

Na-Feldspat ve K-Feldspatın Flotasyonla Ayrımında Ca²⁺ İyonlarının Etki Mekanizması

I. Bentli

Dumlupınar Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Kütahya

C. Demir

Karadeniz Teknik Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Trabzon

İ. Gülgönül

Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir Meslek Yüksek Okulu, Çağış, Balıkesir

M.S. Çelik

İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi, Cevher ve Kömür Hazırlama Anabilim Dalı, İstanbul

ÖZET: Bu çalışmada, flotasyon yöntemiyle florürsüz ortamda CaCl₂ tuzunun, albit (Na-feldspat) ve mikroklinin (K-feldspat) seçimli ayrımında kullanılabilirliği araştırılmıştır. Ayrım mekanizmasını ortaya koyabilmek amacıyla yapılan zeta potansiyel, adsorpsiyon ve mikroflotasyon çalışmaları sonucunda Ca⁺² iyonlarının albit üzerine mikroklinde daha fazla adsorplandığı ve albit-mikroklin arasında 12 mV fark olduğu tespit edilmiştir. Doğal pH'da yapılan mikroflotasyon deneylerinde Ca⁺² iyonları ilave edilmeden %49.6 olan albit ile mikroklin selektif ayrımı, 2x10⁻² M Ca⁺² konsantrasyonunda %62.1 oranına yükselmiştir.

ABSTRACT: In this study, usability of selective separation of albite (Na-feldspar) and microcline (K-feldspar) at CaCl₂ salt with amine flotation are investigated at natural pH without HF medium. Amine flotation together with zeta potential measurements and adsorption has been studied of bivalent Ca⁺² salt to understand their effects on differential separation of feldspar minerals. It is found that bivalent Ca⁺² ions adsorbed on albite than microcline which is 12 mV differences zeta potential. Selective separation of albite-microcline with microflotation is achieved %49.2 without Ca⁺² ions together increasing %62.1 with 2x10⁻² M Ca⁺².

1.GİRİŞ

Albit (NaAlSi₃O₈), mikroklin ve ortoz (KAlSi₃O₈) en önemli ticari feldspat mineralleridir. Feldspat mineralleri, alümina ve alkali içeriklerine göre cam ve seramik sanayinin farklı dallarında kullanılırlar. Albit cam sanayinde, mikroklin ve ortoz ise seramik sanayinde tercih edilmektedir.

Na-feldspat ve K-feldspatın ayrı ayrı bulunduğu yataklar kıt olmasına karşın, bu iki mineralin birlikte bulunduğu yataklar ülkemizde oldukça fazladır. Albit-mikroklin seçimli ayrımı yapılarak bu yatakların değerlendirilmesi oldukça önemlidir. Günümüz koşullarında bu seçimli ayrımı mümkün kılabilen yöntem flotasyondur. Literatürde feldspat flotasyonu ile ilgili ayrıntılı teorik ve pratik çalışmalar vardır (Rao ve Forssberg 1995;

Bayraktar vd 2001, Ütine, 1987). Flotasyon yöntemi ile feldspattan kuvars, mika ve renk verici safsızlıkların ayrımı yapılmaktadır. Buna karşılık, Na-feldspat ve K-feldspatın birbirinden seçimli olarak ayrılması için yapılan çalışmalar çok kısıtlı kalmıştır. Bu nedenlerden dolayı albit ve mikroklinin birbirinden ayrılmasında kullanılabilen flotasyon prosesinin geliştirilmesi zorunludur.

Literatürde flotasyonla albit-mikroklin ayrımında, ortama tek değerlikli tuzlardan NaCl ve çift değerlikli tuzlardan CaCl₂ ilavesi ile seçimli bir ayırımın yapılabildiği bildirilmiş, ancak ayrıntıya girilmemiştir (Demir vd 2001, Demir vd 2003a). Bir çok araştırmacı, alkali ve toprak alkali metal iyonlarının silikat üzerine adsorpsiyonu üzerinde çalışmalar yapmış ve bu iyonların silikat üzerine adsorplandığını belirlemişlerdir (James ve Healy

1972; Hunter ve James 1992). Albit ve mikroklin de bir silikat minerali olduğundan alkali ve toprak alkali metal iyonları bu minerallerin yüzeylerine adsorplanabilirler. Nitekim tek değerlikli alkali metal iyonlarından Na^+ albitin yüzey yükünü artırırken, mikroklinin yüzey yükünü marjinal olarak değiştirdiği, böylece albit ve mikroklinin seçimli olarak ayırımının mümkün olduğu mikroflotasyon sonuçları ile desteklenmiştir (Demir vd2001).

El-Salmawy vd (1993), flotasyon ile kuvarsin mikroklinde ayrılmasında toprak alkali metal iyonlarının etkisini inceledikleri çalışmalarında, yüksek alkali ortamlarda kalsiyum iyonunun kuvars üzerine mikroklinde daha fazla adsorlandığını tespit etmişlerdir. Bunun nedenini ise yüksek alkali ortamlarda mikroklin yüzeyinde hidrate tabaka oluşmasına ve K, Al gibi katyonların CaOH^+ ile yarışarak Na veya NaOH ile yer değiştirmesine bağlamışlardır. Gülsoy ve Kılavuz (2002) HF'siz ortamda feldspat-kuvars ayırımı için toplayıcı olarak oleat ile birlikte kurşun ve bazı metal katyonları tuzlarının flotasyona olan etkilerini araştırmış ve kurşun/oleat karışımından başarılı sonuçlar almıştır.

HF'li ortamda farklı tuzlar kullanarak feldspatın seçimli ayırımını 1960 ve 1970'li yıllarda Rusyalı araştırmacıların çalıştığını Manser (1975) bildirmektedir. Yanis (1968) HF'li ortamda amin flotasyonu ile Mg^{+2} ve Ca^{+2} iyonlarının Na-feldspat üzerine bastırıcı etki yaptığını ve böylece K-feldspat konsantrisi aldığını açıklamıştır. Strakova (1968) 15 g/lit NaCl varlığında florit aktivasyonu ile albit ve mikroklinin farklı flotasyon davranışı gösterdiğini ve feldspat konsantrisi içindeki potasyumun arttığını bulmuştur.

Revnitzev vd (1968) potasyum ve iyon çapları potasyuma yakın iyonların (örneğin Rb, Cs ve Ba) K-feldspatı, sodyum ve iyon çapları sodyuma yakın iyonların (örneğin Ca, Mg ve Sr) Na-feldspatı bastırıldığını bildirmektedir. HF kullanıldığında hem selektivitenin arttığını hem de gerekli tuz konsantrisinin azaldığını tespit etmiştir. Marius ve Laura (1970) eşit Na-K içerikli Voineasa pegmatitleri üzerinde bu durumu test etmiş ve en iyi sonucu NaCl kullanıldığında Na-feldspatı bastırarak elde etmiştir. Ancak literatürde bazı yazarlar, alkali feldspatlarla yapılan bazı flotasyon çalışmalarının çoğunlukla gerçeği yansıtmayan ve çelişkili bir durum olduğunu bildirmektedir (Demir vd. 2003b).

Feldspatların anyonik toplayıcılar ile kolayca yüzmeyeceğini buna karşın kuvarsta olduğu gibi mikroklinin de katyonlar kullanılarak canlandırma yapılabileceğini, buna örnek olarak yüksek pH'larda kalsiyum iyonlarının canlandırma yaptığı bildirilmiştir (Manser 1975; Shapolov ve Polkine 1958). Alüminyum, demir ve kalsiyum tuzlarının kuvars, feldspat ve sillimanit üzerine canlandırıcı etkisinin bulunduğu, ancak 300 mg/l'den daha derişik çözeltilerde bu minerallerin hem asit hem de alkali ortamlarda yüzdürülmelerinin zorlaştığı belirtilmiştir (Nikols'kaya ve Skobev 1967). Klyachin ve dig. (1969), feldspatın CuSO_4 , CaCl_2 ya da başka çok değerlikli metal tuzları ile canlandırılabilceğini ancak bununla birlikte canlanan kuvarsin bastırılabilmesi için cevherin yeniden HCl veya H_2SO_4 kullanarak pH 2-3'te işlem görmesi gerektiğini belirtmişlerdir. Dlugosz ve Ociepa (1972) NaCl ve CaCl_2 'in 5 gr/l'den sonra duruma göre birlikte veya tek başına kullanıldığında, albit mineralini bastırıldığını belirtmektedir.

Kalsiyum iyon çapının (0.99 Å) büyüklüğü sodyumun iyon çapının büyüklüğüne (0.95 Å) yakındır (Conway, 1981). Literatürde sodyum ve kalsiyum iyonlarının albit üzerine bastırıcı, potasyum iyonlarının da mikroklin üzerine bastırıcı etki yaptığı bildirilmektedir (Yanis ve Gorelik, 1973). Bundan daha önce Yanis (1967) amin flotasyonunda Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarının sodyumlu feldspatı bastırarak potasyumlu feldspatın yüzdürülmesinin mümkün olduğunu bildirmiştir (Yanis 1967). Kovalenko bu tezi destekleyerek patent almıştır (Kovalenko 1968).

Filminov (1972), yedi çeşit feldspat ve üç çeşit mika üzerinde yaptığı çalışmada florit içeren hafif asit ortamlarda kararlı olan SiF_6^{2-} anyonlarının bu minerallerin yüzeylerinde bulunan K, Ba, (Fe, Ca, Mg, Al, vd) katyonları ile K_2SiF_6 ve BaSiF_6 gibi zor çözünen türde bileşikler yaparak ya da bu katyonların yer alacağı yüzey bileşikleri oluşturarak bu mineralleri anyonik toplayıcı olan sodyum oleata karşı bastırıldığını ileri sürmüştür. Yine Na-feldspatı K-feldspattan ayırmak için Yanis (1968) tarafından florürlü ortamda yapılan çalışmada konsantreyi HF ile koşullandırdıktan ve fazla HF'i ortamdan uzaklaştırdıktan sonra K-feldspatı amin ile yüzdürürken Na-feldspatı MgCl_2 veya CaCl_2 kullanarak bastırılmış ve yüksek potasyum içerikli konsantre elde etmiştir.

Bu çalışmanın amacı HF'siz ve doğal pH'da çift değerlikli tuzlardan CaCl_2 'ün albit-mikroklın seçimli ayırımında kullanılabilirliğini araştırmaktır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 Malzeme

Deneyel çalışmalarda kullanılan numune Aydın-Çine yöresinden getirilmiştir. Numuneler alınırken saf parçaların alınmasına özen gösterilmiştir. XRD sonuçları numunelerin saflığını doğrulamaktadır. Numunelerin kimyasal analizi çizelge 1'de verilmektedir. Deneyel çalışmalarda kullanılmak üzere numuneler merdaneli kırıcıda kırıldıktan sonra ağıt değirmende -150 μm 'ye indirilmiştir. -150+53 μm mikrolotasyon deneylerinde kullanılırken, -53 μm ise yüzey yükü ve adsorpsiyon deneyleri için 38 μm 'nin altına tekrar öğütülmüştür. Katyonik toplayıcı olarak katı halde bulunan Clairant marka Genamin-TAB (G-TAP), pH=3'de çözülerek kullanılmıştır. Kalsiyum Klorür ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) Fluka-Chemie marka olup %99 saflıktadır. Tüm deneylerde iletkenliği 3 $\mu\text{mhos/cm}$ 'den küçük diyonize saf su kullanılmıştır.

Çizelge 1. Deneylerde kullanılan albit ve mikroklının kimyasal analiz sonuçları

| Bileşim | Albit (%) | Mikroklın (%) |
|-------------------------|-----------|---------------|
| SiO_2 | 68.25 | 64.82 |
| Al_2O_3 | 19.81 | 19.32 |
| Fe_2O_3 | 0.08 | 0.05 |
| MgO | 0.02 | 0.02 |
| CaO | 0.53 | 0.26 |
| Na_2O | 10.51 | 2.94 |
| K_2O | 0.17 | 11.39 |
| TiO_2 | 0.01 | 0.005 |
| P_2O_5 | 0.12 | 0.57 |
| Cr_2O_3 | 0.006 | 0.06 |
| Ba (ppm) | 15 | 333 |
| Sr (ppm) | 125 | 110 |

2.2. Yöntem

Mikrolotasyon testleri otomatik kumandalı 15 μm kalınlığında seramik frit ve manyetik karıştırıcısı olan 150 ml'lik kolon hücrede (25x220 mm) gerçekleştirilmiştir. 1 gr numune CaCl_2 derişimi ayarlanmış 150 ml solüsyon içerisinde 10 dk

toplayıcı ile karıştırıldıktan sonra akış ölçer ile 50 cıvıdk azot gazı verilerek 1 dk yüzdürülmüştür. Yüzen ve batan kısımlar kurutulmuş, tartılmış ve yüzen kısmın yüzdesi hesaplanmıştır.

Elektrokinetik ölçümler mikroforesis tekniğiyle otomatik olarak yüzey yükünü veren Zeta Metre 3 ile gerçekleştirilmiştir. 0.4 gr numune, Ca^{+2} derişimi ayarlanmış 100 ml çözeltide 10 dk karıştırılmıştır. Çözelti iri tanelerin çökmesi için 5 dk dinlendirilmiş ve ölçüm gerçekleştirilmiştir. Tüm ölçümler 22+2 °C oda sıcaklığında yapılmıştır.

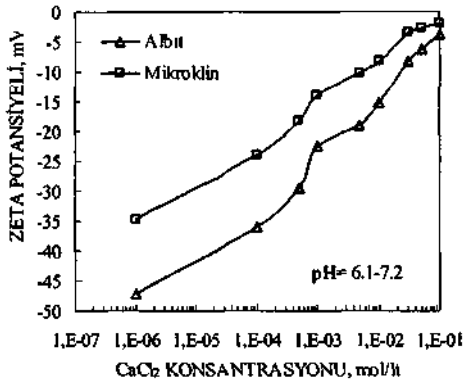
Adsorpsiyon deneyleri 40 ml'lik teflon kapaklı cam şişelerde gerçekleştirilmiştir. 1 gr numune, Ca^{+2} derişimi hazırlanmış 20 ml çözeltiye ilave edilip 1 saat süreyle karıştırılmış ve 15 dk santrifüj edildikten sonra analiz edilmek üzere alikot (berrak çözelti) alınmıştır. Kalsiyum analizi kalsiyum kiti kullanılarak UV-2000 Spektrofotometer ile yapılmıştır. Adsorpsiyon yoğunluğu aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır.

$$\Gamma = \frac{(C_i - C_r)V}{1000SA} \quad (1)$$

T : Adsorpsiyon yoğunluğu (mol/m^2)
C_i : Adsorbatın ilk konsantrasyonu (mg/l),
C_r : Adsorbatın denge konsantrasyonu (mg/l),
V : Çözelti hacmi (ml),
S : Numune miktarı (gr),
A : Yüzey alanı (m^2/gr),

2.3. Yüzey Yükü Ölçümleri

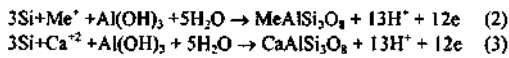
Sodyum ve potasyum feldspat mineralleri benzer yüzey özellikleri gösterirler. Kristal yapılarında bulunan K^+ ve Na^+ iyonlarını sayesinde bir ayırım mümkün olabilmektedir. Feldspat minerallerinin yüzey yükleri çözeltideki katyon ve pH miktarına bağlı olarak değişir. pH'm artırılması negatif yüzeylerin artışına sebep olur. Albit ve Mikroklının CaCl_2 konsantrasyonuna bağlı olarak ölçülen yüzey yükleri şekil 1'de gösterilmektedir.



Şekil 1. CaCl₂ konsantrasyonuna bağlı olarak albit ve mikroklinin yüzey yükü değişimi.

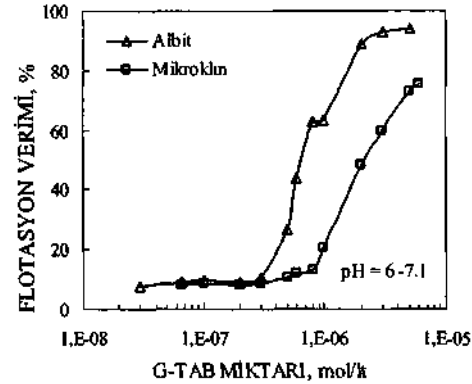
Sekili'de görüldüğü gibi Ca⁺² konsantrasyonunun artışıyla birlikte hem albit hem de mikroklinin yüzey yükleri artmaktadır. Bu durum çözeltiye ilave edilen Ca⁺² iyonlarının feldspat yüzeyinde iyon değiştirilmesi ve elektriksel çift tabakayı sıkıştırması ile açıklanabilir. Mikroklinin albitten 9 mV daha negatif olduğu Demir vd. (2001) tarafından hesaplanmıştır. Oysa bunun aksine çalışılan numunelerle yapılan yüzey yükü ölçümleri albitin mikroklinden 12 mV daha negatif olduğunu göstermiştir. Numuneler arasındaki bu farklılıkların yüzeylerdeki empüritelerden kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

Yüzey potansiyelinin büyüklüğü ve işareti aşağıdaki reaksiyon gereğince Ca⁺² iyonlarının konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir (Demir vd. 2001).



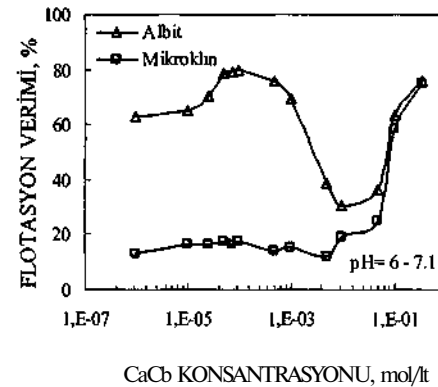
2.4. Mikroflotasyon Çalışmaları

Doğal pH'da sadece G-TAP kullanarak yapılan mikroflotasyon sonuçları Şekil 2'de gösterilmektedir. 8x10⁻⁷ mol/l G-TAP miktarında albit ile mikroklin arasında %49.6 oranında seçimli bir ayırım tespit edilmiştir. Bu ayırım yüzey yükü sonuçları ile uyumludur. Çünkü albitin yüzey yükü mikroklince göre daha fazla negatiftir. Negatiflik ne kadar fazla olursa katyonik bir toplayıcı olan G-TAP ile adsorplanma o derece fazla olacak ve mineralin yüzebilirliği artacaktır.

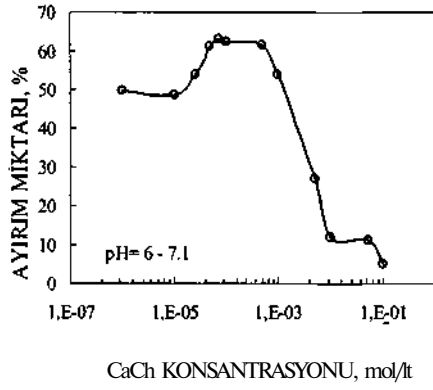


Şekil 2. Doğal pH'da G-TAP konsantrasyonuna bağlı olarak albit ve mikroklinin yüzebilirliği.

Ayırım miktarını arttırabilmek amacıyla 8x10⁻⁷ mol/l G-TAP toplayıcıyla CaCl₂ tuz konsantrasyonuna bağlı olarak mikroflotasyon deneyleri yapılmıştır. Deney sonuçları Şekil 3'de gösterilmektedir. 1x10⁻⁴ mol/l CaCl₂ konsantrasyonuna kadar albitin yüzebilirliği sürekli artarken, mikroklinin yüzebilirliği marjinal değişmektedir. Şekil 4'de ise CaCl₂ konsantrasyonuna bağlı olarak albit ve mikroklinin ayrılabilirlik yüzdeleri gösterilmektedir. 5x10⁻⁴ mol/l CaCl₂ tuz konsantrasyonuna kadar Na-feldspat ile K-feldspat ayrılabilirlik miktarı artmaktadır. 5x10⁻⁴ mol/l CaCl₂ tuz konsantrasyonunda %61.7 miktarda ayrılabilirlik tespit edilmiştir (Şekil 4).



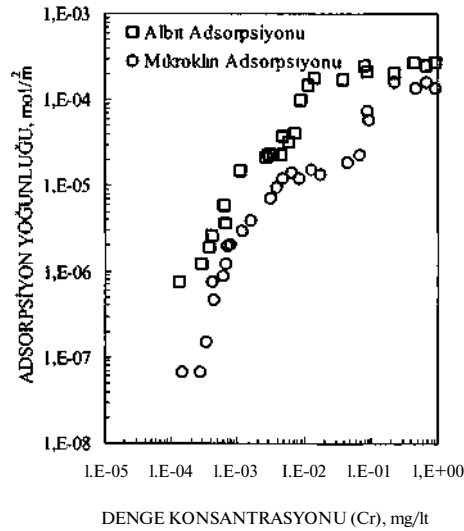
Şekil 3. Doğal pH'da ve 8x10⁻⁷ M G-TAP konsantrasyonunda CaCl₂ konsantrasyonuna bağlı olarak albit ve mikroklinin yüzebilirliği.



Şekil 4. CaCl₂ konsantrasyonuna bağlı olarak albit ve mikroklinin ayrılabilirlik miktarları.

2.5. Adsorpsiyon Deneyleri

Albit ve mikroklinin farklı CaCl₂ derişimlerinde elde edilen adsorpsiyon izotermi eğrileri Şekil 5'de gösterilmektedir. Şekil 5'de görüldüğü gibi 10⁻³ M CaCl₂ konsantrasyonuna kadar albitin yüzeyine kalsiyum adsorpsiyonu, mikroklinden daha fazladır.



Şekil 5. CaCl₂ konsantrasyonuna bağlı olarak albit ve mikroklinin adsorpsiyon izotermi eğrileri.

3. SONUÇLAR

- HF'siz ortamda ve doğal pH'da CaCl₂ tuzu ve amin kullanılarak yapılan mikroflotasyon çalışmaları, albit-mikroklün seçimli ayırmasının % 62.1 oranında mümkün olduğunu göstermiştir.
- Ca⁺² iyonları albit üzerine mikroklinden daha fazla adsorplanmaktadır. Bu özellik mikroklünün zeta potansiyel eğrisini daha pozitif yapmakta ve bu da flotasyon sonuçlarına yansyarak mikroklünün bastırılmasını sağlamaktadır.
- Elde edilen sonuçlar ve daha önce yapılan çalışmalar ışığında, özellikle değişik yörelerden alınan mikroklün numunelerinin çok farklı yüzey özelliklerinin olabileceğini ve bunun da flotasyon özelliklerini denetleyeceğini vurgulamaktadır.

KAYNAKLAR

- Bayraktar, İ., Gülsoy, Ö.Y., Can, N.M., Orhan, E.C., 2001. *Feldspatların zenginleştirilmesi*, 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, 97-105.
- Demir, C., Abramov, A.A., Çelik, M.S., 2001. *Flotation separation of Na-feldspar from K-feldspar by monovalent salts*, Minerals Engineering, 14, 733-740.
- Demir, C., Gülgönül, I., Bentli, İ., Çelik, M.S., 2003a. *Differential of Separation of Albit from Microcline by Monovalent salts in HF Medium*, Minerals & Metallurgical Processing, 20, 120-124
- Demir, C., Bentli, İ., Gülgönül, İ., Çelik, M.S., 2003b. *Effect of Bivalent salts on the Flotation separation of Na-feldspar from K-feldspar*, Minerals Engineering, 16, 551-554.
- Dlugosz, W., Ociepa, Z., 1972. *Provisinal Investigation on Selectiv Flotation of Feldspar*, Zesz. Neuk. Akad.-Gorn. Hutn., Cracow. Zesz. Spec, 39, 65-81 (CA 82:5657x).
- El-Salmawy, M.S., Nakahiro, Y., Wakamatsu, T., 1993. *The Role of Alkaline Earth Cation Flotation Separation of Quartz from Feldspar*, Minerals Engineering, 6, 1231-1243.

- Filminov, N.V., 1972. *Depression of Feldspar and Micas by Sodium Hexa Fluoro Silicate*, Obogasch Rud., 17(5), 13-16.
- Gülsoy, Ö.Y., Kılavuz, F.Ş., 2002. *Potasyum Feldspat-Kuvars Flotasyonunda Toplayıcı Olarak Metal Tuzları ile Birlikte Na-Oleat Kullanımı*, Madencilik, Cilt:41 , S:1 , 22-34.
- Hunter, R.J., James, M., 1992. *Charge reversal of kaolinite by hydrolyzable metal ions: an electroacoustic study*, Clays Clay Minerals, 40, 644-649.
- James, R.O., Healy, T.W., 1972. *Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide-water interface. I Co (II) Adsorption of SiO₂ and TiO₂ as model system*, Journal of Colloidal and Interface Science, 40,42-52
- Klyachin, V.V., Danisova, N.N., Kropanev, S.I., 1969. *Mineral Exploration Mining and Processing Patents*, SSCB Patent No: 213.724.
- Kovalenko, V.I., 1968. *Flotation Beneficiation of Feldspathic Raw Material by Using Potassium and Sodium Chlorides*, Obagashch. Rud., 12 (1), 8-11.
- Manser, R.M., 1975. *Handbook of Silicate Flotation*, Warren Spring Lab, Stevanage, England.
- Marius, C, Laura, H., 1970. *Dressing of mica ores and separating potassium feldspars from the sodium ores from pegmatites by flotation*, (CA: 74,102590n),Cercet-Miniere, 11, 331.
- Nikol'skaya, N.I., Skobev, I.K.,1967. *Effect of Salt of Multivalent Cations on the Flotability of Certain Silicate Minerals*, Tr. Irkutsk Politekh. Inst, No: 33, 135-140.
- Rao, H.K, Forsberg, K.S.E, 1995. *Feldspar flotation- theory and practice*, Selected Topics in Mineral Proc, Port City Pres, Baltimore, 86-117
- Shapolov, G.M, Polkin, S.I, 1958. *Flotation Properties of Pyrochlore, Zirkon and Associated Minerals*, Sborn. Nauch. Trud. Moscow. Inst. Tsvet. Metal Izolate, 31, 256-268.
- Ütine, T, 1987. *Köpüklü Yüzdürme ile Feldspat/Kuvars Ayırımında Yüze Kimyası*, Madencilik, C:26, No:4, 7-22.
- Yanis, N.A, 1968. *Froth Flotation Procedure for Separation Potassium Feldspar from Sodium Feldspar*, USSR Patent No: 227234.
- Yanis, N.A, Arkhangel'skaya , Gorelik, R.I, 1967. *Distribution of Potassium and Sodium Feldspars by Flotation*, Obagashch. Rud, 12 (3), 8-13.
- Yanis, N.A, Gorelik, R.I, 1973. *Question of the Effect of Selective Repression on the Flotation of the Feldspars*, Tr. Vses. Nsu.-Iss. Proekt. Inst. Mekh. Obrab. Polezn. Iskop, 138, 14-20.