

168352

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KALSİYUM OKSALAT KRİSTALİZASYONUNUN
POLİELEKTROLİTLERLE KONTROLÜ

Kimya Mühendisi Muhammed Bora AKIN

FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mualla Öner

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

Belma Sabek

Prof. Dr. Belma Sabek

Ahmet Ekenim

Prof. Dr. Ahmet Ekenim

İSTANBUL, 2005

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER.....	ii
SİMGE LİSTESİ.....	iv
KISALTIMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	viii
ÖNSÖZ.....	ix
ÖZET.....	x
ABSTRACT.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KRİSTALİZASYON.....	2
2.1. Kristalin tanımı.....	2
2.2. Doymun çözelti-çözünürlük-aşırı doymunluk.....	2
2.3. Çekirdeklenme.....	4
2.3.1. Birincil çekirdeklenme.....	5
2.3.1.1. Homojen çekirdeklenme.....	5
2.3.1.2. Heterojen çekirdeklenme.....	9
2.3.2. İkincil çekirdeklenme.....	10
2.4. Katkı maddelerinin kristalizasyona etkisi.....	12
2.4.1. Katkı maddeleri.....	13
2.4.2. Katkı maddelerinin endüstrideki önemi.....	13
2.4.3. Kristalizasyon proseslerine katkı maddelerinin ilavesinin etkisi.....	14
2.4.3.1. Kristal büyümesini engelleme mekanizması.....	15
2.4.3.1.1. Kristal yüzeyindeki engelleyicinin pozisyonu.....	15
2.4.3.1.2. Kristal yüzeyindeki engelleyicilerin kimyasal bağı.....	16
2.5. Gecikme zamanı ve gizli periyot.....	16
2.6. Kalsiyum oksalat kristalizasyonu ve böbrek taşları.....	18
2.7. Kalsiyum oksalat çözeltilerindeki dengeler.....	20
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	24
3.1. Polimerizasyon çalışmaları.....	24
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve cihazlar.....	24
3.1.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	24
3.1.1.2. Cihazlar.....	26
3.1.2. Vinil FosfonikAsit, 4-Vinil İmidazol Kopolimer (VPA-co-4VIm) Sentezleme.....	26
3.1.2.1. Urokonik Asit Monomerinden 4-Vinilİmidazol Monomer Sentezi..	26

3.1.2.2.	Vinil Fosfonik Asit, 4-Vinilimidazol Kopolimer (VPA-co-4VIm) Sentezi.....	29
3.1.3.	Etilen Glikol Metakrilat Fosfat (EGMP) Homopolimer Sentezi.....	31
3.1.4.	Etilen Glikol Metakrilat Fosfat (EGMP) Polimerinin N,N-Metilen Bisakrilamid (MBA) Çapraz Bağlayıcısı Kullanılarak Sentezi.....	32
3.1.4.1.	Etilen Glikol Metakrilat Fosfat (EGMP) polimerinin su absorblama Özelliğinin İncelenmesi.....	33
3.1.5.	Vinil Fosfonik Asit (VPA) Polimerinin N,N – Metilen Bisakrilamid (MBA) Çapraz Bağlayıcısı Kullanılarak Sentezi.....	36
3.1.6.	Kristalizasyon öncesi Dimetilenformamid (DMF) ve nem uzaklaştırma.....	36
3.2.	Kristalizasyon deneyleri.....	37
3.2.1.	Kullanılan kimyasal maddeler ve cihazlar.....	37
3.2.1.1.	Kullanılan kimyasal maddeler.....	37
3.2.1.2.	Cihazlar.....	37
3.2.2.	Kristalizasyon deneylerinin yapılışı.....	37
4.	MINEQL+ ÇALIŞMALARI.....	40
4.1.1.	Katkısız kalsiyum oksalat kristalizasyon şartları.....	40
4.1.1.1	Uygulama Sonuçlarının deneysel Sonuçlarla Karşılaştırılması.....	40
4.1.2.	Poli Akriklik Asit (PAA) Katkılı Kalsiyum Oksalat Kristalizasyon Şartları.....	42
4.1.2.1.	Uygulama Sonuçlarının Tez Sonuçlarıyla Karşılaştırılması.....	44
4.2.	Katkısız, Malik Asit, Sitrik Asit ve EDTA Katkılı Kalsiyum Oksalat Kristalizasyon Şartları.....	49
4.2.1.	Termodinamik sabitlerden Kalsiyum oksalatın Ksp ve K değerlerinin hesaplanması.....	49
4.2.2.	Uygulama Sonuçlarının Deneysel Sonuçlarla Karşılaştırılması.....	51
5.	SONUÇLAR.....	53
5.1.	Polimerizasyon.....	53
5.2.	Kristalizasyon.....	59
5.3.	Sonuç.....	61
	KAYNAKLAR.....	62
	ÖZGEÇMİŞ.....	64

SİMGE LİSTESİ

$[Ca^{2+}]$	Serbest Ca^{2+} konsantrasyonu
$[Ox^{2-}]$	Serbest Ox^{2-} konsantrasyonu
A	Debye Huckel parametresi
a_i	i türünün aktivitesi
C	Çözelti konsantrasyonu
C^*	Belirlenen sıcaklıkta denge doygunluğu
C_i	i türünün molar konsantrasyonu
f_z	z değerli iyonun aktivite katsayısı
I	İyonik kuvvet
IP	İyonik çarpım (ionic product)
K	Denge değeri
k	Boltzman sabiti
K_{sp}	Çözünürlük çarpımı
p	Kritik çekirdeğin molekül sayısı
R	Gaz sabiti
S	Aşırı doygunluk oranı
SI	Doygunluk indeksi
T	Mutlak sıcaklık
T_{Ca}	Toplam kalsiyum konsantrasyon
t_g	Çekirdeğin görünür boyuta ulaşma zamanı
t_{ind}	Gecikme zamanı
t_{ip}	Gizli periyot
t_n	Çekirdeklenme zamanı
T_{Ox}	Toplam oksalat konsantrasyon
t_r	Gevşeme süresi
Z	İyonun değeri
Δc	Konsantrasyon sürücü kuvveti
ΔG	Gibbs serbest enerjisindeki (Gibbs free energy) değişimi
σ	Mutlak veya bağıl aşırı doygunluk olarak anılan miktar
ν	Mineraldeki toplam iyon sayısı
Ω	Çözelti aşırı doygunluğu

KISALTIMA LİSTESİ

4-Vim	4-Vinil İmidazol
AIBN	Azo İzo Bütiro Nitril
COD	Kalsiyum oksalat Dihidrat
COM	Kalsiyum oksalat Monohidrat
EGMP	EtilenGlikol Metakrilat Fosfat
FT-IR	Fourier Transform Infrared
MBA	N,N-Metilenbisakrilamid
PAA	Poli Akrilik Asit
SEM	Tarama Elektron Mikroskobu
UA	Urokonik asit
VPA	Vinil FosfonikAsit



ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1.	Çözünürlük – Süper çözünürlük grafiği (Mullin, 1993)..... 2
Şekil 2.2.	Çekirdeklenme çeşitleri (Mullin, 1993)..... 5
Şekil 2.3.	Çalkalamanın çekirdeklenme davranışına etkisi (Mullin, 1993)... 8
Şekil 2.4.	Aşırı doygunluktan uzaklaşma eğrisi (Mullin, 1993)..... 18
Şekil 2.5.	Kalsiyum oksalat monohidrat böbrek taşı oluşumları [1]..... 19
Şekil 2.6.	Kalsiyum oksalat dihidrat böbrek taşı oluşumları [1]..... 19
Şekil 2.7.	Kalsiyum oksalat monohidrat (COM) ve kalsiyum oksalat dihidrat (COD) kristallerinin Tarama Elektron Mikroskobu (SEM) fotoğrafları [1]..... 20
Şekil 3.1.	Urokonik Asit monomerinin açık gösterimi..... 24
Şekil 3.2.	Vinil Fosfonik Asit ve 4-Vinil İmidazol monomerlerinin açık gösterimi..... 25
Şekil 3.3.	Etilen Glikol Metakrilat Fosfat monomerinin açık gösterimi..... 25
Şekil 3.4.	N,N-Metilenebisakrilamid monomerinin açık gösterimi..... 25
Şekil 3.5.	Urokonik Asit monomerinden 4-Vinilimidazol monomer sentezinin açık formülle gösterilmesi..... 27
Şekil 3.6.	4-Vinil İmidazol sentez sistemi..... 28
Şekil 3.7.	VPA-co-4VIm random kopolimerinin kimyasal formülünün açık olarak gösterilişi..... 29
Şekil 3.8.	Kopolimer sentez sistemi..... 30
Şekil 3.9.	EGMP monomer ve homopolimer yapısı..... 32
Şekil 3.10.	EGMP - MBA polimerinin açık formülle gösterilişi..... 33
Şekil 3.11.	İlk 10 dakika boyunca Etilen Glikol Metakrilat Fosfat (EGMP) polimerinin su absorblama özelliğine N,N - Metilen Bisakrilamid (MBA) çapraz bağlayıcısının etkisi..... 35
Şekil 3.12.	1160 dakika boyunca Etilen Glikol Metakrilat Fosfat (EGMP) polimerinin su absorblama özelliğine N,N - Metilen Bisakrilamid (MBA) çapraz bağlayıcısının etkisi..... 35
Şekil 3.13.	Kristalizasyon deney düzeneği..... 38
Şekil 4.1.	Deneysel ve program sonuçlarının karşılaştırılması (Serbest konsantrasyon zaman grafiği)..... 41
Şekil 4.2.	Deneysel ve program sonuçlarının karşılaştırılması (İyonik çarpım zaman grafiği)..... 42
Şekil 4.3.	Kristalizasyon sonuçlarının (Sheehan, 1981) Mineql ⁺ 'tan elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılması..... 44
Şekil 4.4.	0,02 mg/l PAA varlığında kristalizasyon sonuçlarının (Sheehan, 1981) Mineql ⁺ 'tan elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılması..... 44
Şekil 4.5.	0,04 mg/l PAA varlığında kristalizasyon sonuçlarının (Sheehan, 1981) Mineql ⁺ 'tan elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılması..... 45
Şekil 4.6.	0,06 mg/l PAA varlığında kristalizasyon sonuçlarının (Sheehan, 1981) Mineql ⁺ 'tan elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılması..... 45
Şekil 4.7.	0,08 mg/l PAA varlığında kristalizasyon sonuçlarının (Sheehan, 1981) Mineql ⁺ 'tan elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılması..... 46
Şekil 4.8.	0,10 mg/l PAA varlığında kristalizasyon sonuçlarının (Sheehan, 1981) Mineql ⁺ 'tan elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılması..... 46
Şekil 4.9.	Deneysel sonuçlar (Sheehan, 1981)..... 47

Şekil 4.10.	Mineql+ sonuçları.....	48
Şekil 4.11.	K değerlerinin enterpolasyonu (Grases vd., 1989).....	50
Şekil 4.12.	K_{sp} değerlerinin enterpolasyonu (Grases vd., 1989).....	51
Şekil 5.1.	Vinil fosfonik asit 4-Vinil İmimidazol kopolimerinin FTIR spektrofotometre grafikleri.....	55
Şekil 5.2.	Etilen Glikol Metakrilat Fosfat (EGMP) Homopolimer ve çapraz bağlayıcı kullanılmış örneklerinin FTIR spektrofotometre grafikleri.....	56
Şekil 5.3.	Etilen Glikol Metakrilat Fosfat (EGMP) N,N-Metilen bisakrilamid (MBA) FTIR spektrofotometre grafikleri.....	57
Şekil 5.4.	Vinil Fosfonik Asit (VPA) N,N-Metilenbisakrilamid (MBA) FTIR spektrofotometre grafikleri.....	58
Şekil 5.5.	EGMP polimerlerinde kullanılan çapraz bağlayıcının kristalizasyona etkisi.....	59
Şekil 5.6.	VPA-MBA polimerlerinin kristalizasyona etkisi	60
Şekil 5.7.	VPA-co-4VIm kopolimerinin kristalizasyona etkisi.....	61



ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 3.1. Kopolimer ve polimer sentezinde kullanılan monomerler.....	24
Çizelge 3.2. VPA-co-4-VIm kopolimer sentezi sırasında kullanılan monomer miktarları.....	29
Çizelge 3.3. EGMP – MBA polimerinin su absorblama kabiliyeti.....	34
Çizelge 3.4. Polimer ve kopolimer kurutma süreçleri.....	37
Çizelge 4.1. Katkısız kristalizasyonda deneysel ve program sonuçlarının karşılaştırılması.....	41
Çizelge 4.2. Grafikten Hesaplanan IP değerleri (Sheehan, 1981).....	43
Çizelge 4.3. Hesaplanan SI değerleri (Sheehan, 1981).....	43
Çizelge 4.4. Hesaplamalarda kullanılan 25°C'deki K denge değerleri (Grases vd., 1988).....	49
Çizelge 4.5. Enterpolasyonda kullanılan termodinamik değerler (Grases vd., 1989).....	50
Çizelge 4.6. Kalsiyum oksalat kristalizasyonun deneysel (Grases vd, 1988) ve Mineql ⁺ 'den elde edilen sonuçların karşılaştırılması (katkısız).....	51
Çizelge 4.7. Kalsiyum oksalat kristalizasyonuna Malik Asit katkısının etkisinin Deneysel (Grases vd, 1988) ve Mineql ⁺ 'den elde edilen sonuçların karşılaştırılması.....	52
Çizelge 4.8. Kalsiyum oksalat kristalizasyonuna Sitrat Asit katkısının etkisinin Deneysel (Grases vd, 1988) ve Mineql ⁺ 'den elde edilen sonuçların karşılaştırılması.....	52
Çizelge 4.9. Kalsiyum oksalat kristalizasyonuna EDTA katkısının etkisinin Deneysel (Grases vd, 1988) ve Mineql ⁺ 'den elde edilen sonuçların karşılaştırılması.....	52
Çizelge 5.1. Kopolimerlerdeki besleme ve kompozisyondaki VPA ve 4-VIm monomerleri (Bozkurt A. vd , 2003).....	53
Çizelge 5.2. VPA-co-4VIm kopolimerlerinde görülen IR frekansları cm ⁻¹ .	54
Çizelge 5.3. 37°C'de polimer varlığında kristalizasyon sonuçları.....	59

ÖNSÖZ

Çalışmalarına yön veren, hiçbir yardımı benden esirgemeyen tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Mualla ÖNER'e, polimer ve kopolimer çalışmaları sırasında bana her türlü yardımı yapan Fatih Üniversitesi Kimya Bölüm Başkanı Sayın Doç. Dr. Ayhan BOZKURT'a, kristalizasyon çalışmalarında bana yardımcı olan Arş. Gör. Emel AKYOL'a, yüksek lisans yapmama verdiği destek için eşim Şule AKIN'a ve hayatımın her aşamasında bana en büyük desteği veren annem Semra AKIN ve babam Mehmet AKIN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmama verdikleri desteklerden dolayı Yıldız Teknik Üniversitesi Araştırma Fonu'na, Devlet Planlama Teşkilatına ve polimer sentez aşamasında çalışmalarımı yaptığım Fatih Üniversitesi Kimya Bölümüne teşekkür ederim.



ÖZET

Bu çalışmada sulu çözeltideki kalsiyum oksalat monohidrat ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, COM) kristal büyümesine katkı maddelerinin etkileri incelenmiştir. Katkı maddesi olarak Vinil fosfonik asit yüzdeleri farklı Vinil fosfonik asit – 4-Vim kopolimerleri, N,N- metilen bisakrilamid yüzdeleri farklı vinil fosfonik asit ve etilen glikol metakrilat fosfat polimerleri kullanılmıştır. Polimerlerin COM kristalinin büyüme hızına etkisi çözelti iletkenliğinin zamanla değişimi ile belirlenmiştir. Kalsiyum oksalat kristal büyümesini önlemede, polimer yapısının ve polimer içeriğinin etkili parametreler olduğu gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kalsiyum oksalat kristalizasyonu, polimerler, inhibitörler.



ABSTRACT

In this study, the effects of additives on crystallization of calcium oxalate monohydrate ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, COM) have been investigated in aqueous solutions. Vinyl phosphonic acid-co-4-Vinylimidazole (VPA-co-4-VIm) with different acid contents, vinylphosphonic acid (VPA) and Ethylene Glicol Methacrylate Phosphate (i.e., EGMP) with different N,N - Methylenebisacrylamide (MBA) contents have been used as additives. The effect of polymers on the rate of precipitation of COM was determined by recording the decrease of solution conductivity as a function of time. The polymer architecture and acid contents of the polymers were found to be important parameters in inhibition of calcium oxalate monohydrate crystallization.

Keywords: Calcium oxalate crystallization, polymers, inhibitors.



1. GİRİŞ

Katkı maddeleri, kristalizasyonu etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Bu katkı maddelerinin bazıları kristalizasyonu yavaşlatmakta, bazıları hızlandırmakta bazıları ise kristalin şeklinin değişmesine neden olmaktadır.

Kristal büyümesinin kontrolü ve kristal şeklinin değiştirilmesi kristalizasyonda önemli bir yer tutmaktadır. Çoğu endüstriyel kristalizasyon uygulamasında kristal şeklinin kontrolü zorunludur. Bu da buharlaştırma veya soğutma hızı, aşırı doymunluk derecesi ve sıcaklık ile kristalizasyon hızının kontrolü, belli bir çözücü seçilmesi, çözeltinin pH'nın ayarlanması, şekil değiştirici olarak bir katkı maddesinin eklenmesi ya da çözelti içinde varolan bir katkı maddesinin uzaklaştırılması ile yapılmaktadır. Bazı durumlarda bu metotlardan birkaçı birlikte uygulanabilmektedir (Akyol, 2000).

Kalsiyum oksalat monohidrat (COM) birçok şeker fabrikasındaki evaporatörlerde, borularda kabuk oluşturan başlıca elementlerden biri olarak bilinmektedir. Evaporatörlerde yapılan derişiklendirme işlemi esnasında bu bileşenin oluşumu, evaporatörün ısı transfer katsayısını düşürür. Bu meydana gelen sert ve yoğun birikintilerin giderilmesi için kullanılan yöntemler pahalı ve yetersizdir.

Bunların dışında CaC_2O_4 böbrek taşlarında en yaygın bulunan bileşiktir, gelişmekte olan ülkelerde nüfusun %10'un da görülmektedir. Kalsiyum oksalat geniş pH aralıklarında çözünmezdir. Ayrıca idrardaki konsantrasyonu her zaman doymunluk noktasının üzerindedir. Sonuç olarak kalsiyum oksalat taşlarının tedavisi güç bir süreçtir. Bu alandaki araştırmaların çoğu, bu bileşiklerin kristalizasyonunu geciktiren ya da tamamen önleyen maddeler ile ilgili çalışmaları kapsamaktadır. Bu maddeler inhibitör olarak adlandırılmaktadır. Birçok kristalizasyon tekniği bu çalışmalarda kullanılmaktadır [2].

Bu çalışmada Vinil Fosfonik Asit (VPA), Etilen Glikol Metakrilat Fosfat (EGMP) ve 4-Vinillimidazol (4-VIm) bazlı polimer ve kopolimerler Kalsiyum Oksalat kristalizasyonuna etkileri incelemek amacıyla radikal polimerizasyon metoduyla sentezlenmiştir. Sentezlenen polimerlerin kalsiyum oksalat kristalizasyonu üzerine geciktirici etkiye sahip oldukları gözlenmiştir.

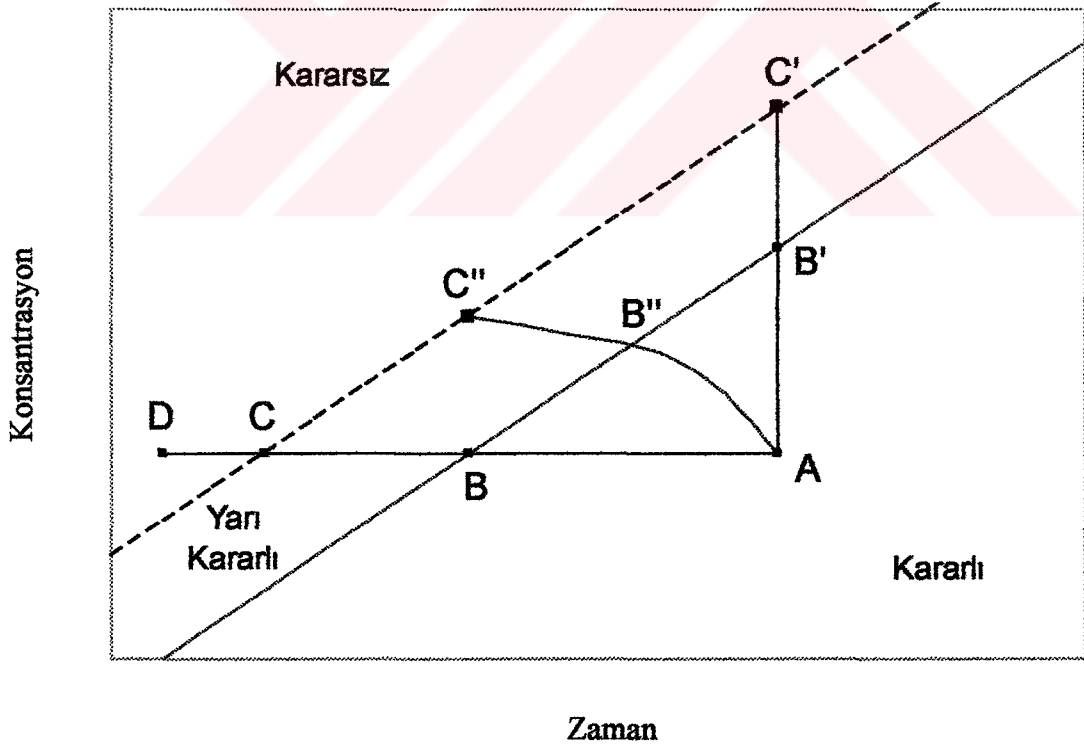
2. KRİSTALİZASYON

2.1. Kristalin tanımı

Bir bileşiği oluşturan (+) ve (-) elektrik yüklü taneciklerin uzayda üç boyutlu bir şekilde ve maddenin yapısına bağlı olarak dizilmelerinin meydana getirdiği katı faza kristal adı verilmektedir. Kristallerin büyüklüğü ve şekli, kristallenme ortamına ve kristallenme süresine bağlı olarak değişir. Kristallenme iki kademede meydana gelir. Bunlar kristal çekirdeğinin oluşumu ve oluşan çekirdeğin büyümesidir (Çataltaş, 1973).

2.2. Doygun çözelti-çözünürlük-aşırı doygunluk

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



Şekil 2.1. Çözünürlük – Süper çözünürlük grafiği (Mullin, 1993).

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

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

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

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

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

soğutma ve buharlaştırma birlikte kullanılmakta ve bu tür bir işlem AB"C" çizgisiyle tanımlanmaktadır.

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

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

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

$$S = \frac{C}{C^*} \quad (2.2)$$

$$\sigma = \frac{\Delta C}{C^*} = S - 1 \quad (2.3)$$

C çözelti konsantrasyonu, C^* belirlenen sıcaklıkta denge doygunluğudur (Mullin, 1993).

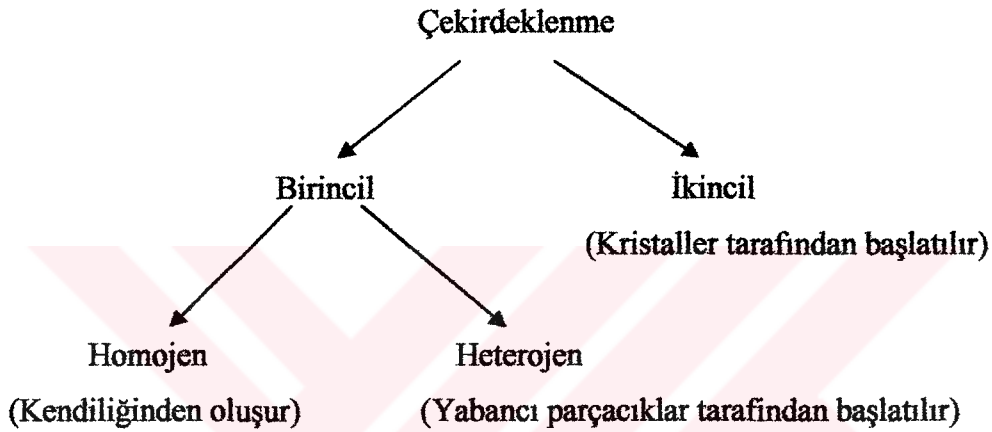
2.3. Çekirdeklenme

Aşırı doygun bir çözelti içinde kristal çekirdeklerinin oluşması olayına çekirdeklenme adı verilir. Aşırı doygunluk ya da aşırı soğuma tek başlarına bir sistemin kristalize olabilmesi için yeterli değildir. Kristal oluşumundan önce çözeltide katı parçacıkların, embriyonun, çekirdek ya da tohumların varolması gerekir. Çekirdeklenme kendiliğinden ya da yapay yollarla gerçekleşebilir. Bir sistemin kendiliğinden ya da dış etkenlerden dolayı çekirdekli yapıya sahip olup, olmadığına karar vermek her zaman için mümkün değildir (Akyol, 2000).

Deneysel çalışmalar sonucunda çekirdeklenmenin; çoğunlukla çalkalama, mekaniksel şok, çözelti ve katılar arasındaki sürtünme ve yüksek basınçlar tarafından oluştuğunu söylemişlerdir (Mullin, 1993).

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

Çekirdeklenmede "birincil" terimi kristal madde içermeyen sistemlere verilen isimdir. Diğer yandan çekirdekler, aşırı doymun sistemdeki kristallerin çevresinde oluşur. Buna da ikincil çekirdeklenme denilmektedir. Şekil 2.2'de çekirdeklenme çeşitleri basit bir sema halinde verilmiştir.



Şekil 2.2 Çekirdeklenme çeşitleri (Mullin, 1993).

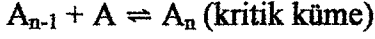
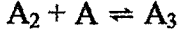
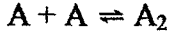
2.3.1. Birincil çekirdeklenme

2.3.1.1. Homojen çekirdeklenme

Aşırı doymun çözeltilerde çekirdek oluşumunun kendi kendine yani moleküllerin bir araya gelmesi ile oluşan Çekirdeklenme biçimidir. Kararlı bir kristal çekirdeğin homojen bir akışkan içinde nasıl oluştuğu kesin olarak belli değildir. Basit bir örnek verecek olursak, aşırı doymun buharın, sıvı faz halinde yoğunlaşması ancak yoğunlaşma yüzeyinde yoğunlaşma çekirdekleri dediğimiz mikroskobik damlacıkların görünmesinden sonra gerçekleşir. Yüzeydeki bu damlacıkların buhar basıncı fazla olduğundan, etrafı saran buhar doymun bile olsa buharlaşmaları çok hızlı olur (Akyol, 2000).

Kristal çekirdeklerin oluşumunu görüntülemek çok daha zordur. Kararlı bir kristal çekirdeğin içindeki molekül sayısı 10'dan başlayıp birkaç bine kadar çıkabilir. Örneğin; su (buz) çekirdekleri yaklaşık 100 molekülden oluşmaktadır. Kararlı bir çekirdek ani

çarpışmayla gereken molekül sayısına zor ulaşır. Aşağıda biyomoleküler ilaveyle molekül sayısının çoğaldığını görmekteyiz.



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

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

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

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

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

Gecikme zamanı, aşırı doymuluğa bağlı olarak mikro saniyelerden günlere kadar sürebilen ve kritik çekirdeğin oluşumuna kadar geçen süreyi gösterir.

Homojen çekirdeklenme teorileri ve deneysel teorilerin hepsi reaksiyona giren molekül ve iyonların oluşturdukları mekanizmalardan faydalanırlar. Fakat hiçbir şekilde aşırı doymuluğun kritik çekirdek üzerinde etki etmediğini düşünürler. Önceki teoriler büyüklüğün aşırı doymuluk üzerinde etkili olmadığını belirtse de sonrakiler küçük fakat sabit bir etkisi olduğunu göstermişlerdir. Safsızlıkların giderildiği bir sistemin üretimi imkansız olduğundan gerçek bir deneysel çekirdeklenme araştırmasının pek çok zorluğu vardır (Akyol, 2000).

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

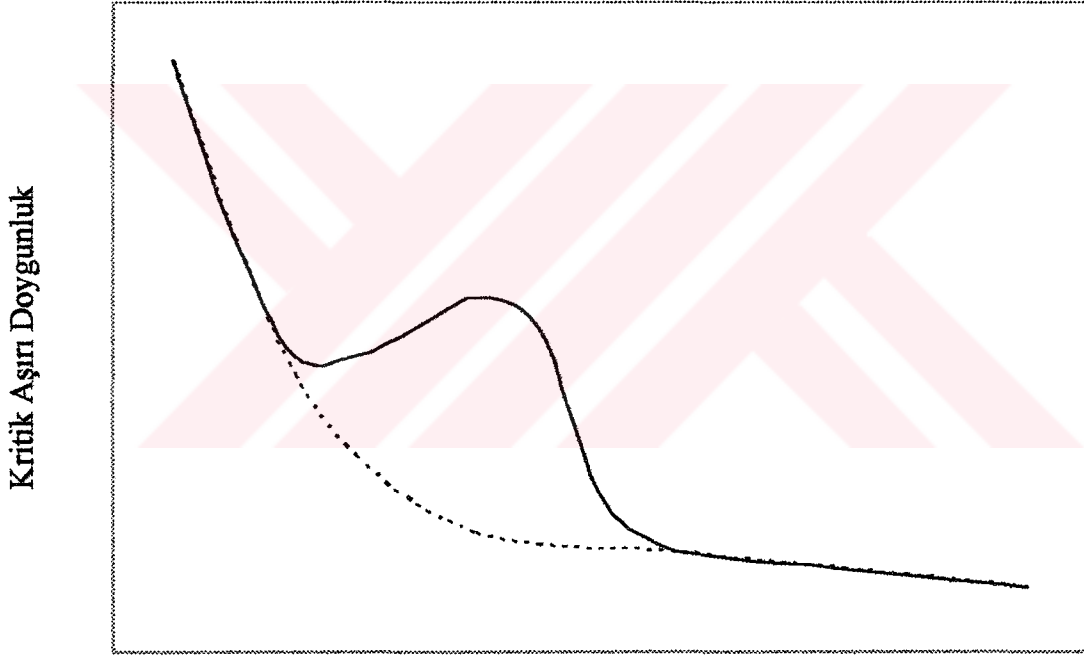
Homojen çekirdeklenmeyle ilgili çalışmalar ilk olarak Vonnegut tarafından yapılmıştır. Vonnegut, heteroçekirdeklerin sayısını artırarak sıvı bir sistemdeki damlacıkların dağılmasını sağlamıştır (Mullin, 1993). Bu damlacıklar toz içermediklerinden gerçek homojen çekirdeklenme için kullanılabilir. Bu dağılmış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

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

Diğer ilginç bir teknikte çözelti içindeki üç boyutlu çekirdeğin oluşumunda kristal aydınlanması (Crystalloluminescence) meydana gelir ve 10^{-7} s'den daha kısa sürede gönderilen her bir ışık demetinin, tek bir çekirdeklenme olayıyla çakışması gösterilir. Çarpışma faktörleri, $10^{25}-10^{30} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ arasında olan çekirdeklenme hızlarının ölçülen

değerleri klasik teorideki değerlere çok yakındır. Bu çalışmada safsızlık olarak kurşun içeren bir sodyum klorit çözeltisinde, sadece çok yüksek aşırı doyumluk değerinde ($S > 14$) gerçek homojen çekirdeklenme oluşmaktadır. Çekirdeklenme prosesi, çözelti içinde moleküler kümeleşmenin oluşumuyla gerçekleşir. Bu kümeler düzensiz ve sıvı görünümündedirler (Mullin, 1993).

Çalkalama, çoğunlukla kristalizasyonu başlatmak amacıyla kullanılır. Karıştırılmış su, örneğin ani çekirdeklenme oluşumundan önce sadece $0,5^{\circ}\text{C}$ aşırı soğumaya bırakılır. Karıştırılmamış su ise 5°C 'den daha yüksek bir sıcaklığa bırakılabilir. Çalkalanmış çözeltiler, hareketsiz çözeltilere oranla, daha düşük aşırı doyumluk derecesinde ani çekirdeklenme gösterirler.



Çalkalama

Şekil 2.3 Çalkalamanın çekirdeklenme davranışına etkisi (Mullin, 1993)

Çekirdeklenme prosesinde çalkalanmanın etkisi oldukça karmaşıktır. Genellikle mekaniksel etkileşimlerin çekirdeklenmeye oldukça yardımcı olduğu kabul edilir. Fakat Mullin ve Raven'in görüşüne göre çalkalamanın şiddetini arttırmak, her zaman için çekirdeklenmede artışa sebep olmaz. Başka bir anlatımla, kararlı çözeltilerdeki yavaş çalkalama çekirdeklenmeye neden olur ve kuvvetli çalkalama çekirdek oluşumunu artırır. Fakat bu iki koşul arasındaki geçiş sürekli olmayabilir (Mullin, 1993). Şekil

2.3'teki eğri parçası, ters bir eğim yaparak çalkalamadaki artışın çekirdeklenme eğilimini düşürdüğü bölgeyi gösterir.

2.3.1.2. Heterojen çekirdeklenme

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

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

Geniş hacimlerde verilen sistemin ani çekirdeklenmesi, küçük hacimlerden çok daha küçük aşırı doygunluk derecesinde gerçekleşir. Daha büyük numunelerin aktif heteroçekirdeklerle kirletilme olasılığı daha yüksektir. Katı yabancı maddelerin büyüklüğü önemlidir ve sıvı çözeltiler içinde aktif heteroçekirdeklerin $0,1 \mu\text{m} - 1 \mu\text{m}$ arasında bulunduğu kanıtlanmıştır.

Heteroçekirdekler suyun yoğunlaşması ya da bazın oluşumu sırasında önemli bir rol oynarlar. Atmosferik çekirdekler çeşitli gruplara ayrılırlar. Bunlardan birine "büyük" ($10 - 1 \mu\text{m}$) adı verilir ve sınırlı zamanlar içinde havadan taşıyıcı ile oluşur, ikincisi "geniş" ($1-0,2 \mu\text{m}$), üçüncüsü ise "Aitken" ($0,2-0,005 \mu\text{m}$)'dir. $10^{-3} \mu\text{m}$ 'den küçük olan parçacıkların havada bulunmaması normaldir. Çünkü bunlar kendiliğinden bir araya gelirler. Aitken sayacı, bilinen hava hacminin hızla artırıldığı bir cihazdır. Atmosferde 10^{-4} ile 10^{-5}cm^3 arasında varolan Aitken çekirdekleri, endüstriyel dumanlar, buharlar, okyanus tuzları ve tozlardan oluşur.

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

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

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

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

2.3.2. İkincil çekirdeklenme

İkincil çekirdeklenme, bir kristalizör içinde çekirdeklenme neticesinde oluşmuş ve büyümüş kristallerin neden olduğu yeni çekirdeklerin oluşumu olarak tanımlanabilir. Aşırı doymuş bir çözelti çok daha kolay çekirdeklenir; örnek olarak daha düşük bir doymuşluktaki, çözücü kristallerin zaten bulunduğu veya yavaş yavaş eklendiği durumu verebiliriz. İkincil çekirdeklenme terimi, bu davranışı, önceki bölümde tartışılan birincil çekirdeklenmeden (başlangıçta hiç kristalin bulunmadığı) ayırmak için kullanılacaktır (Akyol, 2000).

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

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

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

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

İkincil çekirdeklenme hızı, verilmiş büyüklükte tohumların sayısındaki veya büyüklüğündeki artışa bağlı olarak azalır. Gizli periyot (t_p), tohum büyüklüğü azalmasıyla kesinlikle azalır fakat eklenen tohumların sayısından etkilenmez. Artırılan karıştırma, aşırı doymamışlık hızını maksimuma çıkartır ve gizli zamanı minimuma indirir (Mullin, 1993).

2.4. Katkı maddelerinin kristalizasyona etkisi

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

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

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

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

sebepe olabilir. Ayrıca çözünmeyen safsızlıkların etkisi önceden bilinemez (Mullin, 1993).

2.4.1 Katkı maddeleri

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

Bir katkı maddesi, belli şartlar altında katkı olarak ayrılıp çökmeyen, kristalizasyon sisteminde bulunan bir madde olarak tanımlanabilir. Bu kadar geniş tanımlama katkı maddesini olduğu kadar çözücüyü de kapsar. Katkı maddeleri, ürün kalitesini ve kristalizasyon prosesinin parametrelerini etkilemek amacıyla çözeltiye eklenir (Akyol, 2000).

2.4.2. Katkı maddelerinin endüstrideki önemi

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

- a) Filtrasyon ve yıkama işlemlerinde kristal boyutu ve şekli önemlidir.
- b) Pasta ve çamurların kullanımında. Bu tip proseslerde pasta ve çamurun kendine özgü akış özellikleri kristal şekli ve boyutunun fonksiyonlarıdır.
- c) Öğütme, tabletleme ve paketleme prosesleri. Bu proseslerdeki ekonomiklik ve kolaylık partikülün boyutu ve şekline bağlıdır.
- d) Kimyasal tesislerde kabuk oluşumu. Katkı maddelerinin kullanımıyla kristalin büyüme ve çekirdeklenme hızı önemli miktarda azaltılabilir.
- e) Depolama işleminde ürünlerin dayanıklılığını artırmak için katkı maddeleri kullanılabilir.
- f) Polimorfik maddelerin bazı fazlarının izolasyonunda. Bu yöntem özellikle boyar madde ve ilaç endüstrisinde başvurulmaktadır. Bu alanlardaki pek çok ürün birden fazla katkı maddeye sahiptir. Katkı maddeleri kullanılarak bu polimorfik yapıdaki ürünün bir kristal yapımdan diğer kristal yapıya geçişi engellenir. Örnek olarak kalsiyum oksalatı verebiliriz. Kalsiyum oksalatın birden fazla kristal yapısı vardır. Sulu çözeltideki

kalsiyum oksalat trihidrat kararlı bir yapıya sahip değildir, kalsiyum oksalat monohidrata dönüşür. Yapılan deneysel çalışmalarda sodyum pirofosfat ve organik fosfonik asitlerin bu dönüşümü önlemede etkili oldukları görülmüştür (Davey, 1982).

2.4.3. Kristalizasyon proseslerine katkı maddelerinin ilavesinin etkisi

Yıllardan beri kristalizasyon proseslerindeki safsızlıkların kristal şeklinde ve kristal büyüme hızlarının geciktirilmesinde etkili olduğu bilinmektedir. Deneysel çalışmaların çoğu bu etkinin anlaşılmasına yöneliktir, bununla beraber yapısındaki nitelikler ve kristal oluşum şekli de çalışılmıştır. Pek çok durumda çalışılan katkı maddeleri, boyar maddeler, yüzey aktif maddeler veya daha fazla miktarda yüklü iyonlar gibi düşük molekül ağırlığına sahip parçacıkları da içermektedir (Akyol, 2000).

Organik ve inorganik tabiattaki katkı maddeleri ve safsızlıklar kristalizasyon işleminde önemli bir rol oynarlar. Çok küçük miktarlarda mevcut olsalar bile kristal/çözelti ara yüzeyinde kuvvetli bir ilgi sergileyen bütün yabancı moleküller kristalizasyon işleminin birçok özelliğinin önemli ölçüde etkilerler.

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

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

Bazı araştırmacılar aktif engelleyicilerin belirlenmesinde ve bunların hareket mekanizmasının açıklanmasında etkili olan katkı maddeleri ile çalışmışlardır. Alginik asit, karboksil metil selüloz, poliakrilik asit ve polimetakrilik asit gibi karboksil grubu içeren polimerlerin özellikle etkili oldukları bulunmuştur. Polimetakrilik asidin aynı konsantrasyondaki poliakrilik asitten daha az aktif olduğu hatta kristalizasyon çözeltisinin pH'ının katkı maddelerinin gücünü geciktirici yönde etkilediği bulunmuştur. Bu gözlem poliasidin bozunma derecesi ile ilgilidir. Kristal oluşumu,

katkı maddeleriyle, kristal yüzeylerinde çok güçlü adsorpsiyonun olmasıyla gerçekleşir (Amjad ve Hooley, 1986; Mullin, 1993).

2.4.3.1. Kristal büyümesini engelleme mekanizması

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

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

Kimyasal bağı yüzeyde hangi oranda tamamlanacağı kristal yüzeyi ile engelleyici iyonların elektrostatik çekimine önemli ölçüde bağlıdır, bundan sonra yüzey ile oluşan kimyasal bağı kuvveti ve tipi engelleyici iyonların yüzeye nasıl bağlandığını tespit eder. Kimyasal bağların tipine ilave olarak, kristal yüzeyi ve engelleyici iyonlar arasındaki yapı uyumu da engelleyici performansına etki eden önemli bir parametre olarak görülmüştür.

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

2.4.3.1.1. Kristal yüzeyindeki engelleyicinin pozisyonu

Engelleyici iyonlar için üç muhtemel adsorpsiyon bölgesi tanımlanabilir;

- a) Kristal yüzeyinde merdivenler arasındaki yüzeylerde (ledge)
- b) Merdivenler (steps) boyunca ve
- c) Merdivenlerin girinti ve çıkıntı bölgelerinde (kink)

Kalsiyum sülfat ve barit üzerinde düşük engelleyici konsantrasyon seviyelerinde fosfonat engelleyicilerin adsorpsiyonu için yapılan çalışmada önemli ölçüde kristal büyümesini yavaşlatmak için kristal yüzeyinin sadece çok az bir kısmının bir engelleyici ile kaplanması gerekir. Bundan dolayı ticari fosfonatlar gibi küçük engelleyici iyonların, tercihli olarak en aktif gelişme bölgelerinde yani merdiven ve

kıvrım bölgelerinde adsorbe edildiği düşünülür. Kalsiyum sülfat için bu durum, çeşitli kalsiyum sülfat kristal yüzeyleri için her bir merdiven boyunca kıvrım ve merdiven yoğunluklarının hesabı ile ispatlanmıştır. Büyük iyonlar için, birçok polielektrolitdeki gibi tercih adsorpsiyonun merdiven boyunca görülmesi pek muhtemel değildir. Çünkü merdivenler boyunca geciktirici iyonların sürtünmesinden önemli oranda entropi kaybı söz konusudur (Akyol, 2000).

2.4.3.1.2. Kristal yüzeyindeki engelleyicilerin kimyasal bağı

Kristal yüzeyi ve engelleyiciler arasında kimyasal bağın tipi için engelleyicinin anyonik fonksiyonel grupları, yüzeyde kristal katyonlarının koordinasyonu ile kristal yüzeyinde reaksiyona girmesinden sorumlu tutulurlar. Özellikle geniş pH değerlerinde etkin bir engelleyici performansı için en az birkaç anyonik fonksiyonel gruba ihtiyaç vardır (Akyol, 2000).

2.5. Gecikme zamanı ve gizli periyot

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

Aşırı doyum sistem içindeki gecikme zamanı ideal kararlı hal şartlarında ve aşırı doyumluğa, ulaşıldığında hızlı çekirdeklenme tahmin edildiğini söyleyen klasik homojen çekirdeklenme teorisinden beklenenle terstir. Bu yüzden gecikme zamanı birkaç kısımdan oluşmaktadır. Gecikme zamanı t_{ind} ,

$$t_{ind} = t_r + t_n + t_g \quad (2.5)$$

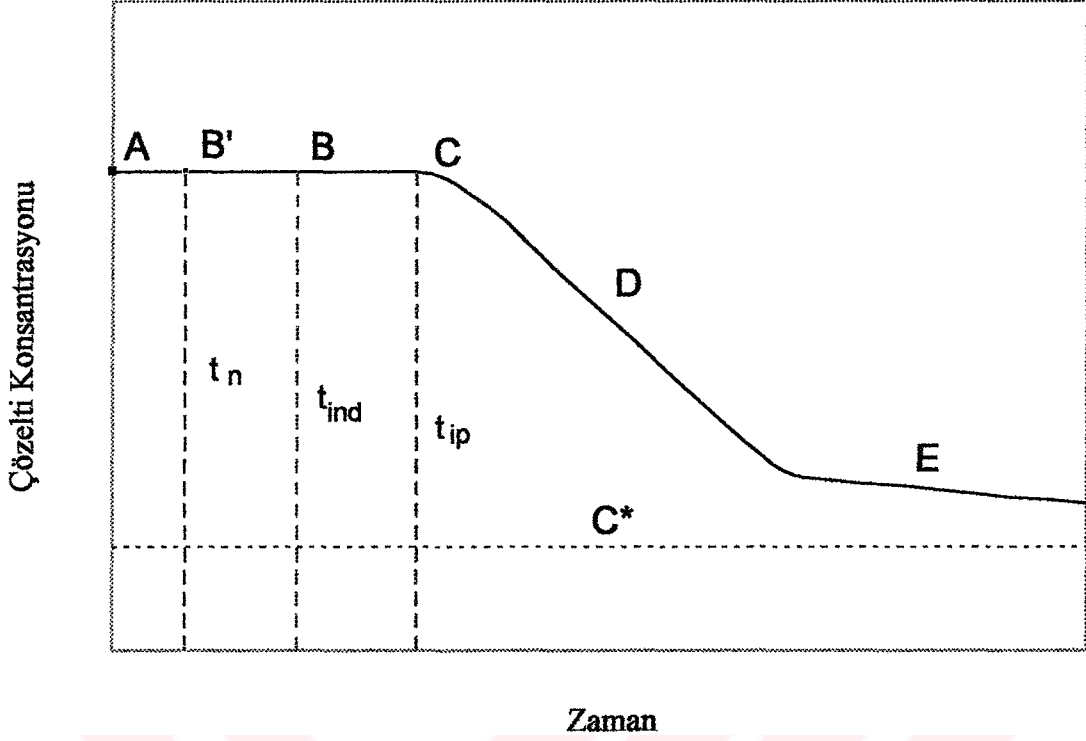
şeklinde yazılabilir. Bu üç zamanı ayırmak oldukça güçtür.

Gevşeme süresi (t_r) sistemin viskozitesi ve difüzyon hızının büyüklüğüne bağlıdır. Nielsen t_r 'nin $10^{-17}D^{-1}$ ile orantılı olduğunu önermiştir. Burada D =difüzyon hızı (m^2/s) dir. Bununla birlikte çok viskoz sistemlerde D değeri oldukça düşüktür. Dolayısıyla t_r çok yüksektir. Çekirdeklenme zamanı (t_n), kritik çekirdek boyunu etkileyen aşırı doyumluğa bağlıdır.

Büyüme zamanı keşfedilebilen çekirdek boyutuna ve gelişmenin ilk evrelerinde uygulanabilen büyüme hızına bağlıdır. Bu büyüklük, çekirdeğin büyüme hızı makro moleküllerle aynı büyüklükte olamayacağından tahmin edilemez, mekanizma oldukça farklı olabilir.

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

Şekil 2.4 tipik bir aşırı doymunluktan uzaklaşma eğrisinde bu olayların bazılarını grafiksel olarak göstermektedir. Aşırı doymunluk sıfır zamanında (A noktası) vardır ve kesin gecikme zamanı t_{ind} , ilk kristal görünmesinden önceki süredir. Tabi ki bu nokta çekirdeklenme zamanı t_n (B') değildir. Çekirdek kritik boyuta ulaşamadığından kristalin gözlemlenebilir boyuta ulaşabilmesi için gerekli kesin zaman, $(t_{ind}-t_n)$ 'dir. Bununla birlikte B noktasından sonra genellikle uzunca bir süre çözeltide, C noktasına gelinceye kadar önemli bir değişiklik gözlemlenmez. Bu nokta bazen gizli zaman (t_{ip})'ın sonu olarak bildirilir. D'de de aşırı doymunluktan hızlı bir uzaklaşma olur. Aşırı doymunluktan uzaklaşma bölgesinde kristal büyür. Denge noktası E'ye saatler hatta günler sürer. Çok yüksek aşırı doymunluklarda gecikme zamanı ve gizli zaman çok kısa olabilir ve esasen ayırt edilemez.



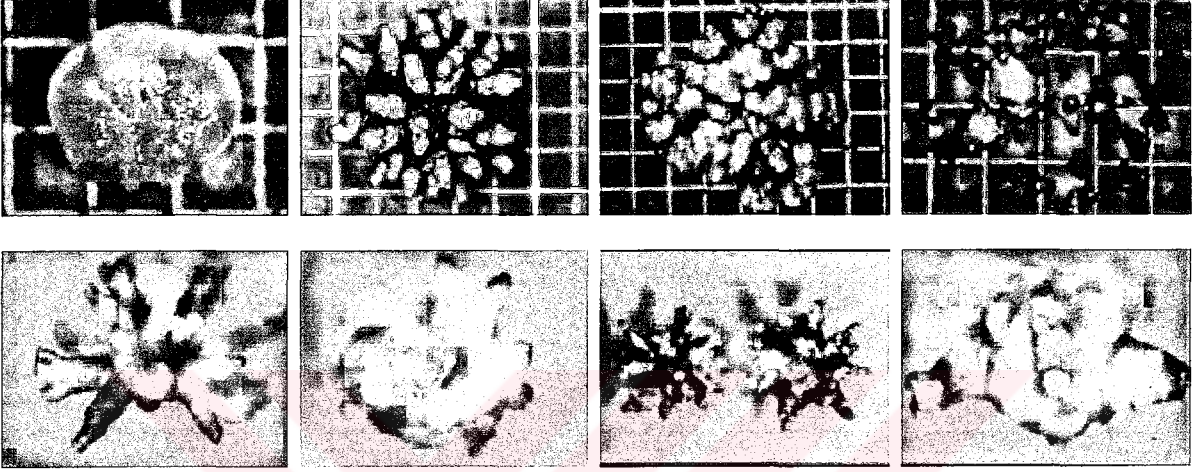
Şekil 2.4 Aşırı doygunluktan uzaklaşma eğrisi: c^* =denge doygunluğu, t_n = çekirdeklenme zamanı, t_{ind} = gecikme zamanı, t_{ip} = gizli periyot (Mullin, 1993).

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

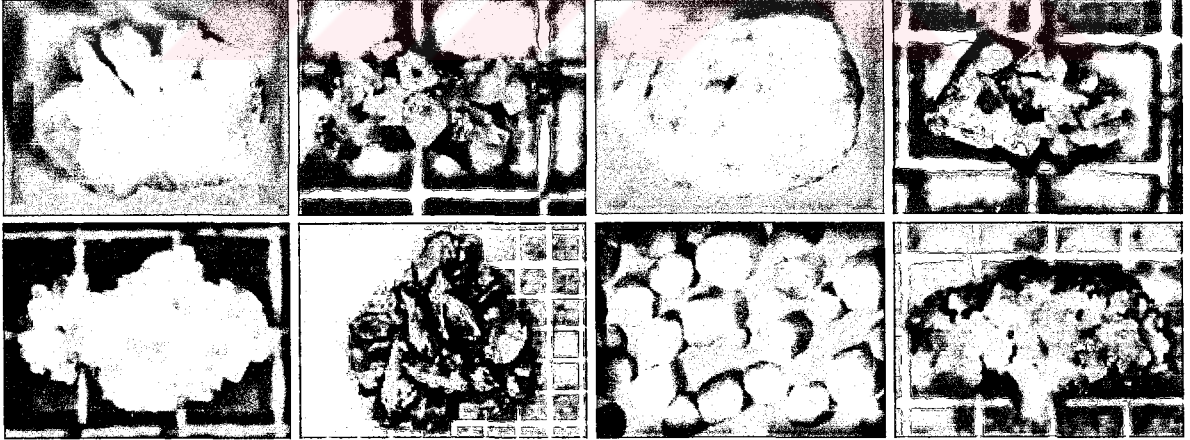
2.6. Kalsiyum oksalat kristalizasyonu ve böbrek taşları

Kalsiyum oksalat (CaC_2O_4), bitkilerde, hayvanlarda, kayalarda, toprakta bulunan bir tuzdur. CaC_2O_4 idrarın normal bileşenlerindedir. Kalsiyum oksalatın üç hidrat şekli bilinmektedir; monohidrat ($CaC_2O_4 \cdot H_2O$, COM), dihidrat ($CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$, COD) ve trihidrat ($CaC_2O_4 \cdot 3H_2O$, COT).

Şimdiye kadar ölçülen en ağır böbrek taşı 1,36 kg'dır. En küçük böbrek taşları ise mikroskopik ölçekte olup 0,1 mg ağırlığından daha hafiftirler. Bir ilginç not ise tarihten günümüze gelmektedir. Napoleon Bonaparte'ın yeğeni Luis Bonaparte, Franco-Prusya savaşını kısmen ya da tamamen böbrek taşı oluşumu sonucu böbrek fonksiyonlarının zayıflaması yüzünden kaybetmiştir [1].



Şekil 2.5. Kalsiyum oksalat monohidrat böbrek taşı oluşumları [1].



Şekil 2.6. Kalsiyum oksalat dihidrat böbrek taşı oluşumları [1].

Henüz tamamen anlayamamış bazı sebeplerle normal idrarın içeriğinde bulunan özellikle ürik asit ve kalsiyum gibi maddeler kristalleşerek böbrek içinde taş olarak adlandırılan yapıları oluştururlar. Düzgün yuvarlak, sivri, asimetrik vs. çeşitli şekillerde olabilirler. Çoğu taş sarı-kahverengi renklerdedir. Ancak kimyasal bileşimine göre

bronz rengi, altuni veya siyah renkli taşlar da olabilir. Küçük olan taşlar herhangi bir belirti vermeden veya çok az bir rahatsızlıkla dışarı atılabilirken daha büyük olan taşlar çok şiddetli ağrılara sebep olabilirler. Bazen de idrar geçişini önleyebilen tehlikeli tıkanıklıklar oluşturabilirler.

Aşırı doyumluk teorisi: En yaygın teoridir. Vücudun susuz kalmasına bağlı olarak idrar da ki sıvı oranı ile çözünen katı maddeler arasında dengesizlik oluştuğuna inanılır. Bu çözünmüş artık maddeler ile aşırı yüklenen idrar bir noktada doyumluğa uğrar ve bu noktadan sonra artık maddeler yavaş yavaş birikerek kristalizasyon'a ve taş oluşumuna sebep olur. Bu nedenle taş oluşumunu engellemek için çok miktarda su içilmesi önerilir.

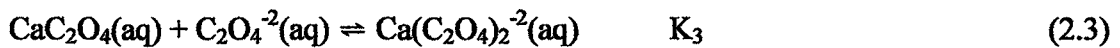
Engelleyiciler: Normal idrar kristalleşmeyi engelleyen inhibitörleri içermektedir. Bir teoriye göre bazı kişilerde bu inhibitörler yeterli görevi yapamamakta, kristalleşmeyi ve dolayısıyla taş oluşumunu engelleyememektedir [2].



Şekil 2.7. Kalsiyum Oksalat Monohidrat (COM) ve Kalsiyum Oksalat Dihidrat (COD) kristallerinin Tarama Elektron Mikroskobu (SEM) fotoğrafları [1].

2.7. Kalsiyum oksalat çözeltilerindeki dengeler

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



Kalsiyum oksalat (CaOx) için çözünürlük çarpımı, K_{sp} ifadesi ise şöyle verilmektedir (Bouropoulos, 2004):

$$K_{sp} = a_{Ca^{+2}(s)} \cdot a_{C_2O_4^{-2}(s)} = [Ca^{+2}]_{eq} \cdot [C_2O_4^{-2}]_{eq} \cdot f_2^2 \quad (2.6)$$

Burada a_i , i türünün aktivitesidir, Aktivite ifadesi aşağıdaki denklemlerle verilmektedir.

$$a_i = f_z \cdot c_i \quad (2.7)$$

Burada,

$f_z = z$ değerli iyonun aktivite katsayısı,

$c_i = i$ türünün molar konsantrasyonu.

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

$$IP = a_{Ca^{+2}(aq)} \cdot a_{C_2O_4^{-2}(aq)} = [Ca^{+2}]_i \cdot [C_2O_4^{-2}]_i \cdot f_2^2$$

Burada i alt simgesi, herhangi bir i anımı ifade etmektedir.

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

$$-\log f_z = Az^2 \left[\frac{I^{1/2}}{(1 + I^{1/2})} - 0.3I \right] \quad (2.8)$$

Burada,

$I =$ iyonik kuvvet,

$f_z = z$ değerli iyonun aktivite katsayısı,

$z =$ iyonun değerliği,

$A =$ Debye Huckel parametresi.

İyonik kuvvet, I denklem (2.9)'den hesaplanabilir:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i (z_i)^2 \quad (2.9)$$

Burada,

c_i =iyonik i türünün konsantrasyonu,

z_i =iyonik i türünün yükü.

Aşırı doymun çözeltilerden mineral oluşması için gerekli itici güç olan Gibbs serbest enerjisindeki değişimi, ΔG aşağıdaki denklemle verilmektedir:

$$\Delta G = -\frac{1}{\nu} R.T. \ln \left(\frac{IP}{K_{sp}} \right) \quad (2.10)$$

Burada;

ν = mineraldeki toplam iyon sayısı,

IP = iyonik çarpım,

K_{sp} = termodinamik çözünürlük çarpımı,

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

T = mutlak sıcaklık (K).

Bu genel denklemi ile verilen kristal büyüme prosesi için sürücü güç olan aşırı doymun çözeltiden doymun çözeltiye transfer için gerekli Gibbs serbest enerjisindeki değişim, ΔG CaOx minerali için aşağıdaki ifadeyle tanımlanır:

$$\Delta G = -\frac{1}{2} \cdot R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{IP}{K_{sp}} \right) = -\frac{1}{2} \cdot R \cdot T \cdot \ln \Omega \quad (2.11)$$

Eşitlik (2.11)'deki 2 rakamı CaOx'daki iyon sayısını, Ω sembolü ise çözelti aşırı doymunluğunu belirtmektedir.

Çözelti aşırı doymunluğu, Ω aşağıdaki denklemle verilmektedir:

$$\Omega = \frac{IP}{K_{sp}} \quad (2.12)$$

Doymunluk indeksi, SI ifadesi denklem (2.13) ile verilmiştir:

$$SI = \log \Omega = \log \left(\frac{IP}{K_{sp}} \right) \quad (2.13)$$

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

Herhangi bir mineral için relatif aşırı doygunluk değeri, σ denklem (2.14) ile verilmektedir:

$$\sigma = \frac{[IP^{1/v} - (K_{sp})^{1/v}]}{(K_{sp})^{1/v}} = \Omega^{1/v} - 1 \quad (2.14)$$

Bu genel denklemi ile verilen relatif aşırı doygunluk, σ ifadesi CaOx minerali için aşağıdaki gibidir:

$$\sigma = \frac{[IP^{1/2} - (K_{sp})^{1/2}]}{(K_{sp})^{1/2}} = \Omega^{1/2} - 1 \quad (2.15)$$

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Polimerizasyon çalışmaları

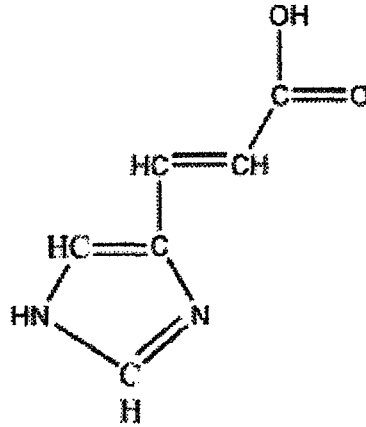
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve cihazlar

3.1.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

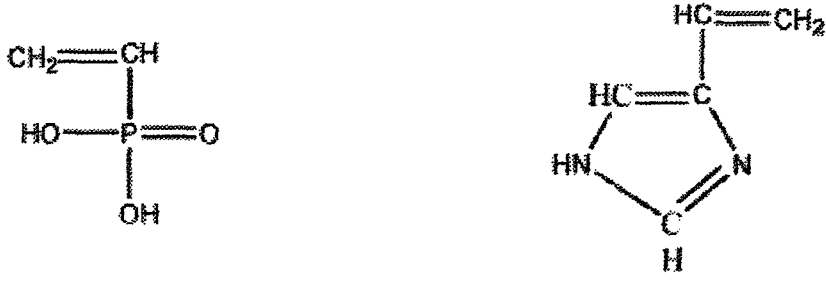
Urokonik asit (UA) %99 saflıkta olup, erime noktası 226-228°C'dir. Bu monomer 4-Vinil İmidazol sentezinde kullanılmıştır. Bir diğer monomer ise Vinil Fosfonik Asit olup erime noktası 41-45°C'dir. Kopolimer ve polimerlerin tamamı Çizelge 3.1'de verilmiştir. 4-Vinil İmidazol laboratuarda sentezlenmiş diğerleri Sigma Aldrich Co.'dan sağlanmıştır.

Çizelge 3.1. Kopolimer ve polimer sentezinde kullanılan monomerler

Monomerin Adı	Kısaltma	Kimyasal Formülü	Molekül Ağ. (g/mol)
Urokonik Asit	UA	C ₆ H ₆ N ₂ O ₂	138,12
Vinil FosfonikAsit	VPA	C ₂ H ₅ O ₃ P	108,03
4-Vinil İmidazol	4-VIm	C ₅ H ₆ N ₂	94
EtilenGlikol Metakrilat Fosfat	EGMP	C ₆ H ₁₁ O ₆ P	210,12
N,N-Metilenbisakrilamid	MBA	C ₇ H ₁₀ N ₂ O ₂	154,17

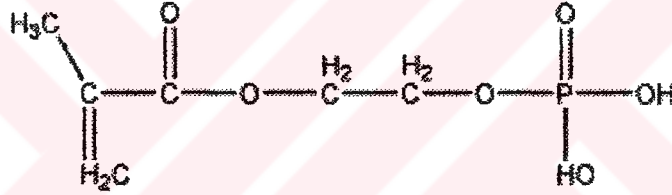


Şekil 3.1. Urokonik Asit monomerinin açık gösterimi

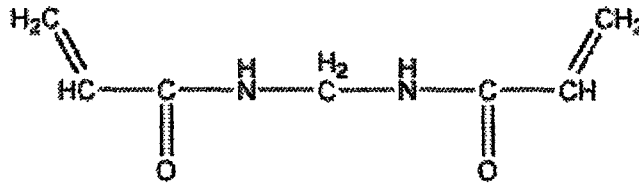


Şekil 3.2. Vinil Fosfonik Asit ve 4-Vinil İmidazol monomerlerinin açık gösterimi

Polimer sentezlerinde çapraz bağlayıcı olarak N,N-Metilenebisakrilamid kullanılmıştır.



Şekil 3.3. Etilen Glikol Metakrilat Fosfat monomerinin açık gösterimi



Şekil 3.4. N,N-Metilenebisakrilamid monomerinin açık gösterimi

Azo İzo Bütiro Nitril (AIBN) başlatıcı olarak kullanılmıştır ve Merck'ten sağlanmıştır. Kullanılacak miktar toplam mol miktarı üzerinden %1 olacak şekilde ayarlanmıştır. AIBN'in, kimyasal formülü $C_8H_{12}N_4$ olup, mol ağırlığı $M_{AIBN} = 164.21$ g/mol olarak verilmiştir.

3.1.1.2. Cihazlar

Bu deneysel çalışmada sıcaklık ölçer (PHYWE, model GTH1160), ısıtıcı (Selecta) ve bir vakum pompası kullanılmıştır.

3.1.2. Vinil FosfonikAsit, 4-Vinil İmidazol Kopolimer (VPA-co-4VIm) sentezleme

Kopolimer sentezleme çalışmamız iki aşamada gerçekleşmiştir.

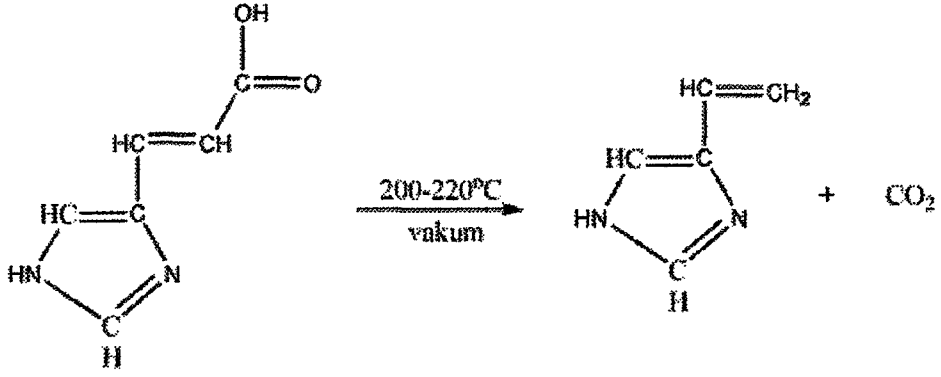
1) Monomer üretimi: Kopolimer sentezlemede kullanacağımız bir monomer hazır alınmıştır. Diğer monomer ise sentezlenmiştir.

2) Kopolimer üretimi: Monomerler kullanarak kopolimer üretilmiştir. Bu aşamada üç farklı oranda kopolimer üretilmiştir.

3.1.2.1. Urokonik Asit Monomerinden 4-Vinilİmidazol monomer sentezi

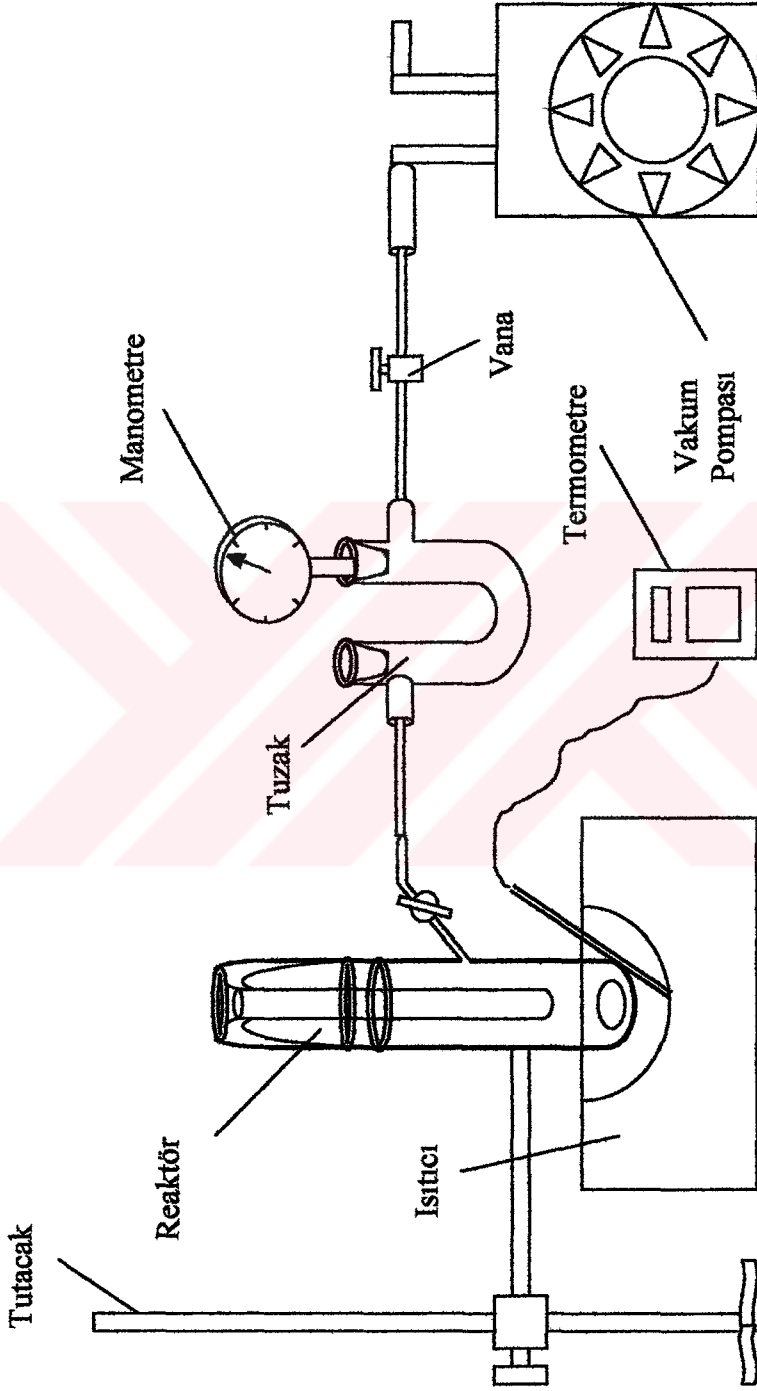
Sentezleme aşamasında prosedür aşağıdaki gibi gerçekleştirilmiştir.

1. 1 g Urokonik Asit (UA) reaktör içine konulmuş, reaktör kapatılarak üst kısımdan buz yüklemesi yapılmıştır.
2. Bağlantılar yapılmış ve vakum pompası açılarak 1000 mbar'a ulaşılmıştır.
3. 15°C/dak ısıtma hızı ile 200°C'ye kadar hızlı bir ısıtma yapılmıştır. 200°C'den 215°C'ye kadar 2-3°C/dak. ısıtma hızı sağlanmıştır.
4. 215-220°C arasında UA oluşumu gözlenmiştir. UA erimesiyle beraber buz yüklü kısım üzerinde monomer olarak 4-Vinil İmidazol oluşumu gözlenmiştir. Reaksiyon denkliği Şekil 3.5'te verilmiştir.
5. Yeterli kristal oluşumu gözlendiğinde ısıtmaya son verilmiştir. 200°C'den sonra sistem ısıtma ceketinden çıkarılmış ve açık havada soğumaya bırakılmıştır. Tüm soğuma prosesi boyunca vakum uygulanmaya devam edilmiştir.



Şekil 3.5. Urokinik Asit monomerinden 4-Vinilimidazol monomer sentezinin açık formülle gösterilmesi

6. 100-120°C aralığında vakum kapatılmıştır ve sistemin kapağı açılmıştır.
7. Çıkarılan kapak üzerindeki monomer bir spatül kullanılmak suretiyle kazınarak saklama kabına alınmıştır. Saklama kabı ışık almaması için alüminyum folyo ile kaplanmıştır ve sentezlenen monomerimiz 4-Vinil İmidazol buzdolabında saklanmıştır.

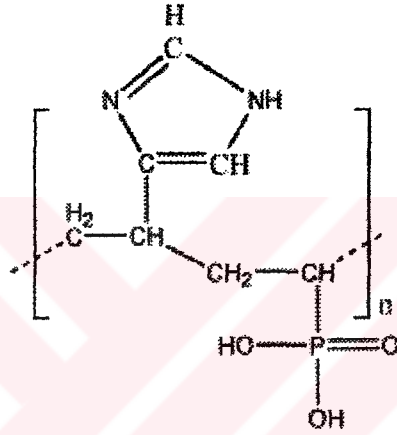


Şekil 3.6. 4-Vinil İmidazol sentez sistemi

3.1.2.2. Vinil Fosfonik Asit, 4-Vinilimidazol kopolimer (VPA-co-4VIm) sentezi

Sentezleme sırasında 3 değişik kopolimer sentezlenmiş olup, uygulanan sentezleme şartları tamamen aynı olmuştur. Kopolimerin açık formülü Şekil 3.7’de gösterilmiştir. Bu değişiklik kopolimerin üretiminde kullanılan monomerlerin oranlarının farklılığından ileri gelmektedir. Bu üç kopolimer çeşidi aşağıda sıralanmıştır.

- 1) VPA-co-4VIm 2/1
- 2) VPA-co-4VIm 4/1
- 3) VPA-co-4VIm 8/1



Şekil 3.7. VPA-co-4VIm random kopolimerinin kimyasal formülünün açık olarak gösterilişi.

Çizelge 3.2. VPA-co-4-VIm kopolimer sentezi sırasında kullanılan monomer miktarları

VPA/4-VIm Oranı	VPA	4-VIm	Toplam
2/1	0,01065 mol	0,00532 mol	0,01596 mol
4/1	0,02129 mol	0,00532 mol	0,02661 mol
8/1	0,02129 mol	0,00266 mol	0,02395 mol

Kopolimer sentez basamakları aşağıdaki gibi uygulanmıştır:

Monomerlerimiz bir üç boyunlu balon jöje içerisine tartılarak aktarılmış ve bu VPA ve 4VIm’den oluşan karışıma 5-6 ml Dimetilenformamid (DMF) eklenmiştir. Bu üçlü

karışımın oda sıcaklığında karışmaları manyetik karıştırıcı kullanılarak yapılmıştır. Monomerlerden 4-VIm katıdır. DMF içinde çözünmesi sağlanmıştır. Tam karışma sağlandıktan sonra reaktöre daha önce belirlenen miktar AIBN eklenmiştir. Daha sonra sistemden N_2 gazı geçirilerek inert ortam sağlanmıştır. Bu an "sıfır anı" olarak adlandırılmıştır ve deney sürelerimiz bu an göz önüne alınarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.8. Kopolimer sentez sistemi

Kopolimer sentezi boyunca sıcaklık sürekli takip altında tutulmuştur. Isıtıcıya yağ banyosu sıcaklığı ölçülerek müdahale edilmiştir. Ölçülen sıcaklıklar yağ banyosu sıcaklıklarıdır. Sıcaklıklar tüm denemelerde 80-90°C aralığında seyretmiştir. Bu yüzden reaktör içindeki sıcaklıkların 5-10°C daha aşağı olduğu tahmin edilmektedir.

Sentezleme süresi ortalama 18 saat kadar sürdürülmüştür. Reaksiyonların tamamında beyaza dönüşen derişik bir çözelti gözlenmiştir.

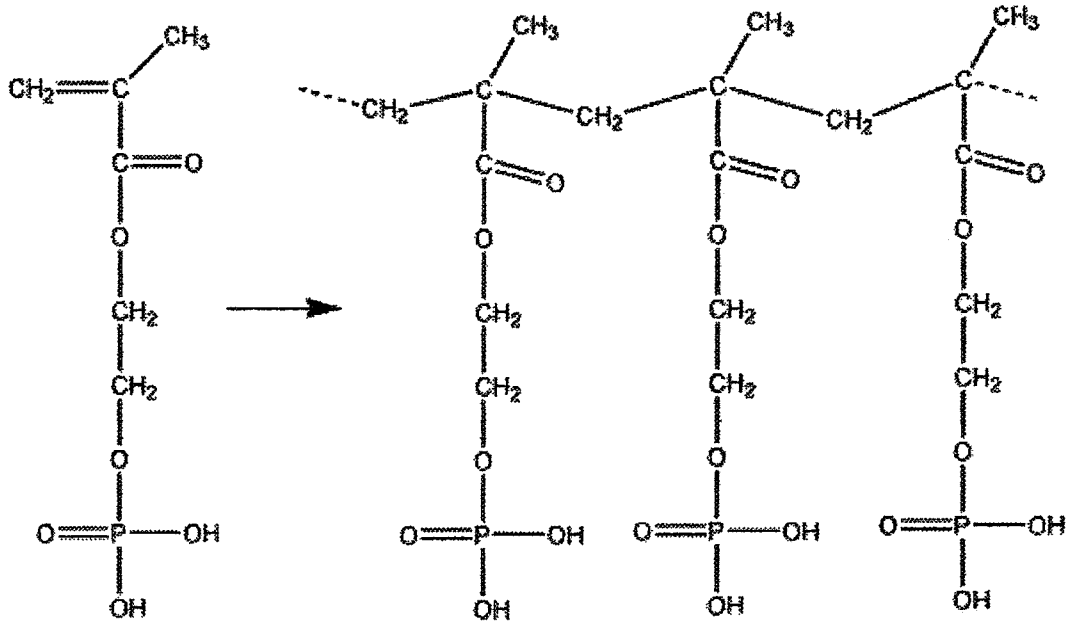
Bu sıvı vakum uygulanarak Por-4 gözenekli filtrede nuçe erleni kullanılarak süzölmüştür. Kalan madde yüksek miktarda DMF ile yıkanmış ve filtreye aktarılmıştır. Filtrede ayrılmış katı malzeme 70°C'deki etüvde kurutulmuştur.

3.1.3. Etilen Glikol Metakrilat Fosfat (EGMP) homopolimer sentezi

Sentezleme sırasında 5 değişik polimer sentezlenmiş olup, bunlardan biri bu monomerin homopolimeri diğerleri ise içerisinde değişik oranlarda N, N Metilen Bis Akrlamid (MBA) çapraz bağlayıcı olarak kullanılarak elde edilen polimerleridir.

- 1) EGMP Homopolimeri
- 2) EGMP %5 MBA kullanılan polimer
- 3) EGMP %10 MBA kullanılan polimer
- 4) EGMP %20 MBA kullanılan polimer
- 5) EGMP %30 MBA kullanılan polimer

2 g EGMP monomeri 15 ml DMF çözeltisi içeren üç boyunlu balon joje içine katılarak manyetik karıştırıcı vasıtasıyla karıştırılmıştır. Yeterli karıştırma sağlandıktan sonra molce %1 başlatıcı eklenir. Başlatıcı olarak AIBN 0,016 g olarak kullanılmıştır. Kullanılan sistem Bölüm 3.1.2.2'de anlatılmış olan kopolimer sentez sistemiyle aynıdır. Sentezleme boyunca yağ banyosu sıcaklığının 85-90°C aralığında kalması sağlanmıştır. Polimer oluşumu kopolimere göre son derece hızlı gerçekleşmektedir. 20 dakika sonra ilk oluşum jelleşme şeklinde kendini göstermiştir. EGMP homopolimer sentezi 2 saat sürdürölmüştür.



Şekil 3.9. EGMP monomer ve homopolimer yapısı

Reaksiyon sonrasında balon joje yağ banyosundan çıkarılarak sentez sistemi sökülmezsizin 20 dakika kadar soğuma gerçekleştirilmiştir. Daha sonra Dietileterle çöktürülen polimer bir spatül yardımıyla balon joje tabanından kazınarak vakum altında Por-4 filtre ile süzölmeye çalışılmıştır. Ancak jel yapı çözeltilinin geçişini engellediğinden adi süzme kağıdı kullanılarak süzme işlemleri tamamlanmıştır. Elde edilen jel 70°C’de etüvde kurutulmuştur.

Polimerin jel yapıda oluşma nedeni yapısına yüksek oranda giren DMF’dir. DMF sayesinde bu kadar şiştiği anlaşılmaktadır. Bu polimerlerin her biri vakum etüvünde 3 saat kurutulmuştur.

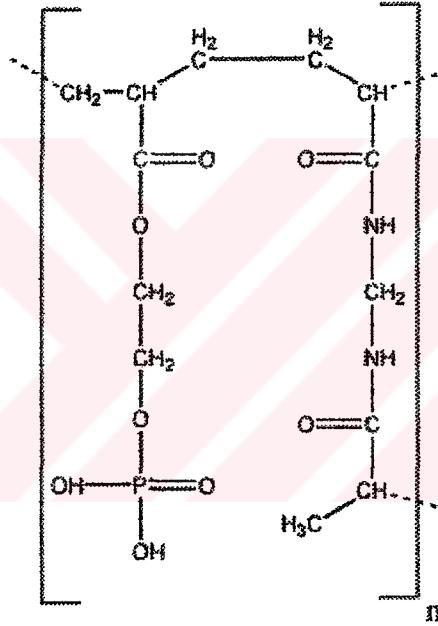
3.1.4. Etilen Glikol Metakrilat Fosfat (EGMP) polimerinin N,N-Metilen Bisakrilamid (MBA) çapraz bağlayıcısı kullanılarak sentezi

EGMP’in molce %6,4, %12, %17, %21,4 ve %29’luk MBA içeren polimer sentezleri yapılmıştır. EGMP – MBA sentezi aşağıda %12 molce MBA içeren sistem için anlatılmaktadır.

1 g EGMP monomeri ve 0,1 g MBA çapraz bağlayıcı monomer tartılarak üç boyunlu balon jojeye aktarılmıştır. Ardından 10 ml DMF çözeltisi balon joje içine katılarak manyetik karıştırıcı vasıtasıyla karıştırılmıştır. Yeterli karıştırma sağlandıktan sonra

molce %1 başlatıcı eklenir. Başlatıcı olarak AIBN 0,009 g kullanılmıştır. Kullanılan sentez sistemi Bölüm 3.1.2.2'de anlatılmıştır. Sentezleme boyunca yağ banyosu sıcaklığının 85-90°C aralığında kalması sağlanmıştır. Polimer oluşumu EGMP homopolimeriyle benzer olarak son derece hızlı gerçekleşmektedir. Reaktörde ilk jelleşme 1 saat 35 dakika sonra görülmüştür. Sentezleme işlemi 4 saat 30 dakika sürdürülmüştür.

Sonrasında reaktör yağ banyosundan çıkarılarak sistem sökülmeden 20 dakika soğuma gerçekleştirilmiştir. Daha sonra Dietileterle çöktürülen polimer bir spatül yardımıyla balon joje tabanından kazınarak vakum altında adi süzme kağıdı kullanılarak süzme işlemleri yapılmıştır. Elde edilen jel 70°C'de etüvde kurutulmuştur.



Şekil 3.10. EGMP - MBA polimerinin açık formülle gösterilişi

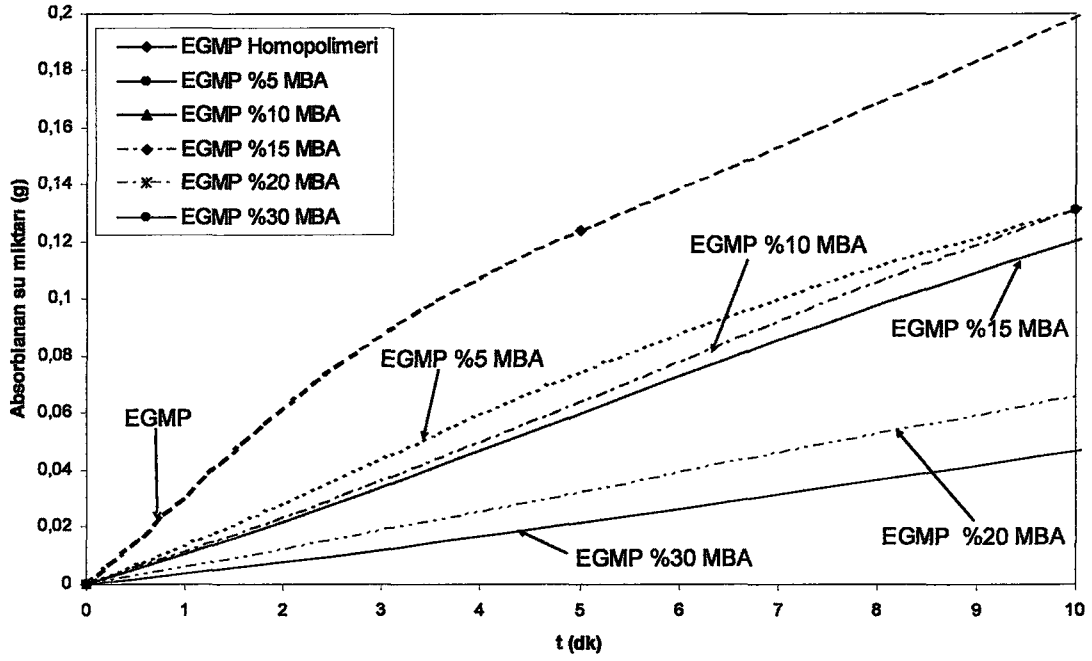
3.1.4.1. Etilen Glikol Metakrilat Fosfat (EGMP) polimerinin su absorblama özelliğinin incelenmesi

Sentezlenen polimer ve kopolimerlerin sudaki çözünürlük testleri sırasında EGMP bazlı polimerlerin bünyelerine ciddi miktarlarda su absorbladıkları gözlemlenmiştir. Bu durum üzerine belirlenmiş miktarları tartılan polimerler aynı anda değişik saf su banyolarına daldırılmış belirli süreler sonunda çıkarılıp tartılarak bünyelerine absorbladıkları su miktarları ölçülmüştür. Aşağıda bu test sonucunda elde edilen veriler Çizelge halinde verilmiştir.

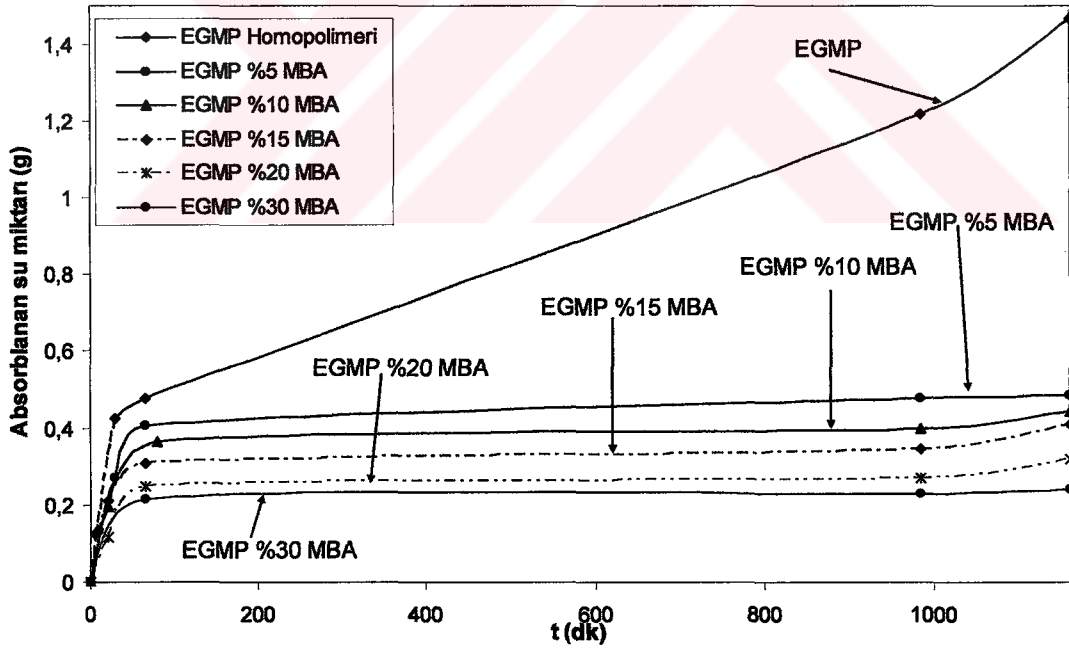
Çizelge 3.3. EGMP – MBA polimerinin su absorblama kabiliyeti

Zaman (dakika)	EGMP Homopolimer ağırlığı (g)	EGMP %5 MBA (g)	EGMP %10 MBA (g)	EGMP %15 MBA (g)	EGMP %20 MBA (g)	EGMP %30 MBA (g)
0	0,095	0,094	0,093	0,095	0,102	0,107
5	0,219	-	-	-	-	-
10	-	0,225	-	-	-	-
20	-	-	0,288	0,306	0,217	-
30	0,521	0,364	-	-	-	-
65	0,571	0,5	-	0,403	0,352	0,323
80	-	-	0,459	-	-	-
985	1,313	0,571	0,493	0,442	0,371	0,335
1160	1,56	0,58	0,538	0,504	0,422	0,346
1250	1,668	-	-	-	-	-

İlk on dakika şişme özellikleri incelendiğinde su absorblama kabiliyetinin çapraz bağlayıcı oranının ağırlıkça %20, %30'lara çıkmasının şişmeyi oldukça engelleyerek etkilediği görülmektedir. %5, %10 ve %15 MBA çapraz bağlayıcısı içeren polimerler için dar bir alanda birbirine yakın su absorblama özelliği gözlenmektedir. En iyi şişme EGMP (DMF içerisinde) homopolimerinde görülmektedir. Bu polimer çapraz bağlayıcı kullanılan EGMP polimerlerinin en iyi şişenine göre bünyesine ilk 2 dakika için 2 misli su almaktadır. Su absorblama miktarı grafikler incelendiğinde çapraz bağlayıcı kullanılan polimerlerde bir noktada sabitlenirken homopolimerde zaman geçtikçe yükselmektedir. Şişmenin en fazla olduğu polimer homopolimer olmuştur. 1160 dakika sonunda 16,55 kat şişme gerçekleşmiştir.



Şekil 3.11. İlk 10 dakika boyunca Etilen Glikol Metakrilat Fosfat (EGMP) polimerinin su absorblama özelliğine N,N - Metilen Bisakrilamid (MBA) çapraz bağlayıcısının etkisi



Şekil 3.12. 1160 dakika boyunca Etilen Glikol Metakrilat Fosfat (EGMP) polimerinin su absorblama özelliğine N,N - Metilen Bisakrilamid (MBA) çapraz bağlayıcısının etkisi

3.1.5. Vinil Fosfonik Asit (VPA) polimerinin N,N – Metilen Bisakrilamid (MBA) çapraz bağlayıcısı kullanılarak sentezi

Değişik oranlarda çapraz bağlayıcı kullanılarak 3 polimer sentezlenmiştir. Bu üç polimer aşağıda sıralanmıştır.

- 1) VPA %10 MBA çapraz bağlayıcı kullanılan polimer
- 2) VPA %20 MBA çapraz bağlayıcı kullanılan polimer
- 3) VPA %30 MBA çapraz bağlayıcı kullanılan polimer

Kullandığımız monomer özellikleri daha önce kopolimer ve çapraz bağlayıcı içeren EGMP polimer sentezleme aşamasının anlatıldığı bölümde belirtilmiştir. Sentezleme aynı EGMP ile MBA'da kullanılan sistem kullanılarak yapılmıştır. Burada molce %6,5 %12,3 ve %17,4'lük MBA içeren polimerler sentezlenmiştir. Başlatıcı miktarı toplam mol sayısının %1'ine denk gelecek şekilde kullanılmıştır.

VPA – MBA sentezi aşağıda molce %12,3 MBA içeren sistem için anlatılmıştır.

1 g VPA monomeri ve 0,1 g MBA monomeri tartılarak üç boyunlu balon jöjeye aktarılmıştır. Ardından 10 ml DMF çözeltisi balon jöje içine katılarak manyetik karıştırıcı vasıtasıyla karıştırılmıştır. Yeterli karıştırma sağlandıktan sonra molce %1 başlatıcı eklenir. Başlatıcı olarak AIBN 0,0163 g kullanılmıştır. Kullanılan sentez sistemi Bölüm 3.1.2.2'de anlatılmıştır. Sentezleme boyunca yağ banyosu sıcaklığının 87-92°C aralığında kalması sağlanmıştır. Deney 20 saat sürdürülmüştür.

Reaksiyon sonrasında reaktör yağ banyosundan çıkarılarak sistem sökülmezsizin 20 dakika kadar soğuma gerçekleştirilmiştir. Daha sonra polimer DMF ile yıkanarak bir spatül yardımıyla balon jöje tabanından kazanmış, vakum altında adi süzme kağıdı kullanılarak süzme işlemleri yapılmıştır. Elde edilen jel 70°C'de etüvde kurutulmuştur.

3.1.6. Kristalizasyon öncesi Dimetilenformamid (DMF) ve nem uzaklaştırma

Sentez ürünlerimizin normal kurutma süreleri sonunda yüksek miktarlarda DMF içerdikleri anlaşılmıştır. DMF uzaklaştırmak zor bir işlemdir. Bunun nedeni DMF'in 150-160°C aralığında kaynama noktasına sahip olmasıdır. Kristalizasyon ve FTIR ölçüm sonuçlarını etkileyebilecek olan bir diğer bileşen nemdir. Nem ve DMF'in

uzaklaştırılması için vakum etüvünde ekstra kurutulma işlemleri yapılmıştır. Bu süreçler Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Çizelge 3.4. Polimer ve kopolimer kurutma süreçleri

Süreç No	Açıklama	Süre (saat)	Sıcaklık (°C)
1	1000 mbar vakum altında bekletme	2,5	80
2	1000 mbar vakum altında bekletme	0,5	83
3	N ₂ gazı altında bekletme	18	92
4	1000 mbar vakum altında bekletme	24	93

3.2. Kristalizasyon deneyleri

3.2.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve cihazlar

3.2.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Bu çalışmada Bölüm 3.1'de sentezi anlatılan kopolimer ve polimerler kullanılmıştır. Kristalizasyon deneyleri sırasında kullanılan Kalsiyum Klorür ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve Sodyum Oksalat ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (NaOx)) Merck'ten sağlanmıştır

3.2.1.2. Cihazlar

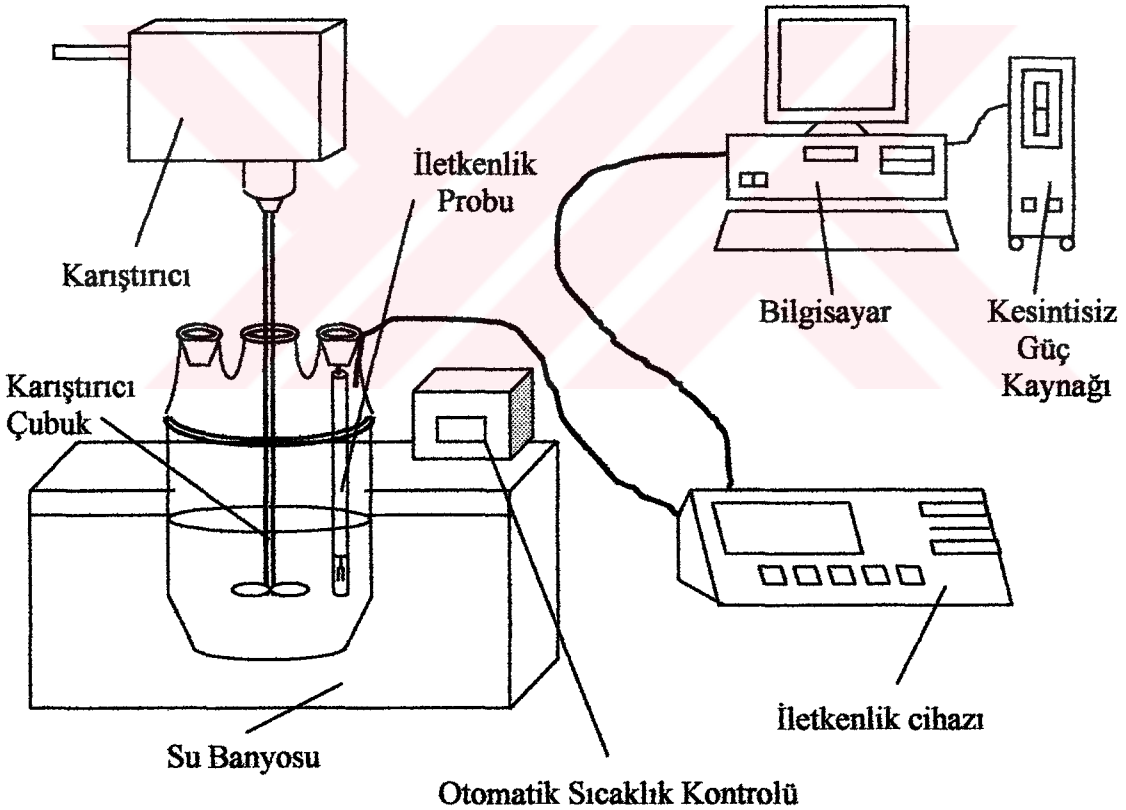
Bu deneysel çalışmada iletkenlik ve sıcaklık ölçer (Jenway, model 4020), bilgisayar, kesintisiz güç kaynağı, mekanik karıştırıcı (KIKA-WERK, RW 20) ve otomatik sıcaklık kontrollü su banyosu kullanılmıştır. Kullanılan cihazlarla ilgili ayrıntılı bilgi önceki bir çalışmada verilmiştir (Doğan, 1997; Akyol, 2000).

3.2.2. Kristalizasyon deneylerinin yapılışı

$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Kalsiyum oksalat monohidrat - COM) kesikli kristalizasyonunun yapıldığı deneysel çalışmalarda farklı oranlarla hazırlanmış VPA-co-4-VIm kopolimerleri, EGMP-MBA polimerleri, EGMP homopolimeri ve VPA-MBA polimerleri $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ çözeltisine eklenerek bu polimer ve kopolimerlerin gecikme zamanı ve kristal büyüme hızı etkileri gözlemlenmiştir.

Kristalizasyon deneyleri 1000 ml hacimli bir reaksiyon kabında gerçekleştirilmiş, sıcaklık $37 \pm 0,3^\circ\text{C}$ 'de sabit tutulmuştur. Kalsiyum oksalatın aşırı doymuş çözeltileri, başlangıç konsantrasyonu $3,5 \cdot 10^{-4}$ M olacak şekilde eşit hacimli kalsiyum klorür ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve sodyum oksalat (NaOx) çözeltilerinin karıştırılmasıyla elde edilmiş, polimer etkisinin gözlemlendiği deneylerde aynı yöntem uygulanmış ve polimer çözelti $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisiyle birlikte reaksiyon kabına konmuştur. Deneylerde polimer miktarı 1 mg/l olarak sabit tutulmuştur.

Kopolimer ve polimerlerin COM kristalinin büyüme hızına etkisi çözeltinin iletkenliğinin zamanla değişimi ile belirlenmiştir. Deney süresince iletkenlik ve sıcaklık değerleri bilgisayar tarafından kaydedilmiştir. Elde edilen bu verilerin yardımıyla kopolimer ve polimerler için iletkenlik-zaman grafiği çizilmiştir. Polimer etkinliği, gecikme zamanı ve k_0/k değerlerine bakılarak değerlendirilmiştir.



Şekil 3.13. Kristalizasyon deney düzeneği

Deney esnasında $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve NaOx çözeltilerinin karıştırıldığı ilk andan itibaren iletkenlik değerleri kaydedilmeye başlanmıştır. İletkenlik değerinin ilk düşmeye başladığı değer gecikme zamanı olarak tanımlanmıştır. k_0/k değeri ise COM çözeltilisinin kristalizasyon hızının (k_0), polimer kullanıldığı zaman elde edilen kristalizasyon hızına (k) oranı olarak alınmıştır. Çizilen grafiklerden kopolimerlerin ve polimerlerin gecikme zamanı ve eğim değerleri bulunarak k_0/k değeri hesaplanmıştır. Gecikme zamanı ve k_0/k oranı COM çözeltilisinin değerinden büyük olan polimer ve kopolimerler COM kristalizasyonunu önlemede veya geciktirmede etkili olmuşlardır. Söz konusu çalışmalarla ilgili veriler önce yapılmış olan çalışmada verilmiştir (Akyol, 2000).

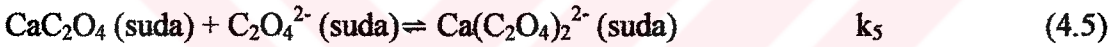
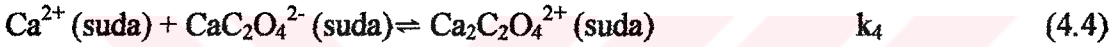
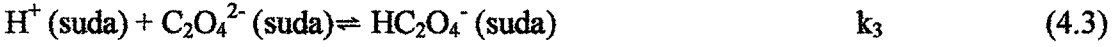
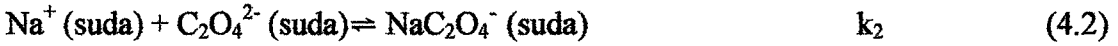


4. MINEQL+ ÇALIŞMALARI

Bu kısımda Kalsiyum oksalat kristalizasyonunda polimer varlığında ve yokluğunda daha önceden elde edilmiş deneysel sonuçlar (Sheehan, 1981), aynı şartlar Mineql+ programında uygulanarak elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

4.1.1. Katkısız Kalsiyum Oksalat Kristalizasyon Şartları

Deneysel çalışmalardaki etkin reaksiyonların Mineql+ programında girilmesi gereklidir ve bu reaksiyonlar aşağıda verilmiştir (Sheehan, 1981).



Bu reaksiyonlar kadar önemli diğer bir değerler topluluğu ise çözünürlük sabitleridir. Bunlar gene aynı tezde sırasıyla şöyle verilmiştir.

$$k_1 = 1537 \text{ M}^{-1}, k_2 = 9 \text{ M}^{-1}, k_3 = 2.10^{-10} \text{ M}^{-1}, k_4 = 71 \text{ M}^{-1}, k_5 = 17 \text{ M}^{-1}, k_{sp} = 2,47.10^{-9} \text{ M}^{-1}$$

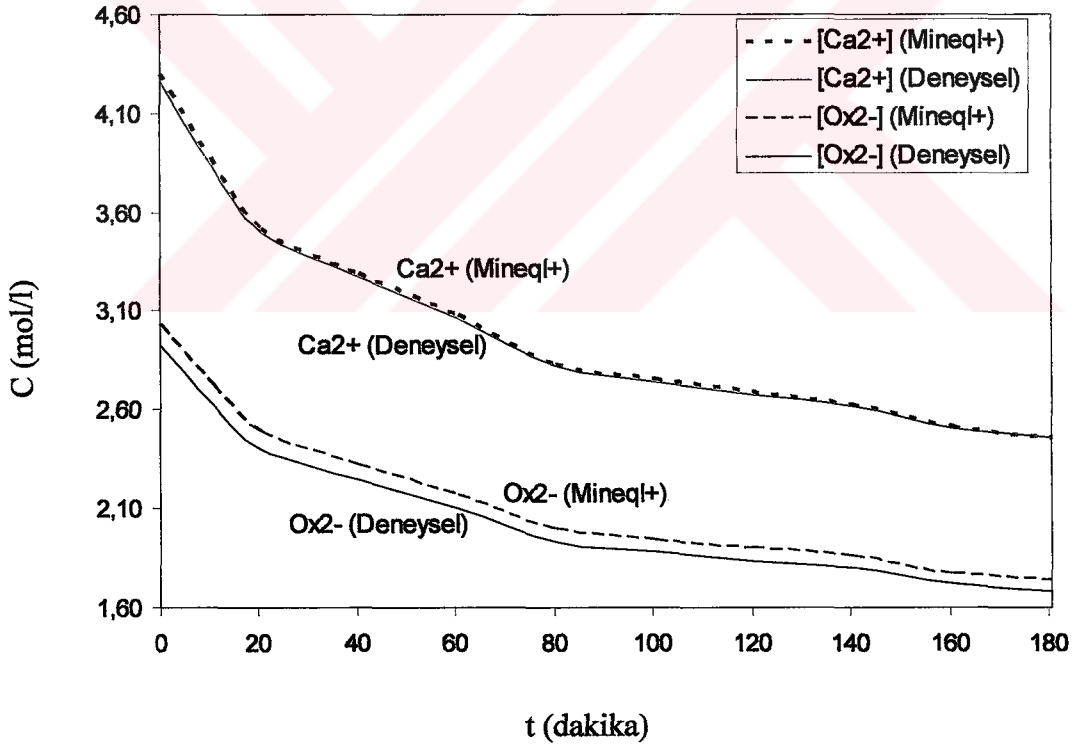
Çalışma sıcaklığı 37°C ve iyonik kuvvet (I) 0,15 M'dır. Belirtilen şartlar programa girilerek program çalıştırılmıştır (Sheehan, 1981).

4.1.1.1. Uygulama sonuçlarının deneysel sonuçlarla karşılaştırılması

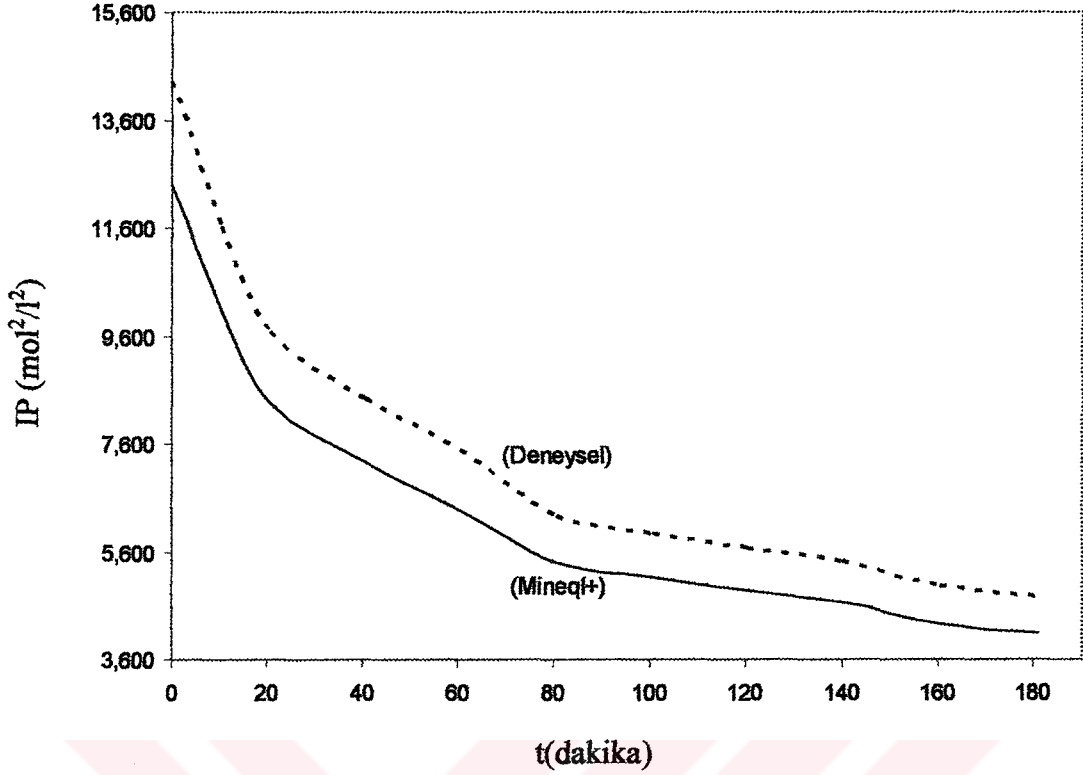
Deneysel çalışmalarda kullanılan şartlar Mineql+ programına girildikten sonra aynı şartlar değişik toplam konsantrasyonların ($T_{\text{Ca}}=T_{\text{Ox}}$) hepsi için uygulanmıştır. Uygulama sonucu elde edilen sonuçlar aşağıda; T toplam konsantrasyon, $[\text{Ca}^{2+}]$ serbest Ca^{2+} konsantrasyonu, $[\text{Ox}^{2-}]$ serbest Ox^{2-} konsantrasyonu I iyonik kuvvet, SI Doygunluk indeksi ve IP iyonik çarpım (ionic product) olacak şekilde Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Katkısız kristalizasyonda deneysel ve program sonuçlarının karşılaştırılması

Süre (dakika)	$T_{Ca}=T_{Ox}$ $\times 10^4$ (mol/l)	$[Ca^{2+}] \times 10^4$ (mol/l)		$[Ox^{2-}] \times 10^4$ (mol/l)		I (mol/l)		SI		$IP \times 10^9$ (mol ² /l ²)	
		Mineql	Tez	Mineql	Tez	Mineql	Tez	Mineql	Tez	Mineql	Tez
0	4,483	4,290	4,263	3,030	2,926	0,1515	0,1523	0,700	0,763	12,379	14,320
10,55	4,021	3,870	3,842	2,730	2,637	0,1513	0,1521	0,610	0,673	10,062	11,640
20,45	3,650	3,520	3,501	2,490	2,404	0,1512	0,1519	0,529	0,593	8,350	9,680
40,27	3,400	3,290	3,270	2,320	2,245	0,1511	0,1518	0,469	0,534	7,273	8,440
60,41	3,174	3,080	3,060	2,170	2,101	0,1510	0,1517	0,412	0,482	6,378	7,500
80,45	2,914	2,830	2,818	2,000	1,934	0,1510	0,1515	0,340	0,405	5,404	6,270
100,71	2,834	2,760	2,743	1,940	1,882	0,1509	0,1515	0,316	0,381	5,113	5,940
120,27	2,766	2,690	2,679	1,900	1,838	0,1509	0,1515	0,296	0,361	4,883	5,670
140,19	2,705	2,630	2,622	1,860	1,799	0,1509	0,1514	0,277	0,342	4,674	5,430
160,69	2,580	2,510	2,504	1,770	1,718	0,1509	0,1514	0,237	0,303	4,263	4,960
180,67	2,528	2,460	2,455	1,740	1,684	0,1508	0,1513	0,220	0,285	4,099	4,760



Şekil 4.1. Deneysel ve program sonuçlarının karşılaştırılması (Serbest konsantrasyon zaman grafiği)



Şekil 4.2. Deneysel ve program sonuçlarının karşılaştırılması (İyonik çarpım zaman grafiği)

Sonuç olarak hedeflenen IP hesaplamasında ortalama olarak yaklaşık deneysel sonuca %13 kadar sapmayla yaklaşılmıştır. Bu çalışma sonrasında serbest konsantrasyonlar ve iyonik çarpım (IP) karşılaştırmaları sırasıyla Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’te gösterilmiştir.

4.1.2. Poli Akrilik Asit (PAA) katkılı kalsiyum oksalat kristalizasyon şartları

Çalışmamızın bu kısmında CaOx kristalizasyonu boyunca süre gelen reaksiyonlar Mineql’e tanıtılmış, kullanılan sıcaklık, konsantrasyon ve iyonik kuvvet değerleri programın bizden istediği bölümlere girilmiştir. Ardından program çalıştırılmış ve bunun sonucunda deney sonuçlarına Mineql’in çok yakın sonuçlar verdiği görülmüştür. EDTA ya da Sitrat gibi yapılan çalışmalar mineql programının ana veri tabanında bulunmakta ve çalışmayı kolaylaştırmaktadır. PAA veri tabanında bulunmadığından PAA varlığında toplam konsantrasyonda meydana gelen değişiklikler doktora tezi referans alınarak çözümlenmiştir (Sheehan, 1981).

Çizelge 4.2. Grafikten Hesaplanan IP değerleri (Sheehan, 1981)

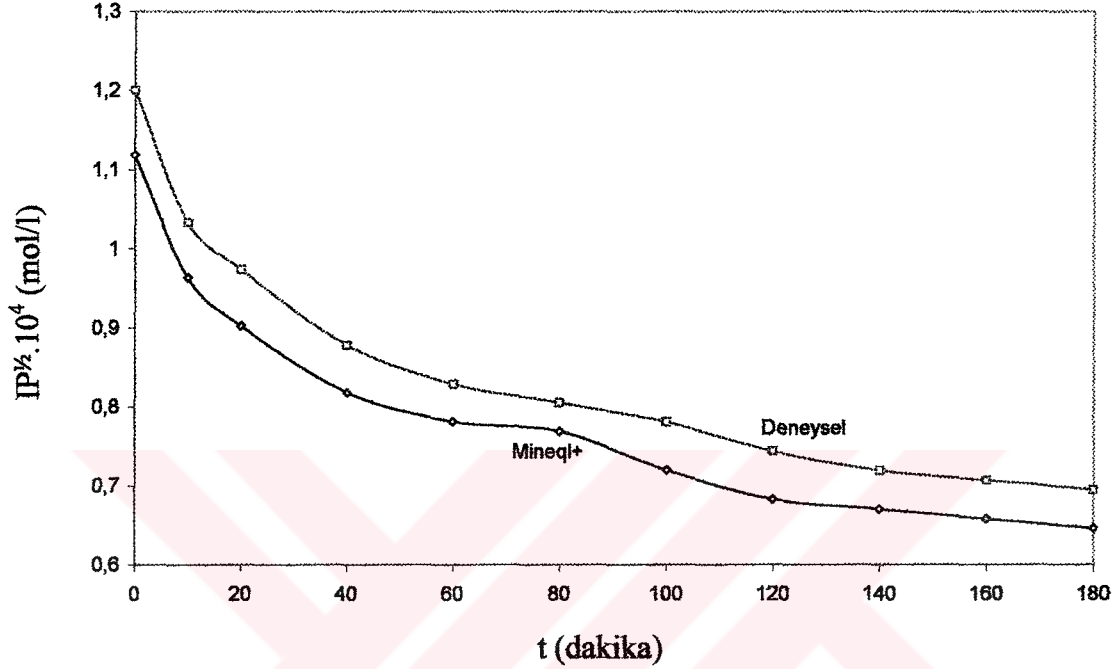
	Deney 508	Deney 507	Deney 506	Deney 504	Deney 501	Deney 5
Zaman (dakika)	IP x 10 ⁹ (0,1 mg/l)	IP x 10 ⁹ (0,08 mg/l)	IP x 10 ⁹ (0,06 mg/l)	IP x 10 ⁹ (0,04 mg/l)	IP x 10 ⁹ (0,02 mg/l)	IP x 10 ⁹ (Katkısız)
0	14,400	14,400	14,400	14,400	14,400	14,400
10	13,924	13,924	12,996	12,656	11,772	10,712
20	13,924	13,924	12,769	11,990	10,609	9,506
40	13,456	13,924	12,100	11,025	8,836	7,744
60	13,456	13,924	13,225	12,100	7,569	6,972
80	13,456	13,924	10,609	8,649	7,140	6,400
100	13,456	13,110	9,409	7,744	6,724	6,084
120	13,689	13,110	8,281	7,225	6,241	5,476
140	13,456	12,769	7,744	7,056	5,776	5,256
160	13,456	12,769	7,396	6,806	5,476	5,041
180	13,456	11,342	7,140	6,400	5,329	4,900

Çizelge 4.3. Hesaplanan SI değerleri (Sheehan, 1981)

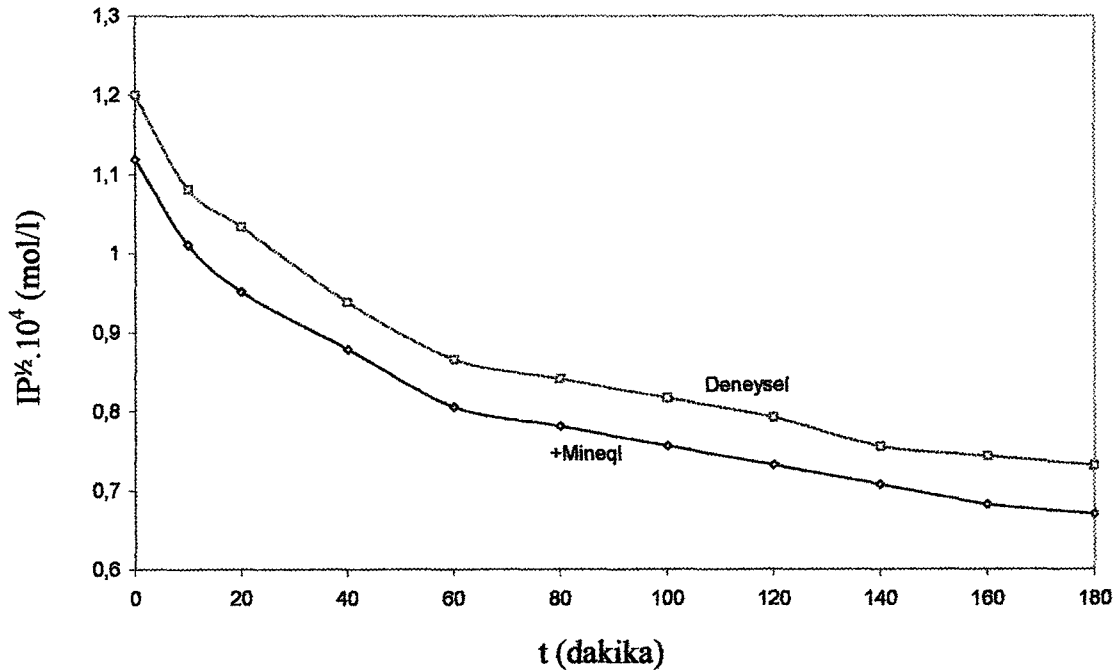
	Deney 508	Deney 507	Deney 506	Deney 504	Deney 501	Deney 5
Zaman (dakika)	SI (0,1 mg/l)	SI (0,08 mg/l)	SI (0,06 mg/l)	SI (0,04 mg/l)	SI (0,02 mg/l)	SI (Katkısız)
0	0,765666	0,765666	0,765666	0,765666	0,765666	0,765666
10	0,751067	0,751067	0,721113	0,709608	0,678163	0,637184
20	0,751067	0,751067	0,71346	0,686131	0,632977	0,585312
40	0,736219	0,751067	0,690088	0,649682	0,553559	0,496268
60	0,736219	0,751067	0,728699	0,690088	0,486342	0,450676
80	0,736219	0,751067	0,632977	0,544269	0,461016	0,413483
100	0,736219	0,724914	0,580847	0,496268	0,434931	0,391492
120	0,743675	0,724914	0,525386	0,466141	0,402557	0,345766
140	0,736219	0,71346	0,496268	0,455862	0,36893	0,327979
160	0,736219	0,71346	0,4763	0,440211	0,345766	0,30982
180	0,736219	0,662002	0,461016	0,413483	0,333949	0,297499

4.1.2.1. Uygulama Sonuçlarının Tez Sonuçlarıyla Karşılaştırılması

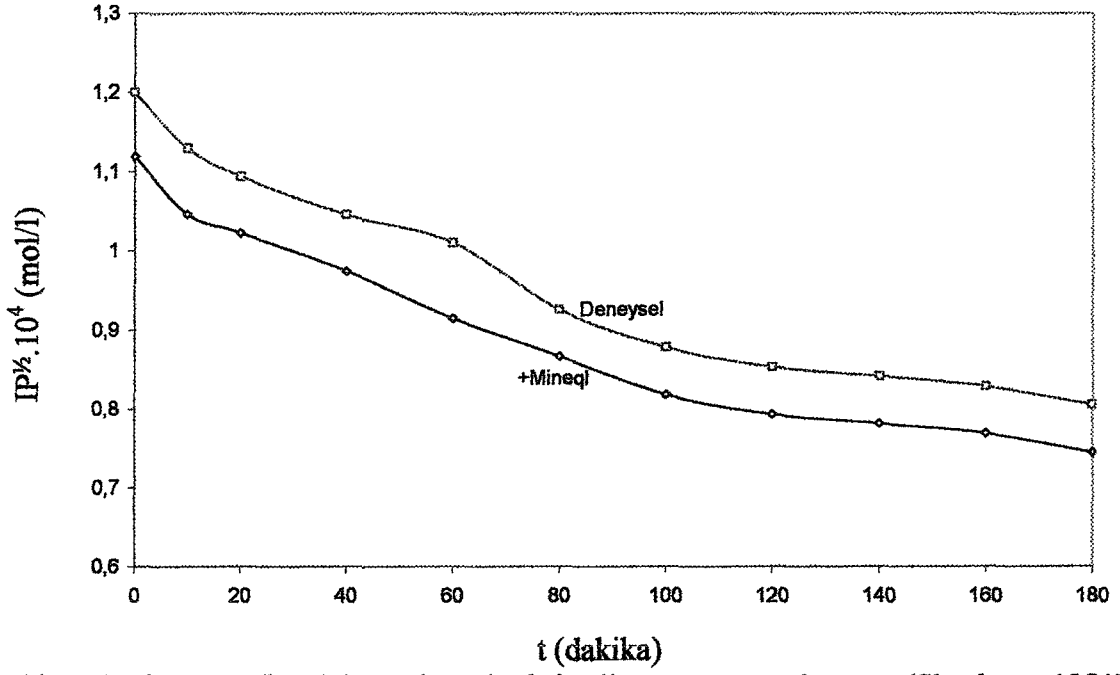
Sonuç grafikleri ve bu grafiklerin çizimlerinde kullanılan değerlerden oluşan Çizelgeler bu çalışmaların ardından kıyaslanmıştır. Aşağıda verilen grafiklerde özellikle dikkat edilmesi gereken durum deneysel ve program çözüm sonuçlarının gösterdikleri davranıştır ki bu sonuçlar tamamen paraleldir.



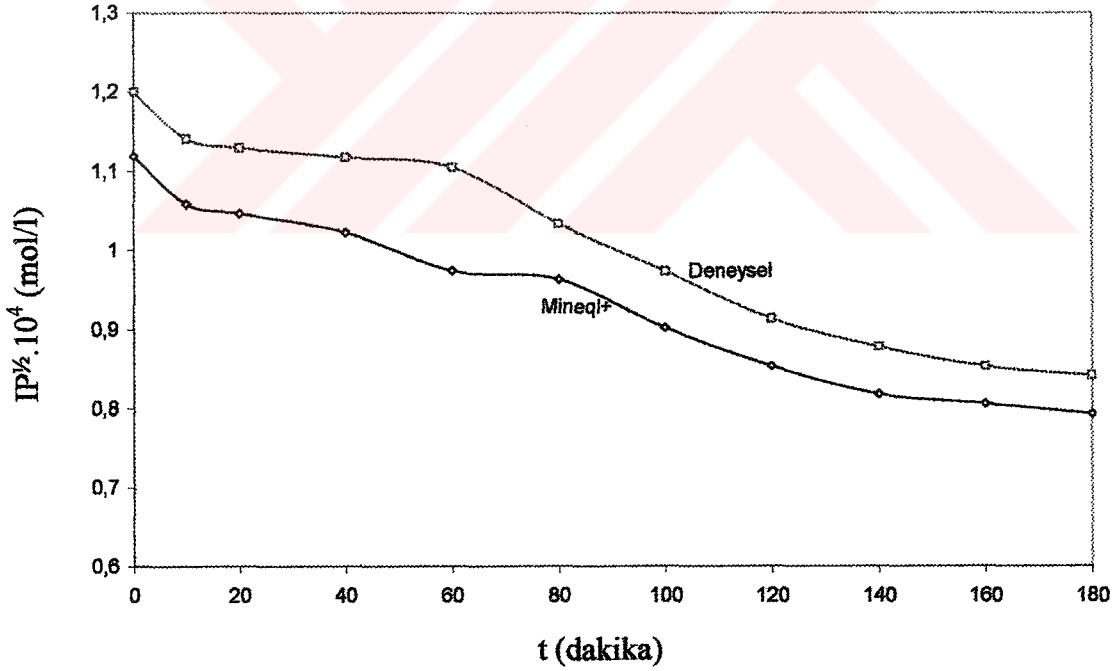
Şekil 4.3. Kristalizasyon sonuçlarının (Sheehan, 1981) Mineql+’tan elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılması



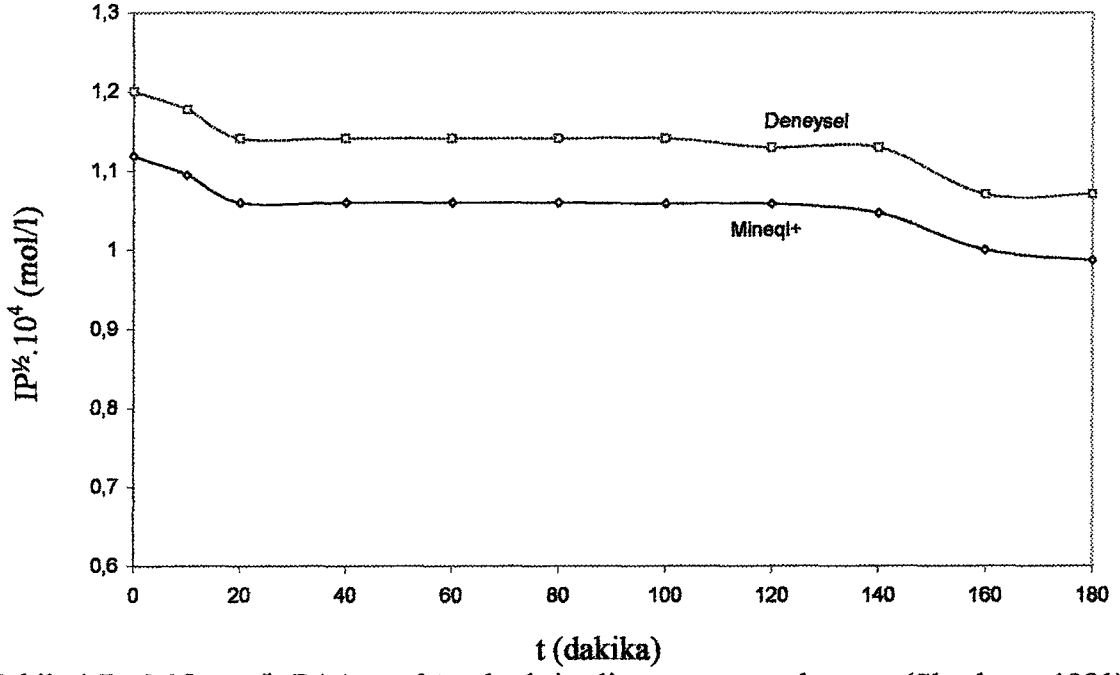
Şekil 4.4. 0,02 mg/l PAA varlığında kristalizasyon sonuçlarının (Sheehan, 1981) Mineql+’tan elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılması



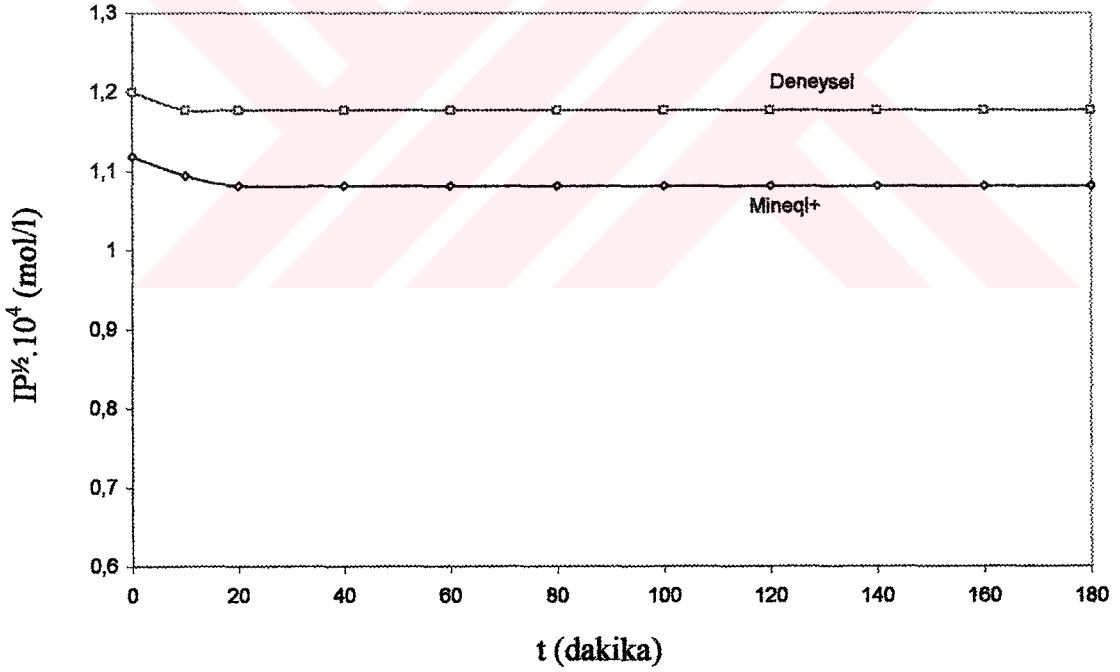
Şekil 4.5. 0,04 mg/l PAA varlığında kristalizasyon sonuçlarının (Sheehan, 1981) Mineql⁺'tan elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılması



Şekil 4.6. 0,06 mg/l PAA varlığında kristalizasyon sonuçlarının (Sheehan, 1981) Mineql⁺'tan elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılması

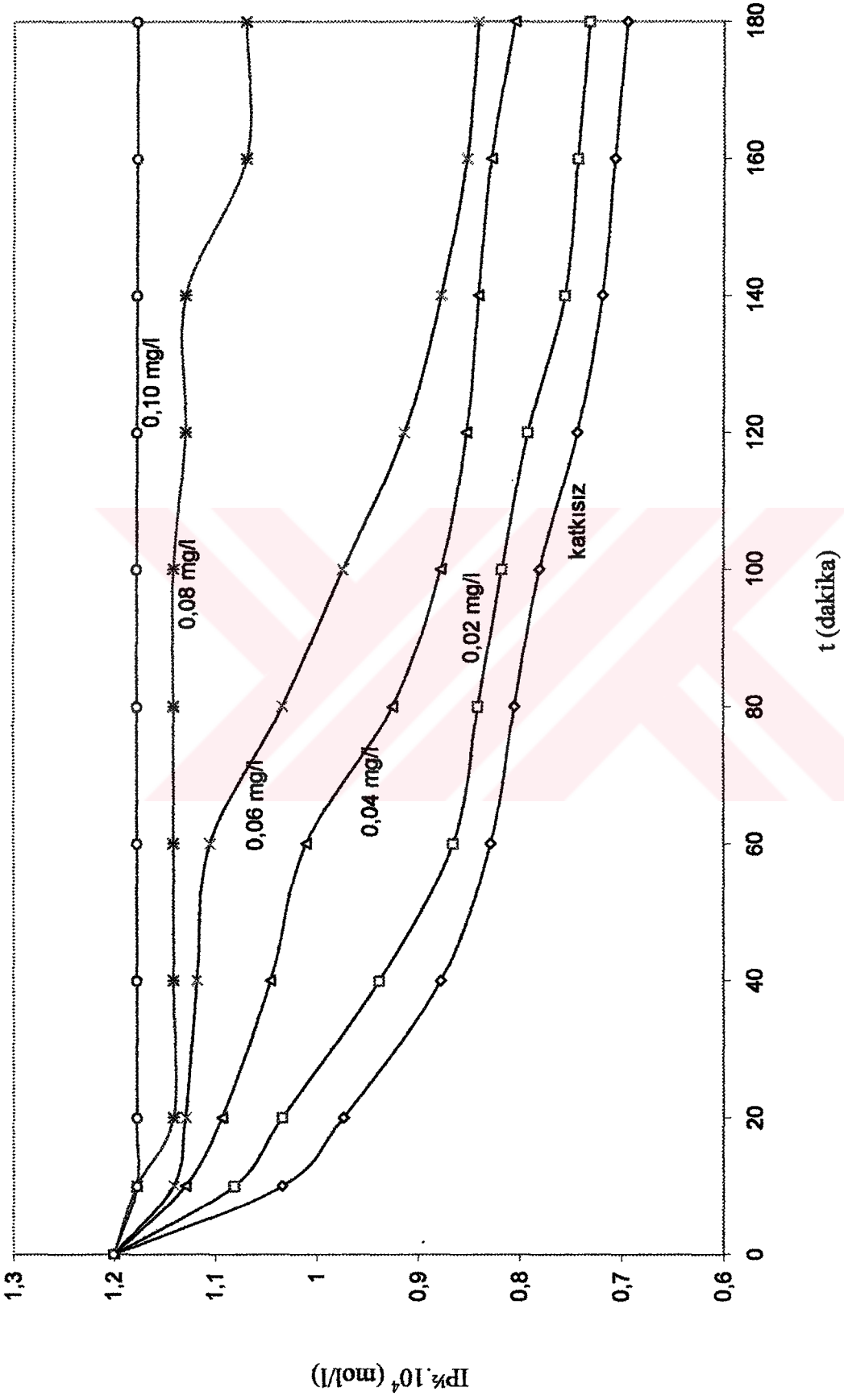


Şekil 4.7. 0,08 mg/l PAA varlığında kristalizasyon sonuçlarının (Sheehan, 1981) Mineql+'tan elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılması

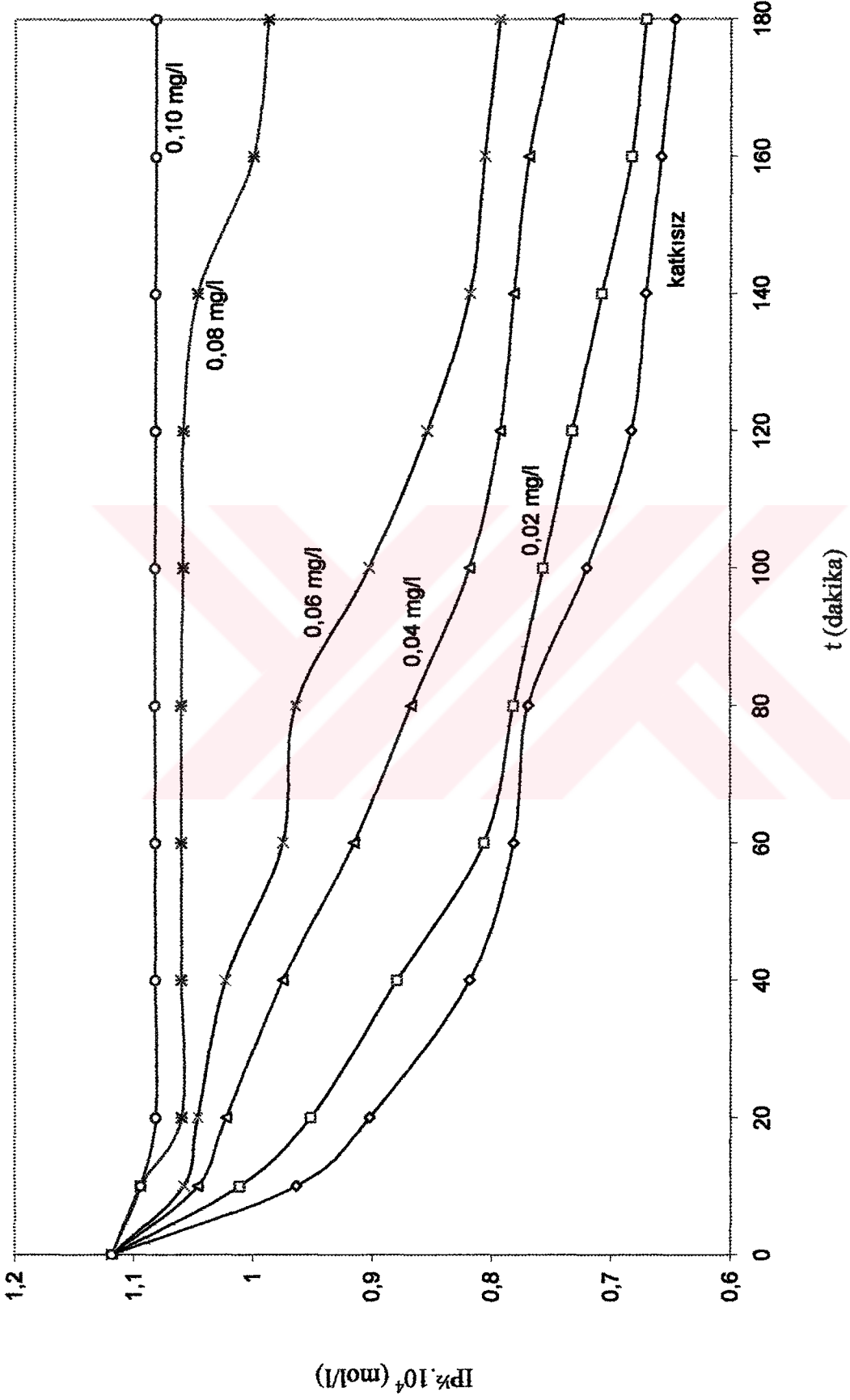


Şekil 4.8. 0,10 mg/l PAA varlığında kristalizasyon sonuçlarının (Sheehan, 1981) Mineql+'tan elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılması

Aşağıdaki grafiklerde tezde deneysel çalışılan ve Mineql+ ile yapılan çalışmaların sonuçlarını toplu halde görmemiz mümkündür.



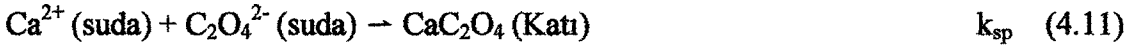
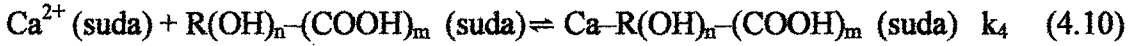
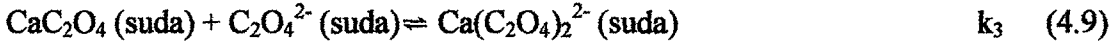
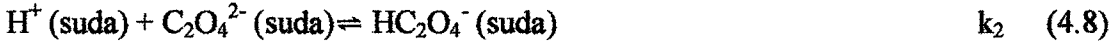
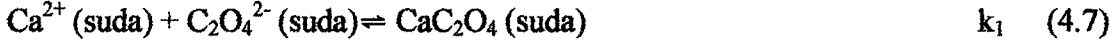
Şekil 4.9. Deneysel sonuçlar (Sheehen, 1981)



Şekil 4.10. Mineql+ sonuçları

4.2. Katkısız, Malik Asit, Sitrik Asit ve EDTA katkı kalsiyum oksalat kristalizasyon şartları

Burada Grases vd. tarafından yapılan deneysel çalışmalar (Grases vd, 1988), Mineql+ programı kullanılarak incelenmiştir. Deneysel çalışmalardaki reaksiyonlar Mineql+ programı için aşağıda verilmiştir.



Çalışma sıcaklığı 28°C, pH 5,8 ve iyonik kuvvet (I) 0,15 M'dir. Her katkının 25°C'deki K denge değerleri Grases ve arkadaşlarının çalışmalarından alınarak programda kullanılmıştır. Burada kullanılan k değerleri k_2 ve k_3 için tezdeki değerler kullanılarak hesaplama yapılırken k_4 için diğer yayında hazır bulunmuştur. Bu denge değerleri dışında kalsiyum oksalatın denge değeri k_1 ve K_{sp} değeri başka yayından alınan değerlere çizdirilen grafikten enterpolasyon yapılarak bulunmuştur.

Çizelge 4.4. Hesaplamalarda kullanılan 25°C'deki K denge değerleri (Grases vd., 1988)

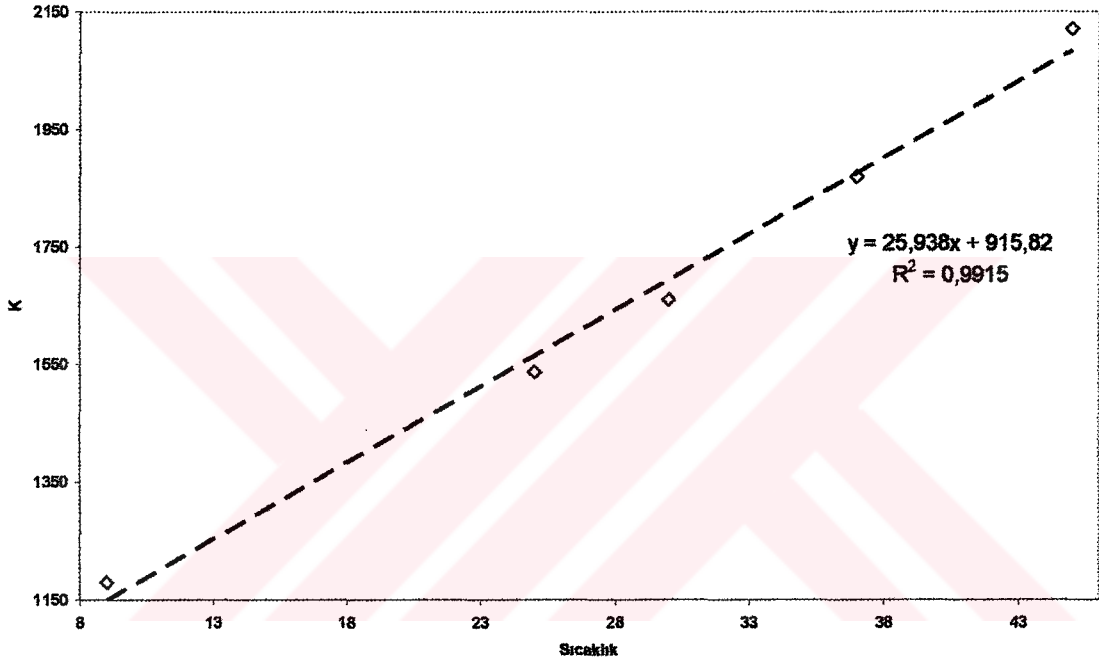
Katkı ismi	K Değeri	Log K
Malik Asit	4,68	0,6702
Sitrik Asit	6,384	0,8051
EDTA	10,26	1,0111

4.2.1. Termodinamik sabitlerden Kalsiyum oksalatın K_{sp} ve K değerlerinin hesaplanması

Burada Grases vd, tarafından yayınlanmış bir yayında (Grases vd, 1989) bulduğumuz değerler grafik haline getirmekte ve elde edilen eğrilerin denklemleri kullanılarak yeni sıcaklıklar için yeni değerleri hesaplanmaktadır. Bu referans değerler Çizelge 4.6'da verilmiştir.

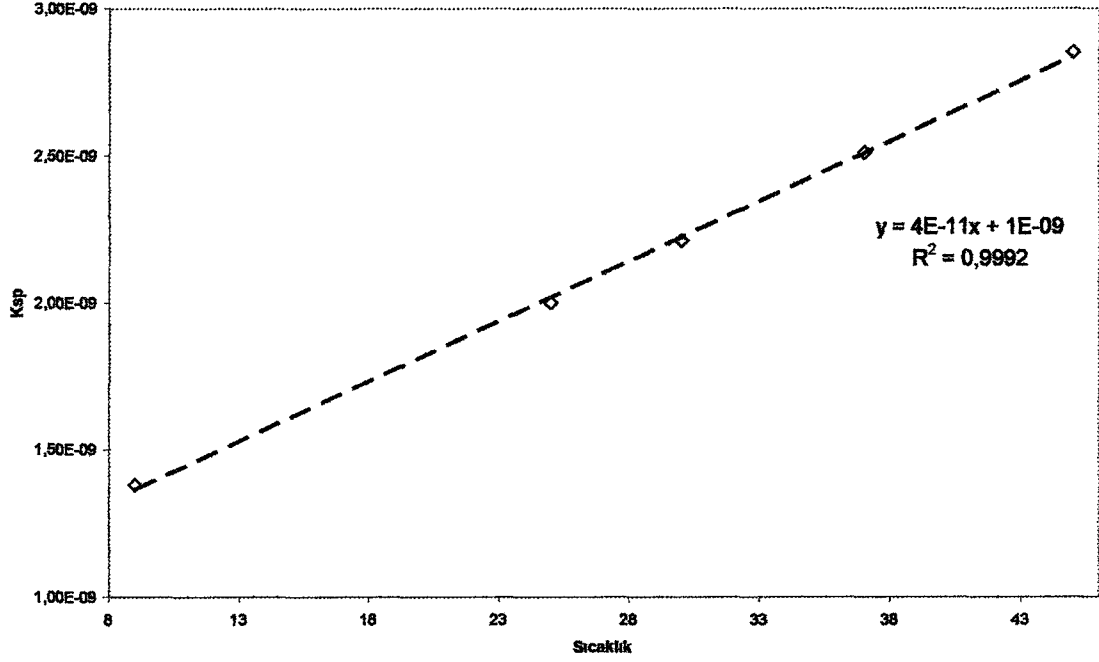
Çizelge 4.5. Enterpolasyonda kullanılan termodinamik değerler (Grases vd., 1989)

Sıcaklık (°C)	K (l/mol)	K_{sp} (mol ² l ⁻²)
9	1180	$1,38 \times 10^{-9}$
25	1537	$2,00 \times 10^{-9}$
30	1660	$2,21 \times 10^{-9}$
37	1869	$2,51 \times 10^{-9}$
45	2120	$2,85 \times 10^{-9}$



Şekil 4.11. K değerlerinin enterpolasyonu

Elde edilen $K = 25,938.T + 915,82$ ve $K_{sp} = 4.10^{-11}.T + 1.10^{-9}$ denklemleri kullanılarak istenilen sıcaklık değerleri için hesaplamalar yapılmış ve Mineql+ programında kullanılmıştır. Yayında (Grases vd., 1988) incelenen reaksiyonlar 28°C'de oluşmaktadır. 28°C için K ve K_{sp} değerleri sırasıyla 1642,084 ve $2,12.10^{-9}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.12. K_{sp} değerlerinin enterpolasyonu

4.2.2. Uygulama sonuçlarının deneysel sonuçlarla karşılaştırılması

Bu kısımda yayında bulunan değerler Mineql+ programı kullanılarak elde edilen değerlerle kıyaslanmaktadır. Serbest iyon konsantrasyonları direkt olarak programdan alınan sonuçlardır. ΔG hesabı ise programdan aldığımız SI (doygunluk indeksi) değeriyle hesaplanan Ω değerinden faydalanılarak yapılmıştır.

Çizelge 4.6. Kalsiyum oksalat kristalizasyonun deneysel (Grases vd, 1988) ve Mineql+'den elde edilen sonuçların karşılaştırılması (katkısız)

T_{Ca} $\times 10^4$ (mol/l)	T_{Ox} $\times 10^4$ (mol/l)	$[Ca^{2+}] \times 10^4$ (mol/l)		$[C_2O_4^{2-}] \times 10^4$ (mol/l)		$-\Delta G$ (kJ/mol)		SI	Ω	σ
		Deneysel	Mineql	Deneysel	Mineql	Deneysel	Mineql			
0.248	0.748	0.220	0.222	0.720	0.722	2.63	2.53	0.877	7.534	1.745
0.160	0.656	0.143	0.145	0.643	0.641	1.95	1.85	0.641	4.375	1.092
0.125	0.625	0.113	0.114	0.613	0.614	1.60	1.49	0.516	3.281	0.811

Çizelge 4.7. Kalsiyum oksalat kristalizasyonuna Malik Asit etkisinin Deneysel (Grases vd, 1988) ve Mineql⁺'den elde edilen sonuçların karşılaştırılması

T _{Ca} x10 ⁴ (mol/l)	T _{Ox} x10 ⁴ (mol/l)	[Ca ²⁺] x10 ⁴ (mol/l)		[C ₂ O ₄ ²⁻] x10 ⁴ (mol/l)		-ΔG (kJ/mol)		SI	Ω	σ
		Deneysel	Mineql	Deneysel	Mineql	Deneysel	Mineql			
0.250	0.750	0.221	0.223	0.721	0.724	2.64	2.54	0.881	7.603	1.757
0.169	0.669	0.151	0.152	0.651	0.653	2.04	1.93	0.671	4.688	1.165
0.136	0.636	0.123	0.123	0.623	0.623	1.72	1.61	0.559	3.622	0.903

Çizelge 4.8. Kalsiyum oksalat kristalizasyonuna Sitrat Asit etkisinin Deneysel (Grases vd, 1988) ve Mineql⁺'den elde edilen sonuçların karşılaştırılması

T _{Ca} x10 ⁴ (mol/l)	T _{Ox} x10 ⁴ (mol/l)	[Ca ²⁺] x10 ⁴ (mol/l)		[C ₂ O ₄ ²⁻] x10 ⁴ (mol/l)		-ΔG (kJ/mol)		SI	Ω	σ
		Deneysel	Mineql	Deneysel	Mineql	Deneysel	Mineql			
0.268	0.768	0.231	0.239	0.738	0.739	2.73	2.65	0.920	8.318	1.884
0.227	0.726	0.196	0.204	0.702	0.703	2.46	2.39	0.829	6.745	1.597
0.199	0.699	0.173	0.179	0.678	0.679	2.26	2.18	0.758	5.728	1.393

Çizelge 4.9. Kalsiyum oksalat kristalizasyonuna EDTA etkisinin Deneysel (Grases vd, 1988) ve Mineql⁺'den elde edilen sonuçların karşılaştırılması

T _{Ca} x10 ⁴ (mol/l)	T _{Ox} x10 ⁴ (mol/l)	[Ca ²⁺] x10 ⁴ (mol/l)		[C ₂ O ₄ ²⁻] x10 ⁴ (mol/l)		-ΔG (kJ/mol)		SI	Ω	σ
		Deneysel	Mineql	Deneysel	Mineql	Deneysel	Mineql			
0.250	0.750	0.191	0.199	0.725	0.726	2.47	2.40	0.833	6.808	1.609
0.184	0.684	0.134	0.143	0.668	0.668	1.92	1.88	0.652	4.487	1.118
0.153	0.653	0.107	0.116	0.641	0.641	1.59	1.57	0.546	3.516	0.875

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Polimerizasyon

Sentezlenen VPA-co-4VIm kopolimerinde VPA'in yapıya giriş miktarları Elementel Analiz sonuçlarında gösterilmiştir. Tüm polimerlerin ve kopolimerin Fourier Transform Infrared (FTIR) analiz sonuçlarında ise beklenen yapıların olduğu anlaşılmaktadır. Örnek 1 ve 2 daha önceki bir çalışmadan alınırken (Bozkurt A. vd , 2003), örnek 3 ve 4 tarafımızdan ölçüm yaptırılmıştır.

Çizelge 5.1. Kopolimerlerdeki besleme ve kompozisyondaki VPA ve 4-VIm monomerleri

Örnek	Besleme oranı (mol) VPA/4VIm	Elementel Analiz Datası			Kopolimerdeki VPA mol %'leri
		%C	%H	%N	
1	1/1	40,97	8,66	17,49	38
2	2/1	37,15	7,75	12,83	52
3	4/1	36,50	5,95	11,40	57
4	8/1	34,85	5,85	9,85	62

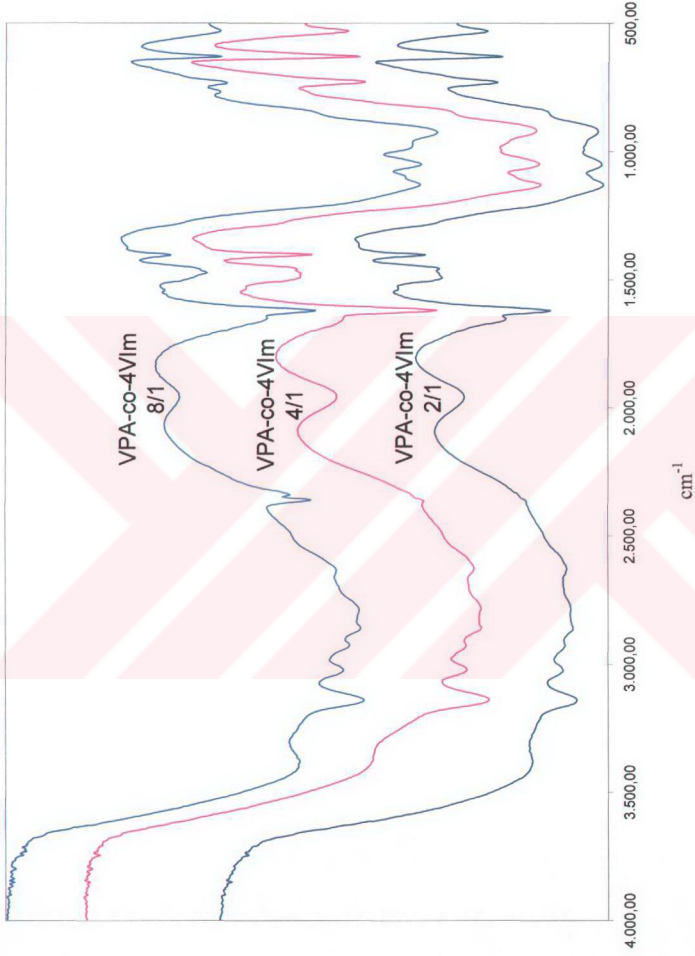
Kopolimerlerin FT-IR spektrofotometresi Şekil 5.1'de verilmiştir. $1650 - 1570 \text{ cm}^{-1}$ 'de 4-VIm birden fazla tepe noktası göstermiştir. Bu bölgenin nedeni halka gerilim titreşimleridir. Katı haldeki Aril-N-H ve aril-N arasında oluşan hidrojen bağları $2800-2600 \text{ cm}^{-1}$ 'de bir bant genişlemesine yol açmıştır. Polimerizasyon sonrası VPA üniteleri 1150 cm^{-1} 'e karşılık gelen P=O gerilimi ve P-O-H grubunun asimetric gerilme titreşimi dolayısıyla $1040-890 \text{ cm}^{-1}$ arasında güçlü bantlar göstermektedirler. Ek olarak $2850-2750$ ve $2560-2300 \text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf yoğunluklu geniş bantlar da aynı grubun işidir. Yüksek 4-VIm içeren örneklerde P-O-H'in yoğunluğu 890 cm^{-1} 'e yakın bölgede düşmektedir (Bozkurt A. vd , 2003). Kopolimer ile ilgili FTIR yorumları Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2. VPA-co-4VIm kopolimerlerinde görülen IR frekansları cm^{-1}

VPA-co-4VIm	Yorum
3130	ν (N-H)
1450	$\delta_s(\text{CH}_2)$
1610	H-Im ⁺ -H
1125-1000	ν (P-O) HPO_3^-
890	ν P-O(H)
2850-2750; 2500-2300	ν (PO-H)

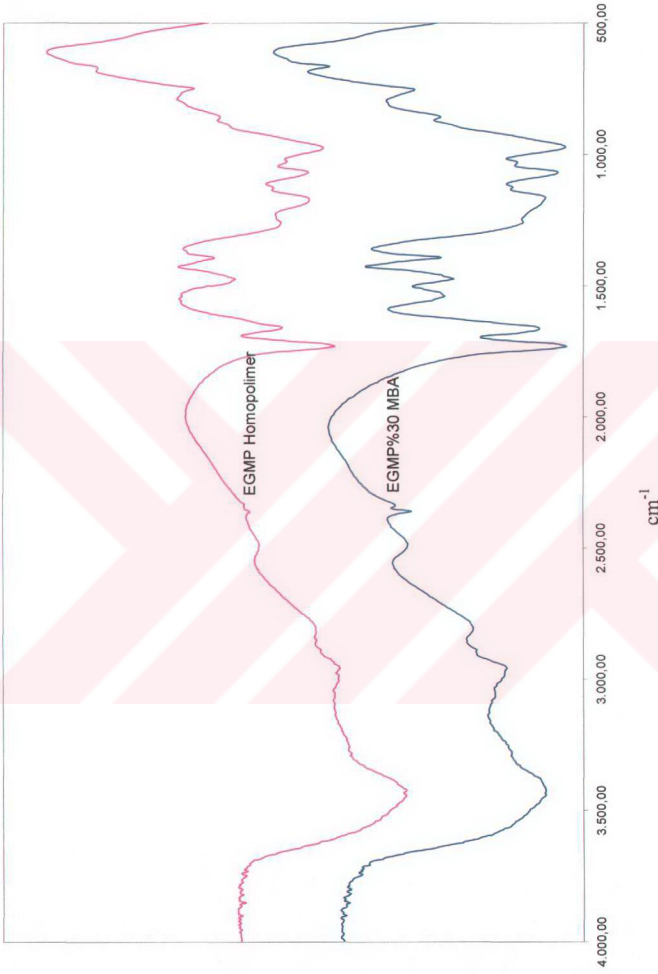
VPA-MBA polimerlerinin FT-IR spektrofotometrelerinde kopolimerde gözlenen tepeler gözlenmektedir. Sonuçlarda VPA üniteleri, 1150 cm^{-1} 'e karşılık gelen P=O gerilimi ve P-O-H grubunun asimetrik gerilme titreşimi dolayısıyla $1040-890 \text{ cm}^{-1}$ arasında kopolimere nazaran zayıf bantlar göstermektedirler. Ayrıca $2850-2750$ ve $2560-2300 \text{ cm}^{-1}$ 'de geniş bantlar daha da zayıflamaktadır. MBA üniteleri 1530 cm^{-1} 'e karşılık gelen H-N-C etkileşimi nedeniyle güçlü bir tepe noktası göstermiştir.

EGMP-MBA polimerlerinin FT-IR spektrofotometrelerinde EGMP üniteleri, 974 cm^{-1} 'e karşılık gelen P-O-C gerilimi ve 1475 cm^{-1} 'e 1458 cm^{-1} 'e karşılık gelen P-O-C deformasyonunu ve 1395 cm^{-1} 'e karşılık gelen bir salınım göstermektedir. Ayrıca 1740 cm^{-1} 'e karşılık gelen C=O gerilimi saptanmaktadır.



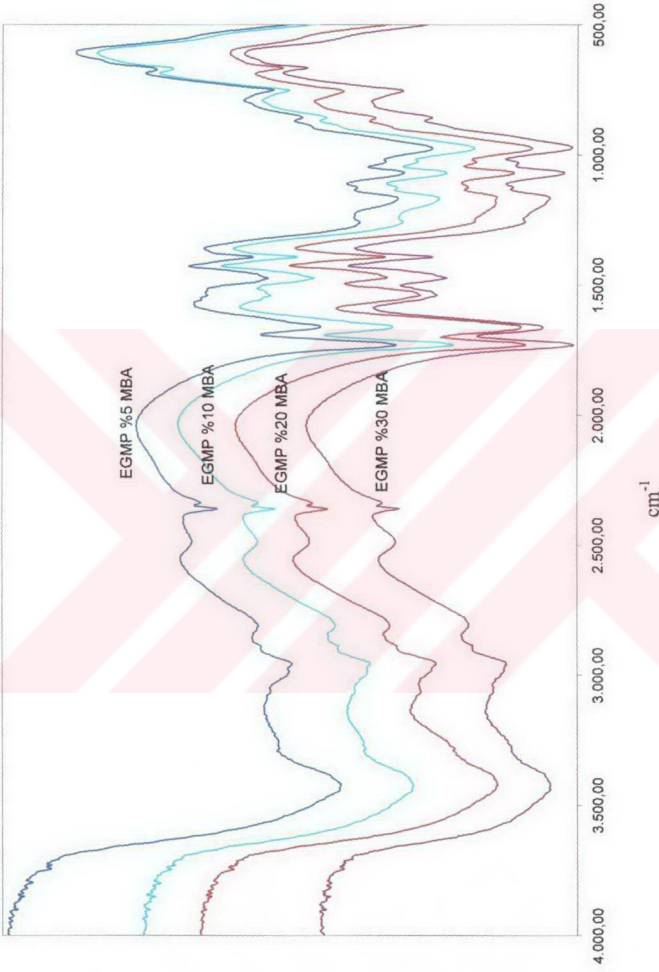
GEÇİRGENLİK

Şekil 5.1. Vinil fosfonik asit 4-Vinil İmidazol kopolimerinin FTIR spektrofotometre grafikleri



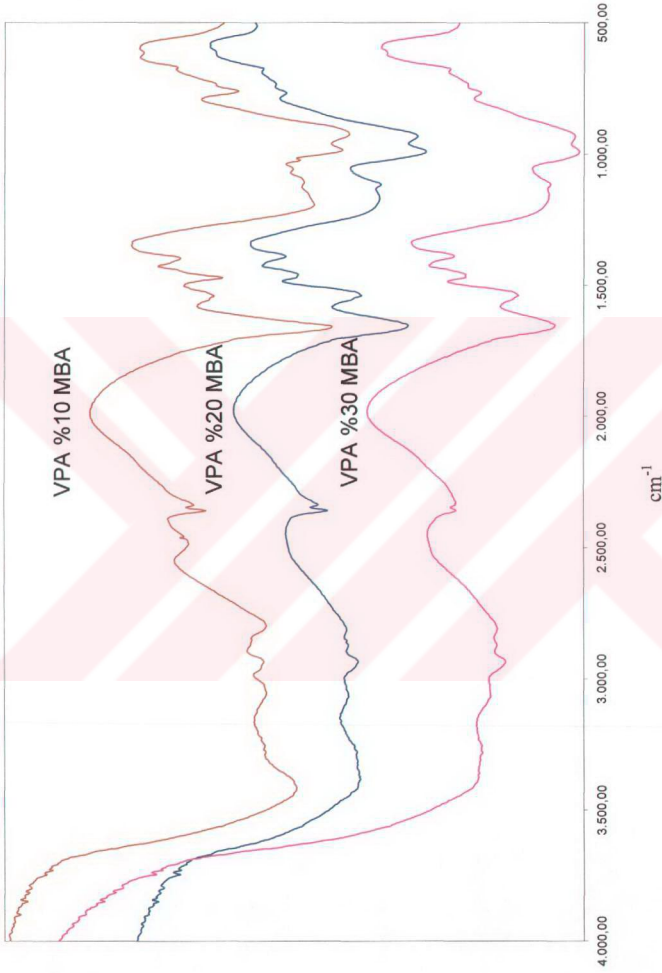
GEÇİRGENLİK

Şekil 5.2. Etilen Glikol Metakrilat Fosfat (EGMP) Homopolimer ve çapraz bağlayıcı kullanılmış örneklerinin FTIR spektrofotometre grafikleri



GEÇİRGENLİK

Şekil 5.3. Etilen Glikol Metakrilat Fosfat (EGMP) N,N-Metilenbisakrilamid (MBA) FTIR spektrofotometre grafikleri



GEÇİRGENLİK

Şekil 5.4. Vinil Fosfonik Asit (VPA) N,N-Metilenbisakrilamid (MBA) FTIR spektrofotometre grafikleri

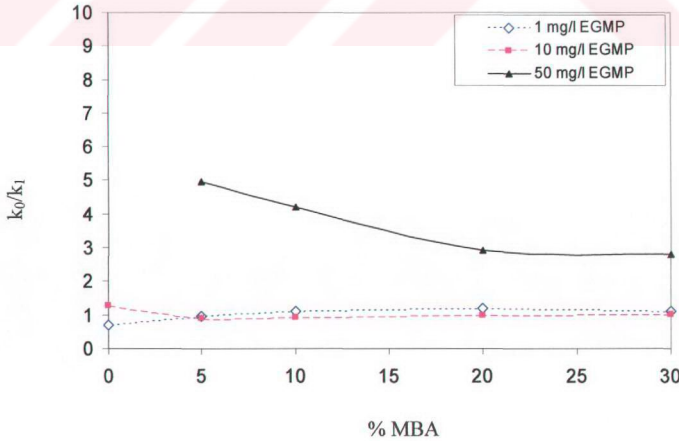
5.2. Kristalizasyon

37°C, $3,5 \cdot 10^{-4}$ M konsantrasyon kullanılarak uygulanan polimer varlığındaki deneylerin sonuçları toplu halde Çizelge 5.3'te verilmiştir.

Çizelge 5.3. 37°C'de polimer varlığında kristalizasyon sonuçları ($k_0=0,7902$)

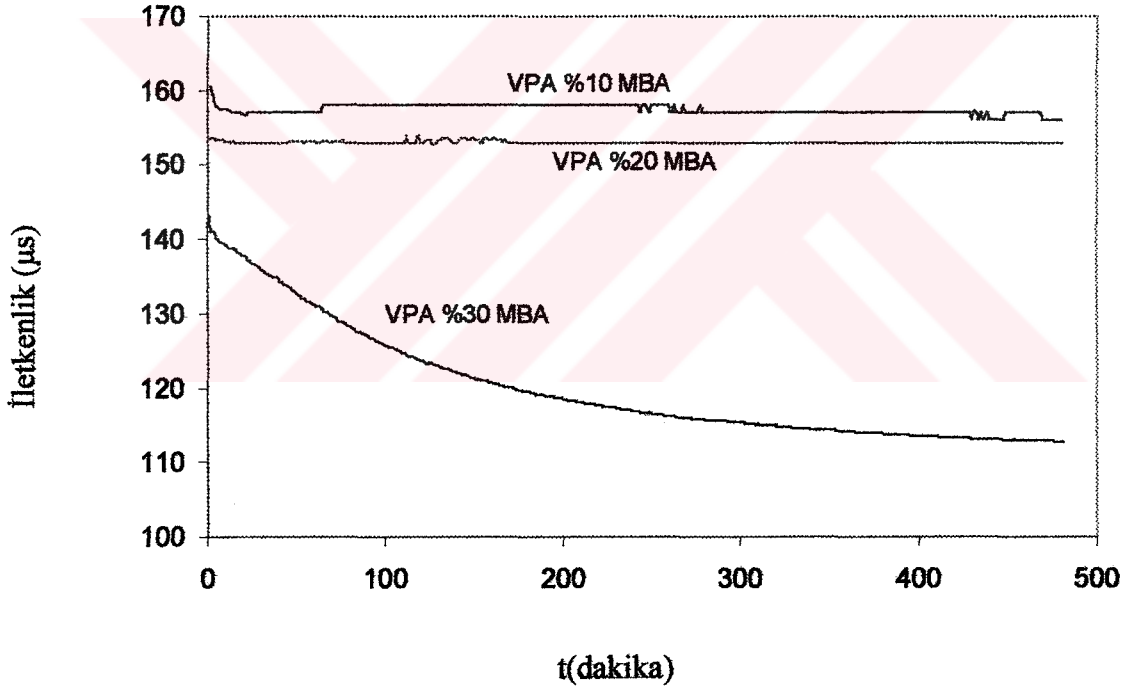
Kullanılan Katkı	k_0/k_1 (1 mg/l)	k_0/k_1 (10 mg/l)	k_0/k_1 (50 mg/l)
EGMP Homopolimer	0,69	1,27	$t_d > 120$
EGMP %5 MBA	0,96	0,90	4,95
EGMP %10 MBA	1,10	0,94	4,21
EGMP %20 MBA	1,18	0,99	2,92
EGMP %30 MBA	1,12	1,00	2,80
VPA %10 MBA	$t_d > 480$	$t_d > 480$	$t_d > 480$
VPA %20 MBA	$t_d > 480$	$t_d > 480$	$t_d > 480$
VPA %30 MBA	10,74	$t_d > 480$	$t_d > 480$
VPA-co-4VIm 1/1	0,67	1,58	-
VPA-co-4VIm 2/1	1,01	1,58	-
VPA-co-4VIm 4/1	1,10	3,51	-
VPA-co-4VIm 8/1	1,26	10,10	-

Sentezlenen EGMP polimerinin engelleme etkisi 50 mg/l'de net bir şekilde gözlenmiş aynı zamanda bu polimerinin çapraz bağlayıcı MBA içeriği artışı ile kristalizasyonu engelleme etkisinin azaldığı görülmüştür. 50 mg/l'de EGMP homopolimeri kristalizasyonu 120 dakika durdurmuştur. Bu sonuçlar Şekil 5.5'de verilmektedir.



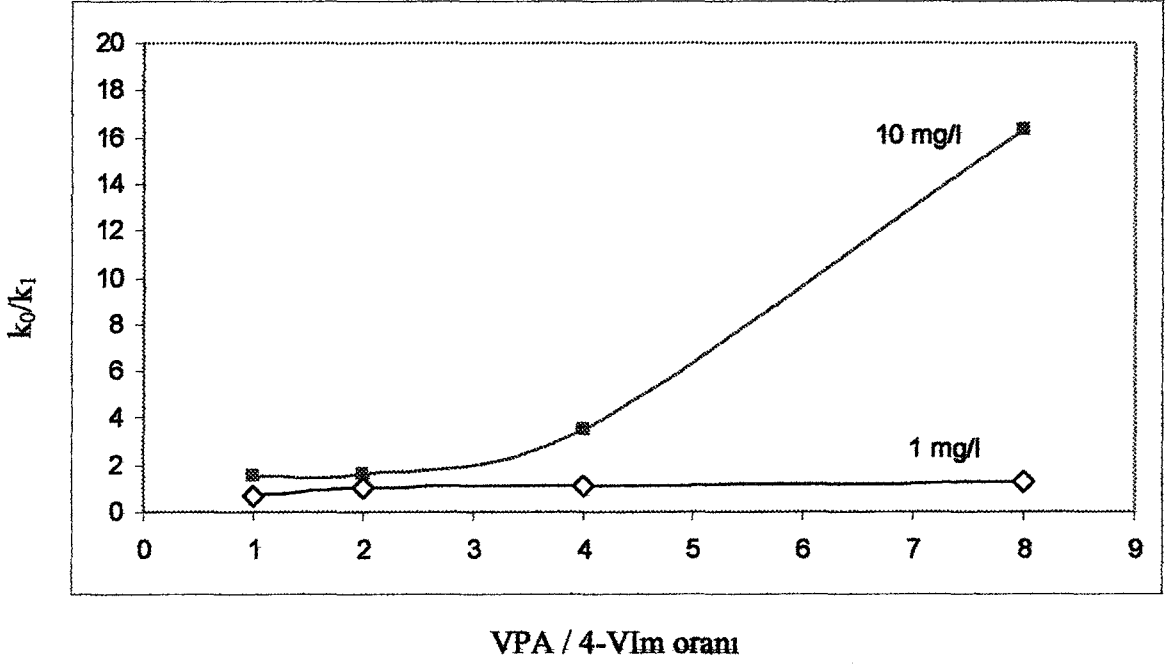
Şekil 5.5. EGMP polimerlerinde kullanılan çapraz bağlayıcının kristalizasyona etkisi

VPA polimeri varlığında yapılan kristalizasyon deneylerinde de bu polimerin kristalizasyonu engellediği gözlenmiştir. Daha önce EGMP polimerinde de gözlendiği gibi bu polimerde bulunan çapraz bağlayıcı MBA içeriğinin artışı engelleme etkisinin azalmasına neden olmaktadır. Gözlemlenen durdurma etkisi kuvvetlidir. 1 mg/l kullanılan kristalizasyon deneyleri sonucunda ağırlıkça %10 ve ağırlıkça %20 çapraz bağlayıcı MBA içeren polimerlerin kristalizasyonu 480 dakika engellediği tespit edilmiştir. Çapraz bağlayıcı MBA ağırlıkça %30 kullanıldığında engelleme etkisi kaybolmakta, bunun yerine kristalizasyonun yavaşladığı tespit edilmektedir. Şekil 5.6'da bu etki görülmektedir. 10 mg/l ve 10 mg/l kullanılan kristalizasyon deneylerinde tüm VPA polimerlerinin kristalizasyonu 480 dakika durdurduğu gözlenmiştir.



Şekil 5.6. VPA-MBA polimerlerinin kristalizasyona etkisi

VPA-co-4VIm kopolimerinin kristalizasyonu yavaşlatma etkisinin VPA / 4VIm oranına bağlı olduğu yapılan deneylerle ispatlanmıştır. VPA miktarının artışı kristalizasyon üzerine yavaşlama etkisi yapmaktadır. Bu etki kullanıldığı miktarın 1 mg/l'den 10mg/l'ye çıkılmasıyla çok net bir şekilde gözlenmektedir.



Şekil 5.7. VPA-co-4VIm kopolimerinin kristalizasyona etkisi

Tüm çalışmaların ışığında VPA ve EGMP monomerlerinden elde edilen polimerler yada kopolimerler kalsiyum oksalat kristalizasyonunu engelleyici etkide bulunmaktadır. Bu etki VPA içeriğinin artışıyla kuvvetlenmekte MBA içeriğinin artışıyla ise zayıflamaktadır.

5.3. Sonuç

- Elde edilen polimerlerden VPA kalsiyum oksalat kristalizasyonunu durdurmada son derece etkilidir.
- Kopolimerde VPA oranı yükseldikçe durdurma etkisinin arttığı gözlenmektedir.
- EGMP, VPA'ye göre daha az durdurma etkisi göstermektedir.
- Çapraz bağlayıcı olarak kullanılan MBA oranı artışıyla durdurma etkisinin azaldığı gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

Akyol E., (2000), "Polimerik katkı maddelerimin kalsiyum sülfat kristalizasyonuna etkisi", Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü

Akyol E., (2004), "Kalsiyum Oksalat Kristalizasyonuna Blok Kopolimerlerin Etkisi", Tez Denetleme Raporu, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

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

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

Bozkurt A., Meyer W.H., Guttmann J., Wgner G., (2003), "Proton Conducting Copolymers on the Basis of Vinylphosphonic Acid and 4-Vinylimidazole", Solid States Ionics, 164: 169-176

Çataltaş, İ., (1973), Kimya Mühendisliğine Giriş 2, İnkılap ve Ata Yayınevi, İstanbul

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

Doğan Ö., (1997), "Homopolimer ve Kopolimerlerin Kalsiyum Sülfat Dihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) kristalizasyonuna Etkisi", Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü

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

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

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

Ocak H.H., (2005), “Hidroksiapatit Kristalizasyonunun Diblok Kopolimerlerle Kontrolü”, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü

Sheehan, M. E. (1981), “The Kinetics of Crystal Growth of Calcium Oxalate”, Ph. D. Tezi, State University of New York at Buffalo

İNTERNET KAYNAKLARI

[1] <http://www.herringlab.com>

[2] <http://www.populermedikal.com>



ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	29.04.1975	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1990 – 1993	Sultanahmet Teknik Lisesi
Lisans	1994 – 1999	Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2003 –	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Çalıştığı Kurumlar

2000 – 2002	Diamantstayn Hagerty Mam. San. Tic.
2002 – 2003	Boybo Tekstil ve Boya San. Tic. Ltd. Şti.