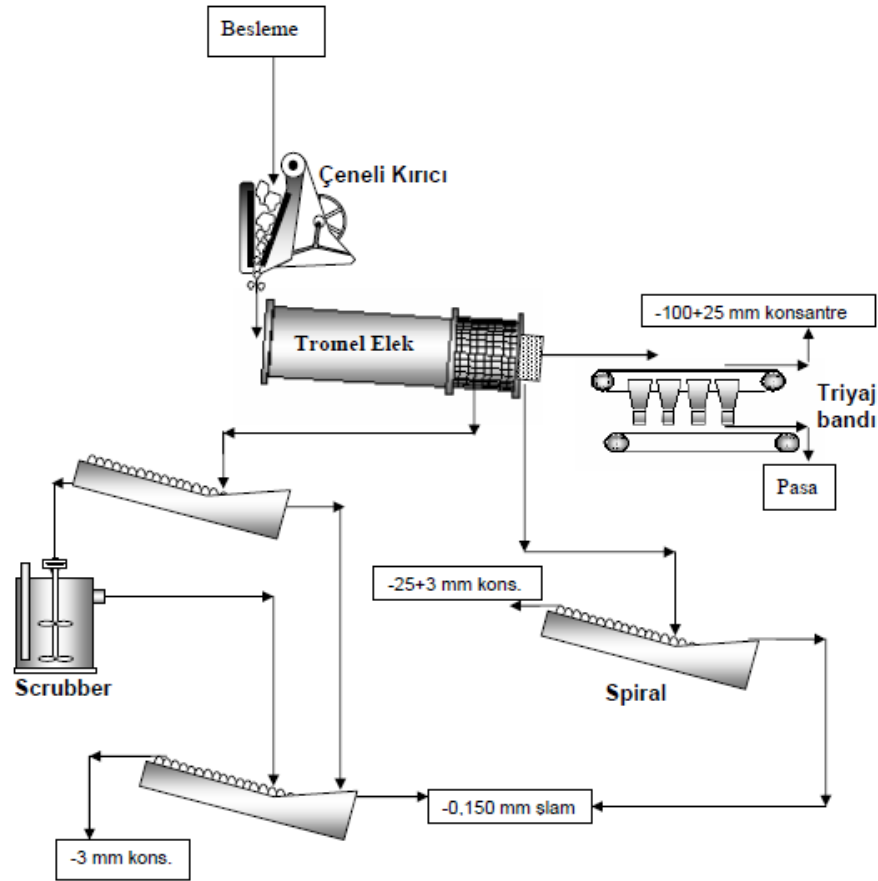


Şekil 2.5: Bigadiç yöresi bor zenginleştirme tesisi akım şeması [26].

Tesiste yapılan zenginleştirme işlemi özetle; cevheri su ile yıkayarak kil minerallerinden ayırma, ardından da boyuta göre sınıflandırma yaparak zenginleştirmektir [26, 28].

2.1.7.3. Kestelek Borat Yatakları ve Zenginleştirme Tesisleri

Kestelek bor yatakları Bursa ilinin Mustafa Kemal Paşa ilçesinin güneydoğusunda yer almakta olup, klasik neojen sedimantasyonunda oluşmuştur. Neojen tortuların kalınlığı bazı yerlerde volkanitlerle ve genç alüvyonlarla örtülmüştür. Boratlı katmanlar, kil-marn-tüf serisi içerisinde yer almaktadır. Killerle ayrılan üç boratlı katmanlarda boratlar kolemanit yumruları biçimindedir. Kestelek yöresi bor zenginleştirme tesisi akım şeması Şekil 2.6'da sunulmuştur.

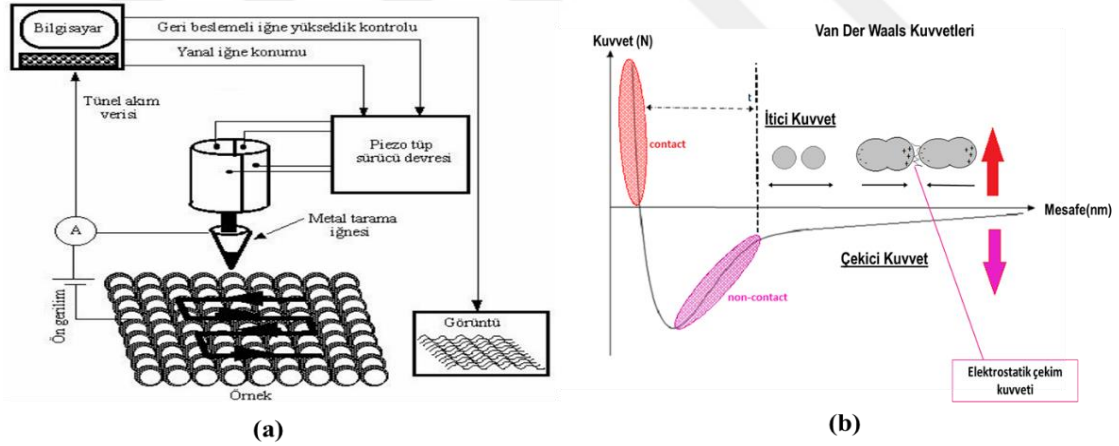


Şekil 2.6: Kestelek yöresi bor zenginleştirme tesisi akım şeması [26].

2.2. ATOMİK KUVVET MİKROSKOBU (AKM)

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM) moleküler boyutta yüzey topoğrafya ve özelliklerini Å mertebesinde 100 μm 'a kadar belirlemenin yanı sıra kolloidal, van der Waals, kapiler, manyetik ve diğer birçok kuvvet ölçümünde kullanılmaktadır [29]. İlk AKM Gerd Binnig, Quate ve Gerber tarafından 1987 yılında yapılmıştır. İnce bir altın folyodan yapılan yay ve arkasına yerleştirilen Taramalı Tünelleme Mikroskobu ve yayın uç kısmına yerleştirilen küçük elmas iğne ile seramik bir yüzey arasındaki kuvvet haritası elde etmeye çalışmışlardır [30].

AKM'nin çalışma prensibine bakıldığında, yüzeyi taramak için kullanılan esnek bir maniveladan (kantilever) ve buna bağlı sivri bir uçtan oluştuğu görülmektedir. Kantilever genellikle silikon ya da silikon nitrürdür (Şekil 2.7 (a)). Uç, numune yüzeyine yakın bir mesafeye getirilince, uç ile yüzey arasındaki kuvvetler Hooke kanununa [31] göre kantileverin bükülmesine yol açar. Duruma bağlı olarak AKM de ölçülen kuvvetler mekanik temas kuvveti, van der Waals kuvveti, kılcallık kuvveti, kimyasal bağ kuvveti, elektrostatik kuvvet, manyetik kuvvet olabilir (Şekil 2.7 (b)).



Şekil 2.7:(a) AKM'nin çalışma prensibinin şematik gösterimi [32] (b) AKM kuvvet şeması.

Şekil 2.7 (a)'da görüldüğü üzere cihazda yer alan piezoelektrik elemanlar, çok hassas taramalar yapılmasına imkan sağlamaktadır. Çalışma prensibine bakıldığında; sistemde bulunan lazer kaynağından gelen ışın kantileverden yansıtılarak duyarlı detektöre iletilmektedir, buradan kantileverin yükseklik bilgisi bağlı bulunduğu bilgisayara gönderilip x ve y pozisyonuna karşı kaydedilmektedir. Daha sonra elde edilen bu bilgiler,

uygun bir bilgisayar programında değerlendirilip üç boyutlu topografik görüntüleri elde edilmektedir.

Yüzey topografyasıyla ilgili elde edilen görüntülerden, mikro ve nano ölçekteki özellikler gözlemlenerek, malzemenin pürüzlülüğüyle ilgili olarak bilgi edinilebilmektedir. Bu ölçümde x ve y yönleri haricinde üçüncü bir yön olan z yönündeki hareketlerle de sabit bir kuvvet elde edinilebilmekte ve böylelikle yüzey özellikleriyle ilgili olarak daha net sonuçlar alınabilmektedir.

Cevher hazırlamada ise AKM, kolloidal kuvvet ölçümlerinde tane-tane etkileşimleri ve kabarcık-tane etkileşimlerinin daha iyi anlaşılmasını sağlamaktadır. Böylelikle cevher hazırlama teknolojilerinde ve tanelerin çözelti kimyası davranışlarının incelenmesinde sıklıkla kullanılmaktadır [31].

2.2.1. AKM’de Ölçülen Kuvvetler

AKM ile ölçülen kuvvetler; esnek bir manivela ve ona bağlı bir iğne ile yüzey arasındaki etkileşim arasında ölçülen kuvvetlerdir. İğne ile yüzey arasındaki kuvvetler iki sınıfa ayrılır. Bunlar; kısa menzilli (short range) ve uzun menzilli (long range) kuvvetler olarak ifade edilir. İğne ile yüzey arasındaki mesafe $<1\text{nm}$ ise kısa menzilli kuvvetler etkin olur, bu kuvvetler itici (repulsive) kuvvetler olarak isimlendirilir. Eğer bu mesafe $>1\text{nm}$ ise uzun menzilli kuvvetler etkin olur, bu kuvvetler çekici (attractive) kuvvetlerdir. Kısa menzilli kuvvetlere örnek olarak kimyasal kuvvetler verilebilir. Bu kuvvetler iğne yüzeye yaklaştığı zaman başta çekici iken aradaki mesafe azaldıkça kuvvet itici olmaya başlar. Ayrıca kimyasal bağ kuvvetinin büyüklüğü atomların birbirlerinden uzaklıklarına ve açısallı yönelimine bağlıdır. Örneğin, kovalent bağlar kristallerin ve moleküllerin belirli karakteristik yapıda olmasını sağlayan, belirli yönelime sahip güçlü bağlardır. Eğer iğne yüzeye yeterince yakın olursa atomların yer değiştirmesine de sebep olabilen kuvvetlerdir. Uzun menzilli kuvvetler için ise elektrostatik kuvvetler, manyetik kuvvetler, van der Waals kuvvetleri örnek verilebilir. Atomik seviyedeki en zayıf kuvvet olan van der Waals kuvveti her zaman çekicidir bu nedenle makroskobik ölçekte iğne ve katı yüzeyi üzerindeki her atomun etkileşmelerinin toplamı nN mertebesinde toplam bir kuvvet verir. Bu kuvvet makroskobik ölçekte küçük olsa da, uzun menzilde kimyasal kuvvetlere göre daha büyüktür ve iğne- katı yüzeyi etkileşimlerinde daha etkilidir.

Manyetik kuvvetler ise sadece iğne ve örnek katı yüzeyinin manyetik özellik taşıdığı durumlarda önemlidir. Elektrostatik kuvvetler ise iğne-katı yüzeyi arasındaki mesafe çok küçük olduğu zaman etkilidir. Bu kuvvetin büyüklüğü Coulomb yasası ile açıklanır. Atomların elektronları birbirlerine yeterince yaklaştığı zaman elektrostatik çekici veya itici kuvvetler oluşur. Elektron dalgalarının üst üste çakışması toplam enerjiyi azaltıyorsa aradaki kuvvet çekicidir [33, 34].

Kimyasal kuvvetler oldukça etkin itici kuvvetlerdir. Bu bölgede iğne-yüzey arası mesafede çok küçük bir değişim kuvvette yüksek değişime sebep olur. Uzun menzilli çekici kuvvetler arasında etkin olarak van der Waals etkileşim kuvveti bulunur. Bu kuvvet katıları bir arada tutan kuvvet olarak tanımlanabilir. Yay yeteri kadar yüzeye yaklaştığında yüzey yayı kendisine doğru çekmeye baslar. Bu durumda yayda örneğe doğru bükülme görülür. Diğer uzun menzilli kuvvetler olarak manyetik ve elektrostatik kuvvetlerden bahsedilebilir. Eğer yüzeyde yük birikmesi varsa yük yoğunluğuna ve çeşidine bağlı olarak elektrostatik kuvvetler AKM yayını çekebilir ya da itebilir [35-38].

2.3. YÜZEY KİMYASI ÇALIŞMALARI

Bu bölümde mineraller arasında var olan etkileşim kuvvetleri ve hesaplamaları ile ilgili teorik bilgiler ve atomik kuvvet mikroskobu (AKM) hakkında genel bilgiler; topografya ve teorik hesaplamaları ile kuvvet ölçümleri ayrıca temas açısı değerleri ile hesaplanan Lifshitz ve asit-baz yüzey gerilimleri ile Hamaker sabitlerinin hesaplanması hakkında bilgiler verilmiştir.

2.3.1. Kolloidal Sistemlerde Tane-Tane Etkileşim Teorisi

Kolloidal sistem; bir maddenin küçük parçacıklarının diğer bir maddenin içinde homojen olarak dağılmasını ifade eder. Çözücü içinde dağılmış (disperse olmuş) parçacık boyutlarının çözücü moleküllerinden daha büyük olduğu sistemlerdir. Dispersiyondaki parçacıkların boyutları 1-2000 nm arasında değişiyorsa dispersiyon kolloidal olarak isimlendirilir.

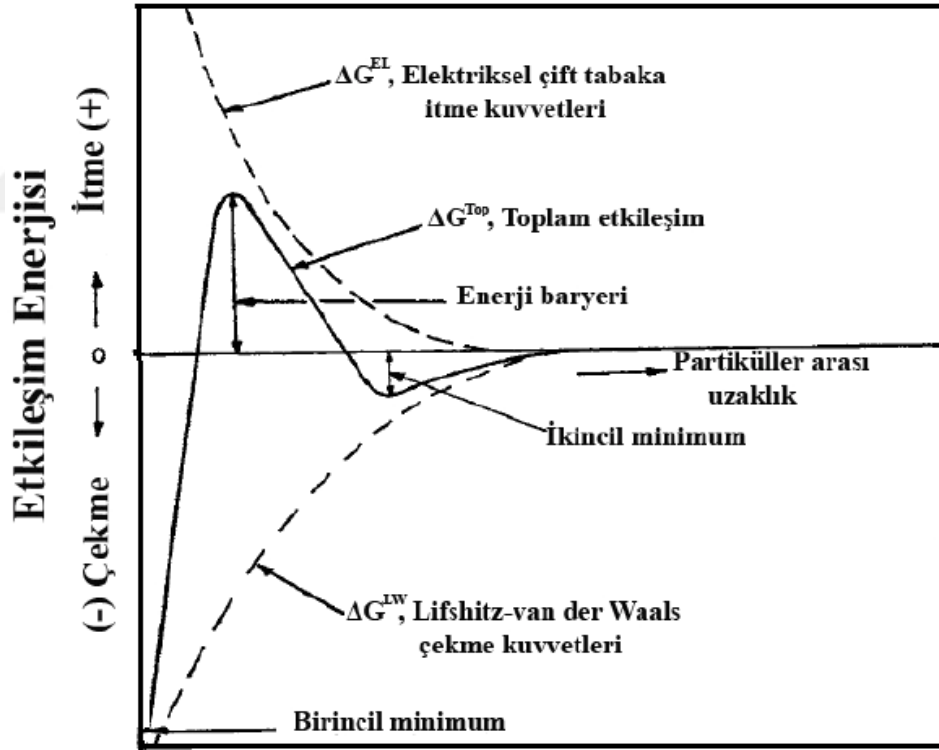
Kolloidal sistemlerde mineral taneleri arasındaki kuvvet etkileşimleri 1943 ve 1948 yıllarında yayınlamış olanklasik DLVO (B. V. Derjaguin and L. D. Landau, E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek) teorisi ile açıklanmıştır [39, 40]. DLVO teorisinde

toplam etkileşim enerjisi (ΔG^{Top}), itme ve çekme kuvvetlerinin toplamı şeklinde (Eşitlik 2.1) gösterilmektedir [41].

$$\Delta G^{\text{Top}} = \Delta G^{\text{LW}} + \Delta G^{\text{EL}} \quad (2.1)$$

ΔG^{LW} Lifshitz-van der Waals çekme kuvvetlerini ve ΔG^{EL} elektriksel çift tabaka veya Coulombic itme kuvvetlerini ifade etmektedir.

Şekil 2.8’de itme, çekme ve toplam etkileşim enerjilerinin uzaklıkla olan değişimi gösterilmektedir. DLVO teorisi ile kolloidlerin stabilitesini başarılı olarak açıklamaktadır. Van der Waals kuvvetleri her zaman çekici karakterli olup, elektriksel çift tabaka kuvvetleri ise genellikle itici karakterli olup, ters işaretli yüklerin olduğu bazı durumlarda durumlarda çekici karakterlidir [42].



Şekil 2.8: Tabakalar arası mesafeye göre çekme ve itme kuvvetlerinin değişimi [42].

Ayrıca, DLVO teorisiyle pülpteki tanelerin dağılması arasındaki enerji bariyeri hesaplanmaktadır (Verwey ve Overbeek, 1948). Atomik kuvvet mikroskobu (AKM) gibi kuvvet ölçen cihazların geliştirilmesiyle toplam etkileşim kuvveti direkt olarak

ölçülebilmektedir. Yapılan araştırmalar van der Waals ve elektriksel çift tabaka kuvvetlerinden başka kuvvetlerin de olduğunu göstermiştir. Örneğin hidrofobik, yapısal ve sterik gibi diğer kuvvetler de belirli sistemler için kolloidal kuvvetlere katkıda bulunabilmektedir [43].

Bu tezde ise sadece DLVO etkileşimleri dikkate alınmıştır. Bu kuvvetler kısaca aşağıdaki başlıklarda açıklanmıştır.

2.3.1.1. Van der Waals Kuvvetleri

Atomlar ve moleküller arasındaki genel çekici etkileşimlerin varlığı, ideal olmayan gazlar ve sıvılar arasında meydana gelen bazı normal olmayan olayların hesaplanmasında ilk olarak van der Waals tarafından 1873 yılında keşfedilmiştir [44]. Bu elektrostatik olmayan moleküller arası etkileşimler van der Waals kuvvetleri olarak adlandırılır ve üçe ayrılırlar:

- 1- Keesom Kuvveti: İki daimi dipoller arasındaki kuvvet

$$V = -\frac{\mu^4}{kTD^6} \quad (2.2)$$

μ : dipol moment, k : Boltzman sabiti, T : sıcaklık, D : atomlar arası mesafe.

- 2- Debye Kuvveti: Bir daimi dipol ve bir indüklenmiş dipol arasındaki kuvvet.

$$V_{Debye} = -\frac{\alpha\mu^2}{D^6} \quad (2.3)$$

α : polarizite.

- 3- London Kuvveti: Aynı anda indüklenmiş iki dipol arasındaki kuvvet.

$$V_{London} = -\frac{3\alpha^2 h\nu}{4D^6} \quad (2.4)$$

$h\nu$: karakteristik enerji.

London (dağılım) kuvveti kutuplaşan tüm malzemeler için en önemli bir bileşendir, Keesom ve Debye kuvvetleri kalıcı dipoller gerektirir. London etkileşimi küreseldir ve atom-atom etkileşimlerinde bulunur. Çeşitli sebeplerden dolayı London etkileşimlerinin (dağılımları) sıkıştırılmış sistemlerde büyük ölçekli hacimler arasındaki etkileşimlerle

ilişkili olduğu düşünülmüştür. Hamaker 1937 yılında büyük ölçekli hacimler arasındaki van der Waals teorisini geliştirmiştir.

Bu teoriyi kullanarak, birbirine bir D mesafesi ile ayrılmış, paralel iki yarı-sonsuz düz yüzeyler için birim alan başına düşen toplam van der Waals kuvvetini hesaplamıştır. (Eşitlik 2.5)

$$F_{vdw} = \frac{A_{ii}}{6\pi D^3} \quad (2.5)$$

Hamaker sabiti (A), malzemeye ve ortama bağlıdır. Bir ortam (3) içerisine daldırılmış farklı iki malzeme için (1 ve 2) sistem aşağıdaki eşitlikle ifade edilir. $A_{123} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}})$ (2.6)

Eğer 1 ve 2 aynı malzeme ise eşitlik aşağıdaki gibidir;

$$A_{131} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})^2 \quad (2.7)$$

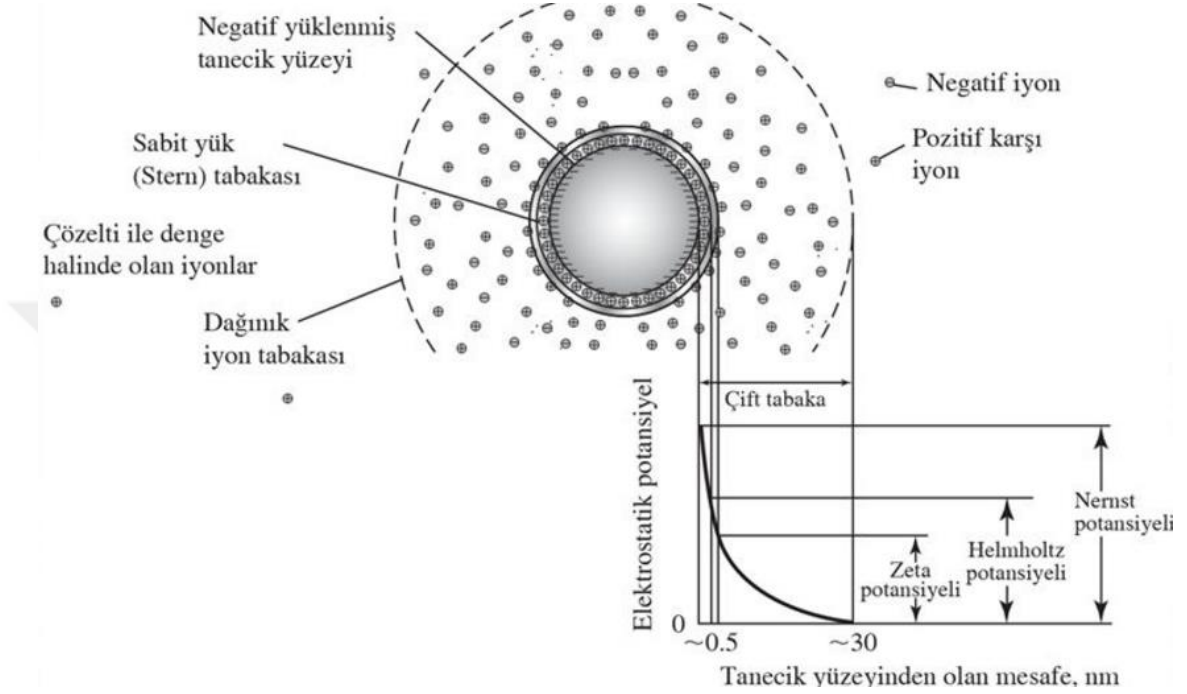
Anlaşıldığı gibi A_{131} her zaman pozitifdir, ancak A_{132} , $A_{11} > A_{33} > A_{22}$ yada $A_{11} < A_{33} < A_{22}$ olduğu zaman negatif olabilir.

Özetle; Keesom, Debye ve London etkileşimleri mesafenin bir fonksiyonu olarak azalır, D ($D < 10\text{nm}$) ve toplam van der Waals etkileşimleri olarak kabul edilir.

2.3.1.2. Elektriksel Çift Tabaka Kuvvetleri

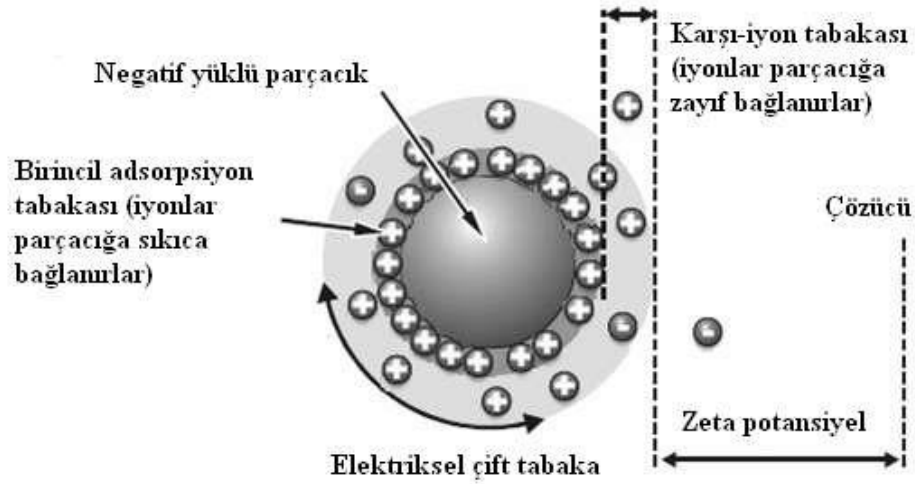
Bir elektrolitin sulu çözeltisi yada su gibi iyonlar içeren polar bir çözelti ve bunun içinde dağılmış bir negatif yüklü bir katı tanecik düşünülürse, bu katı yüzeyinin ortamdaki pozitif yüklü bazı katyonları adsorpladığı ve böylelikle pozitif yükle yüklendiği gözlenir. Çözeltide ise geriye kalan tüm katyon ve anyonlar bulunmaktadır. Bu anyonlar pozitif yüklü yüzeydeki elektriksel kuvvetler tarafından yüzeye çekilir. Böylelikle bir denge kurulur. Yüzeyden belirli bir mesafe sonra anyon ve katyonların konsantrasyonu birbirine eşit olur yani elektriksel olarak nötraldir [45, 46]. 1879 yılında Helmholtz tarafından geliştirilen Elektriksel çift tabaka modeli iyonların yüzeyde tek tabaka halinde adsorplanabileceğini fiziksel bir model olarak kondansatöre benzeterek matematiksel olarak açıklamıştır. Sonrasında Gouy-Champan ise elektriksel çift tabakanın tanecik

yüzeyine dengeleyici iyonların adsorbe olduğundan dolayı potansiyelin üstel olarak azalacağını ifade etmiştir. Bugün kullanılan elektriksel çift tabaka modeli Gouy-Chapman-Stern modeli olarak bilinmektedir [47, 48], bu model Şekil 2.9'da sunulmaktadır.



Şekil 2.9: Elektriksel çift tabaka modeli [49, 50].

Şekil 2.9'da görüldüğü gibi elektriksel çift tabaka sabit (stern) ve hareketli (diffuse) olmak üzere iki bölümden oluşur. Tanecik yüzeyindeki iyon konsantrasyonu sabit yüzeyde daha büyük olan çekme kuvvetinin etkisiyle çift tabakanın dış yüzeyinden difüze olma eğiliminde olan iyonlara göre daha fazladır. Bu iki tabaka arasında kalan bölgenin potansiyeli zeta potansiyeli olarak adlandırılmaktadır. Zeta potansiyelinin büyüklüğü tanecikler arasındaki etkileşimin bir ölçüsüdür. Taneciğin cinsi, boyutu, yüzey yükünün miktarı, ortamın pH'sı ve çözücünün elektriksel özellikleri zeta potansiyelinin değerini etkilemektedir [47, 48, 51, 52]. Tanecik üzerinde oluşan tabakalar ise Şekil 2.10'da sunulmuştur.



Şekil 2.10: Tanecik üzerinde oluşan tabakaların şematik gösterimi [53].

Zeta potansiyelin büyüklüğü kolloidal sistemlerde kararlılığın bir göstergesidir. Eğer süspansiyon içerisindeki tanecikler çok büyük negatif veya pozitif zeta potansiyele sahipse birbirlerini iterler ve çökme eğilimi göstermez, disperse olurlar. Eğer düşük zeta potansiyel değerlerine sahipler ise bir araya gelme eğilimleri ve çökme olasılıkları yüksek olur. Bir süspansiyonun kararlı kalabilmesi için zeta potansiyelinin ± 30 mV'den büyük olması gerekmektedir. Zeta potansiyel değerini etkileyen en önemli faktör pH'dır. Mesela zeta potansiyeli eksi olan bir süspansiyon içerisine baz eklemesi yapılırsa, süspansiyon daha negatif bir değer alır. Eğer asit eklenirse yüzey yükü nötrleşecek ve bir noktada nötr olacak, eğer asit eklemeye devam edilirse süspansiyon pozitif yüke sahip olacaktır. Bu yüzden kolloidal sistemler genellikle zeta potansiyel yüksek pH'larda negatif veya düşük pH'larda pozitif değer alır. Zeta potansiyelin sıfır olduğu yere izoelektrik nokta (sıfır yük noktası) denir ve süspansiyonun en kararsız olduğu pH'ı ifade etmektedir [54].

Poisson-Boltzmann Eşitliği

Elektrostatik etkileşim iki temel denklem olan Poisson ve Boltzmann denklemi birleştirilerek ifade edilir.

$$\Delta \Phi = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (2.8)$$

ε_0 : Boltzman sabiti olduğu, Φ : elektriksel potansiyel, Δ : Laplace operatörü ρ : tüm şarjların toplanmasıyla elde edilen yük yoğunluğudur.

İyon-iyon etkileşimleri genellikle elektrolit solüsyonunda baskın bir rol oynarken, iyon-dipol-dipol etkileşimi ihmal edilebilir. Sonuç olarak, Eşitlik 2.9 ile basitleştirilmiştir:

$$\Delta\Phi = \frac{-\rho(\text{free ions})}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \quad (2.9)$$

ε_r : dielektrik sabiti, ρ : birim hacim başına yük yoğunluğu olarak ifade edilir:

$$\rho(\text{free ions}) = \sum_i z_i e c_i \quad (2.10)$$

z_i , iyonların değerliğine ve pozitif yada negatif olmasına bağlıdır, c_i : birim hacimdeki iyonların yerel yoğunlaşmasıdır.

Çözeltideki iyonlar kendi elektrik alanlarında serbestçe hareket ettikleri için, ρ sabit bir değer alamaz, bu durumda elektrostatik etkileşimler ve entropik faktörler arasındaki ilişkiler dikkate alınmalıdır. Bu nedenle Boltzmann denklemi aşağıdaki gibidir.

$$c_i = c_{i0} \exp\left(\frac{z_i e \Phi}{kT}\right) \quad (2.11)$$

Hamaker Sabiti Hesaplamaları

Hamaker sabiti katı minerallerde temas açısı ölçümü yapılarak yüzey enerji bileşenleri belirlenerek hesaplanır.

Bu çalışmada Hamaker sabiti farklı kökenli her bir yörede kolemanit minerali için ayrı ayrı Fowkes [55] tarafından geliştirilen yaklaşım dikkate alınarak hesaplamalar yapılmıştır. Temas açısı ölçümünde kullanılan sıvı (diiodomethane) için yüzey gerilim bileşenleri Tablo 2.7’de sunulmuştur.

Tablo 2.7: Temas açısı ölçümünde kullanılan sıvı (diiodomethane) için yüzey gerilim bileşenleri [44, 56]. γ^{LW} , Lifshitz-van der Waals yüzey gerilimi, $LveS$; sıvı ve katı, γ^- ve γ^+ ise Lewis asidik (electron acceptor) ve bazik (electron donor) ifade eder.

Sıvı	γ_L	γ_L^{LW}	γ^-	γ^+
Diiodomethane	50.8	50.8	0	0

Yüzey enerji bileşenleri aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanır:

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2 \left[\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_L^+} \right] \quad (2.12)$$

Apolar bir sıvı olan Diiodomethane, için Lifshitz-van der Waals yüzey gerilimini (γ_s^{LW}) ifade eden eşitlik:

$$\gamma_s^{LW} = \frac{\gamma_L (1 + \cos \theta)^2}{4} \quad (2.13)$$

γ_L^{LW} belirlendikten sonra, Hamaker sabiti aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$A = 1.44 \times 10^{-18} \gamma_s^{LW} \quad (2.14)$$

Toplam sabit A_{ii} , iki yüzey arasındaki kısa mesafede oluşan etkileşim kontrol ederken, tanımlanan bir ortam içerisinde (3) bulunan 2 malzeme için (1 ve 2) Hamaker sabiti aşağıdaki şekilde hesaplanır.

$$A_{132} = \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}} \right) \left(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}} \right) \quad (2.15)$$

2.4. FLOTASYON KİMYASI ÇALIŞMALARI

Flotasyon, hidrofobik (su-sevmeyen) tanelerin hidrofilik (su-seven) tanelerden hava kabarcıkları yardımıyla yüzdürülerek ayrılması prensibine dayanan cevher zenginleştirmede ve birçok alanda kullanılan en önemli ayırma yöntemlerinden biridir [52, 57]. Dünyada bugün en az 100 farklı mineral (bakır, kurşun, çinko, nikel, gümüş, manganez, krom, kobalt, titanyum, kuvars, feldspat ve kömür vb.) flotasyon yöntemi

kullanılarak zenginleştirilir. Flotasyon ile zenginleştirilen bu cevherlerin özelliği şu anda dünyada kullanılan birçok uç ürünün gerekli hammaddeleri olmasıdır. Bu gerçek bile flotasyonun dünya da en önemli ayırma yöntemlerinden biri olduğunu gösterir.

Flotasyon yöntemi kritik olarak hava kabarcıklarının süspansiyon içerisinde hidrofobik taneleri tutabilmesine bağlıdır. Doğada sadece kömür, talk, grafit gibi doğal hidrofobik birkaç mineral bulunurken çoğu mineral hidrofiliktir ve bu tanelerin kabarcık üzerine tutunabilmesi için flotasyon kimyasalları (kollektör) dediğimiz reaktiflerin katı yüzeylerine adsorplanarak katının hidrofob hale getirilmesi gerekir. Flotasyon işleminde kullanılan bir diğer kimyasal ise sistemde gerekli olan kabarcık oluşmasını sağlayan köpürtücülerdir. Bu kimyasallar sıvının yüzey enerjisini düşürerek kabarcık oluşmasını sağlarlar.

Flotasyonda çözünmüş iyonların solüsyon ve ara yüzeylerini etkileyerek, özellikle yüksek konsantrasyondaki iyonların kabarcıklar ile taneler arasındaki kolloidal etkileşimleri değiştirmesi sebebiyle minerallerin flotasyonunu etkilediği bilinmektedir [58-62]. Bu konuda en önemli örnek potas, bor veya trona gibi çözünebilir minerallerin flotasyonudur. Bor mineralleri ile yapılan flotasyon çalışmaları, bu tuzlardan çözeltiye geçen iyonların kollektörlerle reaksiyona girdiklerini ve bu tuzların flotasyon davranışlarını etkilediklerini göstermiştir [63].

Kolemanitin flotasyon ve elektrokinetik özellikleri incelendiğinde hem anyonik hem de katyonik kollektörlerle yüzdürülebileceği literatürde tespit edilmiştir [57, 63]. Ayrıca literatürde Çelik vd. [63] Yarar [64] Bigadiç kolemaniti ile Uçar ve Yargan'ın [65] Emet bölgesi kolemaniti ile yaptıkları elektrokinetik ölçümlerle kolemanit mineralinin sıfır yük noktasını sırasıyla 10.2, 10.5, ve 10.7 olarak tespit etmişlerdir. Koca ve Savaş [66] ise Emet bölgesi kolemanitin tüm pH'larda negatif yüzey yüküne sahip olduğunu sıfır yük noktası olmadığını tespit etmişlerdir.

Çelik ve ark.(2002) herhangi bir inorganik tuz kullanmadan kolemanitin anyonik sodyum dodesil sülfat (SDS) ve katyonik dodesilamin hidroklorit (DAH) ile flotasyonunun doğal pH'da gerçekleşmesini sistemdeki elektrostatik etkileşimlere atfetmişlerdir [63]. Yapılan diğer çalışmalarda ise SDS ve sodyum oleat gibi sürfaktanların (yüzey aktif madde)

kolemanit yüzeyine adsorpsiyonunun elektrostatik ve kimyasal olarak gerçekleştiği ifade edilmişlerdir [67-69].

Kolemanit mineralinde yapılan flotasyon çalışmaları Tablo 2.8’de, atıkta yapılan flotasyon çalışmaları ise Tablo 2.9’da sunulmuştur.



Tablo 2.8: Kolemanit mineralinde yapılan minerallerinde yapılan flotasyon çalışmaları [70].

Çalışma	Çalışılan numune	Flotasyon tane boyutu (mm)	Yapılan deney	Koşullandırma ve flt. süresi (dk..)	Toplayıcı cinsi ve miktarı (g/t)	Bastırıcı cinsi ve/miktarı (g/t)	Köpürtücü cinsi ve miktarı (g/t)	pH	%K.O	Besleme tenörü (%B ₂ O ₃)	Konsantre tenörü (%B ₂ O ₃)	% Verim
[71]	Emet kolemanit	-0.210+0.020	Flotasyon hücresi (1350dev/dk.)	Kon. Yok	AP825.CA927/100	-	AF70	9.3	20	-	35	80
[72]	Hisarcık kolemanit	-0.210+0.020	Flotasyon hücresi (1350 dev/dk.)	10	R-825 150	-	AF70/100	9.3	20	% 40	48	90
[73]	Emet kolemanit	0.150+0.075	Mikroflotasyon	1	R-825. R-840.Na-Oleat. Armac-T. KAX.KEX	-	MIBC	9	3	-	33.93	96.99
[74]	Emet kolemanit	-0.210+0.020	Flotasyon hücresi (1200 dev/dk.)	Kon. yok	CA927/1500 R-825/2000	-	Aerofrother70/100	9.3	25	-	40.44	-

Tablo 2.9: Kolemanit atıklarında yapılan flotasyon çalışmaları [70].

Çalışma	Çalışılan numune	Flotasyon tane boyutu (mm)	Yapılan deney	Koşullandırma ve flt. süresi (dk.)	Toplayıcı cinsi ve miktarı (g/t)	Bastırıcı cinsi ve miktarı (g/t)	Köpürtücü cinsi ve miktarı (g/t)	pH	%K.O	Besleme tenörü (%B ₂ O ₃)	Konsantre tenörü (%B ₂ O ₃)	Verim (%)
[65]	Emet kolemanit	-0.150 + 0.038	Flotasyon hücresi (2 l. 1200±50 dev/dk.)	2+5/3.5	R801/2500	Nişasta/800	-	8.83	25	36.52	46.23	99.36
[75]	Emet kolemanit	-0.150 + 0.38	Jameson flotasyon hücresi	2+5	R-801/2500	Nişasta/800	MIBC	-	2.5	36.52	46.63	99.47
[76]	Kestelek kolemanit	0.074 şlam uzaklaştırılm iş	Flotasyon hücresi (1200 dev/dk.)	5/3	R801/600 R825/600 HF698/600	Dekstrin/80		10	15	32 (aşındırma yıkama ve eleme sonucu)	44.5	86.1
[77]	Emet kolemanit	-0.147 + 0.053	Flotasyon hücresi (2.2l.)	Kond. yok	APG825, G.yağı/1600	-	-	9.3	20	36	45.7	88.4
[78]	Bigadiç kolemanit	-2.210 + 0.038	Flotasyon hücresi	-	R801+R825/1750	-	-	10	-	32.5	42.19	62.2
[64]	Bigadiç kolemanit	-0.42 + 0.010	Flotasyon hücresi (1.8l.)	-	APG825, G.yağı (naftenik asit) (emülsiyon)/500	Naftenik asit/500	Hoechst Flotanöl G (MIBC+Alkalol karışımı)	9	16.5	41.3	45.47	72.93
[79]	Kestelek Kolemanit	-0.297 + 0.074	Flotasyon hücresi	5/3.5	R801/400 R825/400 F698/75 Ke1365/120	Dekstrin/80 Na ₂ SiO ₃ /150	FD14	10.3	-	31.9	43.8	66.7
[79]	Bigadiç kolemanit	-0.297 + 0.074	Flotasyon hücresi	5/3	R801/300 R825/300 F698/85	Dekstrin/50 Na ₂ SiO ₃ /200	FD14	10.3	-	34.6	41.4	75.2

Tablo 2.8’de görüldüğü gibi kolemanit minerali ile yapılan tüm flotasyon çalışmaları doğal pH’da yapıp çeşitli anyonik ve katyonik sürfaktanlar kullanılmıştır.

2.5. KUANTUM MEKANİKSEL HESAPLAMALAR

Kuantum mekaniği; madde ve ışığın, atom ve atomaltı ölçekteki davranışlarını ile ilgilenen bir bilim dalıdır. Moleküllerin ve atomların bileşenleri olan elektronlar, nötronlar, protonlar, diğer kuark ve atom altı ezoterik parçacıkların özelliklerini tanımlayıp hesaplamaya çalışır [80].

Kuantum mekaniğinde, bir sistemin davranışını belirlemek için ilgili Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekmektedir. Küçük sistemler haricinde Schrödinger denkleminin ait tam çözümü yapılamadığı için bir dizisayısal hesaplamalardan yararlanmak gerekmektedir. Bunlardan en çok kullanılan olan Ab-initio yöntemleri, kuantum elektrokineği ve kuantum mekaniğine dayanmaktadır. Bu yöntemde deneysel veri ve varsayım kullanılmaz, sistem teorik ilkeler üzerine kuruludur. Genellikle kompleks fonksiyonların daha basit fonksiyonlara indirgeyerek matematiksel yaklaşımlar kullanır.

2.5.1. Schrödinger Denklemi

Kuantum mekaniğinde sistemi temsil eden dalga fonksiyonlarını ve enerjisini ve diğer büyüklüklerini belirleyebilmesi için Schrödinger denkleminin çözülmesidir, relativistik olmayan, zamandan bağımsız olan bu denklemin ifadesi aşağıdaki gibidir [81];

$$H\psi_n = E_n\psi_n \quad n = (1,2,3 \dots) \text{şeklindedir.} \quad (2.16)$$

Denklemde H hamiltonyen operatörü, ψ_n hamiltonyen operatörünün öz fonksiyonları, E_n hamiltonyen operatörünün öz değerleridir. Hamiltonyen, denklemdeki fiziksel sisteme bağlıdır. Atomlardan oluşan bir sistemde Schrödinger denklemi yazıldığı zaman moleküler hamiltonyenin belirlenmesi gerekmektedir. Bu durumda moleküler hamiltonyen, elektron-elektron etkileşim enerjisi, çekirdeğin kinetik enerjisi, çekirdek-çekirdek etkileşim enerjisi, elektronların kinetik enerjisi ve elektron-çekirdek etkileşme enerjisi ifadesi Eşitlik 2.17’deki gibi ifade edilebilmektedir.

$$H=T_e+T_n+V_{e-e}+V_{n-n}+V_{e-n} \quad (2.17)$$

2.5.2. Hartree-Fock Yöntemi

En yaygın olarak kullanılan ab initio hesabı, temel yaklaşımın merkezi alan yaklaşımı olduğu Hartree-Fock (HF) yöntemidir [82]. N sayıda elektrondan oluşan sistemde, elektronlar arasındaki etkileşimi göz ardı ederek elektronik hamiltonyen Eşitlik 2.18'deki gibi ifade edilir:

$$H = \sum_{i=1}^N h_i \quad (2.18)$$

Burada, h_i , i. elektronunun kinetik ve potansiyel enerjilerini tanımlar. Hamiltonyeni dikkate alarak Schrödinger denklemini sadece bir elektron için yazılırsa çözümler;

$$h\chi = E\chi \quad (2.19)$$

Eşitlik 2.19'daki denklemi sağlamalıdır. Burada öz fonksiyonları spin yörüngeleri (orbitaleri) olarak ifade edilir. Her bir “tek” elektron denklemi için, çok sayıda öz fonksiyon bulunur, bundan dolayı χ_j $j=1,2,\dots$ şeklinde spin orbital seti tanımlanmaktadır. Burada, χ_i , i. elektronunun konumunu ve spinini tanımlayan koordinat vektörü olarak tanımlanır.

Toplam Hamiltonyen basit olarak tek elektron operatörlerinin (h_i) toplamıdır ve H'nin özfonksiyonları tek elektron spin orbitallerinin çarpımına (Eşitlik 2.20) eşittir.

$$\Psi_{x_1 \dots x_N} = \chi_{j_1} x_1 \chi_{j_2} x_2 \dots \chi_{j_N} x_N \quad (2.20)$$

N tane elektrondan oluşan bir sistemde dalga fonksiyonu, her bir elektronun dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazılır. Buna Hartree çarpımı denilmektedir. Ancak elektronlar fermiyon oldukları için iki elektron birbiriyle yer değiştirdiğinde dalga fonksiyonu işaret değiştirir. Bu da anti-simetri prensibi olarak bilinmektedir. İki elektronun değiş tokuş edilmesi Hartree çarpımının işaretini değiştirmedığı için bu yöntem için büyük bir eksiklidir.

2.5.3. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT)

Yoğunluk Fonksiyonel teorisi; Kohn ve Hohenberg tarafından ispatlanan ve iki temel teoremin, 1960'ların ortalarında türettikleri bir dizi denklem üzerindengeliştirilmiştir. Hohenberg ve Kohn tarafından ispatlanan ilk teorem: Schrödinger denkleminde elde edilen taban-durum enerjisi elektron yoğunluğunun tek bir fonksiyoneli ifade etmektedir [83, 84]. Karışık elektron dalga fonksiyonlarına göre, toplam enerji elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak hesaplama yapar. Yüksek hassasiyete sahip bir yöntemdir.

Bu teoremi anlayabilmek için fonksiyonel kavramının anlamı bilinmelidir. Fonksiyonel kavramı, fonksiyon kavramı ile çok yakından ilişkilidir. Örneğin; $f(x)=x^2+1$, tek değişkenli bir fonksiyondur. Fonksiyonel buna benzer, ancak o bir fonksiyonu alır ve fonksiyondan bir sayı tanımlar. Yani, fonksiyon bir sayıdan başka bir sayı üretirken, fonksiyonel bir fonksiyondan başka bir sayı üretir. Örneğin;

$$F f = \int_{-1}^1 f(x) dx \quad (2.21)$$

Hohenberg ve Kohn'un sonucuna göre, $n(r)$ elektron yoğunluğu olmak üzere, taban-durum enerjisi E , $E[n(r)]$ şeklinde yazılır ve bu ifadeden dolayı yoğunluk fonksiyonel teorisi olarak bilinir.

Birinci Hohenberg-Kohn teoremi, Schrödinger denklemini çözmek için kullanılabilecek bir elektron yoğunluğu fonksiyonelinin mevcut olduğunu ifade eder, ama fonksiyonelin gerçekte ne olduğu hakkında bir şey söylemez. İkinci Hohenberg-Kohn teoremi ise, bu fonksiyonelin önemli bir özelliğini tanımlar: toplam fonksiyonelin enerjisini minimize eden elektron yoğunluğudur.

Hohenberg-Kohn teoremi ile tarif edilen fonksiyoneli yazmanın yararlı bir yolu, $\psi_i()$ tek-elektron dalga fonksiyonlarını kullanmaktır. Bu fonksiyonlar $n()$ elektron yoğunluğunu toplu bir şekilde tanımlarlar. Bu halde, enerji fonksiyoneli;

$$E[(\psi_i)] = E_{\text{bilinen}}[(\psi_i)] + E_{\text{XC}}[(\psi_i)] \quad (2.22)$$

$$E_{\text{bilinen}}[(\psi_i)] = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3r + \int V(r) |\psi_i|^2 d^3r + \frac{e^2}{2} \int \frac{|\psi_i|^2 |\psi_j|^2}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{\text{iyon}} \quad (2.23)$$

Eşitliğin sağ tarafında ki ifadeler sırasıyla, elektronların kinetik enerjileri, elektronlar ve çekirdekler arasında ki Coulomb etkileşimleri, elektron çiftleri arasındaki Coulomb etkileşimleri ve çekirdek çiftleri arasındaki Coulomb etkileşimleridir. Toplam enerji fonksiyonelindeki terim olan EXC[(ψ_i)], değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli olarak adlandırılır ve bilinen terimlerin içermediği diğer bütün kuantum mekaniksel etkileşimleri kapsar [85].

2.5.3.1. Kohn-Sham Denklemleri

Önceden bahsedilen çalışmalarda dalga fonksiyonunu elde etmek için elektron yoğunluğunun kullanılması, Schrödinger denkleminin tam olarak çözülmesinden daha kolay olacağından bahsedilmiş ama çözümü açıklanmamıştır. Buradaki zorluk Kohn ve Sham tarafından çözülmüştür [85]. Kohn ve Sham doğru elektron yoğunluğunu bulma işinin, her biri sadece tek bir elektron içeren denklemlerin bir araya getirilmesiyle oluşan denklem setinin çözümünü içerecek şekilde ifade edileceğini göstermişlerdir.

Kohn-Sham denklemleri;

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i + V(r) \psi_i + V_H(r) \psi_i + V_{XC}(r) \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (2.24)$$

formuna sahiptir. Bu denklem yüzeysel olarak Schrödinger denklemine benzemektedir. Schrödinger denkleminde görülen toplamlar Kohn-Sham denkleminde yoktur. Bunun nedeni; Kohn-Sham denkleminin çözümlerinin, sadece üç uzaysal değişkene bağlı olan tek elektron dalga fonksiyonları $\psi_i(r)$ olmasıdır. Kohn-Sham denkleminin sol tarafında $V(r)$, $V_H(r)$ ve $V_{XC}(r)$ olmak üzere üç adet potansiyel terimi vardır. $V(r)$ potansiyeli, elektron ve atomik çekirdekler topluluğu arasındaki etkileşmeyi tanımlar. İkinci potansiyel terimi $V_H(r)$ Hartree potansiyelidir. Bu potansiyel, Kohn-Sham denklemlerinden biriyle dikkate alınan elektron ve problemdeki bütün elektronlar tarafından tanımlanan toplam elektron yoğunluğu arasındaki Coulomb etkileşimini tanımlar. Hartree potansiyeli, toplam elektron

yoğunluğunun bir parçası olduğundan, kendisiyle etkileşme hatası olarak adlandırılan bir etki içerir. Böylece V_H 'nin bir kısmı, elektron ve kendisi arasında bir Coulomb etkileşimi barındırır. Bu kendisiyle etkileşme hatası fiziksel değildir ve düzeltilmesi, Kohn-Sham denklemindeki en son potansiyel olan V_{XC} içerisinde yapılır. V_{XC} , tek elektron denklemlerine yapılan değiş-tokuş ve korelasyon katkılarını tanımlar. Biçimsel olarak değiş-tokuş korelasyon enerjisinin fonksiyonel türevi olarak tanımlanabilmektedir.

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}(r)}{\delta n(r)} \quad (2.25)$$

Bir fonksiyonelin türevinin matematiksel tanımı, bir fonksiyonun türev tanımından çok daha zordur. Ancak kavramsal olarak sıradan türevmiş gibi düşünülebilir.

Kohn-Sham denklemini çözmek için Hartree potansiyelini ve Hartree potansiyelini tanımlamamız ve Hartree potansiyelini tanımlamak için de elektron yoğunluğunu bilmemiz gerekmektedir. Elektron yoğunluğunu bulabilmek için tek elektron dalga fonksiyonlarını bilip Kohn-Sham denklemleri çözülmelidir. Bu döngüyü kırmak için problem genelde aşağıdaki algorithmada özetlendiği gibi iteratif bir yolla ele alınmaktadır.

1. Başlangıç olarak, deneme elektron yoğunluğu tanımlanır, $n(r)$.
2. Tek parçacık dalga fonksiyonlarını, ψ_i bulmak için bu deneme elektron yoğunluğu kullanılarak tanımlanan Kohn-Sham denklemi çözülür.
3. Adım 2'den elde edilen Kohn-Sham tek parçacık dalga fonksiyonları ile tanımlanan elektron yoğunluğu hesaplanır.

$$n_{KS}(r) = 2 \sum_i |\psi_i(r)|^2 \quad (2.26)$$

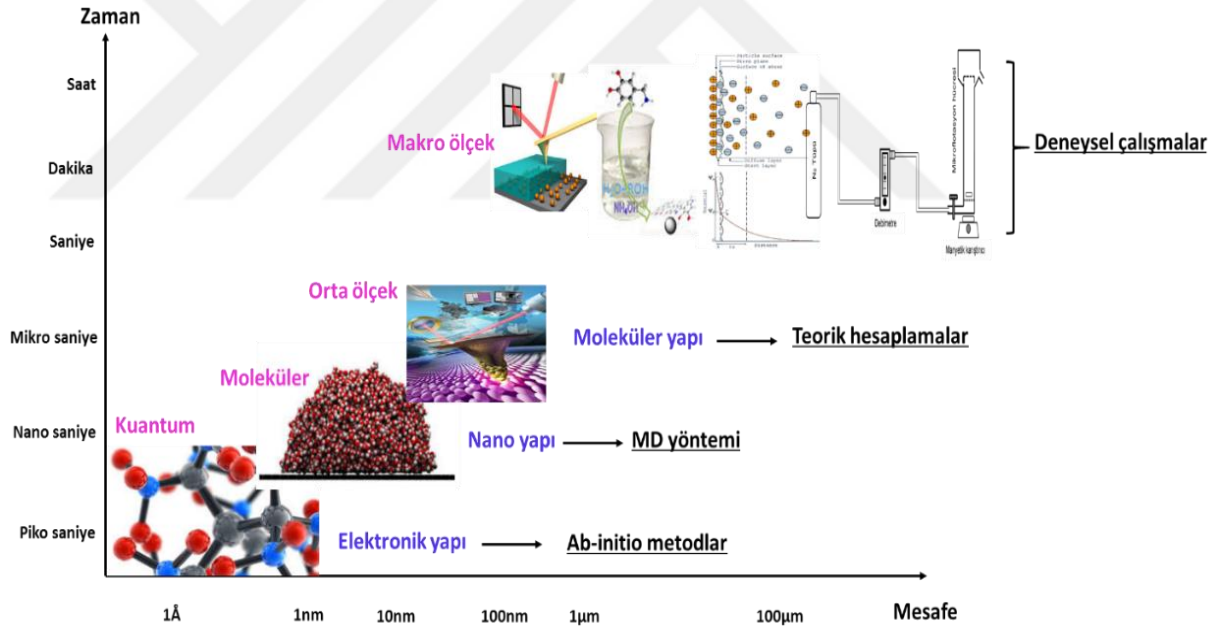
4. Hesaplanan elektron yoğunluğu, $n_{KS}(r)$, Kohn-Sham denklemlerini çözmek için kullanılan elektron yoğunluğu $n(r)$ ile karşılaştırılır. Eğer her iki yoğunluk aynı ise, o zaman bu taban-durum elektron yoğunluğu olarak adlandırılır ve toplam enerjiyi hesaplamak için kullanılabilir.

Eğer iki yoğunluk birbirinden farklı ise, o zaman deneme elektron yoğunluğu bir şekilde güncellenmelidir. Bu işlem yapıldığında, süreç ikinci adımdan tekrar başlar ve her iki yoğunluk aynı olana kadar iteratif olarak devam etmektedir [86].



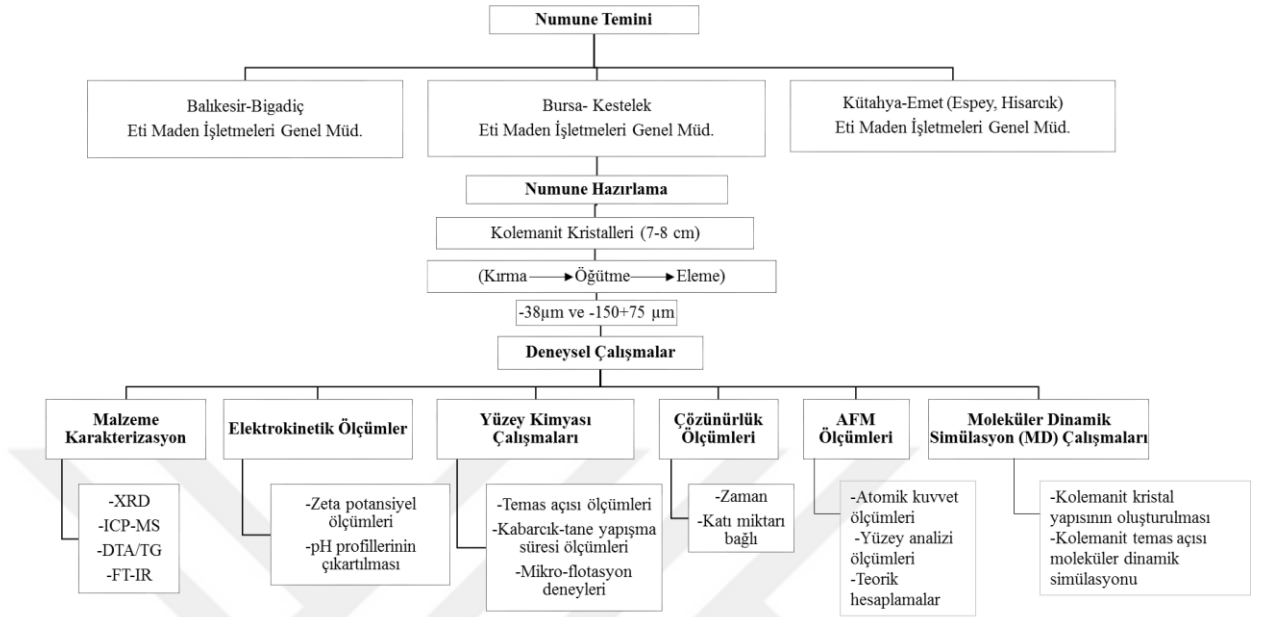
3. MALZEME VE YÖNTEM

Bu çalışma kapsamında dört farklı yöreye ait kolemanit mineralleri arasındaki benzerlik ve farklılıkları ortaya koyabilmek için yapılan çalışmalar Şekil 3.1’de özetlenmiştir. Bu kapsamda, bu doktora tez çalışması deneysel, teorik ve simülasyon olmak üzere üç kısımda, makro boyuttan başlayıp angström boyutuna kadar uzanan bir dizi çalışmaları içermektedir. İlk olarak makro boyutta yapılan deneysel çalışmalar ve testler sonrasında nano boyutta alınan ölçümlere bağlı olarak yapılan teorik hesaplamalarla devam etmiştir. En sonunda da kolemanit mineralinin elektronik yapısını belirlemek için seçilen simülasyon paket programı ile kuantum mekaniksel hesaplamalar yapılarak kolemanit kristal yapısı ortaya konmuştur. Bu çalışmalarda kullanılan tüm yöntemler neden-sonuç ilişkisiyle tez çalışmaları süresince birbirleri arasında sorgulanmaya çalışılmıştır.



Şekil 3.1: Doktora tez çalışmasında yapılan deneysel, teorik ve simülasyon çalışmalarının boyut ve zamana bağlı olarak grafiksel görseli.

Bu tez çalışmasında izlenecek adımlar da detaylı olarak Şekil 3.2’de akım şeması olarak sunulmaktadır.



Şekil 3.2: Tez çalışma planı akım şeması.

3.1. MALZEME

3.1.1. Kolemanit Kristalleri

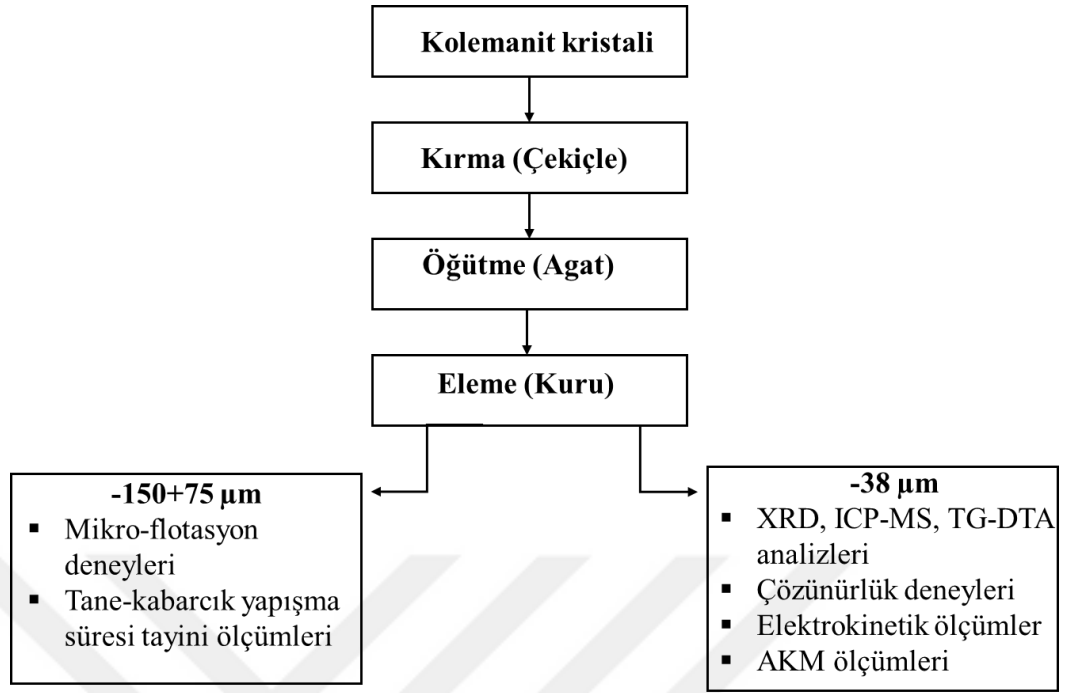
Bu çalışmada Kütahya Emet'ten (Espey ve Hisarcık) yerinden toplanarak, Bursa, Kestelek ve Balıkesir, Bigadiç ilçelerinden ise Eti Maden İşletmeleri tarafından temin edilmişsaf kolemanit kristalleri kullanılmıştır. Şekil 3.3'de ise numune hazırlama işlemi öncesi farklı yörelerden elde edinilmiş kolemanit kristalleri görülmektedir.



Şekil 3.3: Bigadiç, Kestelek, Espey ve Hisarcık yörelerinden temin edilen deneysel çalışmalarda kullanılan kristaller.

3.1.1.1. Numune Hazırlama

Dört farklı yöreye ait kolemanit numuneleri elektrokinetik çalışmalar, malzeme karakterizasyonu ve AKM çalışmaları için $-38\ \mu\text{m}$, flotasyon çalışmaları için ise $-150+75\ \mu\text{m}$ olacak şekilde Şekil 3.4'deki akım şemasına göre hazırlanmıştır.

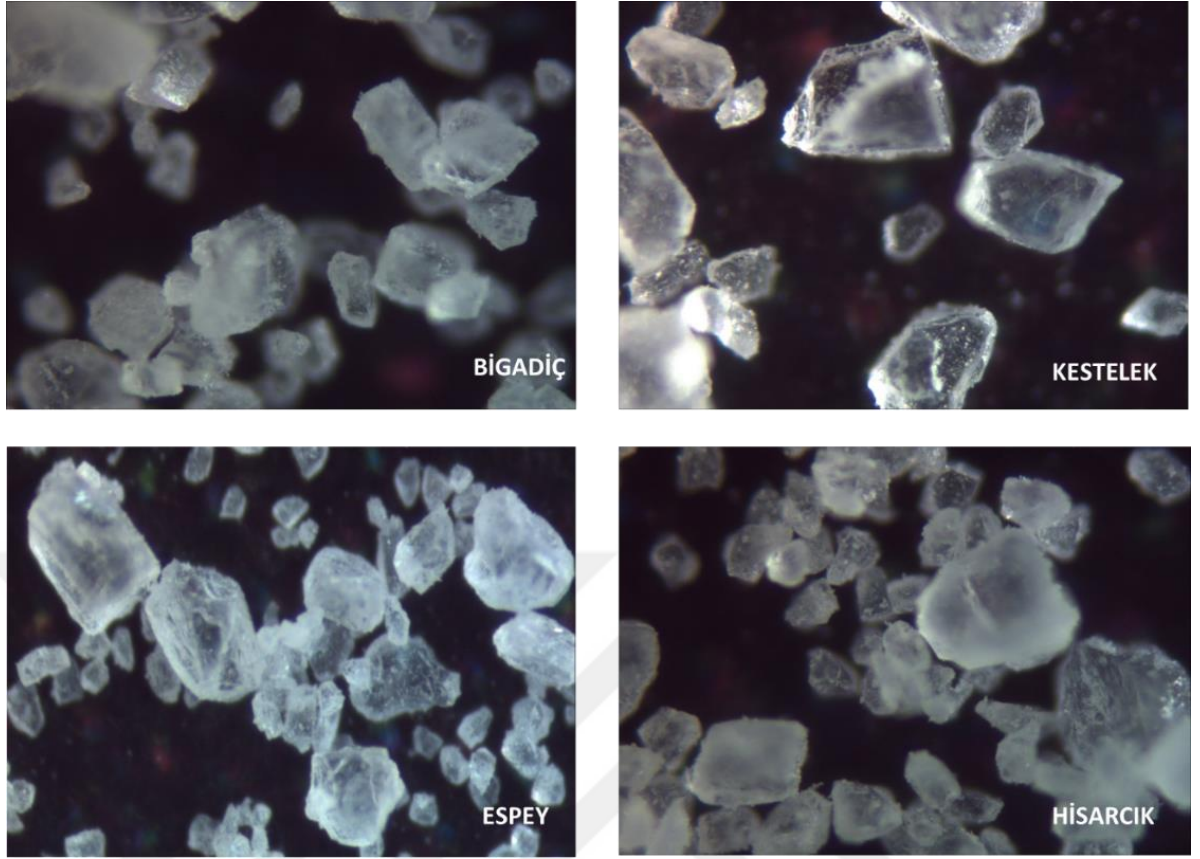


Şekil 3.4: Deneysel çalışmalarda kullanılan toz numunelerin hazırlanışı.

Şekil 3.4'ten görüldüğü gibi dört farklı yöreden toplanan kolemanit kristalleri ilk olarak çekiçle boyut küçültme işlemine tabii tutulmuştur. Daha sonra agatta öğütülmüştür. Öğütülen her ürün kuru olarak elenerek istenilen $-150+75\ \mu\text{m}$ ve $-38\ \mu\text{m}$ boyut fraksiyonları elde edilmiştir.

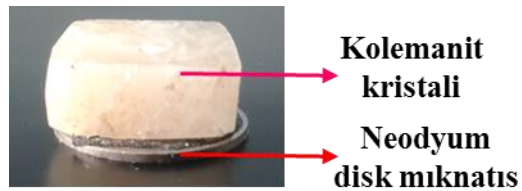
Mikro-flotasyon deneyleri ve tane-kabarcık yapışma süresi tayini ölçümleri için hazırlanan $-150+75\ \mu\text{m}$ boyutlu dört farklı yöreye ait kolemanitlerin mikroskop görüntüsü SOIF BK500 trinoküler LED kullanılarak fotoğraflama işlemi yapıp Şekil 3.5'te sunulmuştur.

Temas açısı ölçümleri de düz ve temiz bir kolemanit kristali (Bigadiç) ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.5: -150+75µm boyutlu Bigadiç, Kestelek, Espey ve Hisarcık kolemanitlerinin mikroskop görüntüsü.

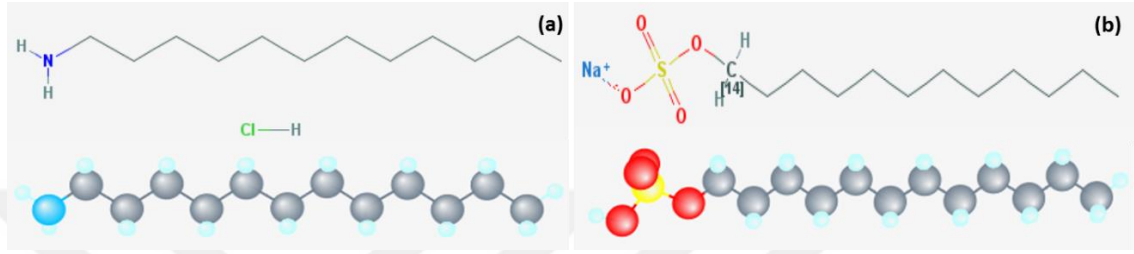
AKM ölçümlerinde kullanılan dört farklı yöreye ait saf kolemanit kristalleri 15×15×5 mm'lik boyutlarda kesilip, yüzeyi SiC ile parlatılıp, saf su temizlenip kurutulmuştur (Şekil 3.6). Ölçümlerde kullanılan her bir mineral için -38 µm boyutunda, %1 katı oranında süspansiyonlar hazırlanmıştır.



Şekil 3.6: AKM deneylerinde mikroskopa yerleştirilmek üzere kullanılacak neodyum disk mıknatıs üzerine yapıştırılmış kolemanit kristali.

3.1.2. Kimyasallar

Flotasyon deneyleri ve kabarcık-tane yapışma süresi ölçümlerinde katyonik dodesilamin hidroklorür, (DAH), $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2\cdot\text{HCl}]$, Acros Organics MA=221.81g/mol ve anyonik sodyum dodesil sülfat (SDS), $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}]$, Sigma-Aldrich $\geq 99.0\%$ MA=238.38 g/mol sürfaktanları kullanılmıştır. Şekil 3.7’de ise bu sürfaktanların moleküler yapısı sunulmuştur.



Şekil 3.7: (a) Dodesilamin hidroklorür (DAH)[87] (b) sodyum dodesil sülfat (SDS)[88] moleküler yapısı. gri (C), açık mavi (H), kırmızı (O), sarı (S), mavi (N), lacivert (Na)

Elektrokinetik ve AKM ölçümlerinde pH ayarlayıcı olarak 0.1 M hidroklorik asit, HCl, %37, Merck KGaA, ve 0.1 M sodyumhidroksit, NaOH (pellets pure), Merck KGaA kimyasalları kullanılmıştır.

3.2. YÖNTEM

3.2.1. Kolemanit Mineralinin Karakterizasyonu

Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm kolemanit kristallerinin XRD (X-ışını kırınım deseni) analizleri RIGAKU D/Max 2000 marka X-Ray Difraktometre ile ETİ Maden İşletmeleri Arge Laboratuvarında yapılmıştır. Kullanılan ölçüm parametreleri; Cu K α ($\lambda=1.542\text{\AA}$), 40 kV ve 30A.

ICP/MS analizleri Thermo Elemental X Series 2 ICP-MS Cihazı ile İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuvarında yapılmıştır. ICP-MS İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP) ve Kütle Spektrometresi (MS) olmak üzere iki üniteden oluşmuştur. Numunelerdeki elementler ICP’de iyonlaştırıldıktan sonra kütle spektroskopisine (MS) gönderilip burada kütle/yük (m/z) oranlarına göre ayrılıp ölçümleri yapılmıştır.

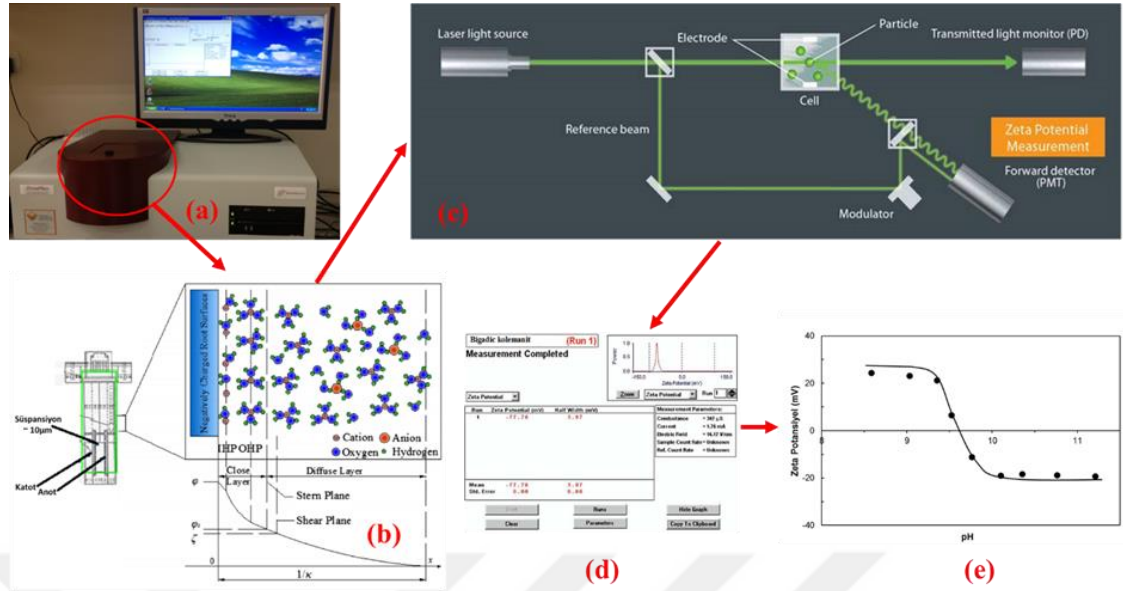
TG / DTA analizleri NETZSCH STA 449 F3 Jüpiter modeli kullanılarak ETİ Maden İşletmeleri Arge Laboratuvarında yapılmıştır. 10°C/dk. ısıtma hızı ile N₂(Azot) atmosferi akışı altında 1000°C'ye kadar ısıtılmıştır.

FT-IR analizleri için Bigadiç, Kestelek, Espey ve Hisarcık numuneleri ile hazırlanan peletler, ilgili örneklerin 2 mg'ı ile 98 mg KBr homojen olacak şekilde öğütülüp mekanik bir presleyicide 10 toncm⁻² basınç altında preslenerek hazırlanmıştır. Örneklerin FT-IR spektrumları, saf KBr'nin referans seçildiği 400-4000 cm⁻¹ aralığında FT-IR spektrofotometrede (UNICAM-Matson 1000, UK) cihazı ile Cumhuriyet Üniversitesi, Kimya bölümünde yapılmıştır.

3.2.2. Elektrokinetik Ölçümler

3.2.2.1. Zeta Potansiyeli Ölçümleri

Tüm zeta potansiyel ölçümleri Brookhaven ZetaPlus marka cihaz ile yapılmıştır. %0.5, %1 ve %5 katı konsantrasyonları dört farklı yöreye ait numuneler için ayrı ayrı hazırlanmıştır. ~10µm boyutunda hazırlanan süspansiyonlar manyetik bir karıştırıcıda 20dk. karıştırıldıktan sonra iri tanelerin çökmesi için yaklaşık olarak 30 dk. beklenilmiştir. Daha sonra süspansiyondan yaklaşık 4ml çekilip ölçüm hücreğine transfer edilmiştir. Her bir numune için zamana bağlı zeta potansiyeli, iletkenlik ve pH değerleri ölçülüp, grafikleri çizilmiştir. Zeta potansiyel ölçümleri Şekil 3.8'de belirtildiği sırayla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.8: (a) Zeta potansiyel ölçümlerinin yapıldığı cihazın görünümü (b) Ölçüm hücresi, elektrodu ve Gouy-Chapman-Stern-Grahame modeli elektriksel çift tabaka yapısı (EDL)[89] (c) zeta potansiyeli ölçüm cihazı için optik görünüm [90] (d) cihazın okuduğu değerler (e) zeta potansiyeli-pH grafiği.

Şekil 3.8’de görüldüğü gibi süspansiyonda asılı halde duran taneler verilen voltajla hücrede bir elektrik alanı oluşturmuştur, bu alan etkisi ile yüklü taneler zıt yüklü elektrotlara doğru hızla hareket etmiştir. Bu hız lazer doppler elektroforez (Laser Doppler Electrophoresis, LDE) tekniği ile kullanılarak ölçülmüş ve tane hareketi (elektroforetik mobilite, U) olarak ele alındıktan sonra viskozite (η), dielektrik sabiti(ϵ)ile birlikte Smoluchowski eşitliğinde (Eşitlik 3.1) yerine yazılarak zeta potansiyeli (ζ) hesaplanmıştır.

$$\zeta = \frac{4\pi\eta}{\epsilon} \times U \quad (3.1)$$

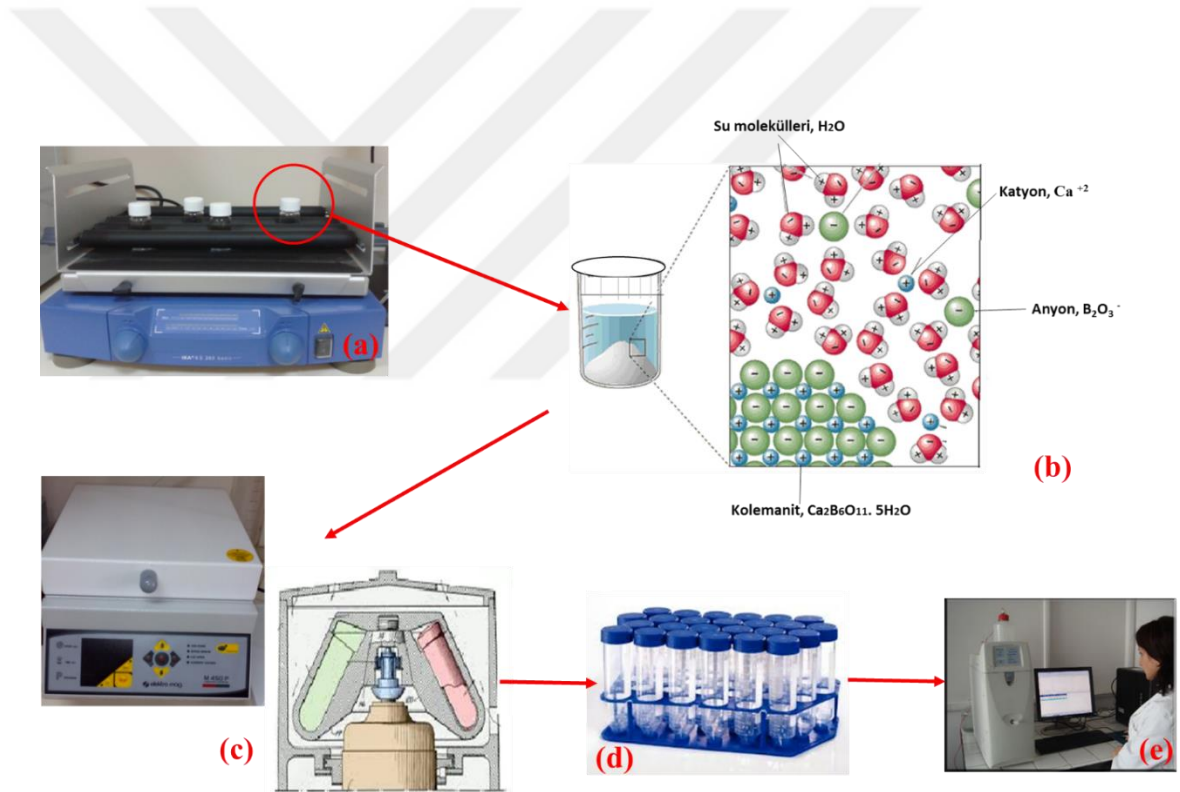
3.2.2.2. pH Ölçümleri

Dört farklı kolemanit kristali iletkenlik ve pH ölçümleri için %0.5, %1 ve %5 katı oranları ile hazırlanan süspansiyonlar ile 5 dk., 10 dk., 15 dk., 30 dk., 60 dk., 120 dk., 240 dk. ve 480 dk. sürelerle iletkenlik ve pH ölçümleri alınmıştır.

pH profilleri için %1 katı oranında 50 ml olacak şekilde süspansiyonlar hazırlanmıştır. Ölçümler Hanna HI-221 pH-metre Cihazı ile alınmıştır. İlk olarak doğal pH 30 sn, 1 dk., 2 dk., 3 dk., 4 dk., 5 dk., 10 dk., 15 dk., 20 dk., 25 dk., 30 dk., 40 dk., 50 dk. ve 60. dk.'lardaki pH değerleri okunarak, doğal pH grafikleri çıkartılmıştır.

3.2.3. Çözünürlük Ölçümleri

Bu çalışma kapsamında yarı çözünebilir bir tuz olan kolemanit mineralinin zamana bağlı çözünme kinetiği incelenmiştir. Çözünürlüğe etken olan; sıcaklık, karıştırma hızı ve tane büyüklüğü gibi parametreler sabit tutularak zamana bağlı ortama geçen iyon miktarları incelenmiştir. Çözünürlük ölçümleri Şekil 3.9'da görsel olarak özetlenmiştir.



Şekil 3.9: (a) Orbital karıştırıcı (b) kolemanit mineralinin çözünürlük mekanizması (c) santrifüj cihazı (d) analize giden katı sıvı ayrımı yapılan numuneler (e) analiz işlemi.

-38µm boyutlu %1 katı oranı ile 20ml'lik cam şişelerle hazırlanan dört farklı yöreye ait süspansiyonlar 400 dev./dk. IKA KS 260 Basic marka orbital karıştırıcı ile; 5dk., 10dk., 30dk., 60dk., 120dk., 240dk., 480dk. sürelerde oda sıcaklığında ($23 \pm 2^\circ C$) karıştırılmıştır. Daha sonra falcon tüplere alınan numuneler Elektro mag M 450 P marka santrifüj cihazında 5 dk. süre ile 5000 dev/dk.'da merkezkaç kuvveti etkisi altında karıştırıldıktan

sonra Eti Maden İşletmeleri Arge Laboratuvarına gönderilerek iyon (Ca^{+2} ve B_2O_3) analizleri yapılmıştır.

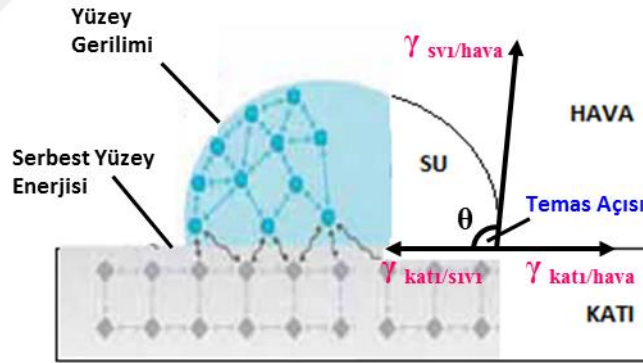
3.2.4. Temas Açısı Ölçümleri

Temas açısı, bir sıvı damlasının katının yüzeyi ile oluşturduğu açı olarak tanımlanır. Katı parçacıkların ıslanma özelliklerinin belirlenmesinde büyük öneme sahiptir. Bu ölçüm, endüstride yaygın kullanım alanı bulan yağ geri kazanımı, yağlama, sıvı kaplama, baskı vb. de [91, 92], ve akademik araştırmalarda; flotasyon işlemleri, biyolojik uyumluluk üzerinde ıslanabilirlik, yüzey işleme değerlendirme vb. çalışmalarda önemli rol oynar. Minerallerin ıslanabilirliği, su ile katı yüzeyi arasındaki temas açısının ölçülmesi ile değerlendirilir. Şekil 3.10'da görüldüğü gibi bir katı yüzeyi üzerine su damlatıldığında yüzeyi üzerinde üç kuvvet görülür [93, 94]. Bunlar;

Katı-hava arasındaki yüzey gerilimi ($\gamma_{\text{katı/hava}}$)

Katı-su arasındaki arayüzey gerilimi ($\gamma_{\text{katı/su}}$)

Sıvı-hava arasındaki yüzey gerilimi ($\gamma_{\text{su/hava}}$)'dır.

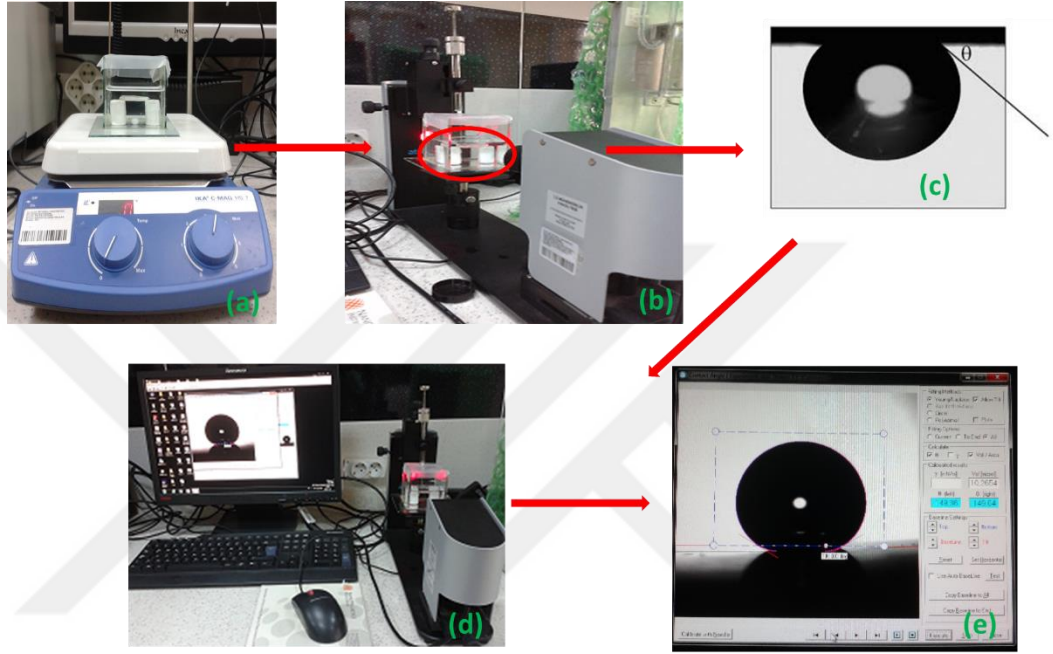


Şekil 3.10: Bir su damlasının katı yüzeyi ile yaptığı temas açısı ve yüzey enerjilerinin şematik gösterimi.

Şekil 3.10'da şematize edilen 3 arayüzeyin serbest enerjilerinin (yüzey gerilimleri) denge durumu Young eşitliği aşağıdaki gibi ifade edilir.

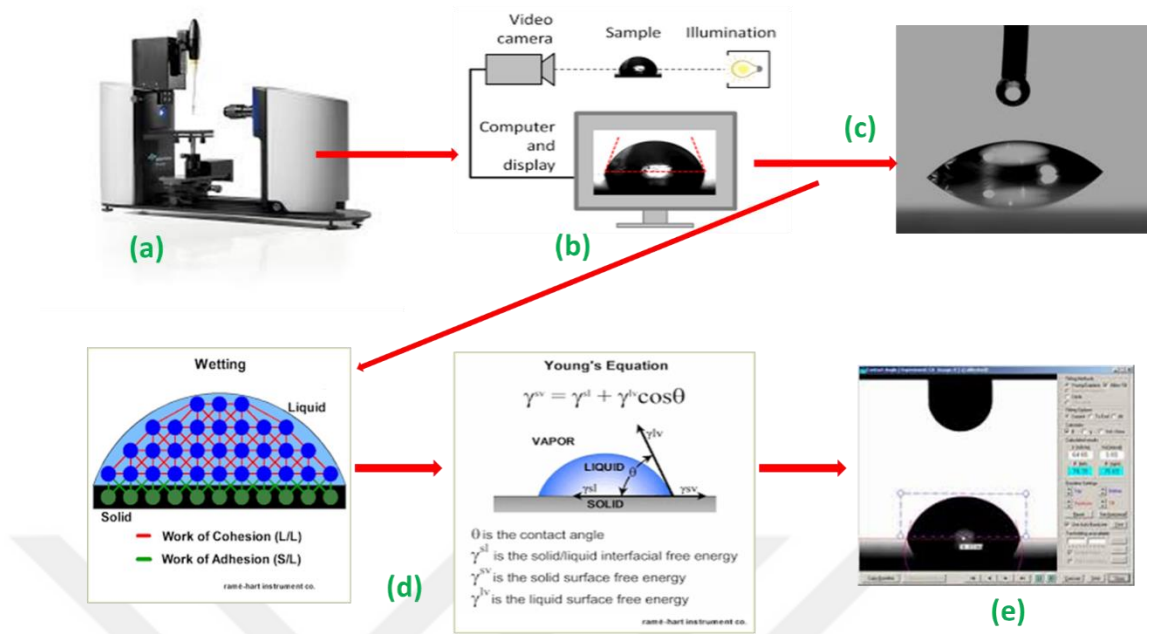
$$\gamma_{k/h} = \gamma_{k/s} + \gamma_{s/h} \cdot \cos\theta \quad (3.2)$$

Bu çalışmada, kolemanit kristalleri üzerinde yüzey aktif maddeler olan sodyum dodesil sülfat (SDS), dodesilamin hidroklorür (DAH) sürfaktanları ile ve sürfaktansız olarak hava kabarcığı tutturma metodu kullanılarak temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiş, Şekil 3.11’de şematik olarak sunulmuştur. Tüm ölçümler düz ve homojen kolemanit kristali yüzeyi üzerinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.11: (a) orbital karıştırıcı (b) captive bubble (hava kabarcığı tutturma) tekniği ile hazırlanan deney düzeneği (c) kabarcık görüntüsü (d) Attension theta cihazı (e) ekran görüntüsü.

AKM’de kuvvet hesaplarında kullanılan Hamaker sabitini belirlemek için ise tüm kristaller üzerine diidomethane kimyasalı damlatılarak, damla yayılım (sessile drop) metoduyla ölçümler yapılarak temas açıları belirlenmiştir (Şekil 3.12).

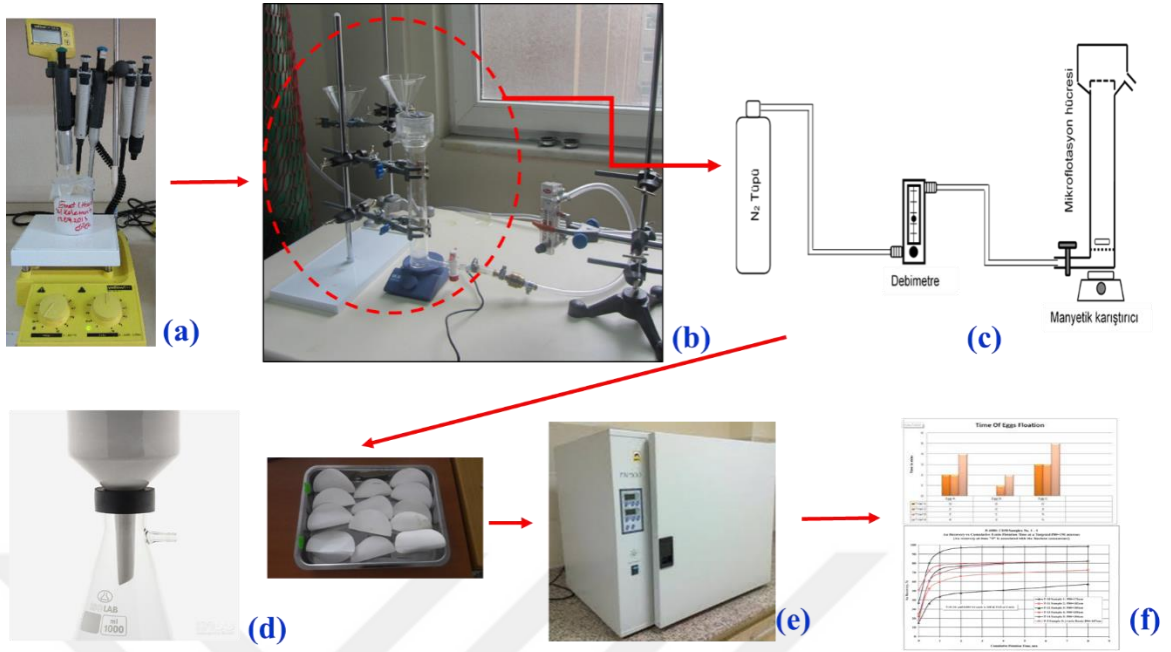


Şekil 3.12: (a) Attension theta , gonyometre (b) damla yayılım (sessile drop) tekniği ölçüm mekanizması (c) damlacık görüntüsü (d) Young eşitliği (e) sonuç ekran görüntüsü.

Şekil 3.12’de görüldüğü gibi kolemanit yüzeyine diiodomethane kimyasalı damlatılıp üç faz (katı, sıvı ve hava) üzerindeki iki ara yüzey arasında oluşan açı (θ) Young Eşitliği kullanılarak cihazda bulunan yazılım tarafından hesaplanmıştır.

3.2.5. Mikro-flotasyon Deneyleri

Bu çalışmada kolemanit minerallerinin yüzebilirlikleri anyonik ve katyonik sürfaktanlar varlığında incelenmiştir. 200 ml hacimli mikro-flotasyon hücresi kullanılarak yapılan deneylerde, katı/sıvı oranı olarak %1 seçilmiştir. Deneylerde -150+75 μ mtane boyutunda saf kolemanit numuneleri kullanılmış olup, deneyler mono-distile su (saf su) ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.13’de ise şematik olarak deney düzeneği sunulmuştur.



Şekil 3.13: (a) Manyetik karıştırıcı (b) Mikro-flotasyon deney düzeneği. (c) Mikro-flotasyon mekanizması (d) bühner hunisi ve numuneler (e) etüv (f) grafikler.

Kolemanit taneleri ile DAH ve SDS, bir manyetik karıştırıcı yardımıyla, 10dk. süresince 500 dev/dk. karıştırma hızında kondisyonlanmıştır. Yapılan deneylerde köpürtücü kullanılmamıştır, 50 ml/dk. hava debisinde 2 dk. boyunca flotasyon prosesi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra ilk olarak taşma haznesinden yüzen kısım alınıp, devamında batan kısım alınmıştır. Kullanılan tane boyutunun geçmesine imkan vermeyen, siyah bant filtre kağıdı vasıtasıyla susuzlandırılarak, 105 °C’de etüvde kurutulmuş ve tartılmıştır. Mikro-flotasyon deney koşulları Tablo 3.1’ de sunulmuştur. Deneylerde saf kolemanit kullanıldığından, verim hesabında yüzen ve batan miktarları tenör analizine ihtiyaç duyulmadan doğrudan kullanılmıştır.

Tablo 3.1: Mikro-flotasyon deney koşulları.

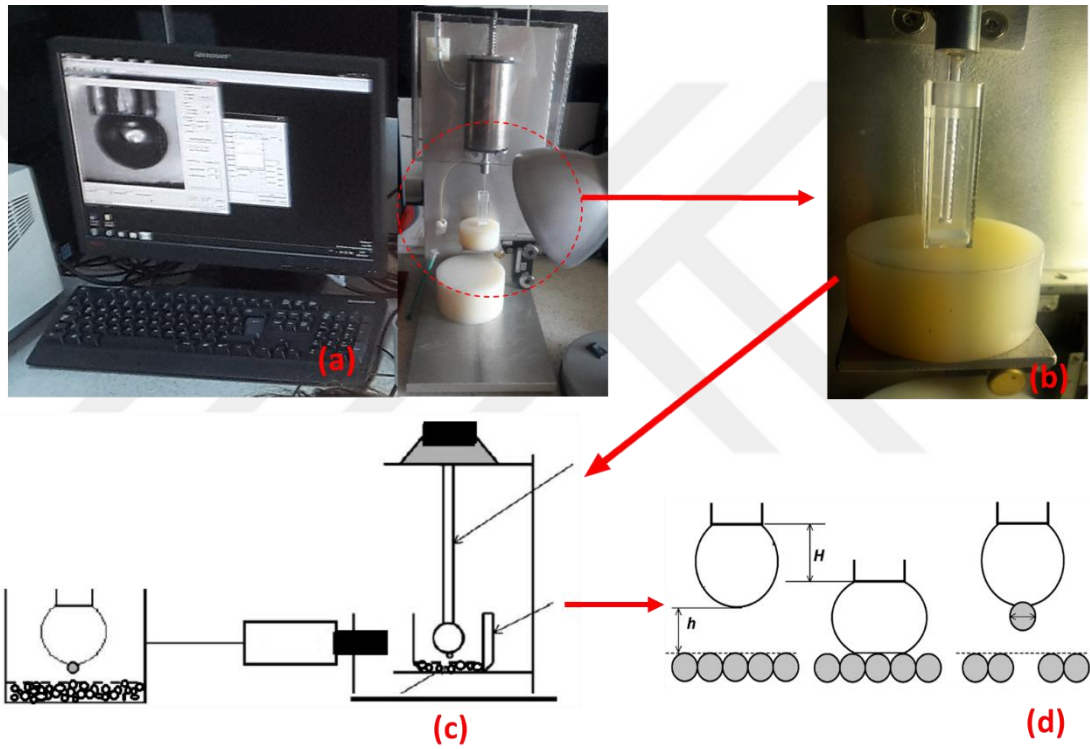
Parametre	Koşul
Selül hacmi	200 ml
Su	Saf su
Mineral miktarı	2 g
Tane Boyutu	-150+75 μm
Katı/Sıvı oranı	%1
Kondisyon karıştırma hızı	~500 dev/dk.
Gaz (N₂) debisi	50 cm ³ /dk.
Toplayıcı reaktif	DAH, SDS
Toplayıcı kondisyon süresi	10 dk..
Köpürtücü	Yok
Flotasyon süresi	2 dk.

3.2.6. Kabarcık-tane Yapışma Süresi Ölçümleri

Flotasyon işleminde taneler kabarcıklar ile çarpışır ve tane yeterli seviyede hidrofobik ise, tane ve kabarcık arasındaki ıslak film incelik ve daha da sonra da kopar ve en son olarak da gaz-sıvı-katı temas hattının genişlemesi olur. Bu olayların tümü kabarcık-tane yapışması ile sonuçlanır [95]. Kabarcık-tane toplulukları daha sonra yukarı doğru köpük zonuna ulaşır ve konsantre edilir. Buna göre başarılı bir flotasyon için en önemli adım kabarcık-tane yapışmasıdır. Kabarcık-tane yapışması, yüzey kimyası ve tanelerin yanı sıra kabarcığın fiziksel özellikleri gibi birçok faktöre bağlıdır [96]. Genelde bir mineralin flotasyon özelliği temas açısı ölçümleri ile saptanmaktadır. Bununla beraber birçok çalışmada göstermiştir ki bu yöntem her zaman bir mineralin flotasyon özelliğini tahmin edememektedir [97-100]. Bir mineralin yüzebilirliğini tahmin etmede diğer bir yöntem ise bir tanenin bir hava kabarcığına yapışması için gerekli olan zamanın tespit edildiği kabarcık-tane yapışma zamanı deneyidir [98-100]. Glembotsky [96] tarafından geliştirilen cihaz birçok araştırmacı tarafından kullanılmış ve bu çalışmalarda kabarcık-tane yapışma zamanı ile flotasyon performansı arasında güçlü bir ilişki bulunmuştur [98-101]. Kabarcık-tane yapışma zamanı tayini ölçümleri bir mineralin flotasyon davranışını belirlemede temas açısına nazaran daha doğru bir yaklaşım vermektedir.

Bu çalışmada kolemanit minerallerinin mikro-flotasyon deney koşulları altında hava kabarcığına yapışma süresi belirlenmeye çalışılmıştır. Tane kabarcık yapışma süresi

taini flotasyon işlemi için en önemli parametre olduğundan [102] kolemanit flotasyonunda kullanılacak olan reaktif seçiminde etkin bir rol oynar. Kabarcık-tane ilişkisi Şekil 3.14 (d)'de görüldüğü gibi birbirinden bağımsız üç adımda ifade edilir [103]: Birincisinde tane ile kabarcık arasındaki çarpışma (Adım 1), ikincisinde tanenin kabarcık üzerine yapışması (Adım 2), ve sonuncusunda da kabarcık-tane topağının stabilizasyonudur (Adım 3) [98, 100, 104]. Şekil 3.14'de ise deney düzeneği ve kabarcık-tane yapışma süresi tayin mekanizması şematik olarak sunulmuştur.



Şekil 3.14: (a) Monitör (b) ölçüm hücresi (c) kabarcık-tane yapışma süresi tayin mekanizması (d) yapışma anı şematik gösterimi.

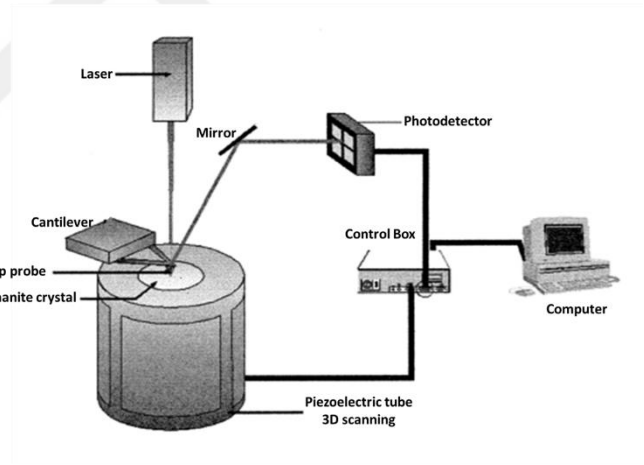
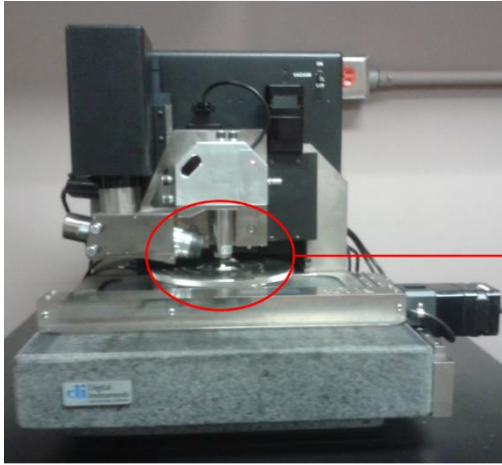
Tablo 3.1' de sunulan deney koşulları ile aynı şartlarda hazırlanan süspansiyonlardan ölçümler yapılmıştır. Şekil 3.14' den görüldüğü gibi ilk olarak bir mikro şırınga kullanılarak 3 mm boyutunda bir kabarcık oluşturup, sonra kabarcık ve tane yatağı arasındaki mesafe ayarlanmıştır. Daha sonra, kabarcık tane yüzeyi ile temas ettirip, verilen zaman içerisinde bekletilmiştir. Devamında, kabarcık eski haline getirilip

kabarcık üzerine yapışan taneler duraylılığı izlenmiştir. Bu işlem herbir zaman aralığı için en az 20 kez yatağının farklı yerlerinde tekrarlanmıştır. Alınan ölçümlerde kabarcık üzerine yapışan tanelerin olduğu ölçümler sayılıp yüzdesel olarak $+q$ kabarcık-tane yapışma olasılıkları belirlenmiştir.

3.2.7. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM) Ölçümleri

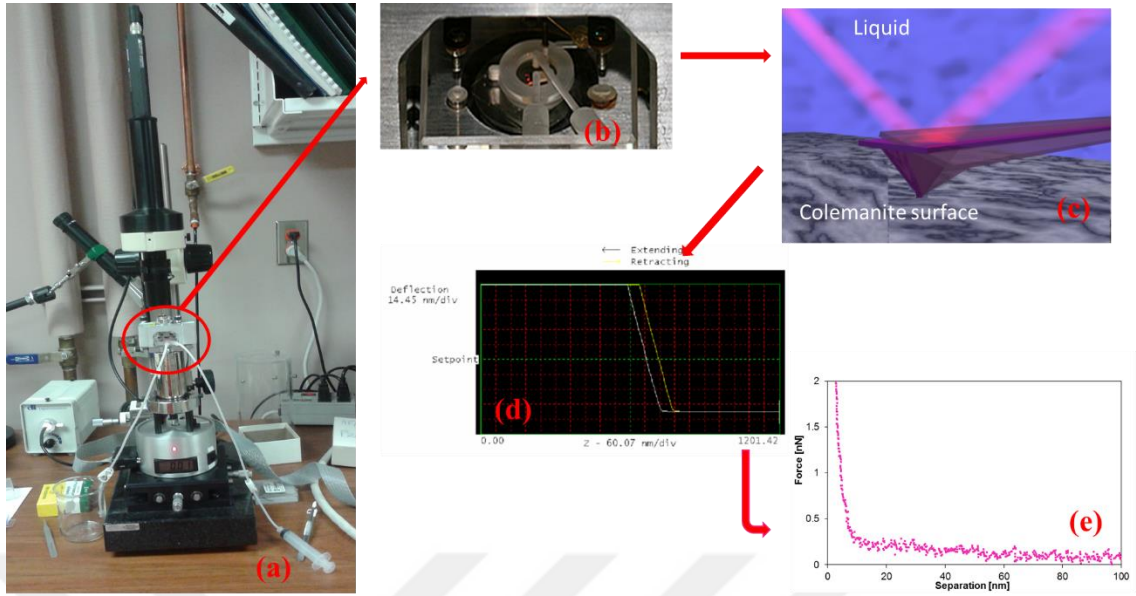
3.2.7.1. Üç Boyutlu (3D) Görüntüler

AKM nano-boyutlu malzemelerin 3 boyutlu görüntülenmesinde yaygın olarak kullanılan bir araçtır (Şekil 3.15). Sistem birkaç atomdan oluşan bir iğnenin piezo elektrik kontrol elemanları tarafından yüzeye çok yakın olarak yaklaşabilen ve incelenen yüzey üzerinde 3 boyutlu hareket ettirilmesine dayanır. İğnenin ucundaki deformasyonlar lazer ışığı tarafından algılanarak büyütülür ve AKM’de yüzey topografyası nanometre seviyesinde belirlenmiş olur [105].



Şekil 3.15: Yüzey görüntüleme için kullanılan tipik AKM.

Kolloidal kuvvet ölçümleri ise Şekil 3.16’da sunulduğu şekilde dört farklı yöreye ait kolemanitlerin ölçümleri alınıp, grafikleri çizilmiştir.

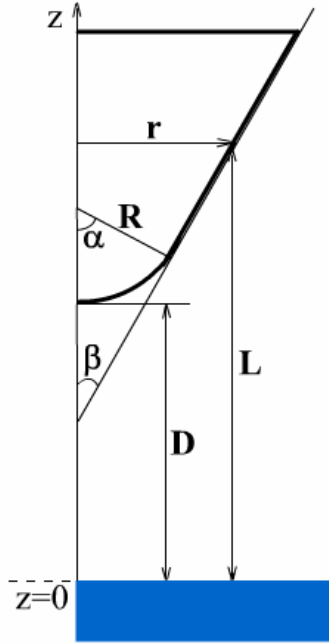


Şekil 3.16: (a) AKM sıvı-hücresi, (b) kapalı sıvısı hücre (c) silikon nitrür tip ve kolemanit yüzeyi arasındaki kuvvet ölçümü şematik gösterimi (d) SPIP kuvvet-uzaklık eğrisi (e) deneysel olarak hesaplanmış kuvvet-uzaklık eğrisi.

Kontak mod da yapılan kuvvet ölçümlerinde 0.12 N/m yay sabitli DNP-S10 olarak bilinen silikon nitrid kantilever ve parlatılmış düz kolemanit kristali yüzeyi %1 katı oranı ile hazırlanmış dört farklı kolemanit süspansiyonu içinde AKM ölçümleri alınmıştır. Süspansiyonlar hazırlanırken -38 μm tane boyutu kullanılmıştır. Tüm kuvvet eğrilerinin analizinde SPIP yazılımı (Image Metrology, Lyngby, Denmark) kullanılmıştır.

3.2.7.2.Sistem için Geometrik Yaklaşım ve Teorik Hesaplamalar

AKM uç-katı yüzeyi için kolloidal kuvvet ölçümleri ve parametrelerinin belirlenmesi Şekil 3.17 dikkate alınarak hesaplanmıştır [106].



Şekil 3.17: Teorik kuvvet eğrileri için kullanılan modelde AKM sistem parametreleri: α ve β küresel uç ve konik uç sonunda bulunan açılı $\alpha + \beta = 90^\circ$ 'dir. D katı yüzeyi ile uç arasındaki mesafedir. L : katı yüzeyi ile ayırıcı yüzey seçimi arasındaki mesafe, r : koninin yarıçapı, R : küresel bölümün yarıçapıdır [106].

Elektrostatik Kuvvet Hesaplamaları

D mesafesi ile birbirine ayrılmış paralel iki düzlemsel yarı sonsuz yüzeyler arasındaki elektrostatik kuvveti açıklamak için Parsegian ve Gingell tarafından bir yaklaşım geliştirilmiştir [107].

Onlar yüzey potansiyelleri 25mV 'un altında olan ($e\Phi \ll kT$), z uzunluğu Debye uzunluğundan daha büyük olan ($z \gg \kappa^{-1}$) birim alanda sabit potansiyel varlığındaki elektrostatik kuvveti aşağıdaki şekilde ifade etmişlerdir:

$$f = 2\varepsilon_0\varepsilon\kappa^2[\Phi_1\Phi_2e^{-\kappa D} - (\Phi_1^2 + \Phi_2^2)e^{-2\kappa D}] \quad (3.3)$$

Φ : yüzey potansiyeli, ε süspansiyonun dielektrik sabiti, ε_0 boşluk geçirgenliği, $1/\kappa$ Debye uzunluğu, D iki yüzey arasındaki mesafe. 1 ve 2 ise iki yüzey için kullanılan indisler

$$f = \frac{2}{\varepsilon_0\varepsilon}[\sigma_1\sigma_2e^{-\kappa D} + (\sigma_1^2\sigma_2^2)e^{-2\kappa D}] \quad (3.4)$$

σ yüzey yük yoğunluğudur.

Negatif kuvvet değeri çekici kuvvet ile temsil edilirken pozitif kuvvet değeri itici kuvvet olduğunu gösterir. Bu sistem için, elektrostatik kuvvet tanımlayan eşitlik ise Eşitlik (3.3) ve (3.4) dikkate alınarak aşağıdaki gibidir.

$$F_{TS} = \int_0^{\infty} f \cdot 2\pi r dr \quad (3.5)$$

$$(0 < r < R \sin \alpha):$$

$$R - \sqrt{R^2 - r^2} + D = L \quad (3.6)$$

$$r dr = \sqrt{R^2 - r^2} \cdot dL = (R + D - L) dL \quad (3.7)$$

$$(r > R \sin \alpha): L = D + R(1 - \cos \alpha) + (r - R \sin \alpha) \cdot \tan \alpha$$

yada

$$r = \frac{L - D - R(1 - \cos \alpha)}{\tan \alpha} + R \sin \alpha \quad (3.8)$$

$$dr = \frac{1}{\tan \alpha} \cdot dL \quad (3.9)$$

Sabit Potansiyel Durumunda Hesaplamalar

Eşitlikler (3.1), (3.3) ve (3.5) den elde edilen türevlerle küresel uç üzerinde hesaplanan elektrostatik kuvvet aşağıdaki gibidir:

$$F_{TS}^S = 4\pi\epsilon_0\epsilon\Phi_T\Phi_S(a_0e^{-\kappa D} - a_1^{-\kappa L_1}) - 2\pi\epsilon_0\epsilon(\Phi_T^2 + \Phi_S^2)(a_1e^{-\kappa D} - a_3e^{-2\kappa L_1}) \quad (3.10)$$

$$L = D + R(1 - \cos \alpha), a_0 = \kappa R - 1, a_1 = \kappa R \cos \alpha - 1, a_2 = a_0 + 0.5$$

$$ve a_3 = a_1 + 0.5 \quad (3.11)$$

$$F_{TS}^C = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon\kappa}{\tan \alpha} [b_1\Phi_T\Phi_S e^{-\kappa L_1} - b_2 \frac{(\Phi_T^2 + \Phi_S^2)}{2} e^{-\kappa L_1}] \quad (3.12)$$

$$b_1 = [R \sin \alpha - \frac{D + R(1 - \cos \alpha)}{\tan \alpha} + \frac{1}{\tan \alpha} (L_1 + \frac{1}{\kappa})] \quad (3.13)$$

$$b_2 = [R \sin \alpha - \frac{D + R(1 - \cos \alpha)}{\tan \alpha} + \frac{1}{\tan \alpha} (L_1 + \frac{1}{2\kappa})] \quad (3.14)$$

Uç ve katı yüzeyi arasında hesaplanan toplam elektrostatik kuvvet (F^e) aşağıdaki gibi sunulmuştur.

$$F^e = F_{TS}^S + F_{TS}^C \quad (3.15)$$

Sabit Yüzey Yük Yoğunluğu Durumunda Hesaplamalar

Küresel uç ve katı yüzeyi arasında sabit yüzey yük yoğunluğu koşulu altında türetilen eşitlik:

$$F_{TS}^S = \frac{4\pi}{\varepsilon_0 \varepsilon \kappa^2} \sigma_T \sigma_S (a_0 e^{-\kappa D} - a_1 e^{-\kappa L_1}) + \frac{2\pi}{\varepsilon_0 \varepsilon \kappa} (\sigma_T^2 + \sigma_S^2) (a_2 e^{-2\kappa D} - a_3 e^{-2\kappa L_1}) \quad (3.16)$$

Konikal bölüm için ise;

$$F_{TS}^C = \frac{4\pi}{\varepsilon_0 \varepsilon \kappa \tan \alpha} [b_1 \sigma_T \sigma_S e^{-\kappa L_1} + b_2 \frac{(\sigma_T^2 + \sigma_S^2)}{2} e^{-2\kappa L_1}] \quad (3.17)$$

Van der Waals Kuvveti Hesaplamaları

D mesafesi ile birbirine ayrılmış paralel iki düzlemsel yarı sonsuz yüzeyler arasındaki van der Waals kuvveti aşağıdaki gibidir [108].

$$F_{vdw} = \frac{A}{6\pi D^3} \quad (3.18)$$

A Hamaker sabiti,

küresel uç ve katı yüzeyi arasındaki van der Waals kuvveti:

$$F_{TS}^{vdw} = \int_0^\infty f_{vdw} \cdot 2\pi r dr \quad (3.19)$$

Küresel uç için ($r > R \sin \alpha$), (3.7) ve (3.19) eşitlikleri kullanılarak van der Waals kuvveti:

$$F_{TS}^{vdw-S} = - \int_D^{L_1} \frac{A}{3L^3} (R + D - L) dr = \frac{A}{6} \left(\frac{(R+D)-2L_1}{L_1^2} - \frac{R-D}{D^2} \right) \quad (3.20)$$

Konikal bölüm için ($r > R \sin \alpha$), (3.9), (3.18) ve (3.19) eşitliklerinin kombinasyonu ile:

$$F_{TS}^{vdw-C} = - \int_{L_1}^\infty \frac{A}{3L^3 \tan \alpha} \left(\frac{L-D-R-(1-\cos \alpha)}{\tan \alpha} + R \sin \alpha \right) dL \quad (3.21)$$

$$F_{TS}^{vdw-C} = \frac{A}{3\tan^2\alpha} \left(\frac{1.0}{L_1} + \frac{R\sin\alpha \tan\alpha - D - R(1-\cos\alpha)}{\tan\alpha L_1^2} \right) \quad (3.22)$$

(3.20) ve (3.22) eşitlikleri kullanılarak belirlenen uç ve katı yüzeyi arasındaki toplam van der Waals kuvveti (F^{vdw}):

$$F^{vdw} = F_{TS}^{vdw-S} + F_{TS}^{vdw-C} \quad (3.23)$$

Toplam DLVO Kuvveti

Şekil 3.17’de sunulan geometrisi sunulan sistem için elektrostatik kuvvet ve van der Waals kuvvetinden oluşan toplam DLVO kuvveti;

$$F = F^e + F^{vdw} \quad (3.24)$$

Kolemanit Yüzey Potansiyeli Hesaplamaları

Kolemanit mineralinin yüzey potansiyeli teorik olarak hesaplanan AKM kuvvet eğrilerinde kullanılan yüzey yük yoğunluğunun Graham eşitliği kullanılarak hesaplanmasıyla elde edilmiştir [108].

$$c_0 - c_\infty = \frac{\sigma^2}{2\varepsilon\varepsilon_0 kT} \quad (3.25)$$

c_0 katı yüzeyindeki iyonik konsantrasyon ve c_∞ bulk içerisindeki iyonik konsantrasyon ($x=\infty$), $\Phi_\infty=0$.

$$c_0 = c_\infty \exp\left(-\frac{z_i e \Phi}{kT}\right) \quad (3.26)$$

Bulk içindeki iyonik konsantrasyon:

$$c_\infty = \frac{K\varepsilon\varepsilon_0 kT}{e^2 z^2} \quad (3.27)$$

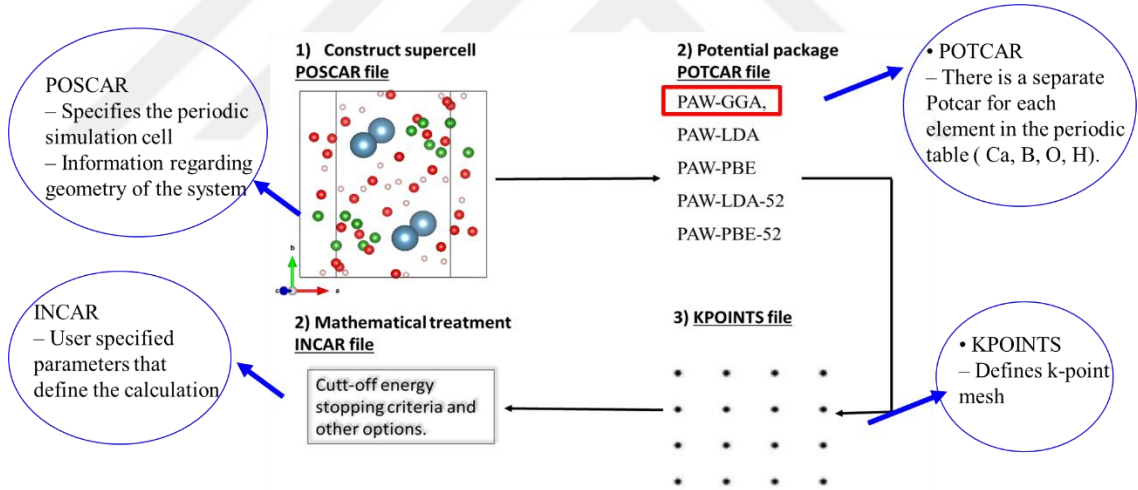
3.2.8. Kuantum Mekaniksel Hesaplamalar

3.2.8.1. Kolemanit Kristal Yapısı

Bu çalışmanın amacı; kolemanit mineralinin kristal yapısını ve atom modelini tanımlamaktır.

Yapılan hesaplamalarda, VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) kullanılmıştır. Bu program düzlem dalga baz setlerini ve Kohn- Sham eşitliklerini kullanan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) kodu ile çalışır [109, 110]. Elektron-iyon etkileşmesi izdüşümsel birleştirilmiş dalga (projector augmented-wave: PAW) metot ile genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) kullanılmıştır. Sonrasında ise VESTA programını kullanarak 3D olarak modellenmiştir.

VASP Programı 4 adet input dosyası kullanır. Bunlar INCAR, POSCAR, POTCAR ve K-POINT'tir (Şekil 3.18).



Şekil 3.18: Kolemanit minerali için VASP programında belirlenen temel input dosyaları olan POSCAR, POTCAR, INCAR, ve KPOINTS' in şematik gösterimi.

INCAR: Hesaplama türünü ve gerekli olan tüm parametreleri içeren dosyadır.

POSCAR: Örgü geometrisi ve atom koordinatlarını belirler.

POTCAR: Hesaplamalarda kullanılan her bir atom türü için kullanılan potansiyelleri belirleyen dosyadır.

K-POINT: Hesaplamalar için gerekli k-noktalarını üretme metodunu belirler.

3.2.8.2.Kolemanit Temas Açısının Moleküler Dinamik (MD) Simülasyonu

Bu çalışmanın amacı deneysel olarak su varlığında kolemanit yüzeyinin hidrofobluğunu araştırmak için yapılan temas açısı ölçümlerinin, teorik hesaplamalarla atomistik modellenmesidir. Dolayısıyla Moleküler Dinamik teknikleri kullanılarak bir su damlasının kolemanit yüzeyindeki yayılımı ve dağılımı simüle edilmiştir. Tüm MD çalışmaları İstanbul Teknik Üniversitesi Ulusal Yüksek Başarımlı Hesaplama Merkezi (UHEM) laboratuvarlarındaki süper bilgisayarlara kurulu Materials Studio 8.0 [111] programı ile gerçekleştirilmiştir.

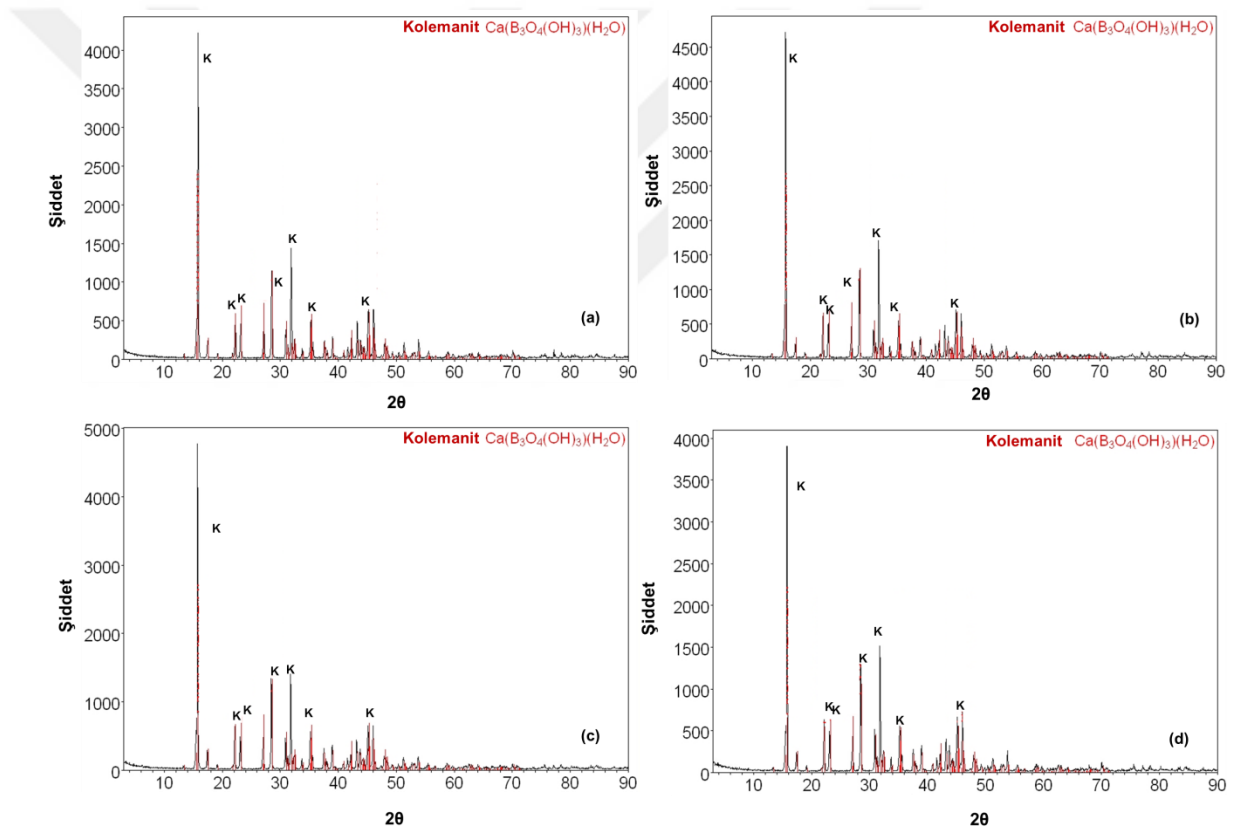


4. BULGULAR

4.1. KOLEMANİT MİNERALİNİN KARAKTERİZASYONU

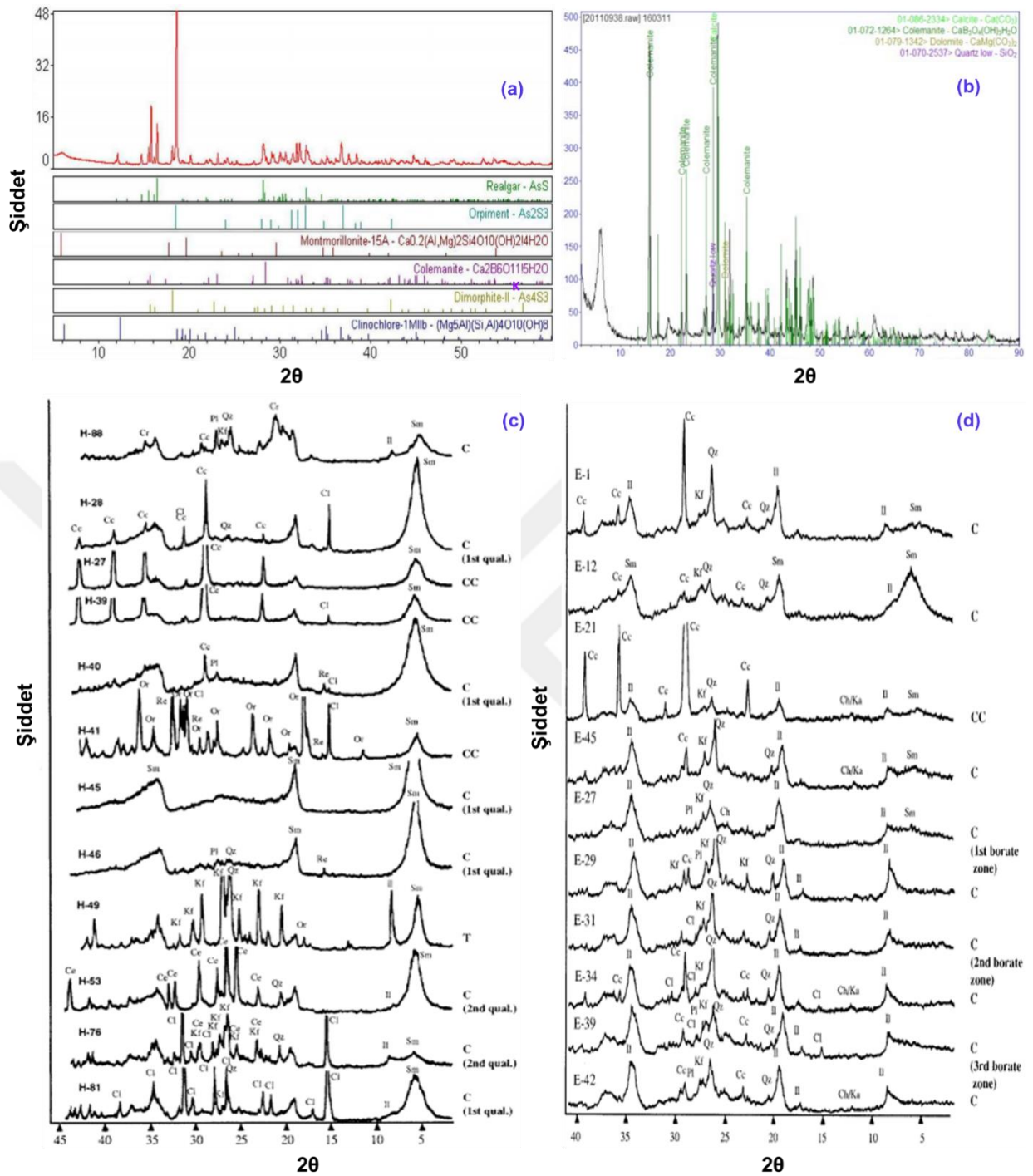
4.1.1. XRD (X-Işını Difraktometre) Analizleri

Karakterizasyon çalışmaları kapsamında ilk önce XRD yöntemi ile dört farklı yöreye ait kolemanit numunelerinin mineralojik analizi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.1’de sunulmuştur. Herbir yöreye ait XRD pikleri incelendiğinde sadece kolemanit mineraline ait piklerin varlığı, saptanmış, tüm numunelerin saf olduğu herhangi bir istenmeyen (gang) mineral içermediğini belirlenmiştir.



Şekil 4.1: Dört farklı yöreye ait (a) Bigadiç (b) Kestelek (c) Espey (d) Hisarcık kolemanit kristallerinin XRD sonuçları.

Şekil 4.2’de ise literatürden alınan kolemanit cevher ve kolemanit atığına ait XRD analizleri sunulmaktadır.



Şekil 4.2:(a) Emet kolemanit cevheri XRD analizi[112] (b)Bigadiç kolemaniti konsantratör atığının XRD analizi [113] (c) Hisarcık kolemaniti açık ocağından seçilen cevher numunelerinin XRD analizi. (Cc: kalsit, Qz:Kuars, Kf: K-zengin feldispat, Cr: kristobalit, Pl: plajiyoklas, Cl: kolemanit, Re: realgar, Or: orpiment, Ce: selestit, Sm: Smektit, Il: illit, C: kil, CC: kalkerli kil, T: tüfit)[114](d) Espey kolemaniti açık ocağından seçilen cevher numunelerinin XRD analizi (Cc: kalsit, Qz:Kuars, Kf: K zengin feldispat, Ca: kahnit, Pl: plajiyoklas, Cl: kolemanit, Sm: simektit, Il: illit, Klorit, Ka: kaolinit).C: kil, CC: kalkerli kil [114].

Şekil 4.2(a)'da Emet kolemanit cevheri ile yapılan XRD analizinde kolemanit ile birlikte arsenik bileşikleri olan realgar, orpiment, dimorfit, bir kil minerali olan montmorillonit ve magnezyumca zengin klorit grubu mineralli olanklinoklor tespit edilmiştir. (b)'de ise Bigadiç kolemaniti konsantratör atığının XRD analizinde kolemanit ile birlikte kalsit, dolomit ve kuvars mineralleri tespit edilmiştir. Şekil 4.2 (c) ve (d)'de ise sırasıyla Hisarcık ve Espey açık ocaklarından alınan cevher numunelerinin analizi gösterilmekte olup; Hisarcık kolemanitinde kalsit, kuvars, feldispat, kristobalit, plajioloklas, realgar, orpiment, selestit, smektit, illit, kil, kalkerli kil, tüfit bulunurken Espey ocağında kalsit, kuvars, feldispat, kahnit, plajioloklas, simektit, illit, klorit, kaolinit, kil, kalkerli kil tespit edilmiştir.

XRD analizi yapılan tüm kolemanit numuneleri incelendiğinde (Şekil 4.1 ve Şekil 4.2) dört farklı yöreye ait saf kolemanit kristallerinde herhangi bir gang mineralinin bulunmazken, kolemanit cevheri ve kolemanit atığı ile yapılan analizlerde kolemanitle birlikte bulunan gang mineralleri yapılan çalışmalar ile ortaya çıkarılmıştır.

Bu çalışmada saf kolemanit kristaline ait elde edilen XRD sonuçları ile ileride bu mineral ile çalışacak araştırmacılara deneysel sonuçları yorumlanmasında fayda sağlayacağı düşünülmektedir.

4.1.2. ICP/MS Analizleri

Batı Anadolu'da yer alan zengin bor yataklarında As, S, Li, Sr, Sb, Pb, Mn gibi elementlerin yaygın olarak değişik miktarlarda bulunduğu, Neojen havzalarındaki bu elementlerin oluşumunun ortak kaynağının ise volkanik faaliyetler ile ilişkili termal ve hidrotermal kaynaklar olduğu belirtilmiştir. Literatürde bor mineralleri ile arsenik (As) arasındaki ilişki Helvacı, (2005) tarafından detaylı olarak verilmektedir [115].

Bu kapsamda, ICP/MS analizi ile deneylerde kullanılan, dört farklı yöreye ait kolemanitlerin As içerip/içermediğini öğrenmeye çalışılmıştır. Yürütülen elektrokinetik çalışmalarda süspansiyondaki iyonlar büyük önem arz etmektedir. Çünkü potansiyel belirleyici iyonlar yüzey yükünü tayin eden ve değiştiren iyonlardır.

Mineralojik olarak yapılan XRD analizinin yanı sıra, çok daha hassas olarak ICP/MS ile elementel olarak yapılan analiz ile tüm deneylerde kullanılan numuneler detaylı olarak tanımlanmış, sonuçlar Tablo 4.1'de sunulmuştur.

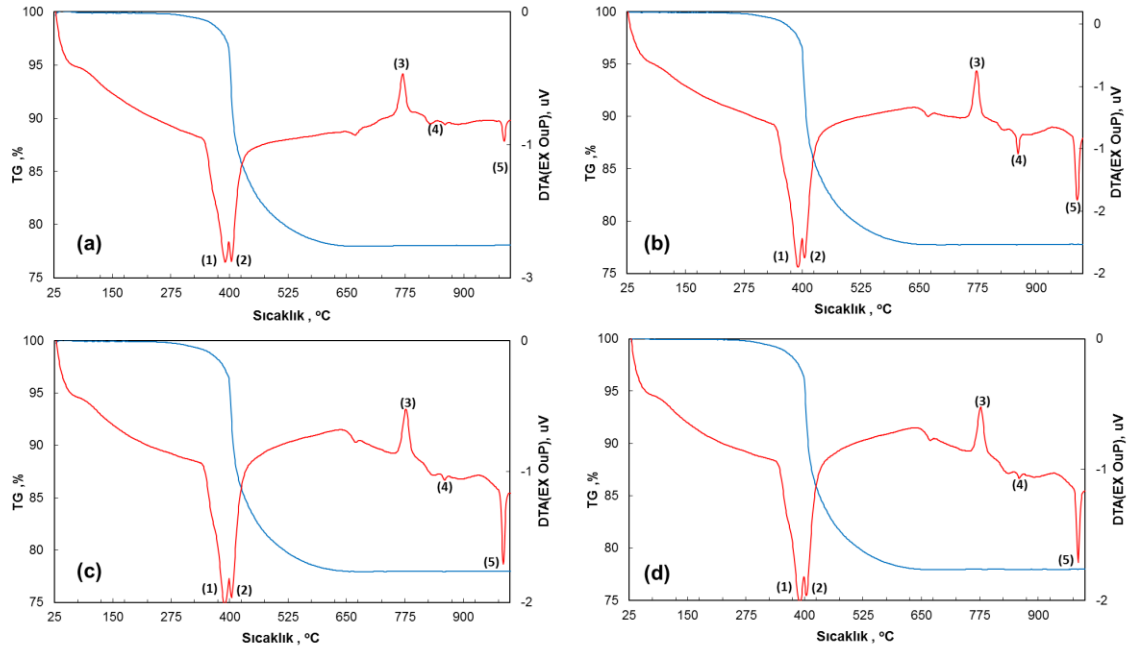
Tablo 4.1: Dört farklı yöreye ait kolemanit kristallerinin kantitatif ICP/MS analizleri.

Yöre	Eser	Yüksek
Bigadiç	Na, Fe, Cu, Zn, Sr, Mo, U	B, Ca
Kestelek	Na, Cu, Sr, Mo, Ag, Pb, U	B, Ca
Espey	Fe, Cu, Zn, Sr, Mo, Sn, W, U	B, Ca
Hisarcık	Na, Cu, Sr, Mo, U	B, Ca

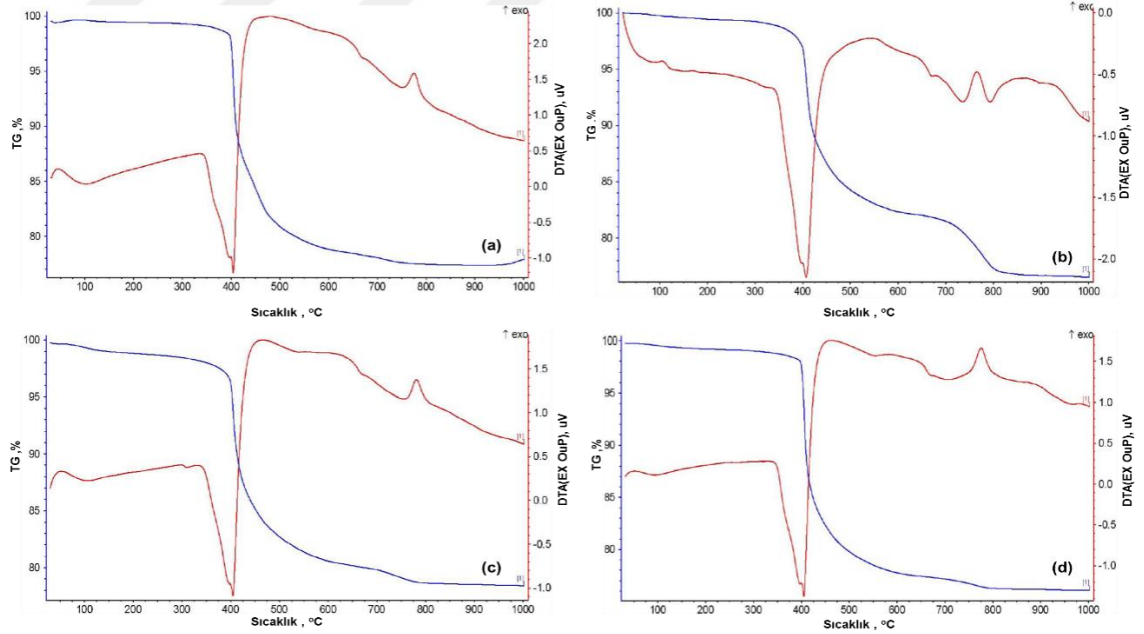
Tablo 4.1'den görüldüğü gibi yapılan ICP/MS analizi sonucunda tüm yörelere ait kolemanitlerde baskın olarak yüksek miktarda bor ve kalsiyum (B, Ca) elementleri, eser miktarda ise birbirleriyle benzerlik gösteren elementler (Fe, Na, Cu, Zn, Sr, Mo, Sn, W, U) tespit edilmiştir. Bu sonuçlar da, tüm numunelerin saf olduğunu açıkça göstermektedir.

4.1.3. TG-DTA Analizleri

Bir malzemede yapısal ya da kimyasal bir değişimin olduğu DTA-TG analizi ile belirlenebilmektedir. Bu değişimler ölçüm sırasında elde edilen endotermik ve ekzotermik piklerin oluştukları sıcaklıklar ile açıklanır. TG eğrisi analizi, numunelerde sıcaklıkla meydana gelen toplam bozulma ve oksidasyondan oluşan kütle kaybını açıklamaktadır [116]. DTA eğrisi analizi ise numunelerin, kristal yapıları ile kimyasal bileşimlerinin fonksiyonu olup, numune üzerinde, ısı artışı ile meydana gelen enerji değişimini göstermektedir. Bu amaçla yapılan dört farklı yöreye ait saf kolemanit kristallerinin TG-DTA analizleri Şekil 4.3'de, kolemanit cevheri TG-DTA analizleri ise Şekil 4.4'de grafiksel olarak sunulmuş piklerin analizleri ise Tablo 4.2' de özetlenmiştir.



Şekil 4.3: Dört farklı yöreye ait (a) Bigadiç (b) Kestelek (c) Espey (d) Hisarcık kolemanit kristallerinin TG-DTA dönüşüm eğrileri.



Şekil 4.4: Dört farklı yöreye ait (a) Bigadiç[117](b) Kestelek [118](c)Espey[119] (d) Hisarcık [120] kolemanit cevherlerinin TG-DTA dönüşüm eğrileri.

Tablo 4.2: Bigadiç, Kestelek, Espey ve Hisarcık yöresi kolemanit kristalleri TG-DTA eğrilerinin analizleri.

Yöre	1. Pik	2. Pik	3. Pik	4. Pik	5. Pik	Kütle Değişimi, %
Bigadiç	391.0°C	404.2°C	769.8°C	866.3°C	986.3°C	-21.77
	-2.3517	-2.3504	-0.58165	-1.0125	-1.2194	
	µV/mg	µV/mg	µV/mg	µV/mg	µV/mg	
Kestelek	390.8°C	404.5°C	772.9°C	861.4°C	988.2°C	-22.23
	-2.0512	-1.397	-0.47305	-1.1397	-1.5096	
	µV/mg	µV/mg	µV/mg	µV/mg	µV/mg	
Espey	392.5°C	404.1°C	765.2°C	860.7°C	987.7°C	-21.92
	-1.6814	-1.6132	-0.182	-0.7139	-0.96093	
	µV/mg	µV/mg	µV/mg	µV/mg	µV/mg	
Hisarcık	389.8°C	404.1°C	777.0°C	859.8°C	985.5°C	-21.82
	-2.025	-1.9662	-0.52167	-1.0675	-1.7093	
	µV/mg	µV/mg	µV/mg	µV/mg	µV/mg	

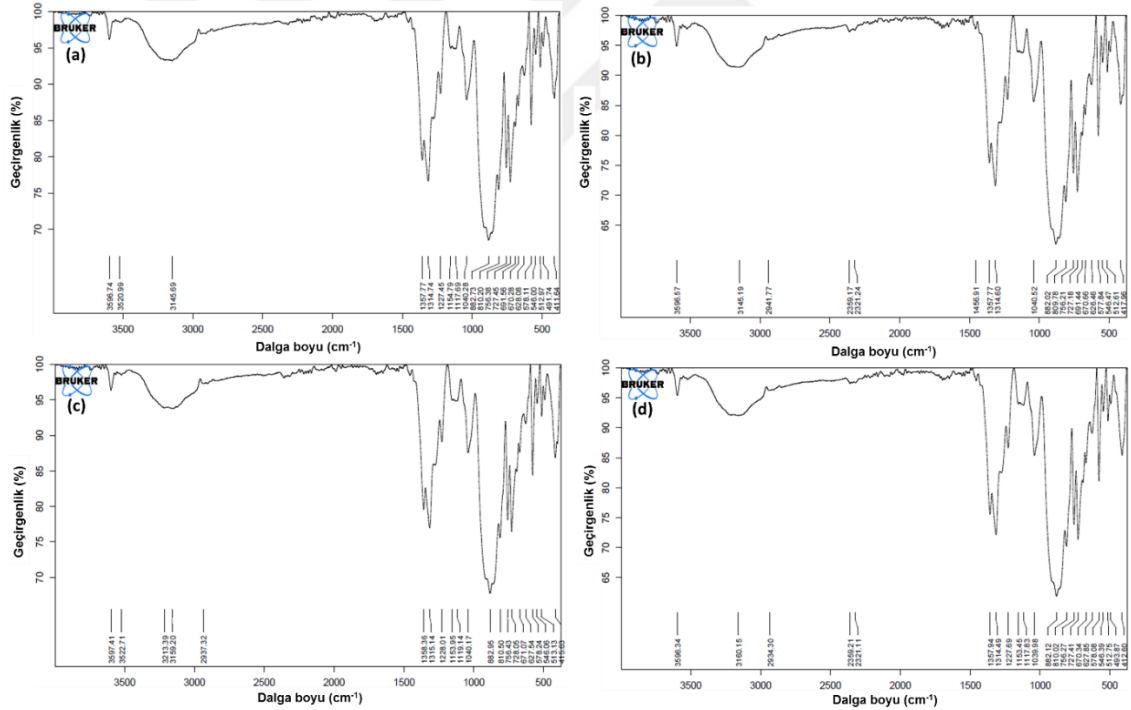
Şekil 4.3 ve Tablo 4.2 incelendiğinde; tüm kolemanit numunelerinde endotermik reaksiyonun olduğu anlaşılmış, termal ayrışmanın gerçekleştiği ~350°C - 450°C’de hızlı su kaybına uğradıkları belirlenmiştir. DTA eğrilerine bakıldığı zaman ~389°C ve 404°C aralığında keskin piklerin olduğu görülmüştür. Bu sıcaklık aralığında kolemanit yapısındaki 5 mol suyu (yaklaşık 1/3 oranında suyunu) kaybetmiştir [121].

Hızlı su kaybı, kristal matrisinde oluşan düzensiz gerilmelere ve yapıda genişlemeye neden olur böylelikle bu iç gerilmeler sonucu oluşan kırıklarda sıcaklık artışı ile sonradan oluşacak olan kristal dönüşümüne imkân sağlar [122]. Bigadiç, Kestelek, Espey ve Hisarcık için ekzotermik reaksiyonu ifade eden, kristallenmenin başladığı sıcaklıklar sırasıyla; 769.8°C, 772.9°C, 765.2°C ve 777.0°C’dir. Bu durum, yapısal hidroksil grupları (-OH), su ve borat zincirleri [123] arasındaki hidrojen bağlarının kırılmasına atfedilmiştir. Numuneler (987.7°C, 988.2°C ve 985.5°C de ikinci bir endotermik reaksiyon ile eriyip, amorf yapıya dönüşmüşlerdir.

Termo Gravimetrik Analiz (TG) eğrisi ile artan ortam sıcaklığına bağlı olarak tüm kolemanit numunelerinin kütle değişimi termobalans ile sürekli olarak ölçülmüştür. Numunelerdeki nem ve uçucu madde miktarını yaklaşık %21.94 kütle kaybı değişimi olarak vermektedir.

4.1.4. FT-IR Analizleri

Kızılötesi (IR) absorpsiyon spektroskopisi (FTIR) ile ışığın infrared (kızıl ötesi ışınlar) yoğunluğuna karşı dalga sayısını ölçen, bir tür titreşim spektroskopisidir. Ölçümde, molekülün titreşim hareketleri kızılötesi ışınlar tarafından soğurulmaktadır. Bu analiz ile katı kolemanit numunelerinin IR aktif molekül özellikleri ile moleküler bağ karakterizasyonu, yapısındaki fonksiyonel grupların ve bağların durumunun saptanması amacıyla yapılmıştır. Şekil 4.5'te dört farklı yöreye ait kolemanitlerin FT-IR analizleri sunulmuştur.



Şekil 4.5: Dört farklı yöreye ait (a) Bigadiç (b) Kestelek (c) Espey (d) Hisarcık kolemanit kristallerinin FT-IR analizleri.

Şekil 4.5 incelendiğinde, her bir yöreye ait kolemanit kristallerinin saf olup, benzer IR spektrumlarına sahip olduğu görülmüştür. 3597-3522 cm^{-1} 'de hidrojen bağlı O-H gerilmesi, 3213-3159 cm^{-1} 'de ikinci bir O-H bandı tespit edilmiştir.

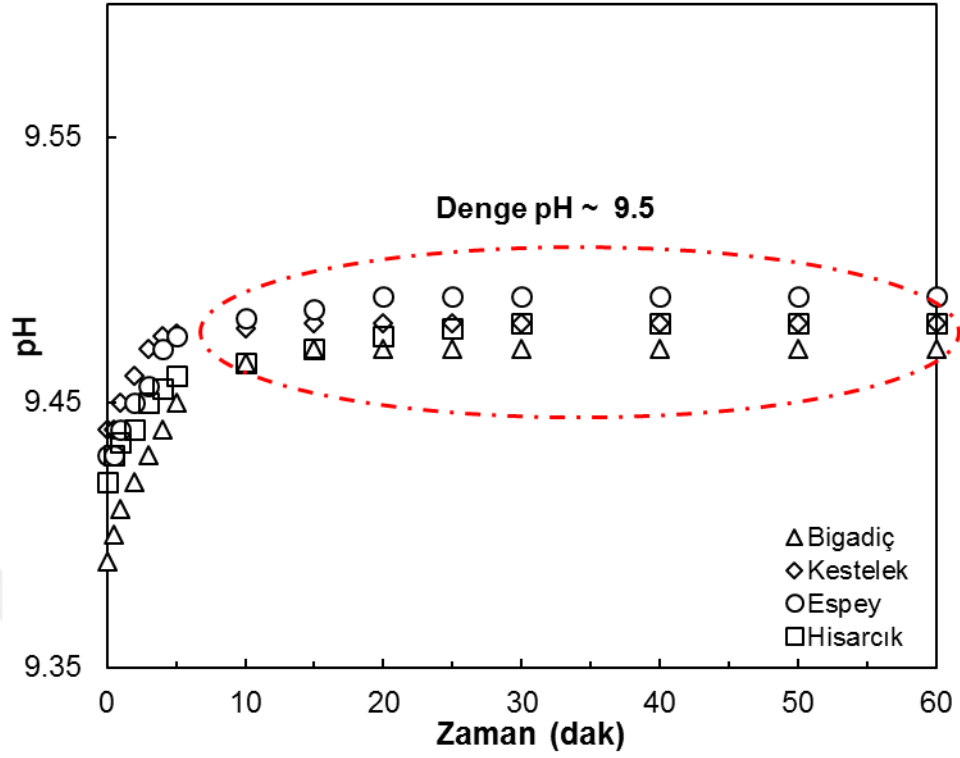
Bu konu ile ilgili literatürde yapılan FT-IR yorumlarında ise; 1322- 2355 cm^{-1} pikleri BO_2^- grubunun B-O asimetrik gerilme titreşimine ait olduğu, 1314, 819, 751 cm^{-1} pikleri sırası ile BO_3^{3-} grubuna ait asimetrik gerilme, simetrik eğilme titreşimlerini ifade ettiği, karakteristik O-H grubuna ait bantların ise 638, 3534 cm^{-1} eğilme ve gerilme titreşimlerine ait olduğunu bildirmişlerdir [121, 124, 125].

4.2. ELEKTROKİNETİK ÖLÇÜMLER

Kolloidal sistemlerin kararlılığını; sistemde bulunan katı tanecikler arasındaki elektriksel etkileşimin şiddeti, bu şiddeti ise taneciğin yüzey yükü ve yoğunluğu belirler. Bu kapsamda yürütülmüş olan ölçümler alt başlıklarda listelenmiştir.

4.2.1. pH Profili

%1 katı oranı ile dört farklı yöreye ait kolemanit içeren süspansiyonlar ile yapılan tüm deneysel çalışmalar, doğal pH'da gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda pH'nın zamana bağlı değişimini incelemek için yapılan deney sonuçları Şekil 4.6'da sunulmuştur.



Şekil 4.6: Dört farklı yöreye ait kolemanit kristalinin zamana bağlı pH profili.

Şekil 4.6'ya göre doğal pH'da tüm kolemanit 10 dakikadan sonra denge pH'sı olan 9.5'e ulaştığı görülmüştür.

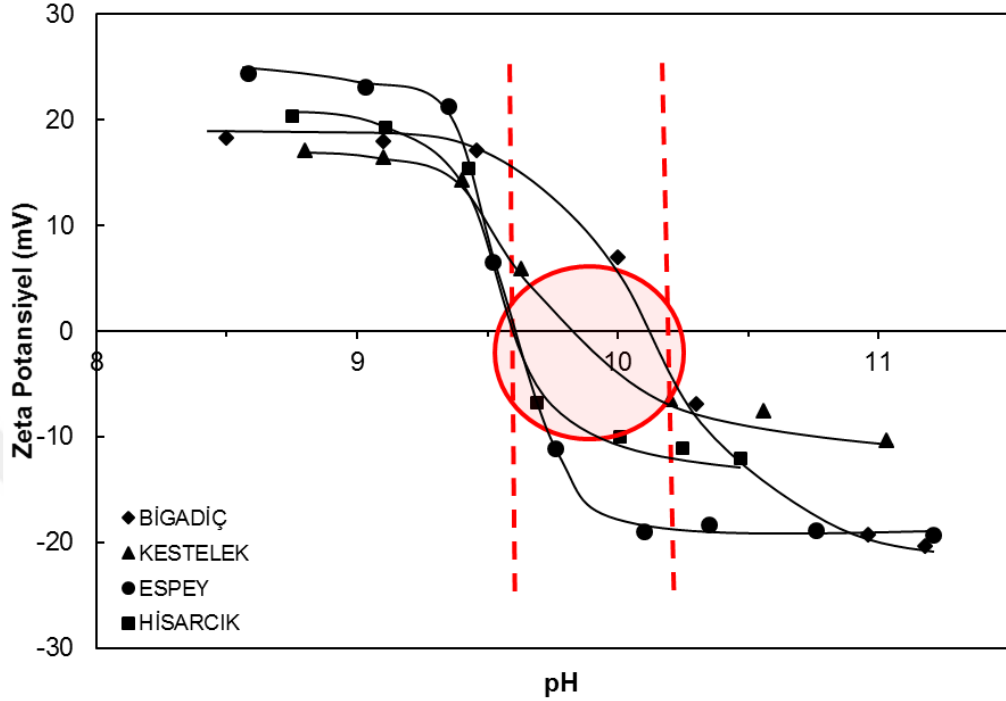
4.2.2. Zeta Potansiyel Ölçümleri

Ayırma, çöktürme, flokülasyon, adsorpsiyon gibi işlemler sırasında kolemanitin kolloidal hareketini belirleyen başlıca göstergelerden birisi elektriksel yüküdür. Bu kapsamda yürütülen çalışmalar alt başlıklarda sunulmaktadır.

4.2.2.1. pH'ya Bağlı Ölçümler

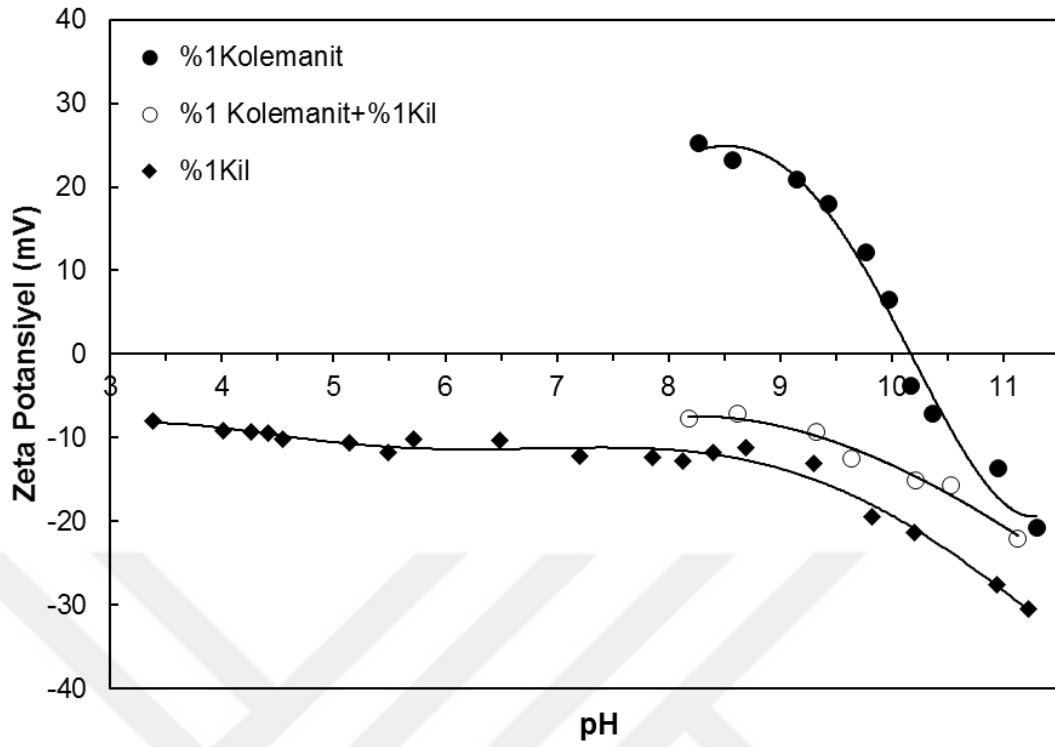
Yapılan ölçümler ile dört farklı yöreye ait kolemanit minerallerinin zeta potansiyelinin pH'a göre değişimi Şekil 4.7'de sunulmuştur. Kolemanit süspansiyonlarının doğal pH değerleri 9.38-9.48 aralığında olduğu, bu pH değerlerinde kolemanit minerallerinin pozitif yüzey yüküne sahip olduğu tespit edilmiştir. Bigadiç, Kestelek, Espey ve Hisarcık yörelerinin sıfır yük noktası (s.y.n.) sırasıyla 10.2, 9.85, 9.55 ve 9.6 olarak belirlenmiştir.

Bu değerlerin altındaki pH'larda mineral pozitif, üzerindeki pH'larda ise negatif yüzey yüküne sahiptir.



Şekil 4.7: Dört farklı yöreye ait kolemanit minerallerinin zeta potansiyel pH grafiği.

Şekil 4.7'den görüldüğü üzere, süspansiyona OH^- iyonları ilave edildiği zaman OH^- iyonlarının adsorpsiyonu nedeniyle kolemanit yüzey elektrik yükü negatif, H^+ iyonları ilave edildiği zaman ise pozitif işaretli olmaktadır. H^+ ve OH^- iyonlarının konsantrasyonlarının değişimi sadece elektrokinetik potansiyelin mutlak değerini değil aynı zamanda işaretini de değiştirdiği için potansiyel belirleyen iyonlardır. Aynı zamanda kolemanit minerali ile birlikte bulunan gang mineralleri (kil ve arsenik gibi) kolemanitin yüzey yükünü değiştirebilir. Bu kapsamda kil varlığında yapılan zeta potansiyeli ölçümleri Şekil 4.8'de sunulmuştur.



Şekil 4.8: %1 Bigadiç kolemanit, %1 kil ve %1 kolemanit + %1 kil varlığında pH'ya bağlı olarak elde edilen zeta potansiyel değişimleri.

Şekil 4.8'den görüldüğü gibi; kil tüm pH'larda negatif yüke sahiptir, dolayısıyla, sıfır yük noktası bulunamamıştır. Colemanit + kil karışımı ise negatif yüklü kilin kolemanite karşı güçlü bir ilgiye sahip olması doğal pH'ta (9.40) negatif yüklü kil ile pozitif yüklü kolemanit arasında etkileşime neden olur. Hisarcık kolemanitin sıfır yük noktasının pH 10.2 olmasına rağmen kolemanit + kil karışımının yüzey yükü negatif olarak tespit edilmiştir. Colemanit, kil ve kolemanit + kil karışımları ile yapılan zeta potansiyel ölçümleri kilin kolemanit üzerindeki zıt yüklere elektrostatik çekim mekanizmasıyla yapıştığını göstermektedir.

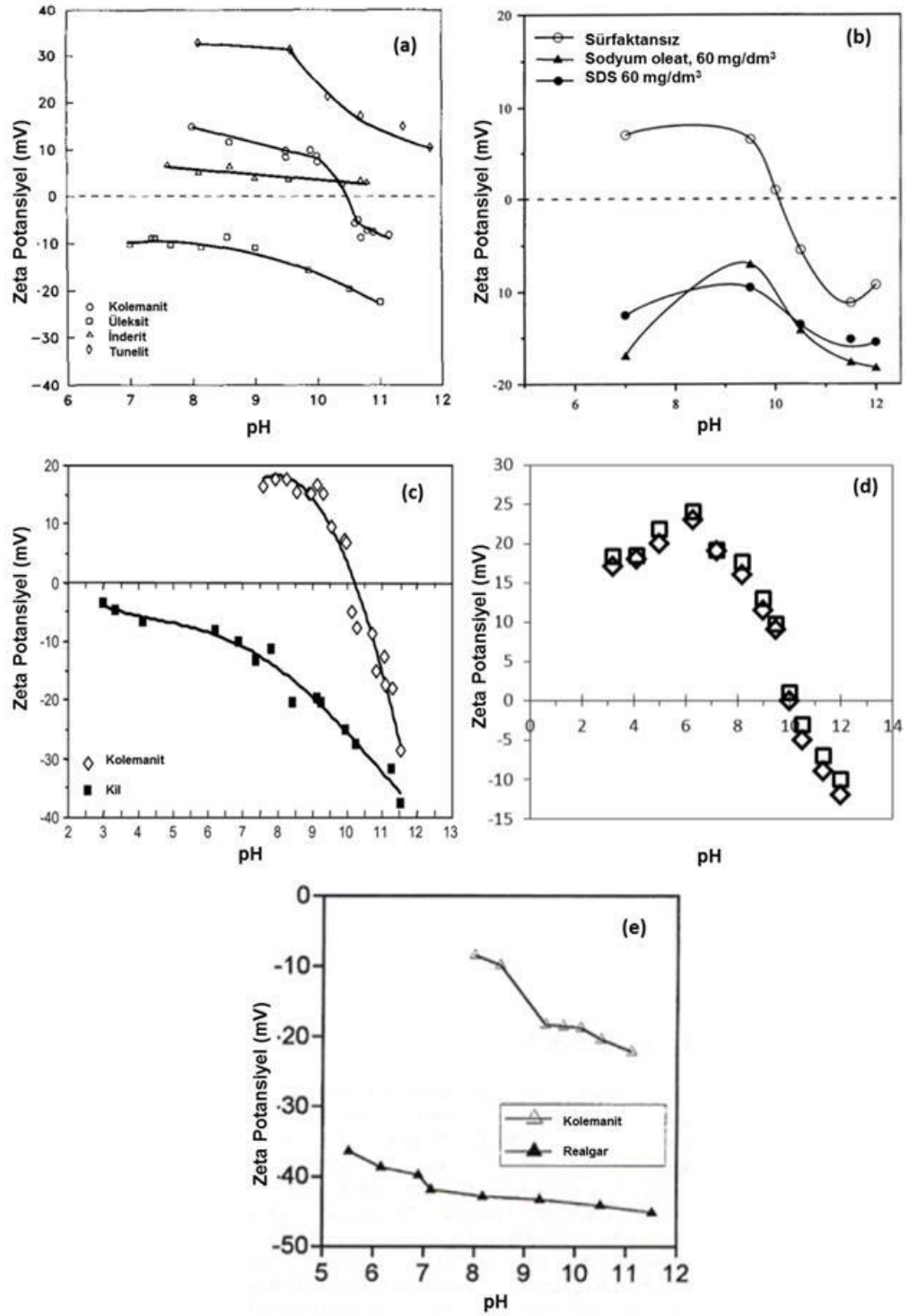
Literatürde de kolemanit için potansiyel belirleyen iyonların; Ca^{+2} , $\text{B}_2\text{O}_4^{-2}$, H^+ ve OH^- iyonları olduğu saptanmıştır [126, 127].

Ayrıca Çelik ve ark.'nın (2002) doğal pH'da yaptığı flotasyon çalışmalarında ortama ilave edilen negatif yüzey yüklü kil varlığında bir dizi deneyler yapmışlardır. Kilin pozitif yüzey yüküne sahip kolemanitin yüzey yükünü negatif olarak değiştirdiği ve anyonik bir sürfaktan olan SDS ile olan elektrostatik etkileşimi azalttığı ve buna bağlı yüzebilirliğinin de azaldığını ifade etmişlerdir. Colemanit flotasyonunu iki ayrı sürfaktan mekanizması

ile açıklamışlardır. Birincisi; yüksek konsantrasyondaki sürfaktan türlerinin kil tanelerini yüzeyden uzaklaştırması, ikincisi ise sürfaktan moleküllerinin bir kısmının kil tanelerine adsorbe olarak kolemanitin hidrofobisitesini azaltması ve kil kolemanit agregalarının yüzmesini sağlamasıdır [63].

Şekil 4.9’da kolemanit mineralleri ile yapılan zeta potansiyeli ölçüm çalışmaları sunulmuştur.





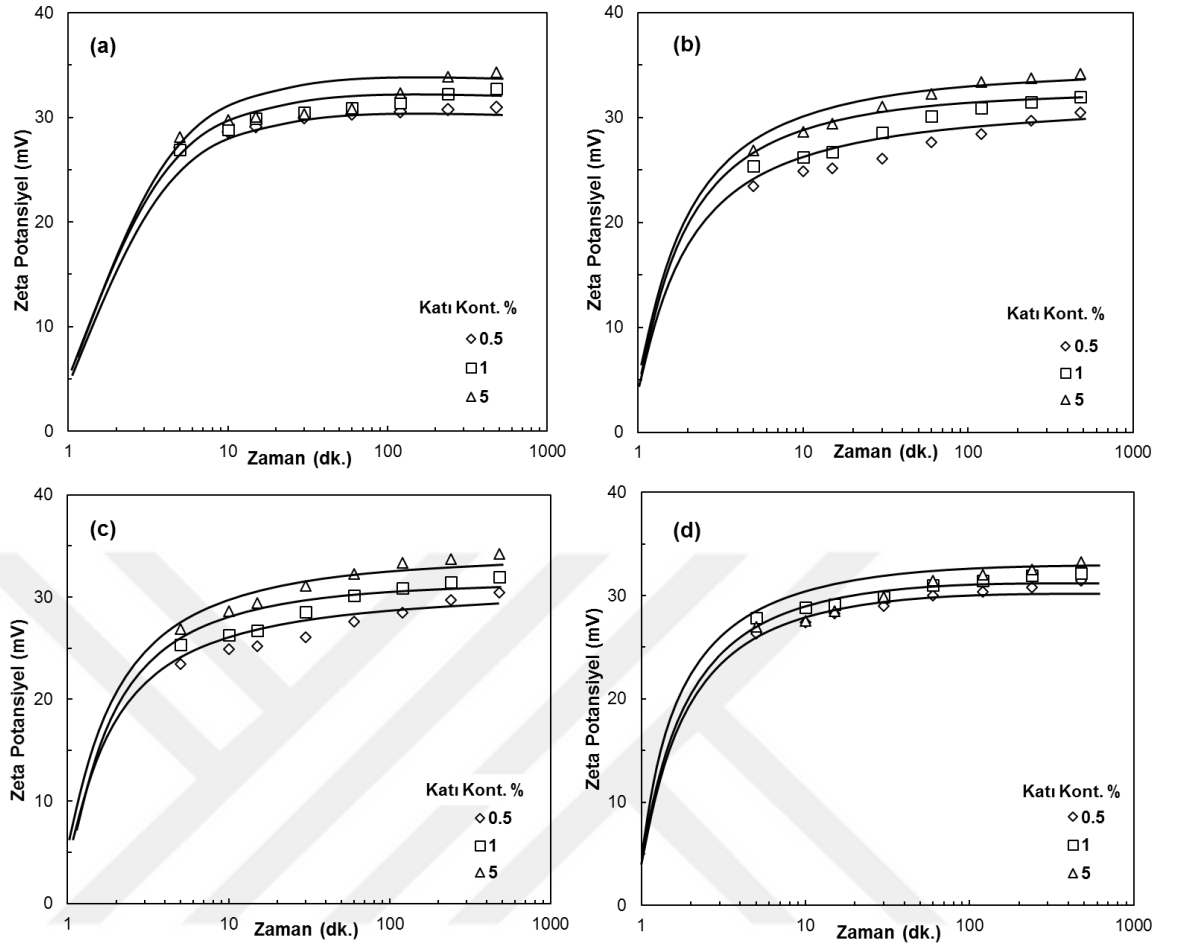
Şekil 4.9: Literatürde yapılan çalışmalardan (a)Kolemanit, üleksit, inderit ve tünelitin değişik pH'larda zeta potansiyeli [127] (b) kolemanit mineralinin sodyum oleat, SDS sürfaktanları ve sürfaktansız zeta potansiyeli [65] (c) kolemanit ve kil minerallerinin zeta potansiyeli [128] (d) Emet yöresi kolemanitlerinin zeta potansiyeli [129] (e) kolemanit ve realgar minerallerinin zeta potansiyeli [66].

Şekil 4.9'dan da görüldüğü gibi (a) Çelik ve ark.(2002) bor minerallerinin flotasyon kimyasını incelenmiştir. Bigadiç kolemanitin sıfır yük noktası 10.5 olarak tespit ederken aynı çalışmada Kestelek kolemanitinin 9.3 olan doğal pH değerinde negatif yüzey yüküne sahip olduğuna da dikkat çekmişlerdir. (b)'de Uçar ve ark (2009) kolemanit mineralinin sıfır yük noktasını 10.2 olarak tespit edip, sodyum oleat ve SDS sürfaktanları varlığında tüm pH değerlerinde yüzeyin negatif olduğunu göstermişlerdir. (c)'de Şahinkaya ve ark. (2011) kolemanit mineralinin sıfır yük noktası 10.7 olarak tespit ederken, kil mineralinin ölçüm yapılan tüm pH değerlerinde negatif yüzey yüküne sahip olduğunu göstermişlerdir. (d)'de Özkan ve ark. (2012) Emet yöresi kolemanitlerinin sıfır yük noktası 10.2 olarak tespit etmişlerdir, (e)' de Koca ve ark. (1998) ise yaptıkları çalışmada kolemanit ve realgar mineralinin tüm pH'larda negatif yüzey yüküne sahip olduğu belirtilmiştir.

4.2.2.2.Katı Konsantrasyonuna Bağlı Ölçümler

Üç farklı katı konsantrasyonu (%0.5, %1 ve %5) ile zamana bağlı iletkenlik ve zeta potansiyeli ölçümleri yapılmıştır. Literatürde yapılan çalışmalarda tuz tipi minerallerin elektrokinetik davranışının sistemdeki katı konsantrasyonu ile doğrudan ilişkili olduğu belirtilmiştir. Özellikle kolemanit gibi yarı çözünür bor mineralleri düşük katı konsantrasyonlarında negatif yük sergilerken artan katı konsantrasyonlarında yüzey yükü işaret değiştirerek pozitif olmakta ve sabitlenmektedir [127, 130, 131].

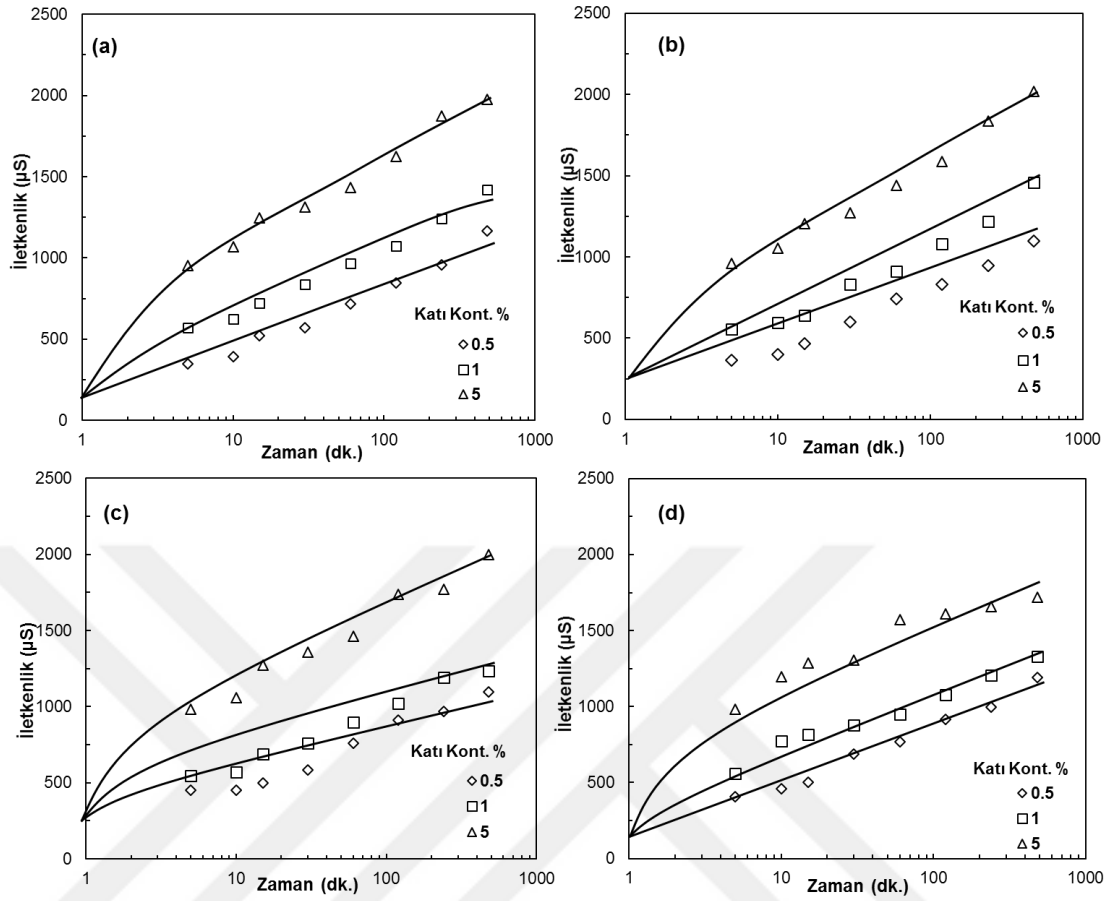
Dört farklı yöreye ait kolemanit kristallerinin 3 farklı katı konsantrasyonunda zamana bağlı olarak zeta potansiyeli değişimleri Şekil 4.10'da sunulmuştur.



Şekil 4.10: Dört farklı yöreye (a) Bigadiç (b) Kestelek (c) Espey (d) Hisarcık kolemanit kristallerinin 3 farklı katı konsantrasyonda zamana bağlı zeta potansiyeli değişimleri.

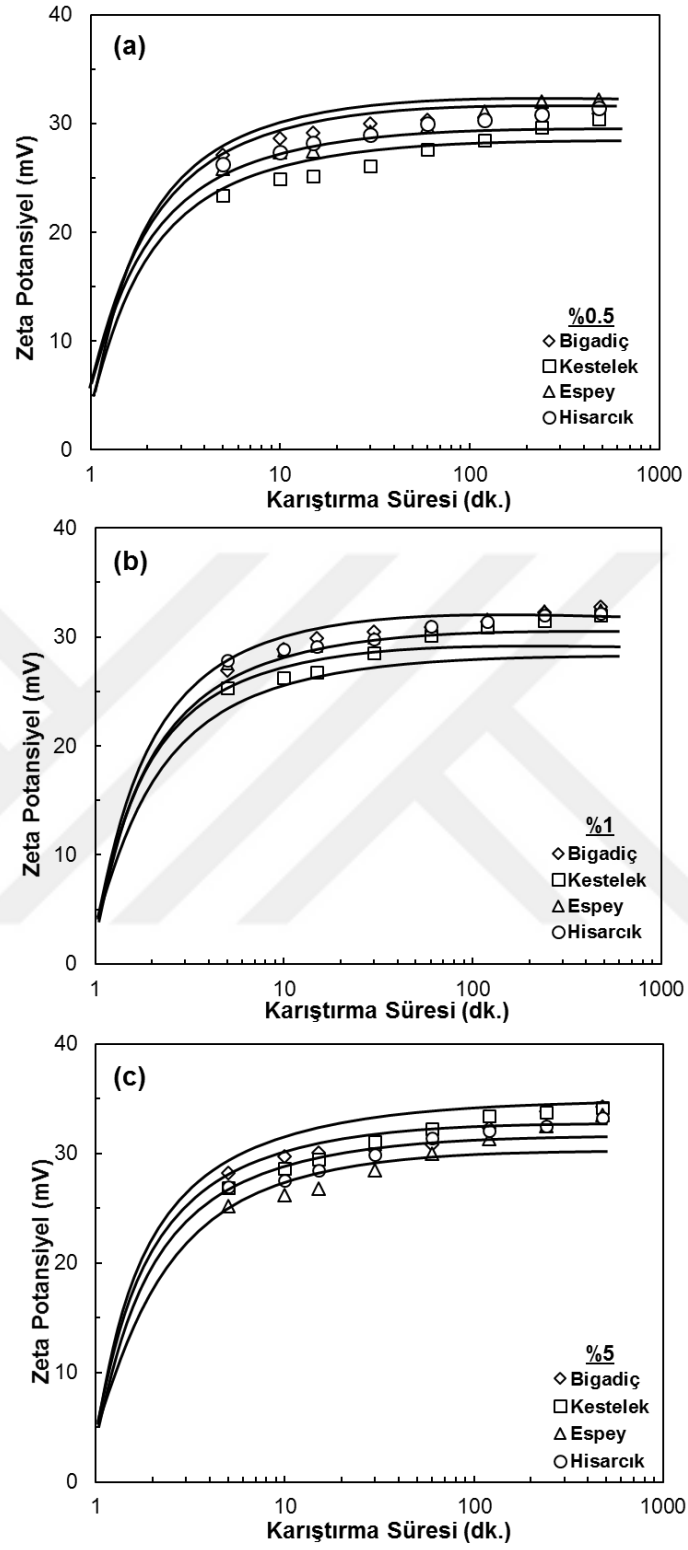
Şekil 4.10'da görüldüğü üzere en yüksek zeta potansiyeli değeri %5 katı konsantrasyonunda bulunmuştur. %0.5'lik konsantrasyonda yapılan deneylerde 480 dk. sonunda elde edilen en yüksek zeta potansiyel değeri, Espey bölgesinden alınan kolemanit mineraline ait olduğu gözlemlenmiştir.

Şekil 4.11'de ise dört farklı yöreye ait kolemanit kristallerinin 3 farklı katı konsantrasyonunda zamana bağlı olarak iletkenlik değişimleri sunulmuştur.



Şekil 4.11:Dört farklı yöreye ait (a) Bigadiç (b) Kestelek (c) Espey (d) Hisarcık kolemanit kristallerinin 3 farklı katı konsantrasyonda zamana bağlı iletkenlik değişimleri

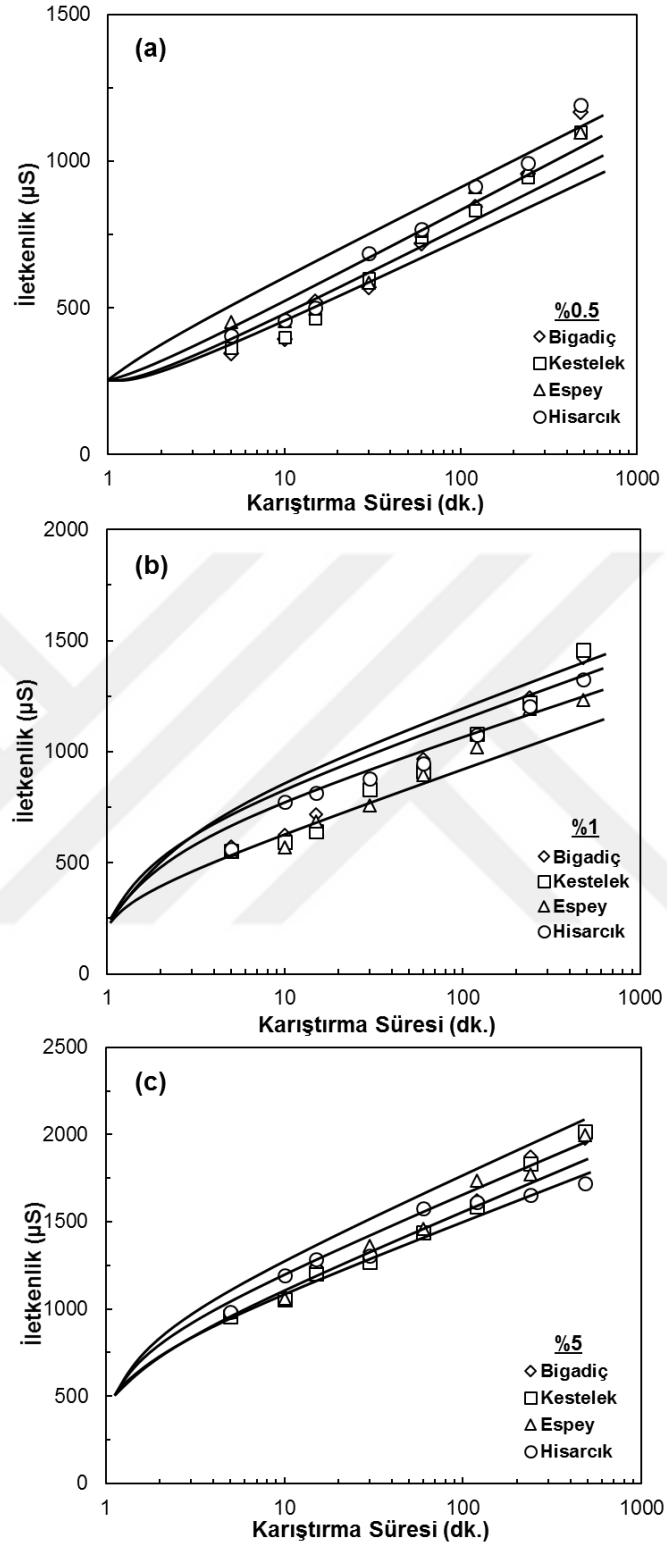
Şekil 4.11’den görüldüğü gibi 480 dk. karıştırma sonunda elde edilen değerler dikkate alındığında; %0.5’lik konsantrasyondaki en yüksek iletkenlik değeri Hisarcık bölgesinden alınan kolemanit mineraline, %1 ve %5’lik konsantrasyondaki en yüksek iletkenlik değeri Kestelek bölgesinden alınan kolemanit mineraline aittir. Şekil 4.12’ de ise 3 farklı (%0.5, %1 ve %5) katı konsantrasyonlarında dört farklı yöreye ait kolemanit kristallerinin zeta potansiyellerinin, Şekil 4.13’de ise iletkenliklerinin zamana bağlı değişimleri sunulmuştur.



Şekil 4.12: (a)%0.5 (b) %1 (c) %5 katı konsantrasyonlarında dört farklı yöreye ait kolemanit kristallerinin zeta potansiyellerinin zamana bağlı değişimi.

Şekil 4.12'den görüldüğü gibi doğal pH'da pozitif yüzey yüküne sahip olan dört farklı yöreye ait kolemanit kristalleri 3 farklı katı konsantrasyonundazeta potansiyel değerlerinin 25 ± 5 mV civarında olduğu, artan zaman ve katı konsantrasyonu ile zeta potansiyeli değerlerinde de bir artış olduğu gözlemlenmiştir. Meydana gelen bu artışın nedeninin kolemanit kristal yapısında bulunan ve potansiyeli tayin eden Ca^{+2} iyonun artan zaman ile süspansiyondaki yoğunluğunun artması ve sistemin giderek daha pozitif hale gelmesi ile açıklamaktadır.



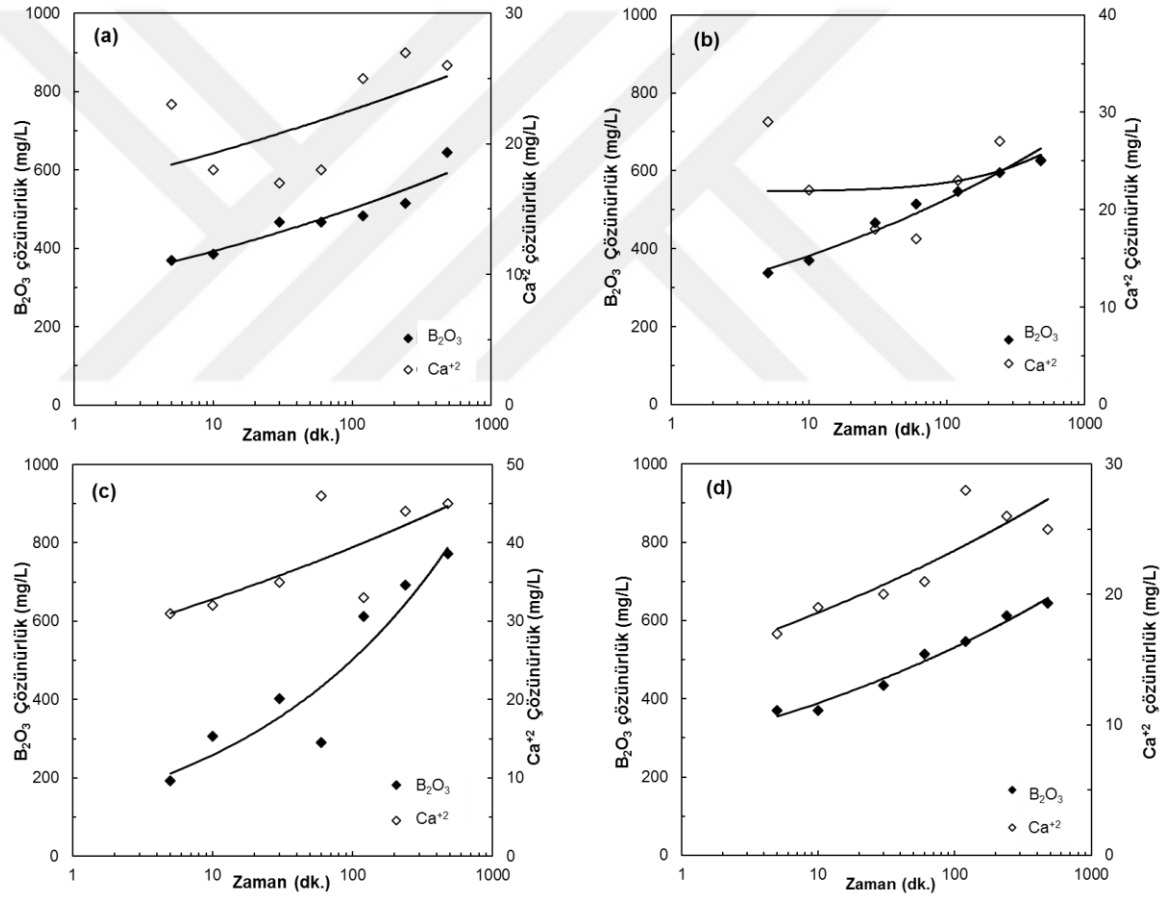


şekil 4.13: (a) %0.5 (b) %1 (c) %5 katı konsantrasyonlarında dört farklı yöreye ait kolemanit kristallerinin iletkenliklerinin zamana bağlı değişimi.

4.3. ÇÖZÜNÜRLÜK ÖLÇÜMLERİ

Bigadiç, Kestelek, Espey ve Hisarcık yörelerine ait kolemanit numuneleri ile yapılan çözünürlük ölçümleri saf su ile yapıp farklı bir çözücü kullanılmamıştır. Yapılan deneyler ile kolemanit minerallerinin zamana bağlı B_2O_3 ve Ca^{+2} çözünürlükleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.14'te sunulmuştur.

Elde edilen sonuçlardan B_2O_3 ve Ca^{+2} çözünürlüğünün zamana bağlı olarak arttığı gözlemlenmiştir.

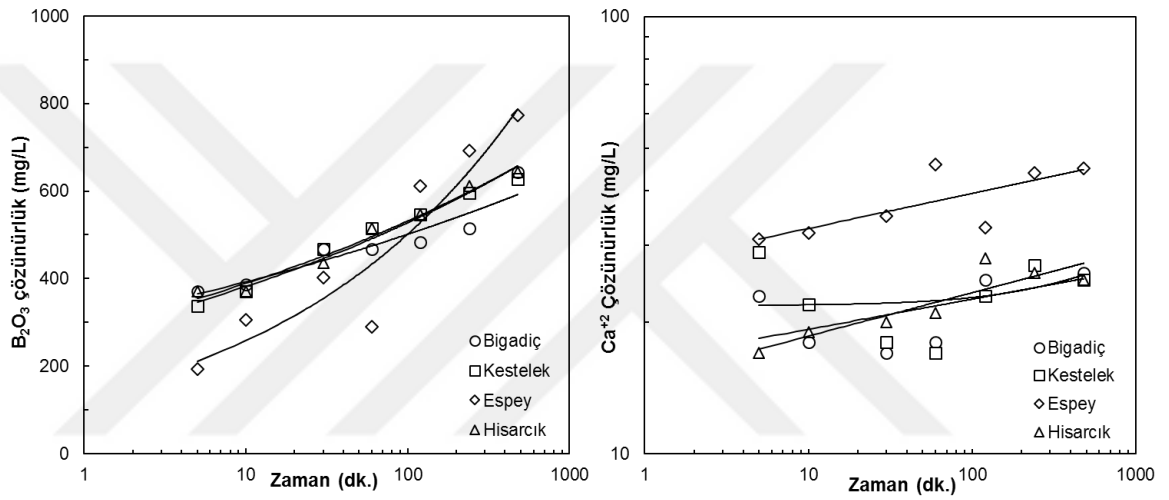


Şekil 4.14: Dört farklı yöreye ait (a) Bigadiç (b) Kestelek (c) Espey (d) Hisarcık kolemanit kristallerinin zamana bağlı Ca^{+2} ve B_2O_3 çözünürlüklerinin değişimi.

Şekil 4.15’de ise bu yörelere ait kolemanit kristallerinin % 1 katı konsantrasyonundaki B_2O_3 ve Ca^{+2} çözünme kinetiklerinin karşılaştırılması sunulmuştur.

Zamana bağlı olarak B_2O_3 çözünürlüklerini incelediğimiz zaman en fazla çözünen madde miktarı olan bölge Espey’dir. Espey’i Kestelek, Hisarcık ve Bigadiç takip etmektedir

Zamana bağlı olarak Ca^{+2} çözünürlüklerini incelediğimizde ise Espey diğerlerine nazaran daha yüksek çözünürlüğe sahip olup bunu Bigadiç, Hisarcık, Kestelek izlemektedir (Şekil 4.15).



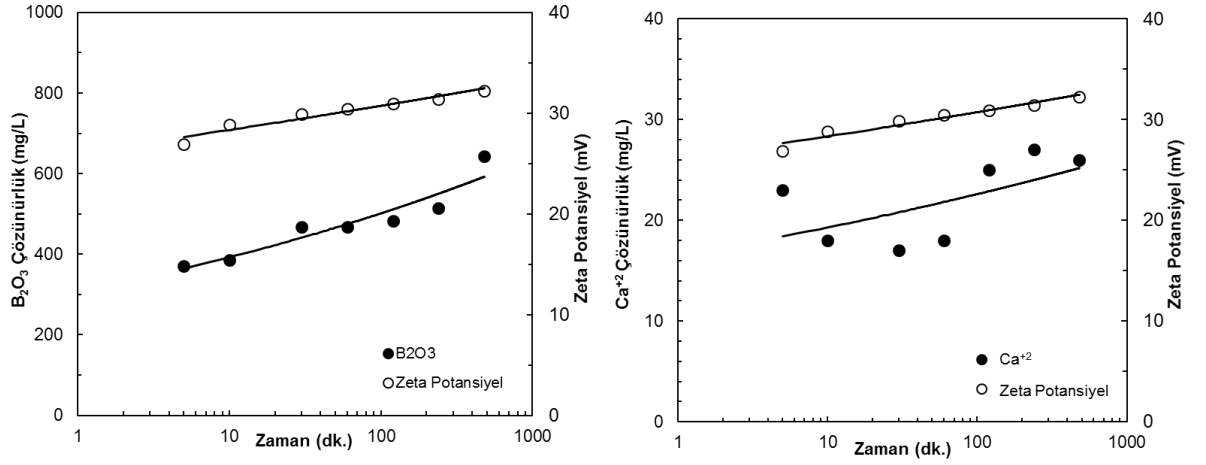
Şekil 4.15: Dört farklı yöreye ait kolemanit kristalinin % 1 katı konsantrasyonundaki B_2O_3 ve Ca^{+2} çözünme kinetiğinin karşılaştırılması.

Çözünürlük ölçümleri %1 katı oranındaki süspansiyonların zamana bağlı B_2O_3 ve Ca^{+2} çözünme kinetikleri incelendiğinde;

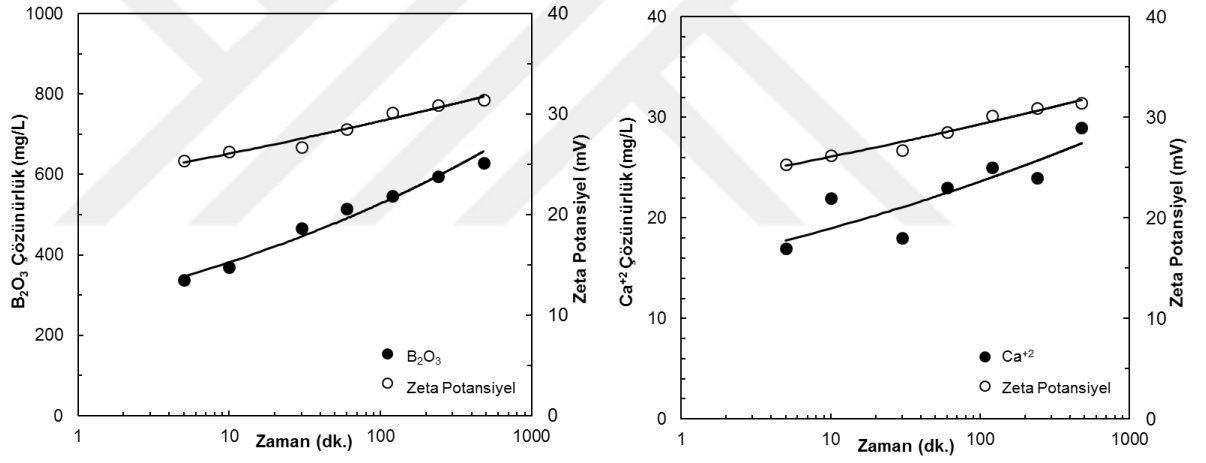
B_2O_3 için: Espey>Kestelek>Hisarcık>Bigadiç

Ca^{+2} için: Espey>Kestelek>Hisarcık>Bigadiç şeklinde sıralanmaktadır.

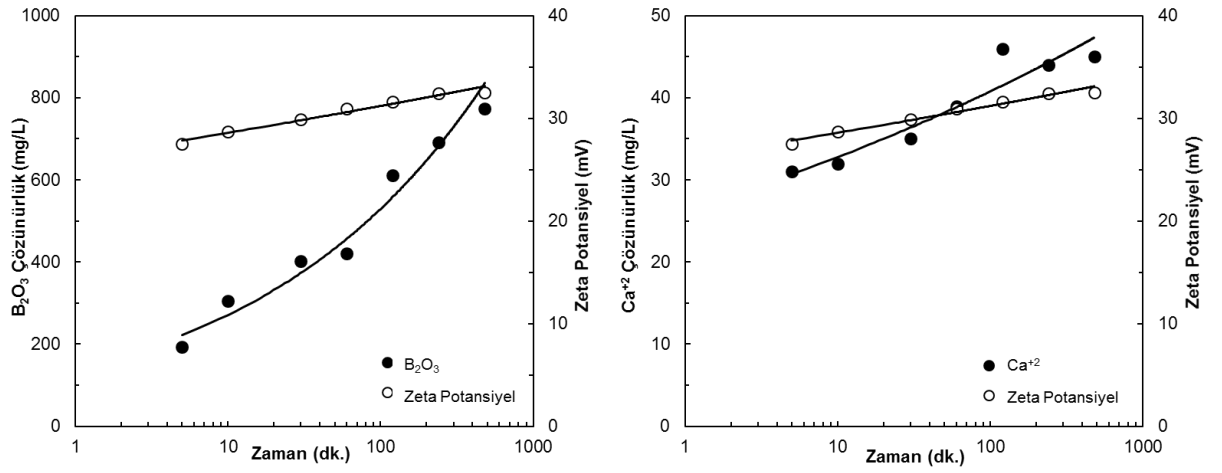
Şekil 4.16-4.19’ de ise sırasıyla Bigadiç, Kestelek, Espey ve Hisarcık yöresi kolemanitlerinin % 1 katı konsantrasyonundaki çözünme kinetiği ve elektrokinetik özelliklerinin karşılaştırmaları sunulmuştur.



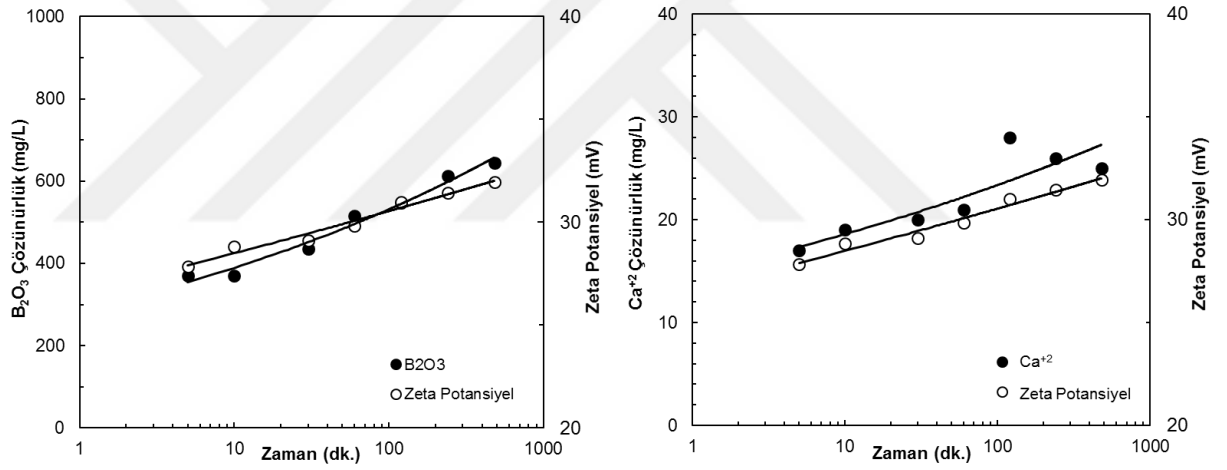
Şekil 4.16: Bigadiç yöresi kolemanitinin % 1 katı konsantrasyonundaki çözünme kinetiği ve elektrokinetik özelliklerinin karşılaştırması.



Şekil 4.17: Kestelek yöresi kolemanitinin % 1 katı konsantrasyonundaki çözünme kinetiği ve elektrokinetik özelliklerinin karşılaştırması.



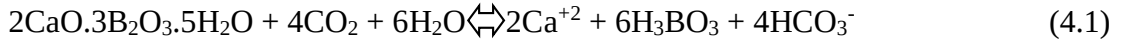
Şekil 4.18: Espey yöresi kolemanitinin % 1 katı konsantrasyonundaki çözünme kinetiği ve elektrokinetik özelliklerinin karşılaştırması.



Şekil 4.19: Hisarcık yöresi kolemanitinin % 1 katı konsantrasyonundaki çözünme kinetiği ve elektrokinetik özelliklerinin karşılaştırması.

Genel olarak tüm kolemanit numunelerinde zamana bağlı Ca^{+2} ve B_2O_3 'ün çözünürlüğü arttığı için zeta potansiyel değerlerini de artırdığı görülmüştür

Literatürde ise; Çelik ve ark. [63, 127]; bor minerallerinin saf suda çözünürlükleri ile ilgili yaptıkları çalışmalarda aşağıdaki reaksiyona göre kolemanit mineralinin çözünürlük değerini $20^\circ C$ de $5 \times 10^{-3} M$ (2.1 g/l) ve çözünürlük prosesini ise aşağıdaki reaksiyona göre tespit etmişlerdir.



Özmetin ve ark. [132]; kolemanit mineralinin CH_3COOH (asetik asit) çözeltisinde çözünme kinetiğini, Ceyhun ve ark. [133]; Klorla doyurulmuş suda kolemanitin çözünme kinetiğini, Temur ve ark. [134]; H_3BO_3 (borik asit) çözeltisinde kolemanitin çözünme kinetiğini incelemişlerdir. Yapılan çalışmalarda ise çoğunlukla HNO_3 (nitrik asit), H_2SO_4 (sülfürik asit), H_3PO_4 (fosforik asit), HCOOH (formik asit) ve HCl (hidroklorik asit) çözeltileri ihtiva eden ortamlarda çözünme kinetiğini farklı parametreler (konsantrasyon, sıcaklık, tane boyutu, karıştırma hızı..vb) açısından incelemişlerdir.

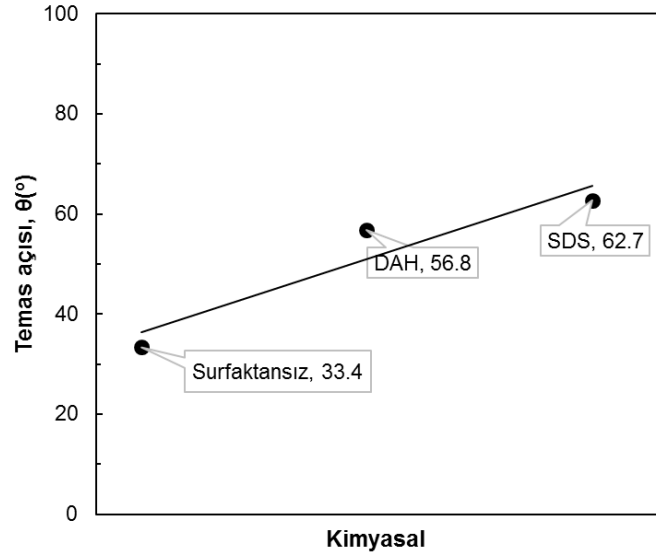
4.4. KOLEMANİT MİNERALLERİNİN FLOTASYON KİMYASI

4.4.1. Temas Açısı

Temas açısı ölçümü katı parçacıkların ıslanma özelliklerinin belirlenmesinde büyük öneme sahiptir ve akademik araştırmalarda; flotasyon işlemleri, biyolojik uyumluluk üzerinde ıslanabilme, yüzey işleme değerlendirme vb. çalışmalarda önemli rol oynamaktadır.

Cevher hazırlamada bir mineralin hidrofob ya da hidrofil olmasının önemli deneysel göstergelerinden biri tane yüzeyi ile kabarcık arasındaki temas açısı değeridir [135, 136].

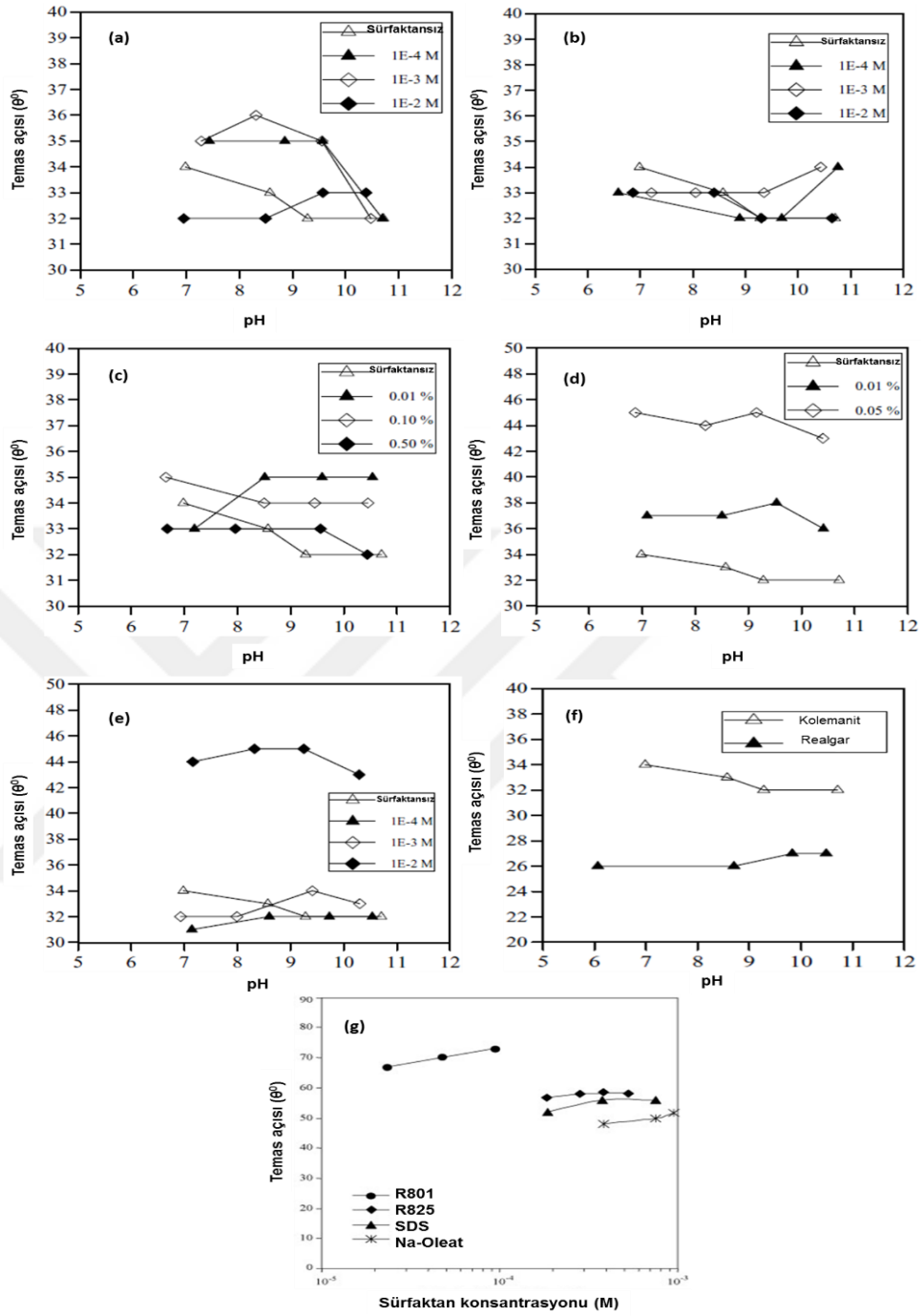
Bu tez çalışmada, yarı-çözünebilen kolemanit mineralinin yüzey aktif maddeler olan SDS ve DAH sürfaktanları ile, hava kabarcığı tutturma tekniği kullanılarak temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Tüm ölçümler pürüzsüz ve homojen kolemanit kristali yüzeyi üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bigadiç yöresi kolemaniti üzerinde SDS ($5 \times 10^{-5}\text{M}$), DAH ($5 \times 10^{-5}\text{M}$), ve sürfaktansız olarak gerçekleştirilen temas açısı ölçümleri Şekil 4.20’de sunulmuştur.



Şekil 4.20: Bigadiç kristali üzerinde SDS ($5 \times 10^{-5}M$), DAH ($5 \times 10^{-5}M$), ve süfaktansız olarak gerçekleştirilen temas açısı ölçümleri.

Bigadiç kolemaniti yüzeyinde yapılan temas açısı ölçümleri süfaktansız 33.4° , DAH ile 56.8° ve SDS ile 62.7° olarak tespit edilmiştir. En yüksek temas açısı değeri SDS süfaktanında ölçülmüştür.

Bu kapsamda kolemanit minerali ile literatürde yapılan temas açısı ölçümleri ile ilgili yapılan çalışmalar sınırlı sayıda olup Şekil 4.21’de özetlenmiştir.



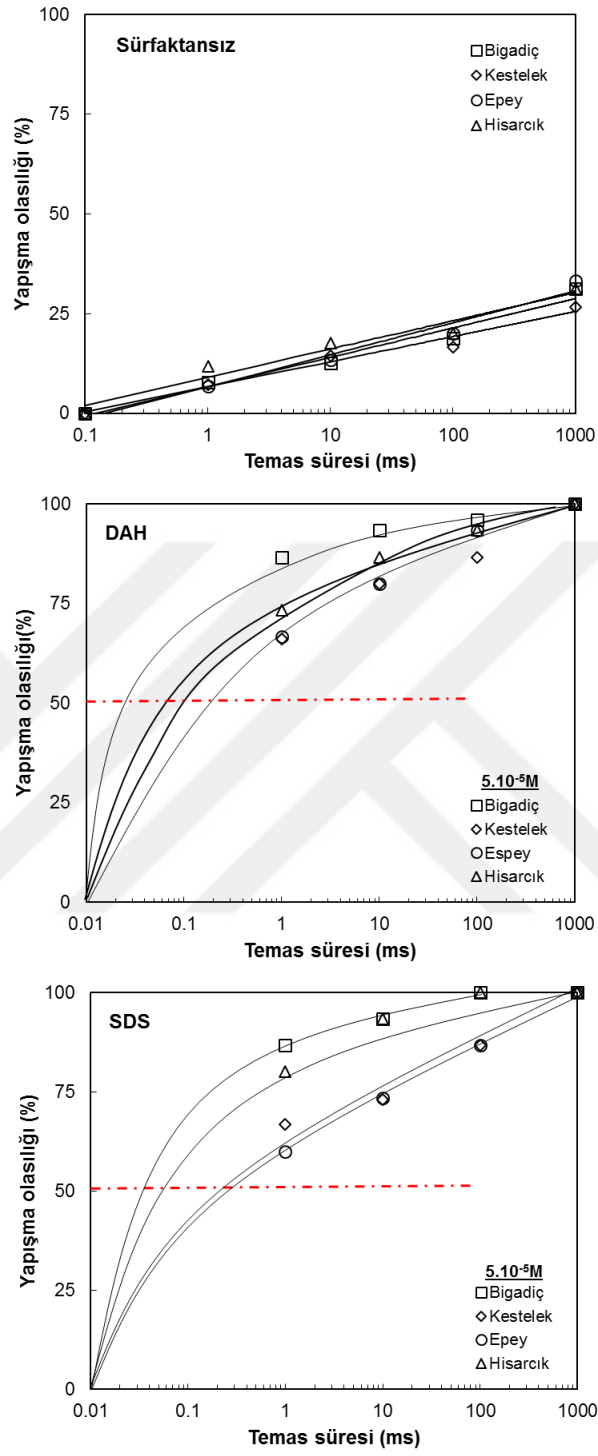
Şekil 4.21: (a) K Colemanite mineralinin KEX süfaktanı varlığında temas açısının pH'ya bağlı değişimi (b) K Colemanite mineralinin KAX süfaktanı varlığında temas açısının pH'ya bağlı değişimi (c) K Colemanite mineralinin R825 süfaktanı varlığında temas açısının pH'ya bağlı değişimi (d) K Colemanite mineralinin R840 süfaktanı varlığında temas açısının pH'ya bağlı değişimi (e) K Colemanite mineralinin Na-oleat süfaktanı varlığında temas açısının pH'ya bağlı değişimi (f) K Colemanite ve Realgar mineralinin süfaktansız pH'ya bağlı temas açılarının değişimi (g) Çeşitli süfaktanların konsantrasyonuna bağlı K Colemanite temas açısının değişimi.

Koca ve ark. (2004)'te dinamik hava kabarcığı tutturma metodu ile yaptıkları ölçümlerde KAX, KEX ve R825 sürfaktanlarının kolemanit yüzeyindeki temas açısını ve buna bağlı hidrofobisitesini önemli ölçüde değiştirmediklerini (Şekil 4.21 (a), (b) ve (c)), R825'in az da olsa kolemanit yüzeyine adsorplandığını göstermektedir. R840 ve Na-oleat (sodyum oleat)'ın 10^{-2} M derişiminde yaptıkları ölçümlerde temas açılarını 45° olarak ölçtüklerini ve bu sürfaktanların kolemanit yüzeyine kimyasal olarak adsorplandığını belirtmişlerdir (Şekil 4.21 (d) ve (e)). Sürfaktansız pH' a bağlı temas açıları ölçümlerinde ise kolemaniti temas açısı değerinin $32-34^{\circ}$, realgarın temas açısının $26-27^{\circ}$ aralığında değiştiğini tespit edip, pH'nın temas açısı ölçümlerinde çok fazla etkili olmadığını belirtmişlerdir (Şekil 4.21 (f)) [137].

Uçar ve ark. (2009)'da dört farklı sürfaktanla (R825, SDS, R801 ve Na-Oleat) kolemanit yüzeyinde gerçekleştirdikleri temas açısı ölçümlerinde hava kabarcığı tutturma metodunu kullanmışlardır (Şekil 4.21 (g)). Elde edilen sonuçlardan R801 sürfaktanının diğer sürfaktanlara göre en yüksek temas açısına sahip olduğunu tespit etmişlerdir. 1×10^{-5} ile 1×10^{-4} M konsantrasyon aralıklarında R801 kullanılarak elde edilen temas açısı değerleri $67-73^{\circ}$ aralığında ölçmüşlerdir. Diğer sürfaktanların 1×10^{-4} M ve 1×10^{-3} M gibi daha yüksek konsantrasyon aralığında olmasına rağmen daha düşük temas açısı değerleri ölçtüklerini belirtmişlerdir. Bu değerler R825, SDS ve Na-Oleat için sırasıyla 58° , 56° ve 51° 'dir. Düşük konsantrasyon aralığında yüksek temas açılarında kolemanit yüzeyinde hidrofobisitesini artırdığı için R801 sürfaktanının daha etkili olduğunu ifade etmişlerdir [65].

4.4.2. Kabarcık-tane Yapışma Süresi

Mineral tanelerin hava kabarcıklarına yapışması veya yapışmaması bu minerallerin yüzeylerinin fiziko-kimyasal özelliklerine bağlıdır. Bu özellikler ise süspansiyona eklenen sürfaktanlarla kontrol edilir. Bu kapsamda kolemanit mineralleri ile gerçekleştirilen ölçümler SDS ve DAH sürfaktanları varlığında yapılmıştır. Şekil 4.22'de dört farklı yöreye ait kolemanit kristallerinin sürfaktansız, 5×10^{-5} M SDS ve 5×10^{-5} M DAH sürfaktanları varlığında zamana bağlı kabarcık-tane yapışma verimleri sunulmuştur.

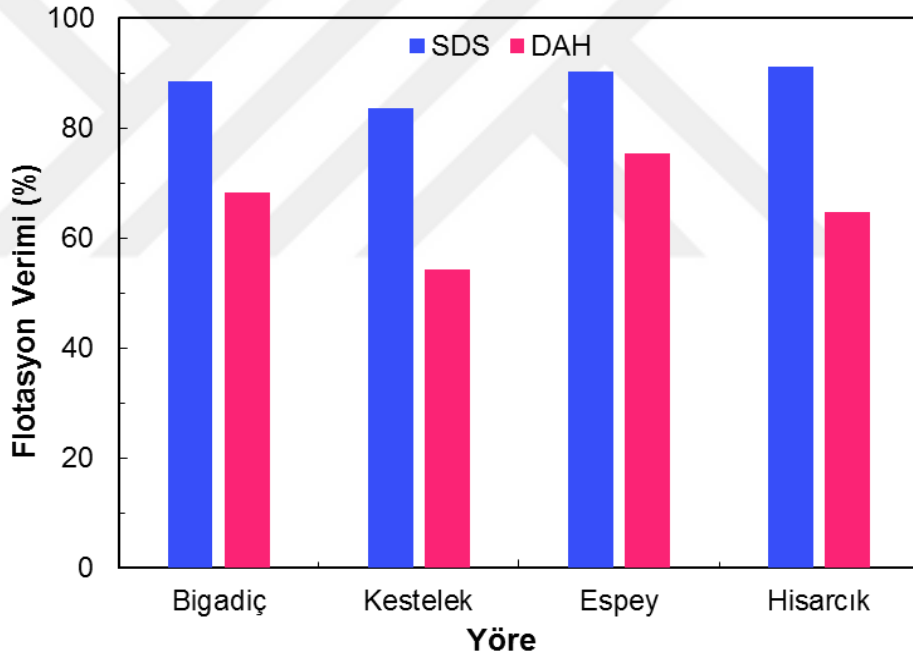


Şekil 4.22: Bigadiç, Kestelek, Espey ve Hisarcık kristallerinin (a) süpfaktansız, (b) 5×10^{-5} M DAH ve (c) 5×10^{-5} M SDS süpfaktanları varlığında zamana bağlı kabarcık-tane yapışma olasılıkları.

Şekil 4.22 (a)'dan görüldüğü üzere kolemanit kristalleri ile sürfaktansız olarak yapılan kabarcık-tane yapışma deneylerinde kristallerin kabarcık yüzeyine yapışması için uzun bir süreye ihtiyaç olduğu gözlemlenmiştir. DAH ve SDS sürfaktanları varlığında gerçekleştirilen ölçümlerde ise kolemanit kristalleri ile kabarcık arasında yapışma gözlemlendiği, %50'lik yapışma verimi baz alındığında ise her iki sürfaktan için kabarcık-kolemanit kristali yapışma süresi yaklaşık 1 ms olarak bulunmuştur Şekil 4.22 (b, c).

4.4.3. Mikro-flotasyon Deneyleri

Bu çalışmada saf kolemanit kristalleri kullanılarak SDS ve DAH sürfaktanları varlığında dört farklı yöreye ait kolemanitler için mikro-flotasyon deneyleri yapılmıştır. Şekil 4.23'de flotasyon verimi sonuçları sunulmuştur.



Şekil 4.23: Espey, Hisarcık, Kestelek ve Bigadiç numunelerinin $5 \times 10^{-5} \text{M}$ SDS ve $5 \times 10^{-5} \text{M}$ DAH sürfaktanları varlığında zamana flotasyon verimleri.

Şekil 4.23'den görüldüğü gibi kolemanit minerali doğal pH'da hem anyonik (SDS) hemde katyonik (DAH) sürfaktanları ile yüzebilmektedir.

Sonuçlardan görüldüğü üzere kolemanit kristalleri hem SDS hem de DAH ile yaklaşık olarak aynı verimlerde yüzmektedirler. Flotasyon verimleri birbirine yakın olmasına rağmen aralarında;

Espey >Hisarcık>Bigadiç>Kestelek şeklinde bir sıralama yapılabilir.

Ayrıca SDS varlığında yapılan deneylerin flotasyon verimlerinin de DAH ile yapılan deneylerden daha yüksek olduğu görülmüştür.

Doğal pH'da (9.40) yapılan deneylerde kolemanit yüzeyi pozitif yüzey yüklüyken, SDS sürfaktanı ise negatif yüzey yüküne sahiptir. Böylelikle aralarındaki elektrostatik çekme kuvveti etkisinde SDS molekülü kolemanit yüzeyine fiziksel olarak adsorplanıp, kabarcığa yapışmıştır. Bu etkileşim sonucu Ca^{+2} iyonu ile kalsiyum dodesilsülfat $[(\text{Ca}(\text{DS})_2]$ oluşmuştur. DAH ile doğal pH'da pozitif yüzey yüküne sahip olan kolemanit minerali arasındaki etkileşim Çelik ve ark. (2002) tarafından sürfaktanın kolemanit yüzeyinde bir çökelti oluşturduğu böylelikle yüzeyin hidrofob özellik kazanıp kabarcığa yapışıp yüzdüğünü belirtmişlerdir [63].

Literatürde bu konu ile ilgili yapılan diğer çalışmalarda sürfaktan süspansiyonlarının tipik bir kolloidal sistem oluşturduğunu ve bu sistemde oluşan kolloidal çökeltilerin, molekül ve iyonların kümeleşmesi ile meydana geldiğini belirtmişlerdir. Süspansiyonda oluşan bu kümelerin çevresindeki çözücü ve çözünen moleküller arasında termodinamik olarak oluşan tersinir bir dengeden kaynaklandığı düşünülmektedir [63, 138-141].

Bir amin suda aşağıdaki reaksiyonlara göre çözünür [142, 143].



şeklindedir.

Suda çözünen bir bor minerali olan boraksın DAH ile olan etkileşiminin ortaya konulması için literatürde yapılan çalışma [144] ile aminlerin mineral yüzeyine çökmesi ile oluşan amin hidroborat kompleks formu Eşitlik 4.5-4.6'da verilmiştir.



yada



Sonrasında yapılan spektrofotometrik ve infrared ölçümler ile amin borat veya amin hidroborat oluşumu inceleyip, oluşan çöktelinin dodesilamin hidroborat kompleksinden ziyade dodesilamin olduğunu tespit etmişlerdir [145-147].

Genel olarak tüm bor minerallerinde çok değerlikli katyonların (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ba^{+2}) flotasyonda verimi artırdığını, kolemanit yapısında bulunan Ca^{+2} iyonun da kolemaniti canlandırıp SDS ile olan etkileşimi arttırdığını, böylelikle flotasyon veriminin katyonik bir kollektöre nazaran neden daha yüksek olduğu görüşünü Çelik ve ark. (2002) açıklamışlardır.

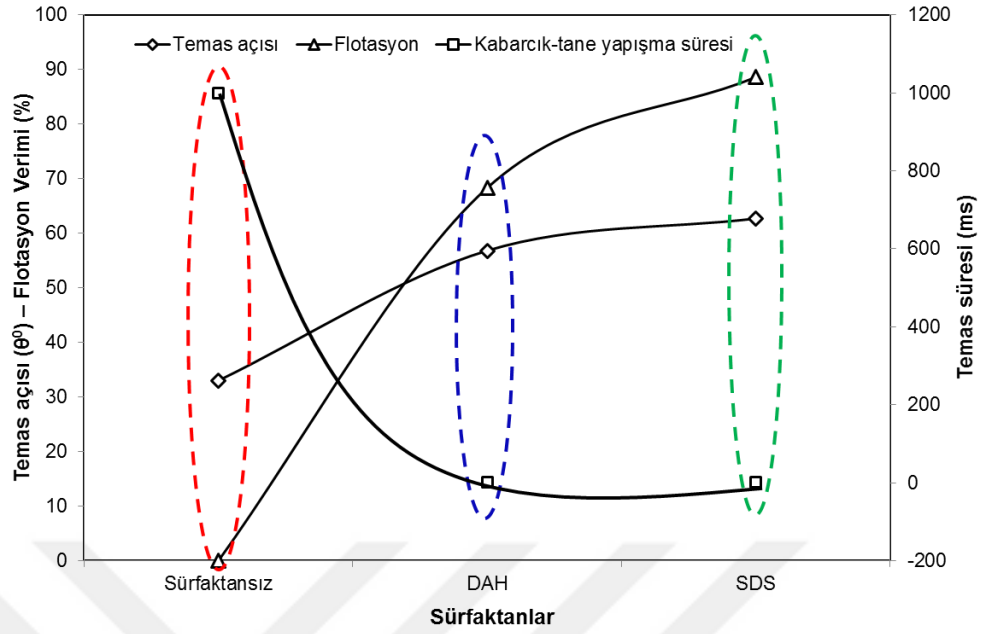
Farklı yörelerden alınan saf kolemanit kristallerinin flotasyon kimyasını açıklamak için yapılan temas açısı, kabarcık-tane yapışma süresi ve mikro-flotasyon deney sonuçları Tablo 4.3'te sunulmuştur.

Tablo 4.3: Dört farklı yöreye ait kolemanit minerallerinin flotasyon kimyası açısından incelenmesi.

		Bigadiç	Kestelek	Espey	Hisarcık
Temas açısı $\theta(^{\circ})$	SDS	62.7	-	-	-
	DAH	56.8	-	-	-
Kabarcık-tane yapışma süresi (ms)	SDS	1	1	1	1
	DAH	1	1.2	1	1
	Süfaktansız	YY*	YY	YY	YY
Mikro-flotasyon (%)	SDS	88.6	83.6	90.2	91.1
	DAH	68.3	54.2	75.3	64.7

*YY: Yapışma yok

Şekil 4.24'de ise Bigadiç kolemanit kristaline ait süfaktansız, $5 \times 10^{-5}\text{M}$ DAH ve $5 \times 10^{-5}\text{M}$ SDS süfaktanları varlığında temas açısı, mikro-flotasyon ve kabarcık-tane yapışma süresi sunulmuştur.



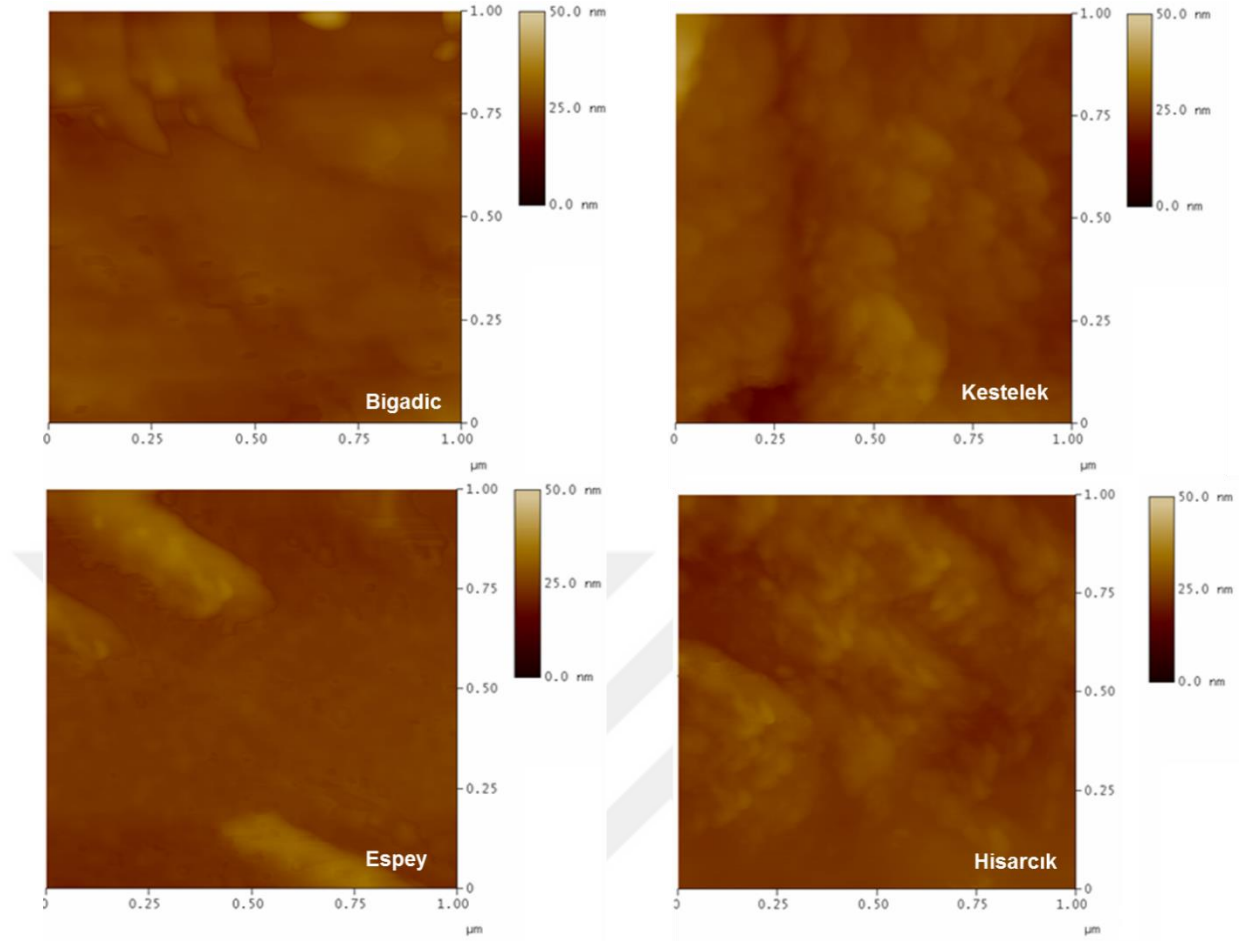
Şekil 4.24: Bigadiç kolemaniti kristaline ait sürfaktansız, $5 \times 10^{-5}M$ DAH ve $5 \times 10^{-5}M$ SDS sürfaktanları varlığında temas açısı, mikro-flotasyon ve kabarcık-tane yapışma süreleri.

Şekil 4.24'den görüldüğü gibi kabarcık tane yapışma süresi SDS ve DAH sürfaktanları için birbirlerine yakın değerler alırken sürfaktansız ölçümlerde bu sürenin daha uzun olduğu görülmektedir, bu da kolemanit flotasyonunda sürfaktan etkisini ortaya koymaktadır. Flotasyon verimlerinde ise SDS sürfaktanı, DAH sürfaktanına göre daha yüksek verimle yüzmüştür. Temas açıları arasındaki ilişkiye bakıldığında ise SDS sürfaktanı ile ölçülen değer DAH sürfaktanı ile ölçülen değerden daha büyük olduğu görülmektedir.

4.5. ATOMİK KUVVET MİKROSKOBU (AKM) ÖLÇÜMLERİ

4.5.1. Pürüzlülük Analizi ve 3D Görüntüler

AKM “height” görüntüleri yüzey pürüzlülük parametrelerinin belirlenmesinde kullanılır. Pürüzlülük mineralin çevresiyle nasıl etkileşim içerisinde bulunacağına dair önemli ipuçları içerir. Dört farklı yöreye ait kolemanit kristallerine ait pürüzlülük analizi Şekil 4.25’de sunulmuştur.



Şekil 4.25: Dört farklı yöreye ait kolemanit kristalinin pürüzlülük analizi.

Tablo 4.4'te ise kolemanit kristallerinin pürüzlülük parametreleri sunulmuştur.

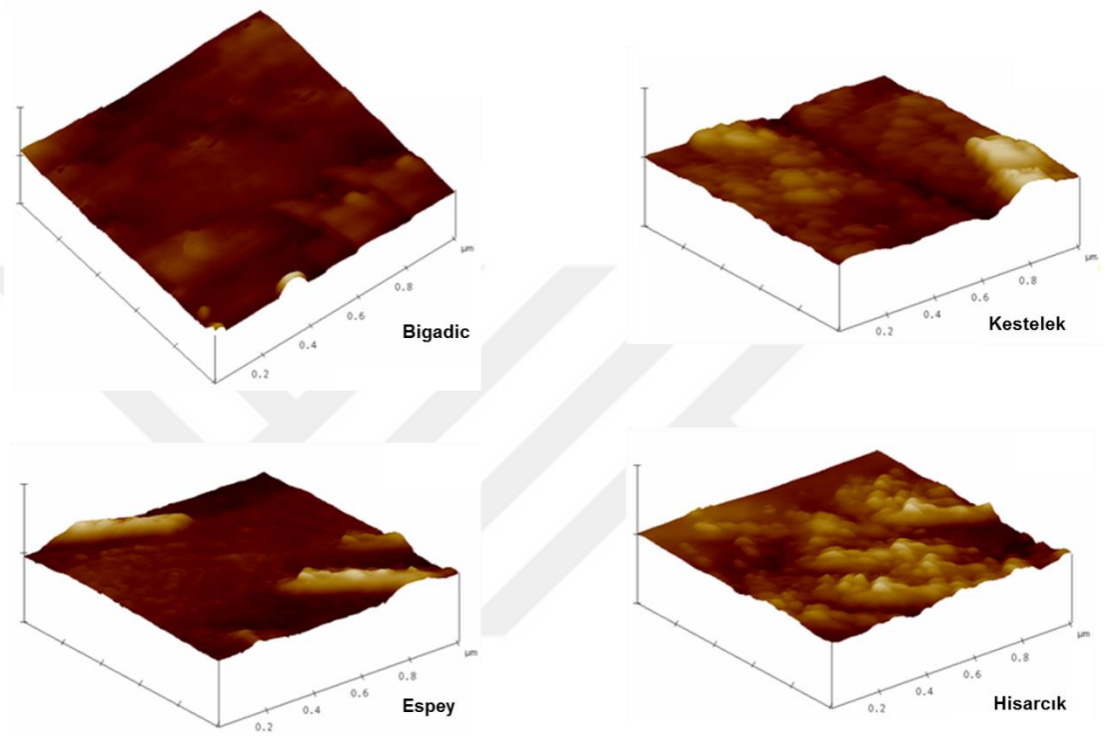
Tablo 4.4: Kolemanit kristallerinin pürüzlülük parametreleri.

Yöre	Ra, nm	Rms (Rq), nm	Rmax, nm
Bigadiç	1.2	1.5	17.7
Kestelek	2.1	2.9	17.8
Espey	1.5	2.2	13.4
Hisarcık	1.6	2.0	13.4

Dört farklı yöreye ait kolemanit kristallerinin yüzey pürüzlülük profiline denk gelen y koordinatlarının mutlak değerleri aritmetik ortalaması (Ra) 1.2-2.1 nm aralığında, aritmetik ortalama sapmasının karekökü değerleri (Rq) ise 1.5-2.9 nm arasındadır. En

büyük yüzey pürüzlülük değerlerinin (R_{max}) ise 13.4-17.8 nm aralığında değiştiği tespit edilmiştir.

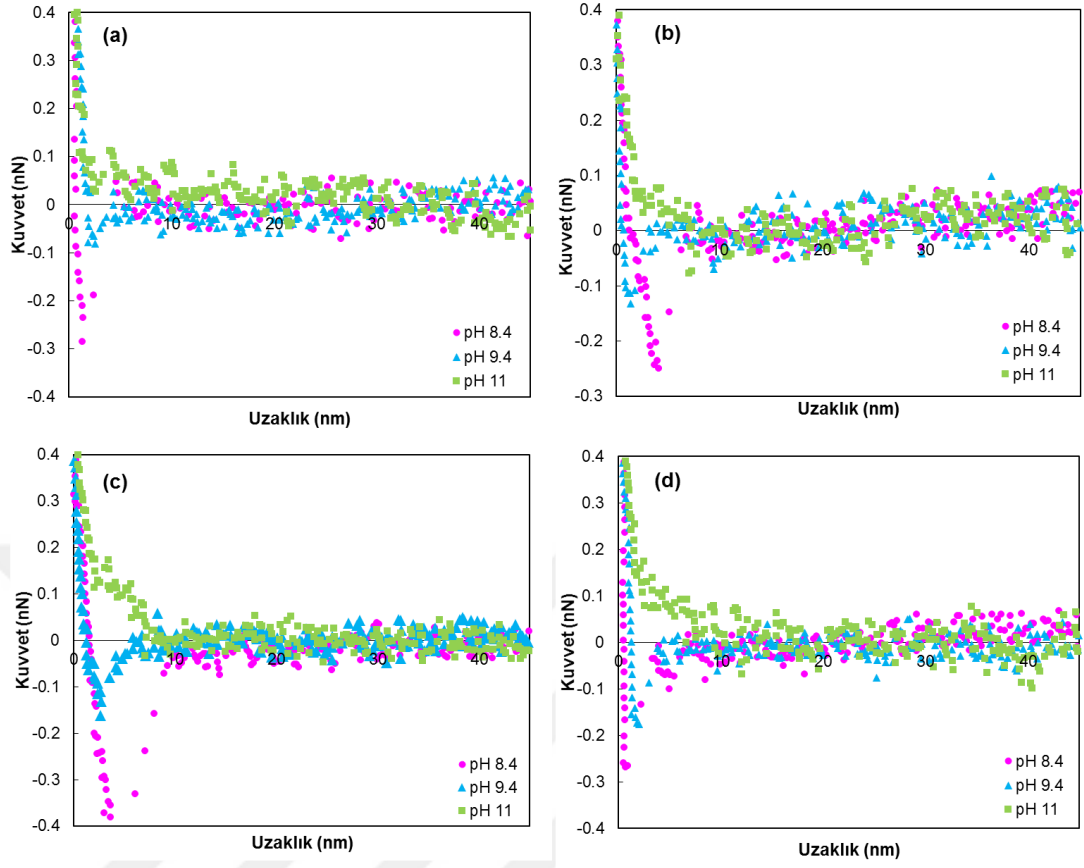
Deneylerde kullanılan dört farklı yöreye ait kolemanit kristalleri için elde edilen 3D görüntüler Şekil 4.26’da sunulmuştur.



Şekil 4.26: Dört farklı yöreye ait kolemanit kristalinin 3 boyutlu (3D) AKM görüntüsü.

4.5.2. Deneyisel Olarak Ölçülen Kuvvetler

AKM ile yapılan deneysel çalışmalarda dört farklı yöreye ait kolemanit kristallerinin 3 farklı pH’da kuvvet ölçümleri yapıp, elde edilen sonuçlar Şekil 4.27’de sunulmuştur.



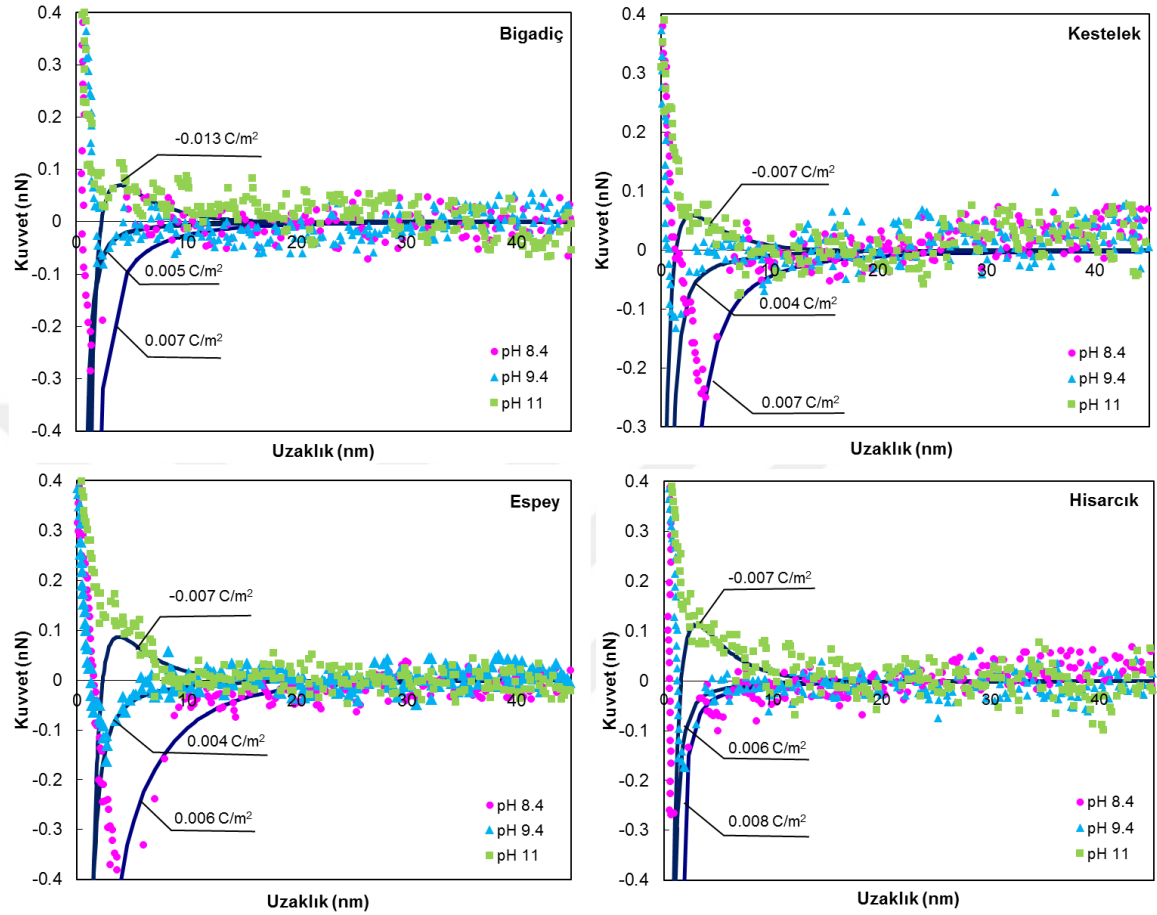
Şekil 4.27: Dört farklı yöreye ait (a) Bigadiç (b) Kestelek (c) Espey (d) Hisarcık kolemanit kristallerinin %1 katı oranında 3 farklı pH da ölçülen kuvvet-uzaklık eğrileri.

Şekil 4.27’de görüldüğü gibi Bigadiç, Kestelek, Espey ve Hisarcık kolemanitleri benzer sonuçlar vermiş olup. Tüm kolemanitler pH=8.4 ve pH=9.4 de pozitif yükle yüklenirken pH=11 de ise negatif yükle yüklenmişlerdir. pH=8.4 ve pH=9.4 de çekici (attractive) elektrostatik kuvvetin pozitif yüklü kolemanit kristali ile negatif yüklü silikon nitrid tip arasındaki etkileşimin sonucu olduğu anlaşılmıştır. pH=11 de negatif yüklü kolemanit kristali ile negatif yüklü silikon nitrid tip arasında sadece itici (repulsive) kuvvet izlenmiştir.

4.5.3. DLVO Teorisine göre Hesaplanan Kuvvetler

Tüm ölçümlerde deneysel bulgular teorik hesaplamalar ile karşılaştırılmıştır. Van der Waals kuvvetleri ve elektriksel çift tabaka kuvvetleri DLVO teorisi ile tanımlanmıştır

[148]. Elde edilen dört farklı yöreye ait kolemanitlerin kuvvet eğrileri Şekil 4.28’de sunulmuştur.



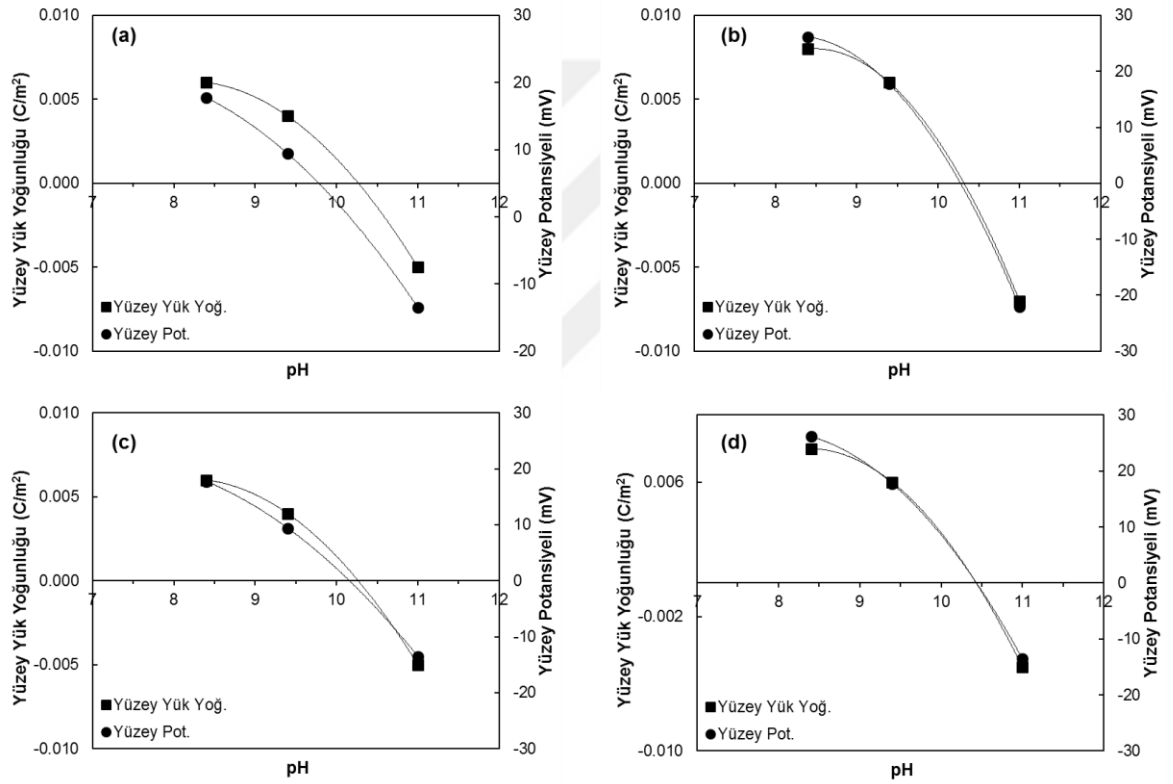
Şekil 4.28: Kuvvet eğrileri, dört farklı yöreye ait kolemanit kristalinin Si_3N_4 tip ile 5mM lık çözeltide 3 farklı pH (8.4, 9.4, ve 11) değerlerinde hesaplanmıştır. Düz çizgiler teorik model sonuçlarını göstermektedir. Yüzey yük yoğunlukları her bir kristal için 3 farklı pH değeri için hesaplanıp grafikte sunulmuştur. (Uç yarıçapı, $R=10$ nm, Hamaker sabiti $A=3.10^{-19}\text{J}$, Debye uzunluğu, $\kappa^{-1} = 4.3$ nm).

Şekil 4.28’den görüldüğü gibi 4 yöreye ait kolemanit mineralinin deneysel olarak elde edilen kuvvet eğrileri ile DLVO teorisi kullanılarak teorik olarak hesaplanan kuvvet eğrileri birbirleri ile uyum içerisindedir. İtici (repulsive) kuvvetlerin pH=11’deki etkileşimlerde hakim olduğu görülmektedir. pH düşmeye başladığı zaman itici (repulsive) kuvvetlerde azalma olduğu, pH=8.4 ve pH=9.4 çekici (attractive) kuvvetlerde artış olduğu görülmüştür. Değişik pH’lara bağlı oluşan kuvvetlerdeki bu farklılığın elektrostatik ve vdW kuvvetlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. vdW kuvvetlerinin

pH'ya bağılı olmasına rağmen, elektrostatik kuvvet kolemanit mineralinin yüzey yüküne bağlıdır.

İtici (repulsive) elektrostatik kuvvetlerin asidik ortamda (pH=8.4) alkaline ortama (pH=11) göre daha küçük değere sahip olmasının nedeni artan pH değerine karşılık zeta potansiyelinde olan azalmadır.

Şekil 4.29'da Dört farklı yöreye ait kolemanitlerin pH'ya bağılı yüzey yük yoğunluğu ve ona bağılı hesaplanan yüzey potansiyeli sunulmuştur.



Şekil 4.29: Dört farklı yöreye ait (a) Bigadiç (b) Kestelek (c) Espey (d) Hisarcık kolemanit kristallerinin pH'ya bağılı yüzey yük yoğunluğu ve ona bağılı hesaplanan yüzey potansiyeli.

Şekil 4.29'da kolemanit mineralinin pH'ya bağılı olarak teorik olarak hesaplanan AKM kuvvet eğrilerinde kullanılan yüzey yük yoğunluğu ve Graham eşitliği kullanılarak hesaplanan yüzey potansiyelleri sunulmuştur. Sonuçlar incelendiğinde pH=8.4 ve pH=9.4 de kolemanit yüzeyinin pozitif yüzey yüküne sahip olduğu pH=11'de ise negatif yüzey yüküne sahip olduğu görülmüştür.

4.6. KUANTUM MEKANİKSEL HESAPLAMALAR

Bu çalışmada kolemanit mineralinin kristal yapısı ve atomların enerjileri Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT) dahilinde, Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA) temel alınarak Vienna Ab initio Simülasyon Paketi (VASP 5.3.5) ile hesaplamalar yapıp, VESTA programı kullanarak 3D olarak modellenmiştir.

VASP programı temelde 4 tane input dosyası kullanır. Bunlar; INCAR, POSCAR, POTCAR ve K-POINT'tir.

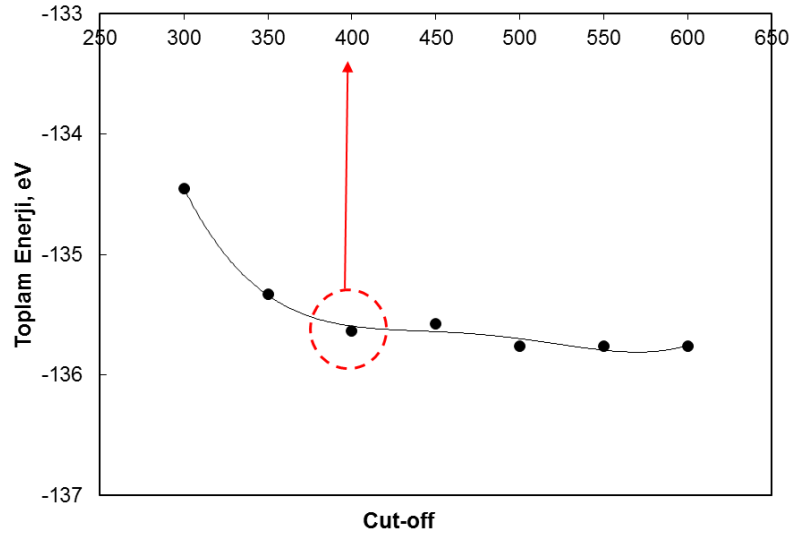
1-INCAR

VASP programında hesaplama türünü ve gerekli parametreleri içeren dosyadır. Bu dosya içerisinde sistemi tanımlayan parametreler yer alır. Bu kapsamda, kolemanit minerali için belirlenen parametreler Tablo 4.5'te sunulmuştur.

Tablo 4.5: Kolemanit minerali için belirlenen INCAR parametreleri.

Kod	Değer
SYSTEM	Kolemanit
ISTART	0
ICHARG	2
ISMear	0
SIGMA	0.2
LREAL	Auto
EDIFF	1E-6
ENCUT	400
IBRION	2
ISIF	2
EDIFFG	-1E-4
NSW	200

Şekil 4.30'da ise toplam enerjiye karşı kolemanit mineralinin kesilim enerji değerleri sunulmuştur.

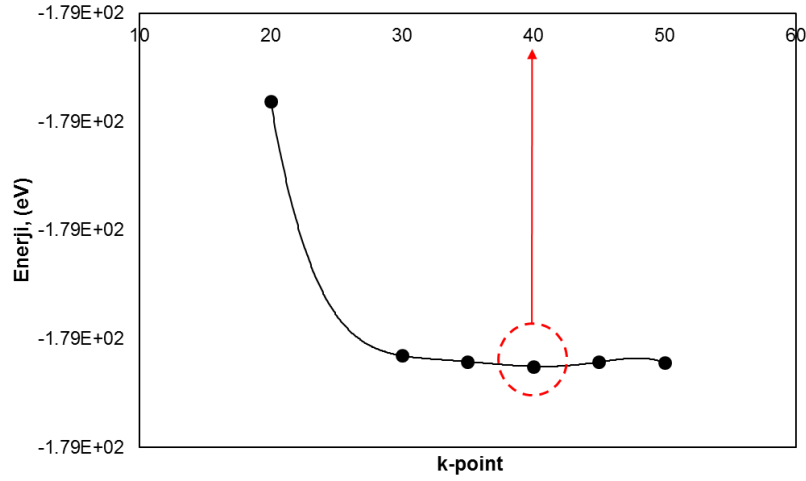


Şekil 4.30: Toplam enerjiye karşı kolemanit mineralinin kesilim enerji değerleri.

Enerji minimizasyonu yapmak için en yüksek geçerli olan değerden başlayarak farklı ENCUT değerleri (300, 350, 400, 450, 500, 550 ve 600) ile hesaplamalar yapıldı bu değerler arasından en uygun değer 400 eV olarak tespit edildi. Burada seçilecek en düşük değer hesaplama zamanını kısaltacağından büyük önem taşımaktadır.

2- K-POINTS

Hesaplamalarda kullanılan k-noktalarının (k-point) üretme metodunu belirler. Bu kapsamda toplam enerjiye karşı kolemanit mineralinin k-point değerleri Şekil 4.31’de sunulmuştur.



Şekil 4.31: Toplam enerjiye karşı kolemanit mineralinin k-point değerleri.

Optimum k-noktasını belirlemek için 6 (20, 25, 30..60) farklı değer için hesaplamalar yapılmıştır. Bunun nedeni, k-noktası sayısı çok fazla olursa hesaplamalar çok uzun süre alır, çok az olur ise de hesaplamaların hassasiyeti azalır. Kolemanit için bu değer 40 olarak tespit edilip, tüm hesaplamalar bu değer dikkate alınarak yapılmıştır. Tablo 4.6’da ise programda çalıştırılacak olan k-point dosyası sunulmuştur.

Tablo 4.6:Kolemanit minerali için oluşturulan k-point dosyası.

Kod	Açıklama
Automatic mesh	
0	!Automatic generation scheme
Auto	! Fully automatic
40	! Lenght (1)

3-POTCAR

Hesaplamalarda kullanılan Bor (B), Oksijen (O), Hidrojen (H) ve Kalsiyum (Ca) için PAW-GGA pseudo potansiyellerinin oluşturduğu dosyadır. Birim hücrede tanımlanan 4 atom (B, O, H, Ca) POSCAR dosyasına göre POTCAR dosyasına Tablo 4.7’deki gibi birleştirilmiştir. Tüm potansiyeller aynı PAW_GGA olarak seçilmiştir.

Tablo 4.7: Kolemanit minerali için oluşturulan POTCAR dosyası.

Kod	Açıklama
POTCAR	PAW_GGA B 18Jul2000
VRHFIN	B: s2p1
LEXCH	91
EATOM	71.3643 eV, 5.2451 Ry
POTCAR	PAW_GGA O 05Jan2001
VRHFIN	O: s2p4
LEXCH	91
EATOM	433.0277 eV, 31.8266 Ry
POTCAR	PAW_GGA H 07Jul1998
VRHFIN	H: ultrasoft test
LEXCH	91
EATOM	12.5313 eV, .9210 Ry
POTCAR	PAW_GGA Ca_pv 05May1998
VRHFIN	Ca: p6s2d0.01
LEXCH	91
EATOM	613.4135 eV, 45.0846 Ry

4- POSCAR

Oluşturulan bu dosyada kolemanit mineraline ait örgü geometrisi ve atom koordinatları yer almaktadır. İlgili koordinatlar Ek-1’de sunulmuştur.

Bir kristal örgünün, kristalin bütün özelliklerini taşıyan en küçük parçasına birim hücre denir.

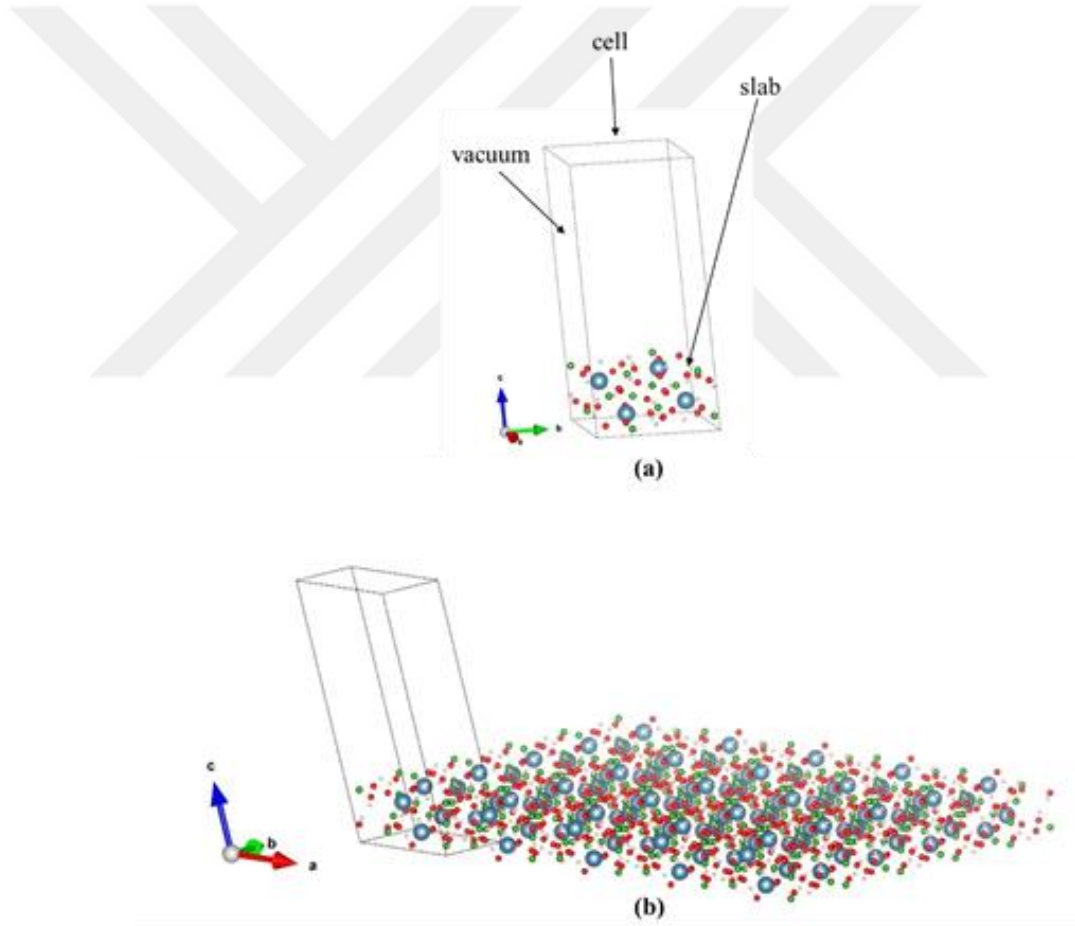
4.6.1. Kolemanit Yüzeylerinde YFT Süper-hücre Hesaplamaları

Simülasyon çalışmaları doğadaki olayları bilgisayar ortamında modelleyerek çözmeye çalışmaktır. Tüm hesaplamalarını içerisinde bulunan teorik formüllerle yapar. Elde edilen sonuçlarla da deneysel verilerin karşılaştırılmasına imkan sağlar. Çoğu zaman gerçek sistemlerle deney yapmak pahalı ve tehlikelidir, bazı durumlarda imkansız da olabilir. Simülasyonda gerçeğe uygun olarak modeller yapılmaya çalışılır, parametreler ona göre belirlenir. Bu özelliğinden dolayı, simülasyon konum bakımından teorik ve deneysel yöntemler arasında kabul edilir.

Yüzey simülasyonları için kullanılabilecek farklı modeller vardır, en önemlileri cluster ve süper-hücre modelleridir. Bu çalışmadaki yapılan hesaplamalarda süper-hücre

içerisinde yüzeye paralel sonlu ve periyodik olarak ardalanan bir slab yüzey tanımlanmıştır. Böylelikle heryöne eşit ve doğru olarak tanımlanan bir bant oluşumu sağlanmıştır (Şekil 4.32 (b)).Süper-hücre kullanılarak yapılan hesaplamalarda dikkat edilmesi gereken iki önemli husus vardır. Birincisi vacuum (boşluk) kalınlığı istenilen sisteme uygun bir şekilde belirlenmelidir. İkincisi slab yüzeylerinin birbirleri ile etkileşimini engellemek için yeterli kalınlıkta olmalıdır.

Bu çalışmanın amacı, kolemanit minerali ile yapılan deneysel çalışmaları simüle etmek için gerekli olan modeli tanımlamaktır. Şekil 4.32’de kolemanit yüzeyi slab model görüntüsü sunulmaktadır.

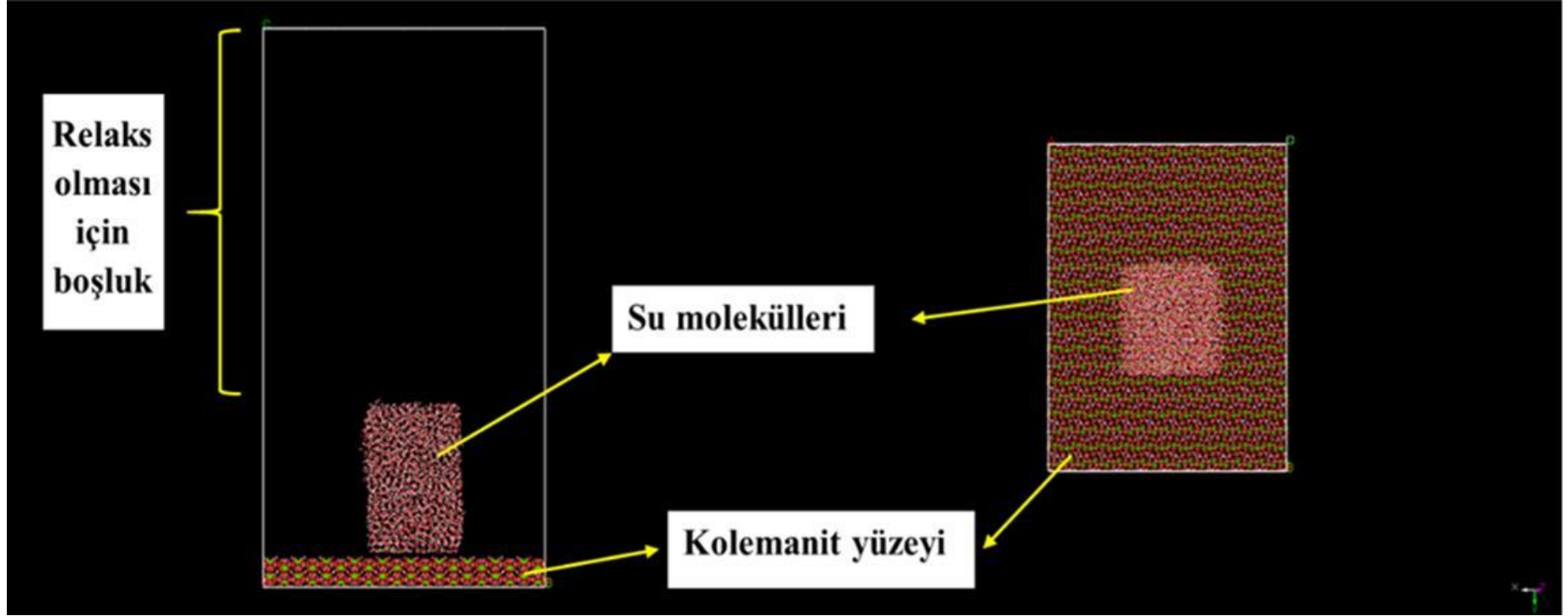


Şekil 4.32:Kolemanit yüzeyi slab model görüntüsü. (a) Periyodik hesaplamalar kullanılarak oluşturulan 5 tabakadan oluşan kolemanit yüzeyi. (Yeşil, mavi, kırmızı ve beyaz sırasıyla Kalsiyum (Ca), Bor (B), Oksijen (O) ve Hidrojen (H)).

4.6.2. Koleanit Temas Açısının Moleküler Dinamik (MD) Simülasyonu

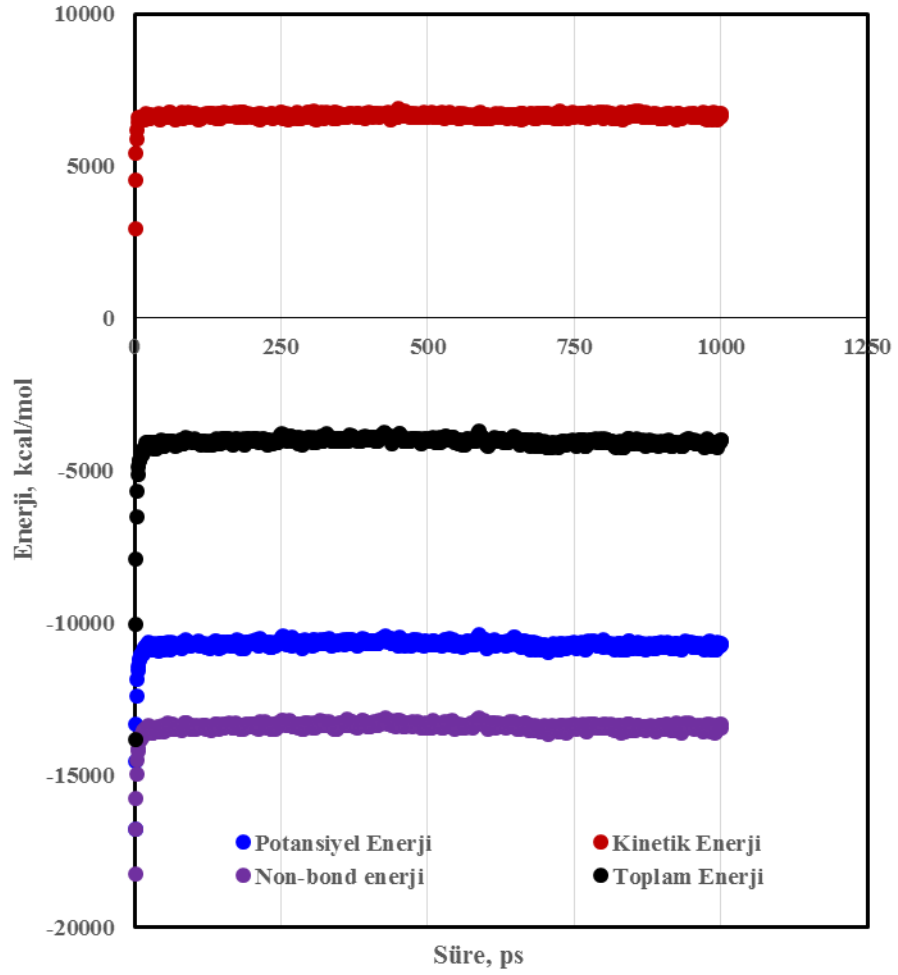
İlk olarak, kimyasal formülü $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$ olan Koleanit birim hücresinin kristal datası Amerikan Mineralojist Kristal Yapısı veri tabanından[149] alınmıştır. Sonra bu hücre $10 \times 10 \times 35$ defa tüm boyutları büyütülerek 100 yüzeyi boyunca kliv edilmiş ve $87.12 \times 112.47 \times 211.32$ Å boyutlu süper-hücre elde edilmiştir. Elde edilen bu hücredeki tüm sallantı veya serbest atomlar hidrojen ile doyurulmuştur. Daha sonra MS 8.0 da bulunan Amorphous modülü kullanılarak 2500 adet su molekülü üretilmiştir. Bu su damlası şeklindeki benzetim süper-hücre de koleanitin merkezini ortalayacak şekilde konulmuştur.(Şekil4.33)





Şekil 4.33: 100 yüzeyi boyunca kliv edilmiş olan kolemanit yüzeyi ve su damlasının yandan ve üstten görüntüsü. Kırmızı, beyaz, yeşil, krem sarısı renkler sırasıyla oksijen, hidrojen, kalsiyum ve bor atomlarını temsil etmektedir

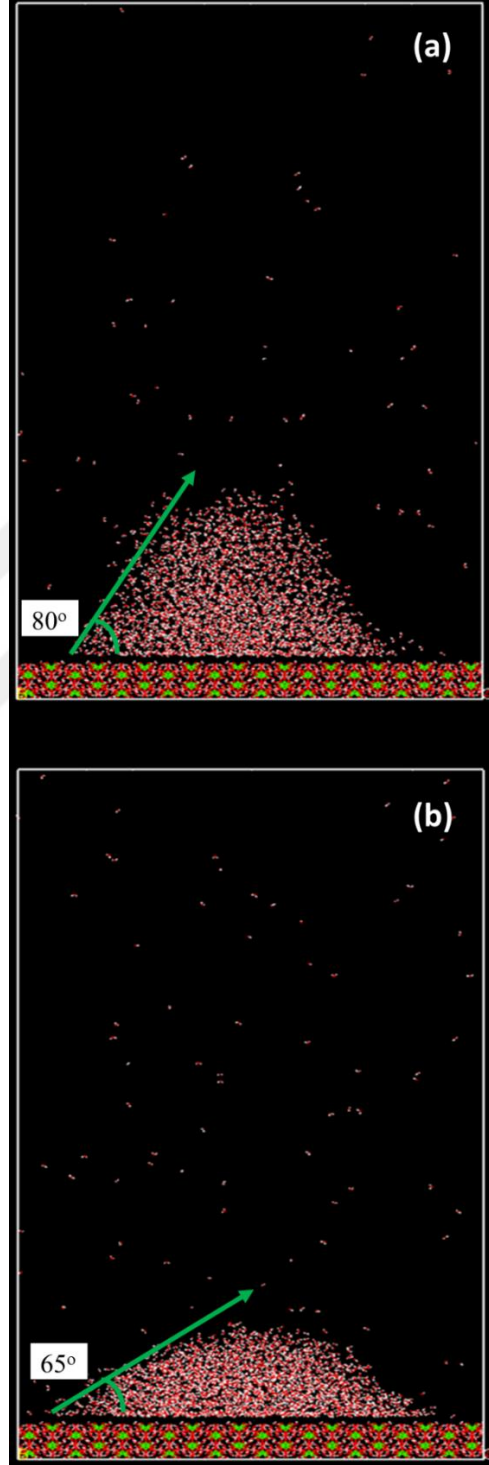
Şekil 4.33’de verilen süper-hücre yapısı MD simülasyonlar için başlangıç geometrileridir. Şekil 4.33’de de görüleceği üzere modelin simülasyonu gerçekleşirken su moleküllerinin rahatça (relaxation) davranabilmeleri için bir boşluk (gap) bırakılmıştır. Bu geometriler kullanılarak MS 8.0 programın Forcite modülü ile ilk olarak geometri optimizasyonu yapılmıştır. Geometri optimizasyonundaki maksat kullanılan kuvvet alanı parametrelerinin modeldeki tüm atomlara tanıtılması ve olası düzensizliklerden kurtulmaktır. Kuvvet alanı olarak “Universal” kullanılmış ve sistemdeki su moleküllerine ait hidrojeninin yükü +0.41 alınırken oksijeninki -0.82 olarak tanıtılmış ve toplam yük sıfır olarak atanmıştır. Su moleküllerinin yüzeyde olan etkileşimlerinin ve dağılımının anlaşılması açısından tüm kolemanit atomları fiks “fix” edilmiş ve simülasyon süresi boyunca atomlar sabit tutulmuştur. Hesaplama algoritması olarak Smart kullanılmıştır. Smart algoritması “Steepest descent” ve “conjugate gradient” algoritmalarını sırasıyla kullandıktan sonra yetersiz kaldığında Quasi-Newton yöntemini de kullanmaktadır. Konverjans kriterleri ise enerji 0.001 kcal/mol iken kuvvet 0.5 kcal/mol/Å olarak seçilmiştir. Hem elektrostatik hem de van der Waals terimleri için “summation” yöntemi olarak Ewald kullanılmıştır. Simülasyon aşamasında ise yukarıdaki enerji parametreleri değiştirilmeden kullanılırken, ensembıl olarak sabit hacim ve sıcaklık (298 K) koşulları göz önünde bulundurularak NVT seçilmiştir. Sıcaklık Andersen termostadı [150] ile kontrol edilmiştir. Adım aralığı (zaman aralığı-timestep) 1 femtosaniye (fs) alınırken; simülasyon 1 nanosaniye (ns) sürmüştür. Simülasyon süresince sistemden elde edilen enerji bileşenleri Şekil 4.34’de sunulmaktadır.



Şekil 4.34: 1ns simülasyon süresince sistemin enerji komponentleri.

Şekil 4.34'deki toplam enerji, diğer tüm enerjilerin toplamını temsil ederken, non-bond enerji, sistemdeki birbirine bağlı olmayan tüm atom ve moleküllerin elektrostatik ve van der Waals enerjilerinin toplamıdır. Ayrıca görüleceği üzere, sistemde enerji değerleri yaklaşık 50 ps sonunda sabit olarak 1ns boyunca devam etmektedir. Bu da simülasyon boyunca sistemde herhangi bir anormal yapı veya düzensizliğin oluşmadığının göstergesidir. Dahası, sistemin potansiyel ve toplam enerji değerlerinin negatif olması sistemin yeterli derece de dengelendiğinin ve rahatlaştığının da göstermektedir. Sistemde 7500 ü su moleküllerine ait toplam 21303 atom bulunmaktadır. Burdan da her bir atom başına yaklaşık 0.19 kcal/mol enerji düşmektedir. Öte yandan, sistemdeki su

moleküllerinin yüzeyde nasıl dağıldığını ve yayıldığını anlamak için ise, 500 pikosaniye (ps) ve 1 ns sonucundaki görseller alınmış ve Şekil 4.35’de sunulmuştur.

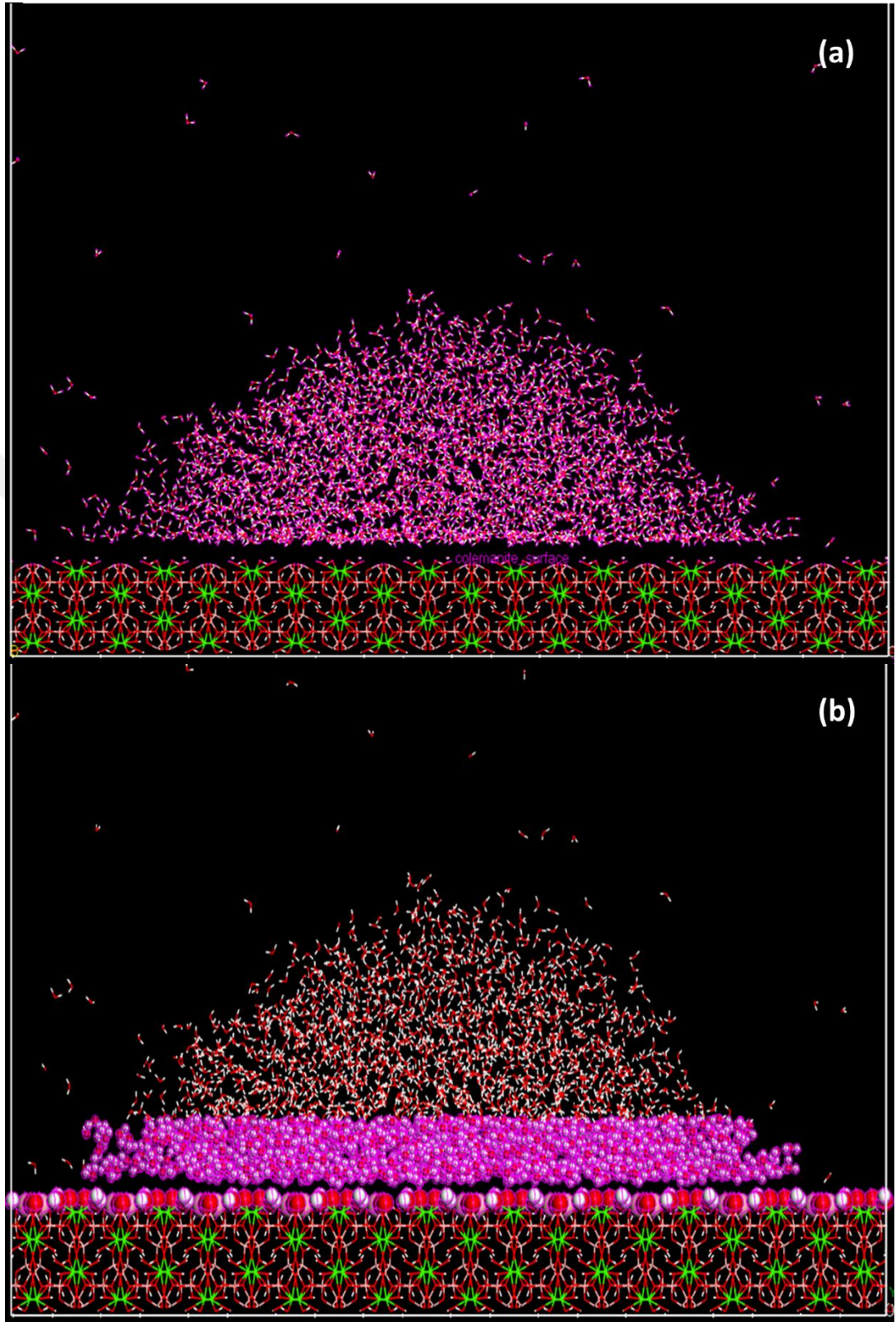


Şekil 4.35: Sırasıyla (a) 0.5 ve (b) 1 ns simülasyon sonucunda ortaya çıkan modeller.

Şekil 4.35’de görüleceği üzere, simülasyon süresi arttıkça temas açısı 80° derecelerden 65° derecelere düşmektedir. 1 ns sonucunda oluşan bu yüksek temas açısı göstermektedir ki su moleküllerinin kendi arasındaki kohezyon kuvvetleri su/kolemanit arasındaki adezyon kuvvetlerinden daha büyük olduğunu göstermektedir.

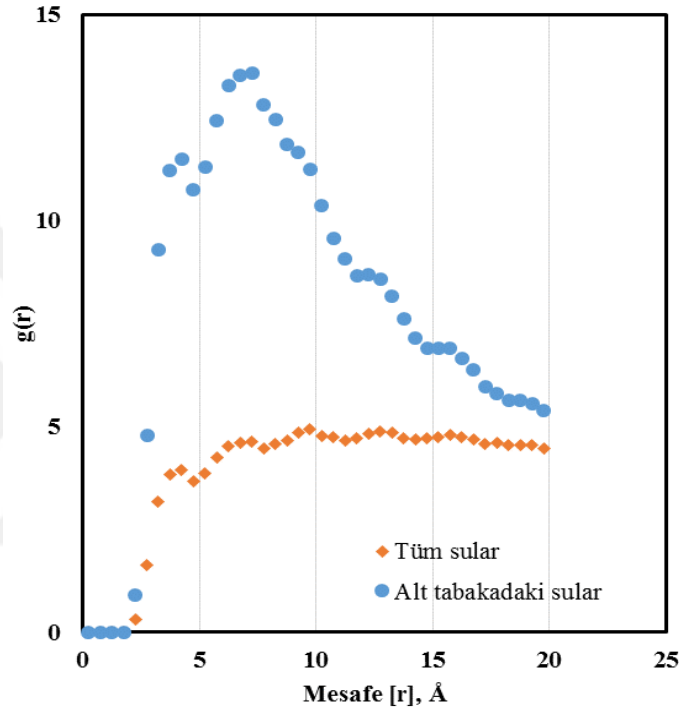
Simülasyon sonunda elde edilmiş olan final geometri kullanılarak su moleküllerinin yüzeydeki -OH ile olan etkileşimi ve yayılımını daha iyi anlatabilmek için bunların kolemanit yüzeyi ile olan radyal dağılım fonksiyonları (RDF) hesaplanmıştır. Seçilmiş olan su molekülleri ve kolemanit yüzeyleri Şekil 4.36’da sunulmuştur.





Şekil 4.36: RDF için seçilmiş olan (a) su ve (b) kolemanit bölgeleri.

Şekil 4.36'da da görüleceği üzere, (a)'da tüm sular seçili ve çizgisel stilde sergilenirken, (b)'de RDF için seçilen su molekülleri ve kolemanit yüzeyleri daha iyi anlaşılması ve ayırt edilmesi için top ve çubuk stilinde gösterilmiştir. İlk olarak başlangıçtan 1ns simülasyon sonuna kadar oluşan konfigürasyondaki su molekülleri (a) seçilerek RDF eğrileri hesaplanmıştır. Daha sonra kolemanit yüzeyine en yakın ve yayılımın en fazla olduğu alt tabakadaki sular (b) seçilerek RDF eğrileri elde edilmiştir (Şekil 4.35).



Şekil 4.37: Belirtilen sular için radyal dağılım fonksiyonları.

Şekil 4.37'de görüldüğü üzere, alt tabakadaki tüm suların RDF için, 7.25 Å mesafe su molekülleri maksimum pik vermiştir. Bu mesafede su molekülleri yüzeydeki –OH grupları ile etkileşim halinde iken mesafe arttıkça RDF 5 civarına konverj olmaktadır. Öte yandan, tüm sular baz alındığında ise RDF 5 civarında sürekli salınırken bunun nedeninin Şekil 4.35'de ve özellikle de Şekil 4.35'de tümü görülen yüzeyden uzaklaşmış sular olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca bu suların RDF değerini Şekil 4.36'da da görüleceği üzere daha düşük değerde tuttuğu düşünülmektedir. Dolayısıyla RDF sonuçları da su ile kolemanit yüzeyi arasında bir etkileşim olduğunu ortaya koymaktadır.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında, Türkiye'nin dört farklı yöresinden (Bigadiç, Kestelek, Espey ve Hisarcık) temin edilen saf kolemanit kristalleri üzerinde eş zamanlı yapılan numune karakterizasyon çalışmaları, makro ve nano boyutta yapılan yüzey ve kolloid kimyası çalışmaları, teorik hesaplamaları ve takibinde atomik seviyede kuantum mekaniksel hesaplamalarla kolemanitin kristal yapısı modellenip, simülasyon çalışmaları yapılmıştır.

Karakterizasyon çalışmaları kapsamında ilk olarak yapılan XRD mineralojik analizler sonucu dört farklı yöreye ait kolemanit kristallerinin saf olduğunu ve herhangi bir istenmeyen (gang) minerali içermediği saptanmıştır. ICP/MS kimyasal analizleri ile tüm kolemanit kristalleri detaylı olarak tanımlanmış, numunelerde yüksek miktarda bor ve kalsiyum (B, Ca) elementi, eser miktarda ise numuneler arasında benzerlik gösteren elementler (Fe, Na, Cu, Zn, Sr, Mo, Sn, W, U) tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar deneylerde kullanılan numunelerin saf kolemanit kristalleri olduğunu göstermiştir. Numunelerin termal özellikleri TG/DTA analizleri ile ortaya konmuş, elde edilen sonuçlar ise tüm kolemanit numunelerinde endotermik reaksiyonun olduğu, $\sim 350^{\circ}\text{C}$ - 450°C 'de hızlı su kaybına uğrayarak termal ayrışmanın gerçekleştiği tespit edilmiştir. DTA sonuçlarına bakıldığında $\sim 389^{\circ}\text{C}$ ve 404°C aralığında kolemanit yapısındaki 5 mol suyu (yaklaşık 1/3 oranında suyunu) kaybetmiştir [121]. Bigadiç, Kestelek, Espey ve Hisarcık yöreleri kolemanitleri için ekzotermik reaksiyonu ifade eden ve kristallenmenin başladığı sıcaklıklar sırasıyla; 769.8°C , 772.9°C , 765.2°C ve 777.0°C 'dir. Bu sıcaklıklarda görülen değişim, kolemanit yapısındaki hidroksil grupları (-OH), su ve borat zincirleri [45] arasındaki hidrojen bağlarının kırılmasına atfedilmiştir. Numuneler 987.7°C , 988.2°C ve 985.5°C 'de ikinci bir endotermik reaksiyon ile eriyip, amorf yapıya dönüştüğü tespit edilmiştir. Tüm kolemanit numunelerinin TG analiz sonuçları ise artan ortam sıcaklığına bağlı olarak her bir numunenin yaklaşık %21.94 kütle kaybına (nem ve uçucu madde) uğradığını göstermiştir.

Elektrokinetik ölçümler kapsamında ilk olarak kolemanit kristallerinin yüzey yüklerinin belirlenmesi için Bigadiç, Kestelek, Espey ve Hisarcık kristallerinin zeta potansiyeli ölçümleri gerçekleştirilmiş, sıfır yük noktalarının (s.y.n.) ise sırasıyla 10.2, 9.85, 9.55 ve

9.6 olduğu tespit edilmiştir. Katı konsantrasyonun zeta potansiyeli üzerinde etkisini incelemek için 3 farklı katı konsantrasyonunda (%5, %1 ve %0.5) gerçekleştirilen deneylerde kolemanit kristallerinin zeta potansiyeli değerlerinin artan katı konsantrasyonu ile arttığı bu artışa da kolemanitin yapısında bulunan Ca^{+2} iyonunun zamana bağlı süspansiyondaki yoğunluğunun artışının neden olduğu görülmüştür.

Çözünürlük ölçümleri incelendiğinde ise en fazla çözünen madde (B_2O_3 ve Ca^{+2}) miktarı olan yörenin Espey olduğu, bunu takiben Bigadiç, Hisarcık ve Kestelek izlemektedir.

Bigadiç kolemaniti yüzeyinde yapılan temas açısı ölçümleri sürfaktansız olarak 33.4^0 , DAH ile 56.8^0 ve SDS ile 62.7^0 olarak tespit edilmiştir. En yüksek temas açısı değeri SDS sürfaktanı ile ölçülmüştür.

Sürfaktansız yapılan kabarcık-tane yapışma ölçümlerinde kristallerin kabarcık yüzeyine yapışmadığı gözlemlenmiştir. Ancak DAH ve SDS ($5 \times 10^{-5}\text{M}$) sürfaktanları varlığında gerçekleştirilen ölçümlerde ise kolemanit kristalleri ile kabarcık arasında yapışmanın gözlemlendiği, %50'lik yapışma verimi baz alındığında ise herbir sürfaktan için kabarcık-kolemanit kristali yapışma süresinin yaklaşık 1 ms olduğu bulunmuştur.

SDS hem de DAH varlığında yapılan mikro-flotasyon deneylerinde kolemanit kristallerinin SDS varlığında DAH'a göre daha yüksek verimlerde yüzdüğünü göstermiştir. Flotasyon verimlerinin birbirine yakın olmasına rağmen aralarında; Espey >Hisarcık>Bigadiç>Kestelek şeklinde bir sıralama yapılmıştır.

AKM (Atomik Kuvvet Mikroskobu) kullanılarak yapılan dört farklı yöreye ait kolemanit kristallerinin kuvvet ölçümlerinden önce yüzey özelliklerini belirlemek için yapılan topoğrafik ölçümler sonucu kristal yüzeylerinde belirgin bir pürüzlük olmadığı saptanıp, aynı yüzeylerde kuvvet ölçümleri alınmıştır. Deneysel olarak yapılan kuvvet ölçümleri silikon nitrid kantilever ve parlatılmış düz kolemanit kristali yüzeyi arasında ölçülmüştür. Elde edilen kuvvet eğrileri ile itici (repulsive) kuvvetlerin $\text{pH}=11$ 'deki etkileşimlerde hakim olduğu görülmüş, pH düşmeye başladığı zaman itici (repulsive) kuvvetlerde azalma olduğu, $\text{pH}=8.4$ ve $\text{pH}=9.4$ çekici (attractive) kuvvetlerde artış olduğu tespit edilmiştir. Değişik pH 'larda oluşan kuvvetlerdeki bu farklılığın elektrostatik ve vdW

kuvvetlerinden kaynaklandığı düşünülmüştür. vdW kuvvetlerinin pH'ya bağlı olmasına rağmen, elektrostatik kuvvetin kolemanit mineralinin yüzey yüküne bağlı olduğu görülmüştür. Yapılan tüm deneysel ölçümler tamamlandıktan sonra DLVO teorisi kullanılarak teorik olarak kuvvet hesaplamaları yapılmıştır. Deneysel olarak elde edilen kuvvet eğrilerinin teorik olarak hesaplanan DLVO teorisi ile elde edilen kuvvet eğrilerinin birbirleri ile uyum içerisinde oldukları görülmüştür. Bu da yapılan deneysel ölçümlerin doğruluğunu kanıtlamıştır. Ayrıca kolemanit numunelerinin yüzey yük yoğunlukları ve yüzey potansiyelleri teorik olarak hesaplanmıştır. pH'ya bağlı olarak AKM kuvvet eğrilerinden yüzey yük yoğunlukları, Graham eşitliği kullanılarak da yüzey potansiyelleri hesaplanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde pH=8.4 ve pH=9.4 de kolemanit yüzeyinin pozitif yüzey yüküne sahip olduğu pH=11'de ise negatif yüzey yüküne sahip olduğu görülmüştür. Edinilen bu sonuçların da deneysel olarak ölçülen zeta potansiyel ölçümleri ile uyumluluk gösterdiği görülmüştür.

Kolemanit mineralinin kristal yapısı ve atomların enerjileri; Elektron-iyon etkileşmesi izdüşümsel birleştirilmiş dalga (projector augmented-wave: PAW) metot ile geliştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) ile VASP 5.3.5 programı kullanılarak hesaplanmış, VESTA programını kullanarak da 3D olarak modellenmiştir. Program içerisinde yer alan tüm input parametreleri için ayrı ayrı hesaplamalar yapıp grafiklerde sunulmuştur. Bu çalışma ile ilk defa kolemanit minerali için bir slab model oluşturulmuştur. Oluşturulan bu model ile bundan sonra yapılan tüm deneysel çalışmaların simülasyonu rahatlıkla yapılabileceği düşünülmektedir. Çalışmanın devamında ise; (1) kolemanit su etkileşimlerinde kuvvet ve enerjilerinin hesaplanması, (2) kolemanit yüzeyinde bazı iyonların (As, Si..) ve kil minerallerinin etkilerinin araştırılması (3) AKM ile yapılan deneysel çalışmanın modellenip hesaplamalarının yapılması planlanmaktadır.

Bu doktora tez çalışması kapsamında yapılan tüm ölçümler ve hesaplamalar (karakterizasyon çalışmaları, AKM topoğrafik ve kuvvet ölçümleri, elektrokinetik ölçümler, çözünürlük ölçümleri, yüzey kimyası çalışmaları, kuantum mekaniksel hesaplamalar, simülasyon çalışmaları) ile Türkiye'de ki dört farklı yöreye ait kolemanit kristalleri detaylı olarak tanımlanmaya çalışılmıştır. Ayrıca yapılan deneysel çalışmaların

doğruluğu teorik hesaplamalar ile desteklenmiştir. Sonuç olarak, yapılan deneyler, ölçümler ve analizler ile dört farklı yöreye ait saf kolemanit kristalleri arasında benzerliklerin olduğu, belirgin bir farklılığın olmadığı tespit edilmiştir. Kolemanit cevheri ile literatürde yapılan çalışmalarda ise farklı yörelerde bulunan kolemanitlerin gang minerallerinin arasında farklılıklar olduğu ve bu farklılığın kolemanit mineralinin fiziksel, kimyasal ve termal özellikleri üzerinde etkili olduğu görülmüştür.

Kolemanit mineralinin yaygın kullanım alanına sahip olması (borik asit, cam elyafı, kozmetik ve antiseptikler, ısıya dayanıklı alaşım, alev geciktirici, seramik, aşındırıcı vs.) ve bu ürünlerin üretiminde kullanılan mevcut teknolojilerdeki karşılaşılan temel sorunların, kolemanit cevheri içindeki gang minerallerin reaksiyon ortamında bozunmasıyla safsızlık sorunu yaratması ve bu sebepten kaynaklı proseste verim düşüklüğü olup, çözeltinin deşarjını gerektirmesidir. Bu süreç işletmeler için maliyetleri artıran istenmeyen bir durumdur. Bu kapsamdaki çözüm önerisi kolemanit ve beraberinde bulunan gang minerallerinin fiziksel, kimyasal ve termal olarak detaylı olarak analiz edilip, üretilecek ürün için istenmeyen/istenilen minerallerin belirlenmesidir. Yapılan bu tez çalışmasının bu hususta hem akademik hemde endüstriyel alanda kolemanit mineralinin karakteristik özelliklerinin belirlenip teknolojisinin gelişmesinde yardımcı olup, temel bir altyapı oluşturabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1]. Kılıç, A.M., 2004, *Bor Madeninin Türkiye Aksından Önemi ve Gelecekteki Yeri II* Uluslararası Bor Sempozyumu, 23-25 Eylül, Eskişehir Türkiye
- [2]. Helvacı, C., 2015, *Bor Yataklarını içeren Neojen Havzalarının Jeolojik Özellikleri Yatakların Genel Değerlendirmesi ve Gelecek Öngörüsü, Türkiye*. Maden Tetkik ve Arama Dergisi, 151: p. 173-219.
- [3]. Url1: <http://www.boren.gov.tr>.
- [4]. W.G., W., 1994, *An Introduction to Boron: History, Sources, Uses and Chemistry*. Environ. Health Perspect, 102: p. 5-11.
- [5]. Habashi, F., 1997, *Handbook of Extractive Metallurgy*. WILEY-VCH, Germany, 4, pp. : p. 1985-2026,.
- [6]. Url2: <http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-tarihcesi>.
- [7]. İpekoğlu, Ü.v.P., M., 1987, *Bor Endüstrisine Genel Bakış* Madencilik Dergisi, Ankara cilt 27 ,5- 15.
- [8]. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, S.G.D.B., 2014, *2014 Yılı Bor Sektör Raporu*. Ankara, Türkiye.
- [9]. Helvacı, C., 2003, *Türkiye Borat Yatakları: Jeolojik Konum, Mineraloji ve Bor Politikası*. BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi 5.1., 4-41.
- [10]. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü., 2015, *2015-2019 Dönemi Stratejik Planı*. Ankara, Türkiye.
- [11]. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, S.G.D.B., 2009, *Stratejik Plan (2009-2013)*.
- [12]. Helvacı, C., 2004, *Türkiye Borat Yatakları: Jeolojik Konumu, Ekonomik Önemi ve Bor Politikası 5. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir, Türkiye.
- [13]. Helvacı, C. and F. Orti, 1998, *Sedimentology and diagenesis of Miocene colemanite-ulexite deposits (Western Anatolia, Turkey)*. Journal of Sedimentary Research, 68(5): p. 1021-1033.
- [14]. Helvacı, C., 1977, *Geology, mineralogy and borate deposits*. University of Nottingham.
- [15]. Dill, H.G., S. Kaufhold, and C. Helvacı, 2015, *The physical-chemical regime of argillaceous interseam sediments in the Emet borate district, Turkey: A transition*

from non-metallic volcano-sedimentary to metallic epithermal deposits. Journal of Geochemical Exploration, 156: p. 44-60.

- [16]. Tübitak Bor Raporu, EK 2H, in Vizyon 2023.
- [17]. 2015, T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2015-2019 Stratejik Planı.
- [18]. Url3: <http://www.boren.gov.tr/en/boron/reserves>.
- [19]. 2008, DPT, Dokuzuncu Kalkınma Planı, Kimya Sanayi Özel İhtisas Komisyonu, Bor-Soda Külü-Krom Kimyasalları Çalışma Grubu Raporu, Ankara, Türkiye, 133s.
- [20]. Özkan, Ş., et al., 1997, Bor Minerallerinin Özellikleri ve Madenciliği. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir.
- [21]. Özkan, Ş.G., Lyday, P.A, 1995, Physical and Chemical Treatment of Boron Ores, in SME Annual Meeting. Phoenix, Arizona, A.B.D. .
- [22]. Çalik, A., 2002, Türkiye'nin Bor Madenleri ve Özellikleri. Mühendis ve Makine Dergisi, 43.
- [23]. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, S.G.D.B., 2012, Bor Sektör Raporu.
- [24]. Celik.M.S.,Yasar, E., Electrokinetic properties of some hydrated boron minerals. Journal of Colloid and Interface Science, 173: p. 181-5.
- [25]. Yasar, E., 1994, Bor Minerallerinin Elektrostatik ve Elektrokinetik Özellikleri. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Eylül, İstanbul, Türkiye.
- [26]. Yegül, E., E, 2007, Bor Zenginleştirme Tesislerinde Ara Ürün Tenörlerinin Arttırılması İçin Yöntemlerin İncelenmesi, Hacettepe Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, Ankara,Türkiye, 137s.
- [27]. DPT, 2001, 8. Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu, Enerji Hammaddeleri Alt Komisyonu Jeotermal Enerji Çalışma Grubu raporu.
- [28]. Güyagüler, T., 2001, Türkiye Bor Potansiyeli, 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, Türkiye, 18-27.
- [29]. G. Binnig, C.F.Q., C. Gerber, 1986, Atomic force microscope. Physical Review Letters, 56: p. 930–933.
- [30]. Binnig, G., Quate, C.F., Gerber, Ch., 1986, Atomic force microscope. Phys. Rev. Lett., 56: p. 930–933.
- [31]. Cappella, B. and G. Dietler, 1999, Force-distance curves by atomic force microscopy. Surface Science Reports, 34(1–3): p. 1-104.

- [32]. Url4: <http://nanoturkiye.tr.gg/>.
- [33]. Celik, U., 2011, *Sıvıda Çalışan Atomik Çözünürlüklü Yüzeye Değmeyen Atomik Kuvvet Mikroskobu*, in *Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, İleri Teknolojiler Ana Bilim Dalı*. İstanbul Teknik Üniversitesi: İstanbul.
- [34]. Şahin, R., 2009, *Çoklu Frekanslı Atomik Kuvvet Mikroskobu ve Uygulamaları*. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [35]. Neugirg, B.R., et al., 2016, *Long-range interaction forces between 1,3,5-cyclohexanetrissamide fibers in crossed-cylinder geometry*. Polymer, 102: p. 363-371.
- [36]. Sharma, A. and R. Khanna, 1999, *Pattern formation in unstable thin liquid films under the influence of antagonistic short-and long-range forces*. The Journal of chemical physics, 110(10): p. 4929-4936.
- [37]. Israelachvili, J.N. and P.M. McGuiggan, 1990, *Adhesion and short-range forces between surfaces. Part I: New apparatus for surface force measurements*. Journal of Materials Research, 5(10): p. 2223-2231.
- [38]. Ciraci, S., et al., 1992, *Theoretical study of short-and long-range forces and atom transfer in scanning force microscopy*. Physical Review B, 46(16): p. 10411.
- [39]. R.J.Stokes, D.F.E., 1997, *Fundamentals of Interfacial Engineering*. Wiley-Vch, New York.
- [40]. J.Philip, O.M.-M., F.L.Calderon, J.Bibette, 1997, *Colloidal force measurement in the presence of a polyelectrolyte*. 30 p. 2798-2803.
- [41]. Van Oss, C.J., 2006, *Interfacial forces in aqueous media*. CRC press.
- [42]. Çelik, M.S., 2004, *Electrokinetic behavior of clay surfaces*. Interface Science and Technology, 1: p. 57-89.
- [43]. V.A.Parsegian, D.G., 1972, *On the electrostatic interaction across a salt solution between two bodies bearing unequal charges*. Biophys.J., 12: p. 1192-1204.
- [44]. Oss, C.J.v., 1994, *Interfacial Forces in Aqueous Media*. Marcel Dekker, New York.
- [45]. Ruiz-Cabello, F.J.M., et al., 2014, *Electric double-layer potentials and surface regulation properties measured by colloidal-probe atomic force microscopy*. Physical Review E, 90(1): p. 012301.
- [46]. Bhattacharjee, S., 2016, *DLS and zeta potential, What they are and what they are not?* Journal of Controlled Release, 235: p. 337-351.

- [47]. Valleau, J. and G. Torrie, 1982, *The electrical double layer. III. Modified Gouy–Chapman theory with unequal ion sizes*. The Journal of Chemical Physics, 76(9): p. 4623-4630.
- [48]. Oldham, K.B., 2008, *A Gouy–Chapman–Stern model of the double layer at a (metal)/(ionic liquid) interface*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 613(2): p. 131-138.
- [49]. Kaszuba, M., et al., 2010, *High-concentration zeta potential measurements using light-scattering techniques*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 368(1927): p. 4439-4451.
- [50]. *Su ve atıksu mühendisliği / Water and wastewater engineering*, 2016 <http://slideplayer.biz.tr/slide/9564849/>.
- [51]. Grahame, D.C., 1947, *The electrical double layer and the theory of electrocapillarity*. Chemical reviews, 41(3): p. 441-501.
- [52]. Atak, S., 1990, *Flotasyon: İlkeleri ve Uygulaması*.İTÜ.
- [53]. Malvern Instruments Ltd. Printed in England, 2008. Zetasizer Nano User Manual.
- [54]. Kahraman, M., 2011, *Proteinlerin Yüzeyde Zenginleştirilmiş Raman Saçılmasıyla Tayini için Yeni Yöntemlerin Geliştirilmesi*, in Kimya. İstanbul Teknik Üniversitesi: İstanbul.
- [55]. F.M.Fowkes, 1964, *Attractive forces at interfaces* Industrial and Engineering Chemistry, 56: p. 40-52.
- [56]. C.J.van Oss, R.J.G.a.M.K.C., 1986, *The role of van der Waals forces and hydrogen bonds in “hydrophobic interactions” between biopolymers and low energy surfaces*. Journal of Colloid and Interface Science, 111: p. 378-390.
- [57]. Yazar, B., 1973, *Düşük Tenörlü Kolemanit Cevherinin Flotasyon Yolu Ile Zenginleştirilmesi*.
- [58]. Hancer, M., Celik, M.S.and J.D. Miller, 2001, *The significance of interfacial water structure in soluble salt flotation systems*. Journal of Colloid and Interface Science 235(1): p. 150-161.
- [59]. Ozdemir, O., et al., 2007, *Water structure and its influence on the flotation of carbonate and bicarbonate salts*. Journal of Colloid and Interface Science, 314(2): p. 545-551.

- [60]. Ozdemir, O., 2008, *Surface chemistry in the flotation of trona and other soluble carbonate salts*, in *PhD Thesis in Metallurgical Engineering*. University of Utah: Utah, Salt Lake City.
- [61]. Miller, J.D., M.R. Yalamanchili, and J. Kellar, 1992, *Surface charge of alkali halide particles as determined by laser-doppler electrophoresis*. *Langmuir*, 8(5): p. 1464-1469.
- [62]. Ozdemir, O., et al., 2009a, *Contact angle and bubble attachment studies in the flotation of trona and other soluble carbonate salts*. *Minerals Engineering*, 22(2): p. 168-175.
- [63]. Celik, M., M. Hancer, and J.D. Miller, 2002, *Flotation chemistry of boron minerals*. *Journal of colloid and interface science*, 256(1): p. 121-131.
- [64]. Yazar, B., 1973, *Düşük Tenörlü Kolemanit Cevherinin Flotasyon Yolu ile Zenginleştirilmesi*. Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik İH. Kongresi, Ankara, 571-588. .
- [65]. Ucar, A. and M. Yargan, 2009, *Selective separation of boron values from the tailing of a colemanite processing plant*. *Separation and Purification Technology*, 68(1): p. 1-8.
- [66]. Koca, S. and M. Savas, 1998, *Zeta potentials of colemanite and realgar*. in *Proceedings of the 7th Int. Mineral Processing Symposium*. 5-7 Eylül, İstanbul, Türkiye.
- [67]. Fuerstenau, M.C., J.D. Miller, and M.C. Kuhn, *Chemistry of Flotation*. 1985: Soc of Mining Engineers of AIME.
- [68]. Somasundaran, P. and L. Huang, 2000, *Adsorption/aggregation of surfactants and their mixtures at solid-liquid interfaces*. *Advances in colloid and interface science*, 88(1): p. 179-208.
- [69]. Zhang, R. and P. Somasundaran, 2006, *Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces*. *Advances in colloid and interface science*, 123: p. 213-229.
- [70]. Taş, O.Ö., 2010, *Emet Espey Bor Tesisi İnce Gölet Atıklarının Kolon Flotasyonu İle Zenginleştirilebilirliğinin Araştırılması*, in *Maden Mühendisliği Anabilim Dalı*. Dumlupınar Üniversitesi.
- [71]. Öteyaka, B., 2007, *Flotasyon Prensipleri, Yüksek Lisans Ders Notları*, in *DPÜ, Maden Mühendisliği Bölümü, Kütahya, Türkiye*.

- [72]. Özkan S. G., A.M.S., Veasey T. J., 1993, *Emet Kolemanit Cevheri Üzerindeki Flotasyon Çalışmaları*, in *Türkiye 13. Madencilik Kongresi, 10-14 Mayıs, Türkiye*. p. 453-458.
- [73]. Veeramasuneni, S., et al., 1996, *Adsorption of model collector colloids at the surface of colemanite as characterized by optical and atomic force microscopy*. *Changing Scopes in Mineral Processing*: p. 215-220.
- [74]. Ozkan, S. and A. Acar, 2004, *Investigation of impact of water type on borate ore flotation*. *Water research*, 38(7): p. 1773-1778.
- [75]. Kerenciler, S., 2009, *Emet Espey Bor Tesisi İnce Gölet Atıklarının Jameson Flotasyon Kolonunda Zenginleştirilebilirliğinin Araştırılması*. DPÜ FBE Yüksek Lisans Tezi, Kütahya, Türkiye.
- [76]. Gül, A., Y. Kaytaz, and G. Önal, 2006, *Beneficiation of colemanite tailings by attrition and flotation*. *Minerals engineering*, 19(4): p. 368-369.
- [77]. Somasundaran, P. and S. Krishnakumar, 1997, *Adsorption of surfactants and polymers at the solid-liquid interface*. *Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, 123: p. 491-513.
- [78]. Kaytaz, Y., G. Önal, and A. Güney, 1997, *Bigadiç Kolemanit atıklarının değerlendirilmesi*. I. Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu: p. 238-249.
- [79]. Doğan, M., et al., 1997, *Bigadiç ve Kestelek bor atıklarının ısıtma işlemi, elektrostatik ayırma ve flotasyon ile zenginleştirme olanaklarının araştırılması*. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu: p. 76-85.
- [80]. *Quantum Mechanics*. 2016, <https://global.britannica.com/science/quantum-mechanics-physics>.
- [81]. Schrödinger, E., 1926, *Quantisierung als eigenwertproblem*. *Annalen der physik*, 385(13): p. 437-490.
- [82]. Young, D., 2004, *Computational chemistry: a practical guide for applying techniques to real world problems*.: John Wiley & Sons.
- [83]. Hohenberg, P. and W. Kohn, 1964, *Inhomogeneous electron gas*. *Physical review*, 136(3B): p. B864.
- [84]. Kohn, W. and L.J. Sham, 1965, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. *Physical review*, 140(4A): p. A1133.
- [85]. Sholl, D. and J.A. Steckel, *Density functional theory: a practical introduction*. 2011: John Wiley & Sons.

- [86]. Kan, H., 2013, *NiMnIn Mikrotopaklarının Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi İle Elektronik ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi*, in Fizik. Pamukkale Üniversitesi.
- [87]. Dodecylamine hydrochloride, [cited 2016; Available from: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dodecylamine_hydrochloride.
- [88]. *Url5*: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/56846185#section=Top>.
- [89]. Li, Z.Y., et al., 2015, *Zeta potential at the root surfaces of rice characterized by streaming potential measurements*. Plant and Soil, 386(1-2): p. 237-250.
- [90]. *Url6*: http://www.horiba.com/scientific/products/particle_characterization/technology/zeta-potential/.
- [91]. Eral, H. and J. Oh, 2013, *Contact angle hysteresis: a review of fundamentals and applications*. Colloid and polymer science, 291(2): p. 247-260.
- [92]. Yuan, Y. and T.R. Lee, 2013, *Contact angle and wetting properties*, in *Surface science techniques*. Springer. p. 3-34.
- [93]. Loeb, G.I. and M.E. Schrader, 2013, *Modern approaches to wettability: theory and applications*. Springer Science & Business Media.
- 94. Good, R.J., and van Oss, C. J. , 1992, *Modern Approaches to Wettability: Theory and Applications*. Eds: M. E. Schrader, and G. Loeb, Plenum Press, New York, pp. 1-27.
- [95]. Nguyen, A.V., 1994, *The collision between fine particles and single air bubbles in flotation*. J. Colloid Interface Sci., 162(1): p. 123-8.
- [96]. Glembockij, V.A., 1953, *The time of attachment of air bubbles to mineral particles in flotation and its measurement*. Izv. Akad. Nauk SSSR (OTN), No. 11: p. 1524-1531.
- [97]. Su, L., Z. Xu, and J. Masliyah, 2006, *Role of oily bubbles in enhancing bitumen flotation*. Minerals Engineering, 19(6-8): p. 641-650.
- [98]. Ye, Y., S.M. Khandrika, and J.D. Miller, 1989, *Induction-time measurements at a particle bed*. International Journal of Mineral Processing, 25(3-4): p. 221-40.
- [99]. Ye, Y. and J.D. Miller, 1988, *Bubble/particle contact time in the analysis of coal flotation*. Coal Prep. (Gordon & Breach), 5(3-4): p. 147-66.
- [100]. Yoon, R.H. and J.L. Yordan, 1991, *Induction time measurements for the quartz-amine flotation system*. Journal of Colloid and Interface Science, 141(2): p. 374-83.

- [101]. Gu, G., et al., 2003, *Effects of physical environment on induction time of air-bitumen attachment*. International Journal of Mineral Processing, 69(1-4): p. 235-250.
- [102]. Albijanic, B., et al., 2010, *A review of induction and attachment times of wetting thin films between air bubbles and particles and its relevance in the separation of particles by flotation*. Advances in Colloid and Interface Science, 159(1): p. 1-21.
- [103]. Dai, Z., D. Fornasiero, and J. Ralston, 1999, *Particle-Bubble Attachment in Mineral Flotation*. J. Colloid and Interface Sci, 217(1): p. 70-76.
- [104]. Gu, G., et al., 2003, *Effects of physical environment on induction time of air-bitumen attachment*. Int. J. Miner. Process., 69(1-4): p. 235-250.
- 105. Meyer, G. and N.M. Amer, 1988, *Novel optical approach to atomic force microscopy*. Applied physics letters, 53(12): p. 1045-1047.
- [106]. Drelich, J., Long, J. and Yeung, A, 2007, *Determining Surface Potential of the Bitumen-Water Interface at Nanoscale Resolution using Atomic Force Microscopy*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 85(625-634).
- [107]. V.A.Parsegian, D.G., 1972, *On the electrostatic interaction across a salt solution between two bodies bearing unequal charges*. Biophys.J., 12: p. 1192-1204.
- [108]. Israelachvili, J., *Intermolecular and Surface Forces*. Vol. 2nd ed. 1992, San Diego: Academic Press Inc.
- [109]. Kresse, G. and J. Furthmüller, 1996, *Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set*. Computational Materials Science, 6(1): p. 15-50.
- [110]. Kresse, G. and J. Furthmüller, 1996, *Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set*. Physical Review B, 54(16): p. 11169-11186.
- [111]. Dassault Systèmes, *BIOVIA Materials Studio 8.0*, San Diego, 2016.
- [112]. Karaaağlıoğlu I.E., Ö.Ö., Karatas D., Özdemir O., Karakas F.,Boylu M., Celik M.S., 2016, *How Gangue Minerals in Colemanite Ore Affect Arsenic Removal During Its Calcination*, in *15th International Mineral Processing Symposium*. Istanbul-Turkey, October 19-21, 2016 p. 790-800.
- [113]. Bayca, S.U., F. Kocan, and Y. Abali, 2014, *Dissolution of colemanite process waste in oxalic acid solutions*. Environmental Progress & Sustainable Energy, 33(4): p. 1111-1116.

- [114]. Colak, M., C. Helvacı, and M. Maggetti, 2000, *Saponite from the Emet colemanite mines, Kutahya, Turkey*. Clays and Clay Minerals, 48(4): p. 409-423.
- [115]. Helvacı, C., 2005, *Batı Anadolu'da arsenik ile bor mineralleri ilişkisi ve sağlığa etkileri*. 1. Tıbbi Jeoloji Sempozyumu: p. 1-3.
- [116]. Van Olphen, H., Fripiat, J.J., 1978, *Data handbook for clay minerals and other non-metallic minerals: Data prepared under the auspices of OECD and Clay Mineral Society*.
- [117]. Url6: <http://www.etimaden.gov.tr/files/files/bigadic-kolemanit.pdf>.
- [118]. Url7: <http://www.etimaden.gov.tr/files/files/kestelek-kolemanit.pdf>.
- [119]. Url8: <http://www.etimaden.gov.tr/files/files/espey-kolemanit.pdf>.
- [120]. Url9: <http://www.etimaden.gov.tr/files/files/hisarcik-kolemanit.pdf>.
- [121]. Gündoğmaz, G. and H. Güler, 2008, *Kolemanit ve diamonyum fosfatın farklı yüksek sıcaklıklarda oluşturduğu ürünlerin yapılarının karakterizasyonu*. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 10: p. 3-18.
- [122]. Celik, M.S. and F. Suner, 1995, *A Thermodynamic Analysis of the Decrepitation Process*. Thermochemica Acta, 254: p. 167-174.
- [123]. Wacławska I, S.L., Paulik J, Paulik F., 1988, *Thermal decomposition of colemanite*. Thermochem Acta, (126(C)): p. 307-318.
- [124]. Frost, R.L., et al., 2016, *Thermal analysis and infrared emission spectroscopy of the borate mineral colemanite (CaB₃O₄ (OH) 3· H₂O)*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 124(1): p. 131-135.
- [125]. Ternane, R., et al., 2002, *Introduction of boron in hydroxyapatite: synthesis and structural characterization*. Journal of alloys and compounds, 333(1): p. 62-71.
- [126]. Yarar, B., J. Barker, and S. Lefond, 1985, *Borates: economic geology and production*. AIME, New York: p. 221.
- [127]. Celik, M.S.Y., E., 1995, *Electrokinetic Properties of Some Hydrated Boron Minerals*. Journal of Colloid and Interface Science, 173(1): p. 181-185.
- [128]. Sahinkaya, H.U. and A. Ozkan, 2011, *Investigation of shear flocculation behaviors of colemanite with some anionic surfactants and inorganic salts*. Separation and purification technology, 80(1): p. 131-139.

- [129]. Ozkan, S.G. and C. Gungoren, 2012, *Enhancement of colemanite flotation by ultrasonic pre-treatment*. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 48(2): p. 455-462.
- [130]. Yasar, E., Gulgonul, I., Kaytaz, Y., Çelik, MS., , 1994, *Electrokinetic Properties of Boron Minerals*. in Progress in Mineral Processing Technology, Proceedings of 5th International Mineral Processing Symp., pp:131-134, Cappadocia, Türkiye.
- [131]. Akın, Y. and M. Çelik, 1995, *Montmorillonit tipi killerin elektrokinetik davranışı*. Köse H, Kızıl MS (eds), 1: p. 21-22.
- [132]. Özmetin, C., et al., 1996, *A semiempirical kinetic model for dissolution of colemanite in aqueous CH₃COOH solutions*. Industrial & engineering chemistry research, 35(7): p. 2355-2359.
- [133]. Ceyhun, I., et al., 1999, *Dissolution kinetics of colemanite in chlorine saturated water*. Theoretical foundations of chemical engineering, 33(3): p. 253-257.
- [134]. Temur, H., et al., 2000, *The kinetics of dissolution of colemanite in H₃PO₄ solutions*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 39(11): p. 4114-4119.
- [135]. Rao, S.R., 2004, *Hydrophobicity and contact angle*, in *Surface Chemistry of Froth Flotation*. Springer. p. 351-384.
- [136]. Ralston, J. and G. Newcombe, *Static and dynamic contact angles*. 1992: Elsevier.
- [137]. Koca, S. and M. Savas, 2004, *Contact angle measurements at the colemanite and realgar surfaces*. Applied Surface Science, 225(1-4): p. 347-355.
- [138]. Burdukova, E. and J. Laskowski, 2009, *Effect of insoluble amine on bubble surfaces on particle-bubble attachment in potash flotation*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 87(3): p. 441-447.
- [139]. Burdukova, E., J. Laskowski, and G. Forbes, 2009, *Precipitation of dodecyl amine in KCl-NaCl saturated brine and attachment of amine particles to KCl and NaCl surfaces*. International Journal of Mineral Processing, 93(1): p. 34-40.
- [140]. Cao, Q., et al., 2011, *Bubble attachment time and FTIR analysis of water structure in the flotation of sylvite, bischofite and carnallite*. Minerals Engineering, 24(2): p. 108-114.
- [141]. Wu, Z., et al., 2016, *Some physicochemical aspects of water-soluble mineral flotation*. Advances in Colloid and Interface Science, 235: p. 190-200.
- [142]. Ananthapadmanabhan, K.P., Somasundaran, P., and Healy, T. W., 1979, SME Trans, 266, 2003.

- [143]. Smith, R. and A. Martell, 1975, *Critical stability constants Vol. 2 Plenum Press*. New York London.
- [144]. Yalamanchili, M. and J. Miller, 1994, *Discussion: Flotation of boron minerals*. Minerals and Metallurgical Processing, 11(2): p. 121.
- [145]. Socrates, G., 1994, *Infrared Characteristics Group Frequencies*. Wiley, New York
- [146]. Gerrard, W., 1961, *Organic chemistry of boron*. Academic Press, San Diego, CA.
- [147]. Akin, Y., Hancer, M., Celik, M. S., and Miller, J. D., 2000, *Interaction of Amine with Borate Species in Boron Flotation Pulps*, in *SME Annual Meeting Preprint* Number 00–38: Salt Lake City.
- [148]. Drelich J. , K.L.M., *Atomic Force Microscopy in Adhesion Studies*. CRC Press, Taylor & Francis Group. 2005.
- [149]. Hawthorne, P.C.B.a.F.C., 1993, *Hydrogen Bonding in Colemanite an X-RAY and Structure-Energy Study*. Canadian Mineralogist, 31: p. 297-304.
- [150]. Andersen, H.J. *Chem. Phys.* 72, 2384 (1980).

EKLER

Kolemanit mineralinin POSCAR dosyası [149]:

Kolemanit yapısı

1.0

8.7119998932	0.0000000000	0.0000000000
0.0000000000	11.2469997406	0.0000000000
-2.0952280386	0.0000000000	5.7192920403

Ca B O H

4 12 28 20

Direct

0.634800017	0.211060002	0.736639977
0.365199983	0.788940012	0.263360023
0.365199983	0.711059988	0.763360023
0.634800017	0.288940012	0.236639977
0.334300011	0.212599993	0.313600004
0.665699959	0.787400007	0.686399996
0.665699959	0.712599993	0.186399996
0.334300011	0.287400007	0.813600004
0.039700001	0.170900002	0.162200004
0.960299969	0.829100013	0.837800026
0.960299969	0.670899987	0.337799996
0.039700001	0.329100013	0.662199974
0.220699996	0.170900002	0.162200004
0.779299974	0.829100013	0.837800026
0.779299974	0.670899987	0.337799996
0.220699996	0.329100013	0.662199974
0.981800020	0.246749997	0.315600008
0.018200001	0.753250003	0.684399962

0.018200001	0.746749997	0.184399992
0.981800020	0.253250003	0.815600038
0.188600004	0.231399998	0.138999999
0.811399996	0.768599987	0.861000001
0.811399996	0.731400013	0.361000001
0.188600004	0.268599987	0.638999999
0.342200011	0.148000002	0.509800017
0.657799959	0.851999998	0.490199983
0.657799959	0.648000002	0.990199983
0.342200011	0.351999998	0.009800017
0.087200001	0.055580001	0.270999998
0.912800014	0.944419980	0.728999972
0.912800014	0.555580020	0.229000002
0.087200001	0.444420010	0.771000028
0.920199990	0.163900003	0.927600026
0.079800002	0.836099982	0.072400004
0.079800002	0.663900018	0.572399974
0.920199990	0.336099982	0.427599996
0.166800007	0.077000000	0.697200000
0.833199978	0.922999978	0.302800000
0.833199978	0.577000022	0.802800000
0.166800007	0.423000008	0.197200000
0.613699973	0.018700000	0.900799990
0.386300027	0.981299996	0.099200010
0.386300027	0.518700004	0.599200010
0.613699973	0.481299996	0.400799990
0.925000012	0.085000001	0.870000005
0.075000003	0.915000021	0.129999995
0.075000003	0.584999979	0.629999995
0.925000012	0.414999992	0.370000005
0.333999991	0.898999989	0.669000030
0.666000009	0.101000004	0.330999970

0.666000009	0.398999989	0.830999970
0.333999991	0.601000011	0.169000030
0.079999998	0.025000000	0.699000001
0.920000017	0.975000024	0.300999999
0.920000017	0.524999976	0.800999999
0.079999998	0.474999994	0.199000001
0.700999975	0.975000024	0.010000000
0.299000025	0.025000000	0.990000010
0.299000025	0.474999994	0.490000010
0.700999975	0.524999976	0.509999990
0.515999973	0.986999989	0.919000030
0.484000027	0.013000000	0.080999970
0.484000027	0.486999989	0.580999970
0.515999973	0.513000011	0.419000030

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Dilek ŞENOL ARSLAN
Doğum Yeri	Sivas
Doğum Tarihi	10.06.1984
Uyruğu	☒ T.C. ☐ Diğer:
Telefon	05397993900
E-Posta Adresi	dilekssenol@gmail.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Cumhuriyet Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Maden Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	2008

Yüksek Lisans	
Üniversite	Cumhuriyet Üniversitesi
Enstitü Adı	Mühendislik Fakültesi
Anabilim Dalı	Maden Mühendisliği
Programı	Cevher Hazırlama
Mezuniyet Tarihi	2011

Doktora	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Maden Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Maden Mühendisliği Programı
Mezuniyet Tarihi	2017

Makale ve Bildiriler	
SCI,SSCI,AHCI İndekslerine Giren Dergilerde Yayımlanan Makaleler	
Cebeci Y., Sonmez I., Senol D., Şenol Arslan D., "Optimization of Coal Flocculation with an Anionic Flocculant Using A Box-Wilson Statistical Design Method", Physicochemical Problems of Mineral Processing, vol.50, pp.811-822, 2014	
Hakemli Kongre/Sempozyum Bildiri Kitaplarında Yer Alan Yayınlar	
Senol Arslan D., Özdemir O., Celik M.S., "Investigation of Thermal Behaviour of Hisarcik and Espey Colemanites", 18 th International Metallurgy & Materials Congress, Istanbul, Türkiye, 29 Eylül - 1 Ekim 2016, pp.284-284	

Senol Arslan D., Drelich J.W., Özdemir O., Çelik M.S., "Determination of Isoelectric Point for Colemanite from AFM ForceMeasurements", XVth International Mineral Processing Symposium , Istanbul, Türkiye, 19-21 Ekim 2016, pp.37-42

Senol Arslan D., Drelich J.W., Özdemir O., Celik M.S., Odegard G.M., "Determination of Crystal Structure of Colemanite Using Density Functional Theory (DFT)", 6th International Conference on Computer Applications in the Minerals Industries, Istanbul, Türkiye, 5-7 Ekim 2016, pp.187-190

Senol Arslan D., Güngören C., Güven O., Baktarhan Y., Özkan Ş.G., Özdemir O., "Effect of Monovalent Sodium and Potassium Ions on the Settlement of Fine Coal Processing Plant Tailings", 16th International Symposium on Environmental Issues and Waste Management In Energy and Mineral Production, Istanbul, Türkiye, 5-7 Ekim 2016, pp.136-141

Güngören C., Senol Arslan D., Güven O., Baktarhan Y., Özkan Ş.G., Özdemir O., "Use of Divalent Calcium and Magnesium Ions on Solid-Liquid Separation of Fine Coal Tailings", 16th International Symposium on Environmental Issues and Waste Management In Energy and Mineral Production, Istanbul, Türkiye, 5-7 Ekim 2016, pp.170-175

Güngören C., Baktarhan Y., Demir İ., Senol Arslan D., Özdemir O., Özkan Ş.G., "Evaluation of Coal Preparation Plant Tailings by Ultrasonic Flotation", 16th International Symposium on Environmental Issues and Waste Management In Energy and Mineral Production, Istanbul, Türkiye, 5-7 Ekim 2016, pp.160-165

Senol Arslan D., Çinku K., Özdemir O., Chen H., Celik M.S., "Coating Mechanism of Gold Particles onto Sepiolite", Proceedings of the 5th International Conference on Nanotechnology: Fundamentals and Applications, Prag, CEK CUM., 11-13 Ağustos 2014, pp.75-7

Senol Arslan D., Karataş D., Tosuncuk S.G., Öztürk M., Çinku K., Özdemir O., et al., "Application of Density Functional Theory (DFT) To Adsorption of Azo Dyes on Modified Sepiolite Surfaces", Proceedings of 14th International Mineral Processing Symposium – Kuşadası, Turkey, 2014, Aydın, Türkiye, 15-17 Ekim 2014, pp.963-968

Senol D., Yekeler M., "Grinding Kinetics Of Some Boron Minerals By A Laboratory Ball Mill", XV. Balkan Mineral Processing Congress, BULGARISTAN, 12-16.06.2013, vol.1, pp.64-167

Diğer Yayınlar/Ansiklopedide Yazılan Konular

Senol Arslan D., Drelich J.W., Celik M.S., Özdemir O., Odegard G.M., "DFT Simulation of Colemanite Surface", NSF IUCRC Annual Review of Projects and Industrial Advisory Board Meeting, Center for Novel High Voltage/Temperature Materials and Structures, , Michigan Technological University, Houghton, MI, U.S.A, 2015

