

NaCl' ÜN ÇEKİRDEKLENME KİNETİĞİNE AĞIR METAL SAFSIZLIKLARININ ETKİSİ

Ayhan Abdullah CEYHAN, Orhan BAYTAR, Ahmet GÜLCE

Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Alâeddin Keykubat Kampüsü 42075,
Konya, TÜRKİYE

ceyhan@selcuk.edu.tr, orhanbaytar@selcuk.edu.tr, agulce@selcuk.edu.tr

(Geliş/Received: 03.04.2013; Kabul/Accepted: 30.01.2014)

ÖZET

Bu çalışmada NaCl'ün çekirdeklenme kinetiği üzerine kristalizasyon ortamındaki ağır metal safsızlıklarının (Pb^{2+} , Fe^{3+}) etkisi incelenmiştir. Çalışmalar, NaCl'ün endüstriyel üretim şartları dikkate alınarak bekleme zamanı ölçümleri yapılarak gerçekleştirilmiştir. Saf ortamda ve safsızlıkların varlığında yürütülen deneylerde karıştırma işleminin NaCl'ün çekirdeklenme hızını artırdığı tespit edilmiştir. Ağır metal safsızlıklarının çekirdeklenme hızını önemli oranda düşürdüğü ve Pb^{2+} safsızlığı için söz konusu etkinin daha belirgin olduğu belirlenmiştir. Aşı kristali varlığının çekirdeklenme hızını artırdığı belirlenmiştir. Ancak, ağır metal varlığının çekirdeklenme hızı üzerindeki olumsuz etkisinin devam ettiği de tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: NaCl, kristalizasyon, çekirdeklenme, bekleme zamanı, aşı kristali

EFFECT OF HEAVY METALS IMPURITIES UPON NUCLEATION KINETICS OF NaCl

ABSTRACT

In this study, effects of heavy metal's impurities (Pb^{2+} , Fe^{3+}) on nucleation kinetics of NaCl in crystallization medium were investigated. The tests were conducted by taking into account industrial production conditions of the salt (NaCl) and taking measurements of the setting period of the solution. In the study, where the tests were carried out in both pure medium and in the presence of impurities, it was observed that the stirring process increases the nucleation rate of NaCl. It was found that heavy metal impurities significantly reduce the nucleation rate and that this effect becomes more vivid with lead ions impurities (Pb^{2+}). The study also found that the presence of seed crystal increases the nucleation rate. However; it was also clear that the negative effects imposed by the heavy metal impurities on nucleation still kept persisting.

Keywords: NaCl, crystallization, nucleation, induction time, seed crystals

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Günlük hayatta sıkça kullanılan bir mineral olan sodyum klorür (NaCl); tarım, hayvancılık, gıda, cam/seramik, emaye, deri, tekstil, boya, deterjan ve lastik endüstrileri gibi farklı pek çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Sodyum klorür, elde edildiği kaynağa bağlı olarak, farklı derişimlerde olmak üzere daha çok KCl, $MgCl_2$, $SrCl_2$, NaBr, NaI, NaF, Na_2SO_4 , $NaBO_2$, Na_2CO_3 , $ZnSO_4$, $CuSO_4$, $PbCl_2$, $K_4Fe(CN)_6$ safsızlıklarını içermektedir.

Kristalizasyon ortamında farklı derişimlerde bulunabilecek bu safsızlıklar, NaCl'ün çekirdeklenme davranışını ve metastabil bölge genişliğini etkilemektedir. Bu durum büyüme/çözünme hızlarının değişimi ve çözümlenme hızlarının zorlaşması ile sonuçlanabilmektedir. Ayrıca, ürün NaCl'de kekleşme sonucu ürün kalitesinde bozulma ve nakliye problemlerine de yol açabilmektedir. Talep edilen saflıkta ve partikül boyutunda NaCl üretimi için, kristalizasyon ortamındaki safsızlıkların dikkate alınarak endüstriyel üretim şartlarının belirlenmesi oldukça önemlidir.

Safsızlıkların olası etkileri buldukları derişim aralığı ile oldukça ilişkilidir. Bu sebeple, yapılan çalışmalar daha çok NaCl'ün elde edildiği kaynağın safsızlık içeriğinin etkisinin belirlenmesi veya üründe istenilen yapısal özelliklerin sağlanması konusunda yoğunlaşmıştır [1]. Bu amaçla da farklı kristalizasyon sistemleri kullanılmıştır. Akışkan yatak kristalizöründe $PbCl_2$, $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ ve $MgCl_2$ safsızlıklarının etkilerinin incelendiği bir çalışmada söz konusu katkıların büyüme/çözünme hızını azalttığı ve çözünürlük değişimine sebep olduğu tespit edilmiştir [2]. Tek kristal ölçüm sisteminde yapılan çalışmalarda; 15 farklı inorganik safsızlığın NaCl'ün büyüme/çözünme hızlarını değiştirdiği [3], NaCl'ün büyümesini yavaşlatıcı etkisi bilinen sitrik asidin (100) ve (111) yüzeylerinin [4], $PbCl_2$ 'ün ise (100) yüzeyinin büyüme davranışını değiştirdiği belirlenmiştir [5]. Metastabil bölge genişliği deney sisteminde ve derişim değişimlerinin incelendiği kolon sisteminde gerçekleştirilen bir çalışmada ise, $CrN_3O_9 \cdot 9H_2O$ ve $PbSO_4$ safsızlıklarının NaCl'ün partikül boyutunu etkilediği tespit edilmiştir [6]. Kesikli reaktörde evaporatif kristalizasyon şartlarında gerçekleştirilen bir çalışmada doğal polisakaritler, carrageen ve sodyum alginatın birincil çekirdeklenmesini bastırdığı ve yüzey üzerindeki büyüme merkezlerini bloke ettiği tespit edilmiştir [7].

Kristalizasyon ortamında bulunan safsızlıkların çekirdeklenme ve büyüme üzerine olan etkileri sonucu, ele geçen ürün kristallerin mekanik davranışları da değişmektedir. KCl , $PbCl_2$, $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ve $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ safsızlıklarının NaCl kristalinin sertliğini ortamdaki derişimlerine bağlı olarak değiştirdikleri belirlenmiştir [8].

Sodyum klorür kristalizasyonu safsızlıkların yanı sıra, çözelti inklüzyonu [9], kristalizördeki akış rejimi [10], karıştırma hızı [11] ve ikinci çözücü etkisi [12-14] gibi parametrelerdeki değişimlerden etkilenmektedir.

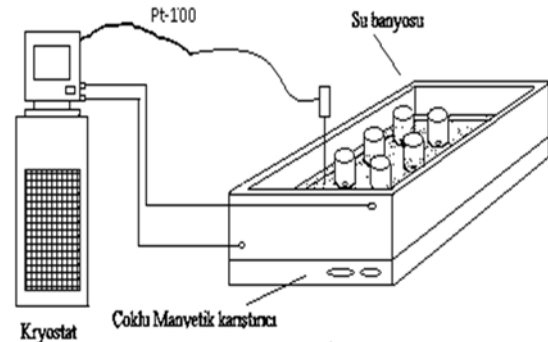
Sodyum klorürün çözünürlüğünün sıcaklıkla çok fazla değişmemesinden dolayı göllerden tuz eldesi, büyük havuzlara alınan çözeltinin suyunun buharlaşması sonucu çöken NaCl'ün ayrılması esasına dayanmaktadır. Endüstriyel kristalizörlerin çalışma prensibi de benzer şekilde suyun uzaklaştırılması şeklindedir.

Bu çalışmada; Dünyanın 3. büyük tuz rezervine sahip Tuz Gölü'nde, farklı derişimlerde yer alan [15] ağır metal safsızlıkları (Pb^{2+} ve Fe^{3+}) nedeniyle NaCl'ün çekirdeklenme davranışındaki değişim, endüstriyel üretim prosesi dikkate alınarak, bekleme zamanları ölçümleri yapılarak incelenmiştir. Ayrıca ele geçen ürün kristallerin safsızlık varlığından etkilenip etkilenmedikleri XRD analizleri yapılarak araştırılmıştır.

2. MATERYAL ve METOT (MATERIAL AND METHOD)

Çalışmanın başlangıcında Mullin [16] tarafından NaCl için verilen sıcaklık-çözünürlük değişimi değerleri dikkate alınarak yaklaşık 25 °C doygunluk sıcaklığına sahip stok NaCl çözeltisi hazırlanmıştır. Deneysel çalışmaların tamamı bu stok çözelti kullanılarak gerçekleştirilmiş olup, çözünürlük farkları sebebiyle ortaya çıkabilecek deneysel hataların önüne geçilmiştir. Çözelti içerisinde yer alabilecek safsızlıkların önüne geçilebilmesi için ise, çözeltinin tamamı 0,45 µm gözenek açıklığına sahip membran filtre kullanılarak filtre edilmiş ve hazırlanan çözelti 30 °C' deki etüvde saklanmıştır. Çözelti hazırlanması ve safsızlık etkisinin incelenmesi için analitik saflıktaki NaCl, $PbCl_2$, ve $FeCl_3$ (Merck) ile de-iyonize su kullanılmıştır. İncelenecek safsızlık derişimleri için önceki çalışmalarda [15] tespit edilen Pb^{2+} için 0-10 ppm; Fe^{3+} için ise 0-3000 ppm aralığı göz önüne alınmıştır.

NaCl'ün çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi oldukça düşük olup, çalışma aralığı olarak seçilen 20-40 °C sıcaklık aralığında 0,6 g seviyesindedir. Çözünürlük davranışındaki bu değişim sebebiyle, NaCl kristalizasyonu için sisteme aşırı doygunluk verilme şekli çözücünün buharlaştırılmasına dayanan bir sistem ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. Çekirdeklenme hızı ölçümünde kullanılan deneysel sistem (Schematic diagram of apparatus for measurement of nucleation rates)

Sistem; istenilen çalışma sıcaklığının ayarlanmasında ve gerekli olan ısıtma/soğutma adımlarının verilmesinde kullanılan bir soğutmalı termostat, dış sıcaklığın sürekli olarak kontrolünün yapıldığı bir Pt-100 termo elemanı, çoklu manyetik karıştırıcı ve su banyosundan oluşmaktadır.

Çalışmalar, saf ortamda ve seçilen safsızlıkların varlığında durgun ve karıştırmalı ortamlar için ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Karıştırma yapılan deneylerde karıştırma hızı sabit 300 rpm olarak alınmıştır. Ayrıca NaCl'ün tuzlalarda endüstriyel anlamda eldesine benzer şekilde çözelti ortamında aşırı kristallerinin bulunması durumu da incelenmiştir. Bekleme zamanı ölçümleri; doygun NaCl çözeltisinin

farklı sıcaklıklara (28, 31, 34, 37 ve 40 °C) hızlı şekilde ısıtılması ile çözeltide farklı aşırı doymunluk değerlerinin oluşturulması ve bu sıcaklıkta bekletilen çözelti içerisinde ilk çekirdeklerin oluşması için geçen sürenin belirlenmesi esasına dayanarak yapılmıştır. Çözelti içerisinde ilk çekirdeklerin oluşumunun izlenmesi konveksiyonel yöntem olan göz ile takip yapılarak gerçekleştirilmiştir [16]. Aşırı doymunluk ve bekleme zamanı verileri kullanılarak gerekli hesaplamalar yapılmıştır.

Aşı kristali varlığında yürütülen deneysel çalışmalarda ise, bekleme zamanı ölçümlerine benzer şekilde, çözelti doymunluk sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklara ısıtılmış ve sitemde aşırı doymunluk oluşturulmuştur. Ardından çözelti içerisine yaklaşık olarak 3g NaCl aşırı kristalleri konulmuş ve belirli zaman aralığı sonrasında (4 saat) ortaya çıkan kütle değişimi yardımıyla büyüme hızları hesaplanmıştır.

Ayrıca, çalışmanın son aşamasında ele geçen aşırı kristallerinin XRD analizleri yapılarak kristal yapı içerisinde ağır metal varlığı araştırılmıştır.

Deneysel çalışmalar en az iki ölçüm yapılarak gerçekleştirilmiş olup, elde edilen sonuçların birbirine oldukça yakın değerlerde olduğu tespit edilmiştir.

Bekleme zamanı-aşırı doymunluk verileri kullanılarak gerekli hesaplamalar aşağıdaki eşitlikler yardımıyla yapılmıştır.

Klasik çekirdeklenme teorisine göre [16], aşırı doymun bir çözelti içerisinde küresel bir çekirdeğin oluşumu için gerekli olan serbest enerji değişimi toplamı ΔG , aşağıdaki şekilde verilmektedir.

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (1)$$

ΔG_v ve ΔG_s sırasıyla, hacim ve alan oluşumu için gerekli serbest enerji değişimi toplamlarını; r kritik çekirdek çapını, γ ise çekirdek-çözelti sistemi için yüzey gerilimini göstermektedir. Kritik çekirdek çapı r^* aşağıdaki şekilde tanımlanmaktadır;

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (2)$$

ΔG_v terimi birim hacim oluşumu için gerekli serbest enerji değişimi olup;

$$\Delta G_v = -\frac{kT \ln(S)}{v} \quad (3)$$

denklemleri ile verilmektedir. S terimi, aşırı doymunluk oranı olup, $S = (C/C^*)$ ile ifade edilmektedir. C mevcut doymunluk değerini, C^* denge doymunluk değerini, k Boltzmann sabitini ve v ise kristalin molar hacmini göstermektedir. Aşırı doymunluk değeri ΔC (gram çözünen / gram doymun çözelti) ise;

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

şeklinde tanımlanmaktadır. Çözeltinin doymunluk sıcaklığındaki derişim değerinin ne kadar üzerine çıktığının ölçüsüdür. Maddeler farklı sıcaklıklarda farklı çözünürlük değerlerine sahiptir. Bu çözünürlük değerleri yardımıyla ΔC hesaplanmaktadır. Kritik serbest enerji değişimi, ΔG^* ;

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad (5)$$

Kritik çapa sahip çekirdekte yer alan molekül sayısı, i^* ;

$$i^* = \frac{4\pi(r^*)^3}{3v} \quad (6)$$

Birim zamanda, birim hacimde oluşan çekirdek sayısı olarak tanımlanan çekirdeklenme hızı (J) ile çözelti içerisinde görülebilen ilk çekirdeklerin oluşumu için gerekli süre olan bekleme zamanı (τ) arasındaki ilişki aşağıda verildiği gibi tanımlanmaktadır;

$$J = \frac{1}{\tau} = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) = A \cdot \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3}{kT\Delta G_v^2}\right) \quad (7)$$

Çekirdek oluşumu için en önemli parametrelerden birisi olan ve yüzey enerjisi olarak da tanımlanan kristal-çözelti ara yüzey gerilimi γ , çekirdeklenme olayını doğrudan etkilediği için önemli bir parametredir. Ara yüzey gerilimi γ , Denklem (7)'nin lineerleştirilmesi ve $1/(\ln S)^2$ ile $\ln(\tau)$ grafiğinin eğim değeri kullanılarak bulunabilmektedir.

$$\ln(\tau) = -\ln(A) + \frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3k^3 T^3 (\ln S)^2} \quad (8)$$

Aşırı kristali varlığında yürütülen deneylerde ise büyüme hızı hesaplamaları aşağıdaki şekilde yapılmıştır. Toplam büyüme hızı G ;

$$G = \frac{L_2 - L_1}{t} \quad (9)$$

eşitliği ile hesaplanmaktadır. m_1 ve m_2 , sırasıyla aşırı kristallerinin başlangıçtaki ve deney sonrasında kütleleri, L_1 ve L_2 sırasıyla deney başlangıcında ve sonrasında aşırı kristallerinin ortalama partikül boyutu olmak üzere;

$$m_1 = \alpha \cdot \rho_c \cdot L_1^3 \quad (10)$$

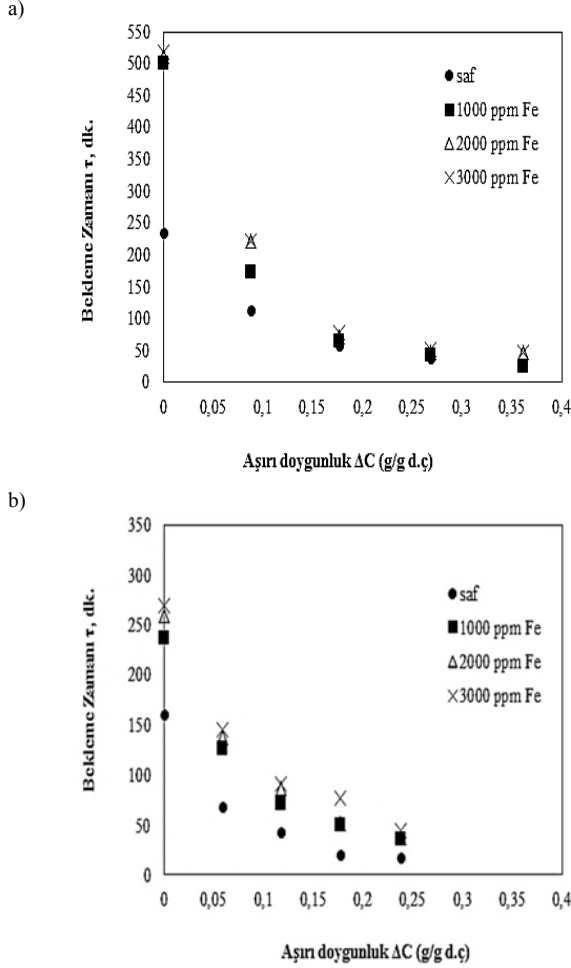
$$m_2 = \alpha \cdot \rho_c \cdot L_2^3 \quad (11)$$

eşitlikleri ile tanımlanmaktadır. Toplam büyüme hızı G , ise aşağıda verilen denklem yardımıyla hesaplanmaktadır.

$$G = \frac{L_2 - L_1}{t} = \frac{L_1}{t} \left[\left(\frac{m_2}{m_1} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \quad (12)$$

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Saf NaCl çözeltisi ile farklı derişimlerdeki Fe^{3+} ve Pb^{2+} safsızlıkları varlığında, durgun ve karıştırmalı ortamlarda yürütülen deneylerde elde edilen sonuçlar sırasıyla Şekil 2 ve Şekil 3'de verilmektedir.

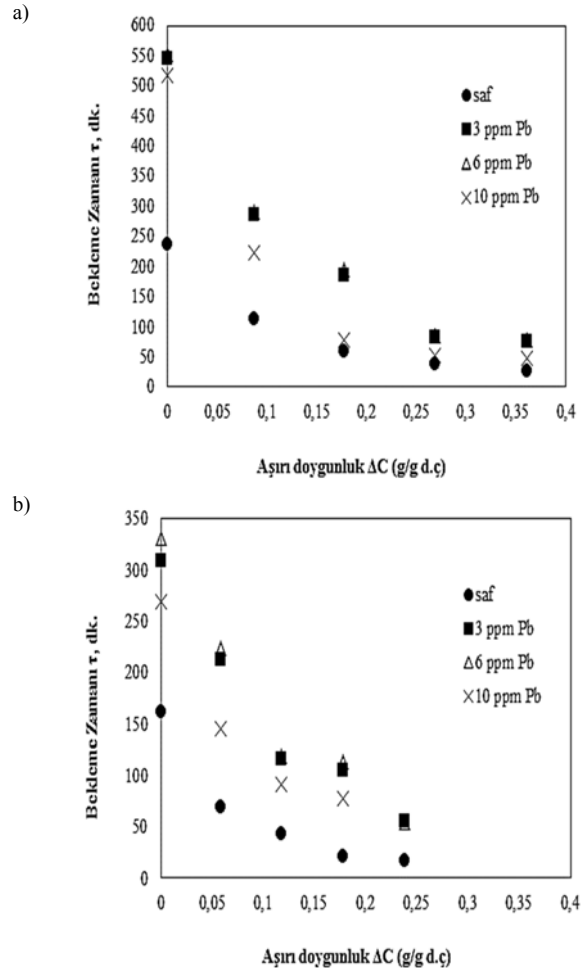


Şekil 2. Saf ortamda ve 1000, 2000 ve 3000 ppm Fe^{3+} varlığında bekletme zamanının aşırı doygunluk ile değişimi a) durgun ortam b) karıştırmalı ortam, 300 rpm (Induction time versus supersaturation changing of NaCl in pure medium and in the presence of 1000, 2000 and 3000 ppm Fe^{3+} a) stagnant b) mixing, 300 rpm)

Şekil 2'den görüldüğü gibi, saf ortamda durgun ve karıştırma varlığında ölçülen bekletme zamanları arasındaki fark, düşük aşırı doygunluk değerleri için yüksek iken, aşırı doygunluğun artışı ile birlikte giderek azalmaktadır. Saf ortamda karıştırma varlığında, $\Delta C \geq 0,24$ değerleri için kontrol edilemeyen hızlı şekilde çekirdeklenme davranışı tespit edilmiştir. Durgun ortamda ise $\Delta C \geq 0,36$ değerlerinde dahi böyle bir davranış tespit edilmemiştir. Sodyum klorürün çözünürlüğünün sıcaklığa çok bağlı olmadığı göz önüne alındığında, ortaya çıkan bu sonucun daha çok karıştırma hızının çekirdeklenmeyi hızlandırıcı etkisinden kaynaklandığı söylenilebilir.

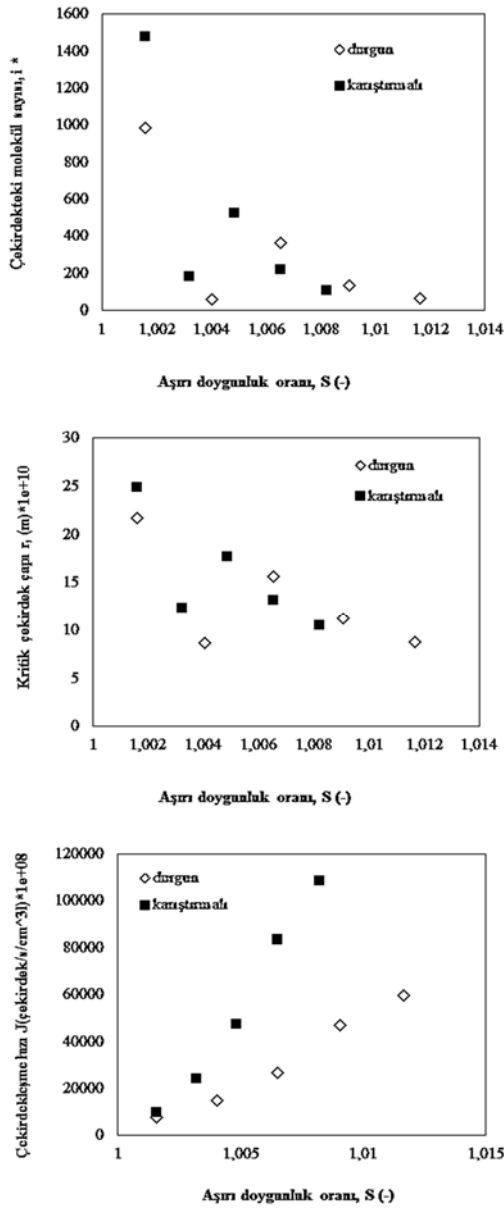
Şekil 2'den elde edilen bir diğer sonuç saf ortamda bekletme zamanı-aşırı doygunluk değişiminin eksponansiyel yapıda olduğudur. Çözeltide aşırı doygunluk oluşturulması çözelti sıcaklığının yükseltilmesi ve çözücünün buharlaştırılması esasına dayandığından artan sıcaklık ile birlikte çözelti yüzeyinden buharlaşma hızı da artmaktadır. Buharlaşma hızındaki bu artışın, çekirdeklenme hızında daha fazla artışa ve dolayısıyla bekletme zamanında daha fazla azalmaya sebep olduğu düşünülmektedir.

Şekil 2'den görüldüğü gibi, Fe^{3+} safsızlığı varlığında, düşük aşırı doygunluklardaki bekletme zamanları saf ortama kıyasla iki katına yakın artış göstermektedir. Yüksek aşırı doygunluklarda ise saf ortamda elde edilen değerlere yaklaşmaktadır. Demir safsızlığının varlığı, NaCl'ün çekirdeklenme hızını önemli oranda yavaşlatmaktadır. Ortaya çıkan bu davranış eğilimi Fe^{3+} ün her üç derişimi için benzer yapıda olup, artan derişim ile göreceli bir artış da söz konusudur.



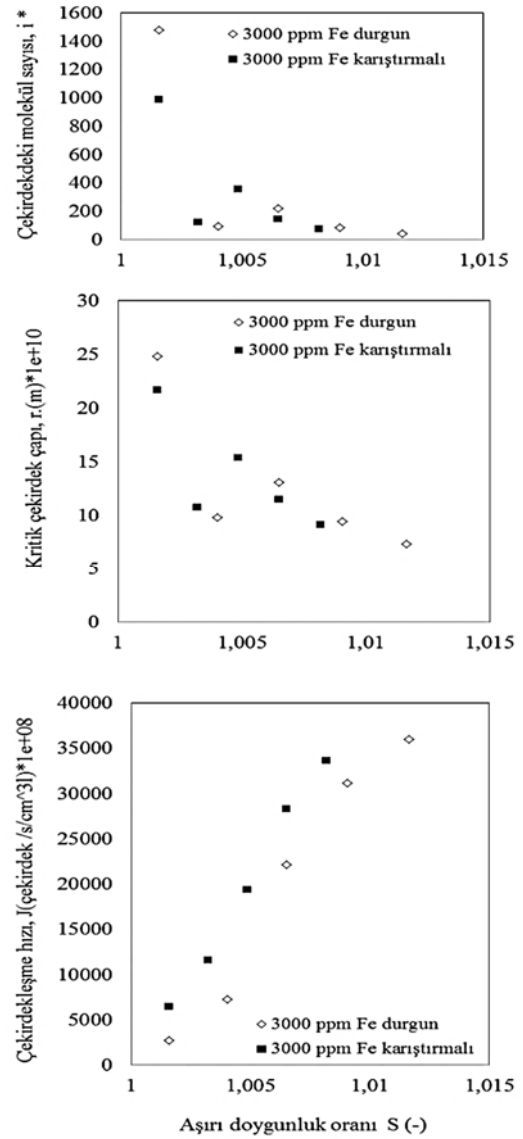
Şekil 3. Saf ortamda ve 3, 6, 10 ppm Pb^{2+} varlığında bekletme zamanının aşırı doygunluk ile değişimi a) durgun ortam b) karıştırmalı ortam, 300 rpm (Induction time versus supersaturation changing of NaCl in pure medium and in the presence of 3, 6 and 10 ppm Pb^{2+} . a) stagnant b) mixing, 300 rpm)

Şekil 3'den görüldüğü gibi, düşük aşırı doygunluklar için, Pb^{2+} safsızlığı varlığında gözlemlenen bekleme zamanları, Fe^{3+} varlığında gözlemlenenlere kıyasla daha yüksektir. Demir safsızlığından farklı olarak, Pb^{2+} safsızlığı daha düşük derişimlerde olmasına rağmen daha etkindir. Sıcaklık artışı ile sağlanan aşırı doygunluk ve sonrasında yüzeyden buharlaşma miktarındaki artışa rağmen Pb^{2+} safsızlığının çekirdeklenme üzerine olan geciktirme etkisi varlığını devam ettirmektedir. Bekleme zamanı, karıştırmalı ortamda Fe^{3+} varlığında, düşük aşırı doygunluklarda yaklaşık 1,5 katı artış gösterirken, Pb^{2+} varlığında 2 katından fazladır. Şekil 4, saf ortamda durgun ve karıştırma varlığında çekirdeklenme parametrelerinin değişimini göstermektedir.

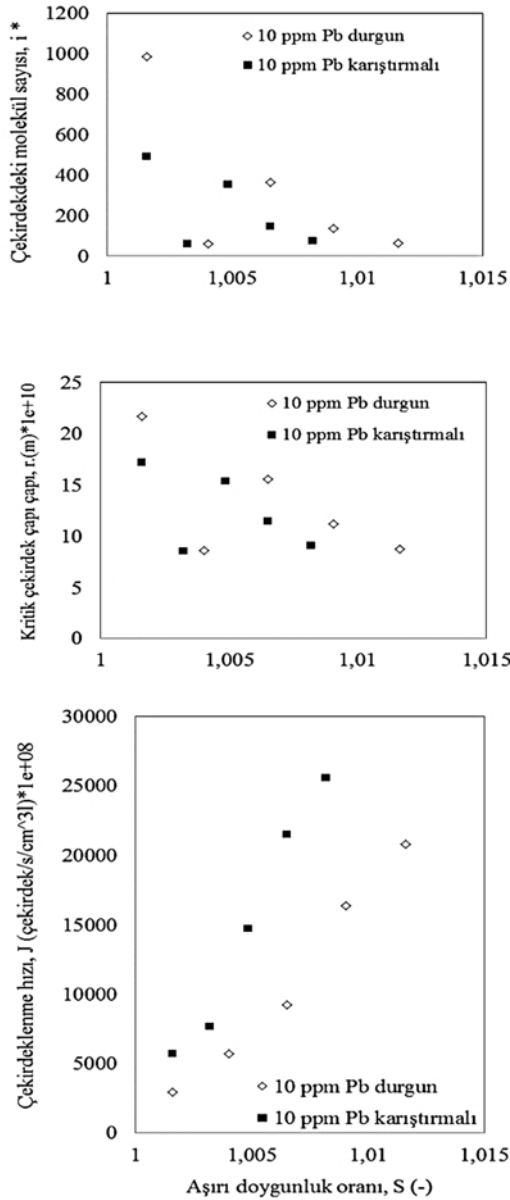


Şekil 4. Saf ortamda çekirdeklenme parametrelerinin (i^* , r , J) değişimi, karıştırma hızı, 300rpm. (The change of nucleation parameters (i^* , r , J) of NaCl in pure medium) stirring rate, 300 rpm)

Şekil 4'den görüldüğü gibi karıştırma varlığında çekirdeklenme hızı, durgun ortama kıyasla iki katına yakın artmaktadır. Homojen çekirdeklenme için kritik çekirdekdeki molekül sayısı ve kritik çekirdek çapı da artmaktadır. Bu durum, karıştırma sonucunda daha fazla moleküller arası çarpışmanın ve bir araya gelmenin bir sonucu olarak yorumlanabilir. Heterojen çekirdeklenme için karıştırma varlığı/yokluğu için hesaplanan değerlerin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Homojen çekirdeklenmede ortamda aşırı kristali veya herhangi bir yabancı yüzey bulunmadığı göz önüne alındığında, karıştırma işleminin asıl etkisinin homojen çekirdeklenme üzerine olması beklenen bir durumdur. Kurşun ve demir safsızlıkları varlığında, karıştırma hızı ile birlikte çekirdeklenme hızının arttığı tespit edilmiştir (Şekil 5 ve Şekil 6). Bu durum karıştırma varlığında beklenen bir sonuçtur.



Şekil 5. 3000 ppm Fe^{3+} varlığında çekirdeklenme sabitlerinin (i^* , r , J) değişimi. (The change of nucleation parameters (i^* , r , J) of NaCl in the presence of Fe^{3+} , 3000 ppm.)



Şekil 6. 10 ppm Pb²⁺ varlığında NaCl'ün çekirdeklenme sabitlerinin (i*, r, J) değişimi (The change of nucleation parameters (i*, r, J) of NaCl in the presence of Pb²⁺, 10 ppm.)

Şekil 5 ve Şekil 6'dan görüldüğü gibi, Pb²⁺ ve Fe³⁺ safsızlıkları varlığında, karıştırmalı ve durgun ortamda yürütülen deneylerde hesaplanan maksimum çekirdek oluşum hızları, saf ortamda aynı aşırı doymuluktaki çözeltinin çekirdeklenme hızına kıyasla sırasıyla yaklaşık 1,5 ve 2 kat daha düşüktür. Ayrıca, kritik çekirdekdeki molekül sayısı ve kritik çekirdek çapının Pb²⁺ safsızlığı varlığında hissedilir biçimde azaldığı da görülmektedir.

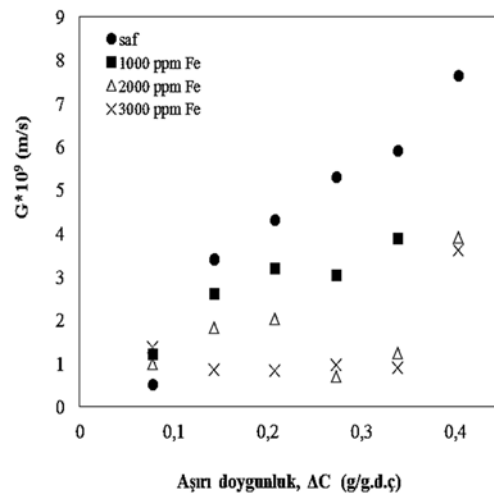
Benzer etki Fe³⁺ safsızlığı için ise daha düşük seviyelerde kalmıştır. Demir safsızlığında ortaya çıkan etkinin beklenenden az çıkmasında, NaCl'ün çözünürlüğünün sıcaklıkla değişiminin az olmasının etkin olabileceği düşünülmektedir.

Doğal ortamda yürütülen kristalizasyon işlemi; büyük dinlendirme havuzlarına alınan çözeltinin çözücüsünün buharlaşması ile aşırı doymuluk oluşturularak NaCl'ün kristallendirilmesi şeklinde yürütülmektedir. Tarafımızdan yürütülen deneyler, doğal ortama benzer şekilde, çözücünün buharlaştırılması ile aşırı doymuluk oluşturulması esasına dayandırılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda çekirdeklenme olayının çözelti yüzeyinden başladığı tespit edilmiştir. Bu durumun muhtemel sebebinin, NaCl-H₂O sisteminde çözelti yüzeyinden suyun buharlaşması sırasında gerekli olan ısının bir kısmının çözülden alınması sonucu çözelti yüzeyinde ortaya çıkan soğumadan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çekirdeklenme hızı, artan sıcaklık (verilen aşırı doymuluk) ile birlikte artmakta ve belirli bir aşırı doymuluk değerinin üzerine çıkılmasının ardından ise ağır metal safsızlığının çekirdeklenmeyi yavaşlatma etkisi ile yarışabilir bir hal almaktadır. Dolayısıyla çözültiye verilen aşırı doymuluk sadece soğutma ile gerçekleştirilmiş olsa idi, ağır metal etkisi daha açık şekilde görülebilirdi diye düşünülmektedir.

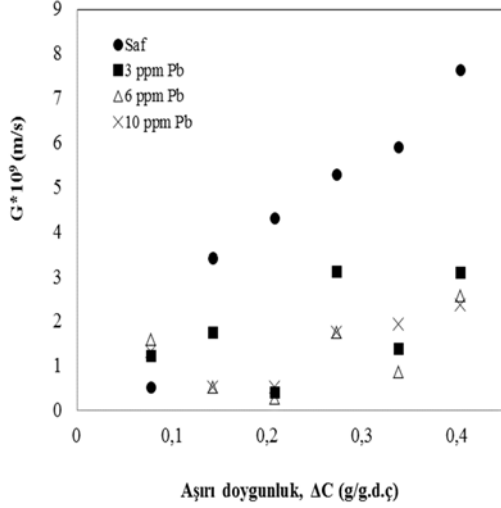
Çalışmanın bir sonraki basamağında çözelti içerisinde aşırı kristali varlığının (≈3g) çözeltinin çekirdeklenme davranışı üzerine etkisi; saf ortamda, Fe³⁺ ve Pb²⁺ safsızlıkları varlığında ayrı ayrı incelenmiştir (Şekil 7 ve Şekil 8).

Şekil 7, saf ortamda ve farklı derişimlerde Fe³⁺ varlığında büyüme hızının (G) aşırı doymuluk (ΔC) ile değişimini vermektedir. Şekil 7'den görüldüğü gibi, saf ortamda düşük aşırı doymuluk değerleri için ortaya çıkan düşük büyüme hızları, artan aşırı doymuluk ile lineer şekilde artmaktadır.



Şekil 7. Aşırı kristali (≈3g) varlığında, saf ortamda ve 1000, 2000 3000 ppm Fe³⁺ varlığında büyüme hızı aşırı doymuluk değişimi. (In the presence of seed crystals (≈3g), growth rate versus supersaturation changing of NaCl in pure medium and in the presence of 1000, 2000, 3000 ppm Fe³⁺.)

Şekil 7'den elde edilen bir diğer sonuç, Fe^{3+} safsızlığının düşük derişimleri için büyüme hızında saf ortama kıyasla yaklaşık %50 azalma olduğudur. Yüksek Fe^{3+} derişimleri için ise doyunluk sıcaklığının 8-9 °C üzerine çıkılmış olmasına rağmen, oldukça düşük büyüme hızları tespit edilmiştir.



Şekil 8. Aşırı kristali ($\approx 3g$) varlığında, saf ortamda ve 3, 6, 10 ppm Pb^{2+} varlığında büyüme hızı aşırı doyunluk değişimi. (In the presence of seed crystals ($\approx 3g$), Growth Rate versus supersaturation changing of NaCl in pure medium and in the presence of 3, 6 and 10 ppm Pb^{2+} .)

Şekil 8'den görüldüğü gibi, Pb^{2+} safsızlığının çok düşük derişimlerde dahi etkisi oldukça belirgindir. 3 ppm Pb^{2+} safsızlığı için; Fe^{3+} safsızlığının maksimum derişiminde görülen büyüme hızları ortaya çıkmaktadır. Artan Pb^{2+} safsızlığının büyüme hızını daha da bastırdığı görülmektedir.

Şekil 7 ve Şekil 8'de deney sonuçlarında düşük de olsa bir saçılım olduğu görülmektedir. Aşırı kristali varlığında yürütülen deney verilerinin

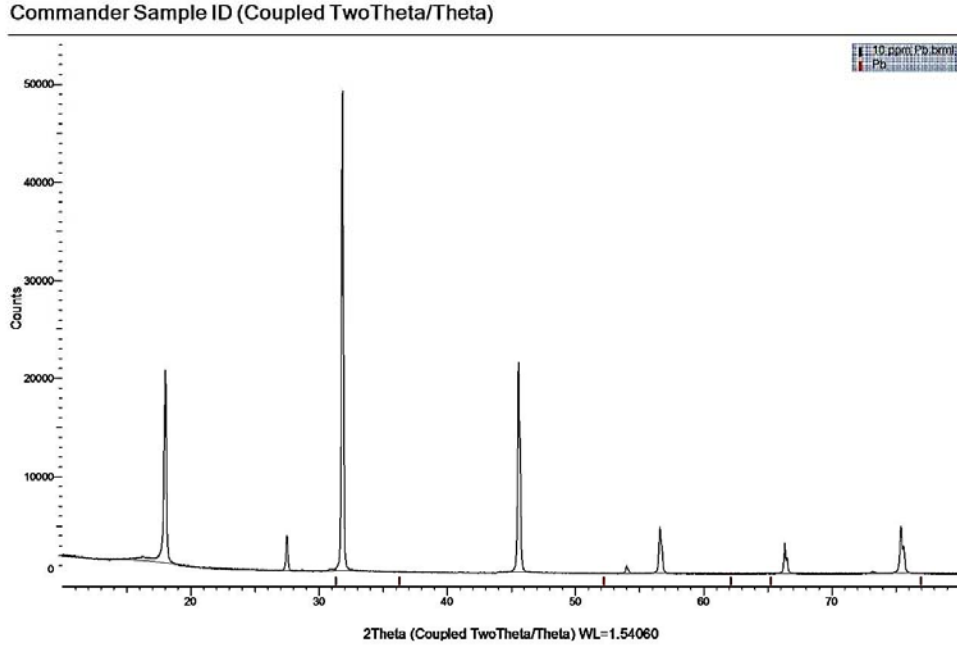
değerlendirilmesinde kullanılan büyüme hızı denklemi, çözelti içerisinde herhangi bir yeni çekirdek oluşumunun olmadığı ve sisteme verilen aşırı doyunluğun tamamının ortamdaki aşırı kristalleri üzerinde onların büyümesinde kullanıldığı kabulü ile çıkartılmıştır.

Ortaya çıkan saçılımın muhtemel sebebinin, çözelti yüzeyindeki soğuma sebebiyle yeni çekirdeklerin oluşması ve sisteme verilen aşırı doyunluğun tamamının mevcut aşırı kristallerinin büyümesine harcanamamasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Oluşan bu çekirdekler aşırı doyunluktan pay almakta ve büyümeye başlamaktadır. Dolayısıyla, büyüme hızında saçılma ve yeni bir partikül boyut dağılımının ortaya çıkmasına sebep olmaktadır. Bu durum, hesaplamalarda kullanılan denklemlerin çıkartılması sırasında yapılan kabullerden sapma anlamına gelmektedir.

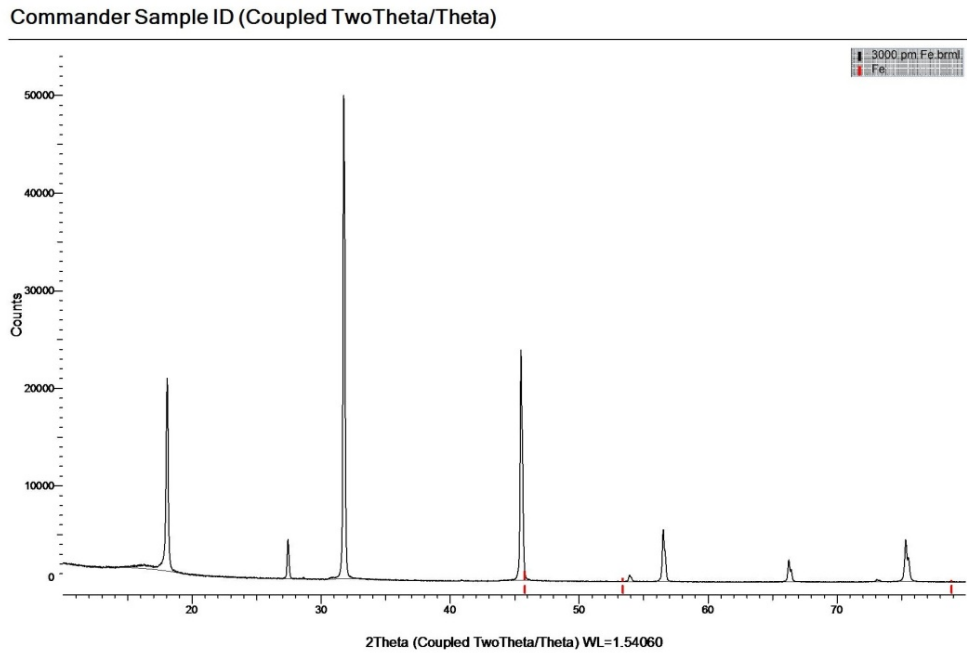
Çalışmada seçilen sıcaklık aralığı, NaCl'ün endüstriyel üretimi sırasındaki aralık ile benzer olduğundan elde edilen sonuçlar doğrudan endüstriyel üretim hakkında bir fikir verebilecek yapıdadır.

Endüstriyel tuz üretimi sırasında, çekirdeklenme kontrolünün sağlanması, enerji maliyetinin azaltılması ve arzu edilen boyutta kristal üretimi için çözelti ortamında yer alabilecek ağır metal safsızlıklarının önüne geçilmelidir.

Çalışmanın son aşamasında, hem çekirdeklenme sonucu oluşan hem de mevcut aşırı kristallerinin büyümesi sonrasında ele geçen NaCl kristallerinin XRD cihazı ile yapısal analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar tuzun yapısında hissedilebilir düzeyde bir safsızlık içeriğinin olmadığını göstermektedir (Şekil 9 ve Şekil 10).



Şekil 9. 10 ppm Pb²⁺ varlığında NaCl'ün XRD analizi (XRD analysis of NaCl in the presence of 10 ppm Pb²⁺)



Şekil 10. 3000 ppm Fe³⁺ varlığında NaCl'ün XRD analizi (XRD analysis of NaCl in the presence of 3000 ppm Fe³⁺)

SEMBOLLER (SYMBOLS)

ΔG : Küresel çekirdek oluşumu için gerekli serbest enerji değişimi

ΔG_v : Birim hacim oluşumu için gerekli serbest enerji değişimi

ΔG_s : Birim alan oluşumu için gerekli serbest enerji değişimi

ΔG^* : Kritik serbest enerji değişimi

γ : Çekirdek-çözelti sistemi için yüzey gerilimi

r^* : Kritik çekirdek çapı

S : Aşırı doyumluk oranı, (C/C^*)

C, C^* : Mevcut ve Denge doyumluk değeri

K : Boltzmann sabiti

v : Kristalin molar hacmi

i^* : Kritik çekirdekdeki molekül sayısı,

J : Birim zamanda, birim hacimde oluşan çekirdek sayısı

τ : Çözelti içerisinde görülebilen ilk çekirdeklerin oluşumu için gerekli süre

G : Toplam büyüme hızı

m_1, m_2 : Aşırı kristalinin başlangıçtaki ve deney sonrasındaki kütlesi

L_1 : Aşırı kristalinin başlangıçtaki boyutu

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü (Proje No: 09401063) tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Nyvlt, J., Ulrich, J., **Admixtures in Crystallization**, VCH Publisher, New York, 1995.
2. Al-Jibbouri, S., Ulrich, J., "The Growth and Dissolution of Sodium Chloride in a Fluidized Bed Crystallizer", **J. Cryst. Growth**, Cilt 234, 237-246, 2002.
3. Zhang, S.B., Yuan, J.J., Mohameed, H.A., Ulrich, J., "The Effect of Different Inorganic Salts on the Growth Rate of NaCl Crystallized from Sea Water", **Cryst. Res. Technol.**, Cilt 31, No 1, 19-25, 1996.
4. Sasaki, S., Kubota, N., Doki, N., "Adsorption Isotherms of Citric Acid Acting as a Growth-Suppressor onto the (100) and (111) Faces of Sodium Chloride Crystals in Supersaturated Aqueous Solution", **Chem. Eng. Technol.**, Cilt 29, No 2, 247-250, 2006.
5. Kubota, N., Otosaka, H., Doki, N., Yokota, M., Sato, A., "Effect of Lead(II) Impurity on the Growth of Sodium Chloride Crystals", **J. Cryst. Growth**, Cilt 220, No 1, 135-139, 2000.
6. Ginde, R.M., Myerson, A.S., "Effect of Impurities on Cluster Growth and Nucleation", **J. Cryst. Growth**, Cilt 126, No 2-3, 216-222, 1993.
7. Birchall, J.D., Davey, R.J., "The crystallization of sodium chloride from aqueous solution in the presence of polysaccharides", **J. Cryst. Growth**, Cilt 54, No 2, 323-329, 1981.
8. Sayan, P., Ulrich, J., "Effect of Various Impurities on the Hardness of NaCl Crystals", **Cryst. Res. Technol.**, Cilt 36, No 11, 1253-1262, 2001.
9. Saito, N., Yokota, M., Fujiwara, T., Kubota, N., "Liquid Inclusions in Crystals Produced in Suspension Crystallization", **Chem. Eng. J.**, Cilt 79, 53-59, 2000.
10. Scrutton, A., Grootsholten, P.A.M., De Jong, E.J., "Effect of Impeller Draft Tube Clearance on the Crystallisation Kinetics of Sodium Chloride", **Chem. Eng. Res. Des.**, Cilt 60a, 345-351, 1982.
11. Akal, M.M., Zakaria, M.A., Mamdouh, E., Nassar, M., "Secondary Nucleation Rate of Sodium Chloride under Different Stirring Conditions", **J. Cryst. Growth**, Cilt 78, No 3, 528-532, 1986.
12. Nowee, S.M., Abbas, A., Romagnoli, J.A., "Antisolvent crystallization: Model Identification, Experimental Validation and Dynamic Simulation", **Chem. Eng. Sci.**, Cilt 63, 5457-5467, 2008.
13. Linnikov, O.D., "Spontaneous crystallization of sodium chloride from aqueous ethanol solutions Part 1: Kinetics and mechanism of the crystallization process", **Cryst. Res. Technol.**, Cilt 41, No 1, 10-17, 2006.
14. Doki, N., Kubota, N., Yokota, M., Kimura, S., Sasaki, S., "Production of Sodium Chloride Crystals of Uni-Modal Size Distribution by Batch Dilution Crystallization", **J. Chem. Eng. Japan**, Cilt 35, No 11, 1099-1104, 2002.
15. Gözlev, S., **Tuz Gölü Tuzlalarındaki Ağır Metal Değişimi**, Master Tezi, GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006
16. Mullin, J.W., **Crystallisation**, Butterworth – Heinemann, Oxford, 2001.

