

154432

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BARYUM SULFAT KRİSTALİZASYONUNA
POLİMERLERİN ETKİSİ**

Kimya Mühendisi Sevil TOK

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mualla ÖNER

Mualla Öner

Prof. Dr. Sabriye Pişkin Sıçay

Prof. Dr. Nejet KADIRGAN

İSTANBUL, 2004

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ.....	iv
KISALTIMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vii
ÖNSÖZ.....	viii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KRİSTALİZASYON.....	2
2.1 Kristalizasyon Teorisi.....	3
2.1.1 Miers'in Aşırı Doygunluk Teorisi.....	3
2.1.2 Kristal Çekirdekciklerinin Oluşumu	4
2.1.3 Miers Teorisinin Sınırlamaları	4
3. KRİSTALLERİN YAPISI ve KRİSTAL ŞEKİLLERİ.....	6
3.1 Kübik Sistem	7
3.2 Hegzagonal Sistem.....	7
3.3 Tetragonal Sistem.....	8
3.4 Ortorombik (Romboedral) Sistem.....	9
3.5 Monoklinik (Monoklinal) Sistem.....	9
3.6 Triklirik Sistem.....	10
4. KRİSTALİZASYON PROSESİNDE KULLANILAN KATKI MADDELERİ ..	11
4.1 Katkı Maddelerinin Sınıflandırılması.....	11
4.2 Çekirdeklenme.....	13
4.3 Katkı Maddelerinin Çekirdeklenmeye Etkisi	14
4.3.1 Homojen Çekirdeklenme.....	14
4.3.2 Heterojen Çekirdeklenme.....	15
4.3.3 İkincil Çekirdeklenme	16
4.4 Kristal Büyümeği Önleyici Olarak Kullanılan Katkı Maddeleri.....	16
5. KATKI MADDELERİNİN BARYUM SULFAT KRİSTALİZASYONUNA ETKİSİ	19
5.1 Katkı Maddelerinin Baryum Sulfat Kristalizasyonuna Etkisi Üzerine Yapılan Çalışmalar.....	21

6.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	32
6.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar	32
6.1.1	Kimyasal Maddeler	32
6.1.2	Cihazlar	32
6.2	Kristalizasyon Deneyleri	33
7.	DENEYSEL SONUÇLAR.....	36
7.1	BaSO ₄ .2H ₂ O Kristalizasyonu	36
7.2	Homopolimerlerin BaSO ₄ .2H ₂ O Kristalizasyonuna Etkisi	36
7.3	Polietilen Oksit-blok-Akrilik Asit Kopolimerlerinin (PEO-b-AA) BaSO ₄ .2H ₂ O Kristalizasyonuna Etkisi.....	37
7.4	Polimer Konsantrasyonunun BaSO ₄ .2H ₂ O Kristalizasyonuna Etkisi	38
7.5	DP _{PEO} /DP _{AA} Oranının BaSO ₄ .2H ₂ O Kristalizasyonuna Etkisi.....	40
7.6	Polietilen Oksit-blok-Metakrilik Asit Kopolimerlerinin (PEO-b-MAA) BaSO ₄ .2H ₂ O Kristalizasyonuna Etkisi.....	42
7.7	Tarama Elektron Mikroskopisi (SEM) Sonuçları	42
7.7.1	Saf BaSO ₄ Kristalleri	42
7.7.2	PEG Polimerinin BaSO ₄ Kristallerine Etkisi.....	43
7.7.3	PMA Polimerinin BaSO ₄ Kristallerine Etkisi.....	44
7.7.4	PAA Polimerinin BaSO ₄ Kristallerine Etkisi	45
7.7.5	PEO-b-AA Kopolimerlerinin BaSO ₄ Kristallerine Etkisi	46
7.7.6	PEO-b-MAA Kopolimerinin (Mn=25400, DP _{PEO} / DP _{MAA} =1.4) BaSO ₄ Kristallerine Etkisi.....	50
8.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	53
	KAYNAKLAR.....	54
	ÖZGEÇMİŞ	56

SİMGE LİSTESİ

k	Polimer kullanıldığı zaman ele geçen kristalizasyon hızı
k_d	Çözünme hız sabiti
k_e	Büyüme prosesi için hız sabiti
k_o	BaSO ₄ .2H ₂ O çözeltisinin kristalizasyon hızı
m	İyon konsantrasyonu
m_0	Son denge konsantrasyonu
M_n	Molekül ağırlığı
s	Kristal çekirdeklerinin birim hacmindeki aktif grup sayısı
t	Zaman
σ	Relatif aşırı doyumluk
σ_s	Yüzey gerilimi



KISALTMA LİSTESİ

DETPMP	Dietilen triamin penta(metilen fosfonik) asit
E.S.R.	Elektron Spin Rezonansı
EG	Etilen glikol
ENTMP	Etilen diamin tetra(metilen fosfonik) asit
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
HEDP	Hidroksietilen-1, 1-difosfonik asit
NTMP	Nitriлотrimetilenfosfonat
PAA	Poliakrilik asit
PAA-P	Fosfonat grubu ile sonlanmış poliakrilat
PEG	Polietilen glikol
PEO	Polietilen oksit
PEO-b-AA	Polietilen oksit-blok-akrilik asit kopolimerleri
PEO-b-MAA	Polietilen oksit-blok-metakrilik asit kopolimerleri
PMA	Polimetakrilik asit
PMA-PVS	Polimaleik asit-polivinil sulfonik asit kopolimeri
PPAA	Polifosfinoakrilat
PPCA	Fosfino polikarboksilik asit
SEM	Tarama Elektron Mikroskobu
STP	Sodyum tripolifosfat
TENTMP	Trietilen diamin tetra(metilen fosfonik) asit

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1.	Miers'in aşırı doygunluk teorisi3
Şekil 3.1	Birim hücre6
Şekil 3.2	Kübik sistem7
Şekil 3.3	Hekzagonal sistem8
Şekil 3.4	Tetragonal sistem8
Şekil 3.5	Ortorombik sistem9
Şekil 3.6	Monoklinik sistem10
Şekil 3.7	Triklinik sistem10
Şekil 6.1	Deney Düzeneği34
Şekil 7.1	PMA'nın farklı molekül ağırlıklarının kristalizasyon hızına etkisi37
Şekil 7.2	PEO-b-AA kopolimerlerinde poliakrilik asit yüzdesinin k_p/k oranına etkisi38
Şekil 7.3	PAA konsantrasyonunun k_p/k oranına etkisi39
Şekil 7.4	PMA konsantrasyonunun k_p/k oranına etkisi40
Şekil 7.5	PEO-b-AA kopolimerlerinin konsantrasyonlarının k_p/k oranına etkisi40
Şekil 7.6	1 ppm konsantrasyonundaki PEO-b-AA kopolimerlerinin DP_{PEO}/DP_{AA} oranının k_p/k oranına etkisi41
Şekil 7.7	1 ppm PAA, PMA ve blok kopolimerler varlığında $BaSO_4$ çözeltisinin iletkenlik-zaman grafikleri41
Şekil 7.8	Çözeltide polimer olmadığı zaman oluşan $BaSO_4$ kristalleri43
Şekil 7.9	PEG polimeri varlığında oluşan $BaSO_4$ kristalleri44
Şekil 7.10	PMA varlığında oluşan $BaSO_4$ kristalleri45
Şekil 7.11	PAA polimeri varlığında oluşan $BaSO_4$ kristalleri46
Şekil 7.12	PEO-b-AA ($M_n=3300$, $DP_{PEO}/DP_{AA}=2.52$) polimeri varlığında oluşan $BaSO_4$ kristalleri47
Şekil 7.13	PEO-b-AA ($M_n=3700$, $DP_{PEO}/DP_{AA}=1.92$) kopolimerinin $BaSO_4$ çözeltisinde oluşturduğu kristaller48
Şekil 7.14	PEO-b-AA ($M_n=4200$, $DP_{PEO}/DP_{AA}=0.35$) kopolimeri varlığında oluşan $BaSO_4$ kristalleri49
Şekil 7.15	PEO-b-AA ($M_n=5000$, $DP_{PEO}/DP_{AA}=0.12$) kopolimerinin $BaSO_4$ çözeltisinde oluşturduğu kristaller50
Şekil 7.16	PEO-b-MAA kopolimerinin ($M_n=25400$, $DP_{PEO}/DP_{MAA}=1.4$) $BaSO_4$ çözeltisinde oluşturduğu kristaller51

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 6.1	Deneysel çalışmalarda kullanılan kopolimerler32
Çizelge 6.2	Polimerleri oluşturan monomerler35
Çizelge 7.1	Homopolimerlerden elde edilen k_p/k oranları37
Çizelge 7.2	PEO-b-AA kopolimerlerinin özellikleri ve 1 ppm'deki k_p/k oranları38
Çizelge 7.3	Değişik konsantrasyonlarda PEO-b-AA kopolimerlerinin k_p/k oranları39
Çizelge 7.4	PEO-b-MAA kopolimerlerinin özellikleri ve 1 ppm'deki k_p/k değerleri42
Çizelge 7.5	Kristal boyutu tablosu52
Çizelge 7.6	Polimer yokluğunda ve varlığında oluşan baryum sulfat kristallerinin boyut oranları52



ÖNSÖZ

Bu tez konusunu bana veren ve her türlü yardımda bulunan tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Mualla Öner'e, her zaman her türlü yardımlarını gördüğüm Arş.Gör. Emel Akyol ve Arş.Gör. Özlem Doğan'a, her konuda bana destek veren sevgili aileme ve tezim için İTÜ'den kitap ve bilgisayar olanakları sağlayan arkadaşım Nazmiye Avcı'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.



ÖZET

Baryum sulfat, kalsiyum karbonat, stronsiyum sulfat ve kalsiyum sulfat; çözeltilerde kabuk oluşturan minerallerdir. Kabuk şeklinde baryum sulfat oluşumu, yüksek sıcaklıklardaki jeotermal sularda, petrol ve gaz kuyularında ciddi bir problemdir. Önceki çalışmalar; fosfonatlar, polielektrolitler, polifosfinoakrilatlar gibi katkı maddelerinin, baryum sulfat kristalinin oluşumunu geciktirdiğini göstermiştir. Bu çalışmada, akrilik asit ve metakrilik asit oranları farklı polimerlerin baryum sulfat kristalleri üzerine önleyici etkileri incelenmiştir. Homopolimerler, akrilat ve metakrilat kopolimerleri varlığında baryum sulfat kristallerinin boyutu ve morfolojisi incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Baryum sulfat kristalizasyonu, katkı maddeleri, önleyici etki, kristal morfolojisi, polielektrolitler.



ABSTRACT

Barium sulphate, calcium sulphate, strontium sulphate are minerals that form the scale in the solutions. Barium sulphate formation as scale has been a serious problem in oil and gas wells as well as in higher temperature geothermal waters. Previous investigations have shown that additives as phosphonates, polyelectrolytes and polyphosphinoacrylates retard crystallization of barium sulphate. In this study, inhibitor effectiveness of polymers that have different acrylic acid and methacrylic acid ratios on BaSO₄ crystals, has been investigated. In the presence of homopolymers, acrylate and methacrylate copolymers, barium sulphate crystal size and morphology have been studied.

Keywords: Barium sulphate crystallization, additives, inhibitor effectiveness, crystal morphology, polyelectrolytes.



1. GİRİŞ

Kristalizasyonda, eklenen katkı maddesinin cinsi ve konsantrasyonu, pH, sıcaklık, aşırı doymuluk oranı, Ba:SO₄ oranı; kristal oluşumunu ve kristal boyutunu önemli ölçüde etkiler. Katkı maddesi farklı etkilere sahiptir ve bu etkilerini ppm değerinde çözeltiye karıştırılmasıyla gösterirler. Serbest asitler ve bazlar, bazı inorganik ve organik kimyasallar önleyici olarak kullanılabilirler. Bunların arasında en çok etkiye sahip olan organik katkı maddeleridir. Bu moleküller, kristal yüzeyinde herhangi bir bölgede adsorbe olarak büyüme hızını ve kristal şeklini değiştirirler.

Endüstriyel kristalizasyonda kristallerin büyüklüğü ve şekli (iğ, levha veya piramit şeklinde olması) ve topaklanmaması istenebilir. Kristallerin istenilen bu özelliklerini elde etmek, kullanılan katkı maddesinin cinsinin ve konsantrasyonunun doğru seçilmesi, pH'ın ayarlanması, aşırı doymuluk oranının ve sıcaklığın kontrolü ile mümkündür. Bu çalışmada, özellikle petrol eldesinde, jeotermal sularda, distilasyon içeren tuz giderme proseslerinde ve endüstriyel su soğutma sistemlerinde kabuk oluşumuna yola açan baryum sulfatın kristal büyümesini engellemek için kullanılan polimerik katkı maddeleri üzerinde çalışılmıştır. Farklı akrilik asit oranlarında, polietilen oksit-blok-akrilik asit kopolimeri ve polietilen oksit-blok-metakrilik asit kopolimerinin baryum sulfat kristallerinin şekil ve boyutuna etkisi incelenmiştir. Bu polimerlerin ppm değerlerinde, BaSO₄ kristalizasyonunda geciktirici etkileri bulunmuştur.

2. KRİSTALİZASYON

Belirli bir sıcaklıkta bir çözeltilinin maksimum çözünmüş madde miktarını içermesi durumuna 'doygunluk' denir. Bir çözücünün, eşdeğer sıcaklıkta aynı bileşenlerin oluşturduğu doymuş bir çözeltiden daha fazla çözünen madde içerdiği durum ise 'aşırı doygunluk' olarak tanımlanır. Aşırı doymuş çözeltiler; bir doymuş çözeltilinin çekirdek kristallerin oluşmasına olanak sağlamayan bir biçimde yavaşça soğutulmasıyla yapılırlar. Bunlar aşırı kararsızdırlar (Demiral, 1985).

Aşırı doymuş bir çözeltiden kristalizasyonla maddenin ayrılması çözücü ekstraksiyonun tersi işlemdir. Doymuş çözeltiden kristalizasyonunun gerçekleşmesi doygunluk sıcaklığının düşmesi veya çözücü uzaklaştırılması ile olur. Eğer doymuş bir çözelti yüksek sıcaklıktan düşük sıcaklığa soğutulursa, katı parçacıklar kristal form halinde ayrılır. Kristalizasyon soğutma ile hızlandırılır ve homojen bir karıştırma ile en iyi difüzyon ve sabit sıcaklık dağılımı sağlanır. Oluşan kristaller artık çözeltiden bir santrifüjle ayrılır (Çataltaş, 1986).

Laboratuvar çalışmalarının amacı, mümkün olduğu kadar yüksek bir verimle saf kristallerin elde edilmesidir. Aynı istekler, endüstriyel kristalizasyon için de önem taşımakla beraber ayrıca kristallerin büyüklüğü, bu büyüklüklerin sınırı ve kristallerin şekli gibi isteklerin de yer aldığı görülür. Çok kere bu istekler yerinde ve iyi seçilmiş değildir. Örneğin, belirli bir maddenin büyük kristaller şeklinde kristallenmesi istenilir; halbuki küçük kristaller de, istenilen büyüklükteki kristaller kadar ve hatta ondan daha memnuniyet verici olabilirler. Bazı hallerde kristalin belirli bir şekilde, örneğin iğne yapısında olması istenilir. Kristallerin birbirlerine yapışmış topaklar halinde pazarlanması da ayrıca güçlükler doğurabilir. Alıcılar çok kere sınırlı büyüklükte ürünün pazarlanması zorunluluğunu ortaya atarlar. Bu sebeple endüstriyel kristalizasyon operasyonları, sadece teorik yönde incelenmeyip aynı zamanda, bu özel istekler de gözönünde bulundurulmalıdır (Çataltaş, 1986).

Çözünürlük, her ne kadar tane büyüklüğü ve basınca bağlı olarak değişse de esas olarak sıcaklığa bağlıdır. Özellikle ilk iki faktörün etkisi önemsenmeyecek kadar azdır. Mevcut şartlarda sıcaklıkla herhangi bir değişim olmadığı müddetçe katı ile sıvı faz arasında bir kütle aktarımı gerçekleşmez. Sıvı fazdan katı faza bir kütle aktarımının gerçekleşmesi için itici bir güce gereksinim vardır. Bu da, çözelti konsantrasyonunun kristal yüzeyinin sınırındaki doymuş çözeltiden daha derişik olması, yani aşırı doymuş olmasıdır. Aşırı doymuş çözeltide

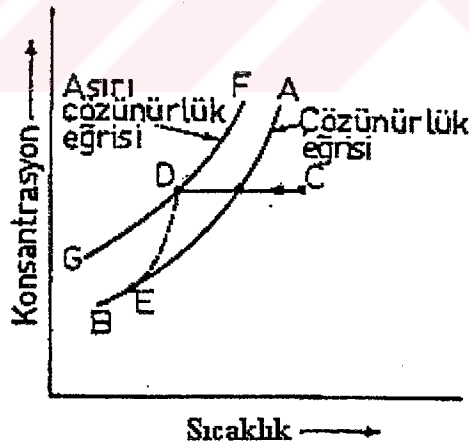
dengede olan bir çözelti söz konusu olmadığından çözeltinin denge durumuna erişmesi ancak kristalizasyon ile mümkündür (Çataltaş, 1986).

2.1 Kristalizasyon Teorisi

Bu konuda pek çok çalışma yapılmış ve bu şartlarla ilgili önemli sayıda teori geliştirilmiştir. Kristalizasyon ile ilgili tartışmaların pek çoğunda Miers'in aşırı doygunluk teorisi yer alır (Çataltaş, 1986).

2.1.1 Miers'in Aşırı Doygunluk Teorisi

Şekil 2.1'deki eğrilerden AB eğrisi normal çözünürlük (denge) eğrisi olup katı haldeki çözünen maddenin, çözücü ile dengede bulunabileceği maksimum çözelti konsantrasyonunu gösterir. Bu eğri aynı zamanda aşırı doyurulmuş çözümlerden kristallenmenin meydana geleceği en yüksek limit değerini de göstermektedir. C noktası ile gösterilen bir çözelti, okla gösterilen doğrultuda soğutulacak olursa, ilk önce çözünürlük eğrisini geçer ve bu anda kristallenmenin başlaması gerekir. Sadece kristallenmesi istenilen katı maddeler, katı haldeki bütün yabancı maddelerden de temizlenmiş olan saf bir çözelti, dikkatli bir şekilde soğutulacak olursa, soğuma yönünü gösteren doğru AB eğrisini kestiği ve çözelti önemli derecede aşırı soğuduğu halde, kristallenme başlamaz. Miers teorisine göre D noktasının yakınında bir noktada kristallenme başlar ve bu sırada çözelti konsantrasyonu yaklaşık DE eğrisini izler.



Şekil 2.1. Miers'in aşırı doygunluk teorisi: AB, normal çözünürlük eğrisi; FG, aşırı çözünürlük eğrisi; CDE, soğutma halinde çözeltinin izlediği yol (Çataltaş, 1986).

Katı parçacıklarının çözeltide var olmaması halinde FG eğrisi (aşırı çözünürlük eğrisi) birdenbire ve kendiliğinden kristal çekirdekçiklerinin meydana gelmeye başladığı limit değerleri gösterir. Bunun sonucunda bu noktada kristallenme başlar. Miers teorisine göre, bu

noktanın yakın olması halinde (CD doğrusu boyunca herhangi bir durumda), kristal çekirdekçikleri meydana gelmez ve kristallenme başlamaz.

2.1.2 Kristal Çekirdekçiklerinin Oluşumu

Kristal çekirdekçiği tanımı için şöyle düşünülebilir: hem çözenin ve hem çözünenin molekülleri çözelti içerisindeki hareketlerinde farklı yollar izlerler. Moleküllerin bu hareketleri esnasında çözünen moleküllerden bir grup tesadüfen biraraya gelir ve karşılıklı çekim nedeniyle aralarında birleşirler. Bu grup ve kümeler çok geçici olabilirler. Aşırı doygunluğun miktarı yükseldikçe, tesadüfen oluşan bu gruplardan bazılarında bu yerleşim süreklilik kazanır ve kristal büyümesi için başlangıç olabilirler. Gözle görünür büyüklüğe eriştiklerinde bunların çözünürlüğü kendilerinden küçük olan geçici gruplara göre az olduğundan büyümeye devam edebilirler ve çevresindeki çözünen molekülleri de absorplar (Çataltaş, 1986).

2.1.3 Miers Teorisinin Sınırlamalar

Kristal çekirdeklerinin oluşumu ile ilgili açıklama gerçek aşırı çözünürlük eğrisi FG ile ilgili tahminleri nadiren doğru kılar. Bu konudaki genel eğilim, kritik aşırı çözünürlük sınırları için, bir doğru yerine bir alanın kabul edilmesi şeklindedir. Örneğin, aşırı çözünürlük eğrisinin oldukça altında dahi yeteri kadar uzun bir zaman içinde kristal çekirdeğinin oluşabileceğinin bilinmesidir. Kristal çekirdekçiklerinin oluşumu, çözünen bileşen moleküllerinin tesadüfen çarpışmalarına ve bu çarpışmaların, uzun ömürlü kümeleri oluşturmalarına bağlı ise, çözelti hacmi arttıkça çarpışma sayısı ve dolayısıyla kristal çekirdekten oluşum şansı artacaktır. Büyük hacimdeki çözeltilerde küçük hacimli çözeltilere oranla kristal çekirdekçiklerinin oluşum şansı da artacaktır. Diğer bir deyimle büyük hacimdeki çözeltilerde, küçük hacimdeki çözeltilere oranla, kristal çekirdekçiklerinin oluşumu daha çabuktur. Kristal çekirdekçiğinin oluşumu, çözünen komponent moleküllerinin devamlı bir kümelenme vermek üzere birbirleri ile birleşmelerine bağlı olduğu sürece, FG gibi herhangi bir kesin çizginin çizilebileceği şüphelidir. Uygulamada bu bir problem oluşturur.

Miers teorisi şu iki önemli noktayı açıklar: Birincisi aşırı doygunluğun büyüklüğü oranında kristal çekirdeklerinin oluşum olasılıklarının fazla olması; ikincisi ise aşırı doygunluk belli sınırı aştığı zaman kristal çekirdeklerinin oluşumunun son derece hızlı olmasıdır.

Kristalizasyon operasyonunun iki kademede meydana geldiği düşünülebilir. Bunlar kristal çekirdeği oluşumu ve bunun büyümesidir. Kristalizasyonun meydana geldiği çözelti,

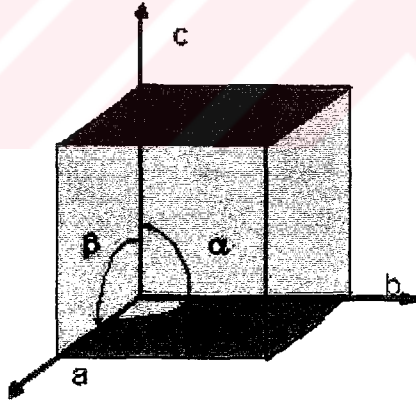
kristallenecek maddeye veya diğer bir yabancı maddeye ait katı parçacıklar içermiyorsa, kristal büyümesinden önce kristal çekirdekciklerinin meydana gelmesi başlamalıdır. Aynı zamanda diğer kristal çekirdekciklerinin var olması ve büyümeleri halinde de, kristal çekirdekciklerinin meydana gelmeleri devam edebilir (Çataltaş, 1986).



3. KRİSTALLERİN YAPISI ve KRİSTAL ŞEKİLLERİ

Bir kristal, bileşen atomların veya iyonların bir düzen oluşturmaları ile meydana gelir. Kristaller, üç boyutlu eşdeğer düğüm noktaları dizisi olan kristal şebekelerinin düzenli olarak yığılmaları ile oluşurlar. Düğüm noktaları bir atom, iyon veya molekülün ağırlık merkezi olarak kabul edilir. Herhangi bir kristaldeki birim hücrenin mutlak boyutlarını ölçmek, hücredeki atom sayısını tayin etmek ve kristal yapısında atomların düzenlerini belirlemek mümkündür [1].

Kristallerin sınıflandırılmasında herkesçe kabul edilen tek metod kristal yüzeyleri arasındaki açıyı esas alır ve kristallografi biliminin konusunu oluşturur. Herhangi bir madde belli çift yüzey arasındaki açı daima aynı olacak şekilde kristallenir ve bu kristal şekli o madde için karakteristiktir. Yüzeylerin relatif büyüklükleri veya kristallerin yüzey şekilleri sınıflandırmaya esas oluşturmayıp yalnız yüzeyler arasındaki açılar geçerlidir. Üç doğrultudaki a,b,c uzunlukları ve bu doğrular arasındaki (α , β , γ) açıları birim hücreyi tarif eder. Şebeke noktaları birim hücrenin köşelerindedir. Birim hücreyi kenarları, yüzey köşegenleri veya birim hücrenin köşegeni boyunca ötelemek suretiyle bütün şebeke oluşturulmuş olur. Şekil 3.1'de birim hücre gösterilmiştir (Banchero ve Badger, 1986).



Şekil 3.1 Birim hücre [1]

Birim hücrenin sadece köşelerinde düğüm noktası varsa, buna basit birim hücre denir. Birim hücrenin kenarları a, b, c; açılar ise $b^{\wedge}c = \alpha$, $a^{\wedge}c = \beta$, $a^{\wedge}b = \gamma$ harfleri ile gösterilir [1].

Eksenler arasındaki açıları esas alan altı kristal sınıfı vardır. Bu sınıflar şunlardır:

Kübik. Birbirlerine dik ve eşit üç eksen.

Tetragonal. Birbirine dik üç eksen, eksenlerden biri diğer ikisinden uzun.

Ortorombik. Birbirlerine dik üç eksen, eksenler birbirlerinden farklı uzunlukta.

Hekzagonal. Aynı düzlemde birbirleri ile 60° lik açı yapan eşit uzunlukta üç eksen, bu düzleme dik açı ile inen fakat diğer eksenlerle eşit uzunlukta olması zorunlu olmayan diğer bir eksen.

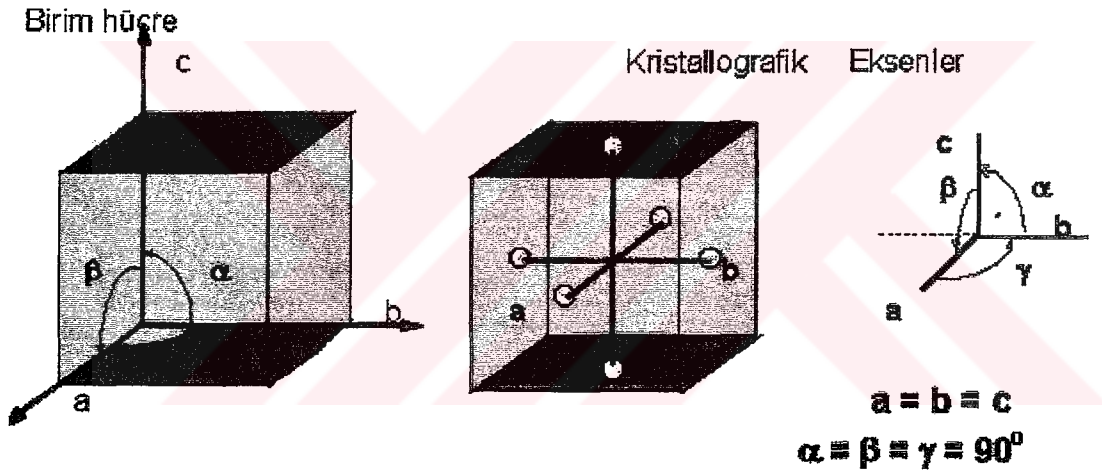
Monoklinik. Aynı düzlem üzerinde birbirleri ile 90° lik açı yapan iki eksen ve bu düzleme ufak bir açıyla inen üçüncü bir eksen.

Triklinik. Üç eksen de birbirleri ile ufak açılar yapar (Banchero ve Badger, 1986).

3.1 Kübik Sistem

Kübik sistemde, a , b , c eksenleri birbirine dik olup boyları birbirine eşittir. Bu eksenler arasındaki (α , β , γ) açıları da birbirine eşit olup 90° dir.

Kübik sistemin tipik şekli küptür. Bu sistemde kristallenen minerallere örnek olarak galen (PbS), pirit (FeS_2), fluorit (CaF_2) verilebilir.

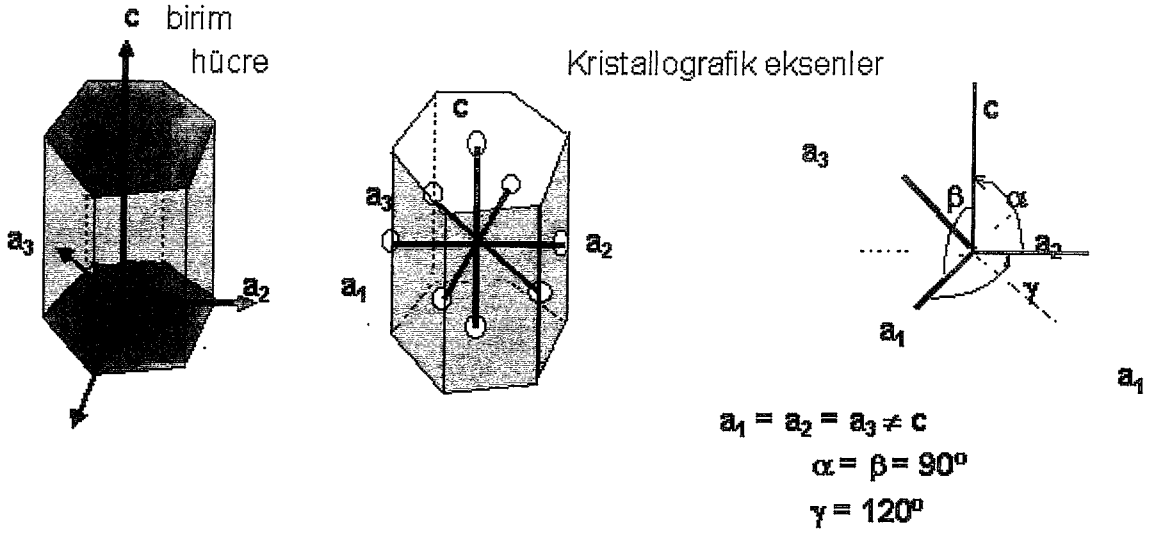


Şekil 3.2 Kübik sistem [1]

3.2 Hekzagonal Sistem

Bu sistemde a_1, a_2, a_3 olmak üzere üç yatay ve bir c dikey ekseni vardır. Bu dört eksenden a_1, a_2, a_3 birbirine eşit boyda, c ekseni ise bunlardan daha uzun boydadır ve diğer eksenlere dikey durumdadır. a_1, a_2, a_3 pozitif eksenleri arasında 120° lik bir açı varken bunlarla c ekseni arasındaki açı 90° dir.

Tipik şekli altıgen tabanlı dik prizmadır. Bu sistemde kristalleşen minerallere örnek olarak grafit (C), kuvars (SiO_2), molibdenit (MoS_2) verilebilir.



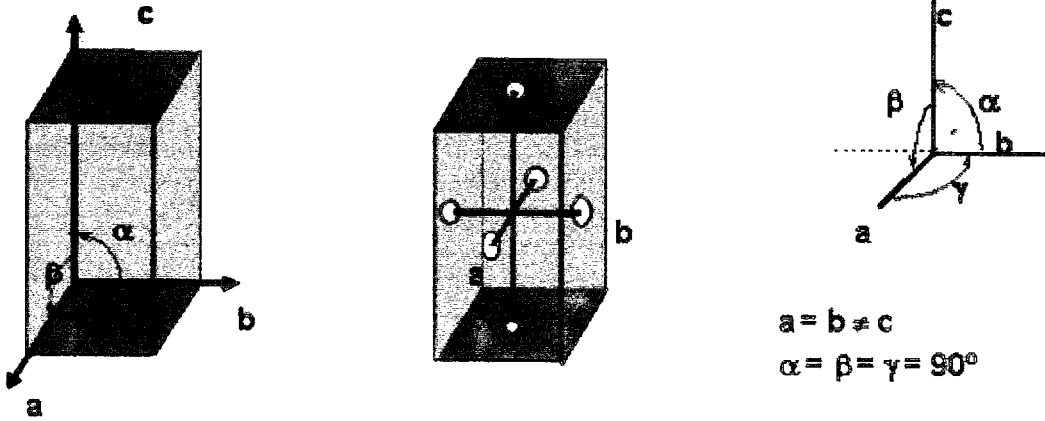
Şekil 3.3 Hekzagonal sistem [1]

3.3 Tetragonal Sistem

Tetragonal sistemde, a ve b eksenleri birbirine eşit boyda, fakat c eksenini bunlardan daha uzundur. Aynı zamanda c eksenini, a ve b ye diktir. Bu eksenler arasındaki α , β , γ açıları ise yine birbirine eşit olup 90° 'dir. Tipik şekli kare tabanlı dik prizmadır. Bu sistemde kristallenen minerallere örnek olarak; kasiterit (SnO_2), şeelit (CaWO_4), kalkopirit (CuFeS_2), rutil (TiO_2) verilebilir.

Birim hücre

Kristallografik eksenler



Şekil 3.4 Tetragonal sistem [1]

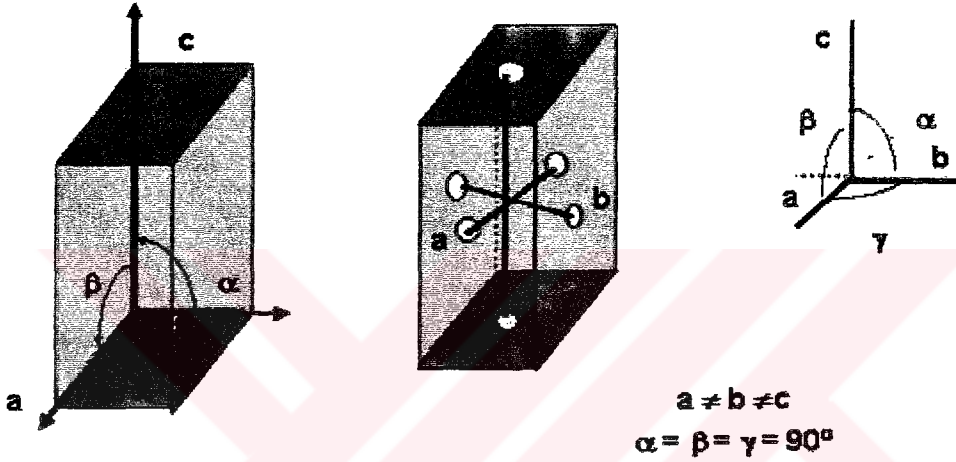
3.4 Ortorombik (Romboedral) Sistem

Üç kristalografik eksen; a, b, c, birbirinden farklı boylardadır ve aralarındaki açılar α , β , γ birbirine eşit olup 90° 'dir. Tipik şekli dikdörtgen prizmadır. Kibrit kutusu şeklindedir. Bu sistemde kristallenen minerallere örnek olarak; aragonit (CaCO_3), kükürt (S), barit (BaSO_4) verilebilir.

Ortorombik kristal sistemine sahip olan BaSO_4 için $a=0.885 \mu\text{m}$, $b=0.544 \mu\text{m}$, $c=0.713 \mu\text{m}$ 'dir.

Birim hücre

Kristalografik eksenler



Şekil 3.5 Ortorombik sistem [1]

3.5 Monoklinik (Monoklinal) Sistem

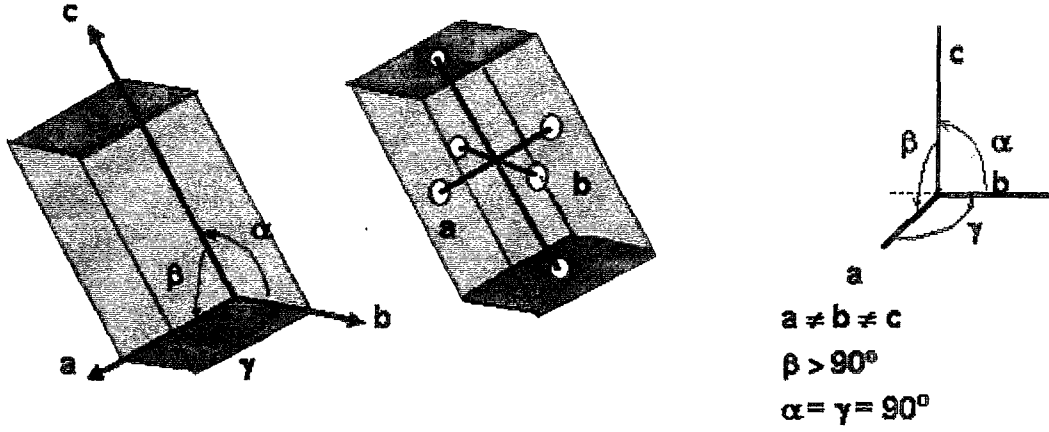
Birbirinden farklı boylarda üç eksen (a, b, c) vardır. a eksenini ile, dik durumdaki c eksenini arasındaki açı 90° 'den büyük, diğer bir deyimle a eksenini öne doğru eğiktir. Diğer α ve γ açıları ise 90° 'dir. Bu sistemde b ekseninin uzunluğu birim olarak alınır ve diğer eksenler b eksenine göre ifade edilir.

Monoklinik kristallerde b eksenini, a ve c ekseninden geçer, simetri düzlemiyle belirlenir ve bu düzleme diktir. a ve c eksenlerinin doğrultuları ise kristal dilimine ve şekline göre seçilir. Bu sistemde kristallenen minerallere; realgar (As_2S_2), jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), volframit ($(\text{FeMn})\text{WO}_4$), boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) örnek olarak verilebilir.

Tipik şekli dikdörtgen tabanlı eğik prizmadır (paralel kenar prizma).

Birim hücre

Kristallografik eksenler

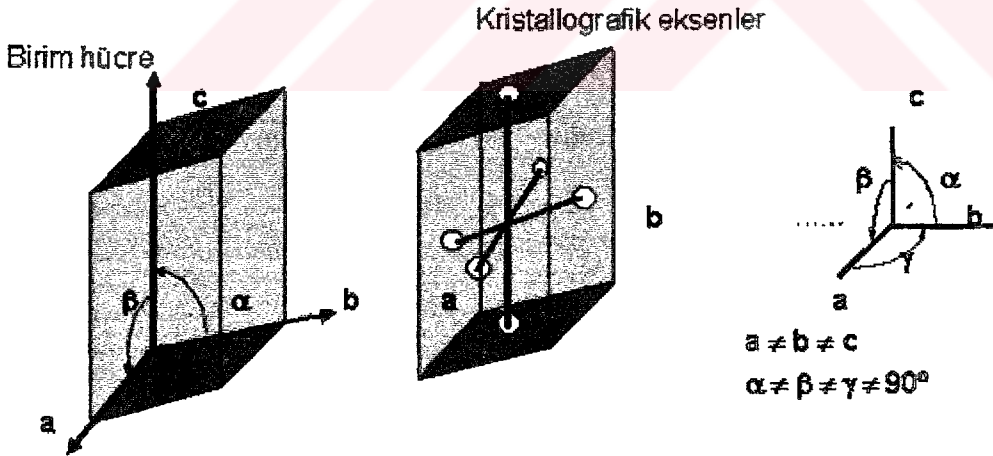


Şekil 3.6 Monoklinik sistem [1]

3.6 Triklirik Sistem

a , b , c kristallografik eksenleri birbirinden farklı boylarda ve aralarındaki α , β , γ açıları da yine birbirlerinden ve 90° den farklıdır.

Tipik şekli paralel kenar tabanlı eğik prizmadır. Bu sistemde kristallenen minerallerden; üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), disten ($\text{Al}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_4$) örnek olarak verilebilir.



Şekil 3.7 Triklirik sistem [1]

4. KRİSTALİZASYON PROSESİNDE KULLANILAN KATKI MADDELERİ

Kristalizasyon prosesini etkileyen birçok faktör arasında (sıcaklık, aşırı doygunluk, karıştırma gibi) özellikle katkı maddesi çok güçlü etki gösterir. Katkı maddelerinin küçük miktarları bile çekirdeklenmeyi, kristal büyüme, kristal ürünlerin şekil ve büyüklüğünü ve diğer özelliklerini dahi (kabuk oluşumu gibi) etkileyebilir.

Bir katkı maddesi, belli şartlar altında, katı olarak ayrılıp çökmeyen, kristalizasyon sisteminde bulunan bir madde olarak tanımlanabilir. Bir katkı maddesinin etkinliği, verilen sisteme bağlıdır. Katkı maddelerinin etkisi, sıcaklığın ve büyüme hızının artmasıyla azalmaktadır (Nyvlt ve Ulrich, 1995).

4.1 Katkı Maddelerinin Sınıflandırılması

Katkı maddeleri, kristalizasyon prosesinin parametrelerini ve ürün kalitesini etkilemek amacıyla çözeltilere eklenir. Katkı maddeleri dört gruba ayrılır:

1) Serbest asitler ve bazlar:

Çözeltinin pH değerini ayarlarlar. Özellikle zayıf asit veya baz tuzları içeren çözeltilerde, pH çözeltideki iyonların yapısını ve konsantrasyonunu değiştirir. Bu pH değeri, kristal ürünlerin şekil veya büyüklüğünde önemli bir etkiye sahiptir ve büyüme hızını da etkiler (Nyvlt ve Ulrich, 1995).

2) İnorganik katkı maddeleri:

Daha fazla ve daha az etkili katkı maddeleri olarak iki gruba ayrılırlar. Fazla etkili olan katkı maddeleri, Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} gibi çok değerlikli katyonları ve WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , PO_4^{3-} gibi belirli anyonları içerirler. Bu katkı maddelerinin çok düşük konsantrasyonları (ağırlıkça %0.001-0.1), kristalizasyon üzerindeki etkiyi göstermek için yeterlidir. Az etkili katkı maddeleriyle benzer bir etki elde etmek için, yüksek konsantrasyonlar (ağırlıkça %1-10) kullanılmak zorundadır (Nyvlt ve Ulrich, 1995).

3) Çok sık kullanılan organik katkı maddeleri:

Yüksek etki gösteren bu katkı maddeleri, yüzey aktif maddeler ve organik boyar maddelerdir. Bir organik makrobileşenin her 10^4 - 10^6 molekülü için, bu tür bir katkı maddesinin 1 molekülü büyüme hızını azaltır. Büyük organik moleküllerin etkisi sadece o molekülün özelliği değildir; bir madde pek çok makrobileşenlerin hızını değiştirebilir ve benzer bir değişim çok

farklı organik katkı maddeleri kullanılarak elde edilebilir. Bu özellik, büyük organik moleküllerin boyutlarının ayırdedici bir özellik olması için, bu moleküllerin kristal yüzeyinde herhangi bir bölgede adsorbe edilebileceği gerçeğini açıklar. Kataliz prosesinde olduğu gibi, molekül içindeki atomların pozisyonları çok önemlidir. Organik maddelerin, kristallerin büyüme hızına etkisi genellikle çok büyüktür fakat dağılma hızı üzerindeki etkisi genellikle ihmal edilebilir. Katkı maddelerinin kristal büyüme üzerinde etkili olduğu bir çok durumda, 1000 kat konsantrasyon bile dağılma hızı üzerinde bir etkiye sahip değildir (Nyvlt ve Ulrich, 1995).

4) 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 denebilir. 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 düğümcük yapı oluşturma ihtimali azdır. Bundan dolayı 3500'den fazla molekül ağırlığı ile engelleyici etkisinin birdenbire azalması açıklanamamaktadır. Farklı 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 ayırmaya 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. 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 (Doğan, 1997).

4.2 Çekirdeklenme

Çekirdeklenme mekanizması, aşırı doygun çözeltilerdeki şartlara göre ayrılabilir.

1. Birincil çekirdeklenme
 - a. Homojen çekirdeklenme
 - b. Heterojen çekirdeklenme
2. İkincil çekirdeklenme
 - a. Katı fazdan meydana gelen çekirdeklenme
 - b. Katı-sıvı arafazdan meydana gelen çekirdeklenme
 - c. Çarpışma ile kristalin büyümesi

Bu sınıflandırma için temel kriter, bir katı fazın varlığı ya da yokluğudur. Birincil çekirdeklenme, kristallenen maddenin katı parçacıklarının yokluğunda olurken, ikincil çekirdeklenme kristal varlığına bağlıdır. Heterojen çekirdeklenme, herhangi bir yabancı yüzey tarafından başlatılırken, homojen çekirdeklenme için hiç katı faz istenmez.

Katkı maddelerinin kuvvetli etkileri, birincil çekirdeklenme ve ara faz mekanizmalarından dolayı ikincil çekirdeklenme ile gözlenebilir (Nyvlt ve Ulrich, 1995).

4.3 Katkı Maddelerinin Çekirdeklenmeye Etkisi

4.3.1 Homojen Çekirdeklenme

Homojen çekirdeklenme teorisine göre, çekirdeklenme hızı, arayüzeydeki yüzey gerilimi (σ_s) azaldığında artmaktadır. Yüzey aktif maddeler, yüzey gerilimi azalttıkları için, çözeltideki varlıkları çekirdeklenme hızını önemli miktarda artırır. Bununla birlikte, yüksek konsantrasyonlardaki diğer katkı maddeleri yüzey gerilimini artırır ve böylece çekirdeklenme hızını azaltır.

Koordinasyon kompleksi oluşturmaya eğilimli çok aktif inorganik katkı maddeleri, çekirdeklenme hızını düşürürler, ayrıca etkileri daha kuvvetlidir ve kompleks kararlılığı daha yüksektir. Bir açıklamaya göre; farklı hücreler, merkezde oluşan aktif iyonla çözelti yığınlarında oluşurlar. Bu farklı hücrelerin sayısı, katkı maddesinin iyon sayısına, aşırı doygunluk oranıyla verilen büyüklüğe ve katkı maddesinin konsantrasyonuna bağlıdır. Etki, daha sonra aşırı doygunluğun azaltılması için, aşırı doygunluğu ortaya çıkaran çözünenin farklı hücrelere tekrar dağılmasından oluşur. Hücreler, sadece aşırı doygunluk tekrar arttırıldığında büyüyebilir. Katkı maddesinin etkisi, makroparçacıkların davranışını etkileyen katkı maddelerinin elektrik alanı ile açıklanabilir (Nyvlt ve Ulrich, 1995).

Çok az çözünen karbonat ve sulfatların çekirdeklenmesi üzerine polifosfatların önleyici etkisi açıklanmıştır. Bu olay; aktif iyonların geometrik benzerliği ve makrobileşenlerin yüzey yapılarına bağlı olarak, oluşan polifosfat iyonları, bu hücrelerin büyümesini engellemek için makrobileşenlerin kritik embriyo yüzeyinde adsorblanması ile açıklanabilir. Durgun adsorpsiyon modeli; embriyo yüzeyinin katkı maddesi moleküllerinin bir monomoleküler tabakasıyla sarılmasına dayanırken, dinamik adsorpsiyon modeli ise katkı maddeleri ile makrobileşenlerin çarpışma olasılığına dayanır. Embriyonun ömrü ve embriyo ile katkı maddesinin çarpışması arasında geçen zamanın hesaplamaları, çarpışma mekanizmasının çekirdek oluşumunun ilk döneminde adsorpsiyonu yendiğini gösterir, oysaki daha sonra adsorpsiyon mekanizması ile makrobileşenlerin aktif merkezlerindeki katkı maddesi adsorpsiyonu yener. Katkı maddelerinin endotermik adsorpsiyonu, yüzeyin kararlılığını düşürür ve kritik çekirdek oluşum engellerini artırır. Bu yüzden, adsorpsiyonla oluşan kompleks, bir kritik çekirdek oluşturmadan önce katkı maddesi ile ilgisini keser. Bu sistemin kararlılığını arttırmaya yol açar. Çökmenin birinci döneminde, katkı maddesi parçacıklarının birleştirilmesi bu modele uymaz. Oysa ki deneylerde çöken kristallerin ilk bölümünün katkı

maddesinin çoğunluğunu kapsadığı görülür, bu nedenle bu modelin varsayımları tamamen gerçek değildir.

Suda çözünen jeller (dekstrin, jelatin) grubuna ait katkı maddeleri, çözelti viskozitesini yükseltir; ancak difüzyon ve parçacıkların hareketinin, kritik büyüklüğe erişmesi zor olduğu için daha sonra azalır. Makrobileşen ile ortak bir iyonla sahip olan katkı maddeleri çözünürlüğü azaltabilir. Bu, aşırı doygunlukta ve dolayısıyla çekirdeklenmenin gecikme süresinde bir artışa neden olur (Nyvlt ve Ulrich, 1995).

4.3.2 Heterojen Çekirdeklenme

Çekirdeklenmenin gecikme süresinin araştırılması için, damlacık tekniği kullanılarak, homojen ve heterojen çekirdeklenme mekanizmaları ayırılmıştır. Saf NaCl çözeltileri ile bu mekanizmaların ikisi de bulunmuştur fakat Pb^{2+} iyonları varlığında gecikme sürelerinin ölçümlerinin, homojen çekirdeklenme üzerine hiçbir etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Safsızlıkların çekirdeklenmeye etkisi, çekirdeklenen kristallerden çok, çözelti üzerinde çalışılarak bulunmuştur. Bununla birlikte, ölçümler sadece bir sistem üzerinde devam etmiştir. Şöyle bir genelleme yapılamaz: Katkı maddesi hetero parçacık üzerinde adsorblanarak, kataliz gibi davranıp katkı maddelerini az veya çok aktif hale getirir. Bu çekirdeklenme hızını ya arttıracak ya da azaltacaktır. Alternatif olarak, katkı maddesi molekülü, çöken maddeler için bir model parçacık gibi hareket eder. Bu, çekirdeklenme hızının katkı maddesi konsantrasyonuna oranında bir artışa yol açacaktır.

Heterojen çekirdeklenme ara faz tabaka mekanizması ile ikincil çekirdeklenme gibi davranabilir. Katı yüzeyde, çok ya da az eğilimli hücreler çözelti yığınları içine akışkanla geri taşınır. Bu hücreler kritik boyutta ise hayatta kalır ve yeni çekirdek oluşturabilir.

Yüzey aktif maddeler, heterojen parçaların aktivitesini düşürürler, bundan dolayı yarı kararlı bölgelerin genişliği artar. Bu davranış, yabancı parçacıkların miktarı ve katalitik aktivitesiyle belirlenir. Buna zıt olarak, çekirdeklenme hızını arttırabilmek için yüzey aktif maddelerin yüzey enerjisini azalttığı söylenebilir. Çekirdeklenme hız eğrisinin şekli, karışım konsantrasyonu, yüzeydeki karışım adsorpsiyonu ile çekirdeklenme hızındaki artışın doğrudan bir bağlantısı olduğu beklendiğinden, katı yüzeylerindeki yüzey aktif maddelerin adsorpsiyon izotermine benzemektedir (Nyvlt ve Ulrich, 1995).

4.3.3 İkincil Çekirdeklenme

İkincil çekirdeklenme mekanizmasının biri, ara faz tabaka mekanizmasıdır. Katı yüzeylerde çok ya da az eğilimli hücreler, çözelti yığınları içine akışkanla geri taşınmaktadır. Bu hücreler kritik boyutta ise hayatta kalırlar ve yeni çekirdek oluşturabilirler.

Bazı katkı maddeleri, pürüzlü yüzeylerin ya da dendritlerin dışarı oluşumu olarak adlandırılabilir. Bu dendritler, akışkanın dinamik gücünden veya çözünmemiş kısımlarından dolayı yeni çekirdek gibi davranan çözelti yığınlarına geri taşınabilir.

Aşırı doymun çözeltilerde, aktif inorganik katkı maddeleri yarı kararlı bölgeleri genişletirler. Katkı maddesi olmadığında, katı yüzeylerde kararlı kütlelerin oluşma olasılığı, çözelti yığınlarında oluşma olasılığından daha yüksektir. Bu olay, makrobileşenlerin fiziksel adsorpsiyonuna ve yüksek aşırı doymunluğa bağlıdır. Adsorpsiyon, heterojen kimyasal reaksiyonlarla kıyaslandığında, yüzeyde enerjik olarak kararlı aktif bölgelerde oluşmaktadır. Eğer bu kararlı bölgeler katkı maddeleri ile tıkanırsa, buna rağmen, kritik hücre oluşma olasılığı ve çekirdeklenme hızı azalmaktadır. Ek olarak, katkı maddeleri iyonlarının adsorpsiyonu, makrobileşen yüzeydeki elektrik yükünün dengesinden gördüğü zarardan daha yüksek enerji yüküne sahiptir ve bu olay çekirdeklenme hızında azalmaya yol açar.

Büyüyen kristal yapılarında katkı maddelerinin kolaylıkla bulunabildikleri yerlerde, safsızlıkların konsantrasyon derecesi artabilir. Çözelti yığınlarındaki çekirdeklenme, yüksek konsantrasyonlardaki katkı maddelerinin varlığından dolayı engellenebilir. Kristal ağındaki katkı maddelerinin yüzeye yakın yerlerdeki konsantrasyonları azaltılarak çekirdeklenmenin orta tabakada kendiliğinden oluşması sağlanabilir (Nyvlt ve Ulrich, 1995).

4.4 Kristal Büyüme Önleyici Olarak Kullanılan Katkı Maddeleri

Distilasyon içeren tuz giderme proseslerinde ve endüstriyel su soğutma sistemlerinde, minerallerin ısı değiştirici yüzeylerinde oluşumu çok ciddi bir problem oluşturur. Bu mineraller genellikle kalsiyum sulfat, kalsiyum karbonat ve magnezyum hidroksit içerir. Bunlardan son ikisinin oluşması, çözeltilerin pH'ının dikkatli bir şekilde kontrol edilmesiyle önlenir. Bu kontrol metodlarının dezavantajlarından biri, istenilen düşük pH değerlerinde korozyon problemleri oluşturmalarıdır. Ayrıca sulfat şeklinde oluşum kontrolünde bu yöntemlere başvurulamaz (Liu ve Nancollas, 1975).

Çökme hızlarını etkileyebilen katkı maddelerinin az miktarda kullanılması bu kabuk probleminin çözümünde kullanılmaktadır. Çözünür tuzların çökme hızlarında katkı

maddelerinin önleme etkisi üzerine pek çok çalışma yapılmıştır. Çalışılan katkı maddeleri arasında, polielektrolitlerin ve fosfonik asitlerin organik türevleri gibi maddelerin, kalsiyum sulfat ve karbonat kristallerinin oluşumunda çok etkili oldukları bulunmuştur. Kristal büyüme üzerine safsızlıkların etkisi, kademe hızlarını azaltarak büyüme kademeleri arasında adsorpsiyon gerçekleştiğini ortaya çıkarmıştır. Belli durumlarda büyüme, kristal kafes içinde yer alan adsorplanmış yabancı moleküllerin önüne geçebilir. Yabancı moleküller tamamen büyüyen kristallerin yapısında yer aldığı zaman, çökme reaksiyonu safsızlık olmadığı durumlarda gözlenen hıza benzer bir hızda devam edebilir.

Yapılan araştırmalarda, bir çözücü içerisinde mükemmel bir kristal çözünmesi için, yüzeye dik olarak birim çukurlar oluşması gerektiği ileri sürülmüştür. Çözünme bölgelerinde katkı maddelerinin adsorpsiyonu, birim çukurların oluşumunu ve çözünme hızını azaltacaktır. Kristal çözelti arayüzeyinde önleyicilerin adsorpsiyonunun, hem kristal büyümede hem de çözünmede önemli bir rol oynadığı gösterilmiştir (Liu ve Nancollas, 1975).

Williams ve Harrop, sodyum poliakrilatın $BaSO_4$ parçacıkları üzerindeki adsorpsiyonu üzerine çalışmıştır. Seyreltik ve derişik çözeltilerin her ikisinin özellikleri ile adsorpsiyon karakteristikleri arasındaki ilişki bulunmuştur. Parçacık yığının genişliği, seyreltik ve derişik dağılımlar için sırayla bulanıklık veya viskozite ölçümleriyle görüntülenmiştir. Seyreltik çözeltiler için, elektrolit varlığında adsorpsiyonun genişliği, maksimum adsorplanan miktardan daha az olduğu zaman yığılma önlenir. E.S.R. (Elektron Spin Rezonansı) tekniği, bu şartlar altında polianyonların zincirler içinde adsorbe olduğunu ve elektrokinetik potansiyel yüksek olduğundan yük dengesinin daha ağır bastığını göstermiştir. Derişik çözeltiler için, aynı mekanizma etkilidir, bu kez kritik bir polimer konsantrasyonuna erişir, bu konsantrasyon seyreltik çözeltilerden daha büyüktür fakat maksimum adsorplanan miktardan daha azdır. Bu, çok uygun bir yük dağılımının sağladığı bir durumdur. Seyreltik ve derişik çözeltilerin her ikisi için de, elektrolit varlığındaki dengeye getirmek için polimer miktarı, adsorpsiyon izoterminin yüksek çekim bölgesinin sonunda adsorbe olan polimer miktarına yakındır. Bu şekilde adsorbe olan polimer, çözeltiden dışarıya doğru çıkıntılı halkalı ve kıvrımlı, daha genişlemiş bir şekle girer (Williams ve Harrop, 1984).

Denizde petrol yatağı katmanlarında bulunan pekçok tuzlu sular, yüksek konsantrasyonda alkali-toprak-metal iyonları (Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} ve Mg^{2+}) içerir. Petrol eldesinde, SO_4^{2-} içeren deniz suyu, basıncı korumak için depoya verilir. Sular kuyu bölgesine temas ettiğinde, boru

hattını tıkayan ve depoya zarar veren bir katı çökmesi olabilir. Deniz suyunun depoya verilmesinden önce ters osmoz ile deniz suyundaki sulfat konsantrasyonunu indirmek pahalı bir çözümdür. Bununla birlikte, daha ucuz bir alternatif, mineral kabuk oluşumunu önleyecek kimyasallar kullanmaktır veya çökmenin, bir problem yaratmayan kabuk oluşturmalarını sağlamaktır (Benton vd., 1993).

Sodyum tri- ve metafosfat gibi kimyasalların stronsiyum sulfatın kristal şeklini değiştirdiği ve bu kimyasalların kristal yüzeyine adsorbe edilmelerinde hassas oldukları yıllarca bilinir. Bu kristal şeklindeki değişimi açıklamak için önerilen mekanizma, adsorbe edilmiş moleküllerle aktif büyüme durumunun engellenmesidir. Aynı durum, bu sistemlerde görülen çekirdeklenmedeki azalmayı açıklamak için de kullanılır. Ayrıca, yapılan araştırmalarda kalsiyum karbonat üzerinde çalışılıp kristal kafes ve önleyici fosfat anyonları arasında bir benzerlik bulunmuş, önleyicilerin ve kristal yüzeylerin molekül sel yapıları arasında bir bağıntı olduğu sonucu çıkarılmıştır.

Petrol kuyularında görülen ve genelde baryum sulfat, stronsiyum sulfat ve kalsiyum karbonattan oluşan kabukların önlenmesi için kristal şeklini değiştiren ve çekirdeklenmeyi önleyen pek çok kimyasal madde kullanılmıştır. Bu kabuk önleyiciler genelde organik fosfonatlar ile sulfonlanmış fosfor, karboksil ve sulfon ilavesi yapılmış polimerlerden oluşur. Yapılan çalışmaların sonucunda, kabuk önlemenin iki önemli mekanizması önerilmiştir: birincisi, yüzey adsorpsiyon mekanizmasına göre büyümenin tamamiyle engellenebilmesi için yüzey alanının çok küçük bir bölümünün örneğin %5'lik bir kısmının adsorplanan malzeme tarafından kaplanması gerektiği sonucuna varılmıştır. İkincisi, polimer moleküllerinin kabuk iyonlarını bir küme içine kenetleyen "çekirdeklenme merkezi" olarak rol oynayabileceği önerilmiştir. Bu proses, kabuk iyonlarının etkili bir şekilde çözeltiden ayrılmasıyla çözeltinin aşırı doygunluğunu azaltır (Benton vd., 1993).

5. KATKI MADDELERİNİN BARYUM SULFAT KRİSTALİZASYONUNA ETKİSİ

Petrol endüstrisinde, kalsiyum sulfatın kabuk probleminden başka, baryum sulfatın tortulanması hala en büyük problemlerden biridir. Baryum sulfatın inert karakterde olması, giderilmesi için kullanılan kimyasal metodları zorlaştırır. Yapılan çalışmalarda çekirdeklenme ve kristal büyüme reaksiyonları için elde edilen reaksiyon dereceleri 1 ile 4 arasında değişmektedir. Baryum sulfatın çökmesi için varılan sonuçlar ve teoriler, bu alanda baryum sulfatın çökmesinin önceden tam bir şekilde bilinmesinin imkansız olduğunu göstermiştir. Kendi kendine çökme deneylerinin sonuçlarını açıklamada termodinamik bağıntıların kullanılması; belirli bir miktardaki baryum sulfatın ne kadar zamanda çökeceği ve kristallerin, petrol sahası şartlarında nasıl ve nerede çekirdeklenecekleri ve büyüyecekleri hakkındaki önemli kinetik eşitlikleri açıklayamaz (Liu ve Nancollas, 1975).

Baryum sulfatın çözünmesi ve kristal büyümesi hakkındaki kinetik çalışmalar, analitik kimya uygulamaları ve petrol endüstrisinde önemlidir. Daha önceki çalışmalar, kristal büyümesi ve çözünme reaksiyonlarının her ikisinin de yüzey kontrollü olduklarını göstermiştir ve baryum sulfatın kabuk oluşumunu engelleyici maddelerin bulunması büyük önem taşımaktadır. Üzerlerinde çok çalışılan kalsiyum sulfat ve kalsiyum karbonat kristal oluşumunun tersine baryum sulfatın kristalizasyonunda safsızlıkların etkisi ile ilgili elde edilebilir veriler çok sınırlıdır.

Son günlerde yapılan kendi kendine çökme araştırmaları, polielektrolitlerin ve fosfonat türevleri gibi önleyicilerin baryum sulfat kristal büyümesini etkileyebileceğini göstermektedir. Tek zorluk, çalışmaları sonuçlandırmak değildir, diğer bir zorluk, katkı maddelerinin etkisini ve yararlılığını karşılaştırmanın imkansızlığıdır. Buna ek olarak, kendi kendine çökme çalışmaları petrol mühendisliğinin konusu olan daha aşırı doymun olan çözeltiler üzerine yapılmıştır ve bu şartlar altında, aşırı doymunluk derecesi ve akışkan dinamikleri çökme hızını belirlemede önemli bir rol oynayacaktır. Önleyicilerin etkilerinin kantitatif karşılaştırmaları aşılana kristal büyüme deneylerinden elde edilen sonuçların temelinden elde edilebilir (Liu ve Nancollas, 1975).

Polifosfinoakrilatlar gibi katkı maddeleri, petrol eldesinde önemli bir problem olan baryum sulfat kabuk oluşumunun önlenmesi için kristal büyüme önleyiciler olarak kullanılır. Önleyiciler ppm değerinde karıştırıldığı anda etkilerini gösterdikleri için büyümede gözlenen gecikmeler, kristal yüzeyindeki seçimli adsorpsiyon ile saptanır. Daha çok fosfonatlar gibi

küçük büyüme önleyicileri için, en aktif büyüme durumlarında seçimli adsorpsiyonun olduğu kabul edilmektedir (Leeden ve Rosmalen, 1989).

Önleyici olarak kullanılan polielektrolitlerin ise, kristal yüzeyi üzerinde rastgele pozisyonlarda adsorbe edildiği düşünülmektedir. Eğer polielektrolitler, kristal yüzeyi üzerinde yassı bir şekilde adsorbe edilmişler, etkili bir büyüme geciktirmesi, düşük konsantrasyonlarda gerçekleşir. Eğer, ayrıca, adsorbe olmuş zincirler pek çok halka ve uç içeriyorsa büyüme daha kolay geciktirilecektir. Polielektrolitlerin adsorpsiyonunu tanımlamak için çok az teorik çalışma yapılmıştır. Son zamanlarda yapılan çalışmalar, polimer adsorpsiyonu için kafes teorileri, elektriksel serbest enerjiden yardım alarak polielektrolitler için genişletilmiştir. Bu yeni modeller, düşük konsantrasyonlarda yüklü polielektrolitlerin yassı şekilde adsorpsiyonunu tahmin eder.

Yüzeye uygunluğundan başka, polielektrolitlerin molekül ağırlığı önemli bir parametre olarak görülmektedir. Adsorpsiyonun gerçekleşmesi için, minimum bir bağlanma olasılık sayıları elde edilmelidir. Yapılan çalışmalar, tuzlu sularda kabuk önlemesi uygulandığında, 1000'in altındaki bir molekül ağırlığında, polikarboksilatlar için önleme etkisinde şiddetli bir azalış olduğunu gözlemişlerdir. Aynı eğilimi 3500'ün üzerindeki molekül ağırlığı değerlerinde gözlemişlerdir. Zincir uzunluğunun artmasıyla bağlanma olasılıkları arttığı için bu açıklanması zor bir durumdur. ESR (Elektron Spin Rezonansı) ölçümleri ile, 100.000 molekül ağırlığındaki polielektrolitlerin bile yüzey üzerinde yassı bir şekilde adsorbe olabileceği gösterilmiştir (Leeden ve Rosmalen, 1989).

Benton ve arkadaşları, yüksek Ba^{2+} konsantrasyonunda ve düşük pH'larda, baryum sulfatın fosfonat kökenli maddelerle çökmesinin kontrolünü ve önlenmesini araştırmıştır. Çözeltide Ca^{2+} iyonları yoksa, önleme az miktarda olur ya da hiç olmaz, bu, kalsiyum fosfonat komplekslerinin aktif önleyiciler olduğunu göstermiştir. Ayrıca engelleyici maddeler klasik kristal büyüme önleme mekanizmasının yanında ve çekirdeklenmeyi başlatıcı olarak da rol oynayabilirler. Bu, çözeltilerden kabuk oluşturan iyonların azalmasını sağlayan ek bir kabuk önleme mekanizması gerektirmiştir. Benton ve arkadaşları, dinamik saçınım aleti (dynamic light scattering) kullanarak, kısmi ve tamamen önlenmiş baryum sulfat kabuk sistemlerinde 1-10 nm mikrokristallerin varlığını göstermişlerdir (Benton vd., 1993).

Büyüme ve çözünme reaksiyonları için elde edilen kinetik veriler, bağıl aşırı doyumluk ve alt doyumluk gözlemlenerek, ikinci dereceden denklemler ile açıklanmıştır. Büyüme hızının relatif aşırı doyumluğun ikinci dereceden fonksiyonu olması, yüzey kontrollü büyüme mekanizması olduğunu göstermektedir. Rızkalla, sodyum tripolifosfat ve çeşitli organik fosfonatların büyüme kinetikleri üzerine etkisini farklı katkı maddeleri konsantrasyonlarında çalışmıştır. Bu katkı maddelerinin geciktirme etkisi, aktif durumdaki bir metal iyonunun kenetlenmesi ve bir fosfonat/sulfat yer değişimi boyunca yüzeye adsorpsiyonu ile açıklanmıştır. Aksine, kromat ve demir siyanür anyonları gibi katkı maddelerinin düşük konsantrasyon seviyelerinde büyüme hızını belirgin bir şekilde artırdığı gözlenmiştir. Bu etki dinamik adsorpsiyon/desorpsiyon mekanizmasına göre açıklanmıştır (Rızkalla, 1982).

Organik fosfonatlar, diğer taraftan, yapısal olarak poliaminokarboksilatlarla benzerler ve kuvvetli kenetleyiciler gibi rol oynarlar. Ayrıca, bunların avantajları, inorganik katılara adsorbe olabilmeleridir. Düşünülen model, polifosfonat molekülü parçacık yüzeyine yaklaşırken anyonların arka tabakada serbest bırakılmasına ve adsorpsiyon yapılarının bir fosfonat/ anyon değişim mekanizmasının arasından bağlanmasına neden olduğudur (Rızkalla, 1982).

5.1 Katkı Maddelerinin Baryum Sulfat Kristalizasyonuna Etkisi Üzerine Yapılan Çalışmalar

Liu ve Nancollas, katkı maddeleri varlığında baryum sulfatın kristal büyümesi ve çözünmesini araştırmıştır. 25°C'de, iletkenlik ölçerek trietilen diamin tetra(metilen fosfonik) asit (TENTMP), sodyum tetrametafosfat ve sodyum tripolifosfat varlığında baryum sulfatın kristalizasyonu ve çözünmesi üzerine çalışmışlardır. TENTMP, sodyum tetrametafosfat ve sodyum tripolifosfat çözeltileri varlığındaki büyüme deneylerinde hız, zamana karşı iletkenlik değerleri ölçülerek bulunmuştur. Elde edilen büyüme eğrilerinde başlangıçta hızlı bir düşüş görülmüş ve daha sonra reaksiyon relatif aşırı doyumluğun karesi ile orantılı olarak devam etmiştir. Bu bağıntı aşağıdaki gibi verilmiştir:

$$-dm / dt = k_e s (m-m_0)^2 \quad (5.1)$$

m iyon konsantrasyonunu gösterir ($=[\text{Ba}^{2+}]=[\text{SO}_4^{2-}]$), m_0 son denge konsantrasyonudur, s eklenen kristal çekirdeklerinin birim hacmindeki aktif grup sayısıdır ve k_e büyüme prosesi için hız sabitidir.

Katkı maddelerinin önleme derecesindeki farklılıklar, spesifik adsorpsiyonlarına ve baryum sulfat kristallerinin yüzeyindeki moleküllerin yönelmesine bağlı olabilir.

Doygun olmayan çözeltilerde baryum sulfat çözünmesi, kristal büyümedekine benzer bir ikinci dereceden denklem ile ifade edilmiştir:

$$dm / dt = k_d s (m - m_0)^2 \quad (5.2)$$

burada k_d çözünme hız sabitidir. (2) nolu eşitliğe benzer bir eşitlik, kurşun sulfat, baryum sulfat ve stronsiyum sulfatın çözünmesi için de başarıyla kullanılmıştır. Benzer ikinci dereceden hız eşitlikleri olmalarına rağmen, büyüme ve çözünme için ele geçen tüm hız sabitlerinde farklılık vardır.

Sonuç olarak, kristallerin yüzeyinde adsorbe olan miktar, kararlı bir hale ulaşacak ve çözünme reaksiyonu (5.2) nolu eşitlikte verilen bir hızda devam edecektir.

Bu bilgiler doğrultusunda Liu ve Nancollas, tüm katkı maddeleri için kristal büyümesi ve çözünmenin her ikisi için de önleyici olarak bağlı tesirlilik sırasının; sodyum tripolifosfat > sodyum tetrametafosfat > TENTMP şeklinde olduğunu bulmuştur. Üç katkı maddesi kullanılarak yapılan çalışmalar sonucunda, TENTMP'nin çökme hızında en az etkiye sahip olduğu görülmüştür (Liu ve Nancollas, 1975).

Leeden ve Rosmalen, iki sıcaklık ve pH değerinde, çekirdeklenme ve büyüme boyunca, $BaSO_4$ kristallerinin oluşmasında, bifosfonatın boyut ve şekil üzerindeki etkisini araştırmıştır. Ayrıca kristallerin elektrokinetik potansiyellerini üç ayrı pH değerinde belirlemişlerdir. Pekçok uygun fosfonat grubu arasından önleyici olarak HEDP (hidroksietilen-1, 1-difosfonik asit) seçilmiştir ve baryum sulfat kristallerinin çekirdeklenmesi ve büyümesi boyunca bu maddenin etkisi araştırılmıştır. Baryum sulfat bu konudaki çalışmalar için uygun bir modeldir. Bunun nedeni ise denizdeki petrol kuyularında oluşan ve büyük probleme yol açan bir madde olmasıdır. Kristalizasyon proseslerindeki büyüme deneylerinde HEDP'nin asılı $BaSO_4$ kristallerinin büyüme hızını azalttığı çalışmalarda gözlenmiştir. $BaSO_4$ kristallerinin topaklanması veya dağılması üzerine HEDP'nin etkisi hakkında hiçbir bilgi elde edilememiştir (Leeden ve Rosmalen, 1984).

Leeden ve Rosmalen, BaSO₄'ün çekirdeklenme ve büyüme deneylerini, hem saf olarak hem de HEDP varlığında, 25°C ve 73°C'de, 2 ve 7 pH değerlerinde gerçekleştirmiştir. BaSO₄ kristallerinin HEDP olmadan ve HEDP varlığındaki elektrokinetik potansiyelleri; parçacık hareketleri veya kristallerin akış potansiyelleri ölçülerek belirlenmiştir. BaCl₂ ve H₂SO₄'den, HEDP'li ve HEDP'siz doymuş bir BaSO₄ çözeltisi hazırlanmış, azot basıncıyla gözenekli bir tıpa içinden geçirilmiştir.

pH 2 ve 25°C'de yapılan çalışmalarda, mercek şeklinde, biraz topaklanmış kristaller oluşmuştur. 2x10⁻⁴ M HEDP varlığında işlemin tekrarlanması, topaklanmayı arttırmış, küçük disk şeklindeki kristaller oluşmuştur. Bu topaklanmaya rağmen, parçacık boyut ölçümlerinde boş ile arasında hiçbir fark göstermemiştir. Bu, küçük boyuttaki topaklanmış kristallerin parçacık boyutunun katkı maddesi olmadığında elde edilen tek kristallere benzediği anlamına gelir.

pH 2 ve 73°C'de yapılan çalışmada, düzgün şekilli yığın halinde kristaller oluşmuştur. Hiçbir topaklanma gözlenmemiş fakat dikkat çekecek şekilde bu sıcaklıkta 25°C'de elde edilenlerden daha büyük kristaller oluşmuştur. 2x10⁻⁴ M HEDP varlığında kristaller geliştiği zaman, daha çok oluşan dört kristal topaklanmıştır. Bu dört kristal paralel pozisyonda dokunmuş şekilde dizilmişlerdir. Parçacık boyut dağılımında hiçbir değişim gözlenmemiştir.

pH 7 ve 25°C'de, pH 2 ve 25°C'de oluşan kristaller ile aynı boyutta mercek şeklinde kristallerin oluştuğu farkedilmiştir. Bu kristaller, aynı zamanda daha fazla topaklanmıştır ve artan bir parçacık boyutu gözlenmiştir. 2x10⁻⁴ M HEDP'nin eklenmesi, çok sayıda küçük zayıf şekilli yuvarlak kristallerin bol miktarda topaklanmasını sağlamıştır. Bu kuvvetli kristal topaklanmasına rağmen ölçülen parçacık boyutu boş haldekine uymuştur.

pH 7 ve 73°C'de ise, yığın halinde kristaller ve yüzleri kısmi olmuş mercekler oluşmuştur. Kristaller hafifçe topaklanmıştır ve pH 7 ve 25°C'dekinden biraz daha küçük olduğu gözlenmiştir. pH 7 ve 25°C'de oluşan parçacıkların, 25°C'de artan topaklanmaya bağlı olarak, bu pH 7'de ve 73°C'de oluşan parçacıklardan biraz daha büyük olduğu görülmüştür. 2x10⁻⁴ M HEDP varlığında çekirdeklenme ve büyüme, zayıf şekilli yuvarlak kristallerin oluşumu ile sonuçlanmış fakat bu kristaller sadece az topaklanmış ve pH 7 ve 25°C'deki HEDP varlığında oluşan kristallerden daha büyük şekillenmiştir.

Sonuç olarak, HEDP , BaSO₄ kristallerinin yığılmasına neden olmuş fakat bu durum sadece çekirdeklenme boyunca meydana gelmiştir. Azalan sıcaklık ve daha düşük pH değerlerinde, HEDP'nin adsorpsiyonundaki bir azalmadan dolayı yığılma eğilimi azalmıştır. Düşük pH değerlerinde fosfonat gruplarının ayrışması azaldığı için HEDP'nin etkisi azalır. Her ne kadar yığılmada oluşan parçacıklar katkı maddesiz elde edilen parçacıklarla aynı boyuta sahip olsalar da, HEDP ilavesi, kristal boyutunun küçülmesine de yol açmıştır. HEDP'li ve HEDP'siz her iki durumda da artan bir çözünürlükten sonra artan sıcaklık ve düşük pH değerlerinde elde edilen kristaller daha büyük olmuştur (Leeden ve Rosmalen, 1984).

Leeden ve Rosmalen bir başka çalışmalarında, polifosfinoakrilatların molekül ağırlığının BaSO₄ büyümesini geciktirmesindeki performansları üzerine etkisini araştırmışlardır Bir fosfonat grubu ile sonlanmış üç polifosfinoakrilat ve bir poliakrilatın baryum sulfatın büyümesi üzerine geciktirme etkisi; yapıları, molekül ağırlığı dağılımları ve adsorpsiyon davranışları ile ilişkilidir. Polifosfinoakrilatlar için önleme etkisi, ortalama molekül ağırlığındaki artış ve adsorpsiyon seviyesindeki artışa neden olur. Fosfonat grubu ile sonlanmış poliakrilat en yüksek adsorpsiyon seviyesini sağlamasına rağmen önleyici özelliğinin orta seviyede olduğu gözlenmiştir. Bu bileşim sadece uygun bir önleyici olarak görülür. Adsorpsiyondan önce ve sonra yapılan GPC (Gel Permeation Chromatography- Jel Geçirgenlik Kromatografisi) ölçümleri, bütün test edilen örneklerde yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin seçimli olarak adsorplandığını göstermiştir (Leeden ve Rosmalen, 1989).

Leeden ve Rosmalen, farklı molekül ağırlıklı üç polifosfinoakrilat ve aynı aralıkta molekül ağırlığına sahip olan bir fosfonat grubu ile sonlanmış bir poliakrilatın etkisini incelemiştir.

PPAA-1 (polifosfinoakrilat-1), PPAA-2 (polifosfinoakrilat-2), PPAA-3 (polifosfinoakrilat-3) ve PAA-P (bir fosfonat grubu ile sonlanmış poliakrilat) kimyasalları kullanılmış; test edilmiş bileşimlerin ağırlık ortalamalı molekül ağırlıkları, GPC ile saptanmıştır. Zamana karşı cevap veren bir dedektöründen ve molekül ağırlığı kalibrasyon eğrisinden, ağırlık fraksiyon dağılımı ve ortalama molekül ağırlığı her bir bileşim için hesaplanmıştır. Bu ölçümler, bileşimlerin ağırlık ortalamalı molekül ağırlıklarını şu şekilde ortaya çıkarmıştır:

PPAA-1 (M_n=1103), PPAA-2 (M_n=2608), PPAA-3 (M_n=4722) ve PAA-P (M_n=3638). Tüm bileşimler oldukça geniş bir molekül ağırlık dağılımı göstermiştir.

Leeden ve Rosmalen'in yaptıkları çalışmada, dört ayrı bileşimdeki polimerin büyüme geciktirme etkileri test edilmiştir. Bu büyüme deneyleri $25.00 \pm 0.01^\circ\text{C}$ ve $\text{pH} = 5.0 \pm 0.01$ ve %460 başlangıç aşırı doygunluğunda yapılmıştır. Kullanılan önleyici konsantrasyonu 0.1 ppm'dir. Bu test edilen dört bileşimdeki önleyiciler ile önleyici içermeyen boş çözeltinin sonuçları karşılaştırılmıştır. İncelenen büyüme koşullarında PPAA-3'ün en iyi kristalizasyon önleyicisi olduğu gözlenmiştir. Bu polimer varlığında BaSO_4 büyüme hızı hemen hemen sıfıra düşmüştür. Tüm polimerler önleme etkisi sergilemiştir. Büyümeyi geciktirmede en az etkisi olan PPAA-1'dir. Tesirliliğin sırası şu şekilde gösterilebilir:

PPAA-3 > PPAA-2 > PAA-P > PPAA-1

Yapısal benzerlik gösteren bu üç polifosfinoakrilatın etkinliği, molekül ağırlık değerine uyar: en yüksek molekül ağırlığı, en iyi büyüme geciktirme performansı göstermiştir. PAA-P; PPAA-2 ile karşılaştırıldığında daha yüksek molekül ağırlığı olmasına rağmen, PPAA-2'den az önleme etkisine sahiptir, burada fosfonat grubu ile sonlanmış polimerin beklenmeyen olumsuz bir etkisi gözlenmiştir (Leeden ve Rosmalen, 1989).

Benton ve arkadaşları, Ba^{2+} ve SO_4^{2-} içeren tuz çözeltilerini 95°C 'de hızlı karıştırarak, baryum sulfatın kristal şeklinin oluşumunu araştırmıştır ve çöken K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} ve Sr^{2+} iyonlarının, aşırı doygunluk oranının ve baryumun sulfata karışma oranının kristal morfoloji üzerindeki etkisi çalışılmıştır. En çok vurgulanan; kristalin morfolojik değişimlerinin, aşırı doygunluk ve karışma oranlarının değişmesi ile azaldığıdır. Yabancı iyonlar karışık etkiler yaratmıştır. Düşük aşırı doygunluklarda (homojen çekirdeklenme rejimi içinde) eşkenar paralel yüzlü kristal şekli oluşurken; yüksek aşırı doygunluklarda, sekiz uçlu yıldıza benzer kristaller oluşmuştur. Tüm çökenler tek kristaller olmuştur (Benton vd., 1993).

Benton ve arkadaşları, deneysel çalışmalarında statik kabuk testleri yapmıştır. Bu testlerde, başlı başına katyon parçalarının baryum sulfat morfolojisi üzerine etkisi araştırılmak üzere tuzlu su çözeltileri hazırlamışlardır. Katyon parçalarının ve katyon parçaları olmadığı durumda çözelti bileşiminin kristal morfoloji üzerine etkisini belirlemek için Tarama Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Çözelti bileşiminde, morfoloji yaklaşık olarak, sekiz uçlu bir yıldız ve yelpaze şeklindedir. Yıldızın bu noktaları bazen kristal merkezinden yıldızın merkezine doğru ve kollardan daha kısa bir uzunlukta büyüdüğü görülmüştür. Aşırı doygunluğun daha düşük derecelerinde elde edilen kristaller romboedraldir. Romboedralin

arayüzeyleri ve yıldızların uçları arasındaki kanatların eşit olması, her iki durumda da aynı büyüme yüzlerinin aktif olduğunu göstermiştir.

Çökme sistemlerinde aşırı doygunluk ve Ba:SO₄ oranının kristal şeklinin kontrolünde önemli faktörler olduğu ortaya çıkmıştır. Kristallerin yıldız-şekilli morfolojisinin; Mg, K, Ca ve Sr'in varlığında oluşmadığı ve Ba²⁺/SO₄²⁻ iyonları oranı ile kontrol edildiği gözlenmiştir.

Mg ve Sr'nin kristal morfoloji üzerinde etkisi azdır fakat kristallerin plaka şeklinde büyümesine sebep olur. K'nın varlığı kristal morfoloji üzerinde küçük gözlemlenebilir etkiye sahiptir.

Bu sistemde yüzey iyon dağılımı ile ilgili birkaç anlam geliştirilebilir. Başlangıç olarak kristal, saf BaSO₄ olarak büyüyecektir. Büyüme prosesleri devam ederken, Sr ve Ca iyonlarının kristal çevresindeki relatif konsantrasyonları artacaktır. Büyüme proseslerinin daha ileri adımlarında kristal büyüme hızı yavaşladığı zaman, çözelti şartları artık onların yapılarından sorumlu olduğu için, kafeste yer alan Sr ve Ca iyon potansiyeli artar. İyonlar, bununla birlikte, yüzey bölgesine geçeceklerdir. Difüzyonla çözelti hacminden kristal yüzeyine varan yabancı iyonlar bu şartlar altında yapıda yer alabilirler. Bu tüm proses, merkezde baryumca zengin fakat maksimuma doğru artan kalsiyum ve stronsiyum konsantrasyonlarındaki kristal ile sonuçlanacaktır.

Benton'a göre, kristal büyümeyi etkileyen maddelerin varlığında da, bahsedilen morfolojik değişimler gözlenmelidir. Örneğin, belli polimerler varlığında, pH 6'da milimetre uzunluğunda iğnelerin oluşumu ve pH 5'te kırık şekilli oyuk konilerin oluşumu gözlenmiştir. Aksine, baryum sulfat kabuk önleyicileri olarak ayarlanmış fosfonat kökenli moleküller; yassı sferoidler ve değişmemiş kristallerden 15-20 kat daha küçük çok kıvrımlı yıldız şeklinde kristaller oluşturmuştur. Bu parçacıklar nanometre ölçeğinde gözenekli bulunmuştur (Benton vd., 1993).

Williams ve Harrop, sodyum poliakrilatin seyreltik ve derişik BaSO₄ çözeltilerinin özellikleri üzerine etkisini araştırmışlardır ve böylece bu katkı maddesinin BaSO₄ parçacıkları üzerine adsorpsiyonunu çalışmışlardır (Williams ve Harrop, 1984).

Williams ve Harrop'ın yaptığı çalışmanın amacı, sodyum poliakrilatin BaSO₄ kristalleri üzerine adsorpsiyonunu çalışmak ve seyreltik ve derişik çözelti özellikleri ile adsorpsiyon karakteristikleri arasındaki ilişkiyi bulmaktır.

Bu çalışmadan şu sonuçlar elde edilmiştir; adsorbe olan polimerlerin artmasıyla parçacıkların üzerindeki ortalama yük artmış, düzensiz şekilli kristaller için kısmen bu artan yük tüm yüzey üzerinde düzgün dağılmamıştır. Polimerlerin adsorpsiyonu, özellikle büyük olanları, küçük parçalarını terkederek daha az bir yükü gerçekleştirmiştir. Büyük molekül ağırlıklı polimerlerin adsorpsiyonunun kısıtlı bölgelerde olması, bazı kristal yüzeylerinin polimerlerle kaplanmaması ve yüzey yükünün azalmasına neden olur (Williams ve Harrop, 1984).

Gardner ve Nancollas, baryum sulfatın büyüme kinetiği üzerine çalışan diğer araştırmacılardandır. Baryum sulfatın çekirdeklenme kristalizasyonu ve çözünürlüğü, 0.1-1.0 M iyonik mukavemetlerdeki sulu sodyum klorür çözeltilerinde yüksek sıcaklıklarda (105-150°C'de) çalışılmıştır. Büyüme hızı aşırı doygunluğun karesi ile orantılı bulunmuştur. Baryum sulfat kristallerinin oluşumu yüzey reaksiyonu ile kontrol edilir ve katı-sıvı ara yüzeyindeki akışkan dinamiklerinden bağımsızdır. 25-125°C sıcaklık aralığının üzerinde, büyüme için aktivasyon enerjisi $33.5 \pm 4.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ dir. Diğer bir çalışmada stronsiyum iyonlarının etkisi çalışılmış, doğal tuzlu çözeltilerde bulunanlara benzer konsantrasyonlarda eklenen stronsiyum iyonlarının, reaksiyon hızını düşürdüğü ve kristal fazının çözünürlüğünü azalttığı gözlenmiştir. Fosfonatlar varlığında ise, 125°C'de ölçülen büyüme hızında önemli düşüş olmuştur, bu durum; fosfonatların, petrol ve jeotermal tuzlu sularda etkili baryum sulfat kabuk önleyiciler olduğunu göstermiştir (Gardner ve Nancollas, 1983).

Gardner ve Nancollas ayrıca baryum sulfat kristalizasyonunu, nitrilotrimetilenfosfonat (NTMP) varlığında 125°C'de 0.2 M sodyum klorür çözeltilerinde çalışmışlardır. Çalışmalar sonucunda, kristalizasyon prosesinin 2.0×10^{-7} M gibi az bir önleyici konsantrasyonunda belirgin bir şekilde azaldığı görülmüştür. Bu önleyici seviyede, relatif aşırı doygunluk, σ , hâlâ 0.14 değerinde kalırken (başlangıç $\sigma = 0.70$), 20 saat sonra büyüme hızı aslında sıfırdır. Daha yüksek önleyici konsantrasyonlarda, reaksiyonun yalnızca 3.saatinden sonra, $\sigma = 0.51$ 'e kadar düşerken hız sıfıra düşmüştür. NTMP varlığında büyüyen baryum sulfat kristallerinin morfolojisi incelendiğinde yüzeylerin ve kenarların eğriliğinin, 125°C'deki NTMP'siz baryum sulfatın büyüme kinetikleri için bulunan yapıdan biraz daha büyük olduğu görülmüştür (Gardner ve Nancollas, 1983).

Rızkalla tarafından, 298 K'de stokiometrik ve stokiometrik olmayan konsantrasyonlarda, değişik iyonlar içeren aşırı doygun çözeltilerde, iyonik iletkenlikte meydana gelen değişim takip edilerek baryum sulfatın kristalizasyon kinetiği çalışılmıştır. Çeşitli fosfonatlar ve

fosfatların çökmeyi geciktirme veya önleme yeteneklerindeki farklılıklar, baryum iyonu ile kompleks oluşturmasına bakılarak incelenebilir (Rızkalla, 1982).

Rızkalla; ENTMP (Etilen diamin tetra(metilen fosfonik) asit), DETPMP (Dietilen triamin penta(metilen fosfonik) asit), HEDP (hidroksietilen-1, 1-difosfonik asit), STP (sodyum tripolifosfat), TENTMP (Trimetilen diamin tetra(metilen fosfonik) asit) reaktiflerini kullanmıştır. Çalışmalar sonucunda, belli bir seviyedeki katkı maddesi konsantrasyonundaki geciktirme sırasının şu şekilde olduğunu belirlemiştir:

DETPMP > STP > HEDP > ENTMP > TENTMP

Sonuç olarak, komşu yapılarda katyonların ve anyonların hidrojen bağının aynı eşzamanlı koordinasyonunu sağlayabilen katkı maddelerinin, HEDP'de olduğu gibi daha iyi önleyici olarak davranabildiği bulunmuştur (Rızkalla, 1982).

Leeden, Kashchiev ve Rosmalen'in birlikte yaptığı bir başka çalışmanın amacı, polimaleik asit-polivinil sulfonik asit kopolimeri (PMA-PVS) katkı maddelerinin olması ve olmaması durumlarında aşılana ve aşılana olmayan baryum sulfatın çökmesini incelemektir. Yaptıkları deneysel çalışmalarda, çözeltide PMA-PVS katkı maddelerinin olması ve olmaması durumunda $BaSO_4$ 'ün aşılana ve aşılana olmayan çökmesi için gecikme süreleri ölçülmüştür. Bu çalışmalarını yaparken son zamanlarda türemiş ifadelerle başvurmuşlardır. Bu katkı maddeleri, $BaSO_4$ için büyüme önleyici olarak etki göstermiştir. Bununla birlikte bunların çekirdeklenme üzerine etkisi bilinmemektedir. Elektron mikroskop taraması gözlemleri, çekirdeklerin maksimum yarıçapının $0.5\mu m$ civarında olduğunu göstermiştir. Çökmüş $BaSO_4$ hacmine açık bir şekilde bağlı olan çözelti iletkenliğinde değişme verilerinden gecikme zamanları belirlenmiştir. Çözelti iletkenliğinde düşüşün başladığı zaman gecikme süresi olarak alınmıştır (Leeden, Kashchiev ve Rosmalen, 1992).

Leeden ve diğerlerinin gecikme süresi belirleme çalışmalarında, beklendiği gibi, aşılana olmayan çökmedeki gecikme zamanı aşılana çökmedekinden daha uzundur. Çökmeden sonra katkı maddesi olmayan çözeltilerden alınan numunelerin SEM görüntüleri, aşılana çökme durumunda daha geniş kristaller olduğunu, küçük kristallerin hemen hemen hiç olmadığını göstermiştir. Bu aşılama ile çökme sırasında birincil çekirdeklenmenin ihmal edilebileceğini gösterir.

PMA-PVS'nin büyüme geciktirici olarak performansından dolayı, aşı eklenmesinden sonra veya aşılınmayan çökmede çekirdeklenme başladıktan sonra aşırı doygunluk çok yavaşça azalır. Bu, gecikme zamanlarının düşük aşırı doygunluklarda tam olarak belirlenmesini zorlaştırır.

Leeden , Kashchiev ve Rosmalen'in araştırmaları ve deneyleri sonrasında vardıkları sonuç, kullandıkları bu katkı maddelerinin büyümenin önlenmesine ve çekirdeklenmenin başlamasına neden olduğudur. Aynı zamanda PMA-PVS varlığında BaSO₄ çekirdeklenmesi aslında katkı maddesi olmaması durumundakiyle aynı yüzey enerjiyle tanımlanabilir (Leeden, Kashchiev ve Rosmalen, 1992).

Hennessy ve Graham, kalsiyumun baryum sulfat ile birlikte kristalleşmesinde katkı maddelerinin etkisini incelemiş ve iki değerlikli katyonların ve kabuk önleyicilerin; kafes parametreleri, kristal boyutu ve baryum sulfat morfolojisi üzerine etkisini araştırmak için bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Magnezyum, dietilen triamin penta(metilen fosfonik) asit (DETPMP) ve fosfino polikarboksilik asit (PPCA) katkı maddelerini kullanmıştır. Sodyum sulfat içeren deniz suyu çözeltisine; farklı oranlarda baryum klorür, kalsiyum ve magnezyum içeren tuzlu sular oluşturularak ilave edilmiştir (Hennessy ve Graham, 2002).

Kalsiyum ve 4 ppm DETPMP'nin her ikisinin de varolduğu durumda, kafes parametrelerindeki azalmayla uyumlu bir şekilde kristaldeki kalsiyum miktarı artmıştır.

Kalsiyum ve PPCA'nın varlığında, bu etki daha fazla artmış ve %17 gibi büyük bir kalsiyum değişimi gözlenmiştir.

Deniz suyu tuzlu çözeltisine magnezyumun eklenmesi baryum sulfatın kafes ölçülerini artırmıştır. Önleyici olduğu durumda da, birim hücre parametreleri yüksek olmuştur.

Reaksiyon karışımında kalsiyum, magnezyum ve önleyici varolduğu zaman, birim hücre parametreleri büyük ölçüde azalmıştır. Bu durumda, birim hücre parametreleri, sadece kalsiyumun varlığında gözlenenin aşağısında uzak bir değere azaldı. Bu yüzden magnezyum kalsiyum ile birlikte olduğu zaman büyük bir etki ortaya koyduğu anlaşıldı.

Magnezyum, kalsiyum ve DETPMP varlığında, yüksek deniz suyu oranları için, kalsiyumun kafeste birleşme miktarı artmıştır. PPCA ani bir artışa neden oldu; hiç magnezyum olmadığında kalsiyum birleşmesi hemen yükselmiştir.

Reaksiyon karışımında kalsiyumun varlığı, kalsiyumun baryum sulfat ile birlikte çökmesine neden olmuştur. Bu, kafes parametrelerini azaltma etkisi yapmıştır. Bu sonuç, birim hücre parametrelerinin, yabancı iyon ekleme derecesi ile lineer olarak değişmesi gerektiğini bildiren Vegard Kanununa uymuştur. Kalsiyum olmadığında, bir önleyici varsa, bu durum, kullanılan önleyiciye bağlı olmaksızın baryum sulfatın kafes parametrelerinde azaltma etkisi yapmıştır.

Mineral baryum sulfat, kristal kafes içindeki baryum iyonları için %6 kalsiyum değişimi sağlayabilir. Kabuğu önlenmiş bir çözelti içindeki magnezyum ve kalsiyum iyonlarının varlığının, basit kabuk önleyicilerin performansını oldukça etkileyebileceği görülmüş ve Hennessy tarafından yapılan çalışmada, oluşmuş baryum sulfat kristalinin birim hücresinde değişimler olup olmadığı belirlenmiştir. Hennessy ve Graham'a göre, magnezyum iyonlarının ve ticari kabuk önleyicilerin çok düşük düzeylerde eklenmesi büyük miktarda kalsiyum birleşmesini artırabilmiştir.

Çökeltideki kalsiyum miktarı ile hesaplanmış birim hücre parametreleri arasında Vegard Kanununun geçerli olduğunun bulunması katı çözeltinin oluştuğunu göstermiştir. Reaksiyon karışımındaki magnezyum, baryum sulfatın birim hücre parametrelerini artırmış ve çözeltide magnezyum ve kalsiyumun aynı anda bulunması birleşen kalsiyum seviyesini artırmıştır. Katkı maddelerinin cinsi ve konsantrasyonunun, kristallerin boyutu ve morfolojisi üzerinde geniş bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Başlangıç çözeltisinde kalsiyumun varoluşu dallanmış morfolojiye neden olmuştur. Reaksiyon karışımındaki deniz suyu iyonlarının oluşturulan tuzlu su iyonlarına oranı da bir etkide bulunmuştur.

Yapılan deneyler sonucunda şu şekilde morfolojik etkiler saptanmıştır: Oluşturulan tuzlu suda kalsiyum varlığında, dallanmış kristaller oluşmuştur. Düşük deniz suyu oranlarında kalsiyum varlığında baryum sulfatın oluşumu için, kristaller bir kümede toplanmış ve yüksek deniz suyu oranlarında, pek çok hatalı dallanmalar oluşmuştur. Kristalizasyon engelleyicilerin eklenmesi özellikle yüksek deniz suyu oranlarında kristal boyutunu artırmıştır. Baryum sulfat magnezyum varlığında oluştuğunda, kristallerin dallanmış şekle sahip olduğu gözlenmiştir. Bunların baryum sulfat kristallerinden daha büyük olduğu gözlenmiş fakat deniz suyu oranı arttığında boyutta azalma olmuştur. Önleyicinin eklenmesi ortalama kristal boyutunda azalmaya sebep olmuştur.

Magnezyum, kalsiyum ve baryum oluşturulan tuzlu suda olduğu zaman, düşük deniz suyu konsantrasyonlarında oluşan kristallerin, sadece kalsiyum ve baryum varlığı durumundakinden 2-4 kat daha geniş olduğu sonucuna varılmıştır. Kristal boyutu, açık bir şekilde, yüksek deniz suyu konsantrasyonlarından etkilenmiştir. PPCA'nın ortalama kristal boyutunu artırdığı, bununla birlikte DETPMP'nin azalttığı görülmüştür.

Hennessy ve Graham'ın bu çalışmalarını genel olarak değerlendirecek olursak; reaksiyon çözeltilerinde kalsiyum var olduğu zaman, hiç kalsiyum sulfat oluşmaz. Baryum sulfat varolan tek kristalimsi fazdır ve sıkıştırılmış kafes parametrelerini içermektedir. Önleyici varlığında ve yokluğunda Vegard Kanunu takip edilmiştir. Fosfonat önleyicilerin iki değerlikli katyonlarla bir kompleks oluşturduğu ve bu kompleksin önleyici ve kalsiyum arasında gerçekleştiği kabul edilmiştir. Ayrıca bunun, reaksiyon karışımındaki kalsiyumun önleyicinin tesirliliğini artırmasının sebeplerinden biri olduğu ileri sürülmüştür. Baryum sulfatın artan çözünürlüğü, kafeste daha yüksek seviyelerde kalsiyum birleşmesine neden olmuştur. Bu, yığındaki kalsiyum seviyesini artırır ve bu durum, önleyicinin kalsiyum ile etkileşimi, baryum ile etkileşiminden daha fazla olduğu için önleyicinin yüzey etkileşim olasılığını artırır.

Kalsiyumun reaksiyon karışımında var olması, dallanmaya neden olur; kristal boyutu magnezyum varlığı durumundakinden daha fazla artar. Bu, yabancı iyonların, kristal oluşumunun artmasıyla uyumlu olarak çekirdeklenme önleyici gibi rol oynadığı fikrini destekler.

Tüm bu bilgiler, kalsiyum, magnezyum ve önleyici varlığında, oluşan baryum sulfat kristallerinin boyutunda kararlı bir şekilde artış olduğunu göstermiştir. Oluşan kristal içinde kalsiyum seviyesinin artmasını sağlayan baryum sulfat çözünürlüğünde bir artış meydana gelir (Hennessy ve Graham, 2002).

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

6.1.1 Kimyasal Maddeler

Yapılan deneylerde $BaCl_2$ (Merck) ve Na_2SO_4 (Merck) kullanılmıştır. Katkı maddeleri olarak Çizelge 6.1’de gösterilen polietilen oksit-blok-akrilik asit kopolimerleri (PEO-b-AA) (Akyol, 2003) ve Max-Planck Enstitüsü’nden sağlanan polietilen oksit-blok-metakrilik asit kopolimerleri (PEO-b-MAA), poliakrilik asit (PAA), polimetakrilik asit (PMA) ve polietilen glikol (PEG) kullanılmıştır.

Çizelge 6.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan kopolimerler

Polimerler		Mn	DP _{EO} /DP _{AA}
PEG		2000	-
PAA	1	5000	-
	2	240000	-
PMA	1	8000	-
	2	20000	-
	3	34000	-
	4	37000	-
PEO-b-AA	1	7200	0.08
	2	5000	0.12
	3	3700	0.17
	4	4200	0.35
	5	4500	1.31
	6	3700	1.92
	7	3300	2.52
PEO-b-MAA	1	25400	1.4
	2	17500	8

6.1.2 Cihazlar

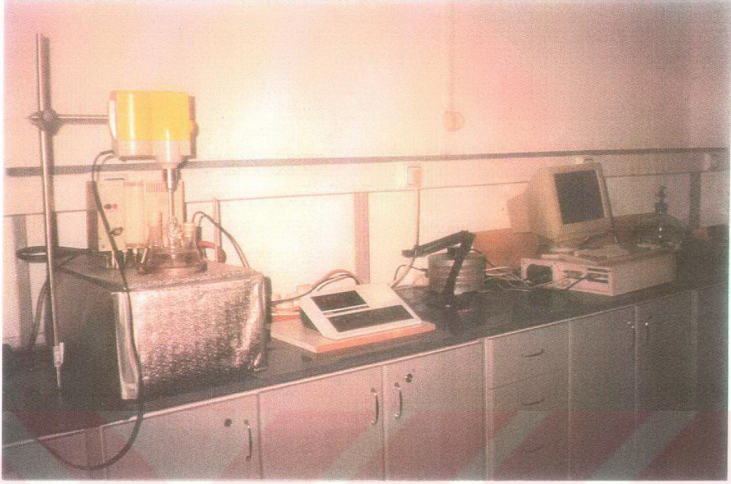
Bu deneysel çalışmada iletkenlik ölçer (Jenway, mod 4020), mekanik karıştırıcı (IKA-WERKE, OST basic modeli), bilgisayar ve otomatik kontrollü su banyosu kullanılmıştır. Polimerlerin kristalizasyona etkilerini gözlemek amacıyla YTÜ Kimya Metalurji Fakültesi’ndeki Tarama Elektron Mikroskobu’ndan (SEM) faydalanılmıştır.

6.2 Kristalizasyon Deneyleri

BaSO₄.2H₂O'ın kesikli kristalizasyonunun yapıldığı deneysel çalışmalarda PAA, PMA, PEG homopolimerleri ile molekül ağırlıkları farklı PEO-b-AA ve PEO-b-MAA kopolimerleri, baryum sulfat dihidrat (BaSO₄.2H₂O) çözeltisine eklenerek kristal büyüme hızına etkileri gözlenmiştir.

Kristalizasyon deneyleri 1000 ml hacimli bir reaksiyon kabında gerçekleştirilmiş, sıcaklık 30±0.2°C'de sabit tutulmuştur. Baryum sulfatın aşırı doymuş çözeltileri, başlangıç konsantrasyonu 3.5x10⁻⁴ M olacak şekilde 300ml baryum klorür (BaCl₂) ve 300ml sodyum sulfat (Na₂SO₄) çözeltilerinin karıştırılmasıyla elde edilmiş, polimer etkisinin gözlemlendiği deneylerde aynı yöntem uygulanmış ve polimer çözeltisi Na₂SO₄ ile birlikte reaksiyon kabına konulmuştur. Deneylerde polimer çözeltisi 0.1; 0.5; 1.0; 1.5 ppm konsantrasyonlarda eklenmiş, BaCl₂ ve Na₂SO₄ konsantrasyonu ise sabit tutulmuştur.

Kopolimerlerin BaSO₄.2H₂O kristalinin büyüme hızına etkisi çözelti iletkenliğinin zamanla değişimi ile belirlenmiştir. Deney esnasında BaCl₂ ve Na₂SO₄ çözeltilerinin karıştırıldığı ilk andan itibaren iletkenlik ve sıcaklık değerleri bilgisayarca kaydedilmeye başlanmıştır. Elde edilen bu verilerin yardımıyla kullanılan kopolimerler için iletkenlik-zaman grafiği çizilmiştir. Çizilen grafiklerden eğim değerleri bulunarak k₀/k oranları hesaplanmıştır ve polimer etkinliği bu oranlara bakılarak değerlendirilmiştir. k₀/k; BaSO₄.2H₂O çözeltisinin kristalizasyon hızının (k₀), polimer kullanıldığı zaman ele geçen kristalizasyon hızına (k) oranı olarak alınmıştır. k₀/k oranı en büyük olan polimer kristalizasyonu önlemede veya geciktirmede en etkili olan polimerdir. Kristal morfolojisini incelemek için Tarama Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.



Şekil 6.1 Deney Düzeneği

Çizelge 6.2 Polimerleri oluşturan monomerler

Monomer	Kimyasal formülü
EO	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$
EG	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$
AA	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
MAA	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} = \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$

7. DENEYSEL SONUÇLAR

7.1 BaSO₄.2H₂O Kristalizasyonu

Eşit hacimde alınan BaCl₂ ve Na₂SO₄ çözeltileri karıştırılıp sıcaklık 30°C'de sabit tutularak BaSO₄.2H₂O kristalizasyonu gerçekleştirilmiştir. Polimer kullanmadan yapılan deneylerde elde edilen eğrinin eğim değeri $k_0=5.01$ olarak bulunmuştur. Elde edilen büyüme eğrilerinde gecikme zamanı gözlenmemiştir.

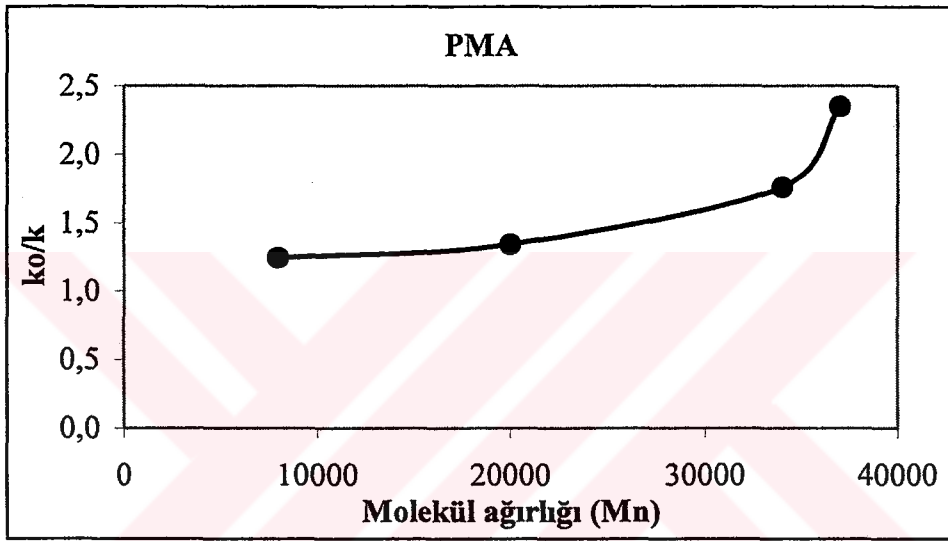
7.2 Homopolimerlerin BaSO₄.2H₂O Kristalizasyonuna Etkisi

BaCl₂ çözeltisine, 1 ppm konsantrasyonlarında poliakrilik asit, polimetakrilik asit ve polietilen glikol çözeltilerini içeren Na₂SO₄ çözeltisi eklenmiştir. Deneyler süresince bilgisayara kaydedilen iletkenlik ve zaman değerlerinden yararlanarak her bir homopolimer için 1 ppm konsantrasyonda iletkenlik-zaman grafiği çizilmiştir. Elde edilen eğrilerde gecikme zamanı gözlenmemiştir. Başlangıçta hızlı bir düşüş gözlenmiş, sonra iletkenlik yavaş bir şekilde düşmüştür. İletkenlik-zaman eğrilerinden eğim (k) değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler, polimer olmadığı durumda gerçekleşen BaSO₄.2H₂O kristalizasyon hızı ($k_0=5.01$) değerine bölünerek ko/k oranları hesaplanmıştır. Elde edilen ko/k oranları Çizelge 7.1'de gösterilmiştir. PEG hariç bütün homopolimerler, baryum sulfatın kristalizasyon hızını azaltıcı etkide bulunmuştur.

PAA ve PMA asit grubu içeren, iyonize olabilen yüklü polimerlerdir. PAA içerdiği asit miktarının daha fazla olması nedeniyle kristalizasyona etkisi daha büyüktür. Her iki polimer için de molekül ağırlığı etkisi görülmektedir. Molekül ağırlığı arttıkça k_0/k değeri de artmıştır. PMA polimerinin k_0/k oranının molekül ağırlığı ile değişimi Şekil 7.1'de verilmektedir. Yüksüz bir polimer olan PEG'in k_0/k değeri yaklaşık 1'dir. Bu değer, PEG polimerinin BaSO₄.2H₂O kristalizasyon hızına etkisinin olmadığını göstermektedir.

Çizelge 7.1 Homopolimerlerden elde edilen k_0/k oranları

Homopolimer	Mn	k_0/k
PAA	5000	1.16
	240000	1.84
PMA	8000	1.24
	20000	1.34
	34000	1.75
	37000	2.35
PEG	2000	1.00



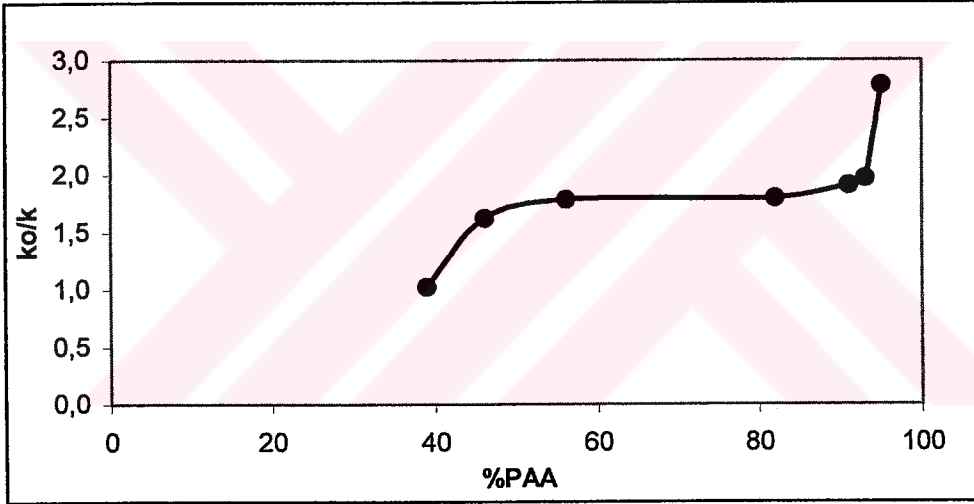
Şekil 7.1 PMA'nın farklı molekül ağırlıklarının kristalizasyon hızına etkisi

7.3 Polietilen Oksit-blok-Akrilik Asit Kopolimerlerinin (PEO-b-AA) $BaSO_4 \cdot 2H_2O$ Kristalizasyonuna Etkisi

Molekül ağırlıkları ve akrilik asit içerikleri farklı PEO-b-AA kopolimerlerinin $BaSO_4 \cdot 2H_2O$ kristalizasyonuna etkisi araştırılmıştır. 1 ppm'de yapılan deneysel çalışmalarda, hesaplanan k_0/k değerleri ve PEO-b-AA kopolimerlerinin içerdiği PAA ve PEG miktarı Çizelge 7.2'de verilmiştir. Bu çizelgeden de görülüyor ki kopolimerlerin yapısında yer alan PAA miktarı azaldıkça k_0/k oranı da azalmıştır, diğer bir deyişle PAA miktarının artması kopolimerin kristalizasyon engelleme etkisini arttırmıştır. Blok kopolimerlerde asit içeriği arttıkça kristalizasyonu önleme etkinliğinin arttığı daha önceki çalışmalarda da gözlenmiştir (Öner vd., 1998). Blok kopolimerlerde asit içeriğinin artmasıyla kristalizasyonun önleme etkisinin artmasının nedeni; büyük sayıda negatif yüklü iyonlarının kristal yüzeyindeki pozitif bölgelerle polar çekimi artırmasıdır (Öner ve Calvert, 1994). 1 ppm konsantrasyonundaki PEO-b-AA kopolimerlerinin içerdikleri %PAA'nın k_0/k oranına etkisi Şekil 7.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 7.2 PEO-b-AA kopolimerlerinin özellikleri ve 1 ppm'deki k_o/k oranları

Polimerler	Mn(PEG)	Mn	DP _{EO} /DP _{AA}	k_o/k	%PAA	%PEG	
PAA (Mn=5000)	-	5000	-	1.16	100	0	
PMA (Mn=8000)	-	8000	-	1.24	-	-	
PEO-b-AA	A	350	7200	0.08	2.78	95	5
	B	350	5000	0.12	1.96	93	7
	C	350	3700	0.17	1.91	91	9
	D	750	4200	0.35	1.79	82	18
	E	2000	4500	1.31	1.78	56	44
	F	2000	3700	1.92	1.62	46	54
	G	2000	3300	2.52	1.02	39	61
PEG	-	2000	-	1.00	0	100	

Şekil 7.2 PEO-b-AA kopolimerlerinde poliakrilik asit yüzdesinin k_o/k oranına etkisi

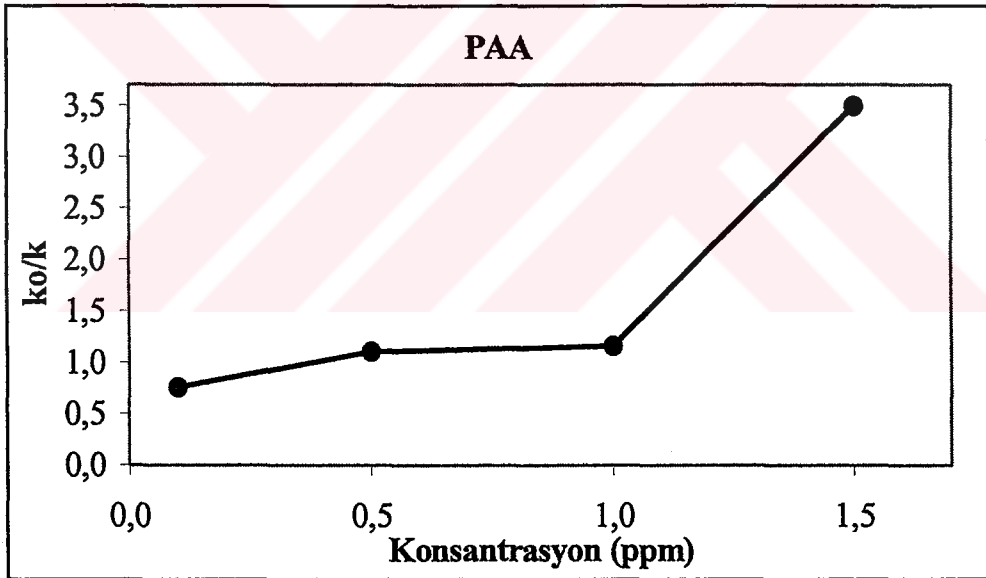
7.4 Polimer Konsantrasyonunun BaSO₄.2H₂O Kristalizasyonuna Etkisi

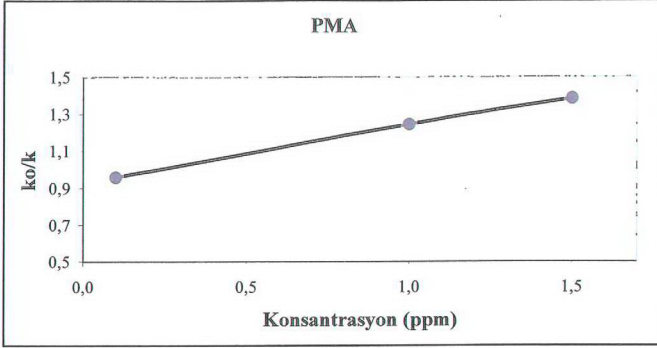
Eklenen polimer konsantrasyonunun kristalizasyona etkisini gözlemek amacıyla poliakrilik asit, polimetakrilik asit ve PEO-b-AA kopolimerlerinin dört ayrı konsantrasyonlarında yapılan deneylerde, büyüme eğrilerinden elde edilen eğim değerlerinden k_o/k değerleri hesaplanmış ve Çizelge 7.3'de gösterilmiştir.

Çizelge 7.3 Değişik konsantrasyonlarda PEO-b-AA kopolimerlerinin k_o/k oranları

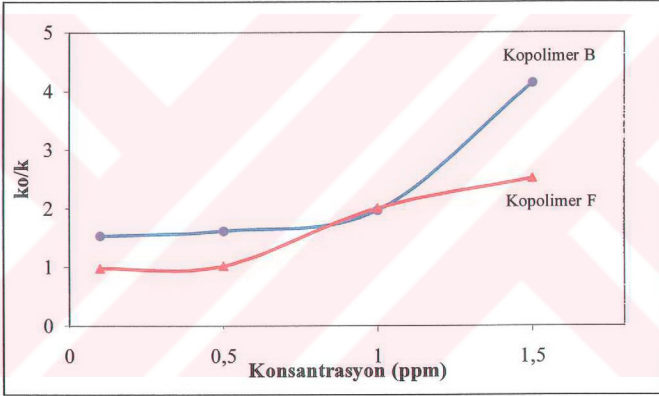
Polimer	k_o/k			
	1.5 ppm	1 ppm	0.5 ppm	0.1 ppm
PAA	3.49	1.16	1.10	0.75
PMA	1.38	1.24	-	0.95
PEO-b-AA (%93 PAA) (Kopolimer B)	2.44	1.96	1.62	1.53
PEO-b-AA (%46 PAA) (Kopolimer F)	2.51	1.62	1.02	0.97

Çizelge 7.3'de görüldüğü gibi kullanılan tüm polimerlerde konsantrasyon arttıkça k_o/k oranı da artmıştır. PAA yüzdesinin azalmasıyla, kristallerin büyüme hızı artarken k_o/k azalmıştır. Polimer konsantrasyonunun etkisinin k_o/k 'da neden olduğu değişim, PAA ve PMA için Şekil 7.3 ve 7.4'de; kopolimer B ve F için Şekil 7.5'de görülmektedir.

Şekil 7.3 PAA konsantrasyonunun k_o/k oranına etkisi



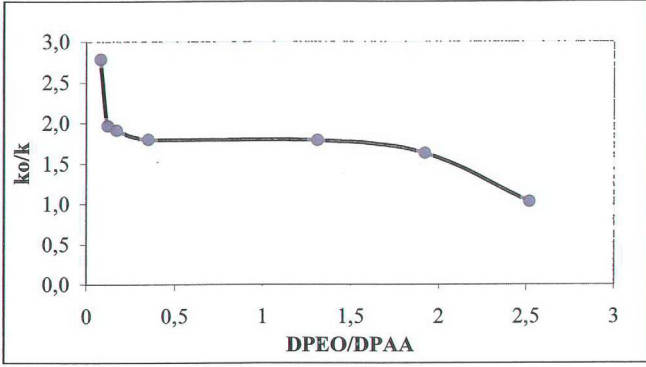
Şekil 7.4 PMA konsantrasyonunun k_0/k oranına etkisi



Şekil 7.5 PEO-b-AA kopolimerlerinin konsantrasyonlarının k_0/k oranına etkisi

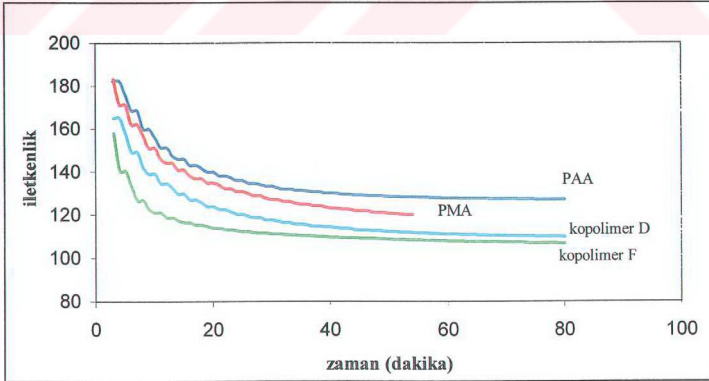
7.5 DP_{PEO}/DP_{AA} Oranının $BaSO_4 \cdot 2H_2O$ Kristalizasyonuna Etkisi

1 ppm'de yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen k_0/k sonuçları Çizelge 7.1'de verilmiştir. Şekil 7.6'da DP_{PEO}/DP_{AA} oranının artmasıyla, dolayısıyla PAA oranının azalmasıyla k_0/k oranının azaldığı görülmektedir. Polietilen glikol polimerinin $BaSO_4 \cdot 2H_2O$ kristalizasyon hızına etkisinin olmadığı gözlenmiştir. DP_{PEO}/DP_{AA} oranının artması kopolimerdeki akrilik asit oranının azalması anlamına gelmektedir. DP_{PEO}/DP_{AA} oranının artmasıyla kristal büyüme hızı artmıştır.



Şekil 7.6 1ppm konsantrasyonundaki PEO-b-AA kopolimerlerinin DP_{PEO}/DP_{AA} oranının k_o/k oranına etkisi

Yapılan deneylerde, eklenen tüm polimerlerin kristal büyüme eğrilerinde gecikme zamanı gözlenmemiştir ve akrilik asit oranının büyüme hızına etkisi iletkenlik-zaman eğrilerinde de açıkça görülmüştür (Şekil 7.7). Baryum sulfat çözeltisine 1 ppm polimer ilave edilerek yapılan deneylerden elde edilen büyüme eğrilerinde görüldüğü gibi, polimerlerin yapısındaki PAA oranı azaldıkça eğrilerin eğimi de artmıştır. PEO-b-AA kopolimerlerinden, %82 PAA içeren kopolimer D'nin etkisi, %46 PAA içeren kopolimer F'nin etkisinden fazladır.



Şekil 7.7 1ppm PAA, PMA ve blok kopolimerler varlığında $BaSO_4$ çözeltisinin iletkenlik-zaman grafikleri

7.6 Polietilen Oksit-blok-Metakrilik Asit Kopolimerlerinin (PEO-b-MAA) BaSO₄.2H₂O Kristalizasyonuna Etkisi

Baryum sulfat kristalizasyonunda, PEO-b-AA kopolimerlerinde görülen etki PEO-b-MAA kopolimerlerinde de gözlenmiştir. Burada sadece iki kopolimer ile deney yapıldığından, çok genel bir sonuç çıkarılamamasına rağmen asit içeriği ne molekül ağırlığı yüksek olan blok kopolimerin diğerine göre biraz daha etkili olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 7.4 PEO-b-MAA kopolimerlerinin özellikleri ve 1 ppm'deki k_0/k değerleri

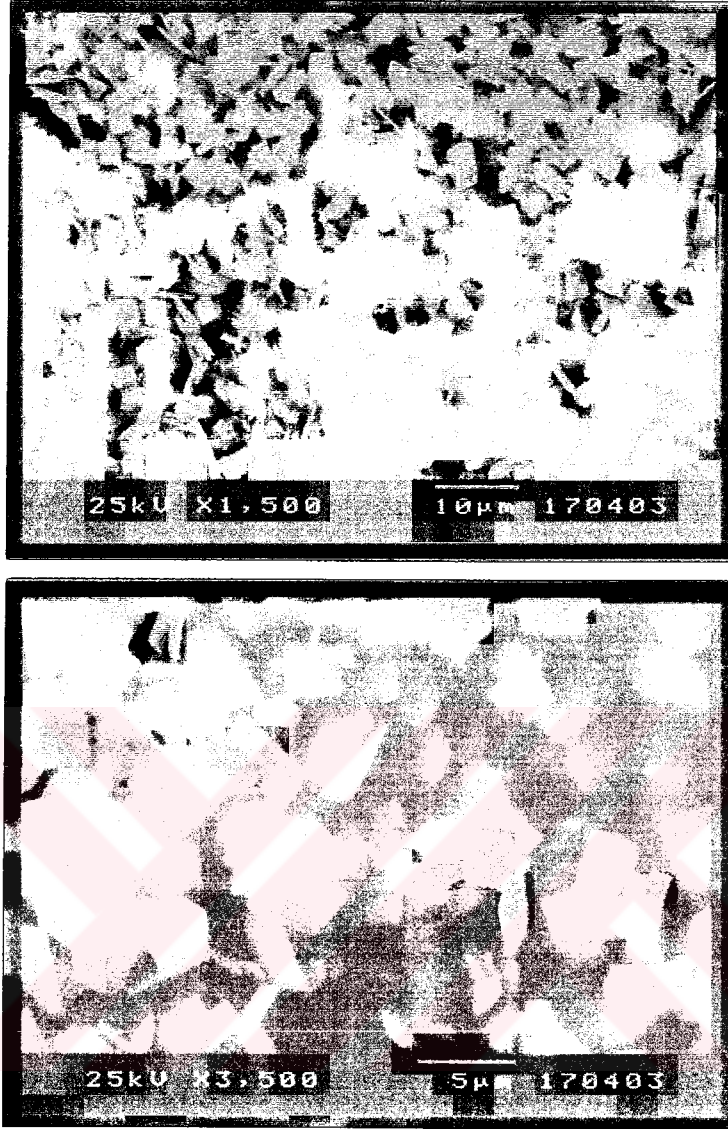
Polimerler		M _n	DP _{EO} /DP _{MAA}	k_0/k	%PMA	%PEG
PEO-b-MAA	1	25400	1.4	1.17	42	58
	2	17500	8	1.12	11	89

7.7 Tarama Elektron Mikroskopisi (SEM) Sonuçları

Polimersiz durumda ve polimer varlığındaki BaSO₄ kristalleri Tarama Elektron Mikroskopu (SEM) kullanarak incelenmiştir. Bu inceleme sonucunda, kullanılan katkı maddelerinin kristal şekli ve boyutu üzerine etkisi ortaya çıkmıştır. SEM resimlerinden; Çizelge 6.1'de verilen PEO-b-AA (polietilen oksit-blok-akrilik asit) kopolimerleri ile PEO-b-MAA (polietilen oksit-blok-metakrilik asit) kopolimeri ve PMA (polimetakrilik asit), PAA (poliakrilik asit), PEG (polietilen glikol) polimerlerinin 1 ppm konsantrasyonlarındaki etkileri gözlenmiştir. Katkı maddeleri varlığında BaSO₄ çözeltisinde oluşan kristaller, saf BaSO₄ kristalleri ile kıyaslanmıştır. Kopolimerlerin yapısındaki poliakrik asit yüzdesinin azalması ile kristal morfolojisinde meydana gelen değişim gözlenmiştir.

7.7.1 Saf BaSO₄ Kristalleri

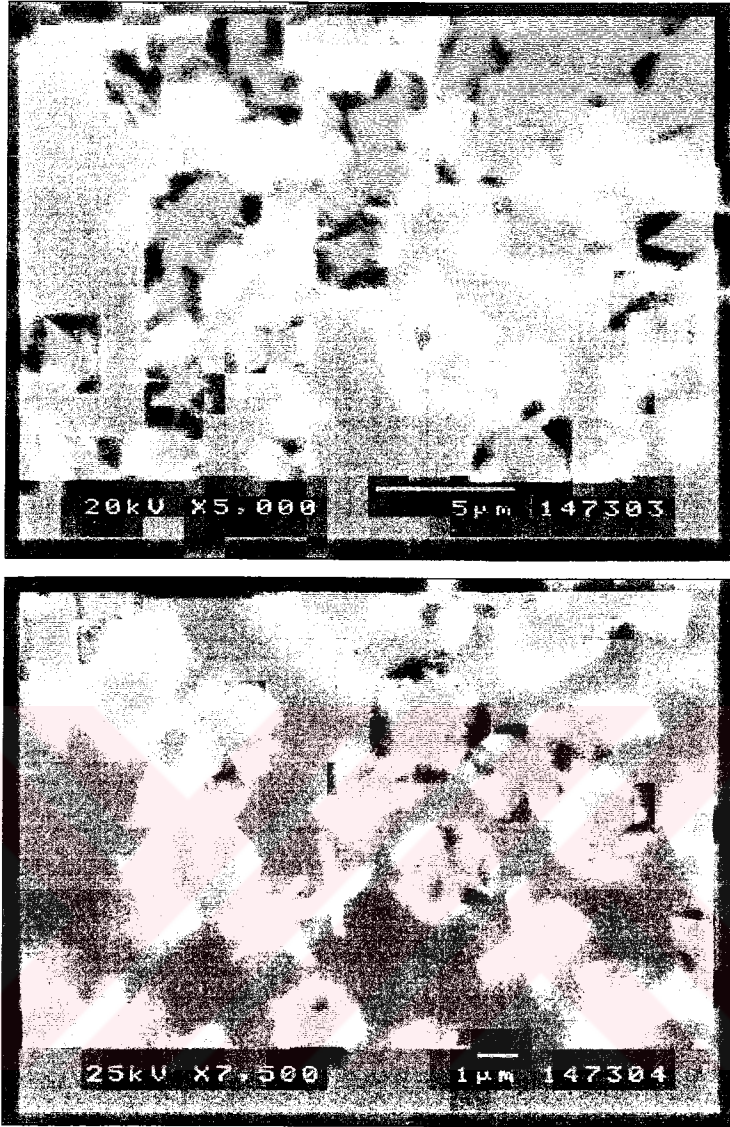
Polimersiz durumdaki BaSO₄ kristalleri çoğunlukla dikdörtgen plakalar şeklindedir. (Şekil 7.8) Oluşan plaka şeklindeki kristallerin içerisinde ölçümü yapılan 22 adet kristalden %50'sinin boyu 5.0 µm, %32'sinin boyu 4.5 µm, %18'inin boyu ise 5.5 µm olarak belirlenmiştir. Tüm kristallerin enleri ise 2.7 µm'dir.



Şekil 7.8 Çözeltide polimer olmadığı zaman oluşan BaSO₄ kristalleri

7.7.2 PEG Polimerinin BaSO₄ Kristallerine Etkisi

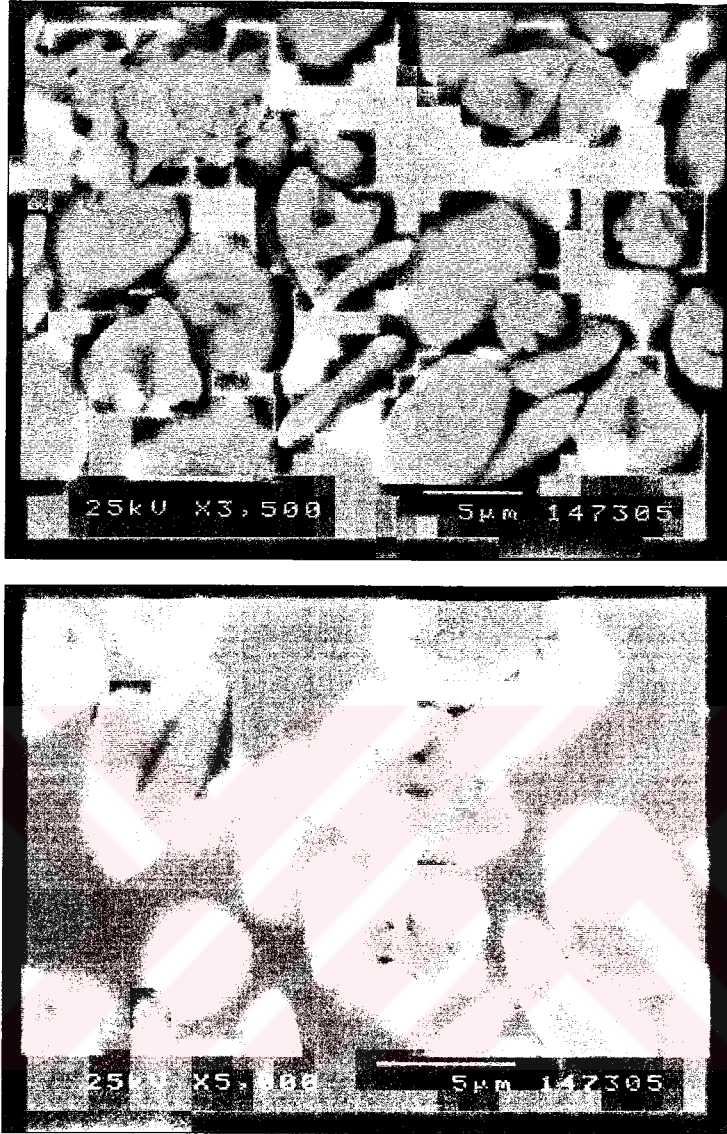
Bu durumda oluşan kristaller dikdörtgen plaka ve iğ şeklindedirler. Plaka şekilli kristaller, polimersiz BaSO₄ çözeltisinde oluşan kristallere benzer fakat boyut olarak daha küçüktür. Bu plaka şekilli kristallerin eni 1.3-2.2 µm, boyu ise 2.9-3.8 µm arasında değişmektedir. İğ şekilli kristallerin büyük bir bölümü aglomerasyon halindedir. Oluşan aglomerasyon çapları 2.1-2.9 µm arasında değişmektedir (Şekil 7.9).



Şekil 7.9 PEG polimeri varlığında oluşan BaSO₄ kristalleri

7.7.3 PMA Polimerinin BaSO₄ Kristallerine Etkisi

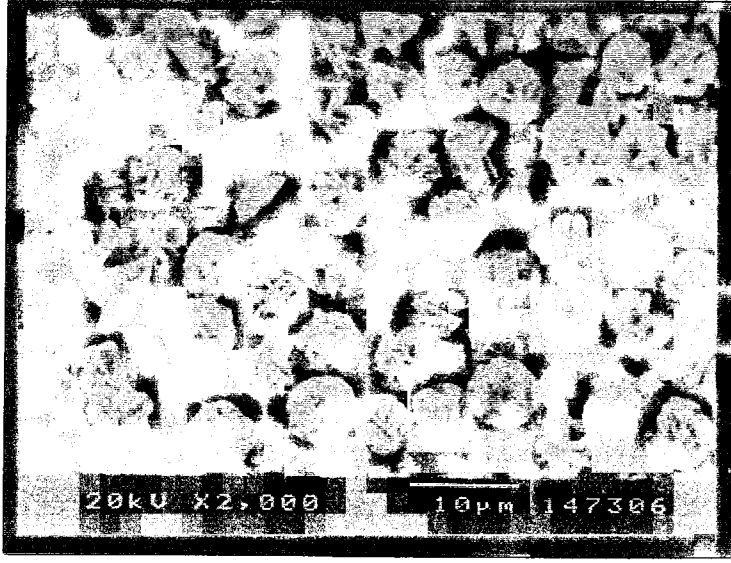
Polimersiz durumdaki dikdörtgen plaka şekilli kristaller, PMA varlığında hegzagonal yapıya dönüşmüştür. PMA polimerinin BaSO₄ çözeltisindeki varlığı, hegzagonal şekilli levha ve iğ şeklindeki kristalleri oluşturmuştur. Hegzagonal levhaların eni 4.7-5.8 µm arasında değişirken, boyu 7.7-8.5 µm arasında değişmektedir. Bu durum bize PMA polimerinin saf BaSO₄ kristallerinin boyutunu arttırdığını gösterir. İğ şekilli kristallerde aglomerasyon gözlenmiştir ve aglomerasyon çapı 3.5-7.7 µm arasında değişmektedir. PMA varlığındaki BaSO₄ çözeltisinin SEM görüntüsü Şekil 7.10'da verilmiştir.



Şekil 7.10 PMA varlığında oluşan BaSO₄ kristalleri

7.7.4 PAA Polimerinin BaSO₄ Kristallerine Etkisi

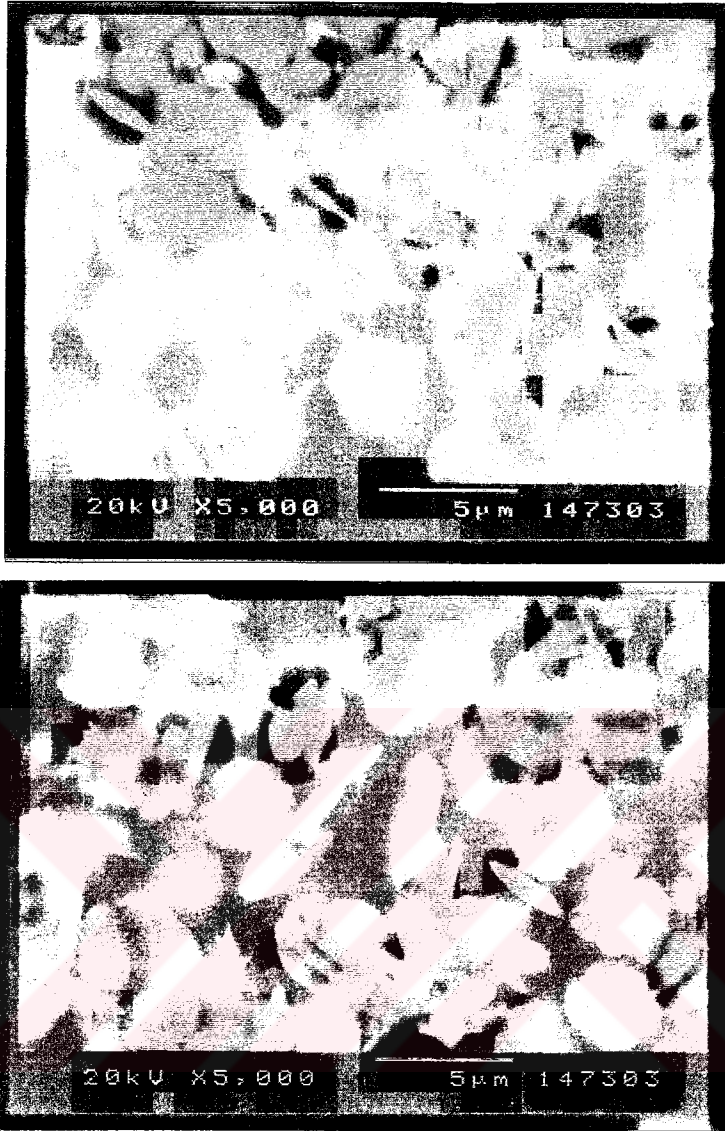
BaSO₄ çözeltisinde PAA polimerinin varlığı ile tüm kristallerin aglomerasyonu gözlenmiştir (Şekil 7.11). Bu aglomerasyon çapları 4.7-6.7 μm arasındadır. Bu durumda, PAA polimerinin BaSO₄ çözeltisinde kristal aglomerasyonunu artırdığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 7.11 PAA polimeri varlığında oluşan BaSO₄ kristalleri

7.7.5 PEO-b-AA Kopolimerlerinin BaSO₄ Kristallerine Etkisi

PEO-b-AA polimerleri arasında akrilik asit oranı arttıkça aglomerasyonun da arttığı gözlenmiştir. Bu polimerler içerisinde en az PAA oranına sahip PEO-b-AA ($M_n=3300$, $DP_{PEO} / DP_{AA}= 2.52$) kopolimeri varlığında oluşan kristaller en az aglomerasyona sahiptir (Şekil 7.12). Bu kopolimer varlığında çözeltide hekzagonal ve iç şekilli kristaller oluşmuştur. Hekzagonal levhaların eni 2.6-3.2 μm , boyu ise 4.0-4.7 μm arasında değişmektedir. İç şekilli kristallerin uzunlukları ise 2.4-4.5 μm 'dir. İç şekilli kristallerin aglomerasyonu da gözlenmiştir, aglomerasyon çapı 3.2-3.9 μm arasındadır.



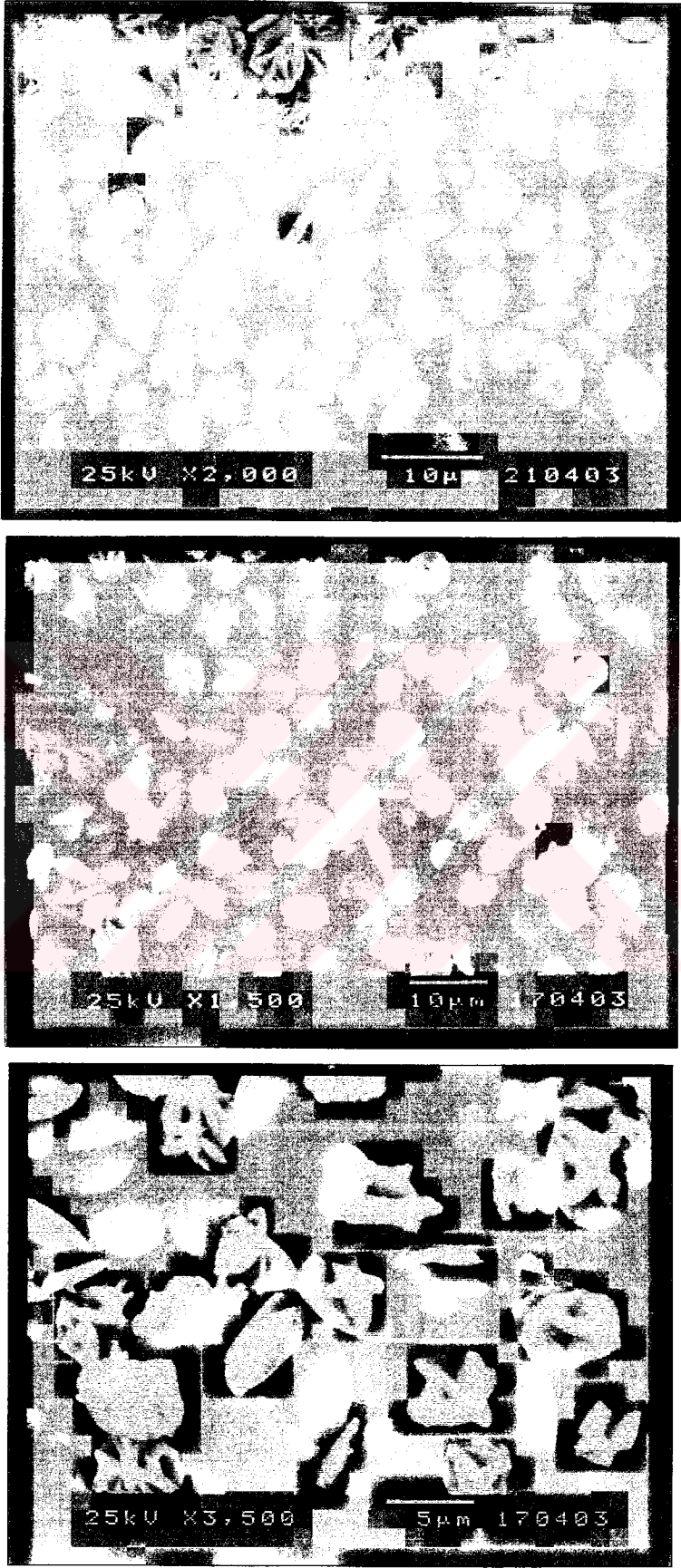
Şekil 7.12 PEO-b-AA ($M_n=3300$, $DP_{PEO}/DP_{AA}=2.52$) polimeri varlığında oluşan $BaSO_4$ kristalleri

Şekil 7.13'te ise PEO-b-AA ($M_n=3700$, $DP_{PEO}/DP_{AA}=1.92$) kopolimerinin $BaSO_4$ çözeltisinde oluşturduğu kristaller görülmektedir. Oluşan aglomerasyonların çapı 10.0-13.3 μm arasında değişmektedir. Ölçülen iki adet hekzagonal kristalin eni 8.0-11.3 μm , boyu 14.7-16.0 μm arasındadır.



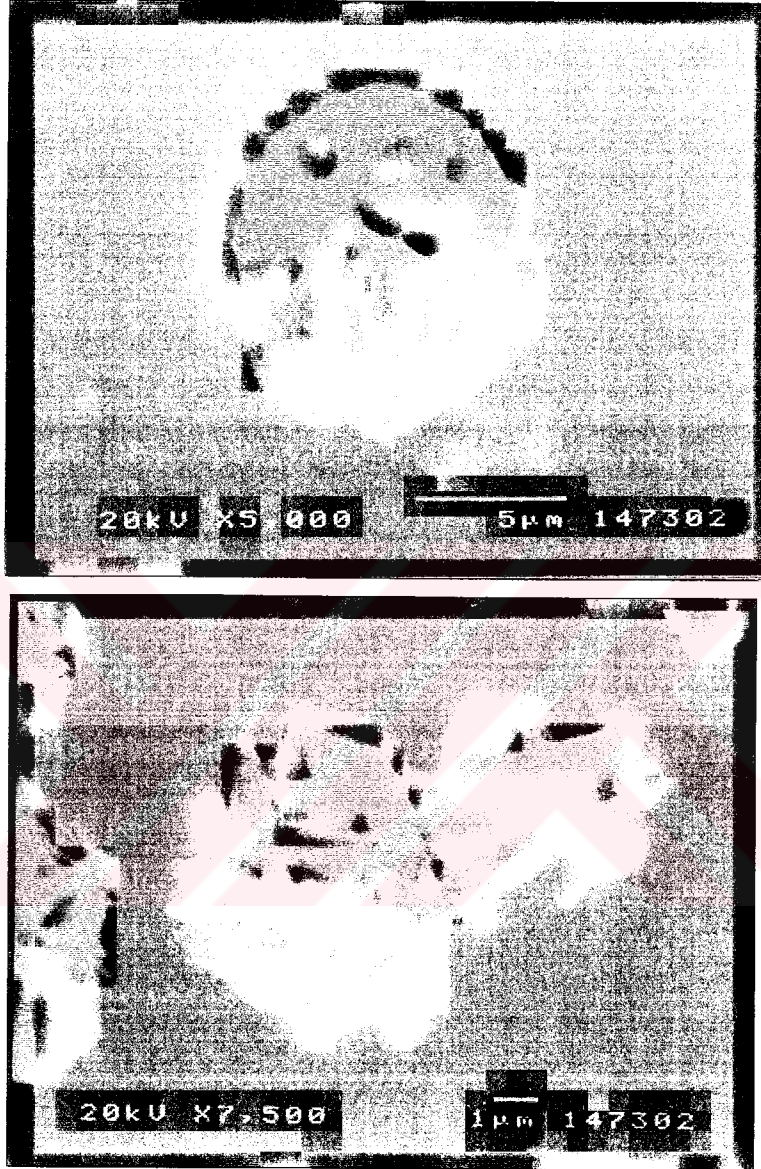
Şekil 7.13 PEO-b-AA ($M_n=3700$, $DP_{PEO}/DP_{AA}= 1.92$) kopolimerinin $BaSO_4$ çözeltisinde oluşturduğu kristaller

Şekil 7.14'te SEM resmi gösterilen PEO-b-AA ($M_n=4200$, $DP_{PEO}/DP_{AA}= 0.35$) kopolimeri varlığında oluşan $BaSO_4$ kristalleri levha ve iğ şeklindedir. Hekzagonal şekilli levhaların boyu $4.7-6.7 \mu m$, eni ise $2.7-4.7 \mu m$ arasında değişmektedir. İğ şekilli kristaller ise aglomerasyon oluşturmuştur, aglomerasyon çapı $3.3-6.7 \mu m$ arasındadır.



Şekil 7.14 PEO-b-AA ($M_n=4200$, $DP_{PEO}/DP_{AA}=0.35$) kopolimeri varlığında oluşan BaSO₄ kristalleri

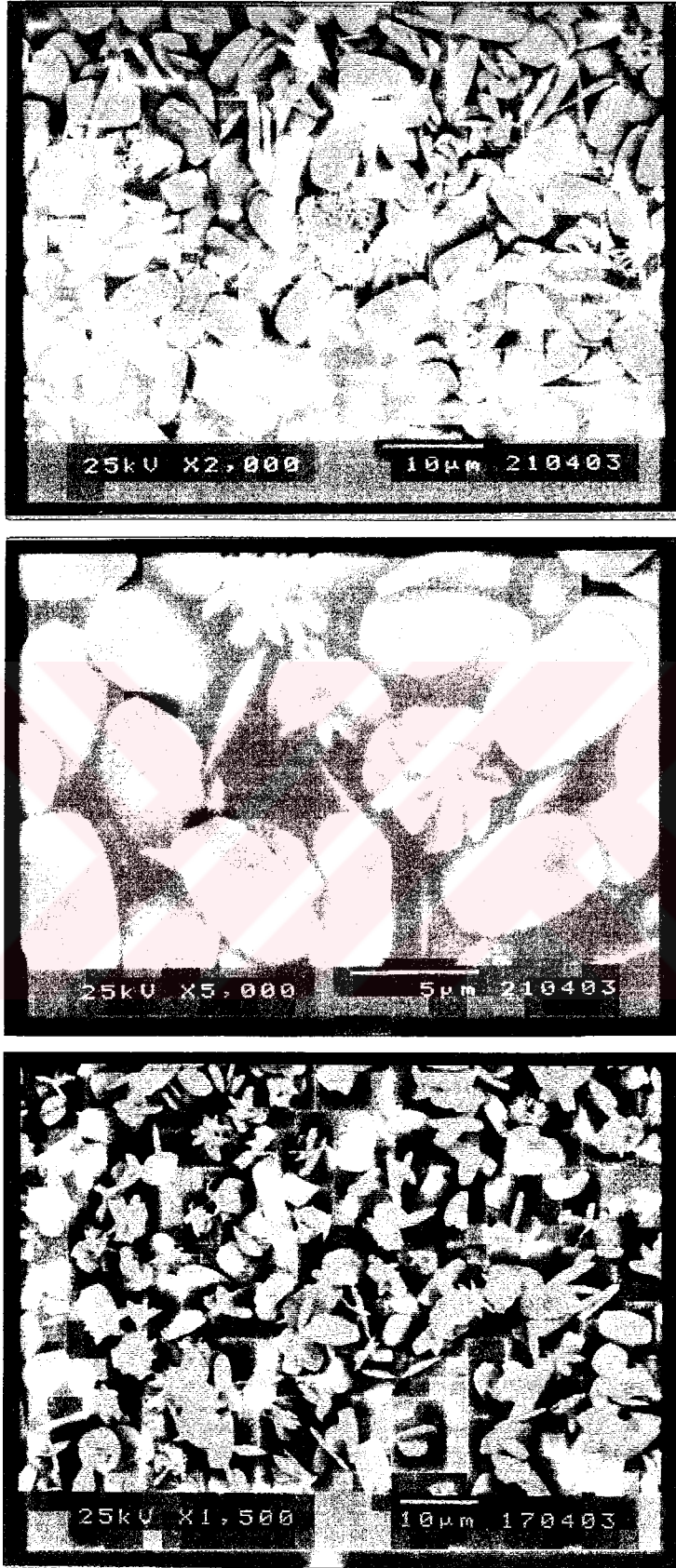
PEO-b-AA ($M_n=5000$, $DP_{PEO} / DP_{AA}= 0.12$) kopolimerinin $BaSO_4$ çözeltisinde oluşturduğu kristallerin SEM görüntüsü ise Şekil 7.15'te verilmiştir. Resimlerde aglomerasyon halindeki kristallerin çapı $6.0 \mu m$, $8.0 \mu m$ ve $10.5 \mu m$ 'dir.



Şekil 7.15 PEO-b-AA ($M_n=5000$, $DP_{PEO} / DP_{AA}= 0.12$) kopolimerinin $BaSO_4$ çözeltisinde oluşturduğu kristaller

7.7.6 PEO-b-MAA Kopolimerinin ($M_n=25400$, $DP_{PEO} / DP_{MAA} =1.4$) $BaSO_4$ Kristallerine Etkisi

Bu kopolimer, yapısında yer alan PMA nedeniyle $BaSO_4$ çözeltisinde çoğunlukla hegzagonal şeklinde levha kristaller oluşturmuştur. Bu kristallerin eni $3.3-4.7 \mu m$, boyu $5.0-6.9 \mu m$ arasındadır. Şekil 7.16'da da görüldüğü gibi iğ şekilli kristallerden oluşan aglomerasyon da gözlenmiştir. Aglomerasyon çapı ise $3.3-5.8 \mu m$ 'dir.



Şekil 7.16 PEO-b-MAA kopolimerinin ($M_n=25400$, $DP_{PEO}/DP_{MAA}=1.4$) BaSO₄ çözeltisinde oluşturduğu kristaller

Çizelge 7.5 Kristal boyutu tablosu

Polimer	Mn	DP _{PEO} /DP _{AA}	Hekzagonal levha		Aglomerasyon çapı (µm)
			Boy (µm)	En (µm)	
Saf BaSO ₄ .2H ₂ O kristalleri	-	-	4.5 - 5.5	2.7	-
PEG	2000	-	2.9 - 3.8	1.3 - 2.2	2.1 - 2.9
PMA	8000	-	7.7 - 8.5	4.7 - 5.8	3.5 - 7.7
PAA	5000	-	-	-	4.7 - 6.7
PEO-b-AA	3300	2.52	4.0 - 4.7	2.6 - 3.2	3.2 - 3.9
	3700	1.92	-	-	10.0 - 13.3
	4200	0.35	4.7 - 6.7	2.7 - 4.7	3.3 - 6.7
	5000	0.12	-	-	6.0 - 10.5
PEO-b-MAA	25400	1.4	5.0 - 6.9	3.3 - 4.7	3.3 - 5.8

Levha şekilli kristallerin boyut oranları (boy/en) hesaplanmıştır. Saf kristallerin boy/en oranı 1.83 iken, polimerik katkı maddeleri varlığında bu oran 1.49'a kadar düşmüştür. Bütün polimerler varlığında kristallerin boy/en oranı yaklaşık olarak aynı elde edilmiştir (Çizelge7.6).

Çizelge 7.6 Polimer yokluğunda ve varlığında oluşan baryum sulfat kristallerinin boyut oranları

Polimerler	Boy/En
Saf	1.83
PMA	1.54
PEO-b-AA (Mn=3300, DP _{PEO} /DP _{AA} =2.52)	1.50
PEO-b-AA (Mn=3700, DP _{PEO} /DP _{AA} =1.92)	1.59
PEO-b-AA (Mn=4200, DP _{PEO} /DP _{AA} =0.35)	1.51
PEO-b-MAA (Mn=25400, DP _{PEO} /DP _{MAA} =1.4)	1.49

8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Baryum sulfat kristalizasyon deneylerinden elde edilen iletkenlik-zaman grafiklerinden, hesaplanan k_0/k oranlarından, %PAA içeriklerinden ve kristallerin SEM görüntülerinden varılan sonuçlar genel olarak aşağıda özetlenmiştir.

- 1) Polimerik katkı maddelerin baryum sulfat kristalizasyon hızını azalttığı fakat geciktirici bir etkisi olmadığı gözlenmiştir.
- 2) Polimerlerin konsantrasyonu arttıkça, kristalizasyon hızına etkileri de artmıştır.
- 3) Kullanılan kopolimerlerin DP_{PEO}/DP_{AA} oranları azaldıkça, k_0/k oranlarının arttığı ve böylece polimer etkinliğinin arttığı gözlenmiştir.
- 4) Mikroskopik incelemeler sonucunda PEO-b-AA blok kopolimerlerinin $BaSO_4 \cdot 2H_2O$ kristallerinin boyutunu ve şeklini değiştirdiği gözlenmiştir. Blok kopolimerler varlığında oluşan kristaller hekzagonal ve iğ şeklindedir. Saf kristaller dikdörtgen levhalar halindeyken, PAA bu levhaların hekzagonal şekle dönüşmesine neden olmuştur. PAA ise iğ şekilli kristallerin aglomerasyonunu arttırmıştır.

KAYNAKLAR

- Benton, W.J. ve Collins, J.R., (1993), "Nucleation, Growth and Inhibition of Barium Sulfate-Controlled Modification with Organic and Inorganic Additives", *Faraday Discuss.*, 95:281-297.
- Bozkurt, A., Akyol, E. ve Öner, M., "Synthesis of Poly(ethylene glycol-block-acrylic acid) Copolymer by Radical Chain Transfer Polymerization (baskıda).
- Çataltaş, İ., (1986), *Kimya Mühendisliğine Giriş, İnkılap Kitabevi, İstanbul.*
- Demiral, N., (1985), *Kimyasal Terimler Sözlüğü, İzmir.*
- Doğan, Ö., (1997), *Homopolimer ve Kopolimerlerin Kalsiyum Sulfat Dihidrat (CaSO₄.2H₂O) Kristalizasyonuna Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.*
- Gardner, G.L. ve Nancollas, G.H., (1983), "Crystal Growth in Aqueous Solution at Elevated Temperatures. Barium Sulfate Growth Kinetics", *Journal of Physical Chemistry*, 87:4699-4703.
- Hennessy, A.J.B. ve Graham, G.M., (2002), "The Effect of Additives on the Co-Crystallisation of Calcium with Barium Sulphate", *Journal of Crystal Growth*, 237-239:2153-2159.
- Leeden, M.C., Kashchiev, D. ve Rosmalen, G.M., (1992), "Precipitation of Barium Sulfate: Induction Time and the Effect of an Additive on Nucleation and Growth", *Journal of Colloid and Interface Science*, 152: 238-350.
- Leeden, M.C. ve Rosmalen, G.M., (1984) "The Role of Additives in the Agglomeration of Barium Sulfate", *Industrial Crystallization*, 325-328, Amsterdam.
- Leeden, M.C. ve Rosmalen, G.M., (1989), "Effect of the Molecular Weight of Polyphosphinoacrylates on Their Performance in BaSO₄ Growth Retardation", *Journal of Crystal Growth*, 100:109-116.
- Liu, S.T. ve Nancollas, G.H., (1975), "The Crystal Growth and Dissolution of Barium Sulfate in the Presence of Additives", *Journal of Colloid and Interface Science*, 52:582-601.
- Nyvlt, J. ve Ulrich, J., (1995), *Admixtures in Crystallization, Weinheim-New York.*
- Öner, M., Doğan, Ö., ve Öner, G., (1998), "The Influence of Polyelectrolytes Architecture on Calcium Sulfate Dihydrate Growth Retardation", *Journal of Crystal Growth*, 186:427-437.
- Öner, M. ve Calvert, P., (1994), "Polielektrotların Kalsiyum Oksalat Kristalinin Büyüme Hızına Etkisi", *I. Kimya Mühendisliği Kongresi, 13-16 Eylül 1994, Ankara.*
- Rızkalla, E.N., (1983), "Kinetics of the Crystallisation of Barium Sulphate", *Faraday Trans.*, 79:1857-1867.

Williams, P.A., Harrop, R., (1984), "Effect of Sodium Polyacrylate on the Properties of Dilute and Concentrated BaSO₄ Dispersions", J.Chem.Soc., Faraday Trans., 81:2635-2646.

INTERNET KAYNAKLARI

[1] [http:// www.kimyaokulu.com](http://www.kimyaokulu.com)



ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	30.11.1980	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1993-1997	Sakıp Sabancı Lisesi
Lisans	1997-2001	Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2002-	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

