

Montmorillonit Tipi Killerin Elektrokinetik Davranışı

Y. Akın ve M. S. Çelik

ITUMaden Fakültesi, İSTANBUL

ÖZET: Montmorillonit (Bentonit) tipi killer adsorban ve kıvamlandırma gibi geniş kullanım alanı olan endüstriyel minerallerdir. Yüksek yüzey alanından dolayı özellikle aktive edilmiş bentonit yağların filtrasyonunda ayrıca su içerisinde şişme özelliği gösterdiğinden dolayı boya sanayinde de kullanılmaktadır. Bentonit süspansiyonlarının elektrokinetik davranışı flokülasyon ve flotasyon gibi işlemlerde önemli bir gösterge olarak kullanılmaktadır. Bentonit ile ilgili yapılan elektrokinetik ölçümler normal minerallerin aksine oldukça farklı davranış sergilemektedir. Normal şartlarda NaCl, KCl gibi tuzların ilavesinin elektriksel çift tabakayı bastırması beklenirken tam tersi bir davranışla elektriksel yük daha da negatif olmaktadır. Bu olayın mekanizmasını açıklamak amacıyla tek ve çift değerlikli tuzlarla bir dizi sistematik zeta potansiyel ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca bentonitin sıfır yük noktası ve potansiyel tayin edici iyonlan tesbit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar kenarlardaki yer değiştirebilen çift değerlikli katyonların çözeltiye ilave edilen tek değerlikli katyonlarla yer değiştirmesi ve sonuçta montmorillonitin mutlak yükünün tedrici olarak artmasıyla açıklanmaktadır.

1. GİRİŞ

Endüstriyel kil minerallerinden birisi olan montmorillonit seramik, kağıt, çimento, kimya gibi pek çok alanlarda önemli işlevler görmektedir. Bunlar arasında yağların filtrasyonu, suların berraklaştırılması ve kötü kokuların giderilmesinde aktive edilmiş montmorillonit son yıllarda önemi gittikçe artan bir oranda kullanılmaktadır.

Ayırma, çöktürme, flokülasyon, adsorpsiyon gibi işlemler sırasında montmorillonitin koloidal hareketini belirleyen başlıca göstergelerden birisi elektriksel yüküdür. Bu yük zeta potansiyel adı verilen tane yüze-

yinden belirli bir mesafe (Stern tabakası) baz alınarak ölçülür. Bu çalışmada Trakya bölgesinden alınan bir montmorillonit numunesinin sıfır yük noktası ve potansiyel tayin eden iyonlan gibi elektrokinetik özellikleri belirlenmiş ve özellikle diğer minerallerden farklı olarak tek değerlikli katyonların varlığındaki anormal davranışının meknizması araştırılmıştır.

2. DENEYSEL

Deneylede kullanılan montmorillonit numunesi Hasköy (Trakya) Bölgesinden temsili numune olarak alınmıştır. Bu numune oda sıcaklığında kurutulduktan sonra çeneli kinci

ardından bilezikli havanda öğütülerek tamamı yaklaşık 50 mikronun altına öğütülmüştür. Bu numunenin tam kimyasal analizi Çizelge 1'de görülmektedir. İçerdiği yüksek kalsiyum konsantrasyonundan dolayı bu kilin kalsiyum montmorillonit olduğu anlaşılmaktadır. Deneylerde saf su ve pH ayarı için NaOH ve HCl kullanılmıştır. Kullanılan NaCl, KCl, LiCl, CaCl₂.2H₂O, MgCl₂.6H₂O, Al(N₃)₃ ve Na₂SiO₃ gibi kimyasal maddelerin tümü tescilli saflıktadır.

Çizelge 1. Hasköy montmorillonitinin kimyasal kompozisyonu

ELEMAN	% BİLEŞİM
SiO ₂	56.77
TiO ₂	0.33
Fe ₂ O ₃	2.10
Al ₂ O ₃	9.32
CaO	9.39
MgO	3.57
K ₂ O	1.25
Na ₂ O	0.53
K.K	16.64

Elektrokinetik ölçümler mikroişlem donanımlı Zeta Meter 3.0 cihazı ile yapılmıştır. 100 mg kil numunesi 100 ml saf su içinde arzu edilen elektrolit ile birlikte 10 dk. manyetik karıştırıcı ile karıştırıldıktan sonra numune 5 dk. dinlendirilmiş ve çözeltinin nisbeten berrak olan kısmından alınan alikot ile ölçümler yapılmıştır. Yapılan 10 ölçümün ortalaması alınmıştır. Tüm deneyler oda sıcaklığında; 20±1 °C de yapılmıştır.

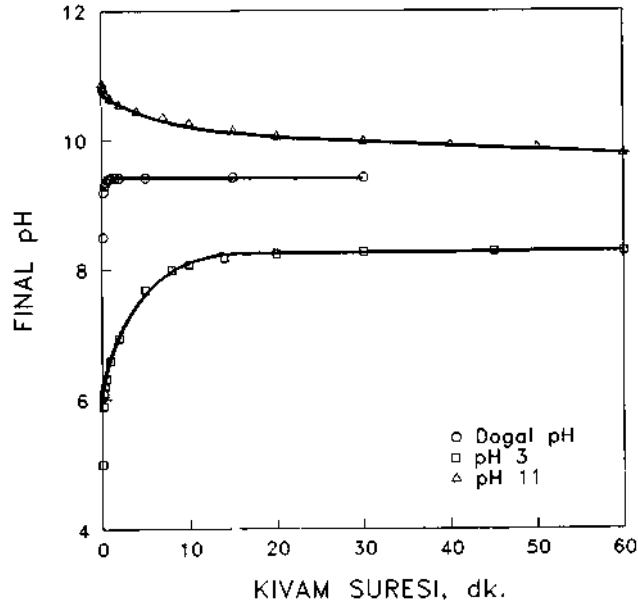
3. DENEYSEL SONUÇLAR

3.1 Montmorillonit Süspansiyonlarının pH Profili

Şekil 1'de % 1 katı içeren montmorillonit süspansiyonlarının tabii, asidik ve bazik pH'larda zamana bağlı olarak elde edilen değişim profili sunulmaktadır. Buna göre tabii pH'da montmorillonit 1 dakikadan kısa bir süre içerisinde denge pH sı olan 9.5'e ulaşmaktadır. Buna karşılık başlangıç pH'sı 3'e ayarlanan süspansiyon ancak 15 dakikada pH 8'e yükselmekte ve bundan bir saat sonra bile ancak marjinal bir değişim göstermektedir. Hatta 5 saat sonra bile pH ancak 8.3'e erişebilmektedir. pH 11'e ayarlanan süspansiyon ise yaklaşık 15 dakika içinde pH 10.3'e inmekte ve 1 saat içinde pH 10'a düşmektedir ve nihayet, yaklaşık 2 saat içinde denge pH sı olan 9.5 civarına ulaşmaktadır. Sonuç olarak montmorillonit süspansiyonlarının pH 9.5 civarında tampon bir pH oluşturduğu saptanmıştır.

3.2 Katı Konsantrasyonunun Zeta Potansiyeline Etkisi

Tuz tipi minerallerin elektrokinetik davranışı sistemdeki katı konsantrasyonu ile doğrudan bağlıdır. Özellikle kolemanit gibi yarı çözünür bor mineralleri düşük katı konsantrasyonlarında negatif yük sergilerken artan katı konsantrasyonlarında yüzey yükü işaret değiştirerek pozitif olmakta ve nihayet sabitleşmektedir (Yaşar ve Diğerleri 1994). Bu davranış kristal şebekesindeki Ca gibi çok değerlikli iyonların çözeltiye geçmesi ve belirli bir katı konsantrasyonunda çözeltinin iyonca doyması ile açıklanmıştır.



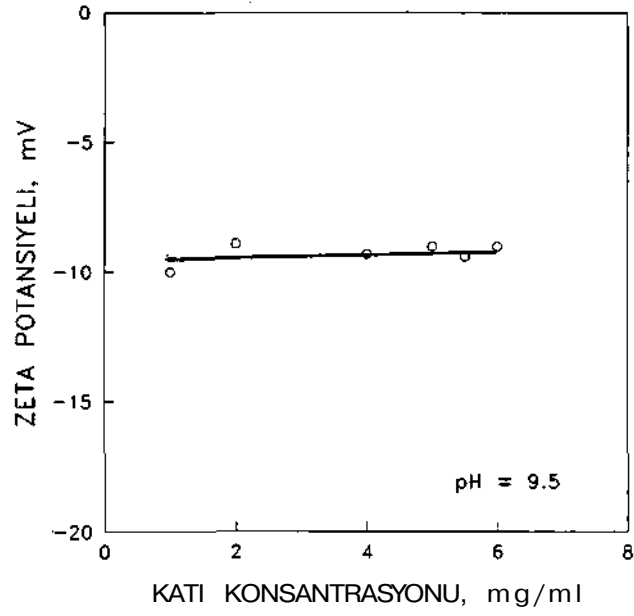
Şekil 1. Montmorillonit süspansiyonlarının değişik başlangıç pH'larında elde edilen pH profilleri

Kil mineralleri yan çözümler mineraler gibi çözümler önemli oranda iyon vermemekte ise de, montmorillonit ve kaolen tipi killerin farklı bu özelliği vardır. Killen kenarlarda pozitif ve yüzeylerde ise negatif yük sergilemektedir. Montmorillonitin katı konsantrasyonuna bağlı olarak zeta potansiyel profili Şekil 2'de sunulmaktadır. Montmorillonitin tabii pH sı olan 9.5'te yaklaşık tüm katı konsantrasyonlarında kil negatif yük sergilemekte ve zeta potansiyelleri 10+1 mV civarında seyretmektedir. Bu da katı konsantrasyonunun bu montmorillonit numunesi için önemli bir değişken olmadığını göstermektedir. Yapılan ölçümlerde katı konsantrasyonunun zeta potansiyeline etkisinin marjinal olduğu ve yüksek katı konsantrasyonlarında

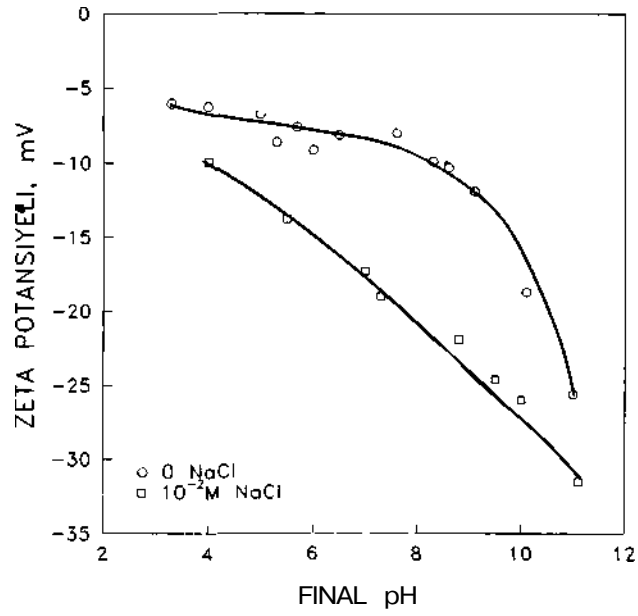
potansiyel ölçümlerinin tane görüntüsünün bozulması nedeniyle güçleştiği gözlenmiştir

3.3 Montmorillonitin Sıfır Yük Noktası

Montmorillonitin sıfır yük noktasını (syn) bulmak amacıyla pH'nın fonksiyonu olarak ölçülen zeta potansiyel sonuçları Şekil 3'de saf su ve 10 M NaCl varlığında sunulmaktadır. Görüldüğü üzere, pH 3'e kadar bile montmorillonitin zeta potansiyelleri negatif kalmakta ve işaret değiştirmedikleri için kesin bir syn bulunamamıştır. Nitekim benzer sonuçlar Ünye ve Kırka boraks montmorillonitleri için de bulunmuştur. Hatta zeta potansiyel - pH profilleri tüm bu montmorillonitler için şaşılacak derecede benzerlik göstermektedir (Yaşar ve diğerleri 1993).



Şekil 2. Katı konsantrasyonun montmorillonitin zeta potansiyeline etkisi



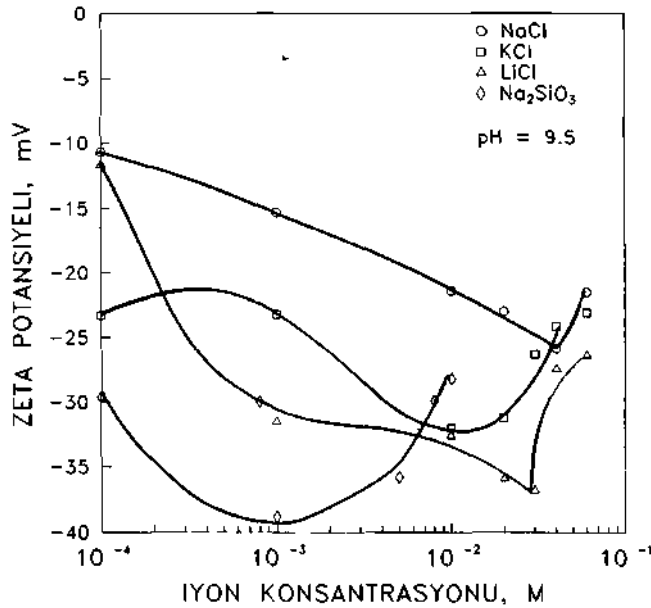
Şekil 3. NaCl'in montmorillonitin zeta potansiyeline etkisi

Daha ilginç, 10 M NaCl varlığında montmorillonitin zeta potansiyeli anormal bir davranış sergilemektedir. Normal şartlarda NaCl gibi tek değerlikli katyonların elektiriksel çift tabakayı bastırdıkları yani yükün mutlak değerinin azaldığı literatürde çok iyi bilinmektedir. Şekil 3'de görülen tek değerlikli katyon ilavesi ile montmorillonitin mutlak yük değerinin negatif yönde artması üleksit mineralinde de görülen nadir olaylardan birisidir (Yaşar ve diğerleri 1994). Bu olayı daha kapsamlı bir biçimde incelemek amacıyla Şekil 4'de görülen değişik tek değerlikli katyonların ve montmorillonitin yapısmada bulunan silikat anyonunun konsantrasyona bağlı olarak zeta potansiyel değişimleri incelenmiştir.

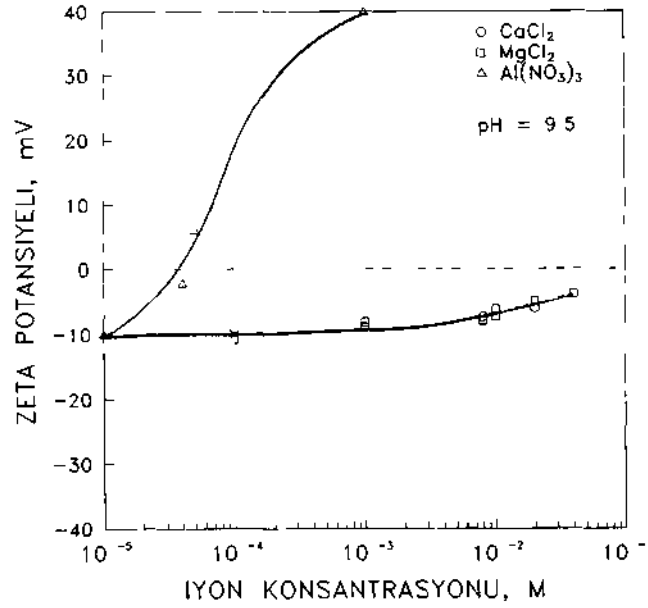
Tüm tek değerlikli katyonlar montmorillonitin zeta potansiyelini gittikçe daha negatif

yapmaktadır. Negatifleştirme derecesi genellikle $SiO_2 > Li > K > Na$ sırasını takip etmektedir. Tüm iyonlar için yaklaşık 10⁻² M'dan sonra mutlak negatifliğin bir minimum pik ile birlikte azaldığı tespit edilmiştir.

Şekil 5'de ise çok değerlikli iyonlardan Mg, Ca ve Al iyonlarının etkisi görülmektedir. Ca ve Mg iyonları yüksek konsantrasyonlarda bile kilin işaretini değiştirememekte buna mukabil Al iyonu ise 5x10⁻⁴ M gibi çok düşük bir konsantrasyonda tane yükünün işaretini kolayca değiştirmektedir. Bu sonuçlar alüminyum, kalsiyum ve magnezyumun spesifik olarak yüzeye yapıştığı göstermektedir. Bu iyonların hangi türde yapıştığı (örneğin hidroksi kompleksi) daha sonra incelenecektir.



Şekil 4. Değişik iyon konsantrasyonlarının montmorillonit zeta potansiyeline etkisi



Şekil 5. Çok değerlikli iyon konsantrasyonlarının montmorillonitin zeta potansiyeline etkisi

3.4 Killerin Yüklenme Mekanizmaları

Kil taneleri bir veya birkaç tabakalı mikron boyutunda birimlerden oluşmuştur. Bir montmorillonit birimi iki levha tetrahedral silika (SiO₂) arasında sandviçlenmiş oktahedral alumina Al₂(OH)₆ - (OH)₄ veya manyezit levhasından meydana gelmiştir (Brindley 1951).

Elektrokinetik araştırmalar kil mineralinin genellikle pH 2 veya 3'ün üzerinde pozitif yüklerle dengelenen net negatif yük taşıdığını göstermektedir. Bu yükün kökeni hakkında çelişkiler mevcut ise de, izomorfik geçişim, hücre hataları, kırık tane kenarları ve açıkta bulunan yapısal hidroksilden kaynaklandığı bilinmektedir. Van Olphen (1977) negatif yükün daha düşük yüklü katyonların hücre

katyonları ile izomorfik geçişimden kaynaklandığını belirtmektedir. Bu geçişim montmorillonitte genellikle merkezde alumina tabakasında oluşur. Özellikle izomorfik geçişim yüksek iyon değişim kapasitesine sahip killerde daha belirgin gözükmemektedir.

Kil tanelerinin kırık kenarlardaki bağların özellikle asit ve nötr pH'da pozitif yüklü olduğu kabul edilmektedir. Bu bağlamda killerin zeta potansiyel ölçümlerini zorlaştıran başlıca etkenlerden birisi kili oluşturan levha yüzlerinin ve kenarlarının farklı yükler sergilemesidir. Genellikle yüzler negatif yük taşırken kenarlar pozitif yüklü katyonlardan oluştuğu kabul edilmektedir (Williams ve Williams 1978). Elektroforesis tekniği ile ölçülen kil zeta potansiyellerinin yüzeylerin

zeta potansiyeline daha yakın olduğu gösterilmiştir (Delgado ve diğerleri 1986).

Killerin yapısındaki katyonların veya kil süspansiyonlarına ilave edilen katyonların zeta potansiyeline etkisi büyük ölçüde kilin cinsine ve katyon değiştirme kapasitesine bağlıdır. Sulu çözeltilerde katyonların bir kısmı Stern tabakasında ve yaygın tabakada kalır, bir kısmı da sistemde mevcut iyonlarda iyon değişimine uğrar. Genellikle, taneciklerin yaygın tabakalarının birbirleriyle çakışmadığı durumlarda çift tabaka teorisinin katyon ve anyon adsorpsiyonunu oldukça başarılı tahmin ettiği bulunmuştur (Swartzen-Allen ve Matijevic 1974).

3.5 Tek ve Çok Değerlikli İyonların İşlev Mekanizması

Killerin kenar yüzündeki pozitif yükler net negatif yükü azaltarak mutlak değerce daha az yükün ölçülmesine neden olurlar. Şekil 3'de görülen Zeta Potansiyel - pH profili kenarlardaki pozitif yüklerin fazlalığı ile açıklana bilir. Nitekim benzer sonuçlar Ünye kili ve Kırka boraks killerinde de görülmüştür. Buna karşılık Wyoming kili ise daha negatif yüklü bir profil sergilemiştir (Yaşar ve diğerleri 1993). Deneylerde kullanılan Hasköy montmorillonitinin Çizelge 1'de verilen kimyasal kompozisyonu ve Şekil 3'de sunulan zeta potansiyel profili kenarlarda oldukça önemli ölçüde pozitif yüklü katyonların varlığını vurgulamaktadır.

Montmorillonit tipi killer, kaolen gibi iyon değişimine elverişlidirler. Nitekim Şekil 4'te görülen zeta potansiyel sonuçları tek değerlikli iyon ilavesinin montmorillonit kenarlarında bulunan çok değerlikli katyonlarla değiştirdiği ve sonuçta zeta potansiyel

değerinin mutlak değerce daha negatif olduğu bulunmuştur İyon değiştirme sonuçları Çizelge 2'de daha açık olarak görülmektedir. Tek değerlikli katyon konsantrasyonu arttıkça kalsiyum konsantrasyonunun arttığı ve bunun da katyon tipine bağlı olduğu Çizelge'2 de görülmektedir. İyon değiştirme mekanizmasının katyon çapı ile de doğrudan ilişkili olduğu belirtilmektedir (Swartzen-Allen ve Matijevic 1974). Bu çalışmada elde edilen sonuçlar genellikle $K > Li > Na$ sırasının daha belirgin olduğu fakat hidrate iyon yarıçaplarının ise $Li > Na > K$ sırasını takip ettiğini göstermektedir. Zeta potansiyellerin mutlak değerce daha negatif olması çözeltilere tek değerlikli katyon ilavesiyle kenarlardaki net katyon yükünün tedrici olarak azalmasıyla açıklanmaktadır. Şekil 4 ve Çizelge 2'de elde edilen sonuçları açıkça teyid etmektedir.

Çizelge 2. Tek değerlikli katyonların montmorillonitin zeta potansiyeline etkisi

iyon Kons, M	Na ⁺	K ⁺	L, ⁺
10 ⁻³	4 7x10 ⁻⁵	2 2x10 ⁻⁴	13x10 ⁻⁴
10 ⁻²	2 9x10 ⁻⁴	3 3x10 ⁻⁴	2 1x10 ⁻⁴
5x10 ⁻²	3 4x10 ⁻⁴	3 9x10 ⁻⁴	3.7x10 ⁻⁴
Kristal yarıçapı, Å	0 98	1 33	0 78
Hidrate yarıçapı, Å	5 6	3 8	7 3

Çok değerlikli iyonların montmorillonit süspansiyonlarına ilavesi ise kenar yüzlerdeki (-) yüklü elemanların nötrleşmesini sağlar. Şekil 5'de görülen sonuçları açıkça doğrulamaktadır. Ancak pH 9.5 civarında Ca ve Mg iyonları kısmen Ca²⁺ ve

Mg²⁺ kısmen de CaOH⁺ ve MgOH⁺ şeklindedir. Bu yüzden montmorillonit yüzeyinin işaret değiştirememesi çözeltideki bu iyon dengesine ve kısmen hidroksi komplekslerinin çökmesi ile açıklanabilir. Diğer taraftan, alüminyum iyonu da düşük konsantrasyonlarda pH 9 civarında seyretmekte fakat artan alüminyum konsantrasyonunda ise pH hızla düşmektedir. Bu yüzden montmorillonitin işaret değiştirmesi hem Al³⁺ hem de AlOH²⁺ elemanlarına atfedilmektedir.

4. KAYNAKLAR

Brindley, G.X., X-Ray Identification and Crystal Structure of Clay Minerals, Mineralogical Soc, London, 1951.
Delgado, A., Gonzales-Cabellero, F., Braque, J.W., "On the Zeta Potential and Surface Charge density of Montmoril-

lonite in Aqueous Electrolyte Solutions", J. Colloid Interface Science, 113, 203-211 (1986).
Swartzel-AUen, S.L., Matijevic, E., "Surface and Colloid Chemistry of Clay", Chemical Reviews, 74, 385-400 (1974)
Van Olphen, H., "An Introduction to Clay Colloid Chemistry", Ch.7, Wiley, New York, 1977.
Williams, D.J.A., Williams, K.P., J. Colloid Interface Science, 65, 79 (1978)
Yaşar, E., M., Eren, R.H., and Çelik, M.S., "Kırka Bor Killerinin Elektrokinetik Özellikleri", 6. Ulusal Kil Sempozyumu, 25-34 (1993)
Yasar, E., Gulgonul, I., Kaytaz, Y., Çelik, M-S., "Electrokinetic Properties of Boron Minerals", in Progress in Mineral Processing Technology, Proceedings of 5th International Mineral Processing Symp., Cappadocia, Türkiye 131-134 (1994).