

Potasyum klorürün büyüme ve çözünmesi üzerine yüzey potansiyelinin etkisi

A. Abdullah CEYHAN*, A. Nusret BULUTCU

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Bir maddenin aynı boyuta sahip kristallerinin aynı ortam ve şartlarda birbirlerinden farklı hızlarda büyüdüğü uzun zamandır bilinmektedir. Bu olay, büyüme hızındaki saçılma (Growth Rate Dispersion) olarak tanımlanır. Çözeltide bulunan anyon ya da katyonların kristal yüzeyine seçimli adsorpsiyonları nedeniyle kristaller farklı yüzey potansiyelleri kazanırlar. Bu olay büyüme hız saçılımının nedenlerinden bir tanesidir. Bu çalışmada büyümede saçılım gösterdiği bilinen KCl kristallerinin büyüme ve çözünme hızları üzerine yüzey potansiyelinin etkisi durgun ortam tek kristal ölçüm sisteminde incelenmiştir. Deneylerde, elektrostatik ayırıcıda sırasıyla 1, 3, 5, 9 ve 16 kV ayırma voltajları uygulanarak yüzey potansiyellerine göre sınıflandırılmış olan (-425+300) µm boyut bölgesindeki KCl aşırı kristalleri kullanılmıştır. Saf ortamda gerçekleştirilen deneylerde, büyüme ve çözünmenin olmadığı bir ölü bölgenin varlığı tespit edilmiştir. Deneylerde elde edilen bir diğer sonuç, büyümenin başladığı duruma göre nispeten düşük sayılabilecek aşırı doymunluklarda dentritik büyüme görülürken, yüksek aşırı doymunluklarda çok farklı bir büyüme mekanizmasının ortaya çıkmasıdır. Yüksek aşırı doymunluklarda dentritik büyüme yanında yüzeye dik olarak fıskıran uzun ve çok ince iğnecikler zamanla büyüyerek çok farklı büyümüş kristal görünümünü ortaya çıkartmaktadır. Bu davranışla farklı voltajlarda ayrılan tüm kristallerde karşılaşılmıştır. Bu tip büyüme davranışının, artan ayırma voltajının artışına bağlı olarak azalma gösterdiği görülmüştür. Yapılan bu deneysel çalışma ile, KCl kristallerinin sahip oldukları yüzey potansiyellerinin büyüme ve çözünme hızları üzerinde önemli rol oynadıkları gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kristalizasyon, yüzey potansiyeli, büyüme hız saçılımı, elektrostatik ayırma, KCl.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Ayhan Abdullah CEYHAN. ceyhanayh@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 33 51.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Programında tamamlanmış olan "Kristal büyümesi ve çözünmesi üzerine ortak iyon etkisi " adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale, metni 30.11.2006 tarihinde dergiye ulaşılmış, 07.12.2006 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.11.2008 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Effect of surface potential upon the crystal growth and dissolution rates of potassium chloride

Extended abstract

Crystallization is a very complex operation. The main reason of this complexity is the number of mass transfer steps involved in the process. In a supersaturated solution, the first step is the creation of a new surface by nucleation; then solvated growth units diffuse to the surface and are adsorbed onto it. Surface migration then occurs followed by desorption back into solution or incorporate into the crystal lattice (Davey, 1976). These steps are governed by different physical laws which are not explained completely.

Growth rate dispersion (GRD) is one of the phenomena which is difficult to explain. Growth rate dispersion can be described as the difference in the growth rate of crystals which are of the same size at the time when the growth process was started (Ulrich, 1989). Explanation of this difference is based on a well-known BCF theory developed by Burton et al., (1951). They suggested that the different growth rates were resulted from the distribution of dislocation sites on the crystal surfaces. Dislocation sites which have low attachment energy lead to the formation of the specific ion adsorption on the surface. The probable reason of specific ion adsorption is the different hydrated diameters of the ions. Details of this double layer formation can be found elsewhere (Kuşay and Bulutcu, 2003). The surface potential resulting from electrical double layer formation dominates the growth and dissolution behavior through two different mechanisms. The first mechanism was explained by Knapp (1922). According to this theory, the higher the surface potential, the lower the equilibrium concentration. For this reason, crystals having higher surface potential will grow relatively in higher supersaturated conditions. The second mechanism was related to electrical double layer. The surface potential acts as an additional resistance to mass transfer, so that it will reduce the growth rate of the crystals.

Surface charge can be measured easily in the case of sparingly soluble substances. But in the case of highly soluble salts it is difficult or sometimes impossible to measure it by the present technologies. But its effect can be still detected by indirect methods; such as changing the crystal growth rates

in the presence of polyelectrolytes in different charge density (Sayan, 1995; Titiz, 1995). Measuring the crystal growth rates of crystals separated with respect to their surface potential is another indirect method. Şahin and Bulutcu (2001) and İlyaskarov (2002) made experiments systematically using different types of crystals which were separated in an electrostatic separator and the crystal growth /dissolution rates were determined in each crystal group having different surface potential.

KCl is one of the crystalline material showing surface potential distributions originating from specific ion adsorption (or desorption) to defected sites on the crystal surface, in its own solution. The aim of this work is to investigate the effect of surface potential on the growth rate and growth behavior of KCl in pure KCl solution.

Closely sized KCl crystals were separated to sub fractions in an electrostatic separator at different voltages in the range of 0-1, 1-3, 3-5, 5-9 and 16 kV and separation voltages were taken as a measure of surface potential of each sub fraction. Crystal growth and dissolution rates of these crystal fractions were measured at around 20 °C in a stagnant type single crystal cell using an image analyzer system. Experiment showed that growth and dissolution rates versus supersaturation plots had a dead zone in which no detectable growth was observed. Widths of dead zone were slightly different for the crystals having different surface potential.

During the growth of KCl crystals surface nucleation was always dominant, even at very low supersaturations. At moderate and high supersaturation levels very unusual growth behavior were observed. In this region growth of crystals were dominated by the very thin but very long rod-like crystal branches growing perpendicular to the surface and their separately growing products on the branches. For this reason, seed crystals lost their original shape during the growth process. Frequency of the formation of branches from growing surface was the function of supersaturation and surface potential.

From the experimental data the role of surface potential was shown to explain the reason of growth and dissolution rates dispersions of KCl.

Keywords: Crystallization, surface charge, growth rate dispersion, electrostatic separation, KCl.

Giriş

Kristal büyümesi ile ilgili pek çok teori ortaya atılmıştır. Bu teorilerin bir kısmı termodinamik temellere dayanırken diğer kısmı kinetik temellere dayanmaktadır (Mullin, 1993). Bu teorilerde kristal büyüme hızının kristal boyutundan bağımsız olduğu kabul edilmiştir. Ancak, yapılan bu kabulün her zaman doğru olmadığı görülmüş ve boyuta bağlı büyümenin varlığı deneysel çalışmalarla gösterilmiştir. Düşük boyutlu kristallerin beklenenden daha düşük hızlarda büyüdükleri, buna karşılık büyük boyutlu kristallerin, artan kristal boyutuna bağlı olarak yüzey üzerinde düşük bağlanma enerjisine sahip dislokasyon noktalarının sayısının da artması nedeniyle, daha hızlı büyüdükleri tespit edilmiştir.

Boyuta bağlı büyüme ile ilgili yapılan araştırmalar, bu olay üzerine "büyüme hız saçılımı" olarak adlandırılan farklı bir olayın etkin olduğunu göstermiştir. Büyüme hız saçılımı kavramı, aynı maddenin aynı boyuttaki kristallerinin, aynı aşırı doymuluk, sıcaklık ve hidrodinamik şartlarda farklı hızlarda büyüdüklerini ifade etmektedir. Bu tanımlama boyuta bağlı büyümeden daha geniş anlam taşımaktadır. Büyümedeki saçılımın varlığının görülmesi 1949 yılına kadar uzanmaktadır. Bunn bir kristali iki eşit parçaya böldüğünde her bir parçanın farklı hızlarda büyüdüklerini göstermiştir (Bunn, 1949). Benzer olaya şeker kristalleri üzerine yapılan çalışmada da rastlanılmıştır (Wright ve White, 1969). Büyüme hız saçılımı terimi ilk kez bu araştırmacılar tarafından kullanılmıştır. Daha sonraki yıllarda birçok araştırmacı farklı maddeler için kristal büyümesindeki saçılımları göstermişlerdir. Bu konu ile ilgili geniş bir derleme Ulrich (1989) tarafından verilmiştir.

Büyüme hız saçılımının açıklanması için kullanılan teorilerden birisi BCF (Burton-Cabrera-Frank) teorisidir. Bu teori, kristallerin mükemmel yapıda olmadıklarını ve bu sebeple kristal büyümesi için gerekli enerjinin hesaplanandan daha az olduğunu ileri sürmektedir. Teoriye göre dislokasyon noktaları olarak adlandırılan ve bağlanma açısından düşük enerjiye sahip bölge-

ler veya noktalar kristalin büyümesi için öncelikli yerlerdir. Kristal bu noktalardan ve spiral şeklinde büyümektedir (Burton vd., 1951).

Bir kristalin yüzey kalitesi, kristalin yüzeylerine seçimli iyon adsorpsiyonunu veya desorpsiyonunu doğrudan etkilemektedir. Çözeltide bulunan anyon ya da kationların kristal yüzeyine seçimli adsorpsiyonları, kristallerin yüzey potansiyelinde değişikliğe sebep olmakta ve böylece farklı büyüme ve çözünme hızları ortaya çıkmaktadır. Bu olay büyüme hız saçılımının nedenlerinden birisidir.

Büyüme saçılmalarının yüzey potansiyelindeki değişikliklerden kaynaklandığının deneysel olarak ispatlanması için, polielektrolitler kullanılarak yüzey potansiyelinin değiştirilmesi, farklı yüzey potansiyellerine sahip kristallerin elektrostatik ayırıcı yardımıyla ayrılarak büyüme ve çözünme hızlarının ölçülmesi veya farklı yüzey potansiyelli kristallerin elektriksel gerilim altındaki büyüme ve çözünme davranışlarının incelenmesi gibi yöntemler kullanılmıştır (İlyaskarov, 2002; Kuşay ve Bulutcu, 2003; Sayan, 1995; Titiz, 1995; Şahin ve Bulutcu, 2001; 2002; 2003).

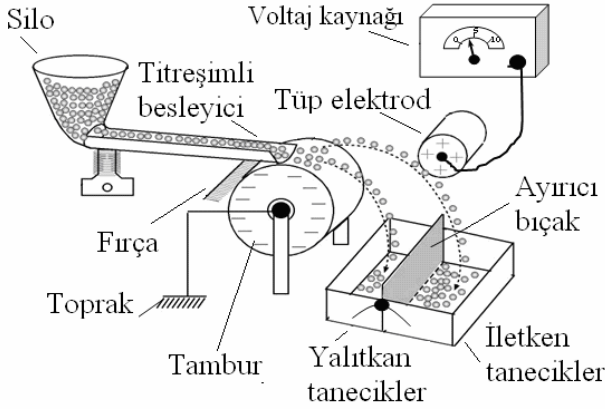
Seçimli iyon adsorpsiyonunun muhtemel nedeni hidrate durumdaki iyonların farklı çaplarda olmasıdır. Anyon ve kationların iyonik çapları yeterince farklı ise yüksek iyonik çaplı iyonlar yüzeye adsorbe olarak elektriksel çift tabaka oluştururlar. Bu yolla kristal yüzeyince kazanılan yüzey potansiyeli, çözünürlüğü etkileme veya kütle transfer hızına ek bir direnç gösterme yollarından birisi ile kristal büyüme hızını değiştirir.

KCl, büyüme ve çözünmede hız saçılımı gösterdiği bilinen bir maddedir. Bu çalışmada KCl kristallerinin sahip oldukları farklı yüzey potansiyellerinin büyüme ve çözünme davranışlarına etkileri saf ortamda ve durgun ortam tek kristal hücrelerinde incelenmiştir. Kullanılan KCl aşırı kristalleri elektrostatik ayırıcı yardımıyla yüzey potansiyellerin göre sınıflandırılmışlardır.

Materyal ve yöntem

Elektrostatik ayırıcı yardımıyla kristallerin yüzey potansiyellerine göre sınıflandırılması

Elektrostatik ayırıcı sistemi Şekil 1’de görüldüğü gibi, elektrik alanı oluşturan bir tüp elektrod, belirli bir yönde dönen topraklanmış bir silindir (tambur), voltaj kaynağı, besleme kabı, titreşimli besleyici ve ayırıcı bıçaktan oluşmaktadır.



Şekil 1. Kristalleri yüzey yüklerine göre sınıflandırmada kullanılan elektrostatik ayırıcının şematik gösterimi

Sisteme voltaj verilmeden önce, ayrılması istenilen kristallerin tane boyutuna bağlı olarak, bıçağın konumunun ve tamburun dönüş hızının ayarlanması gerekmektedir. Ayırıcı bıçak, sisteme beslenen tüm kristallerin bıçağın sırtına değerek yalıtkan kısma düşmesini sağlayacak şekilde ayarlandıktan sonra, sisteme pozitif elektrot üzerinden yüksek doğru akım gerilimi uygulanarak ayırma işlemine başlanılır. İşlem sırasında dönen tambur üzerine beslenen kristallerden elektron almaya eğilimli olanlar, iletken yüzey aracılığıyla topraktan elektron alarak negatif yüklü hale gelecek ve aynı işaretli iletken yüzeyden kaldırma (lifting) etkisiyle (+) yüklü elektroda doğru çekileceklerdir. Böylece, ayrılması istenilen kristaller, elektrostatik ayırıcının iki elektrodu arasında oluşturulan elektriksel alana girdiklerinde taşıdıkları yüke göre sınıflandırılmış olacaklardır. Yalıtkan kristaller ise, herhangi bir elektron alışverişinde bulunmadıklarından dolayı merkezkaç, yer çekimi ve sürtünme kuvvetlerinin bileşkesi olan gücün etkisiyle parabolik bir yörünge çizip yalıtkan taneceklerin toplandığı iç kısma düşerek iletken kristallerden ayrılacaklardır (Önal, 1985).

Durgun ortam tek kristal ölçüm sisteminde yapılan deneylerde kullanılan (-425+300) µm partikül boyut aralığına sahip KCl kristalleri elektrostatik ayırıcıda, 1, 3, 5, 9 ve 16 kV şiddetlerinde elektrik alanlardan geçirilerek yüzey yüklerine göre sınıflandırılmışlardır. Sınıflandırılmış bu kristaller kristal büyüme/çözünme deneylerinde aşırı kristali olarak kullanılmıştır.

Durgun ortam tek kristal hücresi ölçüm sisteminin düzeneği ve deneylerin yapılışı

Durgun ortam tek kristal hücresi ölçüm yönteminde kristalin büyüme ve çözünme hızı, bir mikroskop ve ona bağlı video kamera yardımıyla belirlenen projektif alandan faydalanarak hesaplanır.

Deneylerde kullanılan kristallerin farklı hacim şekil faktörlerine sahip olmaları sebebiyle, görüntü analizörünün vermiş olduğu projektif alan, doğrudan doğruya kullanılamamaktadır. Bu nedenle, görüntü analizöründen elde edilen projektif alan değerlerinden faydalanılarak, bir kürenin projeksiyon alanı olan dairenin eşdeğer çapına geçilir:

$$A_p = \frac{\pi}{4} L_i^2 \quad (1)$$

Ortalama lineer büyüme hızı, eşitlik 1 kullanılarak aşağıdaki şekilde hesaplanır:

$$G = \frac{\Delta L}{\Delta t} = \frac{L_i - L_0}{\Delta t} \quad (2)$$

L_0 : $t = 0$ anında taneciğin eşdeğer çapı,

L_i : $t = t$ anında taneciğin eşdeğer çapı,

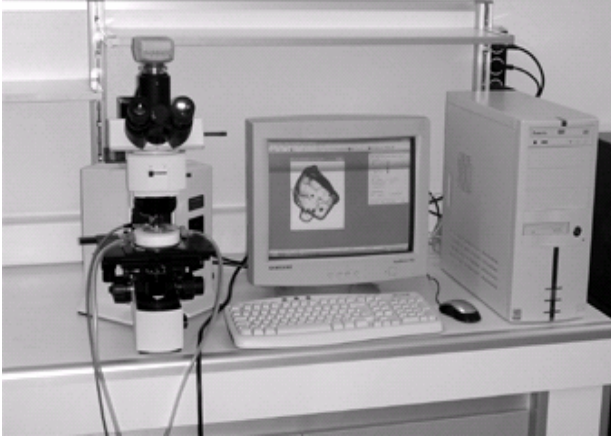
G : Lineer büyüme hızı

Δt : Ölçüm aralığı

Şekil 2, deneylerde kullanılan durgun ortam tek kristal hücresini göstermektedir. Şekil 2’den görülebileceği gibi, sistem temel olarak ceketli tek kristal büyüme hücresi, soğutmalı termostat, termoeleman, mikroskop ve ona bağlı kamera ile bilgisayardan oluşmaktadır.

Deneylerin yapıldığı hücre, 25 ml kapasiteli cam çözelti haznesi ve teflon dış ceketten oluş-

maktadır. Çözeltinin sıcaklığı, cam çözelti haznesi ile dış ceket arasından soğutmalı termostat yardımıyla sirküle edilen su ile ayarlanmış ve hazne içerisine yerleştirilen Pt-100 termoelemanı ile ölçülmüştür.



Şekil 2. Durgun ortam tek kristal ölçüm yönteminin deney düzeneği

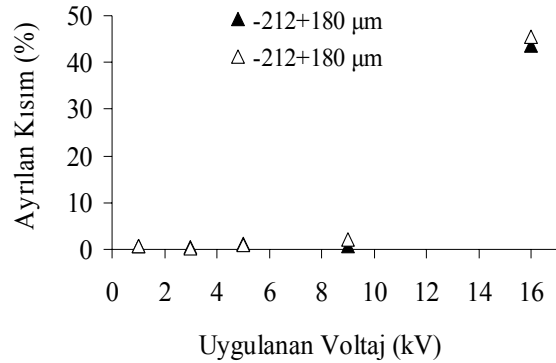
Deneylerde, Merck firması tarafından üretilen analitik saflıkta KCl maddesi kullanılmıştır. Çözeltinin hazırlanması için kullanılan de-iyonize su 0.067 $\mu\text{S}/\text{cm}$ iletkenlikindedir. Çalışma sıcaklığı olarak 20 °C seçilmiş ve bu sıcaklıkta tüm deneylere yetecek miktardaki doygun KCl çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti, deney sırasında nükleasyona neden olacak çok küçük boyutlu çözünmeyen safsızlıklarından temizlenmesi amacıyla, 0.45 μm por çaplı membran filtreden süzölmüştür. Filtre edilen çözelti deneylerde kullanılmak üzere, karıştırmalı su banyosunda, doygunluk sıcaklığının 1-2 °C üzerinde tutulmuştur.

Deney süresinin ve kullanılacak partikül boyut aralığının seçiminde, kristalin deney sonunda büyüme neticesinde ulaşacağı görüntüsünün bilgisayar ekranında izlenir olabilmesi sınırlayıcı parametre olmuştur. Bu sebeple deney süresi 20 dakika ve partikül boyut aralığı da (-425+300) μm olarak tercih edilmiştir. Elektrostatik ayırıcıda sınıflandırılmış kristallerden deneylerde kullanılacak olanların seçiminde ise, benzer yüzey görünümüne sahip olmalarına dikkat edilmiştir. Bu amaçla kristaller mikroskop altında tek tek seçilerek kullanılmışlardır.

Deneyin ilk aşamasında ceketli hücreye yaklaşık 25 ml çözelti konulmuş ve deneyin yapılacağı sıcaklıkta termal dengeye ulaşmaya kadar 5-10 dakika bekletilmiştir. Çözeltinin dengeye gelmesinin ardından, incelenecek olan kristal, hücrenin merkezine yerleştirilmiş ve hücrenin üst kısmı bir saat camı ile örtülmüştür. Bu sayede çözeltinin hava ile teması kesilmiş ve soğuması engellenmiştir. Hücrenin üzerinin kapatılmasıyla birlikte deney süresi başlatılmış ve ilk kristal resmi kaydedilmiştir ($t = 0$). Beş dakika aralıkla olmak üzere toplam beş adet resim kaydedilmiştir. Elde edilen kristal resimleri, Image-Pro Plus ver.5.0 görüntü analiz programı kullanılarak değerlendirilmiş ve kristalin lineer büyüme hızı eşitlik 1 ve 2 kullanılarak hesaplanmıştır.

Sonuçlar ve tartışma

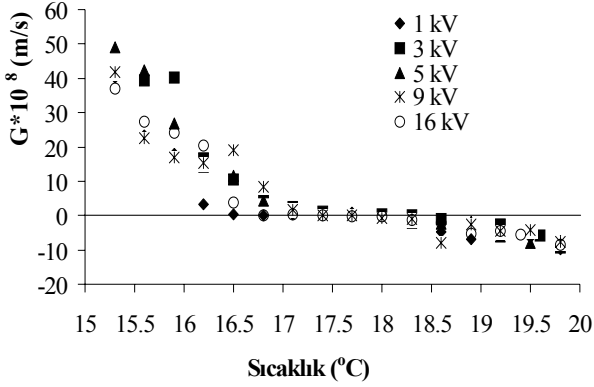
KCl kristalleri (-425+300) μm elek fraksiyonuna ayrıldıktan sonra Şekil 1'de gösterilen elektrostatik ayırıcıda ayırma voltajlarına göre sınıflandırılmışlardır. Bu ayırma işlemi sonucu ayrılan kristal grupları tartılmış ve her bir grubun ağırlık yüzdelерinin uygulanan voltajla değişimleri Şekil 3'de verilmiştir. Bu şekle göre yüksek yüzey potansiyeli taşıyan kristal oranı oldukça düşüktür.



Şekil 3. KCl kristallerinin yüzey potansiyellerine göre sınıflandırmaları

Şekil 4, tek kristal ölçüm hücreesindeki deneylerden elde edilen büyüme ve çözünme hızlarının sıcaklıkla değişimini, kullanılan aşu kristallerinin ayırma voltajının fonksiyonu olarak göstermektedir. Bu şekilden, aynı koşullarda büyüyen ya da çözündürülen aynı boyutlu kristallerin farklı büyüme ve çözünme hız davranışları

gösterdikleri, diğer bir tanımla büyüme ve çözünmede saçılım gösterdikleri görülmektedir.



Şekil 4. Farklı ayırma voltajlarında ayrılan KCl kristallerinin büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimlerinin toplu olarak gösterimi

Durgun ortam tek kristal hücresi ölçüm sisteminde saf ortamda yürütülen deneylerde büyüme ve çözünmenin olmadığı bir ölü bölge ile karşılaşılmıştır. Mohameed ve Ulrich' in akışkan yataklı kristal büyüme hücresindeki ölçüm sonuçlarından da benzer bir ölü bölgenin varlığı görülmektedir. Ancak bu bölgenin varlığı bu araştırmacılar tarafından açıkça belirtilmemiştir (Mohameed ve Ulrich, 1996). Büyüme ve çözünmenin olmadığı bu ölü bölgenin oluşum nedeni hakkında kesin bir varlığa varılamamaktadır. Ancak Mohameed ve Ulrich, (1994)'in KCl' ün büyüme hızına pH' nın etkisini inceledikleri çalışmalarında, düşük pH' larda ölü bölgenin ortadan kalktığına, yüksek pH' larda ise ölü bölgenin genişlediğine işaret eden veriler görülmektedir. Bu sonuç, KCl-H₂O sistemindeki OH⁻ iyonlarının safsızlık etkisi yaparak ölü bölge oluşumuna neden olduğu izlenimini vermektedir. Tablo 1, farklı voltajlarda ayrılmış kristallerde tespit edilen ölü bölge genişliklerini göstermektedir.

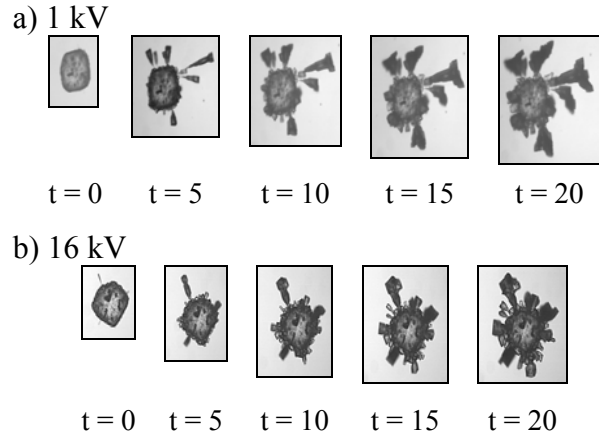
Tablo 1'den kristallerin ayırma voltajı düştükçe ölü bölge genişliğinin daraldığı, çok düşük ayırma voltajlarında yeniden yükselme eğilimine geçtiği görülmektedir. Bu eğilim, ölü bölge oluşumuna neden olan etkenin kristal yüzeyindeki potansiyelden etkilendiğini göstermektedir. Ayırma voltajlarına göre değişim gösteren ölü

bölge genişlikleri yaklaşık 0.7 – 1.6 °C arasında değişmektedir.

Tablo 1. Ölü bölge genişliklerinin uygulanan voltaj ile değişimleri

Ayırma Voltajı (kV)	Ölü Bölge Genişliği (°C)
1	1.55
3	1.0
5	0.75
9	1.45
16	1.30

Deneylemlerden elde edilen bir başka sonuç, büyümenin başladığı sıcaklığa göre nispeten düşük sayılabilecek aşırı soğuma (veya aşırı doymuluk) değerlerinde dentritik yapıyla büyüme görülürken, yüksek aşırı doymuluklarda çok farklı bir büyüme mekanizması ile karşılaşılmıştır. Yüksek aşırı doymuluklarda yüzeye dik olarak fıskıran uzun ve çok ince iğnecikler zamanla büyüyerek çok farklı bir büyümüş kristal görünümünü ortaya çıkartmaktadır (Şekil 5).



Şekil 5. Farklı ayırma voltajlarında ayrılan kristallerde ipliksi yapıda büyüme davranışlarına ait kristal resimleri (t; süre, dakika)

Bu davranışla farklı voltajlarda ayrılan tüm kristallerde karşılaşılmıştır. Hissedilebilen tek fark, aşırı kristallerinin ayırma voltajı yükseldikçe yüzeyden fıskıran iğnecik yapı sayısının azalmasıdır. KCl ile ilgili olarak literatürde rastlanılan çalışmalar ya akışkan yataklı kristal büyüme hücresinde yapılan ölçümler ya da karıştırmalı

reaktörlerde, kesikli veya sürekli yöntemle yapılan kristalizasyonlardır. Çok kolay kırılan iğneciklerin bu tip çalışmalarda görülmesi mümkün değildir. Bu nedenle literatürde bu konuda açıklayıcı bir bilgi yoktur (Tengler ve Mersmann, 1983).

Kullanılan KCl çözeltileri literatürde verilen çözünürlük değerleri göz önüne alınarak hazırlanmış olup, yaklaşık olarak 19 °C civarında doygundur (Linke, 1965). Şekil 4'e göre büyüme hızı - sıcaklık değişimleri sıcaklık eksenini yaklaşık 18.6 °C civarında kesmekte olup, bu değer çözeltinin hazırlandığı doyguluk sıcaklığı değerine çok yakındır. Bu sonuç ölü bölgenin sadece büyüme tarafında olduğunu göstermektedir. Bu nedenle çözeltilerin doyguluk sıcaklığı olarak çözünme hız değişimlerinin sıcaklık eksenini kestiği nokta alınmıştır.

Çözeltiye verilen aşırı soğuma veya ısınma değerlerinden aşırı doyguluk veya doymamışlık değerlerine geçebilmek için, KCl' ün çözünürlük verilerine göre çizilen çözünürlük-sıcaklık eğrisinin ilgilenilen sıcaklık aralığı dikkate alınmış ve sıcaklık - çözünürlük değişimi için aşağıdaki eşitlik çıkartılmıştır (Linke, 1965).

$$C = 0.1636 \times T + 22.065 \quad (3)$$

$$\Delta C = C - C^* \quad (4)$$

C: Çözelti konsantrasyonu

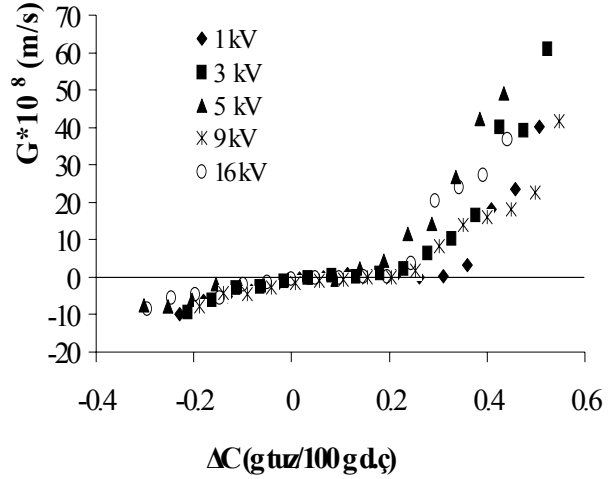
C*: Doygunluk konsantrasyonu

ΔC : Aşırı doymuşluk veya doymamışlık

Farklı ayrılma voltajlarında ayrılan kristallerin her birinin çözünürlük sıcaklıkları dikkate alınarak hazırlanan büyüme ve çözünme davranışlarının aşırı doygulukla değişimleri Şekil 6'da verilmiştir.

Şekil 6, her bir kristal grubunun Şekil 5'e göre belirlenen doyguluk sıcaklığı göz önüne alınarak hazırlanmıştır. Her iki grafikten de hem büyüme hem de çözünme hızlarında önemli ölçüde saçılım olduğu görülmektedir. İyi büyüyen kristallerde büyüme hızı 10^{-8} m/s boyutunda iken, KCl kristallerinde 10^{-7} m/s boyutunda büyüme

hızlarının ölçülmesi kristallerin çok hızlı büyüdüğünü göstermektedir. Difüzyon kontrollü olması beklenen çözünme hızlarının ΔC ile değişimlerinin genelde eğrisel bir yapı göstermesi, çözünmede de yüzey reaksiyonunun etkisi olduğunu göstermektedir.



Şekil 6. Farklı ayırma voltajlarında ayrılan KCl kristallerinin büyüme hızlarının aşırı doygulukla değişimlerinin toplu olarak gösterimi

Sonuçlar

KCl' ün büyüme ve çözünmesi üzerine yüzey potansiyelinin etkisinin incelendiği bu çalışmada aşağıda verilen sonuçlar elde edilmiştir.

- KCl, büyüme/çözünme hızının aşırı doygulukla değişiminde ölü bölgeye sahiptir ve bu bölgenin genişliği yüzey potansiyelinin fonksiyonudur.
- KCl kristallerinin büyütülmesi sırasında, farklı voltajlarda ayrılan tüm kristaller, belirli bir aşırı doyguluğun üzerinde dentritik yapıdan farklı bir büyüme şekli göstermektedirler. Yüzeyin belirli noktalarından fıskıran iplikçikler şeklindeki büyüme davranışı yüzey potansiyelinin fonksiyonudur. Artan ayırma voltajı ile birlikte yüzeyden fıskıran iplikçiklerin sayısında hissedilir bir azalma dikkat çekmektedir.
- KCl kristallerinin hem büyüme hem de çözünme bölgesinde saçılım mevcuttur. Bu saçılım, kristallerin yüzey potansiyellerinin saçılımından kaynaklanmaktadır.

Kaynaklar

- Bunn, C.W., (1949). Concentration gradients and the rates of growth of crystals, *Discussions Faraday Society*, **5**, 132-144.
- Burton, W.K., Cabrera, N. ve Frank, F.C., (1951). The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces, *Philosophical Transactions*, **A243**, 299-358.
- Davey, R.J., (1976). The effect of impurity adsorption on the kinetics of crystal growth from solution, *J. Crystal Growth*, **34**, 109-119.
- İlyaskarov, A., (2002). Elektriksel yüzey potansiyelinin kristalizasyon süreci üzerine etkisi, *Doktora tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Knapp, L.F., (1922). The solubility of small particles and the stability of colloids, *Transactions of the Faraday Society*, **17**, 457-465.
- Kuşkay, M.B. ve Bulutcu, A.N., (2003). The effect of KNO₃ on the crystal growth/dissolution rates of K₂Cr₂O₇, *10th International Workshop on Industrial Crystallization*, 295 – 302, Rouen.
- Linke, W. F., (1965). Solubilities of inorganic and metal organic compounds, 113 *American Chemical Society*, Washington D.C.
- Mohameed, H. A. ve Ulrich, J., (1994). Influence of the pH-value on the growth rate of potassium chloride, *4th Bremer International Workshop for Industrial Crystallization*, 112 – 119, Bremen.
- Mohameed, H. A. ve Ulrich, J., (1996). The effect of the pH on the crystallization kinetics of strong electrolyte salts, *13th Symposium on Industrial Crystallization*, 565 – 570, Toulouse.
- Mullin, J.W., (1993). *Crystallization*, 216 – 236, Third ed., Butterworth-Heinemann, London.
- Önal, G., (1985). *Cevher hazırlamada flotasyon dışındaki zenginleştirme yöntemleri*, 173, İ.T.Ü. Maden Fakültesi Ofset Atölyesi, İstanbul.
- Sayan, P., (1995). Polielektrolitlerin borik asit kistalizasyonuna etkisi, *Doktora tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Şahin, Ö. ve Bulutcu, A.N., (2001). Surface potential dominating crystal growth rates of K₂SO₄, *J. Crystal Growth*, **231**, 4, 525-533
- Şahin, Ö. ve Bulutcu, A.N., (2002). Effect of surface charge distribution on the crystal growth of sodium perborate tetrahydrate, *J. Crystal Growth*, **241**, 4, 471-480
- Şahin, Ö. ve Bulutcu, A.N., (2003). Effect of electrical field on dendritic growth of boric acid, *Crystal. Research and Technology*, **38**, 1, 47-55.
- Tengler, T ve Mersmann, A., (1983). Einfluß von temperatur, übersättigung und anströmgeschwindigkeit auf das kristallwachstum aus lösungen, *Chem. – Ing. – Tech.*, **55**, 9, 730-731.
- Titiz, S., (1995). Sodyum perborat kristalizasyonuna polielektrolitlerin etkisi, *Doktora tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ulrich, J., (1989). Growth rate dispersion- a review, *Crystal Research and Technology*, **24**, 3, 249-257.
- Wright, P.G. ve White, E.T., (1969). Size-distribution studies in sugar crystallization, *Proceedings, 36th Queensland Soc. Sugar Cane Technology*, 299-309, Australia.