

**YERLİ BARİTİN BARYUM İÇEREN
PİGMENTLERİN ÜRETİMİNDE
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

Seray DEMİRCİ
Yüksek Lisans Tezi

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı
Haziran-2015

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Seray DEMİRCİ'nin "Yerli baritin baryum içeren pigmentlerin üretiminde kullanılabilirliğinin araştırılması" başlıklı **Malzeme Bilimi ve Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 23.06.2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) : Doç. Dr. Emel ÖZEL
Üye : Yrd. Doç. Dr. İrfan TÖRE
Üye : Yrd. Doç. Dr. Belgin TANIŞAN

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararınca onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YERLİ BARİTİN BARYUM İÇEREN PİGMENTLERİN ÜRETİMİNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Seray DEMİRCİ

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Emel ÖZEL

2015, 70 sayfa

Barit ve baryum içeren kimyasallar, sondaj çamuru, dolgu malzemesi, pigment, kağıt beyazlatma ve cam ilavesi olarak kimyasal ve üretim endüstrilerinde kullanılan önemli malzemelerdir. Bu çalışma, Türkiye’de çıkartılan barit mineralinin seramik pigment üretiminde hammadde olarak değerlendirilmesini amaçlamaktadır. Pigment üretimi için gerekli olan $BaSO_4$, black-ash ve leaching (liç) metoduyla barit mineralinden elde edilmiştir. Black-ash prosesinde, suda çözünebilen baryum sülfür üretilebilmek için barit hammaddesi kok, kömür veya grafit ile fırında $1000^{\circ}C$ ile $1300^{\circ}C$ sıcaklıkları arasında indirgenmiş ve siyah renkli kül elde edilmiştir. Siyah renkli külün $90^{\circ}C$ de 30dk sıcak suda liç edilmesi sonucu baryum sülfür (BaS) çözeltisi elde edildikten sonra, $NaSO_4$ ilave edilerek $BaSO_4$ tozu çöktürülmüştür. Sentezlenen $BaSO_4$ tozuna $ZnSO_4$, Fe_2O_3 ve Cr_2O_3 ilavesi yapılarak beyaz, kahverengi ve yeşil renkli pigmentler üretilmiştir. Pigmentlerin tek pişirim şeffaf sırda renk performansları incelenmiş ve seramik renklendiricisi olarak kullanım potansiyeli araştırılmıştır. Şeffaf tek pişirim sırlarında yoğun, termal ve kimyasal kararlı yüksek olan beyaz ve yeşil renkler elde edilmiştir. Sonuçlar, ülkemizde çıkartılan baritin katma değeri yüksek olan pigment üretiminde kullanılabileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Pigment, Barit, Renk özellikleri, Black-ash metodu

ABSTRACT

Master of Science Thesis

EVOLUTION OF USING OF THE DOMESTIC BARITE MINERALS IN THE PRODUCTION OF BARIUM CONTAINING PIGMENTS

Seray DEMİRCİ

Anadolu University

The Graduate School of Sciences

Department of Material Science and Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Emel ÖZEL

2015, 70 pages

Barite and barium containing chemicals are important materials which are used in chemical and manufacturing industries such as pigment, paper brightener, glass additive, plastics filler and drilling fluids. The study is aiming to evolution of using barite mineral mined in Turkey as a raw material in the production of barium containing pigments. BaSO₄ which is used in the pigment production was obtained from barite mineral by black-ash and leaching methods. In the black-ash process, barite was reduced with coal or coke or graphite to produce barium sulfide which is soluble in water between 1000°C and 1300°C in a kiln and black color ash was obtained. After barium sulphide solution was leached from black ash with hot water at 90°C for 30 minute, BaSO₄ powder was precipitated by addition of Na₂SO₄ in this solution. The white, brown and green colour pigments were produced by adding ZnSO₄, Fe₂O₃ and Cr₂O₃ into synthesized BaSO₄ powder. The colour performances of resulting pigments were evaluated by using in the single firing transparent glazes and investigated the using potential as ceramics colorants. In transparent glaze, white and green colours which are intense, thermally and chemically stable were obtained. Results demonstrated that barite mined in Turkey can be used in pigment production which has high value added.

Keywords: Pigment, Barite, Colour properties, Black-ash method

TEŞEKKÜR

Tez alıŐmalarım sűresince bilgi ve deneyimleri ile her zaman yol gűsteren, her tűrlű yardım ve desteęi esirgemeyen danıŐman hocam Do. Dr. Emel ŐZEL'e teŐekkűr ederim.

Laboratuvar çalıŐmalarım sűresince bana her tűrlű desteęi veren tűm arkadaŐlarıma ve Malzeme Bilimi ve Műhendislięi Bűlűmű çalıŐanlarına teŐekkűr ederim.

Ayrıca tűm hayatım boyunca sevgi ve desteęini esirgemeyen, yaptığım her iŐte bana gűvenen ve daima arkamda olan aileme sonsuz teŐekkűrlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. BARİT	3
2.1. Barit Rezervleri.....	4
2.1.1. Dünya rezerv durumu.....	4
2.1.2. Türkiye rezerv durumu.....	6
2.2. Üretim ve Tüketim.....	6
2.3. Kullanım Alanları.....	8
2.4. Baritten Kimyasal Saflıkta Baryum Sülfat (BaSO ₄)Üretimi.....	9
2.4.1. Black-ash yöntemi ile üretim süreci.....	9
2.4.2. BaSO ₄ çöktürme.....	10
2.4.2.1. Sülfürik asit ile çöktürme.....	11
2.4.2.2. Soda ash yöntemi ile çöktürme.....	11
3. BARİT CEVHERİNDEN PİGMENT ÜRETİMİ	13
3.1. Pigmentler.....	13
3.1.1. Pigmentlerin üretilmesi.....	14
3.1.1.1. Katı hal reaksiyonları ile pigment üretimi.....	15

3.1.2. Pigmentlerin kristal yapısı.....	17
3.1.2.1. Spinel yapı (AB_2O_4).....	17
3.2. Baryum İçeren Pigmentler.....	18
3.2.1. Beyaz renkli pigment (litofon- $BaSO_4.ZnS$).....	19
3.2.2. Yeşil renkli pigment ($BaCr_2O_4$).....	19
3.2.3. Kahverengi pigment ($BaFe_2O_4$).....	20
3.3. Amaç.....	20
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	21
4.1. Kullanılan Hammaddeler.....	21
4.2. Kullanılan Cihazlar.....	22
4.3. Barit İndirgeme.....	22
4.3.1.. İndirgeme sıcaklığının belirlenmesi.....	23
4.3.2. İndirgeme süresinin belirlenmesi.....	24
4.3.3. Karbon kaynağının belirlenmesi.....	24
4.4. BaS 'in Liç Edilmesi.....	24
4.5. Çöktürme Yöntemi ile $BaSO_4$ Üretimi.....	25
4.6. Pigment Üretimi.....	26
4.6.1. Beyaz renkli pigment (litofon - $BaSO_4.ZnS$) üretimi.....	26
4.6.2. Yeşil renkli pigment ($BaCr_2O_4$) üretimi.....	28
4.6.3. Kahverengi pigment ($BaFe_2O_4$) üretimi.....	29
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR	30
5.1. Baritin Karakterizasyonu.....	30
5.2. Barit İndirgeme Parametrelerinin Belirlenmesi.....	32
5.3. Baritin Zenginleştirilmesi.....	39

5.4. BaS Liç İşlemi.....	41
5.4.1. Liç parametrelerinin belirlenmesi.....	44
5.4.2. BaS liçinin kimyasal analizi.....	46
5.5. Sentetik BaSO ₄ Üretimi.....	46
5.6. Pigment Sentezi ve Karakterizasyonu.....	48
5.6.1. Beyaz renkli (litofon-BaSO ₄ ,ZnS) pigment.....	48
5.6.2. Yeşil renkli (BaCr2O4) pigment	52
5.6.3. Kahverengi pigmi	59
6. GENEL SONUÇLAR	66
KAYNAKLAR.....	68

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
2.1. İri kristalli barit minerali.....	3
3.1. Pigment üretim akış şeması.....	15
3.2. Spinel yapısı.....	18
4.1. Black-ash metoduyla barit hammaddesinden sentetik BaSO ₄ üretimi akış şeması.....	21
4.2. Barit hammaddesinin kok ile yüksek sıcaklıkta BaS'e indirgeme aşamaları.....	23
4.3. BaSO ₄ üretimi.....	25
4.6. Litofon üretim akım şeması.....	26
4.7. Litofon üretimi.....	27
4.8. BaCr ₂ O ₄ üretim akım şeması.....	28
4.9. BaFe ₂ O ₄ üretim akım şeması.....	29
5.1. Barit hammaddesinin XRD paterni.....	30
5.2. Baritin tane boyut dağılım grafiği.....	31
5.3. Baritin TG-DTA grafiği.....	32
5.4. Tepkime sıcaklığına göre % dönüşüm grafiği.....	33
5.5. Kalsine süresine göre % dönüşüm grafiği.....	34
5.6. Karbon kaynağına göre % dönüşüm grafiği.....	35
5.7. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarda üretilen siyah külün XRD paterni.....	36
5.8. Farklı kalsinasyon sürelerinde üretilen siyah külün XRD paterni.....	37
5.9. Farklı karbon kaynaklarıyla üretilen siyah külün XRD paterni.....	37
5.10. Sentetik BaSO ₄ XRD paterni	38

5.11. 2. firma tarafından temin edilen barit hammaddesinin XRD patterni.....	41
5.12. 2. firma tarafından temin edilen barit hammaddesinin tane dağılımı grafığı.....	42
5.13. Barit hammaddesine ait SEM görüntüsü.....	43
5.14. 2. firma tarafından temin edilen barit hammaddesinden elde edilen siyah külün XRD paterni.....	44
5.15. BaS liğinde farklı sürelerde % çözünürlük değişimi.....	45
5.16. BaS liğinde farklı sıcaklıklarda % çözünürlük değişimi.....	45
5.17. BaS liğinde çözücü miktarının etkisi.....	46
5.18. 2. firma tarafından temin edilen baritten üretilen sentetik BaSO ₄ 'ın XRD paterni	47
5.19. Beyaz renkli pigmentin XRD paterni.....	48
5.20. Üç boyutlu renk küresi.....	49
5.21. Beyaz renkli pigmentin toz ve preslenmiş görüntüleri.....	50
5.22. 1120°C (Litofon-1) ve 1200°C'de (Litofon-2) tek pişirim yapılan ve % 5 beyaz renkli pigment içeren sır uygulamaları.....	50
5.23. Beyaz renkli pigment tozlarının ve % 5 pigment içeren sırların reflektans eğrileri.....	51
5.24. Sentezlenen beyaz renkli pigmentin SEM görüntüsü.....	52
5.25. Farklı sıcaklarda kalsine edilen yeşil renkli pigmentin XRD paterni.....	53
5.26. (a) 1200°C'de, (b) 1250°C'de, (c)1300°C'de ve (d) 1350°C'de kalsine edilen yeşil renkli pigment tozları.....	54
5.27. (a) 1200°C'de, (b) 1250°C'de, (c)1300°C'de ve (d) 1350°C'de kalsine edilen yeşil renkli pigmentlerin preslenmiş numuneleri.....	54
5.28. 1200°C'de tek pişirim yapılan % 5 yeşil renkli pigment içeren	

sır uygulamaları.....	55
5.29. Yeşil pigment tozlarının reflektans eğrileri.....	56
5.30. % 5 yeşil pigment içeren renkli sırların reflektans eğrileri.....	56
5.31. 1200°C’de kalsine edilen yeşil renkli pigmentin SEM görüntüsü.....	57
5.32. 1250°C’de kalsine edilen yeşil renkli pigmentin SEM görüntüsü.....	58
5.33. 1300°C’de kalsine edilen yeşil renkli pigmentin SEM görüntüsü.....	58
5.34. 1350°C’de kalsine edilen yeşil renkli pigmentin SEM görüntüsü.....	59
5.35. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen kahverengi pigmentin XRD patternleri.....	60
5.36. (a) 900°C’de, (b) 1000°C’de, (c) 1100°C’de ve (d) 1200°C’de kalsine edilen kahverengi pigment tozlar.....	61
5.37. (a) 900°C’de, (b) 1000°C’de, (c) 1100°C’de ve (d) 1200°C’de kalsine edilen kahverengi pigment tozlarının preslenmiş numuneleri.....	61
5.38. 1120°C’de ve 1200°C’de tek pişirim yapılan % 5 kahverengi pigment içeren şeffaf sırların uygulamaları.....	62
5.39. Kahverengi pigment tozlarının reflektans eğrileri.....	63
5.40. 900°C’de kalsine edilen kahverengi pigmentin SEM görüntüsü.....	64
5.41. 1000°C’de kalsine edilen kahverengi pigmentin SEM görüntüsü.....	64
5.42. 1100°C’de kalsine edilen kahverengi pigmentin SEM görüntüsü.....	65
5.43. 1200°C’de kalsine edilen kahverengi pigmentin SEM görüntüsü.....	65

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
2.1. Ülkelere göre barit rezervlerinin dağılımı.....	5
2.2. Barit öğütme sektöründe önemli kuruluşlar.....	6
2.3. Birim üretim girdileri (ton birim için) (1998 yılı fiyatlarıyla Barit Maden Türk A.Ş. verileri).....	7
5.1. Baritin kimyasal analiz sonuçları.....	31
5.2. Farklı koşullarda indirgenen baritin BaS'e dönüşüm yüzdeleri.....	33
5.3. BaSO ₄ kimyasal analizi.....	38
5.4.a. Barit hammaddesinin liç edilme koşulları.....	39
5.4.b. Farklı yöntemler ile liç edilmiş numunelerin XRF ile belirlenen kimyasal analiz sonuçları.....	40
5.5. Liç edilmiş baritten indirgenerek çöktürülen BaSO ₄ kimyasal analizleri.....	40
5.6. 2. firma tarafından temin edilen baritin kimyasal analizi.....	42
5.7. BaS çözeltisinin kimyasal analiz sonucu.....	46
5.8. 2. firma tarafından temin edilen baritten üretilen BaSO ₄ kimyasal analizi.....	47
5.9. Beyaz renkli (litofon) pigment tozunun ve % 5 pigment içeren sırların L*a*b* değerleri.....	50
5.10. Yeşil renkli pigment tozlarının ve % 5 pigment içeren renkli sırların L*a*b* değerleri.....	55
5.11. Kahverengi pigment tozlarının ve % 5 pigment içeren renkli sırların L*a*b* değerleri.....	62

1. GİRİŞ

Barit endüstrisi, 19. yüzyılda Amerika Birleşik Devletleri'nde başlamış olup, 1845 yılında boya sanayiinde kullanılmak üzere ilk barit üretimi yapılmıştır. Baritin 1908 yılında sondaj çamuru olarak ilk kez kullanılmasıyla üretim ve tüketimde önemli artışlar başlamıştır. Ülkemizde barit madenciliği 1964 yılından sonra gelişme göstermiştir (DPT 2001).

Kimyasal bileşimi $BaSO_4$ olan barit en çok bilinen baryum mineralidir. Bünyesinde yabancı maddelerin bulunması nedeniyle değişik renkler alabilmektedir (Anonim 1976). Barit minerali sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı ticari öneme sahiptir ve genellikle dolgu malzemesi ve sondaj çamuru olarak kullanılmaktadır. Özellikle yoğunluğunun yüksek olması (4.45 g/cm^3), aşındırıcılığının düşük olması, yüksek basınç ve ısıya karşı kararlı olması, manyetik özelliğinin bulunmaması nedeniyle sondaj sektöründe yaygın olarak tüketilmesini sağlamaktadır. Ayrıca, barit cevheri alfa ve gama ışınları gibi radyoaktif ışınları absorbe etmesi sebebiyle nükleer enerji santrallerinin duvarlarında dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Baryum bileşiklerinden olan ve barit ile aynı kimyasal formüle sahip sentetik baryum sülfat ise cam, boya, kaplama, plastik ve tıbbi uygulamalarda kullanılan önemli inorganik kimyasallardan biridir (Cuillo 1996).

Baritin önemli kullanım alanlarından birisi de boya sanayiidir. Yağlı boya üretiminde beyazlatıcı pigment ve inceltici olarak kullanılır (Ayan 1979). Boya endüstrisi için ham barit 20 mikrona öğütüldükten ve içindeki yabancı maddelerden çeşitli kimyasal işlemler sonucu arındırıldıktan sonra kullanılır. Bunun için beyaz renkte % 96-98 $BaSO_4$ içeren cevher talep edilir. Mikronize barit tanelerinin flokülasyon özelliğinin az oluşu, su veya yağ içinde kolayca dağılışı, asitlere, alkalilere, çözücülere olan direnci, ışık yayma ve beyaz renk verme özelliği onun boya endüstrisinde geniş çapta kullanımını sağlamaktadır (Anonim 1976).

Türkiye'de çıkartılan barit cevheri genellikle ocak başında kaba bir ayıklamaya tabi tutularak iç ve dış piyasaya sondaj çamuru ve dolgu malzemesi olarak verilmektedir. Ülke zenginliğimizin daha etkin verimli kullanması, dünya pazarına yüksek katma değerli ürünlerle açılabilmesi için sahip olunan barit kaynakların katma değeri daha yüksek olan kimyasal ürünlere dönüştürülmesi

konusunda detaylı bilimsel çalışmaların yapılması gerektiği açıktır. Baryum içerikli pigmentlerinin baritten yola çıkılarak üretilmesi konusunda bilgimiz dahilinde daha önce yapılan çalışma bulunmamaktadır. Bu kapsamda, çalışmamızda Türkiye’de çıkartılan barit cevherinin sentetik BaSO₄’a dönüştürülmesi ve beyaz, kahverengi ve yeşil renkli inorganik pigment üretiminde değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Üretilen pigmentlerin şeffaf tek pişirim sırasında renk performansları incelenerek seramik endüstrisinde kullanılabilirliği araştırılmıştır.

2. BARİT

Doğal bir baryum sülfat bileşimine sahip olan barit minerali uzun zamanlardan bu yana özgül ağırlığının fazla olması nedeni ile dikkat çekmiş ve ağır spat adı ile anılmıştır. Barit adı Yunanca'da ağır anlamına gelen "Barus" kelimesinden türemiştir (Ayan 1979). Barit baryum elementinin en yaygın mineralidir. Barit ($BaSO_4$) teorik olarak % 65.7 BaO veya % 58.8 Ba ve % 34.3 SO_3 içerir. Bünyesinde yabancı maddelerin bulunması nedeniyle değişik renkler alabilmektedir (Anonim 1976). Barit genellikle beyaz renklidir, fakat sarı, esmer, pembe, açık yeşil, açık mavi, gri ve siyah renkli olanlarına rastlanmaktadır (Ayan 1979). Sülfat grubu minerallerinin en yoğunlarından biridir. Kendisine benzeyen silikatlardan sertliğinin az olması ile ayırt edilir (Anonim 1976).

Barit cevheri bakır, kurşun, çinko, nikel ve gümüş yataklarında, kalsit, kuvars, fluorit, dolomit ve siderit ile birlikte bulunur. Baritin kimyasal formülü $BaSO_4$ olup Şekil 2.1'de görüldüğü gibi çoğunlukla yarı şeffaf, ince-kalın levhamsı kristalli, kısa-uzun prizmatik formlarda bulunmaktadır (DİKA 2010).



Şekil 2.1. İri kristalli barit minerali

Barit cevheri bileşiminde safsızlık olarak kuvars, karbonat mineralleri, sülfid mineralleri ve kil içermektedir (Wu ve ark. 2007). Barit cevherinin saflık derecesi bulunduğu yere göre değişmektedir. Ülkemizde çıkartılan barit cevheri, çıkarıldığı konuma göre farklı saflık derecesi göstermektedir. Türkiye'de çıkarılan barit cevherleri ortalama % 90-93 $BaSO_4$, safsızlık olarak % 0.01-0.5 aralığında Fe_2O_3 ve % 0.5-2.09 oranında Sr içeriğine sahiptir. Türkiye barit yatakları dünya

standartlarına göre gerek renk özellikleri gerekse tenör ve içerdiği yabancı maddeler bakımından yüksek kaliteli olarak bilinmektedir (Ayan 1979).

Sertliği Mohs cetveline göre 3-3.25, yoğunluğu ise 4.45 gr/cm^3 civarındadır. Yüksek yoğunluğu, kimyasal etkilere dayanıklılığı, x ve γ ışınlarını absorblayıcı özelliğiyle dikkat çeken barit, pahalı olmayan bir mineraldir (Yılmaz 2006).

2.1. Barit Rezervleri

2.1.1. Dünya rezerv durumu

Barit endüstrisi, 19. yüzyılda Amerika Birleşik Devletleri'nde başlamış olup, 1845 yılında boya sanayiinde kullanılmak üzere ilk barit üretimi yapılmıştır. 1908 yılında sondaj çamurunda kullanılmasıyla üretim ve tüketimde önemli artışlar başlamıştır (DPT 2001). Dünyada barit madeni üretiminde sahip olduğu rezervler bakımından Çin lider konumdadır. Hindistan, ABD ve Fas diğer önemli barit madeni üreticileridir (DİKA 2010).

Çizelge 2.1'de ülkelere göre barit rezervlerinin dağılımı sunulmuştur. 2010 yılı verilerine göre Türkiye bu ülkeler arasında altıncı sırada yer almaktadır.

Çizelge 2.1. Ülkelere göre barit rezervlerinin dağılımı (MCS 2010)

Ülke	Yıllık Maden Üretimi (bin ton)		Rezervler (10.000 ton)
	2008	2009 ^T	
Çin	4.600	3.000	62.000
Hindistan	1.100	800	34.000
ABD	648	380	15.000
Fas	500	350	10.000
İran	240	180	—
Türkiye	150	110	4.000
Meksika	140	160	7.000
Kazakistan	95	70	—
Vietnam	80	60	—
Almanya	77	60	1.000
Rusya	63	50	2.000
Cezayir	60	40	9.000
İngiltere	50	40	100
Pakistan	43	35	1.000
Bulgaristan	40	30	—
Diğer Ülkeler	160	110	24.000
Genel Toplam	8.046	5.475	169.100

^T: Tahmini Değer

2.1.2. Türkiye rezerv durumu

Türkiye'de barit madenciliği 1960'lerden sonra önem kazanmış, 1974 ve 1975 yıllarında hükümetlerin bu piyasaya direkt müdahalesi ile güncel bir konu da olmuştur (Anonim 1976). Türkiye barit yatakları Antalya, Konya, Isparta, Kütahya, Muş, K. Maraş, Trabzon, Giresun, Gümüşhane, Bitlis, Diyarbakır illerinde bulunmakla beraber büyük bir kısmı Konya, Antalya, Muş illerinde yer almaktadır (Ayan 1979). MTA verilerine göre Türkiye'de 34.222.792 ton barit rezervi % 71-99 BaSO₄ tenör kalitesinde bulunmaktadır. Türkiye bu maden sektöründe kendine yetmekte ve ihraç eden bir rol üstlenmektedir (DİKA 2010).

2.2. Üretim ve Tüketim

Dünyada ve ülkemizde barit üretimi hem yeraltı hem de yerüstü işletmesi olarak yapılmaktadır. Barit minerali sarkaç toplu veya döner tablalı değirmenlerde öğütülüp, çeşitli seperatörlerden ve filtrelerden geçilerek boyut tasnifi yapılmaktadır. Dünyada barit öğütme tesislerinin tümünde üretim hemen hemen aynı teknoloji ile yapılmaktadır (DİKA 2010). Türkiye'de bulunan barit öğütme sektöründeki önemli kuruluşlar Çizelge 2.2'de görülmektedir.

Çizelge 2.2. Barit öğütme sektöründe önemli kuruluşlar (DİKA, 2010)

Kuruluş	Yeri	Mülkiyeti	Üretim Konusu	Kapasite (Ton/Yıl)
BARİT MADEN TÜRK A.Ş.	Bahçe	Özel	Mikronize Öğütme	20.000
BAŞER*	Şarkikaraağaç	Özel	Mikronize Öğütme	20.000
ADO	Antalya	Özel	Mikronize Öğütme	20.000
PETMA	Giresun	Özel	Mikronize Öğütme	—
DOLSAN	Eskişehir	Özel	Mikronize Öğütme	—

*2009 yılında tamamen ADO holdinge devredilmiştir.

Dünya ve Türkiye pazarında her geçen yıl tüketim miktarı düşüş eğilimindedir. Buna bağlı olarak üretim miktarı da düşmektedir. Türkiye'nin yıllık öğütülmüş barit tüketim miktarı yılda 12.000 ton civarındadır ve tüketimin her geçen yıl gerilediği gözlenmektedir. Tüketimin %90 oranında sondaj sanayiinde kullanılması sektörün bu yönde talebine bağlı olarak değişim göstermektedir (DPT 2001).

Ocak başı maliyetler yer altı için 25 \$, açık işletme için 5\$ dır. Öğütme, paketleme, işçilik ve diğer giderlerde yaklaşık 24 \$ dır. ABD, AB ve diğer üretici firmaların maliyetleri ile ülkemizdeki maliyetler arasında fark bulunmaktadır. Bunun sebebi, üretimde kullanılan akaryakıt fiyatının, enerji ve nakliye maliyetinin ülkemizde yüksek olmasıdır. Özellikle öğütülmüş nihai ürünün ihracatındaki navlun, ürünün satış fiyatına eşdeğerdir. Buda bizim diğer ülkelerle rekabet gücümüzü zayıflatmaktadır (DPT 2001). Çizelge 2.3'de Barit Maden Türk A.Ş.'nin 1998 yılına ait ton birim için birim gider verileri yer almaktadır.

Çizelge 2.3. Birim üretim girdileri (ton birim için) (1998 yılı fiyatlarıyla Barit Maden Türk A.Ş. verileri) (DPT 2001)

Girdiler (Mal Bazında)	Miktar	Değer (\$)
Ham Barit	1.563 Ton	25.0
Elektrik	315 Kw	11.0
Paketleme		02.0
Filtre Torbası		00.5
İşçilik	14	09.5
İaşe		01.0
Diğer Giderler		00.5
TOPLAM		49.5

2.3. Kullanım Alanları

1926 yılından sonra baritin petrol ve tabii gaz aramalarında kullanılmaya başlamasından itibaren barite olan istek artmıştır. Özellikle yoğunluğunun yüksek olması (4.45 gr/cm^3), aşındırıcılığının düşük olması (Moh's 3-3.25), yüksek basınç ve ısıya karşı kararlı olması, manyetik özelliğinin bulunmaması, su ve asitlerde düşük çözünürlüğü ve fiyatının oldukça ucuz olması nedeniyle sondaj sektöründe sondaj çamuru olarak yaygın şekilde tüketilmesini sağlamaktadır (Cuillo 1996; Ayan 1979; Lekili 2002). Bugün ABD tüketiminin % 80'i, tüm dünya tüketiminin ise % 70'i bu sahada olmaktadır (Anonim 1976).

Barit radyoaktif ve x-ışınları radyasyonunu absorbe etme özelliğinden dolayı nükleer enerji santrallerin yapımında beton içerisinde dolgu maddesi olarak yer almaktadır (Anonim 1976).

Baritin plastik yer karoları, oto lastiği ve diğer lastik üretiminde dolgu maddesi olarak kullanımı ise genişlemektedir. Barit, kimyasal etkenlere karşı dayanıklı oluşu yüzünden malzemenin direncini artırır ve birim hacimdeki kauçuk miktarını azaltarak maliyeti düşürür (Anonim 1976).

Baritin önemli kullanım alanlarından birisi de boya sanayiidir. Yağlı boya üretiminde beyazlatıcı pigment ve inceltici olarak kullanılır (Ayan 1979). Boya endüstrisi için ham barit 20 mikrona öğütüldükten ve içindeki yabancı maddelerden çeşitli kimyasal işlemler sonucu arındırıldıktan sonra kullanılır. Mikronize barit tanelerinin flokülasyon özelliğinin az oluşu, su veya yağ içinde kolayca dağılışı, asitlere, alkalilere, çözücülere olan direnci, ışık yayma ve beyaz renk verme özelliği onun boya endüstrisinde geniş çapta kullanımını sağlamaktadır (Anonim 1976).

Barit cam endüstrisinde mikronize halde cam eriyiğine katılarak kullanılır. Camın kolay işlenmesini ve parlaklığının artmasını sağlar (Anonim 1976).

Kimya endüstrisinde baryum içerikli kimyasallar yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu kimyasallar, barit mineralinin çeşitli kimyasal işlemlerden geçirilerek içindeki yabancı maddelerden arındırılmasıyla elde edilir. Saflaştırılmış sentetik baryum kimyasallarının üretiminde yaygın olarak black-ash metodu kullanılmaktadır (Jamshidi ve Ebrahim 2008; Murthy ve Reddy 2012).

Baryum sülfitten elde edilen sentetik barit vernik endüstrisinde, matbaa mürekkebi yapımında, renkli emaye, plastik ve melamin endüstrisinde, kaolen ile

birlikte kağıt endüstrisinde, fotoğrofik kağıt yapımında, x-ışınları ve radyoaktif radyasyonu absorbe etme özelliğinden dolayı tıbbi amaçlarla kullanılmaktadır (Anonim 1976).

2.4. Baritten Kimyasal Safılıkta Baryum Sülfat (BaSO₄) Üretimi

BaSO₄, BaCO₃, Ba(OH)₂, Ba(NO₃)₂, Ba(HS)₂, BaO gibi çeşitli baryum kimyasallarını üretmek için barit hammaddesi başlangıç malzemesi olarak kullanılır (Alizadeh ve ark. 2010). Baritten baryum sülfat (BaSO₄) üretimi endüstriyel olarak iki aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşama black ash yöntemi olarak adlandırılan baritin yüksek sıcaklıkta baryum sülfite (BaS) indirgenmesidir (Jamshidi ve Ebrahim 2008; Jamshidi ve Salem 2010). İkinci aşama ise baryum sülfid çözeltisine asit veya alkali ilavesi ile sentetik baryum sülfat üretmektir (Jamshidi ve Salem 2010).

2.4.1. Black-ash yöntemi ile BaS üretim süreci

Barit cevheri, kırıcıdan ve öğütücülerden geçirilerek istenilen tane iriliğine getirilir. Düşük tenörlü cevherler flatasyon ile zenginleştirilir. %85-95 BaSO₄ içeriği indirgeme işlemi için uygundur. Hemen hemen tüm barit cevherleri çeşitli miktarlarda silika, demir oksit, alümina silikat, kalsit, kalsiyum ve dolomit içerir. Ca ve Mg iyonlarının indirgeme sırasında zararlı bir etkisi yoktur. Fakat silika, demir ve alüminyum, baryum ile tepkimeye girerek suda çözünmeyen bileşikler oluşturur (Demirayak ve Açma 2000).

Saflaştırılmış sentetik baryum kimyasallarının üretiminde yaygın olarak black ash yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemde barit minerali döner veya kutu tipi fırınlarda yaklaşık 1100°C'de karbon kaynağı ile birlikte indirgenerek Eşitlik 2.1'de görülen reaksiyon gereğince suda çözünür baryum bileşiği olan baryum sülfite dönüştürülür (Jamshidi ve Ebrahim 2008; Murthy ve Reddy 2012).



Karbon monoksit atmosferini sağlamak için karbon ilave edilir. Genellikle kok kullanılır, fakat kömür, petrol, gaz ve diğer yakacaklarda önerilebilir. Tepkime hızı yayınıma bağlı olduğundan hızlı bir tepkime için cevher öğütülmelidir. Cevherin olduğu kadar kokunda tane iriliği ve reaktivitesi önemlidir. Kokun tane iriliği yeterince büyük olup, ürünün oksitlenmemesi için

tepkime bölgesi boyunca yanmalıdır. Karbondioksit gazı da ortamda kalmamalı aksi halde baryum sülfür ile yavaş yavaş tepkimeye girerek baryum karbonatı oluşturur. Cevherin koka ağırlıkça oranı 2 veya 4 arasında olmalıdır (Demirayak ve Açma 2000).

Tepkime sıcaklığının yüksek olması durumunda baryum sülfat silika ile doğrudan birleşir ve baryum silikatın oluşumunu kolaylaştırır. Düşük sıcaklıkta ise tepkime hızı yavaşlar ve süresi uzar. Artan zaman süresinde de baryum silikatın oluşumu artar. Bu nedenle tepkime süresinin kısa olması ve istenilen sıcaklığa çabuk çıkılması gerekmektedir (Demirayak ve Açma 2000).

2.4.2. BaSO₄ çöktürme

İndirgeme işlemi sonrasında oluşan siyah kül (black-ash), baryum sülfiti (BaS) çözeltiye almak ve çözünmeyen katı kısımlardan ayırmak için liç işlemine tabi tutulur.

Cevherdeki minerallerin çözücü bir sıvı ile karşılıklı etkilenmesi sonucunda metal değerlerinin seçimli olarak çözülmesi işlemine "liç" denir. Liç işleminde kullanılan çözücü; su, asit, baz, tuz vb. olabilir. Liç edilen madde ise cevher, konsantre, serbest metal, sülfür, karbonat, silikat, oksit ve sülfat gibi çeşitli bileşimdeki hammaddeler veya baca tozu, ara ürün ve metal içeren her türlü artık olabilir. Liç için gerekli işlem basamakları sırası ile şöyledir;

- Liç reaktantlarının (yükseltgenme ya da indirgenme etkenleri, kompleksleşen ligantlar, hidroksil ya da hidrojen iyonları) mineral yüzeyine difüzyonu,
- Liç reaktantlarının yüzeye adsorbsiyonu,
- Kimyasal tepkimenin yüzey üzerinde gerçekleşmesi,
- Tepkime ürünlerinin, yüzeyden desorbsiyonu,
- Tepkime ürünlerinin, yüzeyden çözeltiye difüzyonu (Dolak 2010).

Liç anında, çözünür minerallerin açık yüzey alanı ister istemez küçülür, daha küçük serbest parçacıklar meydana gelir ve daha küçük parçacıklar da yok olurlar. Cevherin sulu ortam liçinde etkin parametreler;

- Cevher tane iriliği
- Çözücü türü ve değişimi
- Çözücü ve cevherin temas süresi

- Liç sıcaklığı
- Katı-sıvı oranı

olarak sıralanabilir (Dolak 2010).

Döner fırından çıkan siyah külün (black ash) liç işleminden önce öğütülmesinde yarar vardır. Öğütme yaş veya kuru değirmende yapılır. Ne kadar ince öğütülürse liç verimi o kadar artar (Demirayak ve Açma 2000).

Liç işlemi ile çözünmeyen katı kısımdan (kok, baryum sülfat, silika, baryum silikat, demir, kalsiyum, magnezyum ve alüminyum bileşikleri) ayrılan BaS çözeltisi asit ve alkali ilavesi ile çöktürülerek BaSO₄ üretimi tamamlanır.

Bu çalışma da çöktürme yöntemlerinden sülfürik asit ve soda ash yöntemi ile çöktürmeden bahsedilecektir.

2.4.2.1. Sülfürik asit ile çöktürme

Barit minerali karbonla birlikte yüksek sıcaklıkta reaksiyona girer ve sonrasında BaS içeren siyah kül (black-ash) elde edilir. BaS, BaSO₄'ın aksine suda çözünür. Daha sonra saf BaS çözeltisi Eşitlik 2.2'de görülen reaksiyona göre sülfürik asit (H₂SO₄) ile işlem görür ve saf baryum sülfat elde edilir (Strohfeltd 2015).



2.4.2.2. Soda ash yöntemi ile çöktürme

İndirgeme işlemi sonrasında BaS içeren siyah kül (black-ash) su ile liç edilir ve filtre edilerek suda çözünmeyen kısımdan ayrılır. Liç ile elde edilen çözeltideki baryum sülfat ise soda-ash yöntemi ile sodyum sülfat (Na₂SO₄) ilave edilerek tercihi olarak baryum sülfat halinde çöktürülür (Eşitlik 2.3) (Jamshidi and Ebrahim 2008; İbrahim ve ark. 2004).



İbrahim ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada, 70°C 'de 1:1 stokiometrik oranda BaS çözeltisine Na₂SO₄ ilave edip 5 dakika karıştırarak yüksek saflıkta (>%99) BaSO₄ başarıyla elde edilmiştir (2004).

Sülfürik asit kokusuz olmasına rağmen BaS çözeltisine ilave edildiğinde, çevreye sodyum sülfat ilavesine göre daha fazla koku yaymaktadır. Bu nedenle bu çalışmada soda ash yöntemi kullanılmıştır.

3. BARİT CEVHERİNDEN PİGMENT ÜRETİMİ

Baryum içerikli pigmentlerinin baritten yola çıkılarak üretilmesi konusunda bilgimiz dahilinde daha önce yapılan çalışma bulunmamaktadır. Bu kapsamda, çalışmamızda Türkiye’de çıkartılan barit cevherinin sentetik BaSO₄’a dönüştürülmesi ve beyaz, kahverengi ve yeşil renkli inorganik pigment üretiminde değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Bu nedenle bu bölümde seramik sektöründe kullanılan inorganik pigmentlere kısaca değinilecektir.

3.1. Pigmentler

Pigment kelimesi Latince kökenli renklendirici madde anlamına gelen pigmentum kelimesinden türemiştir (Buxbaum ve Pfaff 2005). Pigmentler; organik, inorganik, beyaz, siyah veya renkli olup ilave edildiği ortam ile kimyasal veya fiziksel olarak reaksiyona girmeyen ve ortamda çözünmeyen katılardır (Eppler 2000).

Seramik pigmentler ağır metal oksitler ve ağır metal oksit içeren hammadde karışımlarının belirli işlemlerden geçirilmesi ile elde edilir. Seramik pigmentlerle sır, emaye veya bünye renklendirilebilir. Değişik metal oksitlerin sadece belli dalga boylarına sahip ışınları absorbe etmesi sonucu değişik renkler oluşur. Bu olay metalin sahip olduğu duruma da bağlıdır. Rengi etkileyen diğer parametreler; sır bileşimi, fırın sıcaklığı ve fırın atmosferidir (Küçük 2001).

Seramik renklendirilmesinde kullanılan inorganik pigmentler, kromoforlar olarak geçiş elementlerini, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ce, Pr, Nd içerirler. Bazı elementler farklı oksidasyon seviyelerinde (değerlikte) olabilir. Bazılarının iki-üç değerliği olabilir. Demir genelde 2+, 3+ değerlik alırken vanadyum ise 3+, 4+, 5+ değerlik alabilir. Bu nedenle sadece kalsinasyon sıcaklığı değil aynı zamanda fırın atmosferi de önemlidir. Fırındaki oksijenin kısmi basıncı indirgenme yükseltgenmeyi belirlediğinden dolayı değerliğe göre farklı renkler elde edilir. İnorganik pigmentin rengi, geçiş metal iyonunun oksidasyon seviyesine, koordinasyon numarasına ve ligant alan mukavemetine bağlı olarak değişim göstermektedir (Taykurt 2006).

Ağır metal oksitler sır bileşimi içerisinde çözünerek cam yapının oluşumunda yer alırlar. Pigmentler ise sır bileşimi içerisinde erimezler ve kristal

yapılarını koruyarak sır içerisinde küçük taneler halinde gayet ince dağılarak kendi renklerini verirler (Eppler ve Eppler 2000).

Pigmentler, değişik metal bileşenleri karışımlarının 500-1400°C arasında ısıtılmasından geçirilmesi ve bu esnada gerçekleşen katı faz reaksiyonları ile ortaya çıkan bir çeşit renklendirilmiş sentetik minerallerdir. Bu işlemin uygulanmasındaki temel hedef tek başına sıcaklığa dayanıklı olmayan kristallerin, yeni bir yapıya dönüştürerek yüksek sıcaklık dayanıklılığını sağlamaktır. İki ve üç değerlikli oksit bileşimleriyle sıcaklığa karşı dayanıklı spinel, zirkon gibi yapılar elde edebilmektedir (Mete ve Çam 1998).

Pigmentlerin renk özelliklerinin değişmemesi için kimyasal olarak kararlı olmaları gerekir. Pigmentlerin kimyasal kararlılığı pigmentlerin buldukları ve kullanıldıkları ortam özellikleriyle ve pigment bileşimiyle alakalıdır. Seramik surlarının bileşiminde bulunan alkali ve toprak alkali oksitler pişirim esnasında korozif ortam oluşturarak pigmentlerin bozunmasına ve renk özelliklerini kaybetmesine neden olabilirler (Eppler 2000).

3.1.1. Pigmentlerin üretilmesi

Pigmentler metal iyonların yüksek sıcaklıklardaki katı hal reaksiyonları ile oluşur. Bunun için metallerin özellikle oksit, hidroksit ve tuzları tipindeki bileşenleri istenen pigmentteki oranları sağlayacak biçimde karıştırılarak homojenleştirilir. Karıştırma işlemi kuru veya sulu olarak yapılabilir, hedef mutlak bir karışım elde etmektir. Daha sonra karışım kurutulur, kırılır ve tekrar homojenleştirip potalara doldurularak fırınlarda kalsine edilir. Kalsinasyon oksitleyici fırın atmosferinde gerçekleştirilir. Kalsinasyon sıcaklığı pigmentin kullanım sıcaklığından yüksek olmalıdır. Karışımın kalsinasyonu sırasında bazı maddelerden kristal su kaybı olur ve bileşime bağlı olarak silikat, alüminat vs. oluşumları gerçekleşir (Küçük 2001; Eppler ve Eppler 2000).

İnorganik pigmentlerin üretildiği yöntemler şu şekildedir;

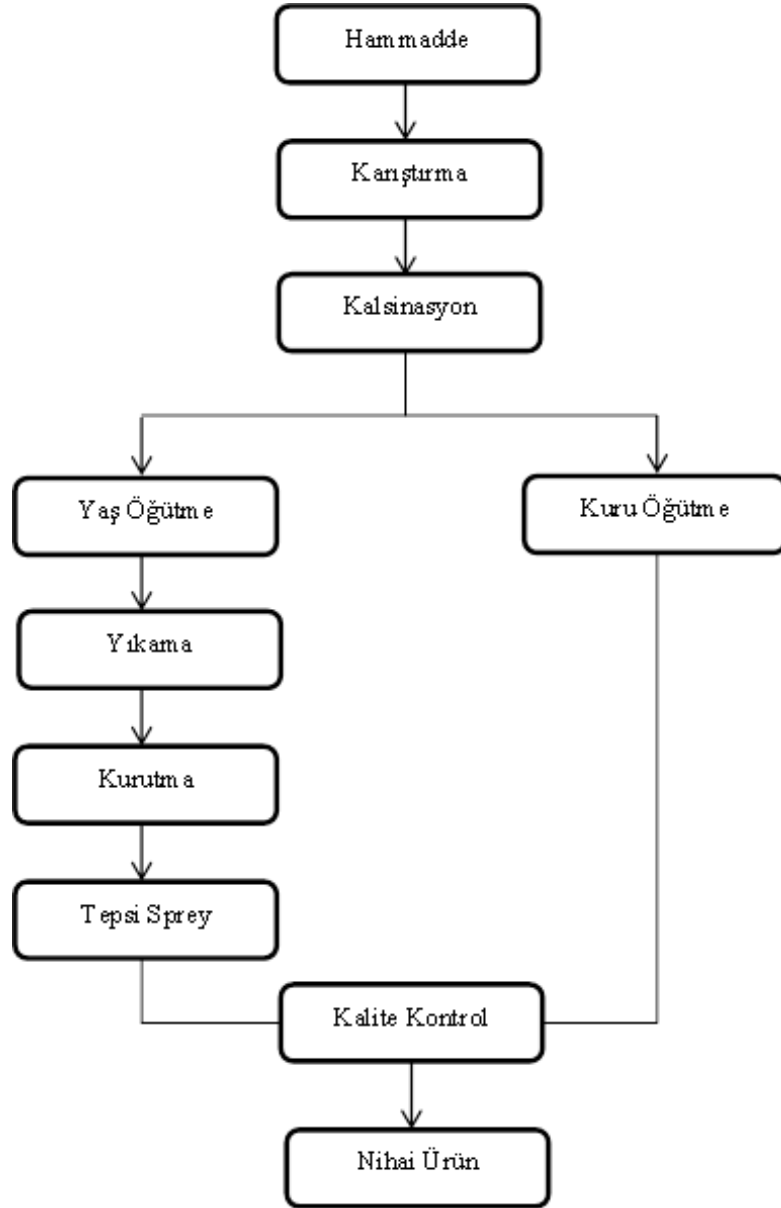
- Katı hal reaksiyonları
- Birlikte çöktürme metodu
- Sol-jel yöntemi
- Hidrotermal yöntem

- Diğer kimyasal yöntemler

Bu çalışmada pigment üretimi geleneksel yöntem olan katı hal reaksiyonları ile gerçekleştirildiği için sadece katı hal reaksiyonlarıyla üretimden bahsedilecektir.

3.1.1.1. Katı hal reaksiyonları ile pigment üretimi

Katı hal reaksiyonlarıyla pigment üretim aşamaları Şekil 3.1’de verilmiştir. Akım şemasında yer alan hammadde seçimi, karıştırma, kalsinasyon, öğütme ve yıkama aşamaları aşağıda detaylı olarak anlatılmıştır.



Şekil 3.1. Pigment üretim akış şeması (Küçük 2001)

Hammaddelerin seçimi: Elde edilecek nihai üründen beklenen yüksek parlaklık, renk karalılığı gibi kalitesini belirleyen ölçütler başlangıç hammaddelerinin seçimiyle doğrudan bağlantılıdır. Hammaddenin saflık derecesi önemlidir, öyle ki yapıda bulunan impüriteler süreçte istenmeyen fazların yan ürün olarak oluşmasına sebebiyet verir. Kimyasal saflığın yanı sıra parçacık boyutları ve granülometrik dağılım pigment oluşumunda bileşenlerin arasında geçen reaksiyonların kinetiklerini etkilediği için önem arzeder. Hammaddelerin ortalama tane boyut aralığı d_{50} değerinin 1–5 μm arasında olması her zaman pigment oluşumuna olumlu etkide bulunur. Bunun için hammaddelerin hem kimyasal hem de granülometrik analizi yapılmalıdır. Genelde hammaddeler tuzlardan (kloritler, sülfatlar, karbonatlar, nitratlar) ve oksitlerden seçilir (Taykurt 2006).

Hammaddelerin karıştırılması: Karıştırmadaki amaç, formülasyonu yapılmış başlangıç hammaddelerinden iyi bir dağılım ve homojenizasyon sağlamaktır. Karıştırma yaş veya kuru sistemle yapılabilir. Yaş karıştırma su ya da alkol ortamında yapılır ve kuru karıştırmaya nazaran daha yüksek homojenlik sağlar. Kuru karıştırmayla daha az homojenizasyon sağladığından düşük ürün kalitesi elde edilmektedir (Tanışan 2008)

Kalsinasyon: Kalsinasyon, pigmentleri oluşturan fazların meydana geldiği aşama olarak açıklanabilir. Kalsinasyon esnasında özel fırınlar vasıtasıyla hammaddelere ısı işlem uygulanır ve bileşenlerin kimyasal difüzyonu sonucu pigmentlerin oluştuğu reaksiyonlar meydana gelir (Taykurt 2006).

Çıkkılan maksimum sıcaklığın yetersiz oluşu ya da sürenin kısa oluşu kararsız renklerin meydana gelmesini doğurabilir, çünkü renk oluşumu için gerekli olan reaksiyonlar tamamlanmadan süreç biter. Bazı sistemlerde kalsinasyon süresi 40 saate kadar çıkabilir. Kalsinasyonda dikkat edilmesi gereken bir diğer önemli nokta da potaların az miktarda pigmentle doldurulmasıdır. Aksi takdirde pigment oluşmaz ve bazı elementler indirgenerek metalik formlarına dönüşürler (Taykurt 2006).

Öğütme: Kalsinasyon sonrası elde edilen ürünleri kullanıma hazır hale getirmek üzere yaş ya da kuru öğütülür. Öğütme aşaması pigment üretim sürecinde hayati öneme sahiptir. Çünkü pigmentlerin optik özellikleri sadece tane boyutuna değil

aynı zamanda tane boyut dağılımına, ısısız ve kimyasal kararlılığına da bağılıdır (Taykurt 2006). Yeterli tane inceliğı sağılanmazsa pigment iyi dağılım göstermez. Aşırı öğütme sır üzerinde toplanma ve atma hatalarına neden olur. Ayrıca yüksek sıcaklıkta sırın kimyasal etkisiyle pigment çözünebilir. Bu nedenle, seramikte kullanılan pigmentin tane boyutu 2µm'den daha küçük olmamalıdır. Optimum renk gücü elde etmek için pigment partiküllerinin tane boyutu 1 ile 8µm arasında olmalıdır (Özel 2004).

Pigment yıkama: Bazı pigmentlerin öğütme sonucunda suyla yıkanması ve pigment yapısına kimyasal olarak bağlanmayan iyon ve tuzların uzaklaştırılması gerekmektedir. Yıkamanın kalitesi pigmentin kullanılacağı sistemin gerekliliklerine bağılı olarak değışim göstermektedir. Eğer yıkama işlemini iyi yapılmadıysa sırlarda iğne başı, kabarcık ve kabuk oluşumu gibi hatalar oluşabilir (Tanışan 2008).

3.1.2. Pigmentlerin kristal yapısı

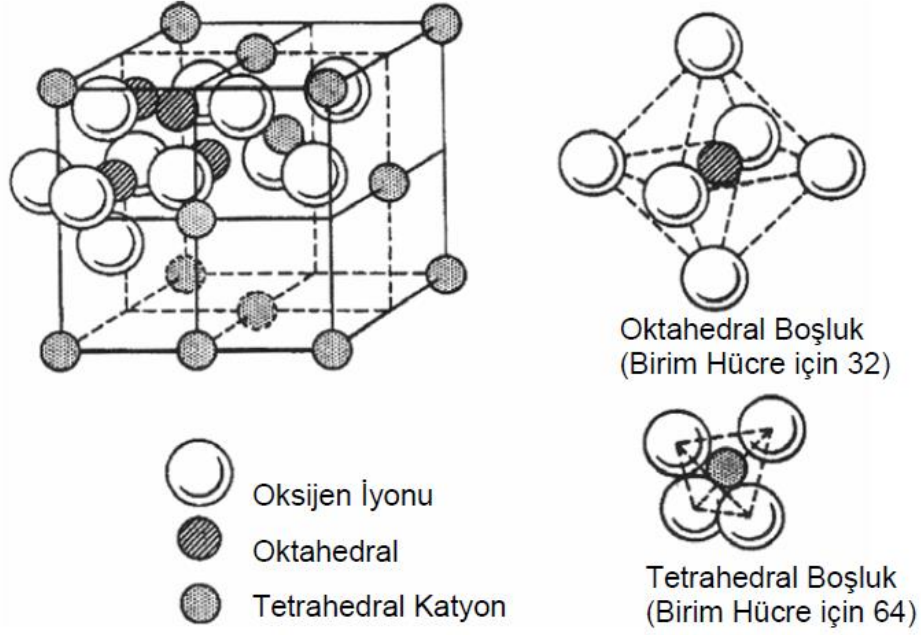
Seramik pigmentlerin yüksek sıcaklık ve korozif ortamlara dayanabilme özelliğı kristal yapılarına kuvvetle bağılıdır. Seramiklerin renklendirilmesinde kullanılan pigmentler genellikle yüksek termal ve kimyasal kararlılık gösterebilen spinel, zirkon, korund ve rutin kristal yapılarından oluşmaktadır (Eppler 2000).

Baryum içerikli pigmentler genellikle spinel yapıda olduğu için spinel yapı detaylı olarak bahsedilmiştir.

3.1.2.1. Spinel yapı (AB_2O_4)

Spinel yapı pigmentler içerisinde en fazla kullanıma sahip olan yapıdır. Magnezyum alüminat gibi AB_2O_4 genel formülüne sahiptir. $MgAl_2O_4$ spinel yapısında, oksijen iyonları sıkı paket kübik yapıda yüzey merkezli yerleşmiştir. Bu yapıda MgO_4 tetrahedralleri çok hafif bir şekilde bükülmüş AlO_6 oktahedralleri ile köşeleri paylaşmışlardır (Eppler ve Eppler, 2000).

Bu yapıdaki her bir alt hücre, 4 atom, 4 oktahedral boşluk ve 8 tetrahedral boşluktan oluşur. Toplamda 32 oktahedral, 64 tetrahedral boşluk yer almaktadır (Şekil 3.2) (Kingery ve ark. 1976).



Şekil 3.2. Spinel yapı (Kingery ve ark. 1976)

Birim hücre 32 anyona sahiptir. Her bir oksijen iyonu 4 katyonla (3 alüminyum ve 1 magnezyum) çevrilmiştir (Eppler ve Eppler, 2000).

İki şekilde spinel yapı oluşur. Normal spinel de A^{+2} iyonları tetrahedral tarafta, B^{+3} iyonları oktahedral taraftadır ($ZnFe_2O_4$, $CdFe_2O_4$, $MgAl_2O_4$, $FeAl_2O_4$, $CoAl_2O_4$, $NiAl_2O_4$ ve $ZnAl_2O_4$ gibi). Ters spinel yapıda ise A^{+2} ve B^{+3} iyonlarının yarısı oktahedral tarafta, B^{+3} iyonlarının diğer yarısı tetrahedral taraftadır, $B(AB)O_4$ gibi. Bunların en yaygın görüleni $FeMgFeO_4$, $FeTiFeO_4$, Fe_3O_4 , $ZnSnZnO_4$, $FeNiFeO_4$ ve manyetik özellik gösteren diğer ferritlerdir (Kingery ve ark. 1976).

3.2. Baryum İçeren Pigmentler

İnce tozlar olarak üretilen ve pazarlanan inorganik pigmentler, sırlar ve seramik bünyeleri de kapsayan çoğu malzemenin renklendirilmesi için kullanılan birçok dekoratif ve koruyucu kaplamanın ayrılmaz parçası olmuştur. Seramik pigmentler, aslında yüksek sıcaklıkta kullanabilmek için yüksek ısı kararlılığına ve kimyasal dirence sahip beyaz veya renkli malzemelerdir (Kar ve ark. 2007).

Baryum içeren pigmentler arasında ticari olarak yaygın kullanılan beyaz litofon pigmentleri ve krom içerikli yeşil pigmentler yer almaktadır.

3.2.1. Beyaz renkli pigment (litofon-BaSO₄.ZnS)

Litofon, 1850 yılında ilk olarak Fransa'da geliştirilen ve patenti alınan çinko sülfite (ZnS) dayalı beyaz pigmentdir. Bu beyaz pigment TiO₂'nin gelişmesiyle önem kaybetse de ucuz oluşu nedeniyle hâla kullanılmaktadır (Baxbaum 1998).

Litofonun teorik bileşimi yaklaşık % 29.4 ZnS ve %70.6 BaSO₄'dan oluşmaktadır (Baxbaum 1998). Barit önce kömür ile indirgenerek baryum sülfid elde edilir (Ayan 1979). Eşit mol oranında baryum sülfid ve çinko sülfat çözeltilerinin karıştırılmasıyla eş zamanlı olarak çöktürülen suda çözünmeyen baryum sülfat ve çinko sülfid karışımından litofon oluşur (Eşitlik 3.1) (O'Brien 1915).



Çöktürülen baryum sülfat-çinko sülfid karışımı filtreden süzülür, yıkanır ve 100°C'de kurutulur. Tüp fırında yaklaşık yarım saat 700°C'de ısıtılır (O'Brien 1915).

Litofon çoğunlukla boya sanayiinde, tekstil, yer muşambası ve özellikle kâğıt beyazlatma endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Ayan 1979; Baxbaum 1998).

3.2.2. Yeşil renkli pigment (BaCr₂O₄)

Seramik ve plastik endüstrisinde spinel yapıda pigmentler yüksek termal ve kimyasal dayanımından dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. Yeşil renkli spinel yapıdaki pigmentler, yeşil rengi veren krom iyonu ile birlikte demir oksit, alüminyum oksit, çinko oksit gibi değişik metal oksitlerin yüksek sıcaklıkta kalsinasyonu ile üretilmektedir (Eppler 2005). BaCr₂O₄ yeşil pigmenti de bu grupta yer almaktadır.

BaCr₂O₄ yarı kararlı malzeme olduğuna inanılmaktadır ve bu nedenle kalsinasyon sırasında BaCr₂O₄'ın termal kararlığı dikkate alınmalıdır (Liang ve ark. 2012) .

3.2.3. Kahverengi pigment (BaFe₂O₄)

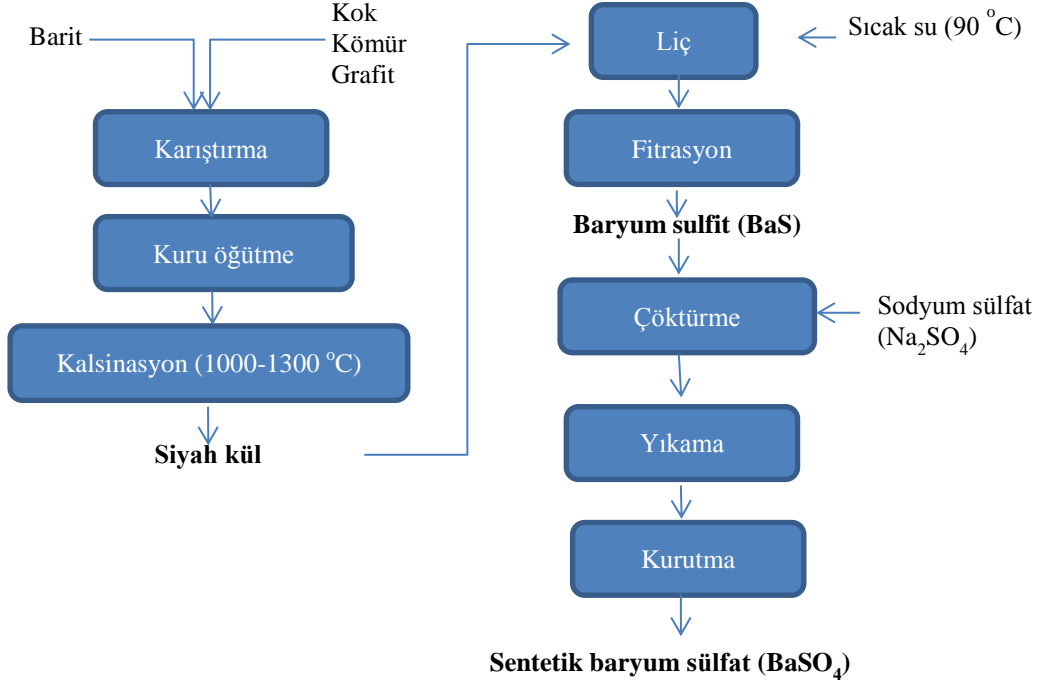
BaFe₂O₄, çeşitli kahverengi renk ve tonları oluşturan ve farklı katyonların yerleşme yeteneğinden dolayı spinel grupta (AB₂O₄) yer alan bir pigmentdir (Candeia ve ark. 2006). Bu tür pigmentlerin, spinel yapısı ile seramik pigment, manyetik cihazlar, yarı iletkenler ve refrakter malzeme olarak kullanılabilirliği son on yıldır araştırılmaktadır. Yüksek sıcaklık işlemi hemen hemen her zaman inorganik pigmentlerin üretiminde kullanılmaktadır. Bu yöntem katı hal reaksiyonuna dayanmaktadır. Oksitler, hidroksitler ve diğer inorganik bileşikler genellikle hammadde olarak kullanılmaktadır. Seramik endüstrisinde demir, çinko ve krom oksitler pek çok kahverengi/ bej pigmentlerin temelini oluşturmaktadır (Naghizadeh ve ark. 2013). Spinel grup da yer alan baryum monoferrit (BaFe₂O₄) kahverengi pigment olarak kullanılmaktadır (Candeia ve ark. 2006).

3.3. Amaç

Türkiye’de çıkartılan barit cevheri genellikle ocak başında kaba bir ayıklamaya tabi tutularak iç ve dış piyasaya sondaj çamuru ve dolgu malzemesi olarak verilmektedir. Ülke zenginliğimizin daha etkin verimli kullanması, dünya pazarına yüksek katma değerli ürünlerle açılabilmesi için sahip olunan barit kaynakların katma değeri daha yüksek olan kimyasal ürünlere dönüştürülmesi konusunda detaylı bilimsel çalışmaların yapılması gerektiği açıktır. Baryum içerikli pigmentlerinin baritten yola çıkılarak üretilmesi konusunda bilginiz dahilinde daha önce yapılan çalışma bulunmamaktadır. Bu kapsamda, çalışmamızda Türkiye’de çıkartılan barit cevherinin sentetik BaSO₄’a dönüştürülmesi ve beyaz, kahverengi ve yeşil renkli inorganik pigment üretiminde değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Üretilen pigmentlerin şeffaf tek pişirim sırasında renk performansları incelenerek seramik endüstrisinde kullanılabilirliği araştırılmıştır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışma, i) barit cevherinin indirgenmesi ve sentetik BaSO₄ üretimi ve ii) pigment üretimi olmak üzere iki aşamadan oluşmaktadır. Barit cevherinin indirgenmesi ve sentetik BaSO₄ üretimi aşamaları Şekil 4.1'de akış şeması ile gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Black-ash metoduyla barit hammaddesinden sentetik BaSO₄ üretimi akış şeması

4.1. Kullanılan Hammaddeler

Bu çalışmada barit hammaddesi olarak farklı iki firma tarafından temin edilen barit hammaddeleri kullanılmıştır. Barit hammaddesi black-ash metoduyla kömür, kok veya grafit ile birlikte yüksek sıcaklıkta indirgenmiştir. Baryum sülfat çöktürülmesinde Na₂SO₄ (Fluka), beyaz renkli pigment üretiminde ZnSO₄ (Ekmekçioğulları), yeşil renkli pigment üretiminde Cr₂O₃ (Merck) ve kahverengi pigment üretiminde Fe₂O₃ (Aldrich) kullanılmıştır.

Pigmentlerin renk özelliklerini belirlemek amacıyla farklı pişme sıcaklığına sahip olan Yurtbay Seramik A.Ş. ve Sanat Toprak A.Ş. tarafından temin edilen şeffaf sırlar kullanılmıştır. Yurtbay Seramik A.Ş. tarafından temin edilen şeffaf sır % 5-10 frit, % 30-35 K-feldspat, % 5-10 çinko oksit, % 12-15 vollastonite, % 3-5 magnezit, % 10-12 kaolen, % 12-15 korundum, % 5-8 kuvars, % 0.34 CMC ve %

0,25 STPP içermektedir. Sanat Toprak A.Ş. tarafından temin edilen şeffaf sır ise % 17-23 Na-feldispat, % 8-12 kalsit, % 8-11 kaolen, % 1-5 alümina, % 20-25 frit, % 5-10 dolomit içermektedir.

4.2. Kullanılan Cihazlar

Baritin ısı karşısındaki davranışlarını belirlemek için simultene termal analiz (DTA-TG) cihazı (NETZSCH Luxx STA 409 PG) kullanılmıştır. Numuneler alümina kroze içerisinde 10°C/dk ısıtma hızı ile 1400°C'ye kadar ısıtılmıştır. Baritin tane boyut analizi Malvern Zetasizer NanoZs 3600 cihazı ile yapılmıştır.

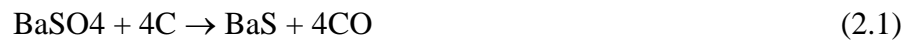
Barit, BaS, BaSO₄ ve pigmentlerin faz analizleri x-ışınları difraktometresi (XRD; Rigaku, Rint 2200) ile incelenmiştir. İnceleme 2°/dk ile 20°-80° arasında gerçekleştirilmiştir. Hammadde ve sentezlenen pigmentlerin kimyasal analizi x-ışınları floresans spektrometresi (XRF; Rigaku RZS Primus) ile yapılmıştır. Ayrıca sıvı BaS liç çözeltisinin kimyasal kompozisyonu ICP-OES (indüktif eşleşmeli plazma optik emisyon spektrometresi; Perkin-Elmer DV 4300) cihazı ile belirlenmiştir.

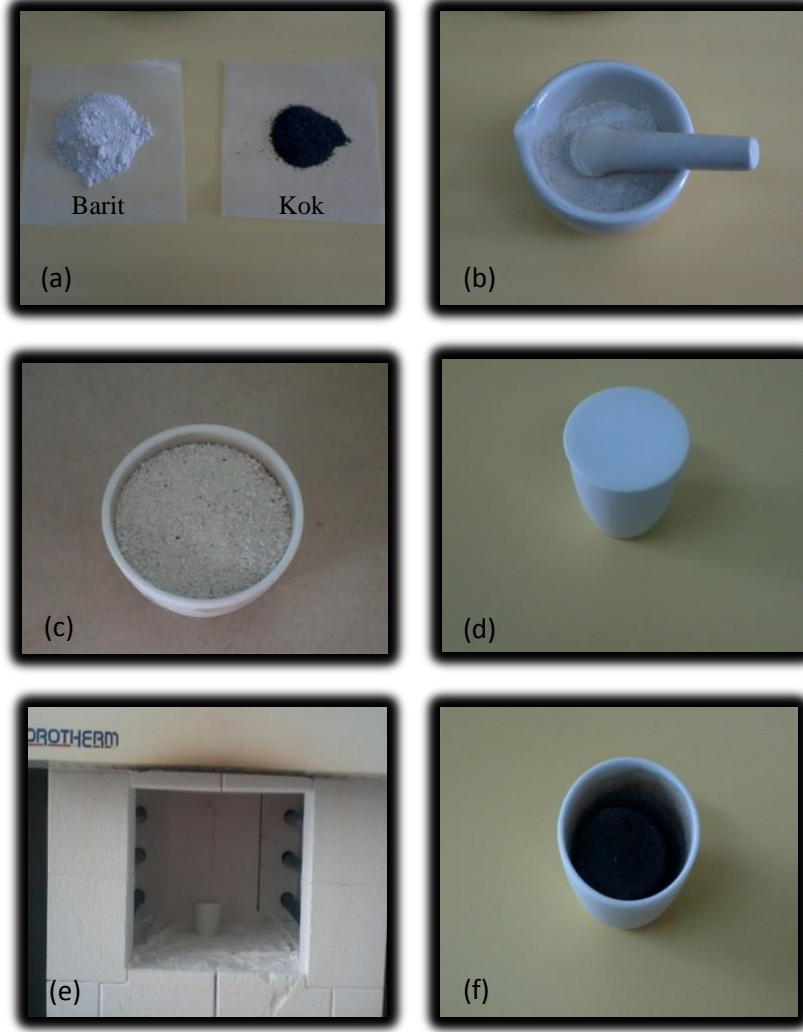
Hammadde ve sentezlenen pigmentlerin morfolojik özelliklerinin incelenmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM; EVO-50 VP) kullanılmıştır.

Sentezlenen pigmentlerin renk ölçümlerinde spektrofotometre cihazı (Minolta CM 3600d) kullanılarak reflektans eğrileri çıkarılmış ve elde edilen sonuçlar L*a*b* parametreleri olarak ifade edilmiştir.

4.3. Barit İndirgeme

Barit hammaddesi, eşitlik 2.1'de görülen reaksiyon gereğince stokiometrik oranda grafit, kok veya kömür ile karıştırılarak porselen havanda kuru olarak öğütülmüştür ve 1000°C-1300°C aralığında ve farklı sürelerde (2-5 saat) 5°C/dk ısıtma hızı uygulanarak Proterm tipi fırında kapalı ortamda kalsine edilerek BaS'e indirgenmiştir. Şekil 4.2'de barit hammaddesinin kok ile yüksek sıcaklıkta BaS'e indirgeme aşamaları gösterilmiştir.





Şekil 4.2. Barit hammaddesinin kok ile yüksek sıcaklıkta BaS'e indirgeme aşamaları; **(a, b)** barit hammaddesinin kok ile porselen havanda kuru öğütülmesi, **(c)** Karışımın krozeeye boşaltılması, **(d)** kapalı ortamda kalsine edilebilmesi için üzerinin kapatılması, **(e)** kalsinasyon için krozenin fırına yerleştirilmesi ve **(f)** kalsinasyon sonrası elde edilen siyah kül (BaS)

4.3.1. İndirgeme sıcaklığının belirlenmesi

Barit indirgemedede kalsine sıcaklığını belirlemek için barit ve grafit karışımı 1000°C, 1100°C, 1200°C ve 1300°C'de 2.5 saat boyunca kalsine edilmiştir. Titrasyon deneyi ile farklı sıcaklıklar da kalsine sonucu elde edilen BaS'in dönüşüm miktarı kontrol edilmiştir. BaS tozları 0,2 gr tartılarak 50 ml saf suda 80°C'de karıştırılmıştır. Erlen içindeki çözeltilere 3 damla metil oranj damlatılmıştır. Erlen titre edilirken önceden hazırlanmış olan 0,1N HCl asit büretten açık pembe renk elde edilinceye kadar yavaş yavaş ilave edilmiştir

(Murthy ve Reddy 2012). Renk dönüşümü sabitlendiği zaman hacmi belirlenerek dönüşüm yüzdesi hesaplanmıştır.

Ayrıca, optimum kalsinasyon sıcaklığını belirlemek için BaS liçinin dönüşüm yüzdesi gravimetrik yöntem ile kontrol edilmiştir. Tartılan numuneler 50 ml saf su ile manyetik karıştırıcıda 80°C de karıştırılmış ve filtreden süzülmüştür. Filtre üzerinde kalan bakiye tartılıp dönüşüm hesaplanmıştır.

4.3.2. İndirgeme süresinin belirlenmesi

İndirme süresini belirlemek için barit ve grafit karışımı 1100°C’de 2, 2.5, 3.5 ve 5 saat olmak üzere farklı sürelerde kalsine edilmiştir. Ardından BaS liç işleminin dönüşüm yüzdesi kontrol edilmiştir. Tartılan numuneler 50 ml saf su ile manyetik karıştırıcıda 80°C de 30 dakika karıştırılmış ve filtreden süzülmüştür. Filtre üzerinde kalan bakiye tartılıp dönüşüm hesaplanmıştır.

4.3.3. Karbon kaynağının belirlenmesi

Barit hammaddesi grafit, kok ve kömür ile 1100°C de 2.5 saat kalsine edilerek indirgenmiştir. Karbon kaynağını belirlemek için tartılan numuneler 50 ml saf su ile manyetik karıştırıcıda 80°C de 30 dakika karıştırılarak filtreden süzülmüştür. Filtre üzerinde kalan bakiye tartılıp dönüşüm hesaplanmıştır.

4.4. BaS’in Liç Edilmesi

Liç işleminde süre, sıcaklık ve çözücü miktarını belirlemek üzere siyah kül kuru olarak tartılmıştır. Liç işlemi uygulandıktan sonra filtre üzerinde kalan bakiye etüvde 100°C’de kurutulduktan sonra tartılmış ve aşağıda verilen formül gereğince yüzde dönüşümleri hesaplanmıştır.

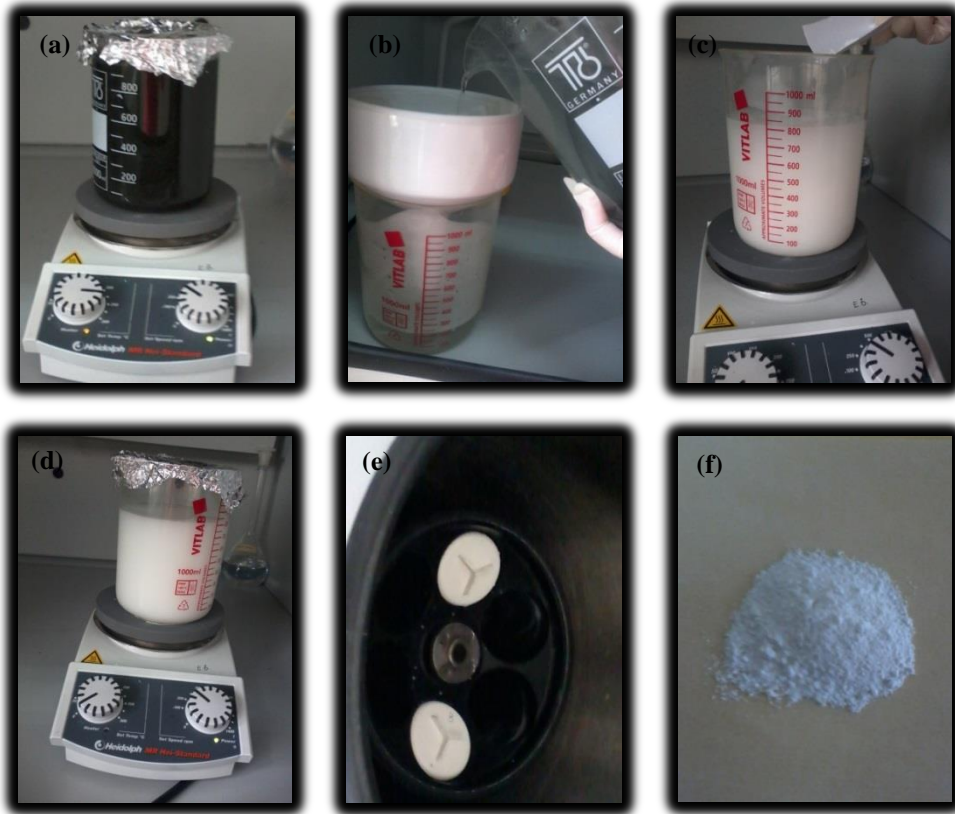
$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{\text{İlk bakiye} - \text{Son bakiye}}{\text{İlk bakiye}} \times 100$$

BaS tozları 90°C de 150 ml saf su ile 30, 45, 60 dakika liç edilerek optimum liç süresi belirlenmiştir. İkinci aşama olarak da sıcaklık değiştirilerek tozlar 150 ml saf suda 30 dakika boyunca 70, 80 ve 90°C de liç edilerek optimum liç sıcaklığı belirlenmiştir. Son olarak optimum çözücü miktarını belirlemek üzere

tozlar 90°C de 30 dakika 10, 50, 100, 150 ve 200 ml saf su içerisinde liç edilmiştir.

4.5. Çöktürme Yöntemi ile BaSO₄ Üretimi

Siyah kül tartılarak saf su ile 90°C’de 30 dakika manyetik karıştırıcı da liç edilmiştir. BaS içeren çözelti filtre kağıdından geçirilerek süzölmüştür. Manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılan çözeltiliye 1:1 oranında Na₂SO₄ ilave edilmiştir. Karıştırıcıda 5 dakika karıştırıldıktan sonra santrifüjde yıkanmıştır. Etüvde sabit sıcaklıkta kurutulduktan sonra havanda öğütölmüştür. Şekil 4.3’de deneysel çalışmalara ait fotoğraflar sunulmuştur.

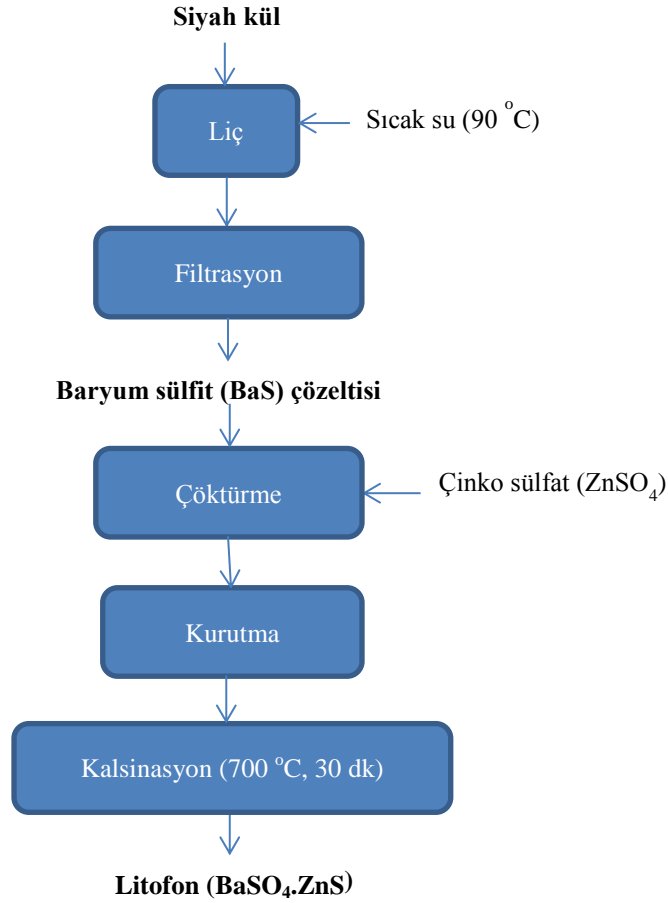


Şekil 4.3. BaSO₄ üretimi; (a, b) BaS liçi ve filtreleme işlemi, (c, d) Na₂SO₄ ilavesi ile BaSO₄ çöktürme işlemi, (e) santrifüjde yıkama işlemi, (f) etüvde kurutulduktan sonra havanda öğütölmüş BaSO₄

4.6. Pigment Üretimi

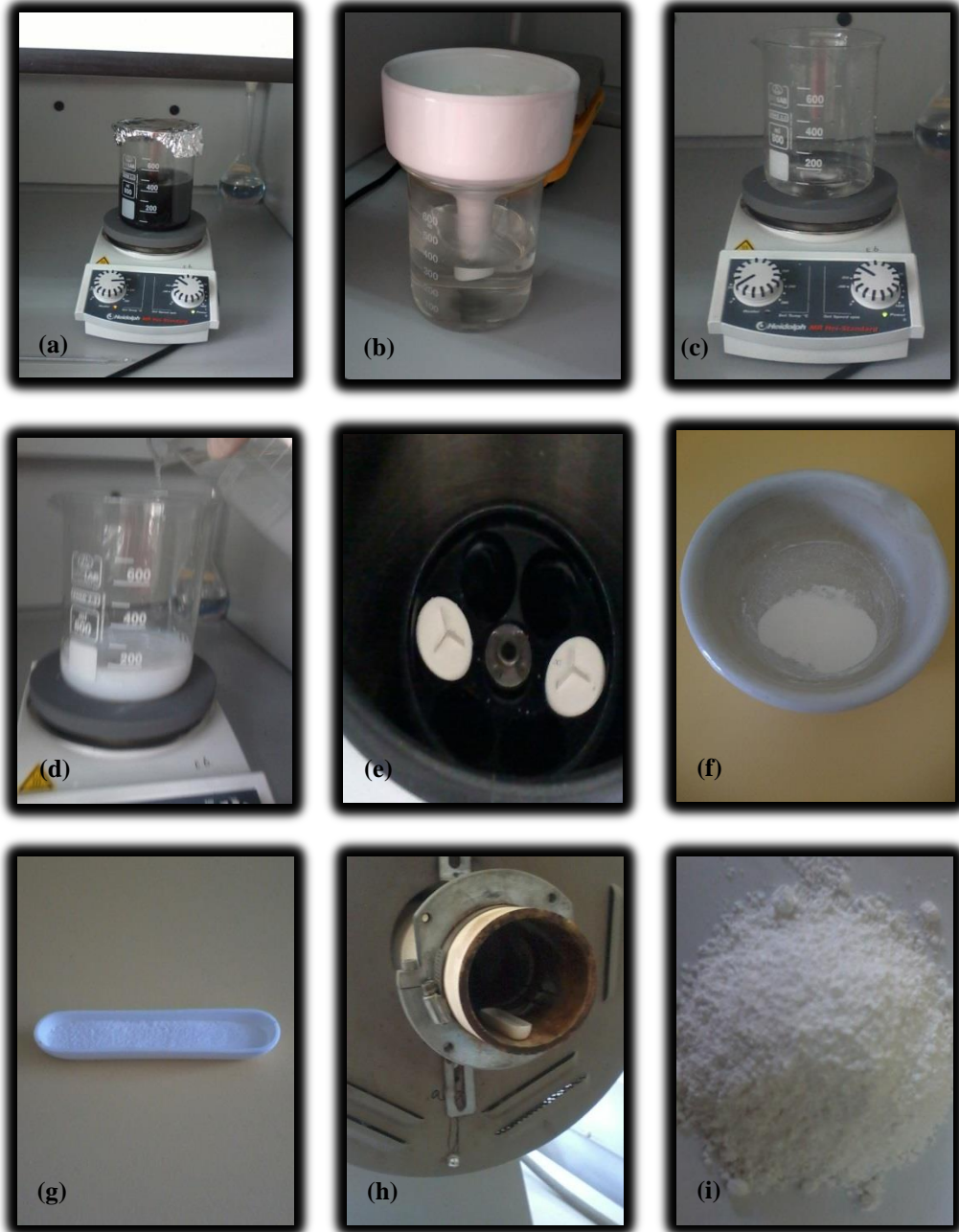
4.6.1. Beyaz renkli pigment (Litofon - BaSO₄.ZnS) üretimi

Baritin indirgenmesi ile elde edilen siyah küle saf su ile 30 dakika 90°C’de çeker ocak içerisinde liç işlemi uygulanmıştır. Daha sonra BaS içeren çözelti fitreden süzülerek soğutulmuştur. Eşitlik 3.1’deki reaksiyona göre ağırlıkça yüzdesi hesaplanan ZnSO₄, 1gr/10ml oranında saf su ile manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözdürülmüştür. ZnSO₄, tamamen çözüldükten sonra içerisine soğuyan BaS çözeltisi yavaş yavaş ilave edilmiştir. Daha sonra karışım santrifüjde çöktürülmüştür. Etüvde 100°C sıcaklıkta kurutulduktan sonra havanda öğütülmüştür. Tozlar, tüplü fırında Ar ortamında 700°C’de 5°C/dk hız ile kalsine edilmiştir. Şekil 4.6’da litofon üretim akış şeması verilmiştir.



Şekil 4.6. Litofon üretim akış şeması

Beyaz renli (litofon-BaSO₄.ZnS) üretimi ile ilgili deneysel çalışmalara ait fotoğraflar Şekil 4.7’de sunulmuştur.



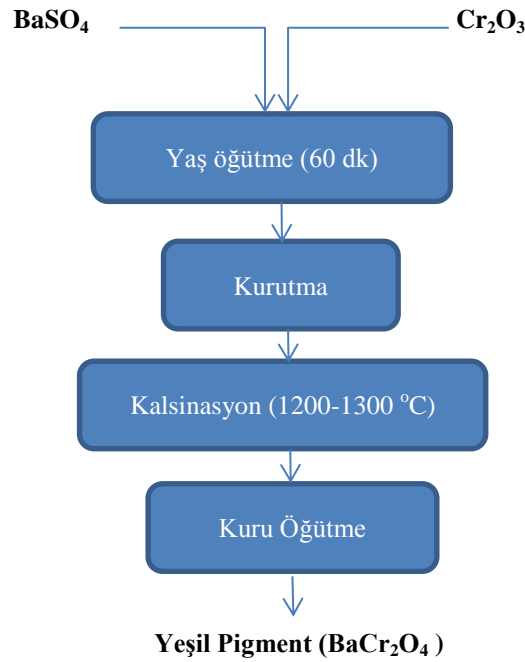
Şekil 4.7. Litofon üretimi; (a, b) siyah külün liç edilmesi ve filtreleme işlemi, (c) çinko sülfatın saf su ile çözdürülmesi, (d) BaS çözeltisinin ZnSO₄ çözeltisine ilave edilmesi, (e) santrifüjde katı çökeleğin ayrılması, (f, g) etüvde kurutulan tozların havanda öğütülmesi ve krozeye boşaltılması, (h) krozenin kalsine işlemi için fırına yerleştirilmesi, (i) kalsine edilen litofon.

Üretilen pigment, seramik sırlarda renk özelliğini incelemek üzere ağırlıkça % 5 oranında Yurtbay Seramik A.Ş. tarafından ve Sanat Toprak A.Ş. tarafından

sağlanan sırlara eklenmiştir. Bu karışımlar bilyeli değirmende 30 dakika homojen olarak karıştırılmıştır. Duvar karosuna uygulanan sırlar pişme özelliklerine göre 1120 ve 1200°C sıcaklıklarda 5°C/dk ısıtma hızı ile fırında pişirilmiştir.

4.6.2. Yeşil renkli pigment (BaCr_2O_4) üretimi

Stokiyometrik oranda BaSO_4 ve Cr_2O_3 aksenel değirmende (pulverisette 6 Fritsch, Almanya) 60 dakika 150 rpm dönme hızı ile öğütülmüştür. 100 gr'lık toz karışımı için 200 gr saf su ve 200 gr bilye kullanılmıştır. Öğütme sonrası 100°C'de etüvde kurutulan tozlar katılaştığı için havan içerisinde elle öğütülmüştür. Elde edilen tozlar alümina kroze içerisinde 1200, 1250, 1300 ve 1350°C'de olmak üzere farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiştir. Şekil 4.8'de yeşil renkli pigment üretim akış şeması verilmiştir.



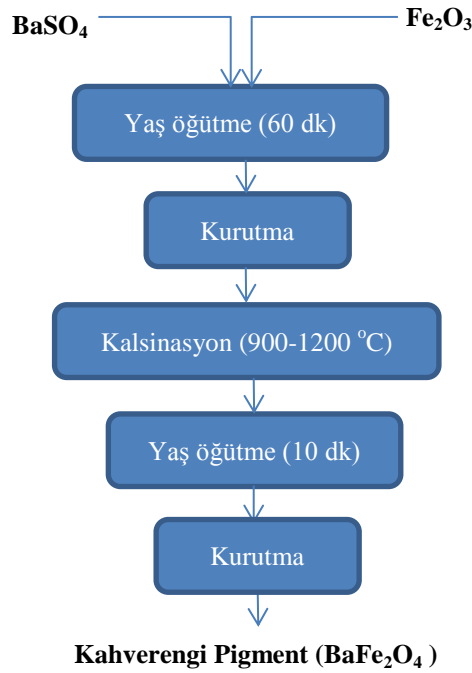
Şekil 4.8. BaCr_2O_4 üretim akım şeması

Yeşil renkli pigmentlerin sır ile uyumunu incelemek için Sanat Toprak A.Ş. tarafından temin edilen şeffaf sır kullanılmıştır. Ağırlıkça %5 oranında pigment sır içerisine ilave edilmiş ve bilyeli değirmende 30 dakika öğütülmüştür. Sır, Yurtbay Seramik A.Ş. tarafından temin edilen engoplu duvar karosuna uygulanmış ve 1200°C sıcaklıkta 5°C/dk hız ile 2 saat fırında (Protherm)

pişirilmiştir. Daha sonra üretilen pigmentlerin renk özellikleri ve sır ile olan uyumu incelenmiştir.

4.6.3. Kahverengi pigment ($BaFe_2O_4$) üretimi

Stokiyometrik oranda $BaSO_4$ ve Fe_2O_3 , 60 dakika ve 150 rpm dönme hızı ile aksel değirmende (pulverisette 6 Fritsch, Almanya) öğütülmüştür. 100 gr'lık toz karışımı için 200 gr saf su ve 200 gr bilya kullanılmıştır. Öğütme sonrası $100^\circ C$ 'de etüvde kurutulan tozlar havan içerisinde elle öğütülmüştür. Elde edilen tozlar alümina kroze içerisinde $900, 1000, 1100$ ve $1200^\circ C$ 'de olmak üzere farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiştir. Elde edilen pigmentler aksel değirmende 10 dakika öğütülmüştür. Kahverengi pigment üretim akış şeması Şekil 4.9'da vermiştir.



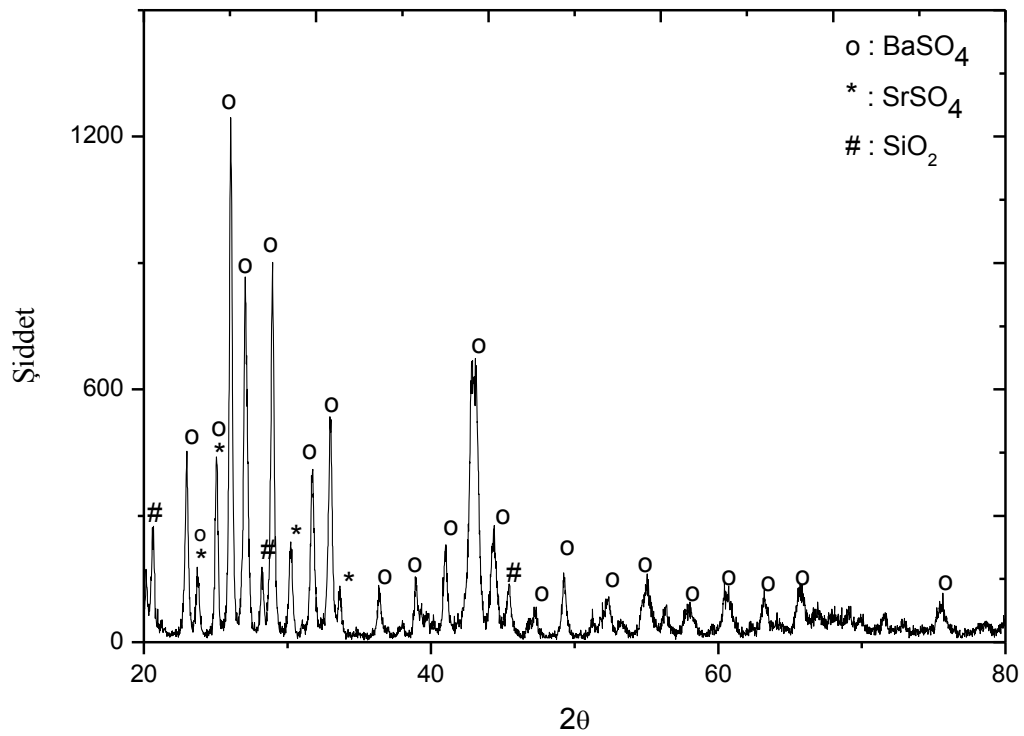
Şekil 4.9. $BaFe_2O_4$ üretim akım şeması

Uygulama için hem Yurtbay Seramik A.Ş. tarafından hem de Sanat Toprak A.Ş. tarafından sağlanan sırlar kullanılmıştır. Ağırlıkça %5 oranında pigment sır ile 30 dakika bilyeli değirmende karıştırılmıştır. Duvar karosuna uygulandıktan sonra kullanılan sır özelliğine göre $1120^\circ C$ ve $1200^\circ C$ sıcaklık olmak üzere $5^\circ C/dk$ hız ile 2 saat fırında (Protherm) pişirilmiştir. Daha sonra üretilen tozların renk özellikleri ve sır ile olan uyumu incelenmiştir.

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

5.1. Baritin Karakterizasyonu

Başlangıç hammaddesi olarak 1. firma tarafından sağlanan barit hammaddesi kullanılmıştır. Bu hammaddenin içerdiği fazlar XRD ile analiz edilmiş ve elde edilen patern Şekil 5.1’de sunulmuştur. Barit hammaddesinde $BaSO_4$, $SrSO_4$ ve SiO_2 fazları mevcuttur.



Şekil 5.1. Barit hammaddesinin XRD paterni (Referans Paternler; o: 00-024-1035; *: 00-005-0593; #: 045-0131)

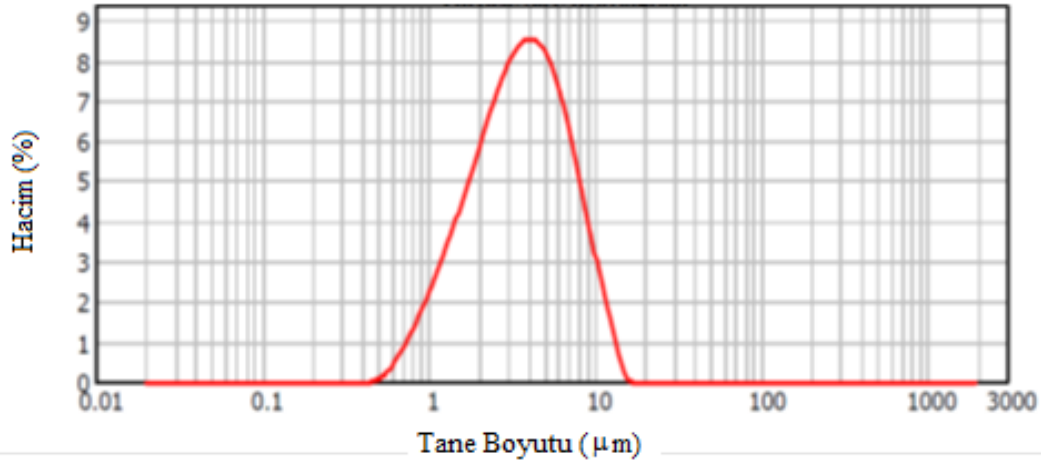
Barit hammaddesinin kimyasal kompozisyonunu belirlemek üzere kimyasal analizi X-ışınları floresans spektrometresi (XRF; Rigaku RZS Primus) ile yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 1’e göre kullanılan barit hammaddesinin Ba oranı % 58,55, SO_3 oranı % 34,24 ve BaO oranı % 46,01 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 5.1. Baritin kimyasal analiz sonuçları

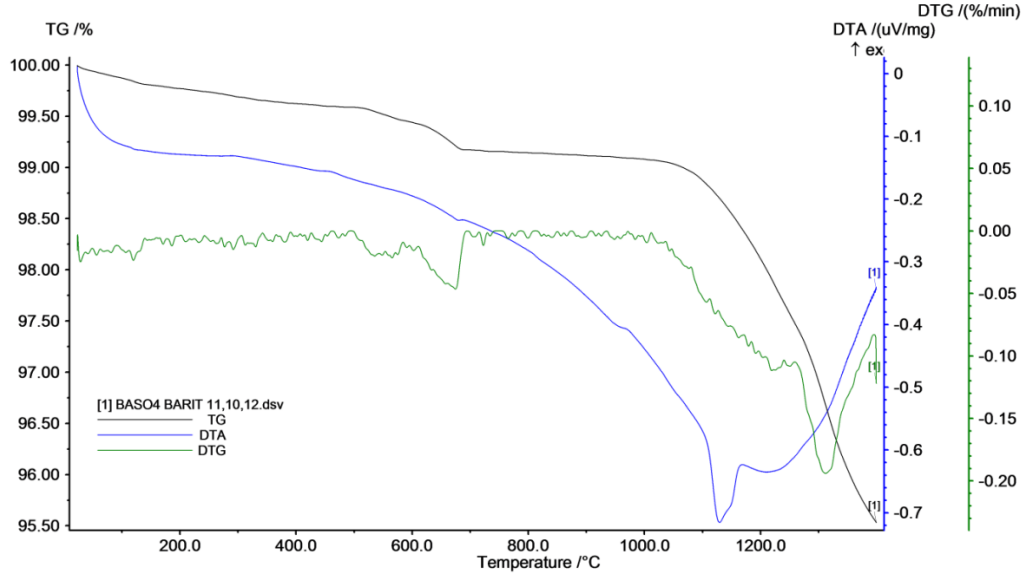
Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe	Sr	Ba
0.28	0.10	0.28	1.07	18.72	0.08	0.53	0.37	19.11	58.55
Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	SrO	BaO
0.32	0.13	0.41	1.77	34.24	0.07	0.53	0.36	15.24	46.01

Şekil 5.2’de barit hammaddesinin tane boyut dağılım grafiği verilmiştir. Barit hammaddesinin ortalama tane boyutu (d_{50}) 3.65 μm olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.2. Baritin tane boyut dağılım grafiği

Barit hammaddesinin sıcaklığa bağlı davranışını belirlemek üzere termal analiz çalışması yapılmıştır. Şekil 5.3’de TG, DTA eğrisinin yanı sıra kütle kaybının meydana geldiği sıcaklıkları tespit edebilmek amacıyla TG eğrisinin türevi alınarak elde edilen DTG eğrisi de sunulmuştur. 120°C’de görülen ilk küçük pik, fiziksel su kaybını göstermektedir. 530°C ve 650°C’de DTG eğrilerinde görülen küçük pikler ise barit cevherinin içerisinde XRD yöntemiyle tespit edilmemiş olmasına rağmen sırasıyla kil minerallerinin ve karbonatlı bileşiklerin olabileceğini göstermektedir. 1000°C’nin üzerinde ise sülfatların bozunmasıyla kütle kaybı meydana gelmektedir.



Şekil 5.3. Baritin TG-DTA grafiği

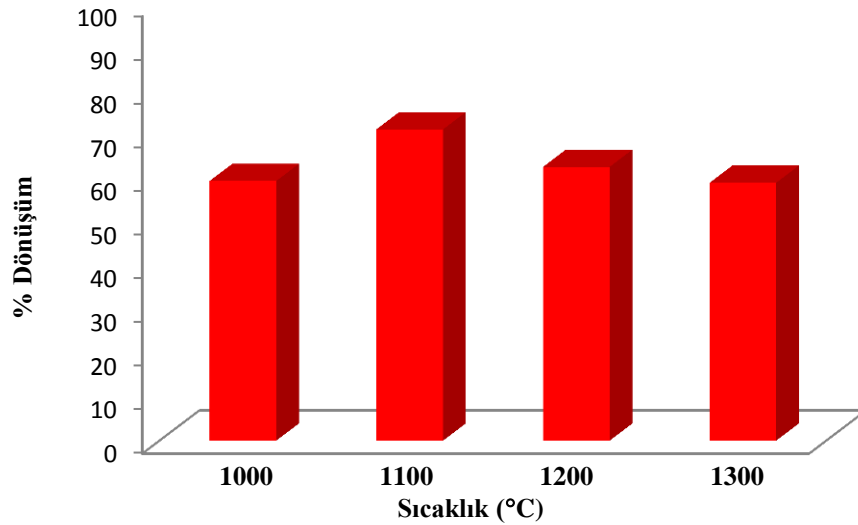
5.2. Barit İndirgeme Parametrelerinin Belirlenmesi

Barit hammaddesi, black-ash metodu ile üç farklı karbon kaynağı kullanılarak farklı sıcaklık ve sürelerde indirgenmiştir. Baritin karbon ile indirgenmesi sonucu elde edilen siyah renkli kül, suda çözünebilen BaS'in yanı sıra karbon ve diğer çözünmeyen bileşenleri de içermektedir. Baritin BaS'e dönüşüm oranını belirlemek üzere literatürde yer alan titrasyon metodu kullanılmıştır (Murthy and Reddy 2012). Tartımı alınmış olan siyah renkli kül 90°C'deki sıcak suda 30 dk çözüldükten sonra, metil oranj indikatörü varlığında 0.1N HCl çözeltisi ile titre edilmiştir. Renksiz çözelti dönüm noktasında açık pembe renge döndüğünde titrasyon sonlandırılmış ve çözeltide bulunan BaS oranı hesaplanmıştır. Titrasyon sonuçlarına göre farklı karbon kaynağı, sıcaklık ve süreler için elde edilen dönüşüm verimleri Çizelge 5.2'de verilmiştir. Kok kömürüyle 1100°C'de 2.5 saat süreyle indirgenme prosesi sonucunda %94.78 oranında dönüşüm verimine ulaşılmıştır.

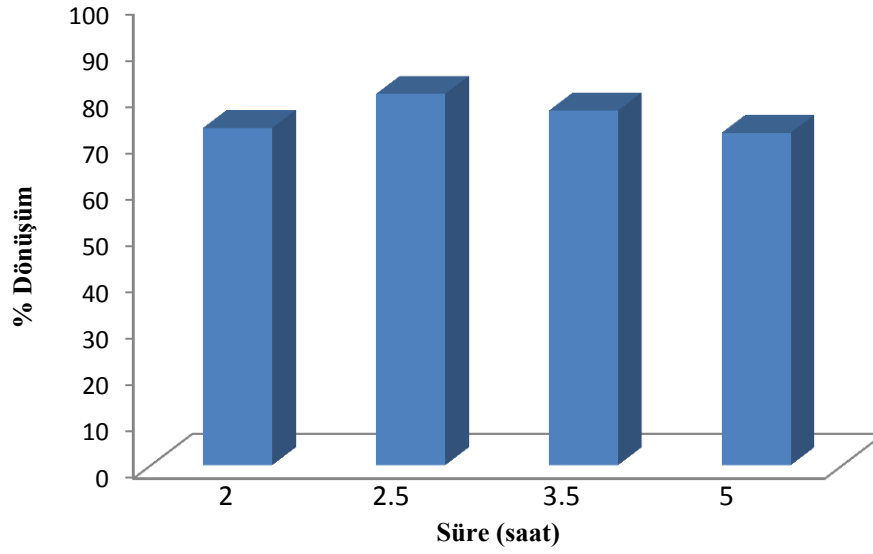
Çizelge 5.2. Farklı koşullarda indirgenen baritin BaS'e dönüşüm yüzdeleri

Numune	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Karbon Kaynağı	Dönüşüm Oranı (%)
1	1000	2.5	Grafit	78.37
2	1100	2.5	Grafit	89.30
3	1200	2.5	Grafit	80.20
4	1300	2.5	Grafit	69.26
5	1100	2	Grafit	65.61
6	1100	3.5	Grafit	58.33
7	1100	5	Grafit	56.50
8	1100	2.5	Kok	94.78
9	1100	2.5	Kömür	60.15

İndirgeme sıcaklığı, süresi ve karbon kaynağının belirlemek için yapılan deneysel çalışmaların sonuçları sırasıyla Şekil 5.4, Şekil 5.5 ve Şekil 5.6'da sunulmuştur. Şekil 5.4 göre dönüşüm yüzdesi 1100°C'ye kadar artmıştır ve sıcaklık arttıkça dönüşüm yüzdesi azalmaya başlamıştır. Aynı şekilde süre açısından bakıldığında 2.5 saate kadar dönüşüm yüzdesi artarken süre arttıkça azalmaya başlamıştır (Şekil 5.5).

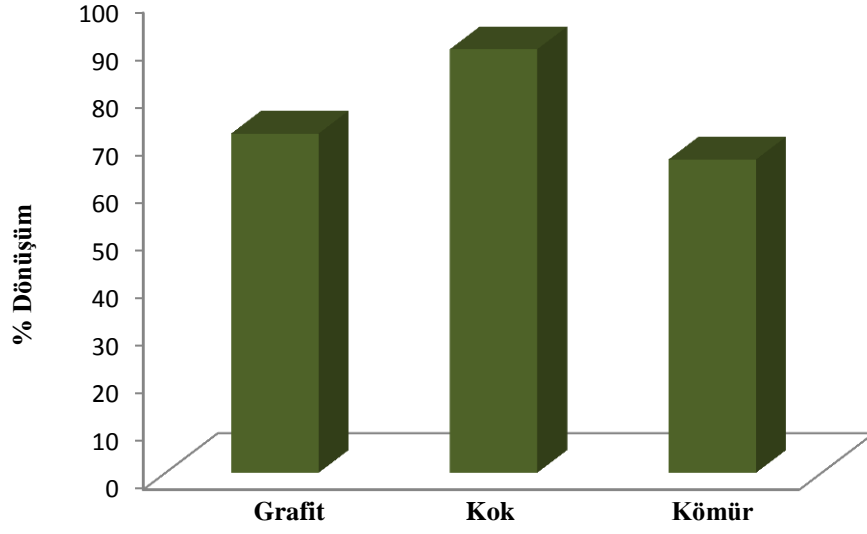


Şekil 5.4. Tepkime sıcaklığına göre % dönüşüm grafiği



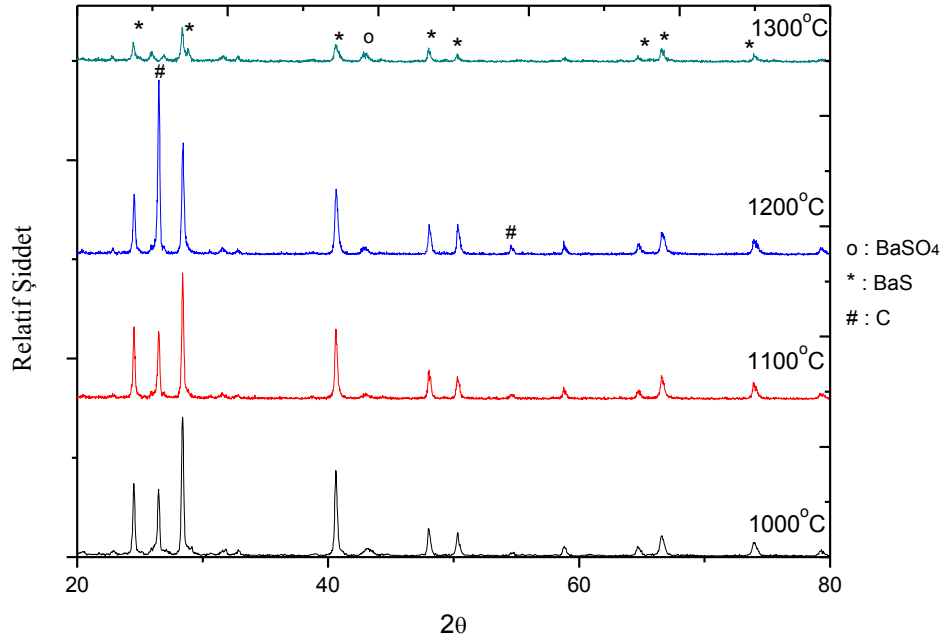
Şekil 5.5. Kalsine süresine göre % dönüşüm grafiği

Bafghi ve ark. yaptıkları çalışmaya göre, grafit % 89, kok % 86.5 ve kömürün % 87 karbon içermektedir. Barit indirgeme de bu karbon kaynakları indirgeme verimi açısından incelendiğinde en yüksek kömürün ve en düşük grafitin olduğu sonucu elde etmişlerdir. Ayrıca grafit 26.3 kcal/mol, kok 20.8kcal/mol ve kömür 15.6 kcal /mol aktivasyon enerjilerine sahip olduğu sonucuna varmışlardır. Yaptıkları bu çalışmaya göre, kömürün diğer karbon kaynaklarına göre daha iyi sonuçlara sahiptir (2011). Buna karşın bu çalışmada yapılan deneyler sonucu yüksek sıcaklıkta barit indirgeme işlemi için karbon kaynağının kok olduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 5.6). Böylece sonuçlara göre en yüksek dönüşüm verimi 1100°C tepkime sıcaklığı, 2.5 saat kalsine süresi ve kok karbon kaynağıyla elde edilmiştir.



Şekil 5.6. Karbon kaynağına göre % dönüşüm grafiği

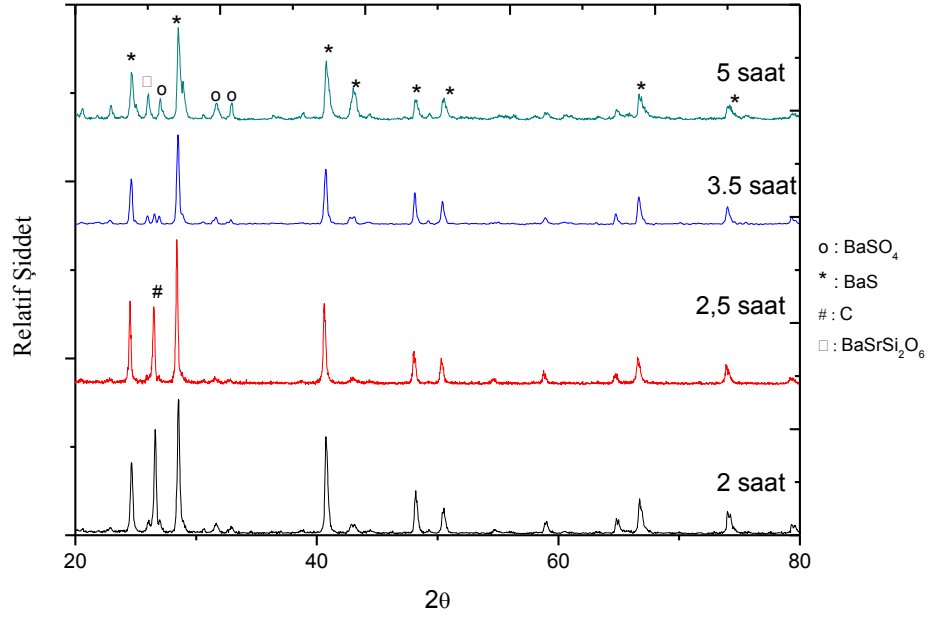
Barit hammaddesinin farklı sıcaklıklarda indirgenmesi sonucu elde edilen siyah küllerin içerdiği fazlar XRD ile analiz edilmiş ve sonuçları Şekil 5.7 verilmiştir. Şekil 5.7'e göre farklı sıcaklıklarda elde edilen siyah küllerin benzer fazlara sahip olduğu görülmüştür. Siyah kül, $BaSO_4$, BaS ve karbon içermektedir. $1300^{\circ}C$ 'de karbon fazı azalmıştır.



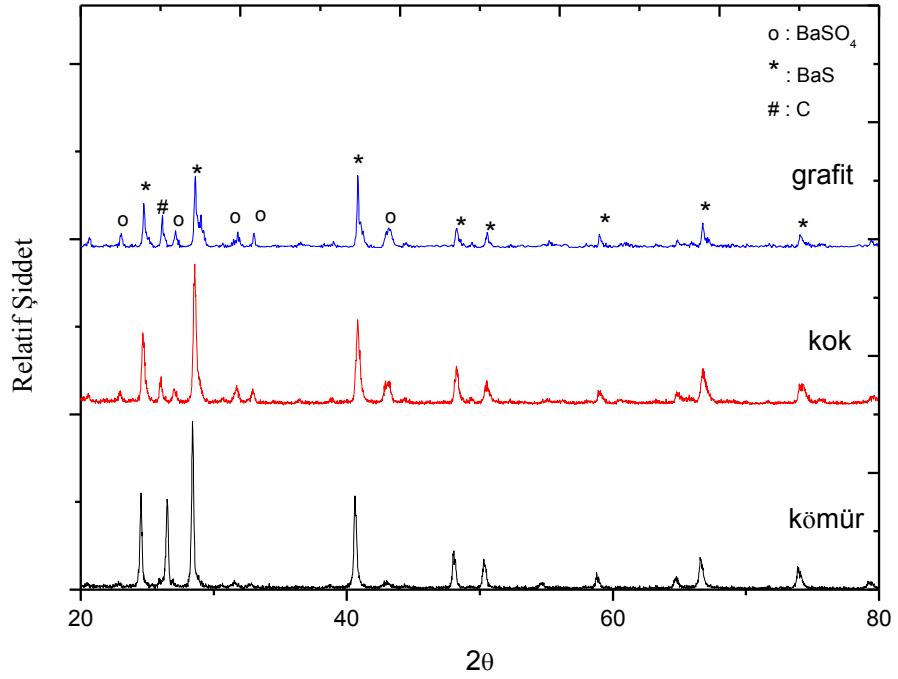
Şekil 5.7. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarda üretilen siyah külün XRD paterni (Referans Paternler;

*: 00-008-0454, o: 00-024-1035 , #: 00-026-1079)

Şekil 5.8’de barit hammaddesinin farklı sürelerde indirgenmesi sonucu elde edile siyah küllerin içerdiği fazların XRD analiz sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlara göre süre arttıkça karbon fazının azaldığı, buna karşın BaSrSi₂O₆ fazının oluştuğu görülmüştür. Bu nedenle 2,5 saat süreyle kalsinasyon yeterli olmaktadır. Farklı karbon kaynakları ile baritin indirgeme sonucu elde edilen siyah küllerin XRD analiz sonuçlarına göre BaS, BaSO₄ ve karbon fazları görülmüştür (Şekil5.9).



Şekil 5.8. Farklı kalsinasyon sürelerinde üretilen siyah külün XRD paterni (Referans Paternler; *: 00-008-0454, o: 00-024-1035 , #: 00-026-1079, □: 00-020-0143)



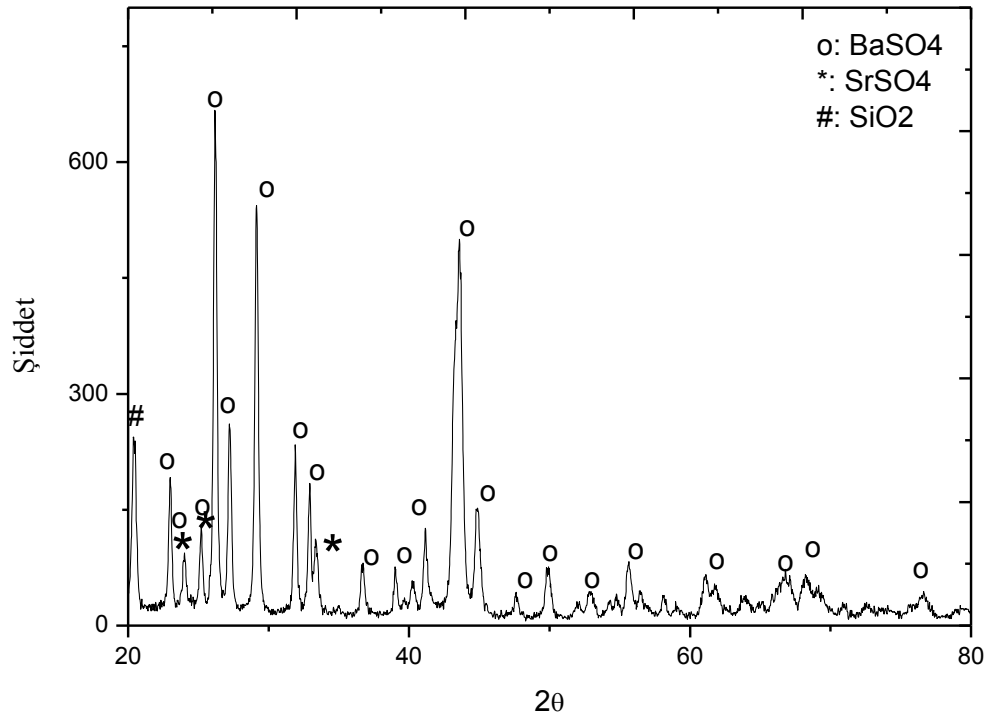
Şekil 5.9. Farklı karbon kaynaklarıyla üretilen siyah külün XRD paterni (Referans Paternler; *: 00-008-0454, o: 00-024-1035 , #: 00-026-1079)

1. firmadan temin edilen baritin indirgenmesi sonucu elde edilen BaS'in soda ash yöntemi ile çöktürülmesi ile üretilen sentetik BaSO₄ kimyasal analiz sonucu Çizelge 5.3'de görülmektedir. Çizelge 5.3'e göre, baritin yüksek sıcaklıkta indirgenmesine rağmen BaO oranının düşük ve SrO oranının ise yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.3. BaSO₄ kimyasal analizi

Na	Al	Si	S	K	Ca	Fe	Sr	Ba
0.36	0.05	0.02	19.99	0.02	0.13	0.06	18.57	60.81
Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	SrO	BaO
0.41	0.08	0.04	36.61	0.02	0.13	0.06	14.84	47.84

Ayrıca, Şekil 5.10'da sunulan BaSO₄'ün XRD analizinde, baritin içinde mevcut olan silika ve selestin fazlarının azalmadığı görülmektedir.



Şekil 5.10. Sentetik BaSO₄ XRD paterni (Referans Paternler; o: 00-024-1035; *: 00-005-0593; #: 045-0131)

5.3. Baritin Zenginleştirilmesi

1. firma tarafından temin edilen barit hammaddesinin ve üretilen sentetik BaSO₄'ın kimyasal analizleri sonucunda BaO miktarının düşük ve SrO miktarının fazla olduğu görülmüştür (Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.3). Bu nedenle barit hammaddesini zenginleştirmek ve Sr miktarını en aza indirmek üzere 0,1-1 M HCl asit ve saf su ile liç işlemleri uygulanmıştır. Barit hammaddesinin liç edilme koşulları ve sonuçları Çizelge 5.4.a ve Çizelge 5.4.b'de verilmektedir. Numune 1 hiçbir liç işlemi uygulanmamış başlangıç hammaddesidir. Numune 8 ve numune 9 sırasıyla su ve HCl asit olmak üzere iki aşamalı liç işlemine tabi tutulmuştur. Uygulanan liç işlemleri arasından en iyi sonuç 1M HCl asit ile 25°C'de 30 dakika liç işlemi olduğu görülmektedir. Bu işlem ile % 80.2 saflıktaki hammadde % 90.5 saflığa ulaşmıştır.

Çizelge 5.4.a. Barit hammaddesinin liç edilme koşulları

Numune	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Kullanılan Çözücü	
			Asit Derişimi (M)	Saf su
1	—	—	—	—
2	90	60	—	X
3	25	30	0.1	—
4	25	30	0.5	—
5	25	30	1	—
6	25	60	0.1	—
7	25	60	1	—
8	90	60	—	X
	25	30	0.1	—
9	90	60	—	X
	25	30	1	—

Çizelge 5.4.b. Farklı yöntemler ile liç edilmiş numunelerin XRF ile belirlenen kimyasal analiz sonuçları

Numune	Oksitler (%)								
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	SrO	BaO	Diğer
1	0.32	0.41	1.77	34.24	0.07	0.36	15.24	46.01	0.66
2	0.43	0.76	5.78	30.49	0.12	0.96	2.13	58.30	0.98
3	0.47	0.76	6.47	30.67	0.12	0.7150	1.90	58.60	0.16
4	0.43	0.74	7.10	30.50	0.12	0.5808	1.56	58.64	0.12
5	0.51	0.72	5.88	30.84	0.13	0.5925	1.37	59.51	0.08
6	0.53	0.79	6.85	30.78	0.12	0.6872	1.88	58.25	0.01
7	0.49	0.64	5.38	31.40	0.09	0.4518	3.58	57.89	0.07
8	0.54	0.73	6.57	30.77	0.11	0.7022	1.82	58.69	0.08
9	0.53	0.73	8.46	30.58	0.12	0.1613	1.34	58.08	—

Barit hammaddesini zenginleştirmek için su ve HCl asit ile liç işlemi uygulanan 3, 5, 7 ve 8 nolu numune çöktürülerek sentetik baryum sülfat üretilmiş ve kimyasal kompozisyonları belirlenmiştir. Bu numunelerden çöktürülen sentetik baryum sülfat kimyasal analizleri Çizelge 5.5’de görülmektedir.

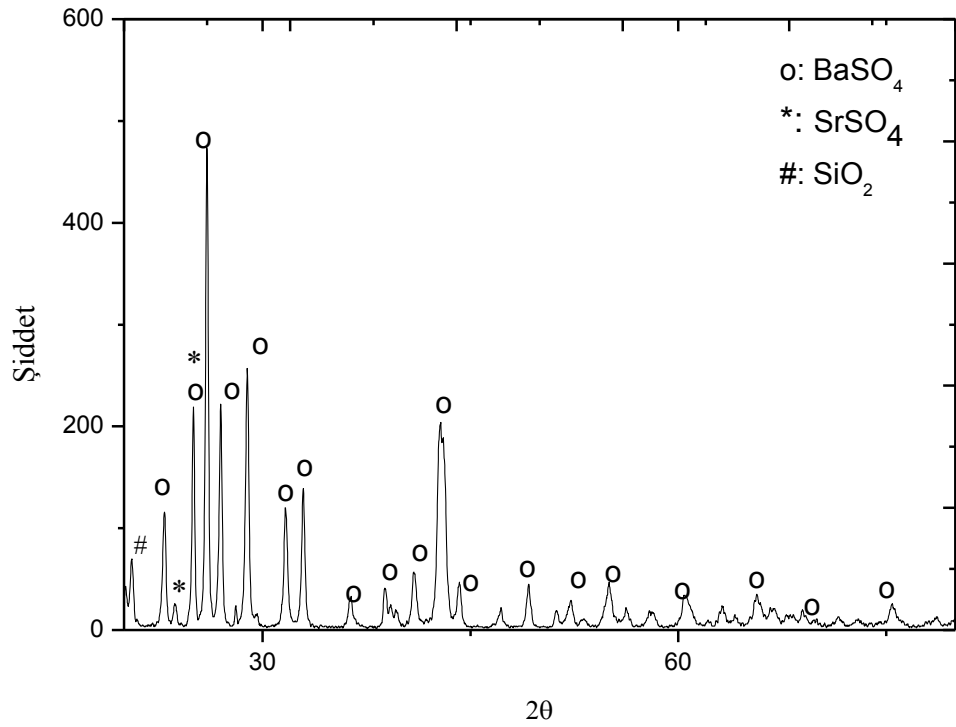
Çizelge 5.5. Liç edilmiş baritten indirgenerek çöktürülen BaSO₄ kimyasal analizleri

Numune	Oksitler (%)						
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	SrO	BaO	Diğer
1	0.41	0.08	0.04	36.61	14.84	47.84	0.21
3	0.87	0.11	0.25	34.14	1.91	62.66	0.06
5	1.13	0.10	0.17	34.36	1.40	62.78	0.07
7	11.17	0.09	0.45	37.84	3.18	47.24	0.04
8	3.62	0.12	0.09	35.26	1.83	59.03	0.06

Liç edilen baritten çöktürülen baryum sülfatların kimyasal analiz sonuçlarına göre 1M HCl asit ile 30 dk liç edilen numunenin saflığı arttığı görülmektedir. Ayrıca 1M HCl asit ile 60 dk liç edilen numuneden çöktürülen numunenin Na₂O oranının arttığı görülmektedir.

5.4. BaS Liç İşlemi

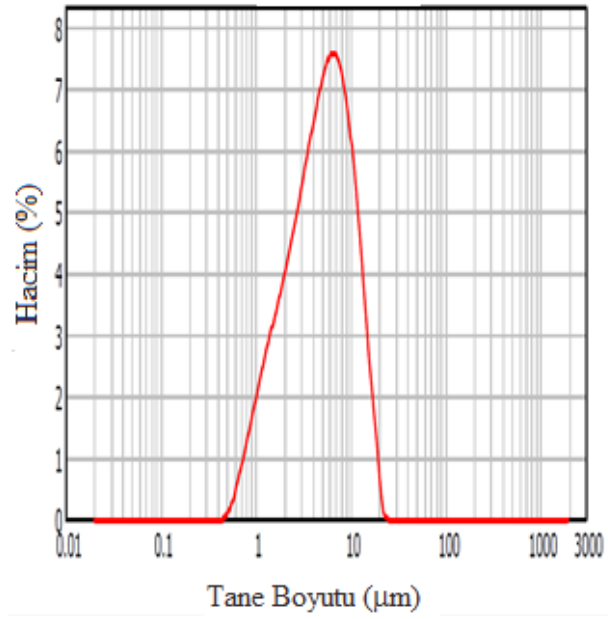
1. firma tarafından temin edilen barit hammaddesinin istenilen saflıkta olmaması ve zenginleştirme işlemi sırasında kullanılan HCl asitten kaynaklanan klorun yapıda kalması özellikle beyaz pigment üretiminde sorun yaratmıştır. Bu nedenle hammadde kaynağı değiştirilmiştir. BaS liçi için parametrelerinin belirlenmesi aşamasından itibaren barit hammaddesi olarak 2. firma tarafından temin edilen barit hammaddesi kullanılmıştır. Bu baritin XRD patterni Şekil 5.11, kimyasal analizi Çizelge 5.6, tane boyutu dağılımı Şekil 5.12’de verilmiştir. Barit hammaddesinin ortalama tane boyut dağılımı (d_{50}) $4.91\mu\text{m}$ olarak belirlenmiştir. Yapılan kimyasal analiz sonucu barit numunesinin % 77.85 Ba, % 62.63 BaO ve % 29.33 SO_3 içerdiği belirlenmiştir.



Şekil 5.11. 2. firma tarafından temin edilen barit hammaddesinin XRD patterni (Referans Paternler; o: 00-024-1035; *: 00-005-0593; #: 045-0131)

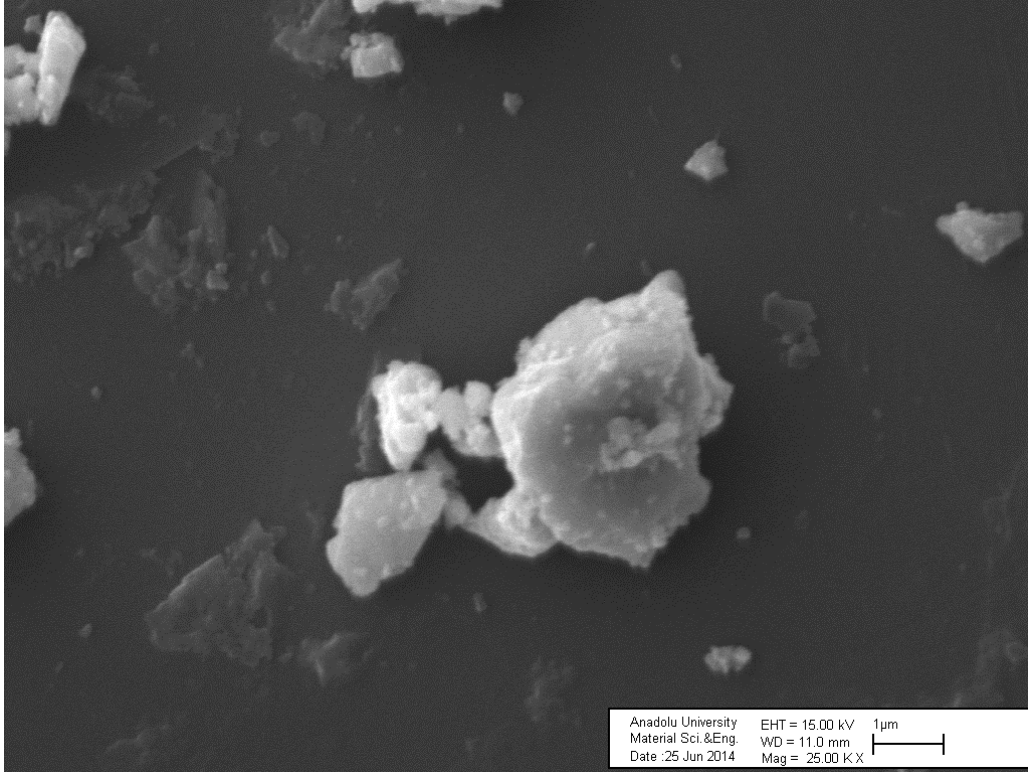
Çizelge 5.6. 2. firma tarafından temin edilen baritin kimyasal analizi

Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Fe	Sr	Ba
0.55	0.05	0.61	2.06	0.01	15.52	0.16	1.08	0.38	1.75	77.85
Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	SrO	BaO
0.61	0.06	0.90	3.40	0.01	29.33	0.14	1.11	0.38	1.43	62.63



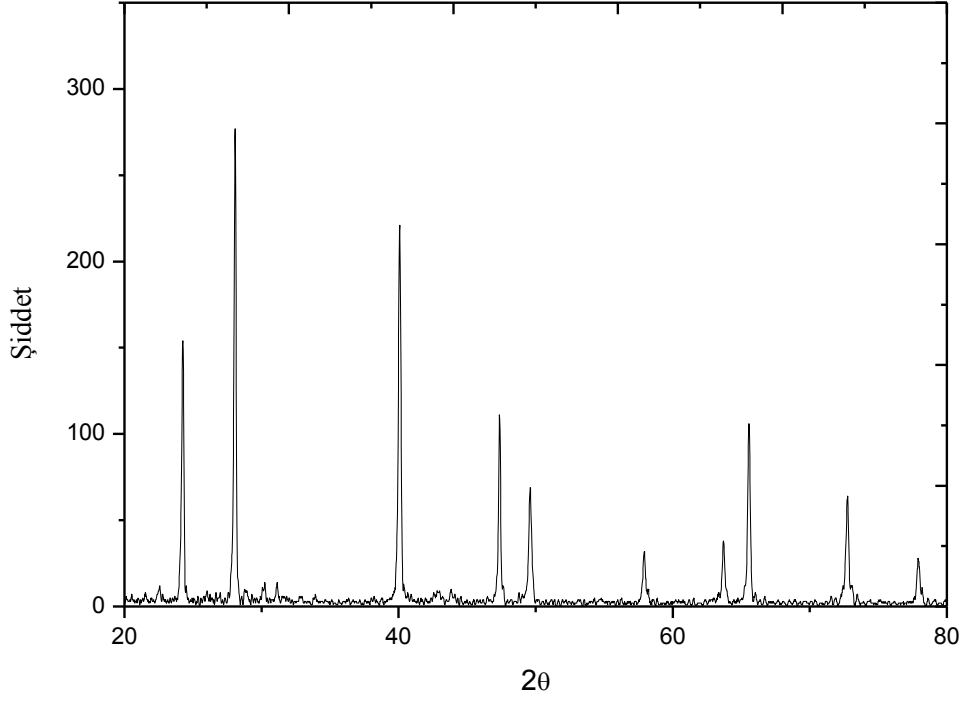
Şekil 5.12. 2. firma tarafından temin edilen barit hammaddesinin tane dağılımı grafiği

Barit hammaddesinin SEM görüntüsü Şekil 5.13’de verilmiştir. Baritin morfolojisinin plakamsı yapıdaki tanelerden oluştuğu görülmektedir.



Şekil 5.13. Barit hammaddesine ait SEM görüntüsü

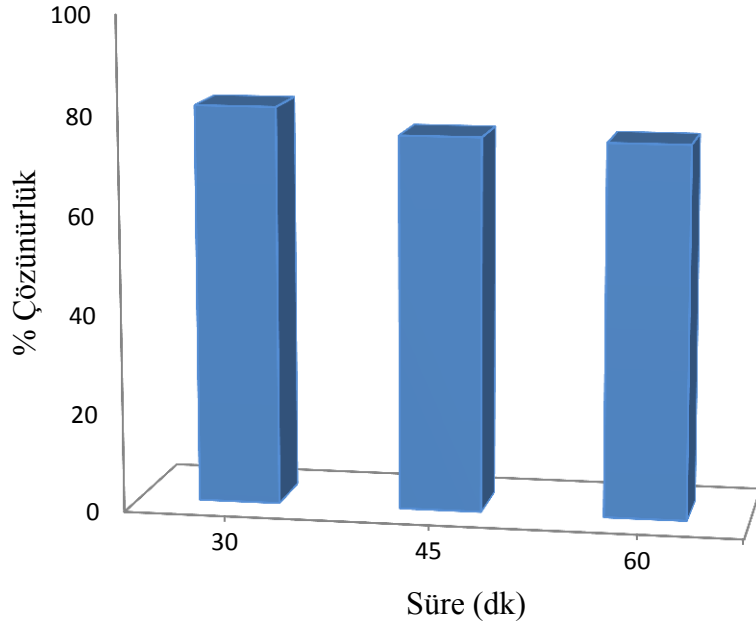
Barit hammaddesinin indirgenmesi sonrasında elde edilen siyah külün XRD paterni Şekil 5.14’de sunulmuş ve paternde yer alan tüm pikler BaS ile eşleştirilmiştir.



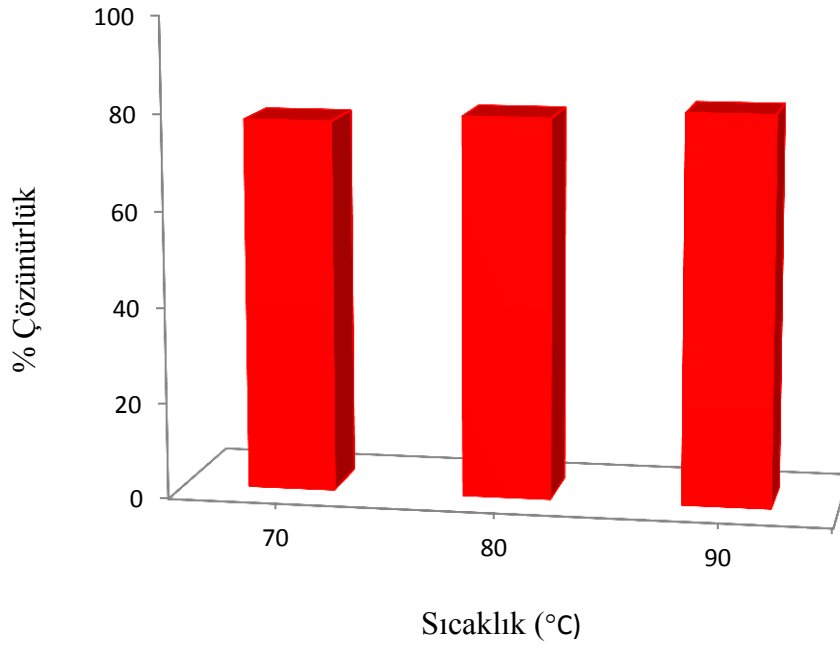
Şekil 5.14. 2. firma tarafından temin edilen barit hammaddesinden elde edilen siyah külün XRD paterni (Referans Patern: 00-008-0454)

5.4.1. Liç parametrelerinin belirlenmesi

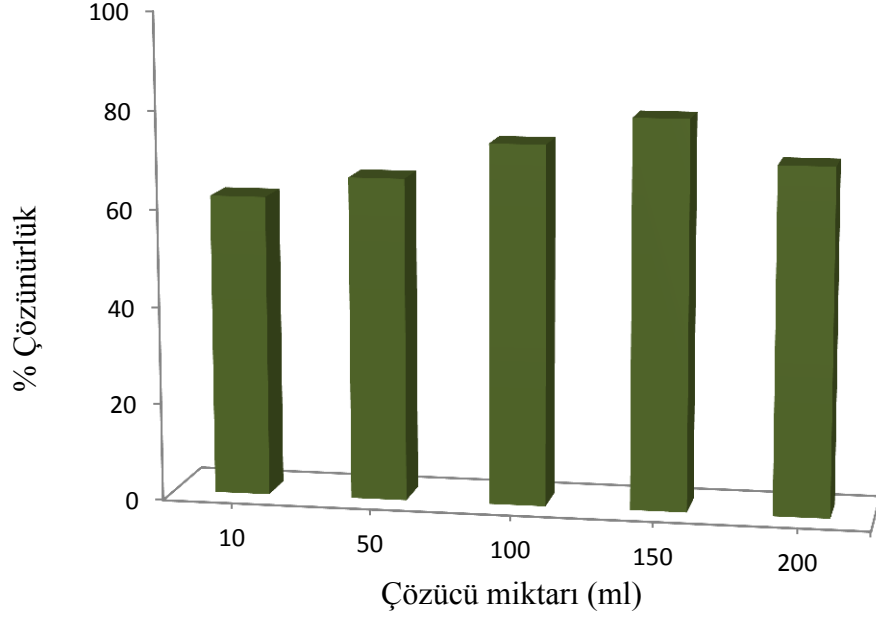
Barit ($BaSO_4$) ve karbon karışımının suda çözünürlüğü olmamasına rağmen baryum sülfidin (BaS) suda çözünürlüğü vardır (Murthy ve Reddy, 2012). Bu nedenle siyah külde mevcut olan BaS 'in elde edilebilmesi için liç işlemi uygulanmıştır. BaS liç parametrelerini belirlemek için süre, sıcaklık ve çözücü miktarının etkileri incelenmiştir. En iyi çözünürlük 30 dk, $90^\circ C$ 'de 150 ml saf su içerisinde elde edildiği belirlenmiştir (sırasıyla Şekil 5.15, Şekil 5.16, Şekil 5.17).



Şekil 5.15. BaS liçinde farklı sürelerde % çözünürlük değişimi



Şekil 5.16. BaS liçinde farklı sıcaklıklarda % çözünürlük değişimi



Şekil 5.17. BaS liçinde çözücü miktarının etkisi

5.4.2. BaS Liçinin Kimyasal Analizi

BaS liç çözeltisinin saflığını kontrol etmek amacıyla BaS çözeltisinin ICP ile kimyasal analizi yapılmıştır. BaS çözeltisinin ICP ile ölçülen kimyasal analizine göre saflığının %98.21 olduğu gözlemlenmiştir (Çizelge 5.7).

Çizelge 5.7. BaS çözeltisinin kimyasal analiz sonucu

Na	Si	K	Ca	Sr	Ba	S
0.03	0.19	0.05	0.28	1,23	66.45	31.76

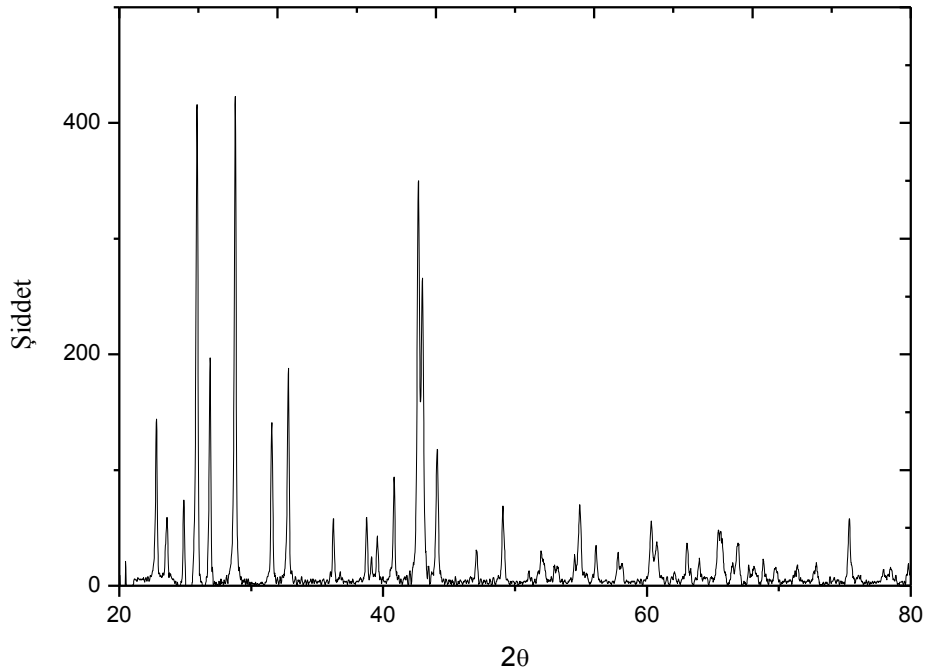
5.5. Sentetik BaSO₄ Üretimi

BaS liç çözeltisinden sentetik BaSO₄ üretebilmek üzere NaSO₄ ilavesi ile çöktürme işlemi yapılmıştır. Çöken BaSO₄ katısının kompozisyonu ve fazları analiz edilmiştir. Çizelge 5.8'de sentetik BaSO₄'ün kimyasal kompozisyonu sunulmuştur.

Çizelge 5.8. 2. firma tarafından temin edilen baritten üretilen BaSO₄ kimyasal analizi

Na	Al	Si	S	Ca	Sr	Ba
1.19	0.08	0.18	17.72	0.16	1.60	79.08
Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	CaO	SrO	BaO
1.32	0.11	0.29	33.39	0.17	1.30	63.42

Barit hammaddesiyle kıyaslandığında (%92 BaSO₄) black-ash metodu sonrasında elde edilen BaSO₄ tozunun BaSO₄ içeriği %97'e çıkarılmıştır. Özellikle proses sonrasında barite bulunan stronsiyum ve silisyum içeren piklerin kaybolduğu görülmüştür. Bu durum XRD analizleriyle de doğrulanmıştır (Şekil 5.18). Literatürde % 95 ve üzerindeki BaSO₄ içeriğine sahip baritin kimyasal ürünlerin sentezlenmesi için uygun olduğu bilinmektedir (Ciullo 1996). Böylece yeni baritin yüksek sıcaklıkta indirgenmesi sonrasında sentetik BaSO₄ üretilmesi hedefi gerçekleştirilmiştir.



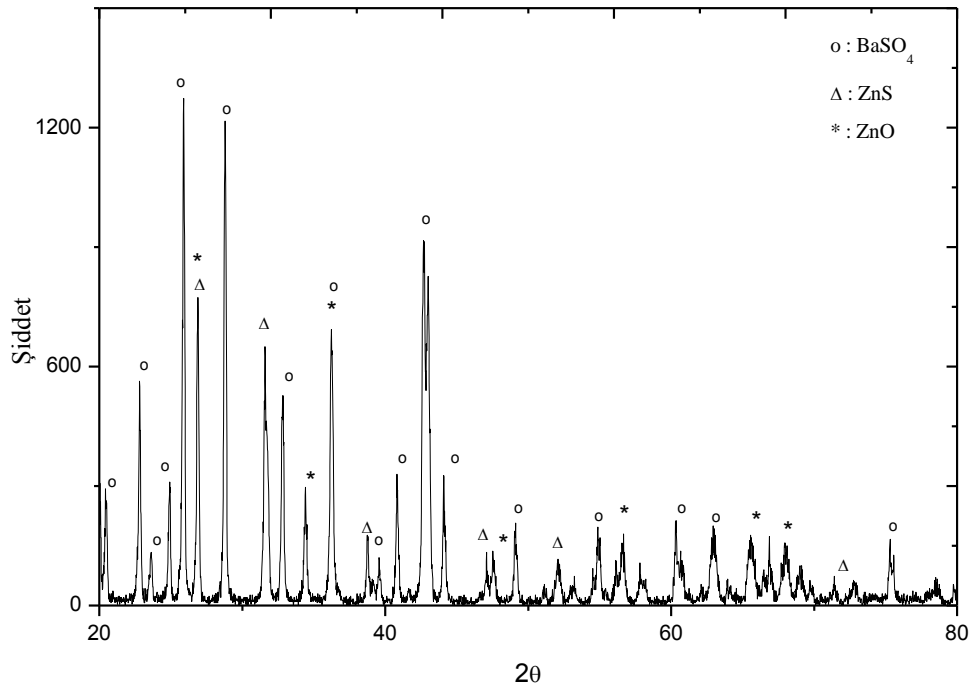
Şekil 5.18. 2. firma tarafından temin edilen baritten üretilen sentetik BaSO₄'ın XRD paterni
(Referans Patern: 00-024-1035)

5.6. Pigment Sentezi ve Karakterizasyonu

Bu çalışmada barit hammaddesi kullanılarak beyaz, yeşil ve kahverengi pigment sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen pigmentlerin renk performanslarını belirlemek üzere farklı pişirme sıcaklıklarına sahip sırlarda renklendirme yapılmış ve renk özellikleri ölçülmüştür.

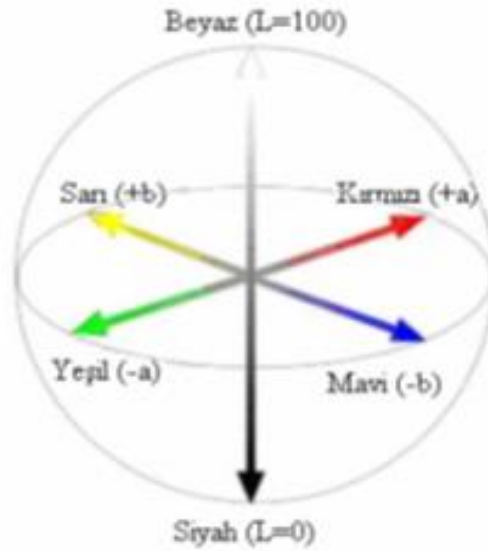
5.6.1. Beyaz renkli (litofon-BaSO₄. ZnS) pigment

Şekil 5.19'da, beyaz renkli pigmentin 700°C'de ısıl işlem sonrasındaki XRD paterni verilmiştir. Mevcut fazlar BaSO₄, ZnS and ZnO olarak işaretlenmiştir. Eşitlik 3.1'de gerçekleşen reaksiyona bağlı olarak BaSO₄ ve ZnS fazları birlikte elde edilmiştir. Bu sonuçlar, BaS ve ZnSO₄'ün reaksiyona girerek, birbiri içersinde çözünmeyen BaSO₄ ve ZnS karışımını oluşturduğu başka bir deyişle litofon pigmentinin sentezlendiğini göstermektedir. Ayrıca ZnSO₄ olarak eklenen çinkonun bir kısmının ZnO'ya dönüştüğü de tespit edilmiştir.



Şekil 5.19. Beyaz renkli pigmentin XRD paterni (Referans paternler; o: 00-024-1035, *: 00-036-1451, Δ: 00-012-0688)

Renkleri karakterize etmek için çeşitli renk sistemleri geliştirilmesine rağmen günümüzde en yaygın olarak CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) sistemleri kullanılmaktadır. CIE sistemi, renk algılama teorilerinden ziyade deneysel gözlemlere dayanmaktadır. Renk ölçümünde, ışık kaynağı, gözlemci ve yüzey daima göz önünde tutulmalıdır. Şekil 20'de görüldüğü üzere L beyazdan ($L^*=100$) siyaha ($L^*=0$), a yeşilden (-a) kırmızıya (+a) ve b maviden (-b) sarıya (+b) değişim gösterir (Şekil 5.20) (Eppler 2000).



Şekil 5.20. Üç boyutlu renk küresi (Field 2004)

Şekil 5.21'de beyaz pigment tozları ve renk ölçümü yapılmak üzere preslenmiş numuneye ait fotoğraflar sunulmuştur. Üretilen beyaz renkli pigmentlerin renk performansını değerlendirmek üzere pigment tozlarının ve % 5 oranında pigment içeren renkli şeffaf sırların 1120°C ve 1200°C 'de pişirim sonrası $L^*a^*b^*$ değerleri ölçülmüştür (Çizelge 5.9). 1120°C (Litofon-1) ve 1200°C 'de (Litofon-2) tek pişirim yapılan ve % 5 beyaz pigment içeren sır uygulamalarına ait görüntüler Şekil 5.22'de verilmiştir. Şekil 5.23'de beyaz renkli pigment tozlarının ve % 5 beyaz pigment içeren sırların reflektans eğrileri görülmektedir.



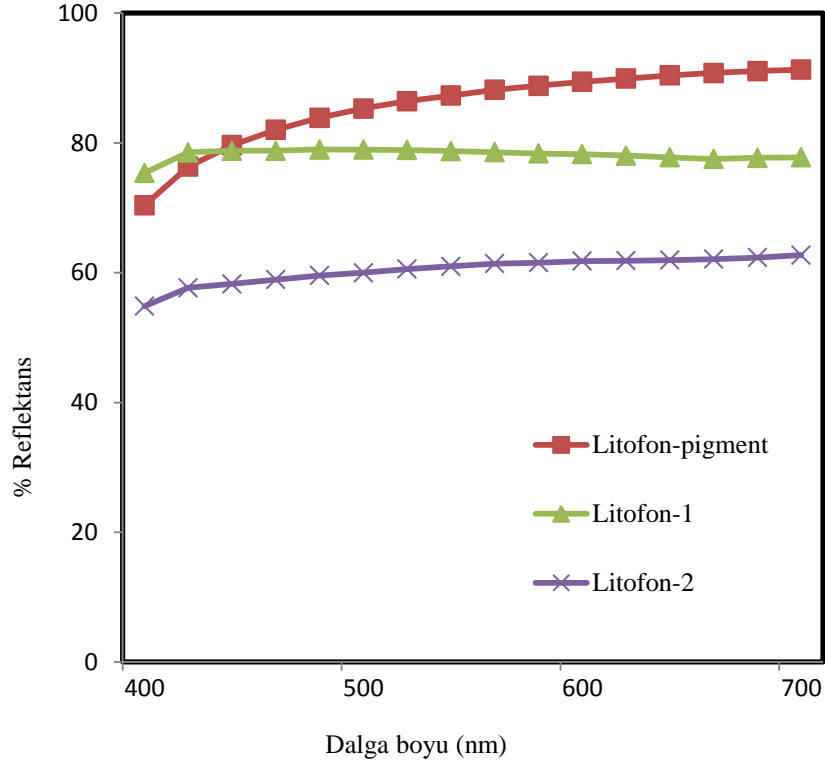
Şekil 5.21. Beyaz renkli pigmentin toz ve preslenmiş görüntüleri



Şekil 5.22. 1120°C (Litofon-1) ve 1200°C'de (Litofon-2) tek pişirim yapılan ve %5 beyaz renkli pigment içeren sır uygulamaları

Çizelge 5.9. Beyaz renkli (litofon) pigment tozunun ve % 5 pigment içeren sırların L*a*b* değerleri (Litofon-1 1120°C'de ve Litofon-2 1200°C'de tek pişirim yapılmıştır.)

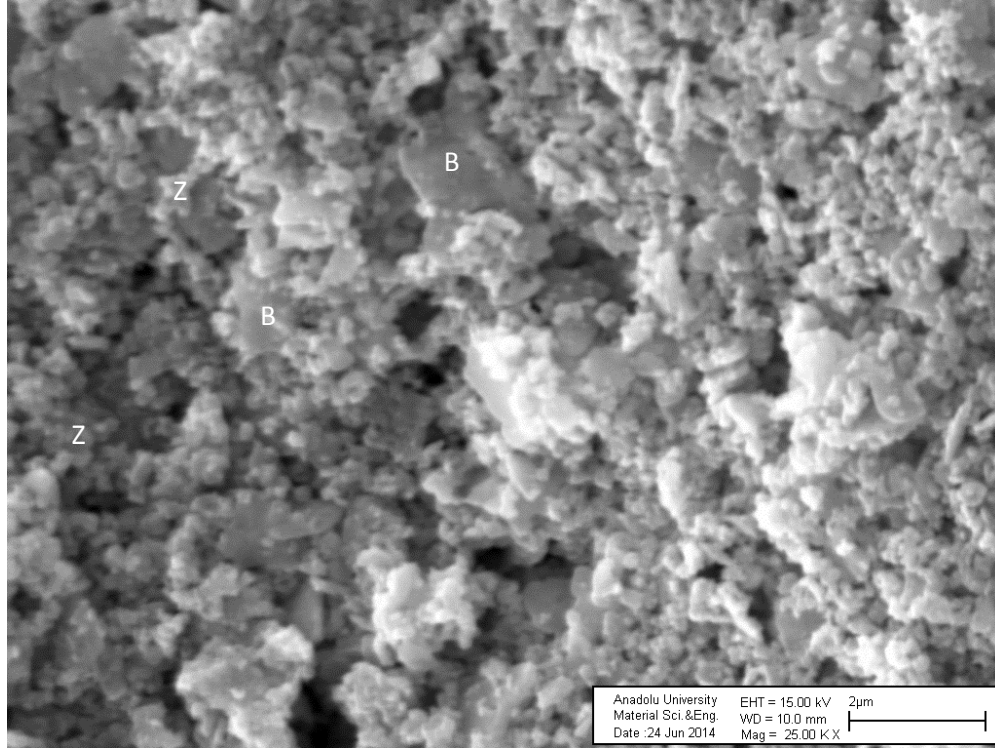
Numune	Pigment tozu			Şeffaf sır		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
Litofon - 1	94.93	-0.16	5.00	91.04	-0.42	-0.14
Litofon - 2	94.93	-0.16	5.00	82.37	0.03	2.19



Şekil 5.23. Beyaz renkli pigment tozlarının ve % 5 pigment içeren sırların reflektans eğrileri

Beyaz renkli litofon pigmentinin şeffaf sırlar içerisinde beyaz rengi koyulaşmıştır ve L^* değeri 95 den sırasıyla 91 ve 82 ye düşmüştür. Buna karşın a^* ve b^* parametrelerinde önemli değişim gözlenmemiştir. Bu durum, kullanılan şeffaf sırlar içerisinde hem 1120°C hem de 1200°C’de pişirim sonrası beyaz rengin kararlı olarak korunduğunu göstermektedir.

Sentezlenen beyaz renkli pigment tanelerinin morfolojik özellikleri SEM ile incelenmiştir. Şekil 5.24’de beyaz renkli litofon pigmentinin ikincil elektron görüntüsü yer almaktadır. Karışım içerisinde birbiri içerisinde çözünmeyen ZnS ve BaSO₄ taneleri, tane boyutlarına göre kolayca ayrıştırılmıştır. Büyük plakamsı yapıdaki taneler (>1.0µm) BaSO₄ (B), küçük küresel taneler (<1µm) ise ZnS (Z) tanelerinden oluşmaktadır (Baxbaum, 1998).



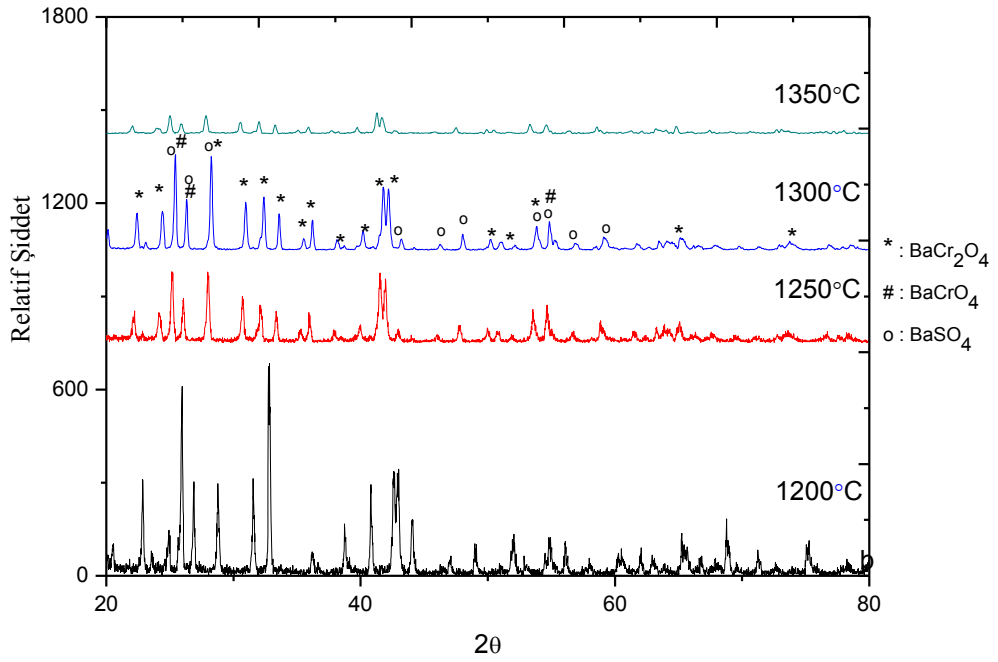
Şekil 5.24. Sentezlenen beyaz renkli pigmentin SEM görüntüsü

5.6.2. Yeşil renkli ($BaCr_2O_4$) pigment

Yeşil renkli pigment tozları kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak değerlendirilmiştir. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen yeşil renkli pigment tozlarının XRD paternleri Şekil 5.25’de verilmektedir. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen pigmentlerin benzer XRD paternlerine sahip olduğu görülmüştür. $BaSO_4$, $BaCrO_4$ ve $BaCr_2O_4$ fazlarına ait pikler tespit edilmiştir.

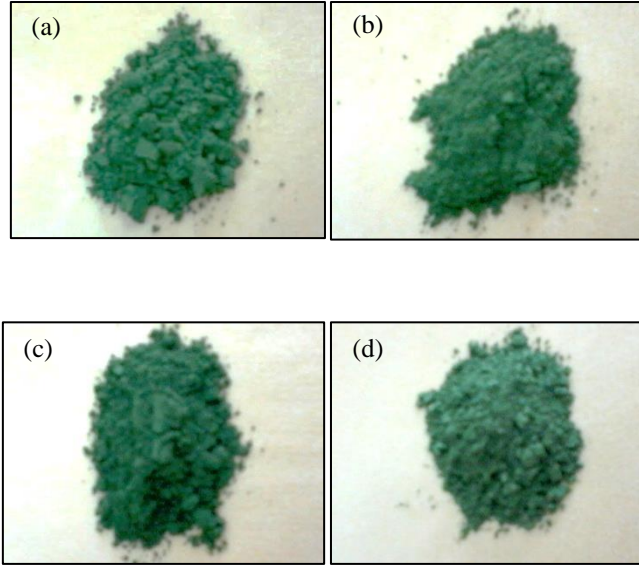
$BaSO_4$ ve $BaCrO_4$, termodinamik olarak benzer çözünürlük özelliklerine sahip olmalarından dolayı ideal katı çözelti oluşturmaktadır (Glynn and Reardon 1990; Alia ve ark. 1999). Doğada bu katı çözelti hashemite olarak adlandırılmaktadır. Kalsine edilen pigmentte her iki fazında bulunması nedeniyle hashemite adı altında bu katı çözeltinin mevcut olduğu sonucuna varılmıştır. $BaSO_4$ ve $BaCrO_4$ oranlarının değişimine bağlı olarak $Ba(SO_4)_x(CrO_4)_{1-x}$ katı çözeltisinin detaylı XRD analizleri incelenmiştir (Alia ve ark. 1999) ve sülfat iyonunun (230 pm), kromat iyonu (240 pm) yer değiştirmesi sonucu kristal yapıdaki birim hücrenin genişlediği ve piklerin düşük 2θ değerlerine kaydığı rapor edilmiştir (Marcus 1998). Bu çalışmada kalsinasyon sıcaklığı artırılmasına rağmen literatürde bileşime bağlı olarak gözlenen katı çözeltinin piklerinde kayma

tespit edilmemiştir. Öte yandan pigment toznun BaCr_2O_4 fazını içerdiği görülmektedir. Oxometal grubunda yer alan ve $\text{M}^{2+}\text{Cr}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$ formülüne sahip 3 değerlikli krom ile iki değerlikli metal oksitleri, iki farklı kristal yapıda bulunabilmektedir. $\text{M}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ iyon yarıçapı oranına bağlı olarak genellikle MCr_2O_4 tipi (M= Mg, Zn, Fe, Cu, Mn, Ni ve Co) bileşikleri spinel yapıya sahiptir. Bu yapıdaki bileşikler yüksek termal kararlılık sergilerler. Bununla birlikte bazı alkali toprak metal oksitleri de (BaCr_2O_4 , SrCr_2O_4 ve CaCr_2O_4), aynı aileden oluşan $\text{M}^{2+}\text{Cr}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$ tipi bileşikleri oluştururlar (Buschbaum 2003; Liang ve ark. 2012).

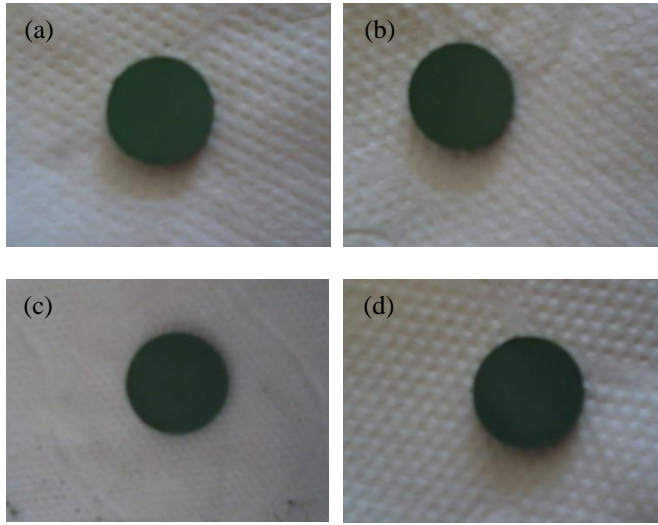


Şekil 5.25. Farklı sıcaklarda kalsine edilen yeşil renkli pigmentin XRD paterni (Referans paternler; o : 00-024-1035, * : 00-035-3642, # :035-0642)

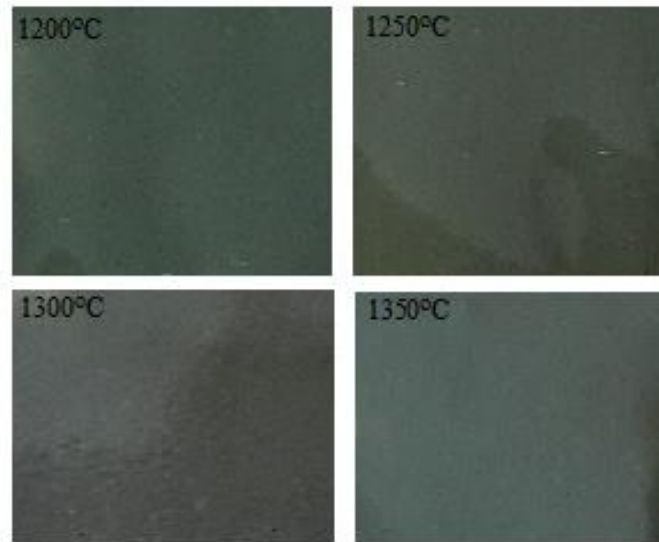
Şekil 5.26'da farklı sıcaklıklarda kalsine edilen yeşil renkli pigment tozlarına ait görüntüler yer almaktadır. Sentezlenen pigmentlerin preslenmiş numunelerine ait görüntüler Şekil 5.27'de verilmiştir. Ayrıca, 1200°C'de pişirilen % 5 pigment içeren şeffaf sırların uygulamaları Şekil 5.28'de sunulmuştur.



Şekil 5.26. (a) 1200°C'de, (b) 1250°C'de, (c)1300°C'de ve (d) 1350°C'de kalsine edilen yeşil renkli pigment tozları



Şekil 5.27. (a) 1200°C'de, (b) 1250°C'de, (c)1300°C'de ve (d) 1350°C'de kalsine edilen yeşil renkli pigmentlerin preslenmiş numuneleri

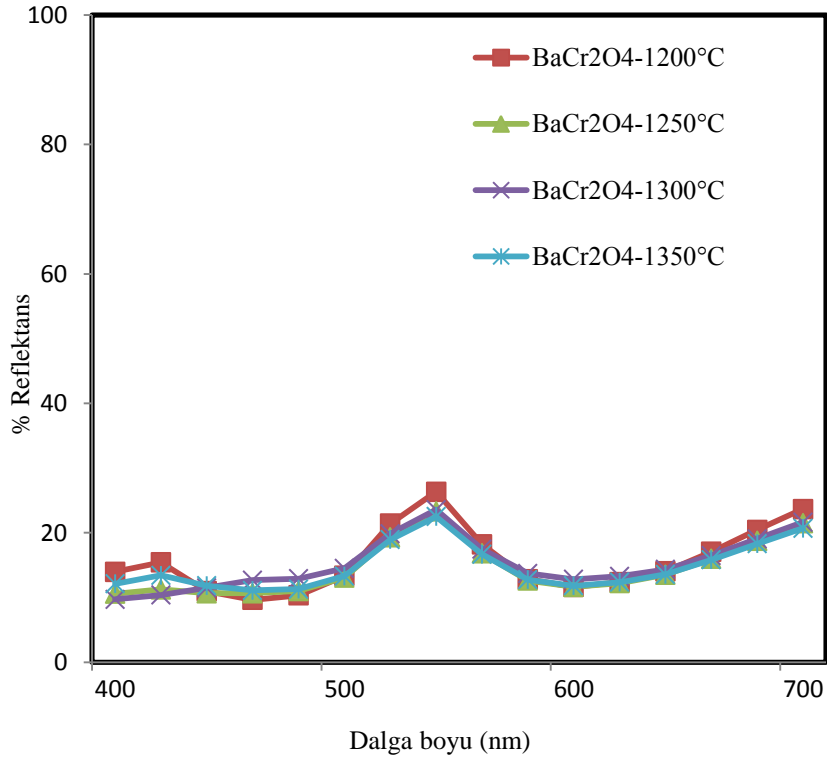


Şekil 5.28. 1200°C’de tek pişirim yapılan %5 yeşil renkli pigment içeren sır uygulamaları

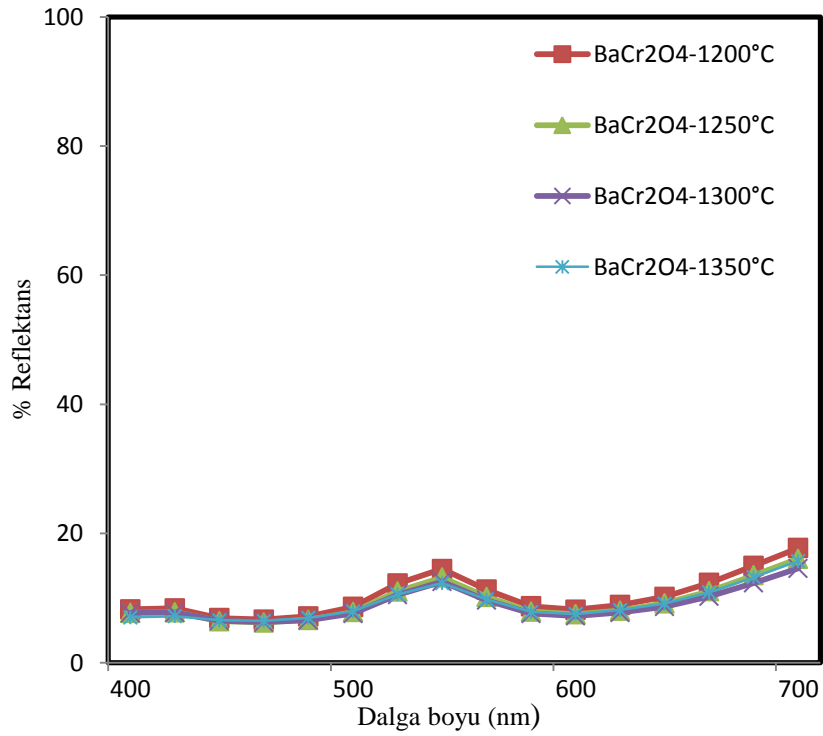
Sentezlenen yeşil renkli pigmentlerin renk performansını değerlendirmek üzere pigment tozlarının ve % 5 oranında pigment içeren renkli şeffaf sırların $L^*a^*b^*$ değerleri ölçülmüştür (Çizelge 5.10). Kalsinasyon sıcaklıkları farklı olmasına rağmen benzer $L^*a^*b^*$ değerleri elde edilmiştir (Şekil 5.29 ve Şekil 5.30). Özellikle reflektans eğrilerinin benzer davranış sergilemeleri ve eğrilerin birbirlerine çok yakın olması sıcaklık değişimine rağmen kararlı olduğunu göstermektedir. Şeffaf sır içerisinde 1200°C’de pişirilen pigmentlerin de yeşil renginin koruduğu ve sırla etkileşime girmediği tespit edilmiştir. Bu sonuçlar yeşil renkli baryum kromat pigmentinin termal ve kimyasal olarak kararlı olduğunu açıkça göstermiştir.

Çizelge 5.10. Yeşil renkli pigment tozlarının ve % 5 pigment içeren renkli sırların $L^*a^*b^*$ değerleri

Numune	Pigment tozu			Şeffaf sır		
	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*
Yeşil pigment (1200°C)	48.33	-15.50	14.12	38.82	-8.77	11.21
Yeşil pigment (1250°C)	46.89	-13.48	12.66	37.05	-8.29	10.22
Yeşil pigment (1300°C)	48.03	-12.72	11.35	36.30	-7.83	8.90
Yeşil pigment (1350°C)	46.78	-11.80	9.92	36.61	-7.23	9.14

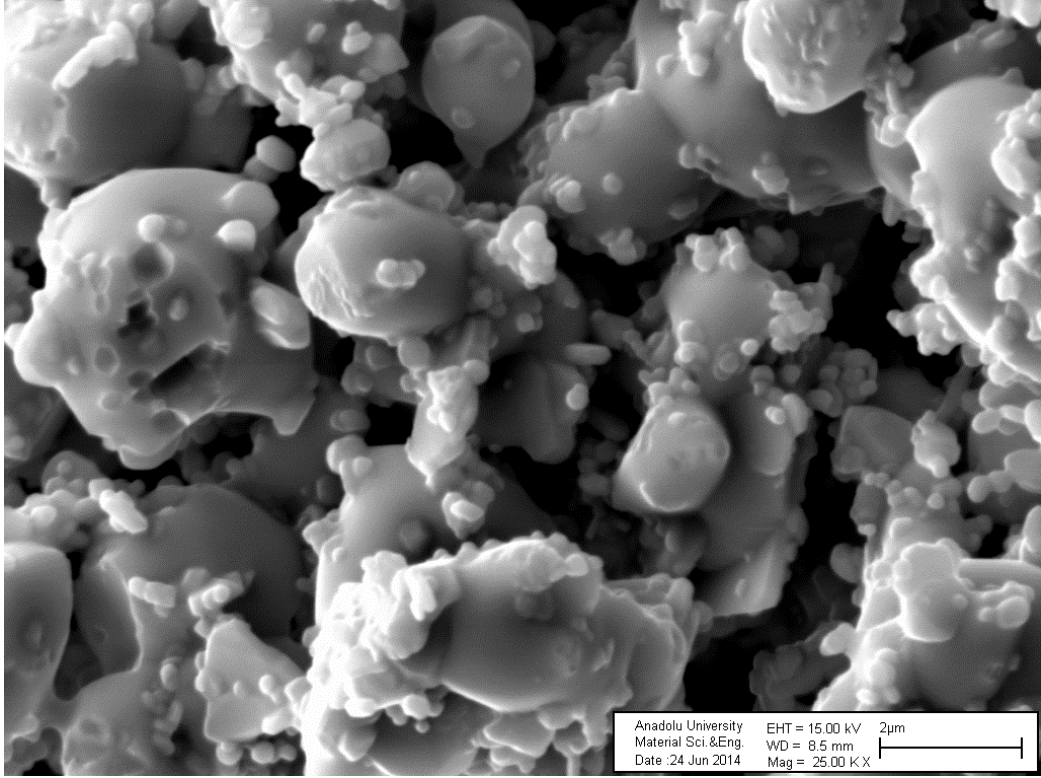


Şekil 5.29. Yeşil pigment tozlarının reflektans eğrileri

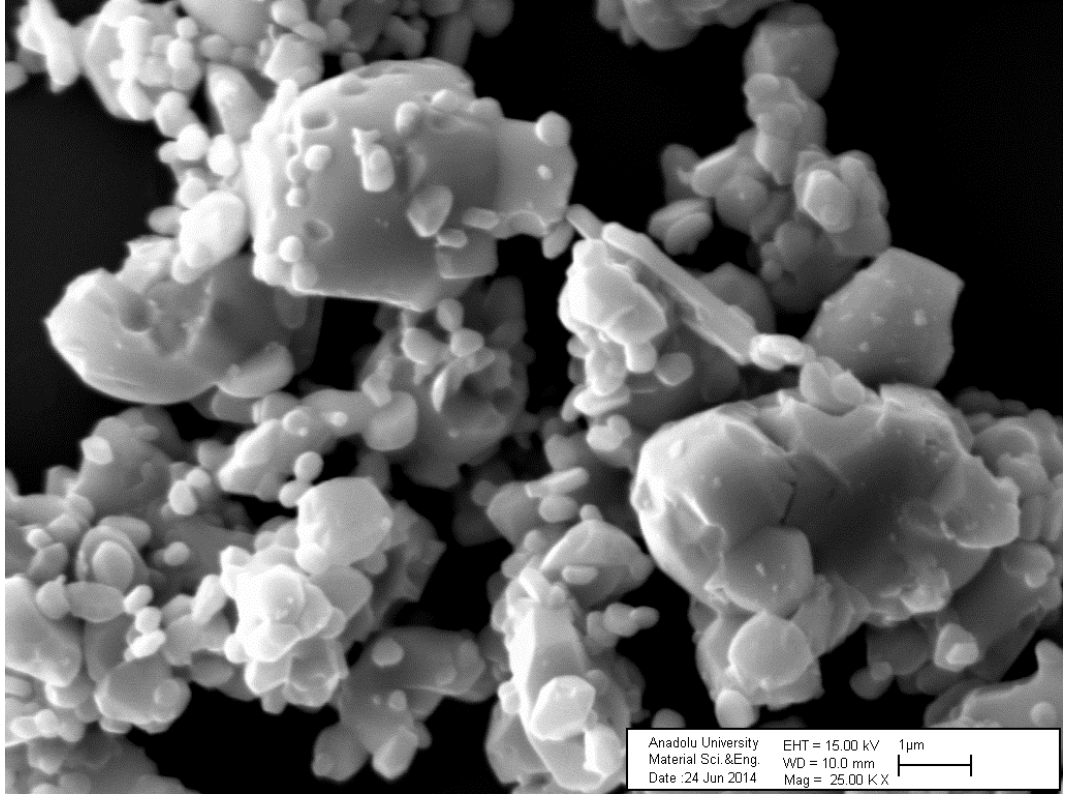


Şekil 5.30. % 5 yeşil pigment içeren renkli sırların reflektans eğrileri

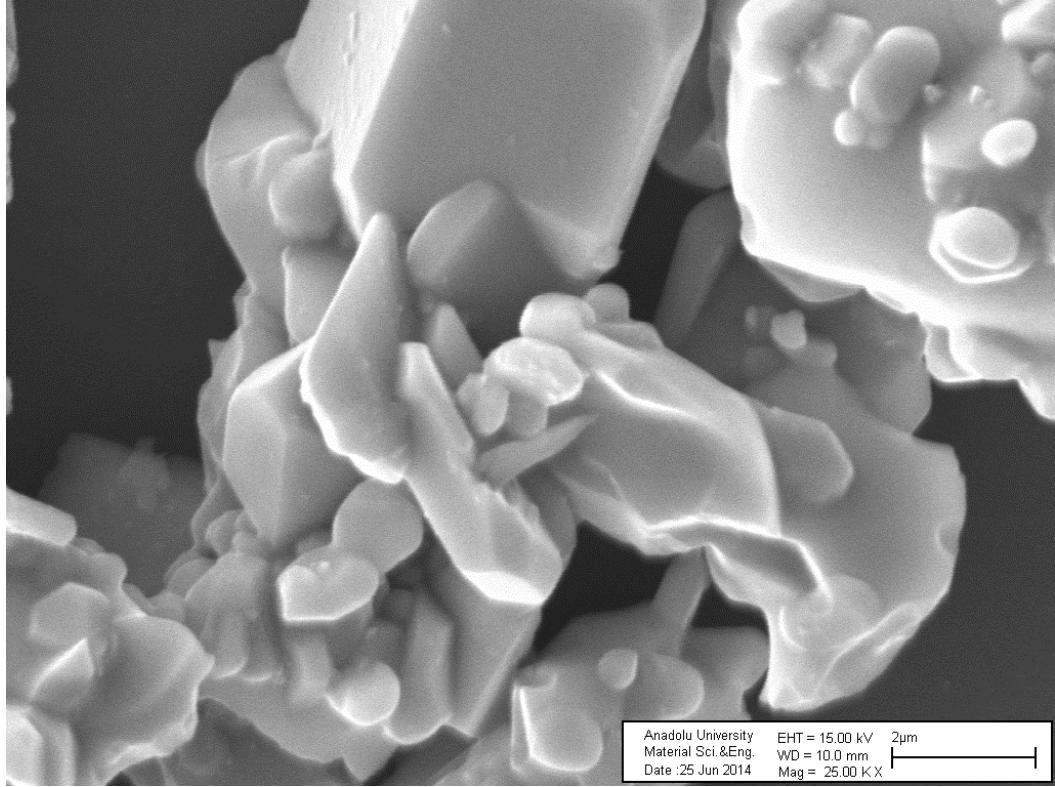
Sentezlenen yeşil pigment tanelerinin morfolojik özellikleri SEM ile incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen yeşil renkli pigment tanelerinin Şekil 5.31-34’de SEM fotoğrafları yer almaktadır. Pigment tanelerinin genellikle aglomere yapıda olduğu, büyük tanelerin üzerinde küçük tanelerin düzensiz ve karışık morfolojide büyüdüğü tespit edilmiştir.



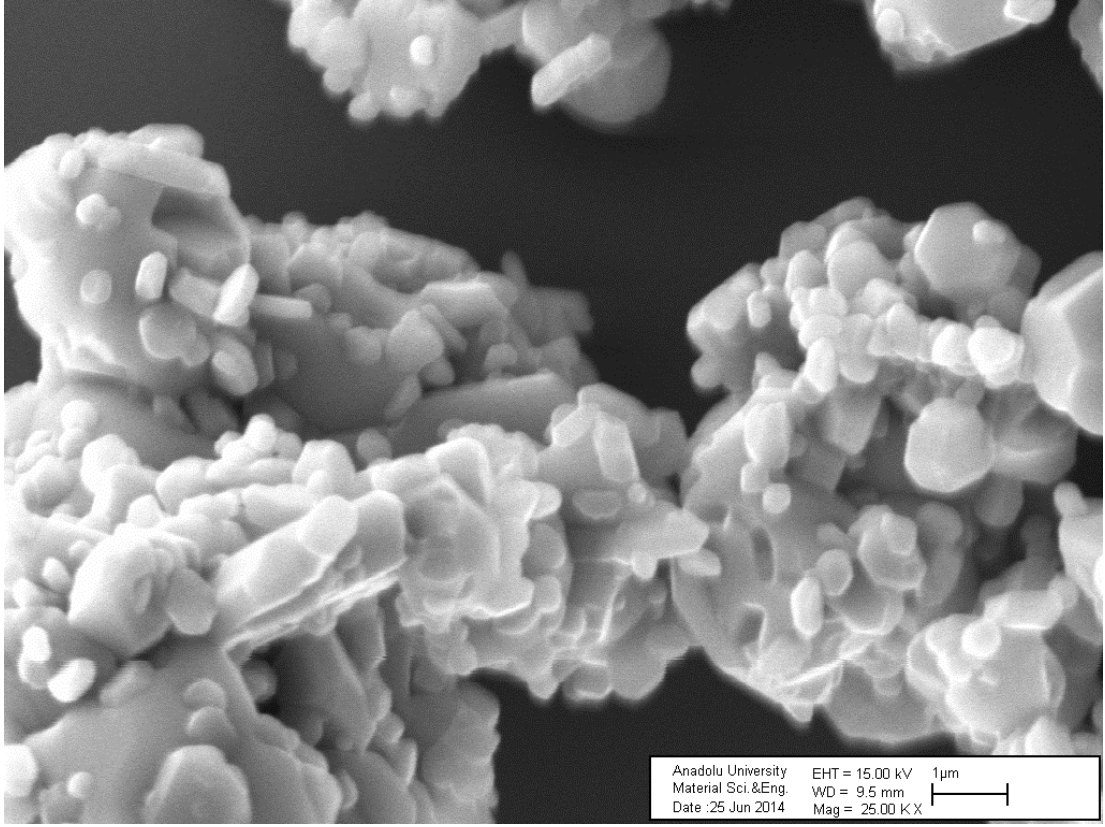
Şekil 5.31. 1200°C’de kalsine edilen yeşil renkli pigmentin SEM görüntüsü



Şekil 5.32. 1250°C’de kalsine edilen yeşil renkli pigmentin SEM görüntüsü



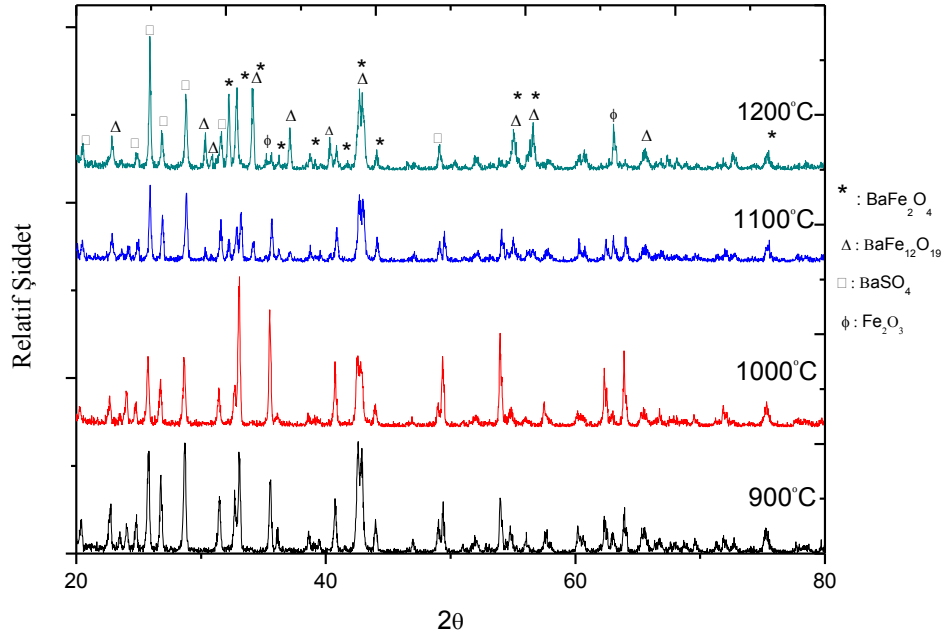
Şekil 5.33. 1300°C’de kalsine edilen yeşil renkli pigmentin SEM görüntüsü



Şekil 5.34. 1350°C’de kalsine edilen yeşil renkli pigmentin SEM görüntüsü

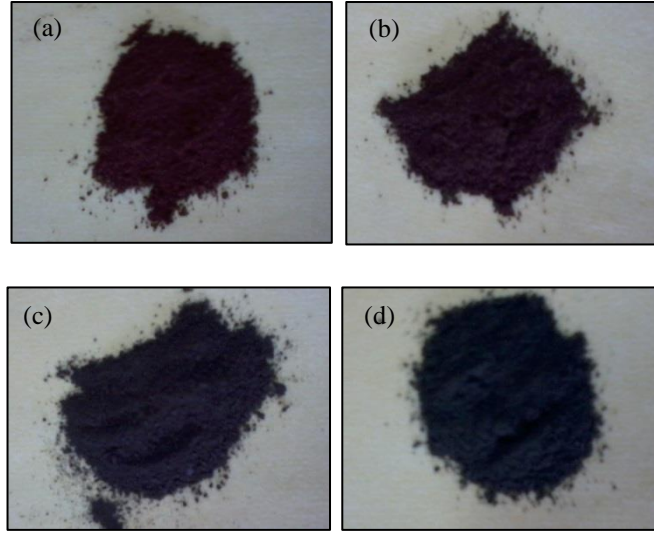
5.6.3. Kahverengi pigment

Sentezlenen kahverengi pigment tozlarının sıcaklığa bağlı XRD paternleri Şekil 5.35’de verilmektedir. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen pigmentlerin benzer XRD paternlerine sahip olduğu görülmüştür. $BaFe_2O_4$, $BaSO_4$, $BaFe_{12}O_{19}$ ve Fe_2O_3 fazlarına ait pikler tespit edilmiştir.

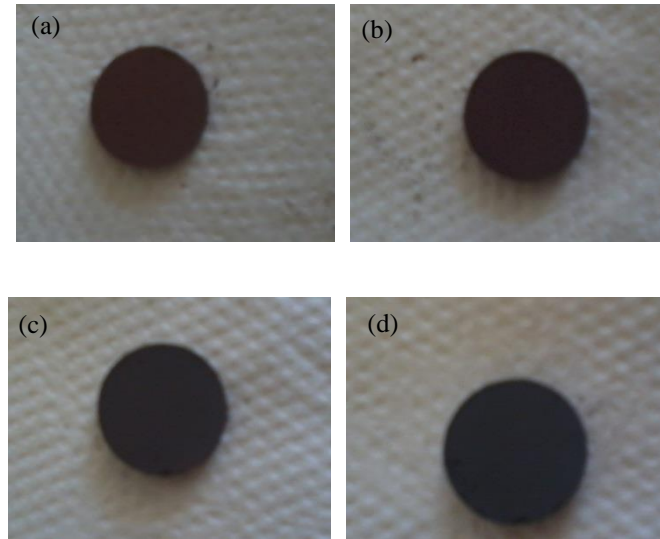


Şekil 5.35. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen kahverengi pigmentin XRD patternleri (Referans paternler; *:00-046-0113, Δ : 00-043-0002, \square : 00-024-1035, ϕ : 00-033-0664)

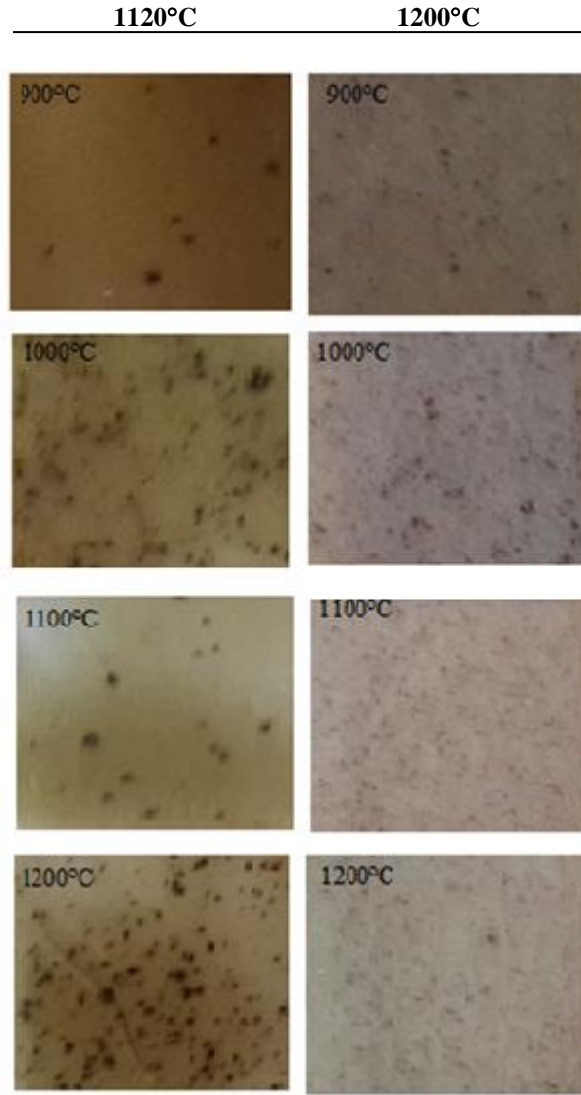
Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen kahverengi pigment tozlarının görüntüleri Şekil 5.36 ve preslenmiş numunelerin görüntüleri Şekil 5.37’de yer almaktadır. Üretilen kahverengi pigmentlerin renk performansını değerlendirmek üzere pigment tozlarının ve % 5 oranında pigment içeren renkli şeffaf sırların $L^*a^*b^*$ değerleri ölçülmüştür (Çizelge 5.11). Kahverengi pigmentler farklı kalsinasyon sıcaklıklar uygulanmasına rağmen benzer $L^*a^*b^*$ değerleri elde edilmiştir (Şekil 5.38). Kahverengi pigmentlerin hem 1120°C’de hem de 1200°C’de şeffaf sırlar içerisinde dağılmadığı için renk vermediği görülmüştür (Şekil 5.39). Bu nedenle şeffaf sır içerisindeki $L^*a^*b^*$ değerleri ölçülmemiştir.



Şekil 5.36. (a) 900°C'de, (b) 1000°C'de, (c) 1100°C'de ve (d) 1200°C'de kalsine edilen kahverengi pigment tozlar



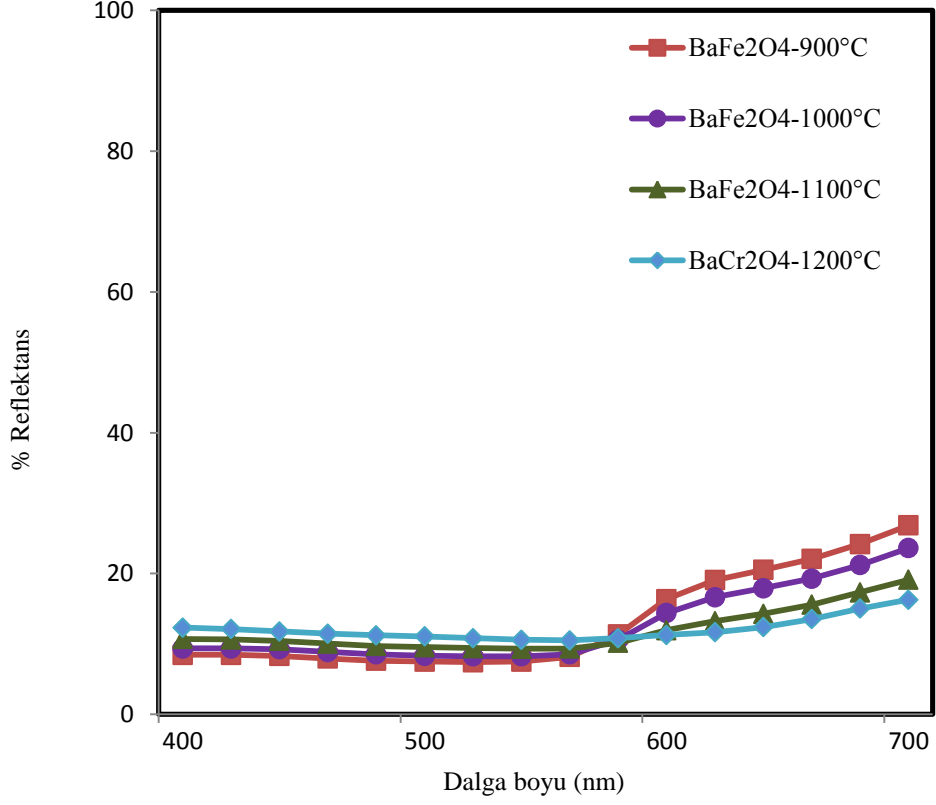
Şekil 5.37. (a) 900°C'de, (b) 1000°C'de, (c) 1100°C'de ve (d) 1200°C'de kalsine edilen kahverengi pigment tozlarının preslenmiş numuneleri



Şekil 5.38. 1120°C’de ve 1200°C’de tek pişirim yapılan % 5 kahverengi pigment içeren şeffaf sırların uygulamaları

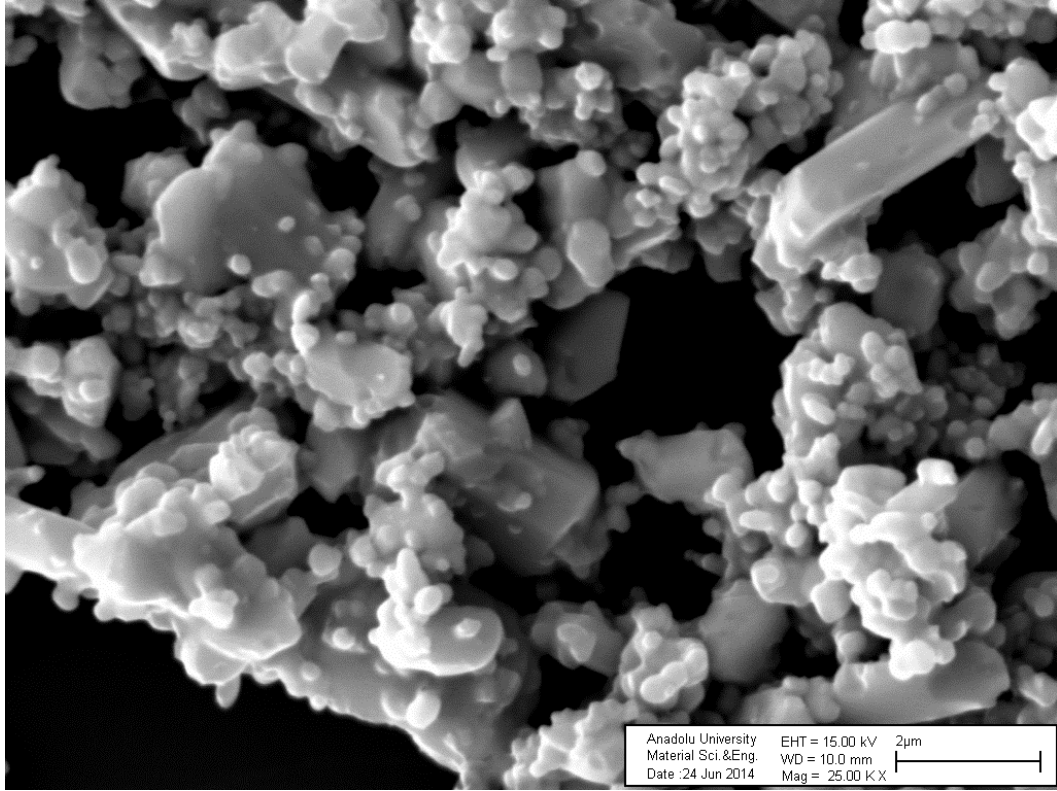
Çizelge 5.11. Kahverengi pigment tozlarının ve % 5 pigment içeren renkli sırların L*a*b* değerleri

Numune	Pigment tozu			Şeffaf sır		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
Kahverengi pigment (900°C)	38.35	18.21	7.28	—	—	—
Kahverengi pigment (1000°C)	38.17	13.70	3.83	—	—	—
Kahverengi pigment (1100°C)	38.29	7.06	0.12	—	—	—
Kahverengi pigment (1200°C)	39.54	2.54	-1.83	—	—	—

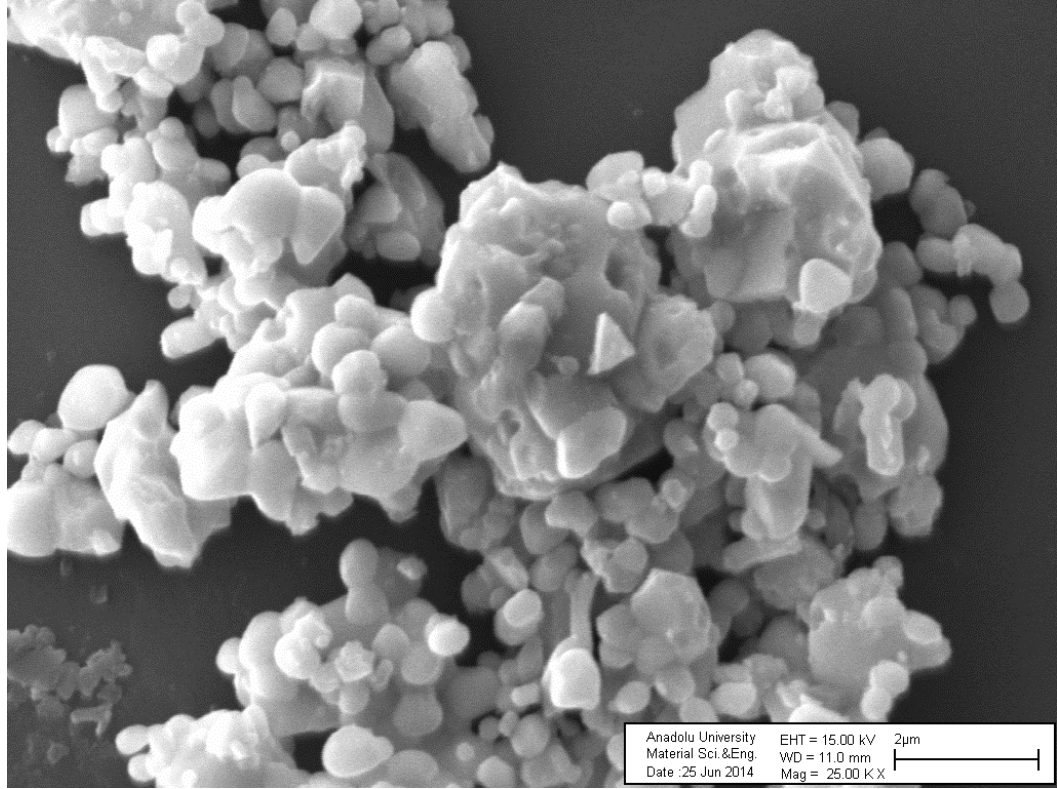


Şekil 5.39. Kahverengi pigment tozlarının reflektans eğrileri

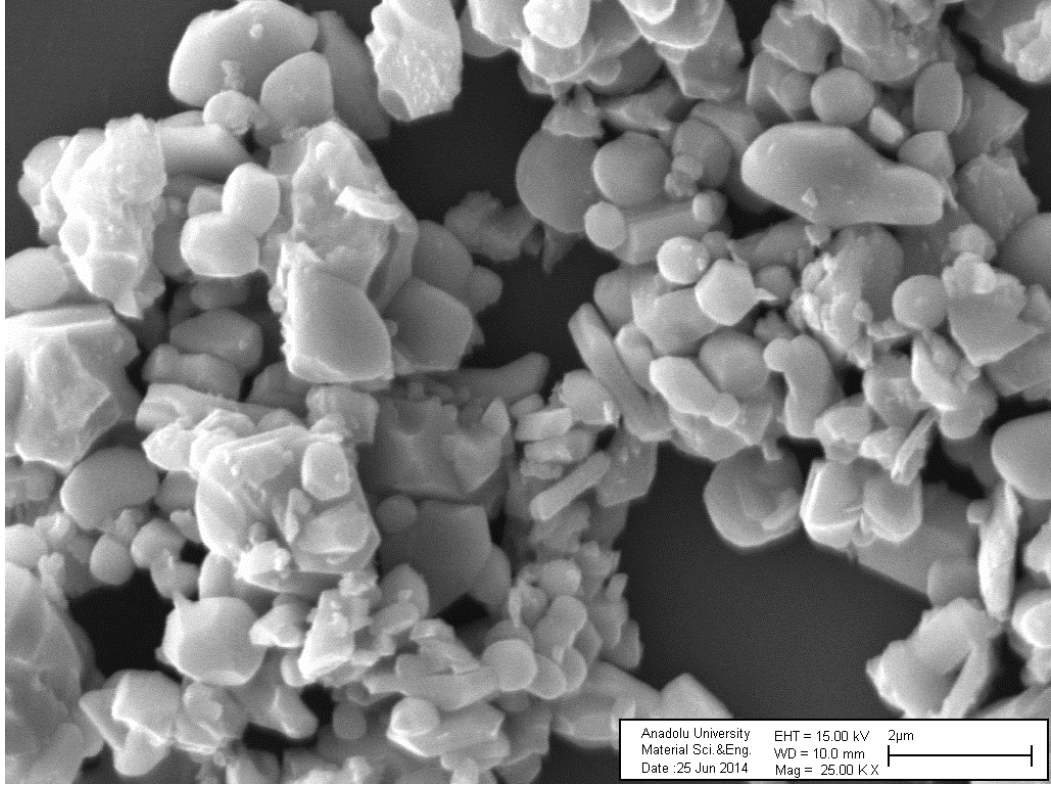
Sentezlenen kahverengi pigment tanelerinin morfolojik özellikleri SEM ile incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen kahverengi pigment tanelerinin Şekil 5.40-5.43'de SEM fotoğrafları yer almaktadır. Pigment tanelerinin genellikle aglomere yapıda olduğu, büyük tanelerin üzerinde küçük tanelerin düzensiz ve karışık morfolojide büyüdükleri tespit edilmiştir.



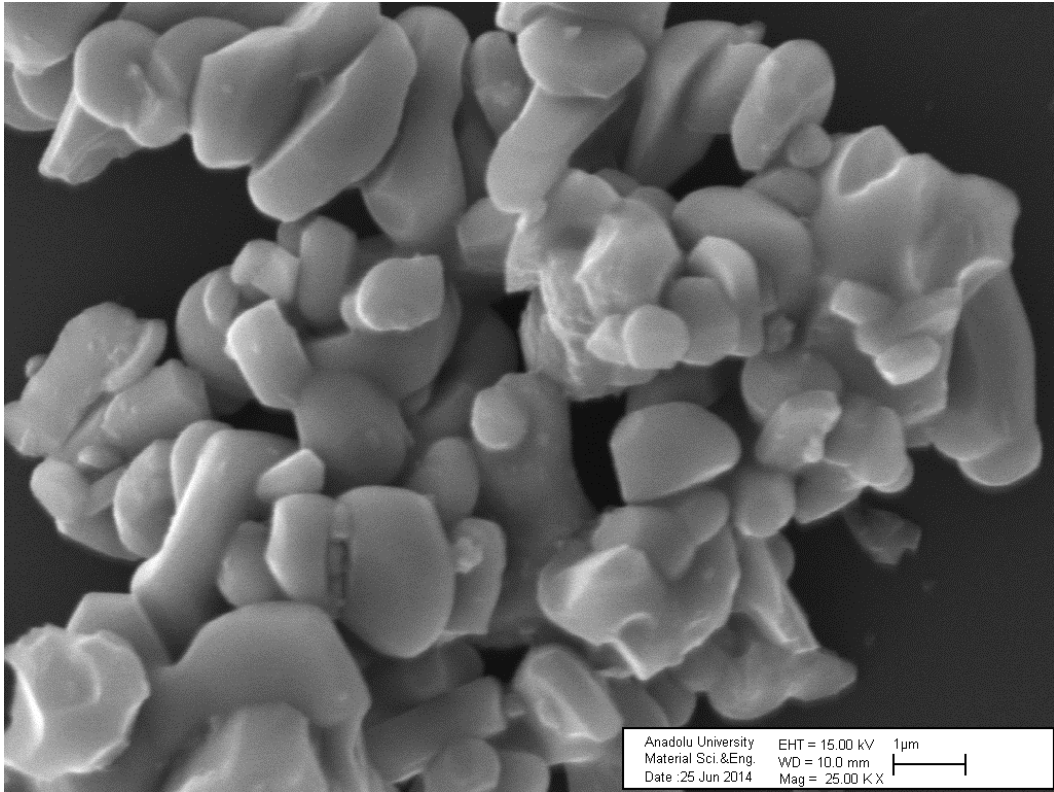
Şekil 5.40. 900°C’de kalsine edilen kahverengi pigmentin SEM görüntüsü



Şekil 5.41. 1000°C’de kalsine edilen kahverengi pigmentin SEM görüntüsü



Şekil 5.42. 1100°C’de kalsine edilen kahverengi pigmentin SEM görüntüsü



Şekil 5.43. 1200°C’de kalsine edilen kahverengi pigmentin SEM görüntüsü

6. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada, Ülkemizde çıkartılan barit hammaddesinin pigment üretiminde değerlendirilmesi ele alınmıştır. Barit hammaddesinden black-ash metoduyla sentetik BaSO₄ elde edilmiştir.

Blak-ash metoduyla barit indirgeme prosesinde karbon kaynağı, sıcaklık ve süre parametreleri incelenmiş ve 1100°C'de 2.5 saat sonunda kok ile yüksek dönüşüm verimine ulaşılmaktadır.

Blak-ash prosesi sonucu elde edilen siyah kül, suda liç edilerek BaS çözültisi elde edilmiştir. Liç işlemindeki süreç parametreleri sıcaklık, süre ve çözücü etkisi incelenmiştir. 90°C'de 30 dakika süreyle 150 ml saf suda optimum % çözünlük verimi elde edilmiştir. Böylece % 97 saflıkta BaS elde edilmiştir.

BaS çözültisinden Na₂SO₄ ilavesi ile sentetik BaSO₄ üretilmiş ve üretilen BaSO₄ karakterize edilmiştir. Kimyasal uygulamalarda kullanılabilir nitelikte olan % 97 saflıkta BaSO₄ başarıyla üretilmiştir.

Barit hammaddesinden yola çıkılarak elde edilen BaS ve BaSO₄ kullanılarak beyaz renkli (litofon), yeşil renkli ve kahverengi pigment sentezlenmiştir.

Sentezlenen beyaz renkli, yeşil renkli ve kahverengi pigmentlerin seramik renklendiricisi olarak kullanılabilirliğini araştırmak üzere tek pişirim sırlarda denenmiştir. Beyaz ve yeşil renkli pigmentlerin tek pişirim şeffaf sırlarında termal ve kimyasal olarak kararlılık sergilemektedir. Sentezlenen kahverengi pigmentler ise tek pişirim şeffaf sır içinde homojen dağılmadığı ve yeterli özelliklere sahip olmadığı tespit edilmiştir.

Son olarak bu çalışma, yerli barit kaynaklarının daha etkin kullanılmasına olanak sağlamasının yanı sıra katma değeri yüksek seramik pigmentlerin üretiminde hammadde olarak kullanım potansiyelini de ortaya çıkarmıştır. Olumlu olarak elde edilen ön çalışmaların ışığı altında;

- Pigment kompozisyonlarında çeşitli mineralizatör ilavesi ve ilave oksit kombinasyonları ile rengin modifiye edilmesi
- Pigmentlerin renk denemelerinde tane boyutu etkisinin incelenmesi
- Barit cevherinin herhangi bir işlem tabii tutulmadan yeşil renkli ve kahverengi pigment üretiminde direk olarak kullanılması

- Farklı iki barit kaynağı arasından Fe_2O_3 oranı yüksek olan ve safsızlığı yüksek olan baritin kahverengi pigment üretiminde değerlendirilmesi başlıklarında çalışmaların gelecekte yapılabileceği önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Alia, J.M., Edwards, H.G.M., Garcia-Navarro, F.J. (1999), FT-Raman and Powder XRD analysis of the $Ba(SO_4)_x(CrO_4)_{1-x}$ solid solution, *Talanta* 50, 391-400.
- Anonim (1976), Maden Mühendisleri Odası Barit Araştırma Grubu, Türkiye Madencilğinde Gelişen Bir Dal: Barit, 15 (1), 1-7.
- Ayan, M. (1979), Dünyada Barit ve Geleceği, *Jeoloji Mühendisliği Dergisi*, 59-64.
- Bafghi, M. Sh., Yarahmadi A., Ahmadi, A., Mehrjoo, H. (2011), Effect of the type of carbon material the reduction kinetics of barium sulfate, *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*, 8 (3).
- Baxbaum, G. (1998) *Industrial Inorganic Pigments, Second, Completely Revised Edition*, WILEY-VCH, Weinheim, 70-76.
- Baxbaum, G., ve Pfaff G., (2005), *Industrial Inorganic Pigments, Third, Completely Revised Edition*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim.
- Berns, R.S., (2000), *Billmeyer and Saltzman's principles of color technology*, John Wiley & Sons, Inc. USA, 247.
- Buschbaum, M. (2003) The crystal chemistry of AM_2O_4 oxometallates, *J. Alloy. Compd.* 349, 49-104.
- Candeia, R.A., Souza, M.A.F., Bernardi, M.I.B., Maestrelli, S.C., Santos, I.M.G., Souza, A.G., Longo, E., (2005) Monoferrite $BaFe_2O_4$ applied as ceramic pigment, *Ceramics International*.
- Cuillo., P.A., (1996) *Industrial Minerals and Their Uses*, Noyes Publications, New Jersey.
- Demirkaya, İ., Açma, E., (2000), Sölestin ve Barit Konsantrelerinin Değerlendirme Yöntemleri ve Kullanım Olanakları, *Metalurji*, 24, No:125.
- DİKA, 2010, TRC3 Bölgesi (Mardin, Batman, Siirt, Şırnak) Yer Altı ve Yer Üstü Zenginlikleri Raporu, 16-19.
- Dolak, İ. (2010), Nadir toprak elementleri içeren barit ve flourit cevherinin değerlendirilmesi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır.

- DPT, (2001), Madencilik ÖİK Raporu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Genel Endüstri Mineralleri IV (Bentonit-Barit-Diatomit-Aşındırıcılar) Çalışma Grubu Raporu, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı.
- Eppler, R. A., ve Eppler, R. D., (1994), Which colors can and cannot be produced in ceramic glazes, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 15 (1), 281-288.
- Eppler, R.A., (2000), *Glazes and Glass Coatings*, Am. Ceram. Soc., Westerville, 130-135.
- Eppler, R.A. (2005), *Understanding Glazes*, Am. Ceram. Soc., Westerville.
- Field, G.G. (2004), *Color and its reproduction, Fundamentals for the Digital Imaging and Printing Industry*, USA, 383.
- Glynn, P.D. and Reardon, E.J., (1990) Solid-solution aqueous-solution equilibria: thermodynamic theory and representation, *Am. J. Sci.* 290, 164.
- İbrahim, I.A., Mohamed, A.E., ve İsmail A.K. (2004), Preparation of fine pure barium sulfate and barium carbonate from Egyptian barite ore, *International Seminar on Mineral Processing Technology*, 285-292.
- Jamshidi, E., Ale Ebrahim, H.A. (2008), New clean process for barium carbonate preparation by barite reduction with methane, *Chemical Engineering and Processing*, 47 (9-10) , 1567–1577.
- Jamshidi, S., Salem, A. (2010), Role of extrusion process on kinetic of carbothermal reduction of barite, *Thermochimica Acta*, 503-504, 108-114.
- Kar, J.K., Stevens, R., Bowen, C.R. (2007), Processing and characterisation of various mixed oxide and perovskite-based pigments for high temperature ceramic colouring application.
- Kingery, W.D., Bowen, H.K., Uhlmann, D.R. (1976), *Introduction to Ceramics*. John Wiley and Sons, USA, 64–89.
- Küçük, İ. (2001), Kromit ve limonit cevherinden pigment üretimi, karakterizasyonu ve uygulaması, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Lekili, M. (2002), Dolgu maddesi kalitesinde, *Maden Bülteni*, No: 063.
- Liang, X.S., Ouyang, J.H., Liu Z.G, Yang, Z.L. (2012), Friction and wear characteristic of BaCr₂O₄ ceramics at elevated temperatures in sliding against sintered alumina ball, *Tribol Lett*, 47, 203-209.
- Marcus, Y. (1998), *Ion Properties*, Willey, Chichester.

- Mete, Z., Çam A. (1998), Kromitin seramik sırlarında renklendirici olarak kullanımının araştırılması, Seramik Sırları ve Semineri Bildiriler Kitapçığı, Seramik Derneği Yayınları, No:18.
- Mineral Commodities Summaries, 2010.
- Murthy, J. S. N., Reddy, P.V.V. (2012), Solid-state reaction between barium sulfate and carbon, Chemical Engineering Communications, 199 (8) 966-990.
- Naghibzadeh, S., Faghihi-Sani, M. A., Baghshahi, S., (2013) Synthesis of Beige Pigment on the Basis of (Fe, Zn, Cr, Al) Spinel, International Journal of Engineering and Advanced Technology (IJEAT), Volume 2, s. 606-609.
- O'Brien, W. J. (1915) A study of lithopone, Journal of Physical Chemistry, s.113-144.
- Özel, E. (2004), Seramik pigmentlerin üretimi, karakterizasyonu ve uygulaması, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Strohfeltdt, K. A., (2015), Essentials of inorganic chemistry, John Wiley & Sons, United Kingdom, s. 61.
- Tanişan, B. (2008), Kamaralı ve döner fırınlarda siyah seramik pigment üretimi ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Taykurt, M., Geleneksel Yöntemle Pigment Üretimi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Rapor (Yayınlanmamış), 2006.
- Yılmaz, Y. A. (2006), Baritin polimerler ile flokülasyonu ve katyonların etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Wu, G., Zhou, H., Zhu, S. (2007), Precipitation of barium sulfate nanoparticles via impinging streams, Mater. Lett., 61 (1), 168-170.