

# Sodyum ve potasyum feldspatların seçimli ayırımında NaCl'nin etki mekanizması

İlhan GÜLGÖNÜL, Mehmet Sabri ÇELİK\*

İTÜ Maden Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, 34469, Ayazağa, İstanbul

## Özet

Günümüzde yüksek içerikli Na-feldspat veya K-feldspat içeren cevherler tükenmiştir. Bu ürünleri barındıran cevher yataklarından her ikisinin de seçimli olarak endüstrinin istediği standartlarda kazanılması gerekmektedir. Benzer fizikokimyasal özelliklere sahip olmaları, bu minerallerin seçimli olarak birbirinden ayrılabilmesi için tek zenginleştirme yönteminin flotasyon olduğunu göstermektedir. Bu amaçla Na ve K iyon seçtif elektrotları ile albit ve mikroklinden çözeltiye geçen ve çözültiden mineral üzerine adsorplanan  $Na^+$  ve  $K^+$  iyon miktarları ölçülmüştür. Çıkarılan adsorpsiyon izotermi üzerinde iyon değiştirme ve iyon adsorpsiyon bölgeleri tesbit edilerek Na-feldspat ile K-feldspatın seçimli olarak birbirinden ayrılmasının etki mekanizması olarak açıklanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Feldspat, mikroklin, albit, flotasyon, adsorpsiyon, zenginleştirme.

## The mechanism of NaCl action on the selective separation of Na-feldspars and K-feldspars

### Abstract

Albite (Na-Aluminum Silicate) and microcline (K-Aluminum Silicate) are the major commercial feldspar minerals. Over 90 % of the feldspar minerals are utilized in glass and ceramics industry. While K-feldspar is mainly used in ceramics industry, Na-feldspar is used in glass industry. Feldspars are also used in plastics, paint and welding electrodes. The ratio of K/Na and the presence of colored impurities such as Fe, Ti dictate the quality of feldspar. High grade Na-feldspar and K-feldspar are currently found in limited quantities. Therefore, these products meeting the quality standards of industry must be supplied from the mixed ore deposits of both minerals. Because of similar physicochemical properties, the only enrichment method to selectively separate Na and K feldspars is flotation. In our past studies, microflotation was studied in the presence of mono and multivalent salts in order to understand the mechanism of selective separation between Na and K feldspars. In this context, Na and K ions selective electrodes are used to determine the concentrations of Na and K ions released in to the solution from albite and microcline and those adsorbed ions onto the minerals surfaces. Adsorption isotherms were constructed and regions identifying ion adsorption and ion exchange are delineated with the aim of determining the mechanism of selective separation of Na and K feldspars from each other.

**Keywords:** Feldspars, microcline, albite, flotation, adsorption, beneficiation.

---

\*Yazışmaların yapılacağı yazar: Mehmet Sabri ÇELİK. celik@itu.edu.tr; Tel: 285 63 45.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Maden Fakültesi'nde tamamlanmış olan "Sodyum ve potasyum feldspatların katyonik flotasyon yöntemiyle ayırımında tek ve çift değerlikli iyonların etki mekanizmaları" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 14.07.2004 tarihinde dergiye ulaştırılmış, 20.07.2004 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.12.2005 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

## Giriş

Feldspatlar yerkabuğunun yaklaşık olarak %60'ını oluşturmaktadırlar. Ticari mineralleri Na-feldspat (albit) ile K-feldspat (ortoz-mikroklin) olan granitler, siyenitler ve pegmatitlerde önemli miktarlarda bulunmaktadır. Genel olarak feldspat üretiminin %90-95'i cam ve seramik sektöründe tüketilmektedir. K-feldspat seramik sanayinde, Na feldspat ise cam sanayinde kullanılmaktadır. Ayrıca boya, plastik ve kaynak elektrot üretiminde de kullanılan önemli endüstriyel hammaddelerdir. Bu kullanım alanlarındaki feldspatın kalitesi, Na/K oranı ve Fe, Ti gibi renk verici empüritelerin varlığı ile değerlendirilir.

Farklı mineraller olan albit ve mikroklin oluşum itibarıyla aynı matriks içerisinde yer alırlar. Bu nedenle benzer fizikokimyasal özelliklere sahip olmaları, selektif olarak birbirinden ayrılmaları ancak flotasyon ile mümkündür. Feldspat zenginleştirilmesinde, kuvars ve Fe, Ti gibi renk verici empüriteler zenginleştirme yöntemleriyle (gravite, manyetik ayırma, flotasyon) uzaklaştırılabilmektedir (Sümer ve Kaya, 1995; Çelik vd., 1998; Karagüzel 2000; Kangal ve Güney, 2002). Ancak kullanım yerinin teknolojik gereği olarak Na-feldspat ile K-feldspatın birbirinden ayrılması gerekir. Bu ayırım konusunda birçok çalışma yapılmış fakat uygulamada pek başarılı olunamamıştır. Literatürde iki Rus (Yanis, 1968; Klyachin vd., 1969) ve bir Amerikan (Katayanagi, 1974) patenti bulunmaktadır. Yine Manser (1975), K-feldspatın Na-feldspattan seçimli olarak ayrılabilirliğini iddia etmiştir. Son yılların en detaylı çalışması olan Demir ve diğerleri (2001a, 2001b, 2001c, 2002, 2003a ve 2003b) hem doğal pH'da hem de HF içeren düşük pH'larda G-TAP varlığında NaCl ile albiti bastırıp buna karşılık mikroklini yüzdürmeyi başarmışlardır.

Bu selektif ayırımı sağlayan mekanizmayı açıklayabilmek için  $\text{Na}^+$  iyonlarının albit ve mikroklin yüzeyine adsorplanma şeklinin bilinmesi gerekmektedir. Zira feldspatlar su içerisinde bünyelerinde bulunan sodyum, potasyum, silis, alüminyum ve bazı eser elementler çözeltiyeye geçerken, çözeltilde bulunan bazı iyonlar da feldspat üzerine adsorplanmaktadır. Bu durum iyon değiştirme ve/veya iyon adsorpsiyonu olarak karşımıza çıkmaktadır.

Feldspat çözünmesi ile ilgili olarak Aagard ve Helgeson (1982) ve Helgeson ve diğerleri (1984), feldspat çözünmesinde asidik koşullarda bünyelerinde bulunan  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  ve  $\text{Ca}^{+2}$  gibi yüksek valanslı katyonların  $\text{H}^+$  veya  $\text{H}_3\text{O}^+$  protonları ile iyon değiştirdikleri ve Al-O ile Si-O bağlarının da hidrolize uğradıklarını belirtmektedirler. Chou ve Wollast (1985) feldspat çözünürlüğünün üç adımda gerçekleştiğini belirtmektedir. İlk adımda  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  ve  $\text{Ca}^{+2}$  gibi alkali iyonların asidik ortamda  $\text{H}^+$  veya  $\text{H}_3\text{O}^+$  iyonu ile çok kısa sürede iyon değiştirerek hidrojen feldspatın oluştuğunu, ikinci adımda ise hızlı bir şekilde tabakalardan Na ve K boşalması ile özellikle yüzeyde Si ve Al birikimine neden olduğunu, son adımda ise katı-sıvı ara yüzeyinde artık tabakanın yavaş çözünmesi taze feldspat tabaka sınırından iyonların difüzyonu ile desteklenerek kararlı bir yapı ile çözünme dengeye ulaştığını belirtmektedirler. Buradaki ilk iki reaksiyon hızlı son reaksiyon ise yavaş olmaktadır.

Hem asidik hem de bazik ortamlarda feldspat çözünme hızı pH'ya son derece bağlı olduğu ancak nötr pH'larda veya nötr pH'ya yakın bölgelerde (5.7-7.5) pH'dan bağımsız ve kesin olarak farklı mekanizmanın var olduğu belirtilmektedir (Chou ve Wollast, 1985; Knauss ve Wolery, 1986; Murphy ve Helgeson, 1987; Amrhein ve Suarez, 1992). Demir (2001a) tarafından yapılan çözünürlük çalışmalarında; NaCl konsantrasyonuna bağlı olarak ortama geçen  $\text{K}^+$  iyon miktarı albitte artarken mikroklinde azaldığını bulmuştur.

Bu çalışmada Na ve K iyon selektif elektrotları ile albit ve mikroklin üzerinde çözünürlük ölçümleri yapılmıştır.  $1 \times 10^{-2}$  M NaCl konsantrasyonunda katı miktarı ve süreye bağlı yapılan  $\text{Na}^+$  iyon miktar ölçümleri saf suda yapılanlarla karşılaştırılmıştır. Değişen tuz konsantrasyonuna bağlı olarak ölçülen  $\text{Na}^+$  iyon miktarları ile de çözeltilerden mineral üzerine adsorplanan iyon miktarları bulunarak adsorpsiyon izotermi çıkarılmıştır. Bu izotermi üzerinde iyon değiştirme ve iyon adsorpsiyon bölgeleri tespit edilerek Na-feldspat ile K-feldspatın seçimli olarak birbirinden ayrılmasının etki mekanizması açıklanmıştır.

## Deneysel çalışmalar

### Malzeme

Bu çalışmada Aydın-Çine yöresinden alınan saf albit ve mikroklin numuneleri kullanılmıştır. Tablo 1’de kimyasal analizleri verilen bu minerallerin saf oldukları görülmektedir. Numuneler önce çekiçle kırılmış ve daha sonra kademeli olarak agat havanda öğütülerek –53 mikron altına indirilmiştir. Ayrıca deneylerde Fluka firmasının ürettiği %99 saflıkta NaCl ve saf su kullanılmıştır.

### Yöntem

Deneyler %5 katı oranında ve istenilen elektrolit konsantrasyonlarında süspansiyonlar hazırlanarak bir saat boyunca 400 devir/dakikada karıştırılarak yapılmıştır. Bir saat sonunda süspansiyonlar alınıp santrifüj edilerek katı-sıvı ayrımı yapılmıştır. Üstte kalan berrak sıvı (alikit) alınarak 20 ml’lik cam şişelerde iyon konsantrasyonu ölçümleri için muhafaza edilmiştir. Bütün bu işlemlerin oda sıcaklığında (25±2 °C) yapılmasına özen gösterilmiştir.

Na<sup>+</sup> ve K<sup>+</sup> iyon miktar ölçümleri iyon selektif elektrotlarla yapılmıştır. Na<sup>+</sup> iyonu ölçümleri için Orion ROSS Sodium Glass Electrode (Model 86-11), K<sup>+</sup> iyonu ölçümleri için Orion Ion Plus Potassium Membrane Electrode (Model 97-19) kullanılmıştır Elektrot ile ölçümlerde, değerler, potansiyel (mV) olarak okunmakta ve kalibrasyon eğrisi yardımıyla hesaplanarak iyon

konsantrasyonu tayin edilmektedir. Elektrotlar, Orion Digital pH/mV Meter 611 cihazına bağlanarak kullanılmıştır.

Selektif elektrod ile ölçülen konsantrasyon değerleri son adsorbat konsantrasyonu olmakta ve adsorpsiyon yoğunlukları aşağıdaki denklem vasıtasıyla hesaplanmaktadır (Sabah, 1998).

$$\Gamma = (C_i - C_d)V / 1000m \quad (1)$$

burada  $\Gamma$  adsorpsiyon yoğunluğu (mol/g),  $C_i$  ve  $C_d$  sırasıyla ilk ve son NaCl konsantrasyonunu (mol/l),  $V$  çözelti hacmi (ml) ve  $m$  katı miktarını (g) göstermektedir.

Ayrıca Na<sup>+</sup> iyonunun 2 No.lu denklem ile (Sabah, 1998), albit ve mikroklin yüzeyindeki yerleşim alanları (Y.A.) hesaplanarak bu iyonun adsorplanma dereceleri tespit edilmiştir. Albit ve mikroklinin yüzey alanları, BET yöntemiyle yapılan ölçümler sonucu sırasıyla 0.97 m<sup>2</sup>/g ve 1.43 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur.

$$Y.A. = 10^{20} S / \Gamma_{mak} A \quad (2)$$

Burada Y.A. yerleşim alanı (Å<sup>2</sup>/iyon),  $S$  yüzey alanı (m<sup>2</sup>/gr),  $\Gamma_{mak}$  maksimum adsorpsiyonu (mol/gr), ve  $A$  avagadro sayısını (6.02x10<sup>23</sup>) göstermektedir.

Tablo 1. Albit ve mikroklinin kimyasal analizleri

	Albit %	Mikroklin %		Albit ppm	Mikroklin ppm
SiO <sub>2</sub>	68.25	65.04	Ba	15	3255
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.81	18.58	Ni	<20	<20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.08	0.08	Sr	125	267
MgO	0.02	0.01	Zr	70	<10
CaO	0.53	0.05	Y	<10	<10
Na <sub>2</sub> O	10.51	1.23	Nb	14	<10
K <sub>2</sub> O	0.17	13.24	Sc	1	<1
TiO <sub>2</sub>	0.10	<0.01	LOI	0.4	1.4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.12	<0.01	Top C	0.01	0.02
MnO	<0.01	<0.01	Top S	0.01	0.01
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.006	0.003	Toplam	100.03	100.04

## Deneysel sonuçlar ve irdelenmesi

Na-K feldspatların kimyasal ve fizikokimyasal özellikleri birbirine çok yakın olduğundan çözünürlük, pH ve süspansiyonda katı ile sıvı arasında oluşan reaksiyonlar yüzeydeki yük dengesini önemli ölçüde etkilemektedir. Dolayısıyla Na-feldspat ile K-feldspatın Na<sup>+</sup> iyonları varlığında selektif olarak ayrılmasını sağlayan mekanizmanın açıklanabilmesi için albit ve mikroklinden çözeltiye geçen Na<sup>+</sup> ve K<sup>+</sup> iyon miktarlarının yanında çözeltideki Na<sup>+</sup> iyonlarının albit ve mikroclin yüzeyine adsorplanma şeklinin de ortaya çıkarılması gerekmektedir.

İlk olarak, saf su varlığında katı konsantrasyonuna göre, albit ve mikroklinden çözeltiye geçen Na<sup>+</sup> ve K<sup>+</sup> iyon miktarları ölçülmüş olup Şekil 1'de verilmektedir. Mikroklinden (K<sub>2</sub>O:%13.24 ve Na<sub>2</sub>O:%1.23) ortama geçen K<sup>+</sup> iyon miktarları ile albitten (Na<sub>2</sub>O:%10.51 ve K<sub>2</sub>O:%0.17) ortama geçen Na<sup>+</sup> iyon miktarları hemen hemen birbirine eşit olup, katı konsantrasyonu bağlı olarak artmaktadır. Ayrıca mikroclindeki sodyum oranına bağlı olarak ortama geçen Na<sup>+</sup> iyon miktarları çok düşük seviyelerde kalırken, albitten ortama geçen K<sup>+</sup> iyon miktarları artmaktadır. %5 katı konsantrasyonunda albitten 1.68x10<sup>-4</sup> M Na<sup>+</sup>, 2.88x10<sup>-4</sup> M K<sup>+</sup>, ve mikroklinden 2.99x10<sup>-5</sup> M Na<sup>+</sup>, 1.06x10<sup>-4</sup> M K<sup>+</sup> iyonu çözeltiye geçtiği bulunmuştur. Şekil 2'de ise %5 katı miktarında zamana bağlı olarak ortama geçen iyon miktarları verilmektedir. Şekil 2'den de görüldüğü üzere ortama geçen Na<sup>+</sup> ve K<sup>+</sup> iyon miktarları süreden bağımsız olduğu ve çok kısa bir sürede çözeltiye geçtikleri anlaşılmaktadır. Wollast (1967) tarafından da belirtildiği gibi feldspatların uzun zamanda bozunma kinetiği formüle edilemeyeceği ortaya çıkmaktadır.

NaCl miktarına bağlı olarak çözeltiye geçen K<sup>+</sup> iyon miktarları Şekil 3'de verilmektedir. Mikroclin ve albitten ortama geçen K<sup>+</sup> iyon miktarı NaCl konsantrasyonu arttıkça orantılı olarak artmaktadır. Ölçülen K<sup>+</sup> iyon miktarları saf su değerlerine nazaran 10 kat artmıştır. Örneğin mikroclin de saf su varlığında ortama geçen K<sup>+</sup> iyon miktarı 1x10<sup>-4</sup> M civarında iken 1x10<sup>-1</sup> M NaCl'de 1x10<sup>-3</sup> M'a albitten ise, 5x10<sup>-6</sup> M civarında iken 1x10<sup>-4</sup> M'a çıkmaktadır. Bu da çözeltideki iyon-

ların mikroclin veya albitteki zıt iyonlar ile yer değiştirdiğinin bir kanıtı olup artış eğilimleri hemen hemen aynıdır. Ayrıca ortamın NaCl olması nedeniyle çözeltiye geçen veya mineral yüzeylerine adsorplanan Na<sup>+</sup> iyon miktarları net olarak ölçülememiştir.

Albit (Na<sub>2</sub>O %10.51 K<sub>2</sub>O %0.17) ve mikroclinin (K<sub>2</sub>O %13.24 ve Na<sub>2</sub>O %1.23) toplam sodyum ve potasyum içeriklerine göre, saf su ve NaCl varlığında çözeltiye geçen % iyon miktarları hesaplanarak Tablo 2'de verilmektedir. Çözeltiye geçen % iyon miktar sıralamaları yapıldığında;

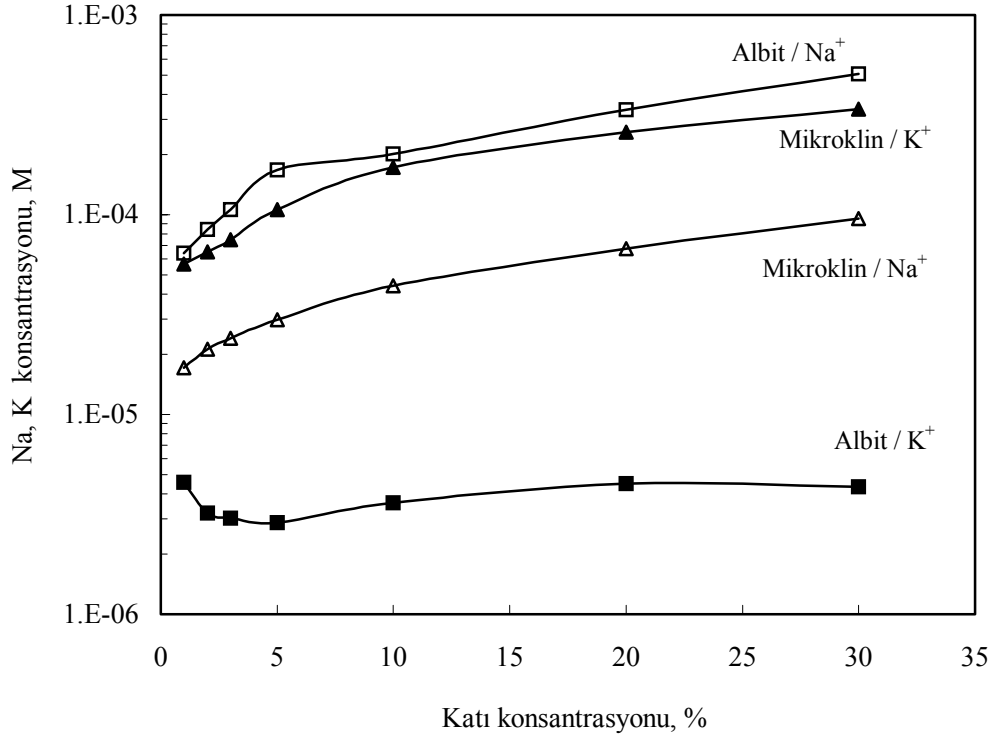
$$\text{Na}^+_{\text{Mikroclin}} = \text{K}^+_{\text{Albit}} > \text{Na}^+_{\text{Albit}} > \text{K}^+_{\text{Mikroclin}} \quad (3)$$

şeklinde olmaktadır. Burada en ilginç olanı mikroclinin Na<sub>2</sub>O içeriği albite oranla yaklaşık 8.55 kat az olmasına rağmen; açığa çıkan iyon miktarları birbirine eşit olup %0.15 civarında olmaktadır. Yine albitin K<sub>2</sub>O içeriği mikrocline oranla yaklaşık 77.88 kat az olmasına rağmen; açığa çıkan iyon miktarı 2.13 kat fazla olmaktadır. Bu sonuçlar, albit ve mikroclindeki K<sub>2</sub>O ve Na<sub>2</sub>O içeriklerinin çözeltiye geçen Na<sup>+</sup> ve K<sup>+</sup> iyon miktarlarında etkili olmadıklarını göstermektedir.

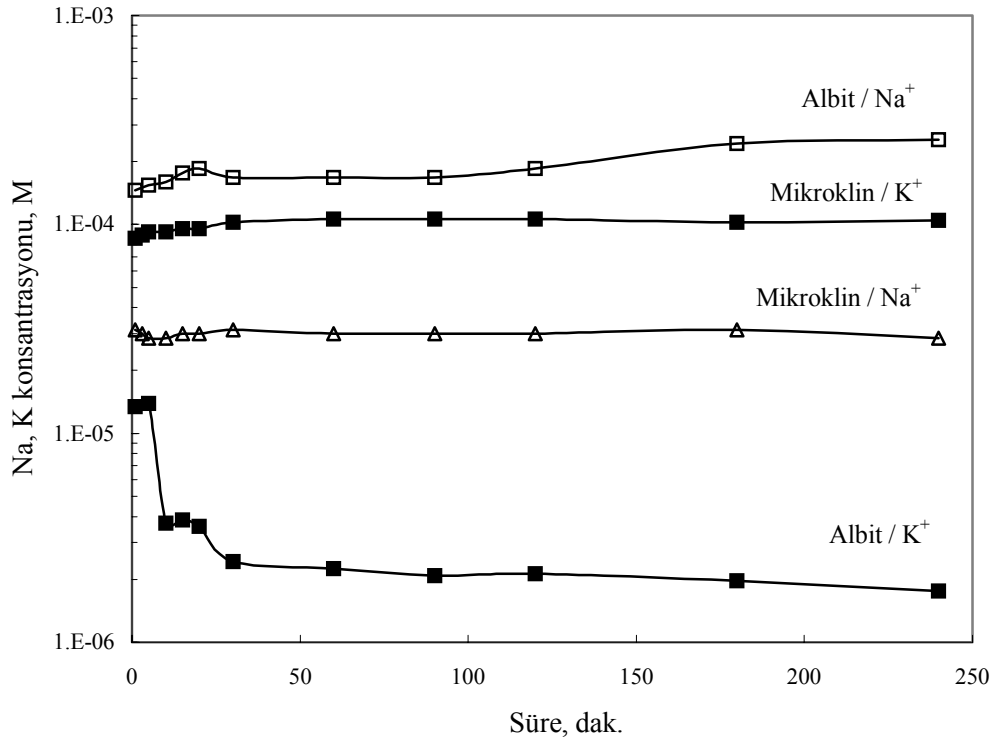
Dolayısıyla bu minerallerin kristal yapılarındaki iyon dizilimleri ve bağlanma şekilleri ile içerdikleri diğer iyonların önemli olduğunu ortaya koymaktadır. Örneğin mikroclindeki Na<sup>+</sup> miktarı çok az olmasına rağmen albitteki Na<sup>+</sup> iyonları kadar çözeltiye geçmesi bu iyonların K<sup>+</sup> iyonlarına nazaran kristal yapıda daha gevşek bağlar ile bağlandığının göstergesidir.

Albit ve mikroclin için toplayıcı reaktif bulunmadan NaCl varlığında adsorpsiyon deneyleri yapılmış ve sonuçlar Şekil 4'de verilmektedir. 1x10<sup>-3</sup> M NaCl konsantrasyonuna kadar albit ve mikroclin adsorpsiyon izotermeleri çakışmakta, daha sonra ise NaCl mikroclin üzerine daha fazla adsorplanmaktadır. Bu da literatürdeki (Demir, 2001) NaCl varlığında mikroclinin seçimli olarak yüzmesini desteklemektedir. Buna göre 10<sup>-2</sup> ile 10<sup>-1</sup> M konsantrasyon aralığında NaCl'nin mikroclin tarafından adsorplanan maksimum

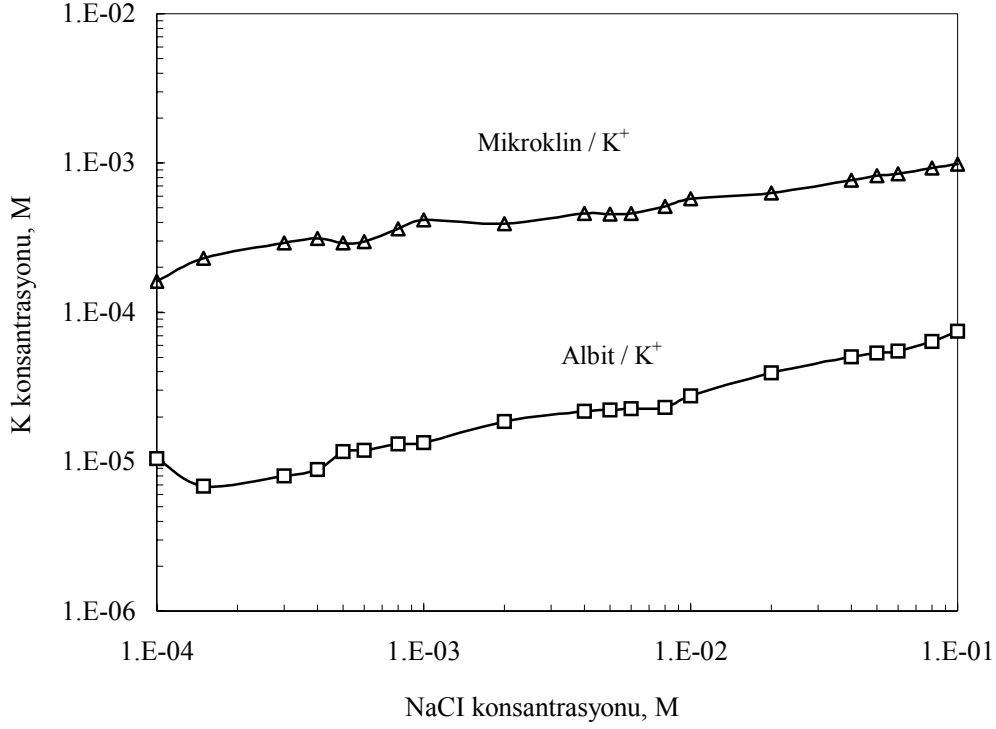
Sodyum potasyum feldspat ayrımı



Şekil 1. Katı konsantrasyonuna bağlı olarak albit ve mikroklinden saf su varlığında ortama geçen Na<sup>+</sup> ve K<sup>+</sup> iyonları



Şekil 2. Süreye bağlı olarak albit ve mikroklinden saf su varlığında ortama geçen Na<sup>+</sup> ve K<sup>+</sup> iyonları



Şekil 3. Albit ve mikroklinde NaCl konsantrasyonuna bağlı olarak çözeltiye geçen  $K^+$  iyon miktarları

Tablo 2. Toplam  $Na_2O$  ve  $K_2O$  içeriklerine göre albit ve mikroklinde saf su ve NaCl varlığında çözeltiye geçen Na ve K iyon miktarları

	Albit		Mikroklin	
	$Na^+$	$K^+$	$Na^+$	$K^+$
Saf Su	0.1	0.16	0.15	0.08
NaCl	-	2.09	-	0.34

miktarı  $\Gamma_{mak} = 5.58 \times 10^{-5}$  mol/gr olduğu tespit edilmiş ve izoterm eğrisinin bir plato oluşturduğu ve bu noktada süspansiyonun denge konsantrasyonu ise  $C_d = 9.72 \times 10^{-2}$  mol/l, albit tarafından adsorplanan maksimum miktar ise (plato değeri)  $\Gamma_{mak} = 2.83 \times 10^{-5}$  mol/g ve bu noktada ölçülen denge konsantrasyonun değeri ise  $C_d = 9.88 \times 10^{-2}$  mol/l olmaktadır. Bu verilerin 2 No.lu denkleme (Y.A.) uygulanmasıyla  $Na^+$  iyonları için albit ve mikroklin üzerine yerleşim alanları hesaplanmıştır. Yüzey alanı albit için  $0.97 \text{ m}^2/\text{g}$  ve mikroklin için ise  $1.43 \text{ m}^2/\text{g}$  alınmıştır. Maksimum adsorpsiyona göre yerleşim alanları albit için  $5.694 \text{ \AA}^2/\text{iyon}$  ve mikroklin için  $4.257 \text{ \AA}^2/\text{iyon}$  bulunmuştur.  $Na^+$  iyonunun kristal ve hidrate çapları sırayla  $0.98$  ve  $3.58 \text{ \AA}$ 'dur (Conway,

1981). Buna göre, bir  $Na^+$  iyonun kristal ve hidrate kesit alanı sırayla  $0.754 \text{ \AA}^2$  ve  $10.066 \text{ \AA}^2$  olarak bulunur.  $Na^+$  iyonunun albit üzerine adsorplanma dereceleri, her iki durum için;

$$\Theta_{\text{Albit-kristal}} = \frac{0.754}{5.694} = 0.132 \quad (4)$$

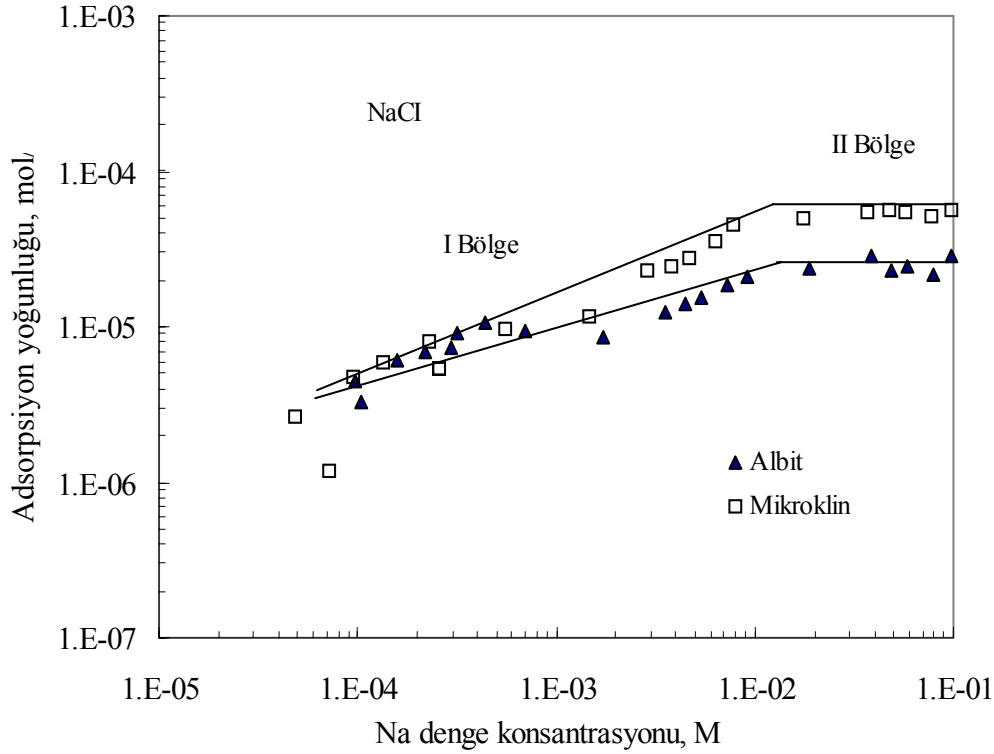
$$\Theta_{\text{Albit-hidrate}} = \frac{10.066}{5.694} = 1.768 \quad (5)$$

mikroklin için ise;

$$\Theta_{\text{Mikroklin-kristal}} = \frac{0.754}{4.257} = 0.177 \quad (6)$$

$$\Theta_{\text{Mikroklin-hidrate}} = \frac{10.066}{4.257} = 2.365 \quad (7)$$

olarak bulunur. Buna göre,  $Na^+$  iyonu kristal durumda albit yüzeyinin % 13.2'sini ve mikroklin yüzeyinin %17.7'sini kaplamaktadır. Ancak hidrate durumda albit ve mikroklin yüzeyinde adsorpsiyon yaklaşık iki tabaka (double layer) derecesinde olmaktadır.



Şekil 4. Albit ve mikroklinin NaCl varlığında adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon deneylerinde ölçülen denge konsantrasyonu ( $C_d$ ) olup, bu değerlere göre adsorpsiyon yoğunlukları ( $\Gamma$ ) hesaplanmıştır. Halbuki, sistemlerde iyon adsorpsiyonunun yanı sıra iyon değiştirme işleminin de birlikte gerçekleşebileceği bilinmektedir. Bu durumda, adsorpsiyonun ( $\Gamma$ ) ifadesi,

$$\Gamma_{\text{toplam}} = \Gamma_{\text{iyon adsorpsiyonu}} + \Gamma_{\text{iyon değişimi}} \quad (8)$$

şeklinde olmaktadır. İyon değişim miktarının belirlenebilmesi amacıyla, çözünürlük ölçümlerinde çözümden albit ve mikroklin üzerine adsorplanan  $\text{Na}^+$  iyon miktarları ve albit ve mikroklinde çözüme geçen  $\text{Na}^+$  ve  $\text{K}^+$  iyon miktarları ölçülmüştür. Bu ölçümlere göre adsorpsiyon izotermi çizilerek iyon değiştirme ve iyon adsorpsiyon miktarları bulunmuştur. Adsorpsiyon yoğunluğu hesaplamalarında, çok düşük de olsa, doğal halde albit ve mikroklinde saf suya geçen ve deneylerde kullanılan saf su içinde tespit edilen iyonların miktarı ölçülen katyon konsantrasyon değerlerinden çıkarılmıştır.

Mikroklin ve albitin NaCl varlığında iyon değiştirme, iyon adsorpsiyonu ve bunların toplamı olan toplam adsorpsiyon izotermi sırasıyla

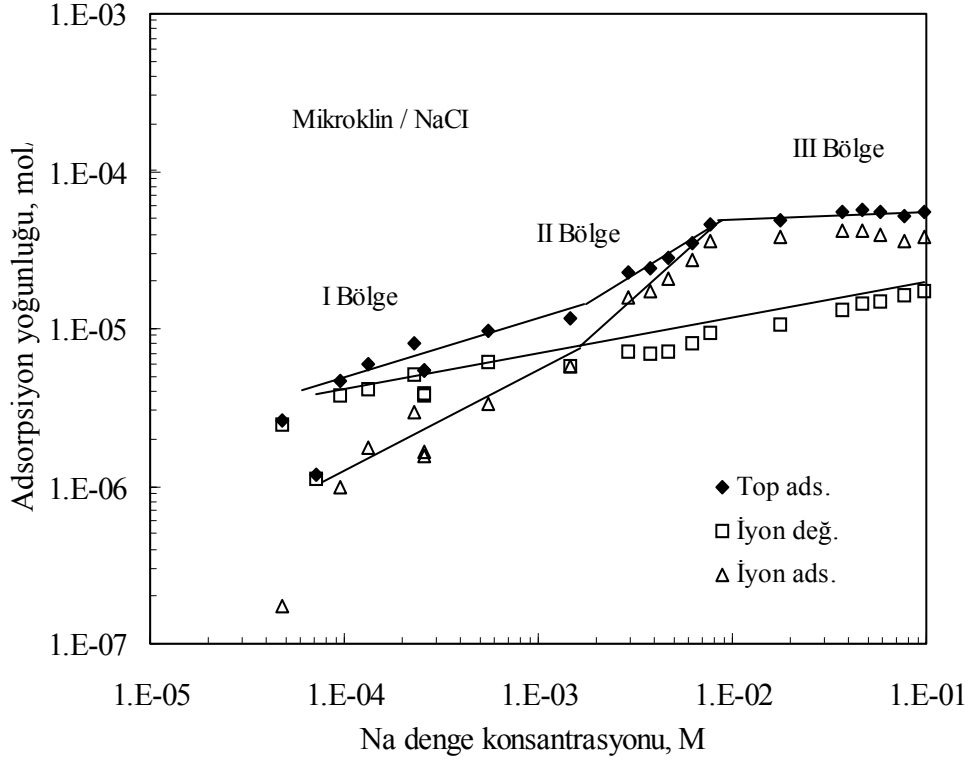
Şekil 5 ve Şekil 6'da verilmektedir. Mikroklinde NaCl varlığında ortama geçen  $\text{K}^+$  iyon miktarı kadar  $\text{Na}^+$  iyonu mikroklin üzerine adsorplanacaktır. Bu miktar Mikroklinin NaCl varlığında  $\text{K}^+$  iyonu ile yaptığı iyon değiştirmeye eşdeğerdir. Toplam adsorpsiyon ile iyon değiştirme miktarları arasındaki fark da iyon adsorpsiyonunu vermektedir. Matematiksel olarak da:

$$\Gamma_{\text{iyon değişim}} = \text{K}^+ \text{ çözüme geçen} = \text{Na}^+ \text{ adsorplanan} \quad (9)$$

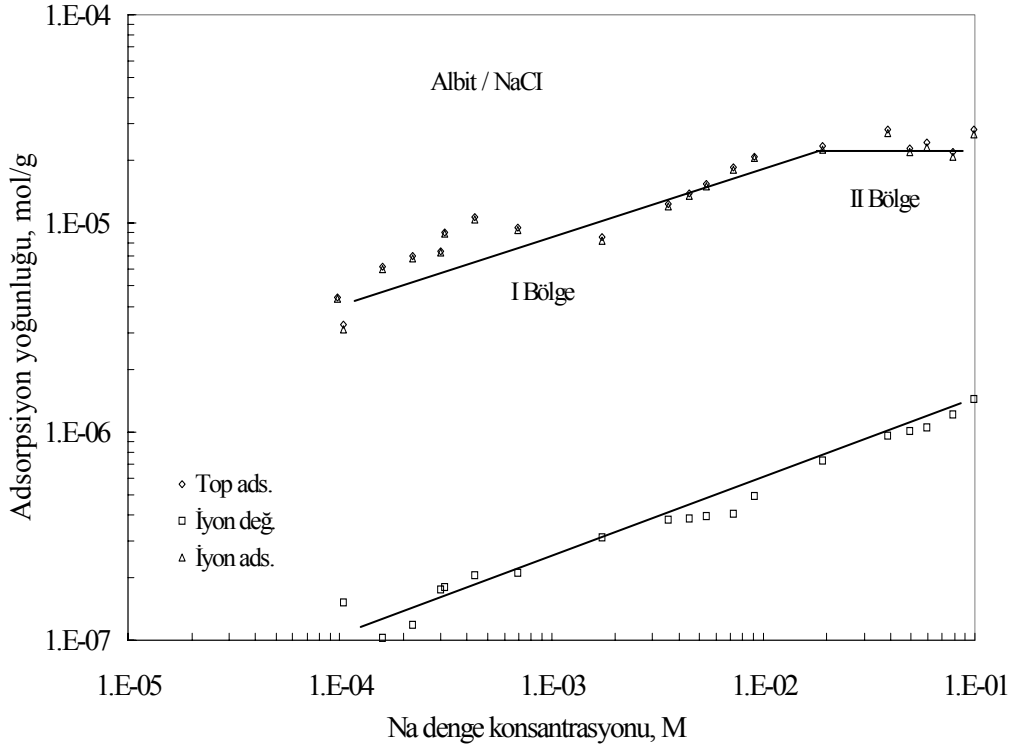
$$\Gamma_{\text{iyon adsorpsiyonu}} = \Gamma_{\text{toplam}} - \Gamma_{\text{iyon değişim}} \quad (10)$$

şeklinde ifade edilmektedir.

Şekil 5'deki iyon adsorpsiyon izoterm eğrisine bakıldığında, adsorpsiyon düşük konsantrasyonlarda (I bölge) tedrici ve yüksek konsantrasyonlarda (II bölge) ise keskin olarak artarak  $7.76 \times 10^{-3} \text{M}$  denge konsantrasyonunda plato değerine (III bölge) ulaşmaktadır. İyon değişim miktarı ise sabit kalmaktadır. Yine albit içinde çözüme geçen  $\text{K}^+$  iyon miktarı kadar  $\text{Na}^+$  iyonu üzerine adsorplanacağı söylenebilir. Ancak albitten ortama geçen  $\text{K}^+$  iyon miktarları çok düşük değerlerde seyrettiğinden Şekil 6'da da görüldüğü üzere iyon değiştirmenin katkısı az olmaktadır.



Şekil 5 Mikroklinin NaCl varlığındaki iyon değişirme, iyon adsorpsiyonu ve toplam adsorpsiyon izotermeleri



Şekil 6. Albitin NaCl varlığındaki iyon değişirme, iyon adsorpsiyonu ve toplam adsorpsiyon izotermeleri



Ancak Şekil 5 ve 6'daki iyon değiştirme ve iyon adsorpsiyon miktar değişimlerini daha iyi görebilmek için % cinsinden aşağıdaki formüller ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{ İyon Değ.} = \frac{\text{İyon Değiştirme}}{\text{Toplam Adsorpsiyon}} \times 100 \quad (11)$$

$$\% \text{ İyon Ads.} = \frac{\text{İyon Adsorpsiyonu}}{\text{Toplam Adsorpsiyon}} \times 100 \quad (12)$$

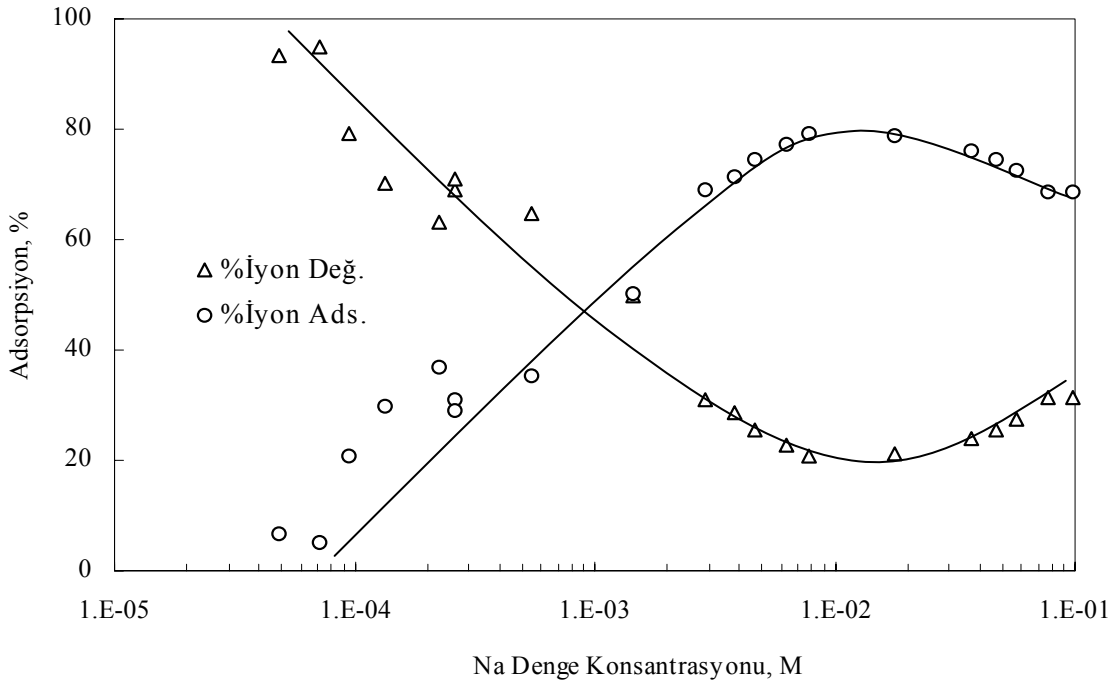
Şekil 7 ve Şekil 8'de ise yukarıdaki formüller yardımıyla hesaplanan mikroklin ve albit için % iyon değiştirme ve % iyon adsorpsiyon miktar değişimleri verilmektedir. Düşük NaCl konsantrasyonlarında mikroklin için iyon değiştirme miktarı %95 iken, konsantrasyon arttıkça orantılı olarak azalmakta ve  $1.45 \times 10^{-3} \text{ M}$  denge konsantrasyonunda iyon adsorpsiyonuna eşit olmaktadır. Denge konsantrasyonu daha da arttıkça, iyon değiştirme daha da azalarak %30'lara, iyon adsorpsiyonu ise %70'lere çıkmıştır. Dolayısıyla NaCl'ün mikroklin üzerine adsorplanma şekli düşük konsantrasyonlarda iyon değiştirme, yüksek konsantrasyonlarda ise iyon adsorpsiyonu şeklinde olduğu ortaya çıkmaktadır. Albitte ise

NaCl varlığında iyon adsorpsiyonu çok etkin olmakta ve iyon değiştirme kapasitesi ancak %5 civarındadır. Bu da albitin, potasyum içeriğinin az olması ( $\text{K}_2\text{O}$  %0.17) ve NaCl varlığında çözeltiye  $\text{K}^+$  iyonlarının düşük seviyelerde ( $1.05 \times 10^{-5}$  ile  $7.5 \times 10^{-5} \text{ M}$  arasında) geçmesi nedeniyle, iyon değiştirmeye yatkın olmadığını göstermektedir.

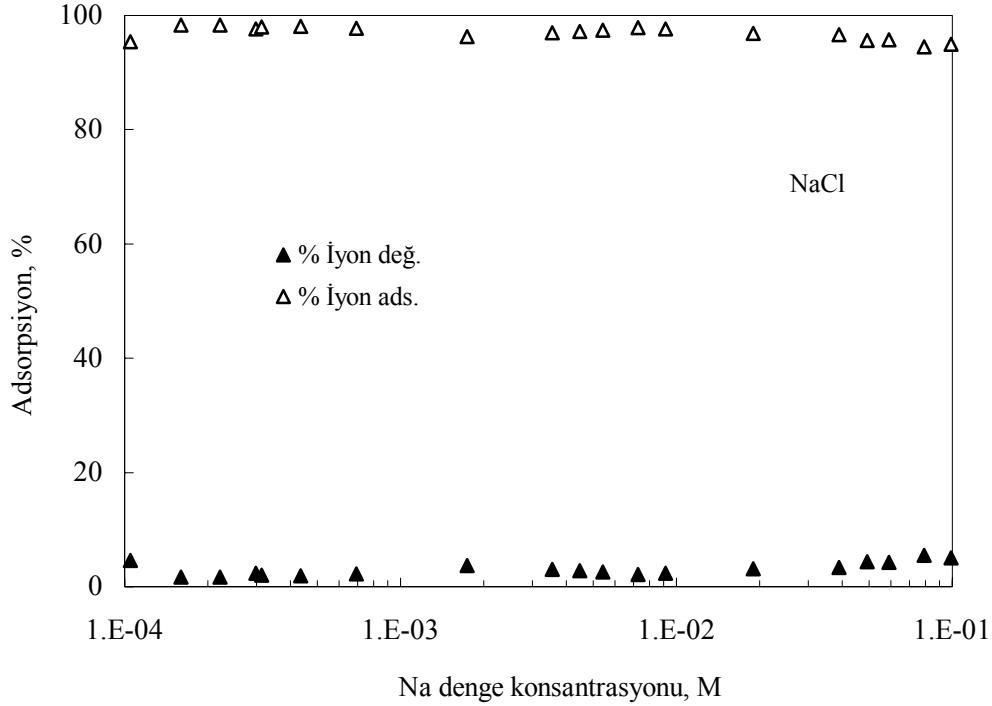
Bu sonuçlar ise, benzer fizikokimyasal özelliklere sahip olan mikroklin ve albitin NaCl varlığında seçimli olarak birbirinden ayrılabilirliğini göstermektedir.

### Sonuçlar

1. Saf su varlığında mikroklinde ortama geçen  $\text{K}^+$  iyon miktarları ile albitten ortama geçen  $\text{Na}^+$  iyon miktarları hemen hemen birbirine eşit olup, katı konsantrasyonu bağlı olarak artmaktadır.
2. NaCl konsantrasyonu arttıkça çözeltiye geçen  $\text{K}^+$  iyon miktarları da orantılı olarak artmaktadır. Ancak bu artış albit ve mikroklinin  $\text{Na}_2\text{O}$  ve  $\text{K}_2\text{O}$  içeriklerine bağlı olmadığını ortaya çıkarmaktadır.



Şekil 7. Mikroklinin NaCl varlığındaki % iyon değiştirme ve % iyon adsorpsiyon kapasiteleri



Şekil 8. Albitin NaCl varlığındaki % iyon değiştirme ve % iyon adsorpsiyon kapasiteleri

3. Düşük NaCl konsantrasyonlarında albit ve mikroklin adsorpsiyon izotermi çakışmakta,  $1 \times 10^{-3}$  M'dan sonra ise NaCl mikroklin üzerine daha fazla adsorplanmaktadır. Bu da literatürdeki NaCl varlığında mikroklinin seçimli yüzmesini desteklemektedir.
4. NaCl kristal durumda albit yüzeyinin %13.2'sini ve mikroklin yüzeyinin %17.7'sini kaplamaktadır. Ancak hidrate durumda albit ve mikroklin yüzeyinde adsorpsiyon yaklaşık iki tabaka (double layer) derecesinde olmaktadır.
5. Mikroklinde meydana gelen adsorpsiyon, düşük NaCl konsantrasyonlarında iyon değiştirme, yüksek konsantrasyonlarda ise iyon adsorpsiyonu şeklinde olmaktadır. Buna karşılık albitte ise; tüm NaCl konsantrasyonlarında %90-95 oranı ile iyon adsorpsiyonu etkin olmaktadır. Elde edilen bu farklı adsorplanma şekilleri benzer yüzey özelliklerine sahip olan mikroklin ve albitin NaCl varlığında seçimli olarak birbirinden ayrılabilceğini göstermektedir.

### Kaynaklar

- Aagard, P. ve Helgeson, H. C., (1982). Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among mineral and aqueous solutions-I. Theoretical Considerations, *American Journal Of Science*, **282**, 237-285.
- Amrchein, C. ve Suarez, D. L., (1992). Some factors affecting the dissolution kinetics of anorthite at 25°C, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**, 1815-1826.
- Çelik, M. S., Can, İ. ve Eren, R. H., (1998). Removal of titanium impurities from feldspar ores by a new flotation collectors, *Minerals Engineering*, **11**, 12, 1201-1208.
- Chou, L. ve Wollast, R., (1985). Steady-state kinetics and dissolution mechanisms of albite, *American Journal of Science*, **285**, 963-993
- Conway, B.E., (1981). Ionic hydration in chemistry and biophysics, *Elsevier Science*, Amsterdam.
- Demir, C., (2001a). Sodyum ve potasyum feldspatların flotasyonla ayırımında inorganik tuzların etki mekanizması, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Demir, C., Abramov, A.A. ve Çelik, M.S., (2001b). Flotation separation of Na-Feldspar from K-Feldspar by monovalent salts, *Minerals Engineering*, **12**, 733-740.

- Demir, C., Bentli, İ., Gülgönül, İ. ve Çelik, M.S. (2003a). Effects of bivalent salts on the flotation separation of Na-Feldspar from K-Feldspar, *Minerals Engineering*, **16**, 551-554.
- Demir, C., Gülgönül, İ. ve Çelik, M. S., (2002). Differential separation of albite from microcline by monovalent salts in HF Medium, *SME Annual Meeting*, Preprint No. **02-172**, Phoenix, USA.
- Demir, C., Gülgönül, İ., Bentli, İ. ve Çelik, M.S. (2003b). Differential separation of albite from microcline by monovalent salts in HF Medium, *Minerals&Metallurgical Processing*, **20**, **3**, 120-124.
- Demir, C., Gülgönül, İ., Özdemir, O. ve Çelik, M.S., (2001c). Flotation behavior of albite and microcline at natural pH in monovalent salt suspensions, *New Developments In Mineral Processing: Proceedings Of 9th Balkan Congress*, Eds., G. Önal, S. Atak, A. Güney, M.S. Çelik, E. Yüce, Istanbul, 161-166.
- Helgeson, H. C., Murphy, W.M. ve Aagard, P., (1984). Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions II. Rate Constants, effective surface area, and the hydrolysis of feldspar, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 2405-2432.
- Kangal, O. ve Güney, A., (2002). Beneficiation of low-grade feldspars using free jet flotation, *Mineral Processing And Extractive Metallurgy Review*, **23**, 129-140
- Karagüzel, C., (2000). Simav-Gördes yöresi feldspatlarının seramik sanayinde kullanım olanaklarının araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- Katayanagi, A., (1974). Flotation separation of feldspar, *United States Patent*, **Patent No 3**, 844, 939, October.
- Klyachin, V.V., Danisova, N.N. ve Kropanev, S.I., (1969). Mineral Exploration, Mining and Processing Patents, *SSCB Patent*, **Patent No: 213.724**.
- Knauss, K.G. ve Wolery, T.J., (1986). "Dependence of albite dissolution kinetics on pH and time at 25°C, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **50**, 2481-2497.
- Manser, R.M., (1975). Handbook of silicate flotation, Warren Spring Laboratory, Stevenage, England.
- Murphy, W.M. ve Helgeson, H.C., (1987). Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions III. Activated Complexes and the pH Dependence of the Rates of Feldspar, Pyroxene, Wollastonite, and Olivine Hydrolysis, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**, 3137-3153.
- Sabah, E., (1998). Çeşitli aminlerin sepiyolit üzerine adsorpsiyon mekanizması, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Sümer, G. ve Kaya, M., (1995). Aydın-Çine feldspatlarının flotasyon ile zenginleştirilmesi, *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir, Türkiye, 21-22 Nisan, 59-65.
- Wollast, R., (1967). Kinetics of the alteration of K-feldspar in Buffered Solutions at Low Temperature, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **31**, 635-648.
- Yanis N.A., 1968. Froth flotation procedure for separating potassium feldspar from sodium feldspar, *SSCB Patent*, **Patent No. 227234**.