

CEVHER HAZIRLAMA İŞLEMLERİNDE YÜZEY GERİLİMİ VE TEMAS AÇISI ÖLÇÜMÜNÜN GENEL BİR DEĞERLENDİRMESİ

Selma DÜZYOL¹

ÖZET

Madencilik endüstrisinde cevher hazırlamanın önemi büyüktür. Flotasyon, flokülasyon, dispersiyon, aglomerasyon gibi ıslanabilirliğe bağlı işlemlerde minerallerin bazı fizikokimyasal özelliklerinden faydalanılmaktadır. Mineral hidrofobitesi, ıslanmayla ilişkili olup uygulanan zenginleştirme yöntemlerinin başarısını oldukça etkilemektedir. Islanmayla ilişkili zenginleştirme yöntemleri sulu ortamda gerçekleştirilmekte olup sıvının yüzey gerilimi kullanılan kimyasalların etkisiyle değişebilmekte ve dolayısıyla bu değer de tespit edilmesi temas açısı kadar önemli olmaktadır. Bu çalışmada yüzey gerilimi ve temas açısı hakkında bilgi verilmiş, ölçüm yöntemleri anlatılmış ve örnek bir uygulama ile konuya dikkat çekilmesi hedeflenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Yüzey Gerilimi, Temas Açısı, Islanabilirlik, Hidrofobite

ABSTRACT

The mineral processing has a great importance in the mining industry. Some physicochemical properties of minerals are utilized on wettability-based processes such as flotation, flocculation, dispersion, agglomeration. Mineral hydrophobicity is associated with the wettability and highly affects the success of the enrichment methods employed. The wettability-based enrichment methods are carried out in an aqueous medium and the surface tension of the liquid can vary by the influence of the chemicals used, and the determination of this value is thus as important as the contact angle. In this study, the information was given about the surface tension and the contact angle together with their measurement methods and it is also aimed to draw attention to the subject in concern with a case study.

Keywords: Surface Tension, Contact Angle, Wettability, Hydrophobicity

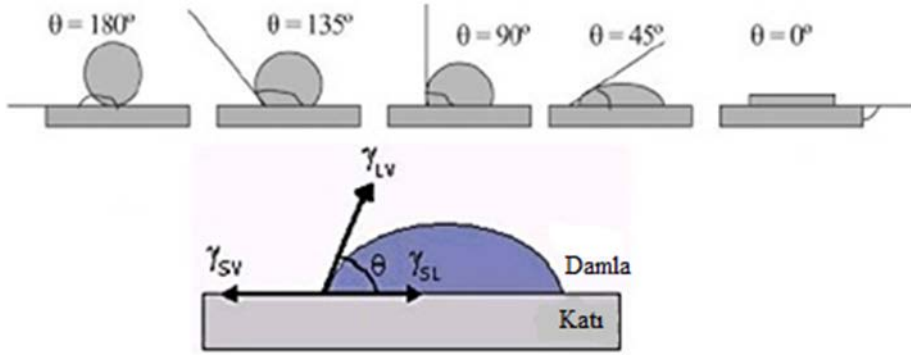
1. GİRİŞ

Madencilik endüstrisi içerisinde yer alan cevher hazırlama işlemlerinde, özellikle ince taneli cevherlerin ekonomik olarak kazanımında uygulanan yöntemler başlıca flotasyon, makaslama flokülasyonu, yağ aglomerasyonu olarak sayılabilir (Yarar, 1988; Somasundaran, 1980; Capes ve Darcovich, 1984; Laskowski, 1992; Düzyol, 2009). Günümüzde yaygın olarak kullanılan flotasyon yöntemi, süspansiyondaki mineral yüzeylerinin uygun reaktiflerle muamele edildikten sonra bazı mineral yüzeylerinin havaya karşı (hidrofobik), bazı mineral yüzeylerinin ise suya karşı (hidrofilik) seçimli yaklaşmalarından faydalanılarak birbirinden

¹ Doç.Dr., Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, 42075, Konya, e-mail: selmad@selcuk.edu.tr

ayrılması işlemidir. Makaslama flokülasyonu ise flotasyon yöntemine benzer olarak, hidrofobik tanelerin uygun şartlarda bir araya getirilerek kazanılmasıdır. Flotasyon ve makaslama flokülasyonundan farklı olan yağ aglomerasyonunda da yine tanelerin hidrofobik olması istenir. Yağ aglomerasyonunda, yeterli hidrofobisiteye sahip tanelerin, uygun yağların bağlayıcılık etkisiyle biraya getirilmesiyle oluşan yapının (aglomerat) boyut farklılığından faydalanılarak kazanılması söz konusudur. Bahsedilen bu yöntemlerde minerallerin fizikokimyasal yüzey özellik farklılıklarından faydalanılmakla birlikte tane hidrofobisitesi oldukça önemli olmaktadır (Fuerstenau ve ark., 1991).

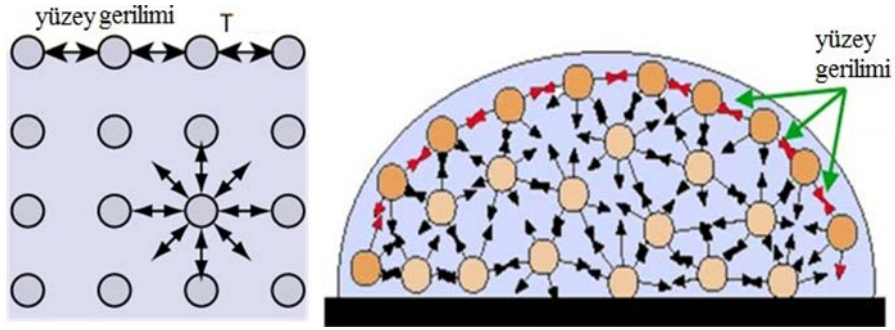
Hidrofobisite, bir mineralin hava-severliğinin ölçüsü olup, çoğunlukla temas açısı (θ) ile değerlendirilir. Katı, sıvı ve havadan oluşan üçlü faz sisteminde, sıvının parlatılmış veya preslenmiş katı yüzeyinde oluşturduğu statik haldeki açı, temas açısı olarak tanımlanır (Şekil 1). Bu açının artması durumunda katı yüzeyi, sıvı tarafından ıslatılmamakta dolayısıyla katı yüzeyi hidrofobik olarak ifade edilmektedir. Yüksek temas açısı, katının daha hidrofobik olduğu anlamına gelmektedir.



Şekil 1. Katı yüzeyinde sıvının oluşturduğu farklı temas açılarının gösterimi

Yüzey gerilimi (γ), iki faz arasındaki ara yüzeyin birim miktarda artışı ile yapılan tersinir iş şeklinde tanımlanmakta olup sıvıların yüzey gerilimi, çoğunlukla sıvı yüzeyinde birim uzunluktaki herhangi bir çizgi ile 90° 'lik açı yapan kuvvet olarak ifade edilmektedir. Her ne kadar yüzey gerilimi olarak ifade edilse de, bir ara yüzey söz konusu olup yüzey gerilimi ile ara yüzey gerilimi aynı anlamı taşımaktadır.

Bir sıvının molekülleri arasındaki kohezyon kuvveti, moleküllerin her yöne doğru çekilmesini sağlar. Ancak sıvı yüzeyinde (hava ile temas eden yüzeylerinde), karşı kuvvetler olmadığından, moleküller sıvının içine doğru çekilmeye çalışılır (adezyon kuvveti). Bu durum, hava ile temas eden yüzeyin mümkün olduğunca küçülmesine ve küre şeklini almasına dolayısıyla yüzey alanının minimum duruma gelmesine neden olur (Şekil 2). Sıvının yüzeyini küçültme gayretine, yüzey gerilimi denir. Bir sıvının yüzeyinin genişletilmesiyle, molekülleri yeni yüzeye itmek için bir iş yapılmış olur. Bunun için de bir enerji harcamak gerekir. Bu da dyn/cm veya mN/m olarak ifade edilir (Birdi, 2009).



Şekil 2. Sıvı yüzeyinde moleküllerin dengesizliğinden kaynaklanan yüzey gerilimi.

Statik haldeki katı yüzeyinde bulunan sıvı damlacığının oluşturduğu temas açısı, ilk olarak Thomas Young (1805) tarafından ara yüzey gerilmeleri ile ifade edilmiştir. Üç fazın (katı, sıvı ve hava) dengede olduğu durumda ara yüzey gerilmeleri toplamı sıfıra eşit olmakta ve temas açısı;

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (1)$$

olarak bulunur. Burada; γ_{SV} , γ_{SL} ve γ_{LV} sırasıyla katı-hava, katı-sıvı ve sıvı-hava ara yüzey gerilmelerini ifade etmekte olup Eşitlik 1, “Young Eşitliği” olarak bilinmektedir.

Ölçülebilen bir büyüklük olan γ , kullanılan kimyasal reaktiflerin varlığı ile kolayca değişebildiğinden cevher zenginleştirme işlemlerinde temas açısı kadar önemlidir. Bu nedenle, bu çalışmada γ ve θ 'nın ölçülmesi hakkında genel bir değerlendirme yapılmıştır.

2. ÖLÇÜM YÖNTEMLERİ

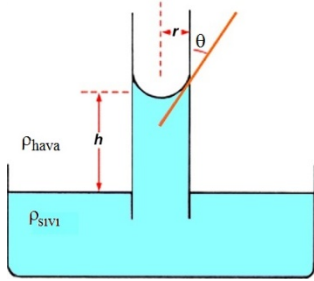
Cevher zenginleştirme işlemlerinde oldukça yaygın olarak uygulanan flotasyon yönteminde, katı, sıvı ve havadan oluşan üç fazlı sistem söz konusudur. Yağ aglomerasyonu yönteminde ise bu sistemi, katı, sıvı ve yağ meydana getirmektedir. Kullanılan zenginleştirme yöntemlerinden bağımsız olarak minerallerin ıslanabilme özellikleri ön plana çıkmakta ve zenginleştirme işleminin başarısını etkilemektedir. Benzer şekilde kullanılan sıvının (ki bu sıvı genellikle içinde kimyasallar olan seyreltik bir su çözeltisidir) yüzey gerilimi de minerallerin ıslanmasını etkilemektedir.

2.1. Ara Yüzey Gerilimi Ölçüm Yöntemleri

2.1.1. Kılcalda (kapilerde) yükselme yöntemi:

Bir cam kılcal tüp sıvıya daldırıldığında sıvı, tüp içerisinde belli bir seviyeye kadar yükselir (Şekil 3). Bunun sebebi, sıvı ile kılcal tüp arasındaki adezyon kuvvetinin sıvının molekülleri arasındaki kohezyon kuvvetinden daha fazla olmasıdır. Sıvı yerçekimi kuvveti ile dengeleninceye kadar yükselmeye devam eder ve tüp cidarlarını ıslatır (temas açısı 90 °den küçükse). Sıvının tamamen tüp cidarlarını ıslattığı durumda $\theta=0^\circ$ ve $\cos\theta=1$ olur ve bu durumda yüzey gerilimi, tüp içerisindeki sıvı ile sıvı yüzeyi arasındaki yükseklik farkından

faizdalanılarak aşağıdaki Eřitikten (2) hesaplanır. Burada hesaplanan yüzey gerilimi, sıvının havaya karşı olan yüzey gerilimidir (Bartell ve Osterhof, 1927).



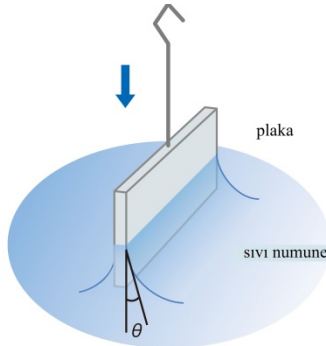
$$\gamma = \frac{1}{2} r h \rho g \quad (2)$$

Burada;
 h: sıvı yüksekliği (cm),
 r: kılcal tüp yarıçapı (cm)
 ρ: sıvı yoğunluğu (g/mL),
 g: 981 (cm/sn²)

Şekil 3. Kılcalda yükselme yöntemi ile yüzey geriliminin belirlenmesi.

2.1.2. Plaka Yöntemi (Wilhelmy Plate):

Bu yöntemde, sıvının içine daldırılan lamel şeklindeki platin plakanın (Wilhelmy plakası) bir ucu, terazinin kefesine bağlanır (Şekil 4). Plaka, sıvı yüzeyi ile temas ettiğinde sıvı tarafından yukarı doğru ısıtılır (Wilhelmy, 1863). Bu durumda yüzey gerilimi plakanın çevresine etki eder ve çekme kuvvetinin (F) tespit edilmesiyle sıvının yüzey gerilimi Eşitlik 3' ten belirlenir.



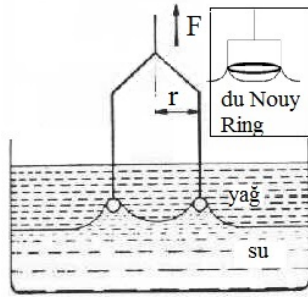
$$\gamma = \frac{F}{2(d+w)\cos\theta} \quad (3)$$

Burada;
 F: plaka üzerinde etkili kuvvet (dyn)
 d: plaka genişlięi (cm)
 w: plaka uzunluęu (cm)
 θ: temas açısı (°), pratikte nadiren ölçülebilir tam ıslanma durumunda 0 kabul edilir

Şekil 4. Plaka yöntemi ile yüzey geriliminin belirlenmesi.

2.1.3. Halka-Koparma Yöntemi (Du Noüy Ring Tensiyometresi):

Yüzey ve ara yüzey gerilimi ölçümlerinde yaygın olarak kullanılan bu yöntemde, platinden yapılmış özel bir deney aparatı kullanılır (Harkins ve Jordan, 1930; Freud ve Freud, 1930). Bu halka aparatın, yüzey veya ara yüzeye paralel olarak daldırılması ve tekrar dikey yönde çekilmesi sırasında sıvının yüzey gerilimi, halka üzerinde bir kuvvet meydana getirir. Alet, halkanın sıvıdan koparılması için gerekli olan kuvvetin yüzey/ara yüzey gerilimi ile orantılı olması esasına göre ölçüm yapar (Şekil 5). Yüzey veya ara yüzey gerilimi Eşitlik 4' ten hesaplanır.



$$\gamma = \frac{FC}{2(2\pi r)} \quad (4)$$

Burada;
 F: halka üzerinde etkili kuvvet (dyn)
 r: halkanın yarıçapı (cm)
 C: düzeltme faktörü

Şekil 5. Halka- koparma yöntemi ile yüzey geriliminin belirlenmesi.

2.1.4. Damla Ağırlığı Yöntemi:

Yarıçapı bilinen bir pipetin kullanıldığı bu yöntemde, pipetten damlatılan damlanın ağırlığı nedeniyle kopmasından hareketle sıvının yüzey geriliminin hesaplanması esasına dayanmaktadır (Amberg, 1946). Sıvının yüzey gerilimi, r yarıçaplı pipetten (Şekil 6) düşen damlanın ağırlığı ölçülerek Eşitlik 5'ten hesaplanır. Pratikte, pipetin ucunda bir miktar sıvının düşmeden kaldığı gözlenerek, eşitlikteki düzeltme faktörü ilave edilmiştir. Uygulamada tek bir damlanın kütesinin belirlenmesi zor olduğundan genellikle 50-100 damla sayılarak tartılır ve buradan tek bir damla ağırlığına geçilir.



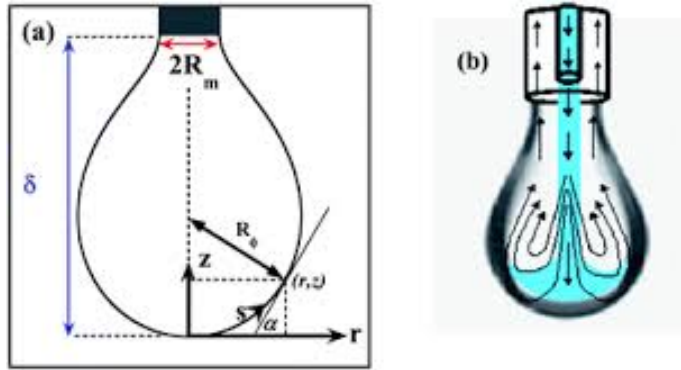
$$\gamma = \frac{Fmg}{2\pi r} = \frac{FV\rho g}{2\pi r} \quad (5)$$

Burada;
 m: damlanın kütlesi (g),
 r: pipet yarıçapı (cm)
 V: damlanın hacmi (ml veya cm³)
 ρ: sıvı yoğunluğu (g/ml),
 F: düzeltme faktörü (r/V^{1/3})

Şekil 6. Damla ağırlığı yöntemi ile yüzey geriliminin belirlenmesi.

2.1.5. Asılı Damla Yöntemi (Pendant Drop):

Çapı belirli bir iğnenin ucundan dikey yönde aşağı bırakılan sıvı, özel bir şekil alır (Şekil 7). Sıvının yoğunluğu, miktarı ve yüzey gerilimi, asılı damlanın şeklini belirler. Bu şekil analiz edilerek yüzey ve ara yüzey gerilimi değeri belirlenebilir (Kingery, 1959). Asılı damla yöntemi, plakaları kolaylıkla ıslatmayan, erimiş polimerleri ve iki sıvı arasındaki ara yüzey gerilimini ölçen yüksek derecede yapışkan sıvılar için bile kolaylıkla uygulanabilir.

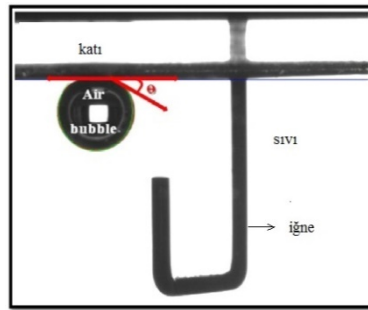


Şekil 7: Asılı damla tekniği ile yüzey geriliminin belirlenmesi.

2.2. Temas Açısı Ölçüm Yöntemleri

2.2.1. Hapsedilmiş Kabarcık Yöntemi (Captive Bubble):

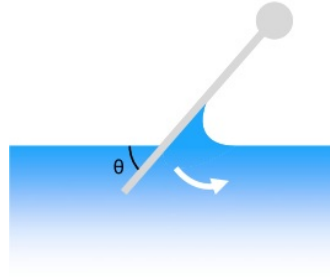
Taggart ve ark (1930) tarafından geliştirilen bu yöntemde, sıvı içerisinde bulunan katının alt yüzeyine hapsedilen hava kabarcığının oluşturduğu temas açısı ölçülebilir. Çok az miktardaki hava (yaklaşık 0.05 ml), sıvı içerisinde bulunan katının alt yüzeyine özel bir iğne yardımıyla tutturularak temas açısı oluşturulur (Şekil 8). Burada, katı yüzeyinin mümkün olduğu kadar yatay olması önemlidir. Ancak fazla sıvı kullanımı, katının sıvı içerisinde şişme ve dağılması söz konusu olabilmektedir.



Şekil 8. Hapsedilmiş kabarcık yöntemi ile temas açısının belirlenmesi.

2.2.2. Eğik Plaka Yöntemi (Tilting Plate):

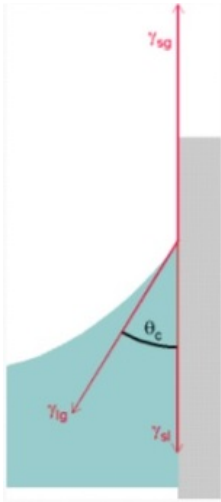
Adam ve Jasop (1925) tarafından geliştirilen bu yöntemde, dikdörtgen şeklinde bir plaka bir kenarından sıvı yüzeyinde sabit bir şekilde tutturulur. Daha sonra plakanın serbest olan ucu, ağızına kadar sıvı dolu bir kabin içine bir kenarından daldırılır ve bu esnada plakanın her iki yüzeyinde sıvı tarafından bir eğrilik oluşur. Plakanın bir yüzeyindeki eğrilik, Şekil 9'daki gibi dik duruma gelinceye kadar yavaşça sıvı içinde döndürülür ve plaka üzerinde oluşan açı belirlenir (Yuan ve Lee, 2013). Bu yöntem ile çok küçük temas açılarının ($< 10^\circ$) ölçülebilmesi mümkündür (Spreece ve ark., 1957).



Şekil 9. Eğik plaka yöntemi ile temas açısının belirlenmesi.

2.2.3. Wilhelmy Denge Yöntemi (Wilhelmy Balance):

Wilhelmy denge yöntemi (Wilhelmy, 1863), katı bir numunede temas açısının dolaylı olarak ölçülebildiği yaygın bir tekniktir. İnce, pürüzsüz, dikey bir plaka bir sıvı ile temasa getirildiğinde, ağırlığındaki değişim bir denge yoluyla tespit edilir (Şekil 10). Denge üzerinde tespit edilen kuvvet değişikliği, yüzdürme kuvveti ve ıslatma kuvvetinin bir kombinasyonudur (yerçekimi kuvveti aynı kalır). Toplam tespit edilen dengedeki değişimden Eşitlik 6 ile temas açısı belirlenir. Böylece, sıvının yüzey gerilimi ve plakanın çevresi biliniyorsa, temas açısı değeri kolayca hesaplanabilir.



$$F = \gamma P \cos \theta - V \Delta \rho \quad (6)$$

Burada;

P: plaka çevresi,

V: yer değiştiren sıvı hacmi

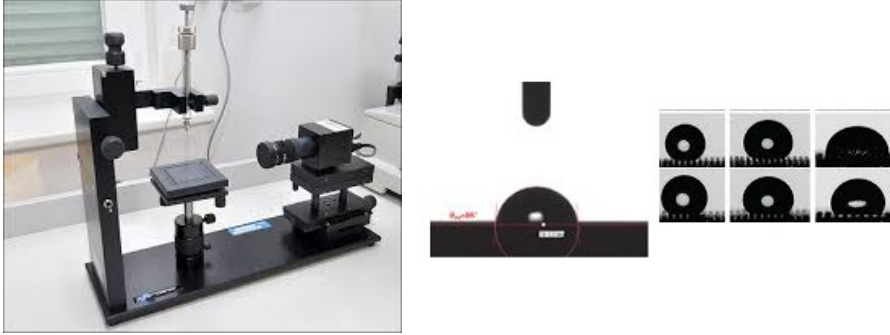
$\Delta \rho$: sıvı-hava yoğunluk farkı

Şekil 10. Wilhelmy denge yöntemi ile temas açısının belirlenmesi.

2.2.4. Gonyometre ile Durağan Damla Ölçümü (Sessile Drop):

Temas açısı ölçümünde oldukça yaygın kullanılan bu yöntem, sıvı damlasının düz bir yüzey üzerinde dengede olduğu durumda üç fazlı temas noktasındaki teğet açısının doğrudan ölçümüne dayanmaktadır. İlk olarak Bigelow ve ark. (1946) tarafından cilalanmış yüzeyler üzerindeki çeşitli sıvıların temas açısını ölçmek için tasarlanan basit bir gonyometre, Zisman

tarafından 1960 yılında geliştirilerek ticari olarak üretilmeye başlanmış ve günümüzde farklı firmalar tarafından da üretilmektedir (Şekil 11).



Şekil 11. Temas açısı ölçüm cihazı (gonyometre)

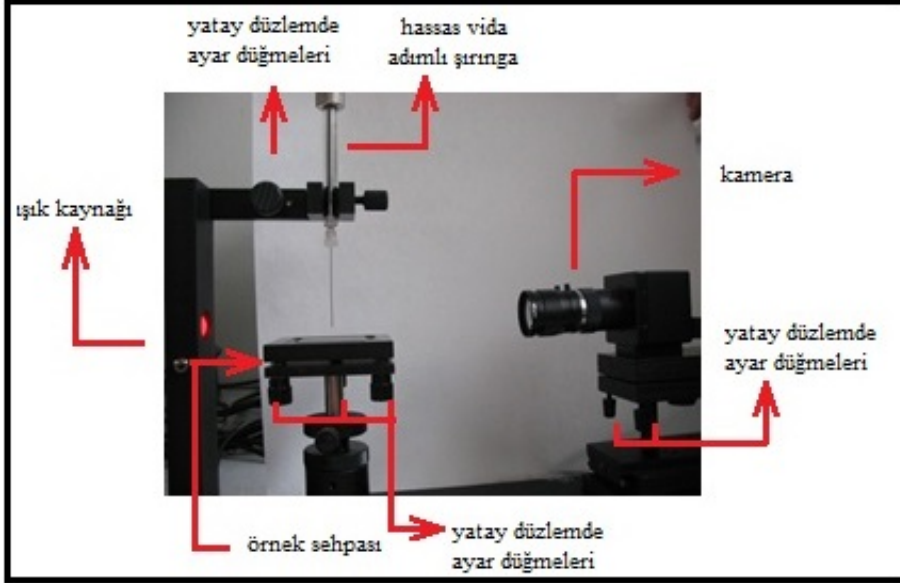
Gonyometre ile cihaz üzerinde uygun yere yerleştirilmiş katı üzerine özel şırıngadan damlatılan sıvının oluşturduğu temas açısının ölçümü, bir kamera yardımıyla alınan görüntü üzerinde gerçekleştirilir. Özel şırınga ve kamera sayesinde dinamik temas açılarının da ölçülmesi mümkündür. Çok az miktarlarda sıvı kullanılması ve çok küçük yüzeylerde temas açısının ölçülmesine olanak sağlamasına rağmen, kullanıcının tecrübesine göre hatalı ölçüm yapılma olasılığı fazladır.

3. GONYOMETRE İLE YÜZEY GERİLİMİ VE TEMAS AÇISI ÖLÇÜMÜ- ÖRNEK UYGULAMA

3.1. Gonyometre ile Yüzey Gerilimi Ölçümü

Gonyometre ile yoğunluğu bilinen sıvıların yüzey ve ara yüzey gerilimlerinin kolaylıkla ölçülmesi mümkündür. Bu çalışmada örnek olarak verilen uygulamada kullanılan cihaz; kamera, örnek sehpa, ışık kaynağı ve şırıngadan oluşmaktadır (Şekil 12).

Bu cihazla yüzey gerilimi ölçmek için, sıvı hassas şırınganın içine çekilir. Şırınganın temiz olmasına yani bir önceki ölçümden kalan sıvıdan arındırılmış olmasına dikkat edilmelidir. Şırınga cihaz üzerine yerleştirildikten sonra kamera ayarlanarak, kameranın bağlı olduğu bilgisayar ekranında görüntü netleştirilir. Gerekli ayarlamalar yapıldıktan sonra sıvı, şırınganın ucundan yavaşça sarkıtılmaya başlanır. Daha sonra cihazın kayıt düğmesine basılır ve damla şırınganın ucundan kopana kadar sarkıtılmaya devam edilir. Bu sırada kamera, kullanıcının daha önceden belirlemiş olduğu zaman aralıklarında sarkan damlanın görüntüsünü alarak kaydetmektedir. Alınan görüntü sayısı yapılan işlemin hassasiyetine ve kullanıcının tecrübesine bağlıdır. Damla koptuktan sonra görüntü alma işlemi kesilir ve kaydedilen görüntüler içerisinden damlanın şırıngadan kopmadan hemen önceki görüntüsü seçilerek hesaplama kısmına geçilir. Cihazın bu görüntüden elde ettiği şekil faktörü ile yazılımında bulunan eşitlikten, sıvının yüzey gerilimi değerini hesaplar ve mN/m şeklinde ekrana verir. Cihaz yüzey gerilimini, görüntü üzerinde eğri uydurulmasıyla elde edilen şekil faktöründen hesaplandığı için seçilen görüntünün doğru olması son derece önemlidir. Aksi takdirde hatalı sonuçlar elde edilmesi kaçınılmazdır.



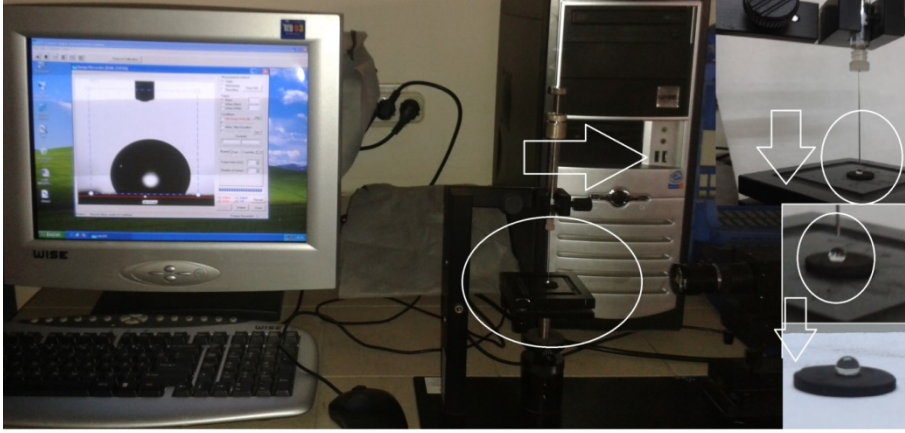
. Şekil 12. Temas açısı ve yüzey gerilimi ölçümü yapabilen bir gonyometre.

3.2. Gonyometre ile Temas Açısı Ölçümü

Parlatılmış veya preslenmiş yüzeyler üzerinde temas açısı ölçümleri gerçekleştirilebilmektedir. Ancak ölçülen açının doğru olması için, katı yüzeyinin mümkün olduğunca düz ve pürüzsüz olması gerekmektedir. Aksi halde katı yüzeyinden kaynaklanan sorunlar, ya temas açısının yanlış hesaplanmasına ya da sıvı yüzeyinin kirlenmesi neticesinde temas açısının tespit edilememesine yol açabilir.

Temas açısı ölçümü için, hazırlanmış olan numune cihazın örnek sehпасına yerleştirilerek kameranın bağlı olduğu bilgisayar üzerinden izlenen görüntü netleşinceye kadar gerekli ayarlamalar yapılır. Daha sonra katı numune üzerine şırınga ile su damlatılır. Statik temas açısının ölçümü için, katı, sıvı ve havadan oluşan üç fazın dengeye gelmesi beklenir. Dengeye geldikten sonra cihazın kayıt düğmesine basılır. Alınan görüntü üzerinde gerekli ayarlamalar yapıldıktan sonra hesaplama kısmına geçilir. Cihaz, bu damlanın görüntüsü üzerine eğri uydurarak elde ettiği şekil faktörünü kullanarak temas açısını θ_{sol} ve $\theta_{sağ}$ olmak üzere, derece cinsinden ekrana verir. Numune yüzeyinde herhangi bir eğrilik olması durumunda ölçülen bu iki açı, birbirinden farklı olacaktır. Numune yüzeyinin düz olmadığı durumlarda, örnek sehпасının altındaki düğmeler kullanılarak yüzey olabildiğince yatay eksene paralel ayarlanmalıdır. Şekil 13'te örnek bir uygulama görülmektedir (Düzyol ve Şensöğüt, 2015).

Temas açısı ölçümü de yüzey gerilimi ölçümünde olduğu gibi kullanıcıya oldukça bağlıdır ve ayarlamalar dikkatli bir şekilde tecrübeli kişiler tarafından yapılmazsa ölçülen açıların doğruluğu tartışılır.



Şekil 13. Gonyometre ile temas açısı ölçümüne örnek bir uygulama

4. SONUÇ

Cevher hazırlamada ıslanabilirliğe bağlı olan işlemlerde, minerallerin ıslanabilirliklerini belirleyen parametreler olan temas açısı ve yüzey gerilimi oldukça önemlidir. Temas açısının yüksek olması yüksek hidrofobisiteyi ifade ettiğinden, zenginleştirme işlemlerinin başarısını da arttırmaktadır. Özellikle flotasyon, yağ aglomerasyonu işlemlerinde minerallerin yüksek hidrofobisiteye sahip olması istenir. Bu sayede, uygulanan zenginleştirme yönteminde istenilen mineralin kazanılması ile yüksek verimlere ulaşılabilir. Benzer şekilde yüzey gerilimi de kullanılan reaktifler nedeniyle değişebilmektedir. Yüzey geriliminin ölçülerek kontrol altında tutulması dolayısıyla minerallerin ıslanabileceği kritik seviyelerin altına inmesinin engellenmesi mümkündür. Sonuç olarak bu çalışmada bahsedilen temas açısı ve yüzey gerilimi parametrelerin doğru olarak ölçülmesi, uygulamada istenilen hassasiyetin elde edilmesi açısından son derece önemlidir.

KAYNAKLAR

- [1] Adam, N.K., Jessop, G.J., 1925, Angles of contact and polarity of solid surfaces, Chem. Soc., 127, 1863–1868.
- [2] Amberg, C.R., 1946, Effect of molybdenum and other oxides on surface tension of silicate melts and on properties of refractories and abrasives, J Am Ceram Soc, 29, 87–93.
- [3] Bartell, F.E., Osterhof, H.J., 1927, Determination of the wettability of a solid by a liquid, Ind. Eng. Chem., 19, 1277–1280.
- [4] Bigelow, W.C., Pickett, D.L., Zisman, W.A., 1946, Oleophobic monolayers. 1. Films adsorbed from solution in non-polar liquids, J. Coll. Sci., 1, 513–538.
- [5] Birdi, K.S., 2009, Surface and Colloid Chemistry, in: Handbook of Surface and Colloid Chemistry, K.S. Birdi, (ed.), CRC Press, New York., 1–43.

- [6] Capes, C.E., Darcovich, K.,1984, A survey of oil agglomeration in wet fine coal processing, *Powder Technology*, 40, 43–52.
- [7] Düzyol, S., 2009, Cevher Hazırlamada Islanabilirliğe Dayanan İşlemlerde Hidrofobisite ve Yüzey Geriliminin Etkisi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, Türkiye.
- [8] Düzyol, S., Şensöğüt, C., 2015, The relation between hydrophobic flocculation and combustion characteristics of coal, *Fuel Processing Technology*, 137, 333–338.
- [9] Freud, B.B., Freud, H.Z., 1930, A theory of the ring method for the determination of surface tension, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 5, 1772–1782.
- [10] Fuerstenau, D.W., Diago, J., Williams, M.C., 1991, Characterization of the wettability of solid particles by film flotation 1. Experimental investigation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 60, 127–144.
- [11] Harkins, W.D., Jordan, H.F., 1930, A method for the determination of surface and interfacial tension from the maximum pull on a ring, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 5, 1751–1772.
- [12] Kingery, W.D., 1959, Surface tension of some liquid oxides and their temperature coefficients, *J Am Ceram Soc.*, 42, 6–10.
- [13] Laskowski, J.S., 1992, Oil assisted fine particle processing, In: *Colloid Chemistry in: Mineral Processing*, J.S. Laskowski and J. Ralston (eds.), Elsevier, New York, 361–394.
- [14] Somasundaran, P., 1980, Principles of flocculation, dispersion, and selective flocculation, in: *Fine Particle Processing*, P. Somasundaran, (ed.), AIME, New York, 947–975.
- [15] Spreece, A.L., Rutkowski, C.P., Gaines, G.L. Jr., 1957, Apparatus for the Measurement of Small Contact Angles between Liquids and Solids, *Rev. Sci. Instrum.*, 28, 636–637.
- [16] Taggart, A.F., Taylor, T.C., Ince, C.R., 1930, Experiments with Flotation Agents, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.*, 87, 285–386.
- [17] Wilhelmy, L., 1863, Ueber die abhangigkeit der capillaritats-constanten des alkohols von substanz und gestalt des benetzten festen korpers, *Annalen der Physik und Chemie (Leipzig)*, 119, 6, 177–217.
- [18] Yazar, B., 1988, Gamma flotation: a new approach to flotation, using liquid–vapor surface tension control, in: *Developments in Mineral Processing*, S.H. Castro and J. Alvarez (eds.), Elsevier, New York, 4164 p.
- [19] Young, T., 1805, An essay on the cohesion of fluids, *Philos. Trans. R. Soc. London*, 95, 65–87.
- [20] Yuan, Y., Lee, T.R. 2013, Contact Angle and Wetting Properties, in: *Surface Science Techniques*, G. Bracco, B. Holst (eds.), Springer Series in Surface Sciences, 51, 1–33.