



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Kalsiyum Sül. Dihi. Kris. Fos. Asit İç. Katkı Mad. Etkisi

Yüksek Lisans Tezi

PARAHAT ATAYEV

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
KÜTÜPHANE VE DOKÜMANTASYON
DAİRE BAŞKANLIĞI

Yer No (DDC): 2361-568

Kayıt No : 4088

Getildiği Yer : Fen Bil. Enst

Tarih : 27/11/2008

Fiyat : 2,80-

Fatura No :

Ayniyat No : 42

Ek :

2550 702 03 99990000 40 508 0000 1

KİMLİKLER

SİMGE LİSTESİ

KISALTIMA LİSTESİ

ŞEKİL LİSTESİ

ÇİZELGE LİSTESİ

ÖNSÖZ

DZET

ÖZET

İÇİNDEKİLER

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

XI-56

**KALSİYUM SÜLFAT DİHİDRAT (CaSO₄. 2H₂O)
KRİSTALİZASYONUNA FOSFONİK ASİT İÇERİKLİ
KATKI MADDELERİN ETKİSİ**

568

Kimya Mühendisi Parahat ATAYEV

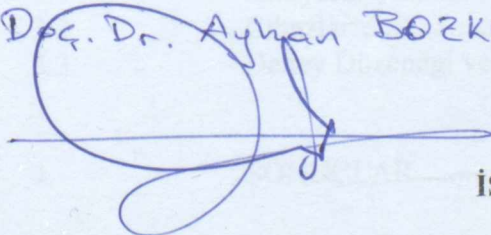
FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

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

Doç. Dr. Ayhan BÖZKURT

Yard. Doç. Dr. Emel AKYOL



İSTANBUL, 2008

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	iv
KISALTIMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	ix
ÖZET	ix
ABSTRACT	xi
1. GİRİŞ	1
2. KRİSTAL VE KRİSTALİZASYON KAVRAMI.....	3
2.1 Kristalin Tanımı	3
2.2 Kristal Oluşumunu Etkileyen Faktörler	3
2.2.1 Doygun Çözelti-Çözünürlük-Aşırı Doygunluk.....	3
2.3 Miers'in Aşırı Doygunluk Teorisi	5
2.3.1 Miers Teorisinin Sınırlamaları	6
2.4 Çekirdeklenme ve Çeşitleri.....	7
2.5 Kristal Büyüme Teorileri	11
2.5.1 Yüzey Enerji Teorisi	11
2.5.2 Adsorpsiyon Tabakası Teorisi	13
2.5.3 Kinematik Teori	17
2.6 Katkı Maddelerinin Kristalizasyona Etkisi	21
2.6.1 Katkı Maddeleri	22
2.6.2 Katkı Maddelerinin Endüstrideki Önemi	23
2.6.3 Kristalizasyon Proseslerine Katkı Maddelerinin İlavesinin Etkisi	23
2.7 Kristal Büyümesini Engelleme Mekanizması.....	25
2.7.1 Kristal Yüzeyindeki Engelleyicinin Pozisyonu	25
2.7.2 Kristal Yüzeyindeki Engelleyicilerin Kimyasal Bağı.....	26
2.7.2.1 Gecikme Zamanı ve Gizli Periyot.....	26
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	29
3.1 Kimyasal Maddeler.....	29
3.2 Cihazlar	29
3.3 Deney Düzenegi ve Krisyalizasyon Deneyi	31
4. SONUÇLAR	34

SİMGE LİSTESİ

4.1	CaSO ₄ .2H ₂ O Kristalizasyonu	34
4.2	NaPC (Sodyum Fosfositrat) Katkı Maddesinin Kalsiyum Sülfat Dihidrat (CaSO ₄ .2H ₂ O) Kristalizasyonuna Etkisi	34
4.3	Fosfonat Gruplarının Kalsiyum Sülfat Dihidrat (CaSO ₄ .2H ₂ O) Kristalizasyonuna Etkisi	35
4.4	İletkenlik-Konsantrasyon Arasındaki Bağının Türetilmesi.....	38
4.5	Çözelti Konsantrasyonunun Kalsiyum Sülfat Kristalizasyonuna Etkisi.....	41
4.5.1	Kalsiyum Sülfat Kristalizasyonuna Aşırı Doymuluğun Etkisi	41
4.6	Katkı Maddelerinin Kalsiyum Sülfat Kristal Tanecik Boyutlarına Etkisi	45
4.6.1	Tarama Elektron Mikroskopisi Sonuçları (SEM).....	45
4.6.2	Partikül Boyut Cihazı (PS) ile Yapılan Ölçüm Sonuçları.....	50
5.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	52
	KAYNAKLAR	54
	ÖZGEÇMİŞ.....	56

SİMGE LİSTESİ

A	Kristalin yüzey alanı
a_i	i kristalin, i_n yüzünün alanı
B	Basamak dizilişine ve sıcaklığa sabit
C	Basamak dizilişine ve sıcaklığa bağlı sabit
C_i	Polimer konsantrasyonu
c	Çözelti konsantrasyonu
c^*	Denge doygunluk konsantrasyonu
c_i	Kristal-çözelti ara yüzeyinde çözelti içinde çözünen maddenin konsantrasyonu
D	Çözünen maddenin difüzyon katsayısı
g_i	i yüzün birim alan başına yüzey serbest enerjisi
ΔG	Gibbs serbest enerjisindeki değişim
k	Polimer kullanıldığında kristalizasyon hızı
k'	Boltzman sabiti
k_d	Difüzyon kütle transfer katsayısı
K_G	Tüm kristal büyüme katsayısı
K_m	Kütle transfer katsayısı
K_{sp}	Termodinamik çözünürlük çarpımı
k_0	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin kristalizasyon hızı
k_r	Yüzey reaksiyon prosesi için hız sabiti
m	t zamanında toplanan katı kütlesi
n	Basamak yoğunluğu
p	Kritik çekirdeğin molekül sayısı
p'	Yüzey eğimi
R	Gaz sabiti=8.314 J/mol.K
R_{krist}	Kristalizasyon hızı
R_0	İnhibitörsüz kristalizasyon hızı
R_i	İnhibitör varlığında kristalizasyon hızı
R_D	Difüzyon hızı
R_G	Tüm reaksiyon hızı
S	Aşırı doygunluk oranı
t	Zaman
t_{ind}	Gecikme zamanı
t_{ip}	Gizli periyot
t_g	Çekirdeğin görünür boyuta ulaşma süresi
t_n	Çekirdeklenme süresi
t_0	Polimersiz $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin gecikme zamanı
t_r	Gevşeme süresi
Δc	Konsantrasyon sürücü kuvveti
δ	Difüzyon yolunun uzunluğu
γ	Ara yüzey enerjisi
χ	Basamaklar arası mesafe
σ	Bağlı aşırı doygunluk oranı
ν	Mineraldeki toplam iyon sayısı
Ω	Çözelti aşırı doygunluğu

KISALTMA LİSTESİ

		Sayfa
DDTMP	Dodeka metilen daimin tetra metilenfosfonik asit	
Dk.	Dakika	
EDTMP	Etilen daimin tetra metilenfosfonik asit	5
HCl	Hidroklirik asit	8
HDTMP	Hekza metilen daimin tetra metilenfosfonik asit	13
IP	Iyonik çarpım	5
NaPC	Sodyum fosfositrat	14
ODTMP	Okta metilen daimin tetra metilenfosfonik asit	14
PS	Partikül boyut cihazı	14
SEM	Elektron tarama mikroskobu	14
SI	Doygunluk indeksi	15
	a) Merdivenlerin girisi ve çıkışı bölgelerinde,	15
	b) Merdivenler (süpürge) boyunca,	15
	c) Yürüyen (Judge).....	15
Şekil 2.6	Viala çekimdeki yer değişikmeden oluşan spiral pelişoni	16
Şekil 2.7	Ca ²⁺ aşırı doygunluk - çözüme eğrisi	17
Şekil 2.8	Kristalizasyon içindeki sıfırlı kaymalar konsantrasyonu	19
Şekil 2.9	Aşırı doygunluktan uzaklaşma eğrisi	22
Şekil 3.1	Kalsiyum sülfat kristalizasyonu deney düzeni	31
Şekil 3.2	a) Kristalizasyon deneyinin beşinci dakikadaki görüntü	33
Şekil 3.2	b) Kristalizasyon deneyinin bitişindeki durumu	33
Şekil 4.1	CaSO ₄ · 2H ₂ O Kristalinin iletkenlik-zaman grafiği	34
Şekil 4.2	Fosforat katkı maddelerini kullandığında sıfırlı konsantrasyonlara göre deneyin değişimi	36
Şekil 4.3	Fosforat katkı maddeleri kullandığında geçirme zamanının konsantrasyona göre değişimi	36
Şekil 4.4	Fosforat katkı maddeleri kullandığında ortamın pH'ının zamana göre değişimi	37
Şekil 4.5	İletkenlik konsantrasyon arasındaki değişim	39
Şekil 4.6	Kalsiyum sülfat çözümleri içinde katkı maddesi olmadan gerçekleşen deneyin iletkenlik-zaman eğrisi ve bu eğriye ait doğru	39
Şekil 4.7	Kalsiyum sülfat çözümleri içinde katkı maddesi olmadan gerçekleşen deneyin iletkenlik-zaman eğrisi ve bu eğriye ait doğru	40
Şekil 4.8	Relatif aşırı doygunluğun kalsiyum sülfat kristalizasyon hızını etkilemesi	43
Şekil 4.9	Çözelti için doygunluğunun geçirme zamanına etkisi (0.05ppm DDTMP polimeri ile, 30 °C)	44
Şekil 4.10	Çözelti için doygunluğunun logaritma korelasyonu ile geçirme zamanına logaritmasının değişimi (0.15ppm ODTMP polimeri ile, 30 °C)	44
Şekil 4.11	Katkı maddesi kullanılmadığı durumda CaSO ₄ · 2H ₂ O kristallerinin 300 büyütme derecesinde SEM görüntüleri	46
Şekil 4.12	Katkı maddesi kullanılmadığı durumda CaSO ₄ · 2H ₂ O kristallerinin 300 büyütme derecesinde SEM görüntüleri	47
Şekil 4.13	Katkı maddesi olarak 0.1 ppm DDTMP kullanıldığı durumda CaSO ₄ · 2H ₂ O kristallerinin 300 büyütme derecesinde SEM görüntüleri	47
Şekil 4.14	Katkı maddesi olarak 0.1 ppm EDTMP kullanıldığı durumda CaSO ₄ · 2H ₂ O kristallerinin 300 büyütme derecesinde SEM görüntüleri	48

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Miers'in aşırı doygunluk teorisi.....5
Şekil 2.2	Çekirdeklenme çeşitleri8
Şekil 2.3	Kristal gelişim yüzeylerinin hızları13 a) Değişmez kristal b) Üst üste birikme.....13
Şekil 2.4	Kristalin hatasız büyüme şekli14 a) İstenilen bölgeye göç14 b) Tamamlanmış tabaka.....14 c) Yüzey çekirdeklenmesi.....14
Şekil 2.5	Kossel modeli15 a) Merdivenlerin girinti ve çıkıntı bölgelerinde,.....15 b) Merdivenler (step) boyunca,.....15 c) Yüzeyde (ledge).....15
Şekil 2.6	Vida şeklindeki yer değiştirmeden oluşan spiral gelişimi16
Şekil 2.7	BCF aşırı doygunluk – gelişme ilişkisi.....17
Şekil 2.8	Kristalizasyon içindeki sürücü kuvvetler konsantrasyonu.....19
Şekil 2.9	Aşırı doygunluktan uzaklaşma eğrisi28
Şekil 3.1	Kalsiyum sülfat kristalizasyonu deney düzeneği31
Şekil 3.2	a) Kristalizasyon deneyinin başladığı andaki durum33
Şekil 3.2	b) Kristalizasyon deneyinin bittiği andaki durum.....33
Şekil 4.1	CaSO ₄ . 2H ₂ O Kristalinin iletkenlik- zaman grafiği.....34
Şekil 4.2	Fosfonat katkı maddeleri kullanıldığında çeşitli konsantrasyonlarda k ₀ /k değerlerinin değişimi36
Şekil 4.3	Fosfonat katkı maddeleri kullanıldığında gecikme zamanların konsantrasyona göre değişimi.....36
Şekil 4.4	Fosfonat katkı maddeleri kullanıldığında ortamın pH'ının zamana göre değişimi.....37
Şekil 4.5	İletkenlik konsantrasyon arasındaki bağıntı39
Şekil 4.6	Kalsiyum sülfat çözeltisi içinde katkı maddesi olmadan gerçekleştirilen deneye ait iletkenlik-zaman eğrisi ve bu eğriye ait doğru39
Şekil 4.7	Kalsiyum sülfat çözeltisi içinde katkı maddesi olmadan gerçekleştirilen deneye ait [Ca ⁺²] konsantrasyonu-zaman eğrisi ve bu eğriye ait doğru40
Şekil 4.8	Relatif aşırı doygunluğun kalsiyum sülfat kristalizasyon hızına etkisi43
Şekil 4.9	Çözelti aşırı doygunluğunun gecikme zamanına etkisi (0,05ppm DDTMP polimeri ilavesi, T=30 °C)44
Şekil 4.10	Çözelti aşırı doygunluğunun logaritma karesinin tersiyle gecikme zamanının logaritmasının değişimi (0,05ppm DDTMP polimeri ilavesi, T=30 °C)44
Şekil 4.11	Kaktı maddesi kullanılmadığı durumda CaSO ₄ .2H ₂ O kristallerinin 350 büyütme derecesinde SEM görüntüleri.....46
Şekil 4.12	Kaktı maddesi kullanılmadığı durumda CaSO ₄ .2H ₂ O kristallerinin 500 büyütme derecesinde SEM görüntüleri.....47
Şekil 4.13	Kaktı maddesi olarak 0,1 ppm EDTMP kullanıldığı durumda CaSO ₄ .2H ₂ O kristallerinin 500 büyütme derecesinde SEM görüntüleri47
Şekil 4.14	Kaktı maddesi olarak 0,1 ppm EDTMP kullanıldığı durumda CaSO ₄ .2H ₂ O kristallerinin 350 büyütme derecesinde SEM görüntüleri48

Şekil 4.15	Kaktı maddesi olarak 0,1 ppm NaPC kullanıldığı durumda $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin 750 büyütme derecesinde SEM görüntüleri	48
Şekil 4.16	Kaktı maddesi olarak 0,1 ppm NaPC kullanıldığı durumda $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin 350 büyütme derecesinde SEM görüntüleri	49
Şekil 4.17	Kaktı maddesi olarak 0,25 ppm EDTMP kullanıldığı durumda $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin 750 büyütme derecesinde SEM görüntüleri	49
Şekil 4.18	Kaktı maddesi olarak 0,25 ppm EDTMP kullanıldığı durumda $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin 1000 büyütme derecesinde SEM görüntüleri	50
Şekil 4.19	0,15 ppm konsantrasyonlardaki katkı maddelerinin kalsiyum sülfat kristal tanecik boylarına etkisi	51
Şekil 4.20	0,05 ppm konsantrasyondaki DDTMP katkı maddelerinin çeşitli konsantrasyonlardaki kalsiyum sülfat kristal tanecik boylarına etkisi....	50

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 3.1	Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal katkı maddeler.....30
Çizelge 4.1	Kullanılan polimerlerin kristalizasyona etkisi38
Çizelge 4.2	Kalsiyum sülfat çözeltisine çeşitli konsantrasyonlarda katkı maddesi katıldığında Ri hız değerinin değişimi40
Çizelge 4.3	Farklı konsantrasyonlardaki kalsiyum sülfat çözeltilerinin MINEQL+ programı ile incelenmesi (0,05ppm DDTMP polimeri ilavesi,T=30 °C)43
Çizelge 4.4	Tarama elektron mikroskobu sonuçları46
Çizelge 4.5	[Ca ⁺²] = 6x10 ⁻² M içeren çözeltiye 0,15ppm konsantrasyon katkı maddesi kullanıldığı durumlarda CaSO ₄ .2H ₂ O kristallerinin partikül boyut cihazı (PS) sonuçları.....50
Çizelge 4.6	0,05 ppm konsantrasyondaki DDTMP katkı maddelerinin çeşitli konsantrasyonlardaki kalsiyum sülfat kristal tanecik boylarına etkisi51

ÖZET

ABSTRACT

Çözeltiden katı materyallerin kristalizasyonu en sık kullanılan temel işlemlerden biridir ve kimyasal endüstrilerde çeşitli materyallerin üretilmesinde kullanılan en eski ayırma işlemidir. Kristallerin büyüme modellerinin buharın yoğunlaşması ile meydana geldiği bilinmektedir ancak kristal büyümesi ve çözeltiden çözülmesi olayları oldukça karışıktır. Pratikte çoğu alanda uygulamasına rağmen, birçok kristalizasyon prosesinin mekanizması tam olarak anlaşılabilmiş değildir. Kalsiyum sülfat kristalizasyonu, tuz giderme proseslerinde aşırı doymuş çözeltide çökerek kabuk oluşturduğundan dolayı çok önemlidir. Çünkü bu kabuklanmalar ısı transfer verimini düşürmektedir. Kristalizasyon prosesi, aşırı doymuşluk, çözelti sıcaklığı, karıştırma hızı ve katkı maddesi gibi birçok faktörden etkilenmektedir. Bu faktörlerden kristalizasyonu en çok etkileyen faktör katkı maddesidir.

Bu çalışmada, çeşitli endüstri dallarında özellikle fosforik asit üretiminde, atık su işleminde, jeokimya alanında, petrol üretiminde, tuz giderme işlemindeki kabuk oluşumunda ve soğutma kuleleri teknolojisinde büyük önem teşkil eden kalsiyum sülfat dihidratın (alçıtaşı), kristal büyümesine sodium fosfitrat (NaPC), etilendiamin tetra metilen fosfonik asitin (EDTMP), heksametilendiamin tetra metilen fosfonik asitin (HDTMP), oktametilendiamin tetra metilen fosfonik asitin (ODTMP) ve dodekametilendiamin tetra metilen fosfonik asitin (DDTMP) etkileri incelenmiştir. Bu katkı maddelerinin kalsiyum sülfat dihidratın kristalizasyon hızına etkisi çözelti iletkenliğinin zamanla değişimi ile belirlenmiştir. Ayrıca kristal büyüklüğü ve morfolojisi elektron tarama mikroskobu (SEM) ve partikül boyut analiz cihazı (PS) yardımı ile belirlenmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalar değerlendirildiğinde kullanılan katkı maddelerinin kalsiyum sülfat dihidratın (alçıtaşı) kristalizasyon hızını ve kristal boyutunu etkiledikleri ve kristalizasyon geciktirici olarak davrandıkları görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Kalsiyum sülfat dihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, alçıtaşı), kristalizasyon, fosfonat grubu katkı maddeleri, az çözünen tuzlar, kristal büyümesinin kontrolü.

ABSTRACT

Crystallization of solid material from solution is one of the most frequently used unit operation and one of the oldest separation and purification operations employed to produce a wide variety of materials in chemical industries. Models for the growth of crystals by condensation from the vapor are well established, but crystal growth and dissolution from solution is much more complicated. Despite its almost universal applicability, the mechanism involved in many crystallization processes are still not completely understood. Calcium sulfate is important, in which they frequently precipitate from supersaturated solutions encountered in desalination process, forming scale deposits. This scaling results in large reductions in heat transfer efficiency. The crystallization processes are influenced by a variety of factors such as the supersaturation, solution temperature, stirring rate and presence of impurities. Among the many factors affecting the process of crystallization impurities often exhibit the most pronounced effect.

In this study, the effects of additives on the crystallization of calcium sulfate dihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, gypsum) have been investigated in aqueous solutions. NaPC, EDTMP, HDTMP, ODTMP and DDTMP have been used as additive. The degree of inhibition of crystallization was measured as an increase in induction time and reduction in crystallization rate. The particle sizes and crystal morphology were determined with particle sizer (PS) and scanning electron microscope (SEM) devices.

According to experimental results, all additives tested in this study are effective on crystallization rate and crystal sizes and behaved as the inhibitor calcium sulfate dihydrate crystallization.

Keywords: Calcium sulfate dihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, gypsum), crystallization, phosphonate group additives, slowly solubly salts, the control of crystal growth

1. GİRİŞ

Kristalizasyon oldukça karmaşık bir süreçtir. Bu karmaşıklığın temel nedeni bu süreçte yer alan kütle aktarım kademelerinin sayısıdır. Kristalizasyon süreci; genel olarak aşırı doymun bir çözeltilde nükleasyonla yeni yüzeyin oluşması bu oluşan yüzeye çözeltilen difüzyonla yapısal iyonların aktarımı ve ardından yüzey tarafından adsorplanması, adsorplanan bu iyonların kristal yüzeyi boyunca taşınarak kristal kafesi içerisine yerleşmesi kademelerinden oluşmaktadır. Farklı fiziksel olaylardan oluşan bütün bu kademeler sonucundaki kristalizasyon davranışlarını mevcut bilgileri kullanarak açıklamak oldukça zordur. Bu davranışlardan biri aynı şartlar altında aynı partikül boyutuna sahip kristallerin farklı hızlarda büyümesi ve çözülmesi veya diğer bir ifade ile büyüme ve çözünmedeki saçılımdır (İlyaskarov ve Bulutcu, 2003).

Kristalizasyon, kimya endüstrisindeki en eski ayırma tekniklerinden biridir. Bu yöntem sadece maddeleri ayırmak için değil aynı zamanda maddeleri saflaştırmak ve istenen şekilde kristal üretmek için de kullanılan bir tekniktir. Kristalizasyon prosesini etkileyen sıcaklık, aşırı doymunluk, karıştırma gibi birçok faktör yanında özellikle katkı maddelerinin çok güçlü bir etkisi bulunmaktadır (Akyol , 2000).

Kristalizasyon prosesinde ortamda katkı maddesinin bulunması, kristalizasyonu ve kristal yapısını önemli bir şekilde etkilemektedir. Kullanılan katkı maddelerinden bazıları kristalizasyon prosesini yavaşlatmakta, bazıları ise prosesini hızlandırmaktadır. Katkı maddelerinin küçük miktarı bile çekirdeklenmeyi, kristal büyümeyi, kristal ürünlerin şekil ve büyüklüğünü, kabuk bağlama gibi diğer özelliklerini etkileyebilmektedir (Doğan, 1997; Doğan, 2004).

Kristal yapısının değişmesi endüstriyel kristalizasyonda önemli bir yere sahiptir. Kristal görünümünü ve ürünün akış karakteristiğini bozması, malzemenin işlenmesi ve paketlenmesinde problemler çıkarmasından dolayı bazı kristal türleri endüstride istenmez. Endüstride en çok tercih edilen granüle ve prizmatik kristal tipleridir (Doğan, 1997).

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, çözeltilenin pH'ının ayarlanması, şekil değiştirici olarak bir katkı maddesinin eklenmesi yada çözeltili içinde varolan bir katkı maddesinin

uzaklaştırılması ile yapılmaktadır. Bazı durumlarda da bu metotlardan birkaçı birlikte uygulanabilmektedir (Akyol , 2000).

Bu çalışmada, çeşitli endüstri dallarında özellikle fosforik asit üretiminde, atık su işleminde, jeokimya alanında, petrol üretiminde, tuzsuzlaştırma işlemindeki kabuk oluşumunda ve soğutma kuleleri teknolojisinde büyük önem teşkil eden kalsiyum sülfat dihidratın (alçıtaşı) kristal büyümesine, molekül ağırlıkları ve yapıları birbirinden farklı olan kimyasal katkı maddelerinin etkileri incelenmiştir. Bu kimyasal katkı maddelerinin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonu üzerinde geciktirici ve şekil değiştirici olarak önemli bir etkiye sahip oldukları gözlenmiştir.

1.2 Kristal Oluşumunu Etkileyen Faktörler

2.3.1 Doymuş Çözelti-Çözünürlük-Aşırı Doymuşluk

Belli bir sıcaklıkta katı faz ile varolduğumuk dengede olan bir sistemde doymuş çözelti denge çözünürlüğüne denge doymuş olduğundan daha fazla miktarda çözünmüş çözelti hazırlamak mümkündür. Bu tür çözeltiler aşırı doymuş olarak adlandırılır. Bu tür kristalleşme olayları için aşırı doymuşluk durumu öncelikli bir gerekliliktir. Kendi kendine gerçekleşmelerin gerçekleştiği veya gerçekleşmediği aşırı doymuş çözeltiler endüstriyel uygulamalarda önemli rol oynamaktadır ve yapı karartıcı (metastabil) teminler kullanılarak gerçekleştirilmektedir (Erdik, 1993; Akyol, 2000).

Aşırı doymuşluk ve kendi kendine kristalleşme sürecindeki kritik gereklilikler olarak Şekil 2.1 de gösterilmiştir. Aşırı doymuşluk aşırı çözünürlük eğrisinin, denge kritik süper çözünürlük eğrisi ile kontrol edilir, kendi kendine kristalleşme süreci gereklilikleri, aşırı doymuşluk ve süper doymuşluk göstermektedir.

Süper çözünürlük eğrisi iyi tanımlanmış bir şekilde belirli süper çözünürlük bölgesi içinde yapı karartıcı bölge bulduğumuzda ilgili birçok süreç tanımlanmaktadır. Böylelikle süper doymuşluk bölgesi tanımlanmaktadır.

2. KRİSTAL VE KRİSTALİZASYON KAVRAMI

2.1 Kristalin Tanımı

Kristal, kimyadaki katı haldeki bir elementin veya bileşiğin, molekül, atom veya iyon yığınlarının kesin geometrik bir yapı göstermesidir. Araştırmalar göstermiştir ki, hemen hemen bütün katı maddelerde atomlar tekrarlı bir sıra halinde dizilmiştir ve bundan dolayı billurlar teşkil etmektedirler. Yani, Eğer bir yapıyı oluşturan atomlar, moleküller veya iyonlar periyodik olarak düzenlenmişse bu yapı bir “kristal” olarak adlandırılır. Kristal olmayan katı yapılar ise genel manada “amorfor yapılar” olarak adlandırılır [1].

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

2.2 Kristal Oluşumunu Etkileyen Faktörler

2.2.1 Doymun Çözelti-Çözünürlük-Aşırı Doymunluk

Belli bir sıcaklıkta katı faz ile termodinamik dengede olan çözeltilere doymun çözelti denir. Çoğunlukla denge doymunluğundan daha fazla katının çözünebildiği çözeltiler hazırlamak mümkündür. Bu tür çözeltiler aşırı doymun çözelti olarak adlandırılır. 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 yarı kararlı (metastable) terimlerini kullanmıştır (Mullin, 1993; Akyol, 2000).

Aşırı doymunluk ve kendi kendine kristalizasyon arasındaki ilişki grafiksel olarak Şekil 2.1’de gösterilmiştir. Alttaki devamlı çizgi çözünürlük eğrisidir. Üstteki kırık süper çözünürlük eğrisi ise, kontrolsüz, kendi kendine kristalizasyonun gerçekleştiği sıcaklıkları ve konsantrasyonları göstermektedir.

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

- 1) Kristalizasyonun imkânsız 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 C noktası ile temsil edilen bir çözelti, herhangi bir çözücü kaybı olmaksızın soğutulursa (CDE çizgisi boyunca), E noktası ile temsil edilen şartlar gerçekleşmedikçe kristalizasyon meydana gelemez. Bu noktada, kristalizasyon kendi kendine olabilir yada tohumlama, karıştırma veya mekanik şok ile gerçekleştirilebilir. Özellikle sodyumtiyosülfat gibi çözünürlüğü yüksek olan maddeler ile kristalizasyon başlamadan önce H noktasına kadar soğutmak önemli olabilir. Kararsızlık (labile) bölgesine girdikten sonra kristalizasyon eğiliminin artıyor olmasına karşın, çözelti kristallenmeyi engellemek için yüksek derecede viskoz hale gelebilir (Mullin, 1993 ; Akyol, 2000).

Aşırı doymunluk, çözeltide bir kısım çözücüyü buharlaştırarak da elde edilebilir. CD’E’ çizgisi sabit sıcaklıkta gerçekleşen böyle bir işlemi temsil etmektedir. Buharlaşmanın gerçekleştiği yüzey, yığın çözeltisinden daha yüksek derecede aşırı doymun hale geldiğinde süper çözünürlük eğrisinin ötesinde kararsızlık (labile) bölgesine kaymaktadır. Çoğunlukla E’ noktasındaki şartlara erişmeden, yüzeyde oluşan kristaller çözeltiye düşmekte ve çözeltiyi beslemektedir. Pratikte, soğutma ve buharlaştırma birlikte kullanılmakta ve bu tür bir işlem CD’’E’’ çizgisiyle tanımlanmaktadır (Mullin, 1993 ; Akyol, 2000).

Aşırı doymunluk veya aşırı soğutma sistemleri birkaç değişik şekilde ifade edilebilmektedir. Genel tanımlar arasında, konsantrasyon sürücü kuvveti Δc , aşırı doymunluk oranı S, mutlak veya bağıl aşırı doymunluk olarak anılan miktar σ , veya yüzde aşırı doymunluk 100σ olarak tanımlanır. Bu değerler şöyle ifade edilir.

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

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

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

c: çözelti konsantrasyonu,

c*: belirlenen sıcaklıkta denge doymunluğudur.

Şekil 2.1'deki eğrileri göz önüne alalım. AB eğrisi normal çözünürlük (denge) eğrisidir ve katı haldeki çözünen maddenin, çözücü ile dengede bulunabileceği maksimum çözelti konsantrasyonunu gösterir. Bu eğri aynı zamanda, aşırı doyurulmuş çözülden kristallenmenin meydana geleceği en yüksek limit değerini de göstermektedir. Konsantrasyon ve sıcaklığı C noktası ile gösterilen bir çözelti, okla gösterilen doğrultuda soğutulacak olursa, ilk önce çözünürlük eğrisini geçer ve bu anda kristallenmenin başlaması gerekir. Sadece kristallenmesi istenilen katı maddeler değil, katı haldeki bütün yabancı maddelerden de temizlenmiş olan saf bir çözelti, dikkatli bir şekilde soğutulacak olursa, soğuma yönünü gösteren doğru AB eğrisini kestiği ve çözelti önemli derecede aşırı soğuduğu halde, kristallenme başlamaz. Miers teorisine göre, E noktasının yakınlarında bir noktada kristallenme başlar ve bu esnada çözelti konsantrasyonu, yaklaşık olarak EF eğrisini izler. Katı parçacıklarının çözültide var olmaması halinde GI eğrisi aşırı çözünürlük eğrisi diye adlandırılır, birdenbire ve kendiliğinden, kristal çekirdekçiklerinin meydana gelmeye başladığı limit değerleri gösterir. Bunun bir sonucu olarak bu noktada kristallenme başlar. Miers teorisine göre, bu noktanın yakın olması halinde (CE doğrusu boyunca herhangi bir durumda), kristal çekirdekçikleri meydana gelmez ve kristallenme başlamaz [2].

2.3.1 Miers Teorisinin Sınırlamaları

Kristal çekirdeklerinin meydana gelmeleri ile ilgili bu şekildeki bir açıklama, gerçek aşırı çözünürlük eğrisi GI ile ilgili tahminleri, nadiren haklı çıkarır. Bu konudaki genel eğilim, kritik aşırı çözünürlük sınırları için, bir doğru yerine bir alanın kabul edilmesi şeklindedir. Örneğin, aşırı çözünürlük eğrisinin oldukça altında dahi, yeteri kadar uzun bir zaman içerisinde, kristal çekirdeğinin meydana geleceğinin bilinmesidir. Kristal çekirdekçiklerinin meydana gelmeleri, çözünen komponent moleküllerinin tesadüfen çarpışmalarına ve bu çarpışmaların uzun ömürlü molekül kümeleri oluşturmalarına bağlı ise, çözelti hacmi arttıkça bu çarpışmaların sayısı ve dolayısı ile kristal çekirdekçiklerinin meydana gelme şansı da artacaktır. Bunun gerçek olduğu bulunmuştur. Diğer bir deyimle büyük hacimdeki çözeltilerde, küçük hacimdeki çözeltilere oranla, kristal çekirdekçiklerinin oluşumu, daha çabuktur. Kristal çekirdekçiklerinin oluşumu, çözünen komponent moleküllerinin devamlı bir kümelenme vermek üzere birbirleri ile birleşmelerine bağlı olduğu sürece, GI gibi herhangi bir kesin çizginin çizilebileceği şüphelidir. Uygulamada bu husus bir problem olmakta devam etmektedir[2].

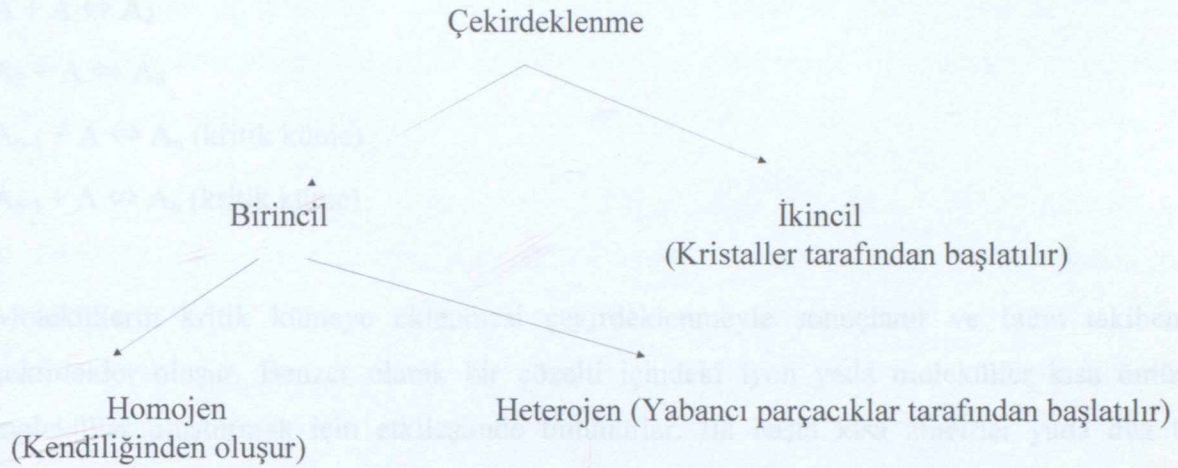
Şu ana kadar yapmış olduğumuz açıklamalar, çözeltilerin sadece saf çözen ve saf çözünenen oluştuğuları, çözünen veya diğer bir yabancı madde olarak, katı parçacıkların ortamda bulunmadığı şartına dayanmaktadır. Tekrar tekrar yapılan denemelerden görüldüğü üzere katı parçacıklar (bunların çözünenine ait olması gerekmez), kristal çekirdekçikleri görevi yaparlar. Endüstriyel çalışmalarda çözeltilerin hava ile teması önlenemez ve bu hava, üretilen maddenin tozu ile dopdoludur. Bu sebeple, çözünenine ait milyonlarca parçacık, çözelti içerisine düşer. Atmosferik kirlenmeden korunmak amacı ile yapılmış kapalı cihazlarda bile, kristal parçacıkları cihaz içerisinde kalırlar. Bundan başka katı parçacıkların kristallenecek maddeye ait olmaları gerekmez, herhangi bir katı madde de kristal çekirdekçığı görevini yapabilir. Yabancı katı parçacıklarına ait kristal kafesinin, kristallendirilmesi istenilen çözünmüş maddeye ait kristal kafesine oldukça benzer olması da ayrıca istenilir. Fakat pek fazla zorunlu değildir, çünkü çözünebilirliği olmayan tozların kolloidal ve amorf parçacıkları da kristal çekirdekçikleri görevini yaparlar [2].

Miers'in aşırı çözünebilirlik eğrisini doğrulamak için, her türlü katı parçacıklardan tamamıyla arınmış saf çözeltilerle çalışılması zorunludur. (a) Zaman yeteri kadar uzun, (b) çözelti hacmi yeteri kadar büyük, (c) çözünen madde veya (d) yabancı madde parçacıklarının (kolloidal veya amorf halde bile) toz şeklinde çözeltiye girmesi mümkün olduğu takdirde, kristalizasyon meydana gelebilir. Endüstriyel çalışmalar göz önüne alınacak olursa, Miers teorisine göre, var olan GI eğrisi, artık yoktur. Pratik çalışmaların gösterdiğine göre aşırı çözünebilirlik derecesinin büyümesi oranında (diğer bir deyimle çözelti konsantrasyonunun C den E'ye kayması oranında), kristal çekirdeklerinin oluşum imkânları artar; ister tesadüfen ister kendiliğinden oluşmuş olsun, kristal çekirdeğinin büyümesi hızlanır. Bununla beraber, Miers teorisinin değeri, şu iki noktayı açıklığa kavuşturmasındadır. Bunlardan birincisi, aşırı doygunluğun büyüklüğü oranında kristal çekirdekçiklerinin oluşum şanslarının fazla olması ve ikincisi ise, aşırı doygunluk belirli bir sınırı aştığı zaman kristal çekirdekçikleri oluşumunun son derece hızlı bir şekilde meydana gelmesidir [2].

2.4 Çekirdeklenme ve Çeşitleri

Aşırı doygun bir çözelti içinde kristal çekirdeklerin meydana gelmesi olayı çekirdeklenme olarak adlandırılmaktadır (Sarıg vd, 1975). Aşırı doygunluk yada aşırı soğuma tek başlarına bir sistemin kristalize olabilmesi için yeterli değildir. Kristal oluşumundan önce çözeltide katı parçacıkların, embriyonun, çekirdek veya tohumların var olması gerekmektedir. Çekirdeklenme kendiliğinden yada yapay yollarla gerçekleşebilmektedir (Mullin, 1993;

Akyol, 2000). Çekirdeklenme mekanizması, aşırı doymun çözeltilerdeki duruma göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir.



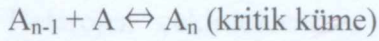
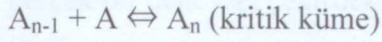
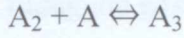
Şekil 2.2 Çekirdeklenme çeşitleri (Mullin, 1993)

Bu sınıflandırma için temel kriter, bir katı fazın varlığı yada yokluğudur. Birincil çekirdeklenme kristalize olmuş madde yokluğunda olurken, ikincil çekirdeklenme kristal varlığına bağlıdır. Heterojen çekirdeklenme, herhangi yabancı bir yüzey tarafından başlatılırken, homojen çekirdeklenme için katı faz istenmez (Nyvlt ve Ulrich, 1995). Çekirdeklenmenin induksiyon zamanının (iki maddenin reaksiyona girmesiyle kristallerin görülmeye başladığı zaman süreci) araştırılması için damlacık tekniği kullanılarak, homojen ve heterojen çekirdeklenme mekanizmaları ayırt edilmiştir. Saf sodyum klorür (NaCl) çözeltileri ile bu mekanizmaların her ikisi de bulunmuştur ve Pb^{+2} iyonları varlığında induksiyon zaman ölçümlerinin, homojen çekirdeklenme üzerine hiçbir etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Bundan dolayı, safsızlıkların, çekirdeklenmeyi, çekirdeklenen kristallerden çok çözelti üzerinde etkili olduğu sonucuna varılmıştır (Nyvlt ve Ulrich, 1995).

Homojen çekirdeklenme teorisine göre, çekirdeklenme hızı ara yüzeydeki yüzey gerilimi (ΔS) azaldığında artmaktadır. Yüzey aktif maddeler azaldıklarında, çözeltilerdeki varlıkları çekirdeklenme hızını önemli miktarda arttırmaktadır. Koordinasyon kompleksi oluşturmaya eğilimli çok aktif inorganik katkı maddeleri, çekirdeklenme hızını düşürürler, ayrıca etkileri daha kuvvetlidir ve kompleks kararlılığı daha yüksektir (Nyvlt ve Ulrich, 1995).

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

çarpışmayla gereken molekül sayısına zor ulaşır. Aşağıda biyomoleküler ilaveyle molekül sayısının çoğaldığını görmekteyiz (Mullin, 1993)



Moleküllerin kritik kümeye eklenmesi çekirdeklenmeyle sonuçlanır ve bunu takibinde çekirdekler oluşur. Benzer olarak bir çözelti içindeki iyon yada moleküller kısa ömürlü moleküller oluşturmak için etkileşimde bulunurlar. İlk başta kısa zincirler yada 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 yada 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 adını verdiğimiz moleküllerin yada iyonların yapısı bilinmemektedir ve doğrudan inceleme yapmak için çok küçüktürler. Gibbs, Volmer, Becker ve Döring ve diğerleri gibi çekirdeklenme teorilerinin gelişmesinde öncü olan kişiler, buharın sıvı fazla yoğunlaşmasını temel almışlardır ve bu özellik eriyik çözeltilerden kristalizasyona dönüşüm için temel olmuştur (Mullin,1993). Serbest enerji değişiminin, homojen çekirdeklenme prosesi ile birleşmesiyle aşağıdaki düşünceler ortaya atılmıştır. Çekirdeklenme prosesinin klasik teorileri, Gibbs ve Volmer'in termodinamiğe ait görüşlerinden, Becker'in modifikasyonlarından, Döring ve diğerlerinden esinlenerek tartışılmıştır (Mullin, 1993).

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

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

Aşırı doymun bir çözeltide k' değeri Boltzman sabiti ve p de kritik çekirdeğin molekül sayısını gösterir. Gecikme zamanı, aşırı doymunluğa bağlı olarak mikrosaniyelerden günlere kadar sürebilen ve kritik çekirdeğin oluşumuna kadar geçen süreyi gösterir (Akyol, 2000).

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

Heterojen çekirdeklenme, ara faz tabaka mekanizması ile ikincil çekirdeklenme gibi davranabilir. Katı yüzeyde, çok yada az eğilimli hücreler çözelti yığınları içine akışkanla geri taşınır. Bu hücreler, kritik boyuttaysa hayatta kalır ve yeni çekirdekler oluşturabilir. Yüzey aktif maddeler, heterojen parçaların aktivitesini düşürürler, bu nedenle yarı kararlı bölgelerin genişliği artar. Bu davranış yabancı maddelerin miktarı ve katalitik aktivitesiyle belirlenir (Nyvlt ve Ulrich, 1995).

İkincil çekirdeklenme ise, bir kristalizör içinde çekirdeklenme neticesinde oluşmuş ve büyümüş kristallerin neden olduğu yeni çekirdeklerin oluşumu olarak tanımlanmaktadır (Sarig vd, 1975). Büyüyen kristal yapılarında katkı maddeleri kolaylıkla yer alabilirler ve bu yapılar kirlilik konsantrasyonunun artmasında etkili olabilirler. Çözelti yığınlarındaki çekirdeklenme, yüksek konsantrasyonlardaki katkı maddelerinin varlığından dolayı engellenebilir. Kristal ağındaki, katkı maddelerinin yüzeye yakın yerlerdeki konsantrasyonları azaltılarak çekirdeklenmenin orta tabakada kendiliğinden oluşması sağlanabilir (Nyvlt ve Ulrich, 1995).

Kristal-karıştırıcı temasları kristalizörlerin içindeki ikincil çekirdeklenme için önemli bir sebeptir. Böyle bir etki için olasılık, doğrudan karıştırıcının hızıyla orantılıdır. Temas halindeki maddelerin relatif sertlikleri de düşünülmesi gereken bir faktördür; metal bir itici, polietilen gibi yumuşak bir maddeyle kaplı bir iticiden daha yüksek çekirdeklenme hızı verir. Tohum kristal ölçüsünün ikincil çekirdeklenme üzerinde etkili olmasının bir çok sebebi vardır. Örneğin, karıştırmalı sistemlerde, büyük tohumlar daha çok temas ihtimalleri ve çarpışma enerjileri yüzünden, küçük tohumlara göre çok daha fazla ikincil çekirdek oluştururlar. Aslında, çok küçük kristaller, sanki durgun bir akışkan içinde asılı kalmış, nadiren karıştırıcıyla veya diğer kristallerle temasta bulunuyormuş gibi davranarak, kuvvetli bir şekilde karıştırılan çözeltiler içindeki türbülanslı girdapların akış çizgisini takip edebilirler. Düşünülmesi gereken diğer faktörler şunlardır; 10 μm 'den daha küçük kristaller, makro

kristallere göre çok daha yavaş gelişecektir ve daha önce de değinildiği gibi, bazı zarar görmüş kristal parçacıkları gelişebilecek kapasiteye sahip olmayabilir (Akyol, 2000).

Mullin ve Leci tarafından ikincil çekirdeklenmenin, sitrik asit çözeltilerinin karıştırmalı bir kap içinde tohumlanması esnasında, bir seri hareket içinde olduğu gözlemlenmiştir. 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).

2.5 Kristal Büyüme Teorileri

Aşırı doymun yada soğutulmuş bir sistem içerisinde kararlı çekirdekler, yani kritik boyuttan büyük tanecikler oluşmaya başlar başlamaz, bunlar görünür boyutlarda kristaller halinde büyümeye de başlarlar. Kristal büyüme mekanizmalarının başlıcaları yüzey enerji teorisi, adsorpsiyon tabaka teorisi, kinematik teori ve difüzyon–reaksiyon teorisidir. Yüzey enerji teorisi büyüyen bir kristalin minimum enerjisine sahip olduğu kabulü temeline dayanır. Bu yaklaşım, eskisi kadar çok kullanılmamakla beraber tamamen bırakılmamıştır. Difüzyon teorileri maddenin çökme noktası ve yığın çözeltilisi arasındaki konsantrasyon farkına orantılı olan bir hızda, kristal yüzeyinde sürekli olarak çöktüğünü kabul eder. Bu işlemin matematiksel analizi, diğer difüzyon ve kütle transfer prosesleri için kullanılanlara benzerdir. Volmer'in önerisine göre, kristal büyümesi kesikli bir prosesdir ve adsorpsiyon tabaka teorilerine göre büyüme kristal yüzeyinde tabaka tabaka ve adsorpsiyonla meydana gelir (Mullin, 1993).

2.5.1 Yüzey Enerji Teorisi

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

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

a_i : n kristalin, i_n yüzünün alanı

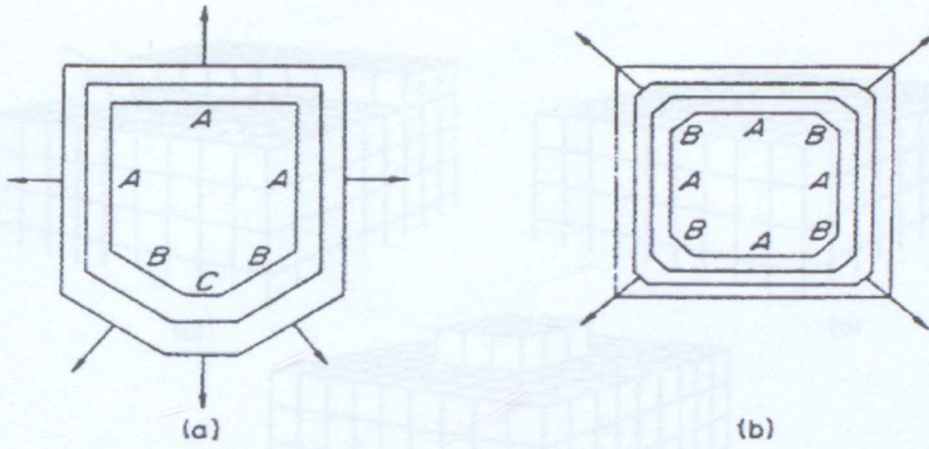
g_i : i yüzün birim alan başına yüzey serbest enerjisi

Böylece eğer bir kristalin aşırı doymun bir çözelti içerisinde gelişmesine izin verilirse, değişik yüzeylerin gelişmesi denge şeklinde yani, verilen bir hacim için tüm kristalin toplam yüzey serbest enerjisi minimum olacak şekilde sağlanmalıdır. Sıvı damlacığını oluşturan atomlar veya moleküller rasgele dağılırlar. Oysa kristalde, atomlar veya moleküller kafes yapı içerisinde düzenli olarak yer alırlar. Yüzey enerjisi ile yüzeyin büyüme hızı, kendi kafes düzleminin ağ veya kafes yoğunluğuyla ters orantılıdır. Diğer bir deyişle yüksek indeksli yüzeyler, düşüklerden daha hızlı büyürler.

Kristal yüzeyinin büyüme hızı, bu yüzeye dik yönde ve dışa doğru ölçülmüştür. Haüy tarafından açıklanan sabit iç açılar kanununa göre bir maddenin bütün kristallerinin kesişen yüzeyleri arasındaki açı aynıdır (Mullin, 1993). Gerçekten kristal içerisinde yüzeyler arası açılarının sabit kalması için, büyüme veya çözülme sırasında bir yüzeyin aralıksız yer değiştirmeleri birbirine paralel olmalıdır. Geometrik olarak düzenli kristallerin özel durumları hariç büyüme hızı bir yüzeyden diğer yüzeye değişecektir. Şekil 2.3a, büyürken geometrik şeklini koruyan bir kristalin ideal durumunu göstermektedir. Bu tür bir kristale değişmez kristal denir. Üç eşit A yüzeyi eşit hızda büyür, daha küçük B yüzeyi daha hızlı büyür, en küçük C yüzeyi ise hepsinden hızlı büyür. Benzer fakat tersine bir davranış bu tip bir kristal bir çözücü içerisinde çözüldüğünde de gözlenebilir. C yüzeyi diğer yüzeylerden daha hızlı çözünür fakat kristalin keskin hatları çözünme başladığında hemen kaybolur. Pratikte kristal, büyüme esnasında geometrik benzerliğini daima korumaz; daha küçük, hızlı gelişen yüzeyler çoğu kez elenir ve kristal gelişiminin bu şekli, üst üste birikme olarak bilinir.

Şekil 2.3b'de bu çeşit bir kristalin değişik kademelerini gösterir. A yüzeyinden daha hızlı gelişen daha küçük B yüzeyi yavaş yavaş şekilden kaybolur.

Şu ana kadar yapılan açıklamalardan anlaşılacağı gibi, kristal gelişimine ait yüzey enerji teorilerinin, bu teorileri destekleyen birkaç delil dışında genel bir kabulü yoktur. Bu teoriler, her nasılsa hala dikkat çekmektedirler. Bu teorilerin esas eksiklikleri çok iyi bilinen aşırı doyma ve çözelti hareketlerinin kristal gelişme hızı üzerindeki etkilerini açıklamıyor olmalarıdır (Mullin, 1993).

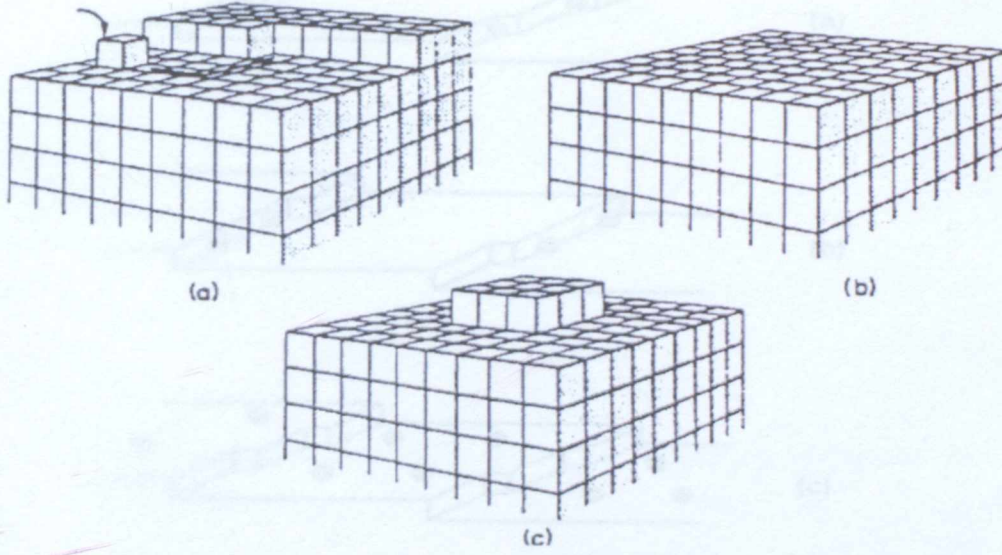


Şekil 2.3 Kristal gelişim yüzeylerinin hızları (Mullin,1993)
a) Değişmez kristal b) Üst üste birikme

2.5.2 Adsorpsiyon Tabakası Teorisi

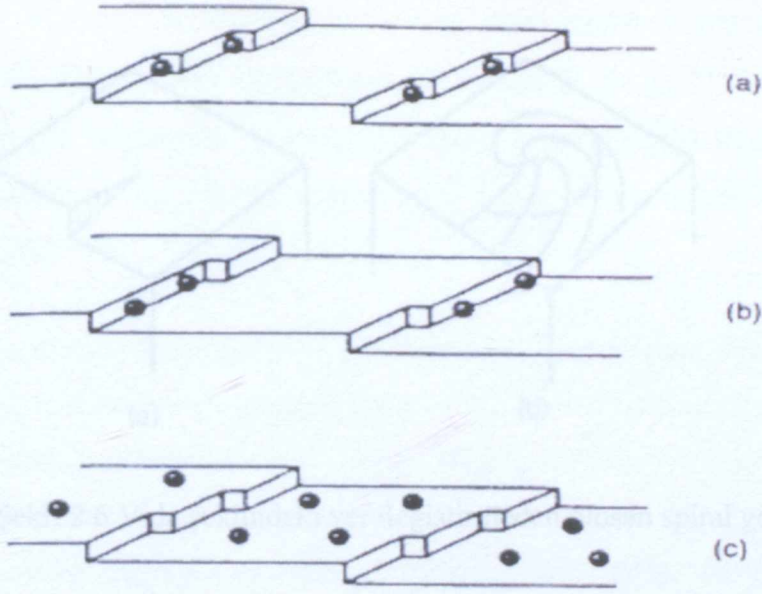
Kristal büyüme mekanizması kavramı, kristal yüzeyi üzerinde çözünen atom veya moleküllerin adsorplanmış bir tabakasının varlığı temeline dayanır ve ilk olarak Volmer tarafından ileri sürülmüştür. Diğer bir çok çalışanlar da buna katılmış ve Volmer'in orijinal tezini geliştirmişlerdir (Mullin, 1993).

Volmer'in teorisi veya Gibbs-Volmer teorisi termodinamik nedenler temeline dayanır (Mullin, 1993). Kristallenen madde birimleri kristal yüzeyine ulaştıklarında hemen kristal kafesine yerleşmezler, buna karşılık sadece bir serbestlik derecesi kaybeder ve kristal yüzeyi üzerine serbestçe göç ederler (yüzey difüzyonu). Böylece, ara yüzeyde bütünleşen birimlerin gevşek olarak bir adsorplanmış tabakası oluşur ve dinamik denge bu tabaka ve çözelti arasında kurulur. 1 nm ve 10 nm arasında bir kalınlığa sahip olan bu adsorpsiyon tabakası veya diğer adıyla üçüncü faz, kristal gelişmesi ve ikincil çekirdeklenmede önemli bir rol oynar. Atomlar, iyonlar ve moleküller kristal kafesi üzerindeki çekim kuvvetinin en fazla olduğu aktif merkezlerden yapıya bağlanırlar. İdeal şartlar altında, bu yapı oluşturucu adımlar tüm yüzeyi kaplayıncaya kadar devam edecektir (Şekil 2.4a ve Şekil 2.4b). Kristal yüzeyi gelişimine devam etmeden önce, yani daha ileri tabaka başlamadan, yüzeyde bir kristallenme merkezi olmamalıdır. Gibbs-Volmer teorisine göre tek tabakadan oluşan çekirdek genellikle iki boyutlu çekirdek olarak tanımlanır (Şekil 2.4c)



Şekil 2.4 Kristalin hatasız büyüme şekli (Mullin, 1993 ; Akyol, 2000).
a)İstenilen bölgeye göç, b)Tamamlanmış tabaka, c)Yüzey çekirdeklenmesi

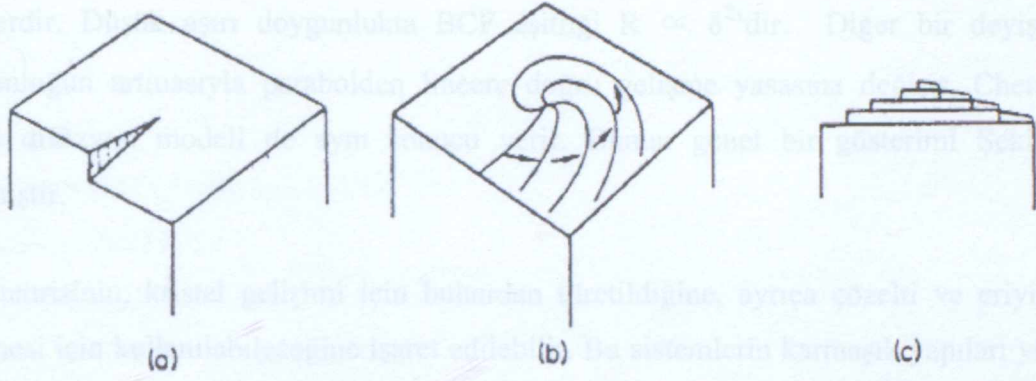
İki boyutlu çekirdeklenmenin enerji gereksinimi için açıklamalar ve iki boyutlu çekirdeğin kritik boyutu, homojen 3 boyutlu çekirdeklenme için yapılarına benzer bir şekilde türetilir. Büyüyen kristal yüzeyleri için Kossel (1934) modeli Şekil 2.5'te gösterilmektedir. Bu modele göre, bir düz kristal yüzeyinin bir veya daha fazla kink (kink: kristal yüzeylerinde merdivenlerin girinti ve çıkıntı bölgeleri) içeren tek bir atom yüksekliğinde hareket eden tabakalar tarafından meydana geldiği düşünülmüştür. Buna ek olarak, kristal yüzeyinde gevşekçe adsorplanmış gelişme birimlerinde (atomlar, moleküller ve iyonlar), yüzeylerde ve basamaklarda boşluklar olacaktır. Gelişme birimleri, girinti ve çıkıntı bölgelerinde kristal içerisine en kolay katılanlardır; kink basamak boyunca hareket eder ve sonunda yüzey tamamlanır. Yeni bir basamak yüzey çekirdeklenmesi tarafından oluşturabilir ve bu daha çok köşelerde başlar.



Şekil 2.5 Kossel modeli (Mullin, 1993).

- a) Merdivenlerin girinti ve çıkıntı bölgelerinde,
- b) Merdivenler (step) boyunca,
- c) Yüzeyde (ledge)

Kristal, en hızlı tamamen kinklerle kaplandığında büyür ve maksimum gelişme hızı kuramsal olarak hesaplanabilir. Herhangi bir zaman diliminde birkaç kinkin yüksek bir değerde kalması olası değildir, mesela, kırılmış kristal yüzeylerinin hızlıca iyileştiği ve sonra daha yavaş bir hızla gelişmeye devam ettiği iyi bilinir. Bununla birlikte birçok kristal yüzeyleri birlikte oldukça hızlı gelişebilir. Buradan da Kossel modelinin ve modelin yüzey çekirdeklenmesine olan bağlılığı düşük aşırı doyumlukta gelişme için gerçekçi olmadığı sonucu çıkarılmalıdır. Bu ikileme bir çözüm Frank tarafından, birkaç kristalin ideal tabaka modeliyle bile kristal şeklinde kusurlar meydana gelmeksizin büyüdüğünü kabul ettiği zaman gelmiştir (Mullin,1993). Birçok kristal, tabakaların yüzeyde şekillenmesi ve büyümeyi ilerletmesine sebep olan değişimler içerir. Vida şeklindeki yer değiştirmeler oluştuğunda, kristal yüzeyi sürekli olarak bir merdiven gibi gelişebilir. Şekil 2.6 bir vida şeklindeki yer değiştirmeden başlayarak art arda gelen rafların spiral şeklinde gelişmesini göstermektedir. Spiralin bu kavislenmesi belli bir maksimum değerın üzerine çıkamaz.



Şekil 2.6 Vida şeklindeki yer değiştirmeden oluşan spiral gelişimi (Mullin,1993)

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

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

$$R_{\text{krist}} = B \cdot \sigma^2 \cdot \tanh(C/\sigma) \quad (2.6)$$

Buradaki;

R_{krist} : kristal büyüme hızı,

σ : bağıl aşırı doyumluktur.

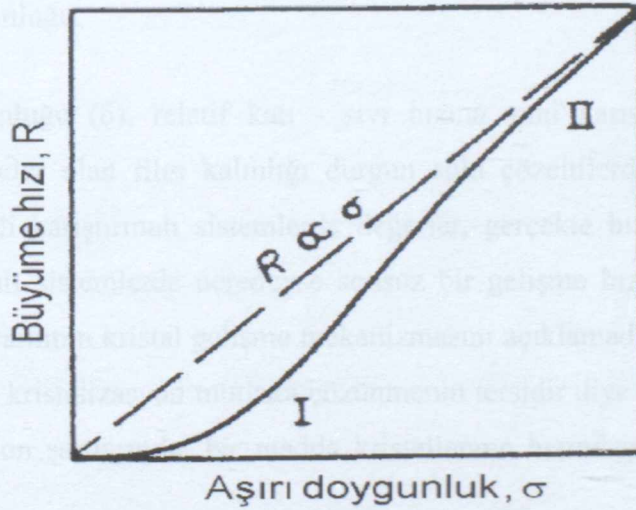
$$S = \frac{c}{c^*}$$

aşırı doyumluktur.

$\delta = S - 1$ 'dir.

B ve C basamak dizilişlerine bağlı olan parametreler içeren sıcaklığa bağımlı karmaşık sabitlerdir. Düşük aşırı doymunlukta BCF eşitliği $R \propto \delta^2$ 'dir. Diğer bir deyişle, aşırı doymunluğun artmasıyla parabolden lineere doğru gelişme yasasına değişir. Chernou'nun hacim difüzyon modeli de aynı sonucu verir. Bunun genel bir gösterimi Şekil 2.7'de verilmiştir.

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



Şekil 2.7 BCF Aşırı doymunluk – gelişme ilişkisi (Mullin, 1993).

2.5.3 Difüzyon-Reaksiyon Teorisi

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

$$\frac{dm}{dt} = k_m \cdot A(c - c^*) \quad (2.7)$$

Burada;

m: t zamanında toplanan katı kütlesi

A: kristalin yüzey alanı

c: aşırı doymuş çözeltildeki çözünen konsantrasyonu

c*: denge doygunluk konsantrasyonu

k_m: kütle transfer katsayısı

$$\frac{dm}{dt} = \frac{D}{\delta} A(c - c^*) \quad (2.8)$$

Burada;

D: çözünen maddenin difüzyon katsayısı

δ: difüzyon yolunun uzunluğu.

Difüzyon yolunun uzunluğu (δ), relatif katı - sıvı hızına yani karıştırmanın derecesine bağlıdır. 150 μm'ye kadar olan film kalınlığı durgun sulu çözeltilerde sabit kristallerden ölçülebilir, fakat şiddetli karıştırılmalı sistemlerde değerler, gerçekte hızlı bir şekilde sıfıra düşer. Bu da karıştırılmalı sistemlerde neredeyse sonsuz bir gelişme hızı olduğunu gösterir, fakat film difüzyon kavramının kristal gelişme mekanizmasını açıklamada yeterli olmadığı da açıktır. Bunun ötesinde, kristalizasyon mutlaka çözünenin tersidir diye bir şey yoktur. Aynı sıcaklık ve konsantrasyon şartlarında, bir madde kristallenme hızından daha hızlı çözünür (Mullin, 1993).

Miers tarafından bulunan diğer önemli şey de, sulu bir çözeltilde büyüyen sodyum klorat kristallerinin yüzeyleri yakınında çözeltili konsantrasyonlarının tespit edilmiş olmasıdır (reaktif indeks ölçümleriyle). Gelişen kristal yüzeyleri ile temasta olan çözeltilinin doymun değil aşırı doymun olduğunu görülmüştür. Bu gerçeklerin ışığında bir çalışma da Berthaud Valetton tarafından kristal gelişmesinin difüzyon teorisi için yapılmıştır (Mullin,1993). Bunlar kütle birikmesinin iki adımda olduğunu ileri sürmüşlerdir. Bu farklı konsantrasyonlu sürücü kuvvetlerin etkisi altında iki kademe şu eşitlikle verilebilir;

$$\frac{dm}{dt} = k_d \cdot A \cdot (c - c_i) \quad (2.9)$$

$$\frac{dm}{dt} = k_r \cdot A \cdot (c - c^*) \quad (2.10)$$

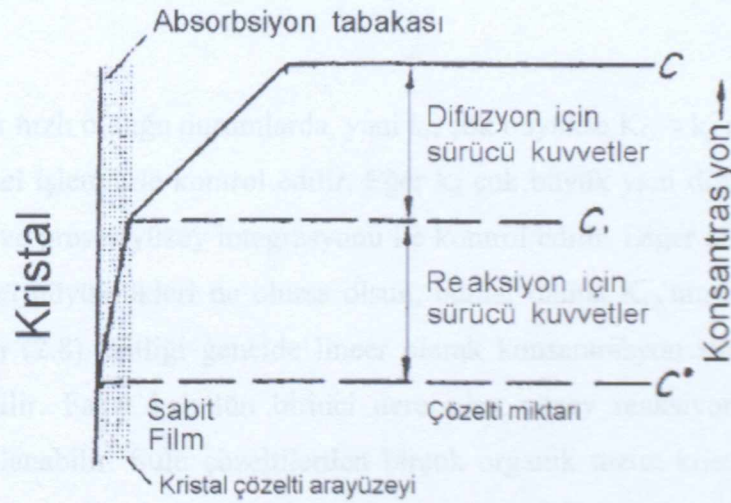
Burada;

k_d : difüzyon kütle transferi katsayısı

k_r : yüzey reaksiyon prosesi için hız sabiti

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

Bunun şekil olarak ifadesi, değişik konsantrasyon sürücü kuvvetlerinin görülebileceği Şekil 2.8'da gösterilmiştir.



Şekil 2.8 Kristalizasyon içindeki sürücü kuvvetler konsantrasyonu[2].

Ancak, bu sadece şekilsel bir ifadedir; sürücü kuvvetler nadiren eşit büyüklüktedir ve durgun film boyunca konsantrasyon düşüşü lineer olmayabilir. Ayrıca en son kristalizasyon literatürü içinde hipoteknik film ve esas sınır tabakası arasında bazı karmaşalar bulunmaktadır. (2.9 ve (2.10) eşitliklerinin pratikte uygulanması kolay değildir. Çünkü bunlar ölçülmesi zor ara yüzey konsantrasyonuna gerek duyarlar. Bu yüzden c_i teriminin elenmesi ve bunun yerine ölçülmesi çok daha kolay olan tüm konsantrasyon sürücü kuvveti, $c - c^*$ 'ın kullanılması daha uygundur. Bu şekilde kristalizasyon için tüm sürücü kuvveti temeline dayanan genel bir eşitlik şu şekilde yazılabilir;

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

Burada;

K_G , tüm kristal büyüme katsayısıdır.

Eğer tüm kristal büyüme prosesi ve yüzey reaksiyonu (2.10) eşitliği birinci derecedense, ara yüzey konsantrasyonu c , (2.9) ve (2.10) eşitliklerinden elimine edilerek şu denklemler elde edilir.

$$\frac{dm}{dt} = \frac{A.(c - c^*)}{1/k_d + 1/k_r} \quad (2.12)$$

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r} \quad (2.13)$$

$$K_G = \frac{k_d \cdot k_r}{k_d + k_r} \quad (2.14)$$

Reaksiyonun çok hızlı olduğu durumlarda, yani k_r , çok büyükse $K_G \approx k_d$ olur ve kristalizasyon prosesi difüzyonel işlemlerle kontrol edilir. Eğer k_d çok büyük yani difüzyonel direnç düşük ise $K_G \approx k_r$ olur ve proses yüzey integrasyonu ile kontrol edilir. Diğer önemli bir husus ise k_d ve k_r 'nin göreceli büyüklükleri ne olursa olsun, bunlar daima K_G 'nin hesabında yer alırlar. Difüzyonel adım (2.8) eşitliği genelde lineer olarak konsantrasyon sürücü kuvvetine bağlı olarak kabul edilir. Fakat kabulün birinci dereceden yüzey reaksiyonu (2.9) eşitliği için geçerliliği sorgulanabilir. Sulu çözeltilerden birçok organik tuzun kristallenmesi, reaksiyon dereceleri 1 ile 2 arasında olan tüm reaksiyonlar için hız eşitlikleri şu şekilde yazılabilir:

$$R_G = \frac{1}{A} \cdot \frac{dm}{dt} = k_d \cdot (c - c^*) \quad (\text{difüzyon}) \quad (2.15)$$

$$= k_r \cdot (c_i - c^*)^r \quad (\text{reaksiyon}) \quad (2.16)$$

$$= K_G(c - c^*)^g \quad (\text{tüm}) \quad (2.17)$$

Ters çözünme proseslerinin bağıntıları şu şekildedir.

$$R_D = K_D (c^* - c)^d \quad (2.18)$$

d genellikle 1'e eşittir.

$$c_i = c - R_G/k_d \quad (2.19)$$

eşitliğinden düzey integrasyon adımını ifade eden (2.15) eşitliği şu şekilde yazılabilir.

$$R_G = k_r \cdot \left(\Delta c - \frac{R_G}{k_d} \right)^r \quad (2.20)$$

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

Eğer $r = 1$ ise, (2.14) eşitliğindeki gibi

$$R_G = \left[\frac{k_d \cdot k_r}{k_d + k_r} \right] \Delta c \quad (2.21)$$

olur. Eğer $r \neq 1$ ise, yüzey integrasyon adımı lineer olmayan durumlarda, konsantrasyon sürücü kuvvetine bağlıdır. Örneğin, eğer $r = 2$ ise, (2.20) eşitliği şu şekilde çözülebilir.

$$R_G = k_d \cdot \left[\left(1 + \frac{k_d}{2k_r \Delta c} \right) - \sqrt{\left[\left(1 + \frac{k_d}{2k_r \Delta c} \right)^2 - 1 \right]} \right] \Delta c \quad (2.22)$$

Bu basit durumların dışında, (2.20) eşitliği R_G için çözümsüz ve K_G , k_d ve k_r katsayıları arasındaki ilişki bilinmemektedir. Son zamanlarda, Sobczak tarafından (2.20) eşitliğinin lineerleştirme temeline dayanan bir integral metodu ileri sürülmüştür. Bu metod da, k_d ve k_r için hesaplanabilen makul değerler önerilmiştir (Mullin, 1993).

2.6 Katkı Maddelerinin Kristalizasyona Etkisi

Sistem içinde safsızlıkların varlığı çekirdeklenme davranışını oldukça etkileyebilir. Örneğin sulu çözeltide jelatin gibi çok az miktarda kolloidal madde varlığının çekirdeklenmeyi önleyebileceği ve ayrıca kullanılan yüzey aktif maddelerin de güçlü yavaşlatma etkisi sağlayabileceği çok uzun zamandır bilinmektedir. Özellikle Cr^{3+} ve Fe^{3+} gibi az miktardaki yabancı iyonlar inorganik tuzlarda benzer etkiye sahip olabilir. Çekirdeklenmenin önlenmesi olayını çok az miktarda eklenmiş safsızlıkla açıklamaya kalkışmak akıllıca olmayabilir. Fakat kesin davranış modelini açıklamak için başlangıç olabilir. Daha yüksek yüklü katyonlar daha güçlü geciktirme etkisine sahiptir, örneğin $Cr^{3+} > Fe^{3+} > Al^{3+} > Ni^{2+} > Na^{1+}$. Ayrıca, safsızlığın eşik konsantrasyonunun (threshold concentration) üzerinde olmasının, yavaşlatma etkisini azaltabileceği sık görülür. Yüksek molekül ağırlıklı maddeler ve katyonların etkileri oldukça farklı olabilir. Örneğin yüksek molekül ağırlıklı maddelerin esas etkisi çekirdek üzerinedir. Bu maddeler çekirdek yüzeyine yapışarak aktifleşmesini önlerler. Diğer yandan katyonlar çözeltide yapı kırıcı olarak davranırlar (Mullin, 1993).

Kristalizasyon ortamında yer alan katkı maddeleri organik veya inorganik kökenli olabilir. Organik yüzey aktif maddeler kristal şeklini değiştirmek için sıkça kullanılan maddeler arasındadır. Bu söz konusu yüzey aktif maddeler anyonik, katyonik ve noniyonik olmak üzere üç değişik yapıda yer alırlar. Çok bilinen yüzey aktif maddeler alkil sülfatlar, alkan sülfatlar ve aril sülfonatlarıdır. Öte yandan polivinil alkol, poliakrilatlar, poliglutamatlar, polistiren sülfonatlar, aljinatlar, poliakrilamidler gibi polimerik maddelerle, sodyum karboksimetilselüloz, jelatin ve fosfoprotein gibi uzun zincirli proteine benzer maddeler de uygulama sahası bulan katkılardır. Sodyum trifosfat, sodyum prifosfat, fosforik asidin organik türevleri, sitrik, suksinik, tartarik asit gibi düşük molekül ağırlıklı organik asit ve bunların türevleri de kullanışlı şekil değiştiricilerdir (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 (Mullin, 1993).

Çözünebilir safsızlıklar; çözeltilde kompleks oluşumu yada kimyasal reaksiyon, çekirdek ve heteroçekirdeklerde adsorpsiyon yada kemisorpsiyon, denge çözünürlüğünde yada çözelti yapısında değişiklikler gibi etkilere sebep olabilir. Ayrıca çözünmeyen safsızlıkların etkisi önceden bilinemez (Mullin, 1993).

2.6.1 Katkı Maddeleri

Kristalizasyon prosesini etkileyen pek çok faktör arasında (örneğin, sıcaklık, aşırı doyumluk, 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 çözeltiliye eklenir.

Alçıtaşının büyümesini ve çökmesini etkileyen katkı maddeleri:

1) Düşük molekül ağırlıklı karboksilik asitler; örneğin, sitrik, süksinik ve tartarik asit.

- 2) Protein yapılı maddeler; örneğin, jelatin ve bozulmuş keratin.
- 3) Karboksil içerikli uzun zincirli polimerler; örneğin, alginik asit, karboksi metil selüloz, poliakrilik asit (polielektrolit), polimetakrilik asit (polielektrolit).
- 4) EDTA'nın fosfat türevleri ve trietanol amin gibi bazı kelat yapıcı maddeler (Akyol, 2000).

2.6.2 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 yapısından diğer kristal yapıya geçişi engellenir. Örnek olarak kalsiyum oksalatı verebiliriz. Kalsiyum oksalatın birden fazla kristal yapısı vardır. Sulu çözeltideki kalsiyum oksalat trihidrat kararlı bir yapıya sahip değildir, kalsiyum oksalat monohidrata dönüşür. Yapılan deneysel çalışmalarda sodyum pirofosfat ve organik fosfonik asitlerin bu dönüşümü önlemede etkili oldukları görülmüştür (Davey, 1982).

2.6.3 Kristalizasyon Proseslerine Katkı Maddelerinin İlavesinin Etkisi

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

Organik ve inorganik tabiattaki katkı maddeleri ve safsızlıklar kristalizasyon işleminde önemli bir rol oynarlar. Çok küçük miktarlarda mevcut olsalar bile kristal/çözelti ara yüzeyinde kuvvetli bir ilgi sergileyen bütün yabancı moleküller kristalizasyon işleminin birçok özelliğini önemli ölçüde etkilerler (Akyol, 2000).

Kabuk oluşumunu engelleyici katkı maddelerinin verimini incelemek için birçok yeni metotlar ortaya çıkmıştır. Bu metotlar çözeltinin iletkenlik değerindeki değişimi baz alınarak geliştirilmiştir. Ayrıca aşırı doygunluk derecesinin değişmesiyle engelleyici katkı maddesinin ortamda bulunması ne derece etkili olduğu saptanmıştır (Akyol, 2000).

Çöküntü ve kabuk oluşumu su soğutma veya ısıtma sistemlerinin kullanıldığı endüstrilerin başta gelen problemlerinden biridir. Çünkü bu sistemlerde oluşan tortu ve çöküntüler, sertleşmekte ve bunun neticesinde de boru ve reaktörlerde çatlakların oluşmasına, korozyona, mikro organizmaların büyümesine ve ısı transfer şartlarının kötüleşmesine neden olmaktadır (Bond, 1990; Barouda, Demadis vd., 2007).

Az çözünen tuzların su arıtıcı kimyasallar kullanılarak kristalizasyonun engellenmesi için kullanılan mekanizma ile alakalı kaynaklar kısıtlıdır. Son zamanlarda yapılan araştırmalarda CaCO_3 , CaSO_4 ve BaSO_4 çözeltilerinin kristallenmesinin çekirdeklenmelerine fosfonat ve poliakrilat içeren komplekslerin etkili bir şekilde tesir ettiği sonucunu ortaya çıkarmıştır. (Tomson ve Matty, 1989).

En etkili olarak tanınan engelleyiciler bu durumda fosfonatlar ve polielektrolitlerdir. Fosfat ve çinko veya molibdat iyonları ile kombine olan fosfonatlar 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 (Akyol, 2000).

Fosfonat grubu katkı maddeleri genellikle kabuklanmaya sebep olan çekirdeklenme ve büyümeyi engellemek için kullanılmaktadır. Fosfonatlar aynı zamanda, korozyon kontrol alanında aktif kullanıma sahiptirler. Bunlar sistemin içine asit formunda yada alkali metal çözünebilir tuzlar olarak etki etmektedirler (Barouda, Demadis vd., 2007).

Son zamanlarda polimerlerin safsızlık olarak kullanılmalarına karşı duyulan ilgi artmıştır. Çünkü bunlar kısmen, kazanlarda kabuk oluşumunu geciktirici olarak kullanılmaktadır. Mc Cartney ve Alexander, daha çok aktif engelleyicilerin belirlenmesinde ve bunların hareket

mekanizmasının açıklanmasında etkili olan katkı maddeleri ile çalışmışlardır (Alexander ve Smith, 1970; Mullin, 1993).

2.7 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:

- Engelleyicinin kristal yüzeyindeki pozisyonu
- 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. Buna karşılık bu parametrenin pek çok engelleyici molekül için çok önemli rol oynadığı sanılmamaktadır. Pozisyon ve kimyasal bağı dışında göz önünde tutulması gereken önemli bir özellikte elektriksel çift tabaka yükü üzerinde engelleyicinin etkisidir. Şimdiye kadar pek üzerinde durulmamış bu özellik tartışılmaya açıktır (Akyol, 2000).

2.7.1 Kristal Yüzeyindeki Engelleyicinin Pozisyonu

Engelleyici iyonlar için üç muhtemel adsorpsiyon bölgesi tanımlanabilir;

- kristal yüzeyinde merdivenler arasındaki yüzeylerde (ledge)
- merdivenler (steps) boyunca ve
- 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 (Akyol, 2000).

Çekirdeklenme aşamasında difüzyon hızının kristal durumuna etkisini analiz sonucuna göre, kristal çekirdeklenmesine iki yolla etki edilebilmektedir. Bunlar, aşırı doygunluğu artırmak ve ara yüzey gerilimini düşürmektir. Sulu bileşiklerin katyonlarla kompleks oluşturması durumunda, aşırı doygunluk engellenebilmekte ve çekirdeklenme ve kristal büyüme hızları düşürülebilmektedir (Zelinski, 1981; Drela vd., 1998).

Yukarıda bahsedilen şartlarda, suyun tamamen stabilize olması mümkün olmasa da, katı oluşumunu geciktirmekle beraber, adsorpsiyon sonucu sıvıda dağılmış tanecikler meydana getirip kabuk yapısını ve özelliklerini değiştirmektedir. Oluşan çöküntü tanecikleri ise çoğunlukla birbirinden ayrı durumdadırlar ve bireysel partiküllerin yapısının zayıflamasından dolayı sertlikleri daha düşüktür (Drela vd., 1998).

2.7.2 Kristal Yüzeyindeki Engelleyicilerin Kimyasal Bağı

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

2.7.2.1 Gecikme Zamanı ve Gizli Periyot

Genellikle aşırı doygunluğa ulaşılması ile kristallerin görünür hale gelmesi arasında belirli bir zaman periyodu vardır. Bu zaman aralığı genellikle gecikme zamanı olarak tanımlanır ve aşırı doygunluk seviyesi, karıştırma durumu, safsızlıkların varlığı, viskozite gibi durumlardan etkilenir (Akyol, 2000).

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

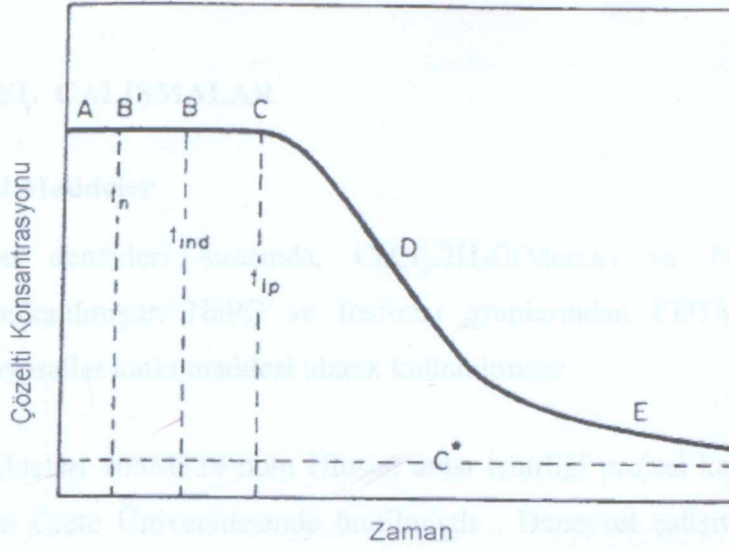
$$t_{ind} = t_r + t_n + t_g \quad (2.23)$$

şeklinde yazılabilir. Bu üç zamanı ayırmak oldukça güçtür.

Gevşeme süresi sistemin viskozitesi ve difüzivitesinin büyüklüğüne bağlıdır. Nielsen t_r 'nin $10^{-17} D^{-1}$ ile orantılı olduğunu önermiştir. Burada D = difüzivite (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 doymunluğa 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 yada çözeltilinin aşırı doymunluğunun kaybolması sistemde önemli değişikliklerin başlama noktası olarak tanımlanmıştır (Akyol, 2000).

Şekil 2.9 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})'in 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 2.9 Aşırı doymuluktan uzaklaşma eğrisi (Mullin, 1993).

c^* =Denge doymulugu,

t_n = Çekirdeklenme Zamanı, t_{ind} =Gecikme Zamanı, t_{ip} =Gizli Periyot

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 doymuluktan uzaklaşmayı etkileyebilen faktörler; sıcaklık, karıştırma, kristalizasyon esnasında ısınma etkileri, çekirdek boyutu, çekirdek yüzey alanı ve safsızlıkların varlığıdır (Akyol, 2000).

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kimyasal Maddeler

Kristalizasyon deneyleri sırasında, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck) ve Na_2SO_4 (Sigma-Aldrich) bileşikleri kullanılmıştır. NaPC ve fosfonat gruplarından EDTMP, HDTMP, ODTMP, DDTMP kimyasallar katkı maddesi olarak kullanılmıştır.

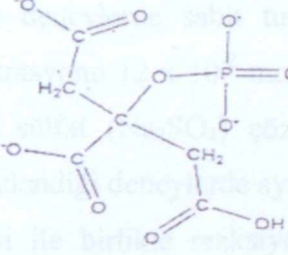
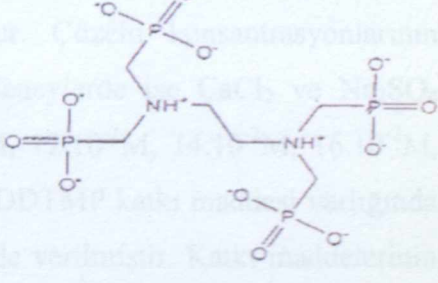
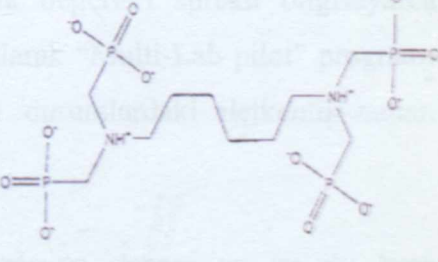
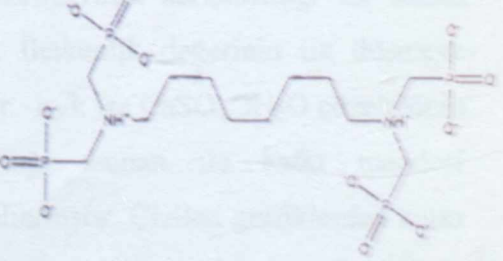

Bu katkı maddeleri 105M329 nolu Uluslar arası İşbirliği projesi kapsamında ortağımız olan Yunanistan'ın Crete Üniversitesinde üretilmiştir . Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal katkı maddelerinin açık adları ve bağ yapıları Çizelge 3.1'de verilmektedir.

NaPC katkı maddesi hariç diğer dört katkı maddenin hepsi de dört fosfonat grubu içermektedir ve fosfonat grupları birbirine metilen aracılığıyla amindeki "N" atomuna bağlı durumdadırlar. Aralarındaki tek fark, iki "N" atomlarını birbirine bağlayan "metilen" bağının sayısıdır.

3.2 Cihazlar

Çalışmamızda 1 L kapasiteli çift duvarlı cam reaktör kullanılmıştır. Deneyler sırasında reaktör içindeki çözelti mekanik karıştırıcı ile karıştırılır. Karışma hızı bütün denemelerde 300 rpm'de sabit tutulmuştur (Yellowline OST 20 basic). Reaktör sıcaklığının 30°C 'da sabit kalması için sirkülasyonlu su banyosu kullanılmıştır. Su banyosunun ısıtıcısı reaktör sıcaklığı 30°C olacak şekilde otomatik kontrol ile kontrol edilmiştir (Kerman E5CSV). Kristalizasyonun süresince reaktör içindeki sıcaklığı ve iletkenlik değerlerini kayıt almak amacıyla WTW İmolab Cond-730 marka iletkenli ölçer kullanılmıştır. Kristalizasyon prosesi boyunca reaktör içindeki pH değişimini kontrol etmek amacıyla "620 Lab pH meter" marka pH ölçer kullanılmıştır. Çözelti konsantrasyonu Perkin Elmer Analyst 200 model atomik absorpsiyon cihazı ile ölçülmüştür. İletkenlik değişimini gözlemek için veri toplama sisteminde "Philips-104 B" marka bilgisayar kullanılmıştır. İletkenlik ölçer bilgisayara bağlanarak deneyler süresince iletkenlik değeri ve reaktör içindeki sıcaklık değerleri sürekli kaydedilmiştir. Deney sonucunda süzülerek alınan kristalin kurutulması için vakum etüvü kullanılmıştır (Binder).

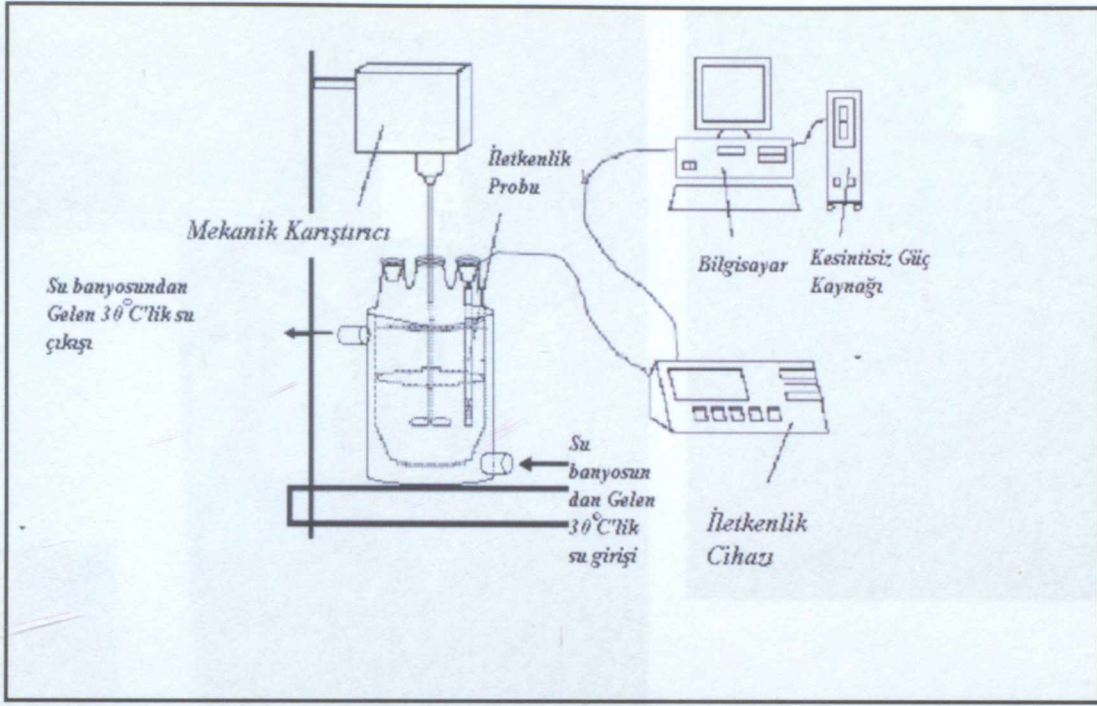
Çizelge 3.1 Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal katkı maddeler

Katkı maddelerinin kısa adları	Açık adları	Bağ yapıları
NaPC	Sodium fosfositrat $\text{Na}_4(\text{HPC}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	
EDTMP (C ₂)	Etilen diamin tetra metilen fosfonik asid	
HDTMP (C ₆)	Hekza diamin tetra metilen fosfonik asid	
ODTMP (C ₈)	Okta diamin tetra metilen fosfonik asid	
DDTMP (C ₁₂)	Dodeka diamin tetra metilen fosfonik asid.	

3.3 Deney Düzenegi ve Krisyalizasyon Deneyi

Kristalizasyon deneyleri 1000 ml hacimli, bir reaksiyon kabında gerçekleştirilmiş, sıcaklık $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 'da sabit tutulmuştur. Reaktör içinde konsantrasyonun her yerde aynı olması için mekanik karıştırıcı kullanılmış olup karıştırma hızı bütün deneylerde sabit tutulmuştur. Kalsiyum sülfatın aşırı doymuş çözeltileri, başlangıç konsantrasyonu 12×10^{-2} molar olacak şekilde eşit hacimli kalsiyum klorür (CaCl_2) ve sodyum sülfat (Na_2SO_4) çözeltilerinin karıştırılmasıyla elde edilmiş, katkı maddelerinin etkisinin gözlemlendiği deneylerde aynı yöntem uygulanmış ve katkı maddesinin çözeltisi Na_2SO_4 çözeltisi ile birlikte reaksiyon kabına konmuştur. Deneylerde katkı madde konsantrasyonu 0,05 ppm-5 ppm arasında değiştirilmiş, CaCl_2 ve Na_2SO_4 konsantrasyonu ise sabit tutulmuştur. Çözelti konsantrasyonlarının kristalizasyon hızına etkisini görmek amacıyla yapılan deneylerde ise CaCl_2 ve Na_2SO_4 başlangıç çözeltileri 8.10^{-2}M , 9.10^{-2}M , 10.10^{-2}M , 11.10^{-2}M , 12.10^{-2}M , 14.10^{-2}M , 16.10^{-2}M , 24.10^{-2}M ve 30.10^{-2}M alınmıştır. Aşırı doygunluğun etkisi DDTMP katkı maddesi varlığında test edilmiştir. Kristalizasyonun deney düzeneği Şekil 3.1'de verilmiştir. Katkı maddelerinin $\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$ kristalinin büyüme hızına etkisi çözelti iletkenliğinin zamanla değişimi ile belirlenmiştir. Deney süresince pH, iletkenlik ve sıcaklık değerleri sürekli bilgisayarca kaydedilmiştir. Bilgisayarda bu kaydedilen değerler kullanılarak "Multi-Lab pilot" programı yardımıyla katkı maddesi kullanılmadığı ve kullanıldığı durumlardaki iletkenlik-zaman grafiği çizilebilmektedir.

Her bir katkı maddesinin etkisini bulmak için kristalizasyon deneyi en az iki kere tekrarlanmıştır. Deney esnasında CaCl_2 ve Na_2SO_4 çözeltilerinin karıştırıldığı ilk andan itibaren iletkenlik değerleri kaydedilmeye başlanmıştır. İletkenlik değerinin ilk düşmeye başladığı değer gecikme zamanı (t_{ind}) olarak tanımlanmıştır. k_0/k ise $\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin kristalizasyon hızının (k_0), katkı maddesi kullanıldığı zaman ile katkı maddesi kullanılmadığında kristalizasyon hızına (k) oranı olarak alınmıştır. Çizilen grafiklerden katkı maddelerinin gecikme zamanı ve eğim değerleri bulunarak t_{ind} ve k_0/k oranları hesaplanmıştır. Gecikme zamanı ve k_0/k oranı $\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin değerlerinden büyük olan katkı maddeleri $\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonunu önlemede veya geciktirmede etkili olan katkı maddeleridir. Tarama elektron mikroskobu (SEM) kristal morfolojisini incelemeye kullanılmıştır. Ayrıca Fritsch Standard F500 cihazı yardımı ile deney sonucunda oluşan $\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$ kristalinin partikül (tanecik) boyutları saptanmıştır.



Şekil 3.1 Kalsiyum sülfat kristalizasyonu deney düzeneği

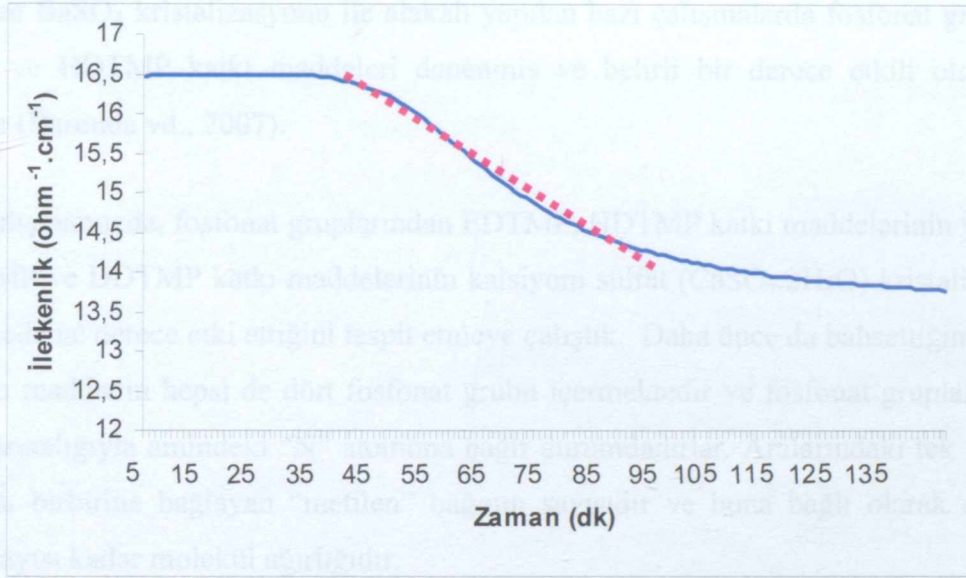
Katkı maddelerinin konsantrasyonunun zamanla değişimini incelemek ve iletkenlik konsantrasyon arasındaki bağıntıyı bulabilmek amacıyla atomik absorpsiyon cihazı kullanılmıştır.

Şekil 3.2a'da kalsiyum sülfat kristalizasyon deneyinin başlatıldığı andaki durum ve Şekil 3.2b'de de kalsiyum sülfat kristalizasyon deneyinin son andaki durum verilmiştir.

4. SONUÇLAR

4.1 CaSO₄.2H₂O Kristalizasyonu

Eşit hacimli CaCl₂ ve NaSO₄ çözeltileri ile CaSO₄.2H₂O kristalizasyonu gerçekleştirilmiş olan bu deneysel çalışmamızda, gecikme zamanı 47 dakika, kristalizasyon hızı (k_0) ise 53 olarak bulunmuştur. Kristalizasyon deney sonucunda çizilen iletkenlik-zaman grafikleri Şekil 4.1' deki gibidir.



Şekil 4.1 CaSO₄. 2H₂O Kristalinin iletkenlik- zaman grafiği

Denyde kullanılan kimyasal katkı maddelerinin CaSO₄.2H₂O kristalizasyonundaki etkinliği gecikme zamanlarına ve k_0/k değerlerine bakılarak değerlendirilmiştir. Gecikme zamanı ve k_0/k değerleri CaSO₄.2H₂O çözeltisinin değerlerinden büyük olan katkı maddeler kristalizasyonu önlemede veya geciktirmede etkili olan katkı maddeleridir.

4.2 NaPC (Sodyum Fosfositrat) Katkı Maddesinin Kalsiyum Sülfat Dihidrat (CaSO₄.2H₂O) Kristalizasyonuna Etkisi

NaPC katkı maddesinin kalsiyum sülfat kristalizasyonu üzerindeki etkisini tespit etmek için bu katkı maddesinden 0,1ppm, 0,5ppm, 1ppm ve 5ppm olmak üzere dört ayrı konsantrasyon değerinde çözeltiye katılarak kristalizasyonu ne derece engellediği gecikme zamanı ve k_0/k değerleri yardımıyla bulunmuştur. Bu bulunan değerlere göre, hiçbir konsantrasyon değerinde, NaPC katkı maddesi, kalsiyum sülfat kristalizasyonunun kristallenme hızını yavaşlatmamıştır. Gecikme zamanı değerlerine bakıldığında ise 0,1ppm, 0,5ppm ve 1 ppm

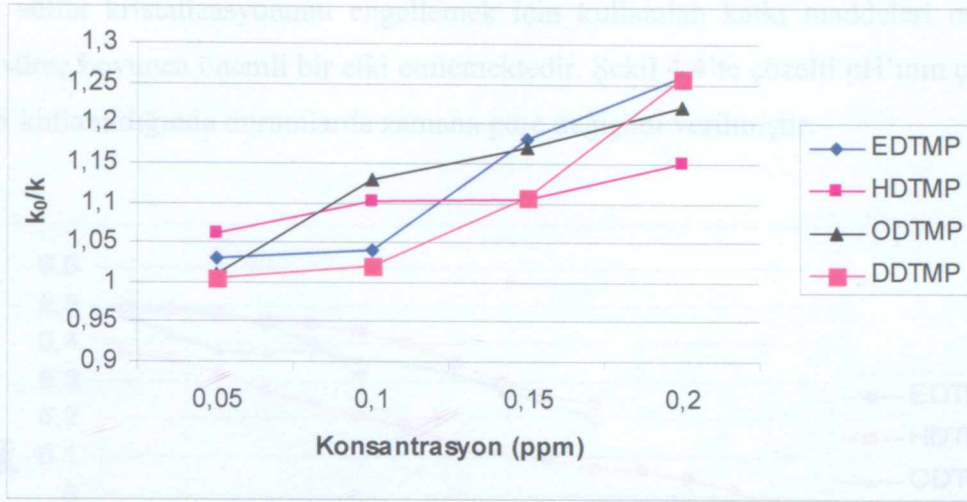
değerlerinde kalsiyum sülfat kristalizasyonunun gecikme zamanına hiç tesir etmediği görülmüştür. NaPC katkı maddesinin, çözeltiye 5 ppm katıldığı durumda gecikme zamanı 47 dakikadan 99 dakikaya çıkmıştır. NaPC katkı maddesinin 5 ppm ve üzerinde kristalizasyon hızına etki ettiği sonucuna varılmıştır. NaPC katkı maddesinin deney sonuçları Çizelge 4.1’de yer almaktadır.

4.3 Fosfonat Gruplarının Kalsiyum Sülfat Dihidrat (CaSO₄.2H₂O) Kristalizasyonuna Etkisi

Daha önce BaSO₄ kristalizasyonu ile alakalı yapılan bazı çalışmalarda fosfonat gruplarından EDTMP ve HDTMP katkı maddeleri denenmiş ve belirli bir derece etkili olduğu tespit edilmiştir (Barouda vd., 2007).

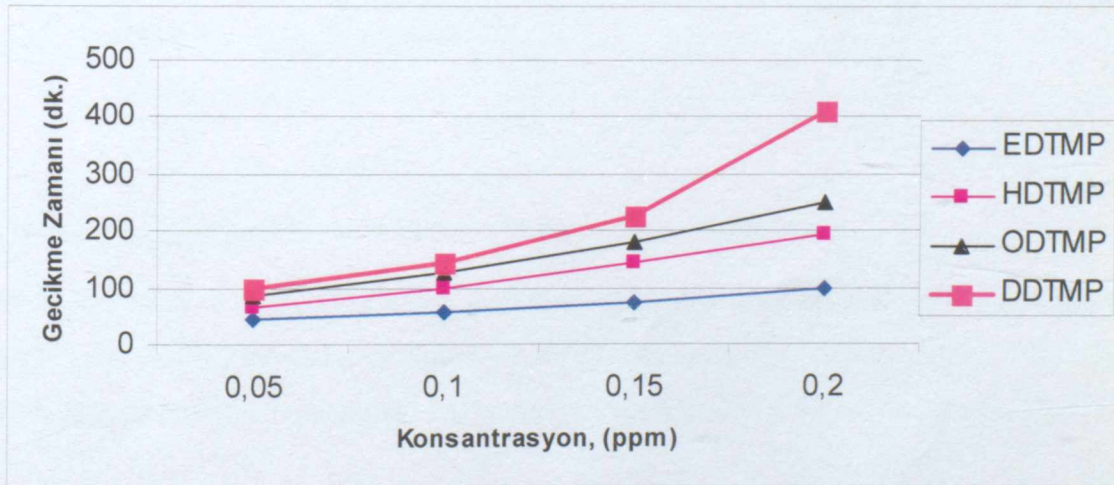
Biz bu çalışmamızda, fosfonat gruplarından EDTMP, HDTMP katkı maddelerinin yanında bir de ODTMP ve DDTMP katkı maddelerinin kalsiyum sülfat (CaSO₄.2H₂O) kristalizasyonunu engellemede ne derece etki ettiğini tespit etmeye çalıştık. Daha önce da bahsettiğimiz gibi, bu dört katkı maddenin hepsi de dört fosfonat grubu içermektedir ve fosfonat grupları birbirine metilen aracılığıyla amindeki “N” atomuna bağlı durumdadırlar. Aralarındaki tek fark, iki N atomlarını birbirine bağlayan “metilen” bağının sayısıdır ve buna bağlı olarak da metilen bağının sayısı kadar molekül ağırlığıdır.

Deneysel çalışmalardan bulduğumuz sonuçlar incelendiğinde fosfonat grubu içeren bu dört katkı madde olarak kullanılan fosfonat grupları 0,5 ppm ve üzerindeki konsantrasyonlarda kalsiyum sülfat dihidrat kristalizasyonunu 6 saatten fazla bir süre engellemiştir. Katkı maddelerinin etkilerini daha iyi tespit etmek için, daha düşük konsantrasyonlarda çözeltiye ekleyerek, etkileri tespit edilmeye çalışılmıştır. Bu şekilde yapılan çalışmada katkı maddeleri 0,05ppm, 0,1ppm, 0,15ppm, 0,2 ppm konsantrasyonlarda, eşit hacimli CaCl₂ ve NaSO₄ çözeltilerine eklenmiştir ve CaSO₄.2H₂O ‘nu ne derece engellediği tespit edilmiştir. Bulunan sonuçlara göre, deneylerde kullanılan fosfonat gruplarının kristalizasyon hızına [k₀/k] çok fazla etkilememekle birlikte, kristalizasyonun gecikmesinde ve tanecik boyutlarında etki göstermişlerdir. Fosfonat grubu katkı maddelerinin farklı konsantrasyonlarda kristalizasyonun hızına [k₀/k] etkisi Şekil 4.2’de gösterilmektedir.



Şekil 4.2 Fosfonat katkı maddeleri kullanıldığında çeşitli konsantrasyonlarda k_0/k değerlerinin değişimi

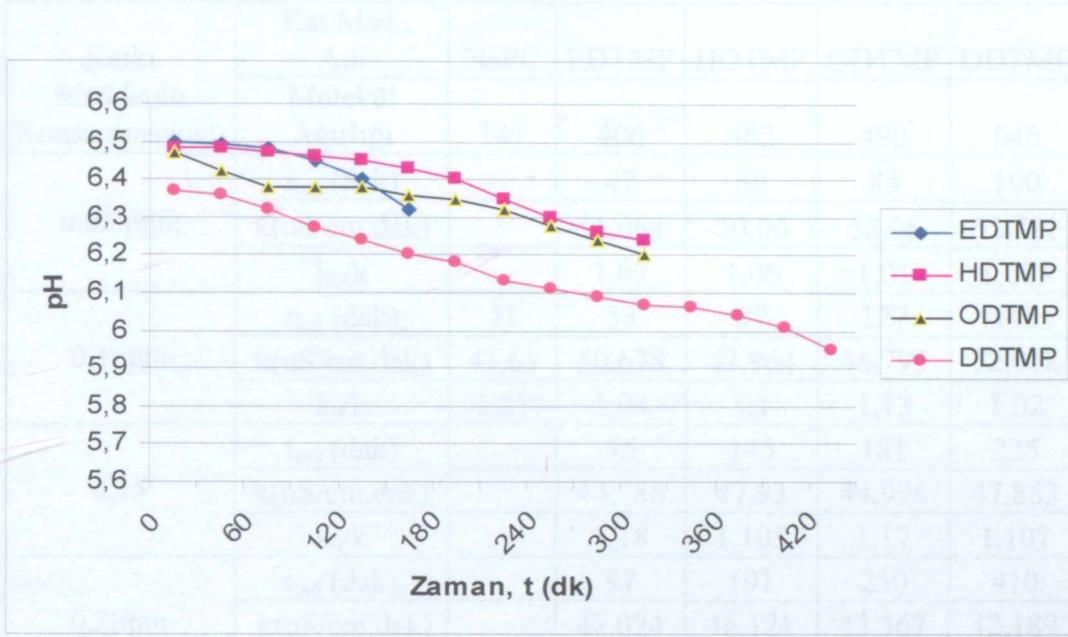
Kullanılan tüm fosfonat grupları kristalizasyonun gecikme zamanı değerine oldukça belirgin bir şekilde tesir etmiştir. Şekil 4.3'te de görüldüğü gibi bütün fosfonatlar belirli seviyelerde kristalizasyonun gecikme zamanının büyümesine tesir etmektedirler. Örneğin, 0,1ppm konsantrasyonda EDTMP katkı maddesi kalsiyum sülfat kristalizasyonun gecikme zamanı değerini 47 dakikadan 58 dakikaya çıkarmışken, HDTMP katkı maddesi gecikme zamanı değerini 97 dakikaya kadar çıkarmıştır. ODTMP katkı maddesi kristalizasyonu 127 dakikaya kadar geciktirmişken, geciktirme konusunda en etkili performansı DDTMP katkı maddesi 145 dakika geciktirmek suretiyle göstermiştir.



Şekil 4.3 Fosfonat katkı maddeleri kullanıldığında gecikme zamanlarının konsantrasyona göre değişimi

Çözeltinin kristalizasyon süreci boyunca pH değerlerinin değişimi de kaydedilmiştir. Bu değerlere bakılacak olursa 6,5 ile 6,2 arasında değiştiği görülmektedir. Bu da gösteriyor ki

kalsiyum sülfat kristalizasyonunu engellemek için kullanılan katkı maddeleri ortamın pH değerine süreç boyunca önemli bir etki etmemektedir. Şekil 4.4'te çözelti pH'ının çeşitli katkı maddeleri kullanıldığında durumlarda zamana göre değişimi verilmiştir.



Şekil 4.4 Fosfonat katkı maddeleri kullanıldığında ortamın pH'ının zamana göre değişimi

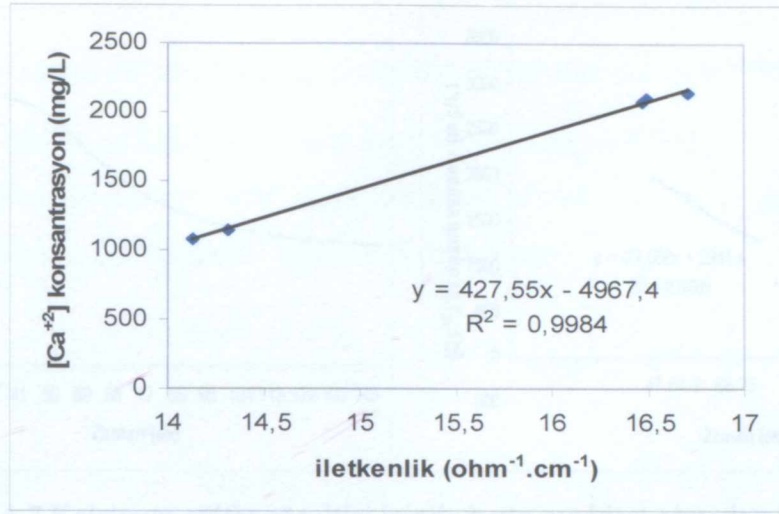
Deneysel çalışmada kristalizasyonu engelleyici olarak seçilen katkı maddelerinin kalsiyum sülfat dihidrat kristalizasyonunu ne derecede engellediğini görmek için farklı konsantrasyonlarda yapılan tüm deney sonuçlarını aşağıdaki Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Kullanılan katkı maddelerin kristalizasyona etkisi

Katkı Maddenin Konsantrasyonu	Kat.Mad.. Adı	NaPC	EDTMP	HDTMP	ODTMP	DDTMP
	Molekül Ağırlığı	141	406	462	490	546
0,05 ppm	t_{ind} (dak)		47	66	85	100
	$k(uS/cm.dak)$		51,064	50,06	52,06	52,721
	k_0/k		1,03	1,06	1,01	1,005
0,1ppm	t_{ind} (dak)	51	58	97	127	145
	$k(uS/cm.dak)$	43,63	50,678	47,964	46,795	52,018
	k_0/k	1,21	1,04	1,1	1,13	1,02
0,15	t_{ind} (dak)		75	145	181	225
	$k(uS/cm.dak)$		44,786	47,93	44,994	47,863
	k_0/k		1,18	1,105	1,17	1,107
0,2ppm	t_{ind} (dak)		97	191	250	410
	$k(uS/cm.dak)$		42,024	46,121	43,367	42,189
	k_0/k		1,26	1,149	1,222	1,256
0,5ppm	t_{ind} (dak)	52	KRİSTAL OLUŞMADI			
	$k(uS/cm.dak)$	43,77				
	k_0/k	1,214				
1ppm	t_{ind} (dak)	56				
	$k(uS/cm.dak)$	51,25				
	k_0/k	1,03				
5ppm	t_{ind} (dak)	99				
	$k(uS/cm.dak)$	52,17				
	k_0/k	1,02				

4.4 İletkenlik-Konsantrasyon Arasındaki Bağıntının Türetilmesi

Atomik absorpsiyon cihazı ile yapılan ölçümler ile konsantrasyonlara karşılık gelen iletkenlik değerleri arasında grafik çizilerek iletkenlik ile konsantrasyon arasındaki bağıntı bulunmuştur. İletkenlik konsantrasyon arasındaki bağlantıyı gösteren grafik Şekil 4.5'de verilmiştir.



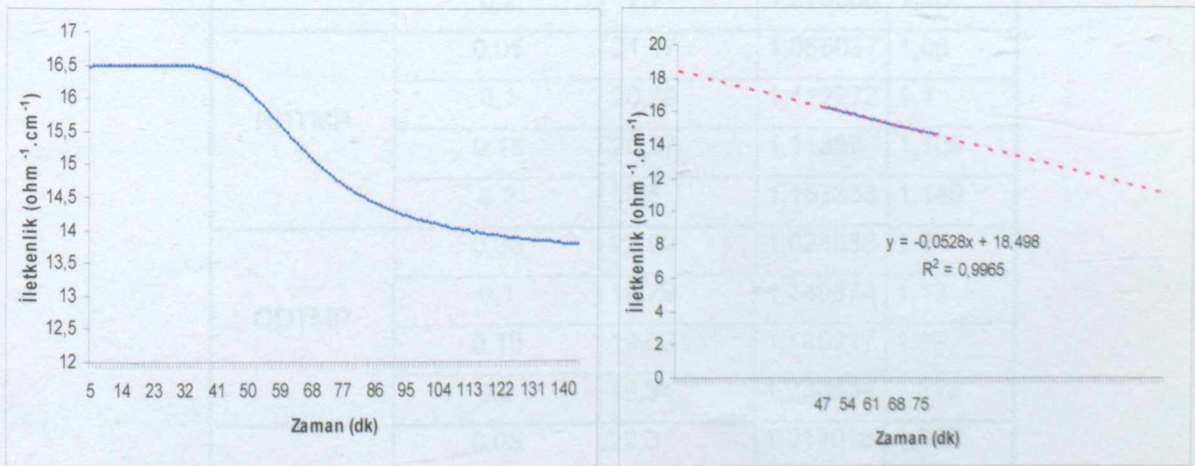
Şekil 4.5 İletkenlik konsantrasyon arasındaki bağıntı

Buradan bulunan konsantrasyon ve iletkenlik arasındaki ilişki (4.1) bağıntısında verilmiştir.

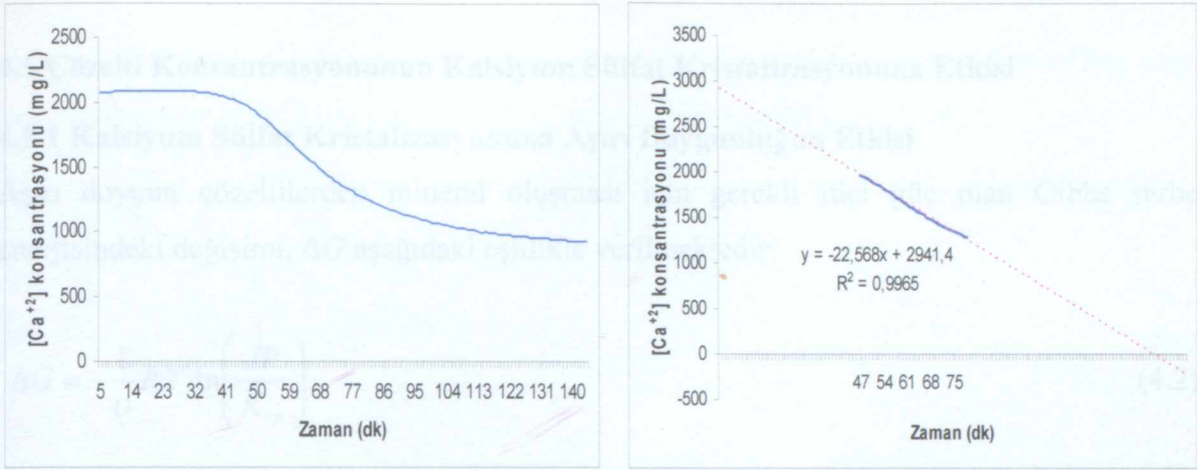
$$y = 427,55x - 4967,4 \quad (4.1)$$

burada, y ifadesi mg/L cinsinden [Ca²⁺] konsantrasyonunu, x ifadesi ise μ S cinsinden iletkenliği göstermektedir.

Farklı konsantrasyonlarda katkı maddesi kullanılarak yapılan deneylerde bilgisayara kaydedilen iletkenlik değeri (4.1) bağıntısını kullanarak konsantrasyona dönüştürülmüş ve konsantrasyon zaman değişiminden yararlanarak reaksiyon hızı (R) tespit edilmiştir. Şekil 4.6 ve Şekil 4,7'de bağıntı dönüşümü için oluşturulan grafikler gösterilmiştir.



Şekil 4,6 Kalsiyum sülfat çözeltisi içinde katkı maddesi olmadan gerçekleştirilen deneye ait iletkenlik-zaman eğrisi ve bu eğriye ait doğru



Şekil 4.7 Kalsiyum sülfat çözeltisi içinde katkı maddesi olmadan gerçekleştirilen deneye ait $[Ca^{+2}]$ konsantrasyonu-zaman eğrisi ve bu eğriye ait doğru

Şekil 4.7'nin doğrusal kısmının eğimi $R_0 = 22,568 \text{ mg/L.dk}$ değerini göstermektedir. Katkı maddesi kullanıldığı durumda elde edilen doğrusal kısmın eğimi ise R_i olarak ifade edilmektedir. Bu durumda R_0/R_i oranları katkı maddelerinin kristalizasyon hızını etkisini göstermektedir. Çizelge 4.2'de fosfonat grubu içeren katkı maddelerin çözeltiye katılarak yapılan deneylerin farklı konsantrasyonlarda R_i ve R_0/R_i değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.2 Kalsiyum sülfat çözeltisine çeşitli konsantrasyonlarda katkı maddesi katıldığında R_i hız değerinin değişimi

Katkı Maddesi	Kons.(ppm)	R_i mg/L.dak	R_0/R_i	k_0/k
EDTMP	0,05	21,74	1,038086	1,03
	0,1	21,4	1,054579	1,04
	0,15	18,94	1,191552	1,18
	0,2	17,77	1,270006	1,26
HDTMP	0,05	21,17	1,066037	1,06
	0,1	20,29	1,112272	1,1
	0,15	20,27	1,11337	1,105
	0,2	19,5	1,157333	1,149
ODTMP	0,05	22,02	1,024886	1,01
	0,1	19,79	1,140374	1,13
	0,15	19,03	1,185917	1,17
	0,2	18,34	1,230534	1,222
DDTMP	0,05	22,3	1,012018	1,005
	0,1	22	1,025818	1,02
	0,15	20,25	1,114469	1,107
	0,2	17,84	1,265022	1,256

4.5 Çözelti Konsantrasyonunun Kalsiyum Sülfat Kristalizasyonuna Etkisi

4.5.1 Kalsiyum Sülfat Kristalizasyonuna Aşırı Doymunluğun Etkisi

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

$$\Delta G = -\frac{1}{\nu} R.T. \ln \left(\frac{IP}{K_{sp}} \right) \quad (4.2)$$

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 eşitlik ile verilen kristal büyüme prosesi için itici güç olan aşırı doymun çözeltilerden doymun çözeltilere transfer için gerekli Gibbs serbest enerjisindeki değişim, ΔG , CaSO_4 minerali için aşağıdaki ifadeyle tanımlanır:

$$\Delta G = -\frac{1}{2} \cdot R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{IP}{K_{sp}} \right) = -\frac{1}{2} \cdot R \cdot T \cdot \ln \Omega \quad (4.3)$$

Eşitlik (4.3)'deki 2 rakamı CaSO_4 'daki iyon sayısını, Ω sembolü ise çözelti aşırı doymunluğunu belirtmektedir (Akyol, 2006).

Çözelti aşırı doymunluğu, Ω aşağıdaki eşitlikle verilmektedir:

$$\Omega = \frac{IP}{K_{sp}} \quad (4.4)$$

Doymunluk indeksi, SI ifadesi eşitlik (4.5) ile verilmiştir:

$$SI = \log \Omega = \log \left(\frac{IP}{K_{sp}} \right) \quad (4.5)$$

Doygunluk indeksi, SI değeri eğer negatif ise, sistem doygunluğun altında; sıfır ise, sistem katı ile dengede; pozitif ise, sistem aşırı doygun durumdadır (Akyol, 2006).

Herhangi bir mineral için relatif aşırı doygunluk değeri, σ eşitlik (4.6) ile verilmektedir:

$$\sigma = \frac{[IP^{1/v} - (K_{sp})^{1/v}]}{(K_{sp})^{1/v}} = \Omega^{1/v} - 1 \quad (4.6)$$

Bu genel eşitlik i ile verilen relatif aşırı doygunluk, σ ifadesi $CaSO_4$ minerali için aşağıdaki gibidir (Sheehan, 1981):

$$\sigma = \frac{[IP^{1/2} - (K_{sp})^{1/2}]}{(K_{sp})^{1/2}} = \Omega^{1/2} - 1 \quad (4.7)$$

Kristalizasyon hızı relatif aşırı doygunluk değeri ile değişmektedir. Kristalizasyon hızının aşırı doygunlukla nasıl değiştiği eşitlik (4.8)'de verilmiştir.

$$R_{krist} = k_r \sigma^n \quad (4.8)$$

Burada; R_{krist} kristalizasyon hızı, k_r hız sabiti ve n kristalizasyon prosesinin mertebesidir (Millan vd., 1997).

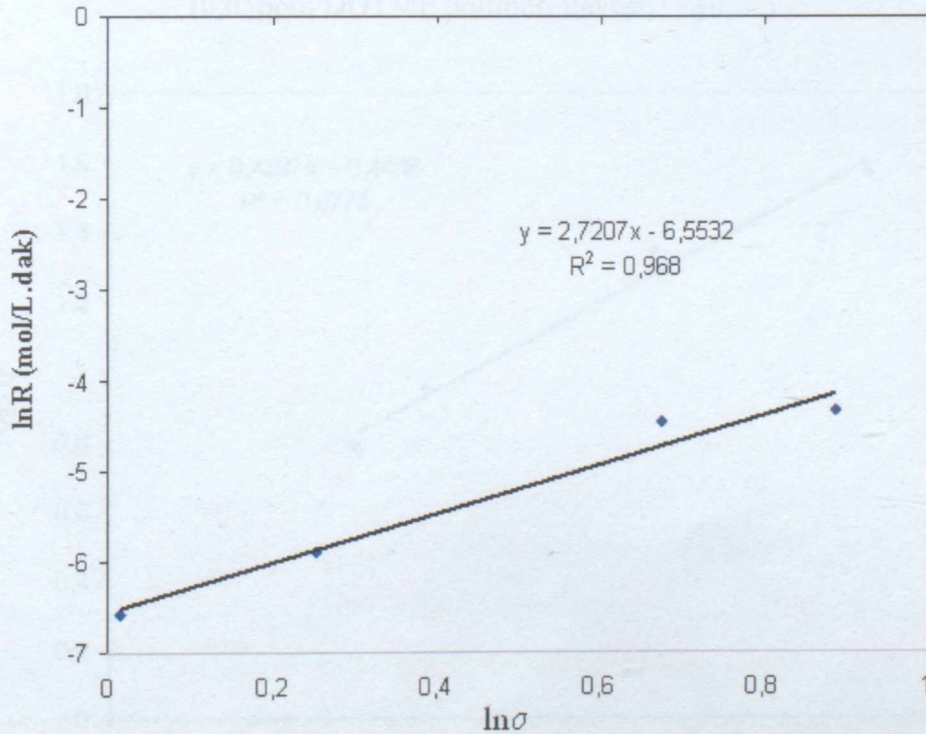
Sulu sistemlerle ilgili çalışmalarda çeşitli hesaplamaların yapılmasında kullanılan uygulaması kolay, kimyasal denge modelleme sistemi programı (MINEQL+) kullanılarak farklı konsantrasyonlardaki kalsiyum sülfat çözeltilerinin dengeleri incelenmiştir. İlgili deneysel şartlardaki çözeltilerin Gibbs serbest enerji değişimi, çözelti aşırı doygunluğu, doygunluk indeksi ve relatif aşırı doygunluk değerleri hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4.3'de verilmiştir. Çözelti konsantrasyonunun kalsiyum sülfat kristalizasyonuna etkisi 0,05ppm DDTMP katkı maddesi varlığında test edilmiştir.

Çizelge 4.3 Farklı konsantrasyonlardaki kalsiyum sülfat çözeltilerinin MINEQL+ programı ile incelenmesi (0,05ppm DDTMP polimeri ilavesi, T=30 °C)

$T_{Ca} \times 10^2$ (mol/L)	R (mol/L.dak)	t_{ind} (dak.)	ΔG (kJ/mol)	SI	Ω	σ
7	14.09×10^{-4}	37	-1.7649	0.647	4.06	1.015
8	27.93×10^{-4}	22	-2.0863	0.719	5.24	1.289
12	11.65×10^{-3}	9	-2.7350	0.943	8.77	1.961
15	1.30×10^{-2}	6	-3.1003	1.069	11.72	2.4237

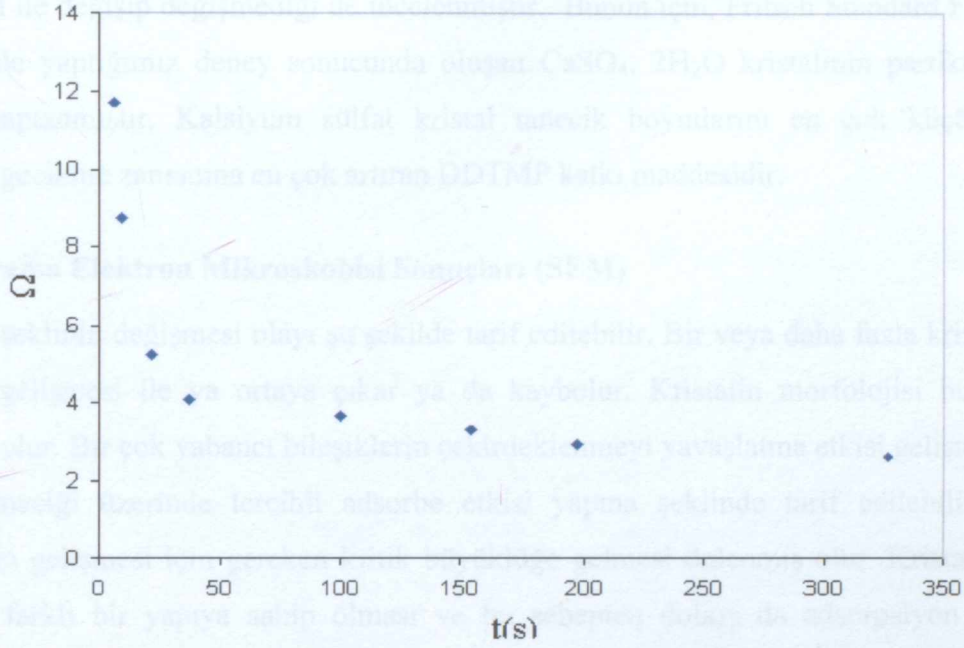
Bulunan aşırı doyumluk değerleri ile $CaSO_4$ kristalizasyonu için eşitlik (4.7) kullanılarak kristalizasyon prosesinin mertebesi bulunur.

$R_{CSD} = k\sigma^n$ eşitliğinin logaritması alınıp $\ln R$ ile $\ln \sigma$ arasında grafik çizilirse çıkan eğrinin eğimi bize n değerini verir. Şekil 4.8 'de relatif aşırı doyumluğa karşı $CaSO_4$ kristalizasyon hızının değişimi görülmektedir. Doğrunun eğiminden $n=2,72$ bulunur.

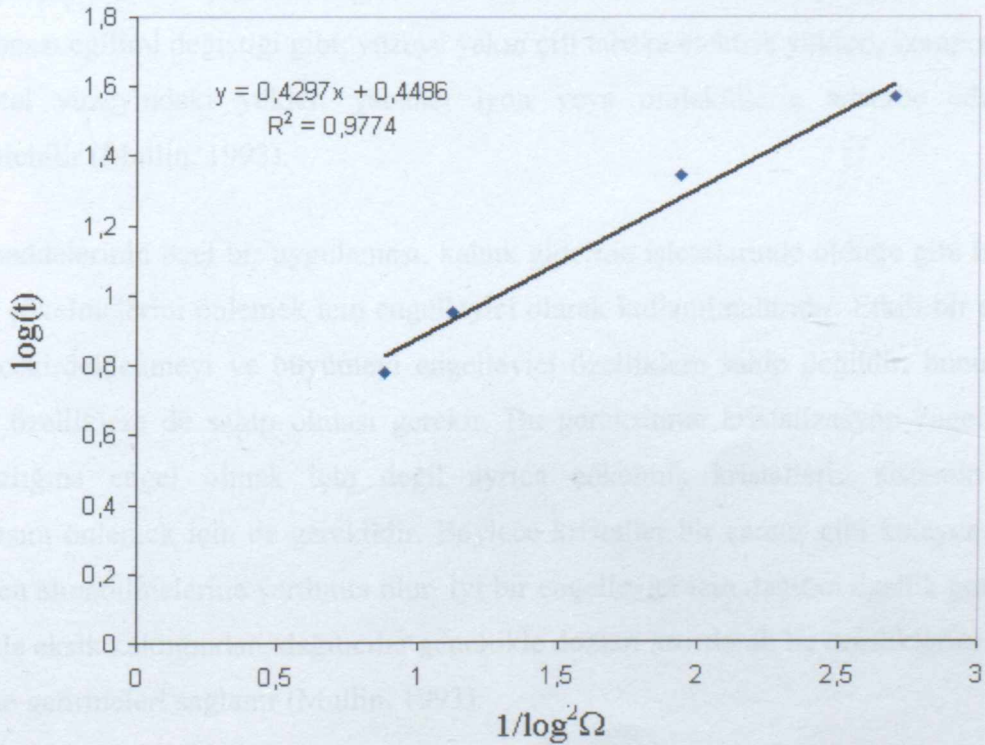


Şekil 4.8 Relatif aşırı doyumluğun kalsiyum sülfat kristalizasyon hızına etkisi (0,05ppm DDTMP polimeri ilavesi, T=30 °C)

Çözelti aşırı doyumluğun gecikme zamanına etkisi Şekil 4.9'da, $1/\log^2\Omega$ 'ye karşılık $\log(t)$ grafiği ise Şekil 4.10'da verilmektedir. Şekil 4.10'daki grafik doğrusala yakındır.



Şekil 4.9 Çözelti aşırı doyumluğunun gecikme zamanına etkisi (0,05ppm DDTMP polimeri ilavesi, $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$)



Şekil 4.10 Çözelti aşırı doyumluğunun logaritma karesinin tersiyle gecikme zamanının logaritmasının değişimi (0,05ppm DDTMP polimeri ilavesi, $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$)

4.6 Katkı Maddelerinin Kalsiyum Sülfat Kristal Tanecik Boyutlarına Etkisi

Deneyisel çalışmalarda elde edilen kalsiyum sülfat kristal tanecik boyutlarının kullanılan katkı maddeleri ile değişip değişmediği de incelenmiştir. Bunun için, Fritsch Standard F500 cihazı yardımı ile yaptığımız deney sonucunda oluşan $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalinin partikül(tanecik) boyları saptanmıştır. Kalsiyum sülfat kristal tanecik boyutlarını en çok küçülten, aynı zamanda gecikme zamanına en çok artıran DDTMP katkı maddesidir.

4.6.1 Tarama Elektron Mikroskopisi Sonuçları (SEM)

Kristalin şeklinin değişmesi olayı şu şekilde tarif edilebilir. Bir veya daha fazla kristal yüzeyi kristalin gelişmesi ile ya ortaya çıkar ya da kaybolur. Kristalin morfolojisi bu durumda değişmiş olur. Bir çok yabancı bileşiklerin çekirdeklenmeyi yavaşlatma etkisi gelişmekte olan kristal taneciği üzerinde tercihli adsorbe etkisi yapma şeklinde tarif edilebilir, böylece kristallerin gelişmesi için gereken kritik büyüklüğe gelmesi önlenmiş olur. Kristalin her bir yüzünün farklı bir yapıya sahip olması ve bu sebepten dolayı da adsorpsiyon yerlerinin dağılımının farklı olması, kristalin gelişmesi esnasında katkı maddeleri ve safsızlıklar mevcut olduğunda, bunlar kristal yüzeylerinin çeşitli tipleri üzerinde farklı konsantrasyonlarda adsorbe edilirler. Farklı kristal yüzeyleri için gelişme gecikmesindeki farklılık dereceleri, kristal gelişmesinde ve şeklinde değişikliklere neden olur. Kristallerin çökelp birikmesi veya asılı kalması eğilimi değiştiği gibi, yüzeye yakın çift tabaka elektrik yükleri, kompozisyon ve de kristal yüzeyindeki yükler, yabancı iyon veya moleküllerin adsorbe edilmeleriyle değiştirilebilir (Mullin, 1993).

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

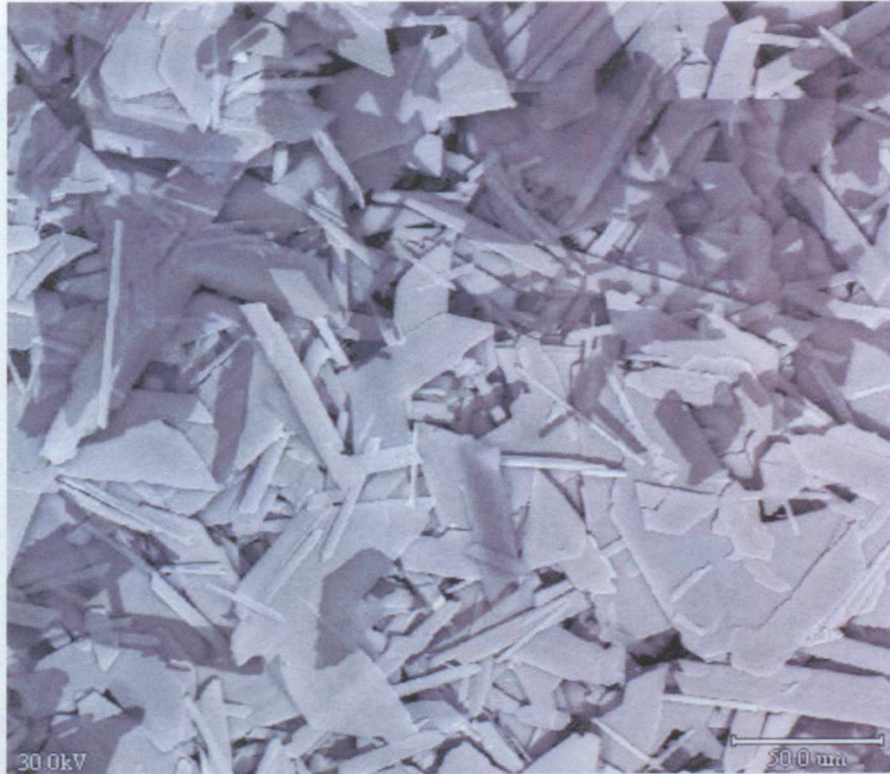
Tarama elektron mikroskopu kullanılarak yapılan çalışmada, çözeltide katkı maddesi olmadığı zaman oluşan $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin boyutları 350 ve 500 derecelik büyütme derecelerinde incelendiğinde kristaller iğne ve levha şeklinde iki grupta toplanabilirler.

Ayrıca çözeltide NaPC katkı maddesi ve EDTMP katkı maddesi olduğu durumlarda bulunan sonuçlar da, katkı maddesinin tanecik boyutlarına etkisini göstermektedir. Tarama elektron mikroskobunda bulunan sonuçları Çizelge 4.4’de toplanmıştır.

Çizelge 4.4 Tarama elektron mikroskobu sonuçları

Boyut	Boş (CaSO ₄ .2H ₂ O)		0,1ppm EDTMP		0,1ppm NaPC		0,25ppm EDTMP	
	İğne	Levha	İğne	Levha	İğne	Levha	İğne	Levha
En (µm)	5,27	33,88	6,78	13,19	8,8	36	6,82	21,59
Boy (µm)	47,45	65,27	43	44,44	47,45	65	23,18	48,86

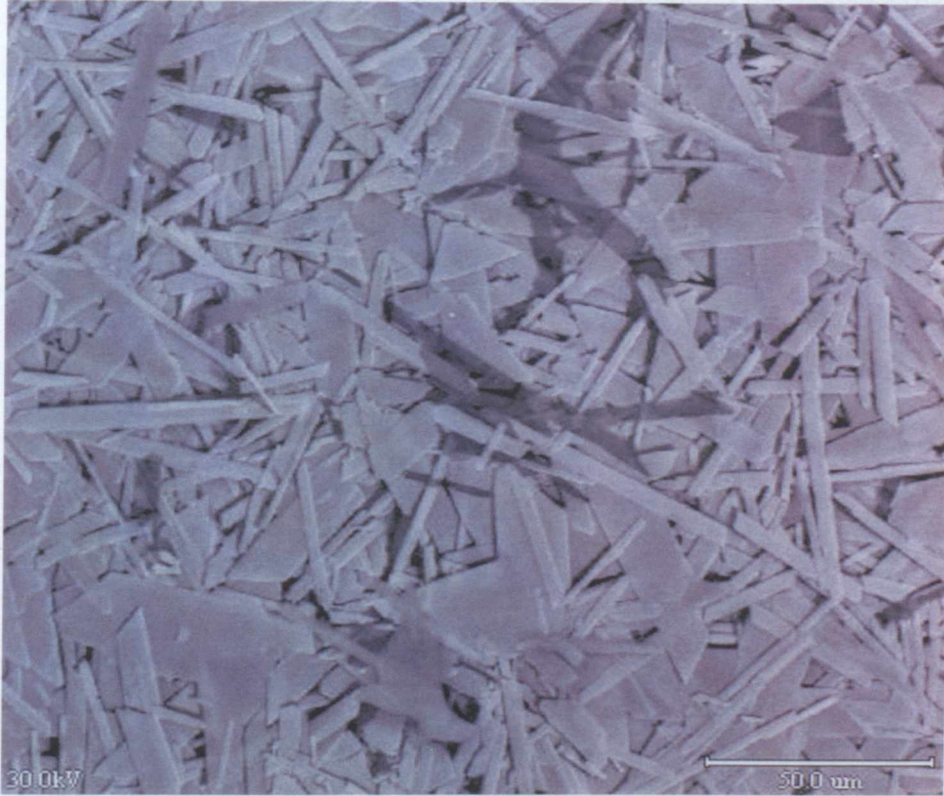
Tarama elektron mikroskobunda görüntülenen tanecik boyutları görüntüleri Şekil 4.11 - Şekil 4.18 arasındaki şekillerde verilmiştir. Bu şekiller incelendiğinde NaPC ve EDTMP katkı maddesi kullanıldığı durumlarda katkı maddeleri kullanılmadığı duruma göre iğne şeklindeki kristal taneciklerin azaldığı görülmektedir.



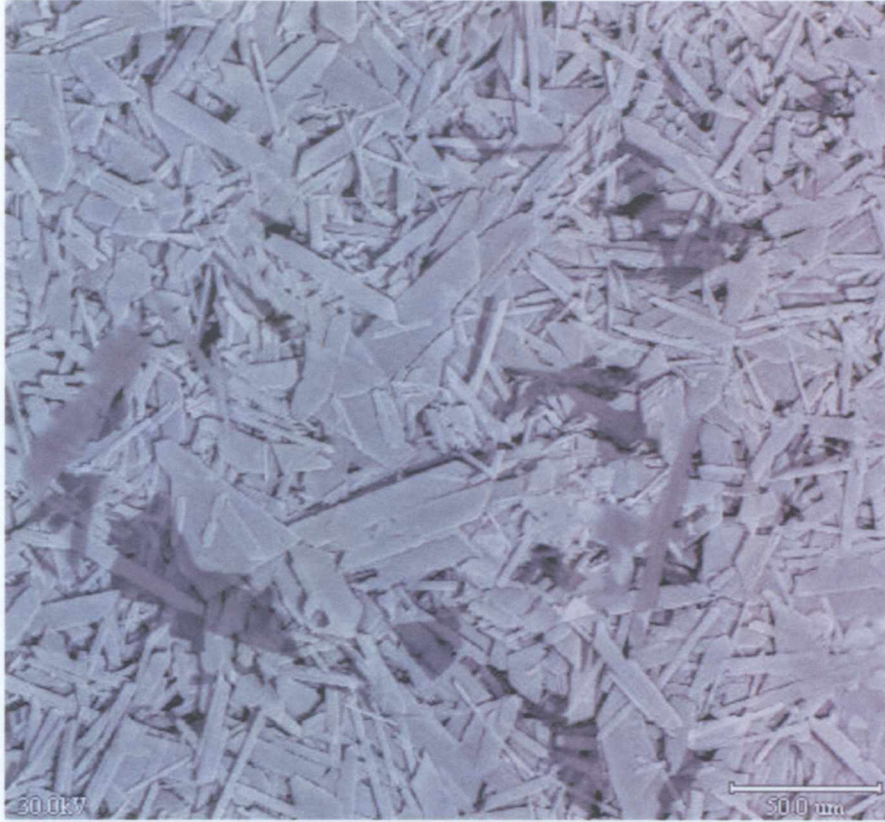
Şekil 4.11 Katkı maddesi kullanılmadığı durumda CaSO₄.2H₂O kristallerinin 350 büyütme derecesinde SEM görüntüleri



Şekil 4.12 Katkı maddesi kullanılmadığı durumda CaSO₄·2H₂O kristallerinin 500 büyütme derecesinde SEM görüntüleri



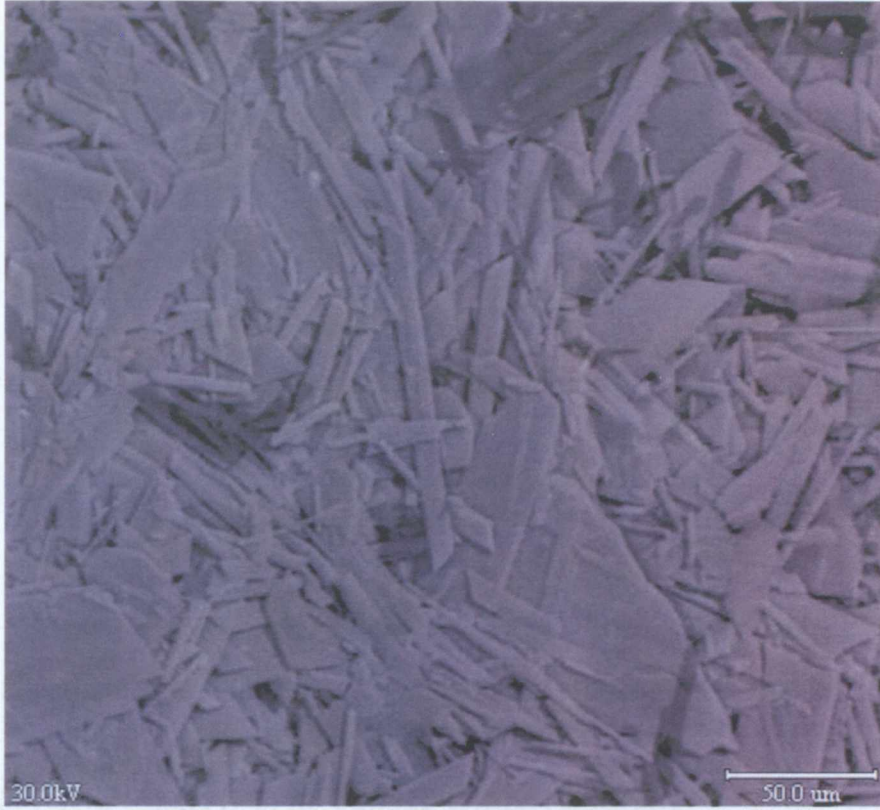
Şekil 4.13 Katkı maddesi olarak 0,1 ppm EDTMP kullanıldığı durumda CaSO₄·2H₂O kristallerinin 500 büyütme derecesinde SEM görüntüleri



Şekil 4.14 Katkı maddesi olarak 0,1 ppm EDTMP kullanıldığı durumda CaSO₄·2H₂O kristallerinin 350 büyütme derecesinde SEM görüntüleri



Şekil 4.15 Katkı maddesi olarak 0,1 ppm NaPC kullanıldığı durumda CaSO₄·2H₂O kristallerinin 750 büyütme derecesinde SEM görüntüleri



Şekil 4.16 Katkı maddesi olarak 0,1 ppm NaPC kullanıldığı durumda CaSO₄·2H₂O kristallerinin 350 büyütme derecesinde SEM görüntüleri



Şekil 4.17 Katkı maddesi olarak 0,25 ppm EDTMP kullanıldığı durumda CaSO₄·2H₂O kristallerinin 750 büyütme derecesinde SEM görüntüleri



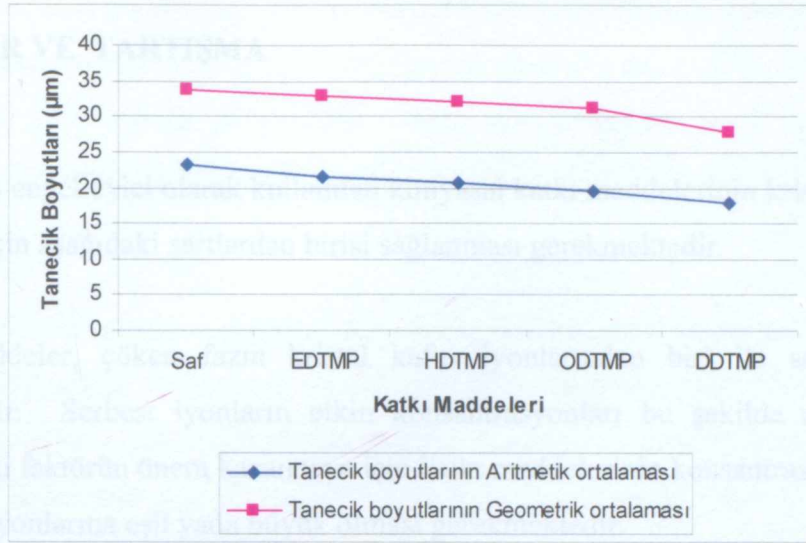
Şekil 4.18 Katkı maddesi olarak 0,25 ppm EDTMP kullanıldığı durumda $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin 1000 büyütme derecesinde SEM görüntüleri

4.6.2 Partikül Boyut Cihazı (PS) ile Yapılan Ölçüm Sonuçları

Bahsedildiği üzere NaPC katkı maddesi kalsiyum sülfat kristalizasyonunu engellemede ne ko/k değerine ne de gecikme zamanına pek fazla etki göstermemiştir. Dolayısıyla partikül boyut cihazında NaPC katkı maddesi kullanıldığı durum hariç tutulmuştur. Kullanılan diğer katkı maddelerinin partikül boyutları sonuçları Çizelge 4.5'te ve Şekil 4.19'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.5 $[\text{Ca}^{+2}] = 6 \times 10^{-2} \text{ M}$ içeren çözeltiye 0,15ppm konsantrasyon katkı maddesi kullanıldığı durumlarda $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin Partikül boyut cihazı (PS) sonuçları

Çap Değerleri [μm]	Saf	EDTMP	HDTMP	ODTMP	DDTMP
Arithmetic Ortalama [μm]	23,393	21,59	20,836	19,664	17,813
Geometric Ortalama [μm]	33,85	33,02	32,094	31,251	27,691

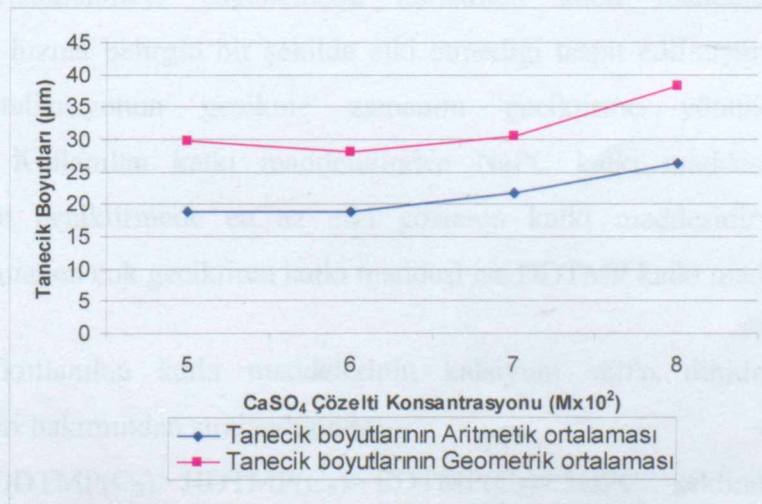


Şekil 4.19 0,15 ppm konsantrasyonlardaki katkı maddelerinin kalsiyum sülfat kristal tanecik boylarına etkisi

Katkı maddelerinin farklı konsantrasyon değerlerinde $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallerine etkisini görmek için deneysel çalışmamızda en etkili olan DDTMP katkı maddesi kullanılmıştır. DDTMP katkı maddesinin 5×10^{-2} M, 6×10^{-2} M, 7×10^{-2} M, 8×10^{-2} M konsantrasyondaki $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristal boyutlarına etkisi aşağıdaki Çizelge 4.6 ve Şekil 4.20'de görülmektedir.

Çizelge 4.6 0,05 ppm konsantrasyondaki DDTMP katkı maddelerinin çeşitli konsantrasyonlardaki kalsiyum sülfat kristal tanecik boylarına etkisi

Konsantrasyon(M)	5×10^{-2}	6×10^{-2}	7×10^{-2}	8×10^{-2}
Arithmetic Ortalama Çap [µm]	18,896	18,887	21,705	26,269
Geometric Ortalama Çap [µm]	29,693	28,107	30,534	38,132



Şekil 4.20 0,05 ppm konsantrasyondaki DDTMP katkı maddelerinin çeşitli konsantrasyonlardaki kalsiyum sülfat kristal tanecik boylarına etkisi

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Krisalizasyonu engelleyici olarak kullanılan kimyasal katkı maddelerinin kristalizasyon hızına etkisi olması için aşağıdaki şartlardan birisi sağlanması gerekmektedir.

- 1) Katkı maddeler, çöken fazın kristal kafes iyonlarından biri ile sabit kompleksler oluşturabilir. Serbest iyonların etkin konsantrasyonları bu şekilde azaltıp, çözünme artırılır. Bu faktörün önem kazanması için katkı maddelerinin konsantrasyonlarının kristal konsantrasyonlarına eşit yada büyük olması gerekmektedir.
- 2) Katkı maddeleri büyüme bölgelerinde adsorplanır ve bu nedenle çökmeyi önleyebilirler. Eğer bu adsorpsiyon yalnızca belirli bölgelerde olursa, büyüyen kristallerin morfolojisi büyük ölçüde değişebilir.
- 3) Katkı maddeleri, aşırı doymuş çözeltinin iyonik gücünü ve çöken fazın çözünme miktarını etkiler.

Bu tez çalışmasında kullanılan katkı maddelerinin konsantrasyonunun kalsiyum iyon konsantrasyonuna göre çok az miktarda olması, kalsiyum iyonuyla katkı maddelerinin kompleks oluşturma olasılığını düşürmekte ve yine bu konsantrasyondaki katkı maddelerinin, çözeltinin iyonik gücünü değiştiremeyeceği düşünülmektedir. Kristalizasyonun yüzey adsorpsiyonu ile önlediğine inanılmaktadır (Doğan, 1997).

Deney sonuçları ile alakalı oluşturulan, Çizelge 4.1'e ve buna bağlı oluşturulan şekillere bakıldığında kristallenmeyi engellemede kullanılan katkı maddelerinden hiçbirinin kristalizasyonun hızına belirgin bir şekilde etki etmediği tespit edilmiştir. Ancak tüm katkı maddeleri kristalizasyonun gecikme zamanını geciktirme yönünde etkili sonuç göstermişlerdir. Kullanılan katkı maddelerinden NaPC katkı maddesi kalsiyum sülfat kristalizasyonunu geciktirmede en az etki gösteren katkı maddesidir. Kalsiyum sülfat kristalizasyonunun en çok geciktiren katkı maddesi ise DDTMP katkı maddesidir.

Bu çalışmada kullanılan katkı maddelerinin kalsiyum sülfat dihidrat kristalizasyonu geciktirme etkileri bakımından sıralandığında;

DDTMP(C₁₂)> ODTMP(C₈)> HDTMP(C₆)> EDTMP(C₂)> NaPC şeklindedir.

Bu durumda, fosfonat gruplarının kalsiyum sülfat kristalizasyonunu geciktirmede büyük etkisi olduğu sonucuna varılabilir. Fosfonat gruplarının arasında ise metilen bağının artmasıyla kristalizasyonu geciktirmede daha etkili olduğu görülmektedir. Yani kullanılan fosfonat bileşeninde iki amin grubu arasındaki metilen grubu arttıkça kalsiyum sülfat kristalizasyonu daha çok geciktirilmiştir.

Farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki çözeltilerin, Gibbs sebest enerji değişimi, çözelti aşırı doymunluğu, doymunluk indeksi ve relatif aşırı doymunluk değerleri MINEQL+ programı kullanılarak hesaplanmıştır. Aşırı doymunluğun etkisinin araştırıldığı deneylerde reaksiyon mertebesi $n=2.72$ bulunmuştur.

Ayrıca oluşan kalsiyum sülfat dihidrat kristal tanecik boyutları ile alakalı yapılan ölçüm sonuçları da yukarıda belirtilen etkilere benzer etki göstermişlerdir. Katkı maddesi varlığında ve yokluğunda elde edilen kalsiyum sülfat dihidrat kristallerinin mikroskobik incelemeleri sonucunda katkı maddelerinin kristallerin şeklini, boyutunu değiştirdiği gözlenmiştir. Kalsiyum sülfat tanecik boyutlarını en çok düşüren katkı maddesi aynı zamanda kristalizasyonu geciktirmede en çok etki gösteren DDTMP katkı maddesidir. Diğer katkı maddelerinin tanecik boyutlarını düşürmede etkisi de aşağıdaki gibidir;

DDTMP(C₁₂) > ODTMP(C₈) > HDTMP(C₆) > EDTMP(C₂) > NaPC

Sonuç olarak, fosforik asit içeren katkı maddelerinin CaSO₄.2H₂O kristalizasyonuna etkileri araştırılan bu çalışmada, fosfonat gruplarındaki metilen zincirinin sayısı kristalizasyonu önlemede oldukça etkili olduğu gözlenmiştir.

Jones F., Oliveira A., Rohlf A. J., Parkinson G. M., Ogden M. I. ve Keyhani M. M. (2002) "Investigation into The Effect of Phosphate Inhibitors On Barium Sulfate Precipitation", *Journal of Crystal Growth* Volume 237-239

KAYNAKLAR

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

Akyol E., (2000), "Polimerik Katkı Maddelerinin Kalsiyum Sülfat Kristalizasyonuna Etkisi", Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

Akyol E., (2006), "Kalsiyum Oksalat Kristalizasyonuna Blok Kopolimerlerin Etkisi", Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü

Akın M.B., (2005), "Kalsiyum Oksalat Kristalizasyonunun Polielektrolitlerle Kontrolü", Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

Amjad Z. (1988), "Kinetics Of Crystal Growth Of Calcium Sulfate Dihydrate. The Influence Of Polymer Composition, Molecular Weight, And Solution pH", *Canadian Journal Chemistry*. 66, 1529

Barouda E., Demadis K. D., Freeman S.R., Jones F. , ve Ogden M.I., (2007) " Barium Sulfate Crystallization in the Presence of Variable Chain Length Aminomethylenetetrphosphonates and Cations (Na⁺ or Zn²⁺)", *Journal of Crystal Growth and Design*, Vol.7, No.2., 321-327.

Bond B. (1990), "Early Attention to Water Quality Can Save Developer Time, Money" . *Congeneration* 7 (6), 32-33.

Çataltas, 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 Kristalizasyonuna Etkisi" , Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

Doğan Ö., Akyol E., and Öner M., (2004), " Polyelectrolytes inhibition effect on crystallization of gypsum", *Cryst. Res. Technol.* 39, No. 12,1108-1114.

Drela I., Falewicz P., ve Kuczkowska Z., (1998) "New Rapid Test For Evaluation of Scale Inhibitors", *Technic Notes, Wat. Res.* Vol.32., No. 10., 3188-3191.

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

Hennessy A.J.B., ve Graham G.M., (2002) , "The Effect of Additives On The Co-Crystallisation of Calcium with Barium Sulphate", *Journal of Crystal Growth* 237–239 , 2153–2159

İlyaskarov A., Bulutcu A. N., (2003) "Yüzey Potansiyelinin Sitrik Asitin Kristalizasyon Kinetiğine Etkisi" , "İtüdergisi/d mühendislik" Cilt:2, Sayı:4, 75-85,

Jones F., Oliveira A., Rohl A. L. , Parkinson G. M., Ogden M. I. ve Reyhani M. M. (2002) "Investigation into The Effect of Phosphonate Inhibitors On Barium Sulfate Precipitation" , Journal of Crystal Growth Volumes 237-239.

Kırboğa, S., (2006), "Polietilenglikolmetakrilat ve Vinilsülfonikasit Kopolimerlerinin Kalsiyum Oksalat Kristalizasyonu Üzerindeki Etkisi", Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü

Millan, A., Sohnle, O., ve Grases, F.(1997), "The Influence of Crystal Morphology On The Kinetics of Growth of Calcium Oxalate Monohydrate" Journal of Crystal Growth, 179(1-2): 231-239.

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

Nyvtl J. ve Ulrich J., (1995), Admixtures in Crystallization, Weinheim-New York.

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

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

Shiliang H., John E. O. and Mason B. T., (1994), "The Inhibition of Gypsum and Barite Nucleation in NaCl Brines at Temperatures From 25 to 90°C", Applied Geochemistry , Volume 9, Issue 5.

Tomson M. B., and Matly J., (1989), "A Mechanism of Inhibition of Nucleation of Sparingly Soluble Salts. In Corrosion '89, Paper No. 174. New Orleans, Houston NACE.

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

İNTERNET KAYNAKLARI

[1].<http://www.kimyasanal.net/organik.php>

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

[3].<http://rparticle.web.cisti.nrc.ca/rparticle>

[4].<http://tr.wikipedia.org/wiki/Kristal>

[5].<http://www.sciencedirect.com>

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi	01.05.1983	
Doğum Yeri	Türkmenistan	
Lise	1997-2000	Özel Mary Türkmen-Türk Lisesi
Lisans	2000-2005	Osmangazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2005-	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

