

## Yüzey potansiyelinin sitrik asitin kristalizasyon kinetiğine etkisi

Askar İLYASKAROV\*, A. Nusret BULUTCU

İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 80626, Maslak, İstanbul

### Özet

*Bu çalışmada, elektriksel yüzey potansiyelinin sitrik asit kristallerinin büyüme ve çözünme kinetiğine etkisi araştırılmıştır. Yüzey yüklerine göre sınıflandırılmış kristallerin düşük ve yüksek yüzey yüklü olanlarının büyüme ve çözünme davranışları tek kristal hücresinde incelenmiştir. Deneysel veriler, incelenen tüm kristaller için yüksek yüzey yüklü olanların büyüme hızlarının, düşük yüzey yüklülere göre daha yüksek, çözünme hızlarının ise daha düşük olduğunu göstermiştir. Tüm deney sonuçları, yüzey potansiyelinin büyüme ve çözünme davranışını etkilediğini göstermiştir. Ortaya konan teori ve elde edilen deneysel bulgular, yüzey potansiyelinin kristalin büyüme ve çözünmesi üzerine olan etkisinin Knapp etkisi ile açıklanabileceğini göstermekte, kristal büyüme ve çözünmesindeki saçılmaların nedenini açığa kavuşturabilmektedir.*

**Anahtar Kelimeler:** Elektrostatik ayırma, elektriksel yüzey potansiyel, kristal büyüme ve çözünmesinde saçılma, Knapp etkisi, sitrik asit monohidrat.

### Effect of surface potential upon crystallization kinetics of citric acid

#### Abstract

*The effect of an electrical surface potential upon the crystal growth and dissolution kinetics of citric acid monohydrate was studied in the present work.. At first stage of the study, citric acid crystals were classified by means of electrostatic separator in according to their electrical surface potentials. From classification it was found out that crystals with different size have their own distinctive intrinsic surface potential distributions. At the second stage, a growth and dissolution behavior of low and highly charged crystals of citric acid were examined in a single crystal growth cell measurement system. Experimental data showed that growth rates of highly charged crystals of citric acid monohydrate under the same super saturation level were much higher in comparison to low charged ones, whereas dissolution rates under the same instauration level were much lower. All single crystal experimental results obtained for citric acid monohydrate showed that the surface potential affects growth and dissolution rates of crystals. Proposed theory and obtained experimental findings show that it is possible to explain the effect of electrical surface potential upon crystal growth and dissolution kinetics by introducing Knapp's effect and the reasons for dispersion phenomena encountered in growth and dissolution rates of citric acid monohydrate.*

**Keywords:** Crystal growth and dissolution rate dispersion, citric acid monohydrate, electrostatic separator, electrical surface potential, Knapp's effect.

\*Yazışmaların yapılacağı yazar: Askar İLYASKAROV. ilyaskarov@yahoo.com; Tel: (212) 285 33 54

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi'nde tamamlanmış olan "Elektriksel yüzey potansiyelinin kristalizasyon süreci üzerine etkisi" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 20.12.2002 tarihinde dergiye ulaşmış, 29.01.2003 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.12.2003 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

## Giriş

Kristalizasyon oldukça karmaşık bir süreçtir. Bu karmaşıklığın temel nedeni, bu süreçte yer alan kütle aktarım kademelerinin sayısıdır. Kristalizasyon süreci, genel olarak, aşırı doymun bir çözeltide nükleasyonla yeni yüzeyinin oluşması, bu oluşan yüzeye çözümlenen difüzyonla yapısal iyonların aktarımı ve ardından yüzey tarafından adsorplanması, adsorplanan bu iyonların kristal yüzeyi boyunca taşınması ve kristal kafesi içerisine yerleşmesi kademelerinden oluşmaktadır. Farklı fiziksel olaylardan oluşan bütün bu kademeler sonucundaki kristalizasyon davranışlarını mevcut bilgileri kullanarak açıklamak oldukça zordur. Bu davranışlardan biri, aynı şartlar altında aynı partikül boyutuna sahip kristallerin farklı hızlarda büyümesi ve çözünmesi veya diğer bir ifade ile büyüme ve çözünmedeki saçılımdır. Birçok araştırmacı büyümedeki saçılmanın nedeninin yüzey reaksiyonu ile ilgili olması gerektiği göstermiştir (Janse ve Jong, 1979; Taware ve Garside, 1982). Saçılma olayının açıklamasında çeşitli modeller geliştirilmiştir. Bunların en temeli Burton ve diğerleri (1951) tarafından geliştirilmiş olan BCF modelidir. Bu model, büyümedeki saçılımı, kristal yüzeyinde oluşan dislokasyon noktalarının dağılımına bağlı olarak farklı büyüme hızlarının olabileceği temeline dayanarak açıklamaktadır.

Kristalizasyon bir yüzey olayı olarak tanımlanmasına rağmen yüzeye ilişkin etkenler genelde göz ardı edilmektedir. Özellikle, çözünme olayında difüzyon harici herhangi bir etken gözönüne alınmamaktaydı. Fabian ve Ulrich (1993) tarafından belirlenmiş olan potasyum sülfat kristallerinin çözünme hızlarındaki saçılımı, sadece difüzyon olayına dayanarak açıklayabilmek oldukça zordur. Oysa çözünme olayında kristal yüzeyi ile ilgili etkenler gözönüne alınabilirse, o zaman saçılımın nedenini açıklamak kolay olacaktır. Kristalizasyon kinetiği açısından oldukça önemli olan etkenlerden birisi, kristal yüzeylerin çeşitli nedenlere bağlı olarak elektriksel yüzey potansiyeline sahip olmalarıdır.

Kolloidal çözeltilerde kolloid partiküllerinin seçici iyon adsorpsiyonu veya desorpsiyonu ile yüzey potansiyeli kazandıkları uzun zamandan

beri bilinmektedir. Çözelti ile temasta bulunan yüklü bir yüzey, elektronötralliyeti sağlamak üzere ters yüklü iyonların atmosferiyle kuşatılmaktadır. Yüklü yüzeye bu yüzeyi elektriksel olarak dengeleyen ters yüklü iyonların oluşturduğu bölgeye elektriksel çift tabaka denir. Bu elektriksel çift tabaka zeta potansiyeli olarak bilinen ve ölçülebilen bir büyüklükle ifade edilir. Ancak bu ölçüm düşük iletkenlikli çözelti ile temasta bulunan katı yüzeyleri için gerçekleştirilebilmektedir. Diğer yandan, yüksek çözünürlüğe sahip tuzların yüzey potansiyellerinin belirlenmesi ile ilgili araştırmalar mevcut değildir. Zira aşırı doymun çözeltilerin yüksek iletkenliği zeta potansiyelinin ölçülmesini engellemektedir. Bugüne kadar sadece düşük çözünürlüğe (sodyum perborat tetrahidrat (Titiz, 1995)) veya düşük iletkenliğe (borik asit (Bulutcu vd., 1993)) sahip çözeltilerdeki kristallerin zeta potansiyelleri belirlenmiştir.

Kristalizasyon kinetiğine partikül yüzey potansiyelinin etkisi Knapp'ın çözünürlük için yaptığı yaklaşıma dayanmaktadır (Knapp, 1922). Bu yaklaşıma göre yüzey, potansiyel partikül çözünürlüğünü etkilemektedir. Ancak bu etkinin varlığının çok küçük partikül boyutlarında mevcut olduğu varsayılmıştır. Yaptığımız varsayıma göre bu etki sadece küçük partikül boyutlarında değil daha büyük partikül boyutlarında da mevcut olabilmektedir.

Aynı partikül boyutuna sahip kristallerin farklı hızlarda büyümesi veya çözünmesi, Knapp etkisi nedeniyle olabildiği gibi elektriksel çift tabakanın direncinden de kaynaklanabilir. Dolayısıyla, elektriksel yüzey potansiyeli, kristallerin büyüme ve çözünme davranışlarına her zaman aynı yönden etkilememektedir. Bu farklılığın temel nedeni, iki ayrı mekanizmanın varlığından kaynaklanmaktadır. Bunlar:

- Yüksek yüzey potansiyelli bölgeler, elektriksel çift tabaka nedeniyle kütle aktarımına ek bir direnç oluşturarak, büyüme hızının düşmesine neden olmaktadır.
- Yüksek yüzey potansiyelli bölgeler, Knapp etkisi nedeniyle denge çözünürlüğünü düşürerek, yüksüz bölgelere göre görünür aşırı

doğunluk miktarının artmasına neden olmaktadır. Bundan dolayı, yüksek yüzey potansiyeli yüzeyler göreceli olarak daha hızlı büyümektedirler.

Bu etkiler tüm yüzey potansiyeli taşıyan kristallerde mevcut olup, daha etkin olan mekanizma büyüme ve çözünme yönünü belirlemektedir.

Şahin (1998), potasyum sülfat ile yaptığı çalışmada, elektriksel yüzey potansiyelinin kristal kinetiğine etkisini incelemiştir. Şahin tarafından elde edilen sonuçlara göre, yüksek yüzey yüküne sahip kristaller, yüksüz kristallere nazaran daha yavaş büyümüş ve daha hızlı çözünmüştür. Büyümede ve çözünmede görülen bu davranış, elektriksel çift tabakanın etkisiyle açıklanmıştır. Öte yandan, Göllü (1999) amonyum perklorat ile yaptığı çalışmada büyüme ve çözünmede daha farklı bir davranış belirlemiştir. Bu davranışa göre kristallerin yüzey potansiyeli arttıkça hem büyüme hem çözünme hızı düşmektedir. Titiz(1995), sodyum perborat tetrahidrat ile akışkan yataklı ölçüm hücresinde yaptığı deneylerde değişik şarja ve bileşime sahip polielektrolitleri kristalizasyon ortamında kullanarak, mevcut kristallerin yüzey potansiyelinin değişimine bağlı olarak, büyüme ve çözünme kinetiğinde önemli değişikliklerin meydana geldiğini göstermiştir.

Kristalizasyon süreci içerisinde yüzey elektriksel potansiyelinin oluşum noktası henüz tespit edilememiştir. Oluşum noktası, kararlı olan veya olmayan nüklei oluşumu veya kristal büyümesi aşamalarında ortaya çıkabilmektedir. Kristal büyümesi sırasında ortaya çıkan elektriksel yüzey potansiyeli, kristal büyümesi, habit modifikasyonu ve aglomerasyon mekanizmalarını etkilemektedir (Sayan ve Bulutcu, 1996). Nüklei altı partiküllerin aynı elektriksel yüzey potansiyeline sahip olmaları, oluşan itme kuvvetine bağlı olarak kararlı nüklei oluşumunu zorlaştırır. Diğer yandan, nüklei altı partiküllerin sayısının artması, itme kuvvetlerinin etkisini azaltmaktadır. Bu durum, yüksek mertebedeki aşırı doğunluklar için söz konusudur. Büyümekte olan yüzeylerde homojen olmayan yüzey potansiyeli dağılımı mevcut ise, kristalin, dentritik veya tabakalar şeklinde büyümesi beklenebilir.

Çalışmanın temeli aşağıdaki varsayımlara dayanmaktadır:

1. Kristaller, doymun veya aşırı doymun çözeltilerde tercihli iyon adsorpsiyonu veya desorpsiyonu nedeniyle yüzey potansiyeli (yükü) kazanmaktadır.
2. Her kristal, yüzey kalitesine bağlı olarak kendine has yüzey yüküne sahiptir. Buna göre aynı partikül boyut bölgesindeki kristallerde yüzey yük dağılımı mevcuttur.
3. Yüzey yük dağılımı partikül boyutunun ve yüzey kalitesinin fonksiyonudur.
4. Yüzey yükünün artması, çözünürlüğü düşürmektedir (Knapp etkisi). Bu durumda aynı çözeltide bulunan kristaller, doğunluk konsantrasyonlarında oluşan fark nedeniyle kendilerine has aşırı doymuşluk veya doymamışlıklara göre büyüyecek veya çözünecektir. Diğer bir ifade ile, kristal büyüme ve çözünmedeki saçılım aşırı doymuşluk veya doymamışlık saçılımından kaynaklanmaktadır.
5. Kristal yüzeyindeki yüzey potansiyelinin dağılımı, ek bir direnci oluşturarak kütle iletim hızını etkilediği gibi büyüme şeklini de etkilemektedir.

Bu varsayımların doğruluğunu görmek için büyüme sırasında saçılım gösterdiği bilinen sitrik asitin büyüme ve çözünme davranışları araştırılmıştır.

Çalışmanın başında karşılaşılan çok önemli sorun, birbirine yakın tane boyutlu kristallerin taşıdıkları yüzey potansiyeline göre zarar görmeden ayrılmasıdır. Bu sorun, madencilikte minerallerin ayrılmasında kullanılan elektrostatik ayırıcı ile çözülmüştür. Bu cihaz, tıpkı elek analizi gibi kristalleri sahip oldukları yüzey potansiyellerine göre sınıflandırmaktadır.

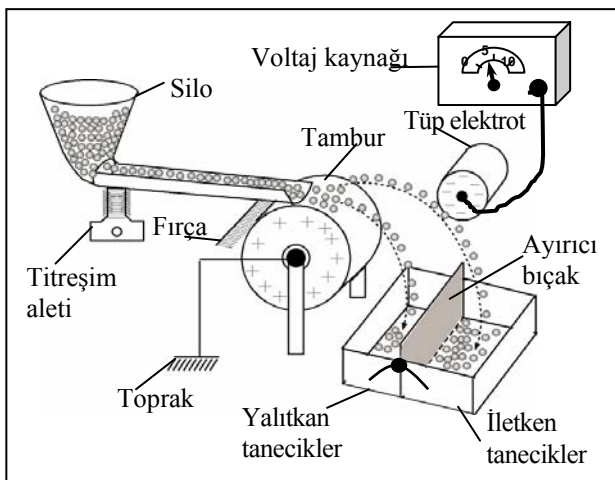
Kristal büyüme ve çözünme mekanizmalarına etki eden spesifik faktörlerin daha iyi anlaşılması ve başka ölçüm yöntemleri ile gerçekleştirilmesi güç olan büyüme şekillerinin incelenmesi için, yaygın olarak tek kristal ölçümü kullanılmaktadır. Bu nedenle bu çalışmada yüzey potansiyel etkisinin araştırılmasında tek kristal ölçüm sistemi tercih edilmiştir.

## Materyal ve metod

### Elektrostatik ayırıcı ile kristallerin sınıflandırılması

Kullanılan sitrik asit monohidrat kristalleri Merck firmasından temin edilmiştir. Çeşitli kristallerin tahribata uğramadan yüzey yüklerine göre birbirlerinden ayrılması ve sınıflandırılması için elektrostatik ayırma yöntemi kullanılmıştır. Deneylerde, Dings Electrodynamic Inc. tarafından üretilen laboratuvar tipi elektrostatik ayırıcı kullanılmıştır.

Elektrostatik ayırıcının çalışma prensibi Şekil 1’de verilmektedir. Sisteme voltaj verilmeden önce, ayrılması istenilen kristallerin tane boyutuna bağlı olarak, bıçağın ve tamburun dönüş hızının ayarlanması gerekmektedir. Ayırıcı bıçak, sisteme beslenen tüm kristallerin bıçağın sırtına değerek, yalıtkan kısma düşmesini sağlayacak şekilde ayarlanır. Daha sonra sisteme negatif elektrot üzerinden yüksek gerilim uygulanarak ayırma işlemi gerçekleştirilir. Bu işlem sırasında Şekil 1’de görüldüğü gibi belirli elek fraksiyonuna ait kristaller dönen tambur üzerine beslendiğinde, bu kristallerden elektron kaybetmeye eğilimli (reversibil pozitif) olanlar, iletken yüzey aracılığıyla toprağa elektron vererek pozitif yüklü hale gelecek ve aynı işaretli iletken yüzeyden kaldırma (lifting) etkisiyle (-) yüklü elektroda doğru çekileceklerdir (Wills, 1979). Böylece, ayrılması istenilen kristaller, elektrostatik ayırıcının iki elektrodu arasında oluşturulan elektriksel alana girdiklerinde taşıdıkları yüke göre sınıflandırılırlar.



Şekil 1. Elektrostatik ayırıcının şematik gösterimi

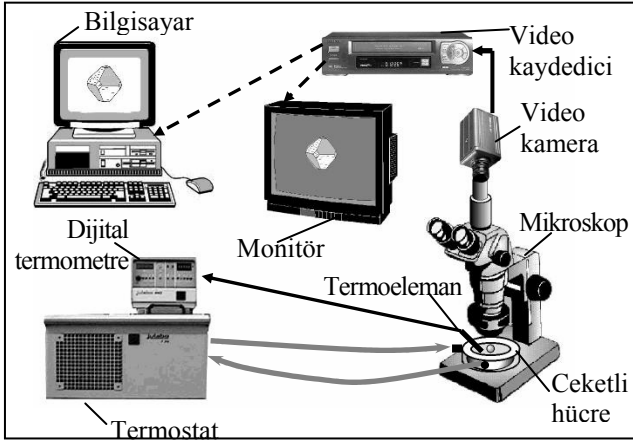
Yalıtkan kristaller (reversibil olmayanlar) ise, herhangi bir elektron alışverişinde bulunmadıklarından dolayı merkezkaç, yer çekimi ve sürtünme kuvvetlerinin bileşkesi olan gücün etkisiyle parabolik bir yörünge çizip yalıtkan taneciklerin toplandığı iç kısma düşerek iletken kristallerden ayrılırlar.

Deneylerde,  $-180+125\mu\text{m}$ ,  $-300+212\mu\text{m}$ ,  $-500+425\mu\text{m}$  ve  $-600+500\mu\text{m}$  elek fraksiyonlarına ayrılan sitrik asit kristalleri, giderek artan voltajlarla oluşturulan elektrik alanlarından geçirilerek, sınıflandırılmışlardır.

### Tek kristal ölçüm sisteminin düzeneği ve deneylerin yapılışı

Deney sistemi, ceketli tek kristal büyütme hücresi, soğutmalı termostat, dijital termometre, mikroskop ve ona bağlı CCD video kamera, video kaydedici, görüntü analizörü, bilgisayar ve monitörden ibarettir. Sistem (Şekil 2), tamamen kapalıdır. Deneylerde kullanılan ceketli hücre tamamen camdan imal edilmiştir. Hücredeki çözeltinin sıcaklığı, soğutmalı termostat ile ayarlanmış ve bir dijital termometreye bağlı Pt-100 termoelemanı ile ölçülmüştür. Hücredeki çözeltinin önceden belirlenen sıcaklık değerine erişmesinin ardından hücreye büyümesi veya çözünmesi istenen kristal yerleştirilmiştir. Bu sıcaklık, büyütme deneylerinde doyumluk sıcaklığının altında, çözündürme deneylerinde ise doyumluk sıcaklığının üstünde olacak şekilde seçilmiştir. Deney sırasında monitörde izlenmekte olan kristal, sürekli olarak video kaydediciye ve belirli aralıklarla bilgisayara kaydedilmiştir. Deney sonrası, kristalin kaydedilen görüntüleri kullanılarak, IPPLUS görüntü analiz programı yardımıyla kristal boyutunda meydana gelen değişimler belirlenmiştir.

Deneylerde kullanılan kristaller,  $-300+212\mu\text{m}$  ve  $-180+150\mu\text{m}$  elek aralıklarında olacak şekilde fraksiyonlarına ayrılmıştır. Kristaller, hemen hemen aynı yüzey kalitesine sahip kristaller arasından mikroskop altında tek tek seçilmiştir. Farklı aşırı doyumluklarda (veya doymamışlıklarda) yürütülen her deney için bu kristallerden yeni bir tanesi alınmış ve stok çözeltiden yeni çözelti kullanılmıştır.



Şekil 2. Kristalizasyon kinetiğinin incelenmesi için kullanılan tek kristal ölçüm yönteminin deney düzeneği

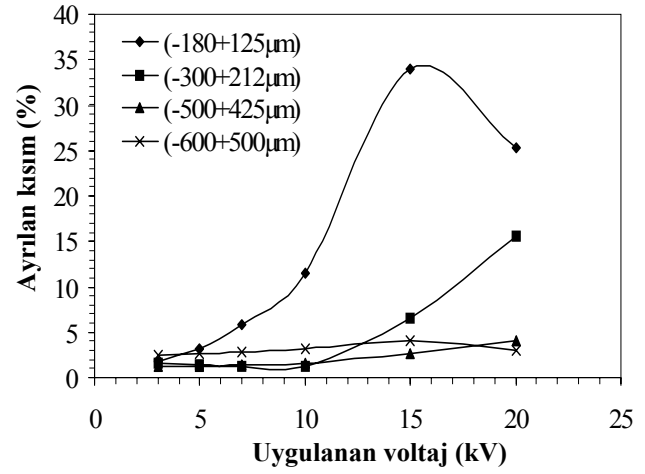
Doygun çözeltinin dengeye gelmesinden sonra, incelenecek kristal, hücrenin merkezine ince bir çelik çubuk yardımı ile yerleştirilmiştir. Kristal yerleştirme işlemi yüzey nükleasyonuna sebep vermeyecek şekilde kısa sürede gerçekleştirilmiştir. Deneyler boyunca elde edilen tecrübe ile, kristalin hücreye yerleştirilmesi çok kısa bir süre (3-5 saniye) almıştır. Yapılan gözlemler, bu süre içerisinde kristalde kaydedilebilir herhangi bir büyüme olmadığını göstermiştir. Hücre bir saat camıyla hemen örtülerek çözeltinin hava ile uzun süre teması kesilmiş ve çözeltinin soğuması engellenmiştir.

Yerleştirme işlemi tamamlandıktan sonra, deney için süre başlatılarak  $t=0$  anında ilk kristal görüntüsü alınmıştır. Görüntüler 5 dakika aralıklarla kaydedilmiş ve toplam deney süresi 20 dakika olarak tutulmuştur. Elde edilen kristal görüntüleri, daha sonraki bir aşamada, görüntü analiz programı kullanılarak değerlendirilmiştir.

### Sonuçlar ve tartışma

-600+180  $\mu\text{m}$  boyut bölgesindeki dört farklı sitrik asit monohidrat kristal fraksiyonu, elektrostatik ayırıcıda farklı voltaj uygulamalarıyla sınıflandırılmıştır. Uygulanan ayırma voltajları, 3-5-7-10-15-20 kV değerlerindedir. Yüzey yükünü temsil eden ayırma voltajlarındaki ağırlık dağılımı, Şekil 3'te verilmiştir. 425  $\mu\text{m}$  üzerindeki partiküllerden oluşan iki ayrı boyut fraksiyonundaki yüzey yüklü partiküllerin oranları düşük olup,

ağırlıkça %80'den fazlası 20 kVolt'luk voltajda bile ayıramamıştır.



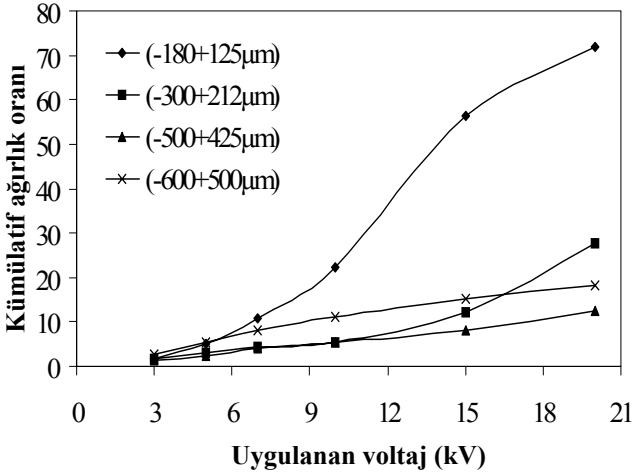
Şekil 3. Sitrik asit monohidrat kristallerinin farklı partikül boyut bölgeleri için yüzey potansiyel dağılımları

Buna karşılık, partikül boyutu düştükçe, kristal yüzey yüklerinde belirgin bir farklılaşma ortaya çıkmaktadır. En büyük yüzey yük dağılımı, deneylerde kullanılan en düşük elek fraksiyonu olan -180+125 $\mu\text{m}$  boyut bölgesinde yer alan kristallerdedir.

Farklı araştırmacıların (Konarı, 1991; Berglund ve Larson, 1984) gösterdiği gibi, kristal yüzey yükleri kristal hatalarından kaynaklanmaktadır. Kristal hatalarına sahip partiküller, spesifik iyon adsorpsiyonu nedeni ile elektriksel olarak yüklenmektedir. Şekil 3'te gösterilen sonuçlar, düşük partikül boyutlu sitrik asit kristallerindeki yüksek düzeydeki kristal hatalarının kristal büyüme aşamasında ortadan kalktığı ve daha mükemmel kristaller oluşarak yüzey yük dağılımının düşmesine neden olduğu şeklinde yorumlanmaktadır.

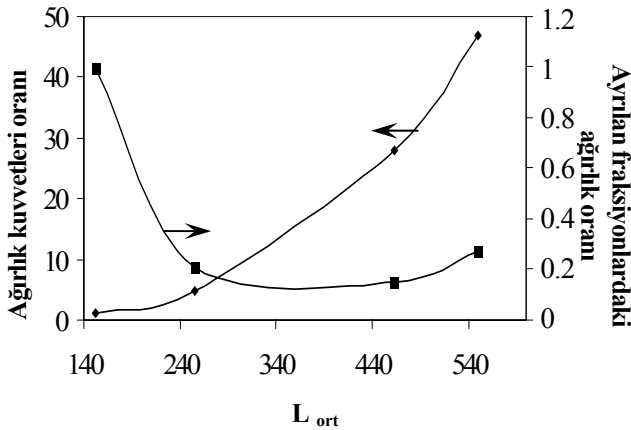
Farklı çalışmalar, kristal büyüme hızlarındaki saçılmanın düşük partikül boyutunda olduğunu göstermişlerdir. Berglund ve Larson (1982), 22  $\mu\text{m}$  boyutuna kadar olan kristallerde büyüme saçılımını belirlemişlerdir. Şekil 3'e göre, -180+125 $\mu\text{m}$  boyut bölgesindeki kristallerde de büyüme saçılımı görülmelidir. Buna karşılık, 425  $\mu\text{m}$  ve üzerindeki kristaller için bu tip davranış oldukça düşük düzeyde olmalıdır. Ayırma sırasında oluşan ağırlık kuvvetlerinin

etkisi, Şekil 3'te verilen dağılımın kümülatif olarak ifadesi olan Şekil 4 ile incelenebilir.



Şekil 4. Sitrik asit monohidrat kristallerinin kümülatif ağırlık oranlarının uygulanan gerilimi ile değişimi

Şekil 4'te partikül fraksiyonlarına göre en önemli değişikliğin olduğu 15 kV ayırma voltajı göz önüne alındığında, en düşük partikül boyutuna sahip ancak elektrostatik olarak en fazla ayrılma özelliği gösteren -180+125 µm'luk fraksiyon temel olarak alınarak, ağırlık kuvvetlerinin oranı ve ayrılan fraksiyonların ağırlık oranı ortalama partikül boyutuna bağlı olarak hesaplanmış ve Şekil 5'te verilmiştir.



Şekil 5. 15 kV'da ayrılan sitrik asit kristallerine göre ağırlık kuvvetleri ve ayrılma oranının boyutla değişimi

Şekil 5'ten görüldüğü gibi, ağırlık kuvvetleri oranı yaklaşık 9 kat artarken, sabit ayırma voltajında ayrılan fraksiyonlardaki ağırlık oranı

yaklaşık 5 kat azalmaktadır. Bu fark, kristalleri yüzey potansiyellerine göre ayırmada yüzey yüklerinin daha önemli olduğunu göstermektedir.

Elde edilen bu sonuçlara göre, partiküllerin yüzey potansiyeli partikül boyutunun fonksiyonudur ve en küçük boyutlu partiküller en yüksek yüzey potansiyelini taşımaktadır. Bu sonuçlar:

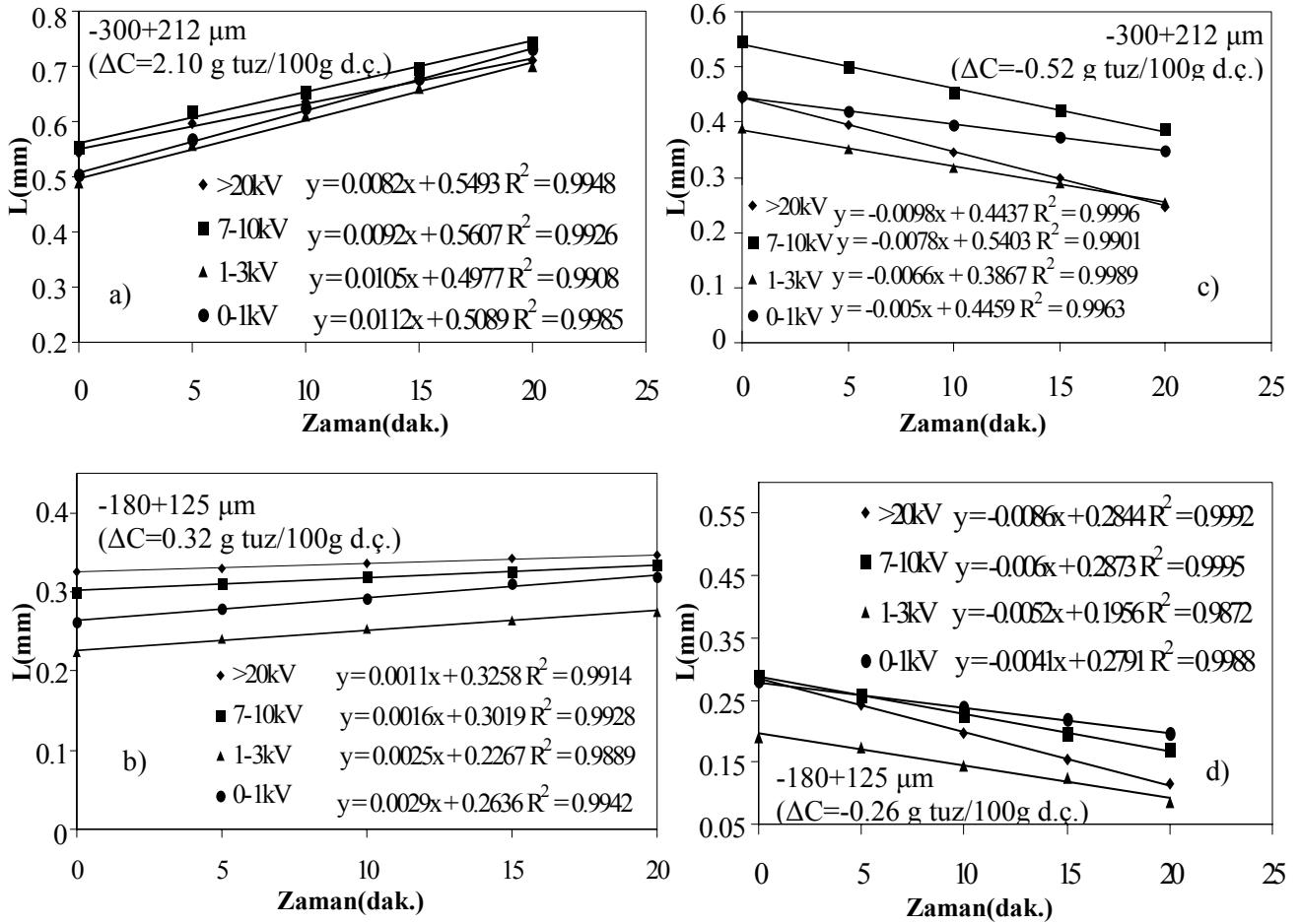
- Kristal büyümesi ve çözünmesinde saçılım gösterdiği bilinen sitrik asit kristallerinin elektrostatik ayırıcıda ayrılacak yüzey yük dağılımına sahip olduğunu;
- Kristallerin yüzey potansiyelinin, partikül boyutunun fonksiyonu olduğu ve partikül boyutunun düşmesiyle yüzey potansiyelinin daha etkin hale geldiğini göstermektedir.

Elektrostatik ayırıcıda yüzey potansiyeline göre sınıflandırılmış belirli elek aralıklı sitrik asit monohidrat kristallerinin büyüme ve çözünme hızları, durgun ortam tek kristal hücresinde incelenmiştir.

Büyüme ve çözünme deneyleri sırasında kristal boyutunun zamanla değişimi, farklı boyut bölgesi kristaller için, Şekil 6'da verilmiştir. Bu grafiklerdeki doğruların eğilimleri, kristal büyüme ve çözünme hızlarını göstermektedir. Şekillerden görüldüğü gibi, her bir kristal kendine özgü sabit bir büyüme ve çözünme hızına sahiptir.

Böyle bir durum, sitrik asitin hem büyümesi hem de çözünmesinde saçılımın varlığına işaret etmektedir. Sitrik asit monohidrat kristallerinin büyüme ve çözünme hızlarının zamanla değişimi oldukça doğrusaldır. Bu sonuç, Ramanarayanan ve Berglund (1985) tarafından elde edilen, sitrik asit monohidrat kristallerinin zamanla hep belli bir sabit hızla büyüdüğü bulgularıyla uyum halindedir. Şekil 6'dan, büyüme ve çözünme davranışlarının sabit kristal büyüme (CCG) modeline uyduğu açıkça görülmektedir. Büyüme ve çözünmede, eşdeğer partikül çaplarının zamana bağlı lineer değişiminin korelasyon katsayısı, genelde 0.99 değerinin üzerindedir.

Büyütülen kristallerin tipik resimleri, Şekil 7'de verilmiştir. Şekil 7'den görüleceği gibi, başlangıçta mükemmel olmayan aşırı kristalleri, büyüme sırasında daha mükemmel hale gelmektedirler.



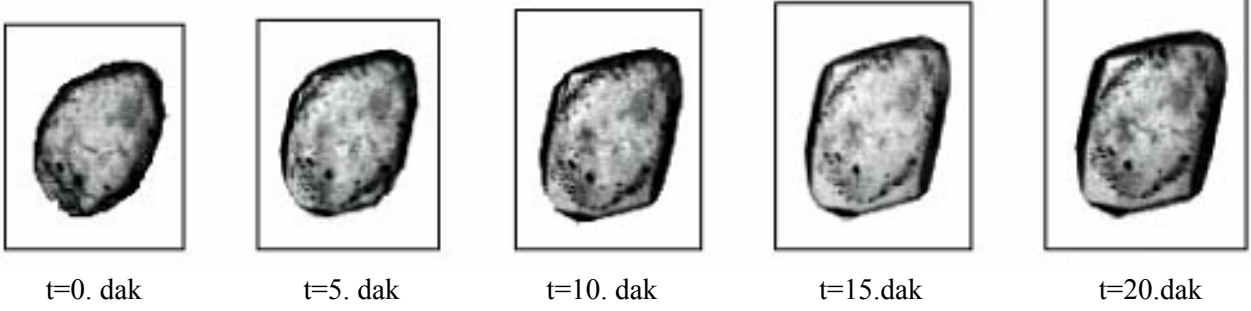
Şekil 6. Sitrik asitin büyümesi (a, b) ve çözünmesinde (c, d) eşdeğer partikül çaplarının zamanla değişimi

Yüzeylerdeki hatalar büyüme sürecinde onarılmakta ve kristaller büyüme sonucu nispeten keskin yüzeyler oluşturmaktadır. Kristallerin oldukça dengeli büyümeleri, kristal yüzeylerindeki yüzey potansiyelinin homojen dağıldığına işaret etmektedir. Bu büyüme davranışı, Şekil 4'te gösterilen elektrostatik ayırıcıda ayrılma davranışını da açıklamaktadır.

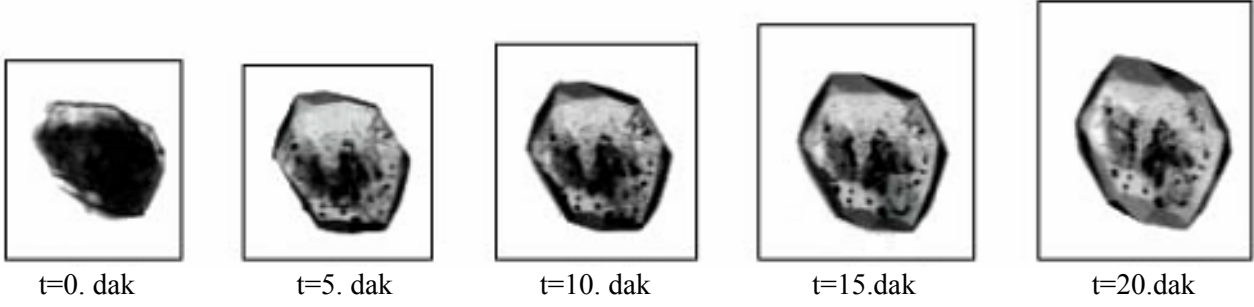
Şekil 8'de, -300+212  $\mu$ m boyut bölgesindeki sitrik asit kristallerinin büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi verilmiştir. Bu şekilden, yüzey potansiyeli dikkate alınmadığında, büyümede ve çözünmedeki hız saçılımının varlığı görülmektedir. Yüzey yükü göz önüne alındığında ise, en yüksek yüzey potansiyelli (0-1 kV'da ayrılan) kristallerin en yüksek büyüme hızına sahip olduğu ve nispeten daha az yüzey potansiyelli (1-3 kV'da ayrılan) kristallerin büyüme hızlarının da buna çok yakın olduğu görülmektedir.

En düşük potansiyelli (7-10 kV'da ayrılan ve 20 kV'a kadar ayrılmayan) aşırı kristallerinin büyüme hızları ise, önekilere nazaran daha düşük düzeydedir. Aynı boyut bölgesi yüksek ve düşük yüzey potansiyelli kristallerin çözünme hız davranışları, büyümedekinin tam tersidir.

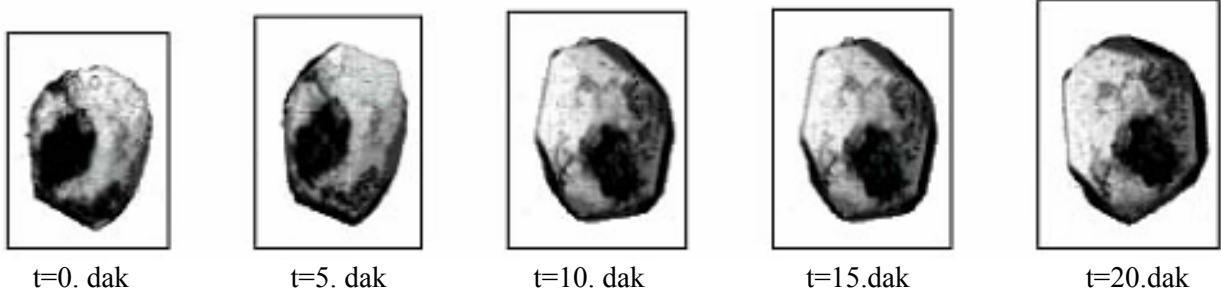
Benzer büyüme ve çözünme deneyleri, -180+125  $\mu$ m boyutlu kristaller için de yapılmış ve elde edilen sonuçlar, Şekil 9'da verilmiştir. -180+125  $\mu$ m boyutlu kristallerin büyüme ve çözünme davranışları, -300+212  $\mu$ m boyutlu kristallerin davranışlarına benzemektedir. Ancak, büyüme ve çözünme hızlarının arasındaki oranlar farklıdır. Farklı yüzey potansiyelli küçük boyutlu kristallerin büyüme veya çözünme hız oranları büyük boyutlu kristallere göre daha yüksektir. Bu da küçük boyutlu kristallerde saçılımın daha fazla olduğunu göstermektedir.



a) 7-10 kV'da ayrılan kristal,  $\Delta C=1.05$  g tuz/100 g d.ç.,  $G=0.82E-0.7$  m/s

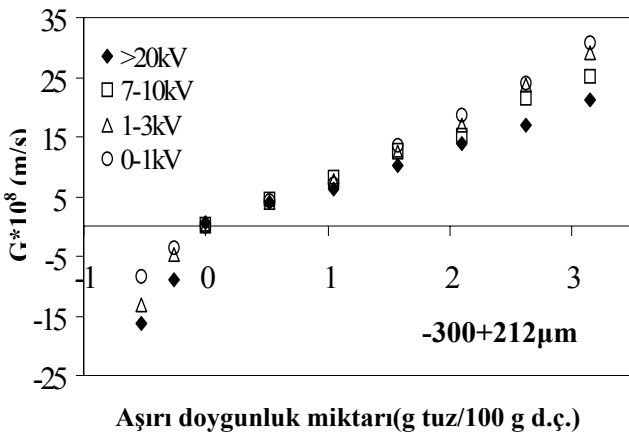


b) 1-3 kV'da ayrılan kristal,  $\Delta C=1.05$  g tuz/100 g d.ç.,  $G=0.76E-0.7$  m/s

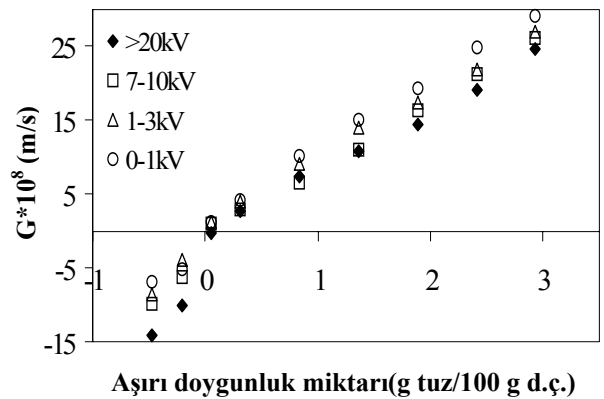


c) 0-1 kV'da ayrılan kristal,  $\Delta C=1.05$  g tuz/100 g d.ç.,  $G=0.71E-0.7$  m/s

Şekil 7. Farklı voltajlarda ayrılmış  $-300+212 \mu\text{m}$  boyutlu sitrik asit monohidrat kristal şekillerinin zamana bağlı değişimi



Şekil 8. Yüzey yüklerine göre ayrılmış kristallerinin büyüme ve çözünme hızlarının  $\Delta C$  ile değişimi



Şekil 9. Yüzey yüklerine göre ayrılmış  $-180+125 \mu\text{m}$  boyutlu sitrik asit kristallerinin tek kristal büyüme hücrelerinde ölçülen büyüme ve çözünme hızlarının  $\Delta C$  ile değişimi



Şekil 8 ve 9'dan çıkan sonuçlar; yüksek yüzey potansiyeline sahip kristallerin Knapp etkisi nedeniyle denge çözünürlüğünün düştüğünü ve yüksüz durumda tanımlanan doymuluk değerine göre görünür aşırı doymuluğun yükseldiğini göstermektedirler.

Sitrik asit kristallerinin hem büyümesinin hem de çözünmesinin aşırı doymulukla değişimi oldukça lineerdir. Böyle bir durum sitrik asit büyümesinin ve çözünmesinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Bu sonuç, Laguerie ve Angelio'nun (1976) akışkan yataklı büyütme hücresinden elde ettikleri, sitrik asitin büyümesinin difüzyonal kütle transferiyle gerçekleştiği sonucuyla uyum halindedir.

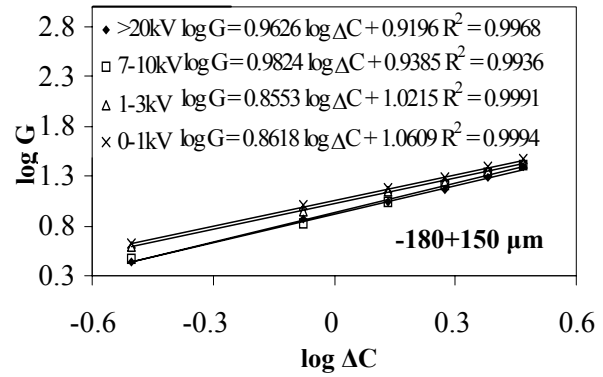
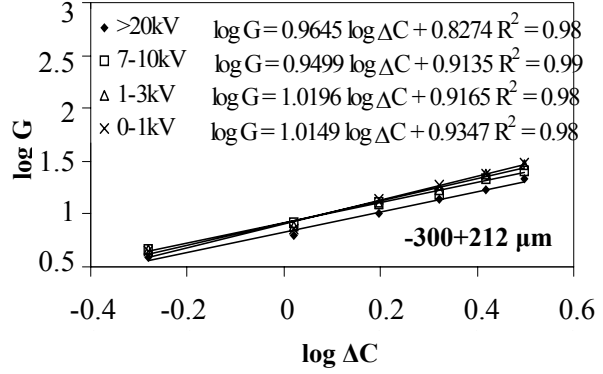
Şekil 10'da, farklı yüzey potansiyelli sitrik asit kristallerinin büyüme hızlarının  $\Delta C$  ile değişimi log-log grafiği ile ifade edilmiştir. Şekil 10'da verilen logG-log $\Delta C$  grafiğinden, -300+212 ve -180+125 $\mu\text{m}$  boyut bölgesindeki düşük ve yüksek yüzey potansiyelli kristallerin büyümelerini karakterize eden, büyüme hız mertebesi (n) ve büyüme hız sabiti ( $K_G$ ) değerleri elde edilmiştir. Tablo 1'de, bulunan n ve  $K_G$  değerleri verilmiştir.

Elde edilen n değerlerinin 1 civarında olması, sitrik asit kristallerinin büyümesinde difüzyon kademesinin etkin olduğunu göstermektedir.

Tablo 1'deki -300+212  $\mu\text{m}$  boyutlu yüksek ve düşük yüzey yüklü kristallerin n değerleri, -180+125  $\mu\text{m}$  boyutlu fraksiyonun 7-10 ve >20kV bölgelerindeki n değerlerine benzemektedir.

Bu sonuç, homojen dağılmış yük noktalarının varlığının, nispeten büyük olan kristallerde daha düşük etki yaptığını göstermektedir. Buna karşılık,

-180+125  $\mu\text{m}$  boyut bölgesinde yüksek ve düşük yüzey yüklü kristallerin n değerlerinde önemli bir farklılık vardır. Bu sonuç ise, küçük boyutlu kristallerde yük noktalarının daha etkin olduğunu göstermektedir.

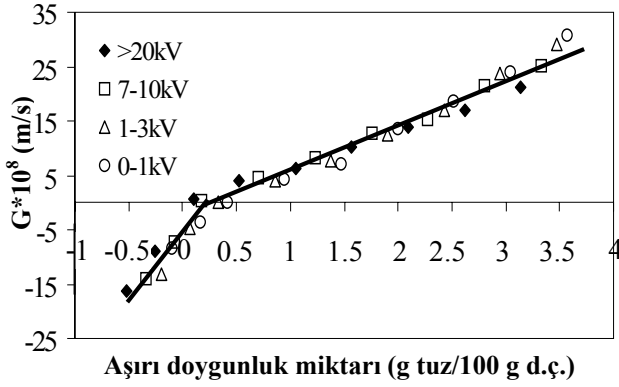


Şekil 10. Yüzey yüklerine göre ayrılmış farklı boyutlu sitrik asit kristallerinin büyüme hızlarının aşırı doymulukla logaritmik değişimi

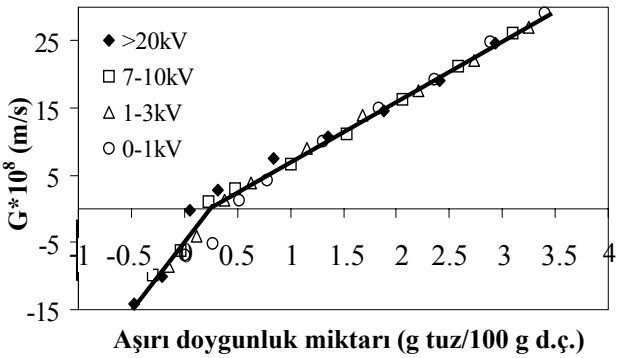
Büyüme ve çözünme hızları  $\Delta C$  ile lineer olarak değiştiği için, yüzey yüküne bağlı olarak oluşan doymuluk konsantrasyonu farkını görebilmek oldukça kolaydır. Bunun için, üç farklı yüzey yüklü kristallerin büyüme ve çözünme değerleri en düşük yüzey yüklü (20 kV'a kadar ayrılmayan) kristallerin doymuluk konsantrasyonuna kaydırılmıştır (Şekil 11 ve 12).

Tablo 1. Sitrik asitin partikül boyutuna ve yüzey potansiyeline göre büyüme hızları için elde edilen n ve  $K_G$  değerleri

Partikül boyutu ( $\mu\text{m}$ )	n	$K_G$ $\left( \frac{100 \text{ g d.ç.} \times \text{m}}{\text{g tuz} \times \text{s}} \right)$						
		0-1kV	1-3kV	7-10kV	>20kV			
-300+212	1	1	0.95	0.96	0.93	0.92	0.91	0.83
-180+125	0.85	0.86	0.96	0.98	1.06	1.02	0.94	0.92



Şekil 11. -300+212 µm boyutlu yüksek yüzey yüklü kristallerin doygunluk konsantrasyonlarının, düşük yüzey yüklü kristallerin doygunluk konsantrasyonuna kaydırılmasıyla elde edilen büyüme ve çözünme grafiği



Şekil 12. -180+125 µm boyutlu yüksek yüzey yüklü kristallerin doygunluk konsantrasyonlarının, düşük yüzey yüklü kristallerin doygunluk konsantrasyonuna kaydırılmasıyla elde edilen büyüme ve çözünme grafiği

Şekil 11 ve 12'deki sonuçlar, Şekil 8 ve 9'dekilerle karşılaştırılsa, yüzey şarjlarına göre farklı gibi görünen büyüme ve çözünme davranışının benzer davranışa indirgenebildiği ve tüm kristallerin aynı büyüme ve çözünme hız davranışını verdiği görülebilir. Farklılığı yaratan, yüzey potansiyeli nedeniyle oluşan doygunluk konsantrasyonundaki farklılıktır. Diğer bir ifade ile, büyüme ve çözünmedeki saçılmanın temel nedeni, konsantrasyon itici gücündeki saçılımdır.

Doygunluk konsantrasyonları, deneysel noktalardan geçen en yüksek korelasyonlu doğruların yatay eksenini kestiği noktalardan elde edilmiştir. Bu doygunluk değerlerinin 20 kV'a kadar

ayrılmayan (en düşük yüzey yüklü) kristallerin doygunluk konsantrasyonundan farkı Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Farklı yüzey yüklü kristallerin büyüme ve çözünme bölgesindeki doygunluk konsantrasyonunun en düşük yüzey yüklerinkine göre  $\Delta C_{\text{kayma}}$  değerleri

Partikül boyutu (µm)	Ayrılma potansiyeli (kV)	$\Delta C_{\text{kayma}}$ (g tuz/100 g d.ç.)
-180+125	0-1	0.47
	1-3	0.32
	7-10	0.17
-300+212	0-1	0.42
	1-3	0.33
	7-10	0.18

Tablo 2'den çıkan en önemli sonuç, daha yüksek yüzey yüklü kristallerin doygunluk konsantrasyonlarının daha düşük olmasıdır. Bu sonuç, yüzeyin elektrik yükü arttıkça çözünürlük değerinin azalmasının doğal bir sonucudur.

### Sonuçlar

Sitrik asit monohidratın büyüme ve çözünme hızlarındaki saçılım olayının fiziksel nedeninin açıklanması için yeni bir yaklaşım ve yeni bir deneysel yöntem geliştirilmiştir. Yeni yaklaşımda elektriksel yüzey potansiyelinin kristal büyüme ve çözünme kinetiğinde önemli bir rol oynadığını vurgulanmaktadır. Yeni deneysel yöntemde ise elektrostatik ayırıcı kullanılarak kristaller taşıdıkları yüzey potansiyele göre sınıflandırılmaktadır.

Elektrostatik ayırma deneylerinden elde edilen tüm sonuçlar, kristal büyümesinde saçılım gösterdiği bilinen sitrik asit monohidrat kristallerinin elektrostatik ayırıcıda ayrılacak farklı yüzey yüklerine sahip oldukları ve yüzey yük dağılımının partikül boyutunun ve yüzey kalitesinin fonksiyonu olduğunu göstermektedir.

Partikül boyutu düştükçe yüzey potansiyeli artmaktadır. Yüzey kalitesine bağlı olarak gerçekleşen seçici iyon adsorpsiyonu, kristaldeki yüzey potansiyelinin oluşumunu belirlemektedir.

Elektrostatik ayırıcıda ayrılan kristaller tek kristal hücrelerinde yapılan deneylerde farklı büyüme ve çözünme davranışları göstermiştir. Tek kristal hücresi ölçüm siteminden elde edilen tüm sonuçlar, aynı aşırı doymunlukta yüksek yüzey yüklü kristallerin büyüme hızlarının düşük yüzey yüklülerinkine göre her zaman daha büyük olduğunu ve aynı doymamışlıkta çözünme hızlarının daha düşük olduğunu göstermektedir. Daha bilimsel bir ifade ile, kristallerin yüzey potansiyeli çözünürlüğü etkilemektedir (Knapp etkisi). Yüksek yüzey potansiyelli kristallerin denge çözünürlüğü, Knapp etkisi nedeniyle düşük olmakta ve yüksüz duruma göre tanımlanmış doymunluk değerine göre görünür aşırı doymunlukları yüksek olmaktadır. Yüksek yüzey yüklü kristallerin doymunluk konsantrasyonu düşük yüzey yüklü kristallere göre her zaman daha düşüktür. Büyüme ve çözünmedeki saçılmanın temel nedeni, Knapp etkisi nedeniyle konsantrasyon itici gücündeki saçılımdır.

### Semboller

$C$	:Çözelti konsantrasyonu (kg/kg çöz.)
$G$	:Kristalin lineer büyüme hızı (m/s)
$K_G$	:Büyüme hız sabiti (kg/m <sup>2</sup> ·s)
$n$	:Büyüme hız mertebesi
$L_{ort}$	:Ortalama partikül boyutu (μm)
$L$	:Partikül boyutu (μm)
$t$	:Zaman (s)
$\Delta C$	:Aşırı doymunluk miktarı (g tuz/100g doymun çözelti)
$\Delta C_{kayma}$	:Aşırı doymunluk kayma değeri (g tuz/100 g doymun çözelti)

### Kaynaklar

- Janse, A. H., ve Jong, E. H., (1979). Growth and growth dispersion, in Jong E. J., Jancic S. J. eds, *Proceedings of the 7<sup>th</sup> Symposium on Industrial Crystallization*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 135-142.
- Tavare, N. S. ve Garside, J., (1982). The characterization of growth dispersion, in Jong E.J., Jancic S.J. eds, *Industrial Crystallization 81*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 21-27.
- Burton, Q. K., Cabrera, N. ve Frank, F. C., (1951). The growth of crystals and the equilibrium

- structure of their surface, in *Philosophical Transactions*, A243, 299-358.
- Fabian, J. ve Ulrich, J., (1993). Dissolution; A two step process-presentation of experimental evidence, in Rojkowski Z. H., ed, *12<sup>th</sup> Symposium on Industrial Crystallization*, Warsaw, Poland, 2, 4- (41-46).
- Titiz, S., (1995). Sodyum perborat kristalizasyonuna polielektrolitlerin etkisi, *Doktora tezi*, İTÜ Fen Bilimler Enstitüsü, İstanbul.
- Bulutcu, A. N., Sayan, P., Yavaşoğlu, N., Ulrich, J., (1993). The effect of additives on growth and dissolution rate of boric acid, in Rojkowski Z. H. ed, *Proceedings of the 12<sup>th</sup> Symposium on Industrial Crystallization*, Warsaw, Poland, pp. 3-129.
- Knapp, L. F., (1922). The solubility of small particles and the stability of colloids, in *Transactions of Faraday Society*, 17, 457-465.
- Şahin, Ö., (1998). Yüzey şarjının kristalizasyon kinetiğine etkisi, *Doktora tezi*, İTÜ Fen Bilimler Enstitüsü, İstanbul.
- Göllü, E., (1999). Amonyum perkloratın kristalizasyonuna yüzey yükünün etkisi, *Yüksek Lisans tezi*, İTÜ Fen Bilimler Enstitüsü, İstanbul.
- Sayan, P. ve Bulutcu, A. N., (1996). Importance of surface charge modification in crystallization of boric acid, in *13<sup>th</sup> Symposium on Industrial Crystallization*, Toulouse, France, 16-19.
- Wills B. A., (1979). Mineral Processing Technology, in Hopkins D.W. ed, in *International Series on Materials Science and Technology*, Pergamon Press, 29, 356-363.
- Konarı, T., (1991). Borik asit büyüme kinetiğine elektriksel alan ve safsızlıkların etkisi, *Yüksek Lisans tezi*, İTÜ Fen Bilimler Enstitüsü, İstanbul.
- Berglund, K. A. ve Larson, M. A., (1984). Modelling of growth rate dispersion of citric acid monohydrate in continuous crystallizers, in *AIChE Journal*, 30, 2, 280.
- Berglund, K. A. ve Larson, M. A., (1982). Growth of contact nuclei of citric acid monohydrate, in *AIChE Symposium Series*, 78, 215, 9-13.
- Ramanarayanan, K. A., Berglund, K. A. ve Larson, M. A., (1985). Growth kinetics in presence of growth rate dispersion from batch crystallizers, in *Chemical Engineering Science*, Pergamon Press Ltd., 40, 8, 1604 – 1608.
- Larguerie, C. ve Angelio, H., (1976). Growth of citric acid monohydrate crystals, in Mullin, J.W., ed, *Proceedings of the 6<sup>th</sup> Symposium on Industrial Crystallization*, Plenum Press, New York, 137-143.