

ARAŞTIRMA MAKALESİ

KATKI MADDELERİNİN KRİSTALİZASYON PROSESİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ VE KONTROLU

Emel AKYOL, Özlem DOĞAN, Mualla ÖNER

Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalürji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Davutpaşa-İSTANBUL

Geliş Tarihi: 17.11.2001

INVESTIGATION AND CONTROL OF EFFECT OF ADDITIVES ON CRYSTALLIZATION PROCESS

SUMMARY

Many current and evolving technologies require crystallization strategies that provide control over the structure, size and morphology of inorganic crystals. Additives of both organic and inorganic nature play an important role in crystallization processes. Even presence of minor amounts of additives can influence the nucleation, crystal growth, shape and size of product crystals. Various additives operate with different mechanisms. Some of them are selectively adsorbed on crystal faces, since each type of face has a different surface lattice structure and thus a different distribution of adsorption sites. A different degree of growth retardation for each type of crystal face results in alteration of the crystal shape during outgrowth. Others can change the structural properties of the solution or of the interface. In this study, the effects of additives on the crystallization of calcium sulfate dihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, gypsum) have been investigated in aqueous solutions. The polypropylenoxid and polyethylenoxid block copolymers and methacrylic copolymers with different molecular weights and acid contents have been used as an additive. The degree of inhibition of crystallization was measured as an increase in induction time, reduction in crystallization rate and change of crystal morphology which was determined by conductivity of crystallizing solution. In inhibition of calcium sulfate dihydrate crystallization, the polymer architecture, acid content and molecular weight of the polymers were found to be the most important parameters.

ÖZET

Organik ve inorganik katkı maddelerinin kristalizasyon işleminde önemli rol oynadıkları bilinmektedir. Çok küçük miktarlarda mevcut olsalar bile kristal/çözelti ara yüzeyinde kuvvetli bir ilgi sergileyen bütün yabancı moleküller kristalizasyon işleminin birçok özelliğini örneğin kristal şeklini ve kristal büyüme hızını önemli ölçüde etkilerler. Bu çalışmada sulu çözeltideki kalsiyum sülfat dihidratın ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, alçıtaşı) kristal büyümesine katkı maddelerinin etkileri incelenmiştir. Katkı maddesi olarak molekül ağırlıkları ve polietilen yüzdeleri farklı propilenoksit ve etilenoksit blok kopolimerleri ile metakrilik esaslı blok kopolimerleri kullanılmıştır. Katkı maddesi olarak kullanılacak olan polimerler Max-Planck Enstitüsünden temin edilmiştir. Katkı maddelerinin etkisi gecikme zamanındaki artış, kristalizasyon hızındaki azalma ve kristalin morfolojisindeki değişme vasıtasıyla belirlenmiştir. Deney sonuçlarının ışığı altında PPO-PEO blok kopolimerleri ile MAA-b-EO blok kopolimerlerinin etkili kristalizasyon önleyicileri oldukları görülmüştür. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristal büyümesini önlemede, kullanılan kopolimerlerin yapısının, asit içeriğinin ve molekül ağırlığının en etkili parametreler olduğu gözlenmiştir.

1. GİRİŞ

Kristalizasyon prosesini etkileyen pek çok faktör arasında (örneğin, sıcaklık, aşırı doygunluk, karıştırma) katkı maddeleri, en çok etkiye sahiptir. Katkı maddelerinin çok az miktarı bile çekirdek oluşumunu, kristal büyümesini, kristalin şekli ile büyüklüğünü ve diğer özelliklerini etkileyebilir. Bir başka deyişle bunlar kristal saflığını azaltabilir. Bir katkı maddesi, belli şartlar altında katkı olarak ayrılıp çökmeyen, kristalizasyon sisteminde bulunan bir madde olarak tanımlanabilir. Katkı maddeleri, ürün kalitesini ve kristalizasyon prosesinin parametrelerini etkilemek amacıyla çözeltiliye eklenir[1].

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, poliglütamatlar, 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[2-3].

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 çalışmıştır. Alginik asit, karboksil metil selüloz, poliakrilik asit ve polimetakrilik asit gibi karboksil grubum içeren polimerlerin özellikle etkili oldukları bulunmuştur. Polimetakrilik asidin aynı konsantrasyondaki poliakrilik asitten daha az aktif olduğu hatta, kristalizasyon çözeltilisinin pH'ının katkı maddelerinin gücünü geciktirici yönde etkilediği gözlenmiştir. [4,5,6].

Bu çalışmada, çeşitli endüstri dallarında özellikle fosforik asit üretiminde, atık su işleminde, jeokimya alanında, petrol üretiminde, tuzsuzlaştırma işlemindeki kabuk oluşumunda ve soğutma kuleleri teknolojisinde büyük önem teşkil eden kalsiyum sülfat dihidratın (alçıtaşı) kristal büyümesine, molekül ağırlıkları ve polietilenoksit yüzdeleri farklı propilenoksit ve etilenoksit blok kopolimerleri ile polimetakrilikasit ve polietilenoksit blok kopolimerlerinin etkileri incelenmiştir. Polimerler Almanya Max-Planck Enstitüsünden temin edilmiştir. Bu polimerlerin $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalizasyonu üzerinde geciktirici ve şekil değiştirici olarak önemli bir etkiye sahip oldukları gözlenmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

Bu çalışmada BASF firmasından sağlanan Propilenoksit-etilenoksit (PO-b-EO) blok kopolimerleri ile Almanya Max-Planck Enstitüsünden temin edilen polietilenoksit (PEO) homopolimeri ve metakrilik asit-etilenoksit (MAA-b-EO) blok kopolimerleri kullanılmıştır. Kristalizasyon deneyleri sırasında CaCl_2 (Merck) ve Na_2SO_4 (Merck) kullanılmıştır. Bu deneysel çalışmada iletkenlik ölçer (Jenway, mod 4020), program yardımıyla iletkenlik değerlerini sürekli kaydeden bir bilgisayar, PH ölçer cihazı (Nell, mod 821) mekanik karıştırıcı (KİKA-WERK, RW 20) ve otomatik kontrollü su banyosu kullanılmıştır. Polimerlerin kristalizasyona etkilerini gözlemek amacıyla YTÜ Kimya Metalurji Fakültesindeki tarama elektron mikroskobundan (SEM) faydalanılmıştır.

2.2. Kristalizasyon Deneyleleri

CaSO₄.2H₂O'ın kesikli kristalizasyonunun yapıldığı deneysel çalışmalarda molekül ağırlıkları farklı PO-b-EO blok kopolimerleri ile MAA-b-EO blok kopolimerleri CaSO₄.2H₂O çözeltisine eklenerek bu kopolimerlerin gecikme zamanı, kristal büyüme hızı ve kristal morfolojisine etkileri gözlenmiştir. Kristalizasyon deneyleleri 1000 ml hacimli, bir reaksiyon kabında gerçekleştirilmiş, sıcaklık 30±0.2°C'da sabit tutulmuştur. Kalsiyum sülfatın aşırı doymuş çözeltileri, başlangıç konsantrasyonu 0.04 molar olacak şekilde eşit hacimli kalsiyum klorür (CaCl₂) ve sodyum sülfat (Na₂SO₄) çözeltilerinin karıştırılmasıyla elde edilmiş, polimer etkisinin gözleendiği deneylelerde aynı yöntem uygulanmış ve polimer çözeltisi Na₂SO₄ çözeltisi ile birlikte reaksiyon kabına konmuştur. Deneylelerde polimer konsantrasyonu 0,05 ppm-5 ppm arasında değiştirilmiş, CaCl₂ ve Na₂SO₄ konsantrasyonu ise sabit tutulmuştur.

Kopolimerlerin CaSO₄.2H₂O kristalinin büyüme hızına etkisi çözelti iletkenliğinin zamanla değişimi ile belirlenmiştir. Deney süresince pH, iletkenlik ve sıcaklık değerleri sürekli bilgisayarca kaydedilmiştir. Elde edilen bu verilerin yardımıyla PO-b-EO blok kopolimerleri ve MAA-b-EO blok kopolimerleri için iletkenlik-zaman grafiği çizilmiştir. Polimer etkinliği, gecikme zamanı ve k₀/k değerlerine bakılarak değerlendirilmiştir. Her bir polimer örneği için kristalizasyon deneyi en az iki kere tekrarlanmıştır. Deney esnasında CaCl₂ ve Na₂SO₄ çözeltilerinin karıştırıldığı ilk andan itibaren iletkenlik değerleri kaydedilmeye başlanmıştır. İletkenlik değerinin ilk düşmeye başladığı değer gecikme zamanı olarak tanımlanmıştır. k₀ /k ise CaSO₄.2H₂O çözeltisinin kristalizasyon hızının (k₀), polimer kullanıldığı zaman ele geçen kristalizasyon hızına (k) oranı olarak alınmıştır. Çizilen grafiklerden kopolimerlerin gecikme zamanı ve eğim değerleri bulunarak k₀/k oranları hesaplanmıştır. Gecikme zamanı ve k₀/k oranı CaSO₄.2H₂O çözeltisinin değerlerinden büyük olan polimerler CaSO₄.2H₂O kristalizasyonunu önlemede veya geciktirmede etkili olan polimerlerdir. Tarama elektron mikroskobu (SEM) kristal morfolojisini incelemede kullanılmıştır.[7].

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. CaSO₄.2H₂O Kristalizasyonu

30°C'de yapılan deneysel çalışmada eşit hacimde alınan CaCl₂ ve NaSO₄ çözeltileri ile CaSO₄.2H₂O kristalizasyonu gerçekleştirilmiş ve gecikme zamanı 66 dakika, kristalizasyon hızı (k₀) ise 0,0173 olarak bulunmuştur[7].

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

Kopolimerlerin CaSO₄.2H₂O kristalizasyonundaki etkinliği gecikme zamanlarına ve k₀/k değerlerine bakılarak değerlendirilmiştir. Gecikme zamanı ve k₀/k değerleri CaSO₄.2H₂O çözeltisinin değerlerinden büyük olan kopolimerler kristalizasyonu önlemede veya geciktirmede etkili olan kopolimerlerdir. Molekül ağırlıkları ve polietilenglikol yüzdeleri farklı propilenoksit ve etilenoksit kopolimerleri ile yapılan deney sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Çizelge 4.1'den görülebileceği gibi yaklaşık olarak aynı molekül ağırlıklı polimerlerde polietilenglikol bloğu arttıkça kristalizasyon önleme etkinliğinin arttığı gözlenir. Örneğin molekül ağırlığı yaklaşık aynı olan C ve D blok kopolimerlerinde polietilenglikol yüzdesi %20'den %40'a çıkınca t_{ind}, 206 dakikadan 260 dakikaya yükselmiş, k₀/k oranı ise 6.64'den 7.20 değerine çıkmıştır. Yine benzer bir karşılaştırma molekül ağırlıkları birbirine çok yakın olan E ve F polimerleri içinde yapılabilir. Bu

polimerlerde polietilenglikol yüzdesi %10'dan %20'ye çıkınca t_{ind} değeri 126'dan 150'ye; k_o/k oranı ise 3.53'ten 5.24 değerine yükselmiştir. Katkı maddelerindeki hidrofobik grupların, molekül veya atomların yer değişmesine neden olan yan zincirlerin, kristalizasyonu olumsuz etkiledikleri başka çalışmalarda da gözlenmiştir[4].

Çizelge 3.1. Propilenoksit ve etilenoksit blok kopolimerleri (PO-b-EO) ile yapılan deney sonuçları

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

3.3. Polimetakrilik Asit-Polietilenoksit (MAA-b-EO) Blok Kopolimerlerinin CaSO₄.2H₂O Kristalizasyonuna Etkisi

Petilenoksit (PEO)/polimetakrilik asit (PMAA) oranları ve molekül ağırlıkları farklı polimetakrilik asit-polietilenoksit blok (MAA-b-EO) kopolimerlerinin CaSO₄.2H₂O kristalizasyonuna etkileri araştırılarak kopolimerlerin gecikme zamanları ölçülmüş ve k_o/k değerleri hesaplanmıştır. Deney sonuçları Çizelge 4.2'de verilmiştir. Deneyler sırasıyla 0.5 ppm, 1 ppm, 2.5 ppm, 4 ppm ve 5 ppm'de gerçekleştirilmiştir. Molekül ağırlığı 101000 ve PEO/PMAA oranı 1.3 olan MAA-b-EO kopolimeri bu konsantrasyonlarda kristalizasyonu tamamen önlemiştir. MAA-b-EO kopolimerleri 2.5 ppm konsantrasyonunda denedikten sonra 5 ppm konsantrasyonuna geçilmiş, fakat 720 dakika (12 saat) boyunca kristallenme oluşmayınca 4 ppm'de deneyler tekrarlanmıştır. 4 ppm'de de molekül ağırlığı 22200 ve PEO/PMAA oranı 3.1 olan MAA-b-EO kopolimeri ile molekül ağırlığı 25400 ve PEO/PMAA oranı 1.4 olan MAA-b-EO kopolimeri 4 ppm konsantrasyonunda kristallenmeyi tamamen engellediği görülmüştür.

Çizelge3.2. Metakrilik asit ve etilenoksit blok kopolimerleri (MAA-b-EO) ile yapılan deney sonuçları

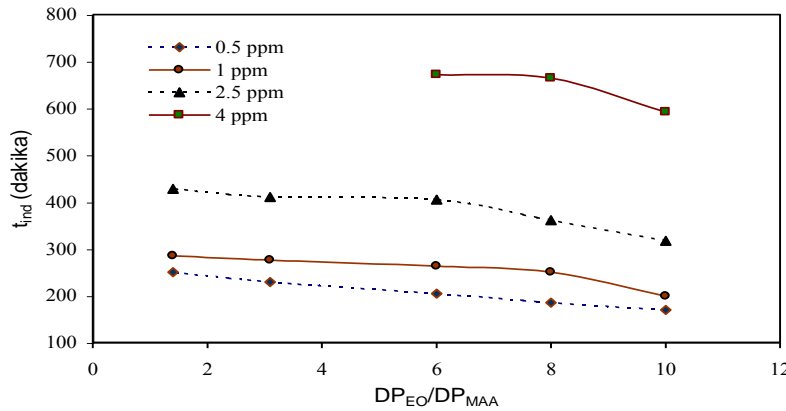
MA	DP _{EO} /DP _{MAA}	t _{ind} (dak)					k _o /k ₁ ppm
		0.5 ppm	1 ppm	2.5 ppm	4 ppm	5ppm	
18000	10	170	199	317	592	>720	4.02
17500	8	185	250	361	664	>720	6.92
21600	6	204	263	405	672	>720	9.61
22200	3.1	229	276	411	>720	>720	10.81
25400	1.4	250	285	428	>720	>720	34.6
101000	1.3	>620	>620	>620	>720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

DP_{EO}/DP_{MAA}: EO:MAA oranı

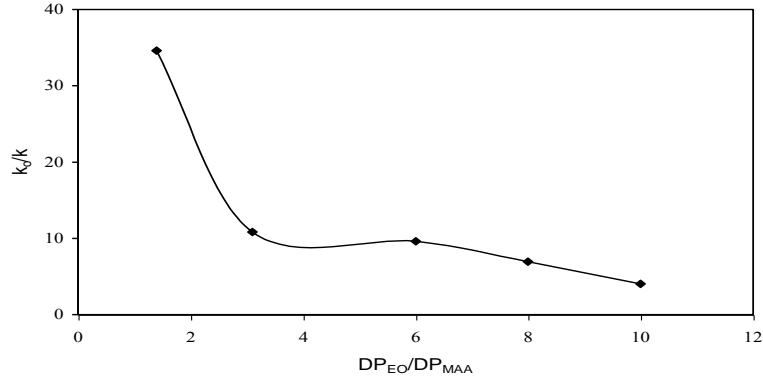
3.3.1. PEO/PMAA oranının gecikme zamanına ve k_o/k oranına etkisi

Çizelge 3.2 incelendiğinde molekül ağırlıkları 18000 ile 25400 arasında değişen blok kopolimerlerde etilenoksit/metakrilik asit oranı düştükçe CaSO₄.2H₂O kristalizasyonunu geciktirme etkisinin arttığı görülmektedir. Bu da polimer içindeki MAA bloğunun kristalizasyonu önlemede etkili olduğunu göstermektedir. Blok kopolimerlerde asit içeriği arttıkça kristalizasyonu önleme etkinliği arttığı daha önceki çalışmalarda da gözlenmiştir[8].

Şekil 3.1'de MAA-b-EO kopolimerlerinde PEO/PMAA oranının CaSO₄.2H₂O kristalizasyonunun gecikme zamanını nasıl etkilediği görülmektedir. Bu deneysel çalışmada kullanılan polimer çözeltilerinin konsantrasyonları sırasıyla 0.5 ppm, 1 ppm, 2.5 ppm, 4 ppm ve 5 ppm'dir. 5 ppm konsantrasyonundaki polimer çözeltileri 720 dakika boyunca kristalizasyonu tamamıyla önlediği için grafikte gösterilememiştir. PEO/PMAA oranı arttıkça polimer çözeltisinin kristalizasyonu önleme etkisinin azaldığı görülmüştür. Denenen her konsantrasyonda bu sonucun tekrarlanması polimer içindeki MAA bloğunun kristalizasyonu önlemede PEO bloğuna oranla daha aktif rol oynadığını göstermektedir. Blok kopolimerlerde asit içeriği arttıkça kristalizasyonu önleme etkisinin artmasının nedeni büyük sayıda negatif yüklü iyonların kristal yüzeyindeki pozitif bölgelerle polar çekimi artırmasıdır[8,9].



Şekil 3.1. PEO/PMAA oranının kristalizasyonun gecikme zamanına etkisi

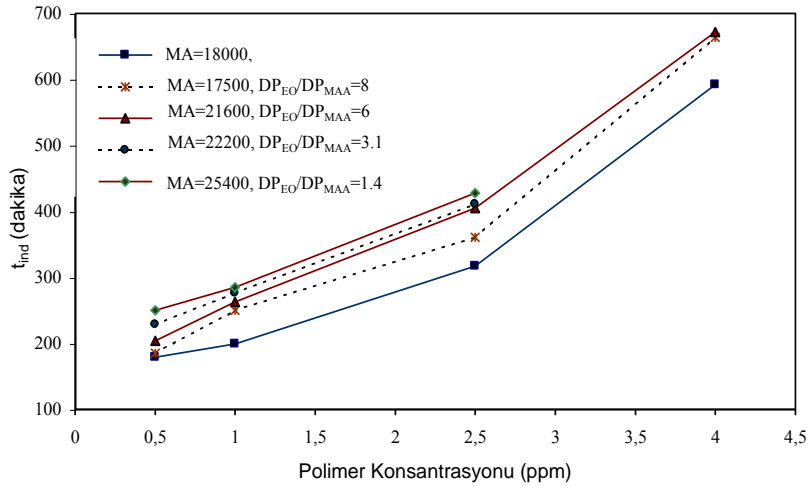


Şekil 3.2. PEO/PMAA oranının polimerin k_O/k oranına etkisi (1 ppm'de)

Şekil 3.3 incelendiğinde polimetakrilik asit–polietilenoksit blok kopolimerinin PEO/PMAA oranı arttıkça k_O/k oranının düştüğü, başka bir deyişle en etkili polimerin MAA yüzdesi yüksek olan polimer olduğu gözlenmiştir.

3.3.2. Polimer konsantrasyonunun gecikme zamanına etkisi

Yapılan denemelerde polimer konsantrasyonu arttıkça polimerin gecikme zamanının ve k_O/k oranlarının arttığı görülmüştür. Polimer ile konsantrasyon arasındaki ilişki Şekil 3.3'de verilmektedir.



Şekil 3.3. Polimer konsantrasyonunun gecikme zamanına etkisi

3.3.3. Polietilenoksidin CaSO₄.2H₂O kristalizasyonuna etkisi

CaSO₄.2H₂O kristalizasyonu deneyi sadece polietilenoksit (PEO, 1ppm) ilavesi ile yapılmış ve zamana karşı iletkenlik değeri grafiği çizilmiştir. Şekil 4.6'da bu grafiği görmektediriz. Çizelge 3.3 incelendiğinde PEO'nun gecikme zamanının 157 dakika k_O/k

oranının ise 3.8 olduğu görülür. Daha önce PMAA ile yapılan çalışmalarda ise t_{ind} 'in 720 dakikadan daha fazla olduğu bulunmuştur[7].

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

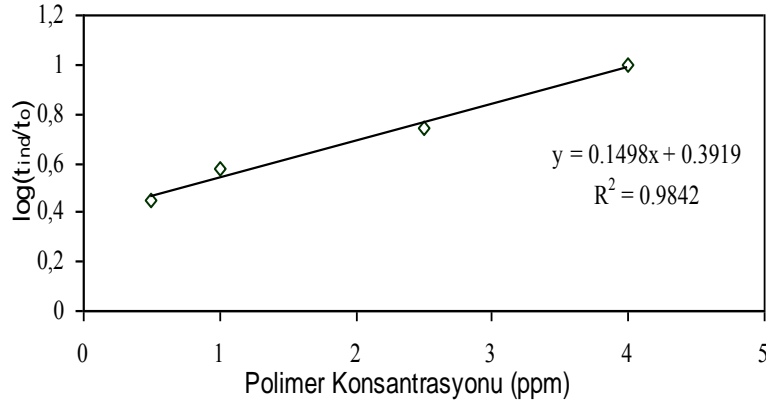
Çizelge 3.3. MAA-b-EO kopolimerleri varlığında kristal büyümesi

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

3.3.4. Nükleasyon Önleme İndeksi (NÖİ)

Polimer çözeltisi ile gecikme zamanı arasında bağıntı bulabilmek amacıyla yapılan çalışmada metakrilik asit ve propilenoksit blok kopolimerlerinde konsantrasyon ile $\log(t_{ind}/t_o)$ arasında doğrusal bir ilişki olduğu görülmüştür. t_{ind} , polimer varlığında yapılan çalışmalarda ele geçen gecikme zamanı, t_o ise polimersiz yapılan çalışmada ele geçen süredir. 0.5 ppm, 1 ppm, 2.5 ppm ve 4 ppm'de gecikme zamanları bulunan MAA-b-EO blok kopolimerleri için konsantrasyona karşı $\log(t_{ind}/t_o)$ grafikleri çizilmiştir. Şekil 3.4 ve 3.5 'da bu blok kopolimerlerin konsantrasyon- $\log(t_{ind}/t_o)$ grafikleri görülmektedir.

Şekil 3.4. MAA-b-EO (MA=18000, $DP_{EO}/DP_{MAA}=10$ blok kopolimerleri için konsantrasyon- $\log(t_{ind}/t_o)$ grafiği



Şekil 3.5. MAA-b-EO (MA=17500, DP_{EO}/DP_{MAA}=8) blok kopolimeri için konsantrasyon – log(t_{ind}/t₀) grafiği

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

$$\log(t/t_0) = b \cdot C \quad (3.1)$$

Burada C polimer çözeltisinin konsantrasyonu, b ise doğrunun eğimidir. (3.1) eşitliğini düzenlersek,

$$C = b^{-1} [\log(t_{ind}) - \log(t_0)] \quad (3.2)$$

halini alır. b⁻¹ nükleasyon önleme indeksidir. (3.2) eşitliği bize konsantrasyon ve eğimi bilinen bir polimer için yaklaşık bir t_{ind} hesaplamamızı sağlar.

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

Çizelge 3.4. Bazı MAA-b-EO kopolimerleri için nükleasyon önleme indeksi

Polimer	DP _{EO} /DP _{MAA}	MA	b ⁻¹
MAA-b-EO	10	18000	6.53
MAA-b-EO	8	17500	6.67

Çizelge 3.4'ü incelediğimizde NÖİ'nin MAA-b-EO kopolimerleri için hemen hemen aynı olduğu sonucuna varmaktayız.

3.4. Tarama Elektron Mikroskopis, Sonuçları

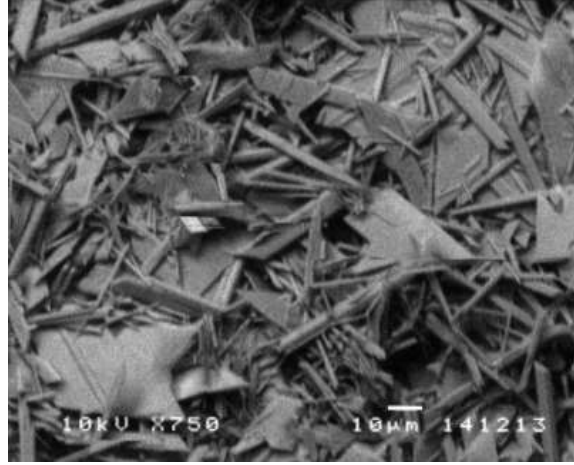
Tarama Elektron Mikroskopu (SEM) kullanılarak saf CaSO₄.H₂O kristalleri ve 1 ppm'de Polietilenoksit ve MAA-b-EO (MA=18000, DP_{EO}/DP_{MAA}=10), MAA-b-EO (MA=25400, DP_{EO}/DP_{MAA}=1,4) kristalleri incelenerek boyut ve şekil bakımından karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda MAA-b-EO blok kopolimerlerinin çok iyi bir geciktirici olmasının

yanında kristal şeklini de değiştirdiği görülmüştür. 300 , 450 ve 600.'dakikalarda numunelerin kristal resimlerine bakılarak zamanla kristallerdeki boyut değişimi de incelenmiştir. Saf $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristallerinin 300. dakikadaki kristal boyu ortalama $111 \mu\text{m}$ iken 1 ppm 'de PEO'in $96.6 \mu\text{m}$, MAA-b-EO (MA=18000, $\text{DP}_{\text{EO}}/\text{DP}_{\text{MAA}}=10$)'nun $25 \mu\text{m}$, MAA-b-EO (MA=25400, $\text{DP}_{\text{EO}}/\text{DP}_{\text{MAA}}=1,4$)'nun ise $12.3 \mu\text{m}$ 'dir. . Saf $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristalleri iğne şeklindedir. MAA-b-EO kopolimerleri kullanıldığında ise iki çeşit kristal oluştuğu gözlenmiştir. Normal iğne şekilli kristallerin yanında bir de levha şekilli kristaller oluşmuştur. Levha kristaller enine de gelişerek neredeyse boyunun yarısı büyüklüğüne ulaşmıştır. Şekil 3.6 ve Şekil 3.7 'de ise çeşitli kristal fotoğrafları verilmiştir. Kristalin şeklinin değişmesi olayı şu şekilde tarif edilebilir. Bir veya daha fazla kristal yüzeyi kristalin gelişmesi ile ya ortaya çıkar ya da kaybolur. Kristalin morfolojisi bu durumda değişmiş olur. Bir çok yabancı bileşiklerin çekirdeklenmeyi yavaşlatma etkisi gelişmekte olan kristal tanecığı 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[6].

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[6].



Şekil 3.6. 300.dakikada oluşan $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalleri



Şekil 3.7. MAA-b-EO blok kopolimeri varlığında 300.dakikada oluşan $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristalleri

KAYNAKLAR

- [1] Sarig, S., Kahana, F., Leshem, R., "Selection of Threshold Agents for Calcium Sulfate Scale Control on the Basis of Chemical Structure", *Desalination*, 17, 215-229, 1975.
- [2] Sayan, P., "Polielektrolitlerin Borik Asit Kristalizasyonu Üzerine Etkisi", Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İ.T.Ü., 1995.
- [3] Weijnen, M.P.C., Van Rosmalen, G.M., "The Role of Additives and Impurities in the Crystallization of Gypsum", *Industrial Crystallization*, 84, 61-67, 1984.
- [4] Alexander, A.E., Smith, B.R., "The Effect of Additives on the Process of Crystallization", *J. Colloid and Interface Science*, 34(1), 81-90, 1970.
- [5] Amjad, Z., Hooley, J., "Influence of Polyelectrolytes on the Crystal Growth of Calcium Sulfate Dihydrate", *J. Colloid and Interface Science*, 111(2), 496-503, 1986.
- [6] Mullin, J.W., "Crystallization", Butterworth-Heinemann, Oxford, 1993.
- [7] Doğan, Ö., "Homopolimerler ve Kopolimerlerin Kalsiyum Sülfat Dihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) Kristalizasyonuna Etkisi", Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Y.T.Ü., 1997.
- [8] Öner, M., Doğan, Ö., Öner, G., "The Influence of Polyelectrolytes Architecture on Calcium Sulfate Dihydrate Growth Retardation", *Journal of Crystal Growth*, 186, 427-437, 1998.
- [9] Öner, M., Calvert, P., "Polielektrolitlerin Kalsiyum Oksalat Kristalinin Büyüme Hızına Etkisi", UKMK-1 Tebliğ Kitabı, Ankara, 1994, 136-145.