

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KALSİYUM SÜLFAT DİHİDRAT ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
KRİSTALİZASYONUNA FOSFONİK ASİT İÇERİKLİ
POLİMERLERİN ETKİSİ**

Kimya Mühendisi Çağrı ŞENOL ERDEMİR

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Özlem DOĞAN (YTÜ)

İSTANBUL, 2011

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KALSİYUM SÜLFAT DİHİDRAT ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
KRİSTALİZASYONUNA FOSFONİK ASİT İÇERİKLİ
POLİMERLERİN ETKİSİ**

Kimya Mühendisi Çağrı ŞENOL ERDEMİR

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Özlem DOĞAN (YTÜ)

Doç. Dr. Nevin SAN (YTÜ)

Yrd. Doç. Dr. Emel AKYOL (YTÜ)

İSTANBUL, 2011

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	ix
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
1. GİRİŞ	1
2. KRİSTALİZASYON	3
2.1 Kristaller ve Çökme Kinetiği	3
2.2 Çekirdeklenme	4
2.2.1 Birincil Çekirdeklenme	4
2.2.1.1 Homojen Çekirdeklenme	5
2.2.1.2 Heterojen Çekirdeklenme	7
2.2.2 İkincil Çekirdeklenme	8
2.3 Kristal Büyüme ve Kristal Büyüme Teorileri	8
2.3.1 Yüzey Enerji Teorisi	11
2.3.2 Adsorpsiyon Tabakası Teorisi	13
2.3.3 Kinematik Teori	15
2.3.4 Difüzyon-Reaksiyon Teorisi	17
2.4 Doygun Çözelti – Çözünürlük – Aşırı Doygunluk	20
2.5 Gecikme (İndüksiyon) Zamanı	23
2.6 Katkı Maddeleri ve Safsızlıkların Etkisi	25
2.6.1 Katkı Maddelerinin Endüstrideki Önemi	25
2.6.2 Katkı Maddelerinin Kristalizasyon Prosesine Etkisi	26
2.7 Kristalizasyon Üzerine Yapılan Çalışmalar	28
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	36
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar	36
3.1.1 Kimyasal Maddeler	36
3.1.1.1 Vinilfosfonik Asit – 4-Vinilimidazol (VPA/4VIm) Kopolimeri	36
3.1.1.2 Karboksimetil İnülin (CMI)	36
3.1.2 Cihazlar	37
3.1.2.1 İletkenlik Ölçer	37

3.1.2.2	Bilgisayar Programı	37
3.1.2.3	Mekanik Karıştırıcı	37
3.1.2.4	Su Banyosu	37
3.1.2.5	Atomik Absorpsiyon Cihazı (AAS).....	38
3.1.2.6	Tarama Elektron Mikroskobu (SEM).....	38
3.1.2.7	FT-IR Spektrumları	38
3.1.3	Kristalizasyon Deneyleri	38
4.	SONUÇLAR.....	41
4.1	CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalizasyonu	41
4.2	Vinilfosfonik Asit – 4-Vinilimidazol Kopolimerlerinin CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalizasyonuna Etkisi	43
4.3	Farklı Doygunluk Konsantrasyonlarında CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalizasyonuna VPA-co-4VIm Kopolimerlerin Etkisi.....	46
4.4	CMI'ların CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalizasyonuna Etkisi.....	48
4.5	Elde Edilen CaSO ₄ .2H ₂ O Kristallerinin Karakterizasyonu	49
4.6	CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalizasyonuna Aşırı Doygunluğun Etkisi	55
4.7	Kinetik Sonuçların Langmuir Adsorpsiyon Modeli ile Açıklanması	57
5.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	58
	KAYNAKLAR.....	60
	ÖZGEÇMİŞ.....	63

SİMGE LİSTESİ

A_c	Kristalin yüzey alanı
c	Çözelti konsantrasyonu
c^*	Verilen sıcaklıktaki denge doygunluk konsantrasyonu
C_i	Katkı maddesi konsantrasyonu
c_i	Ara yüzey konsantrasyonu
D	Çözünen maddenin difüzyon katsayısı
g	Tüm kristal büyüme prosesinin derecesi
G	Büyüme hızı
ΔG	Gibbs serbest enerji değişimi
ΔG_g	Büyüme için Gibbs serbest enerji değişimi
ΔG_n	Çekirdek oluşumu için Gibbs serbest enerji değişimi
ΔG^*_{hom}	Homojen çekirdeklenme için Gibbs serbest enerji değişimi
ΔG^*_{het}	Heterojen çekirdeklenme için Gibbs serbest enerji değişimi
h	Basamak yüksekliği
IP	İyonik çarpım
J	Çekirdeklenme hızı
J_{het}	Heterojen çekirdeklenme hızı
J_{hom}	Homojen çekirdeklenme hızı
k	Boltzmann sabiti
K_{aff}	Affinite sabiti
k_d	Difüzyon kütle transferi katsayısı
K_G	Tüm kristal büyüme katsayısı
k_m	Kütle transfer katsayısı
k_r	Yüzey reaksiyon prosesi için hız sabiti
K_{sp}	Termodinamik çözünürlük çarpımı
L	Kristalin karakteristik boyutu
m	Kristal kütlesi
n	Kristalizasyon prosesinin mertebesi
n_s	Basamak yoğunluğu
p	Yüzeyin eğimi
q	Basamak akısı
$R_{kristal}$	Kristal büyüme hızı
R	Gaz sabiti
R_0	Katkı maddesi olmadığındaki kristalizasyon hızı
R_i	Katkı maddesi varlığında kristalizasyon hızı
S	Aşırı doygunluk oranı
SI	Doygunluk indeksi
t	Zaman
T	Mutlak sıcaklık
t_{ind}	Gecikme zamanı
t_{ip}	Gizli periyot

t_n	Çekirdeklenme zamanı
u	Basamak hızı
Δc	Konsantrasyon sürücü kuvveti
θ_i	Kristal yüzey üzerinde inhibitör molekülleri tarafından kaplanan aktif büyüme bölgelerin fraksiyonu
γ	Ara yüzey gerilimi
V_c	Kristal hacmi
V	Moleküler hacmi
v	Yüzey büyüme hızı
ν	Mineraldeki toplam iyon sayısı
ρ_c	Kristal yoğunluğu
f_v	Biçim faktörünün hacmi
σ	Mutlak, bağıl veya relatif aşırı doygunluk
λ	Basamaklar arası mesafe
δ	Difüzyon yolunun uzunluğu

KISALTMA LİSTESİ

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
CMI	Karboksimetil İnülin
EDTMP	Etilendiamin-N,N,N',N'- tetra(metilen fosfonik asit)
FT-IR	Titreşim Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
HDTMP	Hekzametilendiamin-N,N,N',N'- tetra(metilen fosfonik asit)
PAA	Poliakrilik Asit
PMA-PVS	Maleik Asit ve Vinil Sülfonik Asit Kopolimeri
PSA	Polistiren Sülfonik Asit
SEM	Tarama Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy)
TENTMP	N,N,N',N', trietilendiamintetra(metilen fosfonik asit)
VPA	Vinilfosfonik Asit
VPA-co-4VIm	Vinilfosfonik Asit – 4-Vinilimidazol Kopolimeri
4-VIm	4-Vinilimidazol

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	Kristalizasyonun şematik gösterimi.....	3
Şekil 2.2	Çekirdeklenme mekanizması.....	4
Şekil 2.3	Büyüyen kristal-çözelti ara yüzeyi	9
Şekil 2.4	Kristal gelişim yüzeylerinin hızları: (a) Değişmez kristal; (b) Üst üste birikme.....	12
Şekil 2.5	Bir büyüme ünitesinin köşelere eklenmesi	13
Şekil 2.6	Kossel Modeli: (A) düz yüzey; (B) basamaklar; (C) köşeler (kink); (D) yüzeye adsorplanan büyüme ünitesi; (E) kenar boşlukları; (F) yüzey boşlukları	14
Şekil 2.7	Vida şeklindeki yer değiştirmeden oluşan spiral gelişimi	15
Şekil 2.8	Kristal yüzeydeki basamakların iki boyutlu gösterimi	16
Şekil 2.9	Doygunluk-aşırı doygunluk grafiği	21
Şekil 2.10	Aşırı doygunluktan uzaklaşma eğrisi.	24
Şekil 3.1	Deney düzeneği	39
Şekil 3.2	(a) 1. dakikadaki reaksiyon kabı; (b) 5 saat sonundaki reaksiyon kabı.....	40
Şekil 4.1	CaSO ₄ .2H ₂ O kristalinin iletkenlik-zaman grafiği.....	41
Şekil 4.2	Ca ²⁺ konsantrasyonunun zamanla değişimi.....	42
Şekil 4.3	VPA-co-4VIm kopolimer konsantrasyonu ve gecikme zamanı değerleri.....	44
Şekil 4.4	VPA-co-4VIm kopolimer konsantrasyonu ve k ₀ /k değerleri.....	45
Şekil 4.5	VPA-co-4VIm kopolimerindeki VPA oranlarına karşı gecikme zamanı değerleri	45
Şekil 4.6	VPA-co-4VIm kopolimerindeki VPA oranlarına karşı k ₀ /k değerleri	46
Şekil 4.7	CaSO ₄ .2H ₂ O konsantrasyonunun gecikme zamanı üzerindeki etkisi	47
Şekil 4.8	Saf CaSO ₄ .2H ₂ O kristallerinin FT-IR spektrumları	49
Şekil 4.9	Polimerler varlığında elde edilen kristallerin FT-IR spektrumları	50
Şekil 4.10	CaSO ₄ .2H ₂ O kristallerinin SEM fotoğrafı.....	51
Şekil 4.11	Katkı maddesi olarak 0.1 mg/L VPA-co-4VIm kopolimeri (VPA/4VIm=2/1) varlığında elde edilen CaSO ₄ .2H ₂ O kristallerinin SEM fotoğrafı	51
Şekil 4.12	Katkı maddesi olarak 0.1 mg/L VPA-co-4VIm kopolimeri (VPA/4VIm=4/1) varlığında elde edilen CaSO ₄ .2H ₂ O kristallerinin SEM fotoğrafı	52
Şekil 4.13	Katkı maddesi olarak 2 mg/L VPA-co-4VIm kopolimeri (VPA/4VIm=4/1) varlığında elde edilen CaSO ₄ .2H ₂ O kristallerinin SEM fotoğrafı	52
Şekil 4.14	Katkı maddesi olarak 0.1 mg/L CMI-15 varlığında elde edilen CaSO ₄ .2H ₂ O kristallerinin SEM fotoğrafı.....	53
Şekil 4.15	Katkı maddesi olarak 0.1 mg/L CMI-25 varlığında elde edilen CaSO ₄ .2H ₂ O kristallerinin SEM fotoğrafı.....	54
Şekil 4.16	Relatif aşırı doygunluğun CaSO ₄ .2H ₂ O kristalizasyon hızına etkisi.....	56
Şekil 4.17	Langmuir adsorpsiyon modeline göre CaSO ₄ .2H ₂ O kristalizasyonuna VPA-co-4VIm kopolimer konsantrasyonunun etkisi	57

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1	Ca^{2+} konsantrasyonunun zamanla değişimi	42
Çizelge 4.2	VPA-co-4VIm kopolimerin VPA/4-VIm oranının ve konsantrasyonunun $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonuna etkisi.....	43
Çizelge 4.3	Farklı doygunluk konsantrasyonlarında hazırlanan $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltilerine kopolimer etkisi.....	47
Çizelge 4.4	CMI'ların $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonuna etkisi.....	48
Çizelge 4.5	Kristalizasyon deneylerinde $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin boyutları.....	50
Çizelge 4.6	Deney şartlarında elde edilen relatif aşırı doygunluk oranları ($T=30^\circ\text{C}$, 1 mg/L VPA-co-4-VIm kopolimer (VPA/4-VIm=2/1) varlığında)	56
Çizelge 4.7	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonu için hesaplanan afinite sabitleri (K_{aff}).....	57

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca değerli bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, görüş ve önerileriyle beni yönlendiren, saygıdeğer danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Özlem DOĞAN'a teşekkür ederim.

Tüm çalışmam boyunca destek ve yardımlarını esirgemeyen görüş ve önerileriyle çalışmama büyük katkı sağlayan değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Mualla ÖNER başta olmak üzere Sayın Yrd. Doç. Dr. Emel AKYOL, Sayın Arş. Gör. Bora AKIN, Sayın Arş. Gör. Semra KIRBOĞA OKUMUŞ ve yardımlarını gördüğüm tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca yanımda olan ve bana moral veren sevgili arkadaşlarım Koray AYDIN, Esin AY ve Serhan GALİP'e teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında olduğu gibi tez çalışma sürecim boyunca bana en büyük desteği veren, bana güvenen ve her zaman yanımda olan, tüm özverileri ve sonsuz sevgileri için annem Sevim ŞENOL, babam Erdiç ŞENOL, kardeşim Çağıl ŞENOL ve eşim Cenk ERDEMİR'e teşekkür ederim.

Ocak, 2011

ÖZET

Kristalizasyon ve kabuk oluşturan mineraller birçok proses için önemli problemlerdir. Kalsiyum sülfat dihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, jips) yağ ve gaz üretiminde, su soğutma sistemlerinde, hidrometalürjik proseslerde en çok istenmeyen kabuktur. Katkı maddeleri bu proseslerde kabuk oluşturan tuzların formasyonunu ve tortulaşmasını engellerler.

Bu çalışmada, 30°C 'de sulu çözeltilerdeki kalsiyum sülfat dihidratın kendiliğinden kristalizasyonunda katkı maddelerinin etkileri incelenmiştir. Farklı asit içeriğine sahip vinilfosfonik asit-4-vinilimidazol (VPA-co-4VIm) kopolimerleri ve farklı karboksilat içeriğine sahip karboksimetil inülin (CMI) biyopolimerleri katkı maddeleri olarak kullanılmıştır. Ayrıca çözelti aşırı doymunluğunun $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonuna etkisi incelenmiştir. Kristalizasyon hızı kristallenen çözeltinin iletkenlik değerinin ölçülmesi ile belirlenmiştir. Kullanılan katkı maddelerinin kristalizasyonu engelleme derecesi gecikme zamanındaki artış ve kristalizasyon hızındaki azalma olarak ölçülmüştür. Kristalizasyon reaksiyonları Langmuir adsorpsiyon modeli ile açıklanmıştır. Kristaller elektron tarama mikroskobu (SEM) ve titreşim spektroskopisi (FT-IR) yardımı ile karakterize edilmiştir.

Kullanılan katkı maddelerinin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristal oluşumunda geciktirici etkiye sahip olduğu bulunmuştur. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunda, polimer yapısının, polimer konsantrasyonunun, polimer asit ve karboksilat içeriğinin ve çözelti aşırı doymunluğunun etkili parametreler olduğu gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kalsiyum sülfat dihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, jips), kristalizasyon, polimerik katkı maddeleri.

ABSTRACT

The crystallization and scale forming minerals are an important problem in a number of processes. Calcium sulfate dihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, gypsum) is the most unwelcome deposit in the production of oil and gas, in water cooling systems and in hydrometallurgical processes. Additives have been used in these processes to prevent the formation and deposition of scaling salts.

In this study, the effects of additives on the spontaneous precipitation of calcium sulfate dihydrate were investigated in aqueous solutions at 30°C . Vinylphosphonic acid-4-vinylimidazole (VPA-co-4VIm) copolymers with different acid contents and carboxymethyl inulin (CMI) biopolymers with different carboxylate contents were used as additives. Besides that, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ precipitation from solutions of varying degrees of supersaturation were investigated. Crystallization rate was determined by conductivity of crystallizing solution. The degree of inhibition of crystallization was measured as an increase in induction time and the reduction in crystallization rate. The crystallization reactions were interpreted in terms of the Langmuir adsorption isotherm. The crystals were characterized by scanning electron microscope (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR).

Additives tested in this study are effective retardants for the formation of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ scale. The polymer architecture, acid and carboxylate content of the polymers and the supersaturation of the solution were found to be effective parameters on $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystallization.

Keywords: Calcium sulfate dihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, gypsum), crystallization, polymeric additives.

1. GİRİŞ

Kristalizasyon, kimya endüstrisinde en eski ayırma tekniklerinden biridir. Bu yöntem sadece maddeleri ayırmak için değil aynı zamanda maddeleri saflaştırmak ve istenen şekilde kristal üretmek için de kullanılan bir tekniktir. Kristalizasyon prosesini etkileyen sıcaklık, aşırı doygunluk, karıştırma gibi birçok faktör yanında özellikle katkı maddelerinin çok güçlü bir etkisi bulunmaktadır. Katkı maddelerinin çok az miktarı bile çekirdeklenmeyi, kristal büyümeyi, meydana gelen kristallerin şekli ve boyutunu etkilemektedir. Diğer taraftan kristal yapıya girerek saflığı düşürmektedir (Nyvlt ve Ulrich, 1995).

Kristalizasyon ve ısı değiştirici yüzeyler üzerinde minerallerden kabuk oluşumu (kalsiyum sülfat, kalsiyum karbonat, kalsiyum fosfat, kalsiyum fosfonat vb.) soğutma kuleleri, buhar kazanları, ani damıtma gibi endüstriyel su sistemlerinde performansı sınırlamaktadır. Su soğutma sistemlerinde, kalsiyum sülfat dihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, jips-alçıtaşı) karşılaşılan en yaygın kalsiyum sülfat kabuklaşması iken kalsiyum sülfat hemihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, alçı) ve kalsiyum sülfat anhidrit (CaSO_4) gibi formlarına yüksek sıcaklık proseslerinde sıklıkla rastlanmaktadır (Amjad, 1998). Tüm kalsiyum sülfat formlarının çözünürlüğü artan sıcaklık ile azalmaktadır. Bu da ısı transfer yüzeylerinde kalsiyum sülfat kabuk oluşumunun sebebidir (Hamdona ve Hadad, 2007).

Kabuk oluşumu; kazanlar, buhar jeneratörleri, yoğunlaştırıcılar, damıtma üniteleri, ısı değiştiriciler, soğutma kuleleri ve makine ceketleri gibi sistemlerde ısı transfer oranında şiddetli bir azalmaya neden olabilmektedir. Kabuk oluşumu nedeniyle özellikle buhar kazanlarında aşırı ısınma, yüksek yakıt sarfiyatı ve düşük verim gibi problemler ortaya çıkmaktadır. Ayrıca zaman içerisinde kabuk oluşumuna bağlı korozyon sebebiyle sistemlerde meydana gelen arızalar da göz önünde bulundurulduğunda kabuk oluşumuna engel olmakla işletme masraflarının artışının büyük ölçüde önlenebileceği değerlendirilmektedir (Demadis vd., 2007).

Sıcaklık, pH, kafesteki iyonların stokiometrik oranı ve safsızlık seviyesi gibi çeşitli faktörlerden etkilenen sulu çözeltiden çeşitli formlarda kalsiyum sülfat kristali oluşumu üzerinde çalışmalar sürdürülmektedir. Bu ve diğer faktörler, endüstriyel su sistemlerinde, jeotermal enerjide, yağ ve gaz üretiminde, tuz gidermede verimliliği sınırlayan, kalsiyum sülfat dihidrat, hemihidrat ve anhidritin büyümesi ve çekirdeklenmesini etkilemektedir (Amjad, 1989).

Kabuk oluşumunun kontrolü hakkında iki genel yaklaşım vardır: Kristal morfolojisinin değişmesi ve böylece kristallerin zararlı kabuk oluşturmaları engellenmiş olur ve kazanda oluşan kristaller çamur şeklinde kolayca dışarıya alınabilir. Diğer metot ise başka madde ve safsızlıkların ilavesidir ki bu maddeler kristallenmeyi önleyici (yavaşlatıcı) veya oluşan kristalin sonradan büyümesini önleyici görev yaparlar (Doğan, 1997).

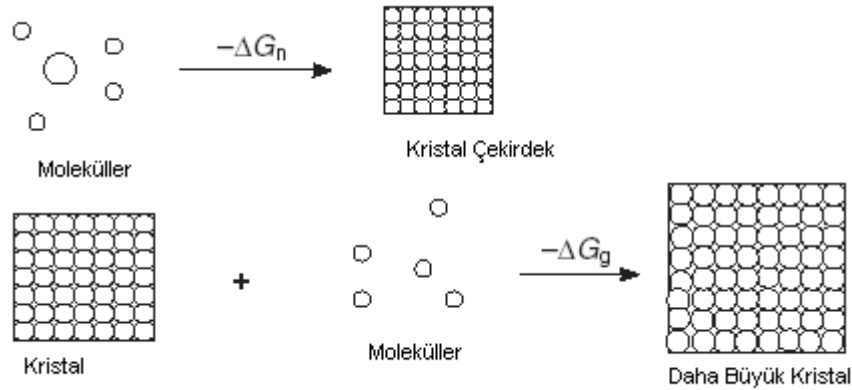
Bu çalışmada, çözeltiye farklı konsantrasyonlarda eklenen karboksimetil inülinin (CMI) ve vinilfosfonik asit (VPA) oranları farklı vinilfosfonik asit-4-vinilimidazol (VPA-co-4VIm) kopolimerlerinin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonu üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu katkı maddelerinin, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonu üzerinde geciktirici ve şekil değiştirici bir etkiye sahip oldukları gözlenmiştir.

2. KRİSTALİZASYON

2.1 Kristaller ve Çökme Kinetiği

Atomları periyodik olarak tekrarlanan bir sıra ile düzenlenmiş, üç boyutlu katılara kristal denir. Bütün kristaller katı iken, bütün katılar kristal değildir. Kristal olmayan katılara genelde amorf katılar denir. Birçok madde, büyüme koşullarına bağlı olarak kristal veya amorf şeklinde katılaşabilir. Buna ek olarak, bazı maddeler aynı kompozisyonla fakat değişen atom dizilişleriyle farklı üç boyutlu kristal yapılar oluşturabilir. Farklı maddeler aynı üç boyutlu yapıya sahip olsalar da mikroskop altında incelendiği zaman şekil olarak farklı görünebilirler. Kristallerin doğasını ve sınıflandırılmasını anlamak için kristaller ve yapıları hakkında bilgi sahibi olmak gerekir. Kristal yapıyı inceleyen bilim dalına kristalografi denir (Myerson, 2001).

Kristalizasyon çekirdeklenme ve kristal büyüme olmak üzere iki basamaktan oluşan ve serbest enerji gerektiren bir prosestir. Bu proses, Şekil 2.1’de gösterilmiştir:



Şekil 2.1 Kristalizasyonun şematik gösterimi (Jones, 2002)

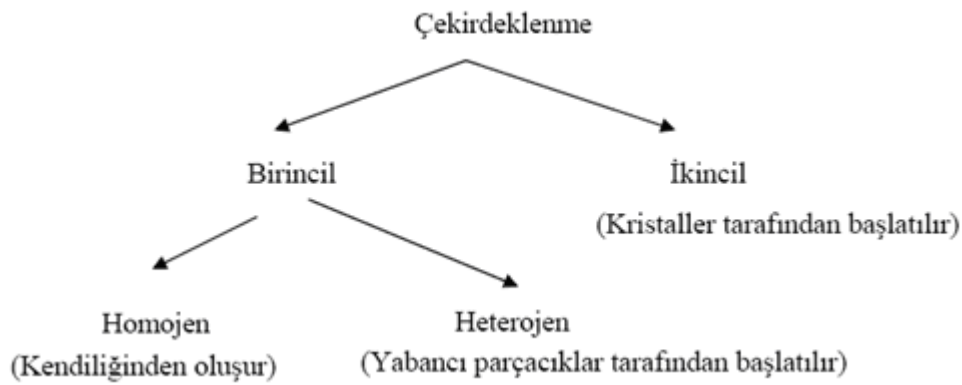
Hem çekirdeklenme hem de kristal büyümesi aşırı doyumluğun derecesine bağlıdır, fakat çekirdeklenme kristal büyümeye göre aşırı doyumluk derecesinden daha çok etkilenir ve daha fazla serbest enerji gereksinimi duyar. Bunu takiben kristaller dağılabilir veya toplanır, buna bağlı olarak tanecik boyutu ve sayıları değişir (Jones, 2002).

Endüstriyel kristalizasyonda, kristal görünümünü ve ürünün akış karakteristiğini bozması, malzemenin işlenmesi ve paketlenmesinde zorlaştırıcı özellikler vermesinden dolayı bazı kristal türleri istenmez. Granüle ve prizmatik kristal en çok tercih edilen kristal şeklidir. İğne ve levha şeklindeki kristaller bazı özel durumlar için istenebilir (Mullin, 2001).

2.2 Çekirdeklenme

Çekirdek (nükle) embriyoların şekillenen ilk halleridir, birkaç nanometre boyutunda oluşur, zamanla büyüyerek gözle görülebilir büyüklükteki kristal haline gelir. Çekirdeklenme, katı fazın ilk oluşumudur. Aşırı doymun çözeltide moleküllerin veya iyonların kümeleşmesi ve topaklanmasıyla oluşur, oluşan tanecikler tekrardan çözünmek yerine giderek büyürler (Jones, 2002).

Çekirdeklenme birincil ve ikincil olmak üzere ikiye ayrılır. Şekil 2.2’de çekirdeklenme mekanizması verilmiştir:



Şekil 2.2 Çekirdeklenme mekanizması (Mullin, 2001)

Bu sınıflandırma için temel kriter, bir katı fazın varlığı yada yokluğudur. Birincil çekirdeklenme kristalize olmuş madde yokluğunda olurken, ikincil çekirdeklenme kristal varlığına bağlıdır. Heterojen çekirdeklenme, herhangi yabancı bir yüzey tarafından başlatılırken, homojen çekirdeklenme için katı faz istenmez (Nyvlt ve Ulrich, 1995).

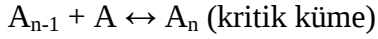
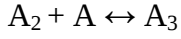
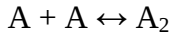
2.2.1 Birincil Çekirdeklenme

Birincil çekirdeklenme, çekirdeklenmenin “klasik” şeklidir. Çoğunlukla yüksek aşırı doymunluk seviyelerinde oluşur ve bu yüzden aşılı olmayan kristalizasyon veya çökme proseslerinde yaygın olarak görülür. Birincil çekirdeklenme; berrak çözeltide kendiliğinden gözlenen “homojen çekirdeklenme” ve yabancı taneciklerin, çözeltide süspansiyon halinde veya katı yüzeylerde bulunduğu durumda gözlenen “heterojen çekirdeklenme” olmak üzere ikiye ayrılmaktadır (Jones, 2002).

2.2.1.1 Homojen Çekirdeklenme

Homojen çekirdeklenme prosesi, aşırı doymun çözeltide kararlı çekirdekçiklerin oluşmasıyla açıklanmaktadır (Jones, 2002).

Kristal çekirdeklerinin oluşumunu zihinde canlandırmak zordur. Kararlı bir kristal çekirdeğin içindeki molekül sayısı 10'dan başlayıp birkaç bine kadar çıkabilir: örneğin su (buz) çekirdekleri yaklaşık 100 molekülden oluşmaktadır. Kararlı bir çekirdek ani çarpışmayla gereken molekül sayısına zor ulaşır. Aşağıda biyomoleküler eklenmeyle molekül sayısının çoğaldığını görmekteyiz:



Moleküllerin kritik kümeye eklenmesi çekirdeklenmeyle sonuçlanır ve bunu takiben de çekirdekler oluşur. Benzer olarak bir çözelti içindeki iyon ya da moleküller kısa ömürlü moleküller oluşturmak için etkileşimde bulunurlar. İlk başta kısa zincirler ya da düz tek tabakalar meydana gelir ve kristalin küme yapısı oluşturulur. Hızlı bir şekilde oluşan proseste çekirdeklenme, sadece aşırı doymunluğun fazla olduğu bölgelerde devam eder ve pek çok embriyo ya da çekirdek olgunlaşmadan kalır. Bunların yapısı kararsız olduğundan, tekrar çözünebilme özelliğine sahiptirler. Büyümekte olan çekirdek kritik büyüklüğü aşarsa, yukarıda da anlatıldığı gibi, akışkanın aşırı doymunluğundan dolayı kararlı hale geçer.

Kritik çekirdek adını verdiğimiz moleküllerin ya da iyonların yapısı bilinmemektedir ve doğrudan inceleme yapılabilmesi için çok küçüktürler. Bunlar neredeyse mükemmel şekle sahip minyatür kristaller olabilirler. Bu küçük atomik kümeler Hoare ve McInnes tarafından 1976'da tartışılmıştır.

Çekirdeklenme prosenin klasik teorileri, Gibbs ve Volmer'in termodinamiğe ait görüşlerinden, Becker'in modifikasyonlarından, Döring ve diğerlerinden esinlenerek tartışılmıştır. Bu teorilerin kritik noktası, yüzeyler arası gerilime dayanıyor olmasıdır.

1964 yılında Nielsen tarafından yapılan ampirik yaklaşım, çekirdeklenme prosesinde gecikme zamanı (t_{ind}), (iki maddenin reaksiyona girmesiyle kristallerin görülmeye başladığı zaman süreci) ile ilk konsantrasyon (c), arasındaki ilişkiyle açıklanmaktadır:

$$t_{ind} = kc^{1-p} \quad (2.1)$$

Aşırı doymun bir çözeltide k değeri sabit ve p de kritik çekirdeğin molekül sayısını gösterir. Gecikme zamanı, aşırı doymunluğa bağlı olarak mikrosaniyelerden günlere kadar sürebilen ve kritik çekirdeğin oluşumuna kadar geçen süreyi gösterir (Mullin, 2001).

Birim zamanda birim hacim için çekirdeklenme hızı, J , Arrhenius hız eşitliğinden açıklanabilir:

$$J = A \exp(-\Delta G/kT) \quad (2.2)$$

Burada k , Boltzmann sabiti, molekül başına gaz sabiti ($1.3805 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} = R/N$, R (gaz sabiti) = $8.314 \text{ J/K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ve N (Avogadro sayısı) = $6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), T , sıcaklık ve ΔG , Gibbs serbest enerji değişimini ifade eder (Doğan, 2005).

Küresel bir çekirdek için Gibbs enerji değişimi şu şekilde açıklanmaktadır:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3 V^2}{3k^2 T^2 (\ln S)^2} \quad (2.3)$$

S aşırı doymunluk oranı (eşitlik (2.34)'ten yararlanılabilir), γ ara yüzey gerilimi, V moleküler hacmi temsil eder.

Nielsen, homojen çekirdeklenme hızı için şu denklemi geliştirmiştir:

$$J_{\text{hom}} = A \exp\left[-\frac{\Delta G^*_{\text{hom}}}{kT}\right] \quad (2.4)$$

Buradan aşırı doymunluğun çekirdeklenme hızına bağlılığı;

$$J_{\text{hom}} = A \exp\left[-\frac{16\pi\gamma^3 V^2}{3k^3 T^3 (\ln S)^2}\right] \quad (2.5)$$

olmaktadır (Myerson, 2001).

Çekirdeklenme hızı üç ana değişkene bağlıdır; sıcaklık (T), aşırı doymunluk (S), ara yüzey gerilimi (γ).

Homojen çekirdeklenme teorisine göre, çekirdeklenme hızı ara yüzeydeki yüzey gerilimi azaldığında artmaktadır. Yüzey aktif maddeler azaldıklarında, çözeltideki varlıkları çekirdeklenme hızını önemli miktarda arttırmaktadır.

Koordinasyon kompleksi oluşturmaya eğilimli çok aktif inorganik katkı maddeleri, çekirdeklenme hızını düşürürler, ayrıca etkileri daha kuvvetlidir ve kompleks kararlılığı daha yüksektir (Nyvlt ve Ulrich, 1995).

2.2.1.2 Heterojen Çekirdeklenme

Heterojen çekirdeklenme, çözelti içindeki yabancı çekirdekçiklerin veya fazların varlığıyla gerçekleşir ve düşük aşırı doygunluk seviyelerinde kayda değer hale gelir. Ancak, homojen ve heterojen çekirdeklenmeyi birbirinden ayırmak çoğunlukla zordur (Jones, 2002).

Heterojen çekirdeklenmede, yabancı maddeler bir nevi katalizör rolü oynar. Bu etki çekirdeklenmedeki enerji sınırını düşürür. Ara yüzey gerilimi azalır.

$$\Delta G^*_{het} < \Delta G^*_{hom}$$

Homojen çekirdeklenme denkleminde benzer şekilde heterojen çekirdeklenme eşitlik (2.6) ile açıklanabilir:

$$J_{het} = A_{het} \exp \left[- \frac{\Delta G^*_{het}}{kT} \right] \quad A_{het} < A \quad (2.6)$$

yani

$$J_{het} = A_{het} \exp \left[- \frac{16\pi\gamma^3 V^2 f(\phi)}{3k^3 T^3 (\ln S)^2} \right] \quad (2.7)$$

$f(\phi) < 1$ yabancı katı faza bağlı olarak çekirdeklenmedeki enerji sınırını düşürdüğünü açıklar (Myerson, 2001).

Maalesef, birincil çekirdeklenme parametreleri önceden tahmin edilemez ve pratikte çekirdeklenme hızı ölçülmelidir ve her sistem için deneysel olarak ilişkilendirilmelidir (Jones, 2002).

Bir çözeltinin ya da eriğin çekirdeklenme hızı sistem içindeki safsızlıklardan etkilenebilir. Çekirdeklenme inhibitörü olarak görev yapan safsızlıklar diğer bir durumda aynı etkiyi göstermeyip hızlandırıcı olarak davranabilirler. Genel kurallar uygulanamaz, her bir durum ayrı ayrı değerlendirilmek zorundadır.

Homojen çekirdeklenmeyle ilgili yapılan dikkatli incelemeler ani çekirdeklenmenin herhangi bir şekilde olabileceğini göstermiştir. Ancak gerçek homojen çekirdeklenmenin yaygın bir durum olmadığı genel olarak kabul edilmiştir. Örneğin, aşırı soğutulmuş bir sistem

bilinmeden aktif parçacıklar (heteroçekirdekler) içeren atmosferik tozların varlığıyla çoğaltılabilir. Laboratuar ortamında hazırlanan sulu çözeltiler cm^3 başına $>10^6$ katı parçacık içerebilirler. Dikkatli filtrasyonla cm^3 başına $<10^3$ düşürülebilir ve homojen çekirdeklenmeye karşı çözelti az ya da çok bağışıklık kazanabilir fakat çözeltinin yabancı maddelerden tam olarak arındırılması imkansızdır.

Geniş hacimlerde verilen sistemin ani çekirdeklenmesi, küçük hacimlerden çok daha küçük aşırı doygunluk derecesinde gerçekleşir. Daha büyük örneklerin aktif heteroçekirdeklerle kirlenme olasılığı daha yüksektir. Katı yabancı maddelerin büyüklüğü önemlidir ve sıvı çözeltiler içindeki aktif heteroçekirdeklerin $0,1\mu\text{m} - 1\mu\text{m}$ aralığında olduğu öne sürülmüştür (Mullin, 2001) .

2.2.2 İkincil Çekirdeklenme

İkincil çekirdeklenme, bir kristalizör içinde çekirdeklenme neticesinde oluşmuş ve büyümüş kristallerin neden olduğu yeni çekirdeklerin oluşumu olarak tanımlanabilir (Doğan, 1997).

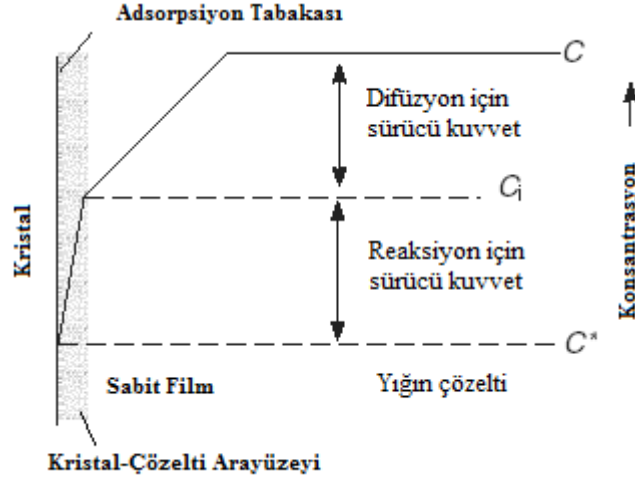
İkincil çekirdeklenmenin mekanizmalarından biri de ara faz tabakasının mekanizmasıdır. Katı yüzeyde, akışkanın kesme kuvvetleri nedeniyle çözeltiye geçen daha az veya çok bir araya toplanmış gruplar mevcuttur. Bu gruplar, kritik büyüklüğe ulaşırsa yeni çekirdekler oluşturabilirler (Nyvlt ve Ulrich, 1995).

Kristal-karıştırıcı temasları kristalizörlerin içindeki ikincil çekirdeklenme için önemli bir sebeptir. Böyle bir etki için olasılık, doğrudan karıştırıcının hızıyla orantılıdır. Temas halindeki maddelerin relatif sertlikleri de düşünülmesi gereken bir faktördür; metal bir itici, polietilen gibi yumuşak bir maddeyle kaplı bir iticiden daha yüksek çekirdeklenme hızı verir.

Aşı kristal büyüklüğünün ikincil çekirdeklenme üzerinde etkili olmasının birçok sebebi vardır. Örneğin karıştırmalı sistemlerde, daha büyük temas olasılıkları ve çarpışma enerjileri nedeniyle büyük tohumlar, küçük tohumlara göre çok daha fazla ikincil çekirdek oluştururlar (Mullin, 2001).

2.3 Kristal Büyüme ve Kristal Büyüme Teorileri

Kristal büyüme, Şekil 2.3' te görüldüğü gibi katı fazların sebep olduğu difüzyon ve birleşme prosesidir. Çözünen moleküller/iyonlar sıvı fazda difüzyon ile kristalin büyüyen yüzeyine ulaşırlar. Yüzeydeki adsorpsiyon katmanı sayesinde uzay kafesi içinde düzenlenirler (Jones, 2002).



Şekil 2.3 Büyüyen kristal-çözelti ara yüzeyi (Jones, 2001)

Şu açıkça anlaşılabilmelidir ki, bu sadece şekilsel bir ifadedir; sürücü kuvvetler nadiren eşit büyüklüktedir ve sabit film boyunca konsantrasyon düşüşü lineer olmayabilir. Ayrıca en son kristalizasyon literatürü içinde varsayıma dayanan film ve esas sınır tabakası arasında bazı karmaşalar bulunmaktadır (Mullin, 2001).

Ne difüzyon basamağı ne de ara yüzey basamağı çözelti aşırı doymun olmadıkça gerçekleşmez. Kristal büyüme hızı, bir kristalin yüzeye dik doğrultuda kristal yüzeydeki yer değiştirme hızı olarak ifade edilebilir. Kristallerin farklı yüzlerinin farklı lineer büyüme hızları vardır. Özgün yüzeylerin büyümesi farklı hızlarda olduğu zaman kristal şekillerinde çeşitlilikler oluşur, kristalin doğası en yavaş büyüyen yüzeyle belirlenir.

Bu yüzden çözeltide kristallerin büyümesi iki temel prosesi gerektirir:

1. Çözeltiden kristal yüzeye difüzyon, konveksiyon veya bu iki mekanizmanın kombinasyonu ile kütle aktarımı.
2. Maddenin kristalin kafes bölgelerine yüzey birleşmesiyle dahil olması yüzey reaksiyon prosesi olarak tanımlanmaktadır.

İkinci basamak birkaç aşamaya bölünebilir:

- (i) İlk olarak büyüme ünitesinin kristal yüzey üzerine adsorplanması.
- (ii) Çözünme kabuğunun bırakılması, takiben büyüme ünitesinin kafese dahil oluncaya veya adsorpsiyon katmanını terk ederek çözeltiliye dönünceye kadar adsorpsiyon katmanının içine difüze olması.
- (iii) Büyüme ünitesinin kafeste tutabileceği bir noktaya ulaşması halinde, son kafes birleşmesinden önce kalan çözünme kabuğunu kaybeder.

Kinetik proses ardışık olarak gerçekleştiği için çözelti konsantrasyonu kendini ayarlar ve böylece yatışkın halde, iki basamağın da hızları eşit olur. Birçok durumda, birden fazla mekanizma, kristal büyüme hızını etkiler. Eğer farklı mekanizmalar paralel olarak gerçekleşirse, hızlı olan mekanizma toplam büyüme hızını kontrol eder. Eğer prosesler yüzey reaksiyonunu takip eden yığın difüzyon durumundaki gibi seri olarak gerçekleşirse, yavaş olan mekanizma toplam büyüme hızını kontrol eder.

Kristal büyüme hızı karakteristik bir boyutun (örneğin hız) lineer artışı olarak veya kütle çökme hızı (örneğin kütle akısı) olarak ifade edilir. Hız cinsinden, toplam lineer kristal büyüme hızı, G ($G = dL/dt$, L artan karakteristik boyut) olarak tanımlanır. Kristal kütlesinin (m) değişim hızı, kristalin karakteristik boyutunun (L) değişim hızıyla (2.8) no'lu denklemdeki gibi ilişkilidir:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{d(\rho_c V_c)}{dt} = \frac{d(\rho_c f_v L^3)}{dt} = 3\rho_c f_v L^2 \frac{dL}{dt} \quad (2.8)$$

V_c = kristal hacmi, ρ_c = kristal yoğunluğu ve f_v = biçim faktörünün hacmi sabit kabul edilir.

Biçim faktörünün alanı, f_a (2.9) no'lu denklemdeki gibi ifade edilir.

$$f_a = \frac{A_c}{L^2} \quad (2.9)$$

Buradan (2.10) no'lu denklem elde edilir.

$$\frac{dm}{dt} = 3\rho_c \left(\frac{k_v}{k_a} \right) A_c G \quad (2.10)$$

Büyüme hızı, G , karakteristik boyutun değişim hızıdır.

$$G = \frac{dL}{dt} \quad (2.11)$$

Sistemler bu davranışı gösterirlerse McCabe'in ΔL Kanunu geçerli olur, bu kanunun geçerli olmadığı durumda aykırı büyüme görülür.

McCabe'in ΔL kanunu, aynı koşullar altında aynı maddenin kristallerinin aynı hızlarla büyüyeceğinin söyler. Deneysel kanıtlar bu kanunun çoğu kez geçerli olmadığını göstermiştir. Örneğin, sıcaklık, aşırı doygunluk ve hidrodinamik koşullar gibi dış etkiler sabit olsa bile bir kristal yüzeyin büyüme hızı ve yüzeyde gelişen basamakların ani hızı zaman içinde dalgalanma gösterir (Jones, 2002).

Aşırı doymun çözelti içinde kristallerin büyümesi hala daha iyi anlaşılamayan karışık bir prosestir. Bunun sebebi; büyüme ünitelerinin yığın çözeltisinden ayrı olarak kristal kafesi ile birleşmesinden önce birçok adımın olmasıdır. Bu adımlardan yalnız birkaçı büyüme hızının tahmini hesabına izin verecek kadar anlaşılabilmiştir. Ayrıca büyüme ünitelerinin farklılığı (atomlar, moleküller, iyonlar hidratlı katı maddeler, polimerler vb.) kristallenme sistemine ve çözücüye bağlı olarak olayı daha karmaşık hale getirmektedir. İyonize eriğin kristal büyümesi incelendiği zaman, Mullin'e göre aşağıdaki adımların anlaşılması gerekmektedir (Mersmann, 2001):

1. Difüzyon sınır tabakası boyunca çözünmüş iyonların yığın difüzyonu
2. Adsorpsiyon tabakası boyunca çözünmüş iyonların yığın difüzyonu
3. Çözünen veya çözünmeyen iyonların yüzey difüzyonu
4. İyonların kısmen veya tamamen geri çözünmesi
5. İyonların kafes içine girmesi
6. Serbest suyun adsorpsiyon tabakası zıt difüzyonu
7. Sınır tabakasına suyun karşıt difüzyonu

Kristal büyüme teorilerinin tarihsel gelişiminin kapsamlı açıklaması Wells (1946), Buckley (1952), Strickland-Constable (1968), Lewis (1980), Chernov (1980, 1989), Nyvlt ve diğerleri (1985) tarafından yapılan makaleler referans alınarak ortaya konulmuştur.

Kristal büyüme mekanizmalarından bazıları birkaç başlık altında tartışılmıştır (Mullin, 2001).

2.3.1 Yüzey Enerji Teorisi

Gibbs tarafından 19. yüzyıl sonlarında ortaya konulmuş olan teori, kristal büyümesini açıklamak için ortaya atılmış ilk teorilerdendir (Doğan, 1997).

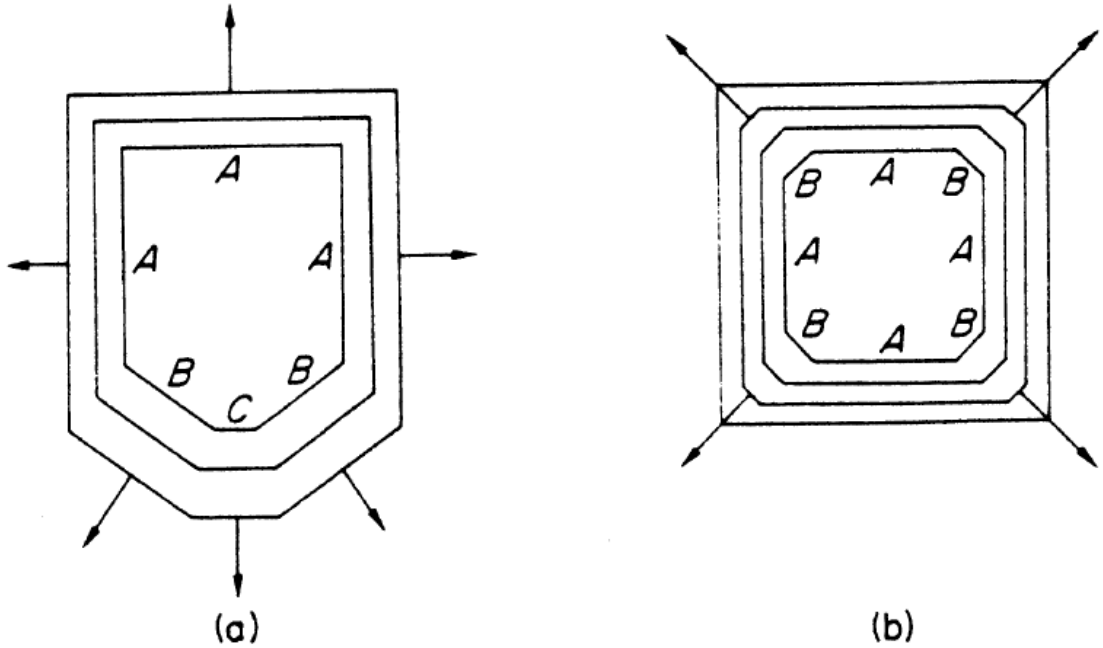
Eğer bir kristalin aşırı doymun bir çözelti içerisinde gelişmesine izin verilirse, değişik yüzeylerin gelişmesi denge şeklinde yani, verilen bir hacim için tüm kristalin toplam yüzey serbest enerjisi minimum olacak şekilde sağlanmalıdır.

Yüzey enerjisi ile yüzeyin büyüme hızı, kendi kafes düzleminin ağ veya kafes yoğunluğuyla ters orantılıdır. Diğer bir deyişle yüksek indeksli yüzeyler, düşüklerden daha hızlı büyürler.

Kristal yüzeyinin büyüme hızı, bu yüzeye dik yönde ve dışa doğru ölçülmüştür. Haüy tarafından açıklanan sabit iç açılar kanununa göre bir maddenin bütün kristallerinin kesişen yüzeyleri arasındaki açı aynıdır. Gerçekten kristal içerisinde yüzeyler arası açılarının sabit

kalması için, büyüme veya çözülme sırasında bir yüzeyin aralıksız yer değiştirmeleri birbirine paralel olmalıdır. Geometrik olarak düzenli kristallerin özel durumları hariç büyüme hızı bir yüzeyden diğer yüzeye değişecektir. Şekil 2.4.a, büyürken geometrik şeklini koruyan bir kristalin ideal durumunu göstermektedir. Bu tür bir kristale değişmez kristal denir. Üç eşit A yüzeyi eşit hızda büyür, daha küçük B yüzeyi daha hızlı büyür, en küçük C yüzeyi ise hepsinden hızlı büyür. Benzer fakat tersine bir davranış bu tip bir kristal bir çözücü içerisinde çözündüğünde de gözlenebilir. C yüzeyi diğer yüzeylerden daha hızlı çözünür fakat kristalin keskin hatları çözünme başladığında hemen kaybolur.

Pratikte kristal, büyüme esnasında geometrik benzerliğini daima korumaz; daha küçük, hızlı gelişen yüzeyler çoğu kez elenir ve kristal gelişiminin bu şekli, üst üste birikme olarak bilinir. Şekil 2.4.b'de bu çeşit bir kristalin değişik kademelerini gösterir. A yüzeyinden daha hızlı gelişen daha küçük B yüzeyi yavaş yavaş şekilden kaybolur.



Şekil 2.4 Kristal gelişim yüzeylerinin hızları: (a) Değişmez kristal (b) Üst üste birikme (Mullin, 2001)

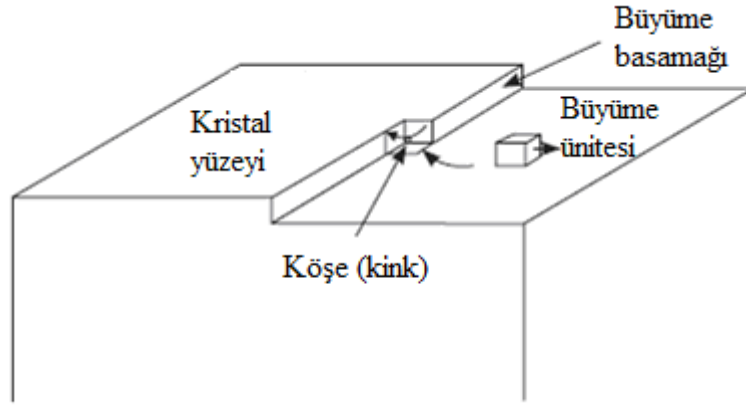
Şu ana kadar yapılan açıklamalardan anlaşılabacağı gibi, kristal gelişimine ait yüzey enerji teorilerinin, bu teorileri destekleyen birkaç delil dışında genel bir kabulü yoktur. Bu teoriler, her nasılsa hala dikkat çekmektedirler. Bu teorilerin esas eksiklikleri çok iyi bilinen aşırı doyma ve çözelti hareketlerinin kristal gelişme hızı üzerindeki etkilerini açıklamıyor olmalarıdır (Mullin, 2001).

2.3.2 Adsorpsiyon Tabakası Teorisi

Kristal büyüme mekanizması kavramı, kristal yüzeyi üzerinde çözünen atom veya moleküllerin adsorplanmış bir tabakasının varlığı temeline dayanır ve ilk olarak Volmer tarafından ileri sürülmüştür. Diğer birçok çalışanlar da buna katılmış ve Volmer'in orijinal tezini geliştirmişlerdir.

Volmer'in teorisi veya Gibbs-Volmer teorisi termodinamik nedenler temeline dayanır. Kristallenen madde birimleri kristal yüzeyine ulaştıklarında hemen kristal kafesine yerleşmezler, buna karşılık serbestlik derecelerinden birini kaybeder ve kristal yüzeyi üzerine serbestçe göç ederler (yüzey difüzyonu). Böylece, ara yüzeyde bütünleşen birimlerin gevşek olarak bir adsorplanmış tabakası oluşur ve dinamik denge bu tabaka ve çözelti arasında kurulur. 1 nm ve 10 nm arasında bir kalınlığa sahip olan bu adsorpsiyon tabakası veya diğer adıyla üçüncü faz, kristal gelişmesi ve ikincil çekirdeklenmede önemli bir rol oynar.

Şekil 2.5'te gösterildiği gibi atomlar, iyonlar ve moleküller kristal kafesi üzerindeki çekim kuvvetinin en fazla olduğu aktif merkezlerden yapıya bağlanırlar. İdeal şartlar altında, bu yapı oluşturuca adımlar tüm yüzeyi kaplayıncaya kadar devam edecektir (Mullin, 2001).

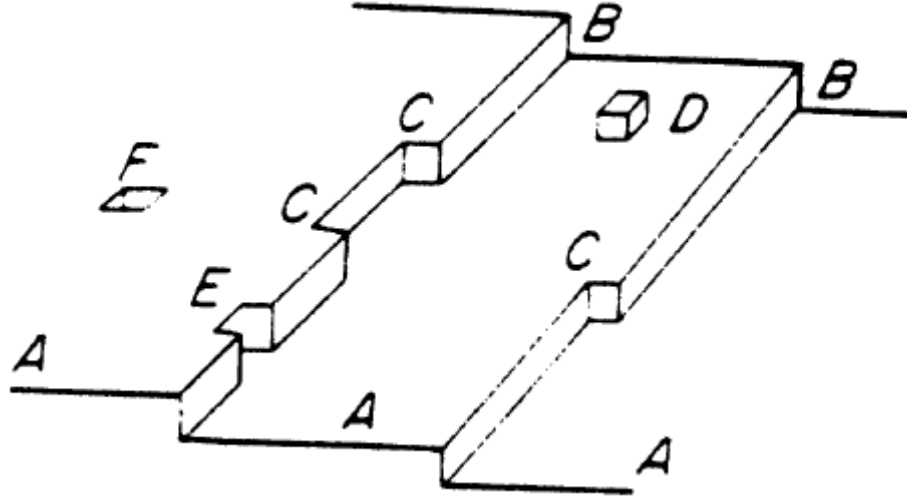


Şekil 2.5 Bir büyüme ünitesinin köşelere eklenmesi (Jones, 2002)

Bir kristalin büyüme hızı, adsorpsiyon tabakasının oluşum hızına ve katı madde birimlerinin kristal kafesi tarafından yakalanma hızına bağlıdır (Doğan, 1997).

Büyüyen kristal yüzeyleri için Kossel (1934) Modeli Şekil 2.6'da gösterilmektedir. Bu modele göre, bir düz kristal yüzeyinin bir veya daha fazla köşe (kink) içeren tek bir atom yüksekliğinde hareket eden tabakalar tarafından meydana geldiği düşünülmüştür. Buna ek olarak, kristal yüzeyi üzerinde gevşekçe adsorplanmış büyüme birimleri (atomlar, moleküller ve iyonlar); yüzeylerde ve kenarlarda boşluklar olacaktır. Büyüme birimleri, köşelerde kristal içerisine en kolay katılanlardır; köşeler basamak boyunca hareket eder ve sonunda yüzey

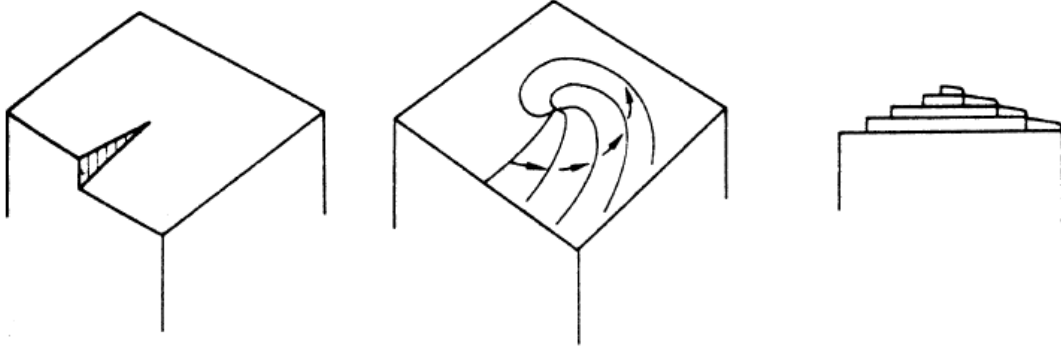
tamamlanır. Yeni bir basamak yüzey çekirdeklenmesi tarafından yaratılabilir ve bu daha çok köşelerde başlar.



Şekil 2.6 Kossel Modeli: (A) düz yüzey; (B) basamaklar; (C) köşeler (kinkler); (D) yüzeye adsorplanan büyüme ünitesi; (E) kenar boşlukları; (F) yüzey boşlukları (Mullin, 2001).

Kristal, en hızlı tamamen köşelerle kaplandığında büyür ve maksimum gelişme hızı kuramsal olarak hesaplanabilir. Herhangi bir zaman diliminde birkaç köşenin yüksek bir değerde kalması olası değildir, mesela, kırılmış kristal yüzeylerinin hızlıca iyileştiği ve sonra daha yavaş bir hızla gelişmeye devam ettiği iyi bilinir. Bununla birlikte birçok kristal yüzeyleri birlikte oldukça hızlı gelişebilir. Buradan da Kossel Modeli'nin ve modelin yüzey çekirdeklenmesine olan bağlılığı düşük aşırı doygunlukta gelişme için gerçekçi olmadığı sonucu çıkarılmalıdır.

Bu ikileme bir çözüm Frank tarafından, birkaç kristalin ideal tabaka modeliyle bile kristal şeklinde kusurlar meydana gelmeksizin büyüdüğünü kabul ettiği zaman gelmiştir. Birçok kristal, tabakaların yüzeyde şekillenmesi ve büyümeyi ilerletmesine sebep olan değişimler içerir. Vida şeklindeki yer değiştirmeler oluştuğunda, kristal yüzeyi sürekli olarak bir merdiven gibi gelişebilir. Şekil 2.7 vida şeklindeki yer değiştirmeden başlayarak art arda gelen rafların spiral şeklinde gelişmesini göstermektedir. Spiralın bu kavislenmesi belli bir maksimum değer üzerine çıkamaz (Mullin, 2001).



Şekil 2.7 Vida şeklindeki yer değiştirmeden oluşan spiral gelişimi (Mullin, 2001).

Burton ve diğerleri spiral kavislenmenin merkeze yakın olduğu yerde, art arda gelen dönmelerin aralıklı dizilişlerine ve aşırı doygunluğun seviyesine bağlı olduğu bir kinetik gelişim teorisi geliştirmişlerdir (Mullin, 2001).

BCF modeli (Burton-Cabrena-Frank) spiral basamaklar oluşturarak büyümenin gerçekleştiği varsayımına dayanır. BCF modeline göre, düşük aşırı doygunlukta parabolik (ikinci dereceden) bir ilişki görülürken, yüksek aşırı doygunlukta lineer bir ilişki görülür (Jones, 2002).

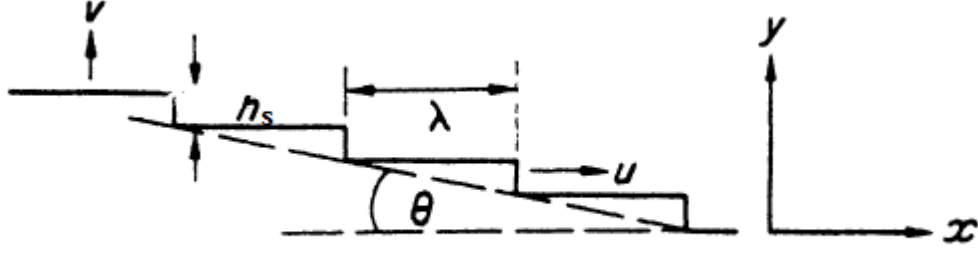
Burton-Cabrena-Frank (BCF) bağıntıları şu şekilde yazılabilir;

$$R_{kristal} = B\sigma^2 \tanh(C/\sigma) \quad (2.12)$$

Kristal büyüme hızı ($R_{kristal}$), bağıl aşırı doygunluk (σ)'tur. B ve C basamak dizilişlerine bağlı olan parametreler içeren sıcaklığa bağımlı karmaşık sabitlerdir (Mullin, 2001).

2.3.3 Kinematik Teori

Kristallerin tabaka olarak büyümesini iki proses sağlanmaktadır; kristal yüzeyde tabakaların oluşması ve bunu takiben yüzey boyunca tabakaların hareketi. BCF teorisi basamakların düzenli dağılımını göz önünde bulundurmaktadır. Basamakların eşit olmayan mesafeleri, Frank'ın kristal büyümesinde kinematik teoriyi geliştirmesine neden olmuştur. Şekil 2.8'de kristal yüzeydeki basamakların iki boyutlu gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.8 Kristal yüzeydeki basamakların iki boyutlu gösterimi (Mullin, 2001)

Böylece basamak hızı (u);

$$u = q/n_s \quad (2.13)$$

q , basamak akısı (birim zamanda verilen bir noktayı geçen basamak sayısı); n_s , basamak yoğunluğu (verilen bir bölge içinde birim uzunluk başına basamak sayısı) şeklinde tanımlanmaktadır.

Basamaklar arası mesafe,

$$\lambda = n_s^{-1} \quad (2.14)$$

Yüzeyin eğimi (p),

$$p = \tan \theta = h n_s \quad (2.15)$$

Yüzey büyüme hızı (v),

$$v = h q = h n_s u \quad (2.16)$$

şeklinde tanımlanmaktadır. h , basamak yüksekliğidir.

Basamaklar birbirlerinden çok uzaksa ($\theta \rightarrow 0$) ve difüzyon alanları birbirine karışmıyorsa, her bir basamağın hızı (u), maksimum olur. Basamak boşlukları azalırsa ve eğim artarsa $\theta = 45^\circ$ 'de $h n_s = 1$ olur ve (u), minimum olur. Kinematik teoremin temelinde ele alınan diğer bir problem de biriken ve öbekteleşen basamaklardır. Basamaklar farklı yükseklik ve hızlardadırlar (Mullin, 2001).

2.3.4 Difüzyon-Reaksiyon Teorisi

Bu teori hakkındaki ilk çalışmalar Noyes ve Whitney tarafından yapılmıştır. Bunlar, gelişen bir kristal yüzeyinde toplanan katının önemli bir difüzyonel proses olduğunu görmüşlerdir. Ayrıca kristallenmenin çözünmenin tersine bir proses olduğunu ve her iki prosesinde hızlarının katı yüzeyindeki ve çözelti yığını içerisindeki konsantrasyon farklarından ileri geldiğini kabul etmişlerdir. Kristalizasyon için önerilen bu eşitlik şöyle verilmiştir:

$$\frac{dm}{dt} = k_m A_c (c - c^*) \quad (2.17)$$

Burada;

m : t zamanında toplanan katı kütlesi

A_c : kristalin yüzey alanı

c : çözelti konsantrasyonu

c^* : denge doygunluk konsantrasyonu

k_m : kütle transfer katsayısı

$$\frac{dm}{dt} = \frac{D}{\delta} A_c (c - c^*) \quad (2.18)$$

Burada;

D : çözünen maddenin difüzyon katsayısı

δ : difüzyon yolunun uzunluğu.

Difüzyon yolunun uzunluğu (δ), relatif katı - sıvı hızına yani karıştırmanın derecesine bağlıdır. 150 μm 'ye kadar olan film kalınlığı durgun sulu çözeltilerde sabit kristallerden ölçülebilir, fakat şiddetli karıştırılmalı sistemlerde değerler, gerçekte hızlı bir şekilde sıfıra düşer. Bu da karıştırılmalı sistemlerde neredeyse sonsuz bir gelişme hızı olduğunu gösterir, fakat film difüzyon kavramının kristal gelişme mekanizmasını açıklamada yeterli olmadığı da açıktır. Dahası, kristalizasyon mutlaka çözünmenin tersidir diye bir şey yoktur. Aynı sıcaklık ve konsantrasyon şartlarında, bir madde kristallenme hızından daha hızlı çözünür.

Miers tarafından (1904) bulunan diğer önemli şey de, sulu bir çözeltilde büyüyen sodyum klorat kristallerinin yüzeyleri yakınında çözelti konsantrasyonlarının tespit edilmiş olmasıdır

(reaktif indeks ölçümleriyle). Gelişen kristal yüzeyleri ile temasta olan çözeltinin doymun değil aşırı doymun olduğunu görülmüştür.

Bu gerçeklerin ışığında bir çalışma da Berthoud (1912) ve Valetton (1924) tarafından kristal gelişmesinin difüzyon teorisi için yapılmıştır. Bunlar kütle birikmesinin iki adımda olduğunu ileri sürmüşlerdir. Bu farklı konsantrasyonlu sürücü kuvvetlerin etkisi altında iki kademe şu eşitlikle verilebilir:

$$\frac{dm}{dt} = k_d A_c (c - c_i) \quad (\text{difüzyon}) \quad (2.19)$$

ve

$$\frac{dm}{dt} = k_r A_c (c_i - c^*)^r \quad (\text{reaksiyon}) \quad (2.20)$$

Burada;

k_d : difüzyon kütle transferi katsayısı

k_r : yüzey reaksiyon prosesi için hız sabiti

c_i : ara yüzeyinde konsantrasyonu.

(2.19) ve (2.20) eşitliklerinin pratikte uygulanması kolay değildir. Çünkü bunlar ölçülmesi zor ara yüzey konsantrasyonuna gerek duyarlar. Bu yüzden c_i teriminin elenmesi ve bunun yerine ölçülmesi çok daha kolay olan tüm konsantrasyon sürücü kuvveti, $c - c^*$ 'ın kullanılması daha uygundur. Bu şekilde kristalizasyon için tüm sürücü kuvveti temeline dayanan genel bir eşitlik şu şekilde yazılabilir:

$$\frac{dm}{dt} = K_G A_c (c - c^*)^g \quad (2.21)$$

Burada;

K_G : tüm kristal büyüme katsayısı

g : tüm kristal büyüme prosesinin derecesi.

Eğer $g = 1$ ve yüzey reaksiyonu eşitliği (2.20) birinci derecedense ($r = 1$) ara yüzey konsantrasyonu, (2.19) ve (2.20) eşitliklerinden elimine edilerek şu denklemler elde edilir:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{A_c(c - c^*)}{1/k_d + 1/k_r} \quad (2.22)$$

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r} \quad (2.23)$$

veya

$$K_G = \frac{k_d k_r}{k_d + k_r} \quad (2.24)$$

Reaksiyonun çok hızlı olduğu durumlarda, yani k_r çok büyükse, $K_G \approx k_d$ olur ve kristalizasyon prosesi difüzyonel işlemlerle kontrol edilir. Eğer k_d çok büyük yani difüzyonel direnç düşük ise $K_G \approx k_r$ olur ve proses yüzey integrasyonu ile kontrol edilir. Diğer önemli bir husus ise k_d ve k_r 'nin göreceli büyüklükleri ne olursa olsun, bunlar daima K_G 'nin hesabında yer alırlar.

Difüzyonel adım (2.19) eşitliği genelde lineer olarak konsantrasyon sürücü kuvvetine bağlı olarak kabul edilir. Fakat kabulün birinci dereceden yüzey reaksiyonu (2.20) eşitliği için geçerliliği sorgulanabilir. Sulu çözeltilerden birçok organik tuzun kristallenmesi, reaksiyon dereceleri 1 ile 2 arasında olan tüm reaksiyonlar için hız eşitlikleri şu şekilde yazılabilir:

$$R_G = \frac{1}{A_c} \frac{dm}{dt} = k_d (c - c_i) \quad (\text{difüzyon}) \quad (2.25)$$

$$= k_r (c_i - c^*)^r \quad (\text{reaksiyon}) \quad (2.26)$$

$$= K_G (c - c^*)^g \quad (\text{tüm}) \quad (2.27)$$

Ters çözünme proseslerinin bağıntıları şu şekildedir:

$$R_D = K_D (c^* - c)^d \quad (2.28)$$

d genellikle 1'e eşittir. Eşitlik (2.25)'ten;

$$c_i = c - R_G/k_d \quad (2.29)$$

elde edilir ve eşitlik (2.26)'da yerine yazılır, $\Delta c = c - c^*$ ve $r \geq 1$ ise yüzey integrasyon adımını ifade eden eşitlik şu şekilde yazılabilir:

$$R_G = k_r \left(\Delta c - \frac{R_G}{k_d} \right)^r \quad (2.30)$$

Eğer $r = 1$ ise, (2.24) eşitliğindeki gibi

$$R_G = \left[\frac{k_d k_r}{k_d + k_r} \right] \Delta c \quad (2.31)$$

olur. Eğer $r \neq 1$ ise, yüzey integrasyon adımı lineer olmayan durumlarda, konsantrasyon sürücü kuvvetine bağlıdır. Örneğin, eğer $r = 2$ ise, (2.30) eşitliği şu şekilde çözülebilir:

$$R_G = k_d \left[\left(1 + \frac{k_d}{2k_r \Delta c} \right) - \sqrt{\left\{ \left(1 + \frac{k_d}{2k_r \Delta c} \right)^2 - 1 \right\}} \right] \Delta c \quad (2.32)$$

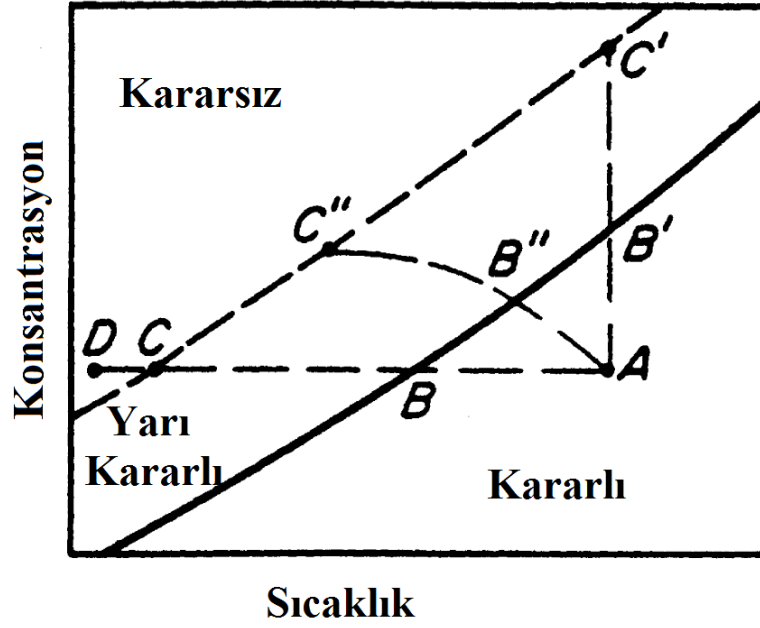
Bu basit durumların dışında, (2.30) eşitliği R_G için çözümsüz ve K_G , k_d ve k_r katsayıları arasındaki ilişki bilinmemektedir. Son zamanlarda, Sobczak tarafından (2.30) eşitliğinin lineerleştirme temeline dayanan bir integral metodu ileri sürülmüştür. Bu metot da, k_d ve k_r için hesaplanabilen makul değerler önerilmiştir (Mullin, 2001).

2.4 Doygun Çözelti – Çözünürlük – Aşırı Doygunluk

Belli bir sıcaklıkta katı faz ile termodinamik dengede olan çözeltilere doymun çözelti denir. Çoğunlukla denge doymunluğundan daha fazla katının çözünebildiği çözeltiler hazırlamak mümkündür. Bu tür çözeltiler aşırı doymun çözelti olarak adlandırılır.

Bütün kristalizasyon işlemleri için aşırı doymunluk durumu önemli bir gerekliliktir. Ostwald 1897 yılında, kendi kendine (birincil) çekirdeklenmenin gerçekleştiği veya gerçekleşmediği aşırı doymun çözeltileri sınıflandırmak amacıyla kararsız ve yarı kararlı terimlerini ortaya koymuştur. Miers ve Isaac'ın 1906 ve 1907 yıllarındaki aşırı doymunluk ve kendi kendine çekirdeklenme arasındaki ilişkiyle ilgili çalışmaları, doymunluk ve aşırı doymunluk grafiğinde yarı kararlı bölgenin grafiksel olarak gösterilmesini sağlamıştır.

Şekil 2.9'da altta bulunan devamlı eğri, çözünürlük eğrisidir. Üstteki kesikli eğri ise, kontrolsüz kendi kendine kristalizasyonun gerçekleştiği sıcaklıkları ve konsantrasyonları gösteren süper çözünürlük eğrisidir. Süper çözünürlük eğrisinin grafikteki yeri, aşırı doymunluğun meydana geldiği hızdan, karıştırma şiddetinden, safsızlıkların varlığından ve çözeltinin termal doğasından oldukça etkilenir.



Şekil 2.9 Doygunluk – aşırı doymunluk grafiği (Mullin, 2001).

Süper çözünürlük eğrisi iyi tanımlanmamış olmakla birlikte, süper çözünürlük bölgesi içinde yarı kararlı bölge bulunduğu ile ilgili hiçbir şüphe bulunmamaktadır. Böylelikle grafik üç bölgeye ayrılmaktadır:

- Kristalizasyonun imkansız olduğu kararlı (doymamış) bölge.
- Çözünürlük ve süper çözünürlük eğrileri arasındaki kalan kendi kendine kristalizasyonun mümkün olmadığı, yarı kararlı (aşırı doymun) bölge. Buna rağmen yarı kararlı çözelti içine aşı kristal yerleştirilirse, bunun üzerinde büyüme meydana gelir.
- Kendi kendine kristalizasyonun mümkün olduğu fakat kaçınılmaz olmadığı, kararsız veya aşırı doymunluk bölgesi.

Eğer Şekil 2.9'da A noktası ile temsil edilen bir çözelti, herhangi bir çözücü kaybı olmadan soğutulursa (ABC çizgisi), C noktası ile temsil edilen koşullara ulaşılmadıkça, kendi kendine kristalizasyon meydana gelmez. Bu noktada, kristalizasyon kendi kendine olabilir ya da tohumlama, karıştırma veya mekanik şok ile gerçekleştirilebilir. Özellikle sodyum tiyosülfat gibi çözünürlüğü yüksek olan maddeler için, kristalizasyon başlamadan önce D noktasına kadar soğutmak önemli olabilir. Kararsızlık bölgesine girildikten sonra kristalizasyon eğiliminin artıyor olmasına karşın, çözelti çok viskozsa kristallenme engellenebilir.

Aşırı doymunluk, çözeltide bir kısım çözücüü buharlaştırarak da elde edilebilir. AB'C' çizgisi sabit sıcaklıkta gerçekleşen böyle bir işlemi temsil etmektedir. Buharlaşmanın gerçekleştiği

yüzey çözeltisinin hacminden daha yüksek derecede aşırı doymun hale geldiğinden, süper çözünürlük eğrisinin ötesinde kararsızlık bölgesine nüfuz etme nadiren de olsa gerçekleşmektedir. Çoğunlukla C' noktasındaki şartlara erişmeden, yüzeyde oluşan kristaller çözeltiye düşmekte ve çözeltiyi beslemektedir. Pratikte, soğutma ve buharlaştırma birlikte kullanılmakta ve bu tür bir işlem Şekil 2.9'daki AB"C" çizgisiyle tanımlanmaktadır.

Aşırı doymunluk veya aşırı soğutma sistemleri birkaç değişik yolla ifade edilebilir ve konsantrasyonun temel birimleri açıkça tarif edilmediği takdirde karışıklığa neden olabilir.

Aşırı doymunluğa ait genel tanımlar arasında, konsantrasyon sürücü kuvveti Δc , aşırı doymunluk oranı S , mutlak veya bağıl aşırı doymunluk olarak tarif edilen miktar σ , veya yüzde aşırı doymunluk 100σ olarak tanımlanır. Bu değerler şu şekilde ifade edilir:

$$\Delta c = c - c^* \quad (2.33)$$

$$S = \frac{c}{c^*} \quad (2.34)$$

$$\sigma = \frac{\Delta c}{c^*} = S - 1 \quad (2.35)$$

c çözelti konsantrasyonu, c^* verilen sıcaklıktaki denge doymunluk konsantrasyonudur (Mullin, 2001).

Aşırı doymun çözeltiye mineral oluşması için gerekli sürücü güç olan Gibbs serbest enerjisindeki değişim (ΔG), eşitlik (2.36) ile verilmektedir:

$$\Delta G = -\frac{1}{\nu} RT \ln \left(\frac{IP}{K_{sp}} \right) \quad (2.36)$$

ν : Mineraldeki toplam iyon sayısı

IP : İyonik çarpım

K_{sp} : Termodinamik çözünürlük çarpımı

R : Gaz sabiti=8.314 J/molK

T : Mutlak sıcaklık (K)

Çözelti aşırı doymunluğu, S aşağıdaki eşitlikle (2.37) verilmektedir:

$$S = \frac{IP}{K_{sp}} \quad (2.37)$$

Az çözünebilir tuzlar için çözelti aşırı doygunluğu eşitlik (2.38) ile ifade edilir:

$$S = \left(\frac{IP}{K_{sp}} \right)^{1/v} \quad (2.38)$$

Doygunluk indeksi, SI ifadesi eşitlik (2.39) ile verilmiştir:

$$SI = \log S \quad (2.39)$$

Doygunluk indeksi, SI değeri eğer negatif ise; sistem doygunluğun altında, sıfır ise; sistem katı ile dengede, pozitif ise; sistem aşırı doygun durumdadır.

Az çözünebilir tuzlar için mutlak aşırı doygunluk değeri, σ , eşitlik (2.40) ile verilmektedir:

$$\sigma = \frac{[IP^{1/v} - (K_{sp})^{1/v}]}{(K_{sp})^{1/v}} = S^{1/v} - 1 \quad (2.40)$$

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ için mineraldeki toplam iyon sayısı $v = 2$ 'dir.

Kristalizasyon hızı relatif aşırı doygunluk değeri ile değişmektedir. Kristalizasyon hızının aşırı doygunlukla nasıl değiştiği eşitlik (2.41) ile verilmiştir (Doğan, 2005; Mullin, 2001):

$$R_i = k_g \sigma^n \quad (2.41)$$

R_i : Kristalizasyon hızı

k_g : Hız sabiti

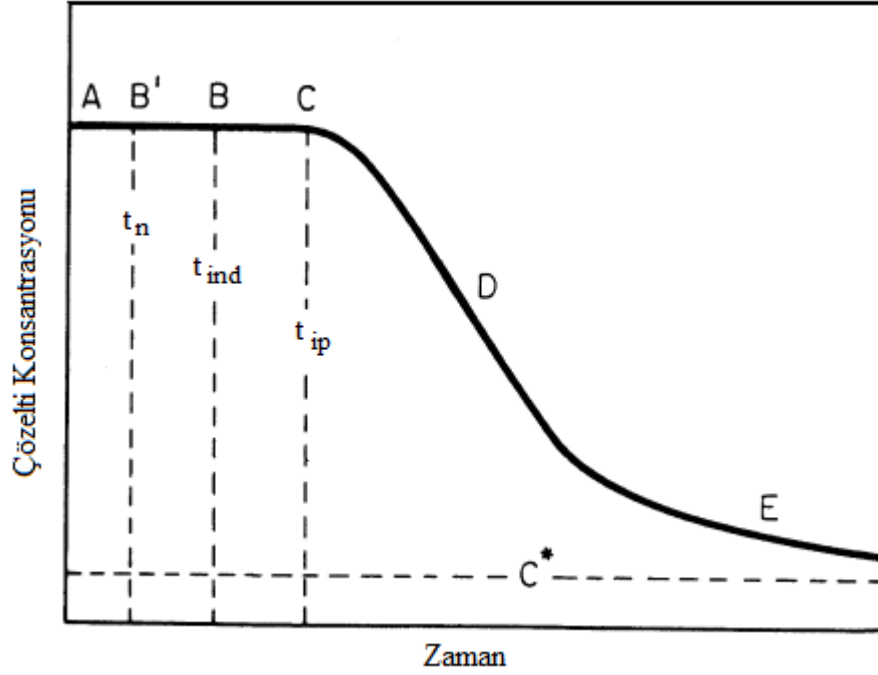
n : Kristalizasyon prosesinin mertebesi

2.5 Gecikme (İndüksiyon) Zamanı

Genellikle aşırı doygunluğa ulaşılması ile kristallerin görünür hale gelmesi arasında belirli bir zaman periyodu vardır. Bu zaman aralığı, genellikle gecikme zamanı olarak tanımlanır ve aşırı doygunluk seviyesi, karıştırma durumu, safsızlıkların varlığı, viskozite gibi durumlardan etkilenir.

Özellikle düşük aşırı doygunluklarda sistemde ilk kristallerin görüldüğü nokta için gizli periyot terimi kullanılmıştır ve burada önemli miktarda çekirdeklenme oluşması yada çözeltinin aşırı doygunluğunun kaybolması sistemde önemli değişikliklerin başlama noktası olarak tanımlanmıştır.

Şekil 2.10 tipik bir aşırı doygunluktan uzaklaşma eğrisinde bu olayların bazılarını grafiksel olarak göstermektedir. Aşırı doygunluk, sıfır zamanında (A noktası) yaratılmıştır ve kesin gecikme zamanı t_{ind} , ilk kristal görünmesinden (B) önceki süredir. Tabi ki bu nokta çekirdeklenme zamanı t_n (B') değildir. Çekirdek kritik boyuta ulaşmadığından kristalin gözlemlenebilir boyuta ulaşabilmesi için gerekli kesin zaman, $(t_{ind}-t_n)$ 'dir. Bununla birlikte B noktasından sonra genellikle uzunca bir süre çözeltide, C noktasına gelinceye kadar önemli bir değişiklik gözlemlenmez. Bu nokta bazen gizli periyodun (t_{ip}) sonu olarak bildirilir. D'de de aşırı doygunluktan hızlı bir uzaklaşma olur. Aşırı doygunluktan uzaklaşma bölgesinde kristal büyür. Denge noktası E'ye gelmesi saatler hatta günler sürer. Çok yüksek aşırı doygunluklarda gecikme zamanı ve gizli zaman çok kısa olabilir ve esasen ayırt edilemez (Mullin, 2001).



Şekil 2.10. Aşırı doygunluktan uzaklaşma eğrisi (Mullin, 2001)

Burada, c^* =denge doygunluk konsantrasyonu, t_n = çekirdeklenme zamanı, t_{ind} =gecikme zamanı, t_{ip} =gizli periyot olarak tanımlanmaktadır (Mullin, 2001).

2.6 Katkı Maddeleri ve Safsızlıkların Etkisi

Kristal büyüme hızı, çözelti içindeki herhangi az miktardaki bileşenin etkisine maruz kalabilir. Çok az miktarda bileşen belli bir amaç için (örneğin kristal yapısını optimize etmek için) kullanılırsa katkı maddesi adını alır, istemeden kristalizasyona etki ederse safsızlık adını alır. Ancak kristalizasyon kinetiğine etkilerinde fark yoktur. Bu katkı maddeleri ve safsızlıkların etkilerindeki kararlı mekanizmaları, kristal yüzey üzerinde adsorbe oldukları zaman önem kazanır. Katkı maddeleri ve safsızlıklar, kristal yüzeylerin kinetiğini belirli bir biçimde etkilerler ve hatta birkaç ppm oranlarındaki küçük miktarları bile büyüme hızında etkin değişimleri beraberinde getirir (Mersmann, 2001).

Kristalizasyon prosesini etkileyen birçok faktör arasında (örneğin sıcaklık, aşırı doygunluk, karıştırma) katkı maddeleri en çok etkiye sahiptir. Katkı maddelerinin çok az miktarı bile çekirdek oluşumunu, kristal büyümesini, kristalin şekli ile büyüklüğünü ve diğer özelliklerini etkileyebilir. Bir başka deyişle bunlar kristal saflığını azaltabilir.

Bir katkı maddesi, belli şartlar altında katı olarak ayrılıp çökmeyen, kristalizasyon sisteminde bulunan bir madde olarak tanımlanabilir. Bu kadar geniş bir tanımlama katkı maddesini olduğu kadar çözücüyü de kapsar. Katkı maddeleri, ürün kalitesini ve kristalizasyon prosesinin parametrelerini etkilemek amacıyla çözeltiye eklenir (Doğan, 1997).

2.6.1 Katkı Maddelerinin Endüstrideki Önemi

Bir maddenin katkı maddeleri varlığında elde edilen kristalleri ile aynı maddenin saf çözelti içerisinde elde edilen kristalleri arasında belirgin farklar görülmektedir. Bunlar farklı şekil, boyut ve yapılara sahip olabilirler. Çöken kristallerin şekil, boyut ve stabilitesinin önemli olduğu bütün proseslerde katkı maddeleri olumlu bir etkiye sahiptir. Bu prosesler:

- Filtrasyon ve yıkama işlemleri: Bu işlemlerde kristal boyutu ve şekli önemlidir.
- Pasta ve çamurların kullanımı: Bu tip proseslerde pasta ve çamurun akış özellikleri kristal şekli ve boyutunun fonksiyonlarıdır.
- Öğütme, tabletleme ve paketleme prosesleri: Bu proseslerdeki ekonomiklik ve kolaylık partikülün boyutu ve şekline bağlıdır.
- Kimyasal tesislerde kabuk oluşumu: Kristalin büyüme ve çekirdeklenme hızı, katkı maddeleri kullanılarak önemli miktarda azaltılabilir.
- Depolama işlemi: Ürünlerin dayanıklılığını arttırmak için katkı maddeleri kullanılır.

- Polimorfik maddelerin bazı fazlarının izolasyonu: Bu yöntemle özellikle boyar madde ve ilaç endüstrisinde başvurulmaktadır. Bu alanlardaki pek çok ürün birden fazla kristal yapıya sahiptir. Katkı maddeleri kullanılarak bu polimorfik yapıdaki ürünün bir kristal yapısından diğer kristal yapıya geçişi engellenir. Örnek olarak birden fazla kristal yapısına sahip olan kalsiyum oksalatı verebiliriz. Sulu çözeltideki kalsiyum oksalat trihidrat kararlı bir yapıya sahip değildir ve kalsiyum oksalat monohidrata dönüşür. Sodyum pirofosfat ve organik fosfonik asitler bu dönüşümü engellemede etkilidir (Davey, 1982).

2.6.2 Katkı Maddelerinin Kristalizasyon Prosesine Etkisi

Yıllardan beri kristalizasyon proseslerindeki safsızlıkların kristal şeklinde ve kristal büyüme hızlarının geciktirilmesinde etkili olduğu bilinmektedir. Deneysel çalışmaların çoğu bu etkinin anlaşılmasına yöneliktir, bununla beraber yapısındaki nitelikler ve kristal oluşum şekli de çalışılmıştır. Pek çok durumda çalışılan katkı maddeleri, boyar maddeler, yüzey aktif maddeler veya daha fazla miktarda yüklü iyonlar gibi düşük molekül ağırlığına sahip parçacıkları da içermektedir (Smith ve Alexander, 1970).

Organik ve inorganik katkı maddeleri ve safsızlıklar kristalizasyon işleminde önemli bir rol oynarlar. Kristal/çözelti ara yüzeyinde kuvvetli bir ilgi sergileyen bütün yabancı moleküller veya iyonlar, çok küçük miktarlarda mevcut olsalar bile kristalizasyon işleminin birçok özelliğini önemli ölçüde etkilerler.

Birçok yabancı bileşiklerin çekirdeklenmeyi yavaşlatma etkisi geliştirmekte olan kristal taneciği üzerinde tercihlili adsorbe etkisi yapma şeklinde tarif edilebilir, böylece kristallerin gelişmesi için gereken kritik büyüklüğe gelmesi önlenmiş olur. Kristalin her bir yüzü farklı bir yapıya sahip olduğundan ve bundan dolayı da adsorpsiyon yerlerinin dağılımı farklı olduğundan, kristal gelişmesi esnasında katkı maddeleri ve safsızlıklar mevcut olduğunda, bunlar kristal yüzeylerinin çeşitli tipleri üzerinde farklı konsantrasyonlarda adsorbe edilirler. Farklı kristal yüzeyleri için gelişme gecikmesindeki farklılık dereceleri, kristal gelişmesinde ve şeklinde değişikliklere neden olur. Katkı maddelerin ve safsızlıkların kristali değiştirme etkisi şu şekilde tarif edilebilir; bir veya daha fazla kristal yüzeyi kristalin gelişmesi ile ya ortaya çıkar ya da kaybolur. Kristalin morfolojisi bu durumda değişmiş olur. Yabancı moleküller veya iyonların kristal yüzeyde adsorbe edilmeleriyle kristal yüzeyin yükü ve böylece kompozisyonu ve yüzeye yakın çift tabaka elektrik yükü değişir, bunun yanı sıra kristalin çökelip birikmesi veya asılı kalması eğilimi de değişir (Weijnen ve Van Rosmalen, 1985).

Kristal büyüme hızını yavaşlatmada katkı maddelerinin etkisi büyüme (veya çözünme) bölgelerindeki adsorpsiyona bağlıdır. Adsorplanan moleküller arasında hiçbir yanıl etkileşim olmadığını ve inhibitör moleküllerinin kristal yüzeyler üzerinde aktif büyüme bölgelerindeki adsorpsiyonunun, kristal büyüme hızında düşüşe neden olduğunu kabul edersek; kinetik sonuçlar Langmuir modeli ile açıklanabilir (Spanos ve Koutsoukos, 2001). Katı yüzeyler üzerindeki ideal gaz adsorpsiyonu için geliştirilmiş olan Langmuir modeli, metal iyonlarının ve kristal yüzeylerdeki kristal büyümeyi engelleyici diğler kimyasal bileşiklerin adsorpsiyonunu tanımlamak için de kullanılmaktadır (Doğın, 2005).

Cabrera ve Vermileya, Burton-Cabrera-Frank (BCF) modelini temel alarak çözeltideki inhibitör moleküllerinin kristallerin adsorpsiyon bölgelerine bağlanma hızını, bunların o bölgelere çarpma hızına bağlı olduğunu açıklamışlardır. Çözeltideki polimer miktarı az olduğundan, polimerin kristalizasyonu geciktirme etkisi, kristallerin aktif büyüme bölgelerini bloke etmesine dayandırılmaktadır. Spiral büyüme mekanizmasında, katkı maddeleri varlığında yüzeydeki relatif büyüme hızı (R_i/R_0) ile kristal yüzey üzerinde inhibitör molekülleri tarafından kaplanan aktif büyüme bölgelerin fraksiyonu (θ_i) arasındaki ilişki eşitlik (2.42) ile verilmektedir:

$$\left(\frac{R_0 - R_i}{R_0} \right)^n = \alpha^n \theta_i \quad (2.42)$$

Katkı maddesi olmadığındaki kristalizasyon hızı R_0 , katkı maddesi varlığında kristalizasyon hızı ise R_i ’dir. $n = 1$, Kubota-Mullin Modeli’ndeki basamak köşelerinde (kinklerde) meydana gelen katkı maddelerinin adsorpsiyonunu ifade eder. Langmuir adsorpsiyon izotermi eşitlik (2.43) ile ifade edilir:

$$\theta_i = \frac{K_{aff} C_i}{1 + K_{aff} C_i} \quad (2.43)$$

K_{aff} : affinite sabiti ($K_{aff} = k_{ads}/k_{des}$; k_{ads} :spesifik adsorpsiyon hız sabiti, k_{des} : spesifik desorpsiyon hız sabiti), C_i : katkı maddesi konsantrasyonu ise; Langmuir izotermi ifade eden eşitlik (2.44) ; eşitlik (2.42) ve eşitlik (2.43) kullanılarak elde edilir (Doğın vd., 2010):

$$\frac{R_0}{R_0 - R_i} = \alpha^{-1} \left(1 + \frac{1}{K_{aff} C_i} \right) \quad (2.44)$$

Kristal yüzeyinde inhibitörlerin adsorpsiyonu onların performansı konusunda önemli bir adımdır. Adsorpsiyon mekanizması karışık bir süreç olmakla birlikte iki kısımda incelenebilir:

- a) İnhibitörün kristal yüzeyindeki pozisyonu
- b) İnhibitörün yüzey ile kimyasal bağı

Yüzey ile bağlanma hızı, inhibitör iyonları ve kristal yüzey arasındaki elektrostatik çekime bağlıdır, bundan sonra yüzey ile oluşan kimyasal bağın kuvveti ve tipi inhibitör iyonlarının yüzeye nasıl bağlandığını tespit eder. Kimyasal bağların tipine ilave olarak, kristal yüzeyi ve inhibitör iyonları arasındaki yapı uyumu da inhibitör performansına etki eden önemli bir parametre olarak görülmektedir. Amaca uygun katkı maddeleri geliştirmek için artan çabalar gerçekte kafes yapıya uyum konusunda toplanmıştır. Büyük inhibitör molekülleri için, bu parametrenin en etkili rolü oynamadığı sanılmaktadır.

Kalsiyum sülfat ve barit üzerinde düşük inhibitör konsantrasyon seviyelerinde fosfonat inhibitörlerin adsorpsiyonu için yapılan çalışmada önemli ölçüde kristal büyümesini yavaşlatmak için kristal yüzeyinin sadece çok az bir kısmının bir inhibitör ile kaplanması gerekir. Bundan dolayı ticari fosfonatlar gibi küçük inhibitör iyonların, tercihli olarak en aktif gelişme bölgelerinde yani basamak ve köşe bölgelerinde adsorbe edildiği düşünülür. Kalsiyum sülfat için bu durum, çeşitli kalsiyum sülfat kristal yüzeyleri için her bir merdiven boyunca basamak ve köşe yoğunluklarının hesabı ile ispatlanmıştır. Birçok polielektrolitteki gibi büyük inhibitör iyonları için, tercihli adsorpsiyonun basamaklar boyunca görülmesi pek muhtemel değildir. Çünkü basamaklar boyunca inhibitör iyonlarındaki gerilmeden kaynaklanan önemli oranda entropi kaybı söz konusudur (Weijnen ve Van Rosmalen, 1985).

2.7 Kristalizasyon Üzerine Yapılan Çalışmalar

Kalsiyum sülfat; dihidrat (jips), hemihidrat ve anhidrit olmak üzere 3 farklı katı formda bulunmaktadır. Ortam sıcaklığında en çok bulunan jipstir. Kalsiyum sülfatın tüm formlarının çözünürlüğü sıcaklık artışıyla değişmektedir. Kristalizasyon için itici kuvvet, çözeltinin aşırı doymuluk derecesine bağlıdır. Aktivasyon enerjisi de göz önünde bulundurulması gereken önemli bir faktördür.

Hoang ve arkadaşları, 20-60°C sıcaklık aralığında, borulardaki kalsiyum sülfat oluşumunda sıcaklığın etkisini incelemişlerdir. Sıcaklık arttıkça kristalizasyon hızının arttığı görülmüştür, yüksek sıcaklıklarda daha az zamanda kristal oluşumu görülmüştür. Yüksek sıcaklıklar, moleküllerin kristallenme hızı için, aktivasyon enerjisinin üstesinden gelmesinde yüksek

enerji sağlamaktadır. Çözeltiden yüzeye kristal oluşum bileşenlerinin transferini hızlandırmaktadır. Sonuçlar, kristalizasyon hızının zamanın lineer bir fonksiyonu olduğunu; kristal kütlesinin ise mutlak sıcaklığın tersi üstel bir fonksiyonu olduğunu göstermiştir. Kristalizasyon prosesinde aktivasyon enerjileri, gecikme zamanı ve sıcaklığın tersi arasındaki logaritmik ilişkiden tahmin edilmiştir. Kalsiyum sülfat oluşumunun yüzey kontrollü bir proses olduğu fakat kalsiyum sülfat oluşumunun büyüyen partikülün boru çeperlerine temasıyla ortaya çıkan temas çekirdeklenmesinden kısmen etkilendiği açıklanmıştır.

Aynı zamanda yüksek sıcaklıkların kristal oluşumundaki hidrat formları değiştirdiği görülmüştür. 40°C'den düşük sıcaklıklarda, sadece kalsiyum sülfat dihidrat formu oluşurken, 40°C üzerinde diğer hidrat ve anhidrit formlarının aynı anda oluştuğu görülmüştür (Hoang vd., 2007).

Schierholtz, sabit sıcaklıkta (25°C) kalsiyum sülfat kristalizasyonu üzerine aşırı doymunluk ve pH etkisini incelemiştir. Aşırı doymunluk derecesinin gecikme zamanı ve reaksiyon hızını direk olarak etkilediği görülmüştür. Çekirdeklenme de pH'dan etkilenmiştir. Aynı pH'da aşırı doymunluk arttıkça reaksiyon hızının arttığı, gecikme zamanının azaldığı; aynı aşırı doymunlukta pH arttıkça reaksiyon hızının azaldığı, gecikme zamanının arttığı görülmüştür (Schierholtz, 1958).

Alimi ve arkadaşları, aşırı doymun çözeltelerde kalsiyum sülfat dihidrat kristalizasyon kinetiğini 20-70°C arasındaki sıcaklık aralığında araştırmışlardır. Gecikme zamanının, sıcaklık ve aşırı doymunluğa bağlı olduğu görülmüştür. Kalsiyum sülfat dihidrat çekirdeklenmesinde, sıcaklığın gecikme zamanı üzerindeki etkisi aktivasyon enerjisinin belirlenmesine izin verir, oysaki aşırı doymunluğun gecikme zamanı üzerindeki etkisi kalsiyum sülfat dihidrat ve sulu çözelti arasındaki ara yüzey geriliminin tahminine izin verdiği görülmüştür. Kristal ve sulu çözelti arasındaki ara yüzey gerilimi, çekirdeklenme ve kristal büyüme hızlarının modellenmesinde esas parametredir. Aşırı doymunluk ve sıcaklık derecelerine ek olarak, gecikme zamanının artan ve azalan kafesteki katyon/anyon molar oranlarına bağlı olduğu görülmüştür. Bu bağımlılık düşük aşırı doymunluklarda oldukça önemlidir, yüksek aşırı doymunluklarda gecikme zamanının bu orandan bağımsız olduğu görülmüştür (Alimi vd., 2003).

Kalsiyum sülfat dihidrat kristalizasyonunu önlemek ve azaltmak için etkili olan inhibitörler araştırılmaktadır. Bunlardan bazıları, özellikle polielektrolitler, kristal oluşumunun azaltılmasında etkilidir.

McCartney ve Alexander kalsiyum sülfat dihidratın büyüme hızında pek çok sayıda polielektrolitin etkisini incelemiştir. Karboksimetil selüloz, alginik asit, polimetakrilik asit ve poliakrilik asit gibi karboksil grupları içeren polimerlerin kalsiyum sülfat dihidrat kristal büyümesinde etkili inhibitörler olduklarını bulmuşlardır. Kuntz, çeşitli protein hidrolizatların kalsiyum sülfat kristalizasyonundaki etkileriyle ilgili araştırmaları sonucunda aynı sonuçlara varmıştır.

Sulu çözeltilerde $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunda polielektrolitlerin molekül ağırlığının etkisi birçok araştırmanın konusu olmuştur. Jones, karboksimetil selülozun molekül ağırlığının ($\text{MA}=50000-400000$) etkisiyle ilgili çalışmasında yüksek molekül ağırlıklı karboksimetil selüloz polimerlerinin daha az etkili olduğunu ve polimerin molekül ağırlığının azalmasıyla etkinin arttığını ortaya koymuştur.

Flesher ve diğerleri yüksek sıcaklıkta $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kazantaşı oluşumu inhibitörleri olarak değişik polielektrolitlerin değerlendirilmesindeki çalışmasında, artan molekül ağırlığı ($\text{MA}=2000-750000$) ile polielektrolitlerin veriminin azaldığını göstermiştir.

Amjad, ısı transfer yüzeyleri üzerindeki kalsiyum sülfat dihidrat oluşumunun kontrolünde poliakrilatların etkisiyle ilgili çalışmasında, sulu çözeltilerde $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristal büyümesinin gecikmesinde poliakrilatların molekül ağırlığının önemli bir rol oynadığını açıklamıştır. Isı değiştiricilerde çöken $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kazantaşı miktarının, 240000 molekül ağırlıklı poliakrilatlarda 2100 molekül ağırlığındaki poliakrilatların varlığındakine göre daha yüksek olduğu bulunmuştur (Amjad, 1988a).

Smith ve Alexander, adsorplanan polimer moleküllerinin kristal yüzey üzerinde hareketsiz safsızlıklar olarak rol oynadığı ve kristal yüzey üstünde basamak hareketlerinin hızını düşürerek kristal büyümeyi engellediğini belirtmişlerdir. Buna ek olarak büyüme gecikmesinin, polielektrolitin molekül ağırlığına ve yapısına kuvvetli bir şekilde bağlı olduğu bulunmuştur. Aynı molekül ağırlığına sahip poliakrilik asit ve polimetakrilik asit polielektrolitlerde, poliakrilik asitin daha etkili olduğunu bildirmişlerdir (Smith ve Alexander, 1970).

Williams ve Ruehrwein, büyüyen kristal üzerinde polielektrolitin adsorpsiyon kinetiğinin molekül ağırlığından etkilendiğini belirtmişlerdir. Verilen bir polielektrolit için maksimum etkinin görüldüğü optimum bir molekül ağırlığının olduğu önkabul edilmiştir (Amjad, 1988a).

Amjad diğer bir çalışmasında, ısı değiştirici yüzeylerdeki jips oluşmasında çeşitli inhibitörlerin etkisini incelemiştir. Poliakrilatlar ($\text{MA}=900-250,000$), akrilat bazlı kopolimerler, polifosfatlar (piro-, tripoli- ve hekzametafosfatlar) ve fosfonatlar

[aminotri(metilenfosfonik asit), 1-hiroksietilidin 1,1-difosfonik asit ve 2-fosfonobütan 1,2,4-trikarboksilik asit] gibi polimerik ve polimerik olmayan inhibitörler üzerinde çalışmıştır. Sonuçlar; jips oluşumunda, fonksiyonel grubun, molekül ağırlığının ve inhibitör konsantrasyonunun önemli etkisi olduğunu işaret etmiştir. Poliakrilatlar için 900-250000 molekül ağırlık aralığı çalışılmıştır ve molekül ağırlığı 2000'de jipsin oluşum miktarı optimum etkiyi göstermiştir. Çalışılan inhibitörlerde jipsin büyüme hızındaki azalan etki sırasıyla; poliakrilik asit ($MA \approx 2000$) > hekzametafosfat > fosfonatlar olduğu görülmüştür (Amjad, 1988b).

Lioliou ve arkadaşları, suda çözünebilen polimerler varlığında kalsiyum sülfat kristalizasyonu üzerinde çalışmışlardır. 2000, 50000, 240000 molekül ağırlıklarına sahip 3 farklı poliakrilik asit (PAA) polimeri ve PAA-polistiren sülfonik asit (PSA, $MA < 20000$) kopolimerinin kalsiyum sülfat oluşum kinetiğindeki etkileri araştırılmıştır. Gecikme zamanı, tüm polimerik katkı maddeleri varlığında artmıştır. Molekül ağırlığı düşük olan PAA'nın kristalizasyonda daha etkili olduğu ve kristalizasyon hızında daha kuvvetli azalma gösterdiği görülmüştür. Polimer konsantrasyonu arttığında gecikme zamanının da arttığı görülmüştür.

Katı yüzeydeki kalsiyum iyonları için sülfonat gruplarının düşük birleşme eğilimi göstermesinden dolayı PSA, karboksilik asit grubu içeren PAA ($MA = 2000$ ve $MA = 50000$) ile kıyaslandığında daha zayıf engelleme etkisi göstermiştir. PSA inhibitörler, polimerik zincirde hidrofobik fenil grubu içermektedir. Hidrofobik grupların inhibitör etkinliğini olumsuz yönde etkilediği açıklanmıştır. PSA kopolimerindeki fenil gruplarının varlığı (aromatik zincir) PAA'ya kıyasla düşük engelleme etkisinin nedeni olarak açıklanabilmektedir. Aslında PSA molekülündeki sülfonik asit gruplarının, PAA polimer yapısındaki karboksilik asit gruplarına kıyasla daha yüksek asidik etki göstermesinden dolayı daha üstün performans göstermesi umulmaktadır. Fakat jips/su ara yüzeyindeki verimli zayıf etkileşimler ve kristalin madde için polimerin düşük birleşme eğiliminde, hidrofobik aromatik çekirdeklerin varlığının üstün geldiği ileri sürülmektedir.

Ayrıca aşırı doygun çözeltiler içinde polimerlerin varlığının kalsiyum sülfat dihidrat kristal morfolojisini değiştirdiği görülmüştür. Asidik pH'ta çalışılmasına rağmen, artan çözelti pH'ında çözünebilen polielektrolitlerin iyonlaşma derecesindeki artış nedeniyle engelleyici etkisinin artacağı umulmaktadır (Lioliou vd, 2006).

Amjad diğer bir çalışmasında, polimerik katkıların ısı değiştirici yüzeyler üzerindeki jips oluşumuna etkisini incelemiştir. Polimer kompozisyonunun, molekül ağırlığının, iyonik yükün ve yük yoğunluğunun, polimer dozajının polimerik katkı maddesi performansında

önemli etkisinin olduğu görülmüştür. Jips oluşumu inhibitörleri olan poli(aspartik asit), poli(akrilik asit), poli(2-akrilamit-2-metilpropan sülfonik asit), poli(dialildimetil amonyum klorit), poli(vinilpirolidin) gibi farklı fonksiyonel gruplar ve iyonik yükler içeren polimerik katkı maddelerinin performansı araştırılmıştır. Poli(dialildimetil amonyum klorit) katyonik polimer, poli(vinilpirolidin) nötral polimer ve poli(2-akrilamit-2-metilpropan sülfonik asit) ise anyonik sülfonik grupları içermektedir. Nötral ve katyonik yüklere sahip polimerlerin, jips büyümesini engellemede etkisiz olduğu görülmüştür. Poli(2-akrilamit-2-metilpropan sülfonik asit), poli(aspartik asit) ve poli(akrilik asit)ten daha kuvvetli bir asit olmasına rağmen jips büyümesinde inhibitör olarak etkisizdir, buradan anlaşılmaktadır ki poli(aspartik asit) ve poli(akrilik asit) gibi polimerlerin kristal oluşumunu engellemesindeki en önemli rolün, karboksil grubundan kaynaklandığı görülmüştür. En çok etki poliakrilik asit varlığında görülmüştür.

Bakır, pirinç ve paslanmaz çelikten yapılmış ısı değiştiricileri incelenerek jips oluşumunun ısı değiştiricinin metalürjisine bağlı olduğu görülmüştür. Termal iletkenlik karakteristiklerine uygun olarak jips oluşumu görülmüştür. En az jips oluşumu paslanmaz çelikte, en çok jips oluşumu bakırda görülmüştür. Baloncuk oluşumu tarafından yaratılan gaz-sıvı ara yüzeyinin, jips kristallerinin çekirdeklenmesinde önemli rol oynadığı ve bunun baloncuklar varlığındaki yüzey-sıcaklık gradyanına bağlı olmasından kaynaklandığı açıklanmıştır.

Amjad'ın çalışmalarına göre, polifosfatlarla kıyaslandığında jips büyümesini engellemesinde fosfonatların da oldukça etkili olduğu görülmüştür. Poliakrilik asit en iyi performansı gösterirken, nötral ve katyonik yükler içeren polimerler en az etkiyi göstermektedir.

Smith ve Huilin de jips büyüme hızında birçok polielektrolitin etkisini araştırmıştır. Poliakrilik asit gibi karboksil grubu içeren polimerlerin jips büyümesini engellemede özellikle etkili olduğu görülmüştür (Amjad, 1998).

Kullanılan bu inhibitörlerin biyoparçalanabilir olmamasından dolayı doğa dostu yeni inhibitörlerin araştırılmasına ihtiyaç duyulmuştur. En ilgi çekici kristalizasyon inhibitörleri polisakkaritlerdir. Molekül ağırlığı çok yüksek olmayan polisakkaritlere karboksilat grupları, sulu alkali ortamda monokloroasetat eşliğinde karboksimetilasyon ile bağlanır ve karboksimetil inülin (CMI) elde edilir.

Verraest ve arkadaşları, kalsiyum karbonat kristalizasyon prosesi üzerine karboksimetil inülinin (CMI) etkisini incelemişlerdir. Karboksimetil inülinin çok küçük miktarlarının (0.1-200 ppm) kalsiyum karbonat kristalizasyonuna etkisi araştırılmıştır. CMI, ticari inhibitörlerle (akrilat-maleat kopolimerleri) ve karboksimetilli sakkaritlerle kıyaslandığı zaman kalsiyum

karbonat oluşumunu iyi bir şekilde engellediği görülmüştür. CMI, kalsiyum karbonat kristalizasyonunda kristal morfolojisini ve kalsiyum karbonat kristallerinin büyüme hızını etkilemiştir. Bu etki, karboksilat içeriği, zincir uzunluğu ve katkı maddesinin konsantrasyonuna bağlıdır.

Polielektrolitlerin kristalizasyonu yavaşlatma özelliklerinin kristal yüzeylere adsorplanmaları ile gerçekleştiği kabul edilmektedir. CMI gibi polikarboksilatlarda adsorpsiyon, anyonik karboksilat gruplarından etkilenmektedir. Karboksilat içeriği arttığı zaman, kristal yüzeylerdeki adsorpsiyon artmıştır. Karboksilat grubu fazla olan CMI, düşük olan CMI'ya oranla daha yüksek gecikme zamanı göstermiştir (Verraest vd., 1996).

Az kullanılan çözünebilir tuzların kristal büyümesinde, polimerik ve polimerik olmayan inhibitörlerin performansında, çözelti pH'ının etkisi üzerine birçok araştırma yapılmıştır. Griffiths ve diğerleri $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristal büyüme inhibitörü olan fosfonik asitlerin etkisinin artan pH ile arttığını göstermişlerdir ve bu ilerlemeyi protondan arındırılma derecesindeki artışa dayandırmışlardır. Leung ve Nancollas, aşılı büyüme tekniği kullanarak, BaSO_4 kristal büyümesinde benzer polikarboksilik asitlerin etkisi üzerindeki çalışmalarında aynı sonuçlara varmışlardır (Amjad, 1988a; Leung ve Nancollas, 1978).

Fosfonat katkı maddeleri, kristal oluşumu kontrolünde, çekirdeklenme ve kristal büyümesini engellemek için kullanılırlar. Birçok araştırma göstermektedir ki, fosfonat katkı maddelerinin kristalizasyonu engelleyici etkisi; yapı, fonksiyonel grup ve iyonizasyon hali arasındaki karmaşık ilişkiden kaynaklanmaktadır (Barouda vd., 2007).

Fosfonik asitler, R-P(=O)(OH)_2 , fosfor grubuyla karbonun sağlam kovalent bağı ile karakterize edilirler. Fosfonik asitlere uygun düşen anyonlar fosfonatlar olarak adlandırılır. Fosfonatlar birçok uygulamada çelat ajanı olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, kristal oluşumunda ve büyümesinde etkili inhibitörlerdir. Fosfonatlar, soğutma suları, tuz giderme sistemlerinde kristal oluşumunu engellerler. Fosfonatlar suda çözünürler. Fosfonatların insan sağlığına etkileri azdır fakat biyoparçalanabilirlikleri hiç yok deneyecek kadar düşüktür. Fosfonatlar hemen hemen tüm mineral yüzeylerde yüksek derecede adsorbe olurlar. Kalsiyum, fosfonatların adsorpsiyonunda güçlü bir pozitif etki gösterir. Fosfonatların yanı sıra fosfonik asitler de etkili kristal oluşumu inhibitörleridir. Reaktif katyonların sitokiyometrik miktarlarının aşırı altındaki konsantrasyonlardaki kristal büyümeyi bloke ederler. Bu bloke etme modelleri; çekirdeklenmenin azalması, büyüme bölgeleri üzerine adsorpsiyon, kristal kafesindeki bozulma, yüzey yüklerdeki değişim ve kristal oluşumundaki öncü ile birleşmeyi içermektedir (Nowack, 2003).

Barouda ve diğerleri, baryum sülfat kristal oluşumu üstünde etkili olan, birbirine çok benzer iki fosfonat inhibitörü üzerinde çalışmışlardır. Bu inhibitörler; etilendiamin-N,N,N',N'-tetra(metilen fosfonik asit) (EDTMP) ve heksametilendiamin-N,N,N',N'-tetra(metilen fosfonik asit) (HDTMP). Yapılarında 4 fosfonat grubu içermektedirler, tek fark yapılarındaki amino-bis(metilen fosfonat)lar arasındaki mesafedir. EDTMP'nin HDTMP'ye göre daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Bu inhibitörlerde fosfonat grupları arasındaki mesafenin büyük rol oynadığı görülmüştür. EDTMP'de fosfonat grupları birbirlerine daha yakındır. EDTMP'nin moleküler modeli, 4 fosfonat grubunun adsorpsiyonunun daha gözde ve akla yatkın olduğunu göstermiştir.

Davey ve diğerleri, fonksiyonel gruplar arasındaki optimum uzunluktan çok minimum uzaklığın gerektiğini önermişlerdir. Fakat Barouda ve diğerleri, sabit uzun zincir bağları derinlemesine incelemişlerdir. Bu sonuçlara göre; farklı amino grubuna bağlı 2 fosfonat grubu barit kristalleri üzerine bağlanmamakta, daha çok fonksiyonel grup barit kristalleri üzerine bağlanmaktadır (Barouda vd., 2007).

Liu ve Nancollas, 25°C'de iletkenlik ölçerek N,N,N',N', trietilendiamintetra(metilen fosfonik asit), (TENTMP), sodyum tetrametafosfat ve sodyum tripolifosfat varlığında baryum sülfat kristalizasyonu ve çözünmesi üzerinde çalışmışlardır. Sodyum tripolifosfat varlığında baryum sülfat kristal büyümesindeki gecikme zamanı, büyüme sırasında kristal içinde birleştiği varsayılmaktadır. Çözünme reaksiyonlarında, polifosfonat bulunması ilk belirtiyi vermektedir, baryum sülfat çekirdek kristallerinin yüzeyi üzerinde polifosfonatların adsorpsiyonunun anlık bir proses olmadığını işaret etmektedir. Tüm katkı maddeleri için kristal büyümesi ve çözünmenin her ikisi için de engelleyici olarak bağıl tesirlilik sırasının; sodyum tripolifosfat>sodyum tetrametafosfat>TENTMP şeklinde olduğunu bulmuşlardır (Liu ve Nancollas, 1975).

Leeden, Kashchiev ve Rosmalen, aşıl原因 ve aşıl原因mayan durumda, gecikme zamanı için yapılan teorik çalışmalar temel alınarak; çözeltide maleik asit ve vinil sülfonik asit (PMA-PVS) kopolimeri olması ve olmaması durumunda BaSO₄'ün çekirdeklenme ve büyüme hızını açıklanmıştır. Aşıl原因mayan çökmedeki gecikme zamanının aşıl原因 çökmedekinden daha uzun olduğu görülmüştür. Çözeltide PMA-PVS varlığı, büyüme engelleyici ve BaSO₄ çekirdeklenmesini teşvik ettiği izlenimini vermiştir (Van der Leeden vd., 1992).

Hamdona ve Hadad, bazı metal iyonları varlığında sodyumklorit çözeltileri içinde kalsiyum sülfat kristalizasyonu ve bağıl aşırı doygunluk üzerinde çalışmışlardır. Düşük konsantrasyonlarda eklenen metal iyonlarının dahi önemli derecede kalsiyum sülfat

kristalizasyon hızını engellediği görülmüştür. Kristal oluşum hızı şu sırayla azalmaktadır: $Cd > Cu > Fe > Cr$. Geciktirme etkisinin metal iyonları konsantrasyonu ve doymuluk derecesine bağlı olduğu görülmüştür. Katkı maddelerinin konsantrasyonu arttıkça engelleme etkisi artmıştır. İyon içeriği ile engelleme derecesinin artması; bağlı aşırı doymuluğun azalması, kalsiyum iyon içeriğinin düşmesi ve kalsiyum sülfat kristal yüzeyleri üzerindeki büyüme bölgelerinin deaktivasyonunun artmasının sonucudur. Aşırı doymuluğun kalsiyum sülfat kristalizasyonuna etkisini incelemek için kadmiyum iyonları farklı aşırı doymulukta incelenmiştir. Bağlı aşırı doymuluk arttıkça engelleme etkisi azalmıştır (Hamdona ve Hadad, 2007).

Budz ve arkadaşları, sürekli kristalizörde, kalsiyum sülfatın sürekli çökmesinde Al^{3+} , maleik ve fumarik asitlerin etkisini incelemişlerdir. Alüminyum ve maleat iyonları, aglomerasyon (topaklanma) derecesini arttırırken, toplam büyüme ve çekirdeklenme hızını düşürmüştür. Beklentinin aksine, fumarat iyonları aglomerasyon ve kristal büyümesinin her ikisinde de gözlenebilir etki ortaya koymuştur. Aglomerasyona en çok etki alüminyum iyonları varlığında görülmüştür. Alüminyum varlığında kristaller büyümüş, levha şeklinde yapı almıştır. Maleat iyonları varlığında ise jips kristal yüzeylerindeki büyüme yavaşlamış ve çubuk şeklinde kristaller gelişmiştir. Fumarat iyonları varlığında ise yıldız şeklinde kristaller gelişmiştir. Karıştırma uygulanmadan yapılan araştırmaya göre; aynı çözeltiden şekillenen değişik kristal şekilleri, statik durumu ileri sürmektedir ki bu da büyüme proseslerinde hidrodinamik etkinin sonucu işaret etmektedir (Budz vd., 1986).

El Dahan ve Hegazy, 40-90°C sıcaklık aralığında kalsiyum sülfat dihidrat oluşmasına organik fosfat esterin etkisini incelemişlerdir. Kristalizasyonun sıcaklık ve zamanın artmasıyla arttığı görülmüştür. Kristal oluşumunun engellemesi için kullanılan fosfat esterlerin düşük sıcaklıklarda az dozlarda, sıcaklık arttıkça artan dozlarda gerekli olduğu görülmüştür. Aynı sıcaklık ve inhibitör konsantrasyonlarında kristal oluşum miktarı ve test zamanı arasındaki ilişki tartışılmıştır. Organik fosfat esterler kullanılarak yüzey adsorpsiyonu ve bunun yanı sıra açığa çıkan kristalin büyüme bölgeleri üzerindeki adsorpsiyon ile kalsiyum sülfat dihidrat kristalizasyonu engellenmiş ve morfolojileri değişmiştir (El Dahan ve Hegazy, 2000).

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

3.1.1 Kimyasal Maddeler

Kristalizasyon deneyleri sırasında kalsiyum klorür dihidrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sodyum sülfat (Na_2SO_4) nitrik asit HNO_3 (Merck) ve 0.01 Normal potasyum klorür (KCl) çözeltisi (WTW) kullanılmıştır. Katkı maddesi olarak vinilfosfonik asit ve vinilimidazol oranları farklı vinilfosfonik asit–4-vinilimidazol (VPA-co-4VIm) kopolimerleri (Akın vd., 2007) ve karboksilasyon derecesi farklı karboksimetil inülin (CMI) polimerleri (thermPhos) kullanılmıştır.

3.1.1.1 Vinilfosfonik Asit–4-Vinilimidazol (VPA-co-4VIm) Kopolimeri

Vinilfosfonik asit (VPA) monomeri ve homopolimerleri yapılarındaki asidik grubun fonksiyonelliğinden dolayı çeşitli ilgi çekici özellikler göstermektedir. Polivinilfosfonik asitlerin soğutma ve kazan su sistemlerinde CaSO_4 , CaCO_3 ve $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ oluşumunu önleme etkisine bağlı olarak korozyon önleyici etkin madde olduğu ortaya koyulmuştur. VPA homopolimeri veya kopolimerleri kabuk ve korozyon uygulamalarında birçok ürünün temelini oluşturmaktadır.

VPA-co-4VIm kopolimerleri VPA ve 4-VIm'in radikal kopolimerizasyonu ile sentezlenmektedir. Kopolimerin kompozisyonu monomer besleme oranına bağlıdır. Kopolimer örneklerinin iletkenliği sıcaklık ve kopolimerdeki fosfonik asit içeriğiyle artmaktadır. Bu polimerin iletkenliğinin düşük olmasının nedeni, proton yer değiştirme yeteneğini (hareketliliğini) kısıtlayan, fosfonik asit ve imidazol üniteleri arasındaki iyonik çapraz bağlara bağlı olabilir (Klepetsanis ve Koutsoukos, 1998).

3.1.1.2 Karboksimetil İnülin (CMI)

Karboksimetil inülin (CMI), hindiba bitkisinin köklerinden ekstrakte edilen bir biyopolimer olan inülinine, karboksilat gruplarının sulu alkali ortamda monokloroasetik asit eşliğinde karboksimetilasyon reaksiyonu ile bağlanmasıyla elde edilir. Karboksimetilasyon derecesi inülin/monokloroasetikasit oranına bağlıdır. Karboksimetilasyon derecesinin artmasıyla beraber ürünlerdeki karboksilat grup sayısı da artar (Johannsen, 2003; Verraest vd., 1996).

CMI, yakın zamanlarda ticari uygulamalarda kabuk önleyici olarak kullanılmaktadır. Çok küçük miktarları dahi boru çeperlerinde, proses kazanlarında, şeker kristalizörlerinde kabuk ve kristal oluşumunu azaltmaktadır. CMI, kalsiyum ve magnezyum gibi sert su iyonlarının tutulması ve böylece bu iyonlardan karbonat, oksalat ve sülfat tuzlarının oluşmasını engellemekte de etkilidir. Yapılan çalışmalar sonucu, CMI kullanımının insan sağlığı açısından sakınca oluşturmadığı kanıtlanmıştır. CMI, toksik özelliğinin olmaması ve biyoparçalanabilir olması dolayısıyla su, tekstil ve gıda uygulamalarında kullanım alanı bulmaktadır (Johannsen, 2003).

3.1.2 Cihazlar

3.1.2.1 İletkenlik Ölçer

Kristalizasyon deneylerinde kopolimerlerin kristalizasyona etkisini gözlemek amacıyla iletkenlik ölçer (WTW, Cond 730) kullanılmıştır.

Deneyisel çalışmaya başlamadan önce ve deneyisel çalışmanın belirli aralıklarında iletkenlik ölçer için seçilen elektrotun kalibrasyonu yapılmıştır. Bunun için iletkenlik cihazına ait olan kalibrasyon çözeltisi, 0.01 Normal KCl çözeltisi kullanılmıştır. KCl çözeltisi içindeki elektrot, 25°C'deki iletkenlik değeri 1413 μ S olacak şekilde kalibre edilmiştir.

3.1.2.2 Bilgisayar Programı

İletkenlik ölçer bilgisayara bağlanarak deneyler süresinde iletkenlik değeri ve reaktör içindeki sıcaklık değerleri “Multilab pilot” isimli program aracılığıyla sürekli kaydedilmiştir.

3.1.2.3 Mekanik Karıştırıcı

Kristalizasyon deneylerinde reaktör içerisindeki çözelti, mekanik karıştırıcı (Yellowline, OST basic) ile karıştırılmıştır. Kristalizasyon deneylerinde karıştırma hızı (300 min^{-1}) sabit tutulmuştur.

3.1.2.4 Su Banyosu

Kristalizasyon deneylerinde reaktör içerisindeki sıcaklığın 30°C'de sabit kalması için su banyosu (PolyScience) kullanılmıştır.

3.1.2.5 Atomik Absorpsiyon Cihazı (AAS)

0.040 mol/L CaSO_4 çözeltisindeki Ca^{2+} konsantrasyonunun zamanla değişimini gözlemlemek için AAS–Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (Perkin Elmer, AAnalyst 2000) kullanılmıştır. Belirli zaman aralıklarında kristalizasyon çözeltisinden alınan yaklaşık 10 ml’lik numuneler 0.45 μm membrandan (MILLIPORE) süzülerek altta kalan süzüntüden 5 ml numune alınmıştır. Üzerine 2 ml KCl çözeltisi ve 93 ml HNO_3 çözeltisi eklenmiş ve Ca^{2+} konsantrasyonu AAS’de ölçülmüştür.

3.1.2.6 Tarama Elektron Mikroskobu (SEM)

Kristalizasyon deneylerinde polimersiz ve polimer varlığında elde edilen $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalleri filtre edildikten sonra etüvde kurutulmuş ve desikatörde saklanmıştır. Polimerlerin kristalizasyona etkilerini gözlemek amacıyla tarama elektron mikroskobu (JEOL-JSM) kullanılmıştır.

3.1.2.7 FT-IR Spektrumları

Deneyisel çalışmalarda elde edilen kristallerin analizinde, FT-IR Spektrometresi (Bruker ALPHA) kullanılmış ve elde edilen veriler grafik haline dönüştürülüp değerlendirilmiştir. Numune ölçümleri için nemleri giderilmiş KBr ve kristal numunesi karıştırılarak peletler hazırlanmıştır. Hazırlanan peletlerin yapılarındaki fonksiyonel grupların adsorbans değerleri belirlenmiş ve değerlendirme yapılmıştır.

3.1.3 Kristalizasyon Deneyleri

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ’ın kesikli kristalizasyonunun yapıldığı deneyisel çalışmalarda, VPA oranları farklı VPA-co-4VIm kopolimerlerinin ve karboksilasyon dereceleri farklı CMI’ların gecikme zamanı ve kristal büyüme hızına etkileri incelenmiştir. Kristalizasyon çözeltisine mg/L mertebesinde eklenen katkı maddelerinin gecikme zamanı ve kristal büyüme hızına etkisi gözlenmiştir.

Kristalizasyon deneyleri 1000 ml hacimli bir reaksiyon kabında gerçekleştirilmiş, sıcaklık $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ’de sabit tutulmuştur. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ’ın aşırı doymuş çözeltileri, başlangıç konsantrasyonu 0.04 mol/L olacak şekilde eşit hacimli $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve Na_2SO_4 çözeltilerinin karıştırılmasıyla elde edilmiş; katkı maddelerinin etkilerinin gözlemlendiği deneylerde de aynı yöntem uygulanmış, polimer çözeltileri mg/L mertebesinde olacak şekilde Na_2SO_4 çözeltisi ile birlikte reaksiyon kabına konulmuştur. Kristalizasyon deneyleri 5 saat gerçekleştirilmiştir.

Daha sonra çözelti süzülüp elde edilen kristaller saf su ile yıkanmış ve filtre edilerek etüvde kurutulmuştur.

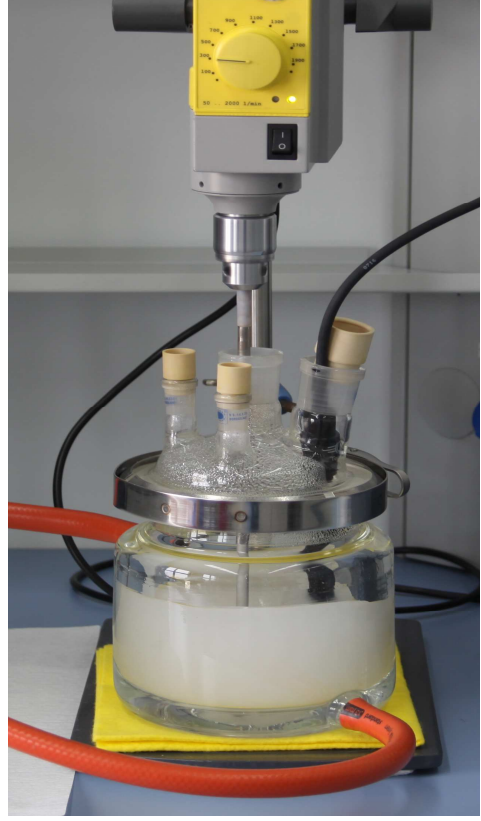
Katkı maddelerinin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin büyüme hızına etkisi çözelti iletkenliğinin zamanla değişimi ile belirlenmiştir. Deney esnasında $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve Na_2SO_4 çözeltilerinin karıştırıldığı ilk andan itibaren iletkenlik değerleri kaydedilmeye başlanmıştır. İletkenlik değerinin ilk düşmeye başladığı değer, gecikme zamanı (t_{ind}) olarak tanımlanmıştır. k_0/k ise $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin kristalizasyon hızının (k_0), katkı maddesi kullanıldığı zaman ele geçen kristalizasyon hızına (k) oranı olarak alınmıştır. Çizilen grafiklerden katkı maddelerinin gecikme zamanı ve eğim değerleri bulunarak t_{ind} ve k_0/k oranları hesaplanmıştır. Gecikme zamanı ve k_0/k oranı $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin değerinden büyük olan katkı maddeleri $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunu önlemede veya geciktirmede etkili olan katkı maddeleridir. Şekil 3.1’de deney düzeneği görülmektedir.

Katkı maddelerinin konsantrasyonunun zamanla değişimini incelemek amacıyla AAS cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.1 Deney düzeneği

Şekil 3.2’de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyon deneyinin gerçekleştirildiği reaksiyon kabının deney başlangıç anındaki (Şekil 3.2a) ve bitiş anındaki (Şekil 3.2b) durumu gösterilmektedir.

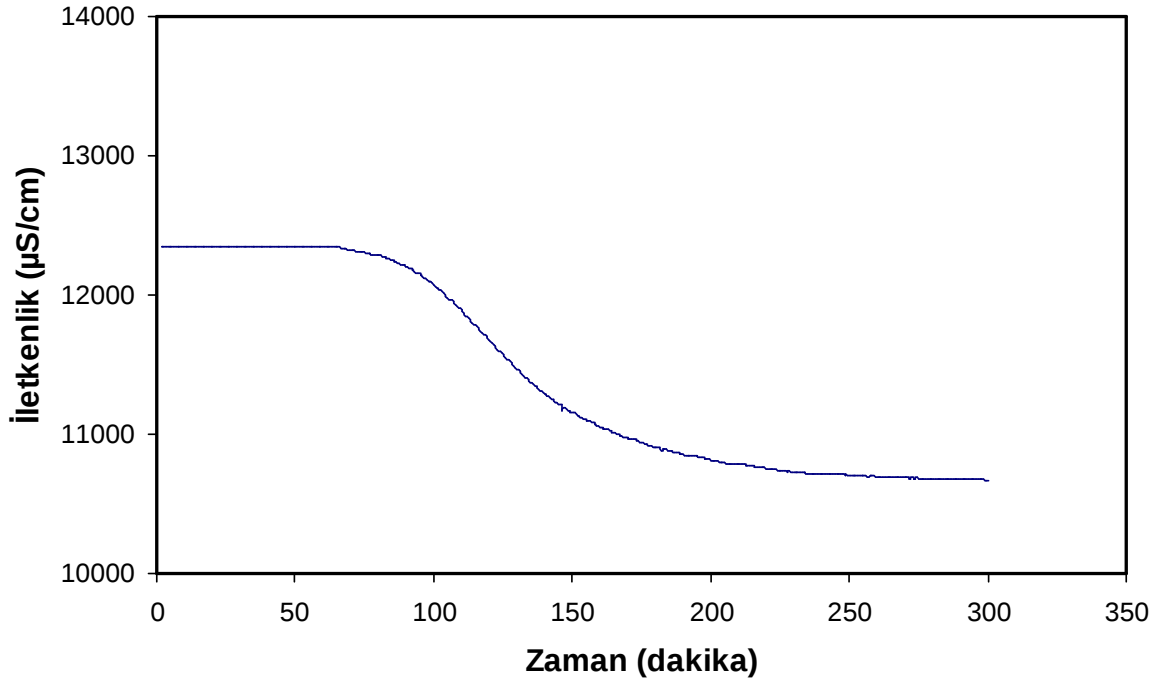


Şekil 3.2 (a) 1. dakikadaki reaksiyon kabı; (b) 5 saat sonundaki reaksiyon kabı

4. SONUÇLAR

4.1 CaSO₄.2H₂O Kristalizasyonu

Deneysel çalışmada başlangıç konsantrasyonu 0.04 mol/L olacak şekilde eşit hacimli CaCl₂ ve NaSO₄ çözeltileri ile CaSO₄.2H₂O kristalizasyonu gerçekleştirilmiş ve iletkenlik-zaman grafiği çizilmiştir. Şekil 4.1'den görüleceği gibi kristalizasyonun gecikme zamanı 68 dakika ve $k_0=15.714 \mu\text{S/cm.dakika}$ olarak bulunmuştur.

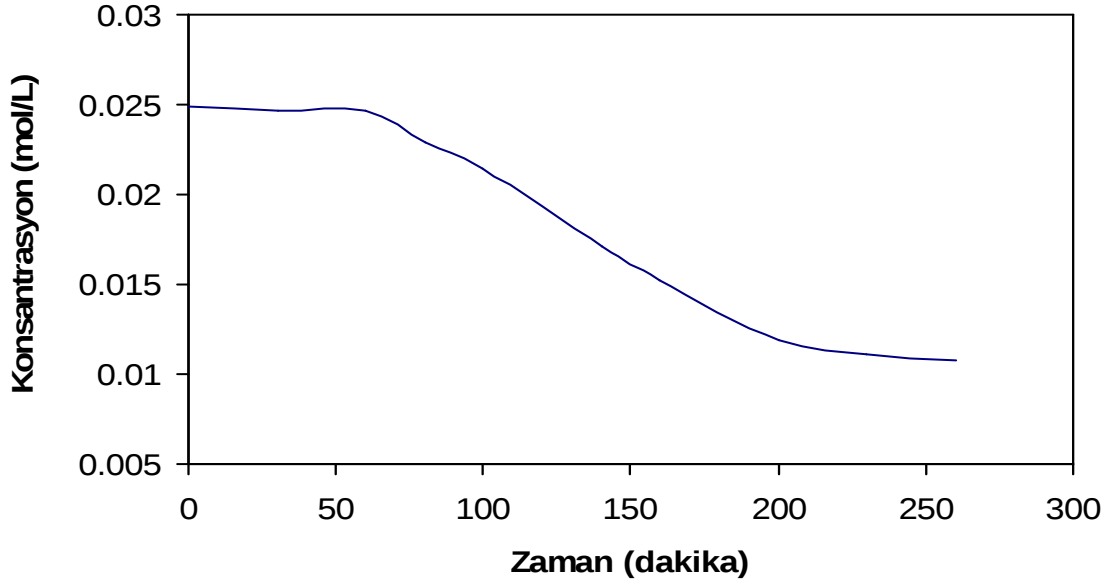


Şekil 4.1 CaSO₄.2H₂O kristalinin iletkenlik-zaman grafiği

Kristalizasyon çözeltisindeki Ca²⁺ konsantrasyonunun zamanla değişimini gözlemlemek için belirli zamanlarda alınan numunelerin konsantrasyonları AAS'de ölçülmüştür. Çözeltideki Ca²⁺ konsantrasyonunun zamanla değişimi Çizelge 4.1'de ve Şekil 4.2'de verilmiştir. Konsantrasyonun zamanla değişiminden yararlanılarak reaksiyon hızları hesaplanmıştır. Kristalizasyon hızı (R_0) 7.86×10^{-5} mol/Ldakika bulunmuştur. R_0/R_i değeri CaSO₄.2H₂O çözeltisinin kristalizasyon hızının (R_0), katkı maddesi varlığında gerçekleştirilen deneylerde elde edilen kristalizasyon hızına (R_i) oranı olarak alınmıştır.

Çizelge 4.1 Ca^{2+} konsantrasyonunun zamanla değişimi

Zaman (dakika)	Konsantrasyon (mol/L)
0	0.0249075
30	0.0246725
60	0.0246625
80	0.0228625
100	0.0214525
140	0.0170625
160	0.0152250
200	0.0119325
230	0.0110775
260	0.0108200

Şekil 4.2 Ca^{2+} konsantrasyonunun zamanla değişimi

Deneyde kullanılan polimerik katkı maddelerinin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonundaki etkinliği gecikme zamanlarına ve k_0/k değerlerine bakılarak değerlendirilmiştir. Gecikme zamanı ve k_0/k değerleri $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin değerinden büyük olan katkı maddeleri, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunu önlemede veya geciktirmede etkili olan katkı maddeleridir.

4.2 Vinilfosfonik Asit–4-Vinilimidazol Kopolimerlerinin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonuna Etkisi

VPA oranları farklı VPA-co-4VIm kopolimerlerinin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonu üzerine etkisinin incelendiği deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2 VPA-co-4VIm kopolimerin VPA/4-VIm oranının ve konsantrasyonunun $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonuna etkisi

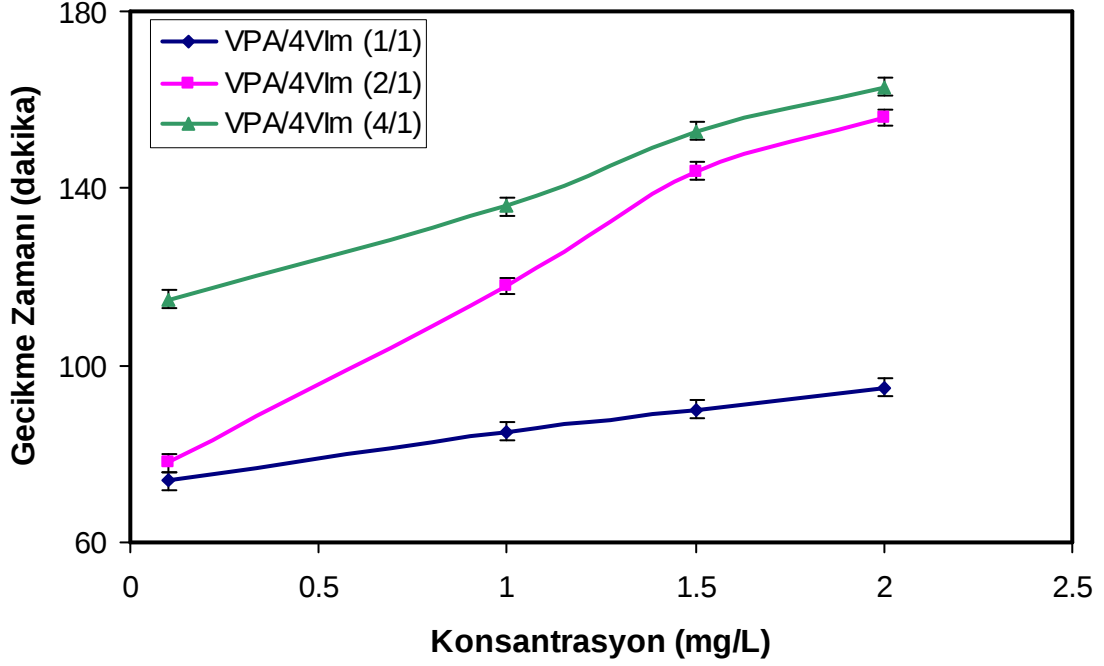
VPA/4-VIm	Çözültideki Polimer Miktarı (mg/L)	Gecikme Zamanı (dakika)	k ($\mu\text{S}/\text{cm} \cdot \text{dakika}$)	k_0/k	$R_i \times 10^5$ (mol/Ldakika)	R_0/R_i
1/1	0.1	74	15.669	1.003	7.83	1.004
1/1	1	85	15.355	1.023	7.68	1.023
1/1	1.5	90	15.051	1.044	7.53	1.044
1/1	2	95	14.109	1.114	7.05	1.115
2/1	0.1	78	15.619	1.006	7.81	1.006
2/1	1	118	13.307	1.181	6.65	1.182
2/1	1.5	144	12.350	1.272	6.17	1.274
2/1	2	156	11.178	1.406	5.59	1.406
4/1	0.1	115	13.412	1.172	6.71	1.171
4/1	1	136	12.484	1.258	6.24	1.260
4/1	1.5	153	11.294	1.391	5.65	1.391
4/1	2	163	10.455	1.503	5.23	1.503

VPA/4-VIm oranı 4/1 olan kopolimerin kristalizasyonu, 2 mg/L’de 163 dakika, 0.1 mg/L’de ise 115 dakika geciktirdiği görülmüştür. VPA/4-VIm oranı 1/1 olan kopolimerin ise 2 mg/L’de 95 dakika geciktirdiği görülmüştür.

Şekil 4.3’te VPA-co-4VIm kopolimer konsantrasyonu ve gecikme zamanı değerleri verilmiştir. Artan VPA/4VIm oranı ile gecikme zamanının arttığı bulunmuştur. Bu etki polimer konsantrasyonunun 0.1 mg/L’den 2 mg/L’e çıkmasıyla çok net bir şekilde gözlenmektedir.

VPA/4-VIm oranı 1/1 ve 2/1 olan kopolimerlerin 0.1 mg/L’lik konsantrasyonda gecikme zamanına ve kristalizasyon hızına pek etkisi görülmemiştir. Bu konsantrasyon değerlerinde

elde edilen gecikme zamanları ve reaksiyon hızları katkı maddesi olmadan gerçekleştirilen deneylerle elde edilen sonuçlara çok yakın bulunmuştur.



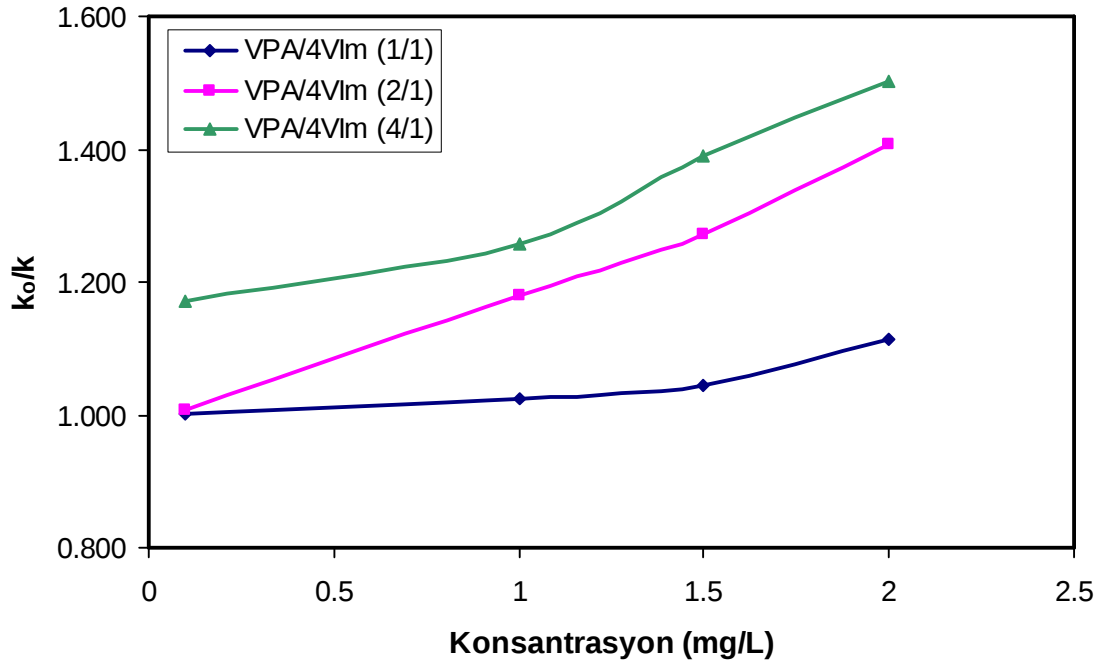
Şekil 4.3 VPA-co-4VIm kopolimer konsantrasyonu ve gecikme zamanı değerleri

Polimer konsantrasyonunun artışı bulunan gecikme zamanını arttırmıştır. Bunun nedeni artan polimer konsantrasyonu ile polimerin kristalin aktif bölgelerine adsorbe olması ile açıklanmaktadır (Doğan, 2005).

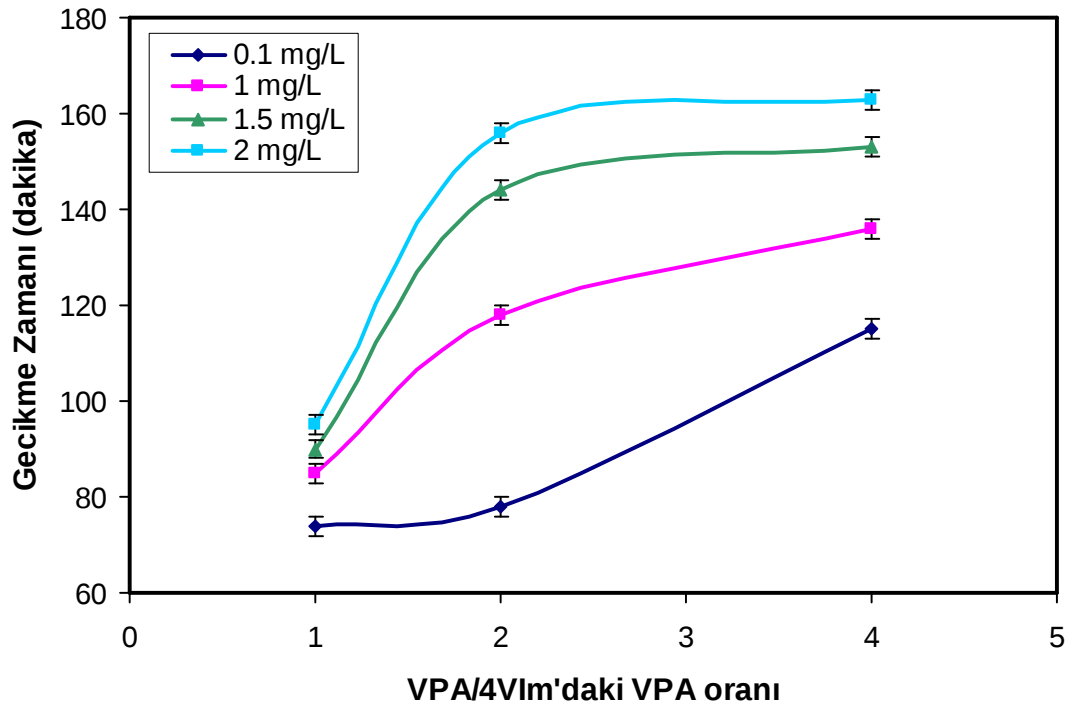
Şekil 4.4'te VPA-co-4VIm kopolimer konsantrasyonuna karşı k_0/k değerleri verilmiştir.

Şekil 4.5'te VPA-co-4VIm kopolimerindeki VPA oranlarına karşı gecikme zamanı değerleri verilmiştir. Kopolimerdeki VPA oranı arttıkça kopolimerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunu geciktirme etkisinin arttığı, artan gecikme zamanlarıyla görülmektedir.

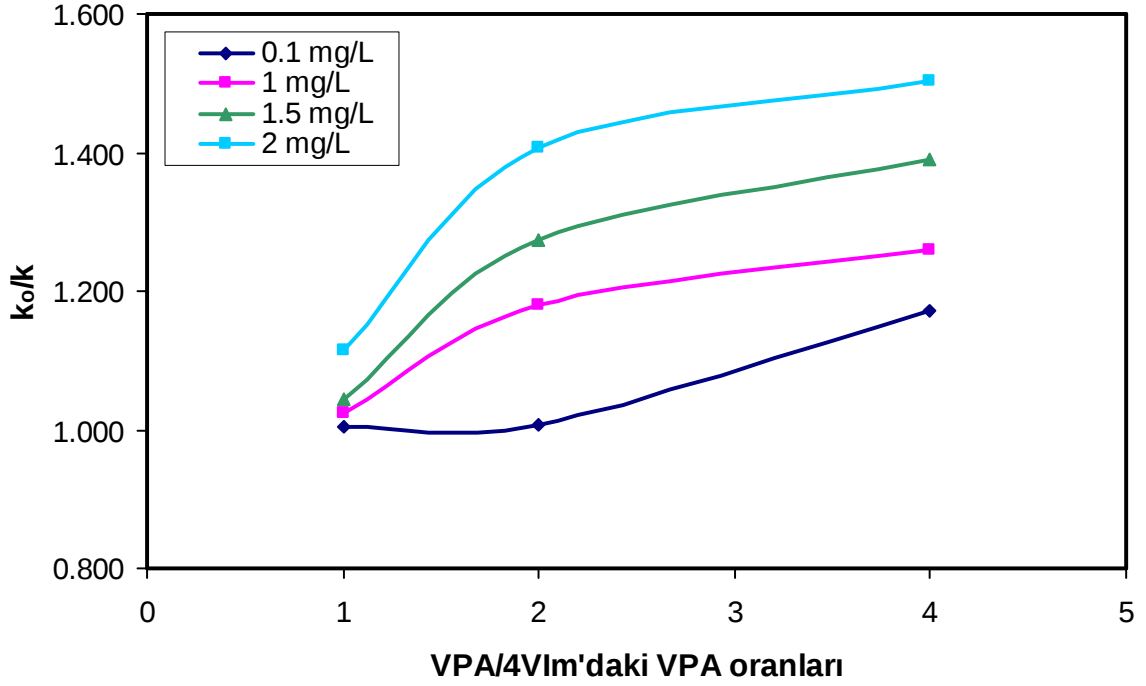
Büyük sayıda negatif yüklü iyonların kristal yüzeyindeki pozitif bölgelerle polar çekimi arttırdığı düşünülmektedir. Akrilat ve metakrilat esaslı kopolimerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonuna etkisinin incelendiği daha önceki çalışmalarda, artan asit içeriği ile kristalizasyonda gecikme zamanının arttığını bulmuşlardır (Öner vd., 1998).



Şekil 4.4 VPA-co-4VIm kopolimer konsantrasyonu ve k_0/k değerleri



Şekil 4.5 VPA-co-4VIm kopolimerindeki VPA oranlarına karşı gecikme zamanı değerleri



Şekil 4.6 VPA-co-4VIm kopolimerindeki VPA oranlarına karşı k_0/k değerleri

Şekil 4.6'da kopolimerdeki VPA oranı arttıkça, kopolimerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunu geciktirme etkisinin arttığı, artan k_0/k değerleri ile görülmektedir.

4.3 Farklı Doygunluk Konsantrasyonlarında $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonuna VPA-co-4VIm Kopolimerlerin Etkisi

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunda, aşırı doygunluğun kristalizasyon üzerindeki etkisini görmek için farklı konsantrasyonlarda $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltileri hazırlanmış ve 1 mg/L kopolimer ($\text{VPA}/4\text{-VIm}=2/1$) varlığında kristalizasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları Çizelge 4.3'te yer almaktadır.

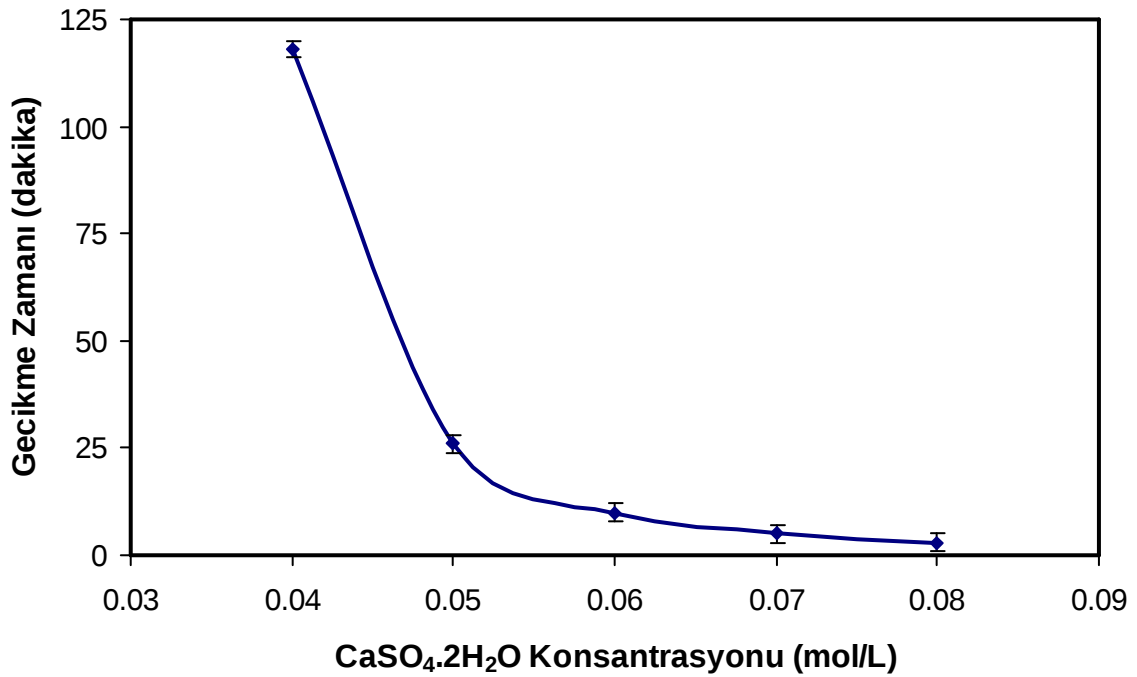
Çözeltide $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ konsantrasyonu 0.02 mol/L ve 0.03 mol/L iken 1 mg/L polimer varlığında, kopolimerin 300 dakikalık kristalizasyon süresi boyunca kristalizasyonu tamamen önlediği görülmektedir. 0.04 mol/L $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ konsantrasyonunda gecikme zamanı 118 dakika, 0.08 mol/L $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ konsantrasyonunda ise gecikme zamanı 3 dakika bulunmuştur.

Çizelge 4.3 Farklı doygunluk konsantrasyonlarında hazırlanan $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltilerine kopolimer etkisi

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Konsantrasyonu (mol/L)	Gecikme Zamanı (dakika)	k ($\mu\text{S}/\text{cm} \cdot \text{dakika}$)	$R_i \times 10^5$ (mol/Ldakika)
0.02	*	*	*
0.03	*	*	*
0.04	118	13.307	6.65
0.05	26	24.950	12.47
0.06	10	62.227	31.11
0.07	5	128.340	64.17
0.08	3	250.460	125.23

* 300 dakikaya kadar kristalizasyonu önlemiştir.

Şekil 4.7’de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ konsantrasyonunun gecikme zamanı üzerindeki etkisi verilmiştir. Düşük aşırı doygunluk oranlarında polimerin gecikme zamanına etkisi daha fazla iken, kristalizasyon çözeltisinin aşırı doygunluk oranı arttıkça polimerin gecikme zamanına etkisi azalmaktadır.



Şekil 4.7 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ konsantrasyonunun gecikme zamanı üzerindeki etkisi

4.4 CMI'ların $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonuna Etkisi

Farklı karboksilasyon derecelerine sahip CMI polimerlerinin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonu üzerine etkisinin incelendiği deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4'te verilmiştir.

CMI-15 ve CMI-25 polimerleri 0.5 mg/L ve 1 mg/L'de 300 dakika boyunca $\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunu tamamen önlemiştir. CMI-15 polimerinin kristalizasyonu, 0.1 mg/L'de 195 dakika, 0.05 mg/L'de ise 130 dakika geciktirdiği görülmüştür. CMI-25 polimerinin ise 0.1 mg/L'de 257 dakika, 0.05 mg/L'de ise 177 dakika geciktirdiği görülmüştür.

Çözeltilerde düşük konsantrasyonlarda CMI-15 ve CMI-25 polimerleri varlığında, polimerlerin kristalizasyon hızını (k_0/k) çok fazla etkilemediği fakat gecikme zamanını arttırdığı görülmüştür. 0.5 mg/L CMI-15 ve CMI-25 polimerleri varlığında gerçekleştirilen deney süresince kristalizasyon görülmemiştir. Sonuç olarak artan polimer konsantrasyonu ve karboksilasyon derecesi ile gecikme zamanının arttığı bulunmuştur.

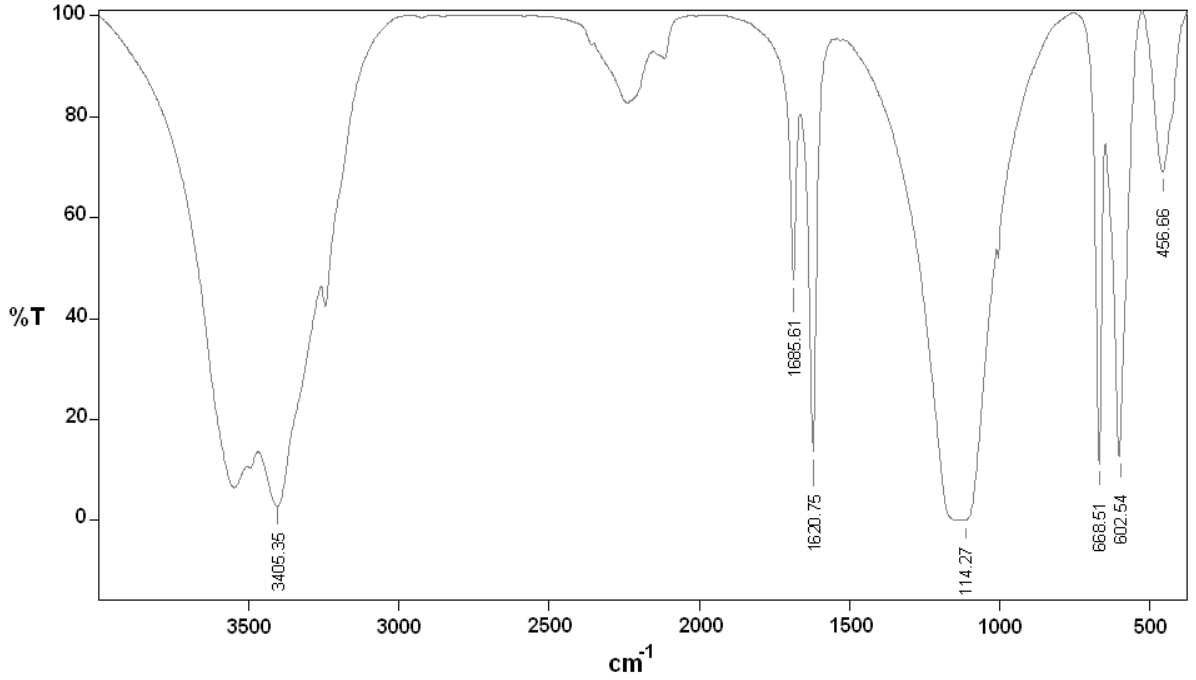
Çizelge 4.4 CMI'ların $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonuna etkisi

Polimer	Çözeltildeki Polimer Miktarı (mg/L)	Gecikme Zamanı (dakika)	k ($\mu\text{S}/\text{cm} \cdot \text{dakika}$)	k_0/k	$R_i \times 10^5$ (mol/Ldakika)	R_0/R_i
CMI-15	0.05	130	14.754	1.065	7.38	1.065
CMI-15	0.1	195	14.687	1.070	7.34	1.071
CMI-15	0.5	*	*	*	*	*
CMI-15	1	*	*	*	*	*
CMI-25	0.05	177	14.740	1.066	7.37	1.066
CMI-25	0.1	257	14.581	1.078	7.29	1.078
CMI-25	0.5	*	*	*	*	*
CMI-25	1	*	*	*	*	*

* 300 dakikaya kadar kristalizasyonu önlemiştir.

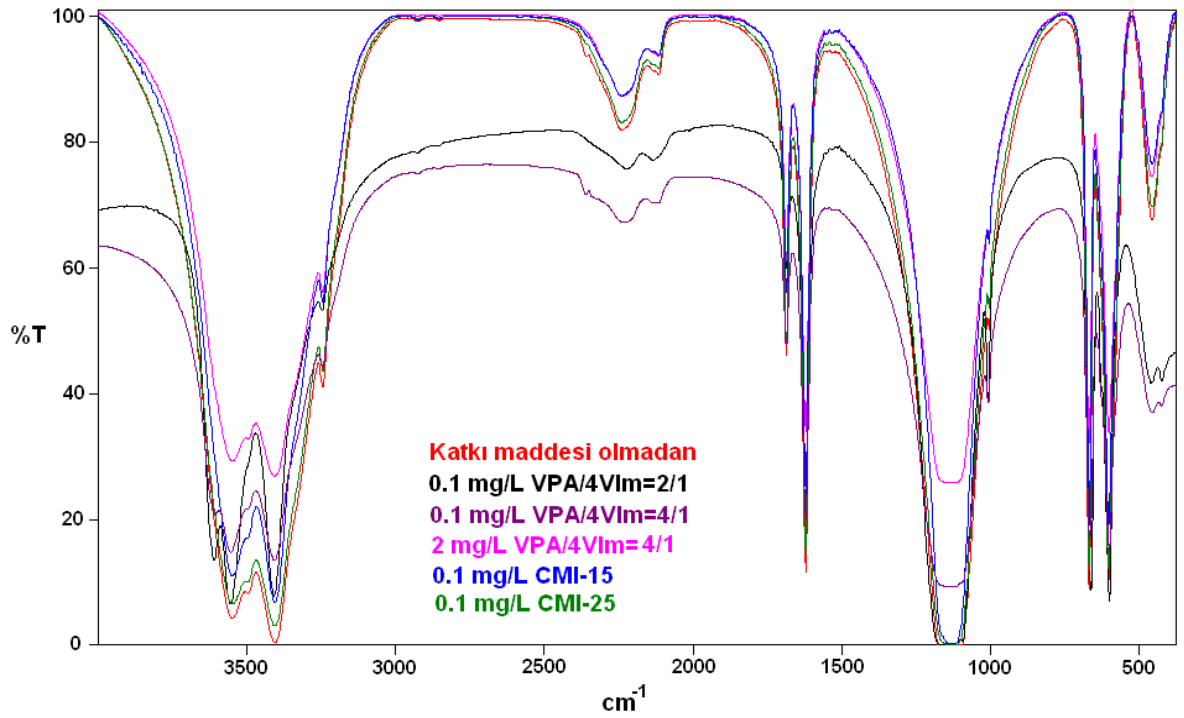
4.5 Elde Edilen $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristallerinin Karakterizasyonu

Şekil 4.8’de elde edilen saf $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallerine ait FT-IR spektrumlarında 600 cm^{-1} ve 669 cm^{-1} civarında görülen kuvvetli ikili pik, $(\text{SO}_4)^{2-}$ grubuna ait bükülüm titreşimleridir. Birçok sülfat grubunda $950 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ civarında, $(\text{SO}_4)^{2-}$ grubundan kaynaklanan zayıf bir pik gözlenmektedir, burada da jips için 1000 cm^{-1} civarında $(\text{SO}_4)^{2-}$ grubundan kaynaklanan zayıf bir pik gözlenmiştir. $(\text{SO}_4)^{2-}$ grubunun sıçrama titreşimlerine bağlı olarak, 1115 cm^{-1} civarında kuvvetli bir pik gözlenmektedir. $420 - 450 \text{ cm}^{-1}$ civarındaki pik, $(\text{SO}_4)^{2-}$ grubuna ait bükülüm titreşimlerine dayandırılmaktadır. FT-IR spektrumu aynı zamanda $2000 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde $(\text{SO}_4)^{2-}$ grubunun absorpsiyon özelliklerini ortaya koymaktadır. Bu bölgedeki pik ile anhidrit olan sülfat jipsten ayırt edilmektedir. 3620 cm^{-1} ve 3400 cm^{-1} civarında güçlü ve zayıf su pikleri beklenmektedir fakat mineral kafesindeki hidrojen bağlanma derecesine bağlı olarak değişiklik gösterebilir. H_2O pikine ait bükülüm titreşimleri 1620 ve 1685 cm^{-1} ’de gözlemlenmiştir. 3200 cm^{-1} civarındaki zayıf H_2O pikidir (Anbalagan vd., 2009).



Şekil 4.8 Saf $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin FT-IR spektrumları

Şekil 4.9’da saf olarak elde edilen $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin ve polimerik katkı maddeleri varlığında elde edilen $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin FT-IR grafiklerine bakıldığında saf $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalleri ile aynı pikleri verdiği görülmektedir. Bu da polimerlerin kristal yapısına girmediğini, kristal yüzeyine adsorpsiyon ile kristalizasyon reaksiyonunu etkilediğini gösterir.



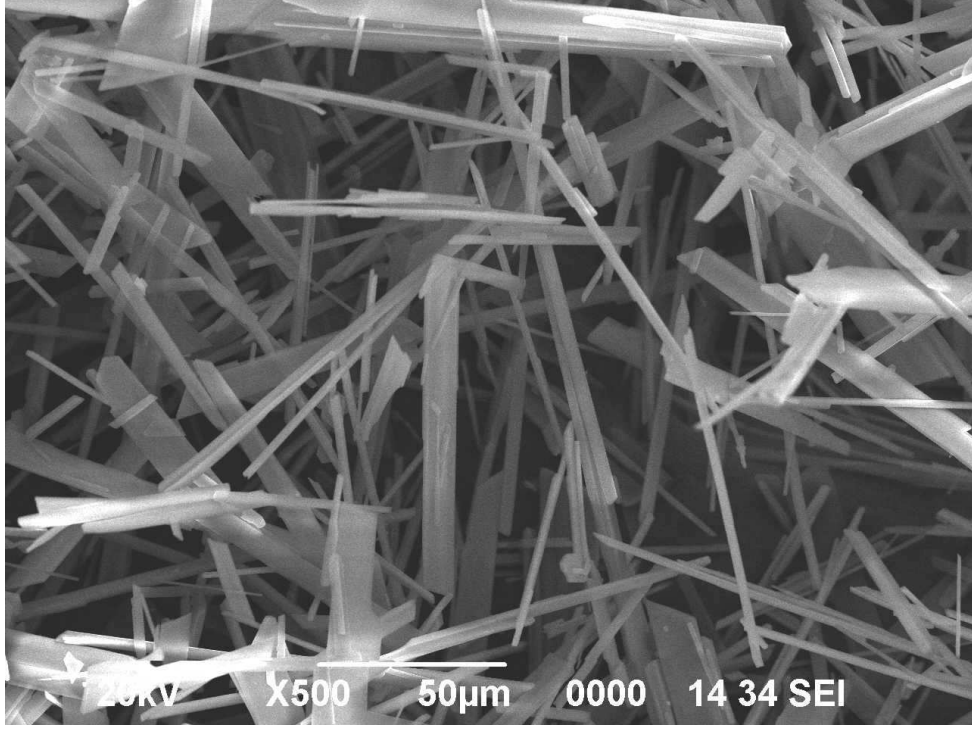
Şekil 4.9 Polimerler varlığında elde edilen kristallerin FT-IR spektrumları

Şekil 4.10, Şekil 4.11, Şekil 4.12, Şekil 4.13, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'te örneklere ait SEM fotoğrafları verilmiştir. SEM fotoğraflarından polimer yapısının ve konsantrasyonunun $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin yapısını değiştirmedeği kristal boyutunu etkilediği görülmektedir. SEM kullanılarak yapılan çalışmada kristallerin boyutları hesaplanmış ve Çizelge 4.5'te verilmiştir.

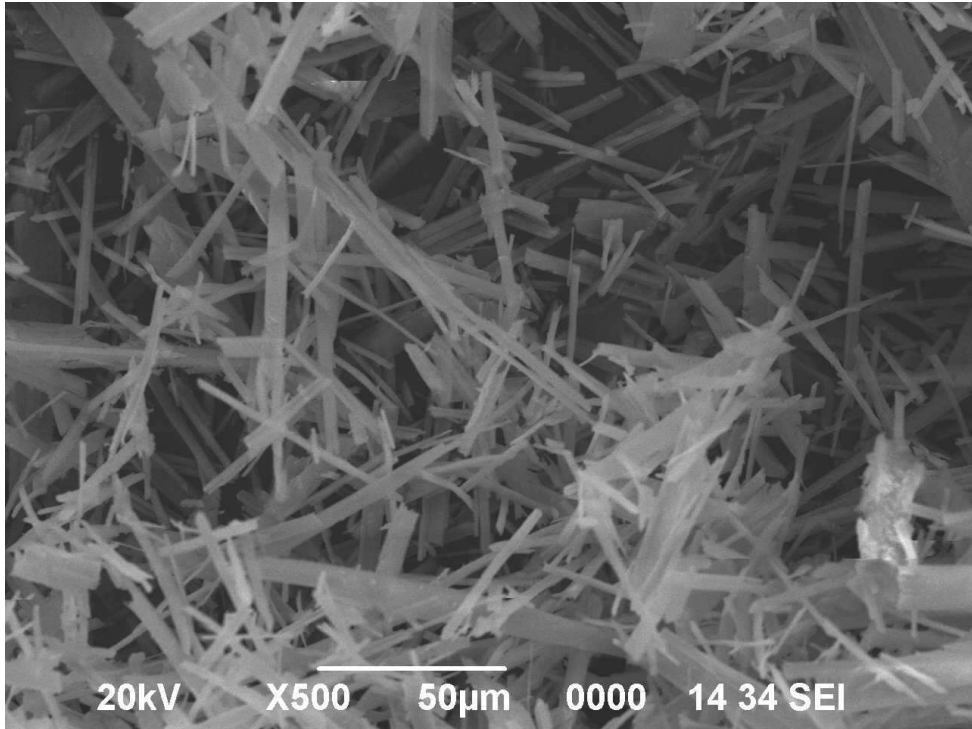
Çizelge 4.5 Kristalizasyon deneylerinde $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin boyutları

Polimer	Polimer Konsantrasyonu (mg/L)	İğne		Levha	
		Boy (μm)	En (μm)	Boy (μm)	En (μm)
-	-	76.75	2.96	48.46	7.47
VPA/4VIm=2/1	0.1	47.48	2.56	35.80	5.59
VPA/4VIm=4/1	0.1	35.34	1.99	48.39	7.76
VPA/4VIm=4/1	2	32.58	2.04	36.97	8.77
CMI-15	0.1	41.69	2.13	32.69	5.71
CMI-25	0.1	42.20	1.54	43.92	5.52

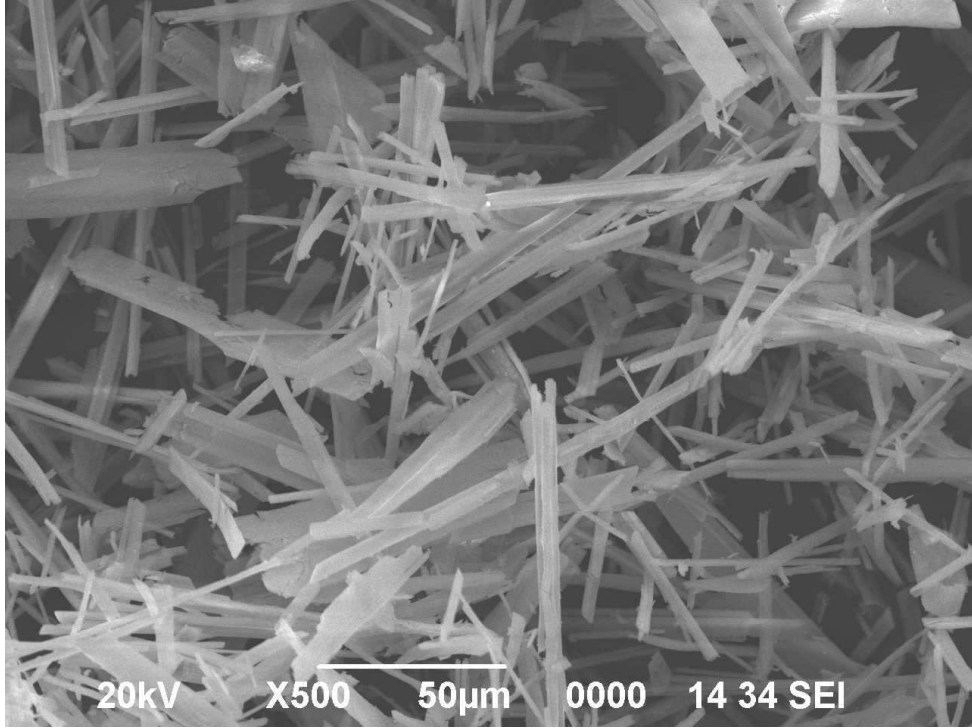
*Boyutlar SEM fotoğraflarından farklı bölgelerden alınan yaklaşık 30 kristal örneğinin ortalamasıdır.



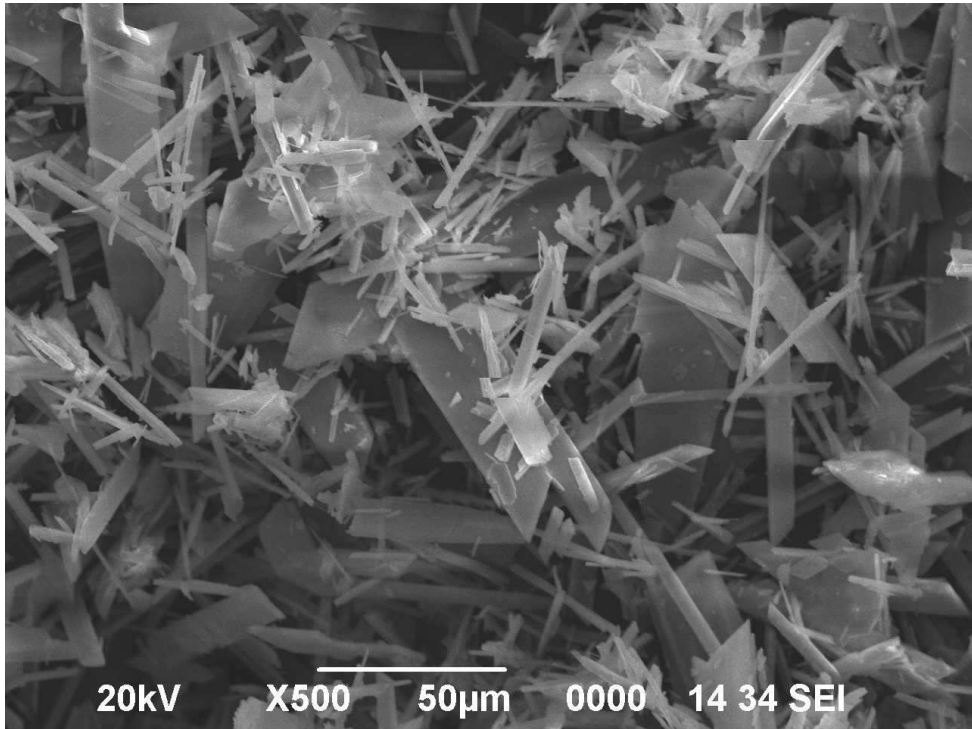
Şekil 4.10 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin SEM fotoğrafı



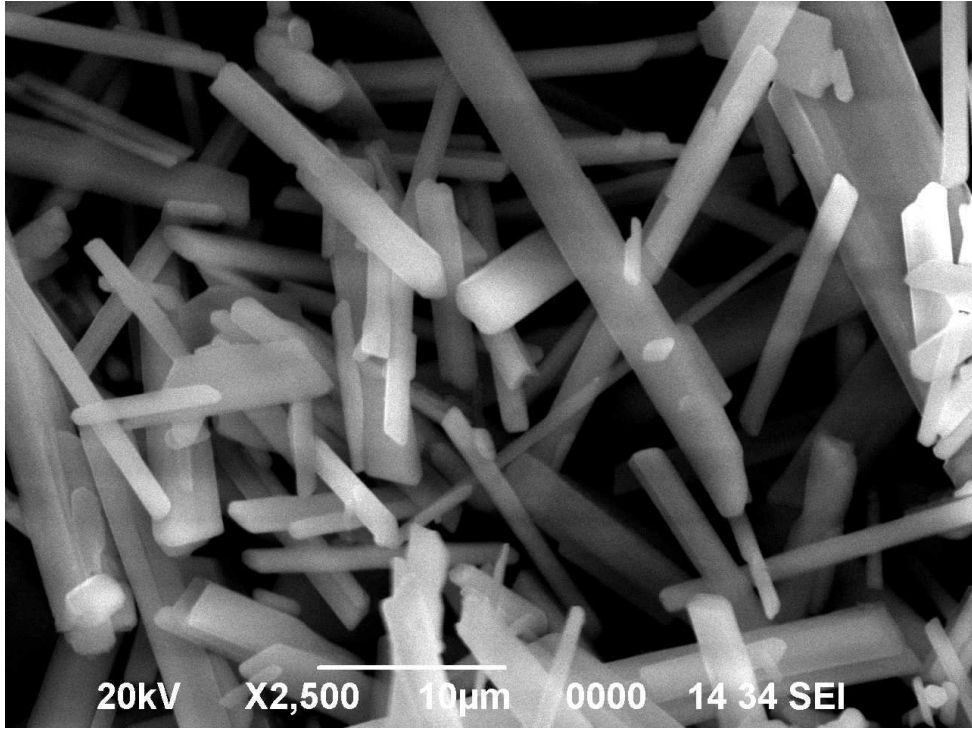
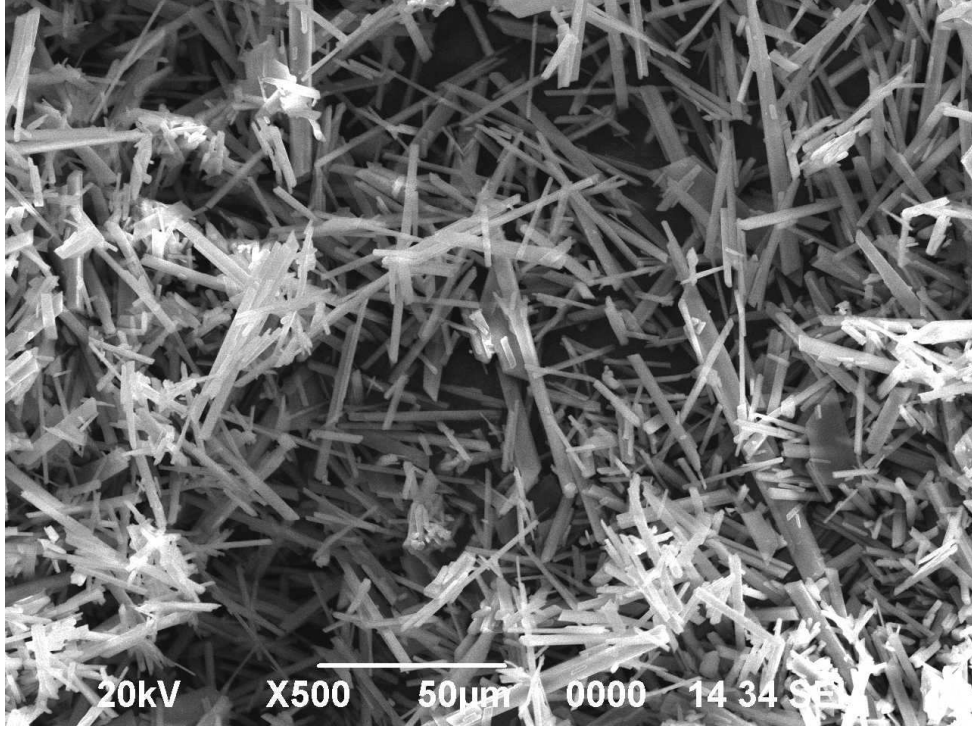
Şekil 4.11 Katkı maddesi olarak 0.1 mg/L VPA-co-4VIm kopolimeri (VPA/4VIm=2/1) varlığında elde edilen $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin SEM fotoğrafı



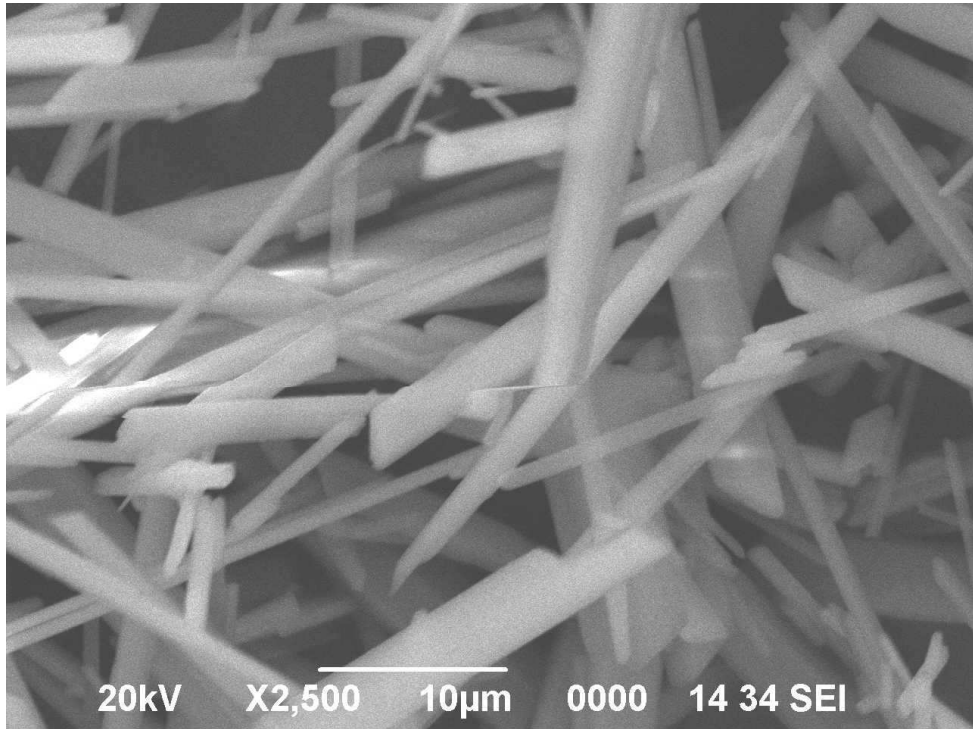
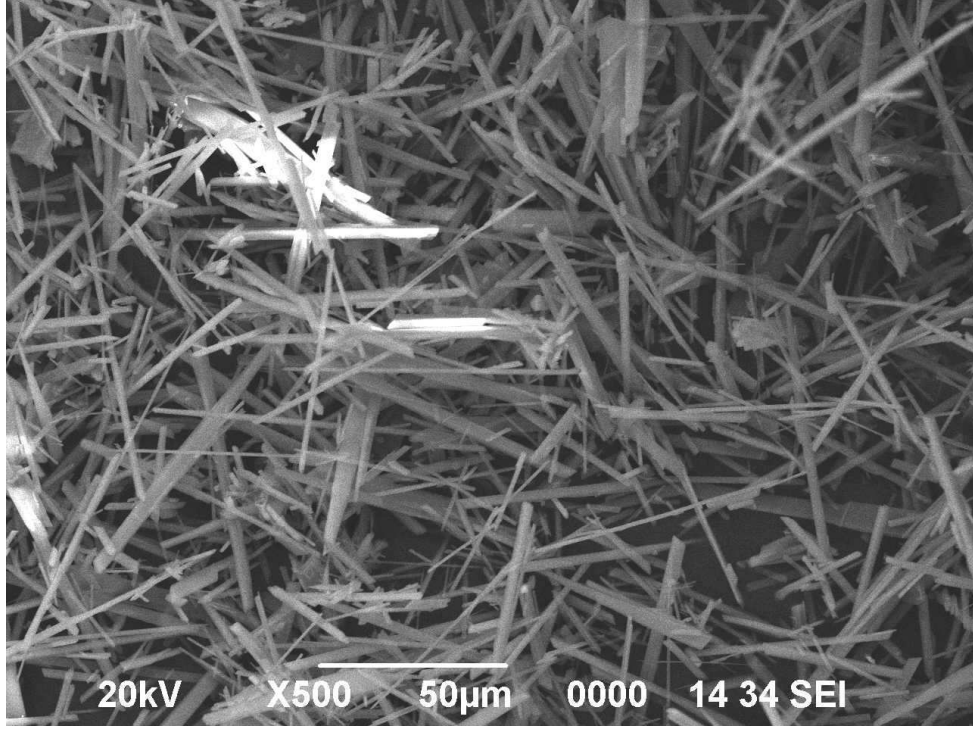
Şekil 4.12 Katkı maddesi olarak 0.1 mg/L VPA-co-4VIm kopolimeri (VPA/4VIm=4/1) varlığında elde edilen $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin SEM fotoğrafı



Şekil 4.13 Katkı maddesi olarak 2 mg/L VPA-co-4VIm kopolimeri (VPA/4VIm=4/1) varlığında elde edilen $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin SEM fotoğrafı



Şekil 4.14 Katkı maddesi olarak 0.1 mg/L CMI-15 varlığında elde edilen $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin SEM fotoğrafı



Şekil 4.15 Katkı maddesi olarak 0.1 mg/L CMI-25 varlığında elde edilen $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin SEM fotoğrafı

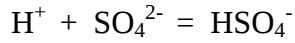
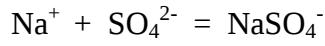
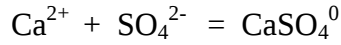
Çözeltide katkı maddesi olmadığı zaman elde edilen $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin iğne şeklindeki kristal boyları $76.75 \mu\text{m}$, enleri $2.96 \mu\text{m}$; levha şeklindeki kristal boyları $48.46 \mu\text{m}$, enleri $7.47 \mu\text{m}$ bulunmuştur.

(VPA/4VIm=4/1) kopolimeri varlığında iğne şeklindeki kristallerin sayısında azalma olduğu, daha geniş yüzeye sahip (levha şeklinde) kristallerin sayısında artış olduğu görülmüştür. Ayrıca iğne şeklindeki kristallerin boylarında da küçülme olduğu görülmüştür. Polimer konsantrasyonunun artmasıyla daha geniş yüzeye sahip kristallerin eninde ve sayısında artış gözlenmiştir.

CMI polimerleri, kristallerin boyunda ve eninde küçülmeye neden olmuştur. Levha şeklindeki kristal yapısının yerini daha çok iğne şeklindeki kristallerin aldığı görülmüştür.

4.6 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonuna Aşırı Doygunluğun Etkisi

Sulu sistemlerle ilgili çalışmalarda çeşitli hesaplamaların yapılmasında kullanılan uygulaması kolay, kimyasal denge modelleme sistemi programı (MINEQL+) kullanılarak farklı konsantrasyonlardaki $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltilerinin dengeleri incelenmiştir. Kalsiyum sülfatın sulu çözeltisinde olması muhtemel dengeler aşağıdaki gibidir:



İlgili deneysel şartlardaki çözeltilerin relatif aşırı doyumluk değerleri hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4.6'da verilmiştir. Çözelti konsantrasyonunun $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonuna etkisi 1 mg/L kopolimer varlığında incelenmiştir.

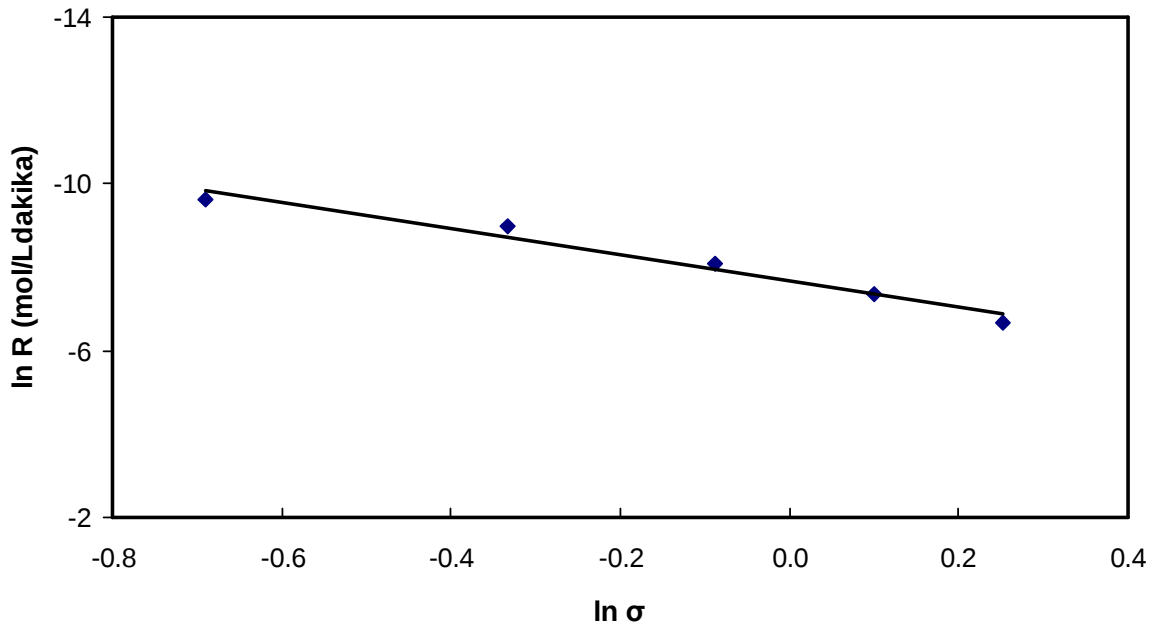
Kristalizasyon hızı relatif aşırı doyumluk değeri ile değişmektedir. Kristalizasyon hızının aşırı doyumlukla nasıl değiştiği eşitlik (2.41) ile verilmiştir (Doğan, 2005).

Bulunan aşırı doyumluk değerleri ile $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonu için eşitlik (2.41) kullanılarak kristalizasyon prosesinin mertebesi bulunur.

Çizelge 4.6. Deney şartlarında elde edilen relatif aşırı doygunluk oranları ($T=30^{\circ}\text{C}$, 1 mg/L VPA-co-4-VIm kopolimer ($\text{VPA}/4\text{-VIm}=2/1$) varlığında)

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Konsantrasyonu (mol/L)	$R_i \times 10^5$ (mol/Ldakika)	SI	σ
0.04	6.65	0.353	0.501
0.05	12.47	0.469	0.716
0.06	31.11	0.565	0.916
0.07	64.17	0.647	1.106
0.08	125.23	0.719	1.288

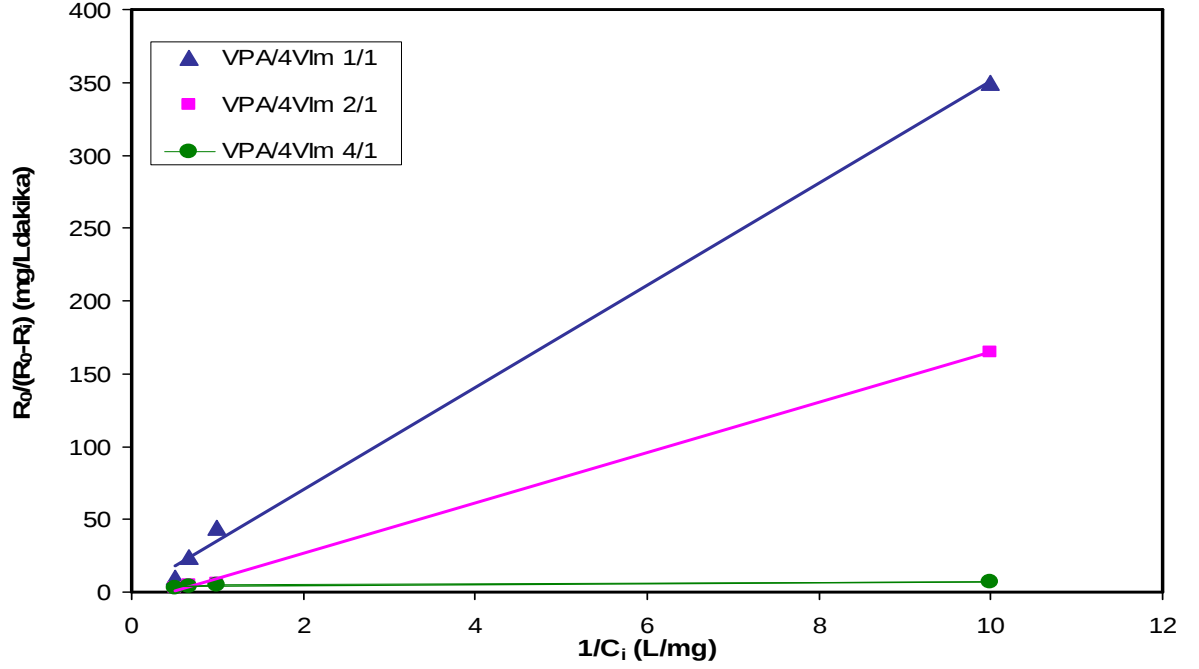
Eşitlik (2.41)'in logaritması alınıp $\ln R_i$ ile $\ln \sigma$ arasında grafik çizilirse çıkan eğrinin eğimi “n” değerini verir. Şekil 4.16’da relatif aşırı doygunluğa karşı $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyon hızının değişimi görülmektedir. Doğrunun eğiminden $n=3.14$ bulunur. Daha önce yapılan kalsiyum sülfat dihidrat kristalizasyonu ile ilgili çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Akyol ve arkadaşları, 30°C ’de gerçekleştirdikleri deneylerde 0.05 mg/L EDTMP (etilen diamin tetrakis(metilen fosfonik asit)) varlığında $n=3.1$ bulmuşlardır. Bu durumda “polinükleer tabakanın” yüzey reaksiyon kontrollü mekanizma ile büyüdüğü düşünülmektedir (Akyol vd., 2009).



Şekil 4.16 Relatif aşırı doygunluğun $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyon hızına etkisi

4.7 Kinetik Sonuçların Langmuir Adsorpsiyon Modeli ile Açıklanması

Polimerlerin kristalin aktif büyüme bölgelerine adsorpsiyonu ile kristalizasyonu engellediğini ifade eden eşitlik (2.44) kullanılarak düşük polimer konsantrasyonlarında $R_0/(R_0-R_i)$ ile $1/C_i$ arasında grafik çizilirse aralarında lineer bir bağıntı olduğu görülür (Şekil 4.17).



Şekil 4.17 Langmuir adsorpsiyon modeline göre $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonuna VPA-co-4VIm kopolimer konsantrasyonunun etkisi

Katkı maddesi olarak kullanılan polimerler için Şekil 4.17'deki doğruların eğimlerinden hesaplanan afinite sabitleri Çizelge 4.7'de verilmiştir. En yüksek değer (VPA/4-VIm=4/1) için 3 (L/mg) olarak bulunmuştur. Bu sonuç (VPA/4-VIm=4/1) kopolimerinin düşük konsantrasyonlarda, (VPA/4-VIm=1/1) ve (VPA/4-VIm=2/1) kopolimerlerinden daha etkili bir engelleyici olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.7 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonu için hesaplanan afinite sabitleri (K_{aff})

Polimer	K_{aff} (L/mg)
VPA/4-VIm (1/1)	0.03
VPA/4-VIm (2/1)	0.06
VPA/4-VIm (4/1)	3.00

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Aşırı doymun çözeltilerde, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallerin büyüme hızına polimerlerin etkisi, aşağıdaki bir veya birkaç faktöre dayandırılmaktadır:

1. Polimerler çözeltinin iyonik gücünü değiştirebilirler ve bu yüzden $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ın çözünme miktarında etkilidirler.
2. Polimerler kalsiyum iyonu ile sabit kompleksler oluşturabilir ve aşırı doymunluğu azaltabilirler.
3. Polimer genel olarak kristal yüzeyinde veya belirli büyüme bölgelerine adsorplanır. Böylece aktif büyüme bölgeleri, adsorplanan polimer molekülleri tarafından bloke edilmektedir. Buna rağmen, düşük enerjideki bazı büyüme bölgeleri büyümeye devam eder ve reaksiyon daha düşük hızlarda ilerler (Amjad, 1988a).

Bu tez çalışmasında kullanılan katkı maddelerinin konsantrasyonunun kalsiyum iyon konsantrasyonuna göre çok çok az miktarda olmasından dolayı kalsiyum iyonu ile katkı maddelerinin kompleks oluşturma olasılığının az olduğu; katkı maddelerinin, kristalizasyonu engelleme mekanizmasının kristal yüzeye adsorpsiyon ile gerçekleştiği düşünülmektedir.

Bu çalışmada kullanılan polimerler, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunun gecikme zamanını etkilemeleri bakımından şu sırayla verilmektedir; CMI-25 > CMI-15 > VPA/4VIm (4/1) > VPA/4VIm (2/1) > VPA/4VIm (1/1).

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunun gecikme zamanında; biyopolimer olan CMI'ların VPA-co-4VIm kopolimerlerine göre daha etkili olduğu görülmüştür.

CMI'larda karboksilasyon derecesi arttıkça gecikme zamanının arttığı görülmüştür. Ayrıca çözeltilere eklenen CMI konsantrasyonu arttıkça, CMI'ların geciktirme etkisinin arttığı görülmüştür.

CMI polimerleri düşük konsantrasyonlarda gecikme zamanını arttırmış fakat hesaplanan kristalizasyon hızlarından görüldüğü gibi $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunu etkilememiştir. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyon çözeltisi içerisinde CMI-15 ve CMI-25 polimerlerinin 0.5 mg/L ve üzerindeki konsantrasyonlarında, polimerlerin deney süresince kristalizasyonu engellediği görülmüştür.

VPA-co-4VIm kopolimerleri ile yapılan deneylerde, kristalizasyon hızı ve gecikme zamanında kopolimerdeki vinilfosfonik asit içeriğinin önemli olduğu sonucuna varılmıştır.

Vinilfosfonik asit içeriği arttıkça $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyon hızı ve gecikme zamanı artmıştır.

Polimer ve kopolimer varlığı ve yokluğuunda elde edilen $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin mikroskopik incelemeleri sonucunda polimerlerin kristallerin morfolojisini etkilemediği fakat boyutlarını değiştirdiği gözlenmiştir.

Aşırı doygunluğuun kristalizasyon hızına etkisinin incelendiği çalışmalarda $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyon reaksiyon hızının mertebesi $n=3.1$ bulunmuştur.

Polimerlerin kristalin aktif büyüme bölgelerine adsorpsiyonu ile kristalizasyonu engellediği düşünölerek, kristalizasyon hızının polimer konsantrasyonu ile değişimi Langmuir adsorpsiyon modeli ile açıklanmıştır.

Langmuir adsorpsiyon modelinden hesaplanan afinite sabitlerine göre, VPA-co-4VIm kopolimerlerinin VPA oranı arttıkça $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunu önleme etkisi artmıştır.

KAYNAKLAR

- Akın M.B., Bozkurt, A. ve Öner, M., (2007), “Kalsiyum Oksalat Kristalizasyonuna Polimerlerin Etkisinin İncelenmesi”, Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, 25(2):170-178.
- Akyol, E., Öner, M., Barouda, E. ve Demadis, K.D., (2009), “Systematic Structural Determinants of the Effects of Tetrphosphonates on Gypsum Crystallization”, Crystal Growth and Design, 9:5145-5154.
- Alimi, F., Elfil, H. ve Gadri, A.,(2003), “Kinetics of the Precipitation of Calcium Sulfate Dihydrate in a Desalination Unit”, Desalination, 157:9-16.
- Amjad, Z., (1988a), “Kinetics of Crystal Growth of Calcium Sulfate Dihydrate. The Influence of Polymer Composition, Molecular Weight and Solution pH”, Can. J. Chem., 66:1529-1536.
- Amjad, Z., (1988b), “Calcium Sulfate Dihydrate (Gypsum) Scale Formation on Heat Exchanger Surfaces: The Influence of Scale Inhibitors”, Journal of Colloid and Interface Science, 123(2):523-536.
- Amjad, Z., (1989), “Calcium Sulfate Dihydrate Scale Formation on Heat Exchanger Surfaces in the Presence of Inhibitors”, Materials Performance, 28(11):52-55.
- Amjad, Z., (1998), Water Soluble Polymers: Solution Properties and Applications, Plenum Pres, New York.
- Anbalagan, G., Mukundakumari, S., Murugesan K.S. ve Gunasekaran, S., (2009), “Infrared, Optical Absorption and EPR Spectroscopic Studies on Natural Gypsum”, Vibrational Spectroscopy, 50(2):226-230.
- Barouda, E., Demadis, K.D., Freeman, S.R., Jones, F. ve Ogden, M.I., (2007), “Barium Sulfate Crystallization in the Presence of Variable Chain Length Aminomethylenetetrphosphonates and Cations (Na^+ or Zn^{2+})”, Crystal Growth and Design, 7(2):321-327.
- Budz, J., Jones, A.G. ve Mullin, J.W., (1986), “Effect of Selected Impurities on the Continuous Precipitation of Calcium Sulphate (Gypsum)”, J. Chem. Tech. Biotechnol., 36:153-161.
- Davey, R.J., (1982), “The Role of Additives in Precipitation Processes”, Industrial Crystallization, 81:123-135.
- Demadis, K.D., Mavredaki, E., Stathouloupoulou, A., Neofotistou, E. ve Mantzaridis, C., (2007), “Industrial Water Systems: Problems, Challenges and Solutions for the Process Industries”, Desalination, 213:38-46.
- Doğan, Ö., (1997), “Homopolimerler ve Kopolimerlerin Kalsiyum Sülfat Dihidrat Kristalizasyonuna Etkisi”, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

Doğan, Ö., (2005), “Nano Boyutlu Hidroksiapatit Kristalizasyonunun Polielektrolitlerle Kontrolü”, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

Doğan, Ö., Öner, M. ve Cinel, Ö., (2010), “The Inhibitory Effects of Inulin Biopolymers on the Seeded Growth of Hydroxyapatite”, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 118(7):579-586.

El Dahan, H.A. ve Hegazy, H.S., (2000), “Gypsum Scale Control by Phosphate Ester”, *Desalination*, 127:111-118.

Hamdona, S.K. ve Al Hadad, U.A., (2007), “Crystallization of Calcium Sulfate Dihydrate in the Presence of Some Metal Ions”, *Journal of Crystal Growth*, 299:146-151.

Hoang, T.A., Ang, H.M. ve Rohl A.L., (2007), “Effects of Temperature on the Scaling of Calcium Sulphate in Pipes”, *Powder Technology*, 179:31-37.

Johannsen, F.R., (2003), “Toxicological Profile of Carboxymethyl Inulin”, *Food and Chemical Toxicology*, 41:49-59.

Jones, A.G., (2002), *Crystallization Process Systems*, Butterworth-Heinemann, London, UK.

Klepetsanis, P.G. ve Koutsoukos, P.G., (1998), “Kinetics of Calcium Sulfate Formation in Aqueous Media: Effect of Organophosphorous Compounds”, *Journal of Crystal Growth*, 193:156-163.

Leung, W.H. ve Nancollas, G.H., (1978) , “A Kinetic Study of the Seeded Growth of Barium Sulfate in the Presence of Additives”, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 40(11):1871-1875.

Lioliou, M.G., Paraskeva, C.A., Koutsoukos, P.G. ve Payatakes, A.C., (2006), “Calcium Sulfate Precipitation in the Presence of Water-Soluble Polymers”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 303:164-170.

Liu, S.T. ve Nancollas, G.H., (1975), “The Crystal Growth and Dissolution of Barium Sulfate in the Presence of Additives”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 52 (3):582-592.

Mersmann, A., (2001), *Crystallization Technology Handbook*, Marcel Dekker, New York.

MINEQL+, *Chemical Equilibrium Modeling System*, version 4.0.

Mullin, J.W., (2001), *Crystallization*, Butterworth-Heinemann, Oxford.

Myerson, A.S., (2001), *Handbook of Industrial Crystallization*, Butterworth-Heinemann, USA.

Nowack, B., (2003), “Environmental Chemistry of Phosphonates”, *Water Research*, 37:2533-2546.

Nyvt, J. ve Ulrich, J., (1995), *Admixtures in Crystallization*, Weinheim, New York.

Öner, M., Doğan, Ö. ve Öner, G., (1998), "The Influence of Polyelectrolytes Architecture on Calcium Sulfate Dihydrate Growth Retardation", *Journal of Crystal Growth*, 186:427-437.

Schierholtz, O.J., (1958), "The Cystallization of Calcium Sulphate Dihydrate", *Canadian Journal of Chemistry*, 36:1057-1063.

Smith, B.R. ve Alexander, A.E., (1970), "The Effect of Additives on the Process of Crystallization", *Journal of Colloid and Interface Science*, 31(1):81-90.

Spanos, N. ve Koutsoukos, P.G., (2001), "Hydroxyapatite Precipitation on a Carboxylated Vinyl Chloride-Vinyl acetate Copolymer", *Journal of Materials Science*, 36:573-578.

Van der Leeden, M.C., Kashchiev, D. ve Van Rosmalen, G.M., (1992), "Precipitation of Barium Sulfate: Induction Time and the Effect of an Additive on Nucleation and Growth", *Journal of Colloid and Interface Science*, 152(2):338-350.

Verraest, D.L., Peters, J.A., Van Bekkum, H. ve Van Rosmalen, G.M., (1996), "Carboxymethyl Inulin: A New Inhibitor for Calcium Carbonate Precipitation", *JAOCS*, 73(1):55-62.

Weijnen, M.P.C. ve Van Rosmalen, G.M., (1985), "The Influence of Various Polyelectrolytes on the Precipitation of Gypsum", *Desalination*, 54:239-261.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 26.11.1985

Doğum yeri İstanbul

Lise 1996 – 2003 Maltepe Anadolu Lisesi

Lisans 2003 – 2008 Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans 2008 – 2011 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı