

62872

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Doç. Dr. Mualla Öner
(Danışman)

Mualla Öner

Prof. Dr. Salih Dinger

Salih Dinger

Doç. Dr. Feridone
Yılmaz

Feridone Yılmaz

**HOMOPOLİMERLER VE KOPOLİMERLERİN
KALSİYUM SÜLFAT DİHİDRAT (CaSO₄.2H₂O)
KRİSTALİZASYONUNA ETKİSİ**

Kimya Müh. Özlem DOĞAN

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Mualla ÖNER

İSTANBUL, 1997

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HOMOPOLİMERLER VE KOPOLİMERLERİN
KALSİYUM SÜLFAT DİHİDRAT (CaSO₄.2H₂O)
KRİSTALİZASYONUNA ETKİSİ

Bu Proje Yıldız Teknik Üniversitesi Araştırma Fonunca Desteklenmiştir.

_ Proje No : 93-B-07-01-03

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

SEMBOL LİSTESİ	III
ŞEKİL LİSTESİ	IV
TABLO LİSTESİ	V
TEŞEKKÜR	VI
ÖZET	VII
SUMMARY	VIII
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK TARAMASI	3
2.1 Kristalizasyon Mekanizması	3
2.1.1 Doymun Çözelti-Çözünürlük-Aşırı Doymunluk	3
2.1.2 Çekirdeklenme	3
2.1.2.1 Homojen Çekirdeklenme	3
2.1.2.2 Heterojen Çekirdeklenme	4
2.1.2.3 İkincil Çekirdeklenme	4
2.1.3 Kristal Büyümesi	6
2.1.3.1 Yüzey Enerji Teorisi	6
2.1.3.2 Adsorpsiyon Tabakası Teorisi	6
2.1.3.3 Difüzyon Teorisi	7
2.2 Katkı Maddeleri	8
2.3 Katkı Maddelerinin Endüstrideki Önemi	8
2.4 Kristalizasyon Prosesine Katkı Maddelerinin İlavesinin Etkisi	9
2.4.1 Kristal Büyümesini Engelleme Mekanizması	11
2.4.1.1 Kristal Yüzeyindeki Engelleycinin Pozisyonu	12
2.4.2.2 Kristal Yüzeyindeki Engelleycilerin Kimyasal Bağ	12
2.5 Kristal Çözeltisinin pH'ının Kristalizasyona Etkisi	12
2.6 Polielektrolitler	13
2.7 CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalizasyonu Üzerine Yapılan Çalışmalar	15
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	16
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar	16

3.1.1 Kimyasal Maddeler	16
3.1.2 Cihazlar	16
3.1.2.1 İletkenlik Ölçer	16
3.1.2.2 Bilgisayar	17
3.1.2.3 pH Ölçer	17
3.1.2.4 Mekanik Karıştırıcı	17
3.1.2.5 Su Banyosu	17
3.1.2.6 Tarama Elektron Mikroskobu (SEM)	17
3.2 Kristalizasyon Deneylei	18
4. SONUÇLAR	22
4.1 CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalizasyonu	22
4.2 Homopolimerlerin CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalizasyonuna Etkisi	22
4.2.1 PAA Homopolimerlerinin Kristalizasyona Etkisi	23
4.2.2 PMAA Homopolimerlerinin Kristalizasyona Etkisi	25
4.2.3 PAA ve PMAA Homopolimerlerinin CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalizasyonu Üzerindeki Etkilerinin Karşılaştırılması	26
4.3 Akrilat ve Metakrilat Esaslı Blok ve Rastgele Kopolimerlerin CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalizasyonuna Etkisi	27
4.3.1 Polimer Asit İçeriğinin Etkisi	29
4.3.2 Polimer Molekül Ağırlığının Etkisi	31
4.4 Homopolimerlerle Metakrilat Esaslı Kopolimerlerin CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalizasyonuna Etkilerinin Karşılaştırılması	33
4.5 Değişik Yapıdaki Polimerlerin CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalizasyonuna Etkisinin Karşılaştırılması	33
4.6 Polimer Konsantrasyonunun CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalizasyonuna Etkisi	35
4.7 Sıcaklığın CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalizasyonuna Etkisi	36
4.8 Tarama Elektron Mikroskobisi Sonuçları	38
5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR	42
KAYNAKLAR	44
ÖZGEÇMİŞ	45

SEMBOL LİSTESİ

C	Aşırı Doygun Çözeltideki Çözünen Konsantrasyonu
C_0	Denge Doygunluk Konsantrasyonu
CR	İletkenlik Ölçer
TC	Sıcaklık Kontrolü
MA	Molekül Ağırlığı
k	Kopolimer Çözeltisinin Kristalizasyon Hız Sabiti
k_0	CaSO ₄ .2H ₂ O Çözeltisinin Kristalizasyon Hız Sabiti
AA	Akrilik Asit
PAA	Poliakrilik Asit
MAA	Metakrilik Asit
PMAA	Polimetakrilik Asit
MEMA	Metoksietil Metakrilat
nBuA	nBütil Akrilat
nBuMA	nBütil Metakrilat
tBuMA	Tersiyer Bütil Metakrilat
AA-b-BuA	Akrilik Asit-Bütil Akrilat Blok Kopolimeri
AA-co-BuA	Akrilik Asit-Bütil Akrilat Rastgele Kopolimeri
MAA-b-BuMA	Metakrilik Asit- Bütil Metakrilat Blok Kopolimeri
MAA-co-BuMA	Metakrilik Asit- Bütil Metakrilat Rastgele Kopolimeri
MAA-b-BuMA-b-MAA	Metakrilik Asit- Bütil Metakrilat-Metakrilik Asit Üçlü Blok Kopolimeri
MAA-b-MEMA	Metakrilik Asit-Metoksietil Metakrilat Blok Kopolimeri
MAA-co-MEMA	Metakrilik Asit-Metoksietil Metakrilat Rastgele Kopolimeri
SEM	Tarama Elektron Mikroskobu

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1 .	Bir Kristalin Hatasız Büyüme Şekli	7
Şekil 3.1 .	Deney Düzenegi	19
Şekil 4.1 .	CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalinin İletkenlik - Zaman Grafiği	22
Şekil 4.2 .	0.05 ppm'de PAA Homopolimerlerinin Molekül Ağırlığının CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalizasyonuna Etkisi	24
Şekil 4.3 .	0.1 ppm'de PMAA Homopolimerlerinin Molekül Ağırlığının CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalizasyonuna Etkisi	25
Şekil 4.4 .	PAA ve PMAA Homopolimerlerinin CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalizasyonuna Etkisi	27
Şekil 4.5 .	Molekül Ağırlığı Düşük ve Yüksek Olan Blok Kopolimerlerde Asit İçeriğinin CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalizasyonuna Etkisi	29
Şekil 4.6 .	Molekül Ağırlığı Düşük ve Yüksek Olan Rastgele Kopolimerlerde Asit İçeriğinin CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalizasyonuna Etkisi	30
Şekil 4.7 .	Blok Kopolimerlerde Molekül Ağırlığının CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalizasyonuna Etkisi	31
Şekil 4.8 .	Rastgele Kopolimerlerde Molekül Ağırlığının CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalizasyonuna Etkisi	32
Şekil 4.9 .	Değişik Yapıdaki Polimerlerin CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalizasyonuna Etkisinin Karşılaştırılması	34
Şekil 4.10 .	Polimer Konsantrasyonunun CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalizasyonuna Etkisi	36
Şekil 4.11 .	Sıcaklığın CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalizasyonuna Etkisi	37
Şekil 4.12 .	Çözeltide Polimer Olmadığı Zaman Oluşan CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalleri	39
Şekil 4.13 .	1 ppm'de Kopolimerler Varlığında Oluşan CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalleri	40
Şekil 4.14 .	0.05 ppm'de Homopolimerler Varlığında Oluşan CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalleri	41

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 3.1.	Deneysel Çalışmada Kullanılan Polimerler	20
Tablo 3.2.	Akriyat ve Metakrilat Kopolimerlerini Oluşturan Monomerler	21
Tablo 4.1.	Poliakrilik Asit ve Polimetakrilik Asit Homopolimerlerinin Molekül Ağırlıklarının $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonuna Etkisi	23
Tablo 4.2.	Akriyat ve Metakrilat Esaslı Blok ve Rastgele Kopolimerlerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonuna Etkisi	28
Tablo 4.3.	Farklı Konsantrasyonlarda Kopolimerler İçin Elde Edilen Gecikme Zamanları	35

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım sırasında beni yönlendirerek her türlü yardım ve ilgiyi gösteren tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Mualla ÖNER'e, bölüm başkanımız Sayın Prof. Dr. Salih DİNÇER'e, Sayın Kimya Yük. Müh. İlkur ALPASLAN'a, Sayın Doç. Dr. Gürses ÖNER'e, deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Alet ve Araştırma Laboratuvarı Araştırma Görevlilerine teşekkür ederim.

Bu tezin gerçekleşmesi için gerekli maddi imkanları sağlayan Yıldız Teknik Üniversitesi Araştırma Fonuna, TÜBİTAK'a, polimer desteği sağlayan Arizona Üniversitesi Malzeme Bilimleri Mühendisliği Bölümüne ve Almanya Max-Planck Enstitüsüne teşekkür ederim.

Ayrıca benden hiçbir zaman desteklerini esirgemeyip teşvik eden aileme, her zaman yanımda olan Sayın Arş. Gör. İlkur KÜÇÜK ve sevgili arkadaşlarıma teşekkür ederim.

ÖZET

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 farklı molekül ağırlıklarına ve asit içeriklerine sahip akrilat ve metakrilat esaslı homopolimerler ve kopolimerler kullanılmıştır. Katkı maddelerinin kristalizasyonu önleme derecesi gecikme zamanındaki artış ve kristalizasyon hızındaki azalma olarak ölçülmüş, kristalizasyon hızındaki azalma ise, kristallenen çözeltinin iletkenlik değerleri vasıtasıyla belirlenmiştir.

Kalsiyum sülfat dihidrat kristal büyümesini önlemede, polimer yapısının, polimerlerin asit içeriğinin ve molekül ağırlığının en etkili parametreler olduğu gözlenmiştir.

SUMMARY

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. The acrylic and methacrylic homopolymers and copolymers with different molecular weights and acid contents have been used as an additive. The degree of inhibition of crystallization was measured as an increase in induction time and the reduction in crystallization rate which was determined by conductivity of crystallizing solution.

The polymer architecture, 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

Kristal büyümesinin kontrolü biyolojik mineralizasyon, ısı değiştirici ve buharlaştırıcılarda istenmeyen kabuk oluşumunun önlenmesi, suyun saflaştırılması gibi birçok alanda inceleme konusudur. Biyolojik yapılarda ve çevrede çok yüksek miktarda bulunan kalsiyum iyonları nedeniyle bu çalışmalarda kalsiyum tuzları seçilmektedir [1].

Kalsiyum sülfat, kalsiyum karbonat ve kalsiyum fosfat gibi çözünürlüğü az olan maddelerin kristal büyümesinin deniz suyunun artırılması teknolojisinde önemli uygulamaları vardır. Isı transfer yüzeylerinin bu tuzlarla kirlenmesi buharlaşma tekniklerinin kullanılmasında ısı transferinin düşmesi ve ısıl etkinin azalması gibi ciddi kısıtlamalar getirmektedir [2]. Kabuklar öncelikle, toprak alkali metallerin silikatlarından özellikle kalsiyum ve magnezyum fosfat, hidroksit, sülfat ve karbonatlardan oluşur. Kabuk oluşum problemi, sudaki bu minerallerin sıcaklık-çözünürlük özelliklerinin ters olması nedeniyle daha yüksek sıcaklıklarda daha şiddetli olarak ortaya çıkar.

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

Sıcaklık, pH, kafesteki iyonların stokiometrik oranı ve safsızlık seviyesi ile etkilenen sulu çözeltiden kalsiyum sülfat kristali oluşumu üzerinde çalışmalar sürdürülmektedir. Anhidrat (CaSO_4), hemihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, alçı) ve kalsiyum sülfat dihidratın ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, alçıtaşı) büyümesi ve çekirdeklenmesinde geçerli olan bu ve diğer önemli faktörler endüstriyel su sistemlerinde, jeotermal enerjide, yağ üretiminde ve tuz gidermede kabuk oluşumunu kontrol edecek veya yavaşlatacak uygulamalara sahiptir. Kabuk oluşumuna engel olmakla işletme masraflarının artışı önlenmektedir. Kabuk oluşumunun kontrolü için en etkili metotlardan biri geciktiricilerin kullanılmasıdır [3].

Son zamanlarda fosfonatların uygulamalarına kabuk oluşumunu önleyici katkıları olarak çok büyük bir ilgi vardır. Çünkü fosfonatlar çok düşük konsantrasyonlarda bir çok inorganik tuzların kristalize olmasını önlemede son derece etkilidirler. Bununla

beraber kristal önleyicilerin etkilerinin gerçek mekanizması anlaşılmış değildir. Yeni şekillenmiş çekirdek veya oluşan kristal üzerine moleküllerin adsorpsiyonu ilk adım olarak önerilmektedir.

Kalsiyum sülfat dihidratın kristalizasyon hızının azalmasında poliakrilik asit ve polifosfonat önleyicilerin daha aktif olduğu görülmüştür. Kristal yüzeyler üzerindeki poliakrilatların adsorpsiyonu kristalleşme işlemi sırasında meydana geldiği düşünülmektedir [4].

Bu çalışmada molekül ağırlığı farklı akrilik ve metakrilik esaslı homopolimerlerle, molekül ağırlığı ve asit içeriği farklı akrilik ve metakrilik esaslı blok ve rastgele kopolimerlerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonu üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Polimer yapısı, asit içeriği ve molekül ağırlığının kristalizasyonu önlemede en etkili parametreler olduğu gözlenmiştir.

2. KAYNAK TARAMASI

2.1 Kristalizasyon Mekanizması

2.1.1 Doygun Çözelti-Çözünürlük-Aşırı Doygunluk

Katı bir madde kendi çözeltisi ile yeterli bir süre temasta bırakılırsa, söz konusu çözelti çözünmüş halde bulunan katıya göre doygun bir duruma erişir. Bu şekilde katı fazı ile dengede bulunan bir çözeltiye doygun çözelti adı verilir.

Çözünürlük, az olmakla beraber her ne kadar tane büyüklüğüne ve basıncına bağlı olarak değişse de esas olarak sıcaklığa bağlıdır. Özellikle ilk iki faktörün etkisi önemsenmeyecek kadar azdır. Dolayısıyla mevcut şartlar altında sıcaklıkta herhangi bir değişim olmadığı sürece katı ile sıvı faz arasında bir kütle aktarımı gerçekleşmez. Sıvı fazdan katı faza bir kütle aktarımının gerçekleşebilmesi için bir itici güce ihtiyaç vardır. Bu da, çözelti konsantrasyonunun kristal yüzeyinin sınırındaki doygun çözümlerden daha düşük olması, yani aşırı doygun olmasıdır.

Aşırı doygunluk farklı şekillerde ifade edilebilmektedir. Çözelti kristalizasyonu işlemlerinde aşırı doygunluğun ifadesinde en çok kullanılan tanımlar şunlardır:

$$\text{a) İtici konsantrasyon farkı : } \Delta C = C - C_0 \quad (2.1)$$

$$\text{b) Aşırı doygunluk oranı : } S = C / C_0 \quad (2.2)$$

$$\text{c) Bağıl aşırı doygunluk : } \sigma = \Delta C / C_0 = S - 1 \quad (2.3)$$

Aşırı doygun çözelti dengede olan bir çözelti olmadığından söz konusu çözeltinin denge durumuna erişmesi ancak kristalizasyon ile mümkündür.

Aşırı doygun çözümlerden kristalizasyon iki adımda oluşan bir süreçtir. Birinci adım çekirdeklenme yani yeni kristallerin oluşumu, ikinci adım ise bu kristallerin büyüme kademeleridir. Bu iki adım arasındaki ilişkinin derecesi, bir kristalizör içindeki kristal ürünün boyutunu ve tane dağılımını belirler [5].

2.1.2 Çekirdeklenme

Aşırı doymun bir çözeltili içinde kristal çekirdeklerinin oluşması olayına çekirdeklenme adı verilir.

Çekirdeklenme mekanizmaları temelde iki ana grupta toplanabilir. Bu mekanizmalar aşağıda topluca gösterilmiştir:

- Birincil Çekirdeklenme - homojen nükleasyon
- heterojen nükleasyon
- İkincil Çekirdeklenme - katı fazdan oluşan
- katı sıvı ara yüzeyinden oluşan
- çarpışmadan meydana gelen

Bu sınırlama için temel özellik, katı fazın bulunması veya bulunmamasıdır. Birincil çekirdeklenme, kristallenen maddenin katı partiküllerinin bulunmadığı durumda gerçekleşir. İkincil çekirdeklenme ise kristallerin bulunması durumuna bağlıdır. Homojen çekirdeklenme için katı faz gerekli değilken heterojen çekirdeklenme herhangi bir yabancı yüzey tarafından başlatılır.

Katkı maddelerinin güçlü etkileri ara fazın mekanizmasına bağlı olarak birincil ve ikincil çekirdeklenme olarak gösterilebilir [6].

2.1.2.1 Homojen Çekirdeklenme

Aşırı doymun çözeltilerde çekirdek oluşumunun kendi kendine yani moleküllerin bir araya gelmesi ile oluşan çekirdeklenme biçimidir. Ancak bu olay gerçekleşmesi oldukça zor bir süreçtir. Zira birkaç molekül, çekirdek oluşturmak için bir araya gelebilmekte ise de bunlar tekrardan çözünerek çözeltiliye geçebilmektedir. Ancak bin veya birkaç bin molekülün bir arada bulunması kararlı bir çekirdek oluşumuna neden olur. Bu olayı aşağıdaki şekilde şematik olarak gösterebilmek mümkündür :

$$a + a = a_2$$

$$a_2 + a = a_3$$

.....

$$a_{n-1} + a = a_n = a_c$$

Bu ardışık durum kritik tane boyutuna (a_c) ulaşıncaya kadar devam eder. Bimoleküler katılma ile kritik çekirdek boyutuna ulaşan tanecikler homojen çekirdeklenme olayının başlangıcını oluşturur.

Homojen çekirdeklenme teorisine göre ara yüzey gerilimi azaldıkça çekirdeklenme hızı artar. Yüzey gerilimini azaltıcı maddeler, yüzey gerilimini azalttıkça bunların çözeltide bulunması çekirdeklenme hızını büyük oranda artırır. Oysa, biz diğer katkı maddeleri yüksek konsantrasyonlarda bulunduğu zaman yüzey geriliminin artmasını ve bu nedenle de çekirdeklenme hızının azalmasını bekleriz [5].

2.1.2.2 Heterojen Çekirdeklenme

Aşırı doymuş çözeltilerden kristalizasyonda, ortamda yabancı maddelerin varlığı çekirdeklenme oluşumu için gerekli enerji bariyerini düşürür. Bu durumda çekirdeklenme, homojen sistemlerle karşılaştırıldığında daha düşük aşırı doymuşluklarda gerçekleşir. Ancak, çekirdeklenmenin gerçekleşebilmesi için ortamda yer alan taneciklerin boyutunun 10 nm'den daha büyük olması gerekir. Bu koşullar altında yeni çekirdekler yabancı maddelerin üzerinde oluşur. Öte yandan, ortamda yer alan ve katalizör görevi gören yabancı madde taneciklerinin yüzey kalitesinde ayrıca önemlidir [5].

2.1.2.3 İkincil Çekirdeklenme

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

İkincil çekirdeklenmenin mekanizmalarından biri de ara faz tabakasının mekanizmasıdır. Katı yüzeyde, akışkanın kesme kuvvetleri nedeniyle çözeltiliye geçen

daha az veya çok biraraya toplanmış gruplar mevcuttur. Bu gruplar, kritik büyüklüğe ulaşırsa yeni çekirdekler oluşturabilirler [6].

2.1.3 Kristal Büyümesi

Kristal büyümesi ile ilgili olarak ortaya konulmuş teorilerin belli başlıları aşağıda verilmiştir:

2.1.3.1 Yüzey Enerji Teorisi

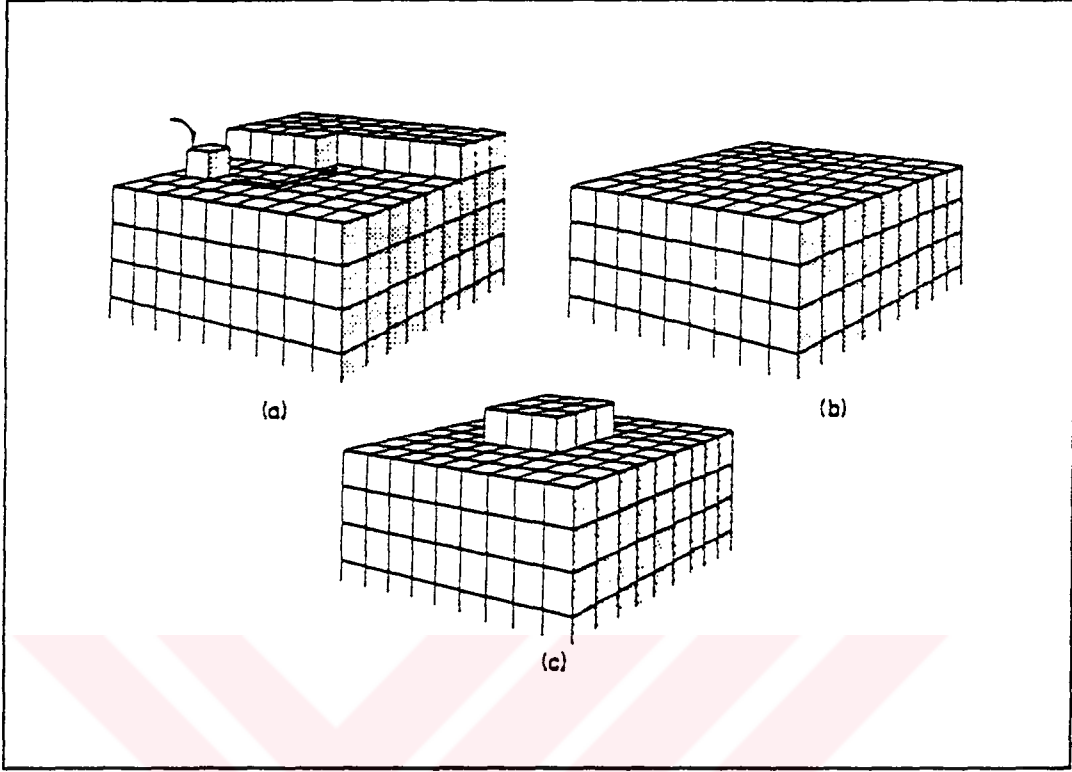
Gibbs tarafından ortaya konulmuş olan teori, kristal büyümesini açıklamak için ortaya atılmış ilk teorilerdendir. Aşırı doymun bir çözeltiliden kristallerin minimum yüzey enerjisine sahip olacak şekilde büyüdüklarini ifade eder. Her ne kadar kristallerin farklı yüzeylerinin farklı hızlarda büyümesini açıklayabilmekte ise de sayısal hesaplamalarda pek uygun olmadığından fazla kullanım alanı bulunmamaktadır [5].

2.1.3.2 Adsorpsiyon Tabakası Teorisi

Bu teori yüzey enerjisi teorisi gibi termodinamik temele dayanmaktadır. Gibbs-Volmer teorisine göre, kristallenecek katı madde birimleri kristal yüzeyine vardıklarında derhal kristal kafesine yerleşmezler. Buna karşılık serbestlik derecelerinden birini kaybeder ve kristal yüzeyi üzerinde serbestçe göç ederler. Böylelikle çözeltiliyle yüzeydeki tabaka arasında dinamik bir denge oluşur. $1^{\circ}A$ ile $10^{\circ}A$ arasında bir kalınlığa sahip olan bu adsorpsiyon tabakası veya diğer adıyla üçüncü faz kristal büyümesi ve ikincil çekirdeklenmede oldukça önemli rol oynar.

Atomlar, iyonlar ve moleküller kristal kafesi üzerindeki çekim kuvvetinin en fazla olduğu aktif merkezlerden yapıya bağlanırlar. İdeal koşullarda bu yapı oluşturucu adımlar tüm yüzeyi kaplayıncaya kadar devam eder.

Bir kristalin büyüme hızı, adsorpsiyon tabakasının oluşum hızına ve katı madde birimlerinin kristal kafesi tarafından yakalanma hızına bağlıdır [5].



Şekil 2.1 Bir Kristalin Hatasız Büyüme Şekli

- (a) İstenilen pozisyonda hareket,
- (b) Tamamlanmış bir katman,
- (c) Yüzey çekirdeklenmesi.

2.1.3.3 Difüzyon Teorisi

Noyes ve Whitney tarafından ortaya konulmuş olan bu teori, herhangi bir kristal yüzeyine olan madde birikimini difüzyon prosesi olarak tanımlar. Aynı zamanda kristalizasyonu çözünmenin tersi olarak görerek her iki prosesin hızlarının katı madde yüzeyi ile çözelti arasındaki konsantrasyon farkı tarafından belirlendiğini kabul eder.

Bu teori Berthoult ve Valetton tarafından kısmen değiştirilmiştir. Buna göre söz konusu kütle birikiminin, katı madde moleküllerinin sıvı fazdan kristal yüzeyine olan transferini bir difüzyon prosesi ile, ve bu moleküllerin kristal kafesinde bir yer bulup yerleşmelerinin ise birinci dereceden bir reaksiyon ile gerçekleştiğini ifade ederler. Daha

sonraki çalışmalar reaksiyon kademesinin birinci dereceden farklı olduğunu göstermiştir[5].

2.2 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 katı olarak ayrılıp çökmeyen, kristalizasyon sisteminde bulunan bir madde olarak tanımlanabilir. Bu kadar geniş bir tanımlama katkı maddesini olduğu kadar çözücüyü de kapsar. Katkı maddeleri, ürün kalitesini ve kristalizasyon prosesinin parametrelerini etkilemek amacıyla çözeltiye eklenir [6].

Alçıtaşının büyümesini ve çökmesini etkileyen katkı maddeleri:

- 1) Düşük molekül ağırlıklı karboksilik asitler; örneğin, sitrik, süksinik ve tartarik asit.
- 2) Protein yapıları 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 [7].

2.3 Katkı Maddelerinin Endüstrideki Önemi

Kristalizasyon deneylerinde katkı maddesi varlığında elde edilen kristallerle aynı maddenin, örneğin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, saf çözeltideki kristalleri arasında şekil, boyut ve yapı bakımından bazı farklar görülmektedir. 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 kullanılır.
- f) Polimorfik maddelerin bazı fazlarının izolasyonunda. Bu yöntemle özellikle boyar madde ve ilaç endüstrisinde başvurulmaktadır. Bu alanlardaki pek çok ürün birden fazla kristal yapıya sahiptir. Katkı maddeleri kullanılarak bu polimorfik yapıdaki ürünün bir kristal yapısından diğer kristal yapıya geçişi engellenir. Örnek olarak 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 [8].

2.4 Kristalizasyon Proseslerine Katkı Maddelerinin İlavesinin 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 [9].

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.

Bir çok yabancı bileşiklerin çekirdeklenmeyi yavaşlatma etkisi gelişmekte olan kristal taneciği üzerinde tercihli adsorbe etkisi yapma şeklinde tarif edilebilir, böylece kristallerin gelişmesi için gereken kritik büyüklüğe gelmesi önlenmiş olur. Kristalin her bir yüzü farklı bir yapıya sahip olduğundan ve bundan dolayı da adsorpsiyon yerlerinin

dağılımı farklı olduğundan dolayı, kristal gelişmesi esnasında katkı maddeleri ve safsızlıklar mevcut olduğunda, bunlar kristal yüzeylerinin çeşitli tipleri üzerinde farklı konsantrasyonlarda adsorbe edilirler. Farklı kristal yüzeyleri için gelişme gecikmesindeki farklılık dereceleri, kristal gelişmesinde ve şeklinde değişikliklere neden olur. Katkı maddeleri ve safsızlıkların kristali değiştirme etkisi şu şekilde tarif edilebilir; bir veya daha fazla kristal yüzeyi kristalin gelişmesi ile ya ortaya çıkar ya da kaybolur. Kristalin morfolojisi bu durumda değişmiş olur. 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.

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 önlemesi 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 uygulamada yerine getirmeleri sağlanır.

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, karboksi 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'nın 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 [10].

2.4.1 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 bağı dışında gözönünde tutulması gereken önemli bir özellik te elektriksel çift tabaka yükü üzerinde engelleyicinin etkisidir. Şimdiye kadar pek üzerinde durulmamış bu özellik tartışılmaya açıktır [10].

2.4.1.1 Kristal Yüzeyindeki Engelleyicinin Pozisyonu

Engelleyici iyonlar için üç muhtemel adsorpsiyon bölgesi tanımlanabilir ;

- a) kristal yüzeyinde merdivenler arasında teraslarda (terraces)
- b) merdivenler (steps) boyunca ve

c) merdivenlerin girinti ve çıkıntı (kink) bölgelerinde.

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, tercihli 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, birçok polielektrolitlerdeki gibi tercihli adsorpsiyonun merdivenler boyunca görülmesi pek muhtemel değildir. Çünkü merdivenler boyunca geciktirici iyonların sürtünmesinden önemli oranda entropi kaybı söz konusudur [10].

2.4.1.2 Kristal Yüzeyindeki Engelleyicilerin Kimyasal Bağı

Kristal yüzeyi ve engelleyiciler arasında kimyasal bağın 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 [10].

2.5 Kristal Çözeltisinin pH'ının Kristalizasyona Etkisi

Mc Cartney ve Alexander kristalizasyon çözeltisinin pH'ının katkı maddesi olarak poliakrilik asit kullanıldığı zaman kalsiyum sülfat kristalizasyonuna etkisini bulmuşlardır. Katkı maddesi yüksek pH'larda daha etkilidir. Bu etkiler poliakrilik asidin bozunma derecesiyle bağlantılı olan pH ile ilgilidir. Bu elektrostatik etkiler kadar yüklü gruplar arasındaki moleküller arası itmeler de çözeltideki moleküller boyutların değişmesine neden olur, adsorpsiyon polimer molekülü ile oluşan kristal yüzey alanında benzer etkiler oluşturur.

İki değerli iyonları içeren çözeltilerde karıştırma, polianiyona katyonların bağlanmasını sağlar.

Katkı maddesi içeren kalsiyum sülfat çözeltisinin kristalizasyonunda pH etkisi oldukça karmaşıktır. Katkı maddesinin olmadığı durumda büyüme hızı pH ile etkilenir, katkı maddelerinin olduğu zaman gözlenen değişimlerin tamamen açıklanması yapılamaz [9].

2.6 Polielektrolitler

Polikarboksilat tiplerinin hepsi etkili polielektrolit engelleyicidir. Polielektrolit moleküllerinde karboksil asit gruplarının yüksek konsantrasyonu etkili bir geciktirici olması için şarttır. Çünkü polielektrolitlerin molekül ağırlıkları ticari fosfonat geciktiricilerden daha yüksektir. Tuzlu sularda tortu önlemesi için polielektrolit engelleyicilerin molekül ağırlıkları 1000 ile 3500 arasında olması en idealdir. 1000'in altında engelleyici etkinliğinde molekül ağırlığının azalması ile önemli düşüşler görülür ki, bu azalan sayıdaki bağlanma ihtimallerinden kaynaklanıyor denenebilir. Aynı durum 3500'ün üzerindeki molekül ağırlıklarında da gözlenir. Bu, artan zincir uzunlukları ile bağlanma ihtimallerinin artacağından, sürpriz bir durumdur. Düz bir yapıda entropi kaybı olmasına rağmen, kristal yüzeyinde yüksek molekül ağırlıklı polielektrolitler düz bir yapı aldıklarından, büyük moleküllerin küçük moleküllere oranla daha az etkili bağlar ile düğümçük yapı oluşturma ihtimali azdır. Bundan dolayı 3500'den fazla molekül ağırlığı ile engelleyici etkisinin birden bire azalması açıklanamamaktadır. Farklı molekül ağırlığına sahip molekül ağırlığına sahip poliakrilat numuneleri ile yapılan deneyler göstermiştir ki düşük molekül ağırlıklı polimerlerin tercihli olarak adsorpsiyonu gözlenir. Artan zincir uzunluğu ile azalan difüzyon katsayısından sadece yavaş yavaş azalan etkinlik beklenmelidir.

Fosfonat engelleyicide fosforik asit grupları benzeri, polielektrolit engelleyicilerdeki karboksilik asit grupları yüzeyde kristal katyonların yerini belirlemektedirler. Kristal yüzeyi ile polielektrolit engelleyici moleküllerin arasındaki etkileşmenin elektrostatik etkileşme olmasından dolayı etkili bir geciktirici etki için bir

dereceye kadar protonlara ayrışmaya ihtiyaç vardır. Yüksek pH değerlerinde polielektrolit molekülleri, yüksek anyonik yüke sahip olmalarının sonucu olarak, kristal yüzeyine karşı ilgi gösterirler. Adsorbe edilen polimer gruplarına ait olan bütün karboksilli asit gruplarının hepsi kristal yüzeyi ile bağlanma oluşumu içinde olma gerçeği yanında, adsorpsiyon kapasitesi yüzeye yakın yüklerin oluşumu ile sınırlıdır. Bu sınırlayıcı etki sadece yüksek engelleyici konsantrasyonlarında bir rol oynayacaktır. Genel olarak polielektrolit engelleyicilerin performansı moleküllerin yüksek bir anyonik yük yoğunluğu ile artmaktadır. Düşük pH değerleri ve yüksek iyonik güçlülük bundan dolayı engelleyici performansını düşürür. Fosfonat engelleyicilerin etkinliğini azalttığı gözlenen hidrofobik gruplar veya molekül ve atomların yer değiştirmesine neden olan yan zincirler, polielektrolit engelleyicilerin performansına zarar verirler. Hidrofobik gruplar herhangi bir ilave bağ olasılığı sunmayan fakat sadece polielektrolit moleküllerinin anyonik yükünü azaltan, molekül ağırlığını artıran bileşikler olarak adlandırılırlar. Yüksek anyonik yük yoğunluğu gereksinmesi, karboksilli asit gruplarının zayıf asit fonksiyonallitesi gereksinmesiyle zıtlık gösterir. Karboksilli asit gruplarının asitliği azaldıkça kristal yüzeyinde toprak alkali katyonlar ile oluşan yapılar o ölçüde güçlüdürler. Bu, poliakrilik asit ile karşılaştırıldığında, pH 9'da deniz suyunda alkali tortu önlemede polimaleik asidin engelleyici performansını daha iyi açıklar. Polimaleik asitte karboksilli asidin protonlarına ayrılması komşu karboksilik asit grupları arasında aynı yüklerin birbirini itmesi sonucu azalır. Bu gözlemler, polimaleik zincirde protonlarına ayrılmış karboksilik asit grupları çoğunlukla değişen pozisyonlarda bulunurlar, buna karşılık aralarda yerleşen karboksilik asit grupları zorlukla ayrışır. Fosfonatlar ise gelişme önlemede tamamen veya tek tek protonlarına ayrılmış fosfonik asit gruplarının rolü ile aynı paralelde, iyonlarına ayrılmış karboksil asit grupları kristal yüzeyi ile polielektrolit engelleyici moleküllerinin elektrostatik etkileşmesi için sorumlu tutulabilirken, protonlaşmış gruplar yüzeyde katyonlar ile gerçek bağlar oluştururlar [10].

2.7 CaSO₄.2H₂O Kristalizasyonu Üzerine Yapılan Çalışmalar

CaSO₄.2H₂O kristalizasyonu için pek çok çalışma, kristal büyüme kinetiği ile ilgilidir ve pek çok araştırmacı büyümenin önlenmesinin morfolojik değişikliklerle yapılacağını belirtmişlerdir. Bunun için değişik katkı maddeleri kullanmışlar ve bu katkı maddelerinin kristalizasyona etkilerini araştırmışlardır. Özellikle sulu çözeltilerde CaSO₄.2H₂O kristalizasyonuna, en etkili engelleyiciler olarak belirtilen polielektrolitlerin molekül ağırlığının etkisi pek çok araştırmacının konusu olmuştur. McCartney ve Alexander kalsiyum sülfat dihidratın gelişim hızı üzerinde pekçok polielektrolitin etkisini incelemiştir. Karboksimetil selüloz, alginik asit, polimetakrilik asit ve poliakrilik asit gibi karboksil grubu içeren polimerlerin özellikle etkili olduklarını bulmuşlardır. [11,12,13,14]. Smith ve Alexander adsorbe edilen polimer moleküllerinin kristal yüzeyinde hareketsiz safsızlıklar gibi davrandıklarını ve böylece kristal yüzeyi karşısında basamak hareketinin hızını azaltarak kristal gelişimini yavaşlattıklarını belirtmişlerdir. Ayrıca kristal gelişimindeki yavaşlamanın polielektrolitin yapısına ve molekül ağırlığına bağımlı olduğunu bulmuşlardır. Benzer molekül ağırlıklı polielektrolitlerle ilgili sonuçlar temel alınarak, Smith ve Alexander poliakrilik asidin polimetakrilik asitten daha etkili olduğunu belirtmişlerdir [11]. Jones karboksimetil selülozun molekül ağırlığının etkisi üzerine çalışmasında (MA=50000-400000), yüksek molekül ağırlıklı karboksimetil selüloz polimerlerinin daha az etkili olduğunu ve etkinin azalan molekül ağırlığı ile arttığını savunmuştur [11,14]. Fisher değişik polielektrolitlerin yüksek sıcaklıkta CaSO₄.2H₂O kazantaşı oluşumunu yavaşlattığını belirttiği çalışmasında, artan molekül ağırlığıyla (MA=2000-750000) polielektrolit veriminin azaldığını göstermiştir [3,11]. Amjad ısı transfer yüzeyleri üzerinde CaSO₄.2H₂O kazantaşı oluşumu kontrolünde poliakrilat etkisiyle ilgili çalışmasında, poliakrilat molekül ağırlığının sulu çözeltilerde CaSO₄.2H₂O kristal gelişiminin yavaşlamasında önemli bir rol oynadığını belirtmiştir. Isı değiştiricilerde çöken CaSO₄.2H₂O kazantaşı miktarının yüksek molekül ağırlıklı poliakrilatlarda (MA=240000) 2100 molekül ağırlığına sahip poliakrilatların varlığındakinden daha fazla olduğunu bulmuştur [11,14].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

3.1.1 Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada daha önceden Arizona Üniversitesi Malzeme Bilimleri Mühendisliği Bölümünde grup transfer polimerizasyon yöntemi ile hazırlanmış tBütül metakrilat - nbütül metakrilat, tbütül metakrilat - metoksietil metakrilat ve tbütül akrilat - nbütül akrilat blok ve rastgele kopolimerleri kullanılmıştır [15]. Homopolimer olarak çözelti halindeki % 25'lik (MA=240000) ve % 50'lik (MA=5000) poliakrilik asit numuneleri Aldrich firmasından temin edilmiş, diğer PAA (MA=1200, 8000) ve PMAA (MA=8000, 20000, 34000) homopolimerleri Almanya Max-Planck Enstitüsünden sağlanmıştır.

Kristalizasyon deneyleri sırasında CaCl_2 (Merck) ve Na_2SO_4 (Merck), asitlendirme deneylerinde ise izopropil alkol (Merck), HCl (Merck) ve metanol (Atabay) kullanılmıştır.

3.1.2 Cihazlar

3.1.2.1 İletkenlik Ölçer

Bu deneysel çalışmada kopolimerlerin kristalizasyona etkisini gözlemek amacıyla iletkenlik ölçer (Jenway, mod 4020) kullanılmıştır. Deneysel çalışmaya başlamadan önce iletkenlik ölçümü için seçilen elektrodun kalibrasyonu yapılmıştır. Bunun için 25°C'daki 0.01 Normal KCl (Riedel) çözeltisi kullanılmıştır. Elektrodun iletkenlik değeri 1413 μS 'e (iletkenlik birimi $\text{S}=\text{ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ dir) ayarlanmıştır. 0.01 N KCl çözeltisinin 25 °C'daki iletkenlik değeri 1413 μS olarak verilmiştir [16].

3.1.2.2 Bilgisayar

Kristal büyümesini gözlemek için kullanılan bilgisayarla veri toplama sisteminde Escort (DX-50) bilgisayar kullanılmıştır. İletkenlik ölçer bilgisayara bağlanarak deneyler süresince iletkenlik değeri ve reaktör içindeki sıcaklık değerleri sürekli kaydedilmiştir.

3.1.2.3 pH Ölçer

Deneysel çalışmada reaktör içindeki çözeltinin pH değerlerini izlemek amacıyla pH ölçer cihazı (NELL, mod 821) kullanılmıştır. Deneysel çalışmaya başlamadan önce pH 4, pH 7 ve pH 10 tampon çözeltileri (Merck) kullanılarak pH ölçerin kalibrasyonu yapılmıştır.

3.1.2.4 Mekanik Karıştırıcı

Deneysel sırasında reaktör içindeki çözelti mekanik karıştırıcı (KIKA-WERK, RW 20) ile karıştırılmıştır. Karıştırma hızı bütün denemeler için sabit tutulmuştur.

3.1.2.5 Su Banyosu

Reaktör içindeki sıcaklığın 30°C'da sabit kalması için su banyosu kullanılmıştır. Su banyosunun ısıtıcısı reaktör sıcaklığı 30°C olacak şekilde otomatik kontrol (Elimko,E-2161) ile kontrol edilmiştir.

3.1.2.6 Tarama Elektron Mikroskobu (SEM)

Belirli sürelerde polimersiz ve polimer varlığında elde edilen $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalleri 0.2 μm çapındaki membrandan süzölmüş ve ele geçen kristaller saf suyla yıkanarak üzerinde doygun çözelti kalması önlenmiştir. Polimerlerin kristalizasyona

etkilerini gözlemek amacıyla TÜBİTAK'da tarama elektron mikroskobu (SEM) (JEOL JXA-840A) kullanılmıştır.

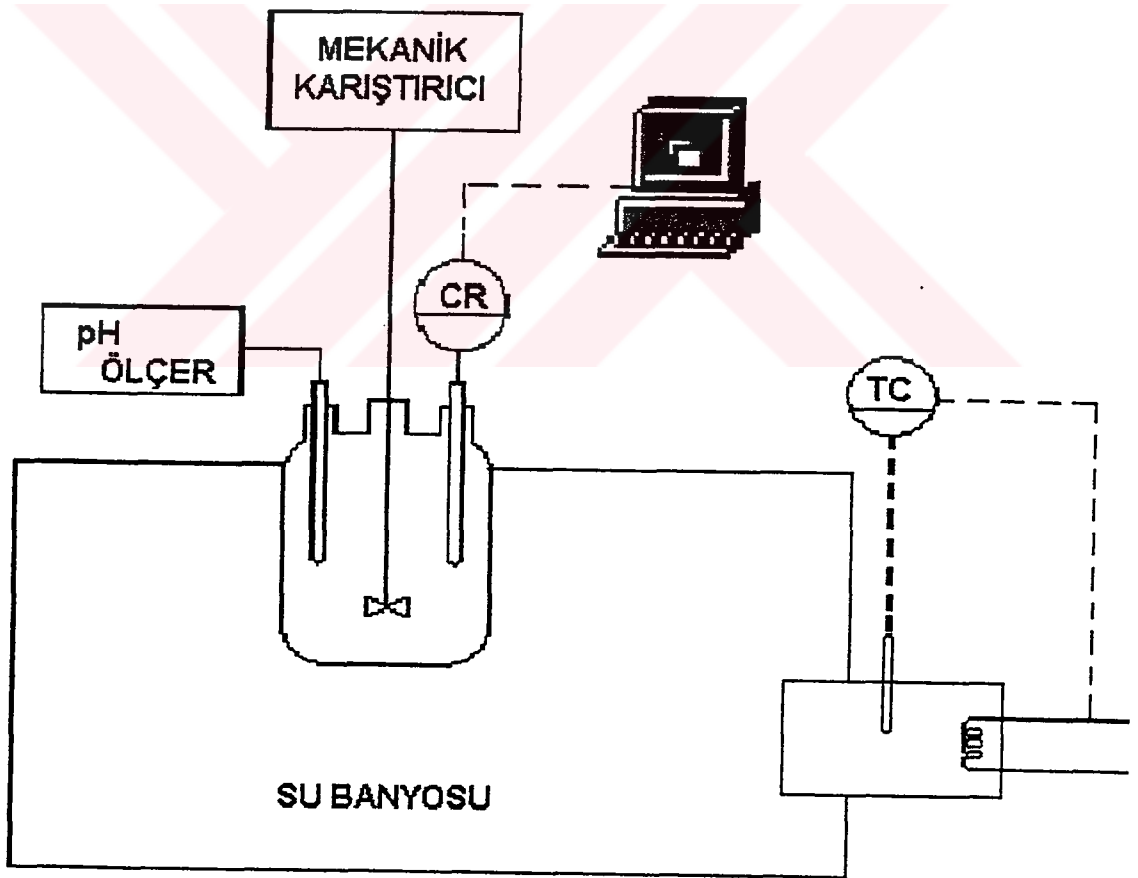
3.2 Kristalizasyon Deneyleri

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'ın kesikli kristalizasyonunun yapıldığı deneysel çalışmalarda, molekül ağırlıkları farklı PAA ve PMAA homopolimerleri ile molekül ağırlıkları farklı değişik fraksiyonda asit grubu içeren metakrilik ve akrilik esaslı blok ve rastgele kopolimerleri $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisine eklenerek bu homopolimerlerin ve kopolimerlerin gecikme zamanı ve kristal büyüme hızına etkisi gözlenmiştir. Bulunan bu gecikme zamanları $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin gecikme zamanı ile kıyaslanarak homopolimerlerin ve kopolimerlerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunu önlemede (veya geciktirmede) etkili olup olmadıkları araştırılmıştır.

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.

Kristal büyümesini gözlemlendiği deneylerde homopolimer ve 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 kaydedilmiş ve çözelti iletkenlik değerleri sabit değere gelinceye kadar deneyler sürdürülmüştür. Elde edilen bu verilerin yardımıyla blok ve rastgele kopolimerler ve homopolimerler için iletkenlik-zaman grafiği çizilmiştir. Polimer etkinliği, gecikme zamanı ve k_p/k değerlerine bakılarak değerlendirilmiştir. Her bir polimer örneği için kristalizasyon deneyi en az iki kere tekrarlanmıştır. Deneyler esnasında CaCl_2 ve Na_2SO_4 çözeltilerinin karıştırıldığı ilk andan itibaren iletkenlik değerleri kaydedilmeye başlanmıştır. İletkenlik değerlerinin ilk düşmeye başladığı değer gecikme zamanı olarak

tanımlanmıştır. Gözlenen bu gecikme zamanlarını, aktif olarak büyüyen kristal bölgelerinin polimer adsorpsiyonu ile bloke edilmesi olarak tanımlayabiliriz [13]. k_0/k ise $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltinin 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. Her bir polimer örneği için kristalizasyon deneyi en az iki kere tekrarlanmıştır. Gecikme zamanı ve k_0/k değerleri $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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.



Şekil 3.1. Deney Düzenegi

Tablo 3.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Polimerler

POLİMERLER	ÖZELLİKLERİ	POLİMERLER	ÖZELLİKLERİ
PAA	1	PMAA	1
	2		2
	3		3
	4		
MAA-b-BuMA	1	MAA-co-BuMA	1
	2		2
	3		3
	4		4
	5		5
	6		6
AA-b-BuA	1	AA-co-BuA	1
MAA-b-MEMA	1	MAA-co-MEMA	1
MAA-b-BuMA-b-MAA	1		

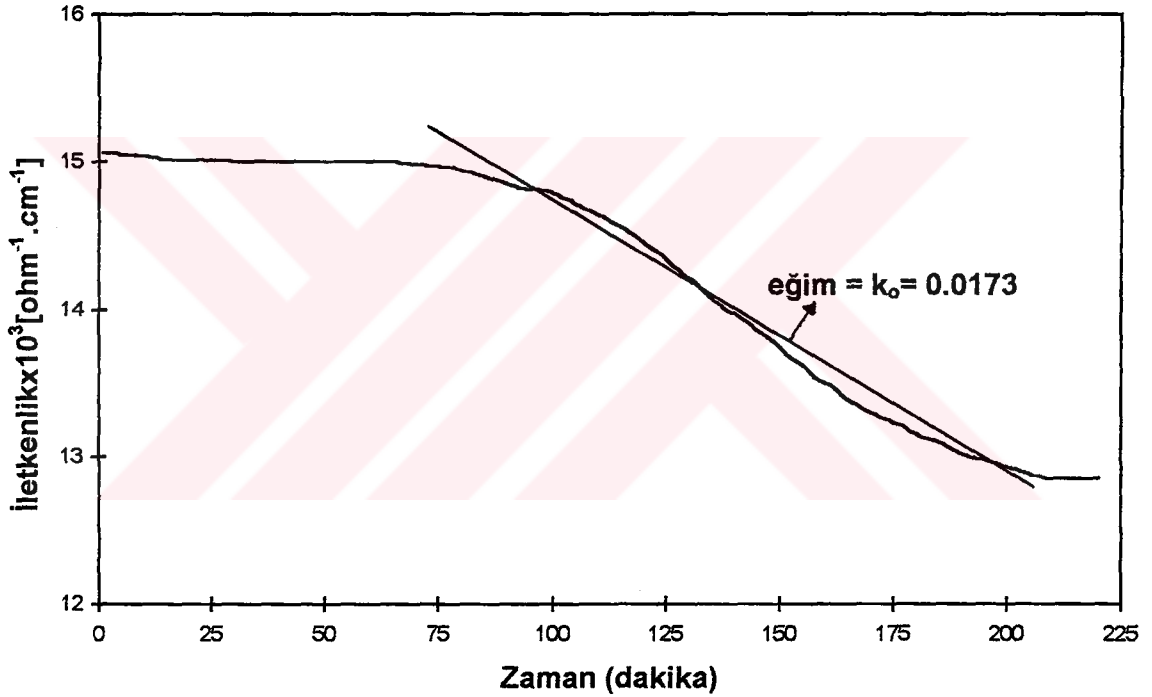
Tablo 3.1. Akrilat ve Metakrilat Kopolimerlerini Oluşturan Monomerler

Monomer	Kimyasal Formülü
AA	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ Akrilik Asit
nBuA	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{COO}(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3 \end{array}$ nBütil Akrilat
MAA	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ Metakrilik Asit
nBuMA	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{COO}(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3 \end{array}$ nBütil Metakrilat
tBuMA	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{COOC}-(\text{CH}_3)_3 \end{array}$ tBütil Metakrilat
MEMA	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3 \end{array}$ Metoksietil Metakrilat

4. SONUÇLAR

4.1 CaSO₄.2H₂O Kristalizasyonu

Deneysel çalışmada ilk olarak eşit hacimli CaCl₂ ve NaSO₄ çözeltileri ile CaSO₄.2H₂O kristalizasyonu gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.1'den de görüleceği gibi kristalizasyonun gecikme zamanı 66 dakika ve $k_0=0.0173$ olarak bulunmuştur.



Şekil 4.1. CaSO₄.2H₂O Kristalinin İletkenlik-Zaman Grafiği

4.2 Homopolimerlerin CaSO₄.2H₂O Kristalizasyonuna Etkisi

Molekül ağırlığı farklı PAA ve PMAA homopolimerleri ile yapılan deney sonuçları Tablo 4.1'de verilmiştir. Tablo 4.1'den de görüleceği gibi molekül ağırlığının

artması PAA ve PMAA homopolimerlerinin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunu önleme etkinliğini azaltmıştır.

Tablo 4.1. Poliakrilik Asit ve Polimetakrilik Asit Homopolimerlerinin Molekül Ağırlıklarının $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonuna Etkisi

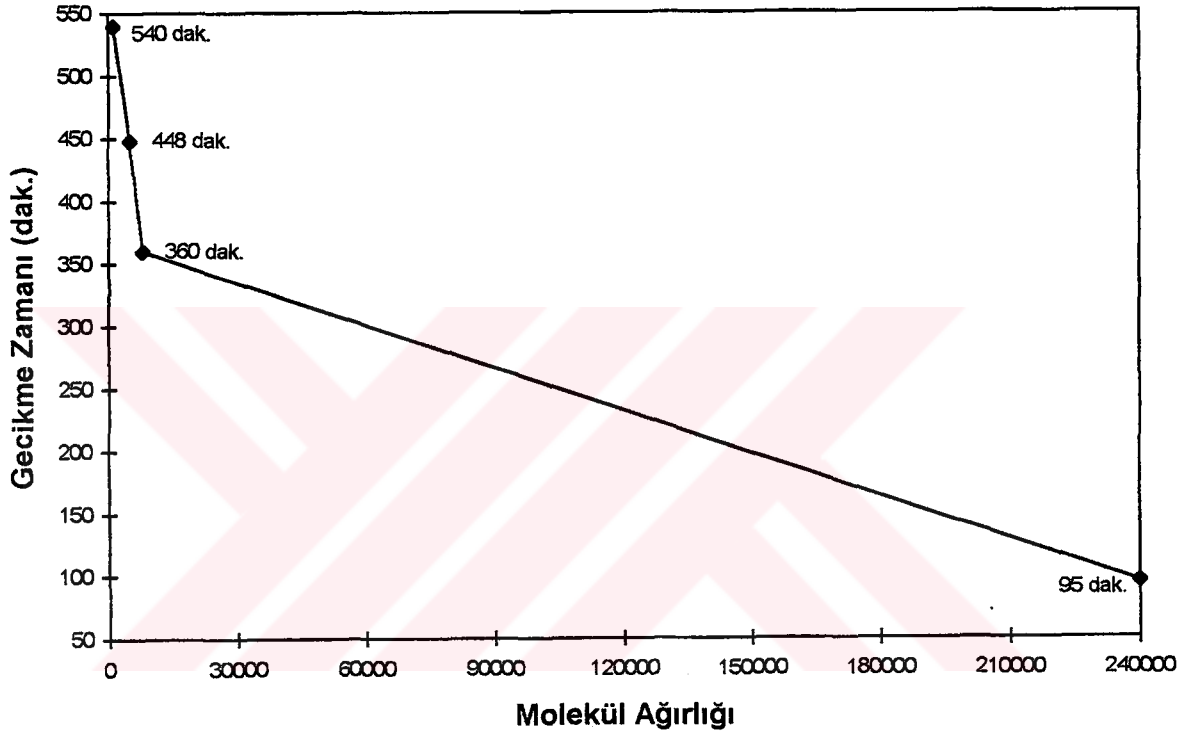
Polimer	Molekül Ağırlığı	Gecikme Zamanı (dakika)			k _o /k		
		1 ppm	0.1 ppm	0.05 ppm	1 ppm	0.1 ppm	0.05 ppm
PAA	1200	>400*	>360*	>540*	---	---	---
	5000	>360*	>360*	448	---	---	---
	8000	>360*	>405*	360	---	---	---
	240000	355	106	95	3.2	1.6	1.5
PMAA	8000	>720*	476	278	---	7.2	6.4
	20000	>370*	255		---	2.8	
	34000	>380*	124		---	1.7	

*Tabloda verilen süre kadar kristalizasyon deneylerine devam edilmiştir. ">" işareti gecikme zamanlarının bu süreden daha fazla olduğunu göstermektedir.

4.2.1 PAA Homopolimerlerinin Kristalizasyona Etkisi

Molekül ağırlığı farklı PAA homopolimerlerinin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonu üzerindeki etkisi araştırılmış, deney sonuçları Tablo 4.1'de verilmiştir. Molekül ağırlığı 1200, 5000 ve 8000 olan PAA homopolimerleri 1 ppm ve 0.1 ppm'de Tablo 4.1'de verilen süreler boyunca $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunu tamamen önlemiştir. Molekül ağırlığı 240000 olan PAA homopolimerinin ise kristalizasyonu, 1 ppm'de 355 dakika, 0.1 ppm'de 106 dakika geciktirdiği görülmektedir. 0.05 ppm'de ise, molekül ağırlığı 5000 ve 8000 olan homopolimerler kristalizasyonu tamamen önleyememiş, fakat önemli ölçüde geciktirmişlerdir. Molekül ağırlığı en yüksek (MA=240000) olan homopolimer

0.05 ppm'de kristalizasyonu 95 dakika gibi kısa bir süre geciktirebilmiştir. Molekül ağırlığı en düşük (MA=1200) olan homopolimer ise 0.05 ppm'de kristalizasyonu 540 dakika boyunca tamamen önlemiştir. Şekil 4.2'den de görüleceği gibi molekül ağırlığı artışı PAA homopolimerlerinin kristalizasyonu önleme etkisini azaltmaktadır.



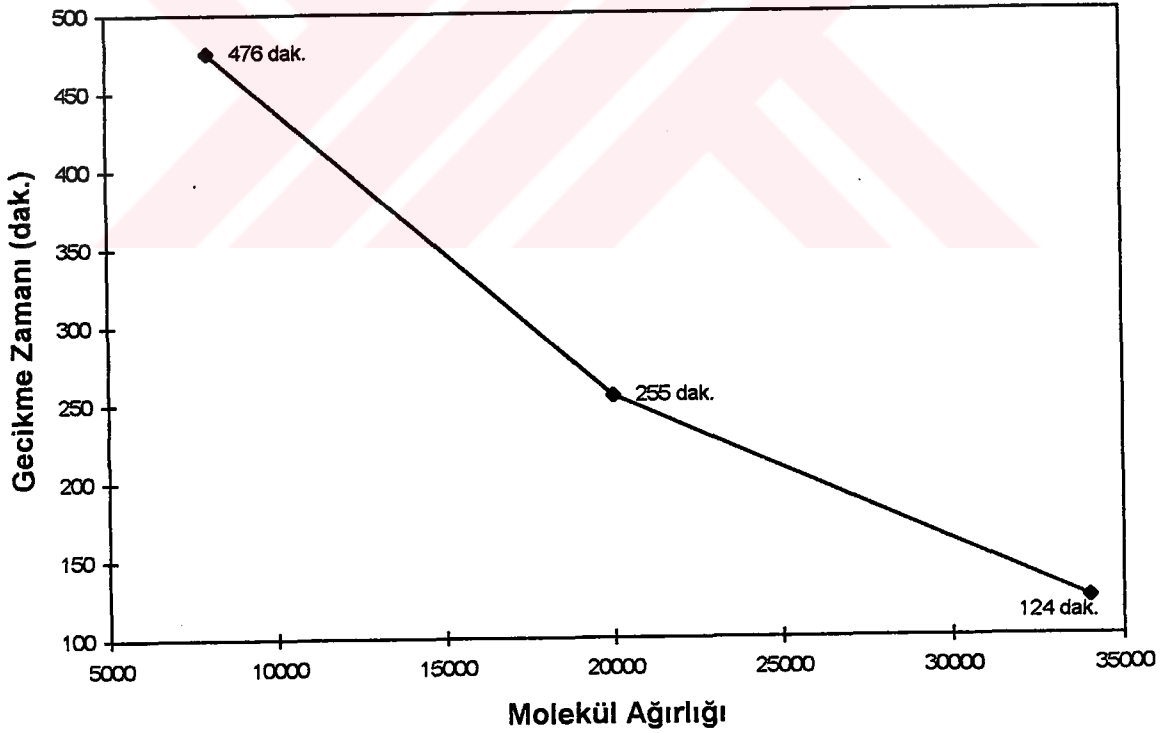
Şekil 4.2. 0.05 ppm'de PAA Homopolimerlerinin Molekül Ağırlığının $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonuna Etkisi

Molekül ağırlığının $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonuna etkisi değişik araştırmacılar tarafından çalışılmıştır. Molekül ağırlığı 2000 ile 750000 arasında değişen polielektrolitlerle yapılan çalışmalarda kristalizasyonu önleme etkinliği molekül ağırlığı arttıkça azalmıştır [12]. 0.2 ppm konsantrasyonda poliakrilik asit kullanılarak yapılan çalışmada, molekül ağırlığı 2100'den 50000'e artarken gecikme zamanı azalmıştır [17]. Amjad, poliakrilatların $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalinin büyüme hızına etkisini araştırmak amacıyla yapmış olduğu çalışmalarda, molekül ağırlığı 2000'in altında ki poliakrilik asidin

etkinliğinde büyük azalma gözlemiştir. Aynı eğilim 2000'in üzerine çıkan molekül ağırlığı değerlerinde de bulunur. Bazı araştırmacılar maksimum etkinin elde edildiği minimum bir molekül ağırlığı olduğunu ileri sürmektedirler [11].

4.2.2 PMAA Homopolimerlerinin Kristalizasyona Etkisi

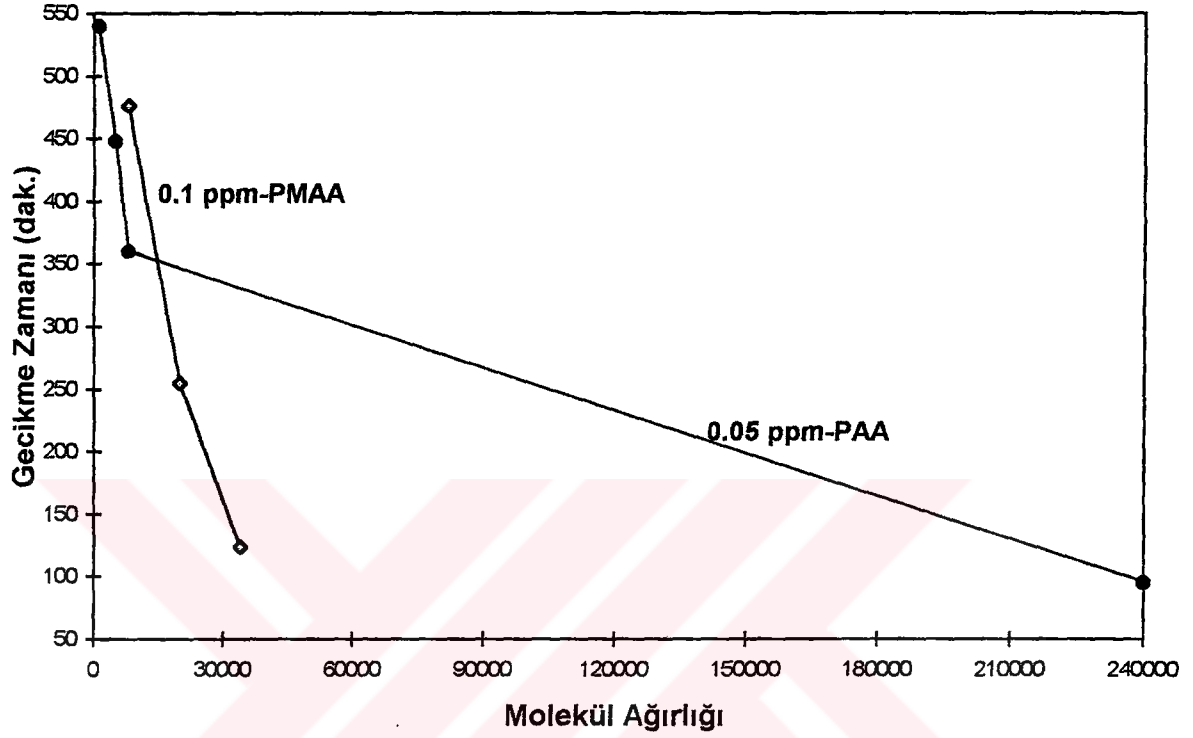
Molekül ağırlığı farklı PMAA homopolimerleri ile yapılan deney sonuçları Tablo 4.1'de verilmiştir. Molekül ağırlığı farklı (8000, 20000, 34000) üç PMAA homopolimeri de 1 ppm'de kristalizasyonu Tablo 4.1'de verilen süreler boyunca tamamen önlemiştir. 0.1 ppm'de ise her üç homopolimerde kristalizasyonu tamamen önleyememiştir. Şekil 4.3'de PMAA homopolimerlerinin PAA homopolimerlerine benzer şekilde molekül ağırlığının artmasıyla kristalizasyonu önleme etkinliğinin azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.3. 0.1 ppm'de PMAA Homopolimerlerinin Molekül Ağırlığının $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonuna Etkisi

4.2.3 PAA ve PMAA Homopolimerlerinin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonu Üzerindeki Etkilerinin Karşılaştırılması

PAA ve PMAA polimerlerin kristalizasyonu önleme etkinliklerini karşılaştırabilmek amacıyla polimer konsantrasyonu 1 ppm'den 0.05 ppm'e değiştirilmiştir. 1 ppm ve 0.1ppm'de Tablo 4.1'de görüleceği gibi PAA, molekül ağırlığı en yüksek ($MA=240000$) olan hariç, kristalizasyonu tamamen önlemiştir. PMAA ise 1 ppm'de kristalizasyonu tamamen önlerken 0.1 ppm'de, $MA=8000$ olan PMAA 476 dakika, $MA=20000$ olan PMAA 255 dakika, $MA=34000$ olan PMAA 124 dakika geciktirebilmiştir. Karşılaştırma yapabilmek amacıyla konsantrasyon 0.05 ppm'e düşürülmüş ve bu konsantrasyonda PAA ve PMAA için gecikme zamanı değerleri sırasıyla 360 dakika ve 299 dakika elde edilmiştir. Bu sonuç McCartney ve Alexander'ın deneysel çalışmalarında bulunduğu sonuçla benzerlik göstermektedir. McCartney ve Alexander $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunu araştırdıkları deneysel çalışmalarında poliakrilik asit, polimetakrilik asit polimerlerini katkı maddesi olarak aynı konsantrasyonlarda kullandıklarında poliakrilik asidin kristalizasyonu önlemede polimetakrilik asitten daha etkili olduğunu bulmuşlardır [12]. Bu durum metakrilik esaslı engelleyicilerin kristal yüzeyi üzerindeki adsorpsiyonunun metil grubunun girişi ile olmasından kaynaklanmaktadır. Metakrilik asitteki metil grubunun yüzeye teması azalttığı ve böylece yüzeydeki negatif yük yoğunluğunun azaldığı düşünülmektedir [1].



Şekil 4.4. PAA ve PMAA Homopolimerlerinin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonuna Etkisi

4.3 Akrilat ve Metakrilat Esaslı Blok ve Rastgele Kopolimerlerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonuna Etkisi

Akrilat ve metakrilat esaslı blok ve rastgele kopolimerlerle yapılan deneylerde, kopolimerlerin gecikme zamanları ölçülmüş, k_0/k değerleri hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 4.2'de verilmiştir. Kopolimerlerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonu üzerindeki etkinliği gecikme zamanlarına ve k_0/k değerlerine bakılarak değerlendirilmiştir. Gecikme zamanı ve k_0/k değerleri $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin değerlerinden büyük olan kopolimerler kristalizasyonu önlemede veya geciktirmede etkili olan kopolimerlerdir.

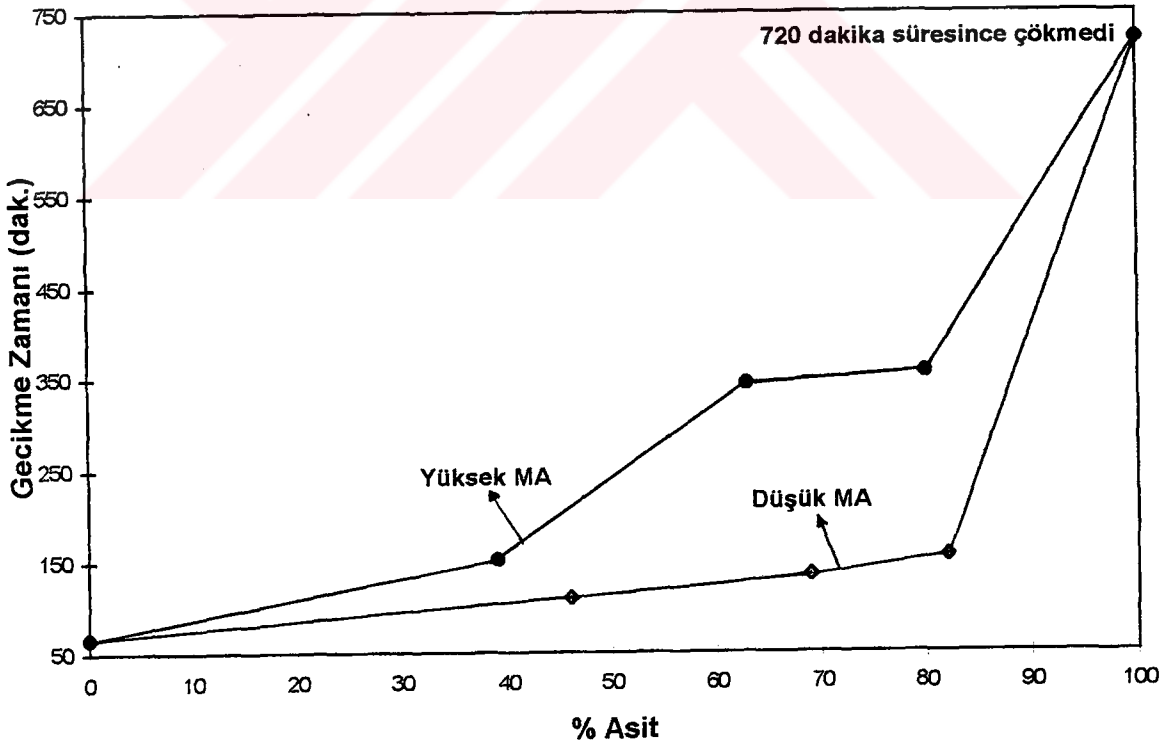
Tablo 4.2. Akrlat ve Metakrlat Esaslı Blok ve Rastgele Kopolimerlerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonuna Etkisi

Polimer	Molekül Ağırlığı	% Asit	Gecikme Zamanı (dakika)		k_o/k	
			1 ppm	0.1 ppm	1 ppm	0.1 ppm
MAA-b-BuMA	2300	82	156	91	2.1	1.4
	13400	80	356	106	---	1.7
	3400	69	135	73	1.9	1.8
	18500	63	343	101	---	2.1
	3000	46	110	70	1.7	1.6
	10100	39	152	68	1.7	1.7
MAA-co-BuMA	2000	80	122	76	1.8	1.6
	6800	84	188	81	1.7	1.6
	2700	68	96	77	1.5	1.5
	7300	56	127	79	1.6	1.6
	2800	46	87	68	1.5	1.5
	11300	36	133	77	1.4	1.4
MAA-b-BuMA-b-MAA	12100	40	142		1.4	
AA-b-BuA	5600	74	>600*		---	
AA-co-BuA	2200	65	>600*		---	
MAA-b-MEMA	10100	22	96		1.7	
MAA-co-MEMA	31400	29	158		2.4	

*Tabloda verilen süre kadar kristalizasyon deneylerine devam edilmiştir. ">" işareti gecikme zamanlarının bu süreden daha fazla olduğunu göstermektedir.

4.3.1 Polimer Asit İçeriğinin Etkisi

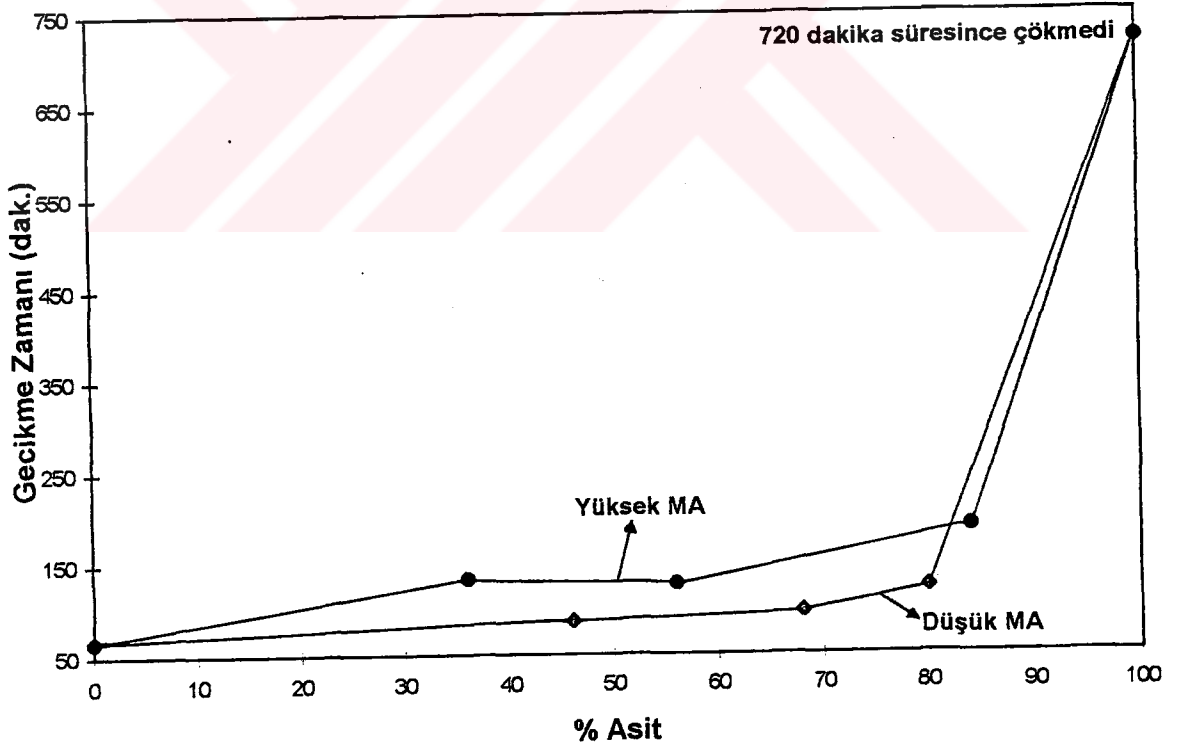
Tablo 4.2'den de görüldüğü gibi hem düşük hem yüksek molekül ağırlıklı blok kopolimerlerin (MAA-b-BuMA) asit içerikleri %39'dan, %100'e çıktığında gecikme zamanlarında artış gözlenmiştir. 1 ppm'de, düşük molekül ağırlıklı polimerlerden %82 asit içeriğine sahip (MA=2300) blok kopolimer kristalizasyonu 156 dakika, %69 asit içeriğine sahip (MA=3400) blok kopolimer 135 dakika, %46 asit içeriğine sahip (MA=3000) blok kopolimer ise 110 dakika geciktirebilmiştir. Yüksek molekül ağırlıklı polimerlerden ise, %80 asit içeriğine sahip (MA=13400) blok kopolimer kristalizasyonu 356 dakika, %63 asit içeriğine sahip (MA=18500) blok kopolimer 343 dakika, %39 asit içeriğine sahip (MA=10100) blok kopolimer ise 152 dakika geciktirebilmiştir. Şekil 4.5'e bakıldığında polimer asit içeriğinin gecikme zamanına etkisinin, yüksek molekül ağırlıklı blok kopolimerlerde düşük molekül ağırlıklı blok kopolimerlerden daha fazla olduğu görülmektedir.



Şekil 4.5. Molekül Ağırlığı Düşük ve Yüksek Olan Blok Kopolimerlerde Asit İçeriğinin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonuna Etkisi

Şekil 4.6'da ise molekül ağırlığı düşük ve yüksek olan rastgele kopolimerlerin (MAA-co-BuMA), asit içeriğinin artmasıyla kristalizasyonu engelleme etkinliğinin de arttığı görülmektedir. Yine 1 ppm'de, düşük molekül ağırlıklı %80 asit içeriğine sahip (MA=2000) rastgele kopolimer kristalizasyonu 122 dakika, %68 asit içeriğine sahip (MA=2700) rastgele kopolimer 96 dakika, %46 asit içeriğine sahip (MA=2800) rastgele kopolimer 87 dakika geciktirebilmiştir. Yüksek molekül ağırlıklı polimerlerden %84 asit içeriğine sahip (MA=6800) rastgele kopolimer ise, kristalizasyonu 188 dakika, %56 asit içeriğine sahip (MA=7300) rastgele kopolimer 127 dakika, %36 asit içeriğine sahip (MA=11300) rastgele kopolimer 133 dakika geciktirebilmiştir.

Büyük sayıda negatif yüklü iyonların kristal yüzeyindeki pozitif bölgelerle polar çekimi arttırdığı düşünülmektedir. McCartney ve Alexander yapmış oldukları çalışmalarda, yüksek sayıda karboksil grubu içeren maddelerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunu engellemede etkili olduklarını gözlemişlerdir [10].

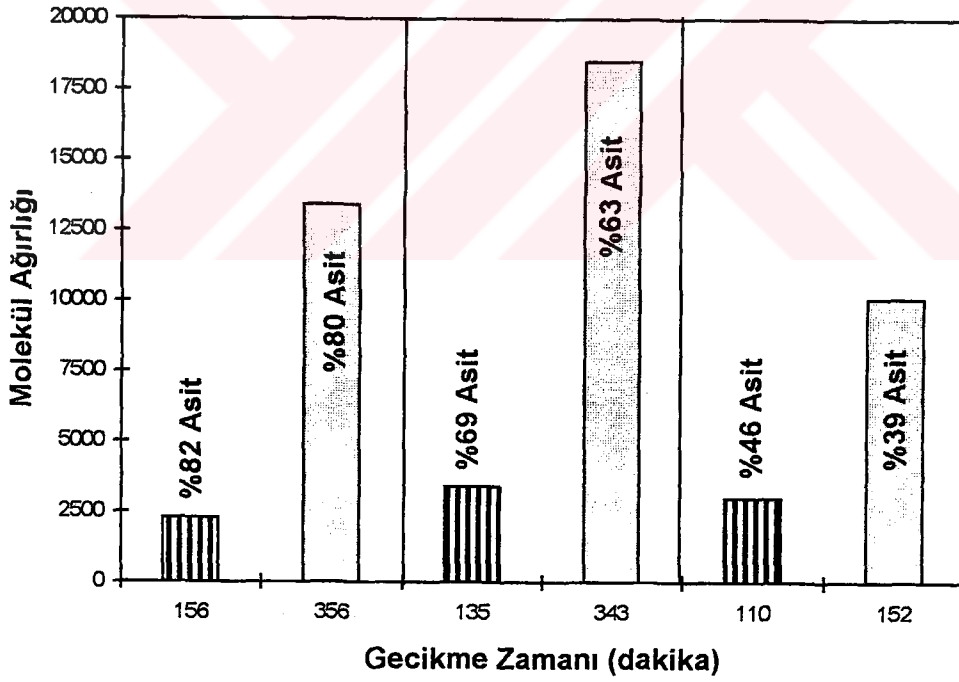


Şekil 4.6. Molekül Ağırlığı Düşük ve Yüksek Olan Rastgele Kopolimerlerde Asit İçeriğinin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonuna Etkisi

Şekil 4.5 ve Şekil 4.6 karşılaştırıldığında da, polimer asit içeriğinin gecikme zamanına etkisinin rastgele kopolimerlerde blok kopolimerlerden daha az olduğu görülmektedir.

4.3.2 Polimer Molekül Ağırlığının Etkisi

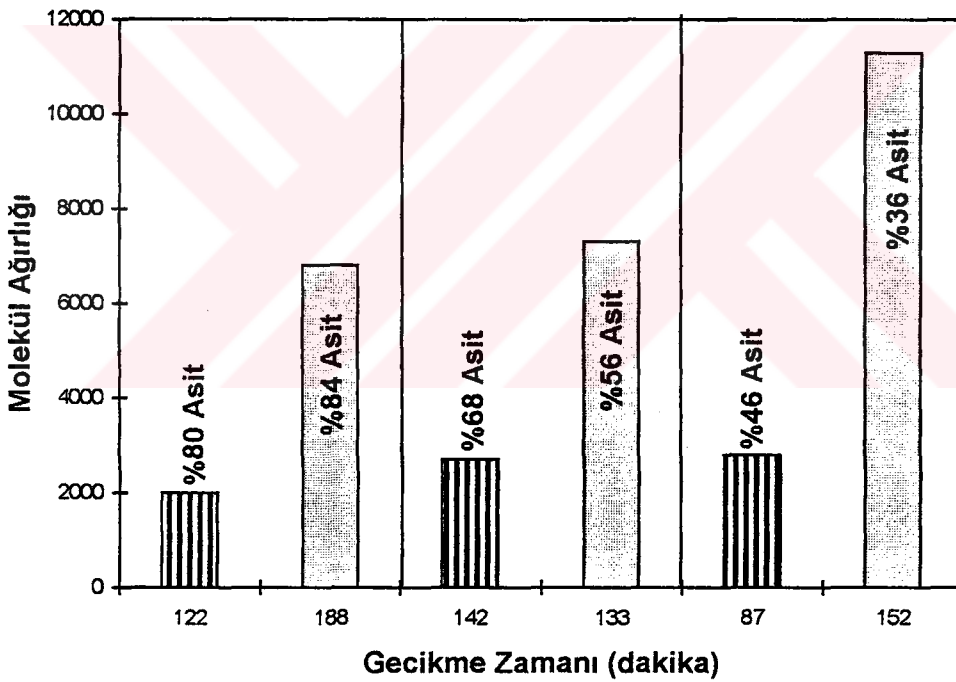
Çalışılan molekül ağırlığı aralığında, molekül ağırlığı yüksek kopolimerlerin gecikme zamanını arttırdığı gözlenmiştir. Şekil 4.7'den de görüleceği gibi, molekül ağırlığı arttıkça MAA-b-BuMA blok kopolimerlerinin kristalizasyonu önleme etkinliği artmaktadır. Bu etki, yüksek asit içerikli blok kopolimerlerde düşük asit içerikli blok



Şekil 4.7. Blok Kopolimerlerin Molekül Ağırlığının $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonuna Etkisi

kopolimerlerden daha fazladır. Yaklaşık aynı asit içeriğine sahip iki blok kopolimerlerden MA=2300 olan polimer kristalizasyonu 156 dakika geciktirirken, MA=134000 olan polimer 356 dakika geciktirmiştir.

Şekil 4.8'de ise, molekül ağırlığı arttıkça MAA-co-BuMA rastgele kopolimerlerinin kristalizasyonu önleme etkinliğinin arttığı görülmektedir. Yine yaklaşık aynı asit içeriğine sahip iki rastgele kopolimerin gecikme zamanlarına baktığımızda, MA=2000 olan polimerin 122 dakika, MA=6800 olan polimerin ise 188 dakika olduğu görülmektedir.



Şekil 4.8. Rastgele Kopolimerlerin Molekül Ağırlığının $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonuna Etkisi

Tablo 4.2'den de görüldüğü gibi kopolimerlerin k_o/k değerlerine etkisinin çok az olduğu gözlenmiştir. Molekül ağırlıkları 3000 ve 10100, asit içerikleri yaklaşık %40 olan MAA-b-BuMA kopolimerlerinin gecikme zamanı değerleri 110'dan 152'ye artarken k_o/k değerleri aynı olup 1.7'dir. Amjad ve Hooley $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonu ile ilgili çalışmalarında polielektrolitleri kullanmışlar ve k_o/k değerlerinin fazla değişmediğini gözlemişlerdir [17].

McCartney ve Alexander katkı maddesi olarak polielektrolitleri kullandıkları $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonu ile ilgili çalışmalarında, karboksil grubu içeren polimerlerin kristalizasyonunu önlemede oldukça etkili olduklarını ve artan molekül ağırlığıyla birlikte kristalizasyonu geciktirme (veya önleme) güçlerinin de arttığını bulmuşlardır [12].

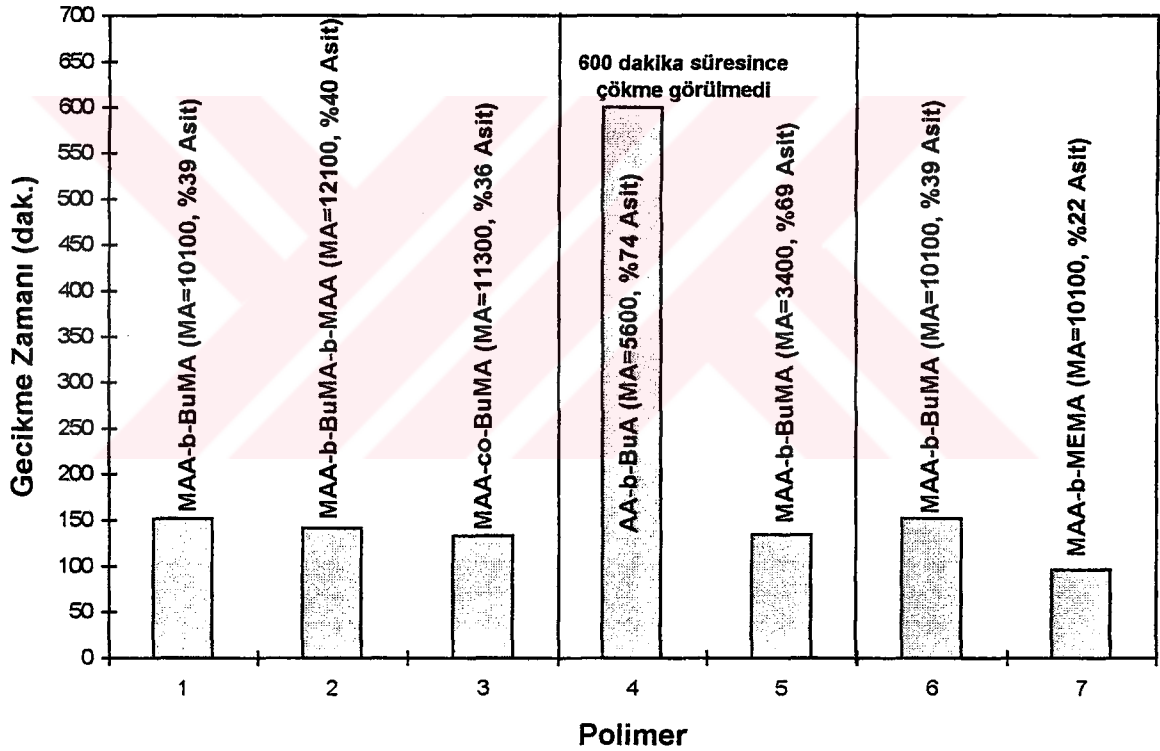
4.4 Homopolimerler ve Metakrilat Esaslı Kopolimerlerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonuna Etkilerinin Karşılaştırılması

Tablo 4.1'den de görüleceği gibi 1 ppm'de PAA ve PMAA polimerlerinden sadece molekül ağırlığı en yüksek ($MA=240000$) olan PAA homopolimeri kristalizasyonu engelleyememiş 355 dakika geciktirebilmiştir. Diğer polimerlerin hepsi kristalizasyonu, en az 360 dakika boyunca tamamen engellemiştir. Tablo 4.2'ye bakıldığında ise, metakrilat esaslı kopolimerlerin hiçbiri kristalizasyonu 360 dakika boyunca engelleyememiştir. Yüksek molekül ağırlığına ($MA=13400$) ve asit içeriğine (%80) sahip blok kopolimerin, kristalizasyonu engellemede en etkili polimer olduğu görülmektedir. Fakat bu polimer bile kristalizasyonu 356 dakika geciktirebilmiştir. Buna göre, kristalizasyonu engellemede akrilik ve metakrilik esaslı homopolimerlerin metakrilat esaslı kopolimerlerden daha etkili olduğunu söyleyebiliriz.

4.5 Değişik Yapıdaki Polimerlerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonuna Etkisinin Karşılaştırılması

Şekil 4.9'a bakıldığında yaklaşık aynı molekül ağırlığına ve asit içeriğine sahip blok (MAA-b-BuMA) ve rastgele (MAA-co-BuMA) kopolimerlerden blok kopolimerin

daha etkili olduğu görülmektedir. Blok kopolimer kristalizasyonu 152 dakika geciktirirken, rastgele kopolimer 133 dakika geciktirebilmiştir. Buna göre blok kopolimerlerin rastgele kopolimerlerden daha etkili olduğunu söyleyebiliriz. İkili blok (MAA-b-BuMA) ile üçlü blok (MAA-b-BuMA-b-MAA) arasında bir karşılaştırma yaparsak her ikisinin de hemen hemen aynı etkiye sahip olduğunu görebiliriz. 1 ppm'de ikili blok kristalizasyonu 152 dakika, üçlü blok ise 142 dakika geciktirebilmiştir. Üçlü blok kopolimerin ikili blok kopolimerlere göre bir üstünlüğü olmadığını söyleyebiliriz.



Şekil 4.9. Değişik Yapıdaki Polimerlerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonuna Etkisinin Karşılaştırılması

Akrilat esaslı blok (AA-b-BuA) ve metakrilat esaslı blok (MAA-b-BuMA) kopolimerleri arasında bir karşılaştırma yapıldığında, akrilat esaslı blok kopolimerin

metakrilat esaslı blok kopolimerden çok daha etkili olduğu görülmektedir. 1 ppm'de kristalizasyonu akrilat esaslı 600 dakika boyunca tamamen önlerken metakrilat esaslı sadece 135 dakika geciktirebilmiştir.

Şekil 4.9'da MAA-b-BuMA ve MAA-b-MEMA blok kopolimerlerine bakıldığında suda çözünemeyen gruba sahip (BuMA) blok kopolimerin, suda çözünebilir gruba sahip (MEMA) blok kopolimerden daha etkili olduğu görülmektedir. 1 ppm'de, kristalizasyonu MAA-b-BuMA 152 dakika, MAA-b-MEMA ise 96 dakika geciktirebilmiştir.

4.6 Polimer Konsantrasyonunun $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonuna Etkisi

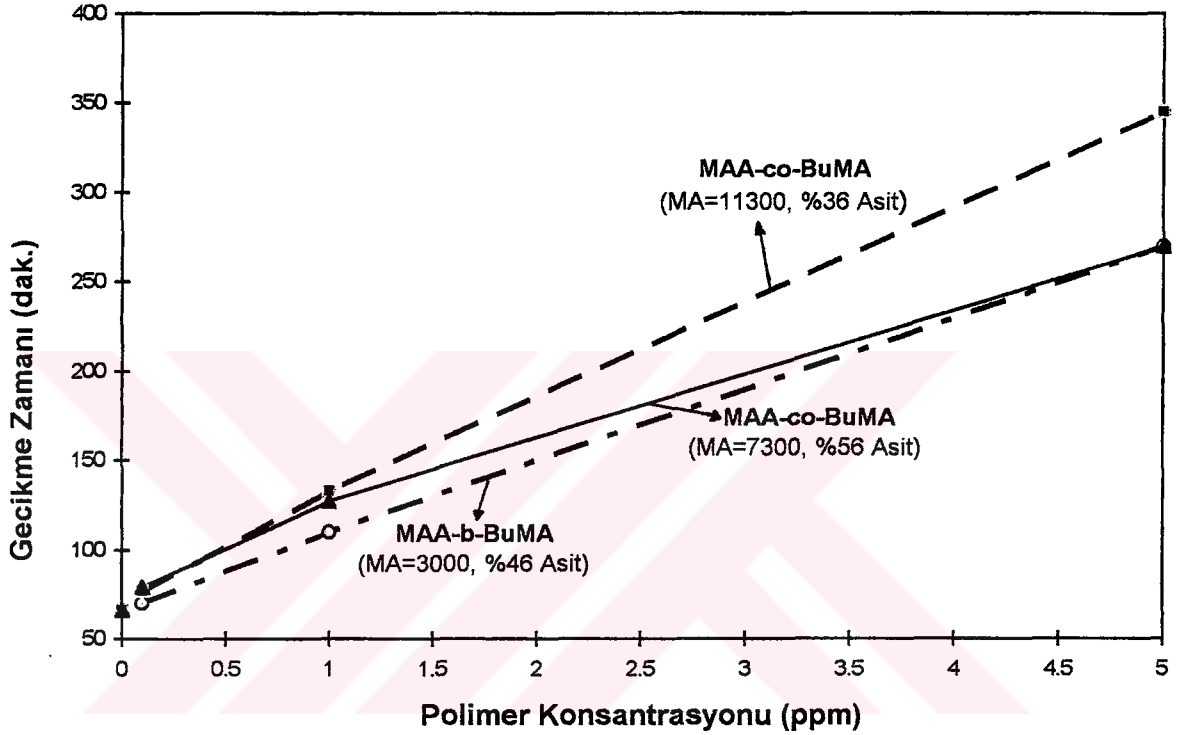
Metakrilat esaslı blok ve rastgele kopolimerler için değişik konsantrasyonlarda elde edilen gecikme zamanları Tablo 4.3'de verilmiştir.

Tablo 4.3. Farklı Konsantrasyonlarda Kopolimerler İçin Elde Edilen Gecikme Zamanları

Polimer	Molekül Ağırlığı	% Asit	Gecikme Zamanı (dakika)		
			5 ppm	1 ppm	0.1 ppm
MAA-b-BuMA	3000	46	270	110	70
MAA-co-BuMA	7300	56	270	127	79
MAA-co-BuMA	11300	36	345	133	77

Tablo 4.3'den ve Şekil 4.10'dan da görüleceği gibi blok ve rastgele kopolimerlerin gecikme zamanı konsantrasyonun artması ile artmaktadır. Tablo 4.2'de kopolimerlerin 1 ppm ve 0.1 ppm'deki gecikme zamanlarına bakıldığında; 1 ppm'de gecikme zamanlarının farklı olduğu, 0.1 ppm'de yaklaşık aynı değerde ve $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin gecikme zamanı 66 dakikaya çok yakın olduğu görülmektedir. Bunun muhtemel nedeninin,

konsantrasyon azalmasıyla polimerin kristalizasyona etkisinin de azalması olduğu düşünülmektedir.



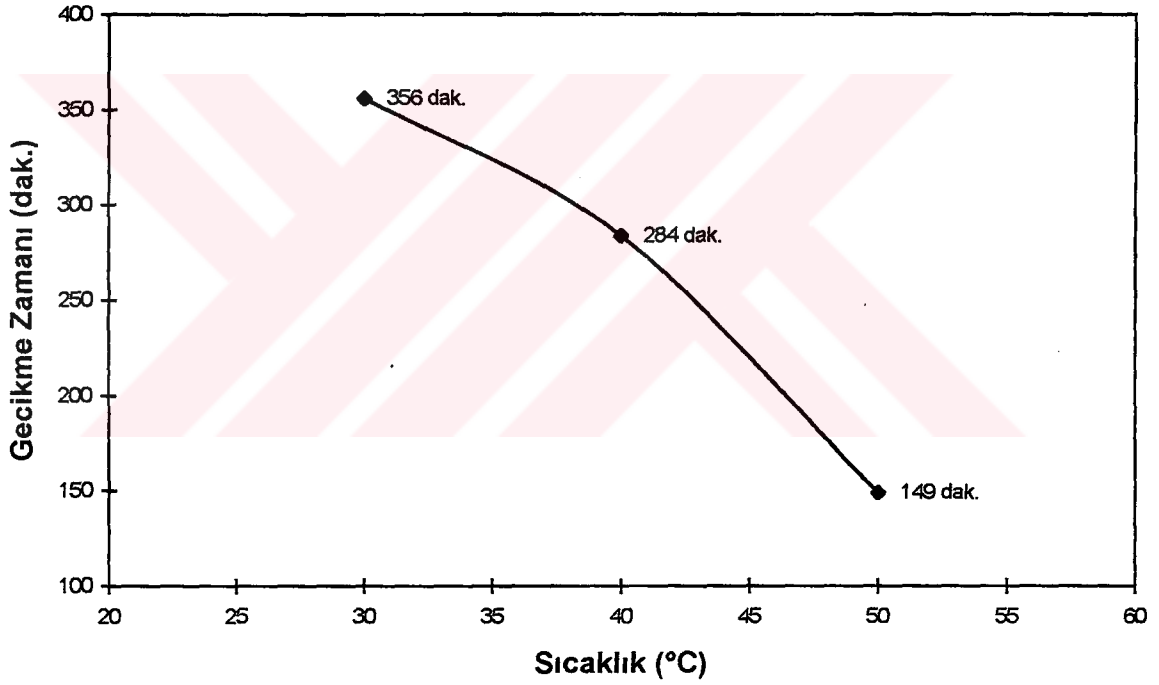
Şekil 4.10. Polimer Konsantrasyonunun $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonuna Etkisi

4.7 Sıcaklığın $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonuna Etkisi

Kalsiyum sülfat fazının oluşumu çözelti sıcaklığının bir fonksiyonudur. Sulu ortamın ve yabancı iyon ve bileşiklerin iyonik güçlerinden ciddi bir şekilde etkilenmektedir. Altı farklı CaSO_4 kristal fazının varlığından bahsedilmesine rağmen genellikle doğal formasyonlarında ve kazan taşı çökeltilerinde üç fazla karşılaşılmaktadır. Sulu çözeltide kalsiyum sülfatın kristallenmesi üç şekilde gözlenir:

Kalsiyum sülfat dihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, alçıtaşı), hemihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) ve anhidrat (CaSO_4). Kalsiyum sülfatın bütün hidrat formları artan sıcaklıkla azalan çözünürlüklere sahiptir [11, 17].

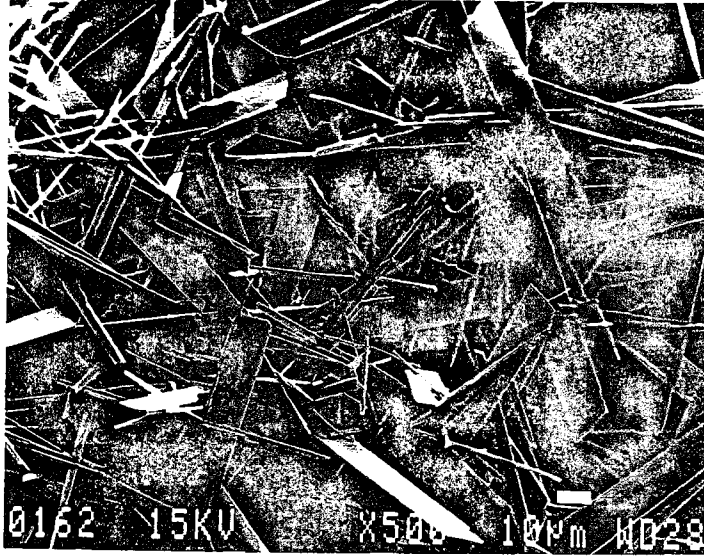
Molekül ağırlığı 13400, asit içeriği %80 olan MAA-b-BuMA blok kopolimeri ile 30°C , 40°C ve 50°C 'da yapılan deneylerde artan sıcaklıkla kristalizasyonu engelleme etkinliğinin azaldığı gözlenmiştir (Şekil 4.11).



Şekil 4.11. Sıcaklığın $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalizasyonuna Etkisi

4.8 Tarama Elektron Mikroskopisi Sonuçları

Tarama Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak yapılan çalışmada, çözeltide polimer olmadığı zaman oluşan $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin boyutları 155. dakikada 60-70 μm (Şekil 4.12a) iken, 300. dakikada 115-120 μm olmuştur (Şekil 4.12b'deki resim 300. dakikada kristallerin az olduğu bölgeden çekilmiştir). Bu da zamanla kristallerin boyutlarının arttığını göstermektedir. Polimer varlığında ise kristal boyutlarının küçüldüğü gözlenmiştir. Ancak MAA-co-BuMA rastgele kopolimeri varlığında oluşan kristallerin boyutunda çok az bir artış gözlenmiştir ve 145-160 μm boyutunda kristaller elde edilmiştir. Fakat polimersiz elde edilen kristaller daha çok iğne şeklinde iken, MAA-co-BuMA rastgele kopolimeri varlığında iğne şeklindeki kristallerin sayısının azaldığı, daha geniş bir yüzeye sahip kristallerin arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.13a). MAA-b-BuMA blok kopolimeri varlığında oluşan $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalleri topaklanma özelliği göstermiş ve boyutlarında küçülme (60-70 μm) olmuştur (Şekil 4.13b). Şekil 4.14a'dan PAA varlığında kristal boyutunun çok küçük, 1 μm 'nin altında olduğu ve kristallerin topaklanmaya uğradığı görülmektedir. PMAA varlığında ise kristal boyutunda az da olsa bir küçülme (90-100 μm) ve yer yer topaklanma gözlenmiştir (Şekil 4.14b).

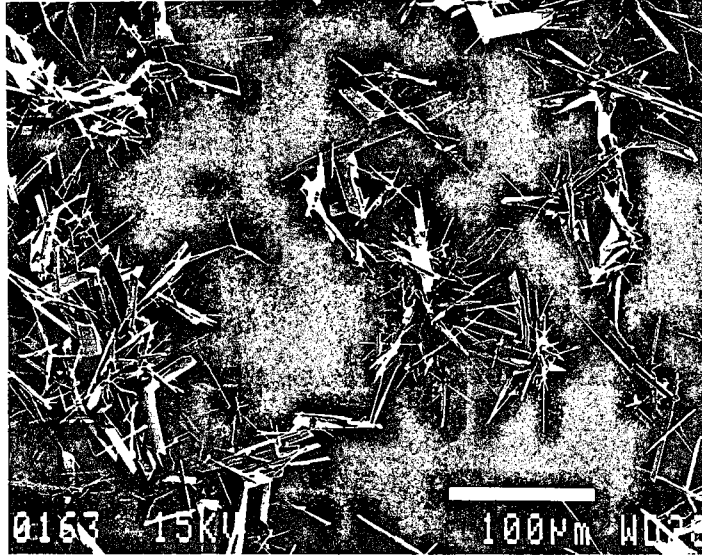


a) 155. Dakikada Oluşan $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalleri



b) 300. Dakikada Oluşan $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalleri

Şekil 4.12. Çözeltide Polimer Olmadığı Zaman Oluşan $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalleri

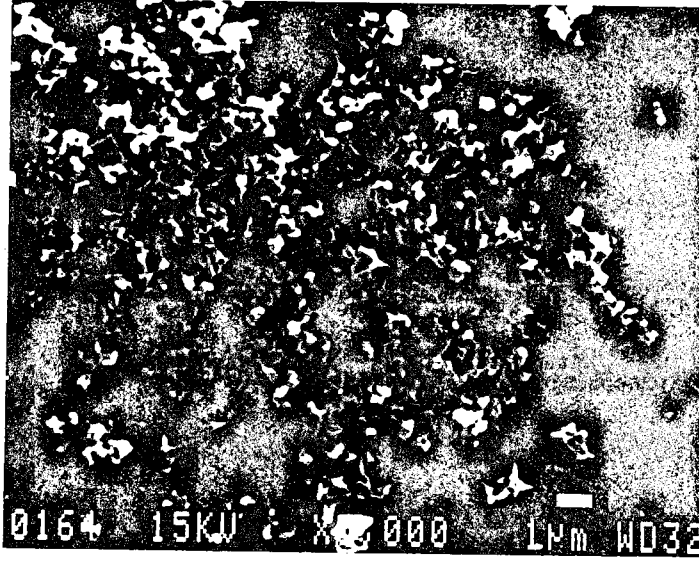


a) MAA-b-BuMA Kopolimeri (MA=3400, %69 Asit) Varlığında 300. Dakikada Oluşan CaSO₄·2H₂O Kristalleri



b) MAA-co-BuMA Kopolimeri (MA=2700, %68 Asit) Varlığında 300. Dakikada Oluşan CaSO₄·2H₂O Kristalleri

Şekil 4.13. 1 ppm'de Kopolimerler Varlığında Oluşan CaSO₄·2H₂O Kristalleri



a) PAA Homopolimeri (MA=8000) Varlığında 468. Dakikada Oluşan $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalleri



b) PMAA Homopolimeri (MA=8000) Varlığında 425. Dakikada Oluşan $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalleri

Şekil 4.14. 0.05 ppm'de Homopolimerler Varlığında Oluşan $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kristalleri

5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Kristalizasyonu engelleyici olarak kullanılan polielektrolitlerin kristalizasyon hızına olan etkisi araştırılırken şu faktörler göz önüne alınabilir :

1) Polielektrolitler, çöken fazın kristal kafes iyonlarından biri ile sabit kompleksler oluşturabilir. Serbest iyonların etkin konsantrasyonları böylece azaltılıp, çözünme artırılır. Bu faktörün önem kazanması için polielektrolit konsantrasyonunun, kristal iyonlarının konsantrasyonuna eşit veya büyük olması gerekir.

2) Polielektrolitler büyüme bölgelerinde adsorplanır ve bu nedenden dolayı çökmeyi önleyebilir. Eğer bu adsorpsiyon yalnızca belirli bölgelerde olursa, büyüyen kristallerin morfolojisi büyük ölçüde değişebilir.

3) Polielektrolitler, aşırı doymuş çözeltinin iyonik gücünü ve çöken fazın çözünme miktarını etkiler.

Burada yapılan çalışmada kullanılan polielektrolit konsantrasyonu çok az olduğundan kompleks oluşturma ve iyonik güç değişiminin ihmal edilebilir olduğu; kristalizasyonu engelleme mekanizmasının kristal yüzeyine adsorpsiyon ile gerçekleştirildiği düşünülmektedir [3].

Tablo 4.1'e bakıldığında kristallenmeyi engellemede PAA homopolimerinin PMAA homopolimerlerinden daha etkili olduğu görülmektedir. Bunun, metil grubunun kristal yüzeyi ile teması azaltmasından dolayı olduğu düşünülmektedir.

Metakrilat esaslı blok ve rastgele kopolimerleri $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunu tamamen önleyememiş fakat geciktirmişlerdir. Blok kopolimerlerin kristalizasyonun gecikme zamanına etkisi, rastgele kopolimerlerden daha fazladır.

Bu çalışmada kullanılan polimerleri, kristalizasyonun gecikme zamanını etkilemeleri bakımından sıralarsak; PAA homopolimerleri > PMAA homopolimerleri > akrilat esaslı blok ve rastgele kopolimerleri > metakrilat esaslı blok kopolimerleri > metakrilat esaslı rastgele kopolimerleri şeklinde verebiliriz. Dolayısıyla düzenli asit grubu sayısının kristalizasyonu engellemede büyük etkisi olduğu sonucuna varılmıştır.

Polimer varlığında ve yokluğunda elde edilen $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin mikroskopik incelemeleri sonucunda polimerlerin kristallerin şeklini, boyutunu ve miktarını değiştirdiği gözlenmiştir.

Homopolimerlerin ve kopolimerlerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonuna etkisinin araştırıldığı bu çalışmada, polimerin asit içeriğinin, molekül ağırlığının ve polimer yapısının kristalizasyonu önlemede oldukça etkili olduğu gözlenmiştir.



KAYNAKLAR

- 1) Öner, M., Calvert, P., 1994. UKMK-1 Tebliğ Kitabı. 1 : p.p. 136-145.
- 2) Hasson, D., Keysar, S., Semiat, R., and Yahalom, J., 1994. J. Colloid Interface Sci., 162 : p.p. 311-319.
- 3) Amjad, Z., 1988. J. Colloid Interface Sci., 123 : p.p. 523-536.
- 4) Aktaş, E., Aydemir, F., 1994. Safsızlıkların Kalsiyum Sülfat Kristallerinin Büyüme Hızına Etkisi, YTÜ, İstanbul, s. 2.
- 5) Sayan, P., 1995. Polielektrolitlerin Borik Asit Kristalizasyonu Üzerine Etkisi, İTÜ, İstanbul, s. 13-17.
- 6) Kahana, F., Leshem, R., and Sarig, S., 1995. Desalination, 17 : p.p. 215-229.
- 7) Mc. Call, M.T., Tadros, M.E., 1980. Colloids and Surfaces, 1: p.p. 151-172.
- 8) Davey, R.J., 1982. Industrial Crystallization, 81 : p.p. 123-135.
- 9) Van Rosmalen, G.M., and Weijnen, M.P.C., 1985. Desalination, 54 : p.p. 239-261.
- 10) Alexander, A.E., Smith, B.R., 1970. J. Colloid and Interface Sci., 34 (1) : p.p. 81-90.
- 11) Amjad, Z., 1988. Can. J. Chem., 66 : p.p. 1529 - 1536.
- 12) Alexander, A.E., and Mc Cartney, E.R., 1958. J. Colloid. Sci., 13 : p.p. 383-396.
- 13) Amjad, Z., and Hooley, J., 1986. J. Colloid Interface Sci., 111(2) : p.p. 496-503.
- 14) Liu, S., and Nancollas, G.H., 1973. J. Colloid and Interface Sci., 44 (3) : p.p. 422-429.
- 15) Öner, M., Calvert, P., 1993. Polymeric Materials Science and Engineering, 69 : p.p. 166-167.
- 16) 4020 Conductivity Meter Operating Manual, 1992. p.p. 8.
- 17) Klepetsanis, P.G., and Koutsoukos, P.G., 1992. J. Colloid and Interface Sci., 143 (2) : p.p. 299-302.

ÖZGEÇMİŞ**ÖZLEM DOĞAN****ŞAHSİ BİLGİLER**

Doğum Tarihi: 11.06.1972

Medeni Hali: Bekar

ÖĞRENİM

(1986-1989) Haydarpaşa Lisesi, İstanbul.

(1990-1994) YTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi

Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul.

(1994-) YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Yüksek Lisans Programı, İstanbul.

YABANCI DİL

İngilizce