

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KRİSTAL BÜYÜMESİ VE ÇÖZÜNMESİ ÜZERİNE
ORTAK İYON ETKİSİ**

**DOKTORA TEZİ
Y. Müh. A.Abdullah CEYHAN**

Anabilim Dalı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

Programı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

AĞUSTOS 2006

**KRİSTAL BÜYÜMESİ VE ÇÖZÜNMESİ ÜZERİNE
ORTAK İYON ETKİSİ**

DOKTORA TEZİ
Y. Müh. A.Abdullah CEYHAN
(506002106)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 10 Ağustos 2006
Tezin Savunulduğu Tarih : 14 Kasım 2006

Tez Danışmanı : Prof.Dr. A. Nusret BULUTCU
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Ersan KALAFATOĞLU (M.Ü.)
Doç.Dr. Hale GÜRBÜZ (İ.T.Ü.)
Doç.Dr. G.Yıldız YÜKSEL (İ.T.Ü.)
Doç.Dr. Perviz SAYAN (M.Ü.)

AĞUSTOS 2006

ÖNSÖZ

Çalışmalarımın yürütülmesi sırasında her türlü desteği sağlayan, fikir, görüş ve düşünceleriyle beni yönlendiren kıymetli Hocam Prof. Dr. A.Nusret BULUTCU' ya sabır, anlayış ve emeklerinden dolayı sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarıma her zaman destek olan, bu konu hakkındaki bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, deneylerin yürütülmesi sırasında yoğun ilgi ve yardımlarını gördüğüm tez izleme komitesi hocalarım Prof. Dr. Ersan KALAFATOĞLU' na ve Doç. Dr. Hale Gürbüz' e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmalarımın farklı aşamalarında ilgi ve yardımlarını benden esirgemeyen hocalarım Doç.Dr. Yıldız YÜKSEL'e, Doç. Dr. Nergül YAVAŞOĞLU-TAYLAN' a, Doç. Dr. Perviz SAYAN' a, Doç. Dr. Özgül ÖZCAN' a, Doç. Dr. Ömer ŞAHİN' e, Yar. Doç. Dr. Sibel TİTİZ'e ve İstanbul Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama Anabilim Dalı Başkanı Doç. Dr. Şafak ÖZKAN'a teşekkürü borç bilirim.

Çalışmalarım süresince her konuda göstermiş oldukları samimi ilgilerinden ve yardımlarından dolayı değerli arkadaşlarım Dr. Askar İLYASKAROV' a, Ar. Gör. Dr. M. Melek EROL' a ve Ar. Gör. Didem ÖZÇİMEN' e, Ar. Gör. Burcu KUŞKAY-ÇELİKOYAN'a, Ar. Gör. Ali ÖZTÜRK' e ve Ar. Gör. Halil DERTLİ' ye en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tüm hayatım boyunca desteklerini esirgemeyen Aileme sonsuz teşekkür ederim.

Ağustos 2006

A. Abdullah CEYHAN

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	vi
TABLO LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
SEMBOL LİSTESİ	xiii
ÖZET	xiv
SUMMARY	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. Giriş ve Çalışmanın Amacı	1
2. KRİSTALİZASYON VE KATKI MADDELERİNİN ETKİLERİ	3
2.1. Kristalizasyon Hakkında Genel Bilgi	3
2.2. Kristalizasyon İşlemine Katkı Maddelerinin Etkileri	14
2.2.1. Nükleasyon üzerine katkı maddelerinin etkileri	16
2.2.2. Kristal büyümesi üzerine katkı maddelerinin etkisi	18
2.2.3. Kristal habiti üzerine katkı maddelerinin etkisi	24
2.2.4. Endüstriyel açıdan katkı maddelerinin etkileri	25
2.3. Kristalizasyon İşlemi Üzerine Ortak İyonlu Katkıların Etkileri	25
3. POTASYUM KLORÜNÜN ÖZELLİKLERİ VE KRİSTALİZASYONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR	29
3.1 Potasyum Klorürün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	29
3.2. Potasyum Klorür Kristalizasyonu İle İlgili Çalışmalar	30
4. TEORİK ESASLAR VE DENEYSEL TEKNİKLER	38
4.1. Elektrostatik Ayırma Yöntemi ve Elektrostatik Ayırıcı	38
4.2. Kristal Büyüme ve Çözünme Hızlarının Ölçüm Yöntemleri	39
4.2.1. Durgun ortam tek kristal hücresi ölçüm yöntemi	40
4.2.2. Durgun ortam tek kristal ölçüm düzeneği ve deneylerin yapılışı	41
4.3 Metastabil Bölge Genişliği Ölçüm Sistemi	42
5. DENEYSEL KISIM	44
5.1. Potasyum Klorür Kristallerinin Elektrostatik Ayırıcı İle Yüzey Potansiyellerine Göre Sınıflandırılması	44
5.2. Deneylerde Kullanılan Aşı Kristallerinin Yapısı	46
5.3. Potasyum Klorürün Metastabil Bölge Genişliğine Ortak İyonların Etkisi	48
5.4. Potasyum Klorürün Büyüme ve Çözünme Hızlarının Saf Ortamda Ölçülmesi	50

5.5. Potasyum Klorürün Büyüme ve Çözünme Hız Davranışlarının Potasyum Nitrat Varlığında İncelenmesi	61
5.6. Potasyum Klorürün Büyüme ve Çözünme Hız Davranışlarının Potasyum Asetat Varlığında İncelenmesi	68
5.7. Potasyum Klorürün Büyüme ve Çözünme Hız Davranışlarının Potasyum Sülfat Varlığında İncelenmesi	74
5.8. Potasyum Klorürün Büyüme ve Çözünme Hız Davranışlarının Amonyum Klorür Varlığında İncelenmesi	80
5.9. Potasyum Klorürün Büyüme ve Çözünme Hız Davranışlarının Baryum Klorür Varlığında İncelenmesi	88
5.10. Potasyum Klorürün Büyüme ve Çözünme Hız Davranışlarının Sodyum Klorür Varlığında İncelenmesi	94
6. TOPLU SONUÇLAR	104
KAYNAKLAR	108
EKLER	115
ÖZGEÇMİŞ	149

KISALTMALAR

MBG	: Metastabil Bölge Genişliği
BCF	: Burton – Cabrera – Frank
RF	: Random Fluctuation
CCG	: Constant Crystal Growth
MSMPR	: Mixed Suspension Mixed Product Removal
SEM	: Scanning Electron Microscope
ICP – OES	: Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometer

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1. Nükleasyon mekanizmalarının sınıflandırılmaları.....	5
Tablo 2.2. İkincil nükleasyon oluşum şekilleri.....	6
Tablo 2.3. Büyümede saçılım gösteren maddelerle yapılan çalışmalar.....	10
Tablo 3.1. Potasyum klorürün fiziksel özellikleri.....	30
Tablo 5.1. (-212+180) µm boyutlu KCl kristallerinin KNO ₃ katışkısı varlığında ölçülen büyüme ve çözünme davranışları.....	61
Tablo 5.2. (-212+180) µm boyutlu KCl kristallerinin KAc katışkısı varlığında ölçülen büyüme ve davranışları.....	73
Tablo 5.3. (-212+180) µm boyutlu KCl kristallerinin K ₂ SO ₄ katışkısı varlığında ölçülen büyüme ve çözünme davranışları.....	77
Tablo 5.4. (-212+180) µm boyutlu KCl kristallerinin NH ₄ Cl katışkısı varlığında ölçülen büyüme ve çözünme davranışları.....	81
Tablo 5.5. (-212+180) µm boyutlu KCl kristallerinin BaCl ₂ katışkısı varlığında ölçülen büyüme ve çözünme davranışları.....	88
Tablo 5.6. (-212+180) µm boyutlu KCl kristallerinin NaCl katışkısı varlığında ölçülen büyüme ve çözünme davranışları.....	95
Tablo B.1. 25 °C’ de doymuş KCl çözeltisinin metastabil bölge genişliğine ortak katyonlu katışkılarının etkisi.....	120
Tablo B.2. 25 °C’ de doymuş KCl çözeltisinin metastabil bölge genişliğine ortak anyonlu katışkılarının etkisi.....	120

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Çözünürlük ve metastabil bölge.....	4
Şekil 2.2 : Kristal yüzeyindeki konsantrasyon değişimleri.....	7
Şekil 2.3 : Elektriksel çift tabakanın şematik gösterimi	12
Şekil 2.4 : Elektriksel çift tabaka modelleri.....	13
Şekil 2.5 : Stern-Grahame modeline göre elektriksel çift tabaka.....	13
Şekil 2.6 : Kristal yüzeyindeki büyüme merkezleri	19
Şekil 2.7 : "Hareketsiz" katıtkı maddelerinin basamağın hareketi üzerine durdurma/yavaşlatma etkisi.....	20
Şekil 2.8 : Katıtkı maddeli ortamda aşırı doygunluğa bağılı olarak büyüme hızının değişimi.....	22
Şekil 3.1 : Potasyum klorürün kristal yapısı.....	29
Şekil 3.2 : Potasyum klorürün çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi.....	29
Şekil 4.1 : Kristalleri yüzey yüklerine göre sınıflandırmada kullanılan elektrostatik ayırıcının şematik gösterimi.....	38
Şekil 4.2 : Durgun ortam tek kristal ölçüm hücresi.....	41
Şekil 4.3 : Durgun ortam tek kristal ölçüm yönteminin deney düzeneğı.....	41
Şekil 4.4 : Metastabil bölge genişliğı ölçüm sistemi.....	43
Şekil 5.1 : Potasyum klorür kristallerinin farklı partikül boyut bölgeleri için yüzey potansiyeli dağılımları.....	44
Şekil 5.2 : Potasyum klorür kristallerini yüzey potansiyellerine göre sınıflandırmanın tekrarlanabilirliğı.....	45
Şekil 5.3 : 16 kV' da Ayrılan KCl kristallerinin ağırlık kuvvetleri oranı ile ayırılma oranlarının partikül boyutuyla değişimi.....	46
Şekil 5.4 : Elektrostatik ayırıcıda uygulanan her bir ayırma voltajında ayrılan değişik partikül boyutlu KCl kristallerinin sem fotoğrafları.....	47
Şekil 5.4 : Devamı.....	48
Şekil 5.5 : Farklı konsantrasyonlardaki ortak katyonlu katıtkıların potasyum klorürün metastabil bölge genişliğine etkileri.....	49
Şekil 5.6 : Farklı konsantrasyonlardaki ortak anyonlu katıtkıların potasyum klorürün metastabil bölge genişliğine etkileri.....	49
Şekil 5.7 : (-212+180) µm ve (-425+300) µm boyutlu KCl kristallerinin tek kristal hücresinde, saf ortamda ölçülen ölü bölge genişliklerinin uygulanan voltaj ile değişimleri.....	52
Şekil 5.8 : (-212+180) µm boyutlu 1 kV' da ayrılan KCl kristallerinin tek kristal hücresinde saf ortamda ölçülen büyüme ve çözünme hızlarının sıcaklıkla değişimi.....	53
Şekil 5.9 : KCl' ün çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi (10 – 40 °C arasında).....	54

Şekil 5.10	: (-212+180) µm boyutlu 1 kV' da ayrılan KCl kristallerinin saf ortamda yapılan büyüme ve çözünme hız ölçümlerinde ölü bölgeye düşen sıcaklıklardaki kristal fotoğrafları.....	54
Şekil 5.11	: (-212+180) µm boyutlu 1 kV' da ayrılan KCl kristallerinin saf ortamda yapılan büyüme hız ölçümlerinde belirli bir aşırı doygunluktan sonra oluşan kristal büyümesine ait fotoğraflar.....	55
Şekil 5.12	: KCl'ün akış tipi tek kristal hücresinde farklı akış hızlarında ölçülen büyüme ve çözünme hızlarının değişimleri.....	56
Şekil 5.13	: (-212+180) µm boyutlu KCl kristallerinin tek kristal hücresinde, saf ortamda ölçülen büyüme ve çözünme hızlarının sıcaklıkla değişimlerinin toplu olarak gösterimi.....	58
Şekil 5.14	: (-212+180) µm boyutlu KCl kristallerinin doygunluk konsantrasyonlarının 3 kV' da ayrılan kristallerin doygunluk sıcaklığına kaydırılmasıyla elde edilen büyüme ve çözünme grafiği	58
Şekil 5.15	: (-212+180) µm boyutlu KCl kristallerinin büyümeye başladıkları sıcaklıkların 3 kV' da ayrılan kristallerin büyümeye başladığı sıcaklığa kaydırılmasıyla elde edilen büyüme ve çözünme grafiği.....	59
Şekil 5.16	: Yüzey yüklerine göre ayrılmış (-212+180) µm boyutlu KCl kristallerinin tek kristal hücresinde ölçülen büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimleri.....	60
Şekil 5.17	: Yüzey yüklerine göre ayrılmış (-425+300) µm boyutlu KCl kristallerinin tek kristal hücresinde ölçülen büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimleri.....	60
Şekil 5.18	: (-212+180) µm boyutlu 1 kV' da ayrılan KCl kristallerinin 1000 ppm KNO ₃ katışkılı ortamda yapılan büyüme hız ölçümlerinde oluşan kristal büyümesine ait fotoğraflar.....	63
Şekil 5.19	: (-212+180) µm boyutlu 5 kV' da ayrılan KCl kristallerinin 1000 ppm KNO ₃ katışkılı ortamda yapılan büyüme hız ölçümlerinde oluşan kristal büyümesine ait fotoğraflar.....	64
Şekil 5.20	: (-212+180)µm boyutlu farklı ayırma voltajlarında ayrılan KCl kristallerinin tek kristal hücresinde, KNO ₃ katışkılı ortamda ölçülen büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimlerinin toplu olarak gösterimi.....	65
Şekil 5.21	: (-212+180)µm boyutlu farklı ayırma voltajlarında ayrılan KCl kristallerinin tek kristal hücresinde, KNO ₃ katışkılı ortamda ölçülen büyüme hızlı-aşırı doygunluk değişimlerinin toplu olarak gösterimi.....	66
Şekil 5.22	: (-212+180) µm boyutlu 1 kV' da ayrılan KCl kristallerinin 1000 ppm KAc katışkılı ortamda yapılan büyüme hız ölçümlerinde oluşan kristal büyümesine ait fotoğraflar.....	69
Şekil 5.23	: 1 kV' da ayrılan KCl kristallerinin saf ortamdaki ve 1000 ppm KAc katışkılı ortamdaki büyüme ve çözünme hızlarının sıcaklıkla değişimi.....	70
Şekil 5.24	: (-212+180) µm boyutlu farklı ayırma voltajlarında ayrılan KCl kristallerinin tek kristal hücresinde, KAc katışkılı ortamda ölçülen büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimlerinin toplu olarak gösterimi.....	71

Şekil 5.25	: (-212+180)µm boyutlu farklı ayırma voltajlarında ayrılan KCl kristallerinin tek kristal hücresinde, KAc katışkılı ortamda ölçülen büyüme hızlı-aşırı doygunluk değişimlerinin toplu olarak gösterimi.....	72
Şekil 5.26	: 1 kV' da ayrılan KCl kristallerinin saf ortamdaki ve 10, 100, 1000 ppm KAc katışkılı ortamdaki büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimleri.....	73
Şekil 5.27	: 1 kV' da ayrılan KCl kristallerinin saf ortamdaki ve 10, 100, 1000 ppm KAc katışkılı ortamdaki büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimleri.....	74
Şekil 5.28	: (-212+180) µm boyutlu 1 kV' da ayrılan KCl kristallerinin 100 ppm K ₂ SO ₄ katışkılı ortamda yapılan büyüme hız ölçümlerinde oluşan kristal büyümesine ait fotoğraflar.....	75
Şekil 5.29	: (-212+180)µm boyutlu farklı ayırma voltajlarında ayrılan KCl kristallerinin tek kristal hücresinde, K ₂ SO ₄ katışkılı ortamda ölçülen büyüme hızlarının sıcaklıkla değişiminin toplu olarak gösterimi.....	78
Şekil 5.30	: (-212+180)µm boyutlu farklı ayırma voltajlarında ayrılan KCl kristallerinin tek kristal hücresinde, K ₂ SO ₄ katışkılı ortamda ölçülen büyüme hızlarının aşırı doygunlukla değişiminin toplu olarak gösterimi.....	79
Şekil 5.31	: 1 kV' da ayrılan aşırı kristallerinin saf ortamda ve 10, 100, 1000 ppm K ₂ SO ₄ katışkılı ortamdaki büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimleri.....	80
Şekil 5.32	: (-212+180) µm boyutlu farklı voltajlarda ayrılan KCl kristallerinin 10 ppm NH ₄ Cl katışkılı ortamda yapılan büyüme hız ölçümlerinde oluşan kristal büyümesine ait fotoğraflar.....	83
Şekil 5.33	: (-212+180) µm boyutlu 1 ve 9 kV' da ayrılan KCl kristallerinin 10 100 ve 1000 ppm NH ₄ Cl katışkılı ortamda yapılan büyüme hız ölçümlerinde oluşan kristal büyümesine ait fotoğraflar.....	84
Şekil 5.34	: (-212+180)µm boyutlu farklı ayırma voltajlarında ayrılan KCl kristallerinin tek kristal hücresinde, NH ₄ Cl katışkılı ortamda ölçülen büyüme hızlarının sıcaklıkla değişiminin toplu olarak gösterimi.....	86
Şekil 5.35	: (-212+180)µm boyutlu farklı ayırma voltajlarında ayrılan KCl kristallerinin tek kristal hücresinde, NH ₄ Cl katışkılı ortamda ölçülen büyüme hızı-aşırı doygunluk değişimleri.....	87
Şekil 5.36	: (-212+180) µm boyutlu 1 kV' da ayrılan KCl kristallerinin 10, 100 ve 1000 ppm BaCl ₂ katışkılı ortamlarda yapılan büyüme hız ölçümlerinde oluşan kristal büyümesine ait fotoğraflar.....	90
Şekil 5.37	: (-212+180) µm boyutlu 16 kV' da ayrılan KCl kristallerinin 10, 100 ve 1000 ppm BaCl ₂ katışkılı ortamda yapılan büyüme hız ölçümlerinde oluşan kristal büyümesine ait fotoğraflar.....	91
Şekil 5.38	: (-212+180)µm boyutlu farklı ayırma voltajlarında ayrılan KCl kristallerinin tek kristal hücresinde, BaCl ₂ katışkılı ortamda ölçülen büyüme hızlarının sıcaklıkla değişiminin toplu olarak gösterimi.....	92
Şekil 5.39	: (-212+180)µm boyutlu farklı ayırma voltajlarında ayrılan KCl kristallerinin tek kristal hücresinde, BaCl ₂ katışkılı ortamdaki büyüme hızı-aşırı doygunluk değişimlerinin toplu gösterimi.....	93

Şekil 5.40	: 1 kV' da ayrılan KCl kristallerinin saf ortamdaki ve 10, 100, 1000 ppm BaC ₂ katışkılı ortamdaki büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimleri.....	94
Şekil 5.41	: (-212+180) µm boyutlu 1 kV' da ayrılan KCl kristallerinin 10, 100 ve 1000 ppm NaCl katışkılı ortamlardaki büyüme hız ölçümlerinde oluşan kristal fotoğrafları.....	96
Şekil 5.42	: (-212+180) µm boyutlu 3 kV' da ayrılan KCl kristallerinin 10, 100 ve 1000 ppm NaCl katışkılı ortamlardaki büyüme hız ölçümlerinde oluşan kristal büyümesine ait fotoğraflar.....	98
Şekil 5.43	: (-212+180) µm boyutlu 3 kV' da ayrılan KCl kristallerinin 100 ppm NaCl katışkılı ortamlardaki büyüme hız ölçümlerinde farklı voltajlarda ayrılan kristallere ait büyüme fotoğrafları.....	99
Şekil 5.44	: Saf ortamdaki ve farklı konsantrasyonlarda NaCl katışkılı ortamlarda yaklaşık aynı aşırı doygunluklardaki büyüme Hızları.....	100
Şekil 5.45	: (-212+180)µm boyutlu farklı ayırma voltajlarında ayrılan KCl Kristallerinin tek kristal hücresinde, NaCl katışkılı ortamda ölçülen büyüme hızlarının sıcaklıkla değişiminin toplu olarak gösterimi.....	101
Şekil 5.46	: (-212+180)µm boyutlu farklı ayırma voltajlarında ayrılan KCl kristallerinin tek kristal hücresinde, NaCl katışkılı ortamda ölçülen büyüme hızlarının aşırı doygunlukla değişimlerinin toplu olarak gösterimi.....	102
Şekil A.1	: Elektrostatik Ayırıcıda Uygulanan Her Bir Ayırma Voltajında Ayrılan (-180+150)µm Boyutlu KCl Kristallerinin SEM Fotoğrafları.....	116
Şekil A.2	: Elektrostatik ayırıcıda uygulanan her bir ayırma voltajında ayrılan (-250+212)µm boyutlu KCl kristallerinin SEM fotoğrafları.....	117
Şekil A.3	: Elektrostatik ayırıcıda uygulanan her bir ayırma voltajında ayrılan (-425+300)µm boyutlu KCl kristallerinin sem fotoğrafları.....	118
Şekil C.1	: (-212+180)µm boyutlu farklı ayırma voltajında ayrılan KCl kristallerinin tek kristal hücresinde, saf ortamda ölçülen büyüme ve çözünme hızlarının sıcaklıkla değişimleri.....	122
Şekil D.1	: (-425+300)µm boyutlu farklı ayırma voltajında ayrılan KCl kristallerinin tek kristal hücresinde, saf ortamda ölçülen büyüme ve çözünme hızlarının sıcaklıkla değişimleri.....	124
Şekil E.1	: (-212+180)µm boyutlu farklı ayırma voltajlarında ayrılan kel kristallerinin tek kristal hücresinde, 10 ppm KNO ₃ katışkılı ortamda ölçülen büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimleri.....	126
Şekil E.2	: (-212+180)µm boyutlu farklı ayırma voltajlarında ayrılan KCl kristallerinin tek kristal hücresinde, 100 ppm KNO ₃ katışkılı ortamda ölçülen büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimleri.....	127
Şekil E.3	: (-212+180)µm boyutlu farklı ayırma voltajlarında ayrılan KCl kristallerinin tek kristal hücresinde, 1000 ppm KNO ₃ katışkılı ortamda ölçülen büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimleri.....	128
Şekil F.1	: (-212+180)µm boyutlu farklı ayırma voltajlarında ayrılan KCl kristallerinin tek kristal hücresinde, 10 ppm KAc katışkılı ortamda ölçülen büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimleri.....	130

Şekil F.2	: (-212+180)µm boyutlu farklı ayırma voltajlarında ayrılan KCl kristallerinin tek kristal hücresinde, 100 ppm KAc katışkılı ortamda ölçülen büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimleri.....	131
Şekil F.3	: (-212+180)µm boyutlu farklı ayırma voltajlarında ayrılan KCl kristallerinin tek kristal hücresinde, 1000 ppm KAc Katışkılı ortamda ölçülen büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimleri.....	132
Şekil G.1	: (-212+180)µm boyutlu farklı ayırma voltajlarında ayrılan KCl kristallerinin tek kristal hücresinde, 10 ppm K ₂ SO ₄ katışkılı ortamda ölçülen büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimleri.....	134
Şekil G.2	: (-212+180)µm boyutlu farklı ayırma voltajlarında ayrılan KCl kristallerinin tek kristal hücresinde, 100 ppm K ₂ SO ₄ katışkılı ortamda ölçülen büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimleri.....	135
Şekil G.3	: (-212+180)µm boyutlu farklı ayırma voltajlarında ayrılan KCl kristallerinin tek kristal hücresinde, 1000 ppm K ₂ SO ₄ katışkılı ortamda ölçülen büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimleri.....	136
Şekil H.1	: (-212+180)µm boyutlu farklı ayırma voltajlarında ayrılan KCl kristallerinin tek kristal hücresinde, 10 ppm NH ₄ Cl katışkılı ortamda ölçülen büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimleri.....	138
Şekil H.2	: (-212+180)µm boyutlu farklı ayırma voltajlarında ayrılan KCl kristallerinin tek kristal hücresinde, 100 ppm NH ₄ Cl katışkılı ortamda ölçülen büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimleri.....	139
Şekil H.3	: (-212+180)µm boyutlu farklı ayırma voltajlarında ayrılan KCl kristallerinin tek kristal hücresinde, 1000 ppm NH ₄ Cl katışkılı ortamda ölçülen büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimleri.....	140
Şekil I.1	: (-212+180)µm boyutlu farklı ayırma voltajlarında ayrılan KCl kristallerinin tek kristal hücresinde, 10 ppm BaCl ₂ katışkılı ortamda ölçülen büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimleri.....	142
Şekil I.2	: (-212+180)µm boyutlu farklı ayırma voltajlarında ayrılan KCl kristallerinin tek kristal hücresinde, 100 ppm BaCl ₂ katışkılı ortamda ölçülen büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimleri.....	143
Şekil I.3	: (-212+180)µm boyutlu farklı ayırma voltajlarında ayrılan KCl kristallerinin tek kristal hücresinde, 1000 ppm BaCl ₂ katışkılı ortamda ölçülen büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimleri.....	144
Şekil J.1	: (-212+180)µm boyutlu farklı ayırma voltajlarında ayrılan KCl kristallerinin tek kristal hücresinde, 10 ppm NaCl katışkılı ortamda ölçülen büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimleri.....	146
Şekil J.2	: (-212+180)µm boyutlu farklı ayırma voltajlarında ayrılan KCl kristallerinin tek kristal hücresinde, 100 ppm NaCl katışkılı ortamda ölçülen büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimleri.....	147
Şekil J.3	: (-212+180)µm boyutlu farklı ayırma voltajlarında ayrılan KCl kristallerinin tek kristal hücresinde, 1000 ppm NaCl katışkılı ortamda ölçülen büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimleri.....	148

SEMBOL LİSTESİ

A	: Tek kristalin yüzey alanı
A_p	: Tek kristalin projeksiyon alanı
a	: Büyüme biriminin boyutu
C	: Aşırı doymuş veya doymamış çözelti konsantrasyonu
C_i	: Kristal – çözelti ara yüzey konsantrasyonu
C_{katı}	: Katkı maddesinin basamak boyunca konsantrasyonu (adet/alan)
C_o	: Kristal yüzeyindeki konsantrasyon
C*	: Doygun çözelti konsantrasyonu
d.ç	: Doygun çözelti
dC*/dT	: Çözünürlük eğrisinin bölgesel eğimi
dm/dt	: Birim zamanda yapıya katılan katı miktarı
G	: Kristalin lineer büyüme hızı
g	: Toplam kristal büyüme hız mertebesi
J	: Nükleasyon hızı
k	: Boltzmann sabiti
k_d	: Difüzyon için kütle transfer sabiti
k_G	: Toplam kristal büyüme hız sabiti
k_n	: Nükleasyon hız sabiti
k_r	: Reaksiyon (entegrasyon) hız sabiti
L_i	: Partikülün herhangi bir zamandaki eşdeğer çapı
L_o	: Partikülün başlangıçtaki eşdeğer çapı
n	: Nükleasyon hız mertebesi
R²	: Korelasyon katsayısı
r	: Reaksiyon (entegrasyon) hız mertebesi
S	: Aşırı doyumluk oranı
T	: Sıcaklık
t	: Zaman
V, V_o	: Basamağın katkılı ve katkısız ortamdaki ilerleme hızları
α	: Etkinlik faktörü
γ_{yüzey}	: Ara yüzey gerilimi
θ_{eq}	: Katı yüzeyinin katkı maddesi tarafından kaplanan kesri
σ	: Bağlı aşırı doyumluk
σ_c	: Kritik bağlı aşırı doyumluk
σ_s	: Katı – sıvı ara yüzey gerilimi
Φ	: Elektriksel yüzey potansiyeli
Φ_o	: Yüzey üzerindeki elektriksel yüzey potansiyeli
ΔC	: Aşırı doyumluk veya doymamışlık
ΔL	: Kristal yüzeyinin değişimi
ΔT	: Aşırı soğuma veya ısınma
Δt	: Birim zaman
2r_{kritik}	: İki boyutlu kritik nükle çapı

KRİSTAL BÜYÜMESİ VE ÇÖZÜNMESİ ÜZERİNE ORTAK İYON ETKİSİ

ÖZET

Kristalizasyon oldukça karmaşık bir işlemdir. Bu karmaşıklık, birden fazla kütle iletim basamağını içermesinden kaynaklanmaktadır. İlk basamak, aşırı doymun bir çözeltide nükleasyonla yeni bir katı yüzeyin oluşması, oluşan bu yüzeye çözeltiden iyonların difüzyonu ve yüzeye adsorpsiyonu şeklindedir. Yüzeye adsorplanan iyonlar, ya çözeltiye geri dönerler ya da kristal yapıya katılırlar. Tüm bu basamaklar farklı fiziksel kuvvetlerle kontrol edilmektedir ve tam olarak açıklanamamaktadır.

Kristal büyümesi sırasında tam olarak açıklanamayan olaylardan bir tanesi de büyüme hız saçılımı (growth rate dispersion) olayıdır. Büyüme hız saçılımı, aynı maddenin aynı boyuttaki kristallerinin, aynı zaman içerisinde farklı hızlarda büyümeleri olarak tanımlanabilir. Ortaya çıkan bu farklılığın açıklanması için BCF teorisi olarak bilinen ve Burton, Cabrera ve Frank tarafından geliştirilen teori kullanılmaktadır. Teoriye göre, farklı hızlarda büyümenin nedeni kristal yüzeyindeki dislokasyon noktalarının dağılımından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla bir kristalin yüzey kalitesi, seçimli iyon adsorpsiyonunu oldukça etkilemektedir.

Seçimli katyon veya anyon adsorpsiyonu sebebiyle oluşan büyüme hız saçılımının açıklanması için farklı teknikler kullanılmaktadır. Bu amaçla kullanılan teknikler; polielektrolitler kullanılarak yüzey yükünün değiştirilmesi, elektrostatik ayırıcı yardımıyla yüzey yüklerine göre ayrılan kristallerin büyüme/çözünme hızlarının ölçülmesi ve farklı yüzey yüklerine sahip kristallerin uygulanan elektriksel gerilim altında büyüme/çözünme hızlarının ölçülmesidir.

Seçimli iyon adsorpsiyonunun muhtemel nedeni hidrate durumdaki iyonların farklı çaplarda olmasıdır. Anyon ve katyonların iyonik çapları yeterince farklı ise büyük 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.

Bu çalışmada spesifik iyon adsorpsiyonunun sadece iyonik çaplarla değil, iyon konsantrasyonu ile de ilişkili olabileceği varsayımı yapılmıştır. İyonik yapıda kristalize olan bir maddenin sulu çözeltisinde anyon ve katyon konsantrasyonları eşittir. Ancak bu çözeltiye ortak anyon veya katyon içeren bir madde katkısı yapılırsa anyon veya katyonun konsantrasyonu değiştirilebilir.

Literatürde ortak iyon etkisiyle büyüme ve çözünme davranışlarının kontrol edilmesiyle ilgili sistematik bir çalışma mevcut değildir. Bu çalışmanın temel amacı böyle bir çalışmayı yapmaktır.

Bu çalışmada, elektrostatik ayırıcıda yüzey potansiyellerine göre sınıflandırılmış olan potasyum klorür kristallerinin büyüme ve çözünme hızları üzerine ortak iyonlu katkıların etkileri incelenmiştir. Ortak katyonlu katkı maddeleri olarak; potasyum

nitrat, potasyum asetat ve potasyum sülfat, ortak anyonlu katkıları olarak ise; sodyum klorür, amonyum klorür ve baryum klorür seçilmiştir.

Deneyler, katkı maddelerinin 10, 100 ve 1000 ppm olmak üzere üç farklı katkı konsantrasyonları için; metastabil bölge genişlikleri ve tek kristal ölçüm sisteminde de büyüme ve çözünme hızları ölçülmek suretiyle gerçekleştirilmiştir.

Saf ortamda yürütülen deneylerde yüzey nükleasyonundan kaynaklandığı düşünülen yüzeyden fışkıran iplikçikler şeklinde büyüme davranışı ve kristallerin sahip oldukları yüzey potansiyelinin de fonksiyonu olan bir ölü bölgenin varlığı tespit edilmiştir. Metastabil bölge genişliğine ve büyüme davranışına katkı maddelerinin etkileri göz önüne alınarak kristallerin sahip oldukları yüzey potansiyelinin kristal yüzeyine seçimli olarak adsorplanan K^+ iyonundan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

Ortama ilave edilen ortak katyonlu katkıların yüzey potansiyelini daha da artırdığı ve büyümede bir fark oluşturmadıkları bulunmuştur. Kristal büyüme ve çözünme davranışlarındaki değişimler yardımıyla ortak anyonlu katkıların yüzey potansiyelini başlangıçta azaltarak nötralize ettiği ve ardından kristal yüzeylerini ters potansiyelle yükledikleri tespit edilmiştir.

Kristallerin sahip oldukları yüzey potansiyellerinin ortak iyonlu katkı maddeleri yardımıyla değiştirilmek suretiyle büyüme ve çözünme davranışlarının kontrol edilebileceği varsayımımızın doğruluğu yapılan bu çalışmalarla açık bir biçimde gösterilmiştir. Potasyum nitrat katkısında olduğu gibi ortak olmayan iyonun da büyüme davranışını etkileyebildiği tespit edilmiştir.

COMMON ION EFFECT UPON CRYSTAL GROWTH AND DISSOLUTION BEHAVIOR

SUMMARY

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. 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. Explanation of this difference is based on a well – known BCF theory developed by Burton et al. They suggested that the different growth rate was resulted from the distribution of dislocation on the crystal surface. The surface quality of crystal is affected by the specific ion adsorption on the surface.

Many different experimental techniques were used to explain the growth rate dispersion caused by the specific adsorption of the cation or the anion. The available techniques for this purpose are; changing the surface potential by using poly electrolytes, determining the growth/dissolution rates of the crystals which were separated according to their surface potential by using an electrostatic separator or the investigation of the growth/dissolution behavior of the crystals having different surface potential by applying electrical voltage.

The probable cause of the specific ion adsorption is the different hydrated ionic diameters of the ions forming the crystal. If the hydrated ionic diameters of the cation and the anion are different enough, the ion with the larger diameter will be adsorbed on the crystal surface and lead the formation of electrical double layer. This electrical double layer causes crystals to growth/dissolve in different rates either by changing the solubility or by forming an additional resistance to mass transfer.

In this work, it was assumed that the specific ion adsorption was caused not only by different hydrated ionic diameters of the ions but also by the ion concentrations. The anion and cation concentration are equal in an aqueous solution of a material which dissolve in ionic form but if an additive having common cation or anion was added to this solution, the concentration of the anion or the cation would change.

It can be seen that there were not any systematical experimental work about changing of the growth/dissolution rates by common ion effect. This study was carried out in order to investigate this effect.

In this study, the effect of additives having common ions upon crystal growth and dissolution rates of potassium chloride crystals which were separated with respect to

their surface charges by using an electrostatic separator was investigated. Potassium nitrate, potassium sulfate, potassium acetate, sodium chloride, barium chloride and ammonium chloride were selected as additives having common cations or anions.

Metastable zone widths and growth/dissolution rates of potassium chloride were measured in pure solution at 10, 100 and 1000 ppm additive concentrations.

In pure solution, a rod-like growth behavior in the form of very thin but very long crystal streams, growing perpendicular to the surface was observed considered to be caused from surface nucleation and a dead zone which was a function of surface potential of crystals was determined. When the effects of additives on the metastable zone and growth behavior of potassium chloride were considered, it was concluded that, surface potentials of crystals were caused by specifically adsorbed K^+ ions.

It was determined that, additives having common cations present in the crystallization media increased the surface potential and were not affected the growth behavior, significantly. It was found that, additives having common anions, initially led to decrease and neutralize the surface potential, then oppositely charged the crystal surface, when the crystal growth/dissolution behavior changes were considered.

This study was obviously exhibited that, crystal growth and dissolution behaviors can be controlled by changing the surface potentials of crystals by using additives having common ions. It was determined that the uncommon ion could also affect the growth behavior as such in the addition of potassium nitrate.

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Bir çözücüde çözülmüş olan maddeden belli şartlar altında katı fazın oluşması şeklinde tanımlanan kristalizasyon işlemi, kimya sanayinde kullanılmakta olan ayırma operasyonları içerisinde en eskilerden bir tanesidir.

Maddelerin saflaştırılmaları ve ayrılmalarının yanı sıra arzu edilen özelliklerde kristallerin üretilmesine de imkan veren kristalizasyon işlemi üzerine pek çok faktörün (sıcaklık, aşırı doygunluk, karıştırma hızı vb.) etkisi olmakla birlikte, bu faktörler içerisinde en etkin olanı kristalizasyon ortamında çözülmüş olarak bulunan katkı maddeleridir.

Katkı maddelerinin çok az bir miktarı bile, başta nükleasyon, kristal büyümesi, kristalin istenilen boyut ve habite sahip olacak biçimde üretimi, kekleşme ve nem çekme özellikleri olmak üzere pek çok diğer özelliklerini de etkileyebilmektedir. Katkı maddeleri aynı zamanda, kristal yapısına katılarak kristal saflığının düşmesine de neden olur. Ancak, katkı maddelerinin bahsedilen bu etkilerinin incelenen sistemler için geçerli olduğu ve tespit edilen etkilerin genelleştirilmesinin kolay olmadığı unutulmamalıdır.

Katkı maddeleri, kristalizasyon olayına farklı mekanizmalar ile etki ederler. Bazı katkı maddeleri kristal büyümesi sırasında kristal kafesine yerleşerek büyüme merkezlerine etki ederken, diğer bir kısmı ise çözeltinin veya kristal – çözelti ara yüzeylerinin yapısal özelliklerini değiştirerek etki ederler.

Bir maddenin aynı boyuta sahip kristallerinin aynı hidrodinamik şartlarda ve aynı aşırı doygunlukta birbirlerinden farklı hızlarda büyüdükleri uzun zamandır bilinmektedir. Bu olay, büyüme hızındaki saçılma (Growth Rate Dispersion) olarak tanımlanır. Çözeltide bulunan anyon ya da katyonların kristal yüzeyine seçimli adsorpsiyonları, kristallerin farklı yüzeylerinin farklı hızlarda büyümelerine sebep olur. Bu olay büyüme hız saçılımının nedenlerinden birisidir.

Büyüme saçılmalarının yüzey potansiyelindeki değişikliklerden kaynaklandığının deneysel olarak ispatlanması için, polielektrolitler kullanılarak yüzey potansiyelinin

değiştirilmesi [1,2], 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[3-6].

Seçimli iyon adsorpsiyonunun muhtemel nedeni hidrate durumdaki iyonların farklı çaplarda olmasıdır. Anyon ve katyonların 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.

İyonik yapıda kristalize olan bir maddenin sulu çözeltisinde anyon ve katyonların eşdeğer konsantrasyonları eşittir. Herhangi bir iyonun yüzeye adsorplanması sırasında elektriksel nötralityi sağlamak için zıt iyonların yüzeye yaklaşarak elektriksel çift tabaka oluşturması bilinen bir olaydır. Fiziksel adsorpsiyon iyon konsantrasyonunun fonksiyonu olup, saf tuzlar durumunda olay tek bir iyonun lehine gelişir. Ancak ortak iyon taşıyan katkıların ortama eklenmesi ile bu denge değiştirilebilir. Seçimli adsorpsiyona uğrayan iyon konsantrasyonunun artırılması adsorpsiyonu artırırken, karışıt iyonla ortak iyon taşıyan katkı ile adsorpsiyon geciktirilebilir ve kristal büyüme hızı değiştirilebilir.

Ortak iyon etkisi ile çözünürlüğün değiştiği çok uzun zamandır bilinmektedir. Literatürde, $K_2Cr_2O_7$ üzerine yapılan tek bir çalışma haricinde ortak anyon veya katyon içeren maddelerin kristal büyümesine etkisi ile ilgili sistematik bir inceleme mevcut değildir. Ancak yapılan bu çalışmalar ortak iyon etkisinin sistematik incelenmesinden uzaktırlar. Bu çalışmanın temel amacı böyle bir çalışmayı yapmaktır.

Bu amaçla, büyümede saçılım gösterdiği bilinen KCl maddesi seçilerek deneysel çalışmalar yapılmıştır. Kristalizasyon ortamına, kristalize olan madde ile ortak anyon içeren; NaCl, NH_4Cl ve $BaCl_2$ ile ortak katyon içeren; KNO_3 , K_2SO_4 ve CH_3COOK katkıları ilave edilerek kristal büyüme ve çözünme hızları ölçülmüştür.

Yapılmış olan bu çalışma, bundan sonra yapılması düşünülen deneysel çalışmalarda ve endüstriyel uygulamalarda yeni bir bakış açısı kazandırması açısından oldukça önemlidir.

2. KRİSTALİZASYON VE KATKI MADDELERİNİN ETKİLERİ

2.1 Kristalizasyon Hakkında Genel Bilgi

Kristalizasyon işlemi, çözelti içerisindeki çözünmüş maddelerin katı formunda ve saflaştırılmış halde elde edilmesi amacıyla kimyasal proses endüstrisinde uygulanan bir işlemdir. Saflaştırma ve ayırma tekniği olarak çok yaygın kullanılmasında; yüksek saflaştırma oranlarının yüksek verimle elde edilebilmesi, sistem maliyetinin ve enerji gereksiniminin diğer ayırma işlemlerine nazaran daha düşük olması, düşük/yüksek sıcaklıkta ve genellikle tek bir basamakta gerçekleştirilmesi önemli yer tutmaktadır. Son 50 yıldır kristalizasyon mekanizması ve kinetiği ve bunlar üzerine etki eden diğer faktörler, kesikli ve sürekli kristalizörlerin davranışlarının öngörülmesi gibi konularda teorik ve deneysel yoğun araştırmalar yapılmıştır. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlarla, olayın sanılanın aksine oldukça karmaşık temellere dayandığı ve pek çok faktörün kristalizasyon işlemi üzerinde etkili olduğu tespit edilmiştir [7].

Kristalizasyon üç temel etapta yürüyen bir prosestir. Bunlar sırası ile aşırı doymunluğun yaratılması, nükleasyon ve kristal büyüme etaplarıdır.

Belirli bir sıcaklıkta kendi katı fazı ile dengede olan çözelti doymun çözelti olarak adlandırılmaktadır. Bu sıcaklık, söz konusu katının o noktadaki doymunluk sıcaklığını temsil etmektedir. Çözünürlüğün sıcaklıkla artması (örneğin, $\text{KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemi) en fazla karşılaşılan durum olmakla birlikte, artan sıcaklıkla azaldığı ($\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ sistemi için $32,4\text{ }^\circ\text{C}$ den itibaren) veya pek değişmediği ($\text{NaCl-H}_2\text{O}$ sistemi) durumlar da söz konusudur.

Aşırı doymunluk ile ilgili tanımlamalar Şekil 2.1 dikkate alınarak yapılacaktır. A noktasındaki bileşime sahip bir çözelti, doymamış çözelti olarak tanımlanmaktadır. Kararlı bir yapıya sahip olan bu çözelti, belirli bir hızla soğutulursa, doymunluk değerinin (B noktası) altına inilmesine rağmen herhangi bir kristal oluşumunun gözlemlenmediği bir noktaya (C noktası) ulaşılır. Bu noktadaki çözelti aşırı doymun çözelti olarak tanımlanır. Çözelti yarı kararlı bir yapıya sahip olmakla birlikte,

içerisinde ani nükleasyon beklenmemektedir. Aşırı doymun çözelti konsantrasyonu (C) ile doymunluk konsantrasyonu (C*) arasındaki fark, aşırı doymunluk olarak tanımlanır [8]:

$$\Delta C = C - C^* \quad (2.1)$$

Aşırı doymunluk değeri, kristalizasyon için ilk gerek şart olmakla birlikte yeter şart değildir.

Aşırı doymunluk değeri; aşırı doymunluk oranı (S) ve bağıl aşırı doymunluk (σ) olarak da verilebilir.

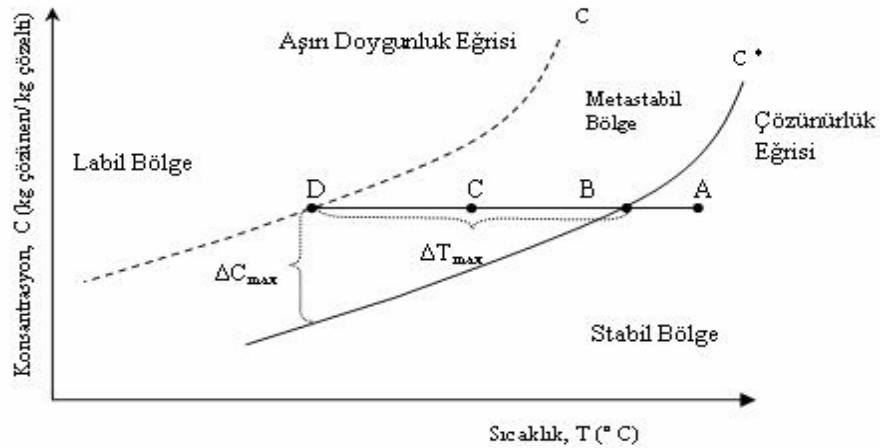
$$S = C / C^* \quad (2.2)$$

$$\sigma = \Delta C / C^* = S - 1 \quad (2.3)$$

Aşırı doymunluk yerine aşırı soğuma terimi de kullanılabilir. Bu iki terim birbirine aşağıdaki bağıntı ile dönüştürülebilir.

$$\Delta C = \Delta T \cdot (dC^* / dT) \quad (2.4)$$

Yukarıda tanımlanan aşırı doymunluk terimlerinden S ve σ birimsiz olmasına karşılık, çözelti konsantrasyonu sıcaklığın fonksiyonu olduğu için her iki terim de sıcaklık belirtildiğinde anlam kazanmaktadır.



Şekil 2.1 : Çözünürlük ve Metastabil Bölge

Aşırı doymun çözeltinin daha fazla soğutulmasıyla belirli bir noktada (D noktası) çözelti içerisinde aniden katı faz oluşumu (nükleasyon) görülecektir. Doymunluk noktası (B) ile D noktası arasında kalan bölge metastabil (yarı kararlı) bölge olarak tanımlanır. Bu bölge bütün çözücü – çözünen sistemleri için mevcut olup doymunluk

eğrisine hemen hemen paralel bir konumda yer alır. Metastabil bölge genişliği (MBG), başta soğutma ve karıştırma hızı olmak üzere, safsızlık cinsine ve miktarına, elektriksel ve manyetik alanlara, ortamda aşırı kristali bulunup bulunmamasına oldukça bağlıdır.

Yukarıda verilen Şekil 2.1 incelendiği takdirde, üç farklı bölgenin tanımlı olduğu görülmektedir. Çözünürlük eğrisinin altında yer alan stabil bölgede çözelti doymamış durumdadır ve nükleasyon olayı mümkün görülmemektedir. Labil bölge ise kararsızlığı ifade etmekte olup nükleasyonun kaçınılmaz olduğu bölgedir. Bu iki bölgenin ortasında yer alan metastabil bölge içerisinde ani nükleasyon mümkün olmamakla birlikte, bu bölge içerisine atılan bir aşırı kristali kontrollü olarak büyütülebilir.

Metastabil bölge genişliği, kristallenen tuzların anyon ve katyon değerliklerinin çarpımlarının artmasıyla ve kristal suyu içeren tuzların su içeriğinin artmasıyla artmaktadır. Metastabil bölge genişliği politermal ve izotermal olmak üzere iki farklı yöntemle tespit edilir. Bu konu ile ilgili ayrıntılı bilgiye kristalizasyon kitaplarından ulaşılabilir [8,9].

Aşırı doymun bir çözeltide kristal nüvelerinin oluşumu, bir veya iki farklı mekanizmanın birlikte etkileri sonucunda ortaya çıkmaktadır. Bu mekanizmalar Tablo 2.1’ de verilmektedir.

Tablo 2.1: Nükleasyon Mekanizmalarının Sınıflandırılmaları [8].

Nükleasyon Cinsi	Mekanizması	Kristalizasyon Ortamı Şartları
Primer (Birincil) nükleasyon	Homojen	Ortamda herhangi bir katı ara yüzeyi mevcut değil
	Heterojen	Yabancı bir katı ara yüzeyi mevcut
<i>Sekonder (İkincil) nükleasyon</i>		Ortamda kristallenen madde mevcut

Homojen nükleasyon, ideal durumu temsil etmektedir. Çözelti tamamen berraktır ve ortamda herhangi bir katı yüzey mevcut değildir. Artan aşırı doymunlukla birlikte çözelti içerisindeki moleküllerin çarpışma sıklıkları giderek artar. Bu çarpışmalar sırasında daha büyük kümeler oluşur. Oluşan bu kümelerin belirli bir çaptan küçük olanları çözünürken daha büyük olanlar gerekli enerji seviyesini aşarak büyümeye devam ederler. Nükleasyon belirli bir boyutu aşan (kritik nükle çapı) kümelerden

kaynaklanır. Pratikte bu şekilde bir süreç zordur ancak yüksek aşırı doymunluk değerlerine ulaşılması bu ihtimali artırır.

Kristalizasyon işlemlerinde ortamda yabancı katı partiküller de mevcuttur ve bu partiküller nükleasyon merkezi olarak görev yaparlar. Endüstriyel anlamda etkin durum heterojen nükleasyondur. Çünkü homojen nükleasyon için gerekli olan metastabil bölge genişliği ve dolayısıyla verilmesi gerekli olan aşırı doymunluk oranı oldukça fazladır. Buna karşılık heterojen nükleasyonda gerekli aşırı doymunluk daha düşüktür.

Birincil nükleasyon mekanizmasıyla oluşan nükleasyon için hız ifadeleri türetilirken buhar – sıvı faz arasındaki ilişkiden yararlanılmıştır. Bu denklemler, kristalizasyon işlemlerinde kullanımlarının zorluğu sebebiyle yerini aşırı doymunluk terimiyle ifade edilen denklemlere bırakılmışlardır.

$$J = k_n (C - C^*)^n = k_n \Delta C^n \quad (2.5)$$

Kristalize olan bir sistemde, kristallenecek maddeye ait kristaller bulunursa; normalde olması beklenmeyen nükleasyon kendiliğinden gerçekleşecek ve yeni nükleilerin oluşumu hızlanacaktır. Bu olay İkincil (sekonder) nükleasyon olarak adlandırılır. İkincil nükleasyon olayı Tablo 2.2’ de bir kısmı özetlenen çok çeşitli sebeplerden dolayı olabilir. Oluşan kristallerden kritik nükle çapından büyük olanlar yeni bir nükle gibi davranış gösterirler ve büyümeye başlarlar. İkincil nükleasyonun oluşum mekanizması tam olarak açıklanamamıştır. Katı – sıvı ara yüzeyindeki kristal yüzeyinin çok önemli rol oynadığı ileri sürülmüştür [8].

Endüstriyel kristalizasyon işlemlerinde ikincil nükleasyon en önemli nükleasyon sebebidir ve toplam verim üzerinde en önemli parametrelerden birisidir.

Tablo 2.2: İkincil Nükleasyon Oluşum Şekilleri [8].

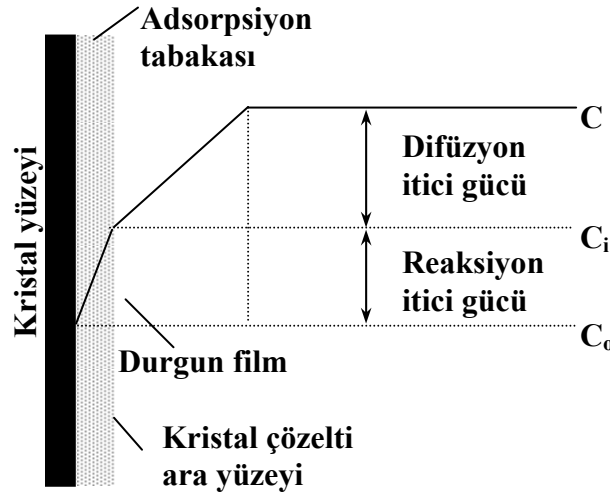
Nükleasyon Cinsi	Oluşum Sebebi
Başlangıç kırılması	Kurumuş olan aşı kristalleri üzerindeki kristal tozları
İğne kırılması	Kristalin dentritik büyüme sebebiyle kırılması
Polikristalin kırılması	Oluşan aglomerelerin kırılması
Kayma nükleasyonu	Kristal yüzeyi üzerinde akış sebebiyle oluşan aşınmalar
<i>Temas nükleasyonu</i>	Kristal – kristal, kristal-karıştırıcı, kristal-kristalizör yüzeyleri arasında meydana gelen çarpışmalar

Nükleasyon sonucu oluşan ve belirli bir boyuta ulaşan nükleiler büyümeye devam ederler. Kristalin büyümesi iki temel basamakta gerçekleşir. İlk basamakta; sıvı fazdan kristal yüzeyine kristal yapı taşlarının (iyonların veya moleküllerin) aktarımı (difüzyon basamağı), ikinci basamakta ise; difüzlendi yapı taşlarının kristal yapısına katılması (entegrasyon basamağı) gerçekleşmektedir. Difüzyon ve entegrasyon basamakları farklı konsantrasyon itici güçleri altında oluşurlar ve aşağıda verilen eşitliklerle açıklanırlar:

$$\frac{dm}{dt} = k_d A(C - C_i) \quad (2.6)$$

$$\frac{dm}{dt} = k_r A(C_i - C_o)^r \quad (2.7)$$

Şekil 2.2, aşırı doymun bir çözeltide bulunan bir kristalin yüzeyinde oluşan konsantrasyon değişimlerini göstermektedir.



Şekil 2.2 : Kristal Yüzeyindeki Konsantrasyon Değişimleri [5]

Eşitlik 2.6 ve 2.7' de yer alan ara yüzey konsantrasyonunun ölçülmesi oldukça zor olduğundan bu halleriyle kullanılamamaktadır. Bu sebeple, ölçümü daha kolay olan toplam konsantrasyon farkı dikkate alınmıştır. Böylece toplam kristal büyüme hızı, eşitlik 2.8' de verilen şekliyle kullanılmaktadır.

$$\frac{1}{A} \frac{dm}{dt} = k_g (C - C_o)^g \quad (2.8)$$

Denklemden yer alan g üssü, bir olduğu zaman büyüme, difüzyon kontrollü, birden büyük olduğu zaman ise reaksiyon kontrollü olmaktadır.

Kristal büyümesi ile ilgili pek çok teori ortaya atılmıştır. Bu teorilerin bir kısmı termodinamik temellere dayanırken, diğer kısmı kinetik temellere dayanmaktadır. Bunlarla ilgili geniş bilgiye kristalizasyon kitaplarından ulaşılabilir [8,9].

Kristal büyümesi ile ilgili teoriler ortaya atılırken kristal büyüme hızının kristal boyutundan bağımsız olduğu kabul edilmiştir. Yapılan bu kabulün her zaman doğru olmadığı ve boyuta bağlı büyümenin varlığı tespit edilmiştir. Büyük ve küçük partiküller arasında çözünmede belirli bir fark vardır. Bu sonuç, partikül boyutuna bağlı olarak aşırı doymunluğun ve dolayısıyla çözünürlüğün değişimi neticesini vermektedir. Daha küçük boyuta sahip partiküller daha düşük aşırı doymunluk değerlerine sahip olacaklarından beklenenden daha düşük büyüme hızlarına sahip olmaktadır. Bu durum partikül boyutunun $1\mu\text{m}$ ' den küçük olduğu durumlar için anlamlıdır. Büyük boyutlu kristaller için ise, boyuta bağlı büyüme mekanizmasında ara yüzeyde cereyan eden olayların etkin olduğu ileri sürülmüştür. Bu mekanizma şu şekilde açıklanmaktadır. Artan kristal boyutuna bağlı olarak kristalin toplam alanı da artmaktadır. Yüzey alanındaki bu artışa bağlı olarak yüzey üzerinde düşük bağlanma enerjisine sahip noktalarının (dislokasyon noktaları) oluşma ihtimalleri de artmaktadır.

BCF (Burton – Cabrera – Frank) teorisi; 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 bölgeler veya noktalar, kristalin büyümesi için öncelikli yerlerdir. Kristal bu noktalardan ve spiral şeklinde büyür. Eğer kristal büyümesinin BCF modeline uyduğu kabul edilirse, büyük kristallerin küçük kristallerden daha hızlı büyümeleri açıklanabilir.

Boyuta bağlı büyüme ile ilgili yapılan araştırmalar, bu olay üzerine "büyüme hız saçılımı" olarak adlandırılan farklı bir olayın etkin olduğunu göstermiştir. Bu beklenmedik kavram, aynı maddenin aynı boyuttaki kristallerinin, aynı aşırı doymunluk, sıcaklık ve hidrodinamik şartlarda farklı hızlarda büyüdüklerini ortaya koymaktadır. Bu tanımlama boyuta bağlı büyümeden daha geniş anlam taşımaktadır. Büyümedeki saçılımın varlığının görülmesi 1949 yılına kadar uzanmaktadır. 1949 yılında Bunn bir kristali iki eşit parçaya böldüğünde her bir parçanın farklı hızlarda büyüdüklerini göstermiştir. Benzer olaya White ve Wright tarafından şeker kristalleri üzerine yapılan çalışmada da rastlanılmıştır. Büyüme hız saçılımı terimi ilk kez bu

araştırmacılar tarafından kullanılmıştır. Daha sonraki yıllarda birçok araştırmacı farklı maddeler için kristal büyümesindeki saçılımları göstermişlerdir [3,5]. Bu konu ile ilgili geniş bir derleme Ulrich tarafından verilmiştir [10]. Tablo 2.3 büyümede saçılma gösteren maddelerle yapılan çalışmaları göstermektedir.

Büyüme hız saçılımı ile ilgili çalışmalar sonucunda iki farklı mekanizmanın varlığı ileri sürülmüştür.

Birinci mekanizma, kristaller farklı büyüme hız dağılımları göstermekle birlikte her bir kristalin büyüme hızı sabittir. Bu kabul, oluşan her bir nükleinin büyüme hız saçılım özelliğini beraberinde getirdiğini ve kararlı halde çalışan bir kristalizör içerisinde nükleilerin sabit fakat birbirlerinden farklı hızlarda büyüdüklerini ileri sürmektedir. Bu tür bir davranış, Berlund ve arkadaşları tarafından ikincil nükleasyon [11] için, Taware ve Garside tarafından birincil nükleasyon [12] için gösterilmiştir.

İkinci mekanizma; kristallerin farklı büyüme hızlarına sahip olmalarına rağmen yeterince uzun bir zaman için ortalama büyüme hızları birbirine benzemektedir. Bu kabul, aynı şartlar altında büyüyen iki kristalin herhangi bir zamandaki büyüme hızlarının birbirinden farklı olmasına rağmen çok uzun bir zaman diliminde ortalama büyüme hızlarının aynı olduğunu ileri sürmektedir. Bu tür davranış, Human ve arkadaşları tarafından yapılan deneysel çalışmalarla gösterilmiştir [13].

Pek çok araştırmacı, büyüme hız saçılımı olayında, difüzyon neticesinde yüzeye ulaşan büyüme birimlerinin entegrasyon basamağının etkin olduğunu ileri sürmüştür [8,14]. Offerman ve Tulke farklı maddelerle gerçekleştirdikleri çalışmalarda, difüzyon kontrollü büyüyen maddelerin yüzey entegrasyonu ile büyüyenlere nazaran çok daha düşük düzeyde saçılım gösterdiklerini tespit etmişlerdir [15]. Bu sonuç büyümedeki saçılımın yüzey entegrasyonu kademesinde oluştuğuna işaret etmektedir.

Büyümede saçılma gösteren maddelerin bu davranışlarının açıklanması için çeşitli teoriler ortaya atılmıştır. Bu teoriler;

- BCF Teorisi,
- Gelişigüzel Saçılma (Random Fluctuation) kısaca RF Teorisi
- Sabit Kristal Büyümesi (Constant Crystal Growth) kısaca CCG Teorisi,

Tablo 2.3: Büyümede Saçılım Gösteren Maddelerle Yapılan Çalışmalar

Araştırmacı(lar)	Madde	Kaynak No
White ve Wright (1969)	Şeker	10
Natalina ve Treivus (1974)	Potasyum dihidrojen fosfat	
Berglund ve Larson (1982)	Sitrik asit monohidrat	
Ramanarayanan (1982)	Amonyum dihidrojen fosfat	
Berglund ve Arkadaşları (1983)	Potasyum nitrat	
Shanks ve Berglund (1985)	Şeker	
Mathis-Lilley ve Berglund (1985)	Potasyum şapı	
Garside ve Ristic (1983)	Amonyum dihidrojen fosfat	
Berglund ve Larson (1984)	Sitrik asit monohidrat	
Ramanarayanan, Berglund ve Larson (1985)	Amonyum dihidrojen fosfat	
Girolami ve Rousseau (1985)	Potasyum şapı	
Heffels (1986)	Şeker	
Elankovan ve Berglund (1987)	Dekstroz	
Liang, Hartel ve Berglund (1987)	Şeker	
Teodossiev (1987)	Amonyum şapı	
Klug, Robert ve Pigford (1989)	Sodyum sülfat	
Garside (1979)	Potasyum şapı	
Jancic, Van Rosmalen ve Peters	Potasyum şapı	
Janse ve Jong (1979)	Potasyum dikromat, Potasyum şapı	
Tavare ve Garside (1982)	Potasyum sülfat, Potasyum şapı	
Keleş, Sayan ve Bulutcu (1997)	Borik asit	3
Şahin ve Bulutcu (1998)	Potasyum sülfat, Borik asit Amonyum alüminyum sülfat Sodyum perborat tetrahidrat	3
Göllü ve Bulutcu (1999)	Amonyum perklorat	4
İlyaskarov ve Bulutcu (2002)	Sitrik asit monohidrat, Potasyum nitrat Potasyum alüminyum dodekahidrat Potasyum bikromat	5
Kuşkay ve Bulutcu (2002)	Potasyum bikromat	6

BCF teorisi bu konu ile ilgili en eski teoridir. Kristal yüzeyinde oluşan dislokasyon noktalarının kristalin farklı yüzeylerinin farklı hızlarda büyümesine sebep olduğunu savunmaktadır.

RF teorisine göre; büyüme sırasındaki yüzeylerin durumuna göre büyüme hızlanabilmekte veya yavaşlayabilmektedir.

CCG modeli, her bir kristalin kendine özgü ve sabit bir büyüme hızı olduğunu kabul etmiştir. Deneysel ölçüm sonuçlarından çıkartılan bu modelde farklı kristaller farklı hızlarda büyümektedir. Bu durum aynı ortamda büyüyen iki insanın farklı boylarda olmasına benzemektedir.

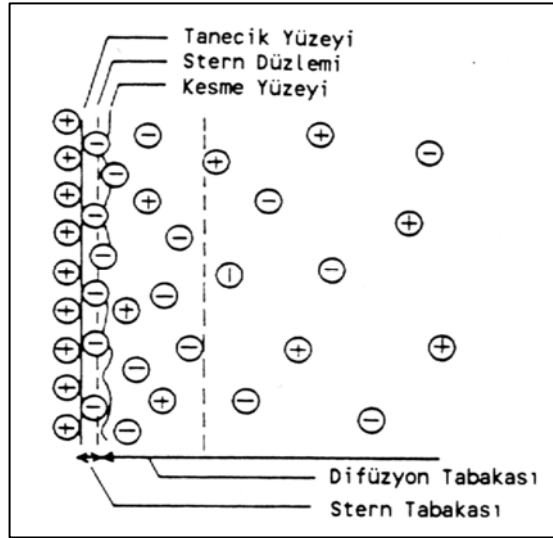
Tüm bu teorilerde öne çıkan husus, büyümede saçılım olayında yüzeye entegrasyonun en önemli basamağı teşkil ettiğidir.

Başlangıçta sadece büyümede saçılımın varlığı düşünülürken, Fabian ve Ulrich potasyum sülfat ile yaptıkları çalışmada çözünmede de saçılımın mevcudiyetini göstermişlerdir [16]. Benzer sonuçlar Göllü [4], Şahin [3] ve İlyaskarov [5] tarafından yapılan çalışmalarda da elde edilmiştir. Tüm bu sonuçlar yüzeyin kendisine özgü özelliklerinin saçılım olayını doğrudan etkilediğini göstermektedir. Bu nedenle katı yüzeyinin daha ayrıntılı olarak incelenmesi gerekmektedir.

Elektriksel olarak yüklü bir yüzey, elektrolitik bir çözelti ile temas ettiği zaman zıt yüklü iyonların birbirini çektiği ve benzer yüklü iyonların birbirlerini ittikleri uzun zamandır bilinmektedir. Böyle bir etkileşimin neticesinde yüzey etrafında birbirine paralel iki tabakadan oluştuğu kabul edilen iyonik bir atmosfer meydana gelmektedir. Yüzeye potansiyel kazandıran birinci tabaka yüzeyin üzerinde yer almaktadır. Yüzey ile ters işaretli ikinci tabaka ise hemen yüzeyin yanında yer almaktadır. Bu yapı elektriksel çift tabaka (veya Stern tabakası) olarak adlandırılmaktadır. Bu konuda detaylı bilgi elektrokimya ile ilgili kitaplarda bulunmaktadır[17].

Elektriksel çift tabaka filtrasyon olayında, ıslanma özelliklerinin değişiminde, koloidal etkileşimlerde, kolloidlerin kararlılığında ve partiküllerin büyümelerinde en önemli rolü oynamaktadır [18].

Elektriksel çift tabakanın yapısı hakkında birçok model ortaya sürülmüştür. Şekil 2.3 elektriksel çift tabakanın yapısını göstermektedir.

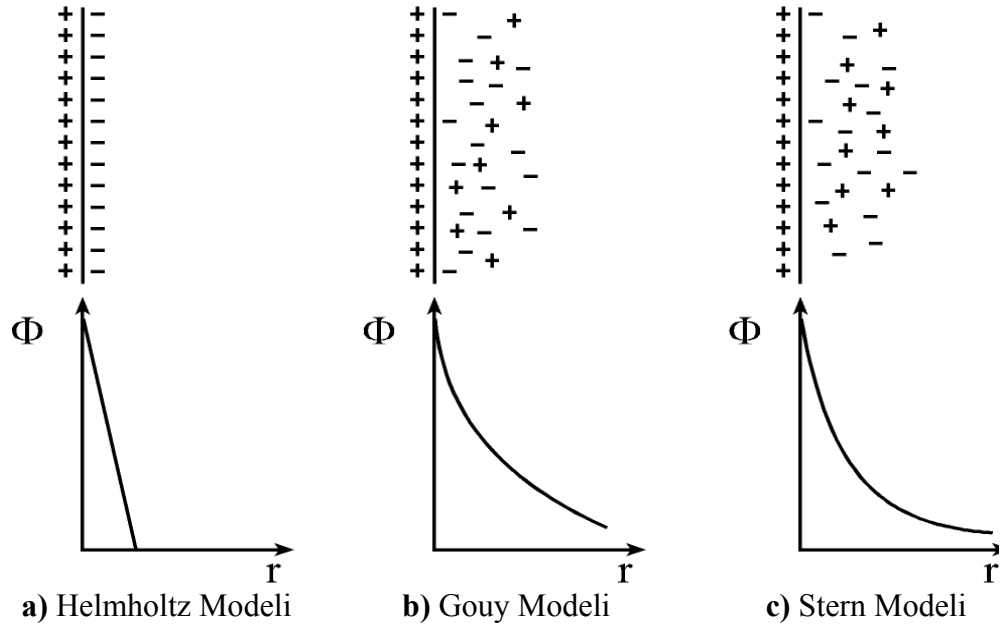


Şekil 2.3 : Elektriksel Çift Tabakanın Şematik Gösterimi [17]

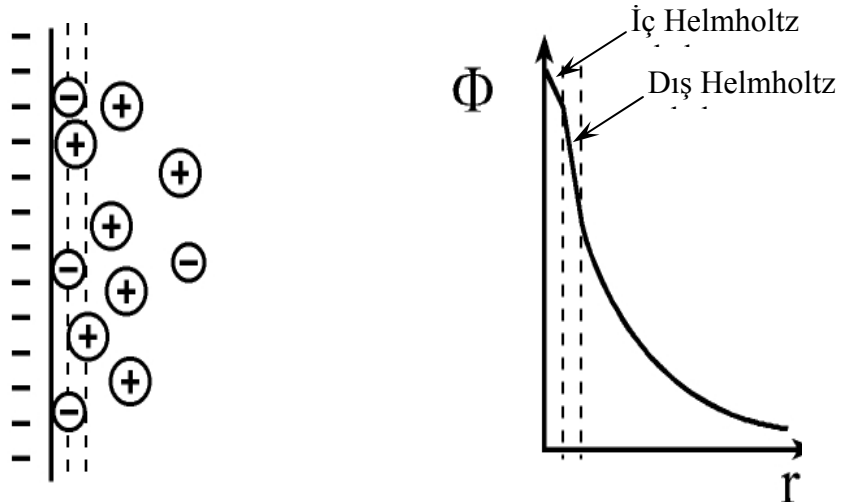
Elektriksel çift tabaka ile ilgili ilk çalışmalar 1871 yılında Helmholtz tarafından yapılmıştır. Helmholtz, ters yüklü iyonların yüzey yükünü nötralize edecek şekilde yüzey boyunca bir tabaka halinde sıralandığını ileri sürmüştür. Geliştirdiği modelde elektriksel potansiyel yüzeyde belirli bir değerden (Φ_0) başlayarak azalmakta ve ana çözeltide sıfır değerine ulaşmaktadır. Helmholtz' un ardından Gouy ve Chapman iyonların termal hareketlere maruz kaldıklarını ve bu sebeple belirli bir konumda sürekli durağan olamayacaklarını ileri sürmüşlerdir. Yüzey yükünü nötralize edecek iyonların çözelti içerisine doğru yayıldıklarını ve böylece diffüz çift tabakanın ortaya çıktığını savunmuşlardır. Gouy ve Chapman modelinde yüzey yükü daha yavaş bir hızla azalarak sıfır değerine ulaşmaktadır. Stern, 1924 yılında yukarıda bahsedilen modellerin elektriksel çift tabakayı açıklamakta yetersiz kaldıklarını ve en doğru modelin bu iki modelin birleştirilmesi olduğunu ileri sürmüştür. Stern yüzey yükünün hareketsiz iyonlarla kısmen bastırılmasına rağmen (Helmholtz modeli), bunun yeterli olmadığını ve artık yükün tam olarak nötralize edilebilmesi için bir diffüz tabakaya ihtiyaç olduğunu ifade etmiştir (Gouy – Chapman modeli). Şekil 2.4 bu modellerde tanımlanan elektriksel çift tabakaların yapılarını göstermektedir [17].

Grahame, Stern' in Helmholtz tabaka olarak tanımladığı kısmın aslında iki ayrı tabakanın birleşmesinden oluştuğunu ileri sürmüştür. Birinci tabakanın, seçimli olarak adsorbe olmuş ve hidrate olmayan iyonlardan meydana geldiğini savunmuştur (iç Helmholtz tabakası). Bu kabulüyle iyonların yüzeye daha yakın konumda yer aldıklarını kabul etmiştir. Diffüz tabakanın başladığı nokta dış Helmholtz tabaka

olarak kabul edilmiştir. Anyonların seçimli olarak adsorbe olduğu kabulüyle çizilen Grahame – Stern modeli Şekil 2.5’ de verilmektedir [19].



Şekil 2.4 : Elektriksel Çift Tabaka Modelleri [17]



Şekil 2.5 : Stern – Grahame Modeline Göre Elektriksel Çift Tabaka [19]

Elektriksel çift tabakanın oluşumunda çözelti içerisindeki iyonların partikül yüzeyine seçimli adsorpsiyonlarının oldukça önemli olduğu ifade edilmiştir [18-20]. Elektriksel çift tabaka ile ilgili yapılan çalışmalar, bir kristalin farklı yüzeylerinin farklı büyüklükte ve işarette yüzey yüküne sahip olabileceğini göstermiştir.

Yüzeylerin büyüme hızları, yüzeylerin sahip olduğu hâkim yükler tarafından belirlenir. Bu sebeple büyümede saçılma olayı beklenen bir durum olarak karşımıza çıkmaktadır.

Kristallerin sahip oldukları elektriksel yüklerin kristal büyüme hızı üzerine etkisinin incelenmesinde iki yöntem kullanılmaktadır.

Birinci yöntem, yüzey yükünü azaltan veya artıran katkı maddelerinin kullanılmasıdır. Sayan [1] ve Titiz [2], MSMPR tipi kristalizörde ve akışkan yataklı kristal büyütme hücresinde sodyum perborat ve borik asit kristalizasyonları üzerine polielektrolit türü katkıların etkilerini inceledikleri çalışmalarında, yüzey yükünün gerek nötralize edilerek ve gerekse azaltılmak suretiyle değiştirilebileceğini göstermişlerdir. Araştırmacılar, kristal büyümesinin, aglomerasyon olaylarının ve habit değişiminin polielektrolit cinsine ve miktarına oldukça bağımlı olduğunu bulmuşlardır.

İkinci yöntem, kristallerin elektrostatik ayırıcı yardımıyla farklı potansiyeller uygulanarak sınıflandırılmasına dayanmaktadır. Şahin [3], farklı maddelerle yaptığı çalışmada kristalleri yüzey yüklerine göre sınıflandırmayı başarmış ve elektriksel yükler ile büyüme ve çözünme hızları arasındaki ilişkileri göstermiştir. İlyaskarov [5] ve Göllü [4] yaptıkları çalışmalarda Şahin ile benzer sonuçları elde etmişlerdir.

2.2. Kristalizasyon İşlemi Üzerine Katkı Maddelerinin Etkileri

Pratikte karşılaşılan kristalizasyon ortamları, hem çok kompleks yapıda hem de çok düşük konsantrasyonlara sahip ve kristallenmeyen pek çok maddeyi içermektedirler. Bu sebeple, kristalizasyon işlemi, katkı maddeleri başta olmak üzere pek çok yabancı bileşenin etkisi altında yürüyen çok bileşenli bir sistem olarak karşımıza çıkmaktadır.

Kristalizasyon ortamında bulunan katkı maddeleri, kristal büyümesi üzerine farklı mekanizmalarla etki ederler (hızlandırabilir, yavaşlatabilir veya tamamen durdurabilir). Bu etki bazen çok düşük konsantrasyonlarda (bir ppm' den daha az) bulunmalarında dahi söz konusudur. Katkı maddeleri genellikle kristalin belirli kristalografik yüzeylerine etki ederler. Bu sebeple habit modifiye edici olarak da kullanılırlar. Kristalizasyon işlemi üzerine katkı maddelerinin etkilerinin ayrıntılı olarak değerlendirildiği ve modellendiği pek çok çalışma mevcuttur [1-6, 21-26].

Kristalizasyon ortamındaki maddeler aşağıdaki gibi sınıflandırılabilirler:

1- Kristalize olan madde

2- Çözücü: Kristallenen madde kristal suyu içerdiği durumda çözücünün bir kısmı da kristallenen madde içerisine alınabilir. Bu durum, kristallenen madde olarak kristal sulu yapı göz önüne alınarak ve kalan suya çözücü olarak bakılarak engellenebilmektedir.

3- Çözeltinin doğasında bulunan safsızlıklar: Örneğin çözeltinin hazırlandığı cevherden gelenler gibi

4- Çözme ortamından gelen safsızlıklar: Çözeltinin hazırlandığı tanktan ve tank malzemesinden çözeltiye geçen iyonlar

5- Özellikle katılan safsızlıklar

Kristallenen madde ve çözücü hariç tutulursa kalan diğerleri için basitçe safsızlık terimi kullanılabilir. Bu basit tanım 3. ve 4. şıklardaki yabancı maddeler için kullanılabilmesine rağmen, sistemin özünde olmayan belirli bir amaç için özellikle katılan maddeleri tanımlamak için iyi bir tanım getirmemektedir. Bu nedenle belirli bir amaç için katılan maddeler katışkı olarak nitelendirilmiştir.

Katışkılar, kristalizasyon işleminin yönlendirilmesi ve ürün kalitesinin değiştirilmesi amacıyla reaksiyon ortamına ilave edilirler. Sulu çözeltiler için kullanılan katışkılar; serbest asitler veya bazlar, anorganik katışkılar ve organik katışkılar olmak üzere alt gruplara ayrılabilirler [25].

Serbest asitler veya bazlar, çözeltilerin pH' ını ayarlamak için kullanılırlar. Bu katkılar kullanılarak çözelti pH' ının ayarlanması, çözeltideki iyonların konsantrasyonlarının ve yapılarının değiştirilmesi ile sonuçlanır [16]. Çözeltinin pH değerinin değişimi; başta kristalin şekli ve boyutu yanında, büyüme hızına da etki eder [27]. Asitler ve bazlar, genellikle, kristalize olan madde ile ortak iyonlara sahip olacak şekilde çok yaygın kullanılırlar [25].

Anorganik katışkılar, kuvvetli ve zayıf etkili olmak üzere iki gruba ayrılabilirler. Kuvvetli aktiviteye sahip olanlar, Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} gibi çok değerlikli kasyonlar ile WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , PO_4^{3-} gibi çok değerlikli anyonları içermektedir. Bu katışkılarının çok düşük konsantrasyonları (0.001–0.1, % ağırlıkça), kristalizasyon üzerine hissedilir ölçüde etki yaparlar. Benzer etkiyi zayıf aktiviteliler ile sağlamak için oldukça fazla miktarlarda (1–10, % ağırlıkça) kullanmak gerekir. Kristalin

büyümesini etkileyen inorganik katışıklar, genellikle aynı etkiyi kristallerin çözünmesi sırasında da gösterirler [23,25,28].

Organik katışıklar, oldukça geniş kullanım alanına ve oldukça yüksek etkiye sahiptirler. En önemlileri, yüzey aktif maddeler ile organik boyarmaddelerdir. Çok düşük konsantrasyonlarda kullanılmalarında dahi (≈ 1 ppm) büyüme hızını düşürdükleri tespit edilmiştir. Bu maddeler pek çok bileşiğin büyümesini ve kristal görünümünü değiştirebilirler. Büyümede görülen bu değişim, farklı yapıda ve konsantrasyonlardaki organik katışıkların kullanılmasıyla da elde edilebilir. Organik moleküllerin etkisi, sadece belirli bir bileşiğe özgü bir davranış değildir. Büyük molekül ağırlıklı organik maddelerin olası etkileri sırasıyla; yüzeye adsorpsiyon, partikülün büyüklüğü ve makro bileşiği oluşturan her bir molekülün pozisyonu ile yakından ilişkilidir. Organik katışıkların kristalin büyümesi üzerine etkilerinin çok yüksek olduğu pek çok durumda, çözünme üzerine (1000 kat fazla konsantrasyonlarda kullanılmalarına rağmen) herhangi bir etkileri görülmemiştir. Bu nedenle, organik katışıkların kristalin çözünmesi üzerine olan etkileri genellikle ihmal edilir[23-26].

2.2.1. Nükleasyon Üzerine Katkı Maddelerinin Etkileri

Aşırı doymun çözeltilerden nükleasyon oluşumu kendiliğinden veya safsızlıklar, manyetik alan, X ışınları, γ ışınları, ultrasonik ses gibi dış etkenlere bağlı olarak gerçekleşir. Ancak bu dış etkenlerin etkisi, endüstriyel boyuttaki kristalizörler için pek geçerli değildir [3,5].

Homojen nükleasyon teorisine göre; nükleasyon hızı, ara yüzey gerilimi (σ_s)'nin düşmesiyle artmaktadır. Çözelti içerisinde, yüzey gerilimini çok düşüren yüzey aktif maddeler bulunursa, nükleasyon hızı oldukça hızlı bir şekilde artacaktır. Bununla birlikte, yüksek yüzey gerilimi oluşturan katkı maddelerini içeren bir çözelti içerisinde ise nükleasyon hızı, hızla düşecektir [25,29].

Koordinasyon kompleksleri oluşturmaya karşı oldukça yüksek eğilimleri olan çok aktif anorganik katkı maddeleri, nükleasyon hızını düşürürler. Bu katkıların kompleks oluşturmaya karşı ne kadar güçlü eğilimleri var ise, o kadar kararlı kompleks oluşturmaları söz konusudur. Kristalizasyon ortamına bu çeşit katkı maddeleri ilave edilirse; çözelti içerisinde, merkezinde aktif iyonun yer aldığı heterojen yapıli kümecikler (cluster) oluşur. Bu heterojen kümeciklerin sayısı, katkı

maddesinin iyonlarının sayısı (bu sayı da aşırı doygunluğa ve katkı maddesinin konsantrasyonuna bağlıdır) ile ilgilidir. Oluşan heterojen kümelerin bir araya gelmeleri ile çözeltideki aşırı doygunluk azalır. Bu kümecikler aşırı doygunluğun artması ile birlikte büyümeye devam ederler [23-25].

Katkı maddesi olarak, suda çözünebilen yapıya sahip jelatin, dekstrin gibi koloitlerin kullanıldığı durumlarda ise; söz konusu katkılar, çözelti viskozitesinin artmasına sebep olurlar. Böylece, hareketlilikleri ve difüzyon hızları düşen partiküllerin büyüebilmeleri için gerekli olan kritik nüklei boyutuna ulaşmaları daha da zorlaşır [25,30].

Polifosfatların, düşük çözünürlüklü karbonatların ve sülfatların nükleasyonu üzerine durdurma etkisi uzun zamandır bilinmektedir. Bu etki; aktif iyonun ve kristalize olan maddenin yüzey yapılarının geometrik benzerlikleri sebebiyle, polifosfat iyonlarının, kristallenen maddenin heterojen kümeleri üzerine seçimli adsorpsiyonu neticesinde büyüme işlemini durdurması şeklinde açıklanmıştır [23,25,29].

Aşırı doygun bir çözeltide, kristalin büyümesi sırasında meydana gelen adsorpsiyon olayı tercihen yüzeyde enerji açısından daha avantajlı aktif merkezlerde meydana gelmektedir. Bununla beraber, eğer bu aktif merkezler katkı maddeleri tarafından bloke edilecek olursa, kritik heterojen kümelerin (cluster) oluşum ihtimali ve dolayısıyla büyüme hızı düşecektir [23,25].

Bununla birlikte, yüzeye adsorbe olan katkı maddesinin iyonları, kristalize olan maddenin sahip olduğu elektriksel alandan daha fazla bir şarjın ortaya çıkmasına ve yüzeydeki elektriksel şarj dengesinin bozulmasına sebep olacaklardır. Şarj dengesinde ortaya çıkan bu değişim, nükleasyon hızının değişimi ile sonuçlanacaktır [25].

Kristalizasyon ortamına ilave edilen ve büyümeyi durdurdukları bilinen katkı maddeleriyle yapılan çalışmalarda, bu maddelerin nükleasyon olayı üzerine de etkili oldukları tespit edilmiştir. Bu katkıların metastabil bölgeyi genişlettikleri ve böylece nükleasyon olayını geciktirdikleri ifade edilmiştir [25,31].

Bunun aksine, literatürde, katkı maddelerinin nükleasyon hızını arttırdığını gösteren pek çok makale de mevcuttur. Bu durum; katkı maddesinin kristalize olan madde ile daha az çözünen bir bileşik vermek üzere reaksiyona girmesi ile ortaya çıkmaktadır [22-24].

Heterojen nükleasyonda, kristalizasyon ortamında yabancı partiküller mevcuttur ve bu partiküller kristal merkezi olacak şekilde davranarak nükleasyona sebep olurlar. Aşırı doymun çözeltilerden kristalizasyonda, ortamda yabancı partiküllerin bulunması, nükleasyon oluşumu için gerekli enerji eşiğini düşürür. Bu durumda nükleasyon, homojen sistemlerle karşılaştırıldığında daha düşük aşırı doymunluklarda gerçekleşir. Ancak nükleasyonun gerçekleşebilmesi için ortamda yer alan taneciklerin boyutunun 10 nm' den daha büyük olması gerekir [24,32].

2.2.2 Kristal Büyümesi Üzerine Katkı Maddelerinin Etkisi

Kristal büyümesini açıklamak için pek çok teori geliştirilmiştir. Ancak teorilerin geliştirilmesinde kullanılan kabullerin sınırlı bölgede geçerli olması nedeniyle deneysel olarak ölçülen büyüme hızları teorik olarak öngörülenden farklı olabilmektedir.

Kristalin her bir kristalografik yüzeyinin yapısal özelliğinin ve enerji potansiyelinin farklılığı sebebiyle, kristalin belirli bir yüzeyinin büyüme hızı, diğerlerinden farklı olmaktadır. Kristal büyümesi üzerine katkı maddelerinin etkisi incelenirken bu husus göz önünde bulundurulmalıdır [25].

Kossel ve Stranski, kristalin yüzeyindeki atomların dizilişlerindeki farklılıkların önemini ve bunun büyüme prosesleri ile olan ilişkilerini tanımlamışlardır. Araştırmacılar; yüzey üzerindeki bölgelerin sahip oldukları enerjilerin birbirlerinden farklı olduklarını ve partikülün yüzey ile birleşmesi sırasında en fazla enerji açığa çıkabilecek yeri tercih edeceği görüşünü savunmuşlardır [25,33].

Araştırmacılara göre, bir kristalin yüzeyi üç farklı bölgeden oluşmaktadır (Şekil 2.6).

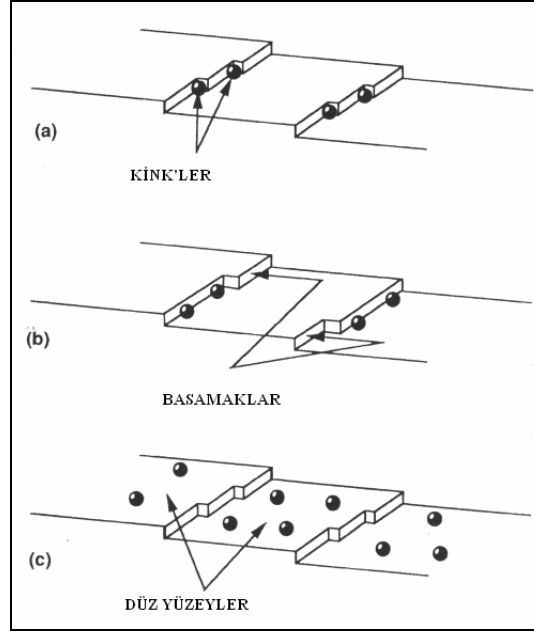
a) Kink'ler; Bu bölümler, henüz tamamlanmamış bulunan girinti ve çıkıntılardır.

b) Basamaklar; bu bölümler düz yüzeyleri birbirinden ayıran çıkıntılardır.

c) Atomların düzenli olarak dağıldıkları düz yüzeyler

Kinkler, çok düşük bağlanma enerjileri gerektirdiklerinden bir katının yüzeye bağlanması sırasında kullanılacak olan bölgeler, büyük ihtimalle bu bölgeler olacaktır. Düz ve pürüzsüz yüzeyler en yüksek bağlanma enerjili yerler olduklarından, yüzeye birleşme sırasında kullanılma ihtimalleri oldukça azdır.

Ancak, katkı maddelerinin yapılarına bağlı olarak, yüzeydeki farklı bölgelere adsorpsiyon mümkün olabilmektedir [25,34].



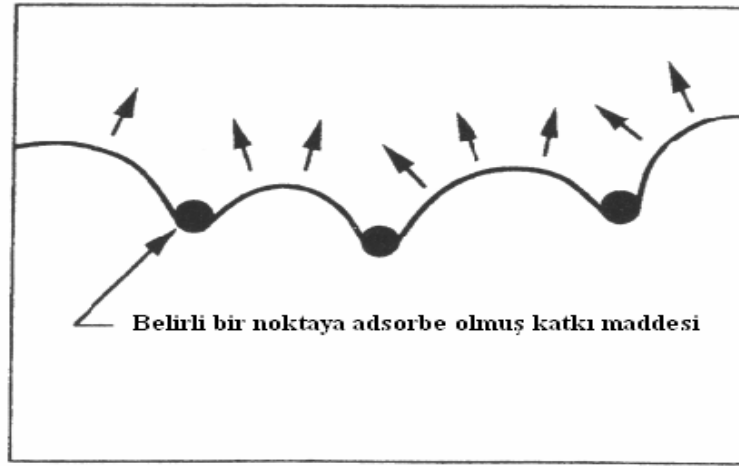
Şekil 2.6 : Kristal Yüzeyindeki Büyüme Merkezleri [35]

Kossel ve Stranski, bir kristalin büyüme hızının adsorpsiyon tabakasının oluşum hızına ve bu tabakadaki partiküllerin kristal sistemi tarafından yakalanma hızına bağlı olduğunu savunmuşlardır. Olayda asıl etkin olan, adsorpsiyon tabakasının oluşum hızıdır. Adsorpsiyon tabakasının oluşumu, iki boyutlu nükleasyon olarak düşünülebilir. Nükleasyon olayına benzer, ancak burada üç boyut yerine iki boyut vardır [25,33].

Yüzeye adsorbe olan safsızlıklar, adsorpsiyon kuvvetine bağlı olarak kristalin yüzeyinde iki farklı davranış gösterirler. Yüzeye kuvvetli adsorbe olan katkı maddeleri yüzey ile kuvvetli kimyasal bağlar oluşturmak suretiyle yüzey üzerinde belirli noktaları işgal ederler. Yüzeye daha zayıf kuvvetlerle bağlanmış olan katkı maddeleri ise bağlanmanın şiddetine bağlı olarak yüzey üzerinde belirli bir hareketliliğe sahiptirler. Katkı maddelerinin yüzey üzerindeki bu hareketlilikleri ve yüzeye bağlanma eğilimleri, başta sisteme verilen aşırı doymunluk, sıcaklık ve katkı konsantrasyonu olmak üzere, yüzeyin yapısal özelliklerine, kristal – çözelti ara yüzeyinin özelliklerine ve bağlanan katkı maddesinin cinsine oldukça bağlıdır [35].

Yüzeye adsorbe olan katkı maddeleri, basamakların büyüme hızlarını azaltmak veya durdurmak suretiyle kristalin büyümesi üzerine etki ederler. Katkı maddelerinin bahsedilen bu etkilerinin açıklanması için ilk model Cabrera ve Vermilyea tarafından ileri sürülmüştür.

Cabrera – Vermilyea teorisi, yüzey üzerine kuvvetli bağlarla bağlanan "hareketsiz" katkı maddelerinin saf ortama kıyasla, büyüme hızını oldukça düşürdüğünü ifade etmektedir. Şekil 2.7, "hareketsiz" katkı maddelerinin basamağın hareketi üzerine durdurma veya yavaşlatma etkisini göstermektedir [35].



Şekil 2.7 : "Hareketsiz" Katkı Maddelerinin Basamağın Hareketi Üzerine Durdurma / Yavaşlatma Etkisi [35]

Kristalin büyüyen bir yüzeyi bu tip katkı maddeleri ile karşılaştığında, adsorbsiyonun gerçekleştiği iki ayrı nokta arasındaki mesafe iki boyutlu kritik nükle çapından ($2r_{kritik}$) küçükse, basamağın ilerleme hızı tamamıyla duracaktır. Aradaki mesafe bu kritik nükle çapından daha büyükse, basamak uç kısımlarından aşınmasına ve hızı düşmesine rağmen ilerlemesine devam edecektir.

Hareketsiz katkı maddelerinin varlığında basamağın ilerleme hızı, Denklem 2.9' da verilen eşitlikle bulunmaktadır [35].

$$\frac{V}{V_0} = \left(1 - 2r_{kritik} C_{katki}^{1/2}\right)^{1/2} \quad (2.9)$$

Denklemde verilen C_{katki} terimi, katkı maddesinin basamak boyunca konsantrasyonunu (adet/alan olarak), V ve V_0 ise sırasıyla basamağın katkılı ve katkısız ortamdaki ilerleme hızlarını temsil etmektedirler. Denklem 2.9 incelendiği takdirde, büyüyen kristal yüzeyi üzerinde adsorbe olan katkı maddesinin

konsantrasyonu arttıkça basamağın ilerleme hızının azaldığı görülmektedir. Katkı konsantrasyonunun çok fazla artması durumunda ise, yüzeye adsorplanan katkı maddeleri arasındaki mesafe oldukça düşecek ve kritik nüklei çapından daha küçük bir değere ulaşılacaktır. Bu durum, basamağın ilerleme hızının durması ($V=0$) anlamına gelmektedir [35].

Cabrera – Vermilyea teorisi; yüzeye adsorbe olan katkı maddesinin konsantrasyonu ile çözeltideki katkı maddesi konsantrasyonu arasında bir dengenin varlığı kabul edilirse, yüzeye adsorbe olan katkı maddesinin konsantrasyonunun bir adsorpsiyon izotermi yardımıyla ifade edilebileceğini ileri sürmektedir. Deneylere göre, bu amaçla kullanılabilecek en uygun izoterm Langmuir izotermidir [36].

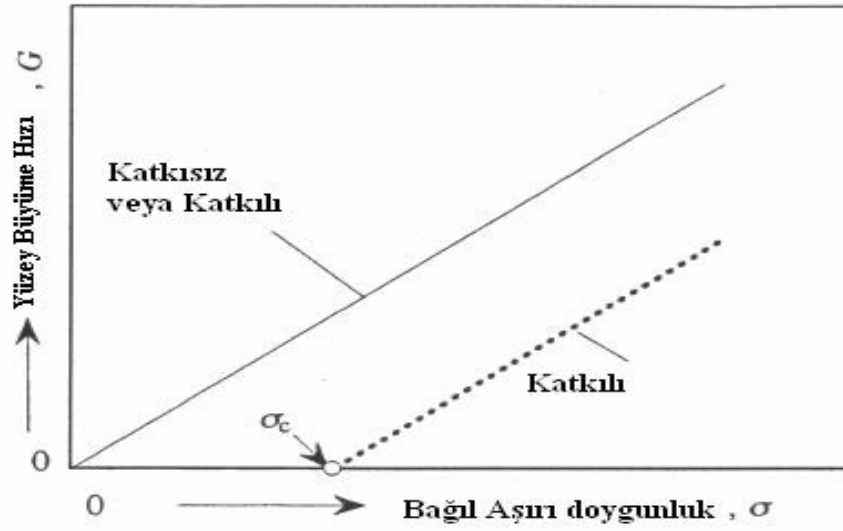
Cabrera – Vermilyea teorisi, adsorbe olan katkı maddeleri ile aşırı doymuluk arasında da bir ilişkinin bulunduğunu ileri sürmüştür. Teori, katkı maddesinin adsorbe olduğu bir yüzeyin, belirli bir kritik aşırı doymuluk değerinin altında büyümesinin mümkün olmadığını kabul etmektedir. Bu durum matematiksel olarak $C_{katkı}^{1/2} < 2r_{kritik}$ şeklinde ifade edilmiştir. İki boyutlu kritik nüklei çapının aşırı doymulukla değişimi de, Denklem 2.10' da verilmektedir [36].

$$2r_{kritik} = \left(\frac{2a\gamma_{yüzey}}{kT\sigma} \right) \quad (2.10)$$

Denklemde verilen a ; büyüme biriminin boyutunu, $\gamma_{yüzey}$; ara yüzey gerilimini, k ; Boltzmann sabitini ve σ aşırı doymuluğu temsil etmektedir. Denklem 2.10' da kritik iki boyutlu nüklei çapının aşırı doymuluk ile ters orantılı olarak değiştiği görülmektedir. Kritik iki boyutlu nüklei çapının, adsorbe olan katkı maddesinin konsantrasyonu ile (dolayısıyla katkı maddelerinin birbirleri arasındaki mesafe ile) ilişkisini veren yukarıdaki matematiksel tanımlama kullanılarak yüzeyin büyüüp büyüemeyeceği ortaya konulmuştur [36]. Yüksek aşırı doymuluklarda iki boyutlu kritik nüklei çapı küçüleceğinden büyümesi engellenmiş kristalin yeniden büyümeye başlaması mümkündür. Şekil 2.8 artan aşırı doymulukla birlikte büyüme hızının değişimini vermektedir.

Yüzeye adsorbe olan katkı maddesinin konsantrasyonunun düşük veya aşırı doymuluk değerinin oldukça yüksek olduğu durumda ise; basamağın ilerleme

hızının yüzeydeki işgal edilmemiş kink konsantrasyonu ile orantılı olduğu ileri sürülmüştür [36].



Şekil 2.8 : Katkı Maddeli Ortamda Aşırı Doygunluğa Bağlı Olarak Büyüme Hızının Değişimi

Cabrera ve Vermilyea' nın ardından Davey ve Mullin, yüzeye adsorbe olmuş katkı maddesi varlığında basamağın ilerleme hızı ile ilgili olarak Denklem 2.11' de verilen eşitliği önermişlerdir. Araştırmacılar, büyüme birimlerinin basamaklara difüzyonunun büyüme sırasında hız belirleyici basamağı oluşturduğunu ileri sürmüşlerdir. Yüzey üzerine adsorbe olan katkı maddelerinin difüzyon hızını önemli oranda düşürdüklerini ifade etmişlerdir [37].

$$\frac{V}{V_0} = (1 - \theta_{eq}) \quad (2.11)$$

Denklem 2.11' de verilen θ_{eq} terimi, yüzeyin katkı maddesi tarafından kaplanan kısmını temsil etmektedir ve $\theta_{eq} = 1$ olması durumunda basamağın ilerleme hızı sıfır değerini almaktadır. Davey ve Mullin modeline göre, bir yüzeyin tamamının katkı maddesi tarafından kaplanması neticesinde yüzeyin büyümesinin duracağı ileri sürülmüştür [37].

Ancak, bir kristal yüzeyinin katkı maddesi tarafından tamamen kaplanması, o yüzeyin büyümesinin tamamen durması anlamına gelmemektedir. Çünkü tamamen kaplanma veya tamamen adsorpsiyon terimi adsorpsiyon için uygun tüm bölgelerin kaplanması anlamına gelmektedir. Belirli bir katkı maddesi, yüzey üzerinde

bağlanma açısından sadece kendisine uygun bölgelere bağlanabilir. Büyüyen bir kristal ve o ortamda bulunabilecek katkı maddelerinin her birisi için bağlanılabilecek adsorpsiyon bölgelerinin sayısı ve cinsi birbirlerinden farklılıklar gösterebilmektedir. Bu sebeple bir basamağın ilerleme hızının tamamen durması beklenmemektedir. Bu sonuç, Cabrera – Vermilyea teorisiyle de uyum halindedir (basamak şekli değişmesine ve hızı azalmasına rağmen ilerlemesini sürdürmektedir) [37].

Kristalizasyon ortamında pek çok farklı türde katkı maddesi bulunabilmektedir (örneğin; metal iyonları, organik maddeler gibi). Kubota ve Mullin, büyüme hızının bastırılması üzerine bir katkı maddesinin etkisinden bahsederken, o katkı maddesinin boyutunun, şeklinin ve yüzey ile yapacağı bağ türünün de dikkate alınması gerektiğini ileri sürmüşlerdir. Araştırmacılar, katkı maddesinin genel etkisinden bahsederken etkinlik faktörü (α) olarak tanımladıkları bir terimi Davey-Mullin modeline eklemek suretiyle bu modelin kullanımında ortaya çıkan belirsizlikleri gidermeye çalışmışlardır. Denklem 2.12, Kubota-Mullin modeline göre tanımlanmış olan basamak ilerleme hızı ile adsorbe olan katkı maddesi arasındaki ilişkiyi vermektedir.

$$\frac{V}{V_0} = (1 - \alpha \theta_{eq}) \quad (2.12)$$

Yukarıda verilen eşitlikte, $\alpha > 1$ için; basamak ilerleme hızı sıfır değerine yaklaşmakta ($\theta_{eq} < 1$ yani *tamamen kaplanma veya adsorpsiyon durumu yok*), $\alpha = 1$ için; Davey – Mullin modeline benzer olarak basamak ilerleme hızı sıfır olmakta ($\theta_{eq} = 1$) ve $\alpha < 1$ için ise; basamak ilerleme hızı asla sıfır olmamaktadır ($\theta_{eq} = 1$ olması durumunda bile) [38].

Kubota – Mullin modeli, Cabrera – Vermilyea modeli ile belirli noktalarda benzerlikler göstermektedir. Bu noktalar;

1. Çözeltideki katkı konsantrasyonu ile basamağın ilerleme hızı arasında bir ilişkinin olduğunu ve bunun Langmuir izotermine uyduğunu kabul etmektedir.
2. Kristal büyüme birimleri ile katkı maddelerinin arasında yüzey üzerindeki aktif merkezlere yerleşmek için birbiriyle yarışan bir mekanizmanın geçerli olduğunu ileri sürmektedir. Teoriye göre; katkı maddelerinin yüzeye adsorpsiyonu ve desorpsiyonu çok hızlı gerçekleşen işlemler değildir. Adsorpsiyon dengesinin kurulabilmesi için belirli bir zamana ihtiyaç vardır. Eğer, sisteme verilen aşırı

doygunluk değeri artırılırsa, büyüme birimlerinin yüzeye birleşme hızları da artırılmış olacaktır. Dolayısıyla yüzeye adsorbe olan katkı konsantrasyonu gittikçe azaltılmış olacaktır. Bu durum, adsorpsiyon dengesinin kurulabilmesi için gerekli olan sürenin daha da artması anlamına gelmektedir. Eğer ortama verilen aşırı doygunluk değeri azaltılırsa dengenin kurulması çok kısa bir zamanda gerçekleşecektir.

3. Katkı maddelerinin kristalin büyüme hızı üzerine düşük aşırı doygunluklarda yavaşlatma veya durdurma şeklinde önemli ölçüde etki ettiğini, belirli bir aşırı doygunluk değerinin üzerinde ise etkilerinin giderek azaldığını ve katkısız ortama benzer büyüme mekanizmasının etkin olduğunu ileri sürmüştür (Şekil 2.8).

Sangwal ve arkadaşları, Cabrera – Vermilyea ve Kubota – Mullin modellerinin Langmuir izotermi ile ifade ettikleri adsorpsiyon dengesinin Freundlich izotermi ile de ifade edilebileceğini göstermişlerdir [39,40].

Katkı maddelerinin yüzey üzerine adsorbe olarak büyüme hızını azaltmaları veya durdurmaları ile ilgili literatürde pek çok çalışma mevcuttur [36-42].

2.2.3 Kristal Habiti Üzerine Katkı Maddelerinin Etkisi

Kristalizasyon ortamında yer alabilecek organik veya inorganik katkı maddeleri kristal yüzeylerine seçimli olarak adsorplanabilirler. Bu durumda kristalin belirli yüzeyleri daha hızlı veya daha yavaş büyüyecektir. Sonuç olarak kristalin dış şekli çok farklı olacaktır. Bu duruma su moleküllerinin, AgI' ün {111} yüzeyine tercihli olarak adsorbe olması neticesinde AgI' ün kübik yapıdan oktahedral yapıya dönüşümü verilebilir[43].

Organik yüzey aktif maddeler, kristal habitini değiştirmek amacıyla en çok kullanılan katkı maddeleridir. Bu katkı maddeleri, anyonik, katyonik ve noniyonik olmak üzere üç değişik yapıda yer alırlar. Anyonik ve katyonik yüzey aktif maddeler, başlı başına habit değişimine sebep olurken, noniyonik yüzey aktif maddeler ise, sadece habit modifiye edici olarak kullanılırlar. Özellikle organik boyarmaddelerin inorganik tuzların habit oluşumunda önemli etkileri uzun zamandan beri bilinmektedir. [25].

Kristalizasyon ortamında eser miktarda yabancı katyonların ve anyonların bulunması, inorganik tuzların habitleri üzerine önemli etkileri vardır. Bunların bir

kısmı benzer iyonik çaplar ve yüklerin bir sonucu olarak, kristal kafesinde basit yer değiştirme mekanizmaları ile etki ederler [25].

2.2.4 Endüstriyel Açıdan Katkı Maddelerinin Etkileri

Kristalize olan bir sistemde katkı maddelerinin mevcudiyeti ürün kristallerinin şeklini, boyutunu ve saflığını doğrudan etkilemektedir. Uygun katkı maddesinin seçilmesiyle arzu edilen boyutta ve şekilde kristaller elde edilmesi endüstriyel açıdan;

- Filtrasyon ve yıkama işlemlerinde,
- Kristal lapasının işlenmesi sırasında,
- Öğütme, paketleme ve tablet haline getirme sırasında,
- Gerekli olan ekipmanların boyutlandırılmasında (nükleasyon ve büyüme hızlarının belirli bir aralıkta kontrol altında tutulabilmeleri sayesinde)
- Ürünün depolanması sırasında,

ciddi anlamda faydalar sağlayacaktır [26].

2.3 Kristalizasyon İşlemi Üzerine Ortak İyonlu Katkıların Etkileri

Literatürde katkı maddelerinin etkilerinin araştırıldığı çok geniş bir bilgi birikimi mevcuttur. Kristalize olan madde ile ortak anyon veya katyon taşıyan katkıların kullanıldığı çalışmalar incelendiği zaman, kullanılan katkıların bu özellikleri sebebiyle sistemli olarak kullanılmadıkları göze çarpmaktadır. Ortak iyon etkisinin incelenmesi amacıyla yapılan çalışmalar sınırlı sayıda kalmaktadır. Bu bölümde ortak anyon veya katyon taşıyan katkıların kullanıldığı çalışmalara örnekler verilecektir.

Kristalize olan madde ile ortak anyon veya katyona sahip katkı maddelerinin kullanılması durumunda bilinen en önemli etki; söz konusu katkıların, çözünürlüğü genellikle düşürmesidir. Bu durum, aşırı doymunluğun artmasına ve böylece nükleasyon için gerekli bekleme zamanının (induction period) düşmesine yol açmaktadır. Çözünürlüğün düşmesinin başka bir sebebi olarak, katkı maddelerinin önemli ölçüde hidrate olabilme özelliği gösterilebilir. Katkı maddeleri, makro bileşik

etrafındaki su filmini kaldırarak onun yerine geçmekte ve bu yol ile çözelti kararlılığını düşürmektedir [26].

Çözünürlük ve kristal büyümesi üzerine ortak iyon etkisinin sistematik olarak incelendiği bir çalışma, Kuşkay tarafından gerçekleştirilmiştir. Belirli bir boyutta ve belirli bir yüzey potansiyeline sahip potasyum bikromat kristallerinin büyüme ve çözünme davranışı üzerine ortak anyon (Sodyum *bikromat*, amonyum *bikromat*) ve katyon (*potasyum* nitrat, *potasyum* klorür) etkisi incelenmiştir. Tek kristal hücresinde ve farklı katkı konsantrasyonlarında yürütülen deneysel çalışmada ortak anyonlu veya katyonlu katkıların potasyum bikromatın kristal büyümesinde görülen ölü bölge genişliğini etkiledikleri belirlenmiştir. Çalışmada elde edilen bir diğer sonuç, potasyum bikromatın çözünürlüğü üzerine ortak katyonlu katkıların etkisinin ortak anyonlu katılardan daha fazla olduğudur [6].

Van Panhuys-Sigler ve arkadaşları, kesikli reaktörde $PbCl_2$ ' ün hidroklorik asitli ortamda kristalizasyonu neticesinde ortaya çıkan habit değişiminin klorür iyonu konsantrasyonundan mı, pH değerinden mi yoksa aşırı doygunluğun yüksek olmasından mı kaynaklandığını araştırmışlardır. Bu sebeple klorür iyonu içeren farklı katkı maddeleri ile seri deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla KCl , NH_4Cl , $CdCl_2$ ve HCl kullanılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar neticesinde, habit değişiminde en önemli etkinin OH^- iyonu adsorpsiyonu olduğu bulunmuştur. Ortak iyon taşıyan KCl , NH_4Cl , $CdCl_2$ katkılarının gerek tek başlarına ve gerekse bir karışım halinde kullanılmaları durumunda büyüme hızını artırdıkları tespit edilmiştir. Büyüme hızındaki bu artışta OH^- ve Cl^- iyonları arasında belirli yüzeylere adsorpsiyon için cereyan eden yarışın etkin olduğu belirtilmiştir. Hidroklorik asit katkısının, kristalin belirli yüzeylerinin büyüme hızını azalttığı ve bunun sebebinin de H^+ veya $PbCl_3^-$ iyonlarından kaynaklandığı ileri sürülmüştür [44].

Boistelle ve arkadaşları $NaCl$ kristalizasyonu üzerine $CdCl_2$ katkısının etkisini incelemişlerdir. Araştırmacılar, yüzey üzerinde katkı maddesinden oluşan ve çözünmeyen bir yapıya sahip üç boyutlu birimlerin oluştuğunu tespit etmişlerdir. Yapı üzerinde oluşan bu birimlerin artan aşırı doygunluğa bağlı olarak düzensiz büyümeye sebep oldukları bulunmuştur. Ancak burada asıl etkinin klorür ortak iyonundan ziyade Cd^{+2} iyonundan kaynaklandığı ileri sürülmüştür [45].

Sattar ve Ulrich, NaCl kristalizasyon kinetiği üzerine $MgCl_2$, $PbCl_2$, $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ ve $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ katkılarının etkilerini akışkan yatak tipi kristalizörde incelemişlerdir. Ortama ilave edilen $MgCl_2$ katkısının NaCl' ün çözünürlüğünü azalttığını ve büyüme hızını yavaşlattığını ileri sürmüşlerdir. Kurşun klorür katkısının ise büyüme hızını oldukça yavaşlattığını tespit etmişlerdir. Burada etkin olan iyonun Pb^{+2} iyonu olduğu ileri sürülmüştür [46].

Lian ve arkadaşları KCl kristalizasyonu üzerine $PbCl_2$ ' ün etkisini inceledikleri çalışmalarında artan $PbCl_2$ konsantrasyonuna bağlı olarak potasyum klorür kristal habitinin kübik yapıdan oktahedral yapıya döndüğünü tespit etmişlerdir. Burada etkin olan mekanizmanın, $PbCl_2$ ' ün kristalin belirli yüzeylerine tercihli olarak adsorbe olması ve böylece o yüzeylerin büyüme hızlarını yavaşlatması olduğu ileri sürülmüştür [47].

Al-Sabbagh ve arkadaşları KCl ve NaCl kristalizasyon kinetiği üzerine farklı katkı maddelerinin etkilerini akışkan yatak tipi kristalizörde incelemişlerdir. Potasyum klorür için; $PbCl_2$, $K_4Fe(CN)_6$, NaCl, RbCl, NH_4Cl , $FeCl_3$ ve alifatik aminler seçilirken sodyum klorür için; KCl, NaBr, $FeCl_3$, $HgCl_2$, $PbCl_2$, $CdCl_2$, $K_4Fe(CN)_6$, formamid, glikol ve üre seçilmiştir. Potasyum klorürün büyümesi üzerine en önemli etki diğer çalışmalara benzer olarak $PbCl_2$ ve $K_4Fe(CN)_6$ ' den kaynaklanmaktadır. Bu katkı maddelerinin KCl' ün büyüme hızını önemli ölçüde düşürdüğü ve gerek büyüme gerekse çözünme bölgelerinde ölü bölge oluşumuna sebep oldukları tespit edilmiştir. Sodyum klorür için ise $CdCl_2$, $PbCl_2$ ve $K_4Fe(CN)_6$ katkılarının büyüme hızını oldukça düşürdüğü ve $K_4Fe(CN)_6$ katkısının ölü bölge oluşumuna yol açtığı bulunmuştur. Potasyum klorür ile RbCl arasında ve sodyum klorür ile $FeCl_3$ arasında pek açık bir etki bulunamamıştır. İncelenen her iki sistem için ortama katılan diğer katkıların % 1–5 gibi yüksek değerlerde ilave edilmeleri durumunda anlamlı oldukları ifade edilmiştir. [48].

Fernandes ve arkadaşları, NaCl kristalizasyonu üzerine KCl ve NH_4Cl katkılarının etkilerini akışkan yatak tipi kristalizörde incelemişlerdir. Deneylerde, her iki katkı maddesinin büyüme ve çözünme hızı üzerine farklı davranışlar gösterdikleri tespit edilmiştir. Söz konusu bu davranışın Na^+ iyonu ile yakın iyonik çapa sahip olmalarına rağmen K^+ ve NH_4^+ iyonlarının hidratasyon özelliklerinin farklılığından kaynaklandığı ileri sürülmüştür [49].

Hirota ve arkadaşları potasyum dihidrojen fosfat (KDP) kristalizasyonu üzerine potasyum şapının etkisini incelemişlerdir. 0,35–2,8 ppm konsantrasyon bölgesindeki katkının KDP' in (101) yüzeyinin büyüme hızını etkilemezken, (100) yüzeyinin büyüme hızını ise oldukça değiştirdiği tespit edilmiştir. Ancak buradaki söz konusu etkinin ortak iyon olan potasyumdan ziyade, Al^{+3} iyonundan kaynaklandığı ileri sürülmüştür [50].

Koenig ve arkadaşları, KCl kristalizasyonu üzerine NaCl' ün etkisini inceledikleri çalışmalarında artan NaCl konsantrasyonunun KCl' ün lineer büyüme hızını azalttığını ve aynı zamanda KCl' ün doyumluk sıcaklığını düşürdüğünü tespit etmişlerdir. Bu şekilde bir etkide, NaCl' ün itici gücü değiştirmesinin önemli rol oynadığı ileri sürülmüştür. İtici gücün, kristalizasyon ortamındaki ortak türlerin aşırı doyumlukta veya kimyasal potansiyelde oluşturacağı farklılıklar sebebiyle değiştiğini savunmuşlardır. Araştırmacılar deneysel olarak elde ettikleri bu sonucu teorik hesaplamalarla da desteklemişlerdir. Yapılan hesaplamalar neticesinde, NaCl' ün potasyum klorürün yürütücü kuvvetini artırdığını göstermişlerdir [51].

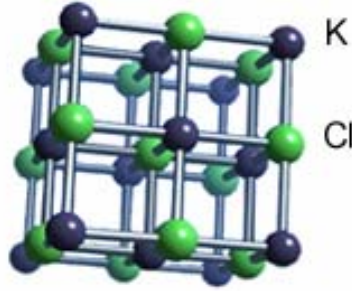
Lacmann ve arkadaşları, KCl kristalizasyonu üzerine $K_4[Fe(CN)_6]$ katkısının etkisini incelemişlerdir. 100–500 ppm arasındaki katkı konsantrasyonunun metastabil bölgeyi genişlettiği ve büyüme hızını azalttığı tespit edilmiştir. Kesikli kristalizasyon deneyinden, katkının aglomerasyon eğilimini azalttığı, daha iri kristallerin oluştuğu ancak kristalin safsızlık içeriğinin arttığı belirlenmiştir. Bu çalışmada görülen etkinin Fe^{+3} iyonundan kaynaklandığı ileri sürülmüştür [52,53].

Verilen çalışmalar incelendiğinde, kristalizasyon ortamına ilave edilen katkıların kristallenen madde ile ortak anyon veya katyon içermelerine rağmen, bu yönlerini sistematik olarak inceleyenlerin sayılarının azlığı görülmektedir.

3. POTASYUM KlorÜNÜN ÖZELLİKLERİ VE KRİSTALİZASYONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

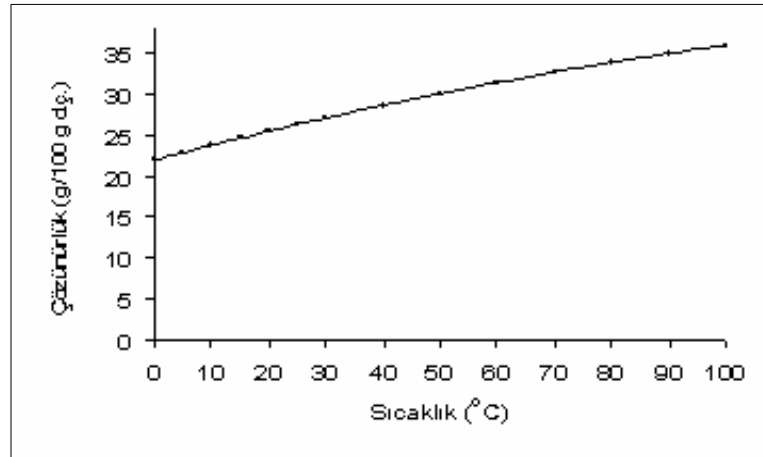
3.1 Potasyum Klorürün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Potasyum klorür, beyaz renkte veya renksiz, kübik yapıda ve kristal yapısı itibari ile sodyum klorüre benzeyen bir bileşiktir (Şekil 3.1). Yeryüzünde doğal olarak (silvit) bulunabildiği gibi, birkaç mineralle birlikte karışım halinde de (silvinit ve kainit) bulunabilir. Aynı zamanda deniz ve okyanus sularında da önemli oranlarda (380 mg K^+ /l ve 19000 mg Cl^- /l) bulunmaktadır [54,55].



Şekil 3.1 : KCl' ün Kristal Yapısı [55].

Potasyum klorür, saf alkolde, eterde ve asetonda çözünmezken suda ve alkalilerde çözünür. Sudaki çözünürlüğü artan sıcaklıkla birlikte yükselmektedir [54,55]. Potasyum klorürün çözünürlük – sıcaklık değişimi Şekil 3.2' de [56] ve diğer fiziksel özellikleri Tablo 3.1' de verilmektedir.



Şekil 3.2 : KCl' ün Çözünürlüğünün Sıcaklıkla Değişimi [56].

Tablo 3.1: KCl' ün Fiziksel Özellikleri [9,55,57].

Fiziksel Özellik	
Kristal Şebekesi	Kübik
Renk	Beyaz veya renksiz
Yoğunluk (kristal)	1,98 g/cm ³
Molekül Ağırlığı	74,54 g/mol
Erime noktası	772 °C
Kaynama noktası	1407 °C
Çözünme ısısı	-4,4 kcal/mol

Potasyum klorür üretiminin tamamına yakını doğal kaynaklardan yapılmaktadır. Üretilen KCl' ün % 90' ından fazlası gübre üretiminde kullanılmaktadır. Kalan kısmı gıda sanayinde katkı maddesi olarak, hayvan yemlerinde, laboratuvar çalışmalarında, deterjan sanayinde, cam-seramik üretiminde, boya üretiminde, alev geciktirici olarak yangınla mücadele gibi pek çok farklı alanlarda kullanılmaktadır [54,55].

3.2 Potasyum Klorür Kristalizasyonu İle İlgili Çalışmalar

Potasyum klorür ham cevher bileşimine bağlı olarak farklı oranlarda ve türlerde safsızlıklar içermektedir. Potasyum klorürde bulunan başlıca safsızlıklar; sodyum klorür, magnezyum klorür, bromürler, alkali toprak sülfatları ve çözünmeyen yapıda kil mineralidir [54,55]. Bu katkılar, ürün kristallerinin boyut dağılımı, habitı, dayanıklılığı, saflığı gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Bu sebeple KCl kristalizasyonu ile ilgili çalışmalarda bu katkıların etkileri oldukça kapsamlı incelenmektedir.

Sarig ve arkadaşları tek kristal hücresinde ve MSMPR tipi kristalizörde KCl' ün büyüme kinetiği üzerine katkılı ve katkısız ortamda kapsamlı bir çalışma yapmışlardır. MSMPR' de yapılan deneyler neticesinde elde edilen kristaller elektron mikroskobu altında incelenmiş ve kristallerin birkaç kübik yapının bir araya gelmeleri sonucu oluşmuş aglomere yapılar oldukları bulunmuştur. Oluşan bu yapıların eleme ile kırılmayacak kadar dayanıklı oldukları ve bu sebeple hesaplanan büyüme hızlarının yüksek çıkmasına yol açtıkları da tespit edilmiştir. Ancak çok düşük aşırı doygunluklarda ve yeterince uzun işlemler neticesinde düzgün kristal yapılarının elde edilebileceği bulunmuştur. Araştırmacılar katkılı ortamda yürütülen

deneyler sonucunda KCl kristallerinin büyüme hızlarının NaCl, MgCl₂ ve AlCl₃ varlığında az miktarda düştüğünü tespit etmişlerdir. Arada oluşan bu küçük farkın, ortamda bulunan katkılar sebebiyle KCl' ün çözünürlüğünün azalmasından kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir. Ancak bu katkıların kristal habiti üzerine önemli bir etkilerinin olmadığı ve aglomerasyonun devam ettiği de tespit edilmiştir. Bu çalışma neticesinde elde edilen önemli bir sonuç ise, yüksek sıcaklıklarda (65–75 °C) çalışılması durumunda çözeltiye verilebilecek aşırı doygunluk miktarının çok düşük olduğu ve bu sebeple aşırı doygunlukla ilgili yapılacak hesaplamalarda önemli hataların ortaya çıktığıdır. Düşük sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda ise verilebilecek aşırı doygunluk değerinin nispeten arttığı tespit edilmiştir. [58].

Şeker çözeltilerinde yapılan deneysel çalışmalarda, bir kristalin yüzeyinin solvasyon derecesi ne kadar yüksek ise, o kristalin aglomerasyon eğiliminin o kadar az olduğu tespit edilmiştir. Sodyum klorür kristallerinin solvasyon eğiliminin, KCl' den daha fazla olduğu ve bundan dolayı daha az aglomere olduğu ileri sürülmüştür [59].

Potasyum klorür kristallerinin aglomerasyonu, Sarig ve arkadaşları tarafından kesikli kristalizörde yapılan bir diğer çalışma ile incelenmiştir. Araştırmacılar, ortama ilave edilecek bir stabilizatör ile birbirine yakın boyuta ve habite sahip kristal eldesinin mümkün olup olmadığını araştırmışlardır. Bu amaçla kristalizasyon ortamına farklı konsantrasyonlarda Pb⁺² iyonu (12.5, 25 ve 50 ppm) ilave edilerek seri deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneylerde soğutma şeklinin (lineer ve doğal) etkisi de incelenmiştir. Pb⁺² iyonu, KCl çözeltilerinin stabilizasyonu için oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu iyon, aynı zamanda büyüyen yüzeylere seçimli olarak adsorbe olarak yüzeylerin büyümesini geciktirmekte veya durdurmaktadır. Deneylerden elde edilen ilk sonuç, artan Pb⁺² iyonu konsantrasyonunun metastabil bölgeyi genişlettiğidir. İkinci sonuç, Pb⁺² iyonu konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak partikül boyutunun önemli oranda düştüğü ve birbirine yakın boyuta sahip kristallerin sayısının arttığıdır. Üçüncü sonuç, doğal soğutma neticesinde elde edilen kristallerin "yalancı tek kristal" halini aldığıdır. Oluşan yapı, çok sıkı olarak bir araya gelmiş ve birleşmiş kristallerden oluştuğundan sanki tek kristal gibi davranmaktadır. Ancak düzgün bir yapısı olmadığından yalancı kristal olarak adlandırılmaktadır [59].

Pb⁺² iyonunun KCl' ün metastabil bölge genişliği ve kristalizasyonu üzerine etkisini araştıran pek çok çalışma yapılmıştır. Glasner ve Kenat [60], Botsaris ve arkadaşları

[61] düşük konsantrasyondaki Pb^{+2} iyonu varlığının nükleasyon hızının artmasına ve fakat büyüme hızının ise azalmasına yol açtığını tespit etmişlerdir. Araştırmacılar, nükleasyon hızındaki artış için Pb^{+2} merkezli nükleilerin oluşumunun ve büyüme hızındaki azalma için ise aktif merkezlerin Pb^{+2} tarafından işgal edilmesinin etkin olduğunu ileri sürmüşlerdir.

Nývlt ve Sittová, $Pb(NO_3)_2$ varlığında KCl' ün metastabil bölge genişliğinin değişimini incelemişlerdir. Artan katkı konsantrasyonuna bağlı olarak metastabil bölge genişliğinin önce arttığını, ardından azaldığını ve tekrar arttığını tespit etmişlerdir [62].

Metastabil bölge genişliği üzerine $PbCl_2$ ' ün etkisi Stregene ve Ulrich tarafından yapılan bir çalışma ile incelenmiştir. Potasyum klorürün metastabil bölge genişliğinin artan Pb^{+2} iyonu konsantrasyonuna bağlı olarak giderek arttığı tespit edilmiştir. Yine bu çalışma kapsamında Pb^{+2} iyonunun kristal habiti üzerinde oldukça etkili olduğu ve kristallerin kübik yapısını oktahedral yapıya dönüştürdüğü tespit edilmiştir [63].

Lacmann ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, katkı maddesi olarak $PbCl_2$ ve $K_4Fe(CN)_6$ kullanıldığında ikincil nükleasyonun engellendiği ve metastabil bölgenin genişlediği; $CuCl_2$ ve $CdCl_2$ kullanıldığında yukarıda bahsedilen etkinin azalmakla birlikte devam ettiği; $HgCl_2$ ve $ZnCl_2$ kullanıldığında ise belirgin bir etkinin olmadığı tespit edilmiştir [53].

Winzer ve arkadaşları, NaCl, $PbCl_2$, $K_4Fe(CN)_6$ ve $K_3Fe(CN)_6$ katkıları varlığında KCl kristalizasyonunu incelemişlerdir. Araştırmacılar, katkı maddelerinin düşük konsantrasyonlarının yüksek konsantrasyonlarından daha etkin olduğunu tespit etmişlerdir [64].

Emons, $MnCl_2$, $MnSO_4$, $PbCl_2$, $K_4Fe(CN)_6$ ve alkilamonyum hidroklorik (AAH) yüzey aktif maddesinin KCl kristalizasyonuna etkilerini incelemişlerdir. Katkı maddesi olarak $MnCl_2$ ve $MnSO_4$ kullanıldığında kristalin dentritik büyümesini teşvik ettikleri; AAH yüzey aktif maddesi yüksek konsantrasyonlarda kullanıldığında, kristal habitinin küresel bir şekil aldığı tespit edilmiştir [65].

Voigt ve Emons, NaCl ve $MgCl_2/MgSO_4$ katkılarının KCl kristalizasyonuna etkilerini incelemişlerdir. Katkı maddesi olarak NaCl kullanılması halinde ortalama kristal boyutunun arttığı; $MgCl_2/MgSO_4$ katkısı için ise azaldığı tespit edilmiştir [66].

Draganova ve Koleva KCl' ün lineer büyüme hızı üzerine Cd^{+2} iyonunun etkisini incelemişlerdir. Gerek düşük ve gerekse yüksek konsantrasyonlarda Cd^{+2} iyonunun kristal habitinin kübik yapıdan oktahedral yapıya dönüşmesine sebep olduğu bulunmuştur [67].

Koenig ve arkadaşları NH_4Cl ' ün KCl' ün kristalizasyonuna etkisini inceledikleri çalışmalarında, katkı maddesinin kristal yapısına yerleşmesi sebebiyle büyüme hızının bastırıldığını tespit etmişlerdir [68].

Rohani ve arkadaşı tarafından NaCl bakımından doymuş hale getirilmiş KCl çözeltileri kullanılarak kesikli kristalizörde katkı maddelerinin etkileri incelenmiştir. Katkı maddeleri olarak, MgSO_4 , CaSO_4 , FeCl_3 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$ ile çözünmeyen silika tozu (üç farklı boyut için) kullanılmıştır. Bu katkıların farklı konsantrasyonları için kristal habit, ürün verimi ile boyut dağılımında meydana gelen değişimler araştırılmıştır. Saf ortamda yürütülen deneylerden elde edilen kristallerin pek çoğunun düzgün yüzeylerinin üzerinde küçük kübik yapıların olduğu tespit edilmiştir. Bu şekilde bir oluşumda; yüksek aşırı doymuşluk ve yüksek nükleasyon hızlarının bir sonucu olarak oluşan küçük kübik yapıların büyük kristallerin üzerine yapışmak suretiyle aglomere olmalarının etkin olduğu ileri sürülmüştür. Ayrıca kristallerin mekanik sebeplerden dolayı kenarlarından aşınmış oldukları ve yüzey üzerinde ana çözelti absorpsiyonundan kaynaklandığı sanılan çukurlar da tespit edilmiştir. Katkı maddesi olarak MgSO_4 kullanıldığında, kristal yüzeylerinin düzeldiği ve keskin köşeli bir kübik yapının ortaya çıktığı; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kullanıldığında, keskin köşeli kübik yapının varlığını devam ettirmesine rağmen artan katkı konsantrasyonuna bağlı olarak yüzeylerin pürüzlülüğünün arttığı; FeCl_3 kullanıldığında kübik yapının yerini polikristalin yapıya terk ettiği ve artan katkı miktarına bağlı olarak kristal yüzeyleri üzerinde çukurların, basamakların, çatlakların oluştuğu; $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ kullanıldığında FeCl_3 katkısındakine benzer etkilerin ortaya çıktığı; silika tozu kullanıldığında ise ortorombik kristal yapısının ortaya çıktığı tespit edilmiştir [69].

Koenig ve arkadaşları diğer bir çalışmalarında, KCl' ün kristalizasyon kinetiği üzerine NaCl, NH_4Cl , AlCl_3 ve MgCl_2 ' ün etkisini kesikli kristalizörde incelemişlerdir. Katkı maddelerinin yüksek konsantrasyonda kullanılmaları durumunda büyüme hızını düşürdüklerini tespit etmişlerdir. Araştırmacılar, katkı maddelerinin bu etkilerinde katyon değerliklerinin bir etkisi olmadığını ileri sürmüşlerdir [70].

Lacmann ve arkadaşları büyüyen bir kristal yüzeyinin katkı maddelerinin adsorpsiyonundan oldukça etkilendiğini ve bu bağlanmada yüzey üzerinde bağlanma açısından en düşük enerjili bölgelerinin tercih edildiğini ileri sürmüşlerdir. Ana çözelti olarak KCl' ün seçildiği çalışmada, katkısız ve katkılı ($K_4Fe(CN)_6$, $K_3Fe(CN)_6$, KCN ve pek çok klorürlü tuz) ortamda gerçekleştirilen nükleasyon deneylerinden elde edilen kristallerin habit değişimleri incelenmiştir. Araştırmacılar bir bilgisayar programı kullanarak elde ettikleri sonuçları literatürdeki sonuçlarla karşılaştırmışlardır. Elde edilen sonuçların yapılan varsayımla uyum halinde olduğu bulunmuştur [71]. Bu çalışmada dikkat çeken, KCl' ün kristal yapısının ortama ilave edilen katkı maddelerine bağlı olarak önemli değişimler gösterdiğiidir.

Lacmann ve arkadaşları bir başka çalışmalarında, KCl kristalizasyonu üzerine katkı maddelerinin etkilerini nükleasyon hücresinde ve MSMR tipi kristalizörde incelemişlerdir. Katkı maddesi olarak $BaCl_2$ kullanımının artan konsantrasyonla birlikte metastabil bölgenin daralmasına sebep olduğu, $K_4Fe(CN)_6$ kullanımının ise aglomerasyonu bastırdığı ve kristal yüzeylerinin düzgün büyümesine sebep olduğu tespit edilmiştir [52].

Mohameed ve Ulrich, KCl kristalizasyonu üzerine ortamın asidik veya bazik oluşunun etkisini incelemişlerdir. Akışkan yatakta gerçekleştirilen deneylerde katkı maddeleri olarak HCl ve KOH kullanılmıştır. Bu çalışmada KCl' ün asidik ortamdaki büyüme hızının bazik ortamdaki hızından daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bulunan en düşük büyüme hızı ise pH 9.5 olduğu durumda gerçekleşmiştir [72].

Potasyum klorürün büyüme hızı üzerine pH etkisinin incelendiği bir diğer çalışma Strege ve Ulrich tarafından yapılmıştır. Araştırmacılar, en yüksek büyüme hızlarının çözeltinin kuvvetli asidik (pH:3,6) veya kuvvetli bazik (pH:12,3) olduğu durumlarda gerçekleştiğini bulmuşlardır. Elde edilen diğer bir sonuç, asidik çözeltilerdeki büyüme hızlarının, bazik çözeltilerdekinden fazla olduğudur. Bu sonuç Mohameed ve Ulrich tarafından yapılan çalışma ile uyum halindedir [63].

Potasyum klorür kristalizasyonu üzerine yapılan farklı bir çalışmada Poilov ve arkadaşları kesikli kristalizörde manyetik alanın etkisini incelemişlerdir. Uygulanan manyetik alanın büyüme hızını % 25–30 oranında artırdığı ve ürün kristallerdeki ince partiküllerin oranını önemli oranda düşürdüğü tespit edilmiştir. Yine bu çalışma

kapsamında kristalizasyon ortamında $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ varlığının (0.001–0.05 mg/l) manyetik alan uygulansın veya uygulanmasın büyüme hızını önemli oranda düşürdüğü de tespit edilmiştir [73].

Lopez ve Farelo, akışkan yatak tipi kristalizörde, gerek katkısız ve gerekse farklı konsantrasyonlarda etanol katkılı ortamda, KCl kristallerinin büyüme ve çözünme hızlarını incelemişlerdir. Deneyler; farklı partikül boyutlarına sahip kristaller kullanılarak, farklı sıcaklıklarda doymuş çözeltiler, farklı kalma zamanları ve farklı yatak yükseklikleri için ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Araştırmacılar katkısız ortamda gerçekleştirdikleri deneyler neticesinde, KCl kristallerinin zamana bağlı bir büyüme davranışı gösterdiğini ve kalma zamanı arttıkça büyüme hızının azaldığını tespit etmişlerdir. Büyüme hızındaki azalmanın, artan kalma zamanına bağlı olarak aşırı kristallerinin yüzeylerinin kristallenecek madde tarafından kaplanması sebebiyle olduğu ileri sürülmüştür. Deneylerden; çözünme hızının büyüme hızından daha hızlı olduğu, büyüme hızının yatak yüksekliğine ve partikül boyutuna çok bağımlı olmadığı, büyüme olayında asıl etkin olan parametrenin yüzey entegrasyon basamağı olduğu da bulunmuştur [74].

Farklı konsantrasyonlarda etanol içeren çözeltiler ile yapılan deneyler neticesinde; artan etanol konsantrasyonu ile birlikte KCl' ün büyüme ve çözünme hızlarının önemli ölçüde azaldığı tespit edilmiştir. Burada etkin olan mekanizmanın, katı – sıvı ara yüzeyine biriken etanol moleküllerinin büyüme birimlerinin entegrasyonunu geciktirmesi şeklinde cereyan ettiği ileri sürülmüştür. Etanol katkılı deneylerden elde edilen diğer sonuçlar; katkısız ortamda gözlenen zamana bağlı büyümenin kristal yüzeyinin etanol molekülleri tarafından bloke edilmesi sebebiyle etkisini yitirdiği ve büyüme üzerine en etkin basamağın entegrasyon basamağı olduğudur [75].

Potasyum klorür kristalizasyonu ile ilgili olarak yapılmış olan çalışmalar Tablo 3.2' de toplu olarak verilmiştir.

Tablo 3.2: Potasyum Klorür Kristalizasyonu İle İlgili Olarak Yapılan Çalışmalar

Araştırmacı(lar)	Ölçüm Sistemi	Katkı Cinsi	Etki	Kaynak
Lian ve Arkadaşları	Kesikli kristalizör	PbCl ₂	Habit değişimi (kübik → Oktahedral)	47
Al-Sabbag ve diğ.	Akışkan yatak tipi kristalizör	PbCl ₂ , K ₄ Fe(CN) ₆ NH ₄ Cl, FeCl ₃ , NaCl RbCl	Büyüme hızının düşmesi ve ölü bölge oluşumu % 1-5 arasında kullanımlarında büyüme hızının azalması Belirgin etki yok	48
Koenig ve diğ.	Osmometre	Alifatik Aminler NaCl	Düşük konst.(<5ppm) ve kısa zincirli(n<10) büyümeyi olumlu etkiliyor Lineer büyüme hızının azalması, çözünürlüğün düşmesi	51
Lacmann ve diğ.	Nükleasyon hücresi	K ₄ Fe(CN) ₆ BaCl ₂ PbCl ₂	Aglomerasyonun azalması, düzgün kristal oluşumu, MBG' nin artması MBG' nin daralması MBG' nin artması	52
Lacmann ve diğ.	Nükleasyon hücresi	Oktanonik asit Monoklor asetik asit 2-etil hegzanoik asit PbCl ₂ K ₄ Fe(CN) ₆ CuCl ₂ CdCl ₂ HgCl ₂ ZnCl ₂ Katkısız	MBG üzerine beligin bir etki yok MBG üzerine beligin bir etki yok MBG' nin daralması MBG' nin artması MBG' nin artması MBG' nin artması Belirgin etki yok Belirgin etki yok Aglomerasyon	53
Sarig ve diğ.	Tek kristal hücresi ve MSMR tipi kristalizör	NaCl MgCl ₂	Aglomerasyon, büyüme hızının düşmesi Aglomerasyon, büyüme hızının düşmesi	58
Sarig ve diğ.	Kesikli kristalizör	AlCl ₃ PbCl ₂	Aglomerasyon, büyüme hızının düşmesi MBG' nin genişlemesi, partikül boyutunun düşmesi ve aglomerasyon	59
Glasner ve Kenat	Kalorimetre ve Kesikli Kristalizör	PbCl ₂	Nükleasyon, büyüme	60
Botsaris ve diğ.	Kesikli kristalizör	PbCl ₂	Nükleasyon, büyüme	61
Nývlt ve Sittová	Nükleasyon hücresi	Pb(NO ₃) ₂	MBG' nin önce artması, ardından azalması ve tekrar artması	62
Stregene ve Ulrich	Nükleasyon hücresi	PbCl ₂ pH etkisi	MBG' nin artması, habit değişimi (kübik → Oktahedral) Asidik ortamda daha hızlı büyüme	63

Tablo 3.2: Potasyum Klorür Kristalizasyonu ile İlgili Olarak Yapılan Çalışmalar (Devamı)

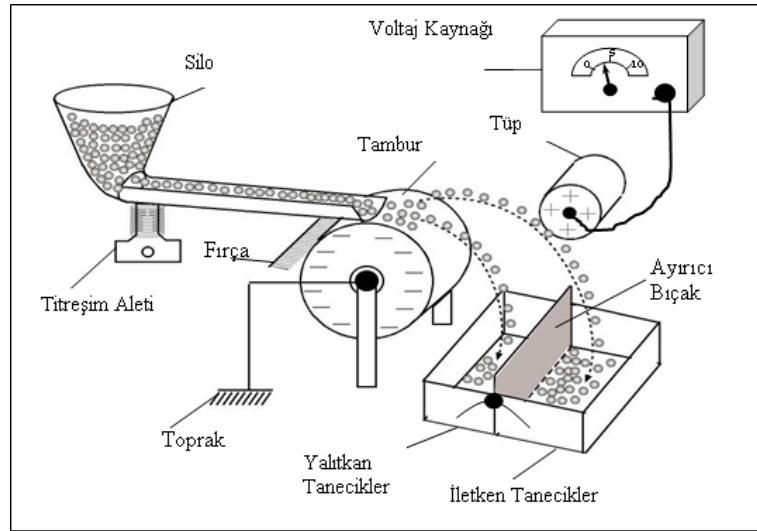
Araştırmacı(lar)	Ölçüm Sistemi	Katkı Cinsi	Etki	Kaynak
Winzer ve diğ.	Nükleasyon hücresi	NaCl, PbCl ₂ K ₄ Fe(CN) ₆ K ₃ Fe(CN) ₆ MnSO ₄	Katkı maddesinin düşük konstanrasyonları için nükleasyon hızının daha fazla etkilenmesi Dentritik büyümenin artması	64
Emons	Nükleasyon hücresi	MnCl ₂ Alkilamonyum HCl	Dentritik büyümenin artması Habit değişimi (kübik→küresel)	65
Vigot ve Emons	Kesikli kristalizör	NaCl MgCl ₂ /MgSO ₄	Kristal boyutunun artması Kristal boyutunun azalması	66
Draganova ve Koleva	-	Cd ⁺²	Habit değişimi (kübik → Oktahedral)	67
Koenig ve diğ.	Akış tipi hücre	NaCl MgSO ₄ CaSO ₄	Nükleasyon ve büyüme hızlarında azalma Kristal yüzeyinde düzelme, düzgün kübik yapı Yüzeylerde pürüzlenme, düzgün kübik yapı	68
Rohani ve diğ.	Kesikli kristalizör	FeCl ₃ Cr(NO ₃) ₂ Silika tozu	Kübik yapı→polikristalin yapı ve yüzeyde çukurlar, çatlaklar Kübik yapı→polikristalin yapı ve yüzeyde çukurlar, çatlaklar Kübik yapı→ortorombik yapı	69
Koenig ve diğ.		NH ₄ Cl K ₃ Fe(CN) ₆	Büyüme hızının azalması Kristal yapı, habit değişimi	70
Lacmann ve diğ.	Nükleasyon hücresi	KCN K ₄ Fe(CN) ₆	Kristal yapı, habit değişimi Kristal yapı, habit değişimi	71
Lacmann ve diğ.	Nükleasyon hücresi ve MSMR	BaCl ₂	MBG' nin daralması	52
Mohameed ve Ulrich	Akışkan yatak tipi kristalizör	HCl KOH	Asidik ortamdaki büyüme hızı bazik ortamdaki hızdan daha fazla ve en düşük büyüme hızı pH =9.5' de bulunmuştur	72
Poilov ve diğ.	Kesikli kristalizör	Manyetik alan FeSO ₄ .7H ₂ O	Büyüme hızının artması ve boyut büyümesi Büyüme hızının düşmesi	73
Lopez ve Farelo	Akışkan yatak tipi kristalizör	Katkısız Etanol	Zamana bağlı büyüme davranışı, çözünmenin büyümeden hızlı olması Büyüme hızının azalması	74 75

4. TEORİK ESASLAR VE DENEYSEL TEKNİKLER

4.1 Elektrostatik Ayırma Yöntemi ve Elektrostatik Ayırıcı

Minerallerin iletkenlik farklarından yararlanılarak kuru olarak zenginleştirilmeleri için uygulanan yönteme, elektrostatik zenginleştirme adı verilir. Yöntem, minerallerin yüksek gerilim altında statik bir elektriksel yük kazanmaları ve bu yüklerini bir süre muhafaza etmeleri esasına dayanmaktadır. Minerallerin elektron alarak veya vererek kazandıkları elektriksel yük; tane büyüklüğü, dielektrik sabiti, kutuplaşma ve sıcaklık gibi etkenlere bağlı olarak değişmektedir [76].

Elektrostatik ayırıcı sistemi Şekil 4.1’ 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.



Sisteme voltaj verilmeden önce, ayrılması istenilen kristallerin tane boyutuna bağlı olarak, bıçağın konumunun ve tamburun dönüş hızlarının ayarlanması gerekmektedir. Ayırıcı bıçak, sisteme beslenen tüm kristallerin bıçağın sırtına değerek yalıtkan kısma düşmesini sağlayacak şekilde ayarlandıktan sonra, sisteme pozitif elektrot üzerinden yüksek gerilim 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 taneciklerin toplandığı iç kısma düşerek iletken kristallerden ayrılacaklardır [77].

Tek kristal ölçüm sisteminde yapılan deneylerde kullanılan (-212+180) µm partikül boyut aralığına sahip KCl kristalleri elektrostatik ayırıcıda, 1, 3, 5, 9 ve 16 kV şiddetlerinde elektrik alanlardan geçirilerek yüzey yüklerine göre sınıflandırılmışlardır.

4.2 Kristal Büyüme ve Çözünme Hızlarının Ölçüm Yöntemleri

Kristal büyüme hızının ölçülmesi amacıyla pek çok deneysel yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemler; direkt ve endirekt yöntemler başlıkları altında iki grupta toplanabilirler.

Direkt yöntemler olarak;

- Durgun veya akışkan tipi tek kristal hücrelerinde, belirli yüzeyin/yüzeylerin büyüme ve çözünme hızlarının kristalin boyutunda meydana gelen değişimin bir mikroskop yardımıyla takip edilmesiyle,
- Tek kristal hücrelerinde kristalin ağırlığındaki değişimin sürekli veya kesikli olarak takip edilmesiyle,
- Akışkan yatak tipi kristalizörde, başlangıçtaki ağırlığı bilinen kristal kütlesinin, sisteme verilecek farklı aşırı doymunluk değerleri için, deney sonrasında ağırlığında meydana gelen değişim (azalma veya artma) takip edilmesiyle,

büyüme ve çözünme hızlarının ölçülmesi sayılabilir.

Endirekt yöntemler olarak da, sürekli (MSMPR) veya kesikli kristalizörde gerçekleşen kristalizasyon neticesinde elde edilen kristallerin boyut dağılımlarından faydalanılarak büyüme ve çözünme hızlarının hesaplanması sayılabilir [3].

Tek kristal hücresinde yapılan ölçümler, habit modifikasyonu, ve büyüme/çözünme mekanizmalarının ortaya çıkartılması için yapılırken, MSMPR tipi kristalizörde yapılan ölçümler daha çok tasarım amaçlı olarak yapılır [78].

Kristal büyümesi ve çözünmesi üzerine ortak iyonlu katkıların etkilerinin araştırıldığı bu çalışma, durgun ortam tek kristal ölçüm hücresinde gerçekleştirilmiştir. Bu bakımdan yalnızca bu yöntemin çalışma prensibi verilecektir. Kristal büyüme ve çözünme hızlarının ölçülmesiyle ilgili olarak detaylı bilgiye kristalizasyon kitaplarından ulaşılabilir [9].

4.2.1 Durgun Ortam Tek Kristal Hücresi Ölçüm Yöntemi

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 ifadesinden faydalanılarak, bir kürenin projeksiyon alanı olan dairenin eşdeğer çapına geçilir:

$$A_p = \frac{\pi}{4} L_i^2 \quad (4.1)$$

Ortalama lineer büyüme hızı, Denklem 4.1 kullanılarak,

$$G = \frac{\Delta L}{\Delta t} = \frac{L_i - L_0}{\Delta t} \quad (4.2)$$

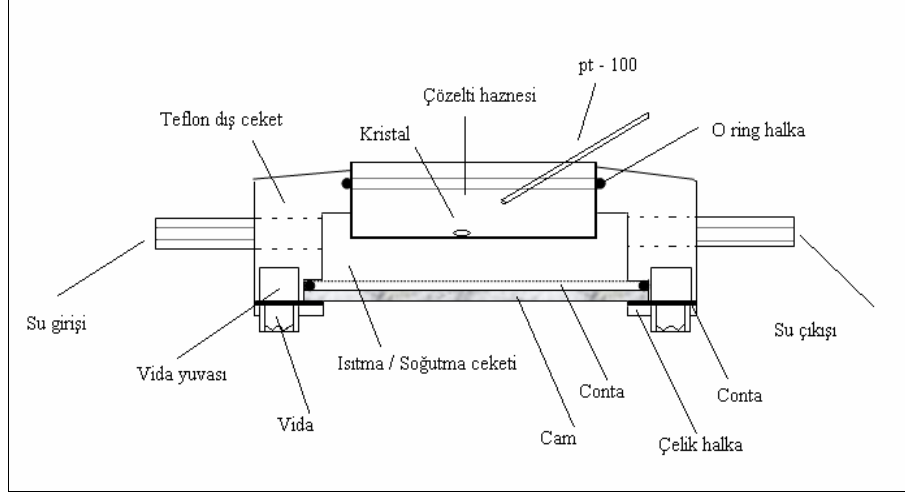
denklemiyle hesaplanır.

Denklem 4.2’de verilen;

L_0 ; $t = 0$ anında taneciğin eşdeğer çapını,

L_i ; $t = t$ anında taneciğin eşdeğer çapını temsil etmektedir.

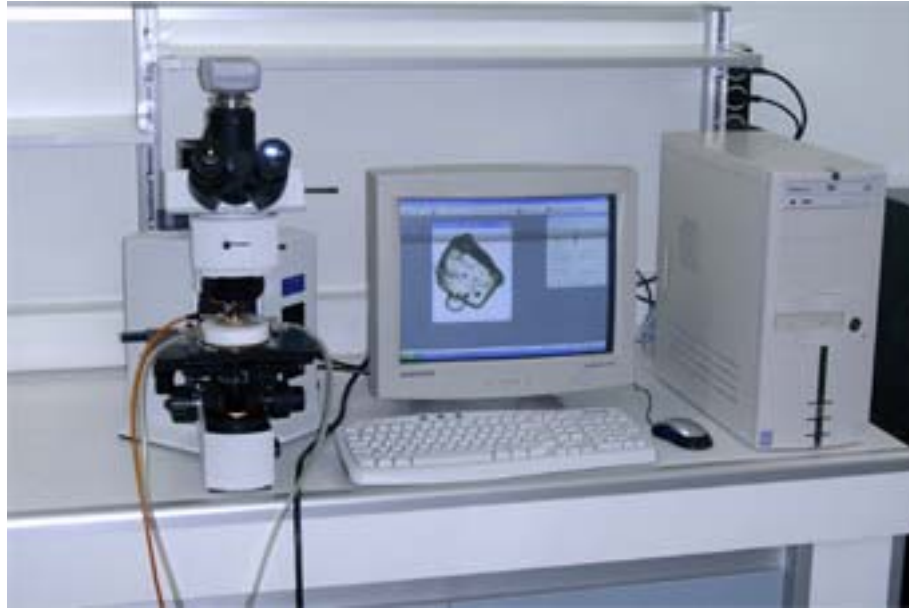
Şekil 4.2 deneylerde kullanılan durgun ortam tek kristal hücresini göstermektedir.



Şekil 4.2 : Durgun Ortam Tek Kristal Ölçüm Hücresi

4.2.2 Durgun Ortam Tek Kristal Ölçüm Düzeneği ve Deneylerin Yapılışı

Deneylerin gerçekleştirildiği tek kristal ölçüm sistemi Şekil 4.3’ de verilmektedir. Şekilden görülebileceği gibi, sistem temel olarak ceketli tek kristal büyütme hücresi, soğutmalı termostat, termoeleman, mikroskop ve ona bağlı kamera ile bilgisayardan oluşmaktadır.



Şekil 4.3 : Durgun Ortam Tek kristal Ölçüm Yönteminin Deney Düzeneği

Deneylerin yapıldığı hücre, 25 ml kapasiteli cam çözelti haznesi ve teflon dış ceketten oluşmaktadır. Çözeltinin sıcaklığı, soğutmalı termostat yardımıyla ayarlanmış ve hazne içerisine yerleştirilen Pt-100 termoelemanı ile ölçülmüştür.

Deneylerde, Merck firması tarafından üretilen analitik saflıkta KCl (incelenen madde), KNO_3 , K_2SO_4 , CH_3COOK (KAc), NaCl, NH_4Cl ve BaCl_2 maddeleri (katkı maddeleri) kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlanması için kullanılan de-iyonize su laboratuardaki cihazdan elde edilmiş olup, $0.067 \mu\text{S}/\text{cm}$ iletkenliktedir. Çalışma sıcaklığı olarak 20°C seçilmiş ve bu sıcaklıkta doymuş KCl çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler, deney sırasında nükleasyona sebebiyet verebilecek safsızlıklarından temizlenmeleri amacıyla, Millipore firması tarafından üretilen filtrasyon düzeneğinde $0.45 \mu\text{m}$ por çaplı membran filtreden süzölmüştür. Filtre edilen çözeltiler deneylerde kullanılmak üzere, sabit sıcaklık – karıştırılmalı su banyosunda, doymuşluk sıcaklığının bir iki derece 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 $(-212+180) \mu\text{m}$ olarak tercih edilmiştir. Ayrılan bu kristallerden deneylerde kullanılacak olanların seçiminde ise, benzer yüzey kalitesine sahip olmalarına dikkat edilmiştir. Bu amaçla kristaller mikroskop altında tek tek seçilerek kullanılmışlardır.

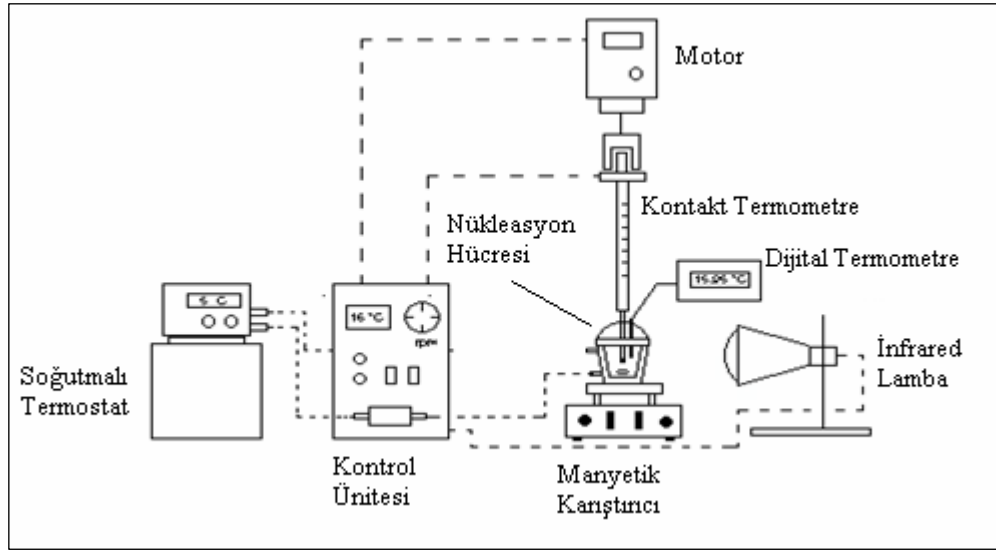
Deneyin ilk aşamasında ceketli hücreye yaklaşık 25 ml çözelti konulmuş ve deneyin yapılacağı sıcaklıkta termal dengeye ulaşınca kadar 5 – 10 dakika bekletilmiştir. Çözeltinin dengeye gelmesinin ardından, incelenecek olan kristal, hücrenin merkezine yerleştirilmiş ve hücrenin üst kısmı bir saat camı ile örtölmüştür. 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 yukarıda bahsedildiği şekilde hesaplanmıştır.

4.3 Metastabil Bölge Genişliği Ölçüm Sistemi

Metastabil bölge genişliği ölçümü için kullanılan deney sistemi Şekil 4.4’ de verilmiştir. Bu ölçümlerde saf KCl’ ünki yanında KNO_3 , CH_3COOK (KAc), K_2SO_4 , NaCl, NH_4Cl ve BaCl_2 katkılı ortamlardaki metastabil bölge genişlikleri de

ölçülmüştür. Deneylerde, hazırlanışı bölüm 4.2.2’ de verilen KCl çözeltisi kullanılmıştır.

Nükleasyon hücresine alınan çözeltinin sıcaklığı bir soğutmalı termostat yardımıyla kontrol edilmiştir. Çözelti, bir programlayıcı vasıtasıyla 4 °C/saat’ lik sabit hızla soğutulmuş olup, sıcaklık bir dijital termometre ile ± 0.01 °C hassasiyetle ölçülmüştür. Metastabil Bölge genişliği ölçüm yöntemi ile ilgili ayrıntılı bilgiye kristalizasyon kitaplarından ulaşılabilir[8,9].



Şekil 4.4 : Metastabil Bölge Genişliği Ölçüm Sistemi

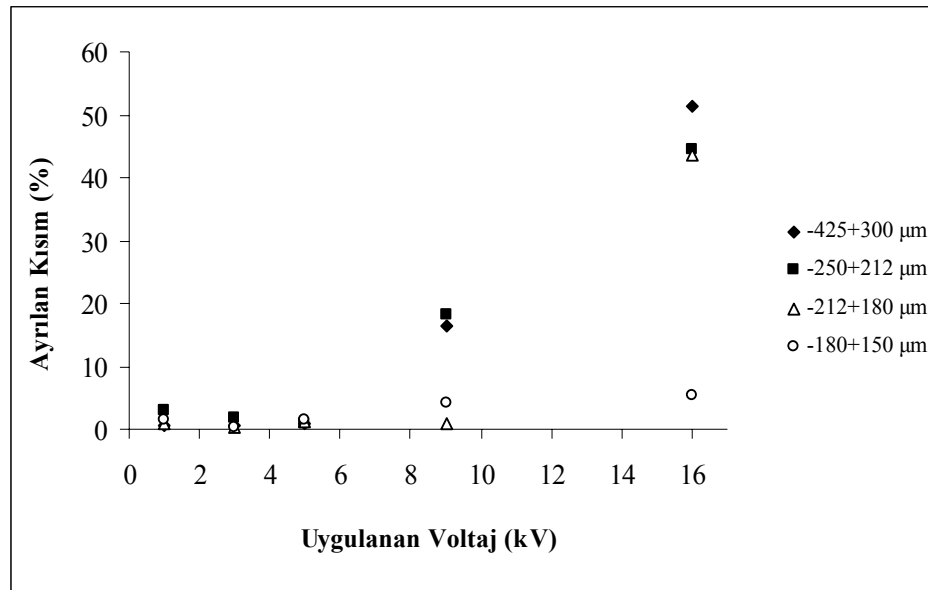
Durgun ortam tek kristal hücresinde büyüme/çözünme hızı ölçümleri ve nükleasyon hücresinde metastabil bölge genişliği ölçümleri, katkı maddelerinin üç farklı konsantrasyonları için gerçekleştirilmiştir. Katkı maddeleri, 10, 100 ve 1000 ppm ortak anyon ya da katyon eşdeğerine sahip olacak şekilde çalışma ortamına ilave edilmiştir. Bölüm 5’ te kullanılan 10, 100 ve 1000 ppm katkı konsantrasyonları ifadeleri, ortama ilave edilen katkının ortak anyon veya katyonunun eşdeğer konsantrasyonunu ifade etmektedir.

Deneylerde, katkı ve yüzey potansiyeli nedeniyle oluşabilecek çözünürlük farklarının daha iyi belirlenebilmesi amacıyla her bir katkı maddesi için aynı KCl çözeltisi kullanılmıştır.

5. DENEYSEL KISIM

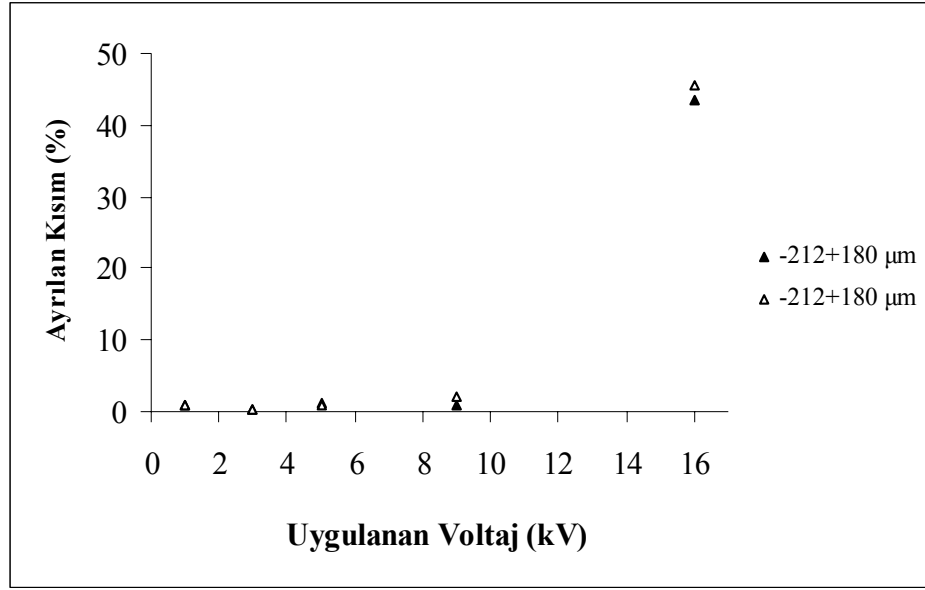
5.1 Potasyum Klorür Kristallerinin Elektrostatik Ayırıcı İle Yüzey Potansiyellerine Göre Sınıflandırılması

Analitik saflıktaki KCl (Merck, GR) kristalleri elek fraksiyonlarına ayrıldıktan sonra her bir elek fraksiyonu Şekil 4.1’ de gösterilen elektrostatik ayırıcıda ayırma voltajlarına göre sınıflandırılmışlardır. Bu sınıflandırma, elektrostatik ayırıcıya 1 kV ayırma voltajı verilerek başlatılmış, düşük yüzey potansiyeline sahip kristaller benzer şekilde sırasıyla 3, 5, 9 ve 16 kV voltajlar verilerek ayrılma tamamlanmıştır. Şekil 5.1 değişik ayırma potansiyellerinde ayrılan kristallerin ağırlık yüzdelerinin değişimini göstermektedir.



Şekil 5.1 : KCl Kristallerinin Farklı Partikül Boyut Bölgeleri İçin Yüzey Potansiyeli Dağılımları

Bu ayırmanın tekrarlanabilirliğini belirlemek için (-212+180) µm boyutlu 50 g KCl kristalleri elektrostatik ayırıcıya verilmiş ve uygulanan her bir gerilim altında ayrılan kısımlar tartılmıştır. Aynı kristaller birleştirilip elektrostatik ayırıcıda tekrar ayırma işlemine uğratılmış ve yeniden tartılmıştır. Şekil 5.2 bu kristallerin ayrılma yüzdeslerini göstermektedir. Şekil 5.2’ ye göre kristallerin yüzey potansiyellerine göre elektrostatik ayırıcıda ayrılması tekrarlanabilir sonuçlar vermektedir.

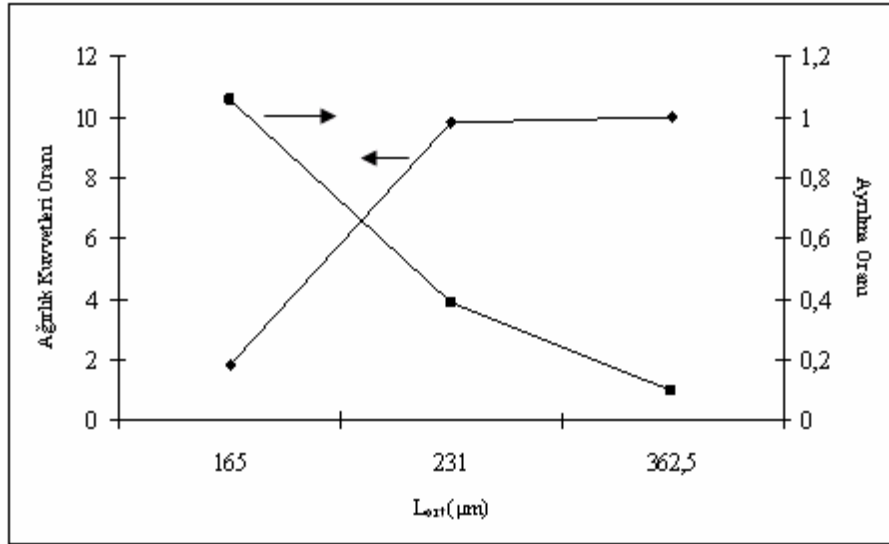


Şekil 5.2 : KCl Kristallerini Yüzey Potansiyellerine Göre Sınıflandırmanın Tekrarlanabilirliği

İlyaskarov tarafından geliştirilen bir yaklaşım kullanılarak, ayrılmada etkin olan kuvvet tespit edilmeye çalışılmıştır [5]. Bu amaçla, Şekil 5.1’ de ayrılan partikül fraksiyonları açısından en belirgin değişikliğin olduğu 16 kV ayırma voltajı göz önüne alınmış ve en fazla ayrılma yüzdesine sahip (-425+300) μm ’ lik fraksiyon temel alınarak ağırlık kuvvetlerinin oranları ile ayrılan fraksiyonların ağırlık oranlarının ortalama partikül boyutu ile değişimleri hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamaların sonuçları Şekil 5.3’ de verilmektedir.

Şekil 5.3’ den görüldüğü gibi, ağırlık kuvvetleri oranı yaklaşık 10 kat artarken, sabit ayırma voltajında ayrılan fraksiyonlardaki ağırlık oranı 5 kat azalmaktadır. Bu sonuç, ayrılmayı etkileyen kuvvetin ağırlık kuvvetlerinden çok yüzey potansiyeli olduğunu işaret etmektedir.

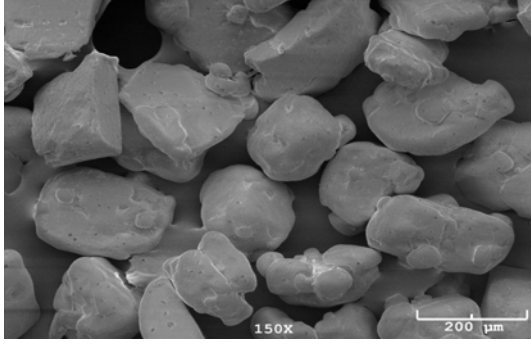
Şekil 5.1’ den elde edilen en önemli sonuç kristal boyutu büyüdükçe yüzey potansiyelinin artmasıdır. Bu sonuç İlyaskarov [5] ve Şahin’ in [3] partikül boyutu düştükçe yüzey potansiyelinin arttığını gösteren sonuçlarından farklıdır. Bu durumu açıklayabilmek için kullanılan kristallerin SEM fotoğrafları çekilmiş ve Bölüm 5.2’ de açıklanmıştır.



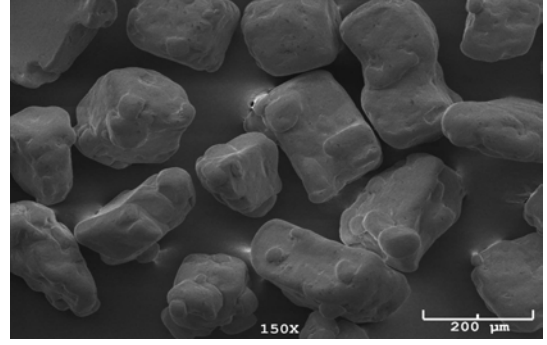
Şekil 5.3 : 16 kV’ da Ayrılan KCl Kristallerinin Ağırlık Kuvvetleri Oranı İle Ayrılma Oranlarının Partikül Boyutuyla Değişimi

5.2 Deneylerde Kullanılan Aşı Kristallerinin Yapısı

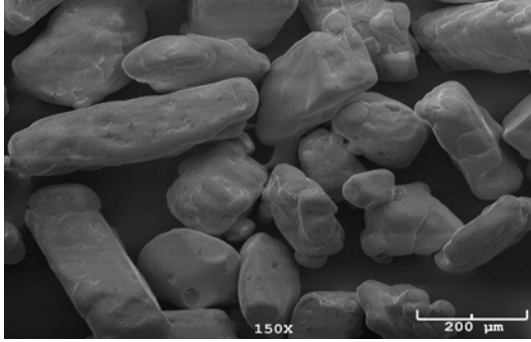
Şekil 5.4, elektrostatik ayırıcıda ayrılan değişik partikül boyutlu KCl kristallerinin SEM fotoğraflarını göstermektedir. Sabit bir partikül boyutu göz önüne alındığında, 1 kV’ da ayrılmış yüksek yüzey potansiyelli kristallerin genelde kesilmiş kristallerden oluştuğu görülmektedir. Ayrılma potansiyeli yükselip yüzey potansiyeli düşerken bu kesilmiş kristallerin oranı azalmakta, düşük partikül boyutlarında aglomereye benzer yapılar hakimken yüksek partikül boyutlarında daha düzgün ancak yüzey hataları bakımından farklı görünümlü kristaller oluşmaktadır. Kristallerin bu görünümlerine göre, yüzey potansiyelinin kristalin kesilmeye uğraması sırasındaki mekanik gerilmelerden kaynaklanabileceği sonucuna varılmıştır. Ek A’ da bu kristallerin daha yüksek büyütme oranlarında çekilen SEM fotoğrafları verilmiştir. Bu fotoğraflardan ilk görünümde aglomere görünümü veren yapının çoğunlukla yüzeye dik istikametteki büyümelerden kaynaklandığı ve bu nedenle yüzeylerdeki köşe benzeri değişimlere aglomerasyonda görülmeyecek kadar iyi uyum sağladığı görüşüne varılmıştır. Yüzeye dik büyüme Şekil A1; d_1 ile c_2' de ve Şekil A2; a_1 , a_2 ile c_1' de açıkça görülmektedir. Yüzeye dik olarak büyüdüktan sonra yüzeyi saracak şekilde büyümesi devam eden kristaller, Şekil A1; a_1 ile d_1' de açıkça görülmektedir. Sarig ve arkadaşları bu yapıyı kırılmayacak kadar sağlam aglomereler olarak yorumlamaktadır [58,59]. Kolay kırılmamanın nedeni, kristallerin büyüme hataları nedeniyle farklı yönlerde büyümesi sonucu aglomere görünümü almasına rağmen gerçekte tek ve sağlam kristal halinde olmasıdır..



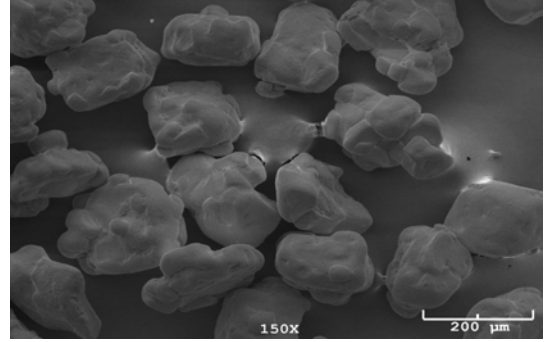
1 kV



5 kV

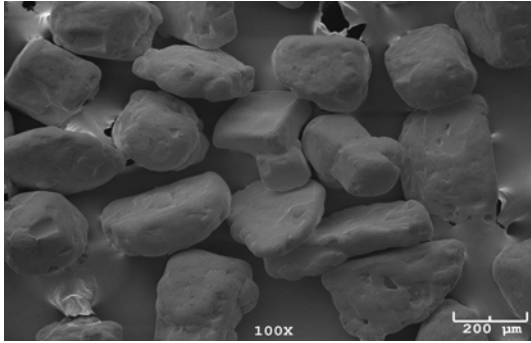


9 kV

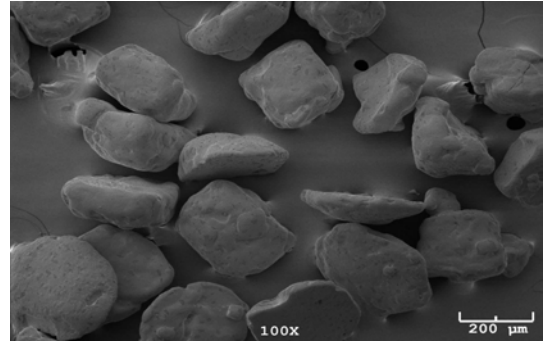


16 kV

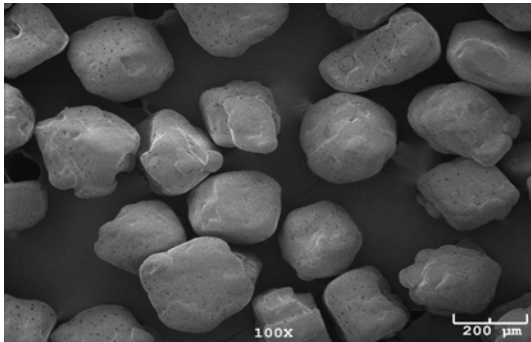
A) (-180+150) μm



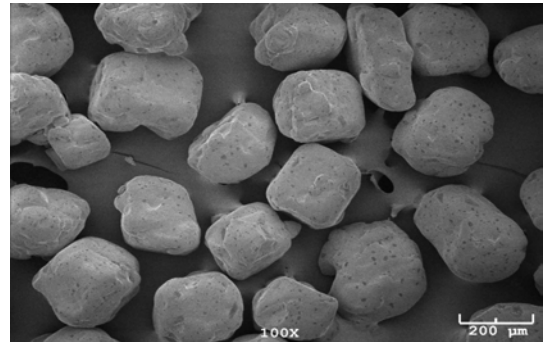
1 kV



5 kV



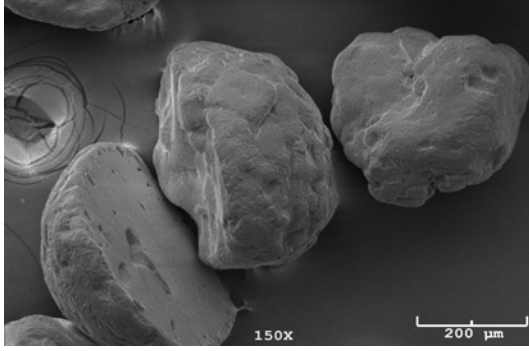
9 kV



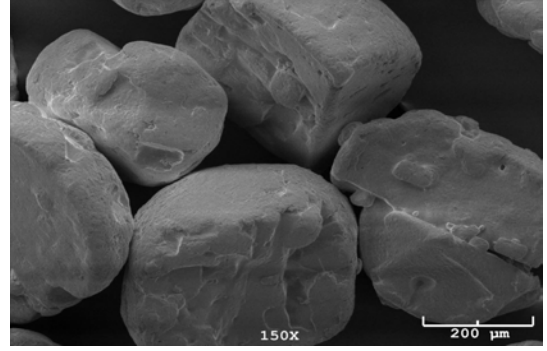
16 kV

B) (-212+180) μm

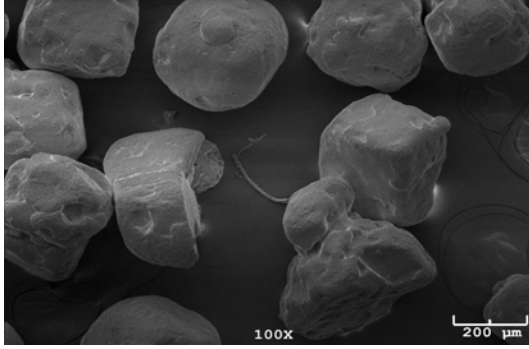
Şekil 5.4 : Elektrostatik Ayırıcıda Uygulanan Her Bir Ayırma Voltajında Ayrılan Değişik Partikül Boyutlu KCl Kristallerinin SEM Fotoğrafları
A) (-180+150) μm B) (-212+180) μm C) (-425+300) μm



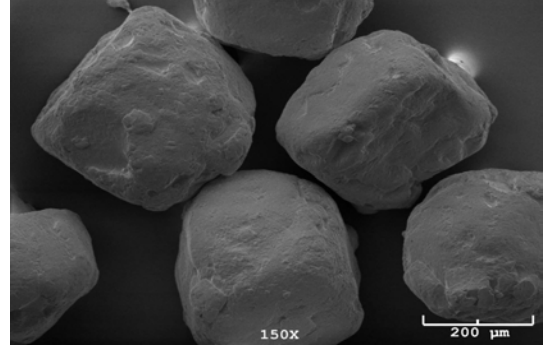
1 kV



5 kV



9 kV



16 kV

C) (-425+300) µm

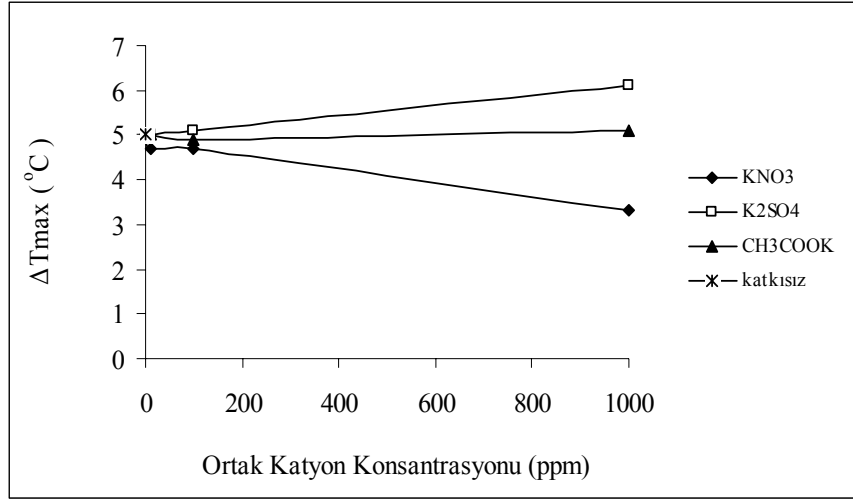
Şekil 5.4 : Devamı

5.3 Potasyum Klorürün Metastabil Bölge Genişliğine Ortak İyonların Etkisi

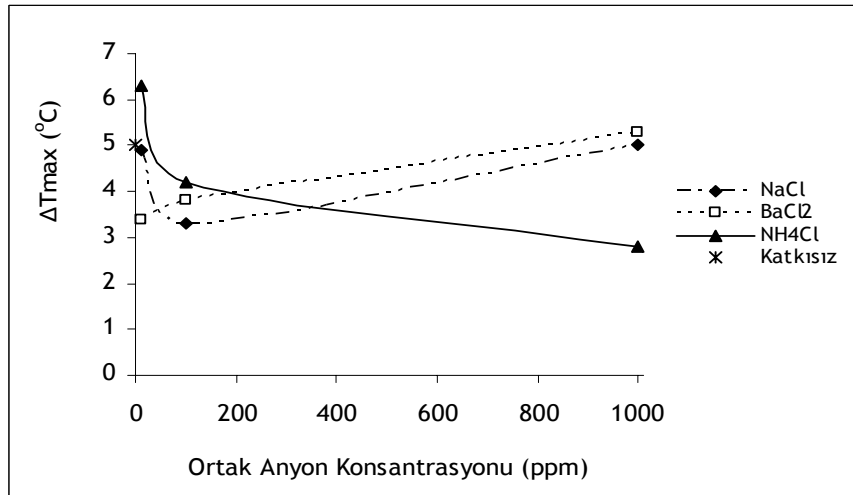
Yüzey potansiyelinin hangi boyuttaki kristallerde etkin olduğu bilinmemektedir. Bu etki nükleî boyutundan başlayabileceği gibi, sadece deformasyon sırasındaki gerilmeler sonucu oluşuyorsa büyük boyutlu kristallerde de karşılaşılabılır. Nükleasyon, kritik nükleî boyutundan daha düşük yapıların bir araya gelerek termodinamik olarak stabil olan kritik boyuttan daha büyük boyuta gelmesiyle oluşur. Buradaki ana etki, aşırı doymunluğu artırarak kritik boyut altı parçacıkların birbirleri ile çarpışma olasılıklarının artırılmasıdır. Bu çarpışma olasılığı, nükleî altı partiküllerin sahip olabileceği potansiyelden de etkilenmelidir. Aynı yüzey yüklü parçacıkların oluşan elektrostatik itme kuvvetleri sonucu bir araya gelme olasılığı azalır ve bu nedenle metastabil bölge genişliği (MBG) artar. Yüzey yükünü daha da artıran katışkılar MBG' ni daha da artırırken, bu yükü düşüren katışkılar ise, yüzey yükü sıfır oluncaya kadar MBG' ni daraltmalı ve yüzeye ters yük vermesi durumunda yeniden artırmalıdır. Ancak ortak iyonla birlikte katılan karşıt iyonun da nükleî büyümesi üzerine etkisi olabileceği göz önüne alınmalıdır. Bu çalışmada

yaptığımız varsayım, yüzey üzerinde oluşan potansiyelin, anyon ya da katyondan birisinin yüzeye seçimli adsorpsiyonu sonucunda oluşmasıdır. Bu varsayımın geçerliliğinin kontrolü için yapılan MBG ölçümleri, sabit karıştırma ve soğutma hızında farklı katışkı konsantrasyonlarındaki KCl ile ortak anyonlu veya ortak katyonlu katkı maddeleri varlığında yapılmıştır.

Şekil 5.5 ve Şekil 5.6, farklı konsantrasyonlardaki ortak katyonlu ve anyonlu katışkılarının KCl' ün MBG' ne etkilerini göstermektedir. Bu deneyler sırasında KCl' ün çözünme sıcaklığının katışkı cinsi ve konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiği de görülmüştür. Deneyler sırasında elde edilen sayısal değerler Ek B, Tablo B1 ve Tablo B2' de verilmektedir.



Şekil 5.5 : Farklı Konsantrasyonlardaki Ortak Katyonlu Katışkılarının KCl' ün Metastabil Bölge Genişliğine Etkileri



Şekil 5.6 : Farklı Konsantrasyonlardaki Ortak Anyonlu Katışkılarının KCl' ün Metastabil Bölge Genişliğine Etkileri

Tablo B1' den görülebileceği gibi, ortak katyonlu katışkıların kullanıldığı durumda; çözünme sıcaklığı, KNO_3 ve K_2SO_4 katışkıları için katışkı konsantrasyonu arttıkça yükselmiş (çözünürlük azalmış), CH_3COOK (KAc) katışkısı için ise hissedilebilir bir farka rastlanılmamıştır. Ortak iyon etkisi nedeniyle çözünürlüğün düşmesi beklenen bir durumdur. Buna karşılık ortak anyonlu NaCl ve BaCl_2 katışkılı ortamlarda, çözünürlük sıcaklıkları düşerek çözünürlük artışına rastlanılmıştır. Burada ortak iyon nedeniyle oluşması beklenen çözünürlük azalması farklı bir nedenle bastırılmıştır. Böyle bir etki ancak yüzey potansiyelinin değişmesi sonucunda oluşan ve Knapp etkisi olarak bilinen etki nedeniyle oluşabilir. Ortak katyonlu katışkıların MBG' ne etkileri düşük katışkı konsantrasyonlarında çok düşükken, artan katışkı konsantrasyonu ile anyon tipine bağlı olarak farklılıklar göstermiştir. Ortak anyonlu katışkıların ise MBG' ne etkisi düşük katışkı konsantrasyonlarında oldukça fazladır. Hem ortak katyonlu hem de ortak anyonlu katışkıların kullanılmasında ortaya çıkan bu durum ortak olmayan iyonun da MBG' ne etki ettiğini göstermektedir.

Metastabil bölge genişliği ölçümlerindeki en ilginç sonuç ortak anyonlu katışkıların varlığında elde edilenlerdir. Ortak anyonlu tuz konsantrasyonunun artması MBG' ni önce daraltmakta ve sonra belirli bir minimum değerden geçtikten sonra tekrar yükseltmektedir. Bu durum yüzey potansiyeli değişimi ile MBG' nin ne şekilde değişebileceği ile ilgili varsayımımızla tamamen uyum içerisindedir. Ancak NH_4Cl , diğer iki tuzdan farklı olarak MBG' ni önce artırdıktan sonra azaltma eğilimine geçmiştir. Bu durum muhtemelen K^+ ile NH_4^+ iyonlarının hidrate durumdaki iyonik çaplarının birbirine çok yakın olmasından kaynaklanmaktadır.

Elde edilen tüm bu sonuçlar KCl ' ün yüzey potansiyelinin nüklei seviyesinden itibaren başladığını ve yüzey potansiyelini kontrol eden iyonun K^+ iyonu olduğunu göstermektedir. NaCl varlığında minimum MBG 100 ppm civarındaki katışkı konsantrasyonunda elde edilirken, BaCl_2 varlığında minimum değer 10 ppm katışkı konsantrasyonu civarında elde edilmiştir. Bu sonuç da ortak olmayan iyonun cinsinin de yüzey potansiyelinin değişimine etki ettiğine işaret etmektedir.

5.4 Potasyum Klorürün Büyüme ve Çözünme Hızlarının Saf Ortamda Ölçülmesi

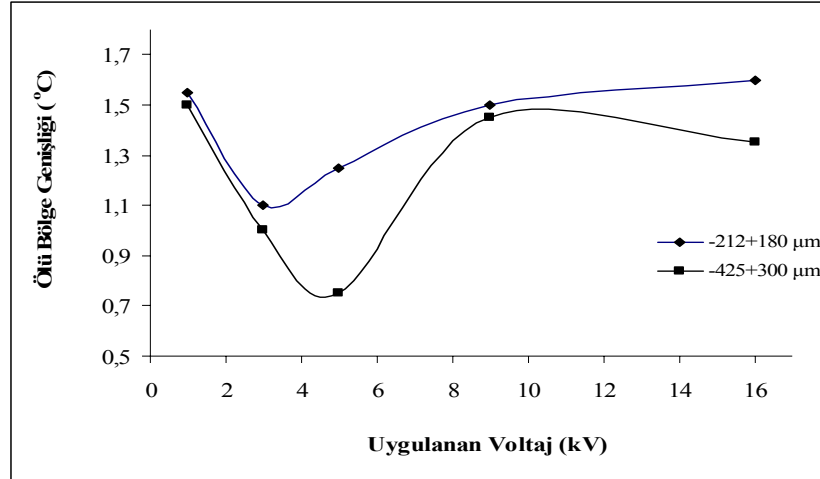
Şekil 4.3' de verilen durgun ortam tek kristal ölçüm deney düzeneğinde; yüzey potansiyellerine göre sınıflandırılmış olan KCl kristallerinin büyüme ve çözünme

hızları, $(-212+180)$ μm ve $(-425+300)$ μm olmak üzere iki farklı boyutlu kristaller için ölçülmüştür. Büyüme hızları pozitif ve çözünme hızları da negatif olarak kabul edilerek, sıcaklıkla değişimleri grafiğe geçirilmiştir. Saf ortamdaki deneysel sonuçlar büyüme ve çözünmenin olmadığı bir ölü bölgenin varlığını göstermiştir. Mohameed ve Ulrich' in [72,79] akışkan yataklı kristal büyüme hücresindeki ölçüm sonuçlarından benzer bir ölü bölgenin varlığı görülmektedir. Ancak bu bölgenin varlığı bu araştırmacılar tarafından açıkça belirtilmemiştir. Literatürde KCl' ün durgun ortam tek kristal hücresinde büyüme hız ölçümleri ile ilgili çalışma mevcut değildir. Buna karşılık akış tipi tek kristal hücresindeki ölçüm sonuçları böyle bir ölü bölgenin varlığını göstermemektedir [80]. Bu husus ileride tartışılacaktır.

Kristal büyümesi sırasında ölü bölge oluşumu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ve KH_2PO_4 gibi başka kristaller için de bilinmektedir. Düşük aşırı doymunluklardaki ölü bölge oluşumlarının nedeni Cabrera ve Vermilyea [81] tarafından açıklanmıştır. Onların yaklaşımına göre, kristallerdeki büyüme merkezleri yüzeyde adsorplanan hareketsiz safsızlıklar tarafından kuşatılmakta ve yüzeyde birbirine komşu safsızlıklar arasındaki mesafe iki boyutlu kritik nüklei çapından daha küçük olması halinde yüzey bloke olmakta ve böylece büyüme engellenerek ölü bölge oluşmaktadır. Bu engelleme aşırı doymunluğun kritik bir değerin üzerine çıkması sonucu iki boyutlu kritik nüklei çapının küçülmesi ile ortadan kalkarak büyüme yeniden başlamaktadır. Potasyum kromat kristallerinde görülen ölü bölge, bikromat iyonlarının hidrolizi sonucu oluşan kromat iyonlarının yukarıda açıklanana benzer safsızlık yaratmasına dayandırılmaktadır [6,82]. Ancak KCl gibi son derece stabil bir maddede böyle bir safsızlıktan bahsetmek mümkün değildir. Bu nedenle bu bölgenin oluşum nedeni hakkında kesin bir vargıya varılamamaktadır. Ancak Mohameed ve Ulrich' in [72,79] KCl' ün büyüme hızına pH' ın etkisini inceledikleri çalışmalarında, düşük pH' larda ölü bölgenin ortadan kalktığına, yüksek pH' larda ise ölü bölgenin genişlediğine işaret eden veriler görülmektedir. Bu sonuç, KCl – H_2O sistemindeki OH^- iyonlarının safsızlık etkisi yaratarak ölü bölge oluşumuna neden olduğu izlenimini vermektedir.

Şekil 5.7 farklı voltajlarda ayrılmış iki farklı boyutlu kristallerde tespit edilen ölü bölge genişliklerini göstermektedir. Bu şekilden ölü bölge genişliğinin yaklaşık $0.7 - 1.6$ $^\circ\text{C}$ arasında değiştiği, değişimin hem partikül boyutunun hem de ayırma voltajının fonksiyonu olduğu görülmektedir. Ortalama değeri 1.3 $^\circ\text{C}$ olan bu ölü

bölge genişlikleri, büyüme ve çözünme hızlarının sıcaklık eksenini kestiği noktaların ekstrapolasyonla tespit edilmesiyle bulunmuştur. Bu nedenle hem çözünme hem de büyüme bölgesinde yapılan ekstrapolasyondan kaynaklanan hatalar içerebilmektedir. Buna rağmen, iki farklı boyuttan elde edilen benzer eğilim, 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.

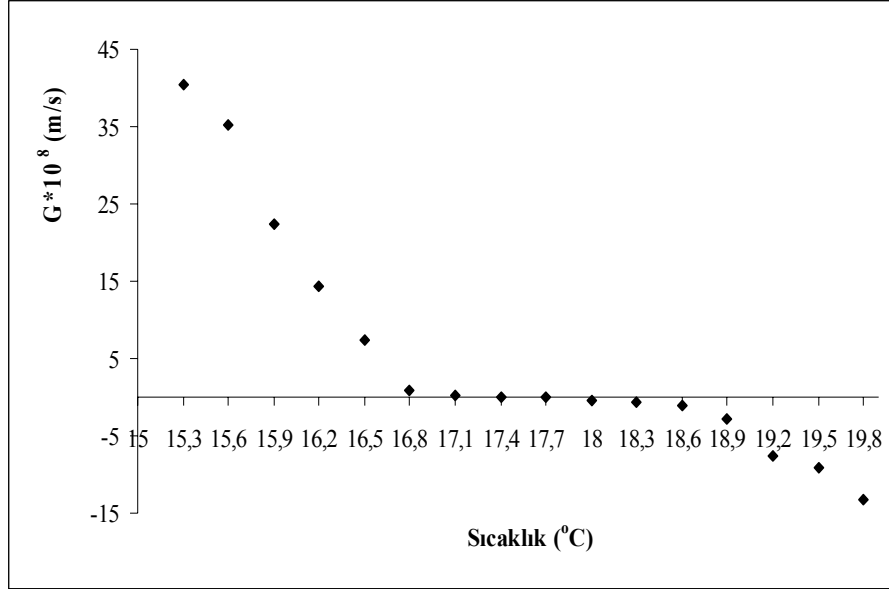


Şekil 5.7 : (-212+180) µm ve (-425+300) µm Boyutlu KCl Kristallerinin Tek Kristal Hücresinde, Saf Ortamda Ölçülen Ölü Bölge Genişliklerinin Uygulanan Ayırma Voltajı İle Değişimleri

Şekil 5.8’ de tipik bir örnek olarak 1 kV gerilimde ayrılan (-212+180) µm boyutlu KCl kristalleri için ölçülen büyüme ve çözünme hızlarının sıcaklıkla değişimleri verilmektedir. Diğer voltajlarda ayrılan kristaller için çizilen büyüme ve çözünme hız değişimleri Ek C’ de verilmektedir.

Ölü bölgenin varlığı, çözeltinin doygunluk sıcaklığının tespitinde zorluklar çıkartmaktadır. Bu zorluk Cabrera – Vermilyea’ nın ölü bölge oluşumundaki yaklaşımları temel alınarak aşılmaya çalışılmıştır[81]. Cabrera – Vermilyea’ nın yaklaşımları sadece büyümenin engellenmesi üzerine olmasına rağmen, Enckevort ve arkadaşları [83] ölü bölgenin benzer düşünce ile hem büyüme hem de çözünme de etkin olması gerektiğini iddia etmişlerdir. Bu son yaklaşım, ölü bölge genişliğinin büyüme ve çözünme tarafındaki paylaşımları hakkında bilgi mevcut olmadığı için daha da karmaşa yaratmaktadır. Bu nedenle çözeltinin hazırlanma koşulları temel alınarak ölü bölgenin büyüme ve çözünmeden ne denli etkilendiğine karar verilecektir.

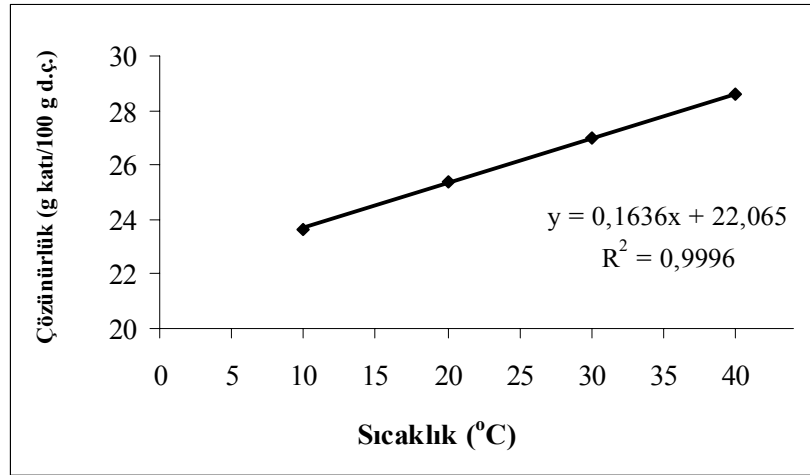
Deneylerde kullanılan KCl çözeltileri literatürde verilen çözünürlük değerleri göz önüne alınarak hazırlanmış olup, yaklaşık olarak 19 °C civarında doygundur. Şekil 5.8’ den görüleceği gibi büyüme hızı – sıcaklık değişimi sıcaklık eksenini yaklaşık 18.6 °C civarında kesmekte olup, bu değer çözeltinin hazırlandığı doygunluk sıcaklığı değerine çok yakındır. Bu sonuç ölü bölgenin sadece büyüme tarafında olduğunu göstermektedir. Bu nedenle çözeltilerin doygunluk sıcaklığı olarak çözünme hız değişimlerinin sıcaklık eksenini kestiği nokta alınmıştır.



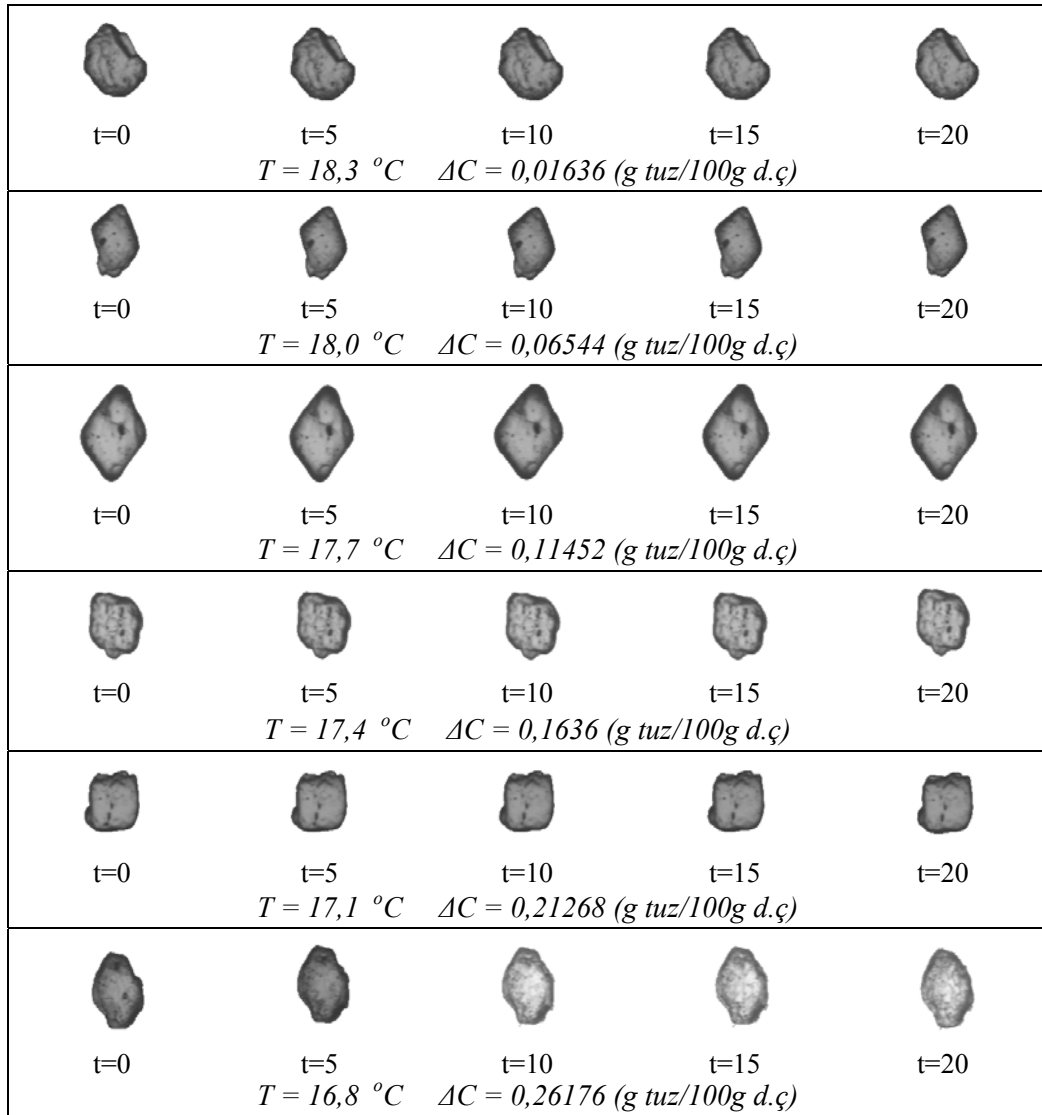
Şekil 5.8 : (-212+180) µm Boyutlu 1 kV’ da Ayrılan KCl Kristallerinin Tek Kristal Hücresinde Saf ortamda Ölçülen Büyüme ve Çözünme Hızlarının Sıcaklıkla Değişimi

Çözeltiye verilen aşırı soğuma veya ısınma değerlerinden aşırı doymuşluk veya doymamışlık değerlerine geçebilmek için, Şekil 3.2’ de verilen çözünürlük eğrisinin ilgilenilen sıcaklık aralığı dikkate alınmış ve sıcaklık – çözünürlük değişimi için en uygun eşitlik çıkartılmıştır (Şekil 5.9). Bu eşitlik yardımıyla hem doygunluk konsantrasyonu hem de aşırı doymuşluk veya doymamışlık değerleri hesaplanmıştır.

Büyüme ve çözünme hız sonuçları Şekil 5.8’ de verilen deneylerden ölü bölgeye düşen sıcaklıklarda yürütülen deneylerde elde edilen kristal fotoğrafları Şekil 5.10’ da verilmiştir.

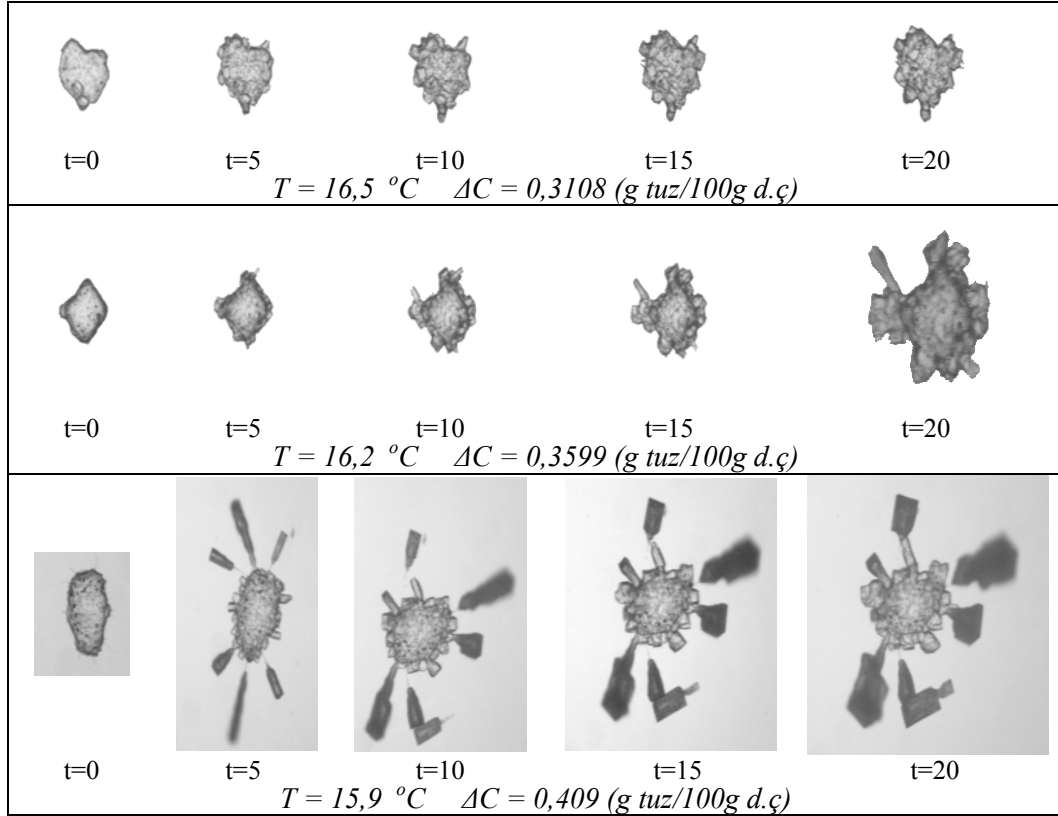


Şekil 5.9 : KCl' ün Çözünürlüğünün Sıcaklıkla Değişimi (10 – 40 °C arasında) [56].



Şekil 5.10 : (-212+180) µm Boyutlu 1 kV' da Ayrılan KCl Kristallerinin Saf Ortamda Yapılan Büyüme ve Çözünme Hız Ölçümlerinde Ölü Bölgeye Düşen Sıcaklıklardaki Kristal Fotoğrafları (t;süre; dakika)

Bu şekilden görülebileceği gibi, farklı görünümlü ve farklı kristal hatalarına sahip aşırı kristalleri hissedilebilir bir büyüme vermeyerek aynı davranışı göstermişlerdir. Diğer ayırma voltajlarında elde edilen kristallerin büyütölmelerinde de tamamen benzer sonuçlar elde edilmiştir. Yüzey kalitesi birbirinden farklı aşırı kristallerinin büyümede ve çözünmede ölü bölge oluşturması bu oluşumun yüzey kalitesi ile ilgili olmadığını göstermektedir. Belli bir aşırı doymunluk değeri aşıldıktan sonra ortaya çıkan kristal büyümesine ait fotoğraflar Şekil 5.11’ de verilmiştir.

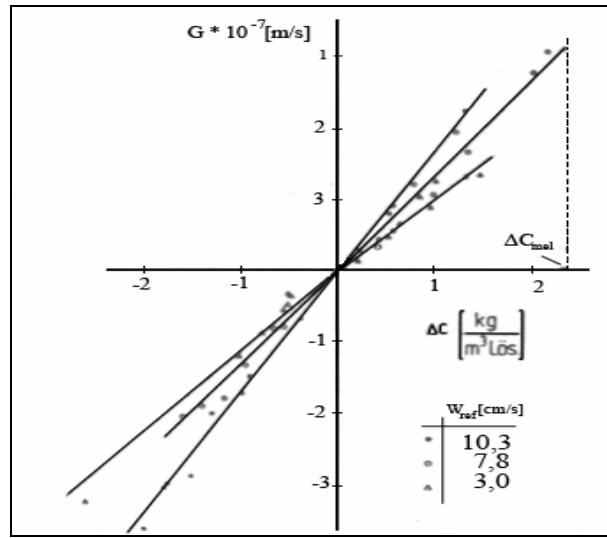


Şekil 5.11 : (-212+180) µm Boyutlu 1 kV’ da Ayrılan KCl Kristallerinin Saf Ortamdaki Büyüme Hız Ölçümlerinde Belirli Bir Aşırı Doymunluktan Sonra Oluşan Kristal Büyümesine Ait Fotoğraflar (t;süre, dakika)

Şekil 5.11’ den de görülebileceği gibi, büyümenin başladığı duruma göre nispeten düşük sayılabilecek aşırı doymunluklarda dentritik büyüme görülürken, yüksek aşırı doymunluklarda çok farklı bir büyüme mekanizması ile karşılaşılmıştır. Yüksek aşırı doymunluklarda dentritik büyüme yanında yüzeye dik olarak fıskıran uzun ve çok ince iğnecikler zamanla büyüyerek çok farklı bir büyümüş kristal görünümünü ortaya çıkartmaktadır. Bu davranışla iki farklı elek fraksiyonunda ve farklı voltajlarda ayrılan tüm kristallerde karşılaşılmıştır. Hissedilebilen tek fark, aşırı kristallerinin ayırma voltajı yükseldikçe yüzeyden fıskıran iğnecik yapı sayısının azalmasıdır. Potasyum klorür 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. Ancak bu iğneciklerin kristal yüzeyine yakın kırılmamış kısımlarının büyüyerek dentritik büyümeyi hızlandırması beklenir. Şekil 5.4 ve Ek A' da verilen SEM fotoğrafları bu tip büyümenin mümkün olduğunu göstermektedir.

Tengler ve Mersmann [80] KCl' ün saf ortamdaki büyüme ve çözünme hızlarını akış tipi tek kristal hücresi kullanarak ölçmüşler ve Şekil 5.12' deki sonuçları vermişlerdir.



Şekil 5.12 : KCl' ün Akış Tipi Tek Kristal Hücresinde Farklı Akış Hızlarında Ölçülen Büyüme ve Çözünme Hızlarının Değişimleri [80]

Bu ölçümler sırasında 2.1 (kg/m³ çözelti) değerine sahip olan aşırı doymunluğu aşmamak kaydıyla, 1.7 (kg/m³ çözelti) değerindeki aşırı doymunluğuna kadar hiçbir büyüme hızı ölçememişlerdir (bu sonuç ölü bölge varlığını göstermektedir). Aşırı doymunluk 2.0 (kg/m³ çözelti) değerini aştığında ise aşırı nükleasyon gözlemlenmiştir. Bu olayı, Botsaris tarafından Pb⁺² iyonlarının KCl' ün büyümesini engellenmesiyle ilgili sonuçlarına dayandırmışlar [84] ve Pb⁺² iyonlarının bu etkisinin, çözeltinin süzülüp yeniden kristallendirilmesi ile elde edilen saflaştırılmış KCl' ün çözelti hazırlanmakta kullanılmasıyla ortadan kaldırıldığını iddia etmişlerdir. Şekil 5.12 saflaştırılmış KCl kullanılarak yapılan deneylerden elde edilen sonuçları göstermektedir. Bu şekil, büyüme ve çözünmenin tek bir doğru olarak ifade edilebileceğine ve her iki olayında tamamen difüzyon kontrollü olduğuna işaret etmektedir. Araştırmacılar, deneylerde kullandıkları KCl aşırı

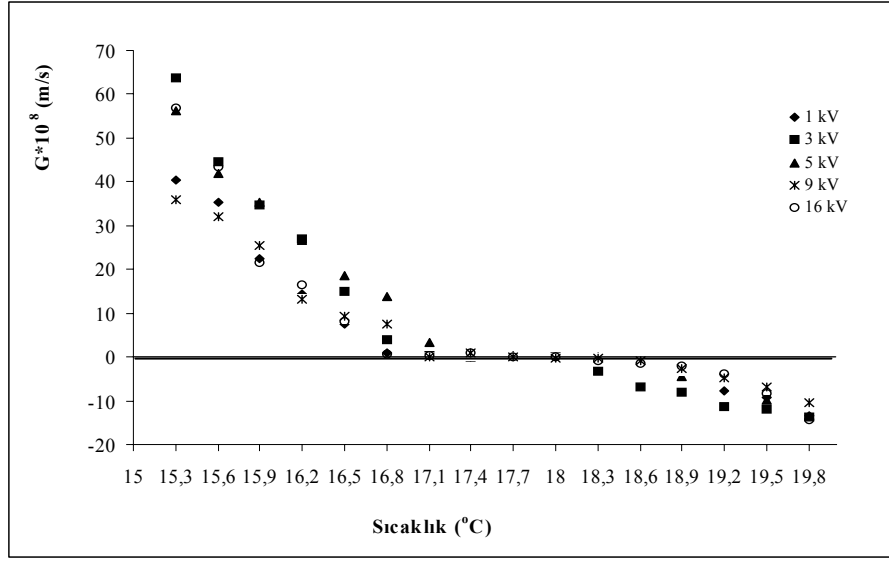
kristallerinin aynı yöntemle saflaştırılmamış olmasına rağmen büyümenin engellenmemesinin nedenini, çok büyük olan kristal yüzeylerinde Pb^{+2} iyonu konsantrasyonunun çok düşük değerde olmasına bağlamışlardır.

Tengler ve Mersmann tarafından ileri sürülen iddiaları kontrol etmek için deneylerde kullanılan KCl kristallerinin saflığı kontrol edilmiştir. Analitik saflıktaki potasyum klorürün üreticisi olan Merck firması, kullanılan KCl' ün maksimum % 0,0005 Pb^{+2} iyonu cinsinden ifade edilen ağır metal içerebileceğini beyan etmektedir. Kullanılan kristaller, de-iyonize suda çözündürüldükten sonra tüm ağır metaller ICP – OES ile kontrol edilmiştir. Araştırılan Pb^{+2} , Cd^{+2} , Hg^{+2} , Cr^{+3} , $Fe^{+2/+3}$, Ni^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} ve Al^{+3} iyonlarının yaklaşık % 10'luk KCl çözeltisindeki konsantrasyonları cihazın ölçüm limitlerinin altında kalmıştır. Bu nedenle KCl büyümesinde görülen ölü bölge, Pb^{+2} iyonu dahil ağır metallere bağlanmamıştır.

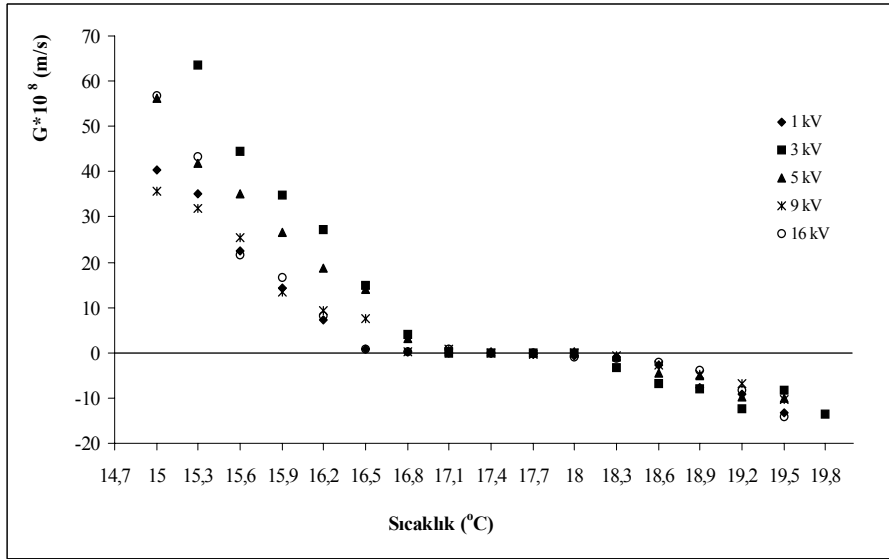
Şekil 5.13 büyüme ve çözünme hızlarının sıcaklıkla değişimini aşırı kristallerinin ayırma voltajının fonksiyonu olarak göstermektedir. Bu şekilden, aynı koşullarda büyütülen ya da çözündürülen aynı boyutlu kristallerin farklı büyüme ve çözünme hız davranışları gösterdikleri, diğer bir tanımla büyüme ve çözünmede saçılım gösterdikleri görülmektedir. Ancak burada göz önüne alınması gerekli diğer bir faktör, büyüme ve çözünme hız eğrilerinin sıcaklık eksenini farklı noktalarda kesmesi durumudur. Diğer bir tanımla, farklı yüzey yüküne sahip olan kristaller farklı çözünürlük sıcaklıklarına sahiptirler. Böyle bir durum, Şahin [3] tarafından, potasyum sülfat, borik asit, amonyum alüminyum sülfat ve sodyum perborat tetrahidrat; İlyaskarov [5] tarafından, sitrik asit monohidrat, potasyum nitrat ve potasyum alüminyum dodekahidrat; Göllü [4] tarafından da, amonyum perklorat maddeleri kullanılarak gösterilmiştir. Araştırmacılar, ilk görünümde büyüme ve çözünmedeki saçılım olarak gözüken olayın çözünme sıcaklıklarından gelen etki giderildiğinde ortadan kalktığını belirlemişlerdir. Diğer bir tanımla sözü edilen maddeler için büyüme ve çözünmede gözlenen saçılım, yüzey potansiyelindeki saçılımdan kaynaklanmaktadır. Bu konudaki detaylı tartışma İlyaskarov tarafından yapılmıştır [5].

Şekil 5.13' deki veriler, ölü bölge genişliğinin sadece büyüme bölgesinde olduğu ve doygunluk sıcaklıklarının ise kristallerin yüzey potansiyelleri ile değiştiği varsayımlarıyla yeniden değerlendirilmiştir. Bunun için çözünme sıcaklığı, ölü bölge genişliği tüm kristaller için ortalama değere en yakın olan 3 kV' da ayrılan

kristallerin çözünme sıcaklığına kaydırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.14’ de verilmiştir.



Şekil 5.13 : (-212+180) µm Boyutlu KCl Kristallerinin Tek Kristal Hücresinde, Saf Ortamda Ölçülen Büyüme ve Çözünme Hızlarının Sıcaklıkla Değişimlerinin Toplu Olarak Gösterimi

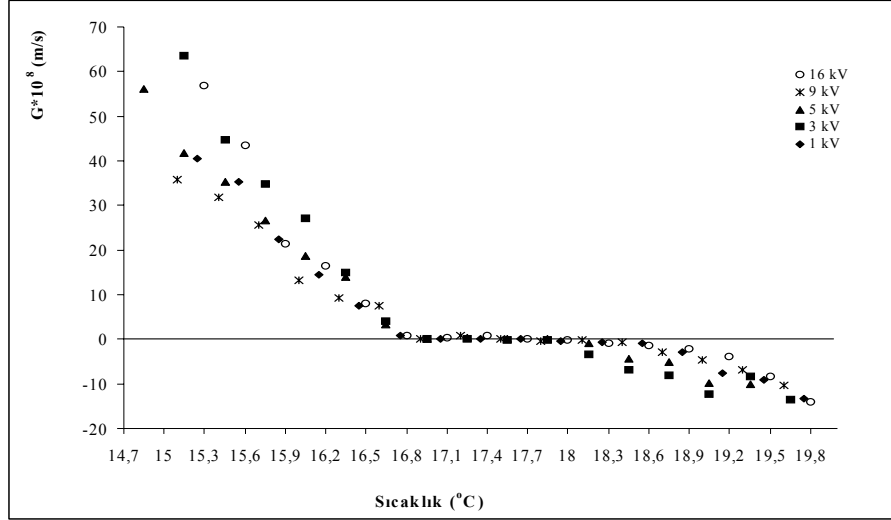


Şekil 5.14 : (-212+180) µm Boyutlu KCl Kristallerinin Doygunluk Konsantrasyonlarının 3 kV’ da Ayrılan Kristallerin Doygunluk Sıcaklığına Kaydırılmasıyla Elde Edilen Büyüme ve Çözünme Grafiği

Şekil 5.14’ e göre çözünürlük sıcaklıklarındaki farklılık ortadan kaldırılmasına rağmen farklı yüzey potansiyelli kristaller farklı hızlarda çözünme davranışları göstermektedir. Büyüme hızlarındaki farklılıklar bu grafikte iyice belirgin hale gelmiş, en yüksek büyüme hızının 3 kV’ da ayrılan kristallere ait olduğu, buna

karşılık 1, 5, 9 ve 16 kV’larda ayrılan kristallerin birbirine yakın ve en düşük hızı verdikleri görülmüştür.

Ölü bölge genişliklerindeki farklılıkları ortadan kaldıracabilmek için ikinci bir değerlendirme, kristallerin büyümeye başladıkları sıcaklıklar aynı noktaya kaydırılarak yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.15’de gösterilmiştir



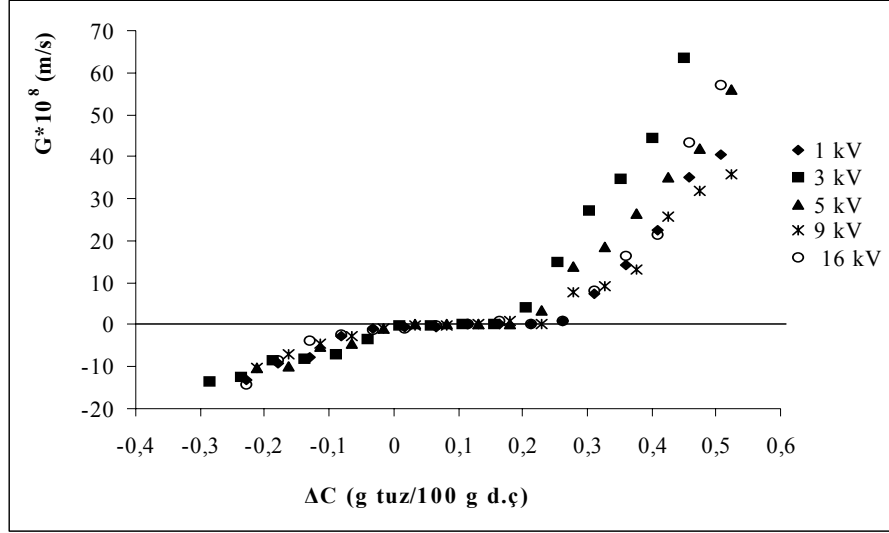
Şekil 5.15 : (-212+180) µm Boyutlu KCl Kristallerinin Büyümeye Başladıkları Sıcaklıkların 3 kV’da Ayrılan Kristallerin Büyümeye Başladığı Sıcaklığa Kaydırılmasıyla Elde Edilen Büyüme ve Çözünme Grafiği.

Şekil 5.15’ e göre gözlemlenen en önemli fark, doğruya yakın bir eğilim veren büyüme hızı sıcaklık değişimlerinin farklı eğimlere sahip olmasıdır. Elde edilen sonuçlara göre 3 kV’da ayrılan kristallerin büyüme hızlarının sıcaklıkla değişimi en yüksek değeri vermektedir. Şekil 5.14 ve Şekil 5.15’deki sonuçlar birleştirilirse, en yüksek büyüme hızı davranışı gösteren kristaller çözünmede de en yüksek hız davranışı vermekte, buna karşılık düşük büyüme hızına sahip kristaller çözünmede de düşük değerler vermektedir.

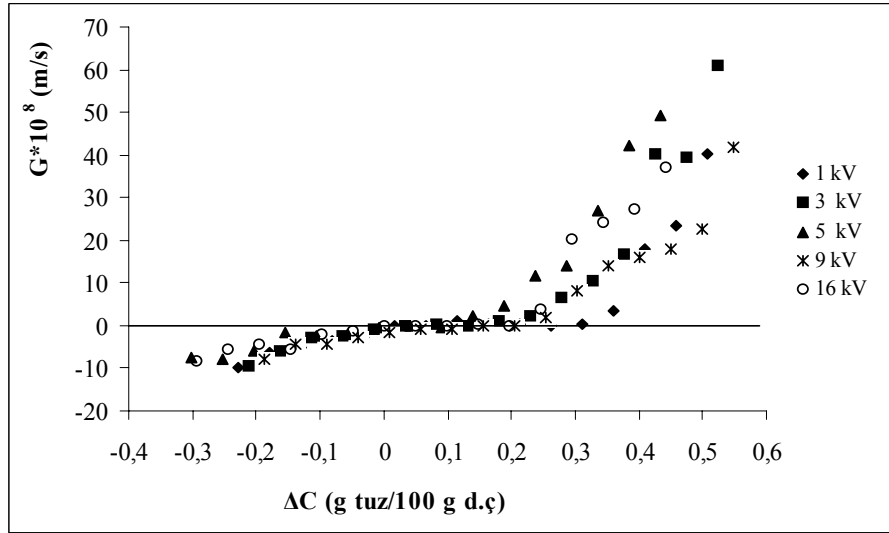
Büyüme ve çözünme hızlarının sıcaklıkla değişim grafiklerinden, çözünürlük eğrisinin eğimi kullanılarak hesaplanan büyüme ve çözünmenin aşırı doygunlukla değişim grafikleri (-212+180) µm partikül boyutu için Şekil 5.16’da, (-425+300) µm partikül boyutu için ise Şekil 5.17’de verilmektedir.

Şekil 5.16 ve Şekil 5.17 her bir kristal grubunun doygunluk 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, potasyum klorür 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 5.16 : Yüzey Yüklerine Göre Ayrılmış (-212+180) μm Boyutlu KCl Kristallerinin Tek Kristal Hücresinde Ölçülen Büyüme ve Çözünme Hızlarının Aşırı Doygunlukla Değişimleri.



Şekil 5.17 : Yüzey Yüklerine Göre Ayrılmış (-425+300) μm Boyutlu KCl Kristallerinin Tek Kristal Hücresinde Ölçülen Büyüme ve Çözünme Hızlarının Aşırı Doygunlukla Değişimleri

Ortak iyonlu katışıklarla yapılan ölçümlerde sadece (-212+180) μm ' lik fraksiyon kullanılmış olup, bu katışıklara etkilerinin anlaşılması için Şekil 5.16 temel alınacaktır.

5.5 Potasyum Klorürün Büyüme ve Çözünme Hız Davranışlarının Potasyum Nitrat Varlığında İncelenmesi

(-212+180) μm boyut bölgesinde olan ve yüzey potansiyellerine göre ayrılmış KCl aşırı kristallerinin büyüme ve çözünme hızları 10, 100 ve 1000 ppm KNO_3 varlığında ölçülmüştür. Bu grup deneylerin tümünde aynı KCl çözeltisi kullanılmıştır. Saf ortamdaki deneylerde elde edildiği gibi, KNO_3 katışkılı deneylerde de belirgin bir ölü bölge ile karşılaşmıştır. Yaklaşık 20 °C doygunluk sıcaklığında hazırlanmış KCl stok çözeltisinde değişik yüzey potansiyelli kristaller için ölçülen çözünmenin ve büyümenin başladığı sıcaklıklar ve ölü bölge genişlikleri Tablo 5.1’ de verilmiştir.

Tablo 5.1: (-212+180) μm Boyutlu KCl Kristallerinin KNO_3 Katışkısı varlığında Ölçülen Büyüme ve Çözünme Davranışları

Katışkı Konsantrasyonu (ppm)	Uygulanan Voltaj (kV)	Çözünmenin Başladığı Sıcaklık (°C)	Büyümenin Başladığı Sıcaklık (°C)	Ölü Bölge Genişliği (°C)
10	1	20,05	18,95	1,1
	3	20,2	18,95	1,35
	5	20,2	19,0	1,2
	9	20,1	18,95	1,15
	16	20,4	19,2	1,2
100	1	20,2	18,6	1,6
	3	20,05	18,8	1,25
	5	20,4	19,1	1,3
	9	20,4	19,25	1,15
	16	20,35	19,2	1,15
1000	1	19,35	17,85	1,3
	3	19,2	18,0	1,2
	5	19,2	18	1,2
	9	19,1	17,9	1,2
	16	19,4	18,35	1,1

10 ve 100 ppm KNO_3 katışkısı, KCl’ ün çözünürlüğüne hemen hemen hiç etki etmezken, 1000 ppm KNO_3 katışkısı çözünürlük sıcaklığını 1 °C civarında düşürmüş ve böylece çözünürlüğü artırmıştır. Ortak iyon varlığının çözünürlüğü düşürmek suretiyle çözünürlük sıcaklığını artırması beklenirken, tam tersi bir durumun ortaya çıkması, ortak olmayan NO_3^- iyonun çözünürlüğü etkilediğini göstermektedir. Şekil 5.5’ de verilen (MBG) ölçümlerinde 1000 ppm katışkı konsantrasyonunda görülen MBG’ nin daralması, NO_3^- iyonunun nüklei kademesinden başlayarak KCl kristallerinin yüzey potansiyelini değiştirdiğini göstermektedir. Yüzey potansiyelindeki bu değişiklik, Şahin [3] ve İlyaskarov [5] tarafından da gösterildiği gibi değiştirilebilir yapıdadır.

Çözünürlüğün KNO_3 katışkısı ile artması için, KCl kristallerindeki mevcut yüzey potansiyelinde KNO_3 etkisi ile bir düşme sağlanmalıdır. Bu düşme, katı – sıvı ara yüzeyindeki yüzey potansiyeli sağlayan iyonun katışkıdaki ortak olmayan iyon tarafından elektriksel olarak çekilerek adsorpsiyonunun azaltılması şeklinde yorumlanabilir. Böyle bir etkinin olabilmesi için kristal yüzeyindeki potansiyelin ortak iyon olan K^+ iyonu tarafından sağlanması gerekir. Bu vargı MBG ölçümleri sonucu varılan vargı ile aynıdır.

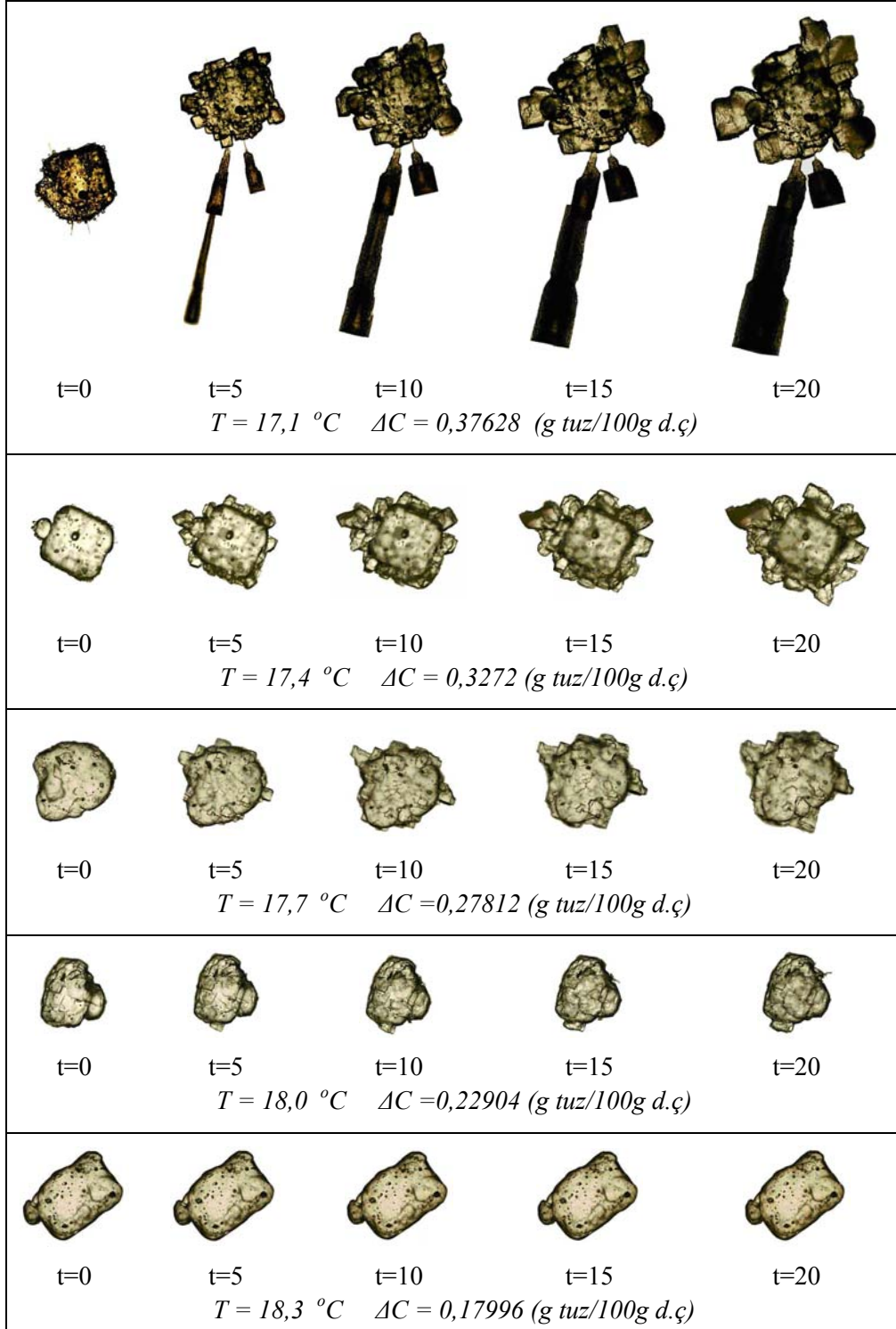
Tablo 5.1’ de verilen ölü bölge genişlikleri yaklaşık 1.3°C ’ lik bir ortalama değer vermektedir. Tabloda verilen ölü bölge genişliği değerlerindeki değişiklikler, daha önce açıklandığı gibi ölçüm hatalarından kaynaklanacağı göz önüne alınarak yüzey potansiyeli ile ilişkilendirilmemiştir.

Büyüme ve çözünme deneyleri sırasında kaydedilen kristal fotoğrafları yukarıda açıklanan etkileri desteklemektedir. 10 ve 100 ppm KNO_3 varlığında, saf ortamdaki büyüme davranışına tamamen benzer sonuçlar elde edilmiştir. Buna karşılık 1000 ppm KNO_3 katışkılı ortamda önemli büyüme davranış farklılığı tespit edilmiştir. 1 ve 3 kV’ da ayrılan KCl kristallerinin 1000 ppm KNO_3 katışkısındaki büyütülmesinde yüzeyden fişkıran iplikçikler halinde büyüme olayına ancak yüksek aşırı doyumluklarda rastlanmıştır. Şekil 5.18, 1 kV’ da ayrılan KCl kristallerinin 1000 ppm KNO_3 varlığındaki büyüme davranışını göstermektedir. Bu büyüme davranışı saf ortam ile kıyaslanırsa, yüzeyden fişkıran iplikçiklerin sayısında önemli düşme olduğu göze çarpar. 3 kV’ da ayrılan kristaller için 1 kV’ da ayrılan kristallere benzer davranış belirlenmiştir. Buna karşılık 5 kV ve daha yüksek voltajlarda ayrılan kristallerde birbirine benzer olarak sadece dentritik yapıda büyümeye rastlanılmıştır (Şekil 5.19).

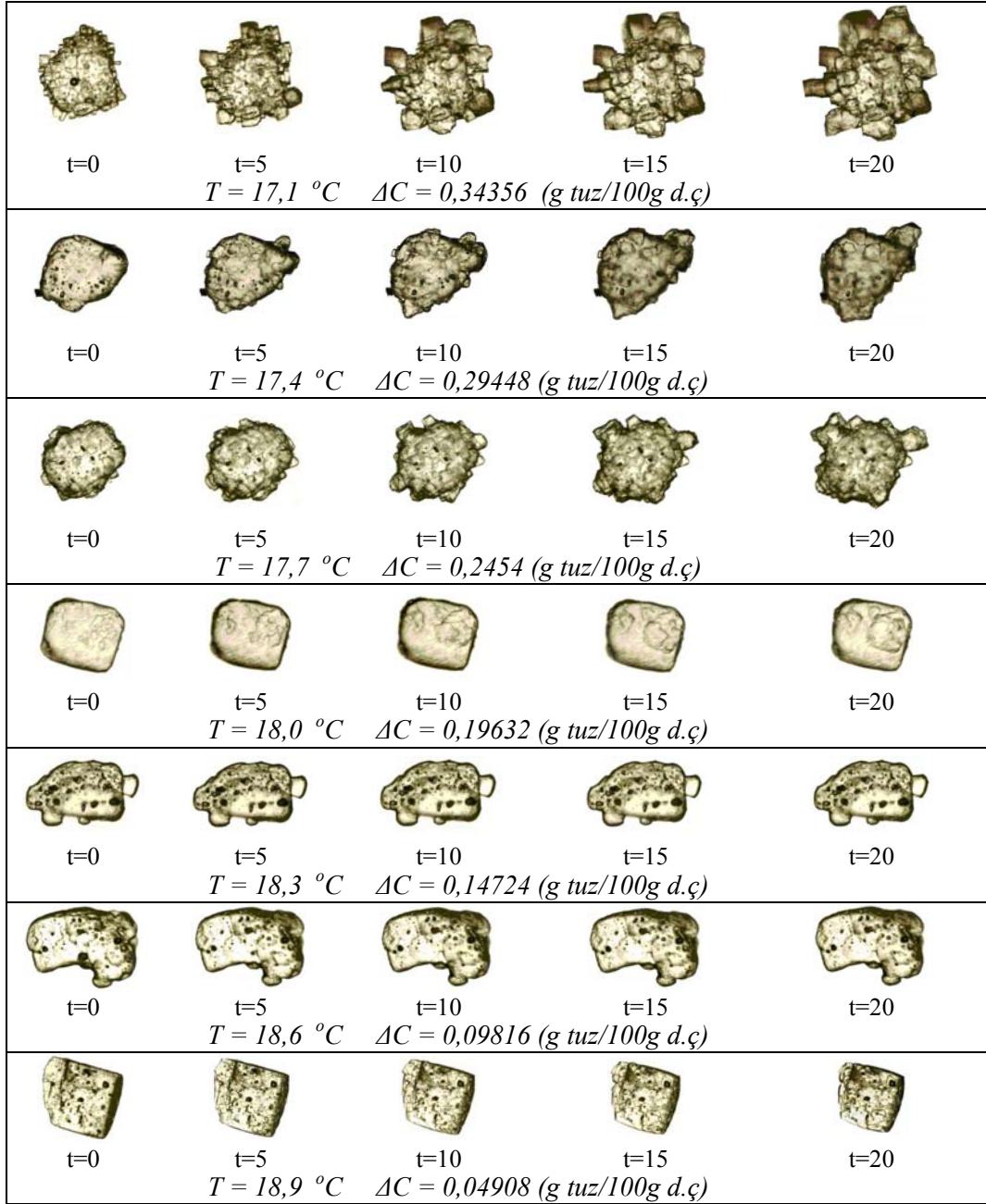
Elde edilen kristal büyüme şekilleri ile ilgili sonuçlar birleştirilirse, yüzey nükleasyonu diyebileceğimiz yüzeyden fişkıran iplikçikler şeklindeki büyüme tipinin yüzey potansiyeli ile ilişkili olduğu, yüzey potansiyelinin homojen dağılmadığı ve kristal yüzeyindeki belli noktalarda arttığı genel sonucuna varılmıştır.

1 ve 16 kV arasında ayrılan tüm kristallerde yüksek yüzey potansiyelli noktalar mevcuttur ancak yüzey potansiyeli arttıkça bu noktaların sayısı da artmaktadır.

KNO₃ katışkılı ortamda elde edilen deneysel sonuçlar, ortak iyonlu katışkı ile oluşmasını beklediğimiz yüzey potansiyeli kontrolünün ortak olmayan iyon tarafından da sağlanabileceğini göstermiştir.



Şekil 5.18 : (-212+180) µm Boyutlu 1 kV’ da Ayrılan KCl Kristallerinin 1000 ppm KNO₃ Katışkılı Ortamda Yapılan Büyüme Hız Ölçümlerinde Oluşan Kristal Büyümesine Ait Fotoğraflar (t; süre, dakika)



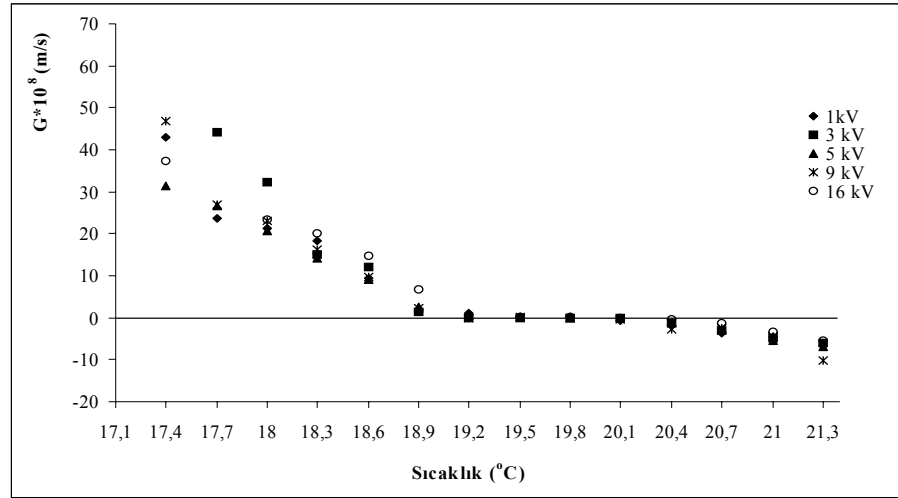
Şekil 5.19 : (-212+180) μm Boyutlu 5 kV’ da Ayrılan KCl Kristallerinin 1000 ppm KNO_3 Katışıklı Ortamda Yapılan Büyüme Hız Ölçümlerinde Oluşan Kristal Büyümesine Ait Fotoğraflar (t;süre, dakika)

Şekil 5.20, üç farklı KNO_3 katışkı konsantrasyonu için, farklı ayırma voltajlarına sahip KCl kristallerinin büyüme ve çözünme hızlarının değişimlerini sıcaklığın fonksiyonu olarak vermektedir. Farklı ayırma voltajlarına sahip kristallerin farklı katışkı konsantrasyonlarındaki büyüme hızı – sıcaklık grafikleri Ek E’ de verilmiştir.

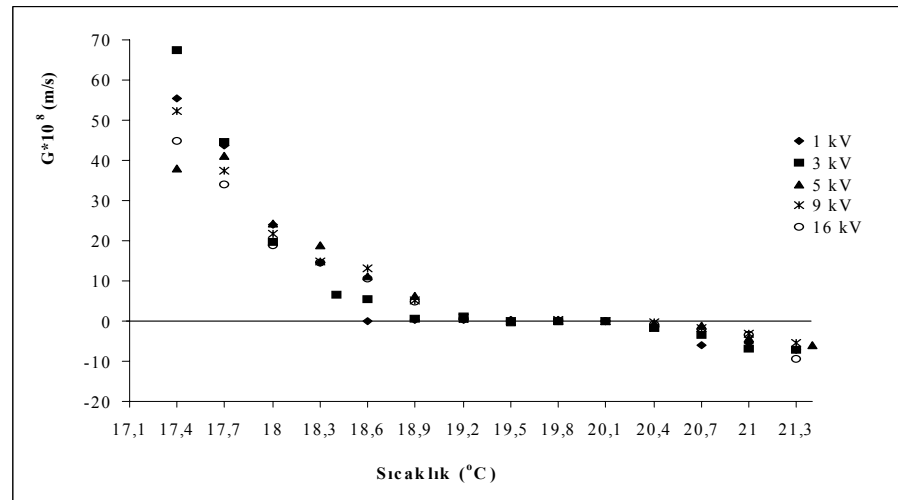
Şekil 5.20’ deki değerler kullanılarak, her bir katışkı konsantrasyonu ve yüzey potansiyelindeki kristallerin deneysel sonuçlara göre tahmin edilen çözünme

sıcaklıkları temel alınarak oluşturulan büyüme hızı – aşırı doymunluk grafikleri Şekil 5.21’ de verilmiştir.

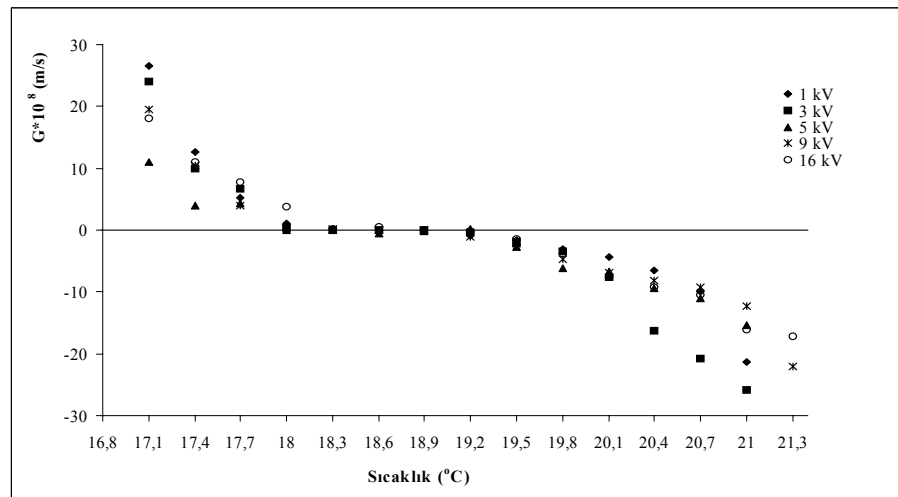
A)



B)

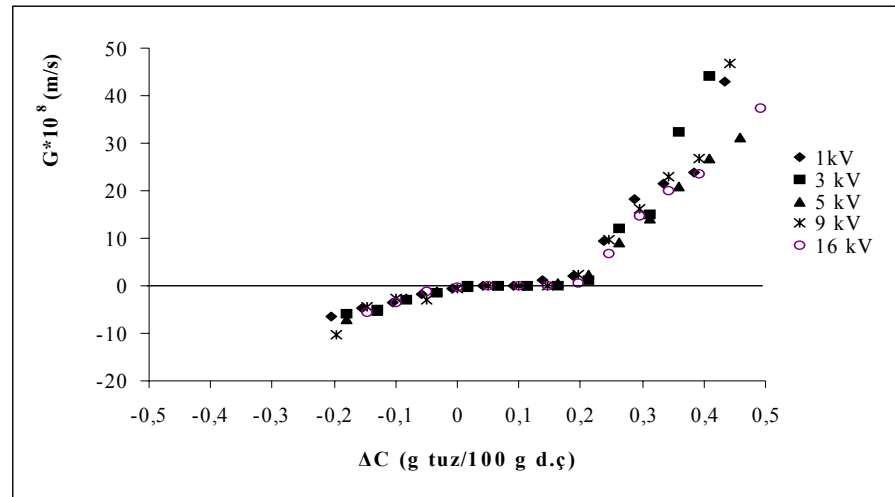


C)

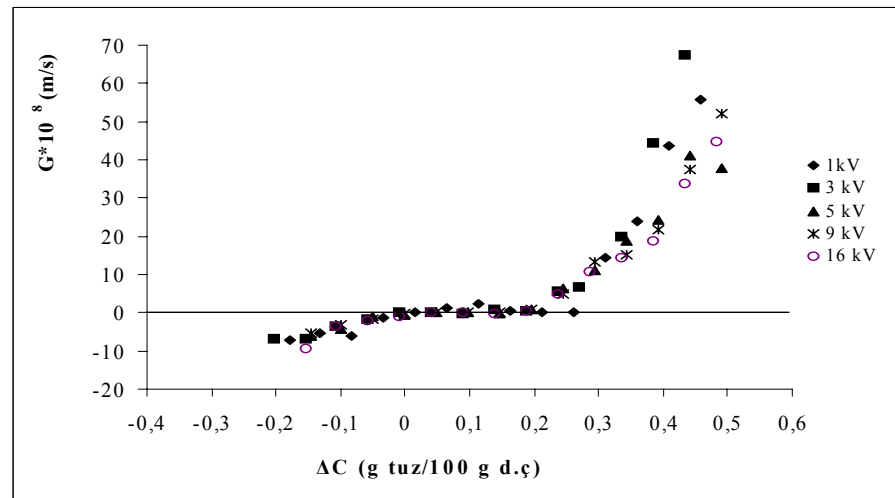


Şekil 5.20 : (-212+180) μ m Boyutlu Farklı Ayırma Voltajlarında Ayrılan KCl Kristallerinin Tek Kristal Hücresinde, KNO_3 Katışıklı Ortamda Ölçülen Büyüme Hızlarının Sıcaklıkla Değişimlerinin Toplu Olarak Gösterimi
A) 10 ppm B) 100 ppm C) 1000 ppm

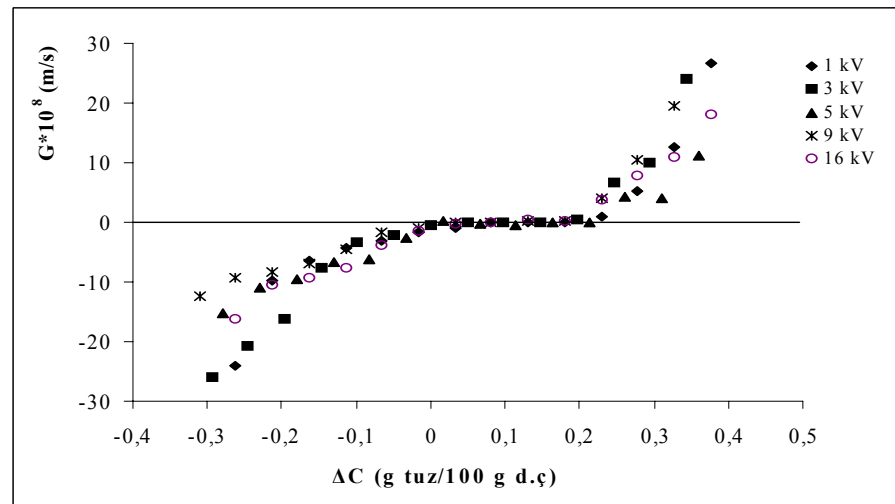
A)



B)



C)



Şekil 5.21 : (-212+180) μ m Boyutlu Farklı Ayırma Voltajlarında Ayrılan KCl Kristallerinin Tek Kristal Hücresinde, KNO_3 Katışıklı Ortamda Ölçülen Büyüme Hızı-Aşırı Doygunluk Değişimlerinin Toplu Olarak Gösterimi
A) 10 ppm B) 100 ppm C) 1000 ppm

Şekil 5.21' den her üç katışıklı konsantrasyonunda da büyüme bölgesinde hız saçılımı görülmektedir. Ancak, KNO_3 ' in katışıklı konsantrasyonu artırıldıkça büyüme hızları

bastırılmakta ve bu hızın aşırı doygunlukla değişimi giderek daha eğrisel hale gelmektedir. Bu sonuç kristal büyümesindeki yüzey reaksiyonunun difüzyona göre daha etkin hale geldiğine işaret etmektedir.

Ancak daha büyük etki çözünme bölgesinde oluşmuştur. 10 ve 100 ppm katışkı konsantrasyonlarında çözünme hızlarındaki düşük saçılım, 1000 ppm katışkı konsantrasyonuna çıkıldıkça belirgin derecede artmıştır. 1000 ppm KNO_3 ortamındaki çözünme hızları, hem saf ortama hem de 10 ve 100 ppm KNO_3 katışkılı ortamlara göre çok yüksektir. En yüksek çözünme hızları 3 kV’ da ayrılan aşırı kristalleri durumunda elde edilmiştir.

Çözünme bölgesinde çözünme hızının eğrisel hale gelmesi, çözünmede de sadece difüzyonun değil, yüzey reaksiyonunun da etkin hale geldiğini göstermektedir.

1000 ppm KNO_3 katışkılı ortamdaki KCl’ ün büyüme ve çözünme davranışlarındaki farklılık, Cabrera – Vermilyea tarafından ileri sürülen yaklaşımla açıklanmaya çalışılacaktır. Bu yaklaşıma göre, KNO_3 ’ ın safsızlık etkisi yaratabilmesi için yüzeye adsorbe olması, yüzeyi, açıklıkları iki boyutlu kritik nüklei çapının iki katından düşük olacak şekilde eğrisel hale getirmesi, aşırı doygunluk artırıldığında bu etkinin ortadan kalkarak normal büyüme hızına erişmesi gerekir. Böyle bir durumda, ölü bölge genişliği artmalı ve yüksek aşırı doygunluklarda büyüme farklılıkları ortadan kalkmalıdır. Ancak deneysel verilerimiz bu iki sonucu da doğrulamamaktadır.

Buna karşılık; bu olayı, büyüme ve çözünme hızlarına yüzey potansiyelinin etkisi göz önüne alındığında daha kolay açıklamak mümkündür. 1000 ppm KNO_3 katışkılı ortamda, NO_3^- iyonu yüzeye seçimli olarak adsorbe olmakta ve K^+ iyonlarınca kontrol edilen yüzey potansiyeli düşmektedir. Yüzey potansiyelindeki bu düşüş, çözünürlük artışıyla sonuçlanacaktır. Deneysel sonuçlarımız bu sonucu desteklemektedir. NO_3^- iyonlarının kristal yüzeyindeki K^+ iyonlarını kısmen veya tamamen nötralize ederek yüzeye yerleşmesi nedeniyle, yüzey nükleasyonu yüksek potansiyelli noktalardan oluşan büyüme şekli azaltılabilecek veya tamamen önlenecektir. Kristal büyümesiyle ilgili deneysel gözlemlerimizden, 1 ve 3 kV’ larda ayrılan kristallerde yüzey potansiyelinin azaldığını ve bu nedenle az sayıda ipliksi görünümlü büyüme şekli ile karşılaşıldığını, daha yüksek voltajlarda ayrılan kristallerde ise, yüzey potansiyelinin nötralize edilerek bu tip büyümenin tamamen önlendiğini görmekteyiz.

Yüzey potansiyelinin büyüme ve çözünme hızları üzerine etkisi varsa, bu potansiyeldeki değişimlerin, büyüme ve çözünme hızlarında da değişim yaratması beklenmelidir. Deneysel gözlemlerimiz bu vargıya uygun olarak, 1000 ppm KNO_3 katışkılı ortamın saf çözelti ve daha düşük KNO_3 katışkılı ortamlara göre büyüme hızındaki düşme ve çözünme hızındaki artmayı göstermektedir.

5.6 Potasyum Klorürün Büyüme ve Çözünme Hız Davranışlarının Potasyum Asetat Varlığında İncelenmesi

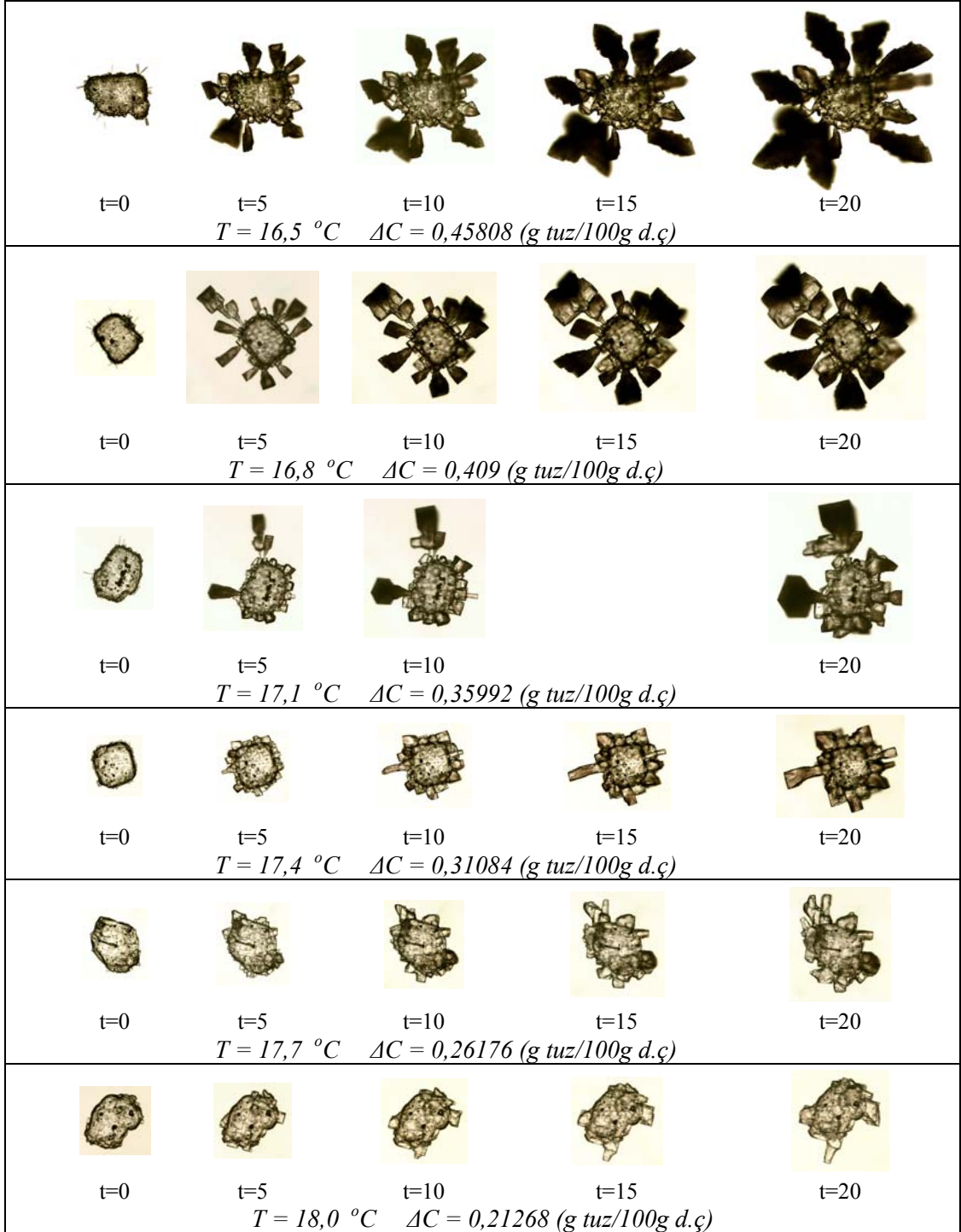
(-212+180) μm boyut bölgesinde olan ve yüzey potansiyellerine göre ayrılmış KCl aşırı kristallerinin büyüme ve çözünme hızları 10, 100 ve 1000 ppm CH_3COOK (KAc) varlığında ölçülmüştür. Bu grup deneyler için yaklaşık 20 °C’ de doymuş stok KCl çözeltisi hazırlanmış ve bu çözelti 0.45 μm por açıklıklı membran filtreden süzülerek deneylerde kullanılmıştır. Önceki deneylerde olduğu gibi, bu grup deneylerde de, katışkı ve yüzey potansiyeli nedeniyle oluşabilecek çözünürlük farklarını daha iyi belirleyebilmek için aynı KCl çözeltisi kullanılmıştır.

Potasyum asetat katışkılı ortamdaki deneylerde elde edilen büyüme davranışı saf ortamdakilerle tamamen aynı olup, düşük aşırı doymuşluklarda dentritik yapılu büyüme, yüksek aşırı doymuşluklarda ise, bu dentritik büyümenin yanında yüzey nükleasyonu ile oluşan iplikçikler halinde büyüme gözlenmiştir.

Yine saf ortamdakine benzer olarak, deneylerde kullanılan aşırı kristallerinin ayırma voltajı yükseldikçe, yüzey nükleasyonu nedeniyle oluşan büyümenin azaldığı belirlenmiştir. Şekil 5.22, 1 kV’ da ayrılan KCl kristallerinin 1000 ppm CH_3COOK varlığındaki büyüme davranışını göstermektedir.

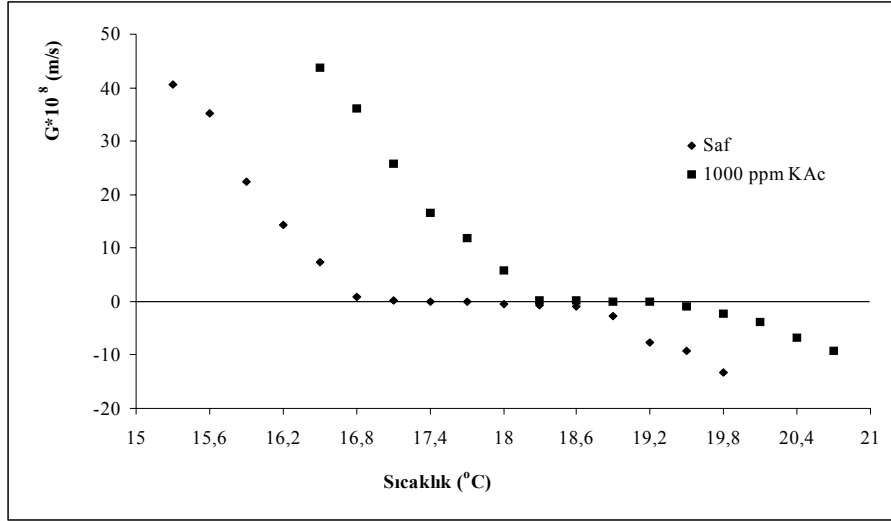
Şekil 5.22 B ve C’ den görülebileceği gibi, yüzey nükleasyonu ile büyüyen iplikçiklerin büyümeleri sürerken bunlar da yüzey nükleasyonu ile yeni iplikçiklerin oluşumuna neden olmaktadır. Bu davranışa saf ortamdaki ölçümlerde rastlanmamıştır. Şayet yüzey nükleasyonu, yüzey potansiyelli noktalardan kaynaklanıyorsa, CH_3COOK katışkısının bu potansiyeli artırdığı sonucu ortaya çıkar. Bu davranış şekli, ortak olmayan iyon CH_3COO^- tarafından özel bir etki yaratılmadıkça beklenen bir davranıştır. Deneysel sonuçlar CH_3COO^- iyonunun büyüme şekli üzerine özel bir etki yaratmadığını göstermektedir. Yüzey potansiyeline neden olan iyon, önceki kısımlarda gösterildiği gibi K^+ iyonu olduğunda, katışkı ile Cl^- iyonuna oranla artırılan K^+ iyonu konsantrasyonu, K^+

iyonunun seçimli adsorpsiyonunun artmasına neden olacak ve böyle bir etki yaratacaktır. Sonuç olarak, CH_3COOK katışkısının büyüme şekli üzerine etkisi, büyümenin yüzey potansiyeline neden olan K^+ iyonu tarafından kontrol edildiğini göstermektedir. Bu sonuç, önceki sonuçlarla uyum içerisinde dir.



Şekil 5.22 : (-212+180) μm Boyutlu 1 kV’ da Ayrılan KCl Kristallerinin 1000 ppm KAc Katışkılı Ortamda Yapılan Büyüme Hız Ölçümlerinde Oluşan Kristal Büyümesine Ait Fotoğraflar (t;süre, dakika)

Şekil 5.23, 1 kV’ da ayrılan potasyum klorür kristallerinin saf ortamdaki ve 1000 ppm CH_3COOK katışkılı ortamdaki büyüme ve çözünme hızlarının sıcaklıkla değişimini göstermektedir.



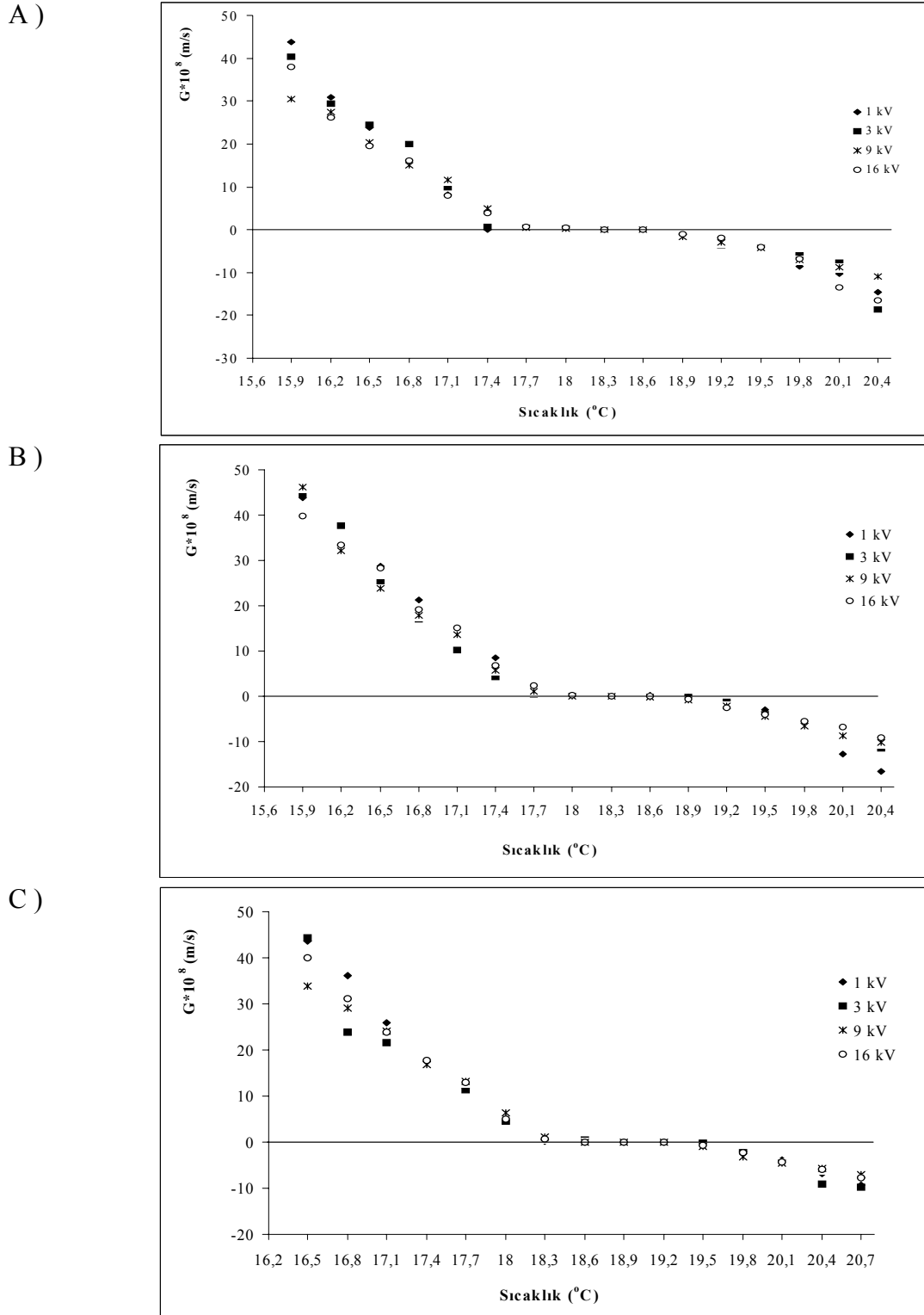
Şekil 5.23 : 1 kV’ da Ayrılan KCl Kristallerinin Saf Ortamdaki ve 1000 ppm KAc Katışkılı Ortamdaki Büyüme ve Çözünme Hızlarının Sıcaklıkla Değişimi

Bu iki deneydeki KCl çözeltileri farklı hazırlandığı için, çözünürlük sıcaklıklarında farklılıklar olabilir. Buna rağmen, büyüme ve çözünme bölgesindeki hız değişimleri birbirine paralel olarak görülmektedir. Bu hız ölçümleri, yüzey potansiyelini oluşturan iyonun K^+ iyonu olduğu durumda beklenen sonuçtur.

Potasyum asetat varlığında da önceki deneylerde belirlenen ölü bölge oluşumu devam etmiştir. Tablo 5.2, deney sonuçlarına göre belirlenen çözünmenin başladığı sıcaklık, büyümenin başladığı sıcaklık ve ölü bölge genişliklerini göstermektedir. Çözünmenin başladıkları sıcaklıkların katışkı konsantrasyonu arttıkça yükselmesi, ortak iyon nedeniyle olan çözünürlük düşmesi yanında, yüzey potansiyelinin artması sonucu Knapp etkisi olarak bilinen çözünürlük azalmasıyla da olabilir.

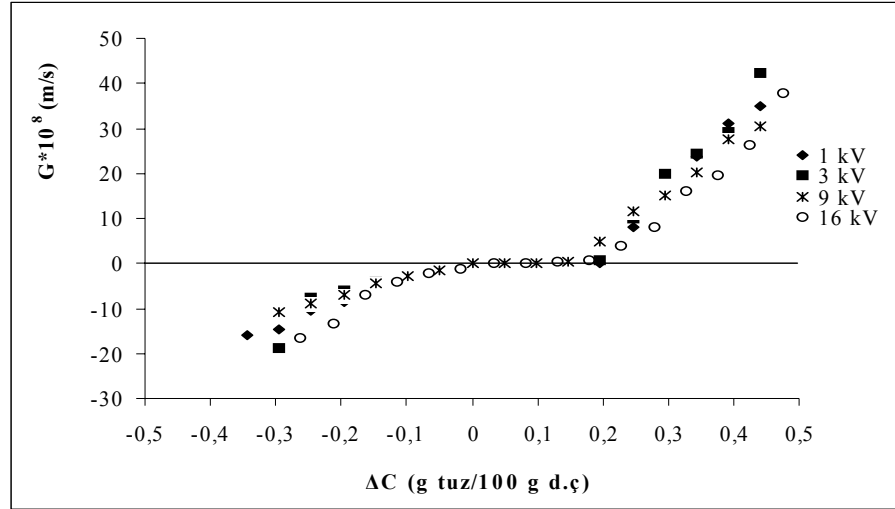
Şekil 5.24, KCl kristallerinin, 10, 100 ve 1000 ppm CH_3COOK katışkı konsantrasyonlarındaki ölçülen büyüme ve çözünme hızlarının sıcaklıkla değişimlerini toplu olarak göstermektedir. Bu grafiklerden önceki kısımlarda da yapıldığı gibi, her bir durumdaki çözünürlük sıcaklıkları temel alınarak hazırlanan büyüme ve çözünme davranışlarının aşırı doygunlukla değişimleri Şekil 5.25’ de verilmiştir. Deneyler sırasında elde edilen büyüme ve çözünme hızlarının sıcaklıkla

değişimleri Ek F' de her bir ayırma voltajı ve katıskı konsantrasyonu için ayrı ayrı verilmiştir.

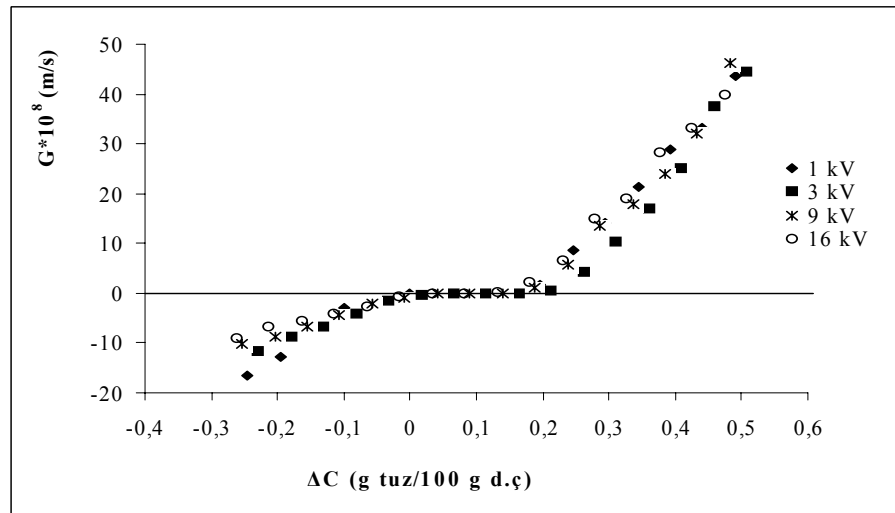


Şekil 5.24 : (-212+180) μm Boyutlu Farklı Ayırma Voltajlarında Ayrılan KCl Kristallerinin Tek Kristal Hücresinde, KAc Katıskılı Ortamda Ölçülen Büyüme Hızlarının Sıcaklıkla Değişimlerinin Toplu Olarak Gösterimi
A) 10 ppm B) 100 ppm C) 1000 ppm

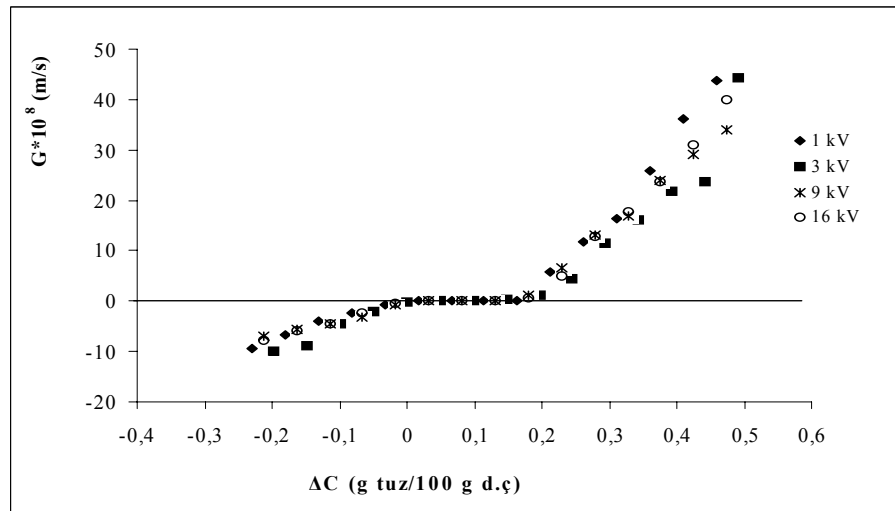
A)



B)



C)

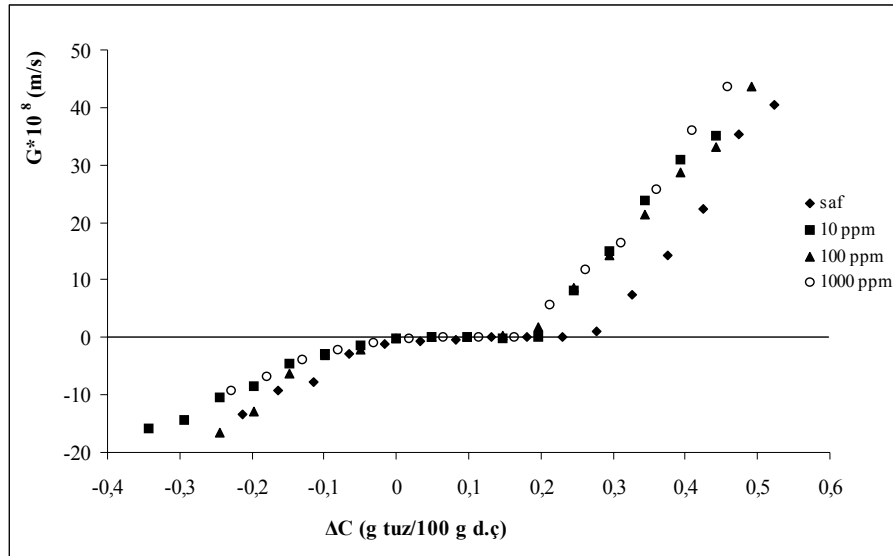


Şekil 5.25 : (-212+180)µm Boyutlu Farklı Ayırma Voltajlarında Ayrılan KCl Kristallerinin Tek Kristal Hücresinde, KAc Katışıklı Ortamda Ölçülen Büyüme Hızı-Aşırı Doymunluk Değişimlerinin Toplu Olarak Gösterimi
A) 10 ppm B) 100 ppm C) 1000 ppm

Tablo 5.2: (-212+180) μm Boyutlu KCl Kristallerinin KAc Katışkısı Varlığında Ölçülen Büyüme ve Çözünme Davranışları

Katışkı Konsantrasyonu (ppm)	Uygulanan Voltaj (kV)	Çözünmenin Başladığı Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Büyümenin Başladığı Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Ölü Bölge Genişliği ($^{\circ}\text{C}$)
10	1	18,6	17,4	1,2
	3	18,6	17,45	1,15
	9	18,6	17,75	0,85
	16	18,8	17,75	1,05
100	1	18,9	17,85	1,05
	3	19,0	17,75	1,25
	9	18,85	17,90	0,95
	16	18,80	17,90	0,90
1000	1	19,3	18,3	1,0
	3	19,5	18,4	1,1
	9	19,4	18,4	1
	16	19,4	18,4	1

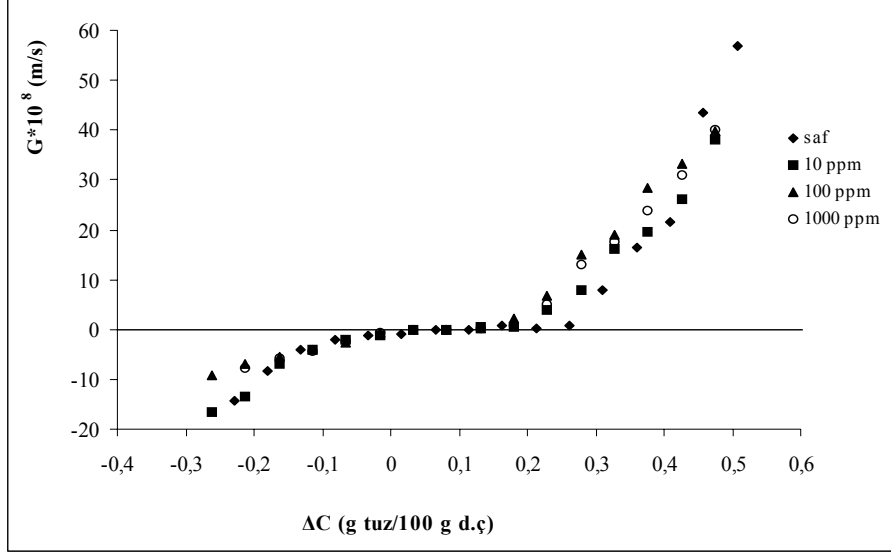
Potasyum asetat katışkısının etkisi, ölü bölgeyi daraltması şeklinde görülmüştür. Bu nedenle saf ortamda elde edilen büyüme ve çözünme hızları Şekil 5.26’ da 1 kV’ da ayrılan aşı kristalleri için gösterildiği gibi aynı grafiğe yerleştirilirse, bazı farklılıklar görülecektir.



Şekil 5.26 : 1 kV’ da Ayrılan KCl Kristallerinin Saf Ortamdaki ve 10, 100, 1000 ppm KAc Katışkılı Ortamdaki Büyüme ve Çözünme Hızlarının Aşırı Doygunlukla Değişimleri

Şekil 5.26’ daki çözünme bölgesindeki hızlar, çözünme sıcaklıkları temel alındığı için, doğrudan mukayese edilebilir yapıdadır. Bu şekilde verilen sonuçlara göre CH_3COOK katışkısı saf ortamdakine göre 1 kV’ da ayrılan KCl kristalleri için çözünürlük hızlarını düşürmektedir. Buna karşılık büyüme hızları ölü bölge genişliği

kadar kaymış ve saf ortamda daha düşük elde edilmiştir. Benzer grafik Şekil 5.27’ de 16 kV’ da ayrılan kristaller için verilmiştir. Şekil 5.26 ve Şekil 5.27 arasındaki en önemli fark, çözünme bölgesindeki saçılmanın 16 kV durumunda daha az olmasıdır. Ancak her iki durumda da çözünme hızının aşırı doygunlukla değişimi, yüzey reaksiyonunun çözünmeyi de etkilediğini göstermektedir.



Şekil 5.27 : 16 kV’ da Ayrılan KCl Kristallerinin Saf Ortamdaki ve 10, 100, 1000 ppm KAc Katışkılı Ortamdaki Büyüme ve Çözünme Hızlarının Aşırı Doygunlukla Değişimleri

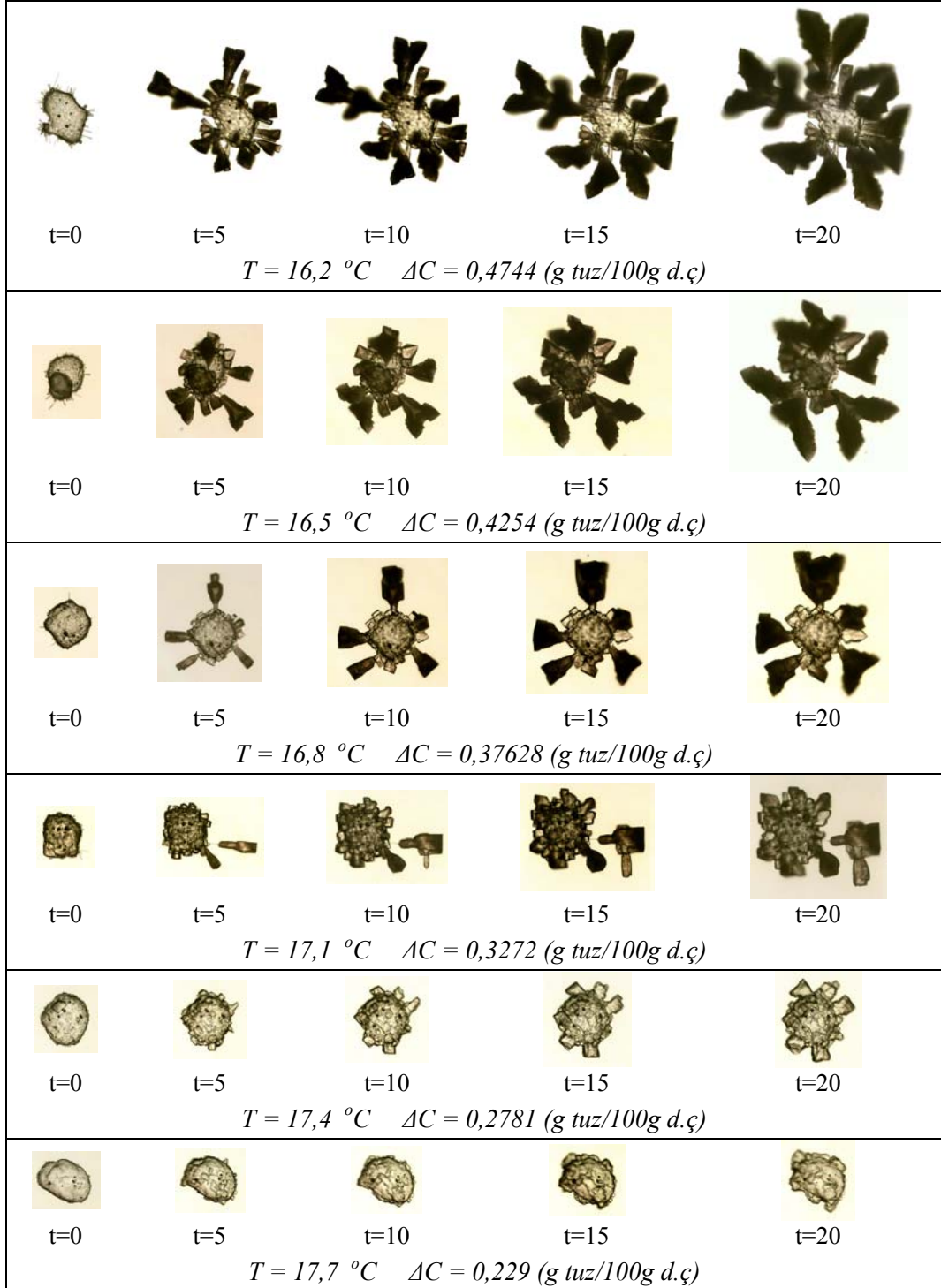
Sonuç olarak, CH₃COOK katışkısı ölü bölge genişliğini değiştirmek dışında, KCl’ ün büyüme ve çözünme hızları üzerine hissedilebilir bir etki yaratmamaktadır. Bu sonuç kristal yüzey potansiyelinin K⁺ iyonu tarafından oluşturulduğu durumda beklenen bir sonuçtur.

5.7 Potasyum Klorürün Büyüme ve Çözünme Hız Davranışlarının Potasyum Sülfat Varlığında İncelenmesi

(-212+180) μm boyut bölgesinde olan ve yüzey potansiyellerine göre ayrılmış KCl aşırı kristallerinin büyüme ve çözünme hızları, 10, 100 ve 1000 ppm K₂SO₄ varlığında ölçülmüştür. Bu grup deneylerin tümünde 20 °C’ deki doygunluk değerine uyacak biçimde hazırlanan ve 0.45 μm por açıklığına sahip membran filtreden süzölmüş KCl stok çözeltisi kullanılmıştır.

Potasyum sülfat katışkılı ortamda yürütülen deneylerde elde edilen büyüme ve çözünme hız davranışları, bir önceki kısımda anlatılan CH₃COOK varlığındaki hız

davranışlarına benzer olarak, saf ortamda elde edilenlerle tamamen aynıdır. Şekil 5.28, 100 ppm K_2SO_4 varlığında, 1 kV' da ayrılan KCl aşı kristallerine ait büyüme hız davranışlarını göstermektedir.



Şekil 5.28 : (-212+180) µm Boyutlu 1 kV' da Ayrılan KCl Kristallerinin 100 ppm K_2SO_4 Katışıklı Ortamda Yapılan Büyüme Hız Ölçümlerinde Oluşan Kristal Büyümesine Ait Fotoğraflar (t;süre, dakika)

Bu şekilden; düşük aşırı doygunluklarda dentritik yapılı büyüme, yüksek aşırı doygunluklarda ise bu dentritik büyümenin yanında yüzey nükleasyonu ile oluşan iplikçikler halindeki büyüme açıkça görülmektedir.

Şekil 5.28' de, C ve D' den, yüzey nükleasyonu neticesinde oluşan yüzeyden fışkıran iplikçiklerin büyümeleri sürerken, bunların da yüzey nükleasyonu ile yeni iplikçiklerin oluşumuna neden olduklarını göstermekte olup, bu büyüme tipi CH_3COOK varlığında da tespit edilen (Şekil 5.22 B ve C) ile benzerdir. Saf ortamda karşılaşılmayan bu tip davranış, eğer yüzey nükleasyonu yüzey potansiyelli noktalardan oluşuyorsa, K_2SO_4 katışkısının bu potansiyeli artırmasının bir sonucudur denilebilir. Deneysel sonuçlar, ortak olmayan SO_4^- iyonunun, büyüme şekli ve davranışı üzerine özel bir etkisinin olmadığını göstermektedir. CH_3COOK katışkısında açıklandığı gibi, yüzey potansiyeline neden olan iyonun K^+ iyonu olması durumunda, katışkı ile Cl^- iyonuna oranla artırılan K^+ konsantrasyonu, K^+ iyonunun seçimli adsorpsiyonunun artmasına ve bu sonucun ortaya çıkmasına neden olacaktır. Ortaya çıkan bu sonuç; büyümenin, yüzey potansiyeline neden olan K^+ iyonu tarafından kontrol edildiğini göstermektedir ve önceki sonuçlarımızla uyum içerisindedir.

Potasyum sülfat katışkılı deneylerde, düşük katışkı konsantrasyonları için, kullanılan aşırı kristallerinin ayırma voltajlarına bağlı olarak, büyüme davranışlarında çok belirgin bir fark olmamakla birlikte, artan katışkı konsantrasyonlarıyla yüzeyden fışkıran iplikçiklerin sayısında nispeten bir azalma göze çarpmaktadır. Bu gözlem, saf ortamdaki gözlemlerle uyumludur.

Potasyum sülfat varlığında da, hem saf ortamda hem de KNO_3 ve CH_3COOK varlıklarıyla görülen ölü bölgenin varlığı devam etmektedir. Tablo 5.3, deney sonuçlarına göre belirlenen, çözünmenin başladığı sıcaklık, büyümenin başladığı sıcaklık ve ölü bölge genişliklerini göstermektedir.

Çözünmenin başladığı sıcaklıkların artan katışkı konsantrasyonu ile yükselmesi, ortak iyon etkisi ile çözünürlüğün düşmesi yanında, yüzey potansiyelinin artmasının sonucu Knapp etkisi olarak bilinen çözünürlük azalmasıyla da olabilir. Potasyum sülfat katışkısında karşılaşılan çözünme sıcaklığındaki bu değişim, CH_3COOK katışkılı ortamdakiyle aynı eğilimdedir.

Bu grup deneylerde ortalama olarak 1.1 °C' lik ölü bölge genişliği ile karşılaşmıştır. Katışkı konsantrasyonuna ve ayırma voltajlarına bağlı olarak belirgin bir değişim gözlenmemiştir. Ancak saf ortama kıyasla, bir azalma göze çarpmaktadır.

Tablo 5.3: (-212+180) µm Boyutlu KCl Kristallerinin K₂SO₄ Katışkısı Varlığında Ölçülen Büyüme ve Çözünme Davranışları

Katışkı Konsantrasyonu (ppm)	Uygulanan Voltaj (kV)	Çözünmenin Başladığı Sıcaklık (°C)	Büyümenin Başladığı Sıcaklık (°C)	Ölü Bölge Genişliği (°C)
10	1	19,1	17,9	1,2
	3	19,2	17,9	1,3
	5	19,3	17,95	1,35
	9	19,2	18,3	0,9
	16	19,15	18,1	1,05
100	1	19,1	18,1	1,0
	3	19,1	18,3	0,8
	5	19,1	18,0	1,1
	9	19,0	18,0	1,0
	16	19,1	18,1	1,0
1000	1	19,4	18,15	1,35
	3	19,7	18,6	1,1
	5	19,5	18,30	1,2
	9	19,6	18,35	1,25
	16	19,45	18,6	0,85

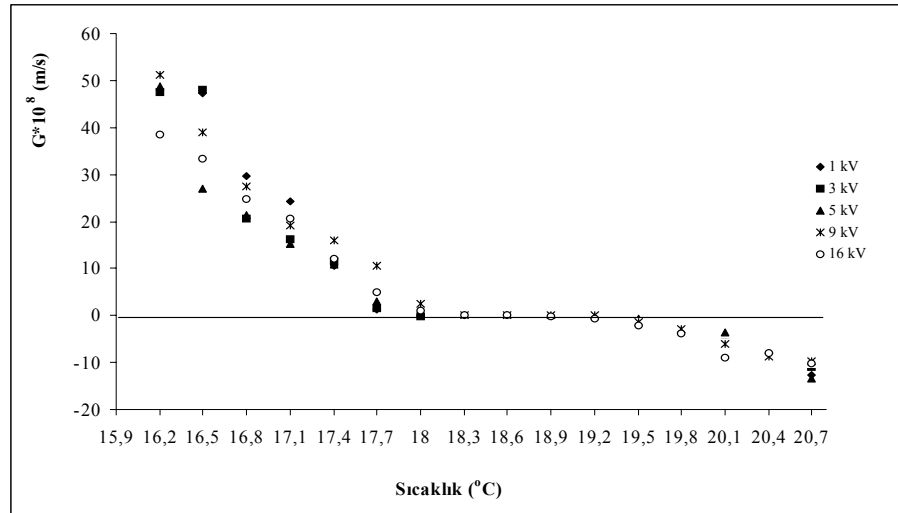
Şekil 5.29, KCl kristallerinin 10, 100 ve 1000 ppm K₂SO₄ katışkı konsantrasyonlarında ölçülen büyüme ve çözünme hızlarının sıcaklıkla değişimlerini toplu olarak göstermektedir. Bu grafiklerden önceki kısımlarda yapıldığı gibi, her bir durumdaki çözünürlük sıcaklıkları temel alınarak hazırlanan büyüme ve çözünme davranışlarının aşırı doygunlukla değişimleri Şekil 5.30' da verilmiştir.

Deneyler sırasında elde edilen büyüme ve çözünme hızlarının sıcaklıkla değişimleri, Ek G' de her bir ayırma voltajı ve katışkı konsantrasyonu için ayrı ayrı verilmiştir.

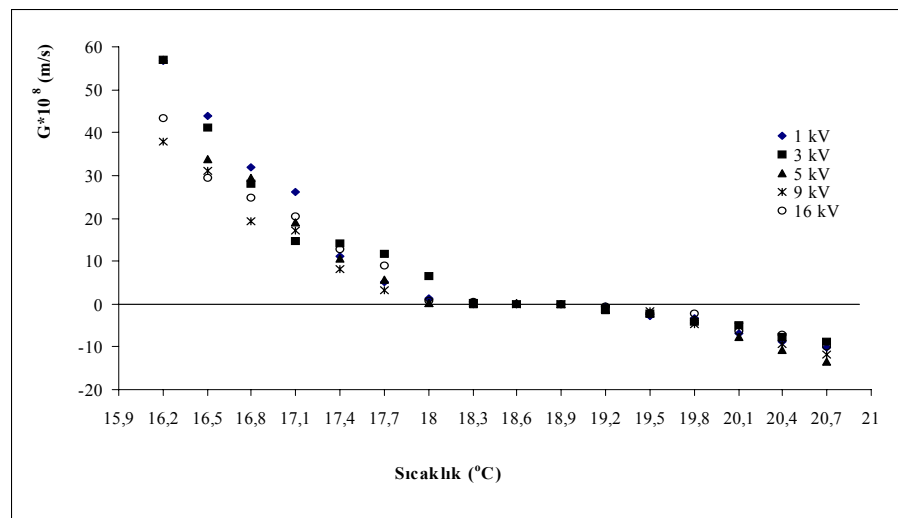
Şekil 5.29' dan görülebileceği gibi, tüm K₂SO₄ katışkı konsantrasyonları için çözünme ve büyüme hızlarında eğrisellik mevcuttur. Bu eğrisellik, çözünme ve büyümede difüzyon yanında reaksiyonun da önemli rol oynadığını göstermektedir.

Potasyum sülfat katışkısının etkisi ölü bölgeyi daraltması şeklinde olmuştur. Bu nedenle; saf ve 10, 100 ve 1000 ppm K₂SO₄ katışkılı ortamlarda 1 kV' da ayrılan aşırı kristalleri için ölçülen büyüme çözünme hızları Şekil 5.31' da gösterildiği gibi aynı grafiğe alınırsa, bazı farklılıklar görülecektir.

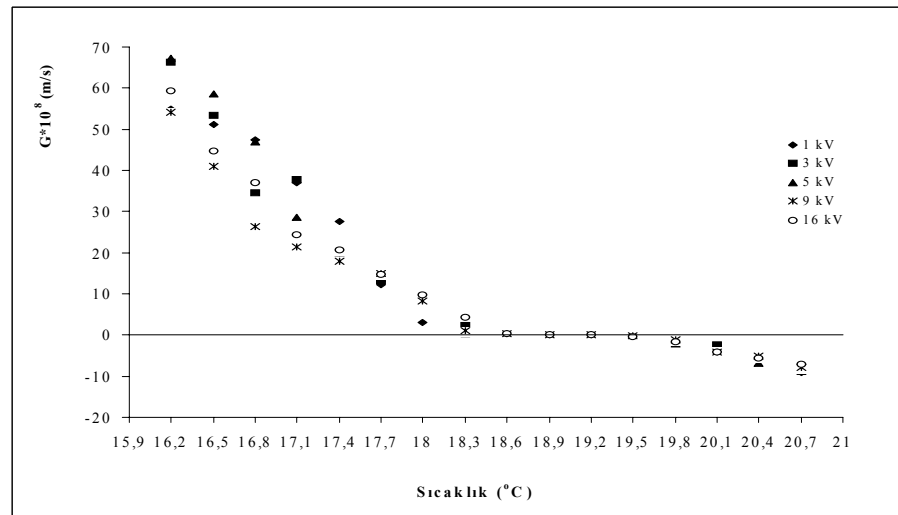
A)



B)

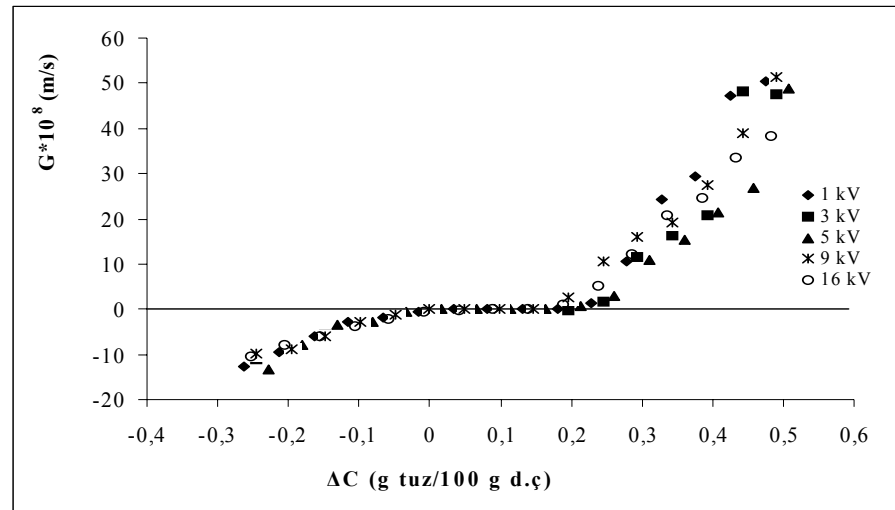


C)

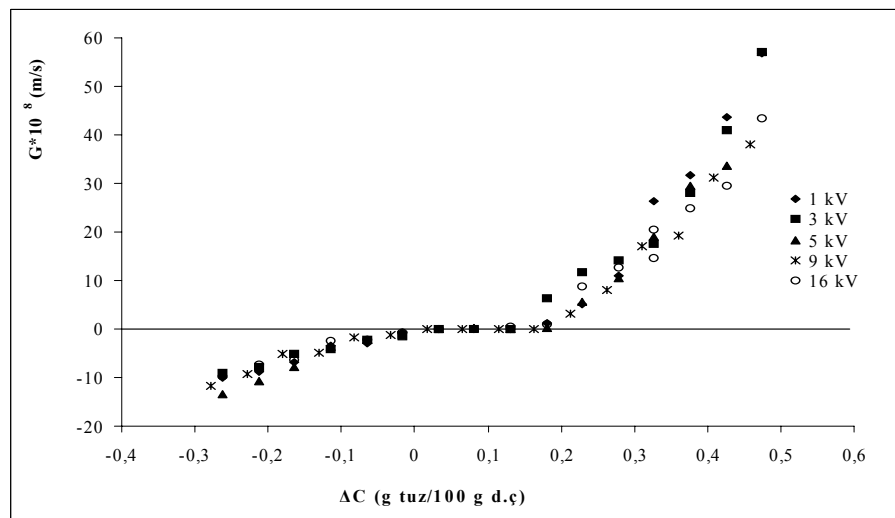


Şekil 5.29 : (-212+180) μ m Boyutlu Farklı Ayırma Voltajlarında Ayrılan KCl Kristallerinin Tek Kristal Hücresinde, K_2SO_4 Katışkılı Ortamda Ölçülen Büyüme Hızlarının Sıcaklıkla Değişiminin Toplu Olarak Gösterimi
A) 10 ppm B) 100 ppm C) 1000 ppm

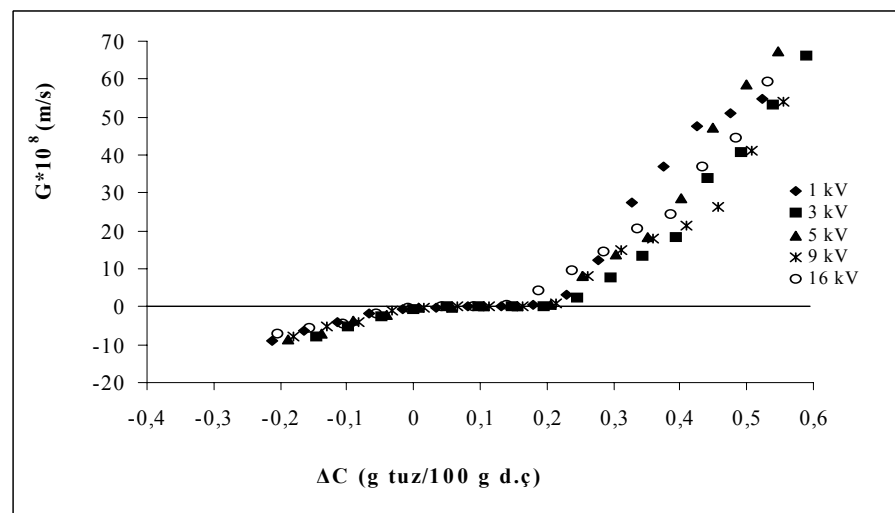
A)



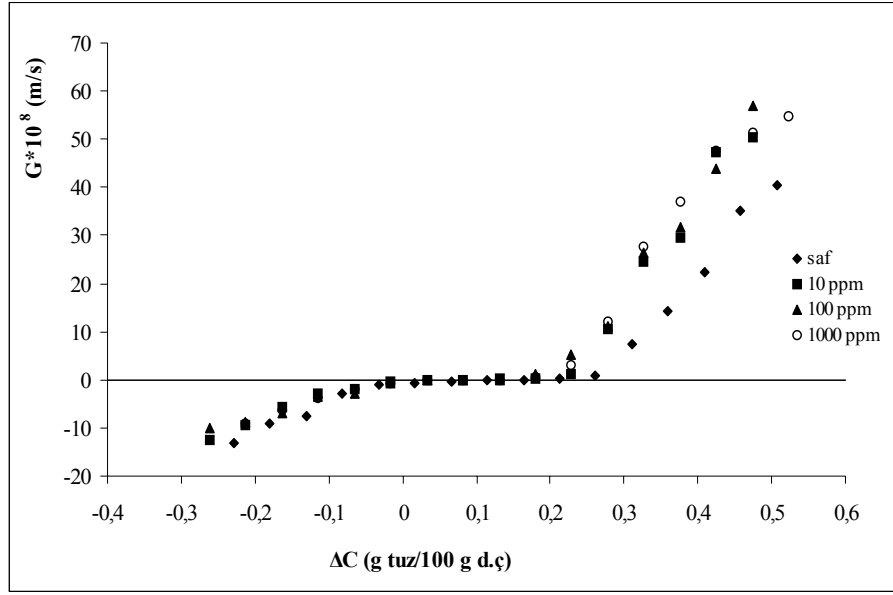
B)



C)



Şekil 5.30 : (-212+180) μ m Boyutlu Farklı Ayırma Voltajlarında Ayrılan KCl Kristallerinin Tek Kristal Hücresinde, K_2SO_4 Katışıklı Ortamda Ölçülen Büyüme Hızlarının Aşırı Doygunlukla Değişiminin Toplu Olarak Gösterimi A) 10 ppm B) 100 ppm C) 1000 ppm



Şekil 5.31 : 1 kV' da Ayrılan Aşı Kristallerinin Saf Ortamda ve 10, 100, 1000 ppm K_2SO_4 Katışkılı Ortamdaki Büyüme ve Çözünme Hızlarının Aşırı Doygunlukla Değişimleri

Şekil 5.31' deki çözünme hızları, çözünme sıcaklıkları temel alındığı için doğrudan mukayese edilebilir yapıdadır. Bu şekilde verilen sonuçlara göre K_2SO_4 katışkısı saf ortamdakine göre çözünürlük hızlarını az da olsa düşürmektedir. Çözünürlük hızlarındaki bu düşüş, kristal yüzey potansiyelinin K_2SO_4 katışkısı ile düşük ölçüde değiştirilmesinden kaynaklanmaktadır. Potasyum sülfat katışkısının çözünürlük hızında düşme yaratması, büyüme bölgesinde de hız artışına neden olmalıdır. Gerçekten de Şekil 5.31, hız artışının sadece ölü bölge genişliğindeki değişimlerden değil, katışkı ile de olduğunu göstermektedir.

5.8 Potasyum Klorürün Büyüme ve Çözünme Hız Davranışlarının Amonyum Klorür Varlığında İncelenmesi

(-212+180) μm boyut bölgesinde olan ve yüzey potansiyellerine göre ayrılmış KCl aşırı kristallerinin büyüme ve çözünme hızları, 10, 100 ve 1000 ppm NH_4Cl varlığında ölçülmüştür. Bu grup deneylerin tümünde aynı KCl çözeltisi kullanılmıştır.

Metastabil bölge genişliği ölçüm sonuçları ile KNO_3 , CH_3COOK ve K_2SO_4 varlığındaki kristal büyüme ve çözünme hız ölçüm sonuçları, KCl kristallerinin yüzey potansiyelinin K^+ iyonu tarafından kontrol edilebileceğini göstermiştir. Bu grup deneylerde, KCl kristal yüzeylerinde oluşan seçimli K^+ iyonu adsorpsiyonunun

ortak anyonlu NH_4Cl katışkısı ile değiştirilip değiştirilemeyeceğinin araştırılması amaçlanmıştır.

Amonyum klorür varlığında da, hem saf ortamda hem de ortak katyonlu katışkılarının varlığında yürütülen deneylerde tespit edilen ölü bölge oluşumu devam etmiştir. Tablo 5.4, deney sonuçlarına göre belirlenen çözünmenin başladığı sıcaklık, büyümenin başladığı sıcaklık ve ölü bölge genişliklerini göstermektedir.

Tablo 5.4: (-212+180) μm Boyutlu KCl Kristallerinin NH_4Cl Katışkısı Varlığında Ölçülen Büyüme ve Çözünme Davranışları

Katışkı Konsantrasyonu (ppm)	Uygulanan Voltaj (kV)	Çözünmenin Başladığı Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Büyümenin Başladığı Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Ölü Bölge Genişliği ($^{\circ}\text{C}$)
10	1	19,4	18,4	1,0
	3	19,3	18,25	1,05
	9	19,1	18,05	1,05
	16	19,05	18,05	1,0
100	1	19,3	18,05	1,25
	3	19,2	18,05	1,15
	9	19,2	18,05	1,15
	16	19,2	18,35	0,85
1000	1	19,5	18,65	0,85
	3	19,6	18,7	0,9
	9	19,6	18,6	1,0
	16	19,75	18,7	1,05

Tablo 5.4’ de verilen ölü bölge genişlikleri yaklaşık 1 $^{\circ}\text{C}$ ’ lik bir ortalama değer vermektedir. Bu sonuç, saf ortamda ortalama 1,3 $^{\circ}\text{C}$ civarındaki ölü bölge genişliğinin, NH_4Cl katışkısı tarafından daraltıldığını göstermektedir. Tespit edilen ölü bölge genişliği değerlerindeki değişimler, daha önce açıklandığı gibi ölçüm hatalarından kaynaklanacağı göz önüne alınarak yüzey potansiyeli ile ilişkilendirilmemiştir.

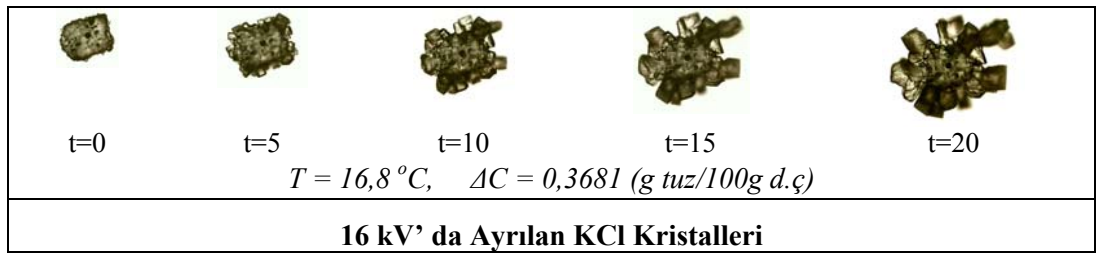
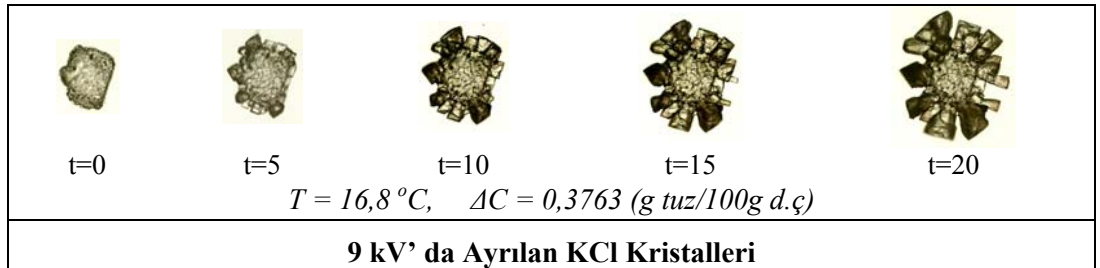
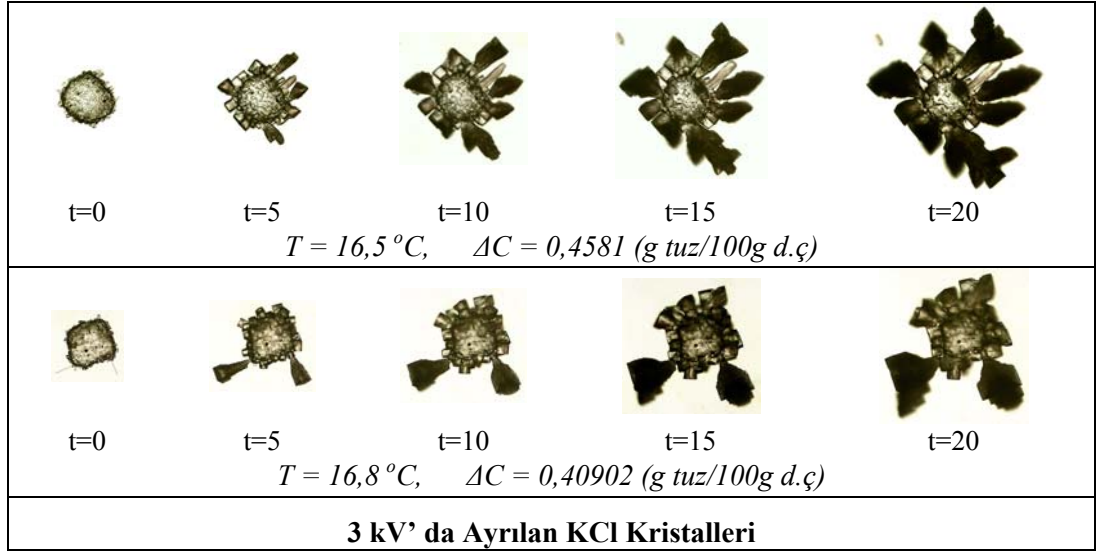
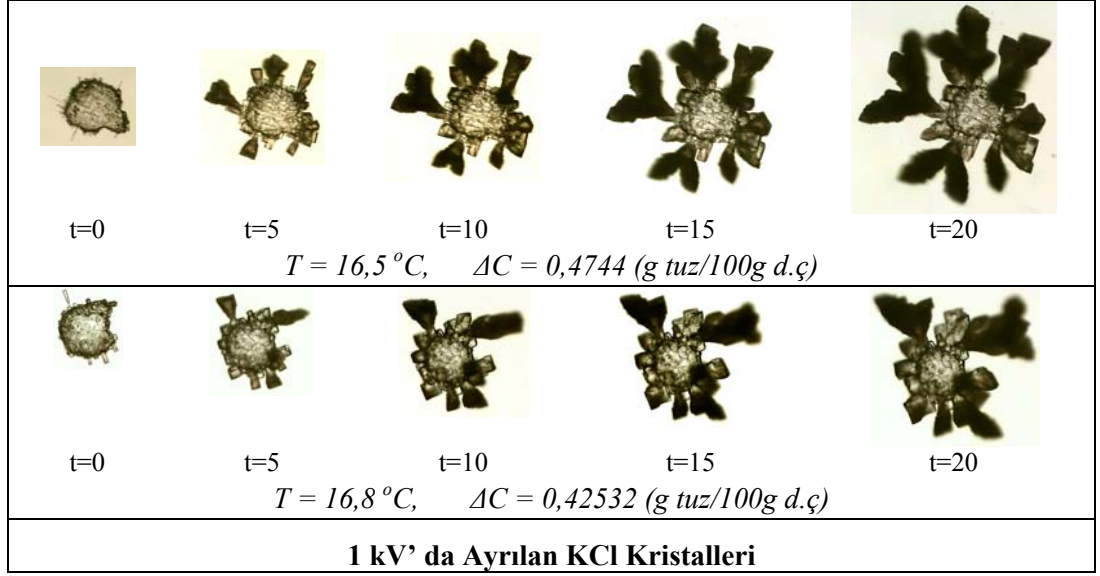
Tablo 5.4’ de gösterilen çözünmenin başladığı sıcaklıklar, tüm büyüme ve çözünme hızları bu sıcaklık göz önüne alınarak hesaplanan aşırı doymunluğa göre ifade edildiği için önemlidir. Çözünmenin başladığı sıcaklık doymunluk sıcaklığı olup, bu sıcaklığın oluşmasında iki farklı etki göz önüne alınabilir. Bunlardan birincisi, ortak iyon nedeniyle çözünürlüğün azaltılması sonucu doymunluk sıcaklığının artmasıdır. İkinci beklenen etki ise, K^+ iyonuna nazaran Cl^- iyonu konsantrasyonu ile yüzey potansiyelinin düşürülmesi sonucu çözünürlüğün artırılarak doymunluk sıcaklığının düşürülmesidir. Artan NH_4Cl konsantrasyonu ile yüzey potansiyelinin yönü değiştirilirse, doymunluk sıcaklığı yeniden artma eğilimine geçmelidir. 10 ppm

NH₄Cl katışkılı ortamda çözünmenin başladığı sıcaklık, kullanılan aşı kristallerinin ayırma voltajına bağlı olarak değişmekte, ayırma voltajı yükseldikçe çözünme sıcaklığının da düştüğü görülmektedir. Bu deneysel sonuçlar, 10 ppm NH₄Cl varlığının, yukarıda açıklanan Knapp etkisiyle, çözünürlüğü artırdığı sonucunu vermektedir. Yüksek yüzey potansiyelli kristallerin, 10 ppm NH₄Cl katışkısıyla yüzey potansiyellerinin değiştirilmesi düşüken, düşük yüzey potansiyelli kristallerde bu değişim daha yüksek olmuştur. Buna karşılık, 100 ppm NH₄Cl katışkılı ortamda, 1 ve 3 kV’ da ayrılan kristallerin çözünme sıcaklıkları düşmeye devam ederken, 9 ve 16 kV’ da ayrılanlarda artma eğilimi başlamıştır. 100 ppm NH₄Cl katışkılı ortamdaki sonuçlar, yüzey potansiyelinin bu konsantrasyon civarında nötralize edildiği izlenimini vermektedir. 1000 ppm katışkılı ortamda ise, hem ortak iyon etkisiyle hem de yüzey potansiyelinin muhtemel yön değiştirmesiyle çözünürlük sıcaklıkları yükselmektedir. En yüksek çözünürlük sıcaklığının en düşük yüzey potansiyelli kristallerde görünmesi varsayımımızı doğrular yapıdadır.

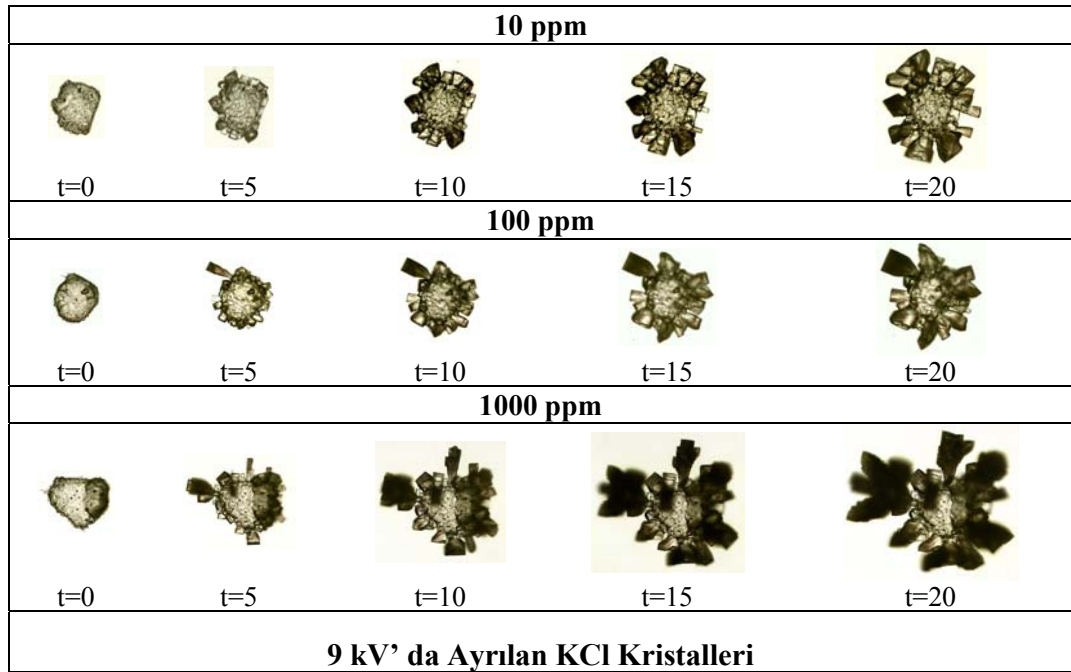
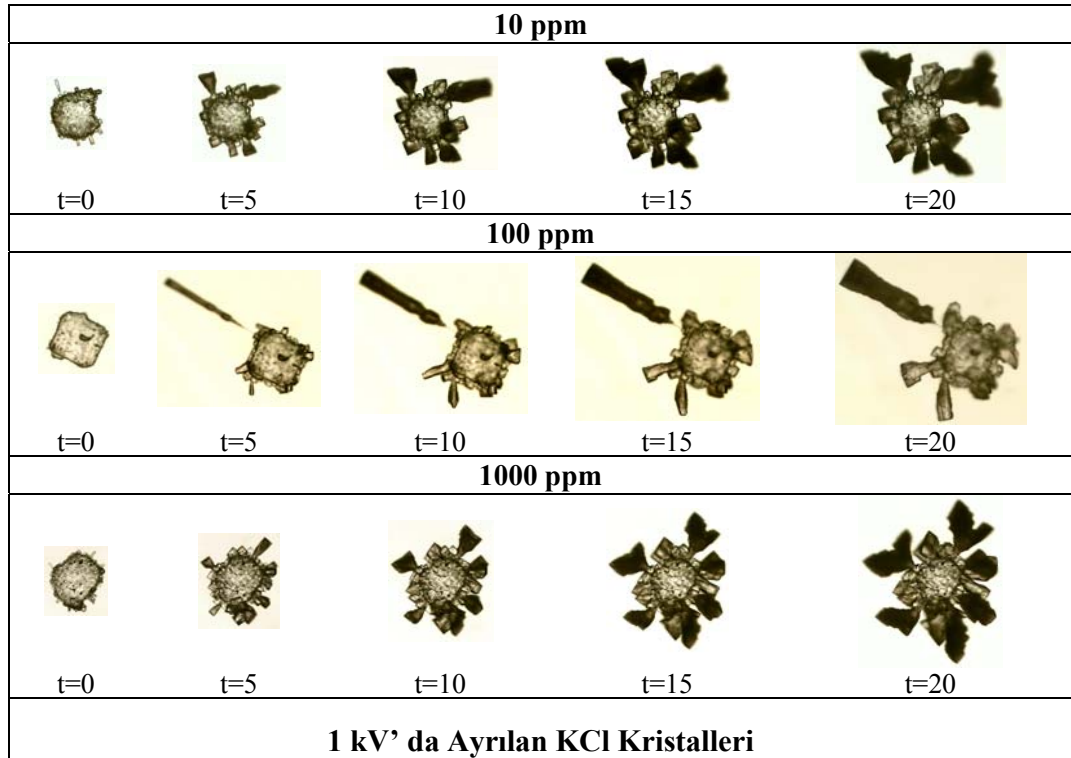
Saf ortamda ve ortak katyon katışkılı ortamlardaki deneysel sonuçlar, yüzey nükleasyonu ile oluşan büyüme davranışının yüzey potansiyeliyle ilişkili olduğu ve bu potansiyel arttıkça hızlandığını göstermiştir. Tablo 5.4’ de verilen çözünmenin başladığı sıcaklıkla ilgili yorumların doğruluğu, çözünürlük davranışıyla kontrol edilebilir. Bu yorumlara göre, 10 ppm NH₄Cl katışkılı ortamda kullanılan KCl aşı kristallerinin ayırma voltajı yükseldikçe yüzey nükleasyonu ile oluşan büyüme davranışı azalmaktadır. Şekil 5.32 farklı voltajlarda ayrılmış KCl kristallerinin 10 ppm katışkı konsantrasyonundaki büyüme davranışını göstermektedir. Bu şekilde Tablo 5.4’ de verilen çözünmenin başladığı sıcaklıklardan gelen aşırı doygunluk farklarını da göz önüne alabilmek için, 1 ve 3 kV’ da ayrılan kristaller için iki ayrı sıcaklıktaki kristal büyüme şekilleri verilmiştir.

Bu şekildeki kristal fotoğrafları, ister hepsi için aynı olan 16.8 °C’ de, isterse her biri için yaklaşık aynı aşırı doygunlukta kıyaslansın, 10 ppm NH₄Cl varlığındaki büyüme davranışının yukarıda açıklandığı gibi olduğu görülmektedir.

Şekil 5.33, 1 ve 9 kV’ da ayrılmış KCl kristallerinin 10, 100 ve 1000 ppm amonyum klorür katışkılı ortamdaki büyüme şekillerini zamana bağlı olarak göstermektedir.



Şekil 5.32 : (-212+180) μm Boyutlu Farklı Voltajlarda Ayrılan KCl Kristallerinin 10 ppm NH_4Cl Katışıklı Ortamda Yapılan Büyüme Hız Ölçümlerinde Oluşan Kristal Büyümesine Ait Fotoğraflar (t;süre, dakika)



Şekil 5.33 : (-212+180) μm Boyutlu 1 ve 9 kV' da Ayrılan KCl Kristallerinin 10 100 ve 1000 ppm NH_4Cl Katışıklı Ortamda Yapılan Büyüme Hız Ölçümlerinde Oluşan Kristal Büyümesine Ait Fotoğraflar (t;süre, dakika)

Şekil 5.33' e göre 1 kV' da ayrılan KCl kristalleri 10 ppm NH_4Cl varlığında etkin yüzey nükleasyonu gösterirken 100 ppm' de yüzey nükleasyonu iyice bastırılmış, 1000 ppm' de ise yeniden başlamıştır. 9 kV' da ayrılan KCl kristallerinde ise 10 ppm

NH₄Cl varlığında yüzey nükleasyonu gözlenmezken, 100 ppm' de yüzey nükleasyonu başlamış, 1000 ppm' de ise iyice artmıştır. Bu sonuç, ortak iyonlarla yüzey potansiyelinin kontrol edilebileceği varsayımımız ve onun beklenen sonuçlarıyla uyum içerisinde.

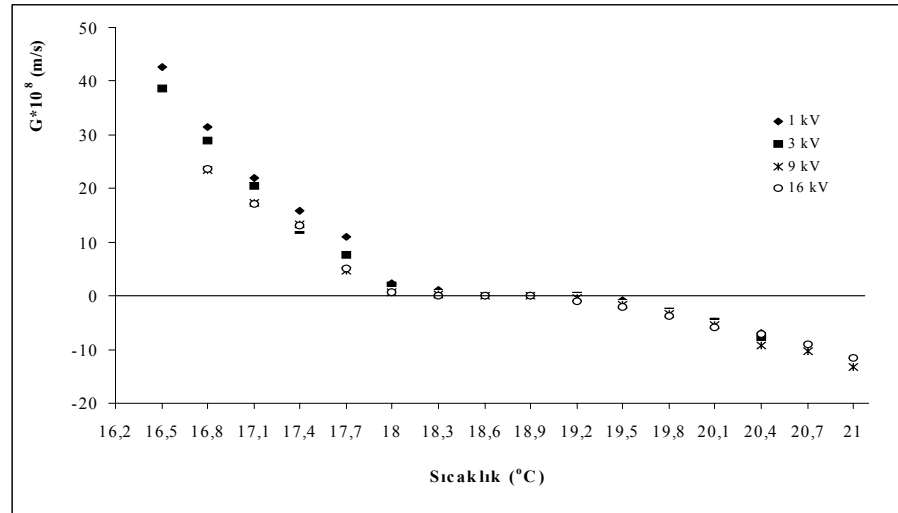
Şekil 5.34, KCl kristallerinin 10, 100 ve 1000 ppm NH₄Cl katışkı konsantrasyonlarındaki ölçülen büyüme ve çözünme hızlarının sıcaklıkla değişimlerini toplu olarak göstermektedir. Deneyler sırasında elde edilen büyüme ve çözünme hızlarının sıcaklıkla değişimleri Ek H' de her bir ayırma voltajı ve katışkı konsantrasyonu için ayrı ayrı verilmiştir.

Şekil 5.34' de verilen büyüme ve çözünme hızlarının sıcaklıkla değişimleri, çözünme sıcaklıklarındaki farklılık nedeniyle yanılgıya sebebiyet vermektedir. Çözünme sıcaklığı ve büyüme davranışıyla ilgili yukarıdaki yorumlar da göz önüne alındığında NH₄Cl katışkısının, KCl' ün büyüme ve çözünme hızına etkisi aşağıdaki şekilde öngörülmüştür. Şahin [3], İlyaskarov [5], ve Titiz [2] tarafından gösterildiği gibi yüzey potansiyeli kütle transferine ek bir direnç oluşturduğu için yüzey potansiyelinin artması büyüme hızını düşürürken çözünme hızını artırmaktadır. Bu temel düşünceye göre, 10 ppm NH₄Cl katışkısının etkisi büyütülen kristallerin yüzey potansiyeli düştükçe (ayırma voltajı yükseldikçe) artmalıdır.

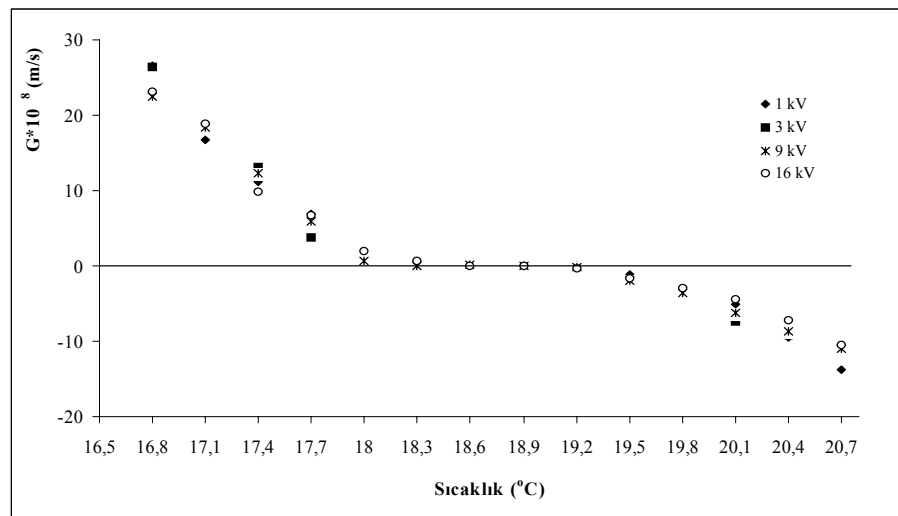
Şekil 5.34 A' dan 16 kV' da ayrılan kristallerin 1 kV' da ayrılan kristallere kıyasla büyüme hızlarının daha yüksek çözünme hızlarının ise daha düşük olduğu görülmektedir. Ancak yüzey reaksiyonu nedeniyle büyüme ve çözünme hızlarının Şekil 5.34' den görüleceği gibi eğrisel olarak değişmesi, çözünme sıcaklıklarının tam olarak belirlenmesini engellemektedir. Kristalin projeksiyon alanına göre hesaplanan büyüme ve çözünme hızları arasındaki farklılık, çok yüksek değildir. Bu nedenle büyüme şekillerine göre gözlenen farklılıklar büyüme ve çözünme hız değerlerinde tam olarak ayırt edilememektedir.

Amonyum klorür katışkısının KCl' ün büyüme ve çözünme davranışlarına etkisi yorumlanırken göz önüne alınması gerekli bir diğer faktörde, NH₄Cl' ün KCl' ün kristal şebekesine girerek katı eriyik oluşturmasıdır. Koenig ve arkadaşları [68], NH₄Cl katışkısının KCl' ün büyüme hızını kristal yapıya yerleşerek azalttığını belirtmişlerdir. Ancak, bu azalmanın yüksek katışkı konsantrasyonlarında mümkün olduğunu diğer bir çalışmalarında [70] belirtmişlerdir.

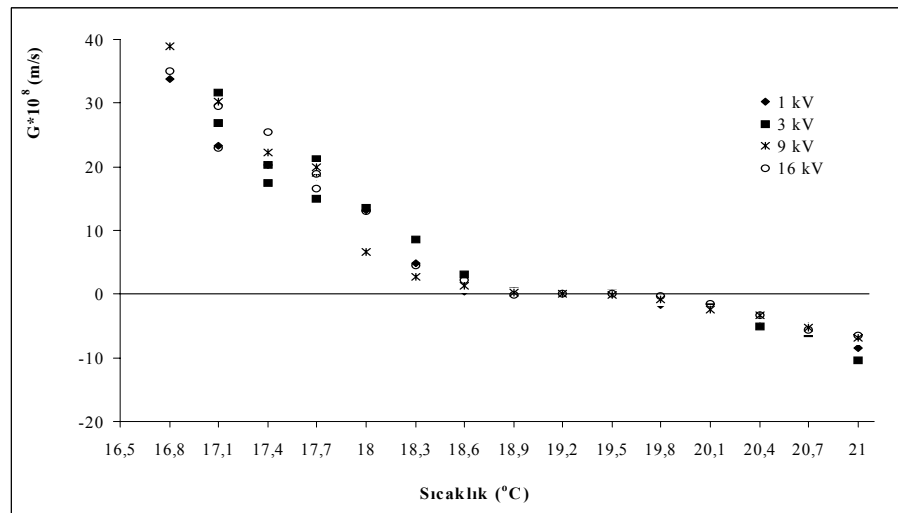
A)



B)

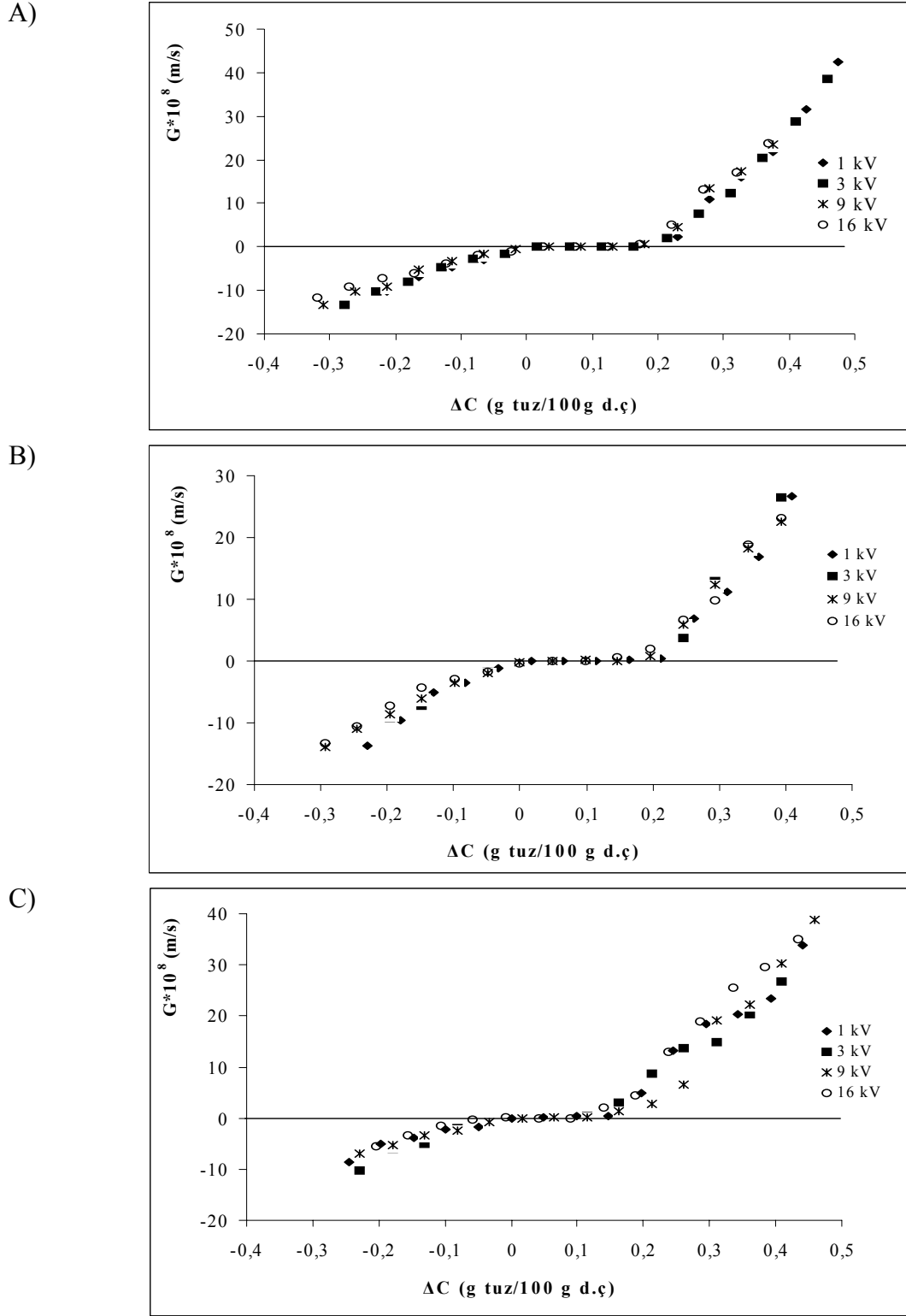


C)



Şekil 5.34 : (-212+180) μ m Boyutlu Farklı Ayırma Voltajlarında Ayrılan KCl Kristallerinin Tek Kristal Hücresinde, NH_4Cl Katışkılı Ortamda Ölçülen Büyüme Hızlarının Sıcaklıkla Değişiminin Toplu Olarak Gösterimi A) 10 ppm B) 100 ppm C) 1000 ppm

Bu grafiklerden önceki kısımlarda da yapıldığı gibi, her bir durumdaki çözünürlük sıcaklıkları temel alınarak hazırlanan büyüme ve çözünme davranışlarının aşırı doygunlukla değişimleri Şekil 5.35’ de verilmiştir.



Şekil 5.35 : (-212+180) μ m Boyutlu Farklı Ayırma Voltajlarında Ayrılan KCl Kristallerinin Tek Kristal Hücresinde, NH_4Cl Katışıklı Ortamda Ölçülen Büyüme Hızı-Aşırı Doymunluk Değişimleri
A) 10 ppm B) 100 ppm C) 1000 ppm

5.9 Potasyum Klorürün Büyüme ve Çözünme Hız Davranışlarının Baryum Klorür Varlığında İncelenmesi

(-212+180) μm boyut bölgesinde olan ve yüzey potansiyellerine göre ayrılmış KCl kristallerinin büyüme ve çözünme hızları tüm deneylerde aynı KCl çözeltisi kullanılarak 10, 100 ve 1000 ppm BaCl_2 varlığında ölçülmüştür. Ortak olmayan iyonların özel etkilerinin belirlenebilmesi için, NH_4Cl ' lü ortamda yapılan deneylerde olduğu gibi, ortama aynı Cl^- iyonu konsantrasyonlarını içerecek şekilde BaCl_2 konsantrasyonları konulmuştur.

Şekil 5.6' da verilen MBG ölçümlerine göre, MBG 10 ppm BaCl_2 varlığında yaklaşık 1.5 $^{\circ}\text{C}$ civarında daralmakta ve artan BaCl_2 konsantrasyonu da yeniden genişlemektedir. Bu sonuçlar yüzey potansiyelindeki değişimin NH_4Cl ' e göre daha erken olabileceğine işaret etmektedir. Tablo 5.5, BaCl_2 varlığında yürütülen deneylerde önceki deneylere benzer olarak oluşan ölü bölge genişlikleri ile çözünmenin ve büyümenin başladığı sıcaklıkları göstermektedir.

Tablo 5.5: (-212+180) μm Boyutlu KCl Kristallerinin BaCl_2 Katışkısı Varlığında Ölçülen Büyüme ve Çözünme Davranışları

Katışkı Konsantrasyonu (ppm)	Uygulanan Voltaj (kV)	Çözünmenin Başladığı Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Büyümenin Başladığı Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Ölü Bölge Genişliği ($^{\circ}\text{C}$)
10	1	19,6	18,6	1,00
	3	20,0	18,6	1,40
	9	19,5	18,35	1,15
	16	19,7	18,95	0,85
100	1	19,8	18,65	1,15
	3	19,8	18,65	1,15
	9	19,7	18,60	1,10
	16	19,8	18,80	1,0
1000	1	19,75	18,80	0,95
	3	19,75	18,60	1,15
	9	19,80	18,95	0,85
	16	19,80	18,95	0,85

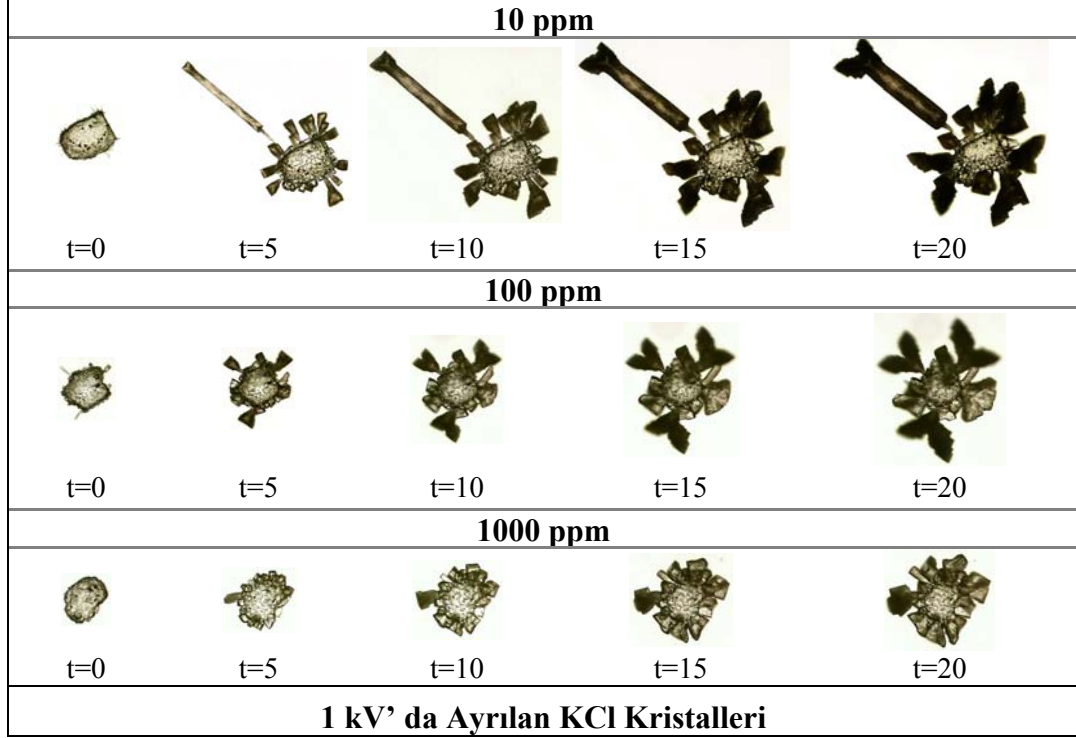
Ek I' da verilen, farklı voltajlarda ayrılan aşırı kristallerinin üç farklı BaCl_2 katışkılı ortamdaki ölçülen büyüme ve çözünme hızlarının sıcaklıkla değişim grafiklerinden, büyüme ve çözünme hızlarındaki eğriselliklerin özellikle 1 ve 3 kV' larda ayrılan kristallerde daha etkin olduğu belirlenmiştir. Hem bu eğrisellik hem de ölü bölgenin varlığı, ölü bölge genişliğinin belirlenmesini güçleştirmektedir. Ancak 10 ve 100 ppm BaCl_2 varlığında, ölü bölge genişlikleri saf ortamdakine yakın değerler verirken, 1000 ppm BaCl_2 varlığında hissedilebilir bir azalmaya rastlanılmıştır.

Tablo 5.5’ deki çözünmenin başladığı sıcaklıklar incelendiğinde, BaCl_2 varlığının incelenen her üç konsantrasyonda da KCl’ ün çözünürlüğünü hemen hemen hiç değiştirmedeği görülmektedir. Ancak bu sonuç, BaCl_2 katışkısıyla yüzey potansiyelinde değişikliğin olmadığı ve bu nedenle çözünmenin etkilenmediği anlamına gelmemektedir. Herhangi bir yüzey potansiyelinin etkisinin olmadığı durumda, özellikle 1000 ppm BaCl_2 katışkılı ortamda, ortak iyon etkisiyle çözünürlük sıcaklığında hissedilebilir bir fark oluşmalıydı. Bu durum yüzey potansiyelinin 1000 ppm’ den önceki katışkı konsantrasyonlarında işaret değiştirmesiyle açıklanabilir. Zira BaCl_2 konsantrasyonunun artışıyla oluşacak çözünürlük düşüşü ancak yüzey potansiyelinin yeniden yükselmesiyle oluşacak çözünürlük artışıyla dengelenerek Tablo 5.5’ deki sonuçlara varılabilir. Önceki katışkılarda yapıldığı gibi BaCl_2 katışkısının yaratacağı etkilerin incelenmesi için en iyi yol yine kristal büyüme şekillerinin incelenmesidir.

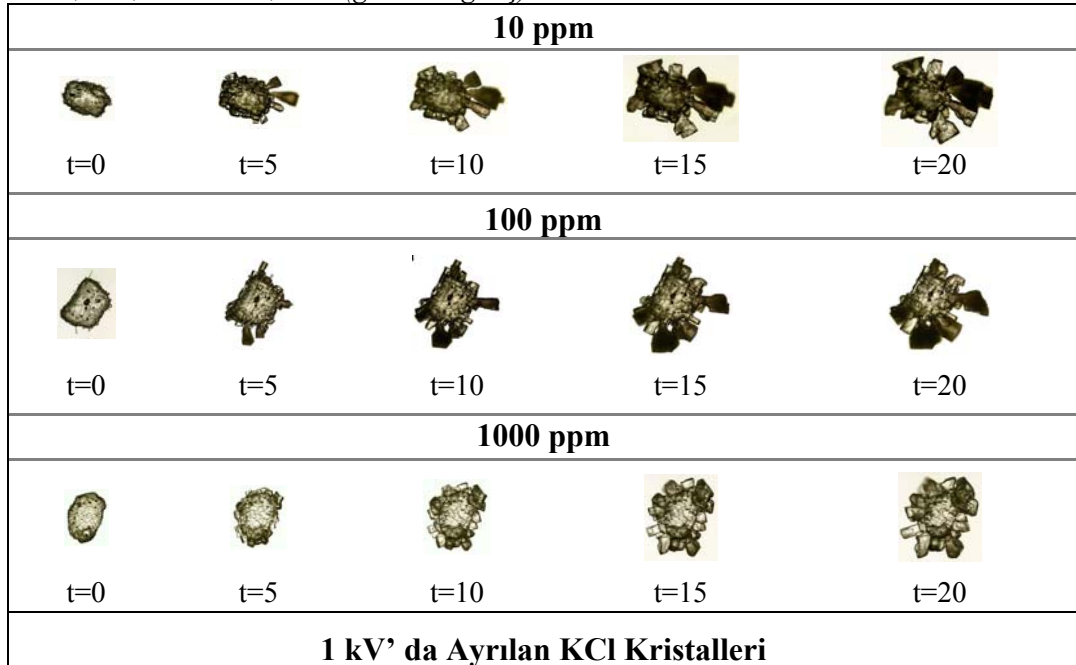
Şekil 5.36, 1 kV’ da ayrılan KCl kristallerinin 10, 100 ve 1000 ppm Cl^- eşdeğerli BaCl_2 katışkılı ortamda ve yüksek aşırı doymunluklarda elde edilen büyüme davranışlarını göstermektedir. Şekil 5.36’ daki 17,1 °C’ de 1 kV’ da ayrılan aşı kristalleri kullanılarak yürütülen kristal büyütme deney sonuçlarına göre, katışkı konsantrasyonu arttıkça yüzey nükleasyonu ile oluşan büyüme şekli azalmaktadır. 10 ppm BaCl_2 katışkılı ortamdaki büyüme, saf ortama göre daha düşük yüzey nükleasyonu göstermektedir. 17.4 °C’ de yürütülen benzer deney sonuçları yukarıdakiyle uyum içerisindedir. Bu büyüme görünümüleri 1 kV’ da ayrılan KCl kristallerinin yüzey potansiyellerinin yaklaşık 1000 ppm BaCl_2 varlığında kontrol edilebildiğini göstermektedir. Buna karşılık, Şekil 5.37’ de gösterildiği gibi 16 kV’ da ayrılan kristallerin aynı sıcaklıklardaki büyüme davranışları daha farklıdır. Düşük BaCl_2 ’ lü ortamlarda nispeten düşük olan yüzey nükleasyonu, BaCl_2 konsantrasyonu arttıkça artmaktadır. Şekil 5.37’ deki görüntülere göre 16 kV’ da ayrılan KCl kristallerinin yüzey potansiyeli 10 ppm’ den daha düşük BaCl_2 katışkısıyla nötralize edilip, daha yüksek katışkı konsantrasyonlarında ise yön değiştirdiğine işaret etmektedir. 3 kV’ da ayrılan aşı kristallerinin büyüme davranışı, 1 kV’ da ayrılanlara benzer olarak yürürken, 9 kV’ da ayrılanların davranışı 16 kV’ da ayrılanlarınkine benzemektedir. Tüm bu sonuçlar, BaCl_2 katışkı etkisinin kristallerin yüzey potansiyellerinin fonksiyonu olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar NH_4Cl katışkılı ortamda elde edilen sonuçlarla kıyaslanırsa, etkileme şeklinin benzer olduğu, ancak

yüzey potansiyelini nötralize eden katışkı konsantrasyonlarının farklı olduğu görülmektedir. Bu birleştirilmiş sonuca göre, KCl' ün büyüme davranışına ortak olmayan iyonların da etkisi olduğu ortaya çıkmaktadır.

$$T = 17,1^{\circ}C, \quad \Delta C = 0,4335 \text{ (g tuz/100g d.ç)}$$

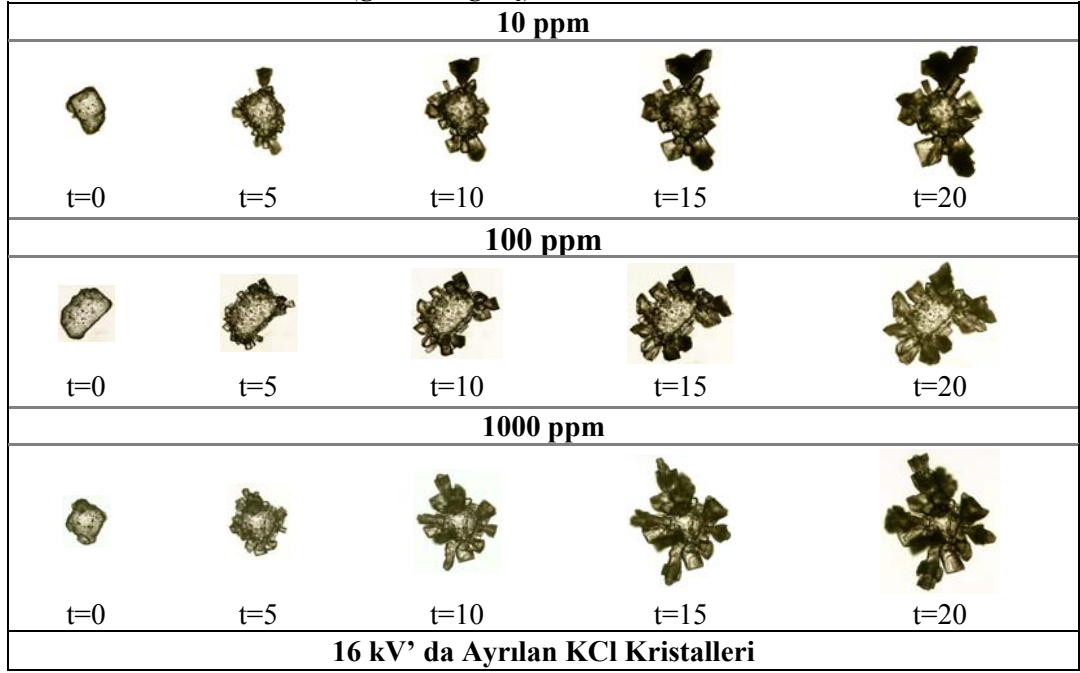


$$T = 17,4^{\circ}C, \quad \Delta C = 0,3845 \text{ (g tuz/100g d.ç)}$$

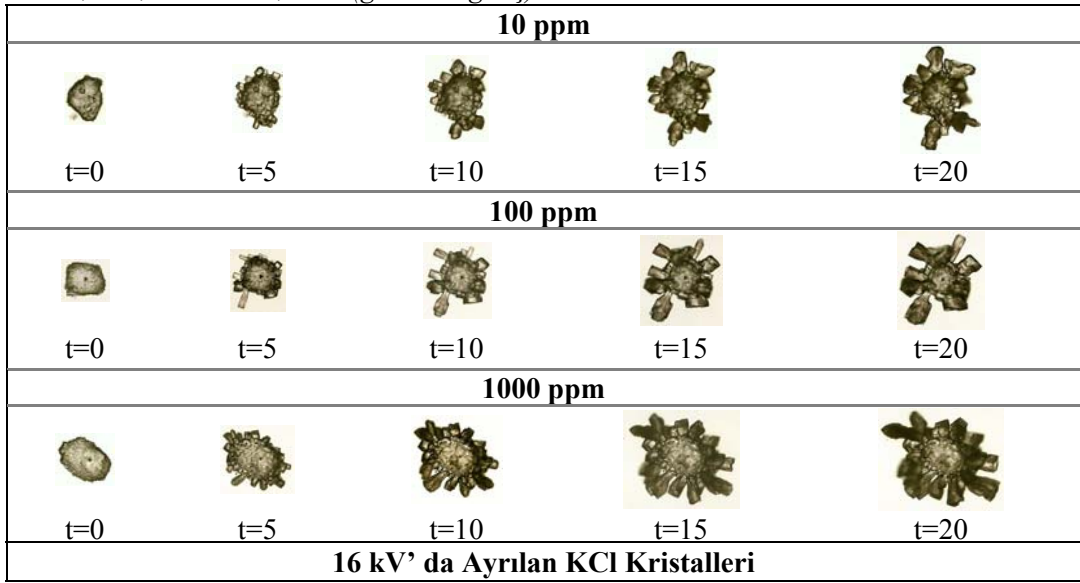


Şekil 5.36 : (-212+180) µm Boyutlu 1 kV' da Ayrılan KCl Kristallerinin 10, 100 ve 1000 ppm BaCl₂ Katışkılı Ortamlarda Yapılan Büyüme Hız Ölçümlerinde Oluşan Kristal Büyümesine Ait Fotoğraflar (t;süre, dakika)

$T = 17,1^{\circ}\text{C}$, $\Delta C = 0,4417$ (g tuz/100g d.ç)



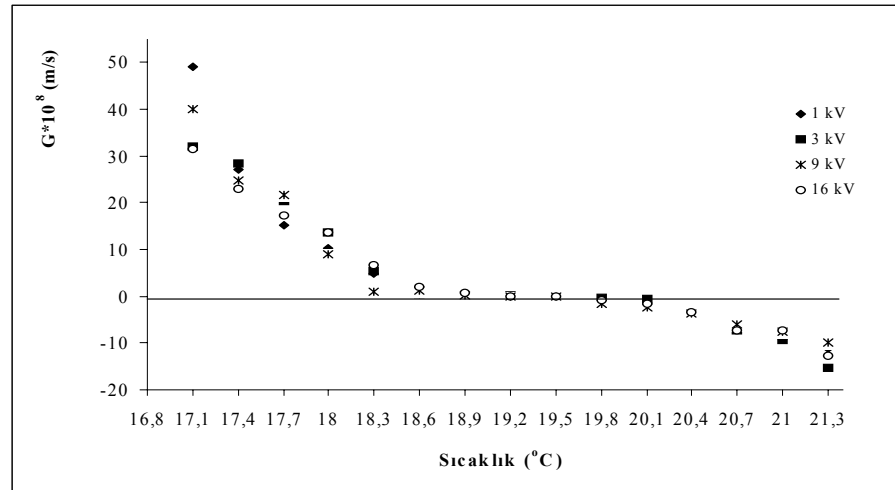
$T = 17,4^{\circ}\text{C}$, $\Delta C = 0,3926$ (g tuz/100g d.ç)



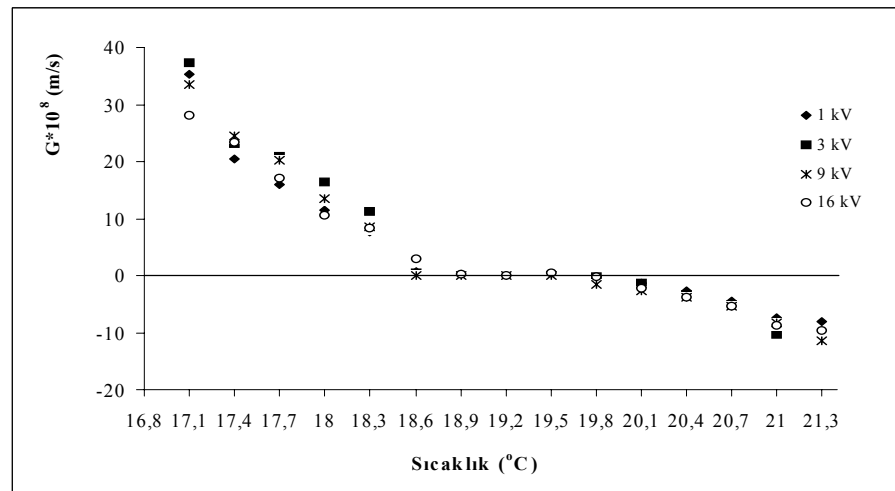
Şekil 5.37 : (-212+180) μm Boyutlu 16 kV' da Ayrılan KCl Kristallerinin 10, 100 ve 1000 ppm BaCl_2 Katışıklı Ortamda Yapılan Büyüme Hız Ölçümlerinde Oluşan Kristal Büyümesine Ait Fotoğraflar (t;süre, dakika)

Şekil 5.38, farklı voltajlarda ayrılmış KCl kristallerinin üç farklı BaCl_2 katışıklı ortamdaki büyüme ve çözünme hızlarının sıcaklıkla değişimlerini göstermektedir. Şekil 5.38' deki grafikler deneysel değerlerin yerleştirilmesiyle elde edildiği için hiç bir ön kabul gerektirmemektedir. Her üç katışık konsantrasyonunda da çözünme sıcaklıklarının değişmemesinden dolayı, BaCl_2 katışığının KCl' ün çözünürlük hızı üzerine etkisini doğrudan bu grafiklerden görmek mümkündür.

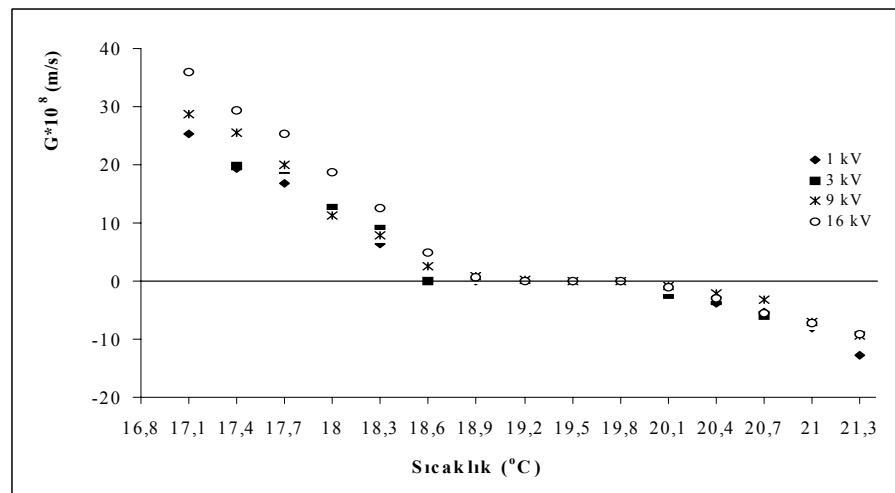
A)



B)



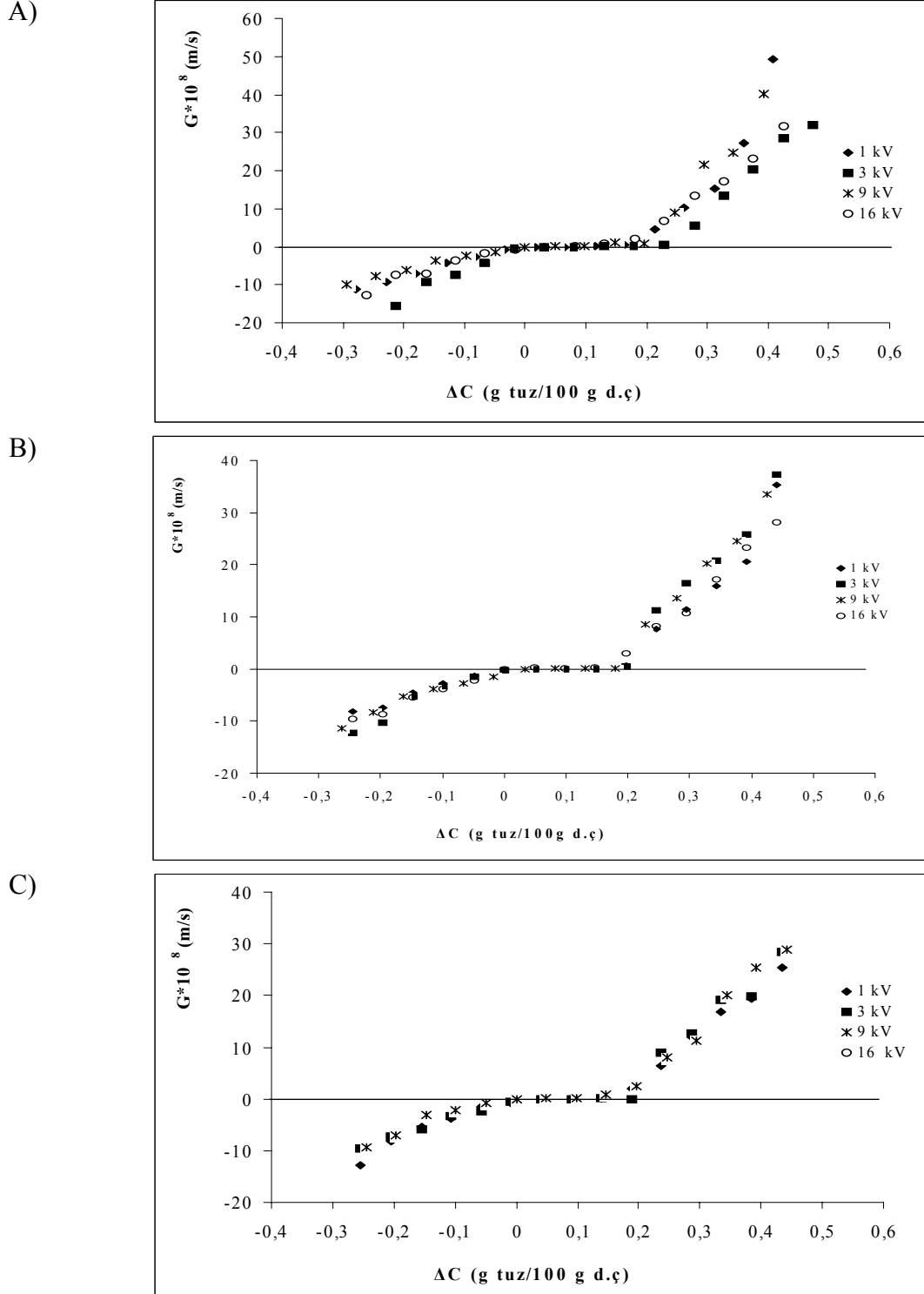
C)



Şekil 5.38 : (-212+180) μm Boyutlu Farklı Ayırma Voltajlarında Ayrılan KCl Kristallerinin Tek Kristal Hüresinde, BaCl_2 Katışıklı Ortamda Ölçülen Büyüme Hızlarının Sıcaklıkla Değişiminin Toplu Olarak Gösterimi A) 10 ppm B) 100 ppm C) 1000 ppm

Şekil 5.38' e göre farklı voltajlarda ayrılmış KCl kristallerinin çözünme hızlarının tüm katışkı konsantrasyonlarında birbirlerine çok yakın olduğu görülmektedir. Mevcut küçük farklar, ayırma voltajına ve katışkı konsantrasyonuna göre bir bağlılık

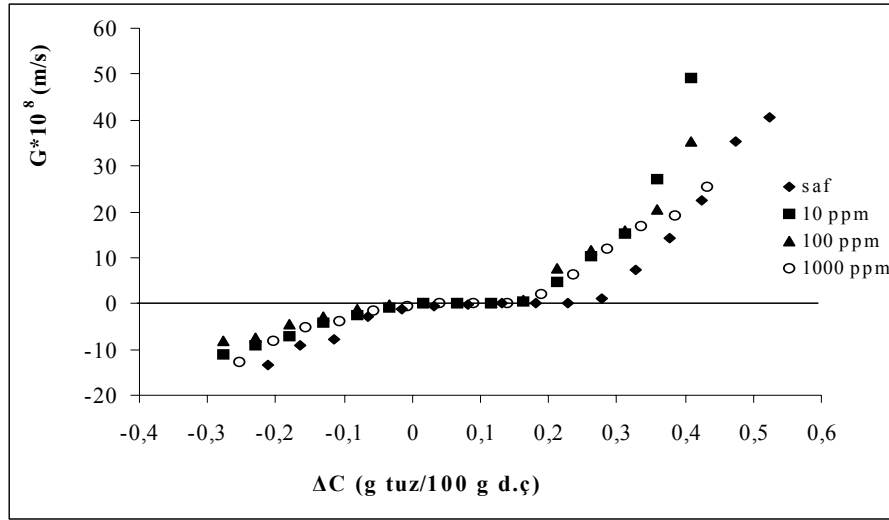
göstermemektedir. Şekil 5.38’ deki verilen grafiklerdeki aşırı soğuma değerleri (ΔT), çözünmenin başladığı sıcaklıklar temel alınarak aşırı doymunluk değerlerine (ΔC) dönüştürülmüş ve Şekil 5.39’ daki eğilimler ortaya çıkmıştır.



Şekil 5.39 : (-212+180) μm Boyutlu Farklı Ayırma Voltajlarında Ayrılan KCl Kristallerinin Tek Kristal Hücresinde, BaCl_2 Katışıklı Ortamdaki Büyüme Hızı-Aşırı Doymunluk Değişimlerinin Toplu Gösterimi
A) 10 ppm B) 100 ppm C) 1000 ppm

Büyüme bölgesinde görülen farklılıklar, ölü bölge genişliği farklarından kaynaklanmakta olup, bu farklılıklar giderildiğinde tüm katışkı konsantrasyonlarında yüzey potansiyelinden bağımsız büyüme elde edilmektedir.

Deneysel sonuçlar aşırı kristallerinin cinsi sabit tutularak ve katışkı konsantrasyonu değişken olarak yeniden düzenlenirse, BaCl_2 kristallerinin yaratacağı etkiyi saf ortamdaki değerlerle mukayese etmek mümkün olacaktır. Şekil 5.40, 1 kV’ da ayrılan KCl kristallerinin saf ortamdaki, 10, 100 ve 1000 ppm BaCl_2 katışkılı ortamlardaki büyüme ve çözünme hızlarını hep birlikte göstermektedir.



Şekil 5.40 : 1 kV’ da Ayrılan KCl Kristallerinin Saf Ortamdaki ve 10, 100, 1000 ppm BaCl_2 Katışkılı Ortamdaki Büyüme ve Çözünme Hızlarının Aşırı Doygunlukla Değişimleri

Şekil 5.40’ a göre, BaCl_2 katışkısı KCl’ ün çözünme hızını düşürmektedir. En düşük büyüme hızları 100 ppm BaCl_2 varlığında elde edilmiştir. Ancak 10 ve 1000 ppm’ deki sonuçların 100 ppm’ deki sonuçlara yakın olması böyle bir ayırımın varlığından bahsetmeye imkan vermemektedir.

5.10 Potasyum Klorürün Büyüme ve Çözünme Hız Davranışlarının Sodyum Klorür Varlığında İncelenmesi

(-212+180) μm boyut bölgesinde olan ve yüzey potansiyellerine göre ayrılmış KCl aşırı kristallerinin büyüme ve çözünme hızları, 10, 100 ve 1000 ppm NaCl varlığında ölçülmüştür. Bu grup deneylerin tümünde aynı KCl çözeltisi kullanılmıştır.

Deneyler sırasında belirlenen ölü bölge genişlikleri ile çözünme ve büyümenin başladığı sıcaklıklar Tablo 5.6’ da verilmiştir.

Tablo 5.6: (-212+180) μm Boyutlu KCl Kristallerinin NaCl Katışkısı Varlığında Ölçülen Büyüme ve Çözünme Davranışları

Katışkı Konsantrasyonu (ppm)	Uygulanan Voltaj (kV)	Çözünmenin Başladığı Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Büyümenin Başladığı Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Ölü Bölge Genişliği ($^{\circ}\text{C}$)
10	1	19,4	18,15	1,25
	3	19,4	18,2	1,2
	5	19,55	18,35	1,2
	9	19,65	18,45	1,2
	16	19,4	18,2	1,2
100	1	19,75	18,35	1,4
	3	19,7	18,45	1,25
	5	19,65	18,25	1,4
	9	19,7	18,40	1,3
	16	19,7	18,40	1,3
1000	1	20,15	18,65	1,50
	3	20,1	18,60	1,5
	5	20,2	18,95	1,25
	9	20,1	19,0	1,1
	16	20,05	18,75	1,3

Bu tablodan görülebileceği gibi, ölü bölge genişlikleri, saf ortamda elde edilenlere çok benzemekte olup, NaCl katışkısının ölü bölge genişliğine etkisi olmadığı sonucu çıkmaktadır. Aşırı doygunluk değerlerinin hesaplanmasında temel alınan çözünmenin başladığı sıcaklıklar NaCl konsantrasyonu arttıkça artmaktadır. Sodyum klorür katışkılı ortamdaki çözünme sıcaklıklarının katışkı konsantrasyonları ile değişimi, NH_4Cl ve BaCl_2 katışkılı ortamlardaki değişimlerden farklı bulunmuştur. Çözünürlüğün katışkı konsantrasyonu ile sürekli artışı, ortak iyon etkisinin doğal sonucudur. Ortak anyon olan Cl^- iyonunun yüzey potansiyelini etkileyerek çözünürlükte değişim yaratmasını 10 ppm' den yüksek NaCl konsantrasyonları için belirlemek mümkün değildir. Buna göre NaCl katışkısı, ya KCl' ün yüzey potansiyelini değiştirmemekte, ya bu değişim 10 ppm' in altında gerçekleşmekte veya farklı bir fiziksel olay büyüme davranışını etkilemektedir. 10 ppm' in altındaki NaCl katışkısının yüzey potansiyeline etkisinin olup olmadığı kristal büyüme davranışlarından daha net olarak belirlenebilir.

Şekil 5.41, 1 kV' da ayrılmış KCl kristallerinin farklı konsantrasyonlarda NaCl katışkısı içeren KCl çözeltilerine nükleasyon olmaksızın verilebilen en yüksek aşırı doygunluklardaki büyüme davranışlarını göstermektedir. Şekil 5.41' e sıcaklık etkisinin de görülebilmesi için daha düşük aşırı doygunluklardaki büyüme şekilleri de eklenmiştir. Bu büyüme şekilleri saf ortamdakilerle karşılaştırılırsa, yüzey nükleasyonu sonucu oluşan iplikçikler halindeki büyümenin 1 kV' da ayrılan KCl

kristalleri için tamamen bastırıldığı ortaya çıkar. Buna karşılık dentritik büyüme tüm aşırı doygunluklarda gözlenmiştir.

$T = 17,4\text{ }^{\circ}\text{C}, \quad \Delta C = 0,3272\text{ (g tuz/100g d.ç)}$					
10 ppm					
	t = 0	t = 5	t = 10	t = 15	t = 20
$T = 17,7\text{ }^{\circ}\text{C}, \quad \Delta C = 0,3354\text{ (g tuz/100g d.ç)}$					
100 ppm					
	t = 0	t = 5	t = 10	t = 15	t = 20
$T = 18,0\text{ }^{\circ}\text{C}, \quad \Delta C = 0,3517\text{ (g tuz/100g d.ç)}$					
1000 ppm					
	t = 0	t = 5	t = 10	t = 15	t = 20
1 kV' da Ayrılan KCl Kristalleri					

$T = 17,7\text{ }^{\circ}\text{C}, \quad \Delta C = 0,2781\text{ (g tuz/100g d.ç)}$					
10 ppm					
	t = 0	t = 5	t = 10	t = 15	t = 20
$T = 18,0\text{ }^{\circ}\text{C}, \quad \Delta C = 0,2863\text{ (g tuz/100g d.ç)}$					
100 ppm					
	t = 0	t = 5	t = 10	t = 15	t = 20
$T = 18,3\text{ }^{\circ}\text{C}, \quad \Delta C = 0,3027\text{ (g tuz/100g d.ç)}$					
1000 ppm					
	t = 0	t = 5	t = 10	t = 15	t = 20
1 kV' da Ayrılan KCl Kristalleri					

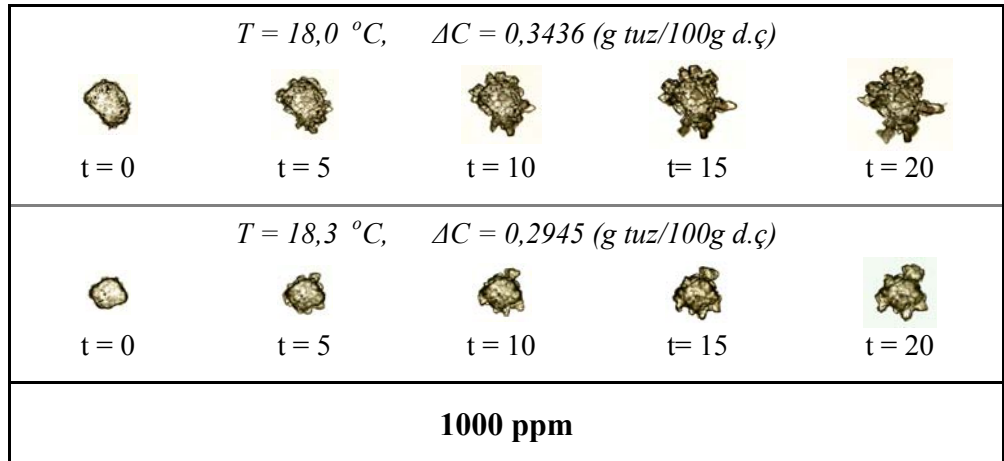
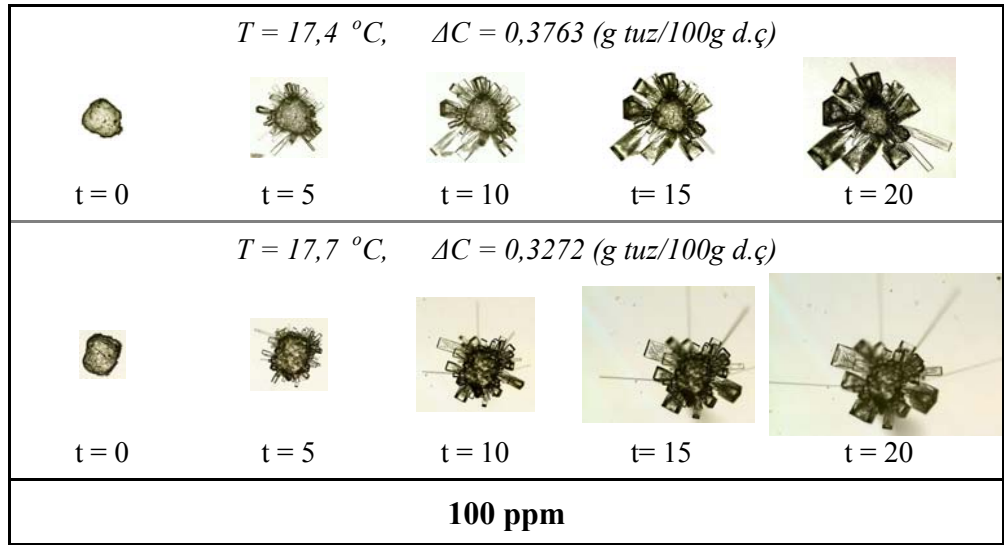
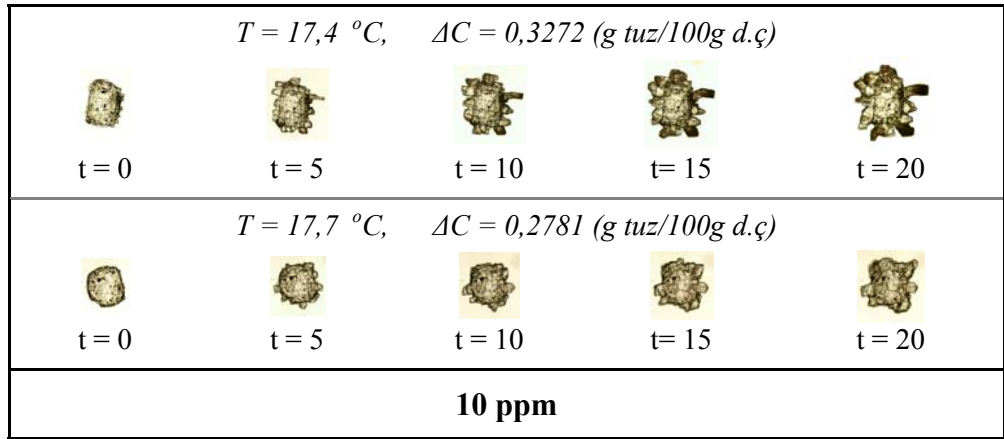
Şekil 5.41 : (-212+180) µm Boyutlu 1 kV' da Ayrılan KCl Kristallerinin 10, 100 ve 1000 ppm NaCl Katışıklı Ortamlardaki Büyüme Hız Ölçümlerinde Oluşan Kristal Fotoğrafları (t;süre, dakika)

Şekil 5.41’ deki üç farklı katışkı konsantrasyonlarındaki deney sıcaklıkları farklı gözükmesine rağmen Tablo 5.6’ daki çözünmenin başladığı sıcaklıklarda göz önüne alınırsa, verilen aşırı doymunluk değerlerinin aynı olduğu ortaya çıkar. Kristal şekillerine bakılarak NaCl katışkı konsantrasyonu arttıkça büyüme hızının yükseldiği belirlenmiştir. İplikçik halindeki büyümenin 10 ppm NaCl katışkısında ortadan kalkması yüzey potansiyelinin 10 ppm’ in altında kontrol altına alındığına işaret etmektedir. Ancak bu yorum şekli aşağıda açıklanacağı gibi, farklı voltajlarda ayrılan kristallerin büyüme davranışı ile uyumlu olmayıp sadece verilebilen aşırı doymunluğun daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır.

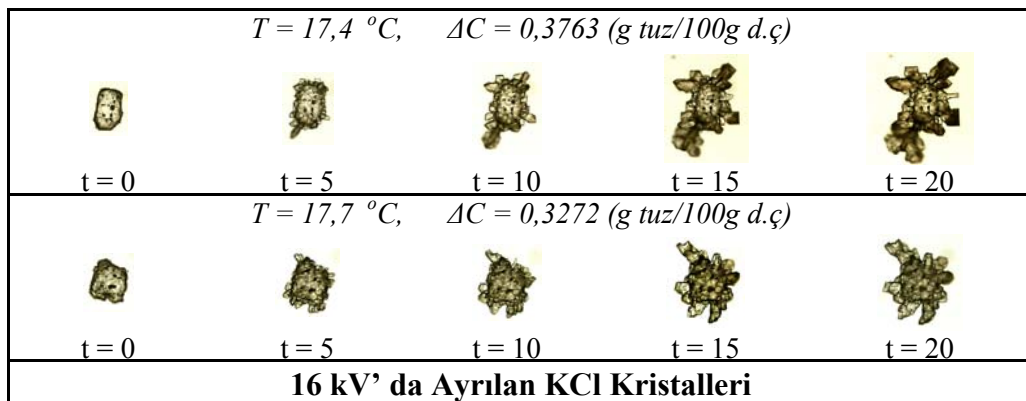
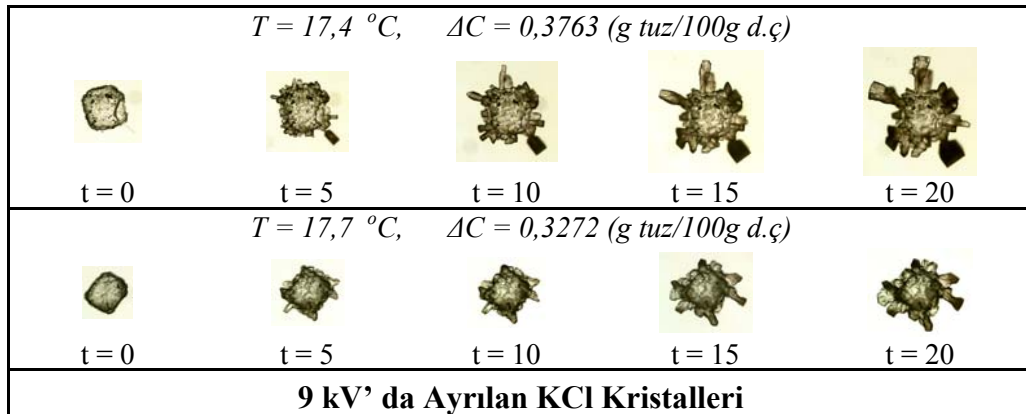
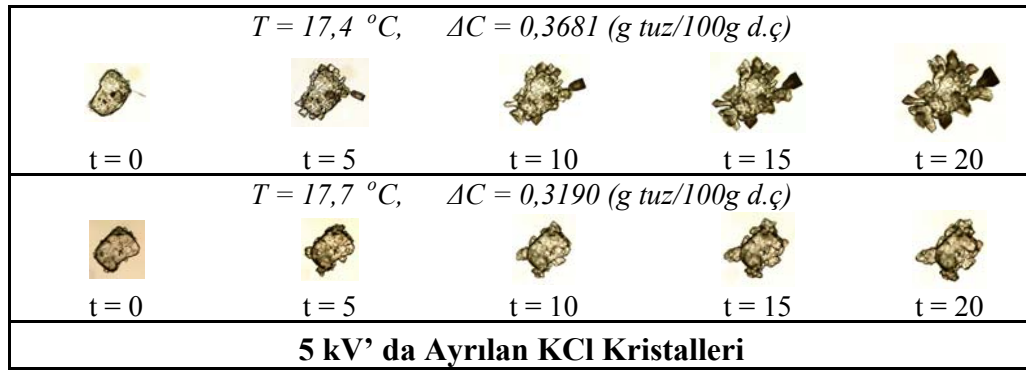
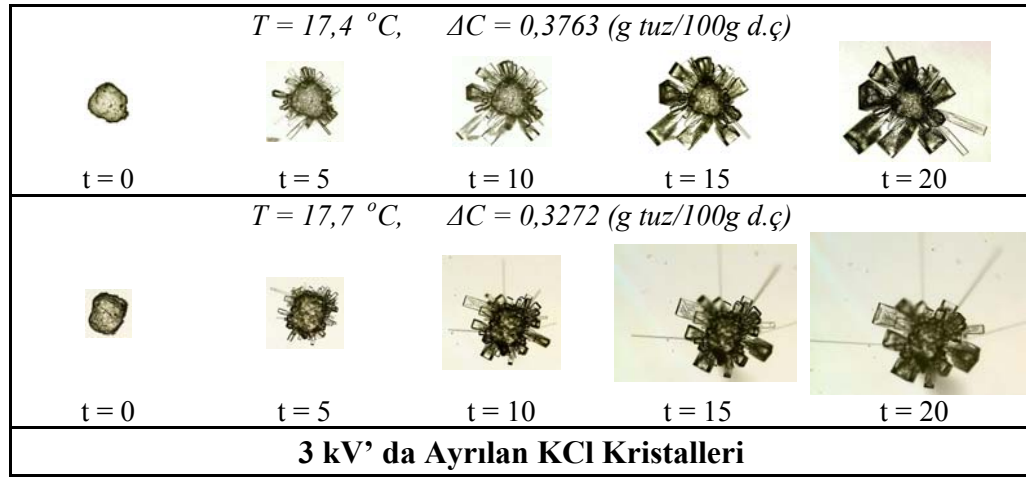
1 kV’ da ayrılan KCl kristallerinde görülen büyüme davranışı beklenenin aksine 3 kV’ da ayrılan KCl kristallerinde görülmemiştir. Şekil 5.42, 3 kV’ da ayrılan KCl kristallerinin büyüme davranışlarını göstermektedir. 10 ppm NaCl katışkılı ortamda büyüme şekli 1 kV’ da ayrılanlara benzemesine rağmen, 100 ppm NaCl varlığında hem verilebilecek aşırı doymunluk değeri artmış hem de farklı bir büyüme şekli ile karşılaşmıştır. Bu durumda, yüzeye dik olarak büyüyen hemen hemen düzgün dikdörtgen şekilli ve şeffaf görünümlü plakalar oluşmuştur. Aşırı doymunluk düşürülmesine rağmen yine aynı davranışla karşılaşmıştır. Buna karşılık, 1000 ppm NaCl varlığında hem verilebilecek aşırı doymunluk değeri tekrar düşmüş hem de büyüme 10 ppm NaCl varlığındaki duruma dönmüştür. 100 ppm’ deki şeffaf plakalı büyüme nedeniyle kullanılan aşı kristalinin ana gövdesinin büyümesi ölçülebilmektedir. Ölçüm sonuçları büyümenin ana gövdeden olmadığını göstermiştir. Bu büyüme davranışına daha yüksek voltajlarda ayrılan kristallerde rastlanmamıştır.

Şekil 5.43’ de 100 ppm NaCl katışkılı ortamdaki, 3, 5, 9, ve 16 kV’ larda ayrılan KCl kristallerinin aynı sıcaklıklardaki büyüme davranışları gösterilmiştir. Yüksek voltajlarda ayrılan kristallerde de çözeltiye verilebilecek aşırı doymunluklar, 3 kV’ da ayrılanlara benzer olarak 1 kV’ da ayrılanlardan daha yüksek olmuştur. Ancak bunlarda az sayıda da olsa iplikçik şeklinde büyümeye rastlanılmıştır. Bu davranış şeklini açıklamak için NaCl’ ün, KCl’ ün MBG’ ne etkisini göz önüne almak gerekir.

Şekil 5.6’ ya göre, NaCl katışkısı 100 ppm’ e kadar metastabil bölgeyi daraltmakta, daha yüksek konsantrasyonlarda ise genişletmektedir. Homojen ortamda elde edilen bu MBG’ lerinin KCl kristalleri varlığında daha da daralması beklenir. Gerçekte gözlenen büyüme davranışı, öncelikle MBG’ ndeki değişimden kaynaklanmaktadır.

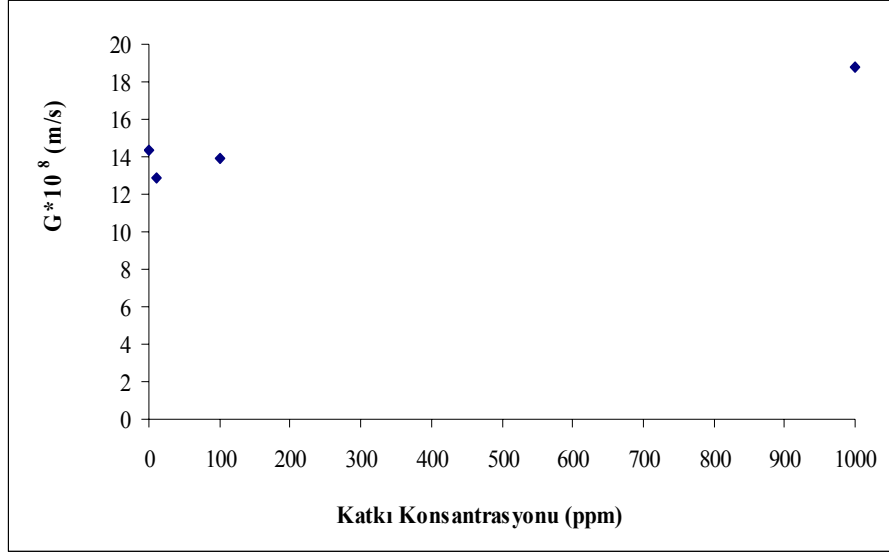


Şekil 5.42 : $(-212+180)\text{ }\mu\text{m}$ Boyutlu 3 kV' da Ayrılan KCl Kristallerinin 10, 100 ve 1000 ppm NaCl Katışıklı Ortamlardaki Büyüme Hız Ölçümlerinde Oluşan Kristal Büyümesine Ait Fotoğraflar (t;süre, dakika)



Şekil 5.43 : (-212+180) μm Boyutlu 3 kV' da Ayrılan KCl Kristallerinin 100 ppm NaCl Katışkılı Ortamlardaki Büyüme Hız Ölçümlerinde Farklı Voltajlarda Ayrılan Kristallere Ait Büyüme Fotoğrafları (t;süre, dakika)

10 ppm NaCl varlığında yüzey nükleasyonu nedeniyle oluşan ipliksi büyüme şeklinin ortaya çıkmaması yeteri aşırı doygunluğun verilmemesinden kaynaklanmaktadır. Bu etkiyi daha net görebilmek için, Şekil 5.44’ de saf ortamdaki ve NaCl katışkılı ortamlardaki büyüme hızları yaklaşık aynı aşırı doygunlukta olacak şekilde çizilmiştir.

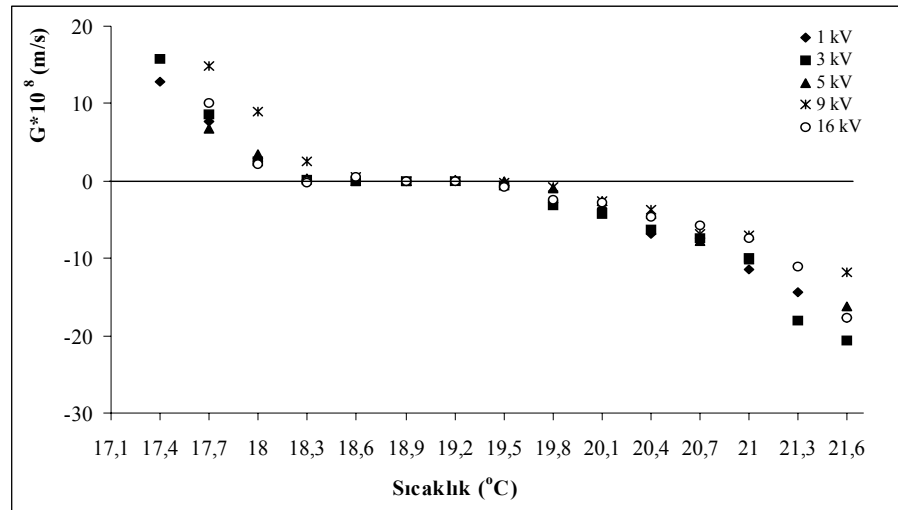


Şekil 5.44 : (-212+180) μm Boyutlu KCl Kristallerinin Saf Ortamdaki ve Farklı Konsantrasyonlarda NaCl Katışkılı Ortamlardaki Yaklaşık Aynı Aşırı Doygunluklardaki Büyüme Hızları

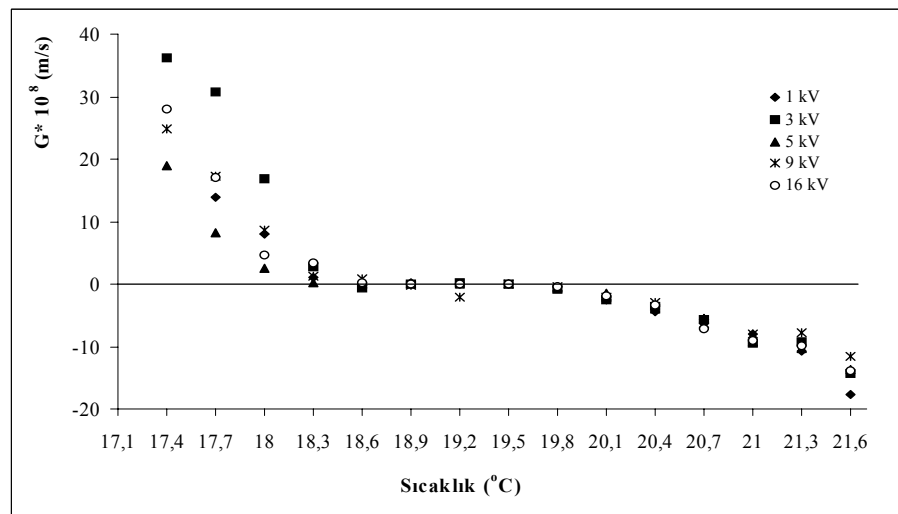
Bu şekilden görüleceği gibi, büyüme hızları fazla farklılık göstermemektedir. 3 kV’ da ayrılan kristallerdeki büyüme şeklinin ve verilebilecek aşırı doygunluğun 1 kV’ da ayrılanlardan farklı olması MBG’ nin yüzey potansiyeliyle de ilişkili olduğuna işaret etmektedir. Şekil 5.43’ deki kristal büyüme davranışlarına göre, 3 kV’ da ayrılan kristallerin yüzey potansiyelinin 100 ppm NaCl varlığında hala nötralize edilemediği, buna karşılık daha yüksek voltajlarda ayrılan ve düşük yüzey potansiyelli olan kristallerin yüzey potansiyelleri nötralize edilmiş görünümündedir. Buna karşılık 1000 ppm NaCl varlığında tüm büyümeler dentritik yapıda olup, ipliksi büyümelere rastlanmamıştır. 3 kV’ da rastlanan büyüme davranışı, Na^+ iyonunun da büyüme şeklinde etkili olduğunu göstermesine rağmen NaCl varlığındaki büyüme, NH_4Cl ve BaCl_2 ’ lü ortamlardaki büyümeye benzemektedir. Diğer bir tanımla KCl kristallerinin yüzey potansiyeli 10–100 ppm bölgesindeki ortak anyonlu madde katışkısıyla nötralize edilerek büyüme davranışı kontrol edilebilmektedir.

Şekil 5.45, farklı voltajlarda ayrılan KCl kristallerinin NaCl katışkılı ortamlardaki büyüme ve çözünme hızlarını sıcaklığın fonksiyonu olarak göstermektedir.

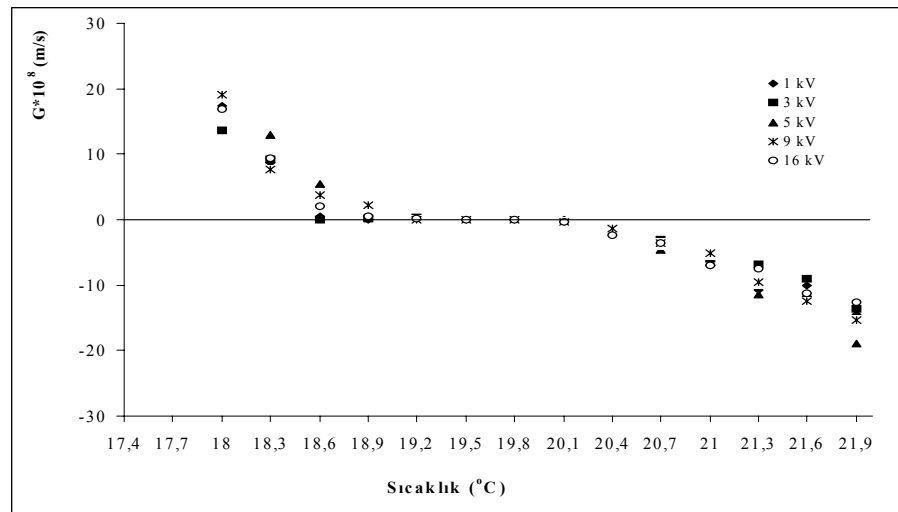
A)



B)

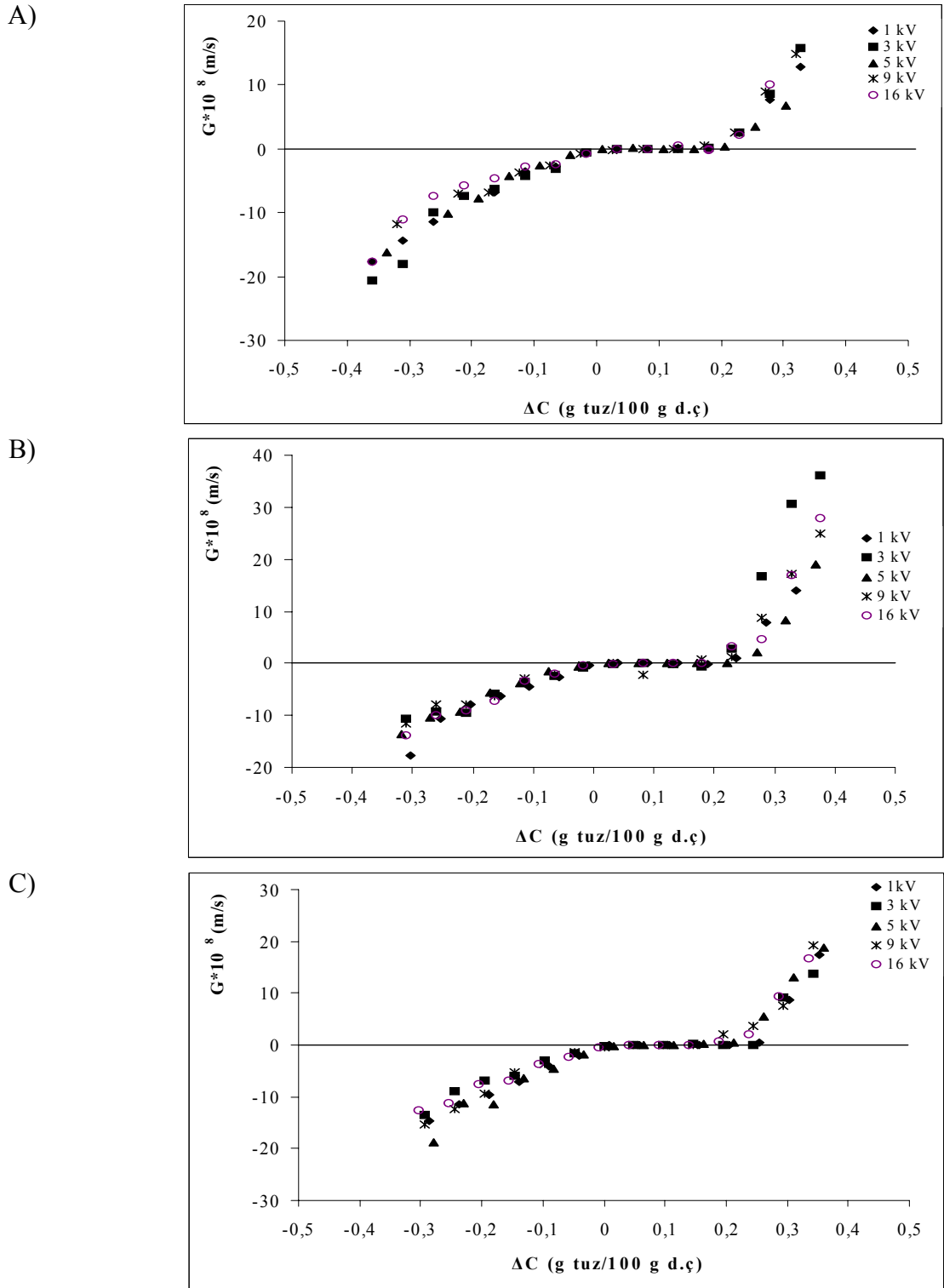


C)



Şekil 5.45 : (-212+180) μ m Boyutlu Farklı Ayırma Voltajlarında Ayrılan KCl Kristallerinin Tek Kristal Hücresinde, NaCl Katışıklı Ortamda Ölçülen Büyüme Hızlarının Sıcaklıkla Değişiminin Toplu Olarak Gösterimi
A) 10 ppm B) 100 ppm C) 1000 ppm

Çözünmenin başladığı sıcaklık temel alınarak hesaplanan aşırı doymunluk ve doymamışlık değerlerine göre büyüme hızı değişimleri ise Şekil 5.46’ da verilmiştir.



Şekil 5.46 : (-212+180)µm Boyutlu Farklı Ayırma Voltajlarında Ayrılan KCl Kristallerinin Tek Kristal Hücresinde, NaCl Katışkılı Ortamda Ölçülen Büyüme Hızlarının Aşırı Doymunlukla Değişimlerinin Toplu Olarak Gösterimi
A) 10 ppm B) 100 ppm C) 1000 ppm

Şekil 5.46' dan izlenebileceği gibi, hem büyüme hem de çözünme hızlarının ΔC ile değişimi eğriseldir. Özellikle çözünme hızının ΔC ile eğrisel değişmesi, çözünmenin sadece difüzyon olayıyla değil, yüzey olaylarıyla da kontrol edildiğini göstermektedir. Çözünme hızlarının yüzey potansiyelleri ile değişiklik göstermesi de bu sonucu doğrulamaktadır. 10 ppm NaCl katışkılı ortamdaki en düşük çözünme hızları ve en yüksek büyüme hızları 9 ve 16 kV' da ayrılan kristaller için belirlenmiştir. Düşük yüzey potansiyelli kristallerin yüzey potansiyellerinin daha düşük NaCl katışkısında nötralize edilmesi beklenen bir durumdur. Çözünme bölgesindeki hız saçılımı 100 ppm NaCl varlığında azalırken 1000 ppm NaCl varlığında tekrar artmıştır. Bu sonuçlar, yüzey potansiyelinin 100 ppm seviyesinde nötralize edildiğini, 1000 ppm' de ise ters yüklü potansiyele dönüştüğünü göstermektedir. Buna karşılık, büyüme hızları verilebilecek aşırı doygunluğun yükselmesi nedeniyle 100 ppm NaCl katışkısında daha yüksek değerlere erişebilmiştir. Bu katışkı konsantrasyonlarında 3 kV' da ayrılan KCl kristallerinin çok yüksek büyüme hızı vermesi Şekil 5.43' deki büyüme davranışı nedeniyledir.

6. TOPLU SONUÇLAR

Kristal büyümesi ve çözünmesi üzerine ortak iyonlu katkıların etkilerinin incelendiği bu çalışmada; $(-212+180)$ μm boyut bölgesinde olan ve elektrostatik ayırıcı yardımıyla yüzey potansiyellerine göre sınıflandırılmış potasyum klorür kristalleri kullanılmıştır. Deneyler, saf ortamda ve ortak katyon/anyon içeren katkı maddelerinin varlığında metastabil bölge genişlikleri ve durgun ortam tek kristal hücresinde büyüme ve çözünme hızları ölçülerek gerçekleştirilmiştir. Ortak katyon içeren katkı maddeleri, KNO_3 , CH_3COOK ve K_2SO_4 , ortak anyon içeren katkı maddeleri ise NH_4Cl , BaCl_2 ve NaCl olarak seçilmiştir. Katkılı ortamlardaki deneyler, ortak anyon veya katyon eşdeğeri 10, 100 ve 1000 ppm olacak şekilde üç farklı katkı konsantrasyonunda yapılmıştır.

Deneylerde kullanılan KCl aşırı kristalleri, elektrostatik ayırıcıda sırasıyla, 1, 3, 5, 9, ve 16 kV' larda ayırma voltajları uygulanarak yüzey potansiyellerine göre sınıflandırılmışlardır. Elektrostatik ayırıcıda yapılan bu ayırmanın tekrarlanabilir olduğu ve kristal boyutu büyüdükçe yüzey potansiyelinin arttığı tespit edilmiştir.

Saf ortamda ve katkılı ortamlarda yürütülen deneylerden elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Metastabil bölge genişliği ölçüm sonuçları, ortak katyon taşıyan katkı maddeleri için; K_2SO_4 katkısının MBG' ni artırdığını, CH_3COOK katkısının MBG üzerine pek etki etmediğini ve KNO_3 katkısının ise MBG' ni daralttığını göstermiştir. Ortak anyonlu katkı maddeleri ise, MBG' ni konsantrasyon arttıkça önce daraltmakta, ardından tekrar artırmaktadır. Yüzeye seçimli olarak adsorbe olmuş iyonla benzer yüke sahip katkı maddelerinin yüzey yükünü daha da artırarak MBG' ni daha da artırması, bu yükü düşüren katkı maddelerinin ise yüzey yükü sıfır oluncaya kadar MBG' ni azaltması ve yüzeye ters yük vermesi durumunda yeniden artırması beklenen bir durumdur. Bu bakımdan MBG deney sonuçları yüzeye seçimli olarak adsorbe olan iyonun K^+ iyonu olduğunu göstermiştir. Ortak anyonlu katkıların MBG' ne benzer şekilde etki etmelerine rağmen, etkinin farklı katkı konsantrasyonlarında görülmesi, ortak olmayan iyonun da etkisinin olduğunu göstermiştir.

Durgun ortam tek kristal hücresinde ve saf ortamda yapılan deneylerde, kristallerin sahip oldukları yüzey potansiyellerinin de fonksiyonu olan bir ölü bölgenin varlığı ve yüzey nükleasyonundan kaynaklandığı düşünülen yüzeyden fışkıran iplikçikler şeklinde büyüme davranışı ile karşılaşılmıştır. Potasyum klorür gibi kararlı bir maddede ölü bölgenin oluşum sebebi hakkında kesin bir varlığa varılamamıştır. Bununla birlikte, büyüme bölgesinde olduğu tespit edilen bu ölü bölge oluşumunun, yüzeye seçimli olarak adsorbe olan K^+ iyonundan veya $KCl - H_2O$ sistemindeki OH^- iyonlarının safsızlık etkisinden de kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Potasyum klorür kristallerinde görülen farklı davranış şeklinin ise, belirli bir aşırı doymunluk değerinin üzerine çıkılmasıyla etkin hale geldiği ve yüzey yükünün azalmasına bağlı olarak yüzeyden fışkıran iplikçiklerin sayısının azaldığı tespit edilmiştir.

Ortak katyon içeren potasyum nitrat katkısı varlığındaki deneylerde, saf ortama benzer olarak ölü bölge oluşumu ve ipliksi yapıda büyümenin varlığı tespit edilmiştir. Düşük katkı konsantrasyonlarının, potasyum klorürün çözünürlüğünü fazla etkilemediği, artan katkı konsantrasyonuyla birlikte çözünürlüğün arttığı da tespit edilmiştir. Artan katkı konsantrasyonuyla birlikte ortaya çıkan bir diğer durum, iplikçikler halindeki büyüme davranışının bastırıldığı ve çözünmede saçılımın daha belirgin hale geldiğidir. Ortak iyon nedeniyle çözünürlük sıcaklığında beklenenin aksine bir düşüşün olması ve artan katkı konsantrasyonuyla birlikte büyüme davranışındaki değişiminin, ortak olmayan NO_3^- iyonunun kristal yüzeyine adsorbe olması ve bu yolla K^+ iyonları tarafından kontrol edilen yüzey potansiyelini düşürmesinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

Potasyum asetat katkılı ortamdaki büyüme davranışlarının saf ortama benzer olarak düşük aşırı doymunluklarda dentritik yapı, artan katkı konsantrasyonuyla birlikte ipliksi yapıda büyüme şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Yine saf ortama benzer olarak ölü bölge oluşumunun daralmasına rağmen devam ettiği de bulunmuştur. Elde edilen bu sonuçlar yüzey potansiyelini kontrol eden iyonun K^+ iyonu olması durumunda beklentilerle uyum içerisindedir.

Potasyum sülfat katkılı ortamda yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar da, saf ortamdakilerle uyum içerisindedir. Artan aşırı doymunlukla birlikte ortaya çıkan ipliksi büyüme davranışı ve nispeten daralmasına rağmen ölü bölgenin varlığı tespit edilmiştir. Tüm bu sonuçlar ortak katyonlu katkılardan beklentilerimizle uyum içerisindedir.

Metastabil bölge ölçüm sonuçları ile KNO_3 , CH_3COOK ve K_2SO_4 varlığındaki kristal büyüme ve çözünme hızı ölçüm sonuçları, yüzey potansiyelinin K^+ iyonu tarafından kontrol edildiğini göstermiştir. Ortak anyonlu katkılarla yapılan deneylerde, KCl kristal yüzeylerinde seçimli K^+ iyonu adsorpsiyonu sebebiyle oluşan yüzey potansiyelinin bu tür katkıların varlığında değiştirilip değiştirilemeyeceği kontrol edilmiştir. Ortak anyonlu katkılardan beklentimiz, KCl ' ün yüzey potansiyelini başlangıçta azaltmaları, ardından nötralize etmeleri ve ters yük vererek tekrar artırmalarıdır. Ortak anyonlu katkı maddeleri olarak NH_4Cl , BaCl_2 ve NaCl seçilmiş olup durgun ortam tek kristal ölçüm sisteminde büyüme ve çözünme hız ölçümleri yapılmıştır.

Amonyum klorür katkısı varlığında yapılan deneylerde, 100 ppm katkı konsantrasyonu civarında yüzey potansiyelinin nötralize edildiği, 1000 ppm katkı konsantrasyonunda ise yüzey potansiyelinin yön değiştirdiği tespit edilmiştir. Amonyum klorür katkılı ortamda elde edilen bir diğer sonuç, ölü bölge oluşumunun saf ortama kıyasla bölge genişliğinin daralmasına rağmen varlığını sürdürmesidir.

Baryum klorür katkılı ortamda yapılan deneylerde, 10 ppm katkı konsantrasyonu civarında yüzey potansiyelinin nötralize edildiği, artan katkı konsantrasyonu ile birlikte yüzey potansiyelinin yön değiştirdiği tespit edilmiştir. Bu sonuç NH_4Cl katkılı ortamda elde edilen sonuçla benzer olmasına rağmen, etkinin farklı katkı konsantrasyonlarında ortaya çıkmış olması, bu değişimde ortak olmayan iyonların da etkili olduğunu göstermektedir. Baryum klorür katkılı ortamda ölü bölge oluşumunun varlığını devam ettirdiği ve artan katkı konsantrasyonu ile birlikte saf ortama nazaran bir daralmanın ortaya çıktığı tespit edilmiştir.

Sodyum klorür katkılı ortamda yapılan deneylerde, katkı maddesinin KCl ' ün ölü bölge genişliği üzerine etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Sodyum klorür katkısının yüzey potansiyelini 10–100 ppm aralığındaki katkı konsantrasyonunda nötralize ettiği, artan katkı konsantrasyonu ile birlikte yüzey potansiyelinin yön değiştirdiği tespit edilmiştir. Sodyum klorür katkısının KCl ' ün MBG' ni değiştirmesi sebebiyle verilebilecek aşırı doygunluk değerleri düştüğünden kristal büyüme hızları saf ortama nispetle daha az bulunmuştur. Sodyum klorür katkılı ortamda elde edilen sonuçlar, ortak anyonlu diğer katkıların varlığında elde edilenlerle uyum içerisindedir.

Yapılan bu çalışma, spesifik iyon adsorpsiyonu veya desorpsiyonu neticesinde oluşan yüzey potansiyelinin, ortak iyonlu katkılarla kontrol edilebileceğini göstermesi bakımından son derece önemlidir. Söz konusu etkinin genelleştirilebilmesi için farklı maddelerle de çalışılmalı, ayrıca ortak iyonların yanında ortak olmayan iyonların etkilerini de dikkate alarak deneysel çalışmalar yapılmalıdır.

KAYNAKLAR

- [1] **Sayan, P.**, 1995. Polielektrolitlerin borik asit kistalizasyonuna etkisi, *Doktora tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [2] **Titiz, S.**, 1995. Sodyum perborat kristalizasyonuna polielektrolitlerin etkisi, *Doktora tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [3] **Şahin, Ö.**, 1998. Yüzey şarjının kristalizasyon kinetiğine etkisi, *Doktora tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [4] **Göllü, E.**, 1999. Amonyum perkloratın kristalizasyonuna yüzey yükünün etkisi, *Yüksek Lisans Tezi tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [5] **İlyaskarov, A.**, 2002. Elektriksel yüzey potansiyelinin kristalizasyon süreci üzerine etkisi, *Doktora tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [6] **Kuşkay, B.**, 2002. Potasyum bikromatin kristal büyümesine ortak iyon etkisi, *Yüksek Lisans Tezi tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [7] **Giulietti, M., Seckler, M. M., Derenzo, S., Ré, M. I. and Cekinski, E.**, 2001. Industrial crystallization and precipitation from solutions: State of the technique, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **18**, 4, 423-440.
- [8] **Tavare, S. N.**, 1995. Industrial Crystallization Process Simulation Analysis and Design, Plenum Pres, New York.
- [9] **Mullin, J.W.**, 1993. Crystallisation, Butterworth – Heinemann, London.
- [10] **Ulrich, J.**, 1989. Growth rate dispersion- a review, *Cryst. Res. Technol.*, **24**, 3, 249-257.
- [11] **Berglund, K.A.**, 1986. Summary of recent research on growth rate dispersion on contact nuclei, *Chemical Engineering Commun.*, **41**, 357.
- [12] **Tavare, N.S. and Garside, J.**, 1981. The characterization of growth dispersion, *8th Symposium on Industrial Crystallization*, Budapest, Hungary, September 28-30.

- [13] **Human, H.J., Enkevort, W.J.P. and Bennema P.**, 1981. Spread in growth rates of the {111}, {100} and {110} faces of potash alum growing from aqueous solution, *8th International Symposium of Industrial Crystallization*, Budapest, Hungary, September 28-30.
- [14] **Janse, A. H. and De Jong E. J.**, 1978. Growth and Growth dispersion, *7th International Symposium of Industrial Crystallization*, Warsaw, Poland, September 25-25.
- [15] **Offerman, H. and Tulke, A.**, 1993. Experimental results and its consequences for the modelling of the crystal growth rate dispersion, *12th Symposium on Industrial Crystallization*, Warsaw, Poland, September 21-23.
- [16] **Fabian, J. and Ulrich, J.**, 1993. Dissolution; a two step process-presentation of experimental evidence, *12th Symposium on Industrial Crystallization*, Warsaw, Poland, September 21-23.
- [17] **Riegeer, P.H.**, 1994. *Electrochemistry*, 2nd Ed., Chapman & Hall Inc., London.
- [18] **Al – Jibbouri, S.**, 2002. Effects of Additives in Solution Crystallization, *PhD Thesis*, Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg, Germany.
- [19] **Kitaharo, A. and Watanabe, A.**, 1984. *Electrical Phenomena at Interfaces*, Marcel Dekker Inc., New York and Basel.
- [20] **Hiemstra, T. and van Riemsdijk, W.H.**, 1996. Surface structural approach to ion adsorption: The charge distribution (CD) model, *Journal of Colloid and Interface Science*, **179**, 488-508.
- [21] **Kubota, N.**, 2001. Effect of impurities on the growth kinetics of crystals, *Cryst. Res. Technol.*, **36**, 8-10, 749-769.
- [22] **Delineshev, Sv. P.**, 1998. Growth of crystals in presence of impurities. A hypothesis based on a kinetic approach, *Cryst. Res. Technol.*, **33**, 6, 891-897.
- [23] **Sangwal, K.**, 1996. Effect of impurities on crystal growth processes, *Prog. Crystal Growth and Charact.*, **32**, 3-43.
- [24] **Veintemillas-Verdaguer, S.**, 1996. Chemical aspects of the effect of impurities in crystal growth, *Prog. Crystal Growth and Charact.*, **32**, 75-109.
- [25] **Nývlt, J. and Ulrich, J.**, 1995. *Admixtures in Crystallization*, 1st ed., VCH Publisher, New York.
- [26] **Davey, R. J.**, 1981. The role of additives in precipitation processes, *8th Symposium on Industrial Crystallization*, Budapest, Hungary, September 28-30.

- [27] **Buckley, H.E.**, 1951. *Crystal Growth*, Wiley, New York.
- [28] **Konarı, T.**, 1991. Borik asit büyüme kinetiğine elektriksel alan ve safsızlıkların etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [29] **Botsaris, G.D.**, 1976. Secondary Nucleation-A Review, in, *Industrial Crystallization*, pp.3-23, Eds. Mullin, J.W., Plenum Press, New York.
- [30] **Denk, E.G. and Botsaris, G.D.**, 1972. Fundamental studies in secondary nucleation from solution, *J. Crystal Growth*, **13/14**, 493-499.
- [31] **Potapenko, S.Yu.**, 1993. Moving step through impurity fence, *J. Crystal Growth*, **133**, 1-2, 147-154.
- [32] **Leubner, I.H.**, 1987. Crystal formation (nucleation) in the presence of growth restrainers, *J. Crystal Growth*, **84**, 3, 496-502.
- [33] **Lacmann, R.**, 1990. Crystallization with two components, *11th Symposium on Industrial Crystallization*, Munich, Germany, september 18-20.
- [34] **Davey, R. J.**, 1976. The effect of impurity adsorption on the kinetics of crystal growth from solution, *J. Crystal Growth*, **34**, 109-119.
- [35] **Myerson, A. S.**, 2002. *Handbook of Industrial Crystallization*, 2th ed., Butterworth – Heinemann, London.
- [36] **Kubota, N. and Mullin, J. W.**, 1995. A kinetic model for crystal growth from aqueous solution in the presence of impurity, *J. Crystal Growth*, **152**, 203-208.
- [37] **Kubota, N., Yokota, M. and Mullin, J. W.**, 1997. Supersaturation dependence of crystal growth in solutions in the presence of impurity, *J. Crystal Growth*, **182**, 86-94.
- [38] **Kubota, N.**, 2001. Effect of impurities on the growth kinetics of crystals, *Cryst. Res. Technol.*, **36**, no:8-10, 749-769.
- [39] **Sangwal, K. and Mielniczek-Brzóska, E.**, 2001. On the Effect of Cu(II) Impurity on the Growth Kinetics of Ammonium Oxalate Monohydrate Crystals from Aqueous Solutions, *Cryst. Res. Technol.* **36**, 8-10, 837–849.
- [40] **Sangwal, K. and Mielniczek-Brzóska, E.**, 2002. Effect of Cr(III) ions on the growth kinetics of ammonium oxalate monohydrate crystals from aqueous solutions *J. Crystal Growth*, **242**, 421–434.
- [41] **Kubota, N., Yokota, M. and Mullin, J. W.**, 2000. The combined influence of supersaturation and impurity concentration on crystal growth, *J. Crystal Growth*, **212**, 480-488.

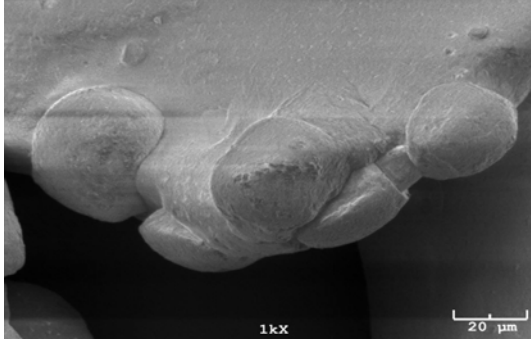
- [42] **Potapenko, S.Yu.**, 1993. Threshold for step percolation through impurity fence, *J. Crystal Growth*, **133**, 1-2, 141-146.
- [43] **Cleas, F. H., Liber, J. and Vanassche, W.**, 1973. Crystal habit modification of AgCl by impurities determining solvation, *J. Photographic Science*, **21**, 39-50.
- [44] **Van Panhuys-Sigler, M., Hartman, P. and Woensdregt, C. F.**, 1988. Habit changes of PbCl₂ caused by growth from pure aqueous solution and the effect of KCl, NH₄Cl, CdCl₂ and HCl as additives, *J. Crystal Growth*, **87**, 554-560.
- [45] **Boistelle, R. and Simon B.**, 1974. Épitaxies de CdCl₂, 2NaCl, 3H₂O sur les faces (100), (110) et (111) des cristaux 45 de chlorure de sodium, *J. Crystal Growth*, **26**, 1, 140-146.
- [46] **Al-Jibbouri, S. and Ulrich, J.**, 2001. The influence of impurities on crystallization kinetics of sodium chloride, *Cryst. Res. Technol.*, **36**, 12, 1365-1375.
- [47] **Lian, L., Tsukamoto, K. and Sunagawa, I.**, 1990. Impurity adsorption and habit changes in aqueous solution grown KCl crystals, *J. Crystal Growth*, **99**, 150-155.
- [48] **Al-Sabbagh, A., Mignon, D. Offermann, H.**, 1996. Kinetics and impurity uptake in various multicomponent systems, *13th Symposium on Industrial Crystallization*, Toulouse, France, September 16-19.
- [49] **Fernandes, M. C., Avelino, A. and Farelo, M. F.**, 1996. NaCl crystallization kinetics in the presence of KCl and NH₄Cl, *13th Symposium on Industrial Crystallization*, Toulouse, France, September 16-19.
- [50] **Hirota, S., Fukui, K., Nakajima, M.**, 1987. The effect of additive on KDP crystal growth, *10th Symposium on Industrial Crystallization*, Bechyne, Czechoslovakia, September 21-25.
- [51] **Koenig, A., Emons, H. H. and Nyvlt, J.**, 1987. The influence of sodium chloride on driving force of the crystallization of potassium chloride from aqueous solutions at 25°C, *Cryst. Res. Technol.*, **22**, 1, 13-19.
- [52] **Lacmann, R., Mittmann, M., Walter, M., Schaper, A., Bozkurt, H.**, 1987. Influence of impurities on the crystallization of KCl, *10th Symposium on Industrial Crystallization*, Bechyne, Czechoslovakia, September 21-25.
- [53] **Lacmann, R., Behrens, M., Herden, A., Mayer, C. and Schröder, W.**, 1993. The influence of additives on crystallization-Experiments, structural considerations and evaluation of literature, *12th Symposium on Industrial Crystallization*, Warsaw, Poland, September 21-23.

- [54] **Standan, A., Herman, F. M., McKETTA JR, J. J. and Donald, F. O.**, 1968. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, New York.
- [55] **www.webelement.com** “potassium and potassium chloride”
- [56] **Linke, W. F.**, 1965. Solubilities of inorganic and metal organic compounds, American Chemical Society, Washington, D. C,
- [57] **Koenig, A. and Koenig, A.**, 1990. Comparison of crystallization kinetics of KCl, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, and $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, *11th International Symposium of Industrial Crystallization*, Munich, Germany, September 18-20.
- [58] **Sarig, S., Glasner, A., Epstein, J. A. and Eidelman N.**, 1977. Growth of potassium chloride, *J. Crystal Growth*, **39**, 255-266.
- [59] **Sarig, S., Leci, C. L. and Eidelman, N.**, 1979. Agglomeration of potassium chloride crystals from supersaturated aqueous solutions, *J. Crystal Growth*, **47**, 365-372.
- [60] **Glasner, A. and Kenat, J.** 1970. The crystallization of KCl from aqueous solutions in the presence of lead ions. II. Co-precipitation, *J. Crystal Growth*, **6**, 2, 135–142.
- [61] **Botsaris, G. D., Denk, E. G. and Chua, J. O.**, 1972. Nucleation in an impurity concentration gradient – a new mechanism of secondary nucleation, *A.I.Ch.E Symposium Series*, **68**, 121, 21.
- [62] **Nývlt, J. and Sittová, Z.**, 1992. Metastable region of aqueous solutions potassium chloride containing lead (II) ions, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **57**, 1798–1806.
- [63] **Strege, C. and Ulrich, J.**, 2002. Some aspects of the importance of metastable zone width and nucleation in industrial crystallizers, *J. Crystal Growth*, **237-239**, 2130-2135.
- [64] **Winzer, A., Emons, H. H. and Buerger, V.**, 1979. Studies of the kinetics of the salt effect of potassium chloride from saturated KCl solutions by sodium chloride, *Freiberg Forschungsh*, **A600**, 61-67.
- [65] **Emons, H. H.**, 1979. Effect of surfactants and impurity ions on the habit of potassium chloride and sodium chloride, *Freiberg Forschungsh*, **A600**, 73-79.
- [66] **Voigt, H. and Emons, H. H.**, 1979. Effect of foreign ions on the agglomeration of potassium chloride, *Freiberg Forschungsh*, **A600**, 99-105.

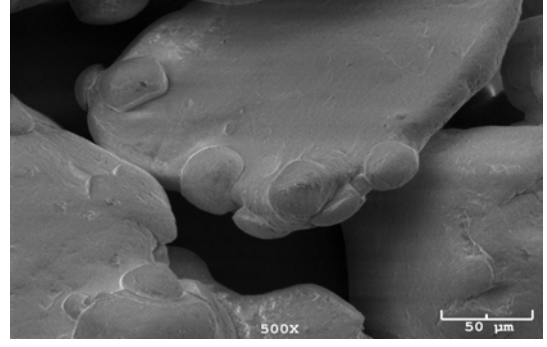
- [67] **Draganova, D. And Koleva, R.**, 1981. Effect of cadmium ions on the linear growth rate of potassium halides. I. Potassium chloride-cadmium(2+)-water crystallization, *Izv. Khim.*, **13**, 631-645.
- [68] **Koenig, A., Emons, H. H. and Troschitz, B.**, 1984. Effect of ammonium chloride on the crystallization behaviour of potassium chloride in aqueous solution, *Freiberg Forschungsh.*, **A690**, 60-83.
- [69] **Rohani, S. and NG, B.**, 1992. Batch crystallization of KCl in the presence of soluble and dissoluble impurities, *Chemical Engineering Science*, **47**, 2, 367-379.
- [70] **Koenig, A., Emons, H. H. and Nyvlt, J.**, 1987. The effect of electrolyte admixtures in high concentration on the crystal growth of highly soluble salts, *10th Symposium on Industrial Crystallization*, Bechyne, Czechoslovakia, September 21-25.
- [71] **Lacmann, R., Herden, A., Rolfs, J. and Schröder, W.**, 1990. On the influence of impurities on crystallization, *Proceedings of the 11th Symposium on Industrial Crystallization*, Munich, Germany, September 18–20.
- [72] **Mohameed, H.A., Ulrich, J.**, 1994. Influence of the pH value on the growth rate of potassium chloride, *BIWIC 1994*, Bremen, Germany, September 8–9.
- [73] **Poilov, V. Z., Amirova, S. A. and Rylov, V. L.**, 1981. Controlling crystallization of potassium chloride from solution, *8th Symposium on Industrial Crystallization*, Budapest, Hungary, September 28-30.
- [74] **Lopes, A. and Farelo, F.**, 2006. Growth kinetics of potassium chloride—I: Pure aqueous solutions, *J. Crystal Growth*, **290**, 213–219.
- [75] **Lopes, A. and Farelo, F.**, 2006. Growth kinetics of potassium chloride II—Water–ethanol systems, *J. Crystal Growth*, **290**, 220–224.
- [76] **Güven Ö.**, 1985. Cevher Hazırlamada Flotasyon Dışındaki Zenginleştirme Yöntemleri, pp.173-193, 2.baskı, İ.T.Ü., Maden Fakültesi Ofset Atölyesi.
- [77] **Wills B. A.**, 1979. Mineral Processing Technology, *International Series on Materials Science and Technology*, ed. Hopkins D.W., Pergamon Press, **29**, 356-363.
- [78] **Garside J., Mersmann, A. and Nyvlt, J.**, 1990. Measurement of Crystal Growth Rate, pp.67-84, 1st ed., European Federation of Chemical Engineering, Federal Republic of Germany.

- [79] **Mohameed, H., Ulrich, J.**, 1996. The effect of the pH on the crystallization kinetics of strong electrolyte salts, *13th Symposium on Industrial Crystallization*, Toulouse, France, September 16-19.
- [80] **Tengler, T and Mersmann, A.**, 1983. Einfluß von temperatur, übersättigung und anströmgeschwindigkeit auf das kristallwachstum aus lösungen, *Chem. – Ing. – Tech.*, **55**, 9, 730-731.
- [81] **Cabrera, N. and Vermilyea, D.**, 1958. Growth and Perfection of Crystals (Eds: Doremus, R. H., Roberts, B. W. and Turnbull, D.,), Wiley, New York.
- [82] **Derksen, A. J., Van Enkevort, W. J. P. and Couto, H.**, 1994. Behavior of steps on the {001} face of K₂Cr₂O₇ crystals, *M.S., J.Phys: D: Appl.Phys.*, **27**, 2580 – 2591.
- [83] **Van Enkevort, W. J. P., Van der Berg, A. J. C. F.I., Kreuwel, K.B.G., Derksen, A. J and Couto, M. S.**, 1996. Impurity blocking of growth steps: experiments and theory, *J. Crystal Growth*, **166**, 156–161.
- [84] **Botsaris G. D.**, 1965. Dissertation, Massachusetts Inst. of Technology.

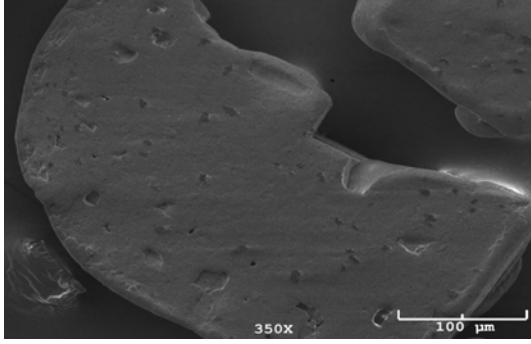
**EK A : ELEKTROSTATİK AYIRICIDA UYGULANAN HER BİR AYIRMA
VOLTAJINDA AYRILAN FARKLI BOYUTLARDAKİ KCl
KRİSTALLERİNİN SEM FOTOĞRAFLARI**



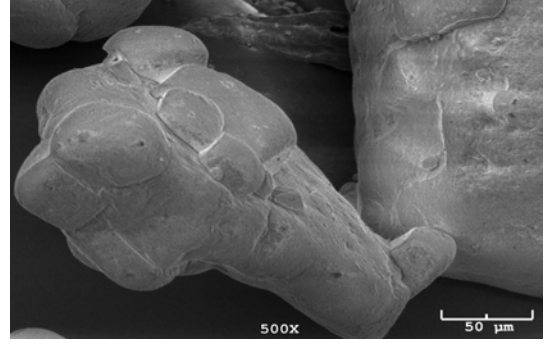
a₁



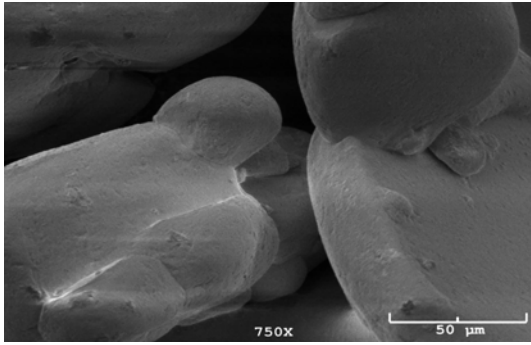
a₂



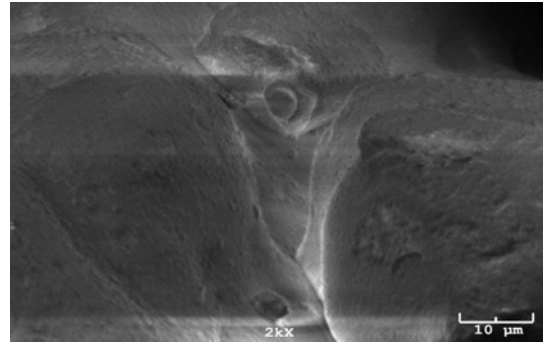
b₁



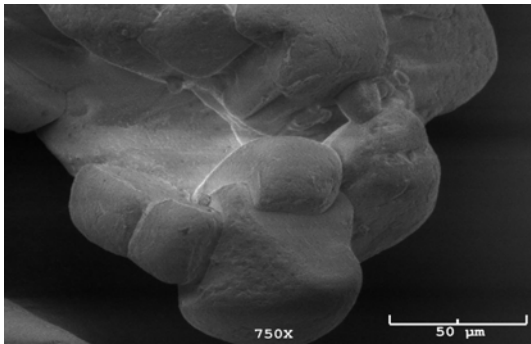
b₂



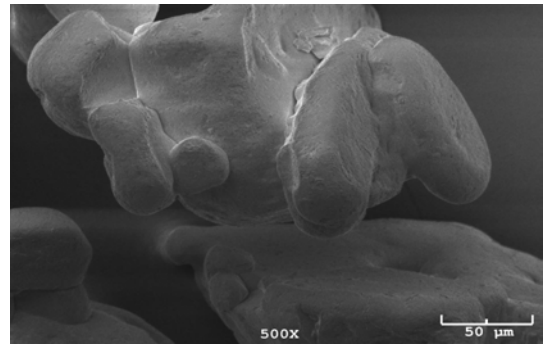
c₁



c₂

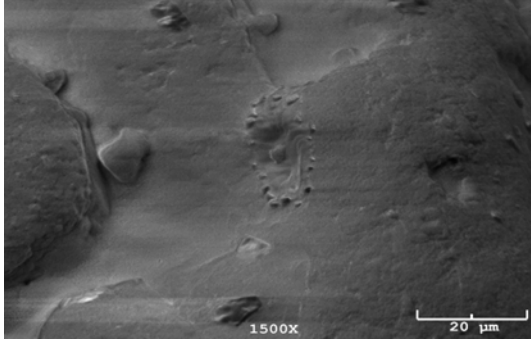


d₁

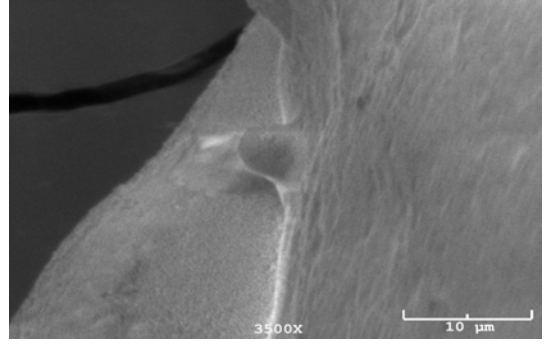


d₂

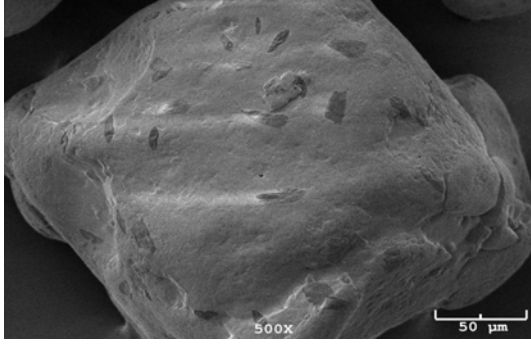
Şekil A.1 : Elektrostatik Ayırıcıda Uygulanan Her Bir Ayırma Voltajında Ayrılan (-180+150)µm Boyutlu KCl Kristallerinin SEM Fotoğrafları
a) 1 kV b) 5 kV c) 9 kV d) 16 kV



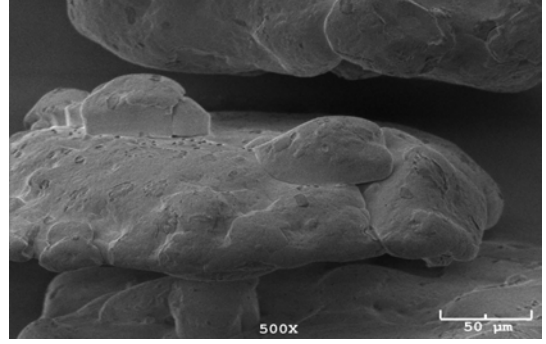
a₁



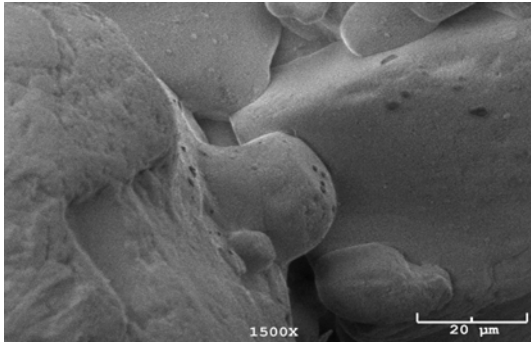
a₂



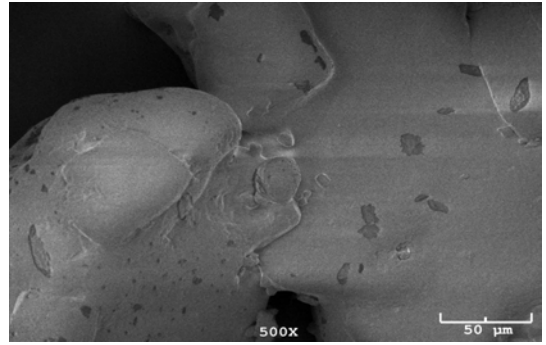
b₁



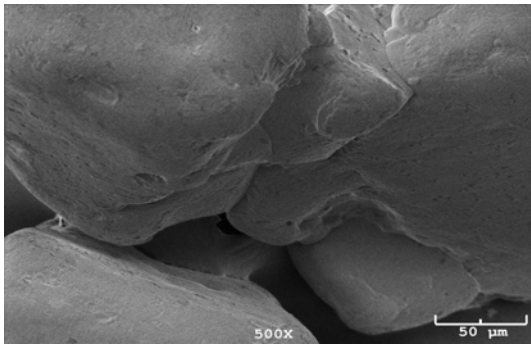
b₂



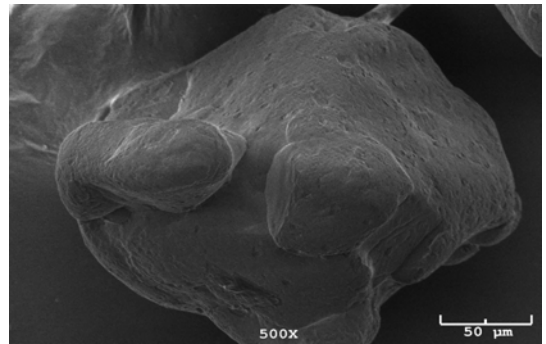
c₁



c₂

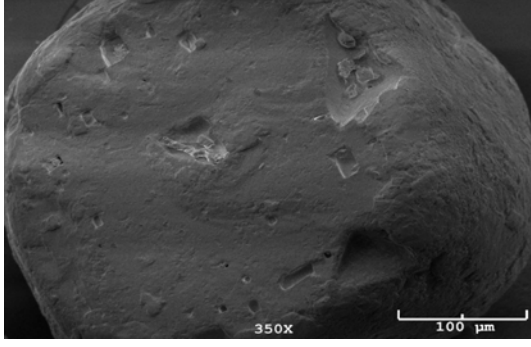


d₁

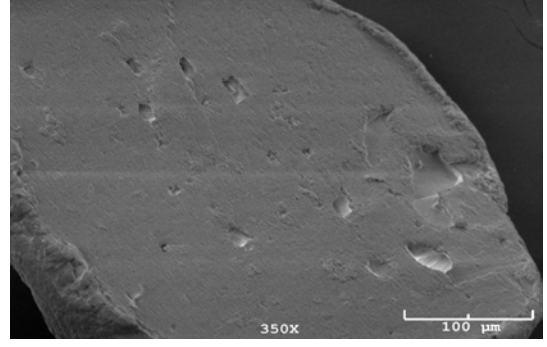


d₂

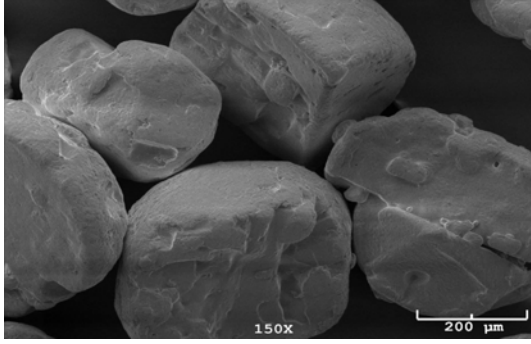
Şekil A.2 : Elektrostatik Ayırıcıda Uygulanan Her Bir Ayırma Voltajında Ayrılan (-250+212)µm Boyutlu KCl Kristallerinin SEM Fotoğrafları
a) 1 kV b) 5 kV c) 9 kV d) 16 kV



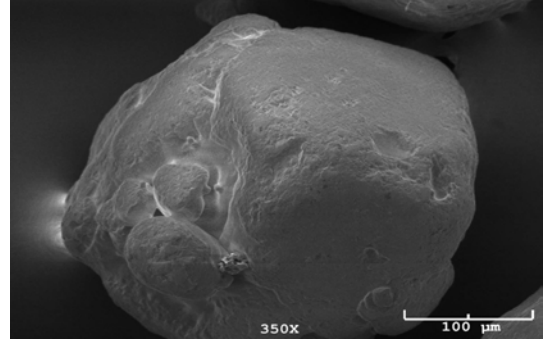
a₁



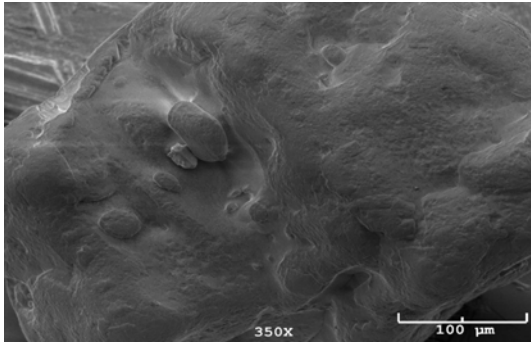
a₂



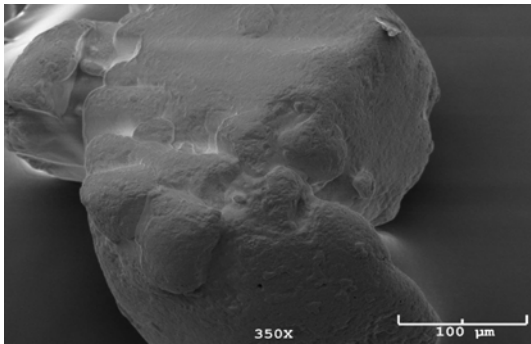
b₁



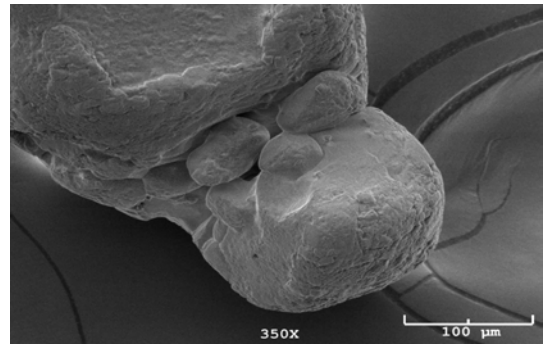
b₂



c₁



d₁



d₂

Şekil A.3 : Elektrostatik Ayırıcıda Uygulanan Her Bir Ayırma Voltajında Ayrılan (-425+300)μm Boyutlu KCl Kristallerinin SEM Fotoğrafları
a) 1 kV b) 5 kV c) 9 kV d) 16 kV

**EK B : KCl İLE ORTAK ANYON VEYA KATYON TAŞIYAN
KATKILARIN VARLIĞINDA YAPILAN METASTABİL
BÖLGE GENİŞLİĞİ ÖLÇÜMLERİNE AİT TOPLU
SONUÇLAR**

Tablo B.1: 25 °C’ de Doygun KCl Çözeltisinin Metastabil Bölge Genişliğine Ortak Katyonlu Katkılarının Etkisi (-dT/dt = 4 °C/h ve Karıştırma Hızı: 500 devir/dakika)

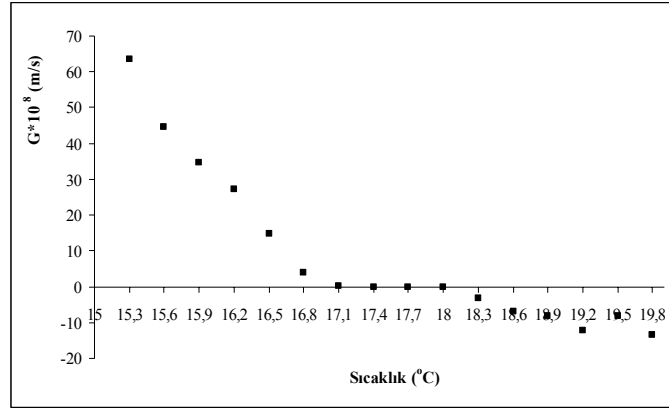
Katkı Cinsi	Katkı Konsantrasyonu (ppm)	Nükleasyon Sıcaklığı (°C)	Çözünme Sıcaklığı (°C)	$\Delta T_{\max}$ (°C)
Saf Çözelti	-----	13.9	18.9	5
KNO ₃	10	14.3	19.0	4.7
	100	14.7	19.4	4.7
	1000	16.5	19.8	3.3
K ₂ SO ₄	10	14.3	19.3	5
	100	14.4	19.5	5.1
	1000	13.9	20	6.1
CH ₃ COOK	10	14.0	19.0	5
	100	13.9	18.8	4.9
	1000	13.9	19.0	5.1

Tablo B.2: 25 °C’ de Doygun KCl Çözeltisinin Metastabil Bölge Genişliğine Ortak Anyonlu Katkılarının Etkisi (-dT/dt = 4 °C/h ve Karıştırma Hızı: 500 devir/dakika)

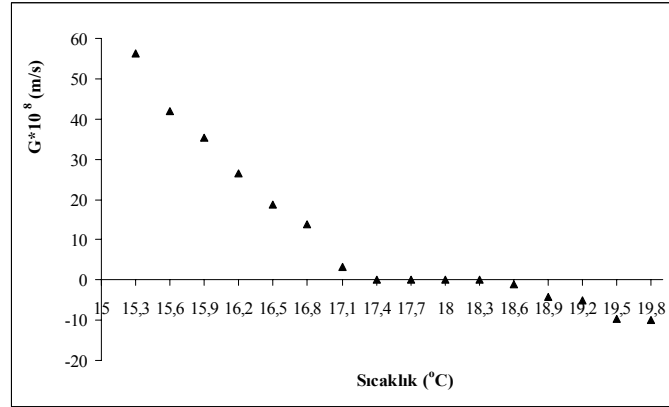
Katkı Cinsi	Katkı Konsantrasyonu (ppm)	Nükleasyon Sıcaklığı (°C)	Çözünme Sıcaklığı (°C)	$\Delta T_{\max}$ (°C)
Saf Çözelti	-----	13.9	18.9	5
NaCl	10	12.9	17.8	4.9
	100	14.9	18.2	3.3
	1000	14.2	19.2	5
BaCl ₂	10	15	18.4	3.4
	100	14.6	18.4	3.8
	1000	13.4	18.7	5.3
NH ₄ Cl	10	12.9	19.2	6.3
	100	13.9	18.1	4.2
	1000	15.9	18.7	2.8

EK C : (-212+180) μm BOYUTLU FARKLI AYIRMA VOLTAJLARINDA AYRILAN KCl KRİSTALLERİNİN TEK KRİSTAL HÜCRESİNDE, SAF ORTAMDA ÖLÇÜLEN BÜYÜME VE ÇÖZÜNME HIZLARININ SICAKLIKLA DEĞİŞİMLERİ

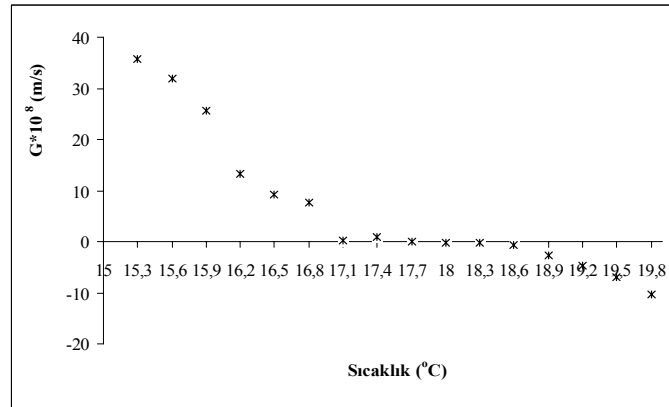
3 kV



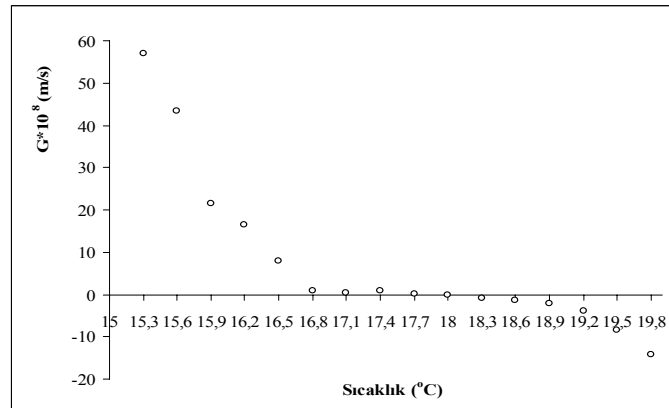
5 kV



9 kV



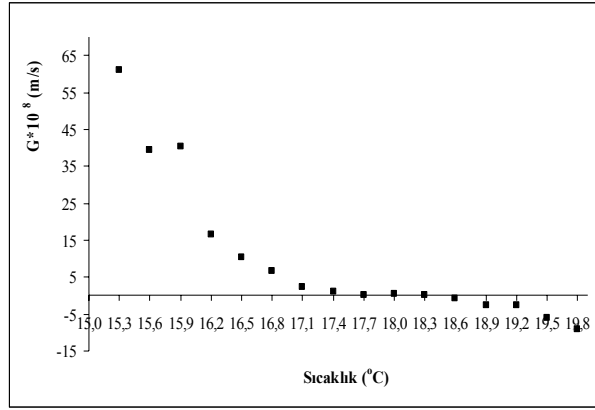
16 kV



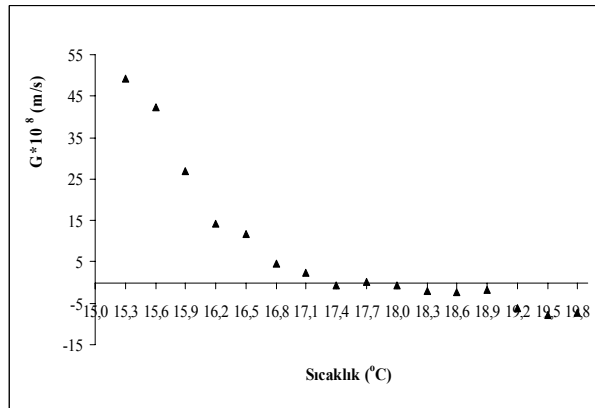
Şekil C.1 : (-212+180) μ m Boyutlu Farklı Ayırma Voltajlarında Ayrılan KCl Kristallerinin Tek Kristal Hücresinde, Saf Ortamda Ölçülen Büyüme ve Çözünme Hızlarının Sıcaklıkla Değişimleri

EK D : (-425+300) μm BOYUTLU FARKLI AYIRMA VOLTAJLARINDA AYRILAN KCl KRİSTALLERİNİN TEK KRİSTAL HÜCRESİNDE, SAF ORTAMDA ÖLÇÜLEN BÜYÜME VE ÇÖZÜNME HIZLARININ SICAKLIKLA DEĞİŞİMLERİ

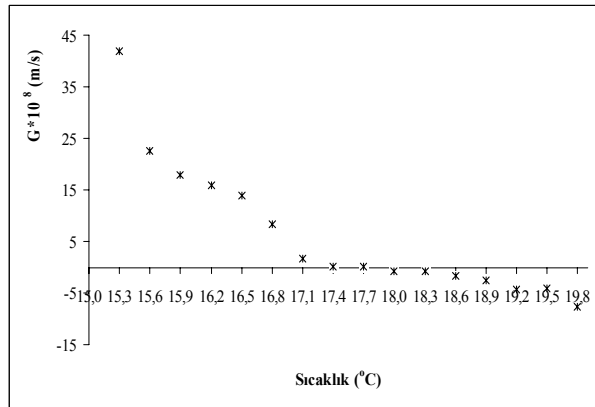
3 kV



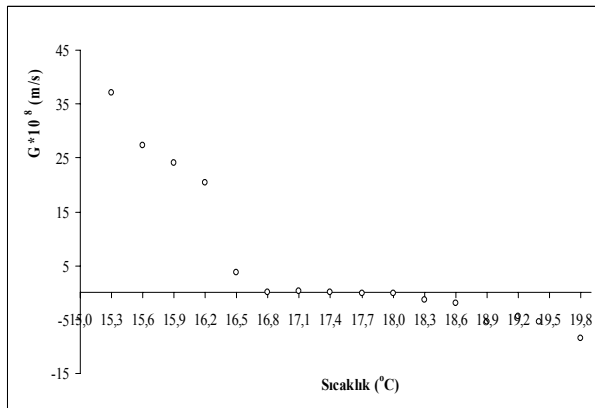
5 kV



9 kV



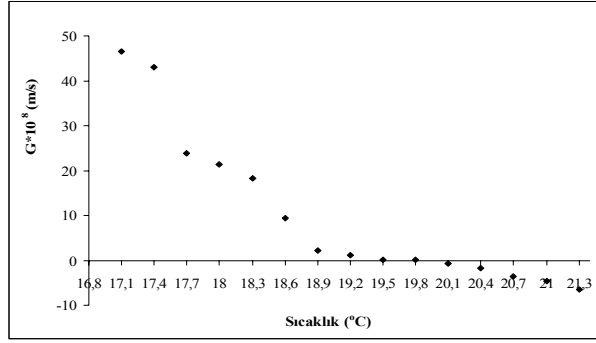
16 kV



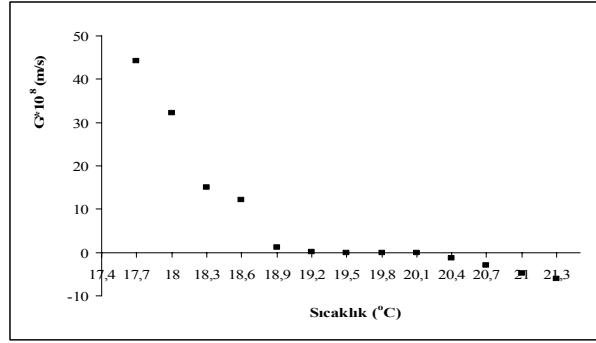
Şekil D.1 : (-425+300) μ m Boyutlu Farklı Ayrırma Voltajında Ayrılan KCl Kristallerinin Tek Kristal Hücresinde, Saf Ortamda Ölçülen Büyüme ve Çözünme Hızlarının Sıcaklıkla Değişimleri

EK E : (-212+180) μm BOYUTLU FARKLI AYRIMA VOLTAJLARINDA AYRILAN KCl KRİSTALLERİNİN TEK KRİSTAL HÜCRESİNDE, 10, 100 VE 1000 PPM KNO_3 KATKILI ORTAMLARDA ÖLÇÜLEN BÜYÜME HIZLARININ SICAKLIKLA DEĞİŞİMLERİ

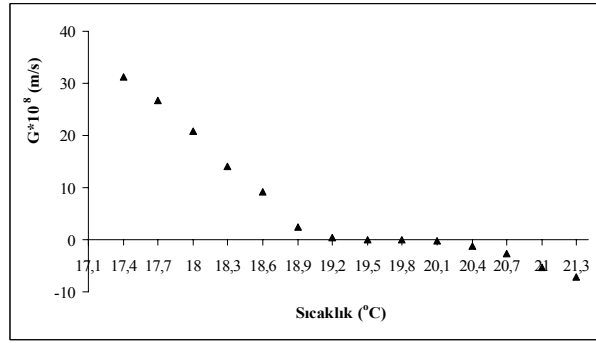
1 kV



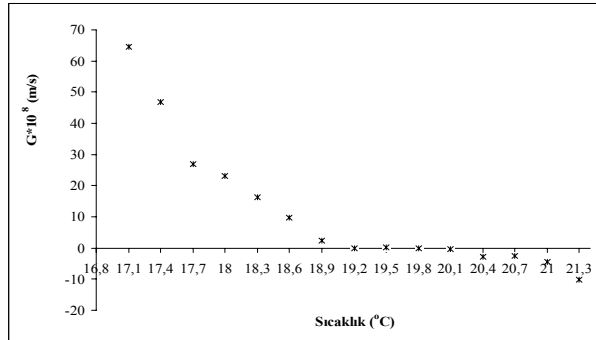
3 kV



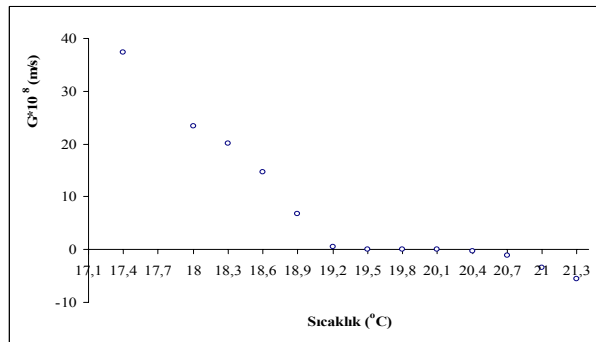
5 kV



9 kV

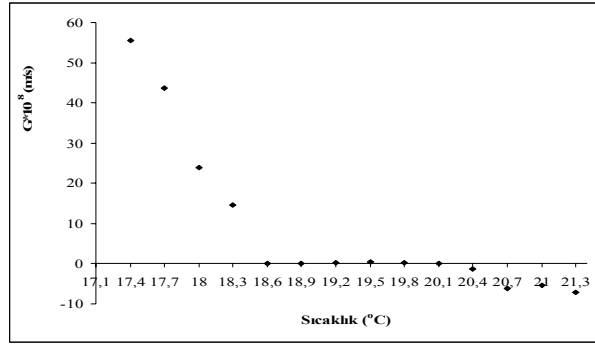


16 kV

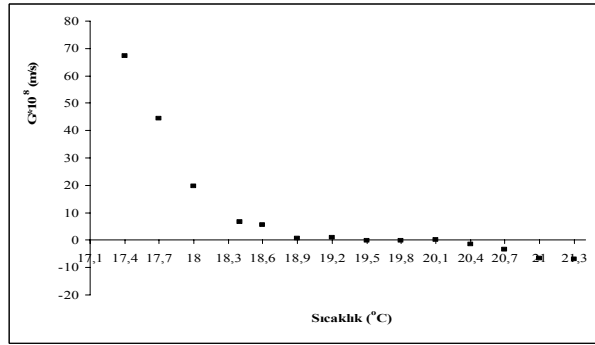


Şekil E.1 : (-212+180) μm Boyutlu Farklı Ayrılma Voltajlarında Ayrılan KCl Kristallerinin Tek Kristal Hücresinde, 10 ppm KNO_3 Katkılı Ortamda Ölçülen Büyüme Hızlarının Sıcaklıkla Değişimleri

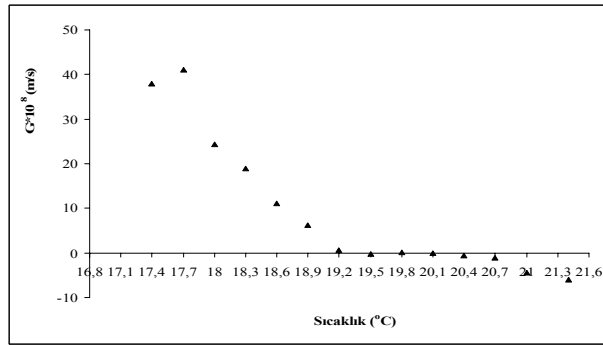
1 kV



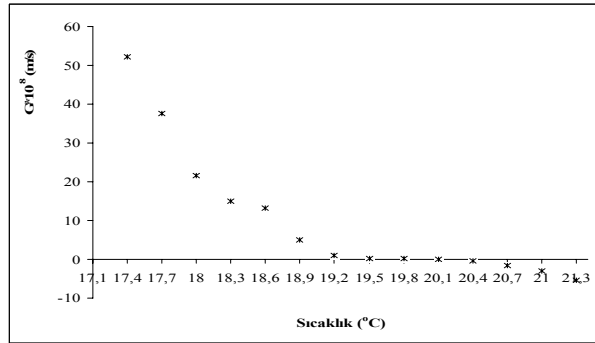
3 kV



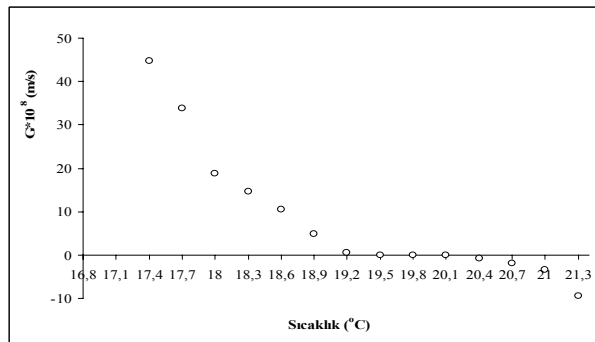
5 kV



9 kV

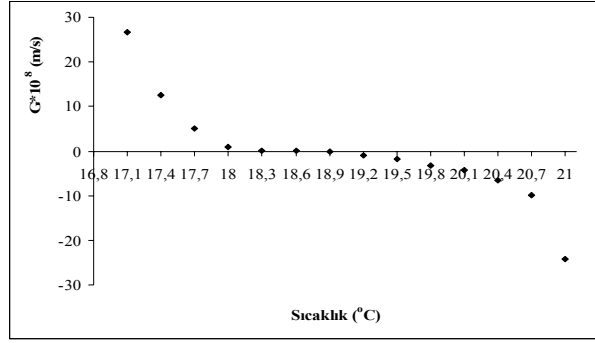


16 kV

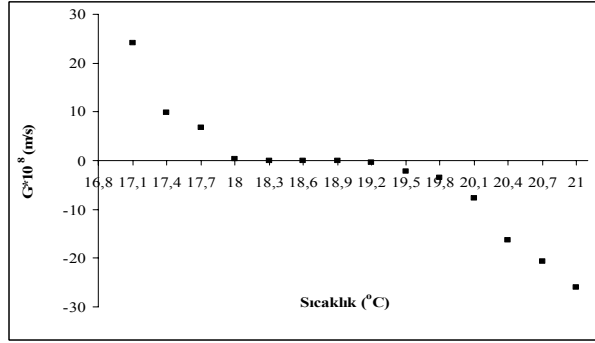


Şekil E.2 : (-212+180) μm Boyutlu Farklı Ayrıma Voltajlarında Ayrılan KCl Kristallerinin Tek Kristal Hücresinde, 100 ppm KNO_3 Katkılı Ortamda Ölçülen Büyüme Hızlarının Sıcaklıkla Değişimleri

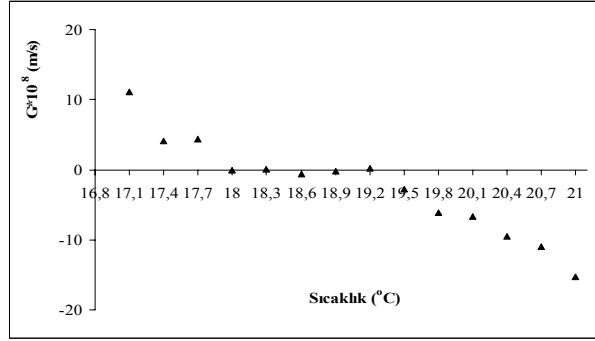
1 kV



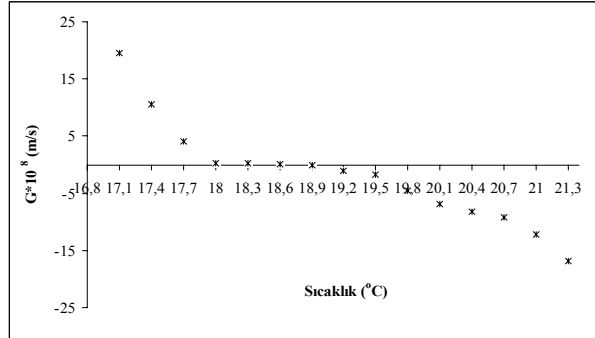
3 kV



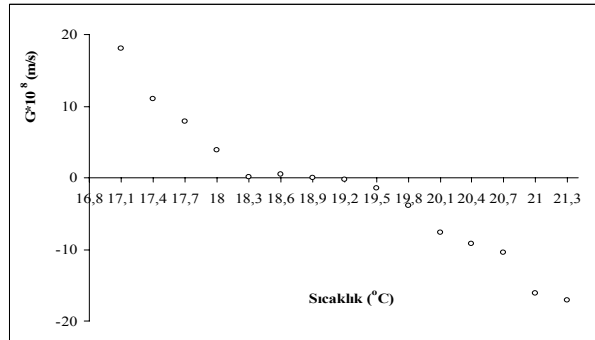
5 kV



9 kV



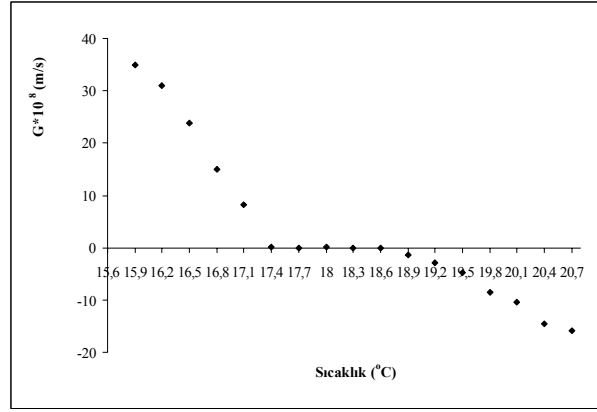
16 kV



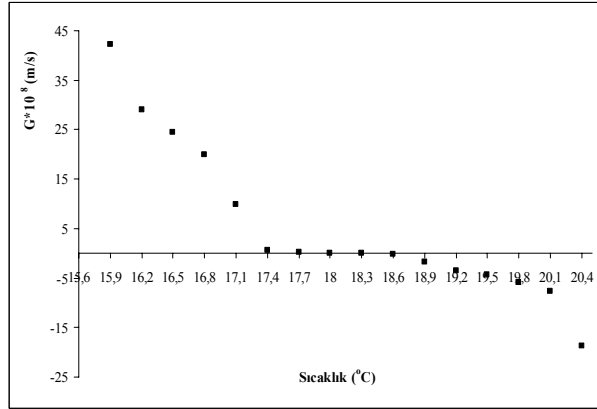
Şekil E.3 : (-212+180) μm Boyutlu Farklı Ayrıma Voltajlarında Ayrılan KCl Kristallerinin Tek Kristal Hücresinde, 1000 ppm KNO_3 Katkılı Ortamda Ölçülen Büyüme Hızlarının Sıcaklıkla Değişimleri

EK F : (-212+180) μm BOYUTLU FARKLI AYRIMA VOLTAJLARINDA AYRILAN KCl KRİSTALLERİNİN TEK KRİSTAL HÜCRESİNDE, 10, 100 VE 1000 PPM KAc KATKILI ORTAMLARDA ÖLÇÜLEN BÜYÜME HIZLARININ SICAKLIKLA DEĞİŞİMLERİ

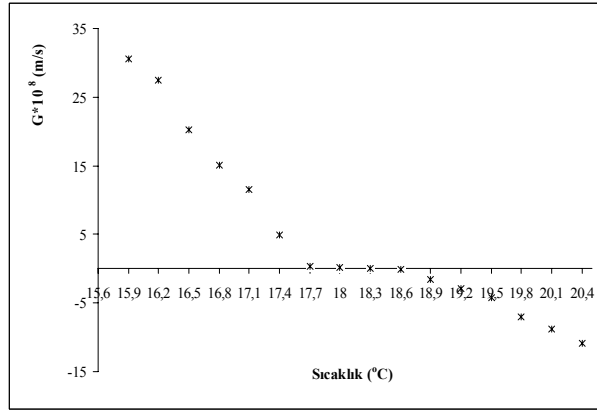
1 kV



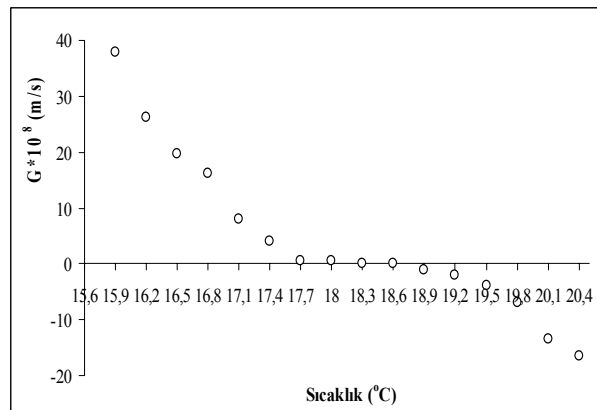
3 kV



9 kV

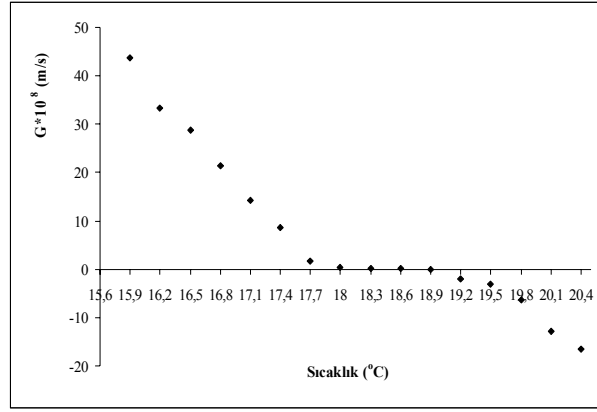


16 kV

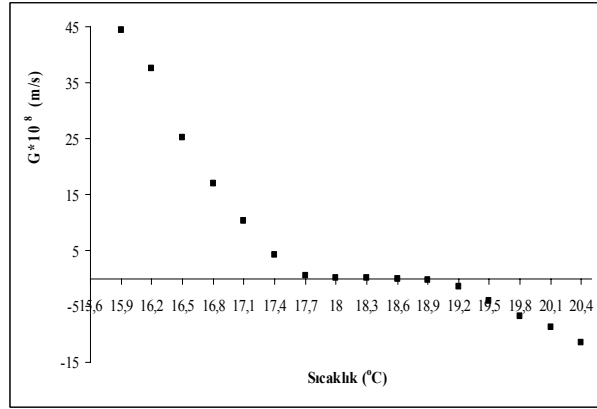


Şekil F.1 : (-212+180) μm Boyutlu Farklı Ayrıma Voltajlarında Ayrılan KCl Kristallerinin Tek Kristal Hücresinde, 10 ppm KAc Katkılı Ortamda Ölçülen Büyüme Hızlarının Sıcaklıkla Değişimleri

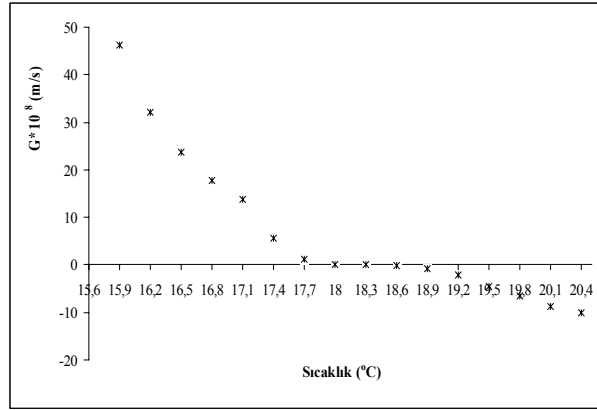
1 kV



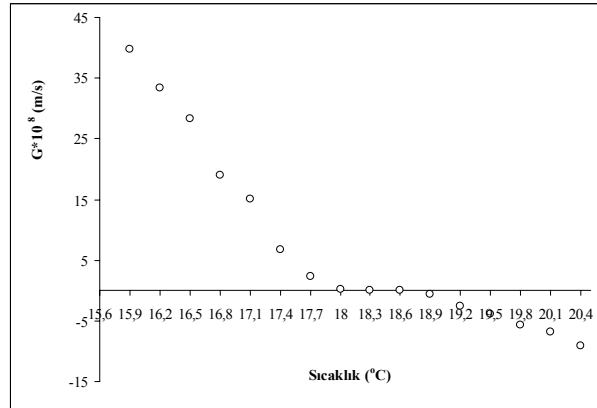
3 kV



9 kV

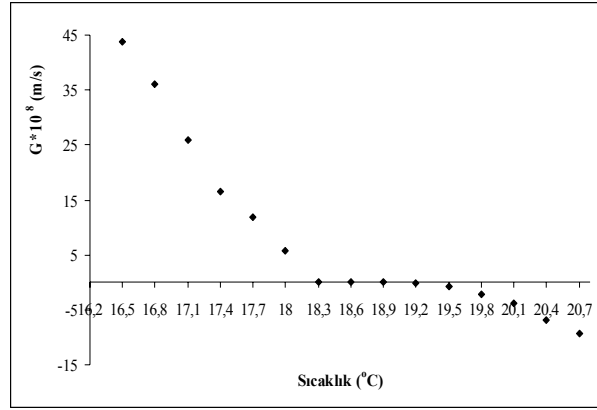


16 kV

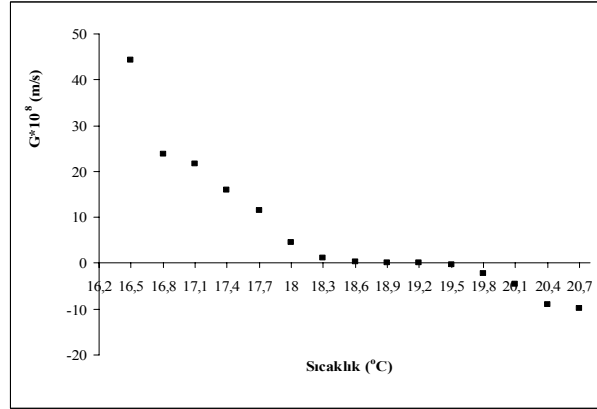


Şekil F.2 : (-212+180) μm Boyutlu Farklı Ayrıma Voltajlarında Ayrılan KCl Kristallerinin Tek Kristal Hücresinde, 100 ppm KAc Katkılı Ortamda Ölçülen Büyüme Hızlarının Sıcaklıkla Değişimleri

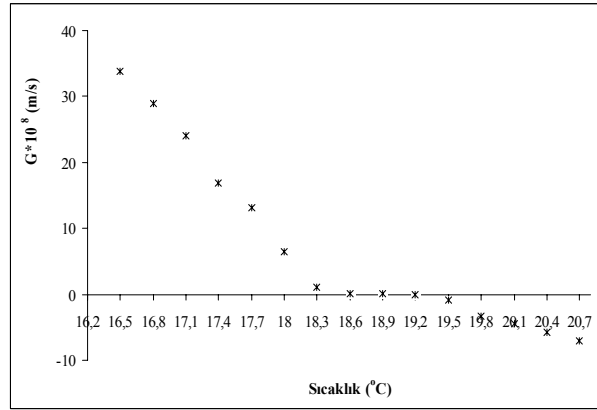
1 kV



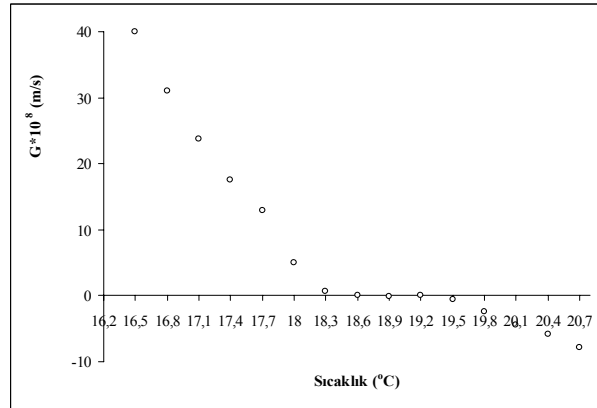
3 kV



9 kV



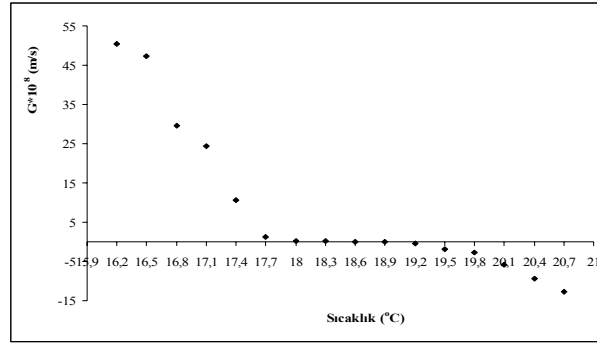
16 kV



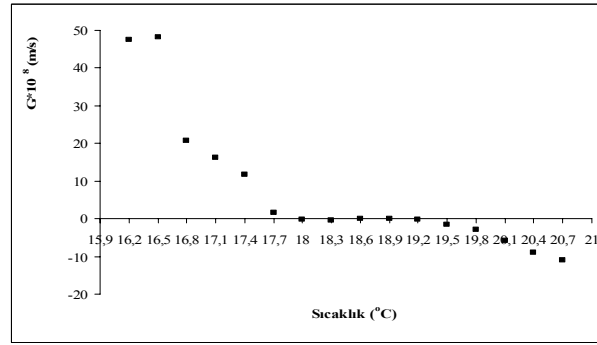
Şekil F.3 : (-212+180) μm Boyutlu Farklı Ayrıma Voltajlarında Ayrılan KCl Kristallerinin Tek Kristal Hücresinde, 1000 ppm KAc Katkılı Ortamda Ölçülen Büyüme Hızlarının Sıcaklıkla Değişimleri

EK G : (-212+180) μm BOYUTLU FARKLI AYRIMA VOLTAJLARINDA AYRILAN KCl KRİSTALLERİNİN TEK KRİSTAL HÜCRESİNDE, 10, 100 VE 1000 PPM K_2SO_4 KATKILI ORTAMLARDA ÖLÇÜLEN BÜYÜME HIZLARININ SICAKLIKLA DEĞİŞİMLERİ

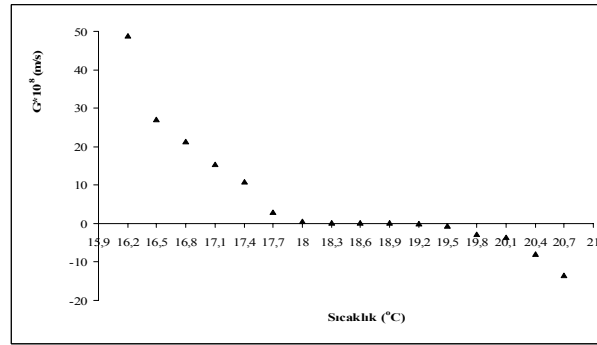
1 kV



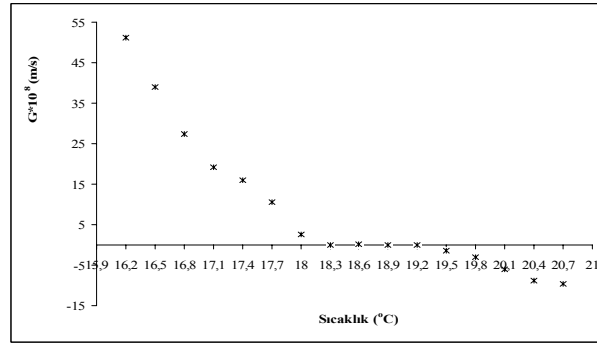
3 kV



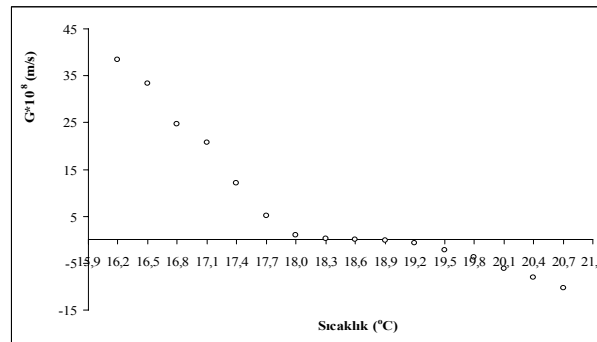
5 kV



9 kV

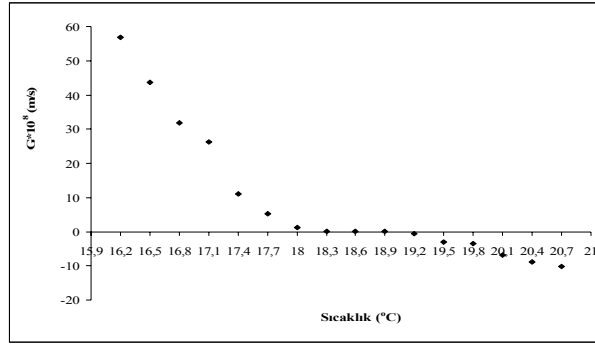


16 kV

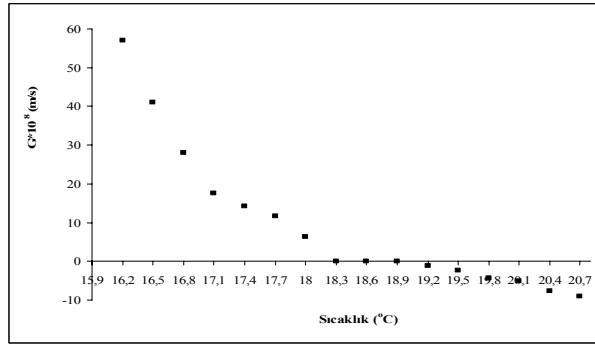


Şekil G.1 : (-212+180) µm Boyutlu Farklı Ayrıma Voltajlarında Ayrılan KCl Kristallerinin Tek Kristal Hücresinde, 10 ppm K₂SO₄ Katkılı Ortamda Ölçülen Büyüme Hızlarının Sıcaklıkla Değişimleri

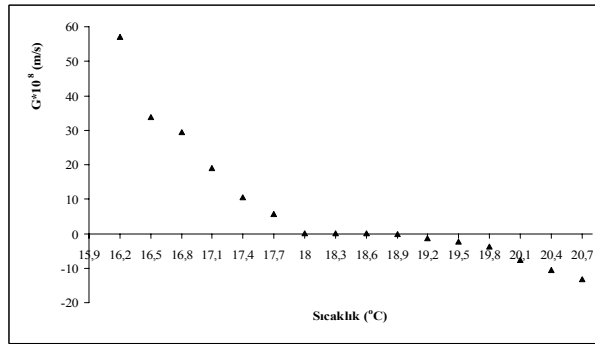
1 kV



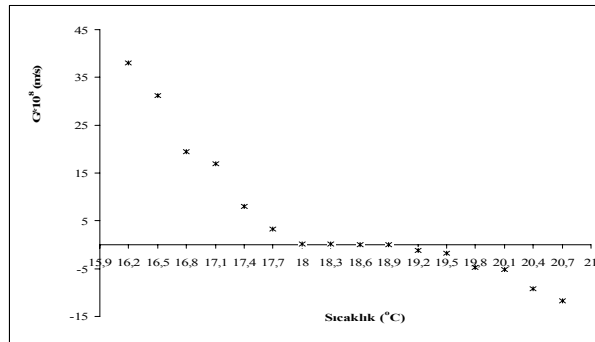
3 kV



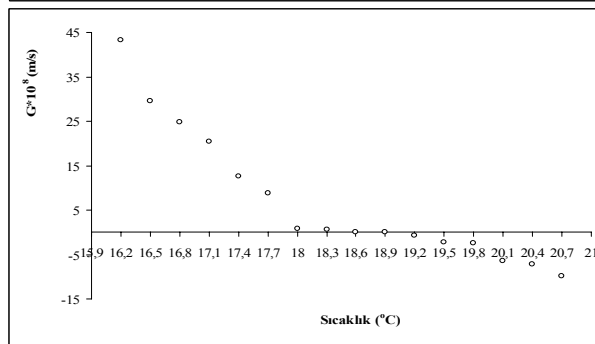
5 kV



9 kV

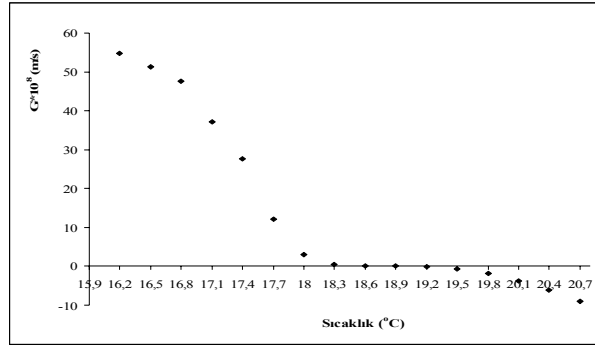


16 kV

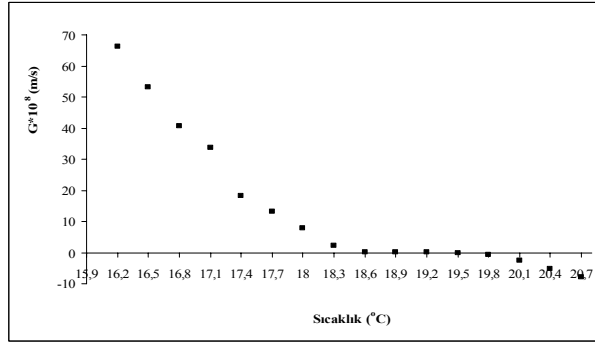


Şekil G.2 : (-212+180) μm Boyutlu Farklı Ayrırma Voltajlarında Ayrılan KCl Kristallerinin Tek Kristal Hücresinde, 100 ppm K_2SO_4 Katkılı Ortamda Ölçülen Büyüme Hızlarının Sıcaklıkla Değişimleri

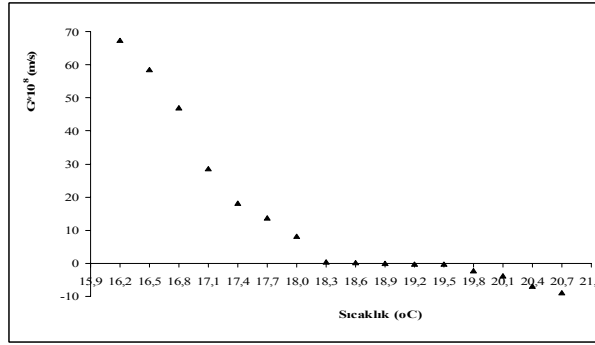
1 kV



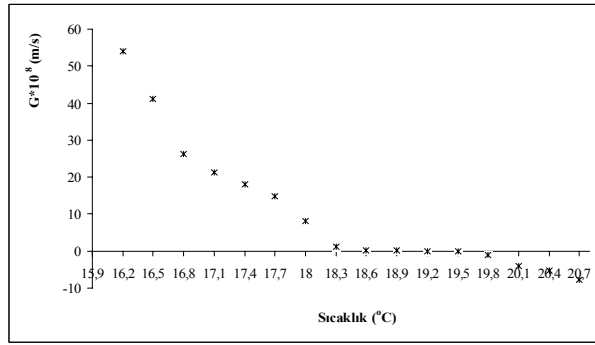
3 kV



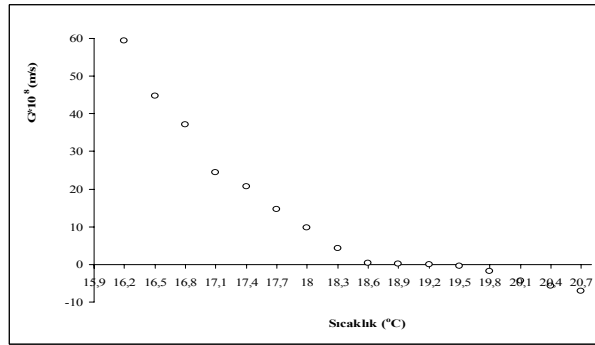
5 kV



9 kV



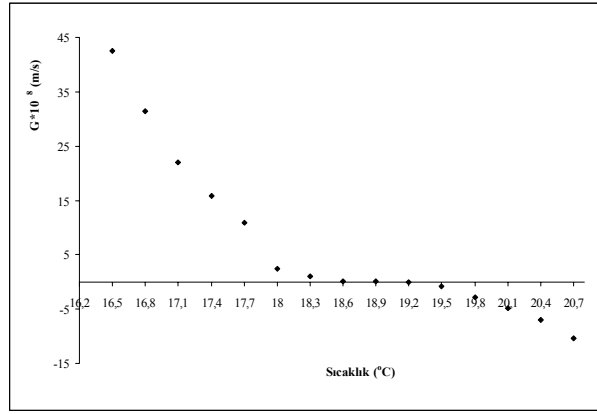
16 kV



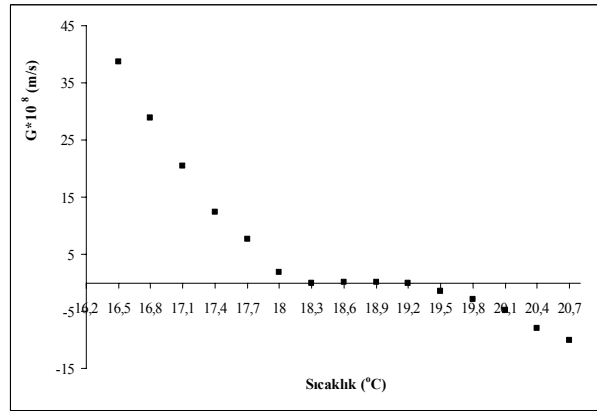
Şekil G.3 : (-212+180) μm Boyutlu Farklı Ayrırma Voltajlarında Ayrılan KCl Kristallerinin Tek Kristal Hücresinde, 1000 ppm K_2SO_4 Katkılı Ortamda Ölçülen Büyüme Hızlarının Sıcaklıkla Değişimleri

EK H : (-212+180) μm BOYUTLU FARKLI AYRIMA VOLTAJLARINDA AYRILAN KCl KRİSTALLERİNİN TEK KRİSTAL HÜCRESİNDE, 10, 100 VE 1000 PPM NH_4Cl KATKILI ORTAMLARDA ÖLÇÜLEN BÜYÜME HIZLARININ SICAKLIKLA DEĞİŞİMLERİ

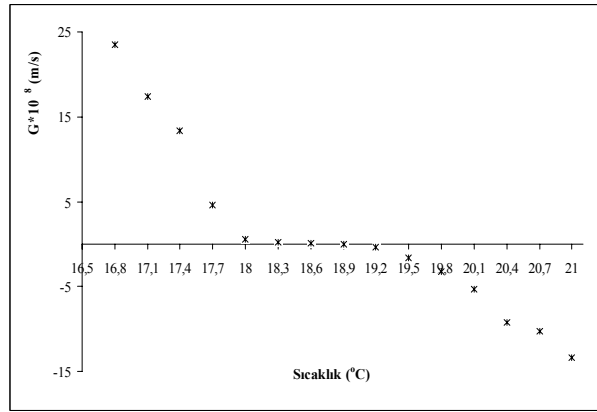
1 kV



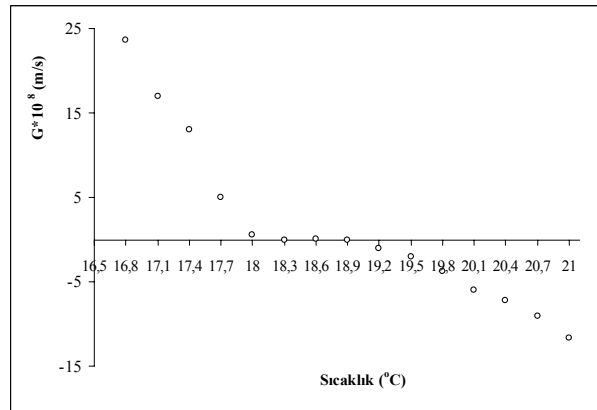
3 kV



9 kV

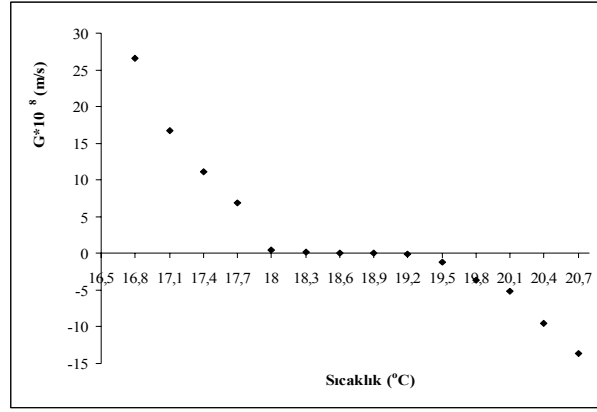


16 kV

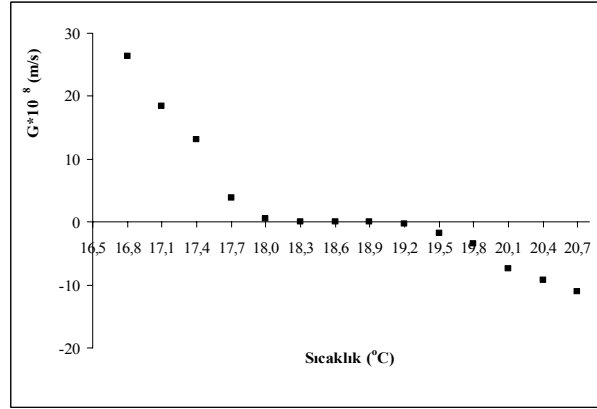


Şekil H.1 : (-212+180) μm Boyutlu Farklı Ayrıma Voltajlarında Ayrılan KCl Kristallerinin Tek Kristal Hücresinde, 10 ppm NH_4Cl Katkılı Ortamda Ölçülen Büyüme Hızlarının Sıcaklıkla Değişimleri

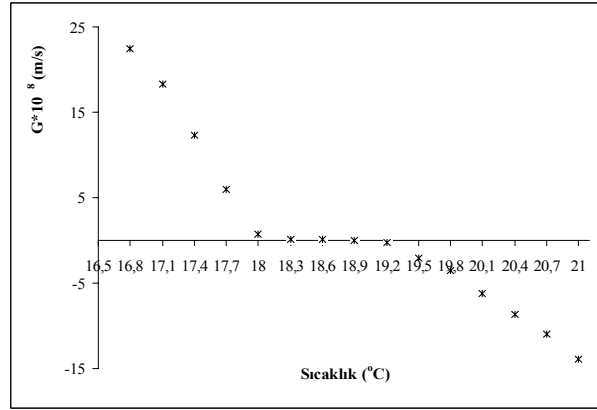
1 kV



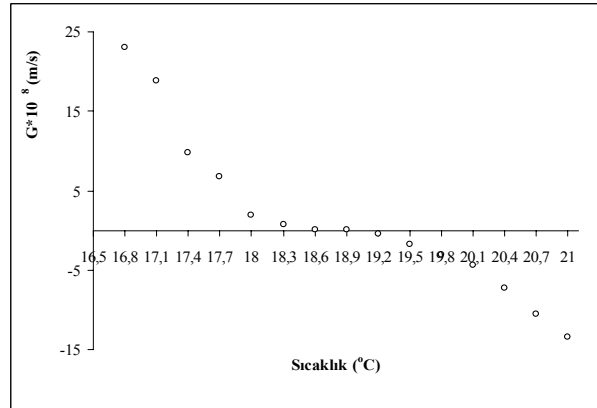
3 kV



9 kV

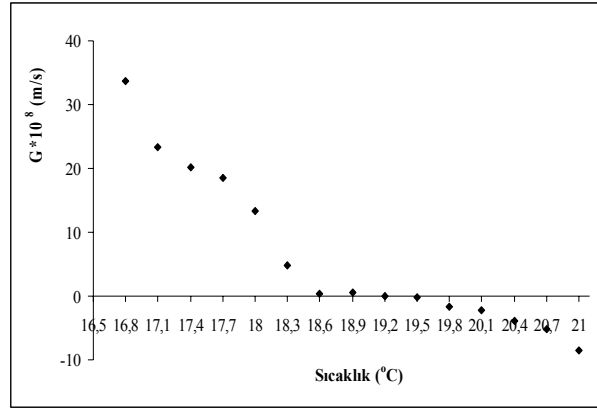


16 kV

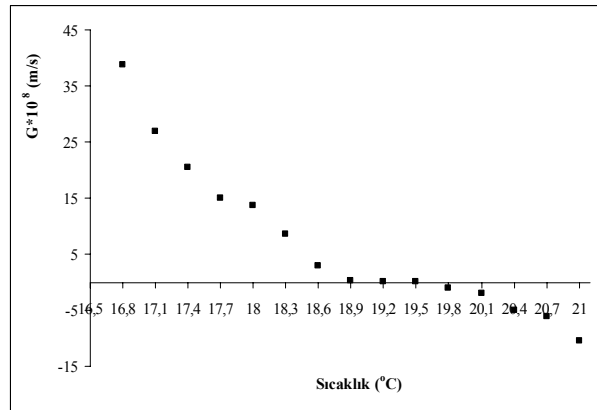


Şekil H.2 : (-212+180) μm Boyutlu Farklı Ayrıma Voltajlarında Ayrılan KCl Kristallerinin Tek Kristal Hücresinde, 100 ppm NH_4Cl Katkılı Ortamda Ölçülen Büyüme Hızlarının Sıcaklıkla Değişimleri

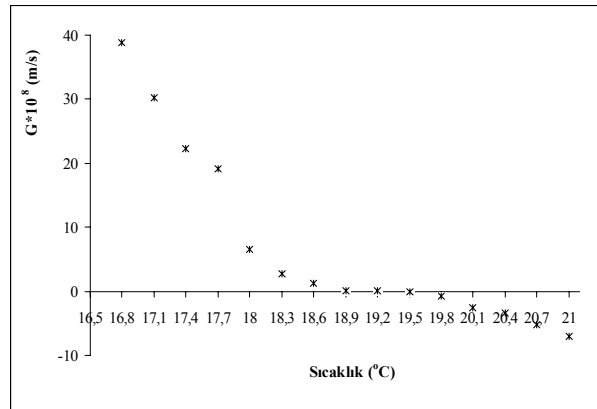
1 kV



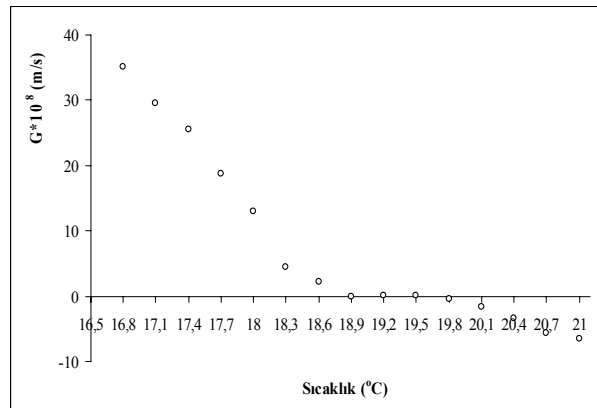
3 kV



9 kV



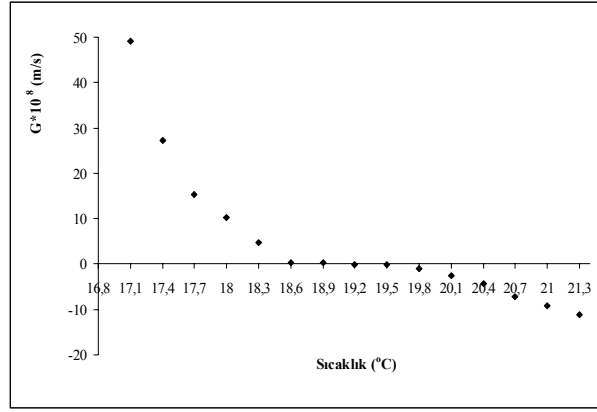
16 kV



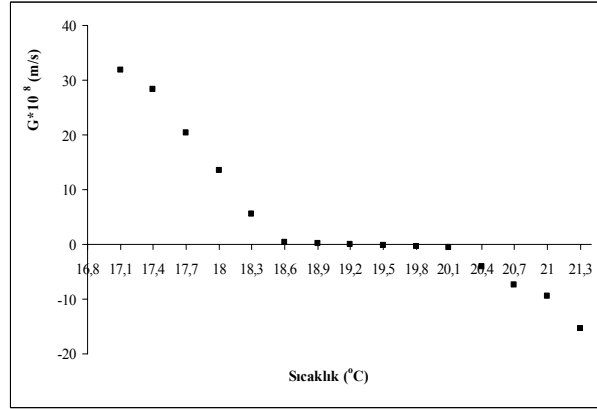
Şekil H.3 : (-212+180) μm Boyutlu Farklı Ayrıma Voltajlarında Ayrılan KCl Kristallerinin Tek Kristal Hücresinde, 1000 ppm NH_4Cl Katkılı Ortamda Ölçülen Büyüme Hızlarının Sıcaklıkla Değişimleri

EK I : (-212+180) μm BOYUTLU FARKLI AYRIMA VOLTAJLARINDA AYRILAN KCl KRİSTALLERİNİN TEK KRİSTAL HÜCRESİNDE, 10, 100 VE 1000 PPM BaCl₂ KATKILI ORTAMLARDA ÖLÇÜLEN BÜYÜME HIZLARININ SICAKLIKLA DEĞİŞİMLERİ

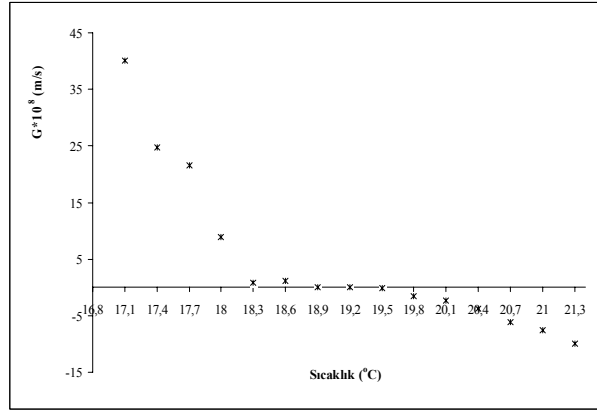
1 kV



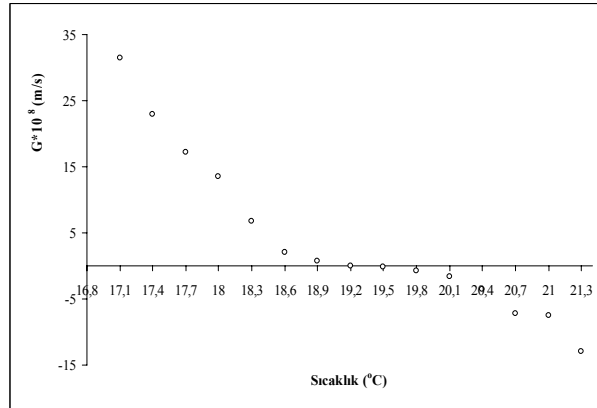
3 kV



9 kV

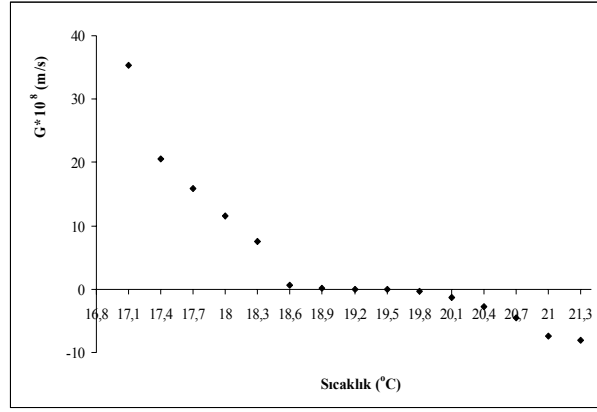


16 kV

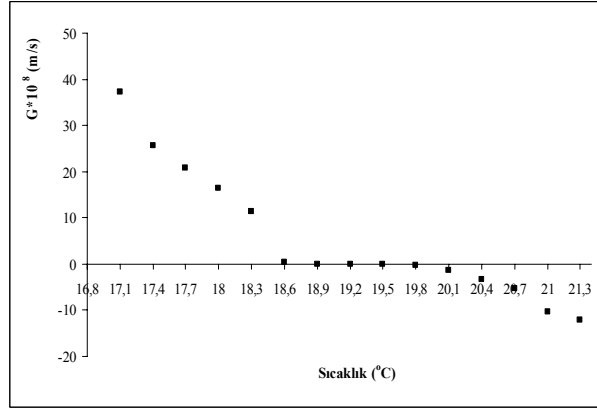


Şekil I.1 : (-212+180) μm Boyutlu Farklı Ayrıma Voltajlarında Ayrılan KCl Kristallerinin Tek Kristal Hücresinde, 10 ppm BaCl_2 Katkılı Ortamda Ölçülen Büyüme Hızlarının Sıcaklıkla Değişimleri

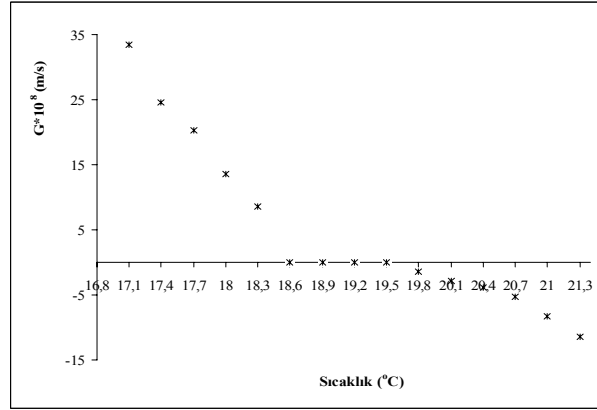
1 kV



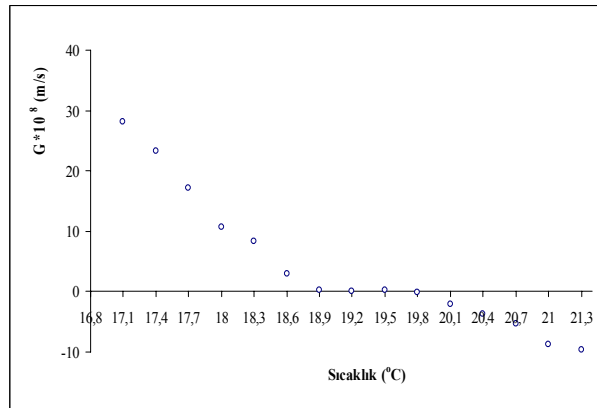
3 kV



9 kV

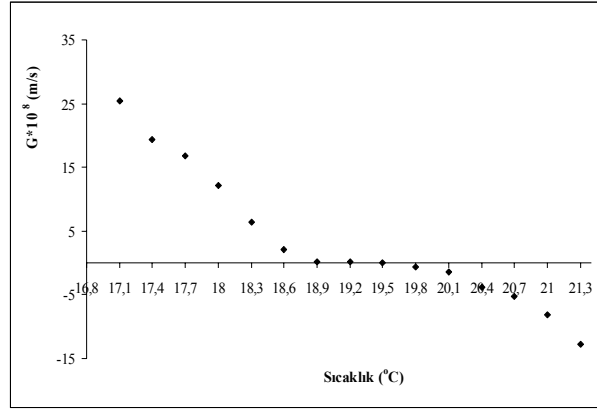


16 kV

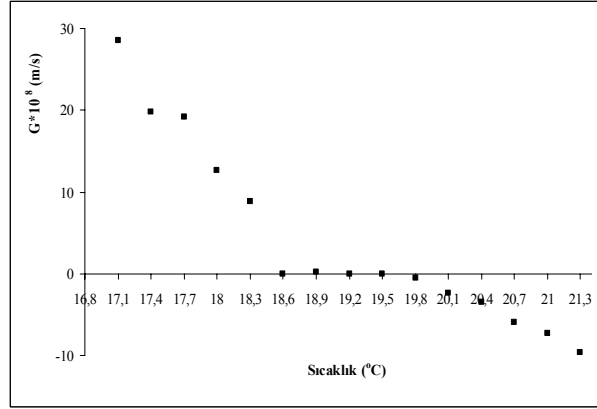


Şekil I.2 : (-212+180) μm Boyutlu Farklı Ayrıma Voltajlarında Ayrılan KCl Kristallerinin Tek Kristal Hücresinde, 100 ppm BaCl_2 Katkılı Ortamda Ölçülen Büyüme Hızlarının Sıcaklıkla Değişimleri

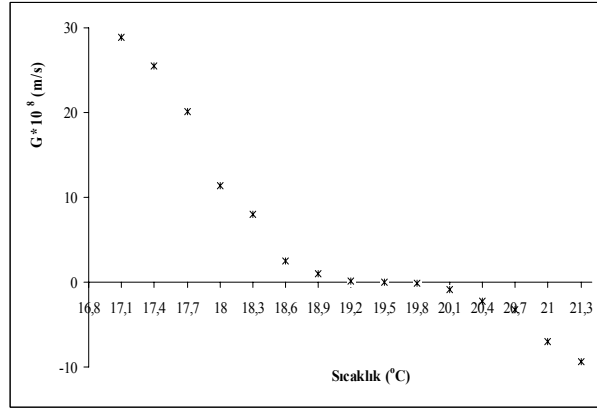
1 kV



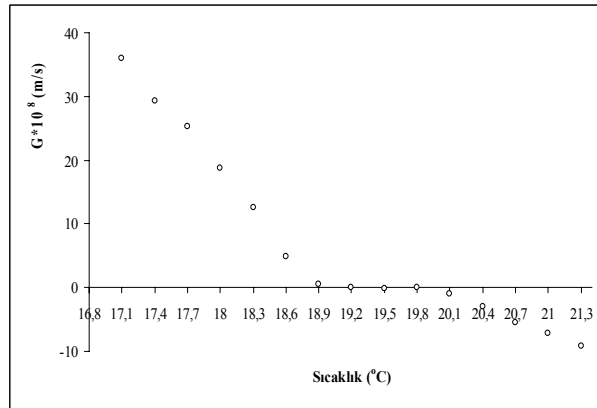
3 kV



9 kV



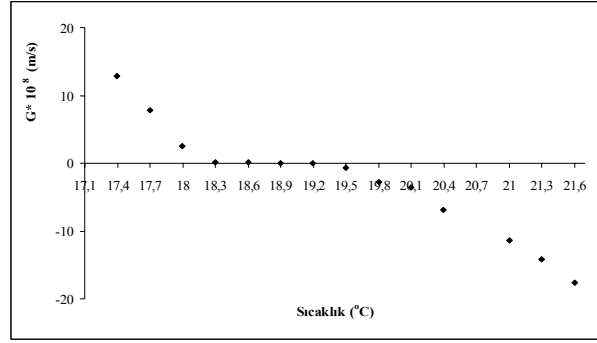
16 kV



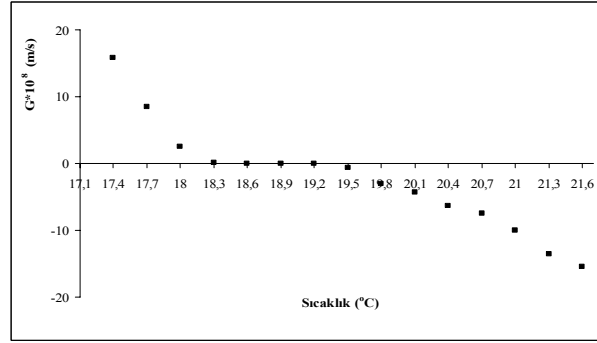
Şekil I.3 : (-212+180) μm Boyutlu Farklı Ayrıma Voltajlarında Ayrılan KCl Kristallerinin Tek Kristal Hücresinde, 1000 ppm BaCl_2 Katkılı Ortamda Ölçülen Büyüme Hızlarının Sıcaklıkla Değişimleri

EK J : (-212+180) μm BOYUTLU FARKLI AYRIMA VOLTAJLARINDA AYRILAN KCl KRİSTALLERİNİN TEK KRİSTAL HÜCRESİNDE, 10, 100 VE 1000 PPM NaCl KATKILI ORTAMLARDA ÖLÇÜLEN BÜYÜME HIZLARININ SICAKLIKLA DEĞİŞİMLERİ

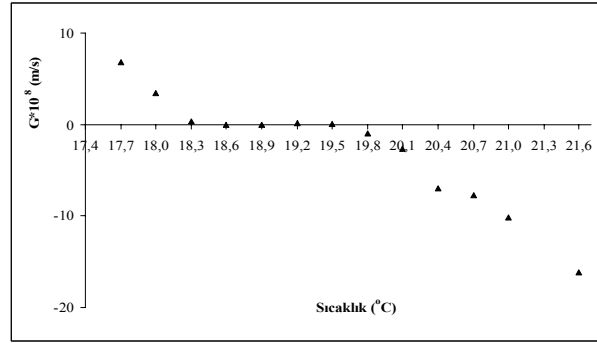
1 kV



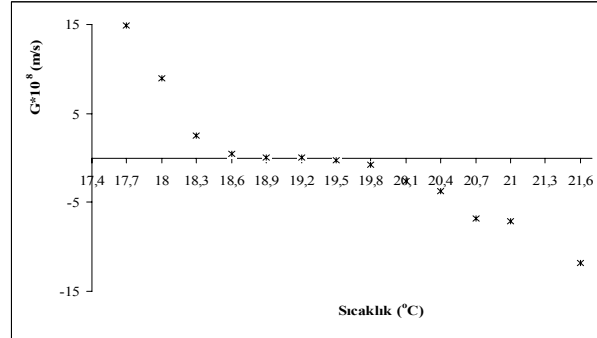
3 kV



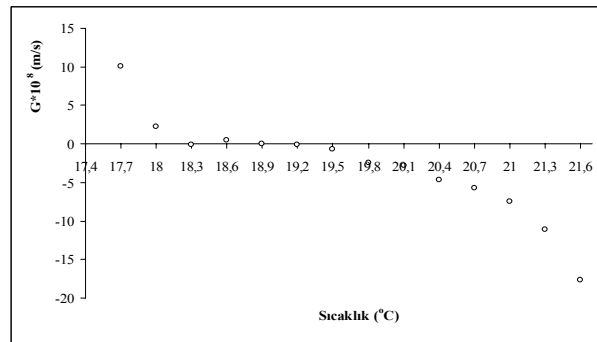
5 kV



9 kV

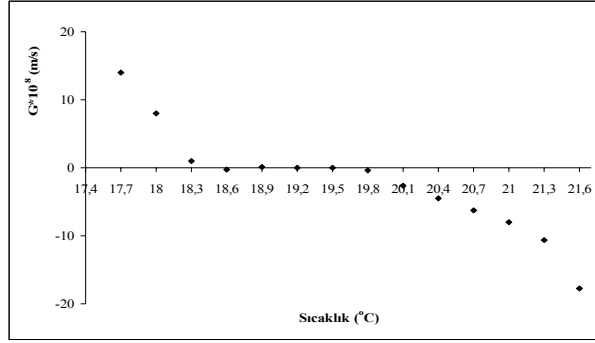


16 kV

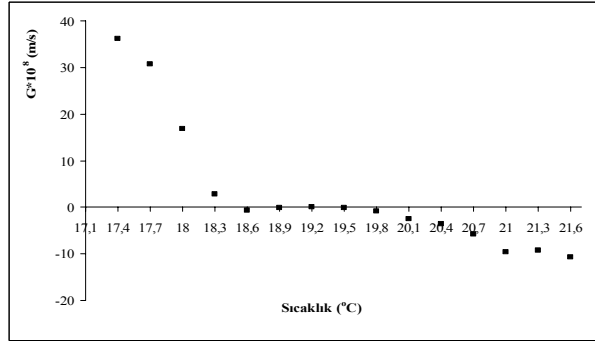


Şekil J.1 : (-212+180) μm Boyutlu Farklı Ayrıma Voltajlarında Ayrılan KCl Kristallerinin Tek Kristal Hücresinde, 10 ppm NaCl Katkılı Ortamda Ölçülen Büyüme Hızlarının Sıcaklıkla Değişimleri

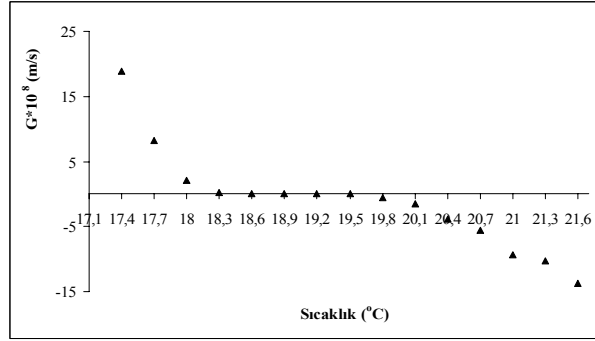
1 kV



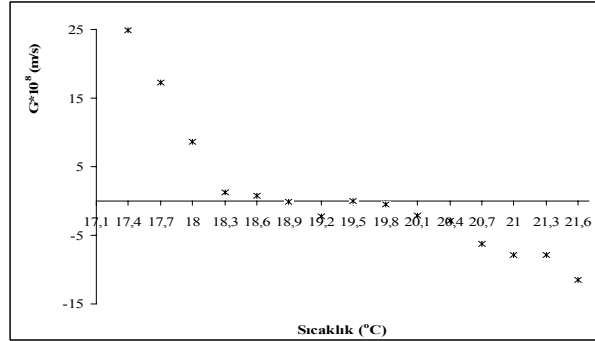
3 kV



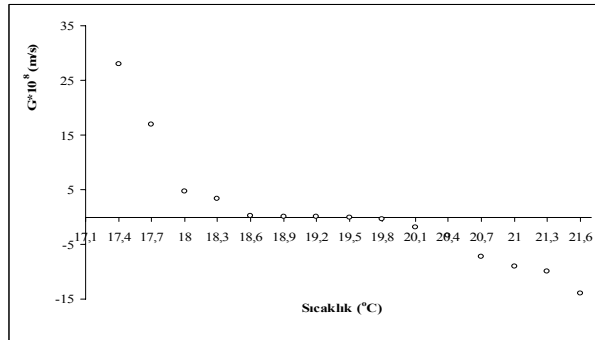
5 kV



9 kV

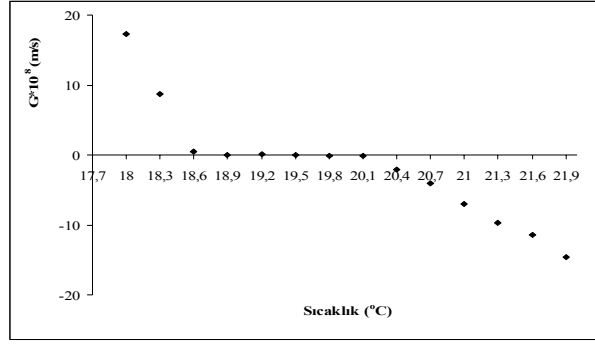


16 kV

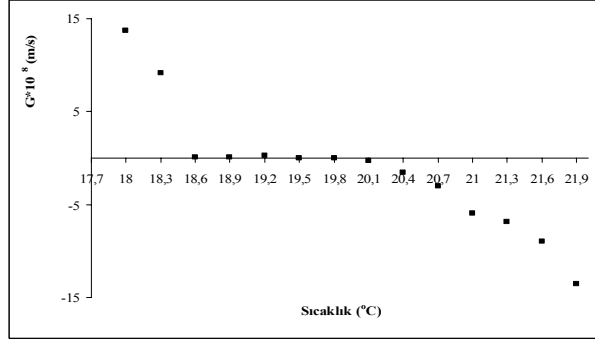


Şekil J.2 : (-212+180) μm Boyutlu Farklı Ayrıma Voltajlarında Ayrılan KCl Kristallerinin Tek Kristal Hücresinde, 100 ppm NaCl Katkılı Ortamda Ölçülen Büyüme Hızlarının Sıcaklıkla Değişimleri

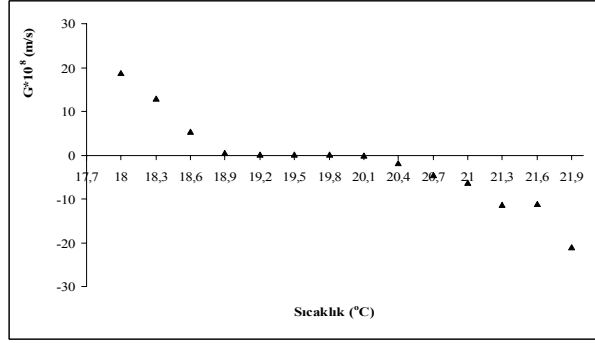
1 kV



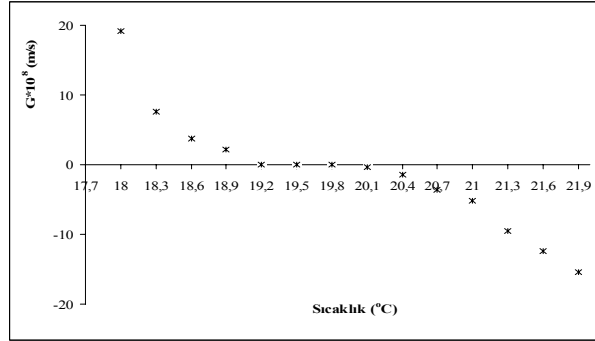
3 kV



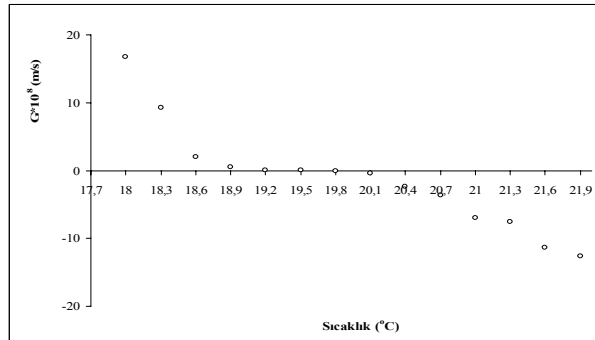
5 kV



9 kV



16 kV



Şekil J.3 : (-212+180) μm Boyutlu Farklı Ayrıma Voltajlarında Ayrılan KCl Kristallerinin Tek Kristal Hücresinde, 1000 ppm NaCl Katkılı Ortamda Ölçülen Büyüme Hızlarının Sıcaklıkla Değişimleri

ÖZGEÇMİŞ

A.Abdullah Ceyhan 1973 yılında Malatya’da doğdu. İlk ve orta Öğrenimini Sakarya ve Konya’da tamamladıktan sonra 1991 yılında İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümünde yüksek öğrenimine başladı. 1996 yılında fakülteyi bitirdi. Aynı Sene Konya Şeker Fabrikasında bir kampanya dönemi çalıştı. 1998 yılında Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma görevlisi olarak göreve başladı. 2000 yılında İ.T.Ü Kimya Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde Yüksek lisans eğitimini tamamladı.