

168344

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HİDROKSİAPATİT KRİSTALİZASYONUNUN DİBLOK
KOPOLİMERLERLE KONTROLÜ**

Kimya Mühendisi Hatice Hande OCAK

FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mualla ÖNER (YTÜ)

Prof. Dr. Ahmet Elkerim

Prof. Dr. Ülker BEKER

Mualla Öner
Ahmet Elkerim
Ülker Bekker

İSTANBUL, 2005

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	iv
KISALTIMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vii
ÖNSÖZ.....	viii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KRİSTALİZASYON.....	2
2.1 Hidroksiapatitin Önemi.....	2
2.2 Hidroksiapatit Kristalizasyonu.....	3
2.3 Katkı Maddelerinin Hidroksiapatit Kristalizasyonuna Etkisi.....	4
3. MINEQL+ PROGRAMININ TARİHSEL GELİŞİMİ.....	6
4. MINEQL+ PROGRAMININ DAYANDIĞI TEMELLER.....	7
5. PROGRAM İŞLEYİŞİ.....	9
5.1 Kimyasal Bileşenlerin Seçimi.....	9
5.1.1 Kimyasal Bileşenlerin Seçim Modülünün Kullanılması.....	9
5.1.2 Termodinamik Veritabanının Taranması.....	11
5.1.3 Problemin Yeniden Başlatılması.....	12
5.1.4 Mevcut Problemin Yeniden Boyutlandırılması.....	12
5.1.5 Yeni Bileşenlerin Oluşturulması.....	13
5.1.6 Tür Tablosu Modülünün Kullanılması.....	14
5.1.7 Bir Türün Farklı Bir Tipe Taşınması.....	16
5.2 Hesaplama Sihirbazları Aleti.....	16
5.2.1 Toplam Bileşen Konsantrasyonlarının Girilmesi.....	17
5.2.2 pH Seçeneklerinin Girilmesi.....	18
5.2.3 Tablo İçinde Katıların Taşınması.....	18
5.3 Hesaplamanın Çalıştırılması.....	19
5.3.1 Çalışma Yöneticisinin Kullanılması.....	19
5.3.2 İyonik Kuvvet Düzeltmelerinin Ayarlanması.....	20
5.3.3 Sıcaklık Düzeltmelerinin Ayarlanması.....	21
5.4 Çıktı Bölümü.....	21
5.4.1 Çıktı Yöneticisinin Kullanılması.....	21
5.4.2 MINEQL Veri Nesnesi.....	22
5.4.3 Çıktı Tipinin Seçilmesi.....	24

5.4.4	Çıktı Tipleri.....	25
5.4.5	Grafik Yöneticisi.....	25
5.5	Program Akışının Kontrol Edilmesi.....	27
5.5.1	Otomatik Pilotun Kullanılması.....	27
5.5.2	Çalışmanın Korunması.....	28
5.5.2.1	Kişisel Termodinamik Verilerin Korunması.....	28
5.5.2.2	Problem Gruplarının Korunması.....	29
5.5.3	Tercihler Penceresi.....	29
5.5.4	Özel Raporların Kullanılması.....	31
5.5.5	Bileşen Gruplarına Bakılması.....	31
6.	KİMYASAL DENGE YAKLAŞIMI.....	33
6.1	Denge Durumu.....	33
6.2	Denge Sabiti İfadeleri.....	33
6.3	Kalsiyum Fosfat Çözeltilerindeki Dengeler.....	34
6.4	Kalsiyum Oksalat Çözeltilerindeki Dengeler.....	38
7.	PROGRAM UYGULAMALARI.....	40
7.1	Hidroksiapatit için Program Uygulaması.....	40
7.2	Kalsiyum Oksalat için Program Uygulaması.....	45
8.	SONUÇ ve TARTIŞMA.....	47
	KAYNAKLAR.....	56
	EKLER.....	57
Ek 1	MINEQL+ Programı Veritabanında Mevcut Olan Bileşenler.....	58
Ek 2	Lisin (Lysine) Varlığında HAP Kristalizasyonu için Program Çıktısı.....	61
Ek 3	Sitrat (Citate) Varlığında Kalsiyum Oksalat Kristalizasyonu için Program Çıktısı.....	65
	ÖZGEÇMİŞ.....	69

SİMGE LİSTESİ

a_i	i türünün aktivitesi
A	Debye Huckel parametresi
c_i	İyonik i türünün konsantrasyonu
f_z	z değerli iyonun aktivite katsayısı
I	İyonik kuvvet
IP	İyonik çarpım
K	Denge sabiti
K_{sp}	Termodinamik çözünürlük çarpımı
R	Gaz sabiti
SI	Doygunluk indeksi
T	Mutlak sıcaklık
z_i	İyonik i türünün yükü
ΔG	Gibbs serbest enerjisi değişimi
Ω	Çözelti aşırı doymunluğu
σ	Relatif aşırı doymunluk değeri
ν	Mineraldeki toplam iyon sayısı



KISALTMA LİSTESİ

CaOx	Kalsiyum Oksalat
HAP	Hidroksiapatit
MDO	MINEQL Data Object
PEO-b-AA	Polietilen oksit-blok-akrilik asit kopolimeri



ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	25°C’de kalsiyum fosfatların çözünürlük izotermi.....3
Şekil 4.1	Kimyasal bileşenlerden kimyasal türlerin oluşumu.....7
Şekil 5.1	Problemin çözümünde uygulanan adımlar.....9
Şekil 5.2	Kimyasal bileşenlerin seçilmesinde kullanılan liste.....10
Şekil 5.3	Tablonun oluşumunun şematik olarak gösterimi.....11
Şekil 5.4	Stokiyometrik tablonun oluşturulması.....12
Şekil 5.5	Bileşeni tanıtan bilgi penceresi.....13
Şekil 5.6	Tablonun görünüşü.....15
Şekil 5.7	Türün gönderilebileceği yer seçenekleri.....16
Şekil 5.8	Hesaplama sihirbazları penceresi.....17
Şekil 5.9	Toplamlar sihirbazı penceresi.....17
Şekil 5.10	pH sihirbazı penceresi.....18
Şekil 5.11	Katıların taşınmasını sağlayan pencere.....19
Şekil 5.12	Çalışma yöneticisi penceresi.....20
Şekil 5.13	İyonik kuvvetin ayarlanmasında kullanılan pencere.....21
Şekil 5.14	Sıcaklık ayarlamalarının yapıldığı pencere.....21
Şekil 5.15	Çıktı yöneticisi penceresi.....22
Şekil 5.16	MDO veri üyeleri.....23
Şekil 5.17	Üç boyutlu veri yapısı.....24
Şekil 5.18	Çıktı tipinin gösterilmesi.....24
Şekil 5.19	Çıktılara grafiksel olarak bakılması.....25
Şekil 5.20	Grafik yöneticisi penceresi.....26
Şekil 5.21	“Bar charts” ve “x-y plots” tipi grafikler.....27
Şekil 5.22	AutoPilot penceresi.....27
Şekil 5.23	Kişisel veritabanı yöneticisi penceresi.....29
Şekil 5.24	Verilere bakılmasını sağlayan pencere.....32
Şekil 7.1	Kimyasal bileşenlerin seçim modülü penceresi.....40
Şekil 7.2	Çözünmüş türleri içeren tablo.....41
Şekil 7.3	Konsantrasyon değerlerinin girilmesi.....42
Şekil 7.4	pH değerinin girilmesi.....42
Şekil 7.5	Hesaba katılmayan türleri içeren tablo.....43
Şekil 7.6	İyonik kuvvet ve sıcaklıkla ilgili seçeneklerin girilmesi.....44
Şekil 7.7	Çıktı tiplerine bakılması.....44
Şekil 7.8	Kalsiyum oksalat çözeltisinde yer alan çözünmüş türler.....45
Şekil 7.9	Kalsiyum oksalat çözeltisi için hesaba katılmayan türler tablosu.....46

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 4.1	CaCO ₃ çözeltisi için stokiyometrik matris.....8
Çizelge 8.1	İnhibitör yokluğunda HAP kristal büyümesine ait deneysel şartlar.....47
Çizelge 8.2	İnhibitör yokluğunda HAP kristal büyümesi çalışmasına ait sonuçlar ile MINEQL+ programı yardımıyla bulunan sonuçların karşılaştırılması.....48
Çizelge 8.3	Magnezyum varlığında HAP aşırı kristalleri üzerinde HAP kristal büyümesi çalışmasına ait deneysel şartlar, sonuçlar ve bu sonuçların program yardımıyla bulunan sonuçlarla karşılaştırılması.....49
Çizelge 8.4	Stronsiyum varlığında HAP aşırı kristalleri üzerinde HAP kristalizasyonu çalışmasına ait deneysel şartlar, sonuçlar ve bu sonuçların program yardımıyla bulunan sonuçlarla karşılaştırılması.....49
Çizelge 8.5	L-serin varlığında HAP aşırı kristalleri üzerinde HAP kristalizasyonu çalışmasına ait deneysel şartlar, sonuçlar ve bu sonuçların program yardımıyla bulunan sonuçlarla karşılaştırılması.....50
Çizelge 8.6	Lisin varlığında HAP aşırı kristalleri üzerinde HAP kristalizasyonunun incelendiği çalışmaya ait deneysel şartlar, sonuçlar ve bu sonuçların program yardımıyla bulunan sonuçlarla karşılaştırılması.....51
Çizelge 8.7	Hiçbir katkı maddesi yokken kalsiyum oksalat kristali oluşumu çalışmasına ait deneysel şartlar, sonuçlar ve bu sonuçların program yardımıyla bulunan sonuçlarla karşılaştırılması.....52
Çizelge 8.8	EDTA varlığında kalsiyum oksalat kristali oluşumu çalışmasına ait deneysel şartlar, sonuçlar ve bu sonuçların program yardımıyla bulunan sonuçlarla karşılaştırılması.....52
Çizelge 8.9	Sitrat varlığında kalsiyum oksalat kristali oluşumu çalışmasına ait deneysel şartlar, sonuçlar ve bu sonuçların program yardımıyla bulunan sonuçlarla karşılaştırılması.....52
Çizelge 8.10a	Kalsiyum oksalat kristalizasyonu çalışmasına ait deneysel şartlar, sonuçlar ve bu sonuçların program yardımıyla bulunan sonuçlarla karşılaştırılması.....53
Çizelge 8.10b	Kalsiyum oksalat kristalizasyonu çalışmasına ait deneysel şartlar, sonuçlar ve bu sonuçların program yardımıyla bulunan sonuçlarla karşılaştırılması.....53
Çizelge 8.10c	Kalsiyum oksalat kristalizasyonu çalışmasına ait deneysel şartlar, sonuçlar ve bu sonuçların program yardımıyla bulunan sonuçlarla karşılaştırılması.....54
Çizelge 8.11	Değişen PEO-b-AA konsantrasyonlarında HAP kristalizasyonunun incelenmesi çalışmasına ait deneysel şartlar ve program yardımıyla bulunan sonuçlar.....55
Çizelge 8.12	Değişen kalsiyum ve fosfat iyonu konsantrasyonlarında HAP kristalizasyonunun incelenmesi çalışmasına ait deneysel şartlar ve program yardımıyla bulunan sonuçlar.....55

ÖNSÖZ

Çalışmam boyunca yakın ilgi ve desteğini gördüğüm, görüş ve önerileri ile bu çalışmanın şekillenip ortaya çıkmasında emeği geçen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Mualla Öner'e, çalışmam boyunca benden yardımlarını esirgemeyen Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Araştırma Görevlileri Sayın Emel Akyol ve Sayın Özlem Doğan'a, eğitim yaşamım boyunca bana verdikleri her türlü maddi ve manevi destekten dolayı aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.



ÖZET

Suda çözünen kimyasal bileşenler kimyasal kompleksler oluşturabilir, katı fazlar halinde çökebilir, sistemden gaz olarak ayrılabilir ya da belirli yüzeylerde adsorbe olabilir. Kimyasal denge yaklaşımı, bu kimyasal etkileşimleri kolay bir şekilde anlamak için bir çözüm sunar.

Bu çalışmada, sulu sistemlerle ilgili çeşitli hesaplamaların yapılmasında kullanılan, kullanımı kolay güçlü bir kimyasal denge modelleme sistemi olan MINEQL+ programı ve program uygulaması detaylı olarak anlatılmıştır. Kalsiyum oksalat ve kalsiyum fosfat çözeltilerindeki dengeler incelenerek, ilgili deneysel şartlardaki çözeltilerin iyonik kuvvet, Gibbs serbest enerjisi değişimi, çözelti aşırı doygunluğu, doygunluk indeksi ve relatif aşırı doygunluk değerleri MINEQL+ programı vasıtasıyla hesaplanmıştır. Deneysel değerler ile program sonuçlarının karşılaştırılmasıyla polimerlerin hidroksiapatit kristalizasyonuna olan etkileri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler :Hidroksiapatit kristalizasyonu, kalsiyum oksalat kristalizasyonu, kimyasal denge modellemesi, polimerler, inhibitörler.

ABSTRACT

Chemical components that are dissolved in water may form chemical complexes, precipitate as solid phases, evaporate from the system or adsorb onto particular surfaces. The chemical equilibrium approach offers a solution to understand these chemical interactions easily.

In this study, the information was given about MINEQL+ program which is powerful and easy to perform chemical equilibrium modeling calculations. The possible equilibria was investigated for calcium oxalate and calcium phosphate solutions. The ionic strength, change in Gibbs free energy, solution supersaturation, saturation index and relative supersaturation values were calculated by using MINEQL+. The effect of polymers on hydroxyapatite crystallization was investigated by comparing the experimental values with program results.

Keywords : Hydroxyapatite crystallization, calcium oxalate crystallization, chemical equilibrium modeling, polymers, inhibitors.



1. GİRİŞ

Suyun kimyası tipik olarak çok karmaşıktır. Suda çözünen kimyasal bileşenler kimyasal kompleksler oluşturabilir, katı fazlar halinde çökebilir, sistemden gaz olarak ayrılabilir ya da belirli yüzeylerde adsorbe olabilir. Bütün bu reaksiyon adımları, su niteliği parametrelerini (pH, alkalinite ya da iyonik güç vb.) etkileyecektir. Kimyasal denge yaklaşımı, bu kimyasal etkileşimleri kolay bir şekilde anlamak için bir çözüm sunar.

Yeraltı ya da yüzey sularında çözünen bileşenlerdeki değişiklikleri kontrol altında tutan mekanizmaların incelenmesi, içme suyunun pH, alkalinite gibi özelliklerinin kontrol edilmesi veya çözünen metallerin çevredeki toksik etkilerinin gözlenmesi gibi pek çok konuda kimyasal denge yaklaşımından yararlanılmaktadır.

Bir çözeltideki çözünen iyonlar birbirleriyle ve belirli yüzeylerle etkileşir, katı fazlar oluştururlar. Doğal sistem olan bir akarsuda çok sayıda çözünmüş kimyasal bileşen bulunur. Bu bileşenler çözünmüş kimyasal kompleksler, katı fazlar ya da adsorplanan türler oluşturma potansiyeline sahiptirler. Bu kimyasal türlerin bir kısmı inertken, diğer bir kısmı biyolojik olarak aktif, hatta toksik olabilir. Bütün bunlar bileşenlerin toplam konsantrasyonu, pH, iyonik kuvvet ve sıcaklık gibi faktörlere bağlıdır. Bu noktada, kimyasal dengenin önemi açığa çıkmaktadır. Adından da anlaşıldığı gibi kimyasal denge, bütün kimyasal reaksiyonların tamamlandığını ve birbirleriyle dengede olduklarını kabul eder. Bu nedenle kinetik kısıtlamalara sahip olan zamana bağlı reaksiyonlar bu yaklaşım için de yer almazlar. Özetle, kimyasal denge yaklaşımı mevcut sisteme ait pH, iyonik kuvvet, çözünmüş kimyasal türlerin dağılımı, oluşan katı faz miktarı ile ilgili bilgi sunar. Elde edinilen bu bilgi, suda kimyasal olarak neler gerçekleştiğinin anlaşılması açısından önemlidir.

Bu çalışmada; suda türlerin oluşması, katı faz doygunluk durumları, çökme-çözünme ve adsorpsiyon hesaplanması için kullanılan bir kimyasal denge modelleme sistemi olan MINEQL+ programı tanıtılmış ve çeşitli deneysel şartlardaki hidroksiapatit ve kalsiyum oksalat çözeltileri için yapılan program uygulamalarına yer verilmiştir. Program sonuçlarıyla deneysel değerler karşılaştırılarak, polimerlerin hidroksiapatit kristalizasyonuna etkisi incelenmiştir.

2. KRİSTALİZASYON

Kristalizasyon, buhardan, çözeltiden veya eriyikten kristal üretimi için kullanılan, sıvılardan katıları, sıvılardan sıvıları, katılardan katı veya sıvıları ayırabilen bir ayırma prosesidir. Sıcaklık, aşırı doygunluk, karıştırma, katkı maddesinin ilavesi kristalizasyonu etkileyen en önemli parametrelerdir (Mullin, 1993).

Kristal, bir bileşiği oluşturan (+) ve (-) elektrik yüklü taneciklerin uzayda üç boyutlu bir şekilde ve maddenin yapısına bağlı olarak dizilmelerinin meydana getirdiği katı fazdır. Dolayısıyla, bir kristalin meydana geliş sırası, küme, embriyo, çekirdek ve kristal şeklindedir. Partikül sayısı arttıkça küme büyür, embriyo oluşur. Embriyoların ömrü kısadır, dağılıp tekrar küme oluşturabilir. Aşırı doymanın derecesine bağlı olarak embriyolar büyüdüğünde ise çözelti ile termodinamik dengeye gelir ve çekirdeği oluşturur. Çekirdekler de büyüyerek kristal haline ulaşır. Kristalizasyon oluşum mekanizmasından bahsederken çekirdeklenme ve çekirdeğin büyümesi aşamaları esas alınır. Çünkü her iki olayı da meydana getiren kuvvet, aşırı doygunluktur (Mullin, 1993).

Belli bir sıcaklıkta katı faz ile termodinamik dengede olan çözeltilere doygun çözelti denir. Denge doygunluğundan daha fazla katının çözünebildiği çözeltiler ise aşırı doygun çözelti olarak isimlendirilir. Kristalizasyon işlemlerinde aşırı doygunluğa ulaşılması gereklidir.

Çekirdeklenme, aşırı doygun bir çözelti içinde kristal çekirdeklerinin oluşması olayıdır. Aşırı doygunluk ya da aşırı soğuma, çözeltide safsızlıkların bulunması (safsızlıklar çekirdeğin oluşumunu ve büyüme hızını engeller) çekirdeklenmeye etki eden faktörler olarak sayılabilir (Mullin, 1993).

2.1 Hidroksiapatitin Önemi

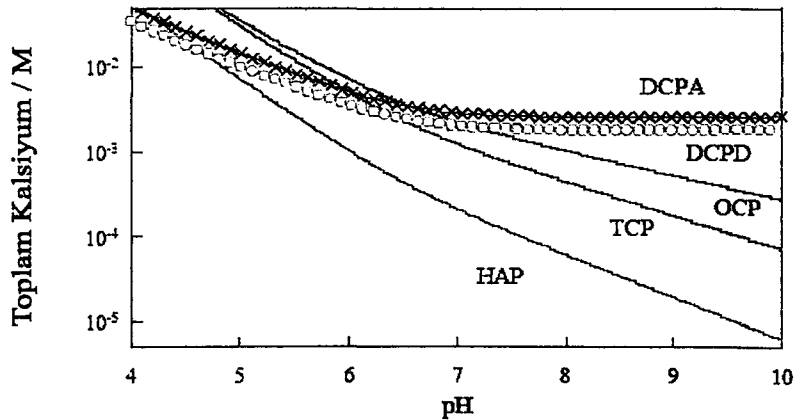
Çeşitli nedenlerden dolayı yitirilen kemiklerin yerini alabilecek malzemelerin geliştirilmesi son 30 yıldır dünya çapında yoğun araştırma konusu olmaktadır. Hidroksiapatit (HAP) insan vücudunun kemik ve diş gibi sert dokularının başlıca inorganik bileşenidir. Tıp ve diş hekimliğinde kemik kusurlarının tedavisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu madde doğal kemiğe kimyasal benzerliği ve bunun getirdiği biyouyumluluk ve biyoaktiflik özellikleri ile kemikle ilgili uygulamalarda iyi bir alternatif oluşturmaktadır. Hidroksiapatit düşük mekanik özelliğe sahiptir. Bunun için diğer malzemelerle karıştırılarak daha dayanıklı yapılar oluşturulabilir.

2.2 Hidroksiapatit Kristalizasyonu

Atık sudan fosforun geri kazanımı, sudaki fosfat türlerinin katı hale dönüşümü ile gerçekleştirilir. Çözelti aşırı doygunluğuna bağlı olarak kalsiyum fosfatlar termodinamik açıdan kararsız amorf kalsiyum fosfattan başlayarak, dikalsiyum fosfat dihidrat ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, DCPD), oktakalsiyum fosfat ($\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, OCP) ve en kararlı mineral fazı hidroksiapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, HAP) oluşturabilir. Oluşan fazlar, suda çözünen bileşiklerin kinetik etkileri ve kalsiyum fosfat tuzu oluşumuna ait kinetikler, tüm etkili parametrelerin kontrol altında tutulduğu deneyler yoluyla modellenir. Bu, değişen aşırı doygunluklarda hızla çözünen geçici fazların belirlenmesine izin veren sabit aşırı doygunluk yöntemiyle gerçekleştirilebilir. Nötral pH'a yakın değerlerde hidroksiapatitin gelişimi, yüzey kontrollü mekanizma yoluyla ilerler. Suda çözünen safsızlıklar, aktif büyüme merkezlerinde adsorplanma yoluyla kristalizasyon prosesini geciktirir. Buna bağlı olarak uygun adsorpsiyon prosesinin modellenmesi açısından değişik katkı maddelerinin etkisi değerlendirilebilir.

Sulu çözeltilerde kalsiyum fosfat tuzlarının oluşumu aşırı doygunluğun sağlanmasının ardından gerçekleşir. Aşırı doygunluk çözeltinin kalsiyum ve fosfat içeriğinin ve/veya pH'ın artırılmasıyla meydana gelebilir. Bundan başka sıcaklık artışı da çözelti aşırı doygunluğunun oluşmasına katkıda bulunur. Çünkü kontrollü olarak çözülebilir kalsiyum fosfat tuzları ters çözünlüğe sahiptir. Aşırı doygunluğun gerçekleşmesinin ardından nükleasyon (çekirdeklenme) meydana gelir. Çekirdekler kritik bir büyüklüğü aştıkları anda büyürler.

Çözelti aşırı doygunluğuna bağlı olarak kalsiyum fosfat sistemleri için 4 bölge tanımlanabilir. Bu bölgeler Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 25°C'de kalsiyum fosfatların çözünürlük izotermi (Koutsoukos, 1999)

Çok yüksek aşırı doymuluklarda kalsiyum fosfat kendiliğinden çöker. Bu durum aşırı doymuluğun artmasıyla sulu fazda bulanıklık meydana gelmesi ile izah edilir. Bununla beraber kararlı kalsiyum fosfat çözeltileri hazırlamak mümkündür. Bu tür kararlı durumdaki aşırı doymun çözeltilerde, kalsiyum fosfat aşırı kristalleriyle aşılama yapılmadıkça çökme gerçekleşmez.

Aşırı doymuluk, nükleasyon için itici güçtür ve çözünmüş bir tuzun denge değerinden sapmasının bir ölçüsüdür. Çözeltilerde aşırı doymuluk; sıcaklık değişimi, pH değişimi, konsantrasyonun buharlaştırma yoluyla ya da çözünen katularla artırılması gibi işlemlerle oluşturulabilir. Bir tuzun oluşumu için aşırı doymuluk itici güç olmasına rağmen, çökmenin meydana geldiği kesin değerler tuzdan tuza oldukça farklılık göstermektedir.

Sabit çözelti kompozisyonu yönteminin uygulamalarından biri hidroksiapatit çökmesidir. Sabit kompozisyon yönteminde, kristal büyümesi deneyleri süresince reaktif konsantrasyonları sabit tutulmaktadır.

2.3 Katkı Maddelerinin Hidroksiapatit Kristalizasyonuna Etkisi

Atık suda iyonlaşmış organik moleküllerin ya da başka iyonların bulunması, kristallerin aktif büyüme merkezleri üzerinde gerçekleşen adsorpsiyon prosesi nedeniyle, kristal büyüme hızlarını etkiler. Yapılan deneylerde çökme esnasında aşırı doymuluk azalır. Bu deneyler, katkı maddelerinin kristal yüzeylerinde adsorplanması nedeniyle olan kristal oluşumundaki gecikmenin doğru olarak tahmin edilmesini sağlamayabilir, çünkü kristal oluşumu ve adsorpsiyon aynı anda meydana gelir.

Hidroksiapatit ile ilgili yapılan çalışmalarda, aşırı doymun çözeltilerde bulunan katkı maddelerinin (birtakım amino asitler, metaller, homopolimerler, kopolimerler vb.) HAP kristal büyüme hızları üzerindeki etkisi incelenmektedir. Yapılan çalışmalarda (Koutsoukos, 1999) inhibitör yokken kristal büyüme hızının, çözelti aşırı doymuluğunun bir fonksiyonu olduğu ve parabolik bağıllık sergilediği bulunmuştur.

Önleyici etki, artan inhibitör konsantrasyonu ile artış gösterir. Bu, iki durumla ilgili olabilir:

- i. Çözeltide, inhibitörün kalsiyumla veya fosfatla iyon çiftleri oluşturması ve bu suretle itici gücün (yani kristal oluşumu için gerekli aşırı doymuluk derecesinin) azalması,
- ii. İnhibitörün adsorpsiyon yoluyla kristal büyüme noktalarını bloke etmesi.

Eğer inhibitör konsantrasyonları çok düşükse ilk durumda bahsedilen iyon çiftlerinin oluşumuna kalsiyum ya da fosfatın katkısı çok az olacaktır, dolayısıyla HAP oluşumu için

Çözelti aşırı doyunluğunun derecesinde belirgin bir değişim gerçekleşmeyecektir. Böyle durumlarda inhibitörün önleyici etkisi, HAP yüzeyinde adsorplanması ve bunun ardından aktif büyüme noktalarını bloke etmesine yüklenbilir.



3. MINEQL+ PROGRAMININ TARİHSEL GELİŞİMİ

Kimyasal denge modelleri ilk olarak 1940'lar da gaz ve katı faz içeren sistemlerdeki problemleri çözme amaçlı uygulamalarda kullanılmıştır. 1960'lar da biyokimyacılar fizyolojik akışkanları modellemek amacıyla kimyasal denge modellerini kullanmışlardır. Kimyasal denge modellemesinin doğal sulardaki ilk uygulaması, deniz suyundaki başlıca katyonlar ve anyonların oluşturduğu türleri çalışmak amacıyla 1962'de Garrels ve Thompson tarafından geliştirilmiştir. 1965'de Garrels ve Christ deniz suyundaki tür oluşumu modellemesini doğal suların genel bir çeşidine yayan "Solution, Minerals, and Equilibria" çalışmasını yayımlamışlardır (McNab, 2001).

Hesaplama özellikleri bugünün standartlarına göre çok sınırlı olsa da, Garrels ve Christ'in ileri sürdüğü fikirler sonradan çıkan bütün kimyasal denge modelleri için temel oluşturmaktadır. Tüm dünyada özelleştirilmiş uygulamalar için oluşturulmuş çok sayıda model vardır. En çok bilinenler WATEQ, MINEQL ve MINTEQA2 programlarıdır.

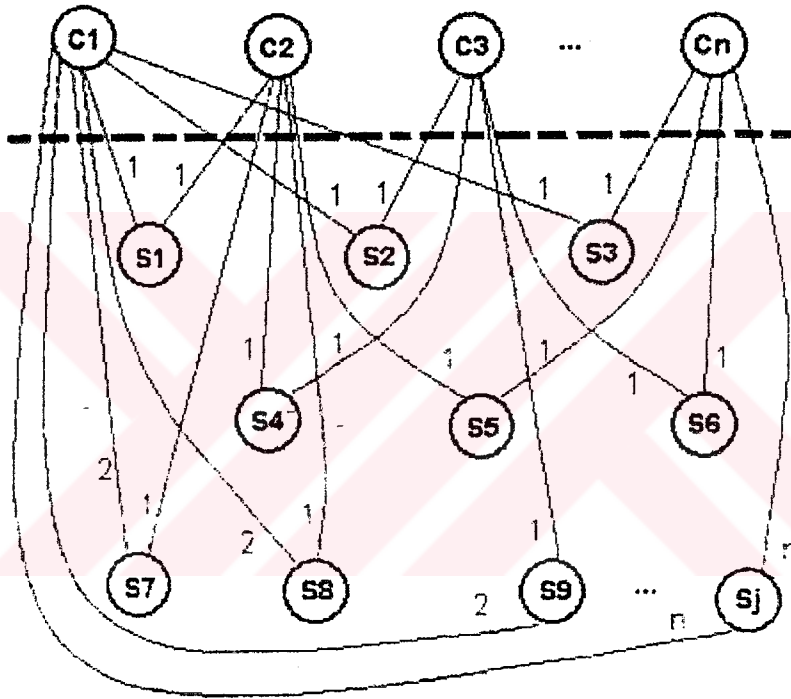
WATEQ ve onun sonraki türevleri, ilk 1974'de Truesdell ve Jones tarafından geliştirilmiştir. Bu model, geniş kullanıma sahip ilk jeokimyasal denge modellerinden biridir. WATEQ, suda tür oluşum problemlerini çözmek için basit iterasyon çevrimi kullanmaktadır. Bu model, heterojen reaksiyonları ele almamakla birlikte, mineral doygunluk indekslerini hesaplamaktadır.

MINEQL 1976'da Westall ve diğerleri tarafından, Morel ve Morgan'ın REDEQL modelinden sonra geliştirilmiştir. MINEQL, çözüm için iterasyon yönteminde bilinmeyenler ve denklemlerin sayısını azaltan bir temel tür yaklaşımı üzerinde durur. Buna ek olarak MINEQL Newton-Raphson iterasyon yöntemini kullanmaktadır. Kapsamlı bir termodinamik veritabanı modele eklenmiştir. Birbiri ile uyumsuz çözünme reaksiyonlarıyla kompleks reaksiyon adımı modellemesi MINEQL programının özelliği dışında olmasına rağmen, MINEQL basit heterojen reaksiyonları (mineral çökmesi ve çözünmesi) ele alma konusunda WATEQ programından çok daha ileridir.

MINTEQA2 1990'da Allison ve diğerleri tarafından, MINEQL programı temel alınarak geliştirilmiş bir modeldir. MINEQL programından farklı olarak orijinali WATEQ veritabanına dayanan geniş bir termodinamik veritabanı içermektedir. Ayrıca MINTEQA2 birtakım yüzey kompleksleme modelleri sunmaktadır. Diğer bir kullanışlı özelliği ise farklı redoks çiftleriyle sistemin modellenmesi kolaylığıdır.

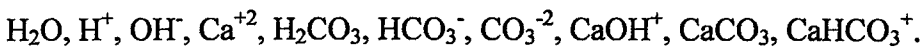
4. MINEQL+ PROGRAMININ DAYANDIĞI TEMELLER

MINEQL+ programında öncelikle yapılması gereken sisteminizde var olan bileşenlerin seçilmesidir. Kimyasal bileşenler, sistemdeki tüm türleri oluşturan temel yapı taşlarıdır. Genellikle bir sistemde bileşenlerden daha çok türler bulunur, fakat asla türlerden daha çok bileşen bulunmaz. Ayrıca, bileşenler çeşitli oranlarda (1:0, 1:1, 2:1, 1:1:1, vb.) kombine olabilirler. Bundan dolayı bileşenler az sayıda dahi olsa, ortamda fazla sayıda türler var olabilir. Şekil 4.1'de n sayıda kimyasal bileşenden j sayıda kimyasal türün oluşumu gösterilmiştir. Burada C_n ifadesi kimyasal bileşenleri, S_j ifadesi ise bu kimyasal bileşenlerden oluşan kimyasal türleri belirtmektedir.

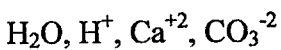


Şekil 4.1 Kimyasal bileşenlerden kimyasal türlerin oluşumu (MINEQL+ yardım bölümü)

Sistemin kimyası, tablo yöntemi kullanılarak düzenlenmiştir. Tablo, bir tür stokiyometrik katsayılar çizelgesidir. Bu tabloda her kolon ayrı bir kimyasal bileşeni, her satır ise ayrı bir kimyasal türü gösterir. Çözelti bileşimi, bileşenler yoluyla yazılır. Kapalı bir sistemde 0.001 M CaCO_3 çözeltisi olduğu varsayılırsa, olabilecek türler şunlardır:



H^+ ve H_2O her zaman program tarafından otomatik olarak eklenen bileşenlerdir. Burada bahsedilen sistem için söz konusu bileşenler ise şunlardır:

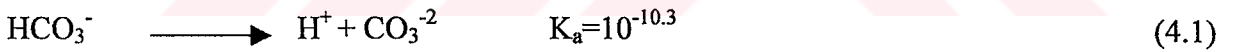


Bu örnek için stokiyometrik matriks Çizelge 4.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1 CaCO₃ çözeltisi için stokiyometrik matriks (Hartog, 2000).

Türler	Bileşenler				K
	H ₂ O	H ⁺	Ca ⁺²	CO ₃ ⁻²	
H ₂ O	1	0	0	0	K ₁
H ⁺	0	1	0	0	K ₂
Ca ⁺²	0	0	1	0	K ₃
CO ₃ ⁻²	0	0	0	1	K ₄
OH ⁻	1	-1	0	0	K ₅
HCO ₃ ⁻	0	1	0	1	K ₆
H ₂ CO ₃	0	2	0	1	K ₇
CaOH ⁺	1	-1	1	0	K ₈
CaHCO ₃ ⁺	0	1	1	1	K ₉
CaCO ₃	0	0	1	1	K ₁₀

Burada denge sabiti K'nın birçok bilinen tanımlamalarından farklı olarak tanımlandığına dikkat edilmelidir. Bilinen ifade şöyledir:



Bununla beraber MINEQL+ programının kullandığı format eşitlik 4.2’de verilmiştir. İfade sol tarafta bileşenler ve sağ tarafta türlerle birlikte yazılmalıdır.



MINEQL+ programı kütle denklğini çözer. Bu durumda 3 denklem ve 3 bilinmeyen ([Ca⁺²], [H⁺], [CO₃⁻²]) vardır;

$$\text{Ca}^T = f([\text{Ca}^{+2}], [\text{H}^+], [\text{CO}_3^{-2}]) \quad (4.3)$$

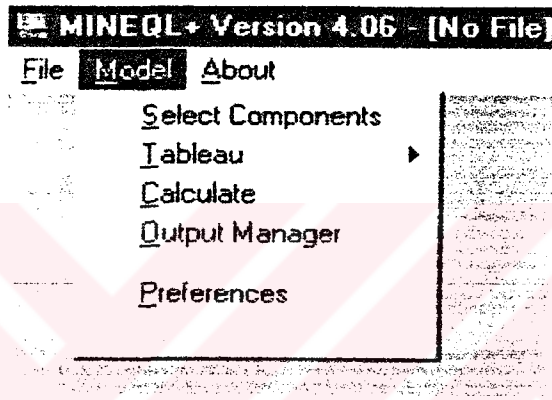
$$\text{CO}_3^T = f([\text{Ca}^{+2}], [\text{H}^+], [\text{CO}_3^{-2}]) \quad (4.4)$$

$$\text{H}^T = f([\text{Ca}^{+2}], [\text{H}^+], [\text{CO}_3^{-2}]) \quad (4.5)$$

5. PROGRAM İŞLEYİŞİ

MINEQL+ temel olarak birbirini takip eden 4 yazılım modülünden oluşur. Bu adımları gösteren pencere Şekil 5.1’de görüldüğü gibidir.

- (1) Kimyasal bileşenlerin seçim modülü,
- (2) Tür tablosu modülü,
- (3) Çalışma yöneticisi,
- (4) Çıktı yöneticisi.



Şekil 5.1 Problemin çözümünde uygulanan adımlar (MINEQL+ yardım bölümü)

5.1 Kimyasal Bileşenlerin Seçimi

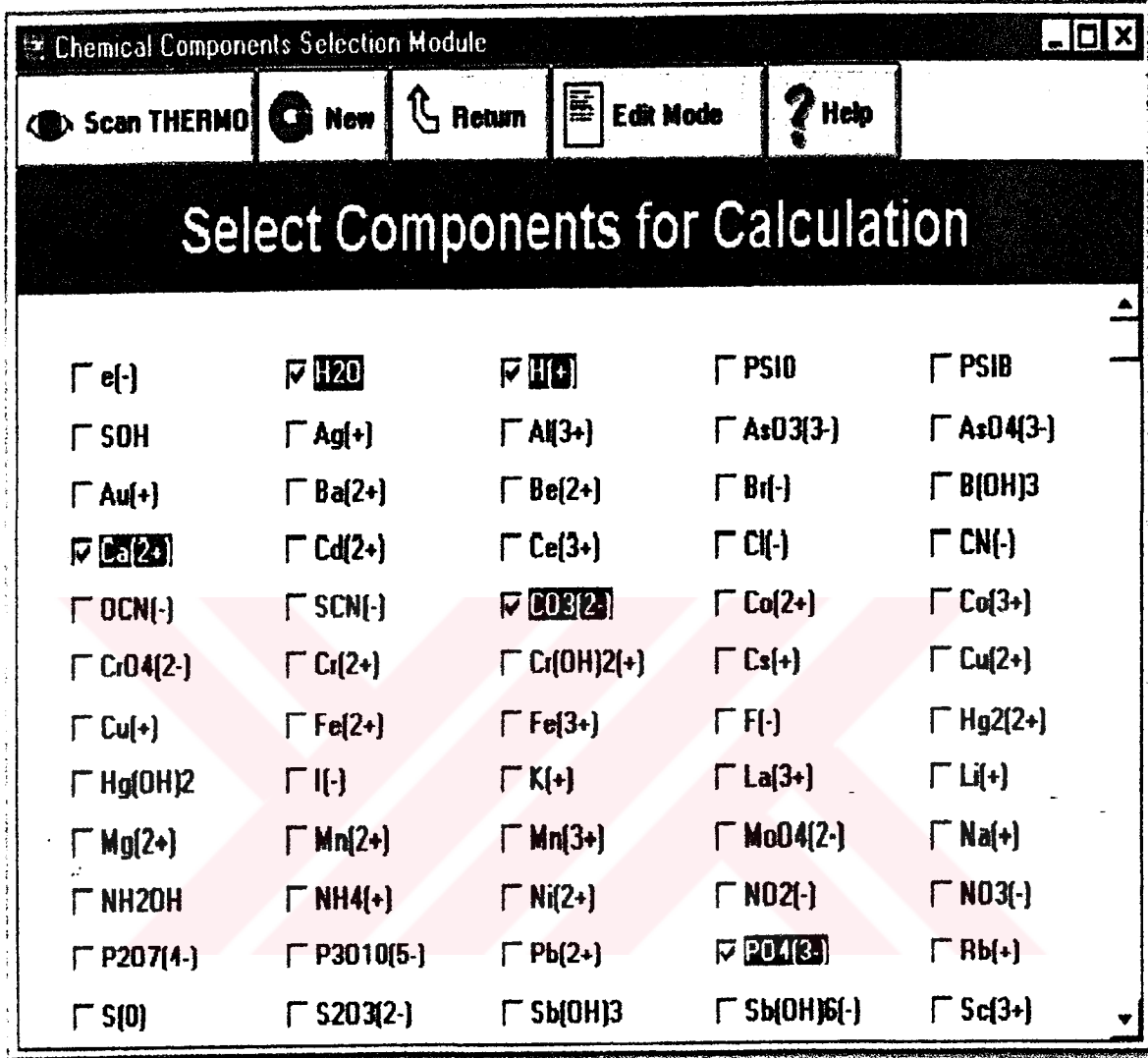
MINEQL+ programında bir sistemin kimyasını anlatan bileşenlerin tanımlanması için şunların kullanılması gerekmektedir:

- Kimyasal bileşenlerin seçim modülü,
- Tür tablosu modülü.

5.1.1 Kimyasal Bileşenlerin Seçim Modülünün Kullanılması

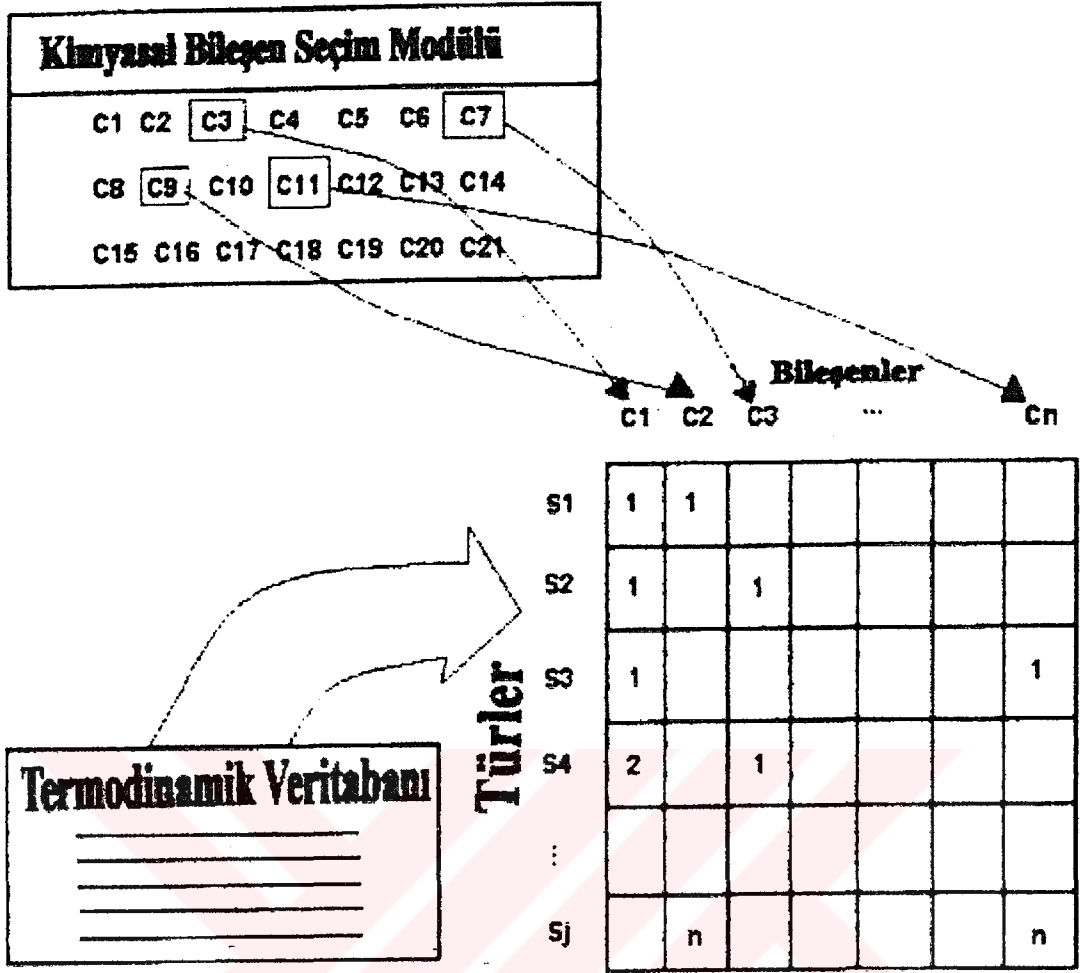
Kimyasal bileşen seçim modülü, MINEQL+ programında mevcut olan bütün kimyasal bileşenlerin bir listesini içerir. 145 tane önceden tanımlanmış bileşen ve 55 tane “NULL” yani belirlenmemiş bileşen bulunmaktadır. “NULL” bileşenler listenin altında yer almaktadır ve bunlar kullanıcının kendi bileşenlerini oluşturabilmesi için mevcuttur. Şekil 5.2’de bileşenlerin seçilmesinde kullanılan liste gösterilmiştir. Yeni bir problemi tanımlamak için,

“New” tuşuna basarak var olan problem yeniden başlatılabilir. Bu seçim, H₂O ve H(+) dışındaki bütün bileşenlerin seçili durumunu iptal edecektir.



Şekil 5.2 Kimyasal bileşenlerin seçilmesinde kullanılan liste (MINEQL+ yardım bölümü)

Kullanıcı kimyasal bileşenlerin seçim modülünü kullanarak kimyasal bileşenleri seçerken, aynı zamanda tabloya kolonlar eklemiş olur. Kullanıcı termodinamik veritabanını taradığında ya da kendisi yeni reaksiyon verileri eklediğinde ise tabloya yeni satırlar eklemiş olur. Şekil 5.3’de tablonun oluşumu şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.3 Tablonun oluşumunun şematik olarak gösterimi (MINEQL+ yardım bölümü)

5.1.2 Termodinamik Veritabanının Taranması

Kullanıcı bileşenleri seçtikten sonra (maksimum 25 bileşen seçilebilir) ekranın üstündeki "Scan Thermo" tuşuna basarak termodinamik veritabanını tarayabilir. MINEQL+ kullanıcının tercihler (Preferences) bölümünde girdiği seçeneklere bağlı olarak program veritabanını ve/veya kişisel veritabanını tarayacak ve bir tablo oluşturacaktır. Şekil 5.4'de stokiyometrik tablo gösterilmiştir.

Type II - Aqueous Species					
Name	H2O	H(+)	Ca(2+)	Log K	Delta H
CaOH + (+1)	1	-1	1	-12.598	14.535
CaHCO3 + (+1)	0	1	1	11.330	1.7900
CaHPO4 AQ	0	1	1	15.085	-0.23000
H2CO3 AQ	0	2	0	16.681	-2.2470
HCO3 - (-1)	0	1	0	10.330	-3.6170
H2PO4 - (-1)	0	2	0	19.553	-4.5200
HPO4 -2 (-2)	0	1	0	12.346	-3.5300
H3PO4	0	3	0	21.710	0.0000
CaCO3 AQ	0	0	1	3.1500	4.6300
Total Conc. (M)	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00		

Şekil 5.4 Stokiyometrik tablonun oluşturulması (MINEQL+ yardım bölümü)

5.1.3 Problemin Yeniden Başlatılması

Kullanıcı termodinamik veritabanını taradığında, kimyasal denge problemi otomatik olarak başlatılır. Program bütün toplam konsantrasyonların sıfır olduğunu kabul eder.

Kullanıcı isterse mevcut bir problemi "New" tuşuna basarak yeniden başlatabilir. Bu seçenek, H₂O ve H(+) dışındaki tüm bileşenleri seçilmemiş hale getirecektir. Bu noktada kullanıcı yeni bir problem tanımlayabilir.

5.1.4 Mevcut Problemin Yeniden Boyutlandırılması

Kimyasal bileşenler seçim modülünden ayrılmak ve termodinamik veritabanı taraması olmadan prosesin modellenmesiyle devam etmek mümkündür. "Return" tuşu, problemin tanımlanmasında kullanılan mevcut tahminlerin hiçbirini değiştirmeden ekranı kapatır. Eğer kullanıcı seçtiği bileşenlerin listesini değiştirmeye kararlıysa bu seçenek kullanıcı için avantaj olabilir. Örneğin mevcut problemin seçilmiş 12 bileşene sahip olduğunu, toplam konsantrasyonların ve diğer problem parametrelerinin girildiğini ve problemin çalıştırıldığını düşünelim. Kullanıcı bu noktada problemi orjinal bileşenlerin sadece 8'yle tekrar çalıştırmak isteyebilir. Bunun için normalde tekrar bileşenleri seçmek, termodinamik veritabanını taramak

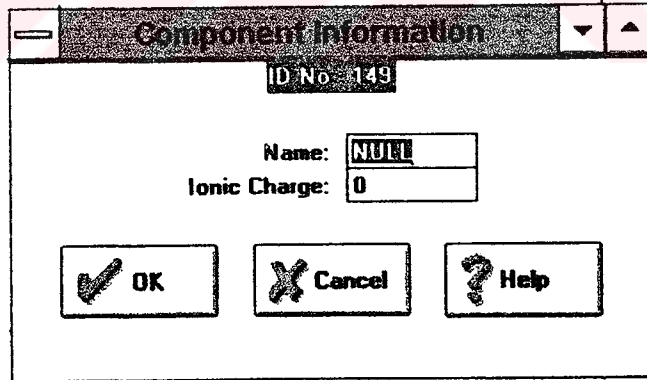
gerekir. Kullanıcı toplam konsantrasyonları ve diğer program bilgilerini tekrar girmek zorunda kalır. Bütün bu aşamalar için alternatif yol istenilmeyen bileşenleri seçimsiz hale getirmek ve “Return” tuşuna basmaktır. Bu, orjinal problemde olan bütün problem tanımlamalarını koruyacaktır ve kullanıcının seçimsiz hale getirdiği bileşenlerin sayısı kadar problemin büyüklüğünü azaltacaktır. Bunun anlamı tablodaki kolonların ve satırların sayısı azalacaktır. Orijinal problemde bileşenlerin bazılarının kaldırılmasıyla beraber, bu bileşenlere dayanan kimyasal türlerde kaldırılacaktır.

Eğer kullanıcı mevcut problemine bir bileşen eklemek isterse bu proses tersine de çalışabilir. Bununla beraber böyle bir durumda bileşen için mevcut reaksiyon verisi olmayacaktır. Kullanıcı kendisi veri girmek veya bileşenin reaktif olmadığını farz etmek zorunda olacaktır. Genellikle yeni bileşenler eklerken, kullanıcı termodinamik veritabanını yeniden taramalı, toplam konsantrasyon değerlerini ve diğer problem bilgilerini yeniden girmelidir.

5.1.5 Yeni Bileşenlerin Oluşturulması

Bazı durumlarda, program listesinde olmayan bileşenleri kullanarak kimyasal sistemler oluşturmak istenebilir. Böyle bir durumda yeni bir bileşen yaratmak için “Edit Mode” tuşuna basılır ve tanımlanması istenilen bir “NULL” türü seçilir.

Bileşen hakkında bilgi içeren pencere Şekil 5.5’deki gibi görünecektir.



Şekil 5.5 Bileşeni tanıtan bilgi penceresi (MINEQL+ yardım bölümü)

Yeni bir bileşen için gerekli tek bilgi onun adı ve iyonik yüküdür. İyonik yük, iyonik kuvvet düzeltmelerinde hesaba katmak için veya elektronötrallite kullanılarak pH hesaplanıyorsa gereklidir. Yeni bileşen verisi kabul edilmesi için “OK” tuşuna basılır. Bileşenlerde yapılan değişiklikler, MINEQL+ programının kullanıldığı bir sonraki seferde korunacaktır.

Eğer kullanıcı sonradan eklediği yani kendi oluşturduğu bileşenleri kullanacaksa, stokiyometrik tabloyu oluştururken kendi reaksiyon verilerini girmek zorunda olacaktır. Ayrıca, kullanıcı girdiği yeni reaksiyon verilerini kişisel termodinamik veritabanında koruyup saklayabilir.

İstenilen bileşenler oluşturulduktan sonra bu bölümden ayrılmak için “Select Mode” tuşu kullanılır ve bu sayede problem için bileşenlerin seçimine devam edilir.

5.1.6 Tür Tablosu Modülünün Kullanılması

Tablo, kimyasal reaksiyon verilerini tür tipine göre sınıflandırır (Benjamin, 2002):

Tip I-Bileşenler (Type I-Components) : suda serbest bulunan, birleşmemiş iyonlardır. Tüm kimyasal reaksiyonlar için temel yapı bloklarıdır. Bunlar tablo yöntemindeki bileşenleri ifade eden çözünebilir türlerdir. Kullanıcı için program tarafından bileşenlerin listesi önceden hazır olarak sunulmaktadır. Kullanıcı isterse, bileşen listesinin altında bulunan “NULL” yani belirlenmemiş bileşenlerini düzenleyerek, bu listeye yeni bileşenler ekleyebilir.

Tip II-Kompleksler (Type II-Complexes) : Tip I türlerinden meydana gelen komplekslerdir. Bunlar iki ya da daha fazla bileşenin kombinasyonu olarak var olurlar. Bileşenler haricindeki tüm çözünebilir türler bu grupta yer alır. Eğer kullanıcı bileşen listesinde daha önceden yer almayan, yeni bileşenler tanımladıysa yeni tip II türleri ve onların karşı geldiği termodinamik verileri de tanımlamalıdır.

Tip III-Sabit Varlıklar (Type III-Fixed Entities) : sabit, belirli aktivitelere sahip kimyasal türlerdir (katılar, gazlar, pH vb.). Bunlar hesaplamının başından sonuna kadar sabit kalan bir kimyasal varlık olarak kabul edilebilir. Örnek olarak çözeltilinin bir katı faz ya da bir spesifik gaz kısmi basıncıyla dengede olmaya zorlandığı bir sistem verilebilir. Bununla beraber bu tip, pH 'ı ya da p_e ($p_e = -\log\{e\}$)'nu sabitlemek için de kullanılabilir.

Tip IV-Çökmüş Katılar (Type IV-Precipitated Solids) : bunlar sadece çözünürlük sabitleri aşıldığında var olan katı fazlardır. Eğer doygunluğun altında olurlarsa tip V-çözünmüş katılara (Type V-Dissolved Solids) dönüşecek potansiyele sahiptirler.

Tip V-Çözünmüş Katılar (Type V-Dissolved Solids) : bunlar çökme potansiyeline sahip fakat henüz bir çökelti formunda olamayan katı fazlardır. Yani çözünürlük sınırları aşılsa çökebilecek katılardır.

Tip VI-Hesaba Katılmayan Türler (Type VI-Species Not Considered) : hiçbir suretle düşünülmeyen, hesaba dahil edilmeyen türlerdir. Bunlar herhangi bir belirli konuma ya da

duruma yerleştirilemeyen türlerin tümüdür, örneğin; kütle denkliğini etkilemeyecek, değiştirmeyecek türlerdir. Yani bunlar gözlenen türlerdir fakat kütle denkliği hesaplamalarında yer almazlar. Eğer bir pH hesaplaması yapılmak isteniyorsa, pH bu kategori de olmalıdır. Yani pH sistemin denge durumunun bulunmasının bir sonucu olarak hesaplanacaktır.

Kimyasal bileşenler seçim modülünde seçilen kimyasal bileşenler tabloya otomatik şekilde kolonlar olarak eklenir. Tablo bir stokiyometrik katsayılar çizelgesidir. Çizelgenin kolonları kimyasal bileşenleri gösterirken, çizelgenin satırları kimyasal türleri gösterir. Aslında bu kimyasal oluşum reaksiyonlarını gösterme de etkili bir yoldur. Stokiyometriye ek olarak bir tablo her kimyasal türle ilgili termodinamik verileri ve her kimyasal bileşenle ilgili toplam konsantrasyonları da içermektedir.

Bir tabloda başlıca 4 bölge vardır. Tablonun sol tarafında, bireysel türlerin isimleri listelenmiştir. Orta bölge stokiyometrik katsayılar çizelgesidir. En sağ tarafta ise her tür için termodinamik veriler vardır. Son olarak tablonun altında, her kimyasal bileşen için gerekli toplam konsantrasyonlar bulunmaktadır. Tablonun görünüşü şekil 5.6'da verilmiştir.

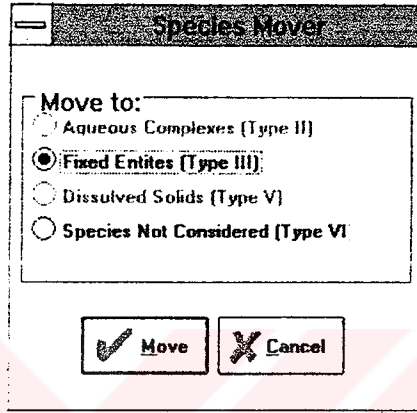
Pek çok şey tablo tarafından otomatik olarak düzenlenir. Örneğin; kimyasal isimler, kullanıcı stokiyometrik katsayıları değiştirdikçe kendiliğinden oluşturulur. Kullanıcı otomatik olarak tür isminin eklenmesi dışında kendisi de tabloya tür ismi ekleyebilir. Ayrıca, logK ve entalpi (delta H) için sıfır değerleri mevcutsa program tarafından otomatik olarak bunlara dikkat çekilir.

Type II - Aqueous Species						
Name		H ₂ O	H ⁽⁺⁾	Ca ⁽²⁺⁾	Log K	Delta H
CaOH	(+1)	1	-1	1	-12.596	14.535
CaHCO ₃	(+1)	0	1	1	21.000	1.7600
H ₂ CO ₃ AQ		0	2	0	16.761	-2.2470
HCO ₃	(-1)	0	1	0	10.000	-5.6370
CaCO ₃ AQ		0	0	1	2.1500	4.0300
Total Conc. (M)		0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00		

şekil 5.6 Tablonun görünüşü (MINEQL+ yardım bölümü)

5.1.7 Bir Türün Farklı Bir Tipe Taşınması

Kullanıcının belirli bir reaksiyonu diğer bir tür tipine taşımak istediği durumlar olabilir. Bunu yapmak için tabloda üst kısımda yer alan "Move" tuşu kullanılır. Bu tuşa basılmasıyla, seçilen türün hangi tipe taşınmak istendiğini soracak bir pencere gözükecektir. Bu pencerede o an seçilen türe bağlı olarak bazı gönderilecek yer seçenekleri aktif olmayacaktır. Bu pencereden türün gönderileceği yer seçilir ve bu penceredeki "Move" tuşuna da basılır. Şekil 5.7'de seçilen türün gönderilecek yer seçeneklerini gösteren pencere görülmektedir.



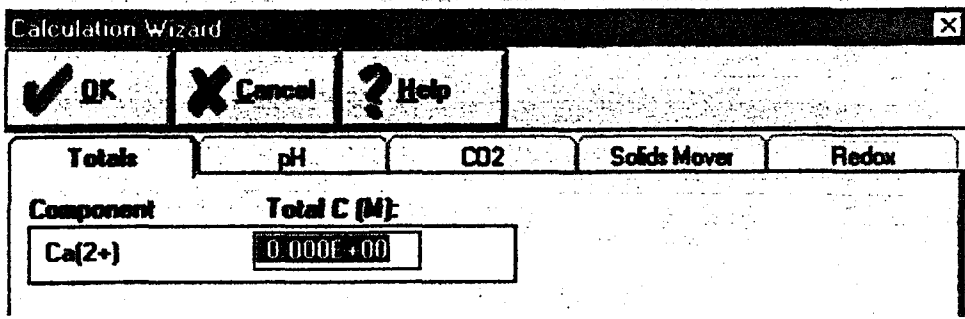
Şekil 5.7 Türün gönderilebileceği yer seçenekleri (MINEQL+ yardım bölümü)

5.2 Hesaplama Sihirbazı Aleti

Hesaplama sihirbazı aleti (Calculation Wizard Tool), sistemin kimyasını tanımlamak için 5 girdi seçeneğinin bir toplamıdır. Hesaplama sihirbazına tür tablosu modülünden veya çalışma yöneticisinden (RunTime Manager) girilebilir. Şekil 5.8'de hesaplama sihirbazlarını içeren pencere görülmektedir.

5 sihirbaz şunlarla ilgilidir:

- (1) toplam bileşen konsantrasyonlarının girilmesi,
- (2) pH seçeneklerinin girilmesi,
- (3) çözülmüş inorganik karbon ve CO₂ şartlarının girilmesi,
- (4) tablo içindeki katıların taşınması,
- (5) redoks seçeneklerinin girilmesi.

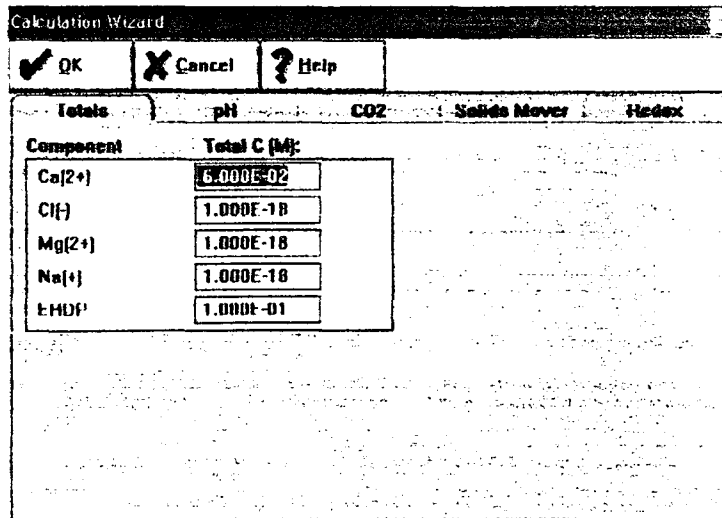


Şekil 5.8 Hesaplama sihirbazları penceresi (MINEQL+ yardım bölümü)

Her sihirbaza pencerenin üstündeki kendi kutucuğunu kullanarak girilebilir. Her sihirbazda girilen değerler, kullanıcı sihirbaz aletinin üstündeki “OK” tuşuna basana dek hiçbir etkide bulunmaz. Tabloda ya da değerlerde herhangi bir değişiklik yapmadan hesaplama sihirbazından ayrılmak için “Cancel” tuşuna basılır.

5.2.1 Toplam Bileşen Konsantrasyonlarının Girilmesi

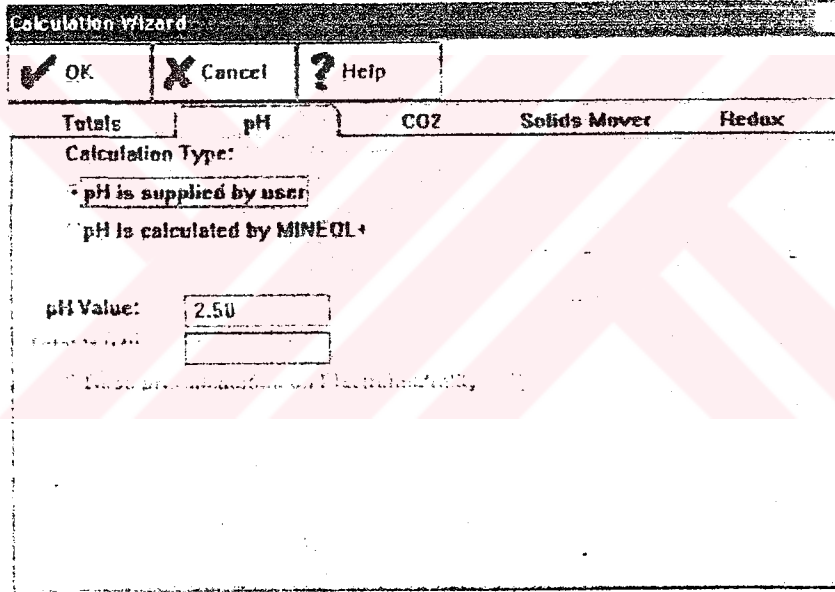
Toplamlar sihirbazı (Totals Wizard), kullanıcının her bileşen için toplam molar konsantrasyonlarını girmesine izin verir. Bu sihirbazın kullanılmasının avantajı, bu sihirbaz girdi gerektiren bileşenlere odaklanır. H_2O , H^+ , CO_3^{-2} , gibi bileşenler ya da elektron (e^-) bir toplam konsantrasyon değeri girilmesini gerektirmezler veya bunlar sonraki sihirbazlarda girilecek olan kendi konsantrasyonlarına sahiptirler. Toplam konsantrasyonlar 0-1.0 M aralığında olmalıdır. Kullanıcı “OK” tuşuna bastığında, toplamlar sihirbazı (Totals Wizard) tablodaki her bileşen için toplam konsantrasyonları otomatik olarak güncelleştirecektir. Şekil 5.9’da toplamlar sihirbazı penceresi görülmektedir.



Şekil 5.9 Toplamlar sihirbazı penceresi (MINEQL+ yardım bölümü)

5.2.2 pH Seçeneklerinin Girilmesi

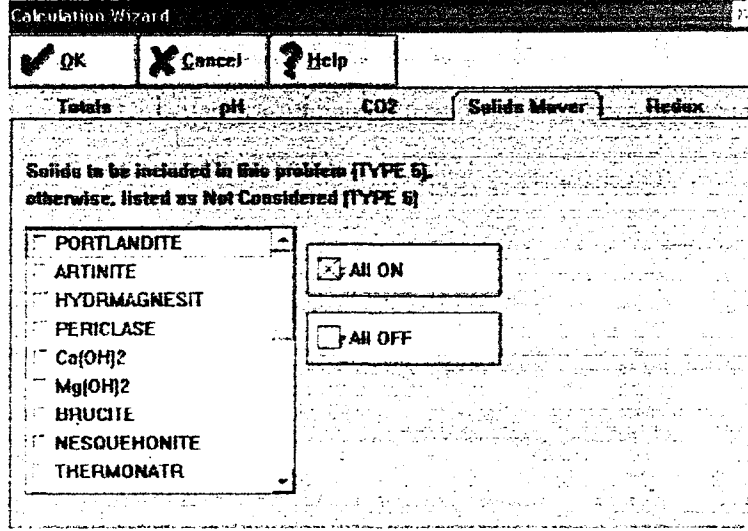
pH sihirbazı (pH Wizard), MINEQL+ programında pH hesaplamalarının yapılmasına yardımcı olmak için tasarlanmıştır. pH hesaplamalarının iki genel tipi vardır. İlki pH bilinen, sabitlenmiş bir değerdeyse, kullanıcı doğrudan hesaplamalarını yapabilir. Bu durumda gerekli olacak tek şey pH değerinin kendisidir. İkinci hesaplama tipinde ise, pH MINEQL+ tarafından hesaplanmaktadır. pH'nin hesaplanması için yöntemler iki kategoriye ayrılabilir. İlk kategori, pH'nin toplam proton konsantrasyonuna dayalı olarak hesaplanmasına izin verir. Bu hesaplama yöntemi, pH hesaplanması için orjinal MINEQL+ yöntemleriyle tutarlıdır. İkinci teknik pH'ı elektronötraliteye dayalı olarak hesaplar. Eğer kullanıcı bileşenler listesinde elektronu seçtiyse, pH sihirbazı pH'nin sadece sabit bir değer olarak girilmesine izin verir. Bunun nedeni, redoks hesaplamaları yapılıyorken, pH'nin önceden hazır olması gerekmesidir. Şekil 5.10'da pH seçeneklerini girmeye yarayan pencere gösterilmiştir.



Şekil 5.10 pH sihirbazı penceresi (MINEQL+ yardım bölümü)

5.2.3 Tablo İçinde Katıların Taşınması

Kullanıcı pek çok durumda tip V-çözülmüş katılar (Type V-Dissolved Solids) kategorisi altında listelenmiş çok sayıda katıya sahip olabilir. Bu katıların eklenmesi ya da çıkarılması zor olabilir. "Solids Mover" tuşu, kullanıcının hesaplamaya dahil etmek istediği bu katıları seçmesine izin verir. Sonuçta katılar tip V kategorisine bireysel ya da grup olarak dahil edilebilir ya da çıkarılabilir. Şekil 5.11'de katıların taşınmasına izin veren pencere görülmektedir.



Şekil 5.11 Katıların taşınmasını sağlayan pencere (MINEQL+ yardım bölümü)

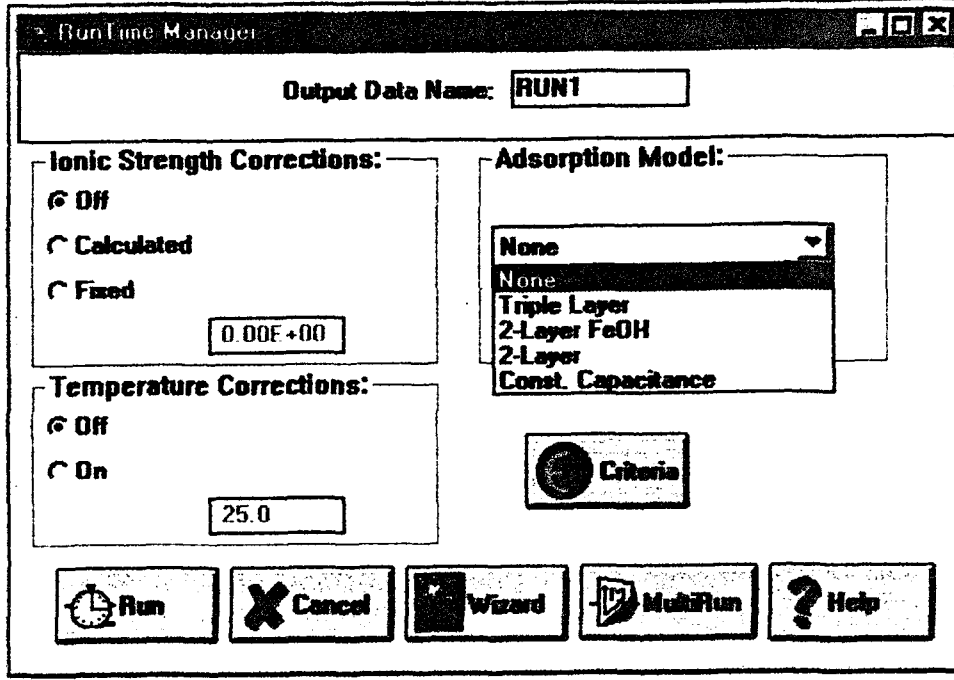
5.3 Hesaplamanın Çalıştırılması

5.3.1 Çalışma Yöneticisinin Kullanılması

Çalışma yöneticisi (RunTime Manager), model hesaplamalarını çalıştırmadan önceki son basamağı gösterir. Bu ayrıca, hesaplama sihirbazları (Calculation Wizards) aracını kullanarak kimyasal şartları kontrol etmek için son şanstır. Burada hesaplamayı çalıştırmadan önce göz önüne alınması gereken seçeneklerin bir kontrol listesi yer almaktadır:

- iyonik kuvvet açık mı, kapalı mı olmalı?
- Sıcaklık düzeltmeleri farz edilmeli mi?
- Elektrostatik adsorpsiyon modelleri dahil edilmeli mi?
- Her bileşen için toplam konsantrasyonlar girildi mi?

Şekil 5.12'de çalışma yöneticisi penceresi gösterilmiştir.



Şekil 5.12 Çalışma yöneticisi penceresi (MINEQL+ yardım bölümü)

Hesaplamayı çalıştırmak için bir çıktı verisi (output data) adı girilir. Bu isim 8 karakter uzunluğunda ya da daha kısa olmalıdır. İsimden sonra bir dosya uzantısı girilmez. MINEQL+ uzantıyı kaldıracak ve *.MDO uzantısı ekleyecektir. Çıktı ismi girildikten sonra hesaplamayı çalıştırmak için “Run” tuşuna basılır.

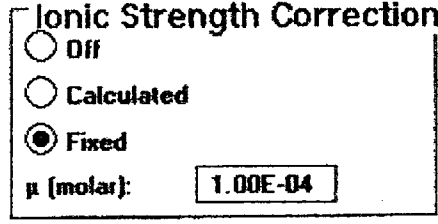
Bir hesaplamayı çalıştırmadan önce düşünülmesi gereken birkaç husus vardır. İlki, bir hesaplamayı çalıştırmadan önce her bileşenin toplam konsantrasyonunu girmektir. Kullanıcı bu aşamaya gelmeden önce bu değerleri girmiş olabilir, bununla beraber eğer girmediyse toplam konsantrasyonları girmek için hesaplama sihirbazını burada da kullanabilir.

5.3.2 İyonik Kuvvet Düzeltmelerinin Ayarlanması

İyonik kuvvet seçenekleri, çalışma yöneticisi (RunTime Manager) penceresinde yer almaktadır. Mevcut 3 seçenek vardır.

- “Off”, iyonik kuvvet hesaplamaları kapalıdır.
- “Calculated”, her kimyasal türün konsantrasyonuna dayalı olarak çalışma süresince iyonik kuvvet hesaplanır.
- “Fixed”, iyonik kuvvet sabit bir molar değerde önceden girilir.

Şekil 5.13’de iyonik kuvvetin ayarlanmasında kullanılan pencere görülmektedir.

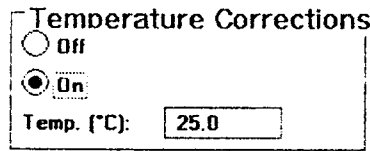


Şekil 5.13 İyonik kuvvetin ayarlanmasında kullanılan pencere (MINEQL+ yardım bölümü)

“Fixed” seçeneği en uygun yaklaşımdır. İyonik kuvvet hakkında iyi bir fikre sahip olunan durumlarda bu seçenek tavsiye edilir. Alternatif olarak “Calculated” seçeneği de doğru bir yaklaşım olabilir. Sonuçta en iyi seçim kullanıcının sistemine bağlı olacaktır.

5.3.3 Sıcaklık Düzeltmelerinin Ayarlanması

Sıcaklık ayarlamaları, çalışma yöneticisi (RunTime Manager) penceresinde yer almaktadır. Sıcaklık ayarlamaları açık ya da kapalı olabilir. Sıcaklık ayarlamaları kapalı olduğunda MINEQL+ sistemin 25°C’de olduğunu kabul eder. Bu nedenle kullanıcı sıcaklık ayarlamalarını açtığı zaman, sıcaklık için 25°C’den farklı bir değer girdiğinde hesaplanmış değerlerde bazı etkiler fark edecektir. Sıcaklık ayarlamalarının geçerliliği kullanıcının problemindeki entalpi verilerinin (Delta H) bulunmasıyla yakın ilişkilidir. Eğer kullanıcı problemi için bütün entalpi verilerine sahip değilse (pek çok durumda böyledir) sıcaklık ayarlamalarının kullanılması tavsiye edilmez. Şekil 5.14’de sıcaklık ayarlamalarının yapıldığı pencere görülmektedir.

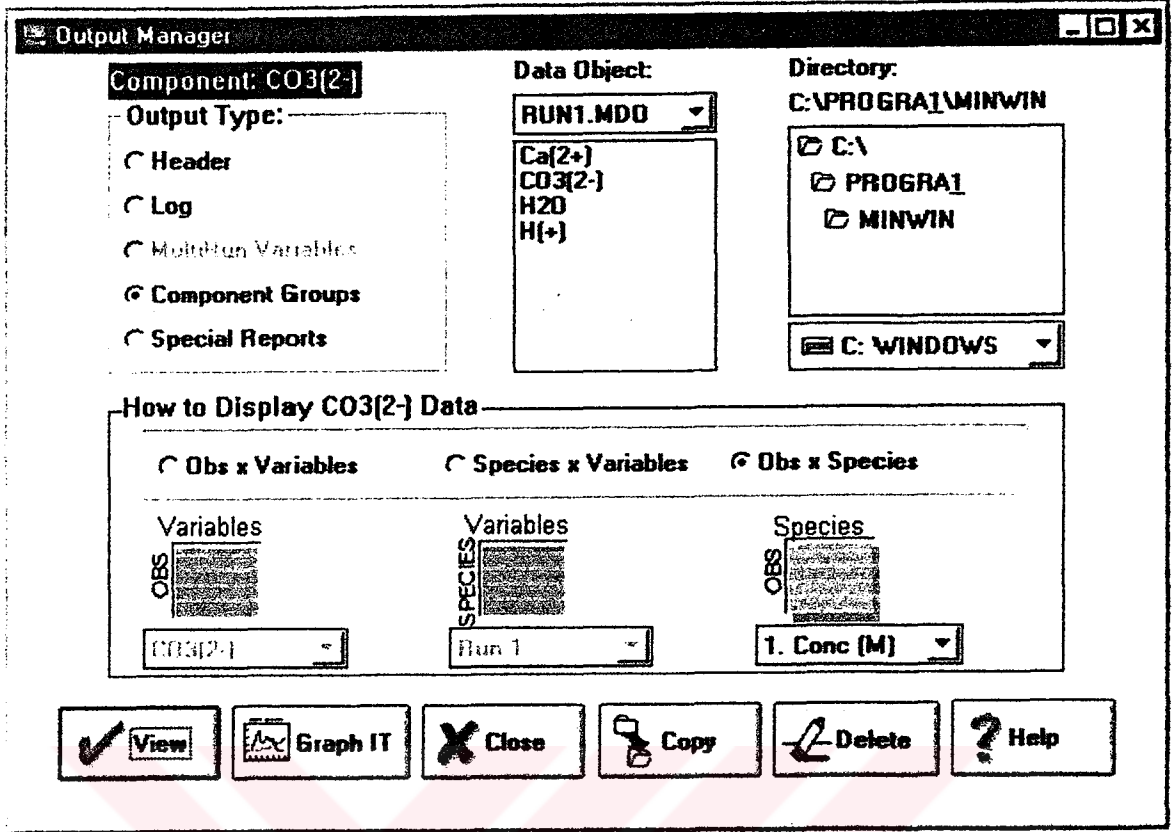


Şekil 5.14 Sıcaklık ayarlamalarının yapıldığı pencere (MINEQL+ yardım bölümü)

5.4 Çıktı Bölümü

5.4.1 Çıktı Yöneticisinin Kullanılması

Çıktı yöneticisi (Output Manager), istenilen biçimde verileri çıkarabilmeyi sağlar. Şekil 5.15’de çıktı yöneticisi penceresi görülmektedir.



Şekil 5.15 Çıktı yöneticisi penceresi (MINEQL+ yardım bölümü)

Çıktı yöneticisi şunlara izin verir:

- Türlerin oluşum çıktısını herhangi bir perspektiften çıkarmak ve bunu çizelge formatında göstermek,
- “Header” ve “log” dosyalarını göstermek,
- Tür oluşum verilerinin grafiksel çıktısını oluşturmak,
- Özel raporları oluşturmak (örneğin; alkalinite hesabı ya da iyonik kuvvet veya doyumluk indeksi gibi özel veri tiplerinin çıkarılması).

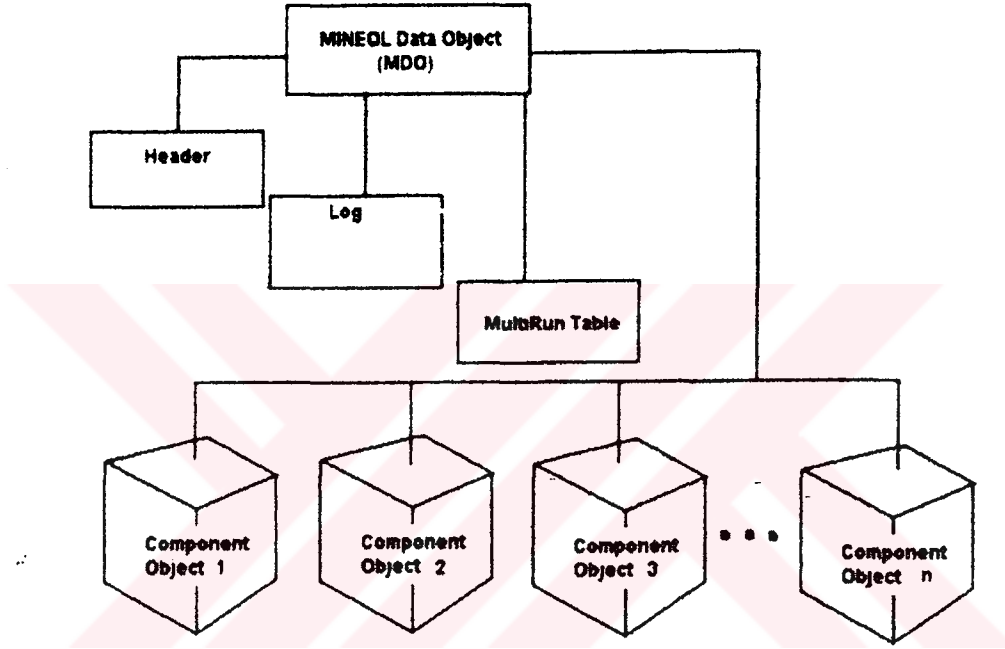
5.4.2 MINEQL Veri Nesnesi

MINEQL veri nesnesi (MINEQL Data Object, MDO) yönetilebilen ve işletilebilen veri dosyaları grubudur. MINEQL+ programında her MDO, veri üyelerinin en fazla 4 temel çeşidine sahip olabilir:

- “Header”, hesaplamada kullanılan stokiyometriyi hatırlatmak amacıyla girdi şartlarının bir özetini sağlar.

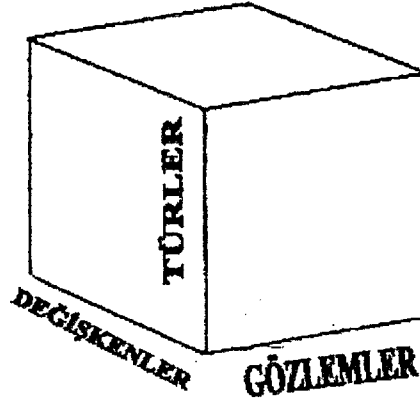
- “Log”, hata mesajları gibi çok yönlü çıktılar içerir (örneğin; çözeltideki toplam yük).
- “MultiRun Table”, herhangi bir çoklu çalışma hesaplamasında (örneğin, “titration”, “2-Way” ya da “field data analysis”) kullanılan verilerin iterasyonunu içerir. Eğer bir tekli çalışma yapıldıysa bu üye mevcut olmayacaktır.
- “Component Objects”, konsantrasyon, log K değerlerini ve verilen bileşenin oluşturduğu her tür için yüzde cinsinden toplam konsantrasyonları içerir.

Şekil 5.16’da MDO dosya grubunun sahip olduğu veri üyeleri gösterilmiştir.



Şekil 5.16 MDO veri üyeleri (MINEQL+ yardım bölümü)

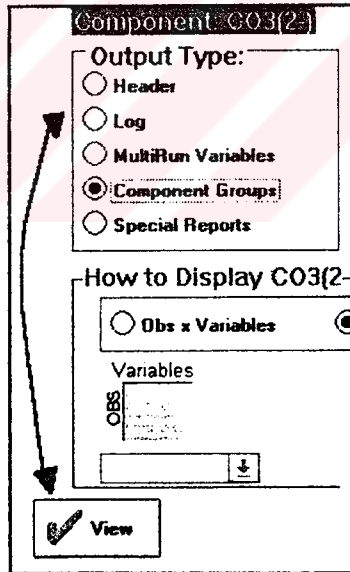
Bir bileşen nesnesi (component object) 3 boyutlu veri yapısı olarak düşünülebilir. Bu yapının boyutları değişkenler (örneğin; konsantrasyon, log C, log K ve yüzde toplam), türler (örneğin; CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_2) ve gözlemlerdir (örneğin; çalışma 1, çalışma 2, çalışma 3...). Türler vasıtasıyla değişkenlerin perspektifinden verilere bakarak, gözlemler atlanabilir. Alternatif olarak, gözlemler perspektifi vasıtasıyla değişkenlerden verilere bakılabilir. Son kombinasyon gözlemler perspektifi vasıtasıyla türlerden bakmak ve değişkenleri atlamak olabilir. Şekil 5.17’de üç boyutlu veri yapısı gösterilmiştir.



Şekil 5.17 Üç boyutlu veri yapısı (MINEQL+ yardım bölümü)

5.4.3 Çıktı Tipinin Seçilmesi

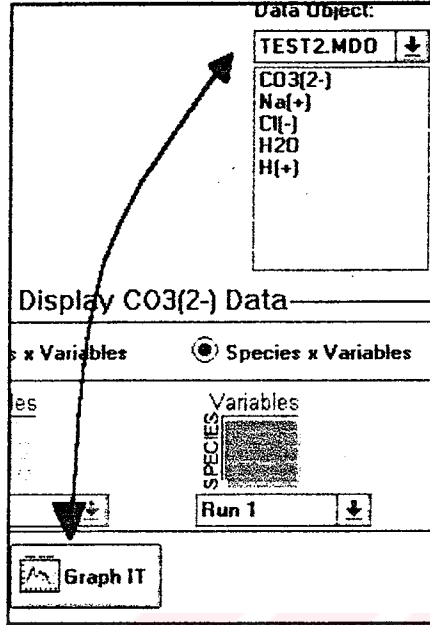
Çıktı yöneticisi (Output Manager) penceresinin sol üst köşesinde çıktı tipi (output type) için seçim tuşları grubu vardır. Bu grup, kullanıcının göstermek istediği çıktı tipini seçmesine izin verir. Bu seçimler grubu ekranın sol alt tarafındaki “View” tuşuyla ilişkilidir. “View” tuşu kullanılarak, çıktı tipi grubundan seçilen çıktının gösterilmesi sağlanır. Şekil 5.18’de çıktı tipinin seçilmesini sağlayan pencere gösterilmiştir.



Şekil 5.18 Çıktı tipinin gösterilmesi (MINEQL+ yardım bölümü)

Grafiksel verilere bakmak için ekranın altında bulunan “Graph IT” tuşu kullanılır. Bu tuş grafik yöneticisini (Graphics Manager) açacaktır ve bakılmak istenilen çıktıların grafiksel olarak görüntülenmesine izin verecektir. “Graph IT” tuşu ekranın üstünde listelenmiş veri nesnesi (data object) ile bağlantılıdır. Grafik yöneticisinin uygulamayı çalıştırmak için ihtiyaç

duyduğu tek şey, veri nesnesi (data object) isminin kullanılmasıdır. Şekil 5.19’da çıktıların grafiksel olarak bakmayı sağlayan pencere görülmektedir.



Şekil 5.19 Çıktıların grafiksel olarak bakılması (MINEQL+ yardım bölümü)

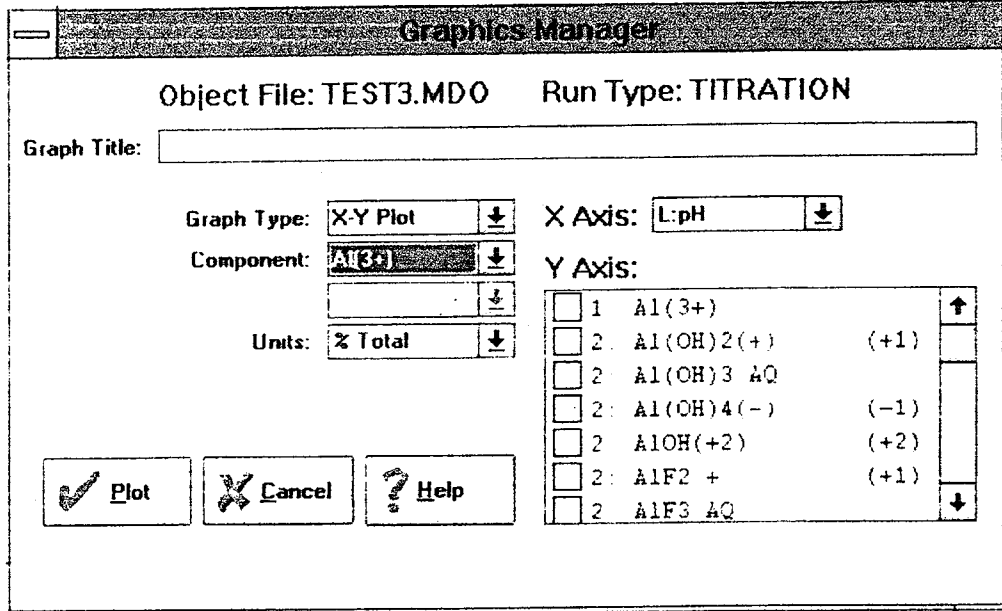
5.4.4 Çıktı Tipleri

Çıktı yöneticisinde (Output Manager) yer alan nümeriksel çıktıların 5 tipi bulunmaktadır:

- “Header”
- “Log”
- “MultiRun table”
- “Component groups”
- “Special reports”.

5.4.5 Grafik Yöneticisi

Grafik yöneticisine (Graphics Manager) çıktı yöneticisinde (Output Manager) yer alan “Graph IT” tuşundan girilir ve o anki MDO açılır. Şekil 5.20’de grafik yöneticisi penceresi görülmektedir.



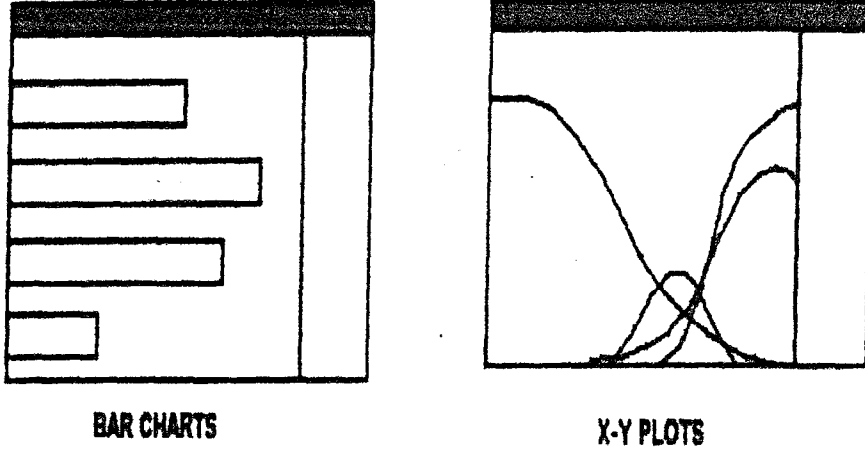
Şekil 5.20 Grafik yöneticisi penceresi (MINEQL+ yardım bölümü)

Veriler için hangi grafiklerin uygun olduğu hakkında tüm bilgi MDO içine konmuştur. MDO isminin ve çalıştırılan hesaplamaların tipinin bir özeti ekranın üst kısmında gösterilmiştir.

Ekranda grafiği oluşturmak üzere kullanılan 5 çeşit seçenek tuşu bulunmaktadır:

- Grafik tipi (Graph type); kullanıcının “bar chart” ve “x-y plots” tipi grafik seçenekleri arasında seçim yapmasına izin verir.
- Bileşen (Component) kutusu; o MDO da bulunan bileşen gruplarının tümünün bir listesidir. Bu listeden farklı bir bileşen seçildiğinde ekranın sağ tarafındaki pencere bu bileşen grubuyla ilgili kimyasal türleri yansıtmak için düzeltilecektir. Bunlar kullanıcının grafiği için y eksenini kapsayacaktır ve kullanıcının y ekseninde göstermek için bu listeden türler seçmesi gerekecektir. Maksimum 10 tür seçilebilir.
- Gözlem (Observation) kutusu, göstermek istenilen çalışmayı seçmeye izin verir. Bu seçenek “x-y plots” tipi grafik seçimi için aktif olmayacaktır.
- Birimler (Units) kutusu; kullanıcının y eksenini için birimler seçmesine izin verir. Bunlar konsantrasyon, log C, log K, ya da % toplam olabilir. “Bar chart” tipi grafik seçiminde bu seçenek aktif olmayacaktır.
- X-ekseni (X-axis) kutusu; kullanıcının çoklu çalışma dosyasında yer alan değişkenlerin tümünün bir listesidir. Bu seçenek “bar charts” tipi grafik seçildiğinde aktif olmayacaktır.

Grafiğin gösterilmesi için ekranın altındaki “Plot” tuşuna basılır. Şekil 5.21’de “bar charts” ve “x-y plots” tipi grafikler gösterilmiştir.

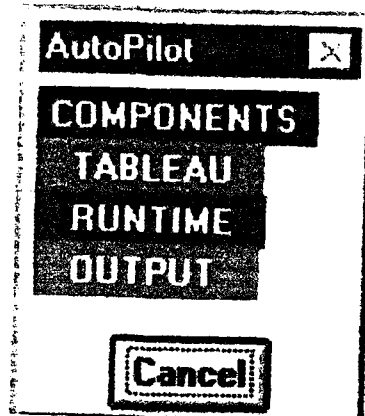


Şekil 5.21 “Bar charts” ve “x-y plots” tipi grafikler (MINEQL+ yardım bölümü)

5.5 Program Akışının Kontrol Edilmesi

5.5.1 Otomatik Pilotun Kullanımı

Otomatik pilot (AutoPilot), kullanıcının durumunu ve ilerleyişini problem çözme prosesi boyunca dikkatle izleyen bir araçtır. Kimyasal denge problemlerinin çözümü prosesi, kimyasal bileşenlerin seçimiyle başlayan ve çıktıların incelenmesiyle sona eren bir basamaklar dizisidir. “AutoPilot” bu diziyi anlar ve otomatik olarak o anki basamak sona erdiğinde, problem çözümünün sonraki basamağını başlatır. Şekil 5.22’de “AutoPilot” penceresi gösterilmiştir.



Şekil 5.22 AutoPilot penceresi (MINEQL+ yardım bölümü)

“AutoPilot”, programda herhangi bir noktada açılabilir ya da kapatılabilir. MINEQL+ programının çalışması için bu fonksiyonun açık olması gerekmemektedir. Bir uçaktaki otomatik pilota benzer olarak “AutoPilot”, belirli bir gidilecek yer ya da bitiş noktasına nesnelere getirmek için tasarlanır. Bununla beraber nesnelere yönünü kişinin kendisinin kontrol etmesi mümkündür.

“AutoPilot” fonksiyonunu açmak için “Model” menüsünden “AutoPilot” seçeneği seçilir. Herhangi bir noktada bunu kapatmak için “AutoPilot” penceresinin içinde yer alan “Cancel” tuşuna basılır.

“AutoPilot” basamakları şöyle sınıflandırılır:

- Bileşenler (Components)
- Tablo (Tableau)
- Çalışma Süresi (RunTime)
- Çıktı (Output)

Program vasıtasıyla, “AutoPilot” bu basamakların her biri boyunca ilerleyeceğini farz eder. Bununla beraber program akışı için kullanıcının kişisel tercihlerini MINEQL+ programına belirterek bu basamakların bazısını atlamak mümkündür.

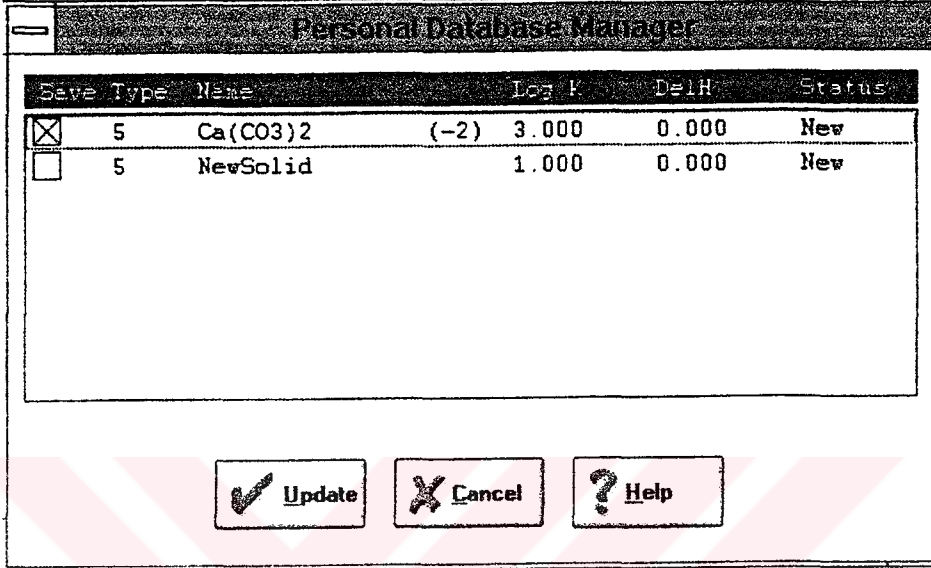
5.5.2 Çalışmanın Korunması

MINEQL+ için girdi verileri 2 farklı yol ile korunabilir. İlki, bütün problem grubunun korunmasıdır. Bu sayede reaksiyon verilerinin tümü, bileşenlerin konsantrasyonları, çalışma verileri saklanabilecektir. Eğer termodinamik veriler de herhangi bir değişiklik yapılacak olursa bu değişikliklerde korunacaktır. Bununla beraber termodinamik verilerdeki değişiklikler belirli problem grubu için lokal kalacaktır. Bu nedenle farklı bir problem grubunda yeni bir kimyasal tür kullanılmak istendiğinde MINEQL+ programındaki ikinci yaklaşımın kullanılması gerekecektir: kişisel termodinamik verilerin (personal thermodynamic data) korunması. Bu yöntem yeni reaksiyon verilerini ya da bir şekilde değiştirilmiş verileri korumaya izin verecektir. Herhangi bir problem grubunda sonradan kullanım için veriler düzeltilenilecektir.

5.5.2.1 Kişisel Termodinamik Verilerin Korunması

Yeni bir kimyasal tür girildiğinde ya da tablo penceresinde yer alan türlerin termodinamik verileri değiştirildiğinde MINEQL+ meydana gelen değişikliklerle ilgili not alır. Eğer bu

değişikliklerin korunması istenirse, bu sayede diğer problem gruplarında bu değişiklikler kullanılabilir. Bunun için "File" menüsündeki "Save New Thermo Data" seçeneğini kullanmak gerekir. Bu seçenek tüm yeni ya da o anki tabloda değiştirilmiş kimyasal türleri gösterecek kişisel veritabanı yöneticisini (Personal Database Manager) açacaktır. Şekil 5.23'de kişisel veritabanı yöneticisi penceresi görülmektedir.



Şekil 5.23 Kişisel veritabanı yöneticisi penceresi (MINEQL+ yardım bölümü)

Listeden korumak istenilen herhangi bir tür seçimli hale getirilir ve işlemi tamamlamak için "Update" tuşuna basılır. Bu işlem, tür verilerini kullanıcının kişisel termodinamik veri tabanında saklayacaktır.

5.5.2.2 Problem Gruplarının Korunması

Bir problem grubunun korunması oldukça kolaydır. "File" menüsünden "Save" ya da "Save As" tuşuna basılır. Bu bir pencere açacaktır. Bu pencere saklanan dosyanın adını ve yerini belirtmeye izin verecektir. Eğer tekrar "Save" seçeneği kullanılırsa dosya otomatik olarak dosya adı ve yeri için hatırlatma yapmadan korunacaktır. Daha sonra dosyayı düzeltmek için "File" menüsündeki "Open" seçeneği kullanılır. Tekrar bir pencere dosyayı bulmaya yardım etmek üzere görünecektir.

5.5.3 Tercihler Penceresi

Tercihler penceresinde yer alan seçenekler şunlardır:

Başlangıçta otomatik pilotun kullanılması (Use AutoPilot at start up): bu seçenek program tarafından açıktır. Bu seçenek bileşenlerin seçimini sağlayan pencerenin aktif olmasını sağlar.

Bu sayede MINEQL+ programının başlatıldığı her seferde yeni bir probleme başlanmak istenildiği farz edilir.

Yeni bir problemin başlatılmasından sonra otomatik pilotun kullanılması (Use the AutoPilot after opening new problem): eğer girdi verileri bir dosyada korunup, “File”/“Open” menüsü kullanılarak düzeltme yapılıyorsa bu seçenek açık olan “AutoPilot” seçimini başlatacaktır. Bu sayede bileşenlerin seçim penceresi adımı atlanacaktır.

Bileşenlerin seçimiyle devam edilmesi (Go to Select Components): bu fonksiyon her zaman açık olduğundan gerçekte bir seçenek değildir. Bununla beraber, termodinamik veri tabanlarının nasıl taranacağı ile ilişkili diğer iki seçenek bu kategoride yer almaktadır: “search default thermodynamic database” ve “search personal thermodynamic database”. “Default database” MINTEQA2 ve daha eski olan MINEQL veritabanını içerir. “Personal database” ise daha önce korunan ve tekrar kullanmak istenilen reaksiyon verilerini içermektedir. Kullanıcı bileşenlerin seçim penceresinde termodinamik veri taraması yaparken bu veri tabanlarının hiçbirini seçmeyebilir. Bunun dışında her ikisini birden veya sadece birini taramak için seçme şansı da vardır. Veri tabanlarının hiçbirini seçmezse, baştan itibaren yeni reaksiyon verileri girmesi gerekecektir. Eğer her iki veri tabanını seçerse, “personal database” seçeneğinin “default database” seçeneğinde yer alan reaksiyonların yerine geçeceği unutulmamalıdır.

Tablodaki verilere bakılması (View data in tableau): bu seçenek tüm reaksiyon verilerini gösterecek bir tablo penceresi açacaktır. Bu pencere içinde yeni reaksiyonların girilmesi, istenmeyen reaksiyonların silinmesi, reaksiyonların diğer tür tiplerine taşınması ya da önceden mevcut reaksiyonlara ait termodinamik değerlerin değiştirilmesi mümkündür. Ayrıca tüm kimyasal bileşenler için toplam konsantrasyonlar da girilebilir, bununla beraber bu amaç için tablonun kullanılması gerekmemektedir. Çalışma yöneticisinden (RunTime Manager) giriş yapılabilen hesaplama sihirbazı (Calculation Wizard) da bileşen toplam konsantrasyonlarını girmeye izin vermektedir. Böylece, eğer kullanıcı reaksiyon verilerine tekrar bakmak istemezse tablo penceresini tamamen atlayabilir. Eğer tablo penceresine bakmak isterse, başlangıçta hangi tür tipine bakmak istiyorsa seçebilir. Tablodan ayrıldığında “AutoPilot” bakılmak istenilen başka tür tipleri var olup olmadığını soracaktır.

Çalışma yöneticisi ile devam edilmesi (Go to RunTime Manager): Bileşenlerin seçimiyle devam edilmesi (Go to Select Components) seçeneği gibi bu seçenek de her zaman açıktır. Zaten bu seçenek çalıştırılmıyorsa, problem çözülemez. Bu seçeneğin sayesinde kullanıcı

bileşen toplam konsantrasyonlarının, pH'ın, "CO₂", "solids" ve "redox" seçeneklerinin girilebilmesini sağlayan hesaplama sihirbazını (Calculation Wizard) kullanabilecektir.

Çıktıya bakılması (View Output): bu seçeneğe çıktı yöneticisinden (Output Manager) girilir. Çıktı oluşturulduğunda problemin tekrar çalıştırılmasına gerek olmadan herhangi bir anda kullanılabilir. Çıktı yöneticisi; herhangi bir perspektiften (örneğin değişkenler vasıtasıyla gözlemler, değişkenler vasıtasıyla türler, ya da türlerin vasıtasıyla gözlemler), çıktıya bakmaya izin verir.

5.5.4 Özel Raporların Kullanılması

Özel raporlar (Special reports), MINEQL+ programında yeni bir özelliktir. Bu seçenek çizelgeler halinde bir dosyada korunabilen verileri derlemeye izin verir. 7 tane özel rapor tipi vardır:

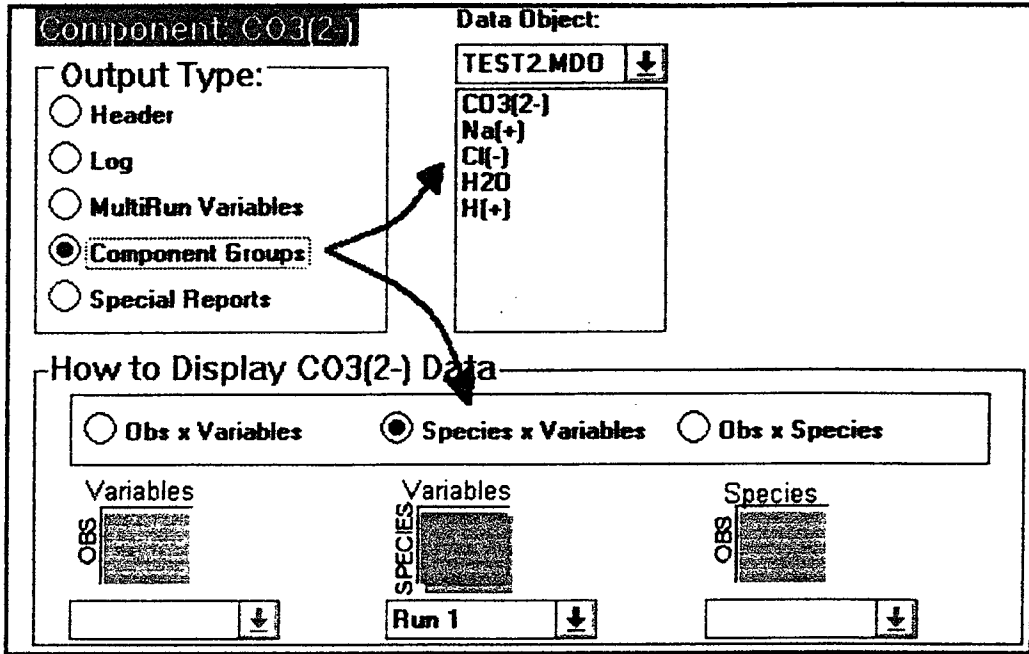
- Alkalinite raporu
- Toplam çözünmüş konsantrasyon raporu
- Toplam adsorblanmış konsantrasyon raporu
- Toplam çözünmüş-toplam adsorblanmış konsantrasyon raporu
- İyon dengesi raporu
- Doygunluk indeksi raporu
- Özet raporu.

Her rapor başlıkları altında yer alan anlatımlara sahiptir.

5.5.5 Bileşen Gruplarına Bakılması

Bileşen verilerine bakılması oldukça basittir. Her bileşen grubu; boyutları gözlemler, değişkenler ve türler olan bir veri küpü olarak düşünülebilir.

Bileşen grupları (Components Groups) seçim tuşu, çıktı yöneticisinde (Output Manager) yer alan iki farklı alanla bağlantılıdır. Şekil 5.24'te verilere bakmayı sağlayan pencere gözükmemektedir.



Şekil 5.24 Verilere bakılmasını sağlayan pencere (MINEQL+ yardım bölümü)

Kullanıcı ilk olarak hangi bileşeni görmek istiyorsa, onu seçmelidir. Bu ekranın ortasına yerleştirilmiş listeden bileşen seçilerek başlanır. Daha sonra, verilere hangi perspektiften bakılmak isteniyorsa o seçilmelidir. Bu perspektif seçeneklerini içeren kutu, sadece bileşen grupları (components groups) seçeneği seçildiğinde aktif olacaktır. Çizelgeler; gözlemler ile değişkenler, türler ile değişkenler ve gözlemler ile türler olarak görülebilir. Üç boyutun ikisini içeren bu perspektiflerden herhangi biri için kalan üçüncü boyutu belirtmek gerekecektir. Belirli bir perspektif seçildiğinde aktif hale gelecek kutular kullanılarak bu işlem yapılır. Örneğin; eğer “species by variables” perspektifi seçildiyse, hangi çalışmaya bakılmak istendiğini de çıktı yöneticisine (Output Manager) belirtmek gerekir ya da “observations by species” seçeneği seçildiğinde hangi değişkenlere bakılmak istendiğini seçmek gerekecektir.

6. KİMYASAL DENGE YAKLAŞIMI

Reaksiyonlarda genellikle reaktiflerin tamamı ürünlere dönüşmez. Fakat bu reaksiyonlarda, reaktiflerin ve ürünlerin konsantrasyon oranlarının sabit kaldığı bir kimyasal denge durumuna ulaşılır. Denge sabiti ifadeleri, denge durumunda reaktifler ile ürünlerin konsantrasyonları arasındaki cebirsel ilişkiyi gösterir. Diğer birçok kullanımları yanında denge sabiti ifadesinden, dengeye ulaşıldığında reaksiyona girmeden kalan reaktif miktarının neden olduğu hatada hesaplanabilir (Skoog vd., 1996).

6.1 Denge Durumu

Bir kimyasal dengeye ulaşma durumu, dengeye ulaşma yolundan bağımsızdır. Le Chatelier prensibine göre, denge halindeki bir sisteme uygulanan bir etki, sistemde bu etkiyi ortadan kaldıracak yönde kaymaya sebep olur.

Kimyasal denge, ileriye ve geriye doğru reaksiyon hızlarının eşit olduğu dinamik bir durumdur.

Kütle aktif etkisi, reaktif ve ürünlerden birinin konsantrasyonunun değişmesi sonucu ortaya çıkan denge durumundaki bir kaymadır.

Kimyasal reaksiyonlar denge durumunda da devam ederler. Ancak denge durumunda ileriye ve geriye doğru reaksiyonların hızları eşit olduğu için reaktif ve ürünlerin konsantrasyonları sabit kalır.

6.2 Denge Sabiti İfadeleri

Kimyasal denge ifadesini göstermek için aşağıdaki genel eşitlik yazılabilir:



Bu ifade de büyük harfler; reaksiyona giren bileşiklerin ve ürünlerin kimyasal formüllerini, küçük harfler ise; reaksiyonu denkleştirmek için yazılmış katsayıları göstermektedir.

Bu eşitliğe göre, “w” mol W ile “x” mol X reaksiyona girerek, “y” mol Y ve “z” mol Z oluşturmaktadır. Reaksiyonun denge sabiti ifadesi aşağıdaki gibi yazılır

$$K = \frac{[Y]^y[Z]^z}{[W]^w[X]^x} \quad (6.2)$$

Burada, parantezler içerisinde yazılan terimler tür çözülmüş bir tür ise molar konsantrasyon, tür bir gaz ise atm cinsinden kısmi basınçtır. Bu durumda parantezdeki terim yerine

(örneğin eşitlik (6.2)'deki (Z) yerine) P_Z^Z terimi kullanılır. Bu terim Z gazının atm olarak kısmi basıncını gösterir.

Eşitlik (6.2)'deki türlerden biri veya daha fazlası aşırı miktarda bulunan bir saf sıvı, saf katı veya çözücü ise denge sabiti ifadesinde bu türlerle ilgili herhangi bir terim bulunmaz. Örneğin eşitlik (6.1)'deki Z, çözücü olarak H_2O 'yu gösteriyorsa, denge sabiti ifadesi aşağıdaki gibi basitleşir:

$$K = \frac{[Y]^y}{[W]^w [X]^x} \quad (6.3)$$

K denge sabitinin sayısal değeri, sıcaklığa bağlıdır. Bu eşitlik yazılırken, ürünlerin konsantrasyonları daima paya, reaktiflerinki ise daima paydaya yazılır.

Eşitlik (6.2)'nin denge sabiti ifadesinin yaklaşık bir şekli olduğu unutulmamalıdır. Bu ifadenin doğru şekli aşağıdaki gibidir:

$$K = \frac{a_Y^y \cdot a_Z^z}{a_W^w \cdot a_X^x} \quad (6.4)$$

Burada, a_Y , a_Z , a_W ve a_X terimleri Y, Z, W ve X türlerinin aktiviteleridir.

6.3 Kalsiyum Fosfat Çözeltilerindeki Dengeler

Kalsiyum fosfatların çökme ve çözünme prosesleri, atık suların arıtılmaları ve özellikle fosforun geri kazanımı açısından büyük öneme sahiptir. Atık sudan fosforun geri kazanımı, sulu fosfat türlerinin katı hale dönüşümü ile gerçekleşir. Çözelti aşırı doygunluğuna bağlı olarak kalsiyum fosfatlar termodinamik açıdan kararsız amorf kalsiyum fosfattan başlayarak dikalsiyum fosfat dihidrat, oktakalsiyum fosfat ve en kararlı mineral fazı olan hidroksiapatit oluşturabilir.

Hidroksiapatit [$Ca_5(PO_4)_3OH$, HAP] fizyolojik şartlar altında en kararlı kalsiyum fosfat tuzudur. Hidroksiapatit insan vücudunun kemik ve diş gibi sert dokularının başlıca inorganik bileşenidir. Hidroksiapatit bazlı malzemeler biyouyumlu ve biyoaktif olmalarından dolayı; polimerler, seramikler ve metaller gibi diğer implant malzemelere göre önemli avantajlar sunarlar. Bunlar insan ve hayvanların kemiklerine implante edildikleri zaman hiçbir şekilde bağışıklık sistemlerine etki etmezler ve toksik de değildirler. Hidroksiapatitin zayıf mekanik özelliklerinden dolayı saf hidroksiapatit bazlı malzemeler sadece ufak, yük taşımayan implantlar, tozlar olarak ve kaplama amaçlı kullanılabilir.

Kalsiyum fosfat çözeltilerinde olması muhtemel dengeler aşağıdaki gibidir (Koutsoukos, 1980):



Çözeltideki serbest konsantrasyonlar, kütle denkleği denklemlerinden hesaplanır:

$$T_{Ca} = [Ca^{+2}] + [CaH_2PO_4^+] + [CaHPO_4^0] + [CaPO_4^-] + [CaOH^+] \quad (6.14)$$

$$T_P = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{-2}] + [PO_4^{-3}] + [CaH_2PO_4^+] + [CaHPO_4^0] + [CaPO_4^-] \quad (6.15)$$

$$T_M = [M^{+2}] + [MH_2PO_4^+] + [MHPO_4^0] + [MPO_4^-] + [MOH^+] \quad (6.16)$$

Burada T_{Ca} , toplam kalsiyum iyonu konsantrasyonunu; T_P , toplam fosfat iyonu konsantrasyonunu; T_M ise çözeltide inhibitör olarak metal bulunması halinde iki değerli metal iyonu konsantrasyonunu ifade etmektedir.

Hidroksiapatit için termodinamik çözünürlük çarpımı (thermodynamic solubility product), K_{sp} , ifadesi aşağıdaki gibidir:

$$K_{sp} = [Ca^{+2}]_{eq}^5 \cdot [PO_4^{-3}]_{eq}^3 \cdot [OH^-]_{eq} \cdot f_2^5 \cdot f_3^3 \cdot f_1 \quad (6.17)$$

Burada eq alt simgesi denge halini ifade etmektedir. f_z , z değerli iyonun aktivite katsayısıdır.

Bu ifade şöyle de yazılabilir:

$$K_{sp} = a_{Ca(s)}^5 \cdot a_{PO_4(s)}^3 \cdot a_{OH(s)} \quad (6.18)$$

Burada a_i , i türünün aktivitesidir. Aktivite ifadesi aşağıdaki denklemle verilmektedir:

$$a_i = f_z \cdot c_i \quad (6.19)$$

Burada,

a_i = i türünün aktivitesi,

f_z = z değerli iyonun aktivite katsayısı,

c_i = i türünün molar konsantrasyonu.

Hidroksiapatitin iyonik çarpım (ionic product), IP ifadesi ise şöyle verilmektedir:

$$IP = a_{Ca^{+2}(aq)}^5 \cdot a_{PO_4^{-3}(aq)}^3 \cdot a_{OH^-(aq)} = [Ca^{+2}]_t^5 \cdot [PO_4^{-3}]_t^3 \cdot [OH^-]_t \cdot f_2^5 \cdot f_3^3 \cdot f_1 \quad (6.20)$$

Burada t alt simgesi, herhangi bir t anını ifade etmektedir.

z değerli iyonların aktivite katsayıları, f_z Debye-Huckel denkleminin genişletilmiş formundan bulunur (Sheehan, 1981):

$$-\log f_z = Az^2 \left[\frac{I^{1/2}}{(1 + I^{1/2})} - 0.3I \right] \quad (6.21)$$

Burada,

I = iyonik kuvvet,

f_z = z değerli iyonun aktivite katsayısı,

z = iyonun değerliği,

A = Debye Huckel parametresi.

İyonik kuvvet, I denklem (6.22)'den hesaplanabilir:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i (z_i)^2 \quad (6.22)$$

Burada,

c_i = iyonik i türünün konsantrasyonu,

z_i = iyonik i türünün yükü.

Aşırı doygun çözeltilerden mineral oluşması için gerekli sürücü güç olan Gibbs serbest enerjisindeki (Gibbs free energy) değişim, ΔG aşağıdaki denklemle verilmektedir:

$$\Delta G = -\frac{1}{\nu} R.T. \ln \left(\frac{IP}{K_{sp}} \right) \quad (6.23)$$

Burada;

ν = mineraldeki toplam iyon sayısı,

IP = iyonik çarpım,

K_{sp} = termodinamik çözünürlük çarpımı,

R = gaz sabiti = 8.314 J/mol.K,

T = mutlak sıcaklık (K).

Bu eşitlik hidroksiapatit (HAP) minerali için (6.24)'deki gibi ifade edilir:

$$\Delta G = -\frac{1}{9} \cdot R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{IP}{K_{sp}} \right) \quad (6.24)$$

(6.24) denkleminde kullanılan 9 rakamı, HAP'daki iyon sayısını ifade etmektedir.

Çözelti aşırı doygunluğu, Ω aşağıdaki denklemle verilmektedir:

$$\Omega = \frac{IP}{K_{sp}} \quad (6.25)$$

Doygunluk indeksi, SI ifadesi denklem (6.26) ile verilmiştir:

$$SI = \log \Omega = \log \left(\frac{IP}{K_{sp}} \right) \quad (6.26)$$

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

Herhangi bir mineral için relatif aşırı doygunluk değeri, σ denklem (6.27) ile verilmektedir:

$$\sigma = \frac{[IP^{1/\nu} - (K_{sp})^{1/\nu}]}{(K_{sp})^{1/\nu}} = \Omega^{1/\nu} - 1 \quad (6.27)$$

Burada ν , mineraldeki toplam iyon sayısıdır. HAP minerali için bu eşitlik (6.28)'deki gibidir:

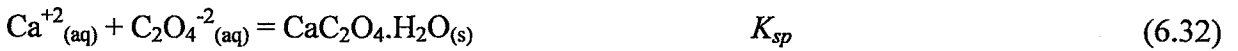
$$\sigma = \frac{[IP^{1/9} - (K_{sp})^{1/9}]}{(K_{sp})^{1/9}} = \Omega^{1/9} - 1 \quad (6.28)$$

6.4 Kalsiyum Oksalat Çözeltilerindeki Dengeler

Kalsiyum oksalat (CaC_2O_4), bitkilerde, hayvanlarda, kayalarda, toprakta bulunan bir tuzdur. CaC_2O_4 idrarın normal bileşenlerindedir. Kalsiyum oksalatın üç hidrat şekli bilinmektedir; monohidrat ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, COM), dihidrat ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, COD) ve trihidrat ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, COT).

Kalsiyum oksalat monohidrat (COM) birçok şeker fabrikasındaki evaporatörlerde, borularda kabuk oluşturan başlıca komponent olarak bilinmektedir. Evaporatörlerde yapılan derişiklendirme işlemi esnasında bu bileşenin oluşumu, evaporatörün ısı transfer katsayısını düşürür. Bu meydana gelen sert ve yoğun tortuların giderilmesi için kullanılan yöntemler pahalı ve etkisizdir. Bunların dışında CaC_2O_4 böbrek taşlarında en yaygın bulunan bileşiktir, gelişmekte olan ülkelerde nüfusun %10'un da görülmektedir. Kalsiyum oksalat geniş pH aralıklarında çözünmezdir. Ayrıca idrardaki konsantrasyonu her zaman doygunluk noktasının üzerindedir. Sonuç olarak kalsiyum oksalat taşlarının tedavisi güç bir süreçtir. Bu alandaki araştırmaların çoğu, bu bileşiklerin kristalizasyonunu geciktiren ya da tamamen önleyen maddeler ile ilgili çalışmaları kapsamaktadır. Bu maddeler inhibitör olarak adlandırılmaktadır. Birçok kristalizasyon tekniği bu çalışmalarda kullanılmaktadır.

Kalsiyum oksalat çözeltilerinde olması muhtemel dengeler aşağıdaki gibidir (Grases, 1989c):



Kalsiyum oksalat için termodinamik çözünürlük çarpımı, K_{sp} ifadesi aşağıdaki gibidir:

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{+2}]_{eq} \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{-2}]_{eq} \cdot f_2^2 \quad (6.33)$$

Burada f_z , z değerli iyonun aktivite katsayısıdır, eq alt simgesi ise denge durumunu ifade etmektedir.

Kalsiyum oksalat (CaOx) için iyonik çarpım, IP ifadesi ise şöyle verilmektedir (Bouropoulos, 2004):

$$IP = a_{\text{Ca}^{+2}(\text{aq})} \cdot a_{\text{C}_2\text{O}_4^{-2}(\text{aq})} = [\text{Ca}^{+2}]_t \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{-2}]_t \cdot f_2^2 \quad (6.34)$$

Burada a_i , i türünün aktivitesidir, t alt simgesi ise herhangi bir t zamanını göstermektedir.

Daha önce (6.23) genel denklemi ile verilen kristal büyüme prosesi için sürücü güç olan aşırı doymun çözeltiden doymun çözeltiliye transfer için gerekli Gibbs serbest enerjisindeki değişim, ΔG CaOx minerali için aşağıdaki ifadeyle tanımlanır:

$$\Delta G = -\frac{1}{2} \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{IP}{K_{sp}}\right) = -\frac{1}{2} \cdot R \cdot T \cdot \ln(\Omega) \quad (6.35)$$

Eşitlik (6.35)'deki 2 rakamı CaOx'daki iyon sayısını, Ω sembolü ise çözeltili aşırı doymunluğunu belirtmektedir.

Daha önce (6.27) genel denklemi ile verilen relatif aşırı doymunluk, σ ifadesi CaOx minerali için aşağıdaki gibidir:

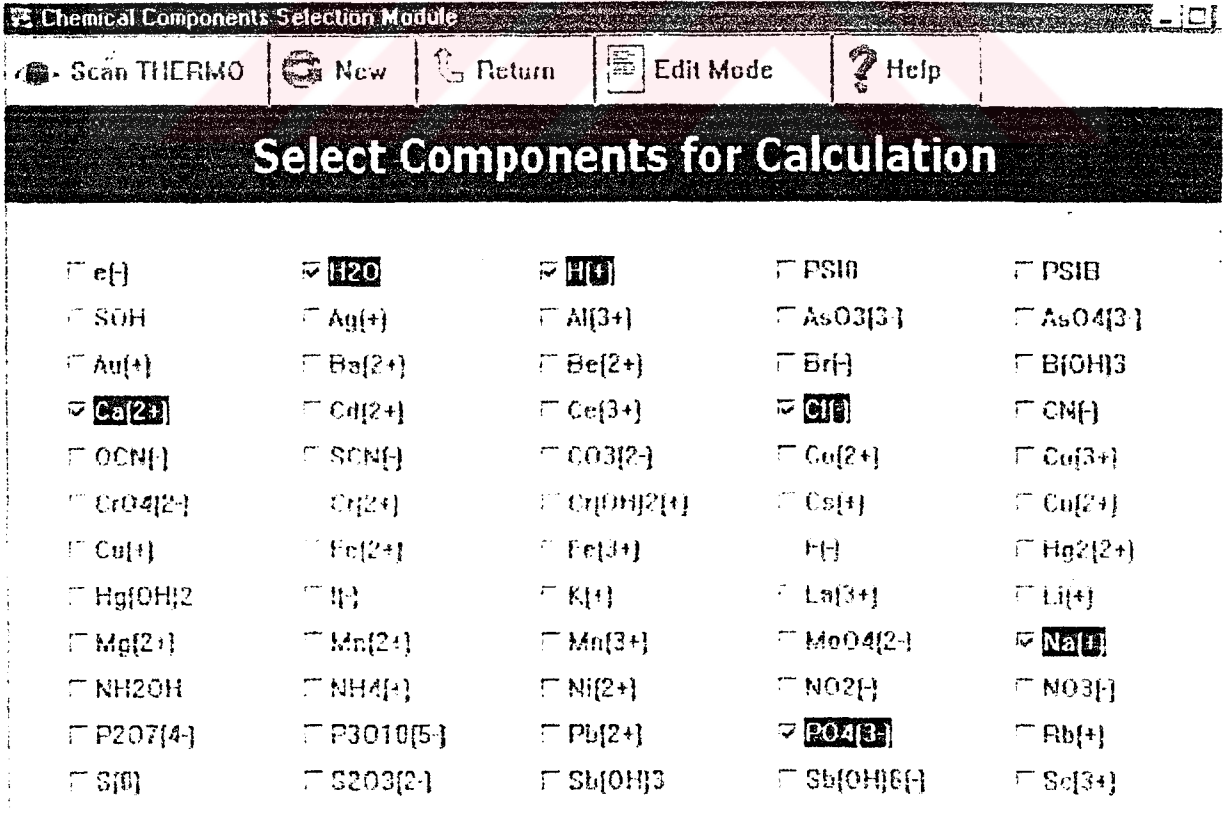
$$\sigma = \frac{[IP^{1/2} - (K_{sp})^{1/2}]}{(K_{sp})^{1/2}} = \Omega^{1/2} - 1 \quad (6.36)$$

7. PROGRAM UYGULAMALARI

7.1 Hidroksiapatit için Program Uygulaması

Bu bölümde lizin (lysine) varlığında HAP aşısı (seed) kristalleri üzerinde HAP kristalizasyonunun incelendiği çalışmadaki (Koutsopoulos ve Dalas, 2000) S-487 nolu deney için yapılan program uygulamasına yer verilmiştir. Bu deneyde kalsiyum iyon konsantrasyonunun fosfat iyon konsantrasyonuna oranı, $T_{Ca}/T_P = 1.67$; çözelti içerisindeki toplam kalsiyum konsantrasyonu, $T_{Ca} = 0.25$ mM; inert elektrolit NaCl'in konsantrasyonu, $T_{NaCl} = 0.15$ M, inhibitör olarak kullanılan toplam lizin (lysine) konsantrasyonu $T_{Lysine} = 0.273$ mM'dir. Deney $pH = 7.4$ ve $T = 37^\circ C$ de gerçekleştirilmiştir.

Program başlatıldığında ekrana gelecek ilk pencere, sistemde var olan kimyasal bileşenlerin seçimine izin verecek olan kimyasal bileşenlerin seçim modülü penceresidir. H_2O ve H^+ bileşenleri her zaman program tarafından otomatik olarak seçilirler. Bunlara ek olarak sistemde mevcut olan diğer bileşenlerde (Ca^{+2} , PO_4^{-3} , Na^+ , Cl^- , lizin) seçildikten sonra yapılması gereken ekranın üst kısmında yer alan "Scan Thermo" tuşuna basmaktır. Şekil 7.1'de kimyasal bileşenlerin seçim modülü penceresi görülmektedir.



Şekil 7.1 Kimyasal bileşenlerin seçim modülü penceresi (MINEQL+ programı)

“Scan Thermo” tuşuna basarak termodinamik veritabanının taranması sağlandıktan sonra ekrana sulu türleri içeren stokiyometrik bir tablo gelir. Bu tablo sistemimizde olabilecek çözülmüş türleri göstermektedir. Bu tablonun görünüşü Şekil 7.2’de verilmiştir.

Type II Aqueous Species											
Insert		Delete		Move		Close		Wizard		Help	
Name		H2O	H(+)	Ca(2+)	Log K	Delta H					
CaOH +	(+)	1	-1	1	-12.598	14.535					
CaHPO4 AQ		0	1	1	15.085	-0.22000					
H2PO4 -	(-)	0	2	0	19.552	-4.5200					
HPO4 -2	(-)	0	1	0	12.346	-2.8300					
H3PO4		0	3	0	21.710	6.0000					
HLYS		0	1	0	10.800	6.0000					
H3LYS	(+)	0	3	0	21.700	6.0000					
H2LYS	(+)	0	2	0	13.200	6.0000					
CaH2PO4	(+)	0	2	1	20.960	-1.1200					
CaPO4	(-)	0	0	1	6.4600	3.1000					
Total Conc. (M)		1.000E-12	0.000E+00	2.500E-04							

Şekil 7.2 Çözülmüş türleri içeren tablo (MINEQL+ programı)

Bu tabloda yer alan bir reaksiyon diğer bir tür tipine taşınabilir veya başka bir tür tipindeki reaksiyon bu tabloya yollanabilir. Yani kullanıcının kendi sisteminde göz önüne aldığı dengelere bağlı olarak bu tablo istenilen şekilde düzenlenebilir. Bu çalışma için hesaba katılmayan türler tablosunda yer alan $\text{CaH}_2\text{PO}_4^{+1}$ ve CaPO_4^{-1} türleri, kalsiyum fosfat çözeltilerindeki dengeler göz önüne alınarak “Move” tuşu yardımıyla bu tabloya taşınmıştır. Bu aşamadan sonra yapılması gereken deneysel şartların girilmesidir. Bunun için “Wizard” tuşuna basılır ve ekrana bileşenlerin konsantrasyonlarını girmeye yarayan bir pencere gelir. Bu pencerede yer alan her bileşenin kendine ait kutucuğuna konsantrasyon değerleri girilir. Bu değerler girildikten sonra pencerenin görünümü Şekil 7.3’deki gibidir.

Bir sonraki aşama pH değerinin girilmesidir. Bunun için hesaplama sihirbazı penceresindeki pH tuşuna basılır. Bu çalışma için pH sabit ve belirli olduğundan, pH değeri olan 7.4 kendi değer kutusuna girilir. pH girilmesi adımına ait pencere ise Şekil 7.4’de görüldüğü gibidir.

Calculation Wizard

OK Cancel Help

Totals pH CO2 Solids Mover Redox

Component	Total C (M):
Ca ²⁺	2.500E-04
Cl ⁻	1.500E-01
Na ⁺	1.500E-01
PO ₄ ³⁻	1.500E-04
LYS ⁻	2.730E-04

Şekil 7.3 Konsantrasyon değerlerinin girilmesi (MINEQL+ yardım bölümü)

Calculation Wizard

OK Cancel Help

Totals pH CO2 Solids Mover Redox

Calculation Type:

pH is supplied by user:

pH is calculated by MINEQL+

pH Value:

Şekil 7.4 pH değerinin girilmesi (MINEQL+ programı)

Bir sonraki aşamada hesaplama sihirbazı penceresinde yer alan “Solids Mover” tuşu kullanılarak hesaba katılmak istenilmeyen katılar, hesaba katılmayan türler tablosuna gönderilir. Bu işlem yapıldıktan sonra hesaba katılmayan türleri içeren pencere Şekil 7.5’deki gibi görünecektir.

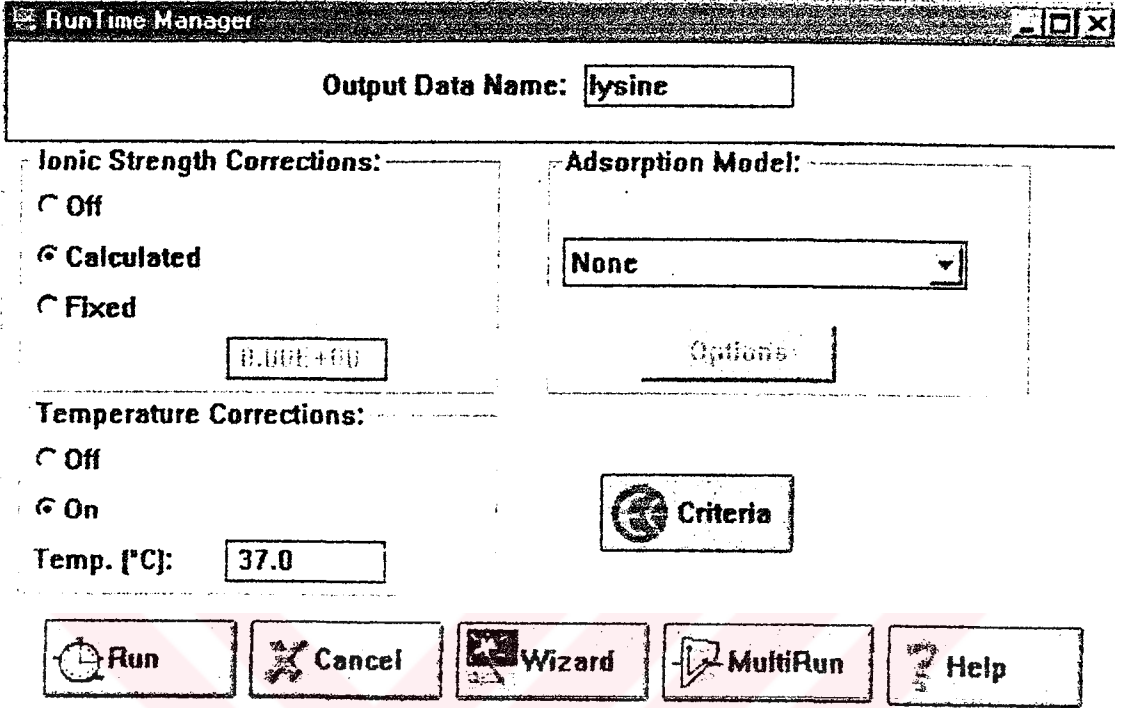
Type VI - Species Not Included					
Insert	Delete	Move	Close	Wizard	Help
Name	H2O	H(+)	Ca[2+]	Log K	Delta
Ca(OH) ₂ (PO ₄) ₂	3	5	1	48.570	0.00
Ca ₂ OHPO ₄	1	-1	2	25.350	0.00
NaHPO ₄	0	1	0	13.200	0.00
Ca ₂ Cl ₂ PO ₄	0	0	2	18.640	0.00
Ca ₅ Cl ₂ (PO ₄) ₃	0	0	5	43.860	0.00
Ca ₃ (PO ₄) ₂	0	0	3	28.920	0.00
LIME	1	-2	1	-32.797	46.2
PORTLANDITE	2	-2	1	-22.675	30.6
Ca ₃ OH ₂ (PO ₄) ₃	1	-1	5	44.200	25.8
CaHPO ₄	0	1	1	19.250	0.00
Ca ₄ H ₂ (PO ₄) ₃	0	1	4	46.900	0.00
HALITE	0	0	0	-1.5820	-0.91
Total Conc. (M) →	1.000E-16	0.000E+00	2.500E-04		

Şekil 7.5 Hesaba katılmayan türleri içeren tablo (MINEQL+ programı)

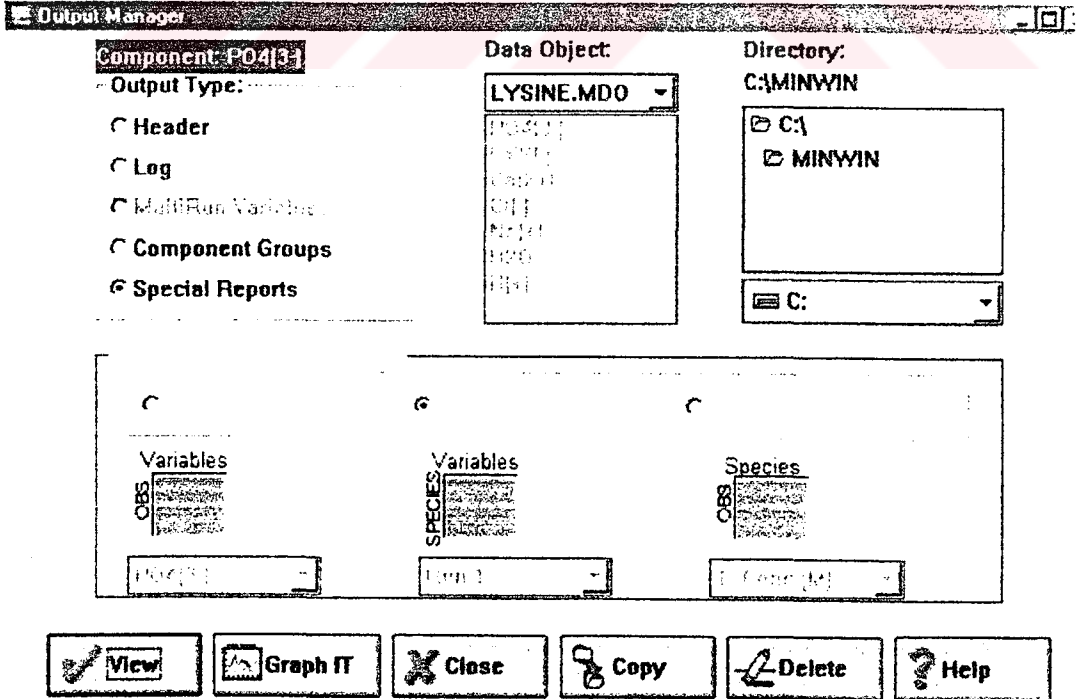
Bütün bu aşamalardan sonra program başka bakılması veya düzenlenmesi istenilen tür tablosu olup olmadığını soracaktır. Eğer başka bir düzenleme yapılmak istenmiyorsa, “Cancel” tuşuna basarak buradan çıkılır. Ekranı çalışma yöneticisi penceresi gelecektir. Bu pencerede yer alan iyonik kuvvet hesaplanmasıyla ilgili seçeneklerden “Calculated” seçeneği, sıcaklık ayarlamalarıyla ilgili seçeneklerden ise “On” seçeneği seçilir ve sıcaklık değeri olan 37°C girilir. Son olarak çalışma için çıktı ismi girilir ve “Run” tuşuna basılır. Burada uygulaması yapılan çalışma için çıktı ismi olarak lysine girilmiştir. İyonik kuvvet ve sıcaklıkla ilgili seçeneklerin girilmesini sağlayan çalışma yöneticisi penceresi Şekil 7.6’daki gibi görünecektir.

“Run” tuşuna basılarak program çalıştırdıktan sonra ekrana çıktı yöneticisi penceresi gelecektir. Bu pencerede yer alan seçenekler yardımıyla istenilen tipte çıktılara

bakılabilmektedir. Bu pencere Şekil 7.7’de gösterilmiştir . Bu uygulamaya ait çıktılar Ek 2’de verilmiştir.



Şekil 7.6 İyonik kuvvet ve sıcaklıkla ilgili seçeneklerin girilmesi (MINEQL+ programı)



Şekil 7.7 Çıktı tiplerine bakılması (MINEQL+ programı)

7.2 Kalsiyum Oksalat için Program Uygulaması

Bu bölümde sitrat (citrate) varlığında kalsiyum oksalat kristali oluşumu çalışmasına (Grases vd., 1988) ait bir deney için program uygulaması yer almaktadır. Bu deneyde çözelti içerisindeki toplam kalsiyum konsantrasyonu, $T_{Ca}=0.227$ mM; toplam oksalat konsantrasyonu, $T_{OX}=0.726$ mM; inhibitör olarak kullanılan sitrat (citrate) konsantrasyonu, $T_{citrate}=0.17$ mM; iyonik kuvvet, $I=0.15$ M'dır. Deney $pH=5.8$ ve $T=28^{\circ}C$ 'de gerçekleştirilmiştir.

Hidroksiapatit (HAP) için yapılan uygulamada olduğu gibi programın başlatılmasıyla ekrana gelecek ilk pencere bileşenlerin seçimine izin veren penceredir. HAP için yapılan uygulamadan farklı olarak kalsiyum oksalat için olan bu uygulamada, program listesinde yer almayan $C_2O_4^{2-}$ bileşeni bu bileşen listesine eklenmelidir. Bölüm 5.1.5'de anlatıldığı gibi bunun için öncelikle "Edit Mode" tuşuna basılır, listeden tanımlanması istenilen bir "NULL" türü seçilir, bu bileşen için istenilen bilgiler girilir ve "Select Mode" tuşuna basılarak bu işlem sona erdirilir. "Scan Thermo" tuşuna basılarak programın olabilecek türleri gösteren tabloyu oluşturması sağlanır. Bu çözünen türleri gösteren tabloda sonradan eklenen $C_2O_4^{2-}$ bileşenine dayalı türler yer almayacaktır. Bu bileşene dayalı olan türleri ve termodinamik değerleri dışarıdan girmek gerekecektir. Bunun için çözünen türleri gösteren tabloya CaC_2O_4 çözünmüş türü ve enterpolasyon ile bulunan (Grases vd., 1989c) onun $28^{\circ}C$ 'daki logK değeri 3.2070 girilir. Bu işlem yapıldıktan sonra HAP uygulamasında olduğu gibi hesaplama sihirbazı vasıtasıyla konsantrasyon değerleri ve pH değeri girilir. Bu aşamada çözünmüş türleri gösteren pencere Şekil 7.8'deki gibi görülecektir.

Type II - Aqueous Species							
		Insert	Delete	Move	Close	Wizard	Help
Name		H2O	H(+)	Ca(2+)	Log K	Delta	
OH-	(-)	1	-1	0	-13.998	13.998	
CaOH+	(+)	1	-1	1	-12.598	14.598	
CaCITRATEH2	(+)	0	2	1	1.2900		
CaCITRATEH		0	1	1	2.0200		
CITRATEH2	(-)	0	2	0	11.050		
CITRATEH	(-)	0	1	0	6.3900		
CITRATEH2		0	2	0	14.180		
CaCITRATE	(-)	0	0	1	4.7200		
Total Conc. (M) ->		1.000E-18	0.000E+00	2.270E-04			

Şekil 7.8 Kalsiyum oksalat çözeltisinde yer alan çözünmüş türler (MINEQL+ programı)

HAP uygulamasında olduğu gibi bu uygulamada da çözülmüş katılar (dissolved solids) penceresinde yer alan katılar “Solids Mover” tuşuyla hesaba katılmayan türlere gönderilir. Sonradan eklenen $C_2O_4^{2-}$ bileşenine dayalı olarak katı CaC_2O_4 türü ve onun 8.6720 olan $\log K_{sp}$ değeri de hesaba katılmayan türler tablosuna eklenir. Bu noktada hesaba katılmayan türler tablosu Şekil 7.9’daki gibi görünecektir.

Name	H2O	H(+)	Ca(2+)	Log K	Delta H
CaC2O4	1	0	1	-8.6720	0.0000
LIME	1	-2	1	-32.797	46.265
PORTLANDITE	2	-2	1	-22.675	30.650
Total Conc. [M] ->	1.000E-16	0.000E+00	2.270E-04		

Şekil 7.9 Kalsiyum oksalat çözeltisi için hesaba katılmayan türler tablosu (MINEQL+ programı)

Buradan sonraki aşamalar HAP uygulamasındaki gibidir. Çalışma yöneticisi penceresinde belli olan iyonik kuvvet değeri 0.15 M ve sıcaklık değeri 28 °C girilir, “Run” tuşu ile program çalıştırılır. Ekranı gelecek çıktı yöneticisinden istenilen çıktı tipleri görüntülenebilir. Bu çalışmaya ait program çıktıları Ek 3’de verilmiştir.

8. SONUÇ VE TARTIŞMA

Hidroksiapatit (HAP) ve kalsiyum oksalat (CaOx) için literatürden alınan deneysel şartlar ve MINEQL+ programının çalıştırılmasıyla elde edilen sonuçlar Çizelge 8.1-8.12'de verilmiştir. Bulunan parametrelerde ilgili çalışmaya ait sonuçlar için “ç” alt simgesi, program tarafından bulunan sonuçlar için “p” alt simgesi kullanılmıştır. ΔG_p , Ω_p ve σ_p değerleri program tarafından bulunan SI_p değeri yardımıyla kalsiyum fosfat çözeltileri için sırasıyla (6.24), (6.26) ve (6.28) eşitliklerinden, kalsiyum oksalat çözeltileri için sırasıyla (6.35), (6.26) ve (6.36) eşitliklerinden hesaplanmıştır.

Koutsoukos (1980) tarafından yapılan, inhibitör yokluğunda HAP kristal büyümesi ile ilgili çalışmalar Çizelge 8.1'de verilmiştir. Bu çalışmaya ait sonuçlar ile MINEQL+ programı tarafından bulunan sonuçların karşılaştırılması ise Çizelge 8.2'de yapılmıştır.

Çizelge 8.1 İnhibitör yokluğunda HAP kristal büyümesine ait deneysel şartlar (Koutsoukos, 1980)

Deney No	T _{Ca} mM	T _P mM	T _{K+} mM	T _{Cl-} mM	pH
176	2.7	1.6	19.84	23.4	6.0
167	2.9	1.7	23.05	25.1	6.0
164	4.0	2.4	18.49	21.3	6.0
165	4.5	2.7	18.12	24.00	6.0
162	1.3	0.8	9.67	11.3	6.5
160	1.6	1.0	11.92	13.9	6.5
156	1.9	1.1	14.16	16.5	6.5
201	0.5	0.3	3.79	4.3	7.0
198	0.9	0.5	6.45	7.4	7.0
112	0.3	0.2	1.51	1.8	7.4
110	0.5	0.3	3.85	4.3	7.4
77	0.15	0.09	2.19	2.3	8.5
80	0.25	0.15	2.32	2.5	8.5

Çizelge 8.2 İnhibitör yokluğunda HAP kristal büyümesi çalışmasına ait sonuçlar (Koutsoukos, 1980) ile MINEQL+ programı yardımıyla bulunan sonuçların karşılaştırılması

Deney No	$I_{\text{ç}}$ mM	I_{p} mM	$(\text{Ca}^{2+})_{\text{ç}}$ mM	$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{p}}$ mM	$\sigma_{\text{ç}}$	σ_{p}	SI_{p}	Ω_{p}
176	27.76	27.76	1.340	2.57	3.510	3.523	5.899	7.925×10^5
167	29.80	30.66	1.410	2.75	2.596	3.7327	6.076	11.912×10^5
164	27.62	28.82	1.951	3.72	5.252	5.2613	7.170	147.91×10^5
165	31.04	31.04	2.122	4.16	5.988	5.8391	7.515	327.34×10^5
162	13.55	13.59	0.763	1.23	3.442	4.9247	6.954	89.95×10^5
160	16.66	16.72	0.902	1.5	5.948	5.9253	7.564	366.43×10^5
156	19.77	19.77	1.008	1.77	6.834	6.6618	7.959	909.91×10^5
201	5.340	5.331	0.345	0.475	5.206	4.9186	6.950	89.125×10^5
198	9.05	9.153	0.528	0.839	10.217	7.9857	8.582	381.94×10^6
112	2.32	2.500	0.192	0.283	5.249	6.0559	7.637	43.35×10^6
110	5.43	5.419	0.337	0.466	9.354	8.8628	8.946	883.08×10^6
77	2.690	2.689	0.111	0.140	12.270	11.5282	9.881	760.326×10^7
80	3.110	3.12	0.176	0.227	18.822	17.7547	11.458	2.870×10^{11}

Çizelge 8.2’de görüldüğü gibi program tarafından hesaplanan değerler, çalışmada (Koutsoukos, 1980) verilen farklı bir bilgisayar programı ile hesaplanmış sonuçlara yakın bulunmuştur. Burada, (Ca^{2+}) kalsiyum iyonunun aktivitesini ifade etmektedir. Deney 176 ve 156 için programın hesapladığı iyonik kuvvet değerleri çalışmada verilen iyonik kuvvet değerleriyle aynıdır. Bunun dışında relatif aşırı doygunluk değerleri de kabul edilebilecek oranda deneysel çalışmaya yakın bulunmuştur.

Koutsoukos (1980) tarafından, magnezyum varlığında HAP aş (seed) kristalleri üzerinde HAP kristal büyümesi çalışılmıştır. Çizelge 8.3’de bu çalışmaya ait deneysel şartlar ve sonuçlar verilmiş, MINEQL+ programı tarafından bulunan sonuçlarla karşılaştırma yapılmıştır. Bu çalışmaya ait sonuçları belirtmede “ç” alt simgesi, programa ait sonuçları belirtmede “p” alt simgesi kullanılmıştır.

Çizelge 8.3 Magnezyum varlığında HAP aşısı (seed) kristalleri üzerinde HAP kristal büyümesi çalışmasına ait deneysel şartlar, sonuçlar (Koutsoukos, 1980) ve bu sonuçların program yardımıyla bulunan sonuçlarla karşılaştırılması ($T_{Ca}=0.3$ mM, $T_P=0.18$ mM, $T_{KCl}=2.0$ mM, pH=8.5, $T=37^\circ\text{C}$).

Deney No	T_{Mg}^{2+} mM	I_c mM	I_p mM	ΔG_c kJ/mol	ΔG_p kJ/mol	SI_p	Ω_p	σ_p
81	0.0	3.32	2.833	-8.06	-7.9475	12.047	1.114×10^{12}	20.800
101	1×10^{-5}	3.32	2.833	-8.06	-7.9475	12.047	1.114×10^{12}	20.800
103	1.4×10^{-3}	3.33	2.836	-8.06	-7.9469	12.046	1.111×10^{12}	20.799
105	3.5×10^{-3}	3.33	2.839	-8.06	-7.9449	12.043	1.104×10^{12}	20.782
102	1.8×10^{-1}	3.84	3.126	-7.99	-7.8334	11.874	7.48×10^{11}	19.860
104	1.0	6.20	4.598	-7.72	-7.4217	11.250	1.778×10^{11}	16.780

Çizelge 8.3'de görüldüğü gibi MINEQL+ programı tarafından bulunan ΔG değerleri çalışmaya (Koutsoukos, 1980) ait başka bir program ile hesaplanmış sonuçlarla yakınlık göstermektedir. Bu sonuçlara göre ΔG değerleri magnezyumun ilk dört konsantrasyon değeri için bir değişim göstermemekte, yüksek magnezyum konsantrasyonuna sahip 102 ve 104 numaralı deneylerde ise azalma göstermektedir.

Koutsoukos (1980) tarafından stronsiyum varlığında HAP aşısı (seed) kristalleri üzerinde HAP kristalizasyonu çalışılmıştır. Çizelge 8.4'de bu çalışmaya ait deneysel şartlar ve sonuçlar verilmiş, MINEQL+ programı tarafından bulunan sonuçlarla karşılaştırma yapılmıştır.

Çizelge 8.4 Stronsiyum varlığında HAP aşısı (seed) kristalleri üzerinde HAP kristalizasyonu çalışmasına ait deneysel şartlar, sonuçlar (Koutsoukos, 1980) ve bu sonuçların program yardımıyla bulunan sonuçlarla karşılaştırılması ($T_{Ca}=0.55$ mM, $T_P=0.33$ mM, $T_{KCl}=5.5$ mM, pH=7.40, $T=37^\circ\text{C}$)

Deney No	T_{Sr}^{2+} mM	I_c mM	I_p mM	ΔG_c kJ/mol	ΔG_p kJ/mol	SI_p	Ω_p	σ_p
110	0.00	7.97	6.978	-6.44	-6.046	9.165	14.62×10^8	9.431
248	0.10	8.12	7.177	-6.12	-6.037	9.151	14.157×10^8	9.3938
249	0.30	8.72	7.574	-6.09	-6.020	9.126	13.365×10^8	9.3276
250	0.50	9.32	7.972	-6.08	-6.004	9.101	12.618×10^8	9.2617
251	0.70	9.92	8.369	-6.06	-5.988	9.076	11.912×10^8	9.1963

Çizelge 8.4'de görüldüğü gibi program tarafından hesaplanan iyonik kuvvet ve Gibbs serbest enerjisi değişimi değerleri çalışmanın (Koutsoukos, 1980) farklı bir bilgisayar programı kullanılarak elde edilmiş değerlerine yakındır. Stronsiyum konsantrasyonundaki artışa paralel olarak iyonik kuvvet değerlerinde artma, Gibbs serbest enerjisi değişimi ve buna bağlı olan doygunluk indeksi, aşırı doygunluk ve relatif aşırı doygunluk değerlerinde azalma görülmektedir.

Yapılan bir başka çalışmada (Koutsoukos, 1999) L-serin (L-serine) varlığında HAP aşısı (seed) kristalleri üzerinde HAP kristalizasyonu çalışılmıştır. Bu çalışmada inert elektrolit olarak NaNO_3 kullanılmıştır. Çizelge 8.5'de bu çalışmaya ait deneysel şartlar ve sonuçlar verilmiş, MINEQL+ programı tarafından bulunan sonuçlarla karşılaştırma yapılmıştır.

Çizelge 8.5 L-serin (L-serine) varlığında HAP aşısı (seed) kristalleri üzerinde HAP kristalizasyonu çalışmasına ait deneysel şartlar, sonuçlar (Koutsoukos, 1999) ve bu sonuçların program yardımıyla bulunan sonuçlarla karşılaştırılması ($T_{\text{Ca}}=0.15$ mM, $T_{\text{P}}=0.09$ mM, $T_{\text{NaNO}_3}=1.50$ mM, pH=7.4, $T=37$ °C)

$T_{\text{L-serine}}$ mM	$\Delta G_{\text{ç}}$ kJ/mol	ΔG_{p} kJ/mol	SI_{p}	Ω_{p}	σ_{p}
0.00	-3.44	-3.480	5.276	188799	2.8567
1.00	-3.44	-3.478	5.272	187068	2.8528
2.00	-3.44	-3.476	5.269	185780	2.8498
3.50	-3.43	-3.472	5.264	183653	2.8449
5.00	-3.43	-3.469	5.259	181551	2.8400
10.0	-3.42	-3.458	5.243	174984	2.8243

Çizelge 8.5'de görüldüğü gibi MINEQL+ programı yardımıyla hesaplanmış olan Gibbs serbest enerjisi değişimine ait değerler, çalışmada (Koutsoukos, 1999) verilen HYDRAQL programıyla hesaplanmış değerlerle yakınlık göstermektedir. Artan L-serin (L-serine) konsantrasyonu doygunluk indeksi, aşırı doygunluk ve relatif aşırı doygunluk değerlerinde az miktarda düşüşe neden olmaktadır.

Koutsopoulos ve Dalas (2000) tarafından lizin (lysine) varlığında HAP kristalizasyonu incelenmiştir. Çizelge 8.6'da bu çalışmaya ait deneysel şartlar ve sonuçlar verilmiş, MINEQL+ programı tarafından bulunan sonuçlarla karşılaştırma yapılmıştır.

Çizelge 8.6 Lisin (Lysine) varlığında HAP aşısı (seed) kristalleri üzerinde HAP kristalizasyonunun incelendiği çalışmaya ait deneysel şartlar, sonuçlar (Koutsopoulos ve Dalas, 2000) ve bu sonuçların program yardımıyla bulunan sonuçlarla karşılaştırılması ($T_{Ca}/T_P=1.67$, $T_{NaCl}=0.15$ M, $pH=7.4$, $T=37^\circ C$)

Deney No	T_{Ca} mM	T_{Lysine} mM	ΔG_c kJ/mol	ΔG_p kJ/mol	SI_p	Ω_p	σ_p
S-489	0.50	0.000	-4.43	-4.511	6.839	6.902×10^6	4.7529
S-479	0.50	0.081	-4.43	-4.511	6.839	6.902×10^6	4.7529
S-480	0.50	0.136	-4.43	-4.511	6.839	6.902×10^6	4.7529
S-488	0.50	0.273	-4.43	-4.511	6.838	6.886×10^6	4.7514
S-256	0.50	0.546	-4.43	-4.511	6.838	6.886×10^6	4.7514
S-486	0.50	0.821	-4.43	-4.510	6.837	6.87×10^6	4.7499
S-485	0.50	1.091	-4.43	-4.510	6.836	6.854×10^6	4.7485
S-476	0.40	0.273	-3.93	-4.011	6.080	1.202×10^6	3.7375
S-477	0.35	0.273	-3.63	-3.710	5.625	0.4216×10^6	3.2169
S-478	0.30	0.273	-3.29	-3.363	5.098	0.1253×10^6	2.6850
S-487	0.25	0.273	-2.88	-2.951	4.474	0.02978×10^6	2.1413

Çizelge 8.6'da görüldüğü gibi MINEQL+ programı yardımıyla hesaplanan değerler, çalışmada (Koutsopoulos ve Dalas, 2000) verilen değerlere yakın bulunmuştur. Sabit kalsiyum konsantrasyonlarında, lisin konsantrasyonundaki artış Gibbs serbest enerjisi değişiminde bir değişiklik yaratmamıştır. Bunun aksine sabit lisin konsantrasyonlarında, kalsiyum konsantrasyonlarındaki azalış Gibbs serbest enerjisi değişiminde ve ona bağlı olan doygunluk indeksi, aşırı doygunluk ve relatif aşırı doygunluk değerlerinde azalmaya neden olmuştur.

Kalsiyum oksalat çözeltileri için çeşitli uygulamalara ait deneysel şartlar ve bulunan sonuçlar ilgili çizelgelerde verilmiştir. Bulunan parametrelerde ilgili çalışmaya ait sonuçlar için "ç" alt simgesi, program tarafından bulunan sonuçlar için "p" alt simgesi kullanılmıştır.

Grases vd. (1988) tarafından kalsiyum oksalat kristali oluşumuna polihidroksikarboksilik asitlerin etkisi incelenmiştir. Çizelge 8.7'de hiçbir katkı maddesi yokken, Çizelge 8.8'de EDTA varlığında ve Çizelge 8.9'da sitrat (citrate) varlığındaki deneysel şartlar ve sonuçlar verilmiş, MINEQL+ programı tarafından bulunan sonuçlarla karşılaştırmalar yapılmıştır.

Çizelge 8.7 Hiçbir katkı maddesi yokken kalsiyum oksalat kristali oluşumu çalışmasına ait deneysel şartlar, sonuçlar (Grases vd., 1988) ve bu sonuçların program yardımıyla bulunan sonuçlarla karşılaştırılması ($I=0.15$ M, $pH=5.8$, $T=28^{\circ}C$)

T_{Ca} mM	T_{OX} mM	$[Ca^{2+}]_c$ mM	$[Ca^{2+}]_p$ mM	$[C_2O_4^{2-}]_c$ mM	$[C_2O_4^{2-}]_p$ mM	ΔG_c kJ/mol	ΔG_p kJ/mol	SI_p	Ω_p	σ_p
0.248	0.748	0.220	0.222	0.720	0.722	-2.63	-2.53	0.877	7.533	1.744
0.160	0.656	0.143	0.145	0.643	0.641	-1.95	-1.85	0.640	4.365	1.089
0.125	0.625	0.113	0.114	0.613	0.614	-1.60	-1.49	0.515	3.273	0.809

Çizelge 8.8 EDTA varlığında kalsiyum oksalat kristali oluşumu çalışmasına ait deneysel şartlar, sonuçlar (Grases vd., 1988) ve bu sonuçların program yardımıyla bulunan sonuçlarla karşılaştırılması ($T_{EDTA}=0.0336$ mM, $I=0.15$ M, $pH=5.8$, $T=28^{\circ}C$)

T_{Ca} mM	T_{OX} mM	$[Ca^{2+}]_c$ mM	$[Ca^{2+}]_p$ mM	$[C_2O_4^{2-}]_c$ mM	$[C_2O_4^{2-}]_p$ mM	ΔG_c kJ/mol	ΔG_p kJ/mol	SI_p	Ω_p	σ_p
0.250	0.750	0.191	0.194	0.725	0.727	-2.47	-2.36	0.820	6.606	1.570
0.184	0.684	0.134	0.136	0.668	0.669	-1.92	-1.82	0.630	4.265	1.065
0.153	0.653	0.107	0.108	0.641	0.642	-1.59	-1.48	0.513	3.258	0.805

Çizelge 8.9 Sitrat (Citrate) varlığında kalsiyum oksalat kristali oluşumu çalışmasına ait deneysel şartlar, sonuçlar (Grases vd., 1988) ve bu sonuçların program yardımıyla bulunan sonuçlarla karşılaştırılması ($T_{citrate}=0.17$ mM, $I=0.15$ M, $pH=5.8$, $T=28^{\circ}C$)

T_{Ca} mM	T_{OX} mM	$[Ca^{2+}]_c$ mM	$[Ca^{2+}]_p$ mM	$[C_2O_4^{2-}]_c$ mM	$[C_2O_4^{2-}]_p$ mM	ΔG_c kJ/mol	ΔG_p kJ/mol	SI_p	Ω_p	σ_p
0.268	0.768	0.231	0.212	0.738	0.743	-2.73	-2.51	0.868	7.379	1.716
0.227	0.726	0.196	0.180	0.702	0.706	-2.46	-2.24	0.774	5.943	1.437
0.199	0.699	0.173	0.158	0.678	0.682	-2.26	-2.03	0.702	5.035	1.243

Çizelge 8.7, Çizelge 8.8 ve Çizelge 8.9'da görüldüğü gibi program tarafından hesaplanan değerler, deneysel çalışmalarda (Grases vd., 1988) verilen değerlere oldukça yakın bulunmuştur. Her üç çalışmada da kalsiyum ve oksalat konsantrasyonlarındaki azalışla birlikte Gibbs serbest enerjisi, doygunluk indeksi, aşırı doygunluk ve relatif aşırı doygunluk değerlerinde de azalma meydana gelmektedir.

Grases vd. (1989a) tarafından kalsiyum oksalat kristalizasyonu çalışılmıştır. Çizelge 8.10a'da bu çalışmaya ait deneysel şartlar ve sonuçlar verilmiş, MINEQL+ programı tarafından bulunan sonuçlarla karşılaştırma yapılmıştır.

Çizelge 8.10a Kalsiyum oksalat kristalizasyonu çalışmasına ait deneysel şartlar, sonuçlar (Grases vd., 1989a) ve bu sonuçların program yardımıyla bulunan sonuçlarla karşılaştırılması ($I=0.15$ M, $pH=7.0$, $T=28^{\circ}C$)

T_{Ca}	T_{OX}	$[Ca^{2+}]_c$	$[Ca^{2+}]_p$	$[C_2O_4^{2-}]_c$	$[C_2O_4^{2-}]_p$	ΔG_c	ΔG_p	SI_p	Ω_p	σ_p
mM	mM	mM	mM	mM	mM	kJ/mol	kJ/mol			
0.250	0.750	0.218	0.224	0.718	0.724	-2.62	-2.54	0.881	7.603	1.757
0.198	0.698	0.177	0.179	0.677	0.679	-2.28	-2.18	0.754	5.675	1.382
0.160	0.660	0.143	0.145	0.643	0.645	-1.96	-1.85	0.642	4.385	1.094

Çizelge 8.10a'da görüldüğü gibi program tarafından hesaplanan değerler ile deneysel çalışmaya (Grases vd., 1989a) ait değerler birbirine yakındır. Kalsiyum ve oksalat konsantrasyonlarındaki azalmalara paralel olarak Gibbs serbest enerjisi değişimi, doyumluk indeksi, aşırı doyumluk ve relatif aşırı doyumluk değerlerinde de azalma gerçekleşmektedir.

Yapılan bir başka kalsiyum oksalat kristalizasyonu çalışmasına (Grases vd., 1989b) ait deneysel şartlar ve sonuçlar Çizelge 8.10b'de verilmiş, program tarafından bulunan sonuçlarla karşılaştırma yapılmıştır.

Çizelge 8.10b Kalsiyum oksalat kristalizasyonu çalışmasına ait deneysel şartlar, sonuçlar (Grases vd., 1989b) ve bu sonuçların program yardımıyla bulunan sonuçlarla karşılaştırılması ($I=0.15$ M, $pH=7.0$, $T=28^{\circ}C$)

T_{Ca}	T_{OX}	$[Ca^{2+}]_c$	$[Ca^{2+}]_p$	$[C_2O_4^{2-}]_c$	$[C_2O_4^{2-}]_p$	ΔG_c	ΔG_p	SI_p	Ω_p	σ_p
mM	mM	mM	mM	mM	mM	kJ/mol	kJ/mol			
0.249	0.749	0.221	0.223	0.721	0.723	-2.64	-2.54	0.879	7.5683	1.751
0.168	0.669	0.151	0.152	0.651	0.653	-2.03	-1.93	0.668	4.6558	1.577
0.134	0.634	0.121	0.122	0.621	0.622	-1.69	-1.59	0.551	3.5563	0.885

Çizelge 8.10b'de görüldüğü gibi program tarafından hesaplanan serbest konsantrasyonlar, deneysel çalışmada (Grases vd., 1989b) bulunmuş değerlere oldukça yakındır. Kalsiyum ve oksalat konsantrasyonlarındaki azalmayla birlikte bulunan Gibbs serbest enerjisi değişimi,

doygunluk indeksi, aşırı doygunluk ve relatif aşırı doygunluk değerlerinde de azalma gerçekleşmiştir.

Grases vd. (1989c) tarafından kalsiyum oksalat kristali oluşumu incelenmiştir. Çizelge 8.10c'de katkı maddesi mevcut değilken kullanılan deneysel şartlar, sonuçlar ve bunların program tarafından bulunanlarla olan karşılaştırmaları verilmiştir.

Çizelge 8.10c Kalsiyum oksalat kristalizasyonu çalışmasına ait deneysel şartlar, sonuçlar (Grases vd., 1989c) ve bu sonuçların program yardımıyla bulunan sonuçlarla karşılaştırılması ($I=0.10$ M, $pH=5.8$, $T=28^{\circ}C$).

T_{Ca} mM	T_{OX} mM	$[Ca^{2+}]_f$ mM	$[Ca^{2+}]_p$ mM	$[C_2O_4^{2-}]_f$ mM	$[C_2O_4^{2-}]_p$ mM	ΔG_f kJ/mol	ΔG_p kJ/mol	SI_p	Ω_p	σ_p
0.285	0.785	0.244	0.247	0.744	0.747	-3.08	-3.02	1.047	11.14	2.338
0.159	0.659	0.139	0.140	0.639	0.640	-2.20	-2.12	0.736	5.445	1.333
0.103	0.603	0.091	0.091	0.591	0.592	-1.56	-1.49	0.517	3.288	0.813

Çizelge 8.10c'de görüldüğü gibi program yardımıyla bulunan serbest konsantrasyon değerleri, deneysel çalışmada (Grases vd., 1989c) verilmiş olan değerlerle neredeyse aynıdır. Gibbs serbest enerjisi değişimi, doygunluk indeksi, aşırı doygunluk ve relatif aşırı doygunluk değerleri ise kalsiyum ve oksalat konsantrasyonlarının azalmasıyla birlikte azalmaktadır.

Bir başka çalışmada (Akyol vd., 2003) polietilen oksit-blok-akrilik asit kopolimeri (PEO-b-AA) varlığında HAP kristalizasyonu incelenmiştir. Bu çalışmaya ait deneysel şartlar ve MINEQL+ programı yardımıyla hesaplanan doygunluk indeksi, aşırı doygunluk, relatif aşırı doygunluk ve Gibbs serbest enerjisi değişimi değerleri Çizelge 8.11 ve Çizelge 8.12'de verilmiştir. Çizelge 8.11 sabit kalsiyum ve sabit fosfat konsantrasyonlarında, değişen kopolimer konsantrasyonunun aşırı doygunluğa etkisini gösterirken, Çizelge 8.12 sabit kopolimer konsantrasyonunda, değişen kalsiyum ve fosfat konsantrasyonlarının aşırı doygunluğa etkisini göstermektedir. Literatürde kopolimerin kalsiyum iyonu ile reaksiyonuna ait denge sabiti ifadesi yer almamaktadır. Dolayısıyla bu kopolimerin kalsiyum iyonu ile verebileceği reaksiyon hesaba dahil edilmemiştir. Zaten çok düşük kopolimer konsantrasyonlarında (1-10 ppm) çalışıldığı için, kopolimer kalsiyum iyonu ile reaksiyon verse bile bağlayacağı kalsiyum iyonu miktarı çok az olacağından dolayı, hidroksiapatitin aşırı doygunluğunda fazla bir değişim yaratmayacağı kabul edilmiştir. Dolayısıyla kopolimerin HAP kristalizasyonuna etkisi, kristalin büyüme bölgelerindeki adsorpsiyonuna bağlı olarak kristal büyüme hızındaki azalmayla anlaşılacaktır.

Çizelge 8.11 Değişen PEO-b-AA konsantrasyonlarında HAP kristalizasyonunun incelenmesi çalışmasına (Akyol vd., 2003) ait deneysel şartlar ve program yardımıyla bulunan sonuçlar ($T_{Ca}=0.5$ mM, $T_P=0.3$ mM, $T_{KCl}=5.56$ mM, $pH=7.40$, $T=37^\circ C$).

$T_{PEO-b-AA}$ ppm	ΔG_p kJ/mol	SI_p	Ω_p	σ_p
0	-5.8463	8.862	7.27×10^8	8.653
1	-5.8463	8.862	7.27×10^8	8.653
5	-5.8463	8.862	7.27×10^8	8.653
10	-5.8463	8.862	7.27×10^8	8.653

Çizelge 8.12 Değişen kalsiyum ve fosfat iyonu konsantrasyonlarında HAP kristalizasyonunun incelenmesi çalışmasına (Akyol vd., 2003) ait deneysel şartlar ve program yardımıyla bulunan sonuçlar ($T_{PEO-b-AA}=3$ ppm, $T_{Ca}/T_P=1.67$, $T_{KCl}=5.56$ mM, $pH=7.40$, $T=37^\circ C$).

T_{Ca} mM	T_P mM	ΔG_p kJ/mol	SI_p	Ω_p	σ_p
0.6	0.36	-6.223	9.433	2.710×10^9	10.171
0.5	0.30	-5.8463	8.862	7.270×10^8	8.653
0.4	0.24	-5.3792	8.154	1.425×10^8	7.0537
0.3	0.18	-4.7670	7.226	1.682×10^7	5.3516
0.2	0.12	-3.8876	5.893	7.816×10^5	3.5162
0.1	0.06	-2.3530	3.567	3.689×10^3	1.4907

Çizelge 8.11 ve Çizelge 8.12'den görüldüğü gibi HAP aşırı doygunluğu, çözeltideki kalsiyum ve fosfat miktarına bağlı olarak değişmektedir.

İncelenen çalışmalarda, inhibitör konsantrasyonunun artmasıyla, aşırı doygunlukta meydana gelen azalma her inhibitörün kimyasal yapısına bağlı olarak farklı konsantrasyonlarda ortaya çıkmıştır. Aşırı doygunluğun değişmemesi ya da çok az değişim göstermesinin; inhibitörün kalsiyum veya fosfat iyonuyla iyon çifti oluşturmaması ya da kullanılan inhibitör konsantrasyonunun çok düşük olmasından dolayı olduğu sonucuna varılmıştır. Buna göre; inhibitörün kristal büyüme hızını, kristal büyüme noktalarını adsorpsiyon yoluyla bloke ederek etkilediği sonucuna varılabilir.

KAYNAKLAR

Akyol, E., Doğan, Ö. ve Öner, M., (2003), "Investigation of Hydroxyapatite and Calcium Oxalate Crystallization as a Model for Biomineralization", Workshop on Advance in Sensing Industrial Crystallization, 18-20 June 2003, İstanbul.

Benjamin, M.M., (2002), Water Chemistry, McGraw-Hill, New York.

Bouropoulos, C., Vagenas, N., Klepetsanis, P., Stavropoulos, N. ve Bouropoulos, N., (2004), "Growth of Calcium Oxalate Monohydrate on Uric Acid Crystals at Sustained Supersaturation", Cryst. Res. Technol., 39(8):699-704.

Grases, F., Millan, A. ve Garcia-Raso, A., (1988), "Polyhydroxycarboxylic Acids as Inhibitors of Calcium Oxalate Crystal Growth; Relation Between Inhibitory Capacity and Chemical Structure", Journal of Crystal Growth, 89:496-500.

Grases, F., March, J. G. ve Costa-Bauza, A., (1989a), "The Crystallization of Calcium Oxalate at Different pH Values and in The Presence of Various Adenosine Phosphates", Journal of Colloid and Interface Science, 128(2):382-387.

Grases, F. ve March, P., (1989b), "A Study About Some Phosphate Derivatives As Inhibitors of Calcium Oxalate Crystal Growth", Journal of Crystal Growth, 96:993-995.

Grases, F., Gil, J. J. ve Conte, A., (1989c), "Glycosaminoglycans: Inhibition of Calcium Oxalate Crystalline Growth and Promotion of Crystal Aggregation", Colloids and Surfaces, 36:29-38.

Hartog, N., (2000-2002), "A Quick Introduction to MINEQL+", <http://www.science.uwaterloo.ca/~nhartog/mineql1.pdf>.

Koutsopoulos, S. ve Dalas, E., (2000), "The Crystallization of Hydroxyapatite in the Presence of Lysine", Journal of Colloid and Interface Science, 231:207-212.

Koutsoukos, P., (1980), Kinetics of Precipitation of Hydroxyapatite from Aqueous Solutions, PH.D. Thesis, Greece.

Koutsoukos, P., (1999), "Current Knowledge of Calcium Phosphate Chemistry and in Particular Solid Surface-Water Interface Interactions", <http://www.nhm.ac.uk/mineralogy/phos/Nordwijkerhout/Koutsoukos.pdf>.

McNab, W. W., (2001), "Multispecies Reactive Transport in Groundwater", http://www.cmdlet.com/demos/msrt-course/Lecture_B_1.html.

MINEQL+ Programı Yardım Bölümü.

Mullin, J. W., (1993), Crystallization, Butterworth-Heinemann, Oxford.

Sheehan, M. E., (1981), The Kinetics of Crystal Growth of Calcium Oxalate, PH.D. Thesis, State University of New York.

Skoog, D. A., West, D. M. ve Holler, F. J., (1996), Analitik Kimya Temelleri 1 (Çev., E. Kılıç ve F. Köseoğlu), Bilim Yayınları, Ankara.

EKLER

Ek 1 MINEQL+ Programı Veritabanında Mevcut Olan Bileşenler

Ek 2 Lisin (Lysine) Varlığında HAP Kristalizasyonu İçin Program Çıktısı

Ek 3 Sitrat (Citrate) Varlığında Kalsiyum Oksalat Kristalizasyonu İçin Program Çıktısı



EK 1 MINEQL+ Programı Veritabanında Mevcut Olan Bileşenler

1 e(-)	44 MoO4(2-)
2 H2O	45 Na(+)
3 H(+)	46 NH2OH
4 PSIO	47 NH4(+)
5 PSIB	48 Ni(2+)
6 SOH	49 NO2(-)
7 Ag(+)	50 NO3(-)
8 Al(+)	51 P2O7(4-)
9 AsO3(3-)	52 P3O10(5-)
10 AsO4(3-)	53 Pb(2+)
11 Au(+)	54 PO4(3-)
12 Ba(2+)	55 Rb(+)
13 Be(2+)	56 S(o)
14 Br(-)	57 S2O3(2-)
15 B(OH)3	58 Sb(OH)3
16 Ca(2+)	59 Sb(OH)6(-)
17 Cd(2+)	60 Sc(3+)
18 Ce(3+)	61 SeO4(2-)
19 Cl(-)	62 HSeO3(-)
20 CN(-)	63 HSe(-)
21 OCN(-)	64 Si(OH)4
22 SCN(-)	65 Sn(2+)
23 CO3(2-)	66 Sn(4+)
24 Co(2+)	67 SO3(2-)
25 Co(3+)	68 SO4(2-)
26 CrO4(2-)	69 Sr(2+)
27 Cr(2+)	70 HS(-)
28 Cr(OH)2(+)	71 Th(4+)
29 Cs(+)	72 TiO(2+)
30 Cu(2+)	73 Tl(OH)3
31 Cu(+)	74 Tl(+)
32 Fe(2+)	75 UO2(2+)
33 Fe(3+)	76 UO2(+)
34 F(-)	77 U(3+)
35 Hg2(2+)	78 U(4+)
36 Hg(OH)2	79 VO2(+)
37 I(-)	80 VO (2+)
38 K(+)	81 V(2+)
39 La(3+)	82 V(3+)
40 Li(+)	83 WO4(2-)
41 Mg(2+)	84 Zn(2+)
42 Mn(2+)	
43 Mn(3+)	

85	ACAC(-)	acetylacetone
86	Acetate	acetate
87	Butanot	butyrate
88	Citrate	citrate
89	DCTA(4-)	1,2-diaminocyclohexanetetraacetate
90	DIP	dipyridyl
91	Dietham	diethylamine
92	Dimetham	dimethylamine
93	EDTA-4	ethylenediamine-tetraacetate
94	EN	ethylenediamine
95	Formate	formate
96	Fulvate	fulvate
97	Hexam	hexylamine
98	Humate	humate
99	Ipropam	iso-propylamine
100	Isobuty	iso-butyrate
101	Isvaler	iso-valerate
102	Metham	methylamine
103	2-Metpyr	2-methyl pyridine
104	3-Metpyr	3-methyl pyridine
105	4-Metpyr	4-methyl pyridine
106	Nbutyam	n-butylamine
107	NOC(3-)	nocardamine (desferri-ferrioxamine)
108	Npropam	n-propylamine
109	NTA-3	nitrilotriacetate
110	ORN(-)	ornithine
111	OX(-)	oxalate
112	Phthala	phthalate
113	PIC(-)	picolinate
114	Prpanot	propanoate
115	Salicyl	salicylate
116	SUSAL(3-)	sulfosalicylate
117	Tartrat	tartrate
118	Tmetham	tri-methylamine
119	TRIS	tris(hydroxymethyl)aminomethane
120	Trbutph	tributylphosphate
121	Valerat	valerate
122	ALA(-)	alanine
123	ARG(-)	arginine
124	ASP(-)	aspartate
125	CYST(2-)	cysteine
126	Glutama	glutamate
127	Glycine	glycine
128	HIS(-)	histidine
129	ISO(-)	isoleucine
130	LEU(-)	leucine

131	LYS(-)	lysine
132	MET(-)	methionine
133	PHE(-)	phenylalanine
134	PRO(-)	proline
135	SER(-)	serine
136	THR(-)	threonine
137	TYR(2-)	tyrosine
138	VAL(-)	valine
139	Coul.	
140	Fe(st)OH	
141	Fe(wk)OH	
142	S(st)OH	
143	S(wk)OH	
144	SC(st)OH	
145	SC(wk)OH	



Ek 2 Lysin (Lysine) Varlığında HAP Kristalizasyonu İçin Program Çıktısı

Dec 24, 2004 22:02 MINEQL+ Header file for lysine.mdo

```

$$$ INPUT DATA $$$
#####
OPTIONS:  IADS= 0 IONIT= 1 IONPH= 0 IPHF= 0 IPHA= 0
          IPHB= 0 ITITL= 0 IPCP=0 ICND=0
#####
ELECTRONEUTRALITY NOT GUARANTEED
TEMPERATURE = 37.0 CELSIUS
IONIC STRENGTH CALCULATED FROM SPECIES
NO SURFACE MODEL USED
EPS = 1.0E-04

```

ID	X	LOGK	T	COMPONENTS
2	1.00B-20	-20.00	1.000E-18	H2O
3	1.00D-07	-7.00	1.000E-18	H(+)
16	2.51D-06	-5.60	2.500E-04	Ca(2+)
19	1.51D-03	-2.82	1.500E-01	Cl(-)
45	1.51D-03	-2.82	1.500E-01	Na(+)
54	1.51D-06	-5.82	1.500E-04	PO4(3-)
131	2.75D-06	-5.56	2.730E-04	LYS(-)

ID	NAME	LOGK	DELH	SPECIES:	TYPE I - COMPONENTS
2	H2O	.000	.000	H2O	1.0
3	H(+)	.000	.000	H(+)	1.0
16	Ca(2+)	.000	.000	Ca(2+)	1.0
19	Cl(-)	.000	.000	Cl(-)	1.0
45	Na(+)	.000	.000	Na(+)	1.0
54	PO4(3-)	.000	.000	PO4(3-)	1.0
131	LYS(-)	.000	.000	LYS(-)	1.0

ID	NAME	LOGK	DELH	SPECIES:	TYPE II - COMPLEXES
3800	OH-	(-1) -13.998	13.345	H2O	1.0 H(+) -1.0
7300	CaOH +	(+1) -12.598	14.535	H2O	1.0 H(+) -1.0 Ca(2+) 1.0
28700	CaHPO4 AQ	15.085	-.230	H(+)	1.0 Ca(2+) 1.0 PO4(3-) 1.0
41000	H2PO4 -	(-1) 19.553	-4.520	H(+)	2.0 PO4(3-) 1.0
41100	HPO4 -2	(-2) 12.346	-3.530	H(+)	1.0 PO4(3-) 1.0
41200	H3PO4	21.710	.000	H(+)	3.0 PO4(3-) 1.0
53400	HLYS	10.800	.000	H(+)	1.0 LYS(-) 1.0
53500	H3LYS	(+2) 21.700	.000	H(+)	3.0 LYS(-) 1.0
53600	H2LYS	(+1) 19.900	.000	H(+)	2.0 LYS(-) 1.0

232900	CaH2PO4	(+1) 20.960	-1.120	H(+)	2.0 Ca(2+) 1.0 PO4(3-) 1.0
234200	CaPO4	(-1) 6.460	3.100	Ca(2+)	1.0 PO4(3-) 1.0

ID	NAME	LOGK	DELH	SPECIES:	TYPE III - FIXED SOLIDS
3801	H2O (Solution)	.000	.000	H2O	1.0
175310	pH	(+1) 7.400	.000	H(+)	1.0

ID	NAME	LOGK	DELH	SPECIES:	TYPE VI - SPECIES NOT CONSIDERED
232700	Ca4(OH)2(PO4)2	42.670	.000	H2O	2.0 H(+) -2.0 Ca(2+) 4.0 PO4
232800	Ca2OHPO4	25.350	.000	H2O	1.0 H(+) -1.0 Ca(2+) 2.0 PO4
233400	NaHPO4	(-1) 13.200	.000	H(+)	1.0 Na(+) 1.0 PO4(3-) 1.0
233700	Ca2ClPO4	18.640	.000	Ca(2+)	2.0 Cl(-) 1.0 PO4(3-) 1.0
233800	Ca5Cl(PO4)3	43.860	.000	Ca(2+)	5.0 Cl(-) 1.0 PO4(3-) 3.0
234300	Ca3(PO4)2	28.920	.000	Ca(2+)	3.0 PO4(3-) 2.0
186700	LIME	-32.797	46.265	H2O	1.0 H(+) -2.0 Ca(2+) 1.0
186800	PORTLANDITE	-22.675	30.690	H2O	2.0 H(+) -2.0 Ca(2+) 1.0
187400	Ca5OH(PO4)3	44.200	25.570	H2O	1.0 H(+) -1.0 Ca(2+) 5.0 PO4
210800	CaHPO4	19.250	.000	H(+)	1.0 Ca(2+) 1.0 PO4(3-) 1.0
210900	Ca4H(PO4)3	46.900	.000	H(+)	1.0 Ca(2+) 4.0 PO4(3-) 3.0
221800	HALITE	-1.582	-.918	Cl(-)	1.0 Na(+) 1.0

Dec 24, 2004 22:02 MINEQL+ Log file for lysine.mdo

ff

Observation Number: 1
 FORMATION CONSTANTS CORRECTED FOR TEMPERATURE
 TEMP.CORR.FACTOR = -.0284 IONIC STR.CORR.FACTOR = .523
 Setting initial guess for pH: 7.000
 IONIC STRENGTH = 1.508E-01 M LOG F(Z=1) = -.1274
 IONIC STRENGTH = 1.509E-01 M LOG F(Z=1) = -.1275

OUTPUT DATA: ITERATIONS = 5
 TEMPERATURE = 37.0 CELSIUS
 TOTAL CHARGE IN SOLUTION = 4.895E-04 moles/L; LOGCHARGE = -3.310

MINEQL+ Ver 4.0

Page 1

Data Extracted from : LYSINE.MDO

ION BALANCE / QAQC SUMMARY

The ion balance (IB) is defined as:

$$IB = \text{sum}(\text{valance} * [\text{anions}]) \\ + \text{sum}(\text{valance} * [\text{cations}])$$

The IB of a sample solution is an indicator of how well characterized it is. Ideally, the IB for a solution should be zero, but for solutions where there is measurement error, or if the analysis failed to measure an important chemical factor, the IB will be non-zero.

This report should only be run with a fixed pH calculation, with the ionic strength turned ON. Also, all solids should be listed as "Not Considered" using the Solids Wizard.

PASS/FAIL criteria for IB is based on whether the IB is less than 10% of the ionic strength (MU). If ionic strength corrections were not turned on, the value for MU will equal 0.0 and all PASS/FAIL criteria will be listed as NA.

MINEQL+ Ver 4.0

Page 2

Data Extracted from : LYSINE.MDO

Sample	IB (eq/L)	MU (eq/L)	Ratio (IB/MU)	Criteria
1	4.895E-04	1.509E-01	0.003	PASSED

MINEQL+ Ver 4.0

Page 1

Data Extracted from : LYSINE.MDO

SOLIDS SATURATION INDEX SUMMARY

The saturation index (SI) is defined as:

$$SI = \text{Log } (Q/K_{sp})$$

where Q = the ion product for the solid

K_{sp} = the solubility constant for the solid

If SI is:

NEGATIVE, the system is undersaturated with respect to the solid

ZERO, the system is in equilibrium with the solid

POSITIVE, the system is oversaturated with respect to the solid.

For TYPE V (Dissolved Solids) the value for SI will never exceed zero, since the solid will precipitate in such an event. TYPE III (Fixed Solids) are never included in this report, since their SI is always zero. To view the entire range of SI, without interference from precipitates, move the solids to TYPE VI (Not Considered).

The title for each column is a truncated form of the solid name. Be careful, since some solids can have names up to 20 characters in length, while the names used in the column headings will only allow 8 characters.

MINEQL+ Ver 4.0

Page 2

Data Extracted from : LYSINE.MDO

SI

Sample	pH	Ca4(OH)2	Ca2OHPO4	NaHPO4	Ca2ClPO4	Ca5Cl(PO
1	7.400	22.995	15.512	-4.284	0.324	-5.070

MINEQL+ Ver 4.0

Page 3

Data Extracted from : LYSINE.MDO

SI

Sample	pH	Ca3(PO4)	LIME	PORTLAND	Ca5OH(PO	CaHPO4
1	7.400	-1.694	-20.546	-10.866	4.474	-1.526

MINEQL+ Ver 4.0

Page 4

Data Extracted from : LYSINE.MDO

SI

Sample	pH	Ca4H(PO4	HALITE
1	7.400	-4.491	-3.511

MINEQL+ Ver 4.0

Page 1

Data Extracted from : LYSINE.MDO
SINGLE RUN SUMMARY

This report compiles the output data (concentration, Log C, Log K) for all species within a single run. Concentrations are equal to activities for systems where ionic strength corrections were turned on.

MINEQL+ Ver 4.0

Page 2

Data Extracted from : LYSINE.MDO

Run: 1

ID	Species	Conc.	Log C	Log K
Type I - COMPONENTS				
2	H2O	1.000E+00	0.000	0.000
3	H(+)	3.980E-08	-7.400	0.000
16	Ca(2+)	2.480E-04	-3.606	0.000
19	Cl(-)	1.500E-01	-0.824	0.000
45	Na(+)	1.500E-01	-0.824	0.000
54	PO4(3-)	1.030E-08	-7.986	0.000
131	LYS(-)	3.820E-09	-8.417	0.000
Type II - COMPLEXES				
3800	OH-	1.080E-06	-5.965	-13.360
7300	CaOH	2.250E-09	-8.647	-12.440
28700	CaHPO4	2.000E-06	-5.698	13.290
41000	H2PO4	2.310E-05	-4.636	18.150
41100	HPO4	1.250E-04	-3.905	11.480
41200	H3PO4	9.880E-11	-10.005	20.180
53400	HLYS	5.340E-06	-5.272	10.550
53500	H3LYS	1.210E-09	-8.917	21.700
53600	H2LYS	2.680E-04	-3.572	19.650
232900	CaH2PO4	5.650E-08	-7.248	19.140
234200	CaPO4	2.670E-07	-6.574	5.020
Type III - FIXED ENTITIES				
3801	H2O			0.000
175310	pH			7.400
Type VI - SPECIES NOT CONSIDERED				
232700	Ca4(OH)2(PO4)2	9.880E+22	22.995	38.590
232800	Ca2OHPO4	3.250E+15	15.512	23.310
233400	NaHPO4	5.200E-05	-4.284	11.930
233700	Ca2ClPO4	2.110E+00	0.324	16.350
233800	Ca5Cl(PO4)3	8.500E-06	-5.070	37.740
234300	Ca3(PO4)2	2.020E-02	-1.694	25.100
186700	LIME	2.840E-21	-20.546	-31.740
186800	PORTLANDITE	1.360E-11	-10.866	-22.060
187400	Ca5OH(PO4)3	2.980E+04	4.474	39.060
210800	CaHPO4	2.980E-02	-1.526	17.470
210900	Ca4H(PO4)3	3.230E-05	-4.491	41.290
221800	HALITE	3.080E-04	-3.511	-1.860

Ek 3 Sitrat (Citrate) Varlığında Kalsiyum Oksalat Kristalizasyonu İçin Program Çıktısı

Dec 24, 2004 22:11 MINEQL+ Header file for cit.mdo

```

$$$ INPUT DATA $$$
#####
OPTIONS: IADS= 0 IONIT=-1 IONPH= 0 IPHF= 0 IPHA= 0
        IPHB= 0 ITITL= 0 IPCP=0 ICND=0
#####
ELECTRONEUTRALITY NOT GUARANTEED
TEMPERATURE = 28.0 CELSIUS
IONIC STRENGTH FIXED CONCENTRATION
NO SURFACE MODEL USED
EPS = 1.0E-04

```

ID	X	LOGX	T	COMPONENTS
2	1.00D-20	-20.00	1.000E-18	H2O
3	1.00D-07	-7.00	1.000E-18	H(+)
16	2.29D-06	-5.64	2.270E-04	Ca(2+)
88	1.70D-06	-5.77	1.700E-04	Citrate
146	7.24D-06	-5.14	7.260E-04	C2O4(2-)

ID	NAME	LOGK	DELH	SPECIES:	TYPE I - COMPONENTS
2	H2O	.000	.000	H2O	1.0
3	H(+)	.000	.000	H(+)	1.0
16	Ca(2+)	.000	.000	Ca(2+)	1.0
88	Citrate	.000	.000	Citrate	1.0
146	C2O4(2-)	.000	.000	C2O4(2-)	1.0

ID	NAME	LOGK	DELH	SPECIES:	TYPE II - COMPLEXES
500000	CaC2O4	3.207	.000	Ca(2+)	1.0 C2O4(2-) 1.0
3800	OH-	(-1) -13.998	13.345	H2O	1.0 H(+)
7300	CaOH +	(+1) -12.598	14.535	H2O	1.0 H(+)
28900	CACITRATEH2	(+1) 1.290	.000	H(+)	2.0 Ca(2+) 1.0 Citrate 1.0
29000	CACITRATEH	3.020	.000	H(+)	1.0 Ca(2+) 1.0 Citrate 1.0
46200	CITRATEH2	(-1) 11.050	.000	H(+)	2.0 Citrate 1.0
46300	CITRATEH	(-2) 6.330	.000	H(+)	1.0 Citrate 1.0
46400	CITRATEH3	14.160	.000	H(+)	3.0 Citrate 1.0
72500	CACITRATE	(-1) 4.730	.000	Ca(2+)	1.0 Citrate 1.0

ID	NAME	LOGK	DELH	SPECIES:	TYPE III - FIXED SOLIDS
3801	H2O (Solution)	.000	.000	H2O	1.0
175310	pH	(+1) 5.800	.000	H(+)	1.0

ID	NAME	LOGK	DELH	SPECIES:	TYPE VI - SPECIES NOT CONSIDERED
500001	CaC2O4	8.672	.000	H2O	1.0 Ca(2+) 1.0 C2O4(2-) 1.0
186700	LIME	-32.797	46.265	H2O	1.0 H(+)
186800	PORTLANDITE	-22.675	30.690	H2O	2.0 H(+)

Dec 24, 2004 22:11 MINEQL+ Log file for cit.mdo

```

#####

```

```

Observation Number:      1
      FORMATION CONSTANTS CORRECTED FOR TEMPERATURE
TEMP.CORR.FACTOR =     -.0073      IONIC STR.CORR.FACTOR =      .514
Setting initial guess for pH: 7.000
      IONIC STRENGTH = 1.500E-01

```

```

OUTPUT DATA:  ITERATIONS =      6
                TEMPERATURE = 28.0 CELSIUS
TOTAL CHARGE IN SOLUTION = -1.450E-03 moles/L; LOGCHARGE = -2.839

```

MINEQL+ Ver 4.0

Page 1

Data Extracted from : CIT.MDO

ION BALANCE / QAQC SUMMARY

The ion balance (IB) is defined as:

$$IB = \text{sum}(\text{valance} * [\text{anions}]) + \text{sum}(\text{valance} * [\text{cations}])$$

The IB of a sample solution is an indicator of how well characterized it is. Ideally, the IB for a solution should be zero, but for solutions where there is measurement error, or if the analysis failed to measure an important chemical factor, the IB will be non-zero.

This report should only be run with a fixed pH calculation, with the ionic strength turned ON. Also, all solids should be listed as "Not Considered" using the Solids Wizard.

PASS/FAIL criteria for IB is based on whether the IB is less than 10% of the ionic strength (MU). If ionic strength corrections were not turned on, the value for MU will equal 0.0 and all PASS/FAIL criteria will be listed as NA.

MINEQL+ Ver 4.0

Page 2

Data Extracted from : CIT.MDO

Sample	IB (eq/L)	MU (eq/L)	Ratio (IB/MU)	Criteria
1	-1.450E-03	1.500E-01	0.010	PASSED

MINEQL+ Ver 4.0

Page 1

Data Extracted from : CIT.MDO

SOLIDS SATURATION INDEX SUMMARY

The saturation index (SI) is defined as:

$$SI = \text{Log} (Q/K_{sp})$$

where Q = the ion product for the solid

K_{sp} = the solubility constant for the solid

If SI is:

NEGATIVE, the system is undersaturated with respect to the solid

ZERO, the system is in equilibrium with the solid

POSITIVE, the system is oversaturated with respect to the solid.

For TYPE V (Dissolved Solids) the value for SI will never exceed zero, since the solid will precipitate in such an event. TYPE III (Fixed Solids) are never included in this report, since their SI is always zero. To view the entire range of SI, without interference from precipitates, move the solids to TYPE VI (Not Considered).

The title for each column is a truncated form of the solid name. Be careful, since some solids can have names up to 20 characters in length, while the names used in the column headings will only allow 8 characters.

MINEQL+ Ver 4.0

Page 2

Data Extracted from : CIT.MDO

Sample	pH	SI		
		CaC2O4	LIME	PORTLAND
1	5.800	0.774	-24.855	-14.847

MINEQL+ Ver 4.0

Page 1

Data Extracted from : CIT.MDO

SINGLE RUN SUMMARY

This report compiles the output data (concentration, Log C, Log K) for all species within a single run. Concentrations are equal to activities for systems where ionic strength corrections were turned on.

MINEQL+ Ver 4.0

Page 2

Data Extracted from : CIT.MDO

Run: 1

ID	Species	Conc.	Log C	Log K
Type I - COMPONENTS				
2	H2O	1.000E+00	0.000	0.000
3	H(+)	1.580E-06	-5.800	0.000
16	Ca(2+)	1.800E-04	-3.745	0.000
88	Citrate	8.850E-05	-4.053	0.000
146	C2O4(2-)	7.060E-04	-3.151	0.000
Type II - COMPLEXES				
500000	CaC2O4	2.040E-05	-4.691	2.210
3800	OH-	1.410E-08	-7.850	-13.650
7300	CaOH	2.050E-11	-10.688	-12.740
28900	CACITRATEH2	1.380E-20	-19.860	-0.460
29000	CACITRATEH	4.670E-13	-12.330	1.270
46200	CITRATEH2	1.400E-06	-5.854	9.800
46300	CITRATEFH	5.320E-05	-4.274	5.580
46400	CITRATEH3	1.680E-09	-8.775	12.680
72500	CACITRATE	2.690E-05	-4.570	3.230
Type III - FIXED ENTITIES				
3801	H2O			0.000
175310	pH			5.800
Type VI - SPECIES NOT CONSIDERED				
500001	CaC2O4	5.950E+00	0.774	7.670
186700	LIME	1.400E-25	-24.855	-32.710
186800	PORTLANDITE	1.420E-15	-14.847	-22.700

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	10.06.1981	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1995-1999	Büyükcçekmece Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi
Lisans	1999-2003	Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2003-	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Müh. Anabilim Dalı.

