

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİMERİK KATKI MADDELERİNİN KALSİYUM
SÜLFAT KRİSTALİZASYONUNA ETKİSİ**

Kimya Müh. Emel AKYOL

**F.B.E Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

95094

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mualla ÖNER

Mualla Öner

Prof. Dr. Hüsnü Atakül

Hüsnü Atakül

M. A. Neşet KADIRGAA

Neşet Kadırgaa

İSTANBUL, 2000

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 MEKANİZMASI	3
2.1 Kristalin Tanımı	3
2.2 Doygun Çözelti-Çözünürlük-Aşırı Doygunluk	3
2.3 Çekirdeklenme	5
2.3.1 Birincil çekirdeklenme	6
2.3.1.1 Homojen çekirdeklenme	6
2.3.1.2 Heterojen çekirdeklenme	10
2.3.2 İkincil çekirdeklenme	11
2.4 Kristal Büyüme Teorileri	13
2.4.1 Yüzey enerji teorisi	13
2.4.2 Adsorpsiyon tabakası teorisi	15
2.4.3 Kinematik teori	19
2.4.4 Difüzyon-reaksiyon teorisi	21
2.5 Katkı Maddelerinin Kristalizasyona Etkisi	25
2.5.1 Katkı maddeleri	26
2.5.2 Katkı maddelerinin endüstrideki önemi	27
2.5.3 Kristalizasyon proseslerine katkı maddelerinin ilavesinin etkisi	27
2.5.3.1 Kristal büyümesini engelleme mekanizması	28
2.5.3.1.1 Kristal yüzeyindeki engelleyicinin pozisyonu	29
2.5.3.1.2 Kristal yüzeyindeki engelleyicilerin kimyasal bağı	29
2.6 Gecikme Zamanı ve Gizli Periyot	30
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	32
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar.....	32
3.1.1 Kimyasal maddeler	32
3.1.2 Cihazlar	32
3.2 Kristalizasyon Deneyleri	32

4.	SONUÇLAR	36
4.1	CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalizasyonu	36
4.2	Propilenoksit (PO) ve Etilenoksidin (EO) Blok Kopolimerlerinin (PO-b-EO) Kalsiyum Sülfat Dihidrat (CaSO ₄ .2H ₂ O) Kristalizasyonuna Etkisi	36
4.3	Polimetakrilik Asit-Polietilenoksit Blok (MAA-b-EO) Kopolimerlerinin CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalizasyonuna Etkisi	38
4.3.1	PEO/PMAA oranının gecikme zamanına ve ko/k oranına etkisi	39
4.3.2	Polimer konsantrasyonunun gecikme zamanına etkisi	41
4.3.3	Polietilenoksidin CaSO ₄ .2H ₂ O kristalizasyonuna etkisi	41
4.3.4	Nükleasyon Önleme İndeksi (NÖİ)	42
4.4	Tarama Elektron Mikroskopisi Sonuçları	45
5.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA	51
	KAYNAKLAR	53
	ÖZGEÇMİŞ	54



SİMGE LİSTESİ

A	Kristalin yüzey alanı
a_i	n kristalin, i_n yüzünün alanı
B	Basamak dizilişine ve sıcaklığa sabit
b^{-1}	Nükleasyon önleme indeksi
C	Basamak dizilişine ve sıcaklığa bağlı sabit
c	Çözelti konsantrasyonu
c^*	Denge doygunluk konsantrasyonu
c_i	Kristal-çözelti ara yüzeyinde çözelti içinde çözünen maddenin konsantrasyonu
D	Çözünen maddenin difüzyon katsayısı
g_i	i yüzün birim alan başına yüzey serbest enerjisi
h	Basamak yüksekliği
k	Polimer kullanıldığında kristalizasyon hızı
k'	Boltzman sabiti
k_d	Difüzyon kütle transfer katsayısı
K_G	Tüm kristal büyüme katsayısı
k_m	Kütle transfer katsayısı
k_O	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin kristalizasyon hızı
k_r	Yüzey reaksiyon prosesi için hız sabiti
m	t zamanında toplanan katı kütlesi
n	Basamak yoğunluğu
p_c	Kritik çekirdeğin molekül sayısı
p	Yüzey eğimi
q	Basamak akışı
R	Kristal büyüme hızı
R^2	Regresyon katsayısı
R_D	Difüzyon hızı
R_G	Tüm reaksiyon hızı
S	Aşırı doygunluk oranı
t	Zaman
t_{ind}	Gecikme zamanı
t_{ip}	Gizli periyot
t_g	Çekirdeğin görünür boyuta ulaşma süresi
t_n	Çekirdeklenme süresi
t_o	Polimersiz $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin gecikme zamanı
t_r	Gevşeme süresi
u	Basamak hızı
v	Yüzey gerilim hızı
Δc	Konsantrasyon sürücü kuvveti
δ	Difüzyon yolunun uzunluğu
γ	Ara yüzey enerjisi
χ	Basamaklar arası mesafe
σ	Bağlı aşırı doygunluk oranı

KISALTIMA LİSTESİ

BCF	Burton-Cabrenan-Frank teorisi
EDTA	Etilen diamin tetra asetat
EG	Etilen glikol
EO	Etilenoksit
MA	Molekül ağırlığı
MAA	Metakrilik asit
MAA-b-EO	Metakrilik asit ve propilenoksit blok kopolimeri
NÖİ	Nükleasyon önleme indeksi
PEG	Polietilen glikol
PEO	Polietilenoksit
PO	Propilenoksit
PPG	Polipropilen glikol
PPO	Polipropilenoksit
PO-b-EO	Propilenoksit ve etilenoksit blok kopolimeri
SEM	Elektron Tarama Mikroskopu



ŞEKİL LİSTESİ

		Sayfa
Şekil 2.1	Çözünürlük-süper çözünürlük grafiği	4
Şekil 2.2	Çekirdeklenme çeşitleri	6
Şekil 2.3	Çalkalamanın çekirdeklenme davranışına etkisi	9
Şekil 2.4a	Kristal gelişim yüzeylerinin hızları	15
Şekil 2.4b	Kristal gelişim yüzeylerinin hızları	15
Şekil 2.5a	Kristalin hatasız büyüme şekli	16
Şekil 2.5b	Kristalin hatasız büyüme şekli	16
Şekil 2.5c	Kristalin hatasız büyüme şekli	16
Şekil 2.6a	Kossel modeli	17
Şekil 2.6b	Kossel modeli	17
Şekil 2.6c	Kossel modeli	17
Şekil 2.7	Vida şeklindeki yer değiştirmeden oluşan spiral gelişimi	18
Şekil 2.8	BCF aşırı doyumluk-gelişme ilişkisi	19
Şekil 2.9	Kristal yüzeyindeki basamakların iki boyutlu gösterimi	20
Şekil 2.10	Kristalizasyon içindeki sürücü kuvvetler konsantrasyonu	22
Şekil 2.11	Aşırı doyumluktan uzaklaşma eğrisi	31
Şekil 3.1	Deney düzeneği	33
Şekil 4.1	PO-b-EO blok kopolimerlerinin molekül ağırlığının CaSO ₄ .2H ₂ O kristalizasyonuna etkisi	37
Şekil 4.2	PO-b-EO blok kopolimerlerinin molekül ağırlığının k _O /k oranına etkisi	38
Şekil 4.3	PEO/PMAA oranının kristalizasyonun gecikme zamanına etkisi	40
Şekil 4.4	PEO/PMAA oranının polimerin k _O /k oranına etkisi	40
Şekil 4.5	Polimer konsantrasyonunun gecikme zamanına etkisi	41
Şekil 4.6	PEO (1 ppm) için t _{ind} -iletkenlik değişimi	42
Şekil 4.7	MAA-b-EO (MA=18000, DP _{EO} /DP _{MAA} =10) blok kopolimerleri için konsantrasyon-log(t _{ind} /t ₀) grafiği	43
Şekil 4.8	MAA-b-EO (MA=17500, DP _{EO} /DP _{MAA} =8) blok kopolimerleri için konsantrasyon-log(t _{ind} /t ₀) grafiği	43
Şekil 4.9	MAA-b-EO (MA=21600, DP _{EO} /DP _{MAA} =6) blok kopolimerleri için konsantrasyon-log(t _{ind} /t ₀) grafiği	44
Şekil 4.10a	Çözeltide polimer olmadığı zaman oluşan CaSO ₄ .2H ₂ O kristalleri	48
Şekil 4.10b	Çözeltide polimer olmadığı zaman oluşan CaSO ₄ .2H ₂ O kristalleri	48
Şekil 4.11a	PEO homopolimerleri varlığında oluşan CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalleri	49
Şekil 4.11b	PEO homopolimerleri varlığında oluşan CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalleri	49
Şekil 4.12	MAA-b-EO (MA=18000, DP _{EO} /DP _{MAA} =10) blok kopolimeri varlığında 300.dakikada oluşan CaSO ₄ .2H ₂ O kristalleri (1 ppm)	50

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 3.1	Deneysel çalışmada kullanılan polimerler 34
Çizelge 3.2	Polimerleri oluşturan monomerler 35
Çizelge 4.1	Propilenoksit ve etilenoksit blok kopolimerleri (PO-b-EO) ile yapılan deneylerin sonuçları 37
Çizelge 4.2	Metakrilik asit ve etilenoksit blok kopolimerleri (MAA-b-EO) ile yapılan deney sonuçları 39
Çizelge 4.3	MAA-b-EO kopolimerleri varlığında kristal büyümesi 42
Çizelge 4.4	Bazı MAA-b-EO kopolimerleri için nükleasyon önleme indeksi 45
Çizelge 4.5	Kristal boyutu tablosu 47



ÖNSÖZ

Bu tez çalışması boyunca beni yönlendiren ve her türlü pratik ve teorik yardımını esirgemeyen tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Mualla ÖNER'e, tezin bana verilmesindeki katkılarından dolayı Bölüm Başkanımız Sayın Prof. Dr. Salih DİNÇER'e, her zaman ve her türlü yardımını gördüğüm Arş. Gör. Özlem DOĞAN'a, bilgisayarla ilgili problemlerimde yardımına koşan Arş. Gör. Serkan BARIŞ ve Arş. Gör. Fevzi ÖZKAN'a, ihtiyacım olduğunda ellerinden geleni yapan Arş. Gör. Dr. Seyfullah KEYF, Arş. Gör. Burcu ÇORBACIOĞLU ve tüm Araştırma Görevlilerine ve de her zaman yanımda oldukları için sevgili ailem ve yakın arkadaşlarım Işık YAVUZ, Semra YÜCEER ve Sevgi GAYIK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.



ÖZET

Kristal büyümesinin kontrolü ve kristal şeklinin değişmesi endüstriyel kristalizasyonda önemli yer tutar. Gecikme zamanını artırmaları ve nükleasyon davranışını etkilemelerinden dolayı katkı maddeleri kristalizasyon proseslerinde sıkça kullanılırlar.

Bu çalışmada sulu çözeltideki kalsiyum sülfat dihidratın ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, alçıtaşı) kristal büyümesine katkı maddelerinin etkileri incelenmiştir. Katkı maddesi olarak molekül ağırlıkları ve polietilenoksit yüzdeleri farklı propilenoksit ve etilenoksit blok kopolimerleri ile metakrilik esaslı blok kopolimerleri kullanılmıştır. Kopolimerlerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalinin büyüme hızına etkisi çözelti iletkenliğinin zamanla değişimi ile belirlenmiştir. Kalsiyum sülfat dihidrat kristal büyümesini önlemede, polimer yapısının, polimerin asit içeriğinin ve molekül ağırlığının en etkili parametreler olduğu gözlenmiştir.



ABSTRACT

The control of crystal growth and change morphology of crystal is of considerable importance in industrial crystallization. Additives are often used in crystallization processes because they may increase the induction period and effect nucleation behaviour.

In this study, the effects of additives on the crystallization of calcium sulfate dihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, gypsum) have been investigated in aqueous solutions. Poly(propilen oxide)-block-poly(ethylene oxide) (i.e., PO-b-EO) and poly(methacrylic acid)-block- poly(ethylene oxide) (i.e., MAA-b-EO) copolymers with different molecular weight and acid contents have been used as additives. The effect of polymers on the rate of precipitation of CaSO_4 was determined by recording the decrease of solution conductivity as a function of time. The polymer achitecture, acid content and molecular weight of the polymers were found to be the most important parameters in inhibition of calcium sulfate dihydrate crystallization.



1. GİRİŞ

Kristalizasyon proseslerinde ortamda katkı maddelerinin bulunması, kristalizasyonu ve kristal yapısını önemli bir şekilde etkilemektedir. Bunların bazıları büyümeyi engellemekte, bazıları ise hızlandırmaktadır. Bir kısım katkı maddeleride, söz konusu kristalin belirli kristalografik yüzeylerini etkileyerek, kristal şeklinin değişmesine sebep olmaktadır.

Kristalizasyon ortamında yer alan katkı maddeleri organik veya inorganik kökenli olabilir. Organik yüzey aktif maddeler kristal şeklini değiştirmek için sıkça kullanılan maddeler arasındadır. Bu söz konusu yüzey aktif maddeler anyonik, katyonik ve noniyonik olmak üzere üç değişik yapıda yer alırlar. Çok bilinen yüzey aktif maddeler alkil sülfatlar, alkan sülfatlar ve aril sülfonatlardır. Öte yandan polivinil alkol, poliakrilatlar, poliglutamatlar, polistiren sülfonatlar, aljinatlar, poliakrilamidler gibi polimerik maddelerle, sodyum karboksimetilselüloz, jelatin ve fosfoprotein gibi uzun zincirli proteine benzer maddeler de uygulama sahası bulan katkılardır. Sodyum trifosfat, sodyum prifosfat, fosforik asidin organik türevleri, sitrik, suksinik, tartarik asit gibi düşük molekül ağırlıklı organik asit ve bunların türevleri de kullanışlı şekil değiştiricilerdir (Sayan, 1995).

Kristal şeklinin değişmesi endüstriyel kristalizasyonda önemli yer tutar. Kristal görünümünü ve ürünün akış karakteristiğini bozması, malzemenin işlenmesi ve paketlenmesinde zorlaştırıcı özellikler vermesinden dolayı bazı kristal türleri istenmez. Granüle ve prizmatik kristal en çok tercih edilen kristal şeklidir. İğne ve levha şeklindeki kristaller bazı özel durumlar için istenebilir.

Çoğu endüstriyel kristalizasyon uygulamalarında kristal şeklinin kontrolü zorunludur. Bu da buharlaştırma veya soğutma hızı, aşırı doygunluk derecesi ve sıcaklık ile kristalizasyon hızının kontrolü, belli bir çözücü seçilmesi, çözeltinin pH'ının ayarlanması, şekil değiştirici olarak bir katkı maddesinin eklenmesi ya da çözelti içinde varolan bir katkı maddesinin uzaklaştırılması ile yapılır. Bazı durumlarda bu metotlardan birkaçı birlikte uygulanabilir (Mullin, 1993).

Bu çalışmada, çeşitli endüstri dallarında özellikle fosforik asit üretiminde, atık su işleminde, jeokimya alanında, petrol üretiminde, tuzsuzlaştırma işlemindeki kabuk oluşumunda ve soğutma kuleleri teknolojisinde büyük önem teşkil eden kalsiyum sülfat dihidratın (alçıtaşı) kristal büyümesine, molekül ağırlıkları ve polietilenoksit yüzdeleri farklı propilenoksit ve

etilenoksit blok kopolimerleri ile polimetakrilikasit ve polietilenoksit blok kopolimerlerinin etkileri incelenmiştir. Bu polimerlerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonu üzerinde geciktirici ve şekil değiştirici olarak önemli bir etkiye sahip oldukları gözlenmiştir.



2. KRİSTALİZASYON MEKANİZMASI

2.1 Kristalin Tanımı

Bir bileşiği oluşturan (+) ve (-) elektrik yüklü taneciklerin uzayda üç boyutlu bir şekilde ve maddenin yapısına bağlı olarak dizilmelerinin meydana getirdiği katı faza kristal adı verilmektedir. Kristallerin büyüklüğü ve şekli, kristallenme ortamına ve kristallenme süresine bağlı olarak değişir. Kristallenme iki kademede meydana gelir. Bunlar kristal çekirdeğinin oluşumu ve oluşan çekirdeğin büyümesidir (Erdik ve Sarıkaya, 1986).

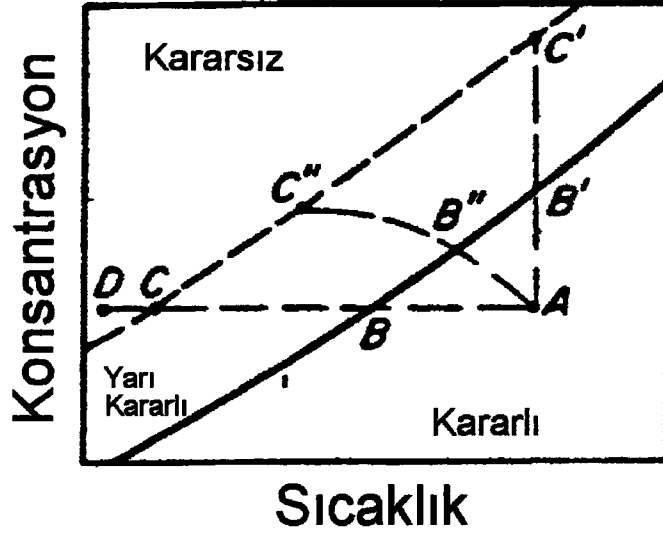
2.2 Doygun Çözelti-Çözünürlük-Aşırı Doygunluk

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

Bütün kristalizasyon işlemleri için aşırı doymuşluk durumu önemli bir gerekliliktir. Kendi kendine çekirdeklenmenin gerçekleştiği veya gerçekleşmediği aşırı doymuş çözeltileri sınıflandırmak amacıyla Ostwald, kararsız (labile) ve yarı kararlı (metastable) terimlerini kullanmıştır (Mullin, 1993). Aşırı doymuşluk ve kendi kendine kristalizasyon arasındaki ilişki grafiksel olarak Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Alttaki devamlı çizgi çözünürlük eğrisidir. Üstteki kırık süper çözünürlük eğrisi ise, kontrolsüz, kendi kendine kristalizasyonun gerçekleştiği sıcaklıkları ve konsantrasyonları göstermektedir.

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

- 1) Kristalizasyonun imkansız olduğu kararlı (doymamış) bölge.
- 2) Çözünürlük ve süper çözünürlük eğrileri arasındaki kendi kendine kristalizasyonun mümkün olmadığı, yarı kararlı (aşırı doymuşluk) bölge.
- 3) Kendi kendine kristalizasyonun mümkün olduğu, ama kaçınılmaz olmadığı kararsız veya aşırı doymuşluk bölgesi.



Şekil 2.1 Çözünürlük-süper çözünürlük grafiği (Mullin, 1993)

Eğer Şekil 2.1'de A noktası ile temsil edilen bir çözelti, herhangi bir çözücü kaybı olmaksızın soğutulursa, C noktası ile temsil edilen şartlar gerçekleşmedikçe kristalizasyon meydana gelemez. Bu noktada, kristalizasyon kendi kendine olabilir ya da tohumlama, karıştırma veya mekanik şok ile gerçekleştirilebilir. Özellikle sodyumtiyosülfat gibi çözünürlüğü yüksek olan maddeler için, kristalizasyon başlamadan önce D noktasına kadar soğutmak önemli olabilir. Kararsızlık (labile) bölgesine girdikten sonra kristalizasyon eğiliminin artıyor olmasına karşın, aşırı doymuş çözelti viskozsa kristallenme engellenebilir.

Aşırı doymunluk, çözeltide bir kısım çözücüyü buharlaştırarak da elde edilebilir. ABC' çizgisi sabit sıcaklıkta gerçekleşen böyle bir işlemi temsil etmektedir. Buharlaşmanın gerçekleştiği yüzey çözeltisinin hacminden daha yüksek derecede aşırı doymun hale geldiğinden, süper çözünürlük eğrisinin ötesinde kararsızlık (labile) bölgesine nüfuz etme nadiren de olsa gerçekleşmektedir. Çoğunlukla C noktasındaki şartlara erişmeden, yüzeyde oluşan kristaller çözeltiye düşmekte ve çözeltiyi beslemektedir. Pratikte, soğutma ve buharlaştırma birlikte kullanılmakta ve bu tür bir işlem $AB''C''$ çizgisiyle tanımlanmaktadır.

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

Genel tanımlar arasında, konsantrasyon sürücü kuvveti Δc , aşırı doymuluk oranı S , mutlak veya bağıl aşırı doymuluk olarak anılan miktar σ , veya yüzde aşırı doymuluk 100σ olarak tanımlanır. Bu değerler şöyle ifade edilir.

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

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

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

c çözelti konsantrasyonu, c^* belirlenen sıcaklıkta denge doymuluğudur (Mullin, 1993).

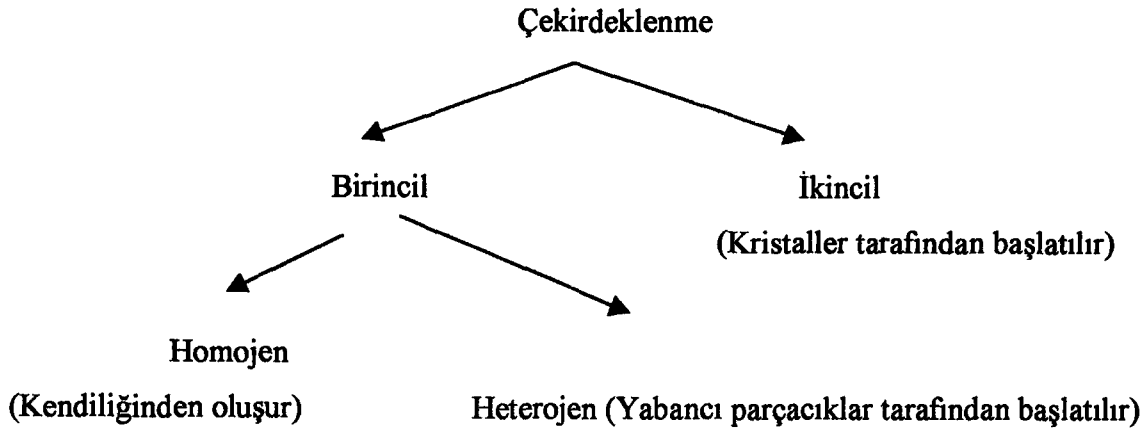
2.3 Çekirdeklenme

Aşırı doymun bir çözelti içinde kristal çekirdeklerinin oluşması olayına çekirdeklenme adı verilir (Kahana vd.,1995). Aşırı doymunluk ya da aşırı soğuma tek başlarına bir sistemin kristalize olabilmesi için yeterli değildir. Kristal oluşumundan önce çözeltide katı parçacıkların, embriyonun, çekirdek ya da tohumların varolması gerekir. Çekirdeklenme kendiliğinden ya da yapay yollarla gerçekleşebilir. Bir sistemin kendiliğinden ya da dış etkenlerden dolayı çekirdekli yapıya sahip olup, olmadığına karar vermek her zaman için mümkün değildir.

Young vd., deneysel çalışmaları sonucunda çekirdeklenmenin; çoğunlukla çalkalama, mekaniksel şok, çözelti ve katılar arasındaki sürtünme ve yüksek basınçlar tarafından oluşduğunu söylemişlerdir (Mullin,1993).

Aşırı soğutulmuş bir sıvıdaki boşluk oluşumu (kavitasyon) çekirdeklenmeye yol açar. Çekirdeklenme, boşluğun genişlemesinden çok dağılması sonucu meydana gelir. Çok yüksek basınçlar ($\sim 10^5$ bar), boşluktaki çökmeye oluşur. Basıncıdaki değişim, sıvının kristalizasyon sıcaklığını düşürerek, çekirdeklenmeyle sonuçlanır.

Diğer yandan çekirdekler, aşırı doymun sistemdeki kristallerin çevresinde oluşur. Buna da ikincil çekirdeklenme diyebiliriz. Şekil 2.2'de çekirdeklenme çeşitleri basit bir şema halinde verilmiştir.



Şekil 2.2 Çekirdeklenme çeşitleri (Mullin, 1993)

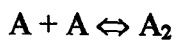
2.3.1 Birincil çekirdeklenme

Çekirdeklenmede “birincil” terimi kristal madde içermeyen sistemlere verilen addır.

2.3.1.1 Homojen çekirdeklenme

Aşırı doymun çözeltilerde çekirdek oluşumunun kendi kendine yani moleküllerin bir araya gelmesi ile oluşan çekirdeklenme biçimidir (Sayan,1995). Kararlı bir kristal çekirdeğin homojen bir akışkan içinde nasıl oluştuğu kesin olarak belli değildir. Basit bir örnek verecek olursak, aşırı doymun buharın, sıvı faz halinde yoğunlaşması ancak yoğunlaşma yüzeyinde yoğunlaşma çekirdekleri dediğimiz mikroskobik damlacıkların görünmesinden sonra gerçekleşir. Yüzeydeki bu damlacıkların buhar basıncı fazla olduğundan, etrafı saran buhar doymun bile olsa buharlaşmaları çok hızlı olur.

Kristal çekirdeklerinin oluşumunu görüntülemek çok daha zordur. Kararlı bir kristal çekirdeğin içindeki molekül sayısı 10'dan başlayıp birkaç bine kadar çıkabilir. Örneğin; su (buz) çekirdekleri yaklaşık 100 molekülden oluşmaktadır. Kararlı bir çekirdek ani çarpışmayla gereken molekül sayısına zor ulaşır. Aşağıda biyomoleküller ilaveyle molekül sayısının çoğaldığını görmekteyiz.



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

Kritik çekirdek adını verdiğimiz moleküllerin ya da iyonların yapısı bilinmemektedir ve doğrudan inceleme yapmak için çok küçüktürler. Gibbs , Volmer, Becker ve Döring ve diğerleri gibi çekirdeklenme teorilerinin gelişmesinde öncü olan kişiler, buharın sıvı fazla yoğunlaşmasını temel almışlardır ve bu özellik eriyik çözeltilerden kristalizasyona dönüşüm için temel olmuştur (Mullin,1993). Serbest enerji değişiminin, homojen çekirdeklenme prosesi ile birleşmesiyle aşağıdaki düşünceler ortaya atılmıştır.

Çekirdeklenme prosesinin klasik teorileri, Gibbs ve Volmer'in termodinamiğe ait görüşlerinden, Becker'in modifikasyonlarından, Döring ve diğerlerinden esinlenerek tartışılmıştır (Mullin,1993).

Nielsen'in ampirik görüşüne göre açıklanan çekirdeklenme prosesi, gecikme zamanı t_{ind} (iki maddenin reaksiyona girmesiyle kristallerin görülmeye başladığı zaman süreci) ile, ilk konsantrasyon c , arasındaki ilişkiyi ifade etmiştir (Mullin,1993).

$$t_{ind} = k' \cdot c^{1-p} \quad (2.4)$$

Aşırı doygun bir çözeltide k' değeri Boltzman sabiti ve p de kritik çekirdeğin molekül sayısını gösterir.

Gecikme zamanı, aşırı doygunluğa bağlı olarak mikrosaniyelerden günlere kadar sürebilen ve kritik çekirdeğin oluşumuna kadar geçen süreyi gösterir.

Homojen çekirdeklenme teorileri ve deneysel teorilerin hepsi reaksiyona giren molekül ve iyonların oluşturdukları mekanizmalardan faydalanırlar. Fakat hiçbir şekilde aşırı doygunluğun kritik çekirdek üzerinde etki etmediğini düşünürler. Önceki teoriler büyüklüğün

aşırı doymunluk üzerinde etkili olmadığını belirtse de sonrakiler küçük fakat sabit bir etkisi olduğunu göstermişlerdir. Safsızlıkların giderildiği bir sistemin üretimi imkansız olduğundan gerçek bir deneysel çekirdeklenme araştırmasının pek çok zorluğu vardır.

Son yıllarda, homojen çekirdeklenme kinetiğiyle ilgili çalışmalar için uygun teknikler geliştirilmiştir. Bu teknikleri uygularken karşılaşılan en büyük zorluklardan biri, sistemin safsızlıklardan arındırılmasıdır. Bu safsızlıklar, çekirdeklenme katalizörü görevi görürler. İkinci büyük zorluk ise çekirdeklenmeyi katalizleyen kristalizasyon düzeneğinin iç duvarlarının etkisinin hariç tutulmasıdır.

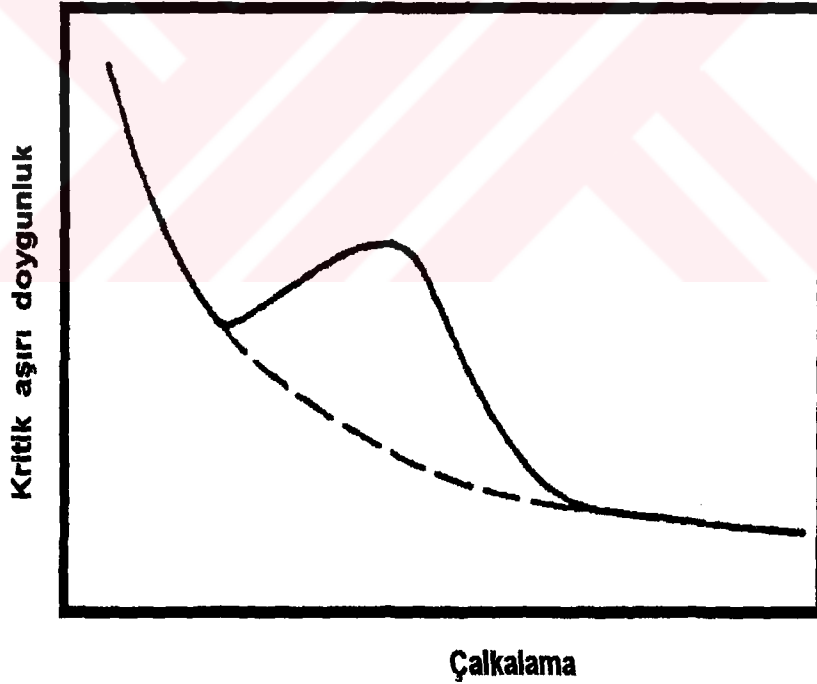
Homojen çekirdeklenmeyle ilgili çalışmalar ilk olarak Vonnegut tarafından yapılmıştır (Mullin,1993). Vonnegut, heteroçekirdeklerin sayısını artırarak sıvı bir sistemdeki damlacıkların dağılmasını sağlamıştır. Bu damlacıklar toz içermediklerinden gerçek homojen çekirdeklenme için kullanılabilir. Bu dağılmış damlacık metodunun pek çok deneysel zorlukları vardır. Bunlardan biri, kritik aşırı doymunluğun sağlanması için konsantrasyon ve sıcaklığın kesin olarak ölçülmesidir. Diğer ise küçük damlacıkların (<1mm), inert ortam içinde kesin olarak dağılmasıdır. Karşılaşılan başka bir zorluk ise damlacıklar içinde oluşan çekirdeklerin mikroskopik olarak incelenmesinin gerekliliğidir.

Deneysel verilerde çarpışma faktörünün değeri $10^3-10^5 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ arasında değişir. Fakat bu değerler Gibbs-Volmer teorisinde olduğu gibi ($\sim 10^{25}$), aralığın dışında olursa, bu durumda gerçek bir homojen çekirdeklenme gözlenemez. Diğer bir nokta ise ara yüzey enerjisi olan γ 'nın sıcaklığa bağlı oluşudur.

Diğer ilginç bir teknik ise Garten ve Head tarafından geliştirilmiştir (Mullin,1993). Bu teknikte çözelti içindeki üç boyutlu çekirdeğin oluşumunda kristal aydınlanması (Crystalloluminescence) meydana gelir ve 10^{-7} s'den daha kısa sürede gönderilen her bir ışık demetinin, tek bir çekirdeklenme olayıyla çakışması gösterilir. Çarpışma faktörleri, $10^{25}-10^{30} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ arasında olan çekirdeklenme hızlarının ölçülen değerleri klasik teorideki değerlere çok yakındır. Bu çalışmada safsızlık olarak kurşun içeren bir sodyum klorit çözeltisinde, sadece çok yüksek aşırı doymunluk değerinde ($S>14$) gerçek homojen çekirdeklenme oluşmaktadır. Çekirdeklenme prosesi, çözelti içinde moleküler kümeleşmenin oluşumuyla gerçekleşir. Bu kümeler düzensiz ve sıvı görünümündedirler.

Garten ve Head çekirdeklenme ile ilgili çalışmalarında kritik çekirdeğin yaklaşık 10 molekül kadar küçük olabileceğini öne sürmüştürler (Mullin,1993). Otpushchennikov ise donma noktasının üzerinde olan eriyiklerin ultrasonik dalga hareketlerini inceleyerek, kritik çekirdek büyüklüğünü saptamıştır (Mullin,1993). Fenol, naftalin ve azobenzende kararlı bir çekirdek oluşumu için 1000'den az molekülün yeterli olabileceği görüşünün aksine çözünmeyen baryum tuzlarıyla ilgili çalışmalarında kritik çekirdeğin yaklaşık 10^{-15} g olduğunu ve bu kadar küçük ağırlığa rağmen milyonlarca molekül içerdiğini öne sürmüştür. Açıkça görüldüğü gibi kritik çekirdek büyüklüğü ile ilgili pek çok farklı görüş ortaya atılmaktadır.

Çalkalama, çoğunlukla kristalizasyonu başlatmak amacıyla kullanılır. Karıştırılmış su, örneğin ani çekirdeklenme oluşumundan önce sadece 0.5°C aşırı soğumaya bırakılır. Karıştırılmamış su ise 5°C 'den daha yüksek bir sıcaklığa bırakılabilir. Çalkalanmış çözeltiler, hareketsiz çözeltilere oranla, daha düşük aşırı doymunluk derecesinde ani çekirdeklenme gösterirler.



Şekil 2.3 Çalkalamanın çekirdeklenme davranışına etkisi (Mullin,1993)

Çekirdeklenme prosesinde çalkalanmanın etkisi oldukça karmaşıktır. Genellikle mekaniksel etkileşimlerin çekirdeklenmeye oldukça yardımcı olduğu kabul edilir. Fakat Mullin ve Raven'in görüşüne göre çalkalamanın şiddetini arttırmak, her zaman için çekirdeklenmede artışa sebep olmaz (Mullin,1993). Başka bir anlatımla, kararlı çözeltilerdeki yavaş çalkalama

çekirdeklenmeye neden olur ve kuvvetli çalkalama çekirdek oluşumunu artırır. Fakat bu iki koşul arasındaki geçiş sürekli olmayabilir. Şekil 2.3'teki eğri parçası, ters bir eğim yaparak çalkalamadaki artışın çekirdeklenme eğilimini düşürdüğü bölgeyi gösterir.

2.3.1.2 Heterojen çekirdeklenme

Bir çözelti ya da eriyiğin çekirdeklenme hızı sistem içindeki safsızlıklardan etkilenebilir. Çekirdeklenme inhibitörü olarak görev yapan safsızlıklar diğer bir durumda aynı etkiyi göstermeyip hızlandırıcı olarak görev alabilirler. Her bir durum ayrı ayrı değerlendirilmelidir ve burada genel kurallar uygulanamaz.

Ani (homojen) çekirdeklenmeyle ilgili yapılan dikkatli incelemeler ani çekirdeklenmenin herhangi bir şekilde olabileceğini göstermiştir. Ancak, gerçek homojen çekirdeklenmenin yaygın bir durum olmadığı genel olarak kabul edilmiştir. Örneğin, aşırı soğutulmuş bir sistem, bilinmeden aktif parçacıklar içeren (heteroçekirdekler) tozların varlığında çoğaltılabilir. Normal olarak laboratuvarlarda sulu çözeltiler cm^3 başına $>10^6$ katı parçacık içerirler. Dikkatli filtre edilerek, bu miktar $<10^3 \text{ cm}^3$ 'e düşürülebilmesine ve ani çekirdeklenmeye karşı çözelti az ya da çok bağımsızlık kazanabilmesine rağmen, çözeltinin yabancı maddelerden tam olarak arındırılması imkansızdır.

Geniş hacimlerde verilen sistemin ani çekirdeklenmesi, küçük hacimlerden çok daha küçük aşırı doymuluk derecesinde gerçekleşir. Daha büyük numunelerin aktif heteroçekirdeklerle kirletilme olasılığı daha yüksektir. Katı yabancı maddelerin büyüklüğü önemlidir ve sıvı çözeltiler içinde aktif heteroçekirdeklerin $0.1 \mu\text{m}$ - $1 \mu\text{m}$ arasında bulunduğu kanıtlanmıştır.

Heteroçekirdekler suyun yoğunlaşması ya da bazın oluşumu sırasında önemli bir rol oynarlar. Atmosferik çekirdekler çeşitli gruplara ayrılırlar. Bunlardan birine "büyük" (10 - $1 \mu\text{m}$) adı verilir ve sınırlı zamanlar içinde havadan taşınma ile oluşur. İkincisi "geniş" (1 - $0.2 \mu\text{m}$), üçüncüsü ise "Aitken" (0.2 - $0.005 \mu\text{m}$)'dir. $10^{-3} \mu\text{m}$ 'den küçük olan parçacıkların havada bulunmaması normaldir. Çünkü bunlar kendiliğinden bir araya gelirler. Aitken sayacı, bilinen hava hacminin hızla arttırıldığı bir cihazdır. Atmosferde 10^4 ile 10^{-5} cm^3 arasında varolan Aitken çekirdekleri, endüstriyel dumanlar, buharlar, okyanus tuzları ve tozlardan oluşur.

Kristalizasyonu başlatmak için en iyi metot, maddeyi oluşturan küçük parçacıkların kristalize olması için aşırı doymun çözeltiyi aşlamak ya da tohumla çoğaltmaktır. Endüstriyel kristalizasyonda sıkça kullanılan yavaş tohumlama işlemi, ürün büyüklüğünü ve büyüklük dağılımının kontrolünü etkiler.

Atmosferik tozlar çoğu zaman kristalin ürünün parçacıklarını içerirler. Bu duruma özellikle önemli ölçüde madde miktarlarının gerektiği laboratuvar ya da endüstriyel fabrikalarda rastlanır. Toz kaynakları tarafından tesadüfle gerçekleştirilen tohumlama işlemi, termodinamik kararsız fazların kristalizasyonunu önlemeye yardımcı olur.

Tohum kristallerinin etkin olabilmesi için kristalize olmuş maddeler içermesine gerek yoktur. İzomorf maddeler kristalizasyonu başlatabilir. Örneğin fosfatlar sık sık arsenatlı çözeltilerde çekirdeklenirler. Yapay olarak yağmur yağdıran gümüş iyodidin etkisi, AgI ve kristal buz kafeslerine benzerliğinden kaynaklanır. Yine de kafes benzerliğinin olmadığı pek çok durum söz konusudur ve böyle bir durumda da diğer faktörler düşünülmelidir. "Pseudomonas syringae" gibi mikroorganizmalar, örneğin kar yapıcı proseslerde buz nükleatörü olarak kullanılmaktadırlar.

Laboratuvar ve geniş ölçekli kristalizasyonlarda çekirdeklenmenin görüldüğü yer ilk olarak reaksiyon kabının belirli bir bölgesidir. Genellikle bu yer, soğutulmamış yüzey yanı ya da sıvının yüzeyindeki yüksek derecede aşırı doymun bir bölgedir. Diğer yandan kristalizasyon merkezi gibi görev yapan bazı maddelerin kabın duvarında ya da karıştırıcıda bulunması olağan bir durumdur. Bu durumu açıklayan en mantıklı sebep ise, sistem aşırı soğutulduktan sonra bir önceki üretimden kalan yüzeydeki çatlaklarda biriken küçük kristallerdir. Bazı metal ya da cam yüzeyin çekirdeklenme olayında katalizör görevi görmeleri de mümkündür (Mullin, 1993).

2.3.2 İkincil çekirdeklenme

İkincil çekirdeklenme, bir kristalizör içinde çekirdeklenme neticesinde oluşmuş ve büyümüş kristallerin neden olduğu yeni çekirdeklerin oluşumu olarak tanımlanabilir (Kahana vd., 1995). Aşırı doymun bir çözelti çok daha kolay çekirdeklenir, örnek olarak daha düşük bir doymunluktaki, çözücü kristallerin zaten bulunduğu veya yavaş yavaş eklendiği durumu verebiliriz. İkincil çekirdeklenme terimi, bu davranışı, önceki bölümde tartışılan birincil çekirdeklenmeden (başlangıçta hiç kristalin bulunmadığı) ayırmak için kullanılacaktır.

Clontz ve Mc Cabe göstermiştir ki; aşırı doygunluğun orta seviyelerinde, kristal etkileşimleri kolaylıkla $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 'nun ikincil çekirdeklenmesine neden olur (Mullin,1993). Fakat kristal-kristal etkileşimleri, kristal-metal çubuk etkileşimlerinden beş kat daha fazla çekirdek bırakır. Bunun haricinde, hızlı gelişen yüzeyler, yavaş gelişen yüzeylerin oluşturduğundan daha az çekirdek oluşturur. Bu, ikincil çekirdeklenme ve kristal oluşum prosesi arasındaki ilişkiyi gösterir.

Sıvı bir ortam içindeki çarpışmalar kompleks davranışlar gösterebilir. Kırılma, temas noktasında meydana gelebilir, fakat dayanıklı hidrodinamik kuvvetler, ana kristal içindeki plastik ve elastik deformasyonunu artırarak, temas noktası civarındaki yüzeyleri onarabilirler. Enerji absorpsiyonu nedeniyle çarpışmayla kristalden kırılan küçük bir kısım bir çok çıkık ve uyumsuz yüzeylerle birlikte ciddi bir düzensizlik hali içinde bulunabilir; gerçekte, bu bir kristalden çok şekilsiz, donuk cam durumuna yakındır. Bu çok şaşırtıcı değildir. Bu nedenle, bu küçük kristalin parçacıkları genellikle makrokristallere göre çok daha yavaş gelişir. Gerçekte, onların hiç gelişmediği durumlar kaydedilmektedir.

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

Tohum kristal ölçüsünün ikincil çekirdeklenme üzerinde etkili olmasının bir çok sebebi vardır. Örneğin, karıştırmalı sistemlerde, büyük tohumlar daha çok temas ihtimalleri ve çarpışma enerjileri yüzünden, küçük tohumlara göre çok daha fazla ikincil çekirdek oluştururlar.

Aslında, çok küçük kristaller, sanki durgun bir akışkan içinde asılı kalmış, nadiren karıştırıcıyla veya diğer kristallerle temasta bulunuyormuş gibi davranarak, kuvvetli bir şekilde karıştırılan çözeltiler içindeki türbülanslı girdapların akış çizgisini takip edebilirler. Düşünülmesi gereken diğer faktörler şunlardır; $10 \mu m$ 'den daha küçük kristaller, makrokristallere göre çok daha yavaş gelişecektir ve daha önce de değinildiği gibi, bazı zarar görmüş kristal parçacıkları gelişebilecek kapasiteye sahip olmayabilir.

Mullin ve Leci tarafından ikincil çekirdeklenmenin, sitrik asit çözeltilerinin karıştırmalı bir kap içinde tohumlanması esnasında, bir seri hareket içinde olduğu gözlemlenmiştir (Mullin,1993). İkincil çekirdeklenme hızı, verilmiş büyüklükte tohumların sayısındaki veya büyüklüğündeki artışa bağlı olarak azalır. Gizli periyot (t_p), tohum büyüklüğü azalmasıyla kesinlikle azalır fakat eklenen tohumların sayısından etkilenmez. Artırılan karıştırma, aşırı doymamışlık hızını maksimuma çıkartır ve gizli zamanı minimuma indirir (Mullin, 1993).

2.4 Kristal Büyüme Teorileri

Aşırı doymun ya da soğutulmuş bir sistem içerisinde kararlı çekirdekler, yani kritik boyuttan büyük tanecikler oluşmaya başlar başlamaz, bunlar görünür boyutlarda kristaller halinde büyümeye de başlarlar. Kristal büyüme mekanizmalarının başlıcaları yüzey enerji teorisi, adsorpsiyon tabaka teorisi, kinematik teori ve difüzyon–reaksiyon teorisidir.

Yüzey enerji teorisi büyüyen bir kristalin minimum enerjisine sahip olduğu kabulü temeline dayanır. Bu yaklaşım, eskisi kadar çok kullanılmamakla beraber tamamen bırakılmamıştır. Difüzyon teorileri maddenin çökme noktası ve yığın çözeltisi arasındaki konsantrasyon farkına orantılı olan bir hızda, kristal yüzeyinde sürekli olarak çöktüğünü kabul eder. Bu işlemin matematiksel analizi, diğer difüzyon ve kütle transfer prosesleri için kullanılanlara benzerdir. Volmer'ın önerisine göre, kristal büyümesi kesikli bir prosesdir ve adsorpsiyon tabaka teorilerine göre büyüme kristal yüzeyinde tabaka tabaka ve adsorpsiyonla meydana gelir (Mullin, 1993).

2.4.1 Yüzey enerji teorisi

İzole edilmiş bir sıvı damlacığının, yüzey serbest enerjisi ve alanı minimum olduğunda çok kararlıdır. Gibbs bir kristalin büyümesinin, şu prensibin özel bir durumu sayılabileceğini ileri sürmüştür. Sabit sıcaklık ve basınçta, çevresiyle dengede olan bir kristalin toplam serbest enerjisi kristalin her yerinde sabit kabul edilirse;

$$\sum_{i=1}^n a_i \cdot g_i = \text{minimum} \quad (2.5)$$

a_i : n kristalin, i_n yüzünün alanı

g_i : i yüzün birim alan başına yüzey serbest enerjisi

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

Elbette ki, bir sıvı damlacığı bir kristal parçacığından çok farklıdır. Sıvı damlacığını oluşturan atomlar veya moleküller rastgele dağılırlar. Oysa kristalde, atomlar veya moleküller kafes yapı içerisinde düzenli olarak yer alırlar.

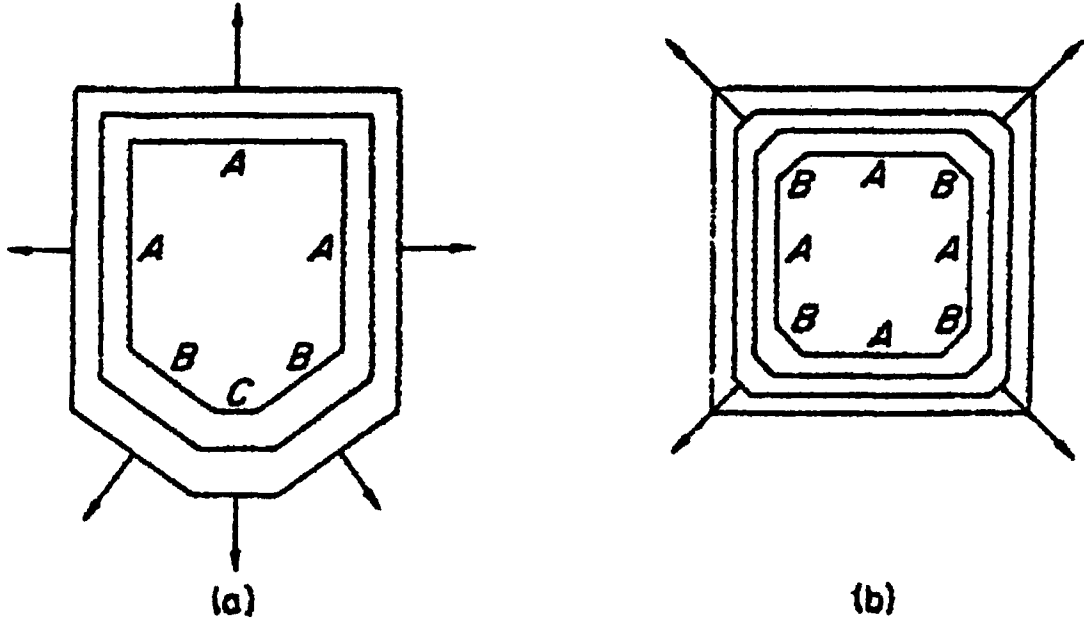
Yüzey enerjisi ile yüzeyin büyüme hızı, kendi kafes düzleminin ağ veya kafes yoğunluğuyla ters orantılıdır. Diğer bir deyişle yüksek indeksli yüzeyler, düşüklerden daha hızlı büyürler.

Kristal yüzeyinin büyüme hızı, bu yüzeye dik yönde ve dışa doğru ölçülmüştür. Haüy tarafından açıklanan sabit iç açılar kanununa göre bir maddenin bütün kristallerinin kesişen yüzeyleri arasındaki açı aynıdır (Mullin, 1993). Gerçekten kristal içerisinde yüzeyler arası açılarının sabit kalması için, büyüme veya çözülme sırasında bir yüzeyin aralıksız yer değiştirmeleri birbirine paralel olmalıdır. Geometrik olarak düzenli kristallerin özel durumları hariç büyüme hızı bir yüzeyden diğer yüzeye değişecektir. Şekil 2.4a, büyürken geometrik şeklini koruyan bir kristalin ideal durumunu göstermektedir. Bu tür bir kristale değişmez kristal denir. Üç eşit A yüzeyi eşit hızda büyür, daha küçük B yüzeyi daha hızlı büyür, en küçük C yüzeyi ise hepsinden hızlı büyür. Benzer fakat tersine bir davranış bu tip bir kristal bir çözücü içerisinde çözüldüğünde de gözlenebilir. C yüzeyi diğer yüzeylerden daha hızlı çözünür fakat kristalin keskin hatları çözünme başladığında hemen kaybolur.

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

Şu ana kadar yapılan açıklamalardan anlaşılacağı gibi, kristal gelişimine ait yüzey enerji teorilerinin, bu teorileri destekleyen birkaç delil dışında genel bir kabulü yoktur. Bu teoriler, her nasılsa hala dikkat çekmektedirler. Bu teorilerin esas eksiklikleri çok iyi bilinen aşırı

doyma ve çözelti hareketlerinin kristal gelişme hızı üzerindeki etkilerini açıklamıyor olmalarıdır (Mullin, 1993).



Şekil 2.4 Kristal gelişim yüzeyle ilgili hızları (Mullin, 1993)

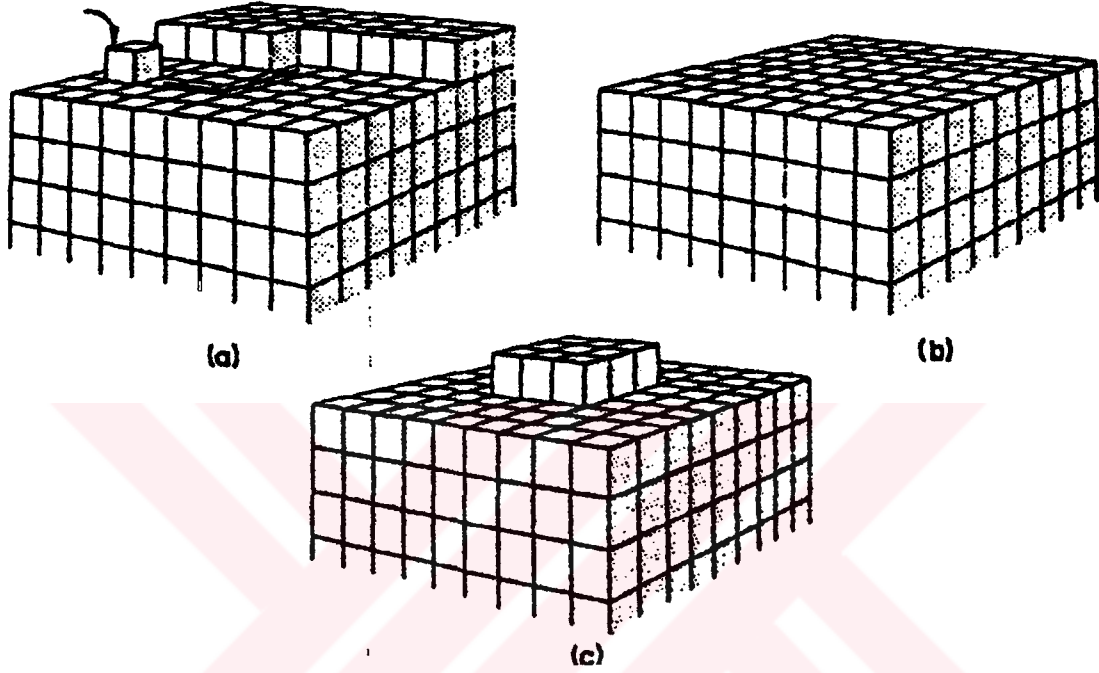
- a) değişmez kristal
b) üst üste birikme

2.4.2 Adsorpsiyon tabakası teorisi

Kristal büyüme mekanizması kavramı, kristal yüzeyi üzerinde çözünen atom veya moleküllerin adsorplanmış bir tabakasının varlığı temeline dayanır ve ilk olarak Volmer tarafından ileri sürülmüştür. Diğer bir çok çalışanlar da buna katılmış ve Volmer'in orijinal tezini geliştirmişlerdir (Mullin, 1993).

Volmer'in teorisi veya Gibbs-Volmer teorisi termodinamik nedenler temeline dayanır (Mullin, 1993). Kristallenen madde birimleri kristal yüzeyine ulaştıklarında hemen kristal kafesine yerleşmezler, buna karşılık sadece bir serbestlik derecesi kaybeder ve kristal yüzeyi üzerine serbestçe göç ederler (yüzey difüzyonu). Böylece, ara yüzeyde bütünleşen birimlerin gevşek olarak bir adsorplanmış tabakası oluşur ve dinamik denge bu tabaka ve çözelti arasında kurulur. 1 nm ve 10 nm arasında bir kalınlığa sahip olan bu adsorpsiyon tabakası veya diğer adıyla üçüncü faz, kristal gelişmesi ve ikincil çekirdeklenmede önemli bir rol oynar.

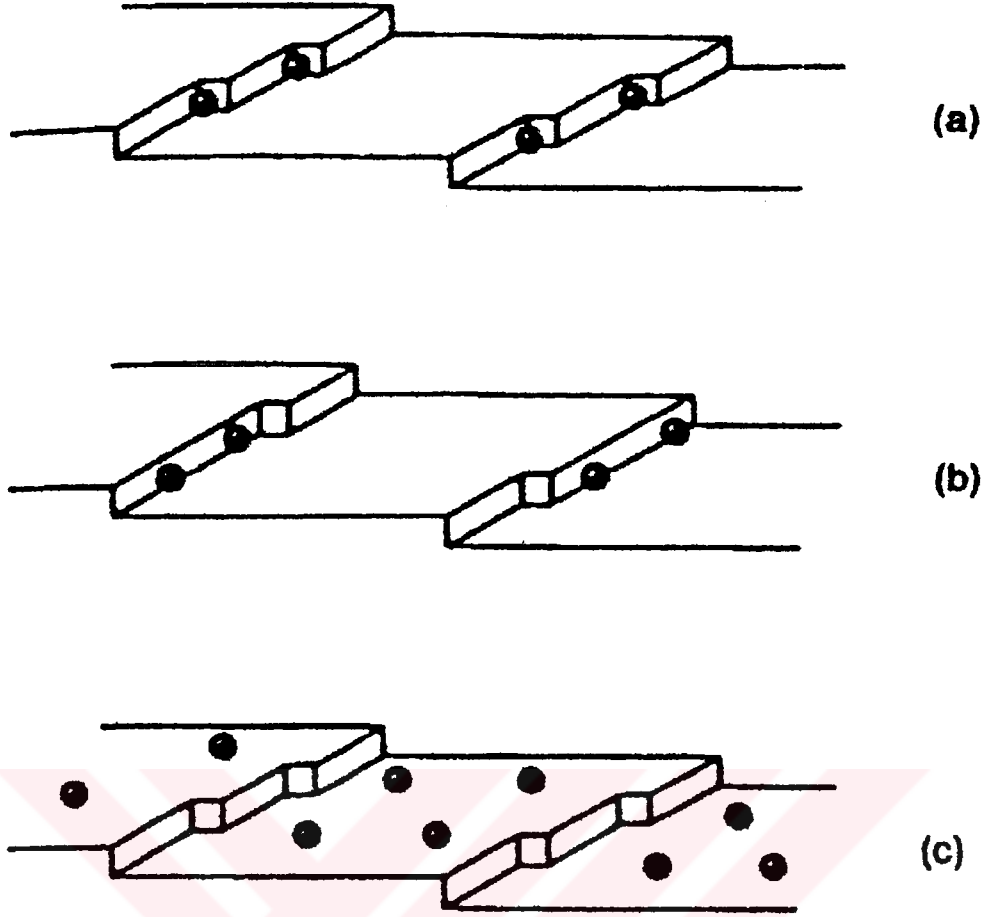
Atomlar, iyonlar ve moleküller kristal kafesi üzerindeki çekim kuvvetinin en fazla olduğu aktif merkezlerden yapıya bağlanırlar. İdeal şartlar altında, bu yapı oluşturucu adımlar tüm yüzeyi kaplayıncaya kadar devam edecektir (Şekil 2.5a ve Şekil 2.5b). Kristal yüzeyi gelişimine devam etmeden önce, yani daha ileri tabaka başlamadan, yüzeyde bir kristallenme merkezi olmamalıdır. Gibbs-Volmer teorisine göre tek tabakadan oluşan çekirdek genellikle iki boyutlu çekirdek olarak tanımlanır (Şekil 2.5c).



Şekil 2.5 Kristalin hatasız büyüme şekli (Mullin,1993)

- a) İstenilen bölgeye göç
- b) Tamamlanmış tabaka
- c) Yüzey çekirdeklenmesi

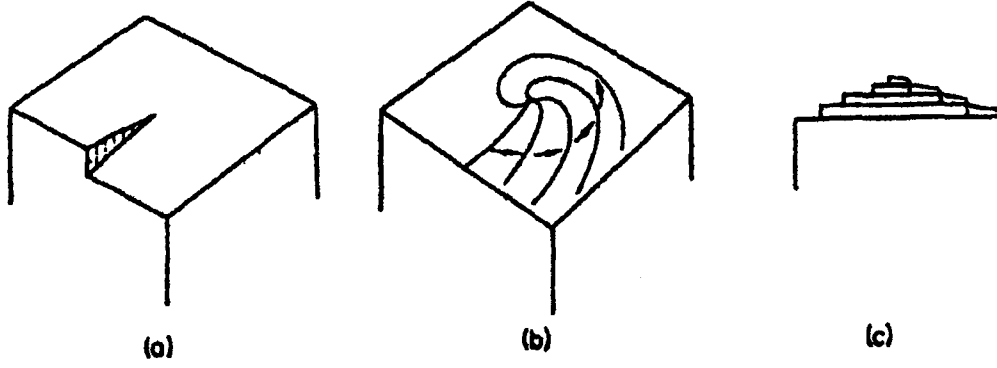
İki boyutlu çekirdeklenmenin enerji gereksinimi için açıklamalar ve iki boyutlu çekirdeğin kritik boyutu, homojen 3 boyutlu çekirdeklenme için yapılarına benzer bir şekilde türetilir. Büyüyen kristal yüzeyleri için Kossel (1934) modeli Şekil 2.6'da gösterilmektedir. Bu modele göre, bir düz kristal yüzeyinin bir veya daha fazla kink (kink: kristal yüzeylerinde merdivenlerin girinti ve çıkıntı bölgeleri) içeren tek bir atom yüksekliğinde hareket eden tabakalar tarafından meydana geldiği düşünülmüştür. Buna ek olarak, kristal yüzeyinde gevşekçe adsorplanmış gelişme birimlerinde (atomlar, moleküller ve iyonlar), yüzeylerde ve basamaklarda boşluklar olacaktır. Gelişme birimleri, girinti ve çıkıntı bölgelerinde kristal içerisine en kolay katılanlardır; kink basamak boyunca hareket eder ve sonunda yüzey tamamlanır. Yeni bir basamak yüzey çekirdeklenmesi tarafından yaratılabilir ve bu daha çok köşelerde başlar.



Şekil 2.6. Kossel modeli (Mullin,1993)

- a) merdivenlerin girinti ve çıkıntı (kink)bölgelerinde,
 b) merdivenler (step) boyunca,
 c) yüzeyde (ledge)

Kristal, en hızlı tamamen kinklerle kaplandığında büyür ve maksimum gelişme hızı kuramsal olarak hesaplanabilir. Herhangi bir zaman diliminde birkaç kinkin yüksek bir değerde kalması olası değildir, mesela, kırılmış kristal yüzeylerinin hızlıca iyileştiği ve sonra daha yavaş bir hızla gelişmeye devam ettiği iyi bilinir. Bununla birlikte birçok kristal yüzeyleri birlikte oldukça hızlı gelişebilir. Buradan da Kossel modelinin ve modelin yüzey çekirdeklenmesine olan bağlılığı düşük aşırı doygunlukta gelişme için gerçekçi olmadığı sonucu çıkarılmalıdır. Bu ikileme bir çözüm Frank tarafından, birkaç kristalin ideal tabaka modeliyle bile kristal şeklinde kusurlar meydana gelmeksizin büyüdüğünü kabul ettiği zaman gelmiştir (Mullin,1993). Birçok kristal, tabakaların yüzeyde şekillenmesi ve büyümeyi ilerletmesine sebep olan değişmeler içerir. Vida şeklindeki yer değiştirmeler oluştuğunda, kristal yüzeyi sürekli olarak bir merdiven gibi gelişebilir. Şekil 2.7 bir vida şeklindeki yer değiştirmeden başlayarak art arda gelen rafların spiral şeklinde gelişmesini göstermektedir. Spiralin bu kavislenmesi belli bir maksimum değerın üzerine çıkamaz.



Şekil 2.7 Vida şeklindeki yer değiştirmeden oluşan spiral gelişimi (Mullin,1993)

Tamamıyla düz bir yüzey, spiral gelişim şartlarında da asla görünmez, yüzey çekirdeklenmesi gerekli değildir ve kristal gelişmesi sanki yüzey kinklerle kaplanmış gibidir. Gelişme, aşırı doyumluğun verilen bir seviyesi için maksimum kurumsal hızın yakınında kesintisiz devam eder. Kristal yüzeyin birçok yer değiştirmelerle olan bu davranışı pratik olarak sadece bir yer değiştirme içerenle aynıdır. Burton vd. spiral kavislenmenin merkeze yakın olduğu yerde, art arda gelen dönmelerin aralıklı dizilişlerine ve aşırı doyumluğun seviyesine bağlı olduğu bir kinetik gelişim teorisi geliştirmişlerdir (Mullin,1993). Boltzman'ın statik uygulamalarından kink yoğunluğunu tahmin etmişlerdir ve proses içinde yüzey difüzyonunun önemli bir basamak olduğunu kabul ederek, herhangi bir aşırı doyumlukta gelişme hesaplayabilmişlerdir (Mullin,1993).

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

$$R = B \cdot \sigma^2 \cdot \tanh(C/\sigma) \quad (2.6)$$

Burada

R: kristal büyüme hızı,

σ : bağıl aşırı doyumluktur.

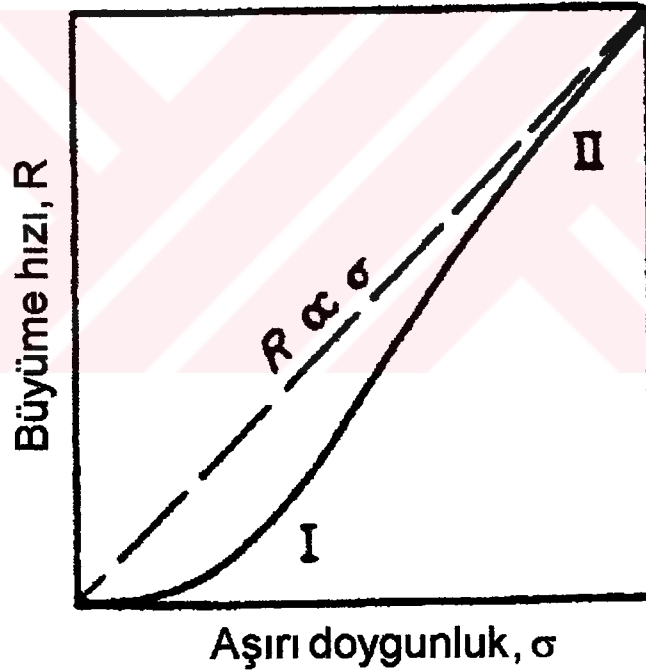
$S = \frac{c}{c^*}$ aşırı doyumluktur.

$\delta = S - 1$ 'dir.

B ve C basamak dizilişlerine bağlı olan parametreler içeren sıcaklığa bağımlı karmaşık sabitlerdir.

Düşük aşırı doymulukta BCF eşitliği $R \propto \delta^2$ 'dir. Diğer bir deyişle, aşırı doymuluğun artmasıyla parabolde lineere doğru gelişme yasına değişir. Chernou'nun hacim difüzyon modeli de aynı sonucu verir. Bunun genel bir gösterimi Şekil 2.8'de verilmiştir (Mullin, 1993).

BCF teorisinin, kristal gelişimi için buhardan türetildiğine, ayrıca çözelti ve eriyiklerinde gelişmesi için kullanılabilmesine işaret edilebilir. Bu sistemlerin karmaşık yapıları yüzünden bu ilişkileri nicelleştirmek çok zordur. Mesela, viskoz çözeltilerde, difüzyon daha düşüktür. Ayrıca difüzyonun çözünen konsantrasyonuna bağlılığı da çok karmaşık olabilir. İyonik çözeltilerdeki taşınım olayları özellikle eğer farklı iyonlar kompleks hidrasyon karakteristikleri gösterirse karmaşık olabilir. Dahası, adsorplanmış tabakalarda yüzey difüzyonu hakkında fazla bir şey bilinmediğinden, zorlaştırıcı faktörler de işin içine katılır (Mullin, 1993).

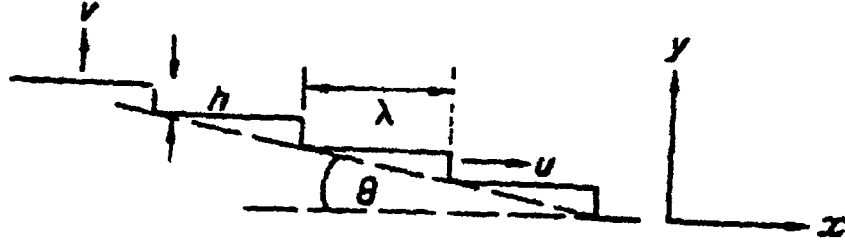


Şekil 2.8 BCF aşırı doymuluk – gelişme ilişkisi (Mullin, 1993)

2.4.3 Kinematik teori

Kristallerin tabaka gelişimine iki proses neden olmaktadır, kristal yüzeyinde bazı kaynaklarda tabakaların oluşması ve takiben tabakaların yüzey boyunca hareketi. Bu eşit olmayan mesafelerde büyük basamakların hareketlerinin hesaba katılması (BCF teorisi tek atomik

basamakların düzenli dağıtımını göz önüne alır) Frank'i kristal oluşumunun kinematik teorisini geliştirmeye sevk etmiştir (Şekil 2.9) (Mullin, 1993).



Şekil 2.9 Kristal yüzeyindeki basamakların iki boyutlu gösterimi (Mullin, 1993).

Böylece basamak hızı (u);

$$u = q / n \quad \text{olur} \quad (2.7)$$

Burada,

q: basamak akışı (birim zamanda verilen bir noktayı geçen basamak sayısı)

n: basamak yoğunluğu (verilen bir bölge içinde birim uzunluk başına basamak sayısı)

Basamaklar arası mesafe λ ,

$$\lambda = n^{-1} \quad (2.8)$$

yüzeyin eğimi (p) şu şekilde verilmiştir;

$$p = \tan\theta = h.n \quad (2.9)$$

$$v = h.q = h.n.u \quad (2.10)$$

v : yüzey gerilim hızı

h: basamak yüksekliği

Eğer basamaklar çok ayrı ise ($\theta \rightarrow 0$) ve difüzyon alanları birbirine karışmıyorsa, her bir basamağın hızı u, maksimum olacaktır. Basamakların aralıklı dizilişleri azalıp, eğim artarken u, $h.n = 1$ ($\theta = 45^\circ$)'de minimuma azalır (Mullin, 1993).

2.4.4 Difüzyon–reaksiyon teorisi

Bu teori hakkındaki ilk çalışmalar Noyes ve Whitney tarafından yapılmıştır (Mullin,1993). Bunlar, gelişen bir kristal yüzeyinde toplanan katının önemli bir difüzyonel proses olduğunu görmüşlerdir. Ayrıca kristallenmenin çözünmenin tersine bir proses olduğunu ve her iki prosesinde hızlarının katı yüzeyindeki ve çözelti yığını içerisindeki konsantrasyon farklarından ileri geldiğini kabul etmişlerdir. Kristalizasyon için önerilen bu eşitlik şöyle verilmiştir;

$$\frac{dm}{dt} = k_m \cdot A(c - c^*) \quad (2.11)$$

Burada;

m: t zamanında toplanan katı kütlesi

A: kristalin yüzey alanı

c: aşırı doymuş çözeltideki çözünen konsantrasyonu

c*: denge doygunluk konsantrasyonu

k_m: kütle transfer katsayısı

$$\frac{dm}{dt} = \frac{D}{\delta} A(c - c^*) \quad (2.12)$$

Burada;

D: çözünen maddenin difüzyon katsayısı

δ: difüzyon yolunun uzunluğu.

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

Miers tarafından bulunan diğere önemli şey de, sulu bir çözültide büyüyen sodyum klorat kristallerinin yüzeyleri yakınında çözülti konsantrasyonlarının tespit edilmiş olmasıdır (reaktif indeks ölçümleriyle) (Mullin, 1993). Gelişen kristal yüzeyleri ile temasta olan çözültinin doymun değil aşırı doymun olduğunu görülmüştür.

Bu gerçeklerin ışığında bir çalışma da Berthaud Valetton tarafından kristal gelişmesinin difüzyon teorisi için yapılmıştır (Mullin, 1993). Bunlar kütle birikmesinin iki adımda olduğunu ileri sürmüşlerdir. Bu farklı konsantrasyonlu sürücü kuvvetlerin etkisi altında iki kademe şu eşitlikle verilebilir;

$$\frac{dm}{dt} = k_d \cdot A \cdot (c - c_i) \quad (\text{difüzyon}) \quad (2.13)$$

$$\frac{dm}{dt} = k_r \cdot A \cdot (c_i - c^*) \quad (\text{reaksiyon}) \quad (2.14)$$

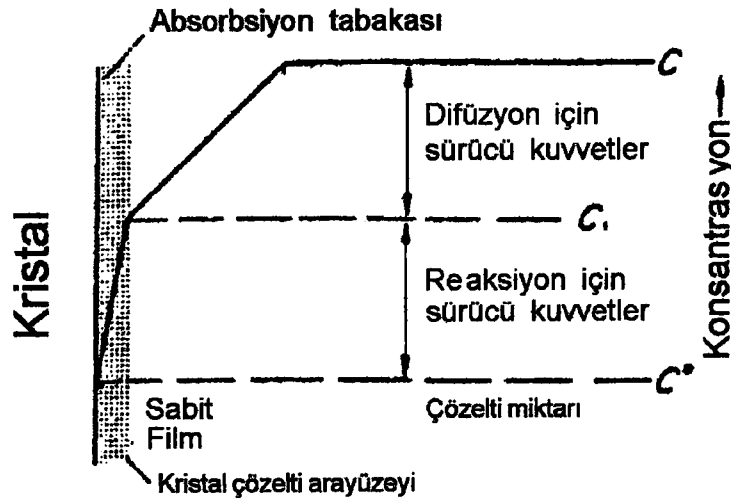
Burada;

k_d : difüzyon kütle transferi katsayısı

k_r : yüzey reaksiyon prosesi için hız sabiti

c_i : kristal- çözülti ara yüzeyinde çözülti içinde çözünen maddenin konsantrasyonu.

Bunun şekil olarak ifadesi, değişik konsantrasyon sürücü kuvvetlerinin görülebileceği Şekil 2.10'da gösterilmiştir.



Şekil 2.10 Kristalizasyon içindeki sürücü kuvvetler konsantrasyonu (Mullin,1993)

Şu açıkça anlaşılabilir ki, bu sadece şekilsel bir ifadedir; sürücü kuvvetler nadiren eşit büyüklüktedir ve durgun film boyunca konsantrasyon düşüşü lineer olmayabilir. Ayrıca en son kristalizasyon literatürü içinde hipoteknik film ve esas sınır tabakası arasında bazı karmaşalar bulunmaktadır.

(2.13) ve (2.14) eşitliklerinin pratikte uygulanması kolay değildir. Çünkü bunlar ölçülmesi zor ara yüzey konsantrasyonuna gerek duyarlar. Bu yüzden c_i teriminin elenmesi ve bunun yerine ölçülmesi çok daha kolay olan tüm konsantrasyon sürücü kuvveti, $c - c^*$ 'ın kullanılması daha uygundur. Bu şekilde kristalizasyon için tüm sürücü kuvveti temeline dayanan genel bir eşitlik şu şekilde yazılabilir.

$$\frac{dm}{dt} = K_G \cdot A \cdot (c - c^*) \quad (2.15)$$

Burada;

K_G , tüm kristal büyüme katsayısıdır.

Eğer tüm kristal büyüme prosesi ve yüzey reaksiyonu (2.14) eşitliği birinci derecedense, ara yüzey konsantrasyonu c , (2.13) ve (2.14) eşitliklerinden elimine edilerek şu denklemler elde edilir.

$$\frac{dm}{dt} = \frac{A \cdot (c - c^*)}{1/k_d + 1/k_r} \quad (2.16)$$

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r} \quad (2.17)$$

$$K_G = \frac{k_d \cdot k_r}{k_d + k_r} \quad (2.18)$$

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

Difüzyonel adım (2.13) eşitliği genelde lineer olarak konsantrasyon sürücü kuvvetine bağlı olarak kabul edilir. Fakat kabulün birinci dereceden yüzey reaksiyonu (2.14) eşitliği için geçerliliği sorgulanabilir. Sulu çözeltilerden birçok organik tuzun kristallenmesi, reaksiyon dereceleri 1 ile 2 arasında olan tüm reaksiyonlar için hız eşitlikleri şu şekilde yazılabilir:

$$R_G = \frac{1}{A} \cdot \frac{dm}{dt} = k_d \cdot (c - c_i) \quad (\text{difüzyon}) \quad (2.19)$$

$$= k_r \cdot (c_i - c^*)^r \quad (\text{reaksiyon}) \quad (2.20)$$

$$= K_G(c - c^*)^s \quad (\text{tüm}) \quad (2.21)$$

Ters çözünme proseslerinin bağıntıları şu şekildedir.

$$R_D = K_D (c^* - c)^d \quad (2.22)$$

d genellikle 1'e eşittir.

$$c_i = c - R_G/k_d \quad (2.23)$$

eşitliğinden düzey integrasyon adımını ifade eden (2.20) eşitliği şu şekilde yazılabilir.

$$R_G = k_r \cdot \left(\Delta c - \frac{R_G}{k_d} \right)^r \quad (2.24)$$

$\Delta c = c - c^*$ ve $r \geq 1$ 'dir.

Eğer $r=1$ ise, (2.18) eşitliğindeki gibi

$$R_G = \left[\frac{k_d \cdot k_r}{k_d + k_r} \right] \Delta c \quad (2.25)$$

olur, Eğer $r \neq 1$ ise, yüzey integrasyon adımını lineer olmayan durumlarda, konsantrasyon sürücü kuvvetine bağlıdır. Örneğin, eğer $r = 2$ ise, (2.24) eşitliği şu şekilde çözülebilir.

$$R_G = k_d \cdot \left[\left(1 + \frac{k_d}{2k_r \Delta c} \right) - \sqrt{\left[\left(1 + \frac{k_d}{2k_r \Delta c} \right)^2 - 1 \right]} \right] \Delta c \quad (2.26)$$

Bu basit durumların dışında, (2.24) eşitliği R_G için çözümsüz ve K_G , k_d ve k_r katsayıları arasındaki ilişki bilinmemektedir. Son zamanlarda, Sobczak tarafından (2.24) eşitliğinin lineerleştirme temeline dayanan bir integral metodu ileri sürülmüştür. Bu metotta, k_d ve k_r için hesaplanabilen makul değerler önerilmiştir (Mullin, 1993).

2.5 Katkı Maddelerinin Kristalizasyona Etkisi

Sistem içinde safsızlıkların varlığı çekirdeklenme davranışını oldukça etkileyebilir. Örneğin sulu çözeltide jelatin gibi çok az miktarda kolloidal madde varlığının çekirdeklenmeyi önleyebileceği ve ayrıca kullanılan yüzey aktif maddelerin de güçlü yavaşlatma etkisi sağlayabileceği çok uzun zamandır bilinmektedir. Özellikle Cr^{3+} ve Fe^{3+} gibi az miktardaki yabancı iyonlar inorganik tuzlarda benzer etkiye sahip olabilir.

Çekirdeklenmenin önlenmesi olayını çok az miktarda eklenmiş safsızlıkla açıklamaya kalkışmak akıllıca olmayabilir. Fakat kesin davranış modelini açıklamak için başlangıç olabilir. Daha yüksek yüklü katyonlar daha güçlü geciktirme etkisine sahiptir, örneğin $Cr^{3+} > Fe^{3+} > Al^{3+} > Ni^{2+} > Na^{2+}$. Ayrıca, safsızlığın eşik konsantrasyonunun (threshold concentration) üzerinde olmasının, yavaşlatma etkisini azaltabileceği sık görülür. Yüksek molekül ağırlıklı maddeler ve katyonların etkileri oldukça farklı olabilir. Örneğin yüksek molekül ağırlıklı maddelerin esas etkisi çekirdek üzerinedir. Bu maddeler çekirdek yüzeyine yapışarak aktifleşmesini önlerler. Diğer yandan katyonlar çözeltide yapı kırıcı olarak davranırlar.

Safsızlıkların etkisi için başka önerilerde yapılmıştır. Örneğin Botsaris, Denk ve Chua, eğer safsızlık birinci çekirdeklenmeyi önlerse ve büyüyen kristal ile safsızlığın tutulması önemli ise, ikincil çekirdeklenme olabileceğini öne sürmüştür (Mullin, 1993). Kristal çekirdekleri safsızlık konsantrasyon gradyeni oluşturur, kristal yüzeyi yakınında safsızlık konsantrasyonu yığın çözeltisinden daha düşük olur; ve yeterli düşüş olduğunda kristallenme olabilir. Diğer bir olasılıkta, belli safsızlıkların mevcut kristal yüzeylerindeki noksanlıklara (defects) adsorplanma, çatlak üretimini başlatma ve kristalleri bozunma durumuna getirme ile ikincil çekirdeklenme artabilir. Öte yandan Kubato, Ito ve Shimizu temas ile ikincil

çekirdeklenmede iyonik safsızlıkların etkisini rastgele çekirdeklenme modeli ile açıklamaktadır.

Çözünebilir safsızlıkların varlığı ayrıca gecikme zamanını (t_{ind}) etkileyebilir, fakat esasen etkiyi önceden tahmin etmek imkansızdır. İyonik safsızlıklar, özellikle Fe^{3+} ve Cr^{3+} , inorganik tuzların sulu çözeltilerinde gecikme zamanını artırabilir. Ayrıca sodyumkarboksimetilselüloz ya da poliakrilamid gibi bazı maddeler t_{ind} 'i artırabilirken, diğerleri hiçbir etkiye sahip değildir. Çözünebilir safsızlıklar; çözeltide kompleks oluşumu ya da kimyasal reaksiyon, çekirdek ve heteroçekirdeklerde adsorpsiyon ya da kemisorpsiyon, denge çözünürlüğünde ya da çözelti yapısında değişiklikler gibi etkilere sebep olabilir. Ayrıca çözünmeyen safsızlıkların etkisi önceden bilinemez (Mullin, 1993).

2.5.1 Katkı maddeleri

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

Bir katkı maddesi, belli şartlar altında katkı olarak ayrılıp çökmeyen, kristalizasyon sisteminde bulunan bir madde olarak tanımlanabilir. Bu kadar geniş tanımlama katkı maddesini olduğu kadar çözücüyü de kapsar. Katkı maddeleri, ürün kalitesini ve kristalizasyon prosesinin parametrelerini etkilemek amacıyla çözeltilere eklenir (Kahana vd., 1995).

Alçıtaşının büyümesini ve çökmesini etkileyen katkı maddeleri :

- 1) Düşük molekül ağırlıklı karboksilik asitler; örneğin, sitrik, süksinik ve tartarik asit.
- 2) Protein yapılı maddeler; örneğin, jelatin ve bozulmuş keratin.
- 3) Karboksil içerikli uzun zincirli polimerler; örneğin, alginik asit, karboksi metil selüloz, poliakrilik asit (polielektrolit), polimetakrilik asit (polielektrolit).
- 4) EDTA'nın fosfat türevleri ve trietanol amin gibi bazı kelat yapıcı maddeler (Doğan, 1997).

2.5.2 Katkı maddelerinin endüstrideki önemi

Çöken kristallerin şekil, boyut ve stabilitesinin önemli olduğu bütün proseslerde katkı maddeleri olumlu bir etkiye sahiptir.

Bu prosesler;

- a) Filtrasyon ve yıkama işlemlerinde kristal boyutu ve şekli önemlidir.
- b) Pasta ve çamurların kullanımında. Bu tip proseslerde pasta ve çamurun kendine özgü akış özellikleri kristal şekli ve boyutunun fonksiyonlarıdır.
- c) Öğütme, tabletleme ve paketleme prosesleri. Bu proseslerdeki ekonomiklik ve kolaylık partikülün boyutu ve şekline bağlıdır.
- d) Kimyasal tesislerde kabuk oluşumu. Katkı maddelerinin kullanımıyla kristalin büyüme ve çekirdeklenme hızı önemli miktarda azaltılabilir.
- e) Depolama işleminde ürünlerin dayanıklılığını artırmak için katkı maddeleri kullanılabilir.
- f) Polimorfik maddelerin bazı fazlarının izolasyonunda. Bu yöntemle özellikle boyar madde ve ilaç endüstrisinde başvurulmaktadır. Bu alanlardaki pek çok ürün birden fazla katkı maddeye sahiptir. Katkı maddeleri kullanılarak bu polimorfik yapıdaki ürünün bir kristal yapısından diğer kristal yapıya geçişi engellenir. Örnek olarak kalsiyum oksalatı verebiliriz. Kalsiyum oksalatın birden fazla kristal yapısı vardır. Sulu çözeltideki kalsiyum oksalat trihidrat kararlı bir yapıya sahip değildir, kalsiyum oksalat monohidrata dönüşür. Yapılan deneysel çalışmalarda sodyum pirofosfat ve organik fosfonik asitlerin bu dönüşümü önlemede etkili oldukları görülmüştür (Davey, 1982).

2.5.3 Kristalizasyon proseslerine katkı maddelerinin ilavesinin etkisi

Yıllardan beri kristalizasyon proseslerindeki safsızlıkların kristal şeklinde ve kristal büyüme hızlarının geciktirilmesinde etkili olduğu bilinmektedir. Deneysel çalışmaların çoğu bu etkinin anlaşılmasına yöneliktir, bununla beraber yapısındaki nitelikler ve kristal oluşum şekli de çalışılmıştır. Pek çok durumda çalışılan katkı maddeleri, boyar maddeler, yüzey aktif maddeler veya daha fazla miktarda yüklü iyonlar gibi düşük molekül ağırlığına sahip parçacıkları da içermektedir (Van Rosmalen ve Weijnen, 1985).

Organik ve inorganik tabiattaki katkı maddeleri ve safsızlıklar kristalizasyon işleminde önemli bir rol oynarlar. Çok küçük miktarlarda mevcut olsalar bile kristal/çözelti ara

yüzeyinde kuvvetli bir ilgi sergileyen bütün yabancı moleküller kristalizasyon işleminin bir çok özelliğini önemli ölçüde etkilerler.

En etkili olarak tanınan engelleyiciler bu durumda fosfonatlar ve polielektrolitlerdir. Fosfat ve çinko veya molibdat iyonları ile kombine olan fosfanatlar ve düşük molekül ağırlıklı polielektrolitler ayrıca korozyon engelleyici olarak da kullanılabilirler. Korozyon ve kristallenme genelde karşılıklı bir etkileşme gösterdiğinden, korozyon ve kristal oluşumunu engelleyiciler genellikle bir karışım olarak ilave edilirler.

Son zamanlarda polimerlerin safsızlık olarak kullanılmalarına karşı duyulan ilgi artmıştır. Çünkü bunlar kısmen, kazanlarda kabuk oluşumunu geciktirici olarak kullanılmaktadır.

Mc Cartney ve Alexander, daha çok aktif engelleyicilerin belirlenmesinde ve bunların hareket mekanizmasının açıklanmasında etkili olan katkı maddeleri ile çalışmışlardır. Alginik asit, karboksil metil selüloz, poliakrilik asit ve polimetakrilik asit gibi karboksil grubu içeren polimerlerin özellikle etkili oldukları bulunmuştur. Polimetakrilik asidin aynı konsantrasyondaki poliakrilik asitten daha az aktif olduğu hatta, kristalizasyon çözeltisinin pH'ının katkı maddelerinin gücünü geciktirici yönde etkilediği bulunmuştur. Bu gözlem poliasidin bozunma derecesi ile ilgilidir. Kristal oluşumu, katkı maddeleriyle, kristal yüzeylerinde çok güçlü adsorpsiyonun olmasıyla gerçekleşir (Alexander ve Smith, 1970; Amjad ve Hooley, 1986; Mullin, 1993).

2.5.3.1 Kristal büyümesini engelleme mekanizması

Daha önceden belirtildiği gibi, kristal yüzeyinde engelleyicilerin adsorpsiyonu onların performansı konusunda önemli bir adımdır. Adsorpsiyon mekanizması karışık bir süreç olmakla birlikte iki kısımda incelenebilir:

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

Kimyasal bağıın yüzeyde hangi oranda tamamlanacağı kristal yüzeyi ile engelleyici iyonların elektrostatik çekimine önemli ölçüde bağlıdır, bundan sonra yüzey ile oluşan kimyasal bağıın kuvveti ve tipi engelleyici iyonların yüzeye nasıl bağlandığını tespit eder.

Kimyasal bağların tipine ilave olarak, kristal yüzeyi ve engelleyici iyonlar arasındaki yapı uyumu da engelleyici performansına etki eden önemli bir parametre olarak görülmüştür.

Amaca uygun katkı maddeleri geliştirmek için artan çabalar gerçekte kafes yapıya uyum konusunda toplanmıştır.

Buna karşılık bu parametrenin pek çok engelleyici molekül için çok önemli rol oynadığı sanılmamaktadır. Pozisyon ve kimyasal bağ dışında göz önünde tutulması gereken önemli bir özellikte elektriksel çift tabaka yükü üzerinde engelleyicinin etkisidir. Şimdiye kadar pek üzerinde durulmamış bu özellik tartışılmaya açıktır (Alexander ve Smith, 1970).

2.5.3.1.1 Kristal yüzeyindeki engelleyicinin pozisyonu

Engelleyici iyonlar için üç muhtemel adsorpsiyon bölgesi tanımlanabilir;

- a) kristal yüzeyinde merdivenler arasındaki yüzeylerde (ledge)
- b) merdivenler (steps) boyunca ve
- c) merdivenlerin girinti ve çıkıntı bölgelerinde (kink)

Kalsiyum sülfat ve barit üzerinde düşük engelleyici konsantrasyon seviyelerinde fosfonat engelleyicilerin adsorpsiyonu için yapılan çalışmada önemli ölçüde kristal büyümesini yavaşlatmak için kristal yüzeyinin sadece çok az bir kısmının bir engelleyici ile kaplanması gerekir. Bundan dolayı ticari fosfonatlar gibi küçük engelleyici iyonların, tercihi olarak en aktif gelişme bölgelerinde yani merdiven ve kıvrım bölgelerinde adsorbe edildiği düşünülür. Kalsiyum sülfat için bu durum, çeşitli kalsiyum sülfat kristal yüzeyleri için her bir merdiven boyunca kıvrım ve merdiven yoğunluklarının hesabı ile ispatlanmıştır. Büyük iyonlar için, bir çok polielektrolitlerdeki gibi tercih adsorpsiyonun merdiven boyunca görülmesi pek muhtemel değildir. Çünkü merdivenler boyunca geciktirici iyonların sürtünmesinden önemli oranda entropi kaybı söz konusudur (Alexander ve Smith, 1970).

2.5.3.1.2 Kristal yüzeyindeki engelleyicilerin kimyasal bağı

Kristal yüzeyi ve engelleyiciler arasında kimyasal bağıın tipi için engelleyicinin anyonik fonksiyonel grupları, yüzeyde kristal katyonlarının koordinasyonu ile kristal yüzeyinde reaksiyona girmesinden sorumlu tutulurlar. Özellikle geniş pH değerlerinde etkin bir engelleyici performansı için en az birkaç anyonik fonksiyonel gruba ihtiyaç vardır (Alexander ve Smith, 1970).

2.6 Gecikme Zamanı ve Gizli Periyot

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

Aşırı doyum sistem içindeki gecikme zamanı ideal kararlı hal şartlarında ve aşırı doyumluğa ulaşıldığında hızlı çekirdeklenme tahmin edildiğini söyleyen klasik homojen çekirdeklenme teorisinden beklenenle terstir. Bu yüzden gecikme zamanı birkaç kısımdan oluşuyor. Örneğin moleküler yığınları hemen hemen kararlı hal dağılımına (quasi-steady-state) ulaşmak için belli bir gevşeme süresine (t_r) ihtiyaç duyar. Ayrıca kararlı bir çekirdek oluşumu için t_n süresine ve çekirdeklerin görünebilir boyutlara büyümesi için t_g süresine ihtiyaç vardır. Bu sebeple gecikme zamanı t_{ind} ,

$$t_{ind} = t_r + t_n + t_g \quad (2.27)$$

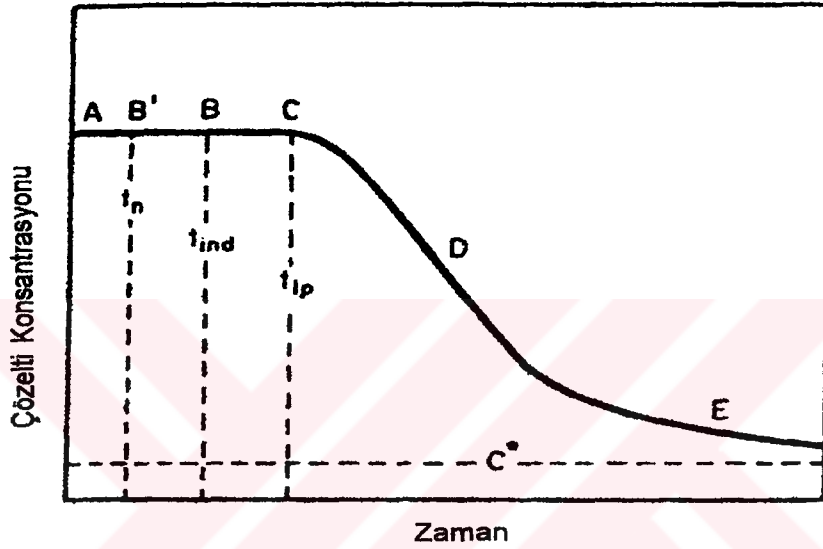
şeklinde yazılabilir. Bu üç zamanı ayırmak oldukça güçtür.

Gevşeme süresi sistemin viskozitesi ve difüzyon hızının büyüklüğüne bağlıdır. Nielsen t_r 'nin $10^{-17}D^{-1}$ ile orantılı olduğunu önermiştir. Burada D =difüzyon hızı (m^2/s) dir. Bununla birlikte çok viskoz sistemlerde D değeri oldukça düşüktür. Dolayısıyla t_r çok yüksektir. Çekirdeklenme zamanı (t_n), kritik çekirdek boyunu etkileyen aşırı doyumluğa bağlıdır. Büyüme zamanı keşfedilebilen çekirdek boyutuna ve gelişmenin ilk evrelerinde uygulanabilen büyüme hızına bağlıdır. Bu büyüklük, çekirdeğin büyüme hızı makro moleküllerle aynı büyüklükte olamayacağından tahmin edilemez, mekanizma oldukça farklı olabilir.

Bazı sistemlerde, özellikle düşük aşırı doyumluklarda başka bir gecikme zamanı gözlemlenebilir. Bunu gecikme zamanından ayırmak için yukarıda, sistemde ilk kristallerin görüldüğü nokta için gizli periyot terimi (latent periods) kullanılmıştır ve burada önemli miktarlarda çekirdeklenme oluşması ya da çözeltinin aşırı doyumluğunun kaybolması sistemde önemli değişikliklerin başlama noktası olarak tanımlanmıştır.

Şekil 2.11 tipik bir aşırı doyumluktan uzaklaşma eğrisinde bu olayların bazılarını grafiksel olarak göstermektedir. Aşırı doyumluk sıfır zamanında (A noktası) vardır ve kesin gecikme

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



Şekil 2.11 Aşırı doygunluktan uzaklaşma eğrisi: c^* =denge doygunluğu, t_n = çekirdeklenme zamanı, t_{ind} =gecikme zamanı, t_{ip} =gizli periyot (Mullin, 1993)

Kristal çekirdeklerinin varlığı genellikle gecikme zamanını azaltır, fakat onu yok etmesi zorunlu değildir. Hatta $t = 0$ anında çekirdekli olan sistemlerde , görülen yeni kristaller oluşmadan önce, ölçülebilir gecikme zamanı t_{ind} bulunur. İkinci çekirdeklenme ve bunların gizli zaman boyunca birçok çekirdeklenme görülmesi gerçek gecikme zamanını yakalamayı zorlaştırır. Bu nedenlerden , gizli zamanı sistemin daha pratik karakteristiği olarak kaydetmek tercih edilebilir. Gecikme ve gizli zamanı ile aşırı doygunluktan uzaklaşmayı etkileyebilen faktörler; sıcaklık, karıştırma, kristalizasyon esnasında ısınma etkileri , çekirdek boyutu, çekirdek yüzey alanı ve safsızlıkların varlığıdır (Mullin, 1993).

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

3.1.1 Kimyasal maddeler

Bu çalışmada BASF firmasından sağlanan Propilenoksit-etilenoksit (PO-b-EO) blok kopolimerleri ile Almanya Max-Planck Enstitüsünden temin edilen polietilenoksit (PEO) homopolimeri ve metakrilik asit-etilenoksit (MAA-b-EO) blok kopolimerleri kullanılmıştır. Kullanılan polimerlerle ilgili ayrıntılı bilgi Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Kristalizasyon deneyleri sırasında CaCl_2 (Merck) ve Na_2SO_4 (Merck) kullanılmıştır.

3.1.2 Cihazlar

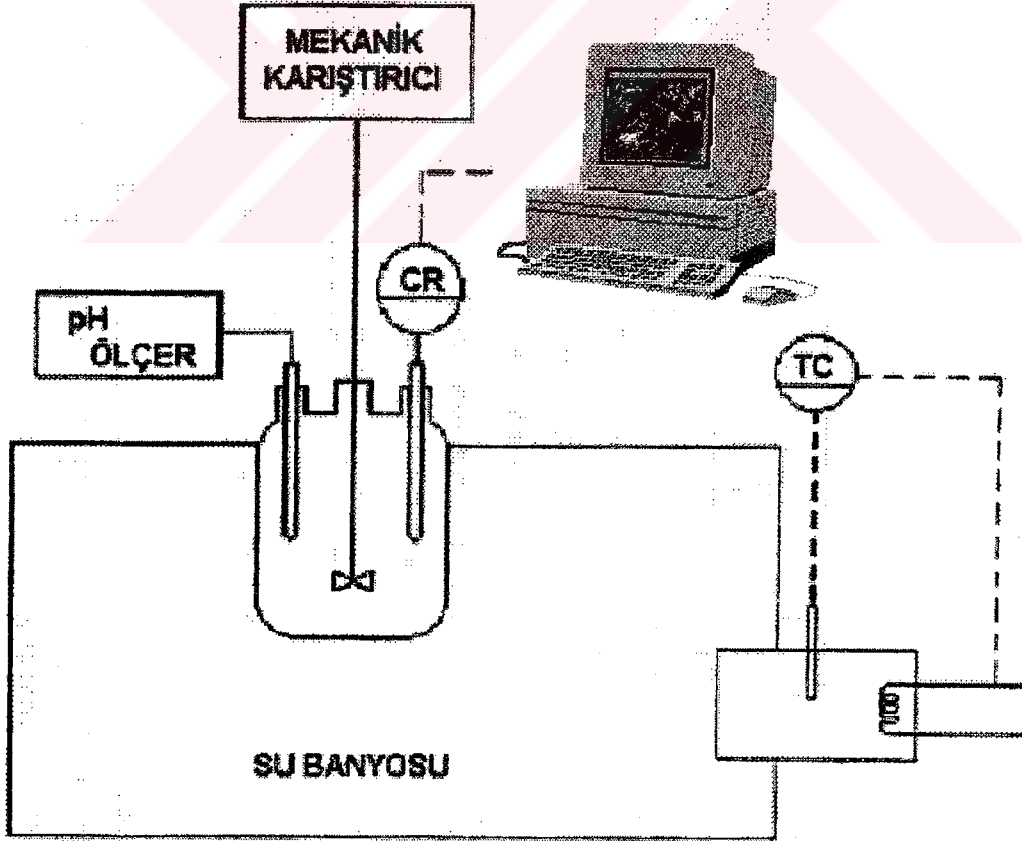
Bu deneysel çalışmada iletkenlik ölçer (Jenway, mod 4020), bilgisayar, pH ölçer cihazı (Nell, mod 821) mekanik karıştırıcı (KIKA-WERK, RW 20) ve otomatik kontrollü su banyosu kullanılmıştır. Kullanılan cihazlarla ilgili ayrıntılı bilgi bir önceki çalışmada verilmiştir (Doğan, 1997). Polimerlerin kristalizasyona etkilerini gözlemek amacıyla YTÜ Kimya Metalurji Fakültesindeki tarama elektron mikroskobundan (SEM) faydalanılmıştır.

3.2 Kristalizasyon Deneyleri

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ın kesikli kristalizasyonunun yapıldığı deneysel çalışmalarda molekül ağırlıkları farklı PO-b-EO blok kopolimerleri ile MAA-b-EO blok kopolimerleri $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisine eklenerek bu kopolimerlerin gecikme zamanı, kristal büyüme hızı ve kristal morfolojiisine etkileri gözlenmiştir.

Kristalizasyon deneyleri 1000 ml hacimli, bir reaksiyon kabında gerçekleştirilmiş, sıcaklık $30 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 'da sabit tutulmuştur. Kalsiyum sülfatın aşırı doymuş çözeltileri, başlangıç konsantrasyonu 0.04 molar olacak şekilde eşit hacimli kalsiyum klorür (CaCl_2) ve sodyum sülfat (Na_2SO_4) çözeltilerinin karıştırılmasıyla elde edilmiş, polimer etkisinin gözlemlendiği deneylerde aynı yöntem uygulanmış ve polimer çözeltisi Na_2SO_4 çözeltisi ile birlikte reaksiyon kabına konmuştur. Deneylerde polimer konsantrasyonu 0,05 ppm-5 ppm arasında değiştirilmiş, CaCl_2 ve Na_2SO_4 konsantrasyonu ise sabit tutulmuştur.

Kopolimerlerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalinin büyüme hızına etkisi çözelti iletkenliğinin zamanla değişimi ile belirlenmiştir. Deney süresince pH, iletkenlik ve sıcaklık değerleri sürekli bilgisayarca kaydedilmiştir. Elde edilen bu verilerin yardımıyla PO-b-EO blok kopolimerleri ve MAA-b-EO blok kopolimerleri için iletkenlik-zaman grafiği çizilmiştir. Polimer etkinliği, gecikme zamanı ve k_0/k değerlerine bakılarak değerlendirilmiştir. Her bir polimer örneği için kristalizasyon deneyi en az iki kere tekrarlanmıştır. Deney esnasında CaCl_2 ve Na_2SO_4 çözeltilerinin karıştırıldığı ilk andan itibaren iletkenlik değerleri kaydedilmeye başlanmıştır. İletkenlik değerinin ilk düşmeye başladığı değer gecikme zamanı olarak tanımlanmıştır. k_0/k ise $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin kristalizasyon hızının (k_0), polimer kullanıldığı zaman ele geçen kristalizasyon hızına (k) oranı olarak alınmıştır. Çizilen grafiklerden kopolimerlerin gecikme zamanı ve eğim değerleri bulunarak k_0/k oranları hesaplanmıştır. Gecikme zamanı ve k_0/k oranı $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin değerlerinden büyük olan polimerler $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunu önlemede veya geciktirmede etkili olan polimerlerdir. Tarama elektron mikroskobu (SEM) kristal morfolojisini incelemeye kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarla ilgili veriler önce yapılan çalışmada verilmiştir (Doğan, 1997).



Şekil 3.1 Deney düzeneği

Çizelge 3.1 Deneysel çalışmada kullanılan polimerler

Polimerler		Özellikleri
PO-b-EO	A	MA=1000 (%10 PEG)
	B	MA=1750 (%30 PEG)
	C	MA=2450 (%20 PEG)
	D	MA=2900 (%40 PEG)
	E	MA=3500 (%10 PEG)
	F	MA=3650 (%20 PEG)
	G	MA=4600 (%40 PEG)
	H	MA=6500 (%50 PEG)
	I	MA=8000 (%80 PEG)
MAA-b-EO	J	MA=18000 (PEO/PMAA=10)
	K	MA=17500 (PEO/PMAA=8)
	L	MA=21600 (PEO/PMAA=6)
	M	MA=22200 (PEO/PMAA=3,1)
	N	MA=25400 (PEO/PMAA=1,4)
	O	MA=101000 (PEO/PMAA=1,3)

PO-b-EO: Propilenoksit ve etilenoksit blok kopolimeri

MAA-b-EO: Metakrilik asit ve propilenoksit blok kopolimeri

MA: Molekül ağırlığı

PEG: Polietilenglikol

PEO: Polietilenoksit

PMAA: Polimetakrilik asit

Çizelge 3.2 Polimerleri oluşturan monomerler

Monomer	Kimyasal Formülü
Etilenoksit	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$
Propilenoksit	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Etilenglikol	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$
Propilenglikol	$\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Metakrilik asit	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} = \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$

4. SONUÇLAR

4.1 CaSO₄.2H₂O Kristalizasyonu

30°C'de yapılan deneysel çalışmada eşit hacimde alınan CaCl₂ ve NaSO₄ çözeltileri ile CaSO₄.2H₂O kristalizasyonu gerçekleştirilmiş ve gecikme zamanı 66 dakika , kristalizasyon hızı (k₀) ise 0,0173 olarak bulunmuştur (Doğan, 1997).

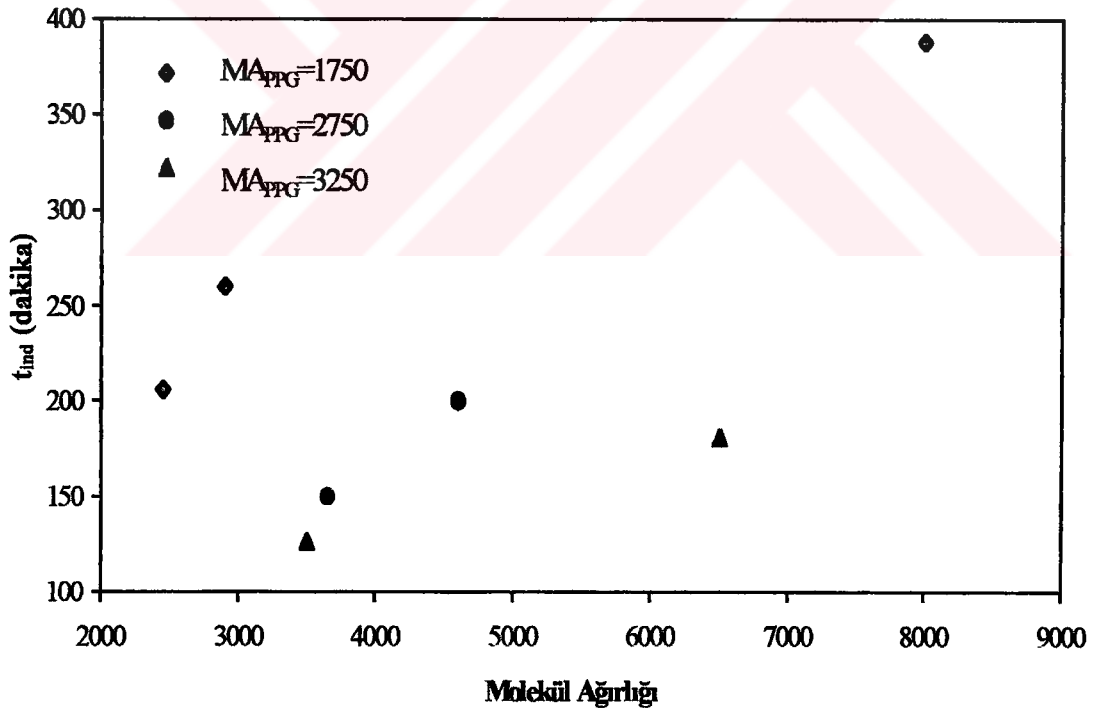
4.2 Propilenoksit (PO) ve Etilenoksidin (EO) Blok Kopolimerinin Kalsiyum Sülfat Dihidrat (CaSO₄.2H₂O) Kristalizasyonuna Etkisi

Kopolimerlerin CaSO₄.2H₂O kristalizasyonundaki etkinliği gecikme zamanlarına ve k₀/k değerlerine bakılarak değerlendirilmiştir. Gecikme zamanı ve k₀/k değerleri CaSO₄.2H₂O çözeltisinin değerlerinden büyük olan kopolimerler kristalizasyonu önlemede veya geciktirmede etkili olan kopolimerlerdir. Molekül ağırlıkları ve polietilenglikol yüzdeleri farklı propilenoksit ve etilenoksit kopolimerleri ile yapılan deney sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Çizelge 4.1'den görülebileceği gibi yaklaşık olarak aynı molekül ağırlıklı polimerlerde polietilenglikol bloğu arttıkça kristalizasyon önleme etkinliğinin arttığı gözlenir. Örneğin molekül ağırlığı yaklaşık aynı olan C ve D blok kopolimerlerinde polietilenglikol yüzdesi %20'den %40'a çıkınca t_{ind}, 206 dakikadan 260 dakikaya yükselmiş, k₀/k oranı ise 6.64'den 7.20 değerine çıkmıştır. Yine benzer bir karşılaştırma molekül ağırlıkları birbirine çok yakın olan E ve F polimerleri içinde yapılabilir. Bu polimerlerde polietilenglikol yüzdesi %10'dan %20'ye çıkınca t_{ind} değeri 126'dan 150'ye; k₀/k oranı ise 3.53'ten 5.24 değerine yükselmiştir. Katkı maddelerindeki hidrofobik grupların, molekül veya atomların yer değişmesine neden olan yan zincirlerin, kristalizasyonu olumsuz etkiledikleri başka çalışmalarda da gözlenmiştir (Alexander ve Smith, 1970).

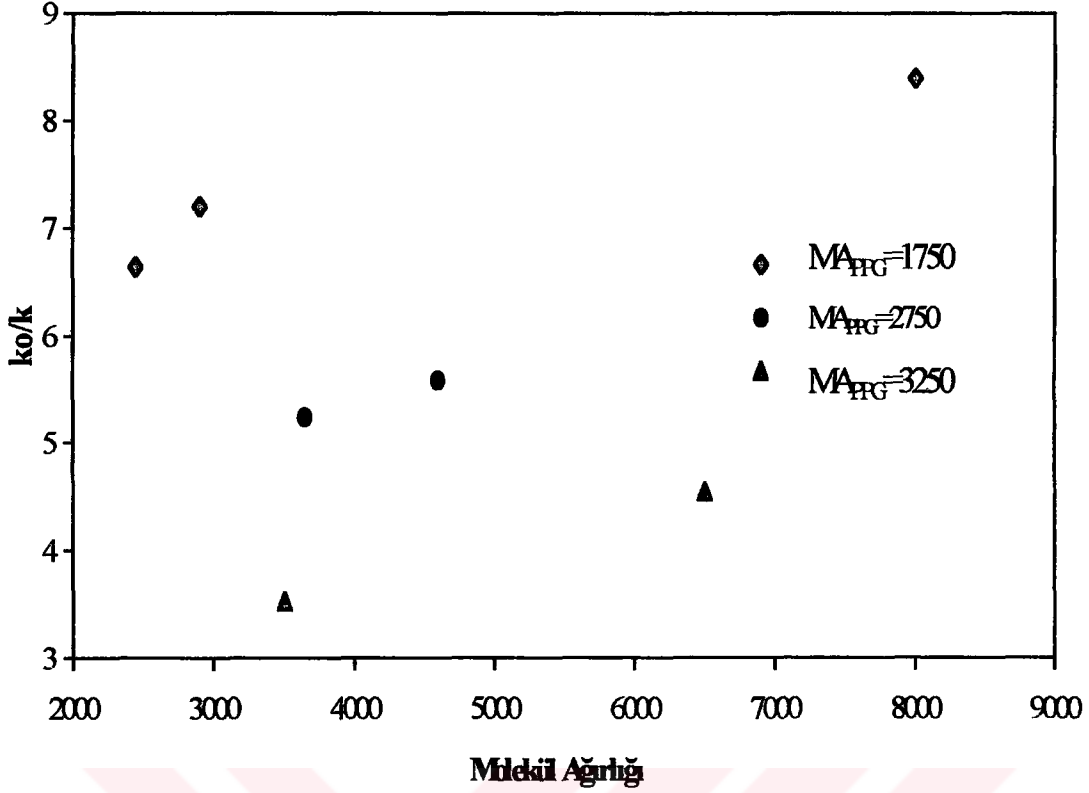
Polipropilen glikol (PPG) ve polietilenglikol (PEG) bloklarının CaSO₄ kristalizasyonuna etkisi Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de daha ayrıntılı bir şekilde gösterilmiştir. Polipropilen glikol (PPG) bloğu molekül ağırlığı aynı olan C, D ve I (MA_{PPG}= 1750) kopolimerlerinde molekül ağırlığı 2450'den 8000'e arttıkça gecikme zamanı 206'dan 388'e , k₀/k oranı ise 6.64'den 8.40'a yükselmiştir. Benzer karşılaştırma MA_{PPG}=2750 (B ve G polimerleri) ve MA_{PPG}=3250 (E ve H) olan blok kopolimerlerde yapılmış ve yine polietilen glikol (PEG) yüzdesi arttıkça t_{ind} ve k₀/k oranının arttığı gözlenmiştir.

Çizelge 4.1 Propilenoksit ve etilenoksit blok kopolimerleri (PO-b-EO) ile yapılan deneylerin sonuçları

Polimer	MA	MA _{PPG}	%PEG	t _{ind} (dak) 1 ppm	k _O /k 1 ppm
A	1000	850	10	149	8.65
B	1750	1100	30	134	7.86
C	2450	1750	20	206	6.64
D	2900	1750	40	260	7.20
E	3500	3250	10	126	3.53
F	3650	2750	20	150	5.24
G	4600	2750	40	200	5.58
H	6500	3250	50	181	4.55
I	8000	1750	80	388	8.4



Şekil 4.1 PO-b-EO blok kopolimerlerinin molekül ağırlığının CaSO₄.2H₂O kristalizasyonuna Etkisi (PPG: Polipropilenglikol)



Şekil 4.2 PO-b-EO blok kopolimerlerinin molekül ağırlığının k_O/k oranına etkisi

4.3 Polimetakrilik Asit–Polietilenoksit (MAA-b-EO) Blok Kopolimerlerinin $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ Kristalizasyonuna Etkisi

Petilenoksit (PEO)/polimetakrilik asit (PMAA) oranları ve molekül ağırlıkları farklı polimetakrilik asit–polietilenoksit blok (MAA-b-EO) kopolimerlerinin $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ kristalizasyonuna etkileri araştırılarak kopolimerlerin gecikme zamanları ölçülmüş ve k_O/k değerleri hesaplanmıştır. Deney sonuçları Çizelge 4.2’de verilmiştir. Deneyler sırasıyla 0.5 ppm, 1 ppm, 2.5 ppm, 4 ppm ve 5 ppm’de gerçekleştirilmiştir. Molekül ağırlığı 101000 ve PEO/PMAA oranı 1.3 olan MAA-b-EO kopolimeri bu konsantrasyonlarda kristalizasyonu tamamen önlemiştir. MAA-b-EO kopolimerleri 2.5 ppm konsantrasyonunda denendikten sonra 5 ppm konsantrasyonuna geçilmiş, fakat 720 dakika boyunca kristallenme oluşmayınca 4 ppm’de deneyler tekrarlanmıştır. 4 ppm’de de molekül ağırlığı 22200 ve PEO/PMAA oranı 3.1 olan MAA-b-EO kopolimeri ile molekül ağırlığı 25400 ve PEO/PMAA oranı 1.4 olan MAA-b-EO kopolimeri 4 ppm konsantrasyonunda kristallenmeyi tamamen engellediği görülmüştür.

Çizelge 4.2 Metakrilik asit ve etilenoksit blok kopolimerleri (MAA-b-EO) ile yapılan deneylerin sonuçları

MA	DP _{EO} /DP _{MAA}	t _{ind} (dak)					k ₀ /k 1 ppm
		0.5 ppm	1 ppm	2.5 ppm	4 ppm	5ppm	
18000	10	170	199	317	592	>720	4.02
17500	8	185	250	361	664	>720	6.92
21600	6	204	263	405	672	>720	9.61
22200	3.1	229	276	411	>720	>720	10.81
25400	1.4	250	285	428	>720	>720	34.6
101000	1.3	>620	>620	>620	>720	>720	—

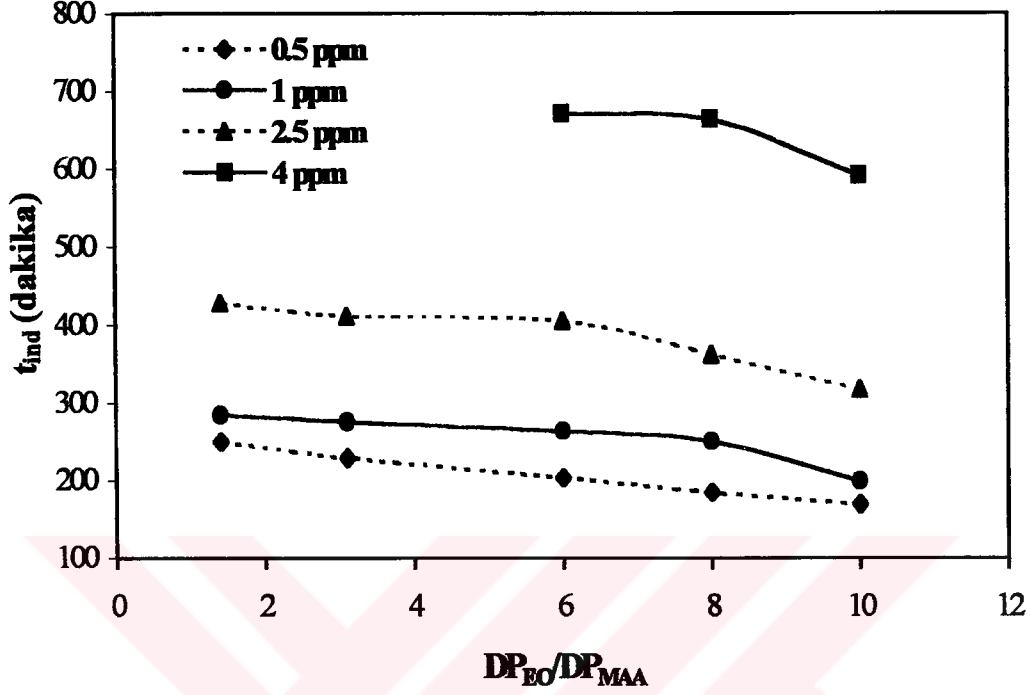
DP_{EO}/DP_{MAA}: EO:MAA oranı

4.3.1 PEO/PMAA oranının gecikme zamanına ve k₀/k oranına etkisi

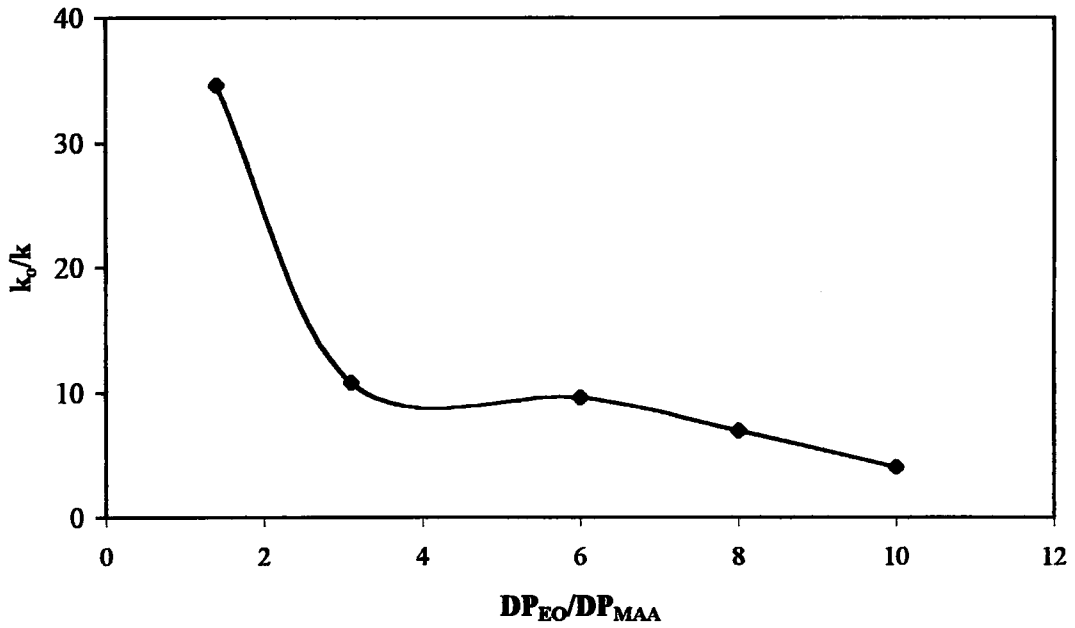
Çizelge 4.2 incelendiğinde molekül ağırlıkları 18000 ile 25400 arasında değişen blok kopolimerlerde etilenoksit/metakrilik asit oranı düştükçe CaSO₄.2H₂O kristalizasyonunu geciktirme etkisinin arttığı görülmektedir. Bu da polimer içindeki MAA bloğunun kristalizasyonu önlemede etkili olduğunu göstermektedir. Blok kopolimerlerde asit içeriği arttıkça kristalizasyonu önleme etkinliği arttığı daha önceki çalışmalarda da gözlenmiştir (Öner vd., 1998).

Şekil 4.3'de MAA-b-EO kopolimerlerinde PEO/PMAA oranının CaSO₄.2H₂O kristalizasyonunun gecikme zamanını nasıl etkilediği görülmektedir. Bu deneysel çalışmada kullanılan polimer çözeltilerinin konsantrasyonları sırasıyla 0.5 ppm, 1 ppm, 2.5 ppm, 4 ppm ve 5 ppm'dir. 5 ppm konsantrasyonundaki polimer çözeltileri 720 dakika boyunca kristalizasyonu tamamıyla önlediği için grafikte gösterilememiştir. PEO/PMAA oranı arttıkça polimer çözeltisinin kristalizasyonu önleme etkisinin azaldığı görülmüştür. Denenen her konsantrasyonda bu sonucun tekrarlanması polimer içindeki MAA bloğunun kristalizasyonu

önlemede PEO bloğuna oranla daha aktif rol oynadığını göstermektedir. Blok kopolimerlerde asit içeriği arttıkça kristalizasyonu önleme etkisinin artmasının nedeni büyük sayıda negatif yüklü iyonların kristal yüzeyindeki pozitif bölgelerle polar çekimi artırmaktır (Öner ve Calvert, 1994; Öner vd., 1998).



Şekil 4.3 PEO/PMAA oranının kristalizasyonun gecikme zamanına etkisi

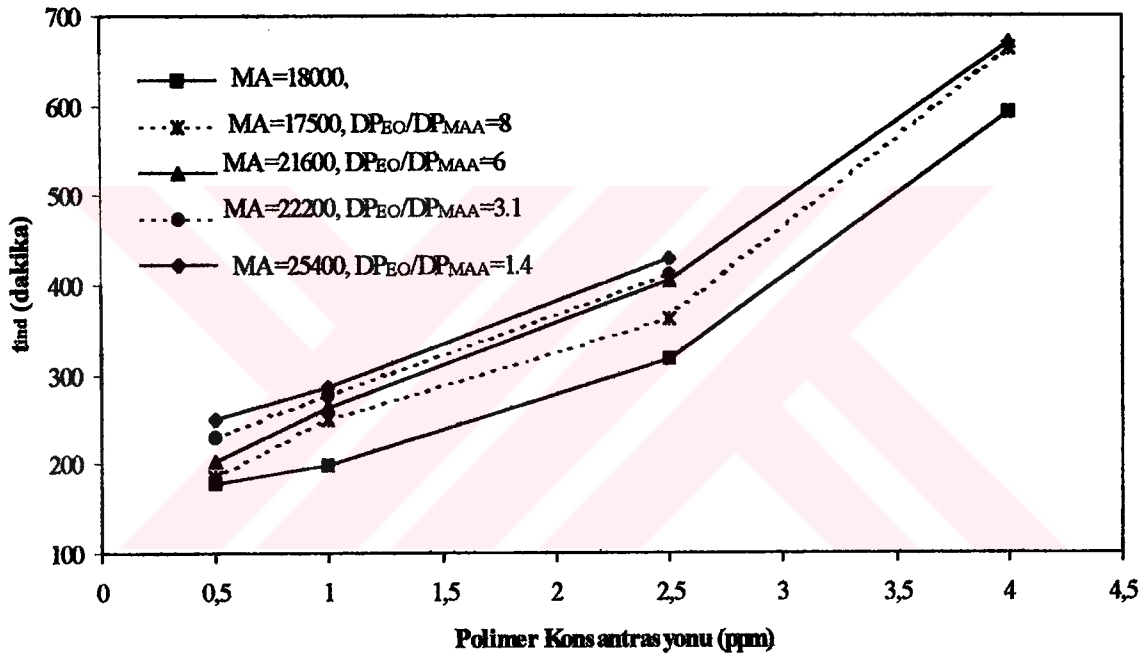


Şekil 4.4 PEO/PMAA oranının polimerin k_0/k oranına etkisi (1 ppm'de)

Şekil 4.4 incelendiğinde polimetakrilik asit–polietilenoksit blok kopolimerinin PEO/PMAA oranı arttıkça k_0/k oranının düştüğü, başka bir deyişle en etkili polimerin MAA yüzdesi yüksek olan polimer olduğu gözlenmiştir.

4.3.2 Polimer konsantrasyonunun gecikme zamanına etkisi

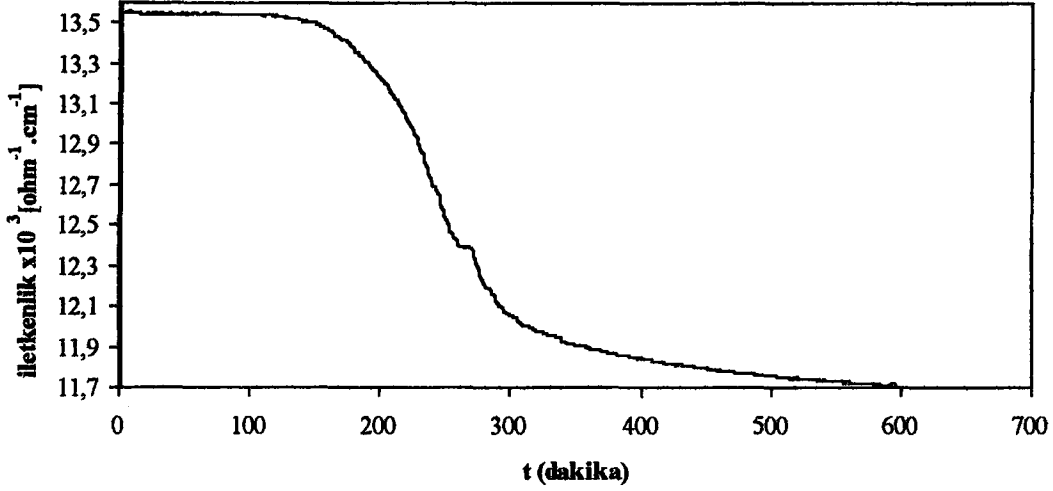
Yapılan deneyler sonucunda polimer konsantrasyonu arttıkça polimerin gecikme zamanının ve k_0/k oranlarının arttığı görülmüştür. Polimer ile konsantrasyon arasındaki ilişki Şekil 4.5’de verilmektedir.



Şekil 4.5 Polimer konsantrasyonunun gecikme zamanına etkisi

4.3.3 Polietilenoksidin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonuna etkisi

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonu deneyi sadece polietilenoksit (PEO, 1ppm) ilavesi ile yapılmış ve zamana karşı iletkenlik değeri grafiği çizilmiştir. Şekil 4.6’da bu grafiği görmekteyiz. Şekil 4.6 incelendiğinde PEO’nun gecikme zamanının 157 dakika k_0/k oranının ise 3.8 olduğu görülür. Daha önce PMAA ile yapılan çalışmalarda ise t_{ind} ’in 720 dakikadan daha fazla olduğu bulunmuştur (Doğan, 1997).



Şekil 4.6 PEO (1 ppm) için t_{ind} – iletkenlik değişimi

Çizelge 4.3’de ise PEO homopolimeri, PMAA homopolimeri ve MAA-b-EO blok kopolimeri ile 1 ppm konsantrasyonunda yapılan deneylerin sonuçları verilmiştir. Buradan blok kopolimerlerin kristalizasyonu önleme etkinliğinin PMAA kopolimerlerinden düşük, buna karşılık PEO kopolimerlerinden yüksek olduğu söylenebilir. Bu sonuç bize polimer içinde iyonize olan grup varlığının önemini bir kez daha kanıtlamaktadır.

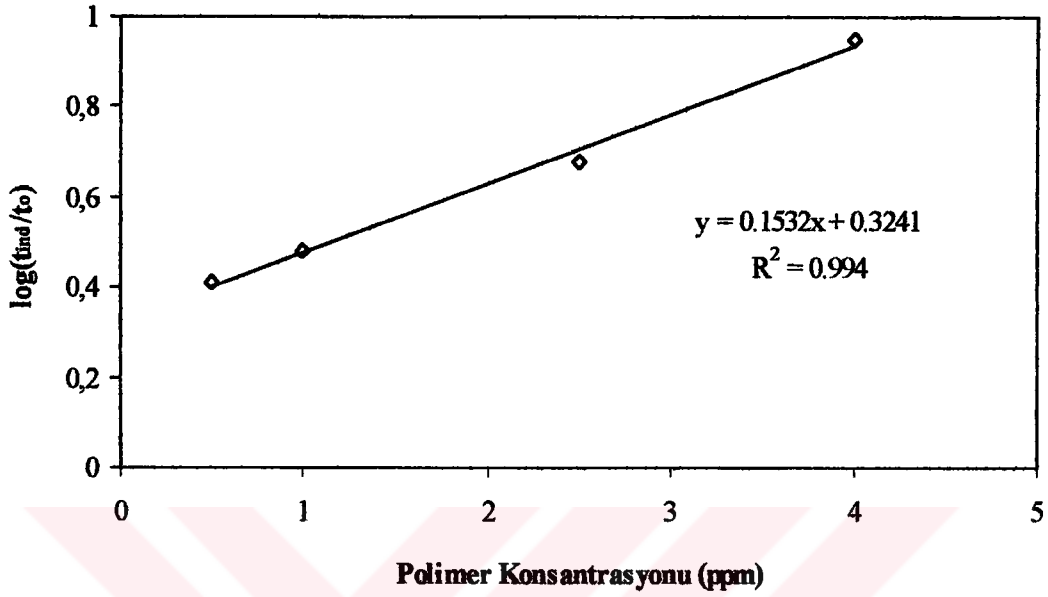
Çizelge 4.3 MAA-b-EO kopolimerleri varlığında kristal büyümesi (Doğan vd., 1999)

Polimer	DP_{EO}/DP_{MAA}	MA	t_{ind}	k_o/k
PMAA	-	8000	>720	---
PEO	-	8000	157	3.8
MAA-b-EO	10	18000	199	6.1
	8	17500	250	8.28
	6	21600	263	9.61
	3.1	22200	276	10.81
	1.4	25400	285	34.6

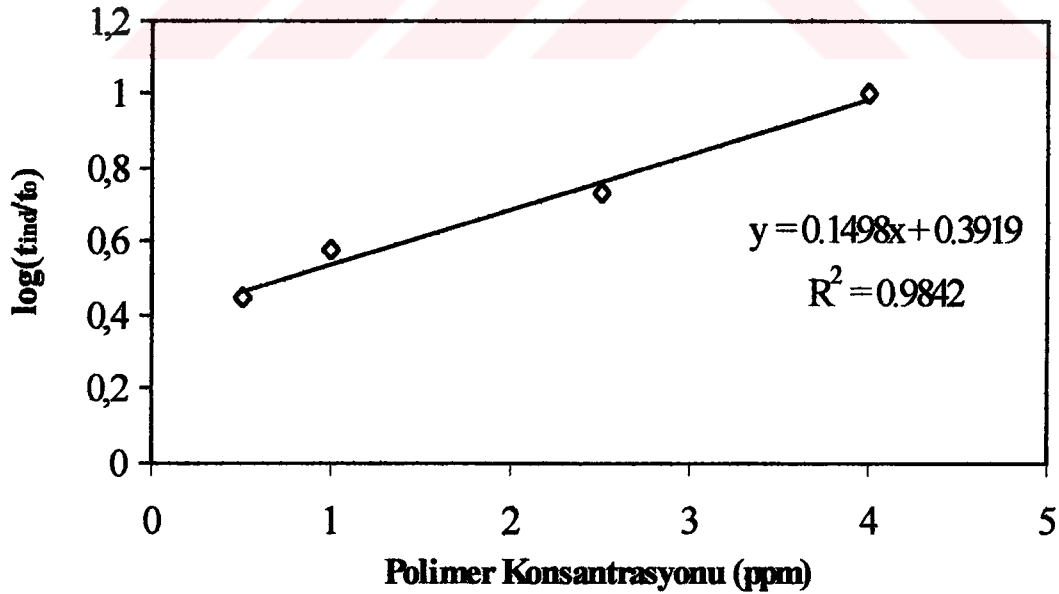
4.3.4 Nükleasyon Önleme İndeksi (NÖİ)

Polimer çözeltisi ile gecikme zamanı arasında bağıntı bulabilmek amacıyla yapılan çalışmada metakrilik asit ve propilenoksit blok kopolimerlerinde konsantrasyon ile $\log(t_{ind}/t_o)$ arasında doğrusal bir ilişki olduğu görülmüştür. t_{ind} , polimer varlığında yapılan çalışmalarda ele geçen

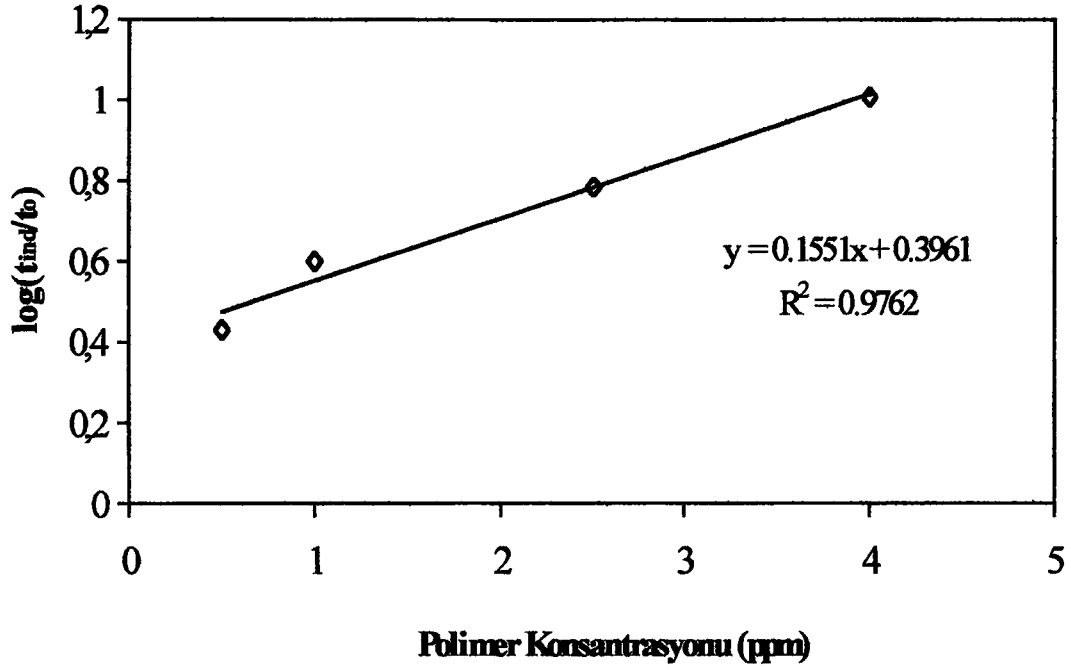
geçikme zamanı, t_0 ise polimersiz yapılan çakışmada ele geçen süredir. 0.5 ppm, 1 ppm, 2.5 ppm ve 4 ppm'de gecikme zamanları bulunan ($MA=18000$, $DP_{EO}/DP_{MAA}=10$), ($MA=17500$, $DP_{EO}/DP_{MAA}=8$) ve ($MA=21600$, $DP_{EO}/DP_{MAA}=6$) olan MAA-b-EO blok kopolimerleri için konsantrasyona karşı $\log(t_{ind}/t_0)$ grafikleri çizilmiştir. Şekil 4.7, 4.8 ve 4.9'da bu blok kopolimerlerin konsantrasyon- $\log(t_{ind}/t_0)$ grafikleri görülmektedir.



Şekil 4.7 MAA-b-EO ($MA=18000$, $DP_{EO}/DP_{MAA}=10$) blok kopolimeri için konsantrasyon - $\log(t_{ind}/t_0)$ grafiği



Şekil 4.8 MAA-b-EO ($MA=17500$, $DP_{EO}/DP_{MAA}=8$) blok kopolimeri için konsantrasyon - $\log(t_{ind}/t_0)$ grafiği



Şekil 4.9 MAA-b-EO (MA=21600, DP_{EO}/DP_{MAA}=6) blok kopolimeri için konsantrasyon – log(t_{ind}/t₀) grafiği

MAA-b-EO kopolimerleri için konsantrasyona karşı çizilen log(t_{ind}/t₀) grafiklerini incelediğimizde aşağıdaki bağıntı çıkarılabilir.

$$\log(t/t_0) = b \cdot C \quad (4.1)$$

Burada C polimer çözeltisinin konsantrasyonu, b ise doğrunun eğimidir.

(4.1) eşitliğini düzenlersek ,

$$C = b^{-1} [\log(t_{ind}) - \log(t_0)] \quad (4.2)$$

halini alır. b^{-1} nükleasyon önleme indeksidir. (4.2) eşitliği bize konsantrasyon ve eğimi bilinen bir polimer için yaklaşık bir t_{ind} hesaplamamızı sağlar.

Bu kabul bize DP_{EO}/DP_{MAA} oranı 10, MA=18000 olan MAA-b-EO kopolimeri, DP_{EO}/DP_{MAA} oranı 8, MA=17500 olan MAA-b-EO kopolimeri ve DP_{EO}/DP_{MAA} oranı 6, MA=21600 olan MAA-b-EO kopolimeri için farklı konsantrasyonlarda yaklaşık t_{ind}'i önceden kestirebilmemizi sağlar.

Çizelge 4.4 Bazı MAA-b-EO kopolimerleri için nükleasyon önleme indeksi

Polimer	DP_{EO}/DP_{MAA}	MA	b^{-1}
MAA-b-EO	10	18000	6.53
MAA-b-EO	8	17500	6.67
MAA-b-EO	6	21600	6.45

Çizelge 4.4'ü incelediğimizde NÖİ'nin MAA-b-EO kopolimerleri için hemen hemen aynı olduğu sonucuna varmaktayız.

4.4 Tarama Elektron Mikroskopisi Sonuçları

Tarama Elektron Mikroskopu (SEM) kullanılarak saf $CaSO_4 \cdot H_2O$ kristalleri ve 1 ppm'de Polietilenoksit ve MAA-b-EO (MA=18000, $DP_{EO}/DP_{MAA}=10$), MAA-b-EO (MA=25400, $DP_{EO}/DP_{MAA}=1,4$) kristalleri incelenerek boyut ve şekil bakımından karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda MAA-b-EO blok kopolimerlerinin çok iyi bir geciktirici olmasının yanında kristal şeklini de değiştirdiği görülmüştür. 300 , 450 ve 600.'dakikalarda numunelerin kristal resimlerine bakılarak zamanla kristallerdeki boyut değişimi de incelenmiştir. Saf $CaSO_4 \cdot H_2O$ kristallerinin 300. dakikadaki kristal boyu ortalama 111 μm iken 1 ppm'de PEO'in 96.6 μm , MAA-b-EO (MA=18000, $DP_{EO}/DP_{MAA}=10$)'nun 25 μm , MAA-b-EO (MA=25400, $DP_{EO}/DP_{MAA}=1,4$)'nun ise 12.3 μm 'dir. . Saf $CaSO_4 \cdot H_2O$ kristalleri iğne şeklindedir. MAA-b-EO kopolimerleri kullanıldığında ise iki çeşit kristal oluştuğu gözlenmiştir. Normal iğne şekilli kristallerin yanında bir de levha şekilli kristaller oluşmuştur. Levha kristaller enine de gelişerek neredeyse boyunun yarısı büyüklüğüne ulaşmıştır. Çizelge 4.5'de oluşan kristallerin boyut ve şekilleri verilmiştir. Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de ise çeşitli kristal fotoğrafları verilmiştir.

Kristalin şeklinin değişmesi olayı şu şekilde tarif edilebilir. Bir veya daha fazla kristal yüzeyi kristalin gelişmesi ile ya ortaya çıkar ya da kaybolur. Kristalin morfolojisi bu durumda değişmiş olur. Bir çok yabancı bileşiklerin çekirdeklenmeyi yavaşlatma etkisi gelişmekte olan kristal taneciği üzerinde tercihi adsorbe etkisi yapma şeklinde tarif edilebilir, böylece kristallerin gelişmesi için gereken kritik büyüklüğe gelmesi önlenmiş olur. Kristalin her bir

yüzünün farklı bir yapıya sahip olması ve bu sebepten dolayı da adsorpsiyon yerlerinin dağılımının farklı olması, kristalin gelişmesi esnasında katkı maddeleri ve safsızlıklar mevcut olduğunda, bunlar kristal yüzeylerinin çeşitli tipleri üzerinde farklı konsantrasyonlarda adsorbe edilirler. Farklı kristal yüzeyleri için gelişme gecikmesindeki farklılık dereceleri, kristal gelişmesinde ve şeklinde değişikliklere neden olur. Kristallerin çökelp birikmesi veya asılı kalması eğilimi değiştiği gibi, yüzeye yakın çift tabaka elektrik yükleri, kompozisyon ve de kristal yüzeyindeki yükler, yabancı iyon veya moleküllerin adsorbe edilmeleriyle değiştirilebilir (Mullin, 1993).

Katkı maddelerinin özel bir uygulaması, kabuk giderme işlemlerinde olduğu gibi istenmeyen mineral çökelmelerini önlemek için engelleyici olarak kullanılmalarıdır. Etkili bir engelleyici sadece çekirdeklenmeyi ve büyümeyi engelleyici özelliklere sahip değildir, bunun yanında dağıtıcı özelliklere de sahip olması gerekir. Bu gereksinme kristalizasyon engelleyicisinin başarısızlığına engel olmak için değil ayrıca çökelmiş kristallerin sistemin duvarına yapışmasını önlemek için de gereklidir. Böylece kristaller bir çamur gibi kolayca yıkanarak sistemden alınabilmelerine yardımcı olur. İyi bir engelleyici için dağıtıcı özellik gereksinmesi genellikle eksik kaldığından, dağıtıcılar genellikle dozları artırılarak bu özelliklerini uygulama da yerine getirmeleri sağlanır (Mullin, 1993).

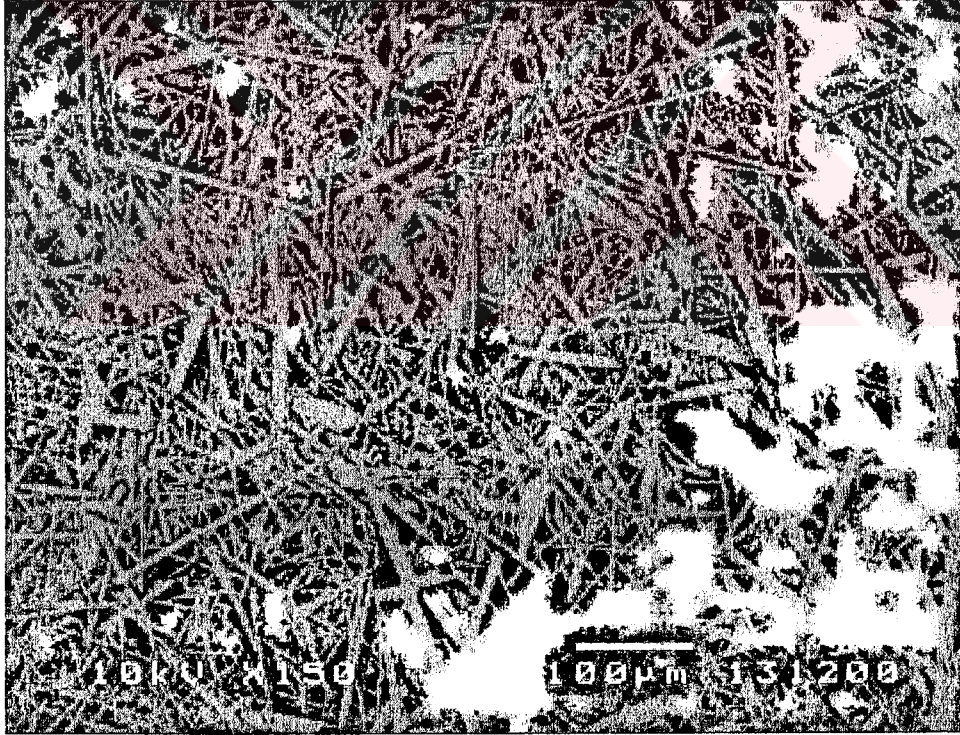
Çizelge 4.5 Kristal Boyutu Tablosu

Polimer	Min	300.dakika				450.dakika				600.dakika			
		İğne		Levha		İğne		Levha		İğne		Levha	
		Boy	En	Boy	En	Boy	En	Boy	En	Boy	En	Boy	En
Saf CaSO ₄ .H ₂ O kristalleri		111 µm	2.94 µm	—	—	129 µm	3.5 µm	—	—	146.2 µm	4.7 µm	—	—
PEO*		96.6 µm	1.47 µm	—	—	—	—	—	—	144.9 µm	2.6 µm	—	—
MAA-b-EO*	18000	25 µm	1.3 µm	18.3 µm	8.3 µm	33.3 µm	1.66 µm	28.3 µm	10 µm	41.6 µm	2.5 µm	32 µm	18 µm
MAA-b-EO*	25400	12.3 µm	1.5 µm	—	—	28 µm	1.5 µm	8.4 µm	5 µm	32 µm	2 µm	13.3 µm	6.6 µm

* Bu polimerler 1 ppm'de denenmiştir

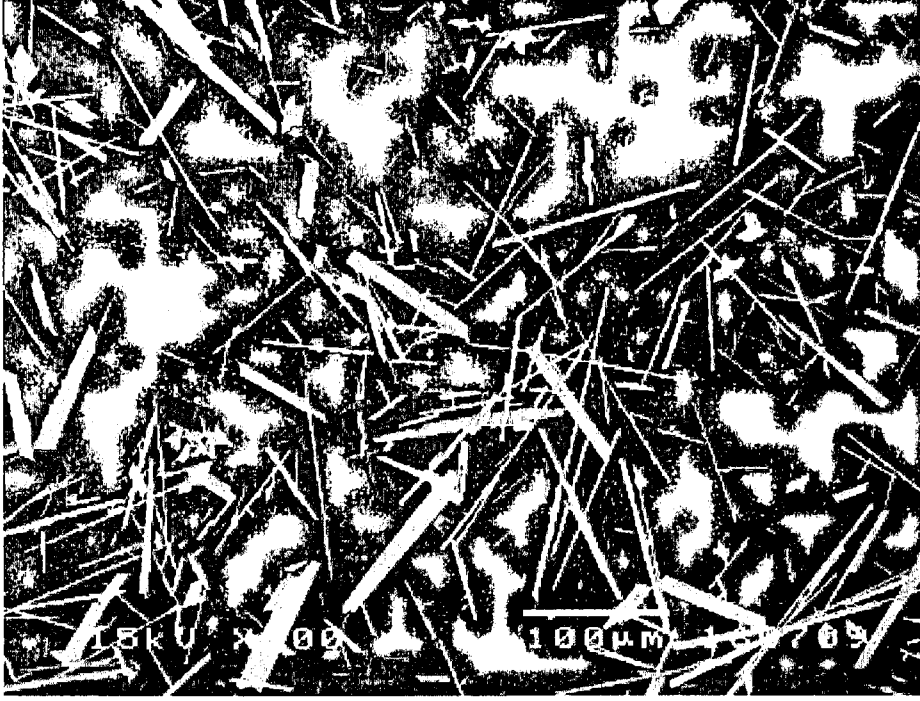


a) 300.dakikada oluşan CaSO₄.2H₂O kristalleri

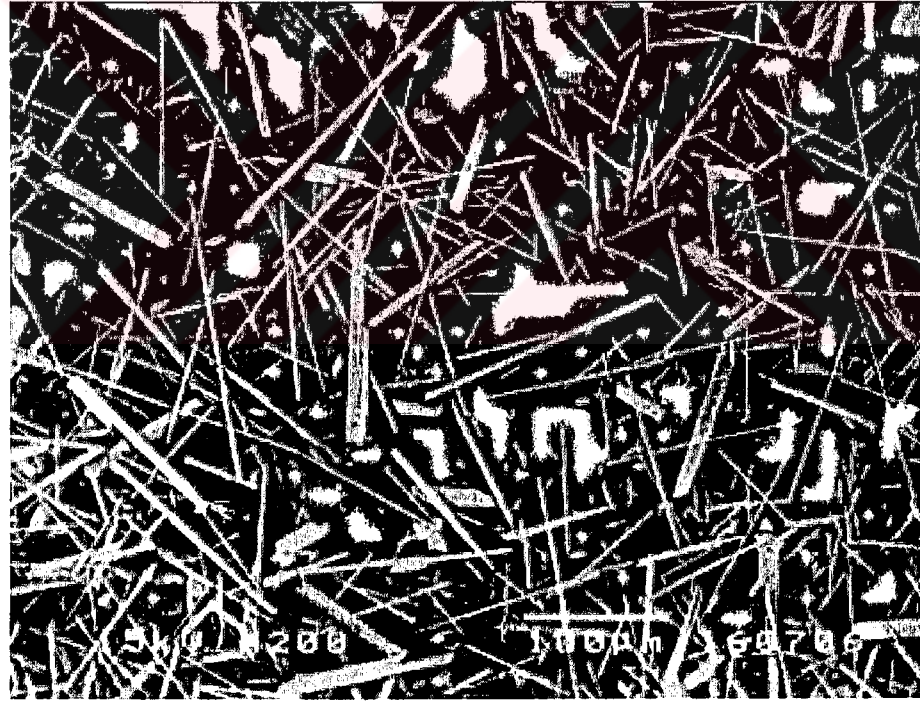


b) 600.dakikada oluşan CaSO₄.2H₂O kristalleri

Şekil 4.10 Çözeltide polimer olmadığı zaman oluşan CaSO₄.2H₂O kristalleri



a) PEO homopolimeri varlığında 300.dakikada oluşan $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalleri



b) PEO homopolimeri varlığında 600. dakikada oluşan $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalleri

Şekil 4.11 1ppm PEO homopolimeri varlığında oluşan $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalleri



Şekil 4.12 MAA-b-EO (MA=18000, PEO/PMAA=10) blok kopolimeri varlığında 300.dakikada oluşan $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalleri (1 ppm)

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Teorik olarak polimerlerin aşırı doymuş çözeltilerdeki kristalizasyon hızını azaltması şu faktörlerle açıklanmaya çalışılmaktadır;

- A) Polimer çözeltideki kristal iyonları ile kararlı kompleksler oluşturarak aşırı doygunluğu önlemesi
- B) Genel olarak veya belirli kristal bölgelerine polimerin adsorpsiyonu
- C) Polimerin aşırı doymuş çözeltinin iyonik gücünü değiştirerek çözünürlüğe etki etmesi (Liu ve Nancollas, 1973; Amjad, 1988).

Bu tez çalışmasında kullanılan polimerlerin konsantrasyonunun kalsiyum iyon konsantrasyonuna göre çok az miktarda olması, kalsiyum iyonu ile polimerin kompleks oluşturma olasılığını düşürmekte ve yine bu konsantrasyondaki polimerlerin, çözeltinin iyonik gücünü değiştiremeyeceği düşünülmektedir. Kristalizasyonun yüzey adsorpsiyonu ile önlenmesine inanılmaktadır.

Deneysel çalışmaların ışığı altında varılan sonuçlar maddeler halinde özetlenmiştir.

- 1) Bu çalışma sonucunda PPO-PEO blok kopolimerleri ile MAA-b-EO blok kopolimerlerinin kristalizasyon önleyicisi olarak davrandıkları bulunmuştur.
- 2) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunda engelleyici olarak kullanılan bu polimerlerin molekül ağırlığı arttıkça kristalizasyonu önlemede etkinlikleri artmaktadır.
- 3) Polimer konsantrasyonu arttıkça polimerin geciktirici etkisi artmaktadır.
- 4) Kullanılan propilenoksit ve etilenoksit blok kopolimerlerinde (PO-b-EO) hidrofobik propilenglikol bloğunun polimerin engelleyicisi olarak performansını düşürdüğü görülmüştür. Bu sonuç literatürde öne sürdüğü hidrofobik gruplar engelleyicilerin performansına zarar verir görüşü ile paralellik göstermektedir.
- 5) Metakrilik asit ve propilenoksit blok kopolimerinde (MAA-b-EO) etilenoksit/metakrilik asit oranı arttıkça polimer çözeltisinin kristalizasyonu önleme etkinliğinin azaldığı bulunmuştur. Bu bize polimer içindeki metakrilik asit bloğunun kristalizasyonu önlemede etilenoksit bloğuna oranla daha aktif rol oynadığını göstermektedir. (Asit içeriğinin

artmasıyla polimerin kristalizasyonu önleme etkisinin büyümesi olayını büyük sayıda negatif yüklü iyonlar kristal yüzeyindeki pozitif bölgelerle polar çekimi artırdığı düşüncesi ile açıklayabiliriz (Öner ve Calvert, 1994; Öner vd., 1997))

- 6) Nükleasyon önleme indeksi (NÖİ) bilinen bir polimerin belli bir konsantrasyonda ne zaman kristallenmeye başlayacağı yaklaşık olarak önceden tahmin edilebilir.
- 7) Polimer varlığında ve yokluğunda elde edilen $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin mikroskopik incelemeleri sonucunda PPO-PEO blok kopolimerleri ile MAA-b-EO blok kopolimerlerinin kristallerin boyutunu, miktarını ve morfolojisini değiştirdiği gözlenmiştir. MAA-b-EO blok kopolimerlerinin iğne ve levha şeklinde iki çeşit kristal oluşturduğu gözlemlenmiştir. Normalde $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalleri iğne şeklindedir.



KAYNAKLAR

Alexander, A.E. ve Smith, B.R., (1970), "The Effect of Additives on the Process of Crystallization", *J. Collaid and Interface Science*, 34(1):81-90.

Amjad, Z. ve Hooley J., (1986), "Influence of Polyelectrolytes on the Crystal Growth of Calcium Sulfate Dihydrate", *J. Collaid and Interface Science*, 111(2):496-503.

Erdik, E. ve Sarıkaya Y., (1986), *Temel Üniversite Kimyası, Hacettepe-TAŞ Kitapçılık, Ankara.*

Davey, R.J., (1982), "The Role of Additives in Precipitation Processes", *Industrial Crystallization*, 81:123-135.

Doğan, Ö., (1997), *Homopolimerler ve Kopolimerlerin Kalsiyum Sülfat Dihidrat (CaSO₄.2H₂O) Kristalizasyonuna Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.*

Doğan, Ö., Akyol, E., Barış, S. ve Öner, M., (1999), "Control of Crystallization Processes by Diblock Copolymers", 218th ACS National Meeting Symposium, 22-26 August 1999, New Orleans (baskıda).

Liu, S.T. ve Nancollas, G.H., (1973), "The Crystal Growth of Calcium Sulfate dihydrate in the Presence of Additives", *J. Colloid and Interface Science*, 44(3):422-429.

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

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

Öner, M. ve Calvert, P., (1994), "Polielektrotların Kalsiyum Oksalat Kristalinin Büyüme Hızına Etkisi", 13-16 Eylül 1994, Ankara, 136-145.

Sarig, S., Kahana, F. ve Leshem, R., (1975), "Selection of Threshold Agents for Calcium Sulfate Scale Control on the Basis of Chemical Structure", *Desalination*, 17: 215-229.

Sayan, P., (1995), *Polielektrolitlerin Borik Asit Kristalizasyonu Üzerine Etkisi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü .*

Weijnen, M.P.C. ve Van Rosmalen, G.M., (1984), "The Role of Additives and Impurities in the Crystallization of Gypsum", *Industrial Crystallization*, 84:61-67.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi	04.04.1974	
Doğum Yeri	Trabzon	
Lise	1988-1991	Özel Çavuşođlu Lisesi
Lisans	1992-1996	Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	1996-	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Çalıştığı Kurum	1998-Devam ediyor	YTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü Araştırma Görevlisi