

**ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE**

**Seray DEMİRCİ ve Emel ÖZEL\***

**TÜRKİYE'DE ÜRETİLEN BARİT CEVHERİNİN BARYUM İÇEREN  
PİGMENTLERİN ÜRETİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ**

**ÖZ**

Barit ve baryum içeren kimyasallar, sondaj çamuru, dolgu malzemesi, pigment, kağıt beyazlatma ve cam ilavesi olarak kimyasal ve üretim endüstrilerinde geniş uygulama alanlarında kullanılan önemli malzemelerdir. Bu çalışma, Türkiye'de çıkartılan barit cevherinin seramik pigment üretiminde hammadde olarak değerlendirilmesini amaçlamaktadır. Pigment üretimi için gerekli olan BaSO<sub>4</sub>, black-ash ve liç metoduyla barit cevherinden elde edilmiştir. Black-ash prosesinde, suda çözünebilen baryum sülfid üretilebilmek için barit hammaddesi kok, kömür veya grafit ile 1000°C-1300°C sıcaklıkları arasında indirgenmiş ve siyah renkli kül elde edilmiştir. Siyah renkli külün 90°C de 30 dak sıcak suda liç edilerek baryum sülfid (BaS) çözeltisi elde edildikten sonra, NaSO<sub>4</sub> ilave edilerek BaSO<sub>4</sub> tozu çöktürülmüştür. Sentezlenen BaSO<sub>4</sub> tozuna ZnSO<sub>4</sub> ve Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilavesi yapılarak beyaz 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 kararlılığı yüksek olan beyaz ve yeşil renkler elde edilmiştir. Sonuçlar, ülkemizde çıkartılan baritin katma değeri yüksek olan pigment üretiminde kullanılabilirliğini göstermiştir.

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

**EVOLUTION OF BARITE ORE MINED IN TURKEY IN THE PRODUCTION OF  
BARIUM CONTAINING PIGMENTS**

**ABSTRACT**

Barite and barium containing chemicals are important materials which are used in wide ranging applications in chemical and manufacturing industries such as pigment, paper brightener, glass additive, plastics filler and drilling fluids. The aim of the study was to evolution of using barite mineral mined in Turkey as a raw material in the production of barium containing pigments. BaSO<sub>4</sub> which is used in the pigment production was obtained from barite mineral by black-ash and leaching methods. In the black-ash process, to produce barium sulfide which is soluble in water barite was reduced with coal or coke or graphite 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 minutes, BaSO<sub>4</sub> powder was precipitated by addition of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in this solution. The white and green colour pigments were produced by adding ZnSO<sub>4</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> into synthesized BaSO<sub>4</sub> powder. The colour performances of resulting pigments were evaluated by using in the single firing transparent glazes and were 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

\*Corresponding Author: Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, İkiyül Kampüsü, 26555, Eskişehir.

E-posta: eozel@anadolu.edu.tr , Tel.: +90 222 3213550 Dahili: 6347; Fax: +90 222 3239501

**Geliş:** 04 Şubat 2015 **Düzeltilme:** 10 Ekim 2015 **Kabul:** 19 Kasım 2015

## 1. GİRİŞ

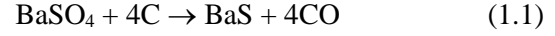
Barit minerali sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı ticari öneme sahiptir ve genellikle dolgu malzemesi ve sondaj çamuru olarak kullanılmaktadır. Özellikle yoğunluğunun yüksek olması ( $4,5 \text{ g/cm}^3$ ), aşındırıcılığının düşük olması, yüksek basınç ve ısıya karşı kararlı olması, 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).

Barit cevheri bileşiminde safsızlık olarak kuvars, karbonat mineralleri, sülfat mineralleri ve kil içermektedir (Wu et al., 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  $\text{BaSO}_4$ , safsızlık olarak %0,01-0,5 aralığında  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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).

Dünyada en büyük barit rezervleri toplam 180-200 milyon ton miktarıyla birlikte ABD, Çin, Hindistan ve Almanya’da bulunmaktadır. Türkiye barit yatakları, Antalya, Konya, Isparta, Kütahya, Muş, K. Maraş, Trabzon, Giresun, Gümüşhane, Bitlis ve Diyarbakır illerinde bulunmaktadır ve büyük bir kısmı Konya, Antalya, Muş illerinde yer almaktadır. Türkiye rezervleri hakkında elde kesin rakamlar olmamakla beraber 10 milyon ton görünür ve 20 milyon ton mümkün olmak üzere 30 milyon ton civarında bir rezervin olduğu kabul edilmektedir (Ayan, 1979).

Kimya endüstrisinde kullanılan baryum içerikli kimyasallar, barit mineralinin çeşitli kimyasal işlemlerden geçirilerek içindeki yabancı maddelerden arındırılmasıyla elde edilir. Saflaştırılmış sentetik baryum kimyasallarının üretiminde yaygın olarak black-ash prosesi kullanılmaktadır. Bu proseste barit minerali döner yada kutu tipi fırınlarda yaklaşık

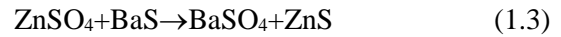
$1100^\circ\text{C}$ ’de kokla birlikte indirgenerek suda çözünür baryum bileşiği olan baryum sülfite dönüştürülür (Jamshidi and Ebrahim, 2008; Murthy and Reddy, 2012):



İndirgeme işlemi sonrasında elde edilen siyah renkli kül (black-ash) su ile liç edilir ve filtre edilerek suda çözünmeyen kısımdan ayrılır. Liç işlemi sonrası elde edilen çözeltideki baryum sülfite ise soda-ash yöntemiyle sodyum sülfat ilave edilerek tercihli olarak baryum sülfat halinde çöktürülür (Jamshidi and Ebrahim, 2008):



Seramik ve plastik endüstrisinde spinel yapıda pigmentler yüksek termal ve kimyasal dayanımından dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. Spinel yapıdaki pigmentlerde çeşitli metal oksitleri bir araya gelerek kompleks inorganik yapıyı oluşturmaktadır. 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). Spinel yapıdaki  $\text{BaCr}_2\text{O}_4$  yeşil pigmenti de bu grupta yer almaktadır. Beyaz inorganik pigmentlerin arasında yer alan litofon özellikle kâğıt beyazlatma endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Litofonun teorik bileşimi yaklaşık olarak % 29,4 ZnS ve %70,6  $\text{BaSO}_4$ ’dan oluşmaktadır (Baxbaum, 1998). Litofon, eşit mol oranında baryum sülfite ve çinko sülfat çözeltilerinin karıştırılmasıyla eş zamanlı olarak çöktürülen suda çözünmeyen baryum sülfat ve çinko sülfite karışımından oluşur (O’Brien, 1915):



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 ve verimli kullanması, dünya pazarına yüksek katma değerli ürünlerle girebilmesi için baritin katma değeri 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

BaSO<sub>4</sub>'a dönüştürülmesi ve beyaz ve yeşil renkli inorganik pigment üretiminde değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Üretilen pigmentlerin şeffaf tek pişirim sırasında renk performansları incelenerek seramik endüstrisinde kullanılabilirliği araştırılmıştır.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

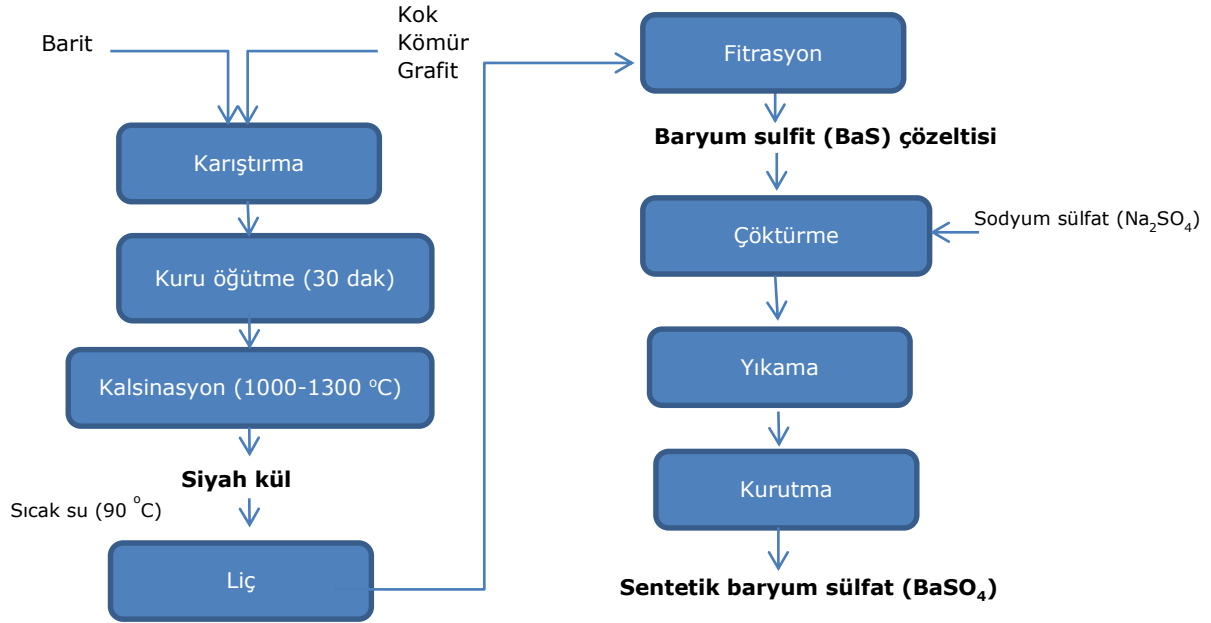
### 2.1. Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada barit cevheri kimyasal süreçlerden geçirilerek sentetik BaSO<sub>4</sub> üretilmiştir. Çalışmada kullanılan barit ADO Madencilik firmasından temin edilmiştir. Barit hammaddesi black-ash metoduyla kömür, kok veya grafit ile birlikte yüksek sıcaklıkta indirgenmiştir. BaS'ten soda-ash metoduyla baryum sülfatın çöktürülmesi için sodyum sülfat (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Fluka), beyaz renkli litofon pigmenti üretiminde çinko sülfat (ZnSO<sub>4</sub>;

Ekmekçioğulları) ve yeşil renkli pigment üretiminde ise krom oksit (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Merk) kullanılmıştır.

### 2.2. Barit Cevherinden Baryum Sülfat Üretimi

Barit cevheri, Eşitlik 1.1'de görülen reaksiyon gereğince stokiometrik oranda kömür, kok veya grafit ile karıştırılarak kuru olarak öğütülmüştür ve 1000°C-1300°C aralığında ve farklı sürelerde (2-5 saat) 5°C/dak ısıtma hızı uygulanarak BaS'e indirgenmiştir. İndirgeme prosesi sonrasında elde edilen siyah renkli kül 90°C'de 30 dak boyunca sıcak suda liç edilerek BaS çözeltisi elde edilmiştir. Liç işlemi sırasında katı/sıvı oranı 1/150 g/ml olarak uygulanmıştır. Filtre ile çözünmeyen kısımdan ayrılan BaS çözeltisine Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edilerek sentetik BaSO<sub>4</sub> çöktürülmüştür. Şekil 1'de sentetik BaSO<sub>4</sub> üretiminde izlenen metod şematik olarak sunulmuştur.



Şekil 1. Black-ash metoduyla barit cevherinden sentetik BaSO<sub>4</sub> üretimi akış şeması

Yeşil renkli pigment üretiminde, 1 mol BaSO<sub>4</sub> ve 1 mol Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranını sağlayacak şekilde karışım hazırlanmış ve bilyalı değirmende su ile birlikte 1 saat boyunca homojen bir karışım elde edilinceye kadar öğütülmüştür. Öğütülen homojen karışım kurutulmuş uygun kalsinasyon sıcaklığını tespit edebilmek amacıyla 1200-1300°C aralığında farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işlemlerinde 5°C/dak'lık ısıtma hızı uygulanmıştır.

Beyaz renkli litofon pigmenti üretiminde ise BaS çözeltisine çökeltme işlemi tamamlanmaya kadar ZnSO<sub>4</sub> ilave edilmiş ve elde edilen çökelek kurutulduktan sonra termal ve kimyasal kararlılığını arttırmak üzere 5°C/dak'lık ısıtma hızı uygulanarak 700°C'de 30 dak boyunca ısıtma işlemi tabi tutulmuştur.

Üretilen yeşil ve beyaz pigmentlerin, şeffaf tek pişirim seramik sırası içerisinde renk performansları incelenmiştir. Ticari bir seramik firmasından temin edilen tek pişirimlik şeffaf sıra ağırlıkça %5 oranında pigment ilave edilerek renkli sır hazırlanmış ve bu sır engoplu tek pişirim seramik bisküvi üzerine uygulanmıştır. Son olarak renklendirilmiş sırlı seramik ürünler 1200°C'de pişirilmiştir.

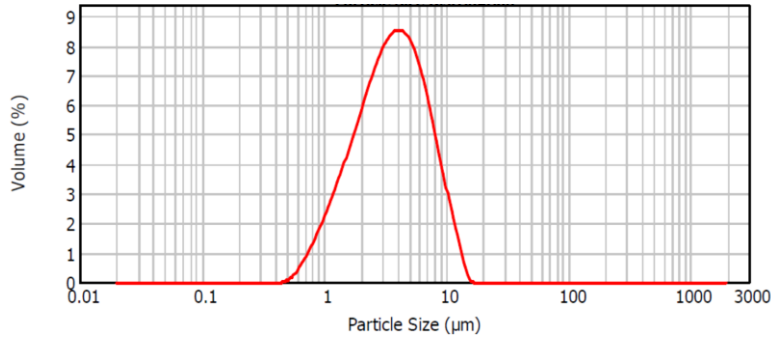
## 2.3. Karakterizasyon

Barit cevherinde ve bu cevherden elde edilen ürünlerde mevcut olan kristalin fazlar, x-ışınları difraktometresi (XRD, Rigaku Rint 2200) ile belirlenmiştir. Çekimler Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1,54$  Å) ışınmasıyla ve 2°/dak çekim hızıyla gerçekleştirilmiştir. Barit cevherinin ve sentetik BaSO<sub>4</sub>'in kimyasal analizinde x-ışınları floresan spektrometresi (XRF, a Rigaku ZSX Primus) kullanılmıştır. Barit cevherinin sıcaklığa bağlı olarak ısıl davranışı TG-DTA (Netzsch STA 409) termal analiz cihazıyla alumina krozede 10°C/dak ısıtma hızı uygulanarak incelenmiştir. Tane boyut dağılımı ise lazer difraksiyonu yöntemiyle (Malvern Mastersizer 2000) belirlenmiştir. Pigment tozlarının morfolojik karakterizasyonunda taramalı electron mikroskobu SEM (EVO-50 VP), L\*a\*b\* renk ölçümlerinde ise UV-Vis spektrofotometresi (Minolta 3600 d) kullanılmıştır.

## 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 3.1. Barit cevherinin karakterizasyonu

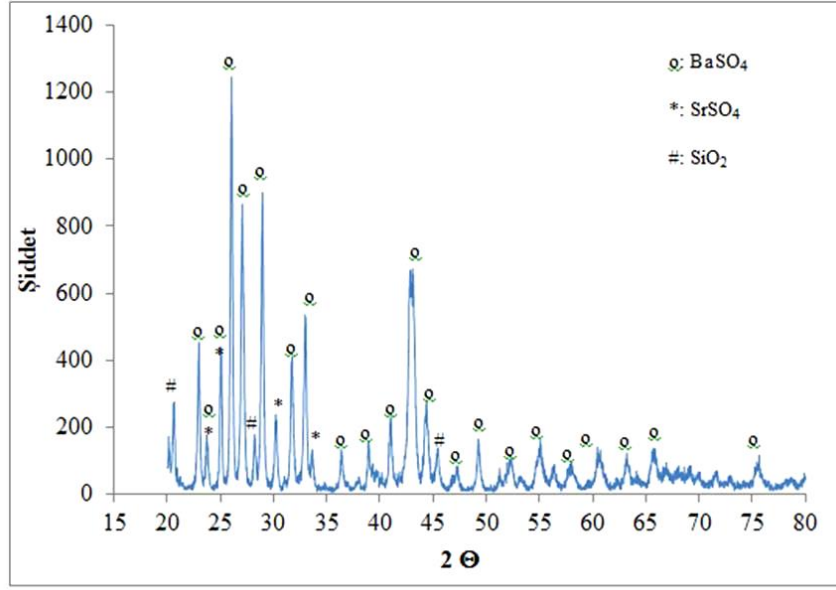
Barit cevherinin lazer difraksiyonu ile belirlenmiş olan tane boyut dağılımı grafiği Şekil 2'de sunulmuştur. Barit cevherinin ortalama 3,65 µm tane boyutuna sahip olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 2. Barit cevherinin tane boyut dağılım grafiği (d(10): 1,352 µm; d(50): 3,651 µm; d(90): 8,119 µm)

Barit cevherinin XRD paterninde barit (BaSO<sub>4</sub>) ve selestin (SrSO<sub>4</sub>) fazlarının yanı sıra az miktarda kuvars fazı da tespit edilmiştir (Şekil 3). Tablo 1'de kimyasal analizi sunulan barit cevheri

ağırlıkça %62,63 BaO, %29,34 SO<sub>3</sub> ve %3,40 SiO<sub>2</sub> içermektedir. Baritte bulunan BaSO<sub>4</sub> ise %91,97 olarak hesaplanmıştır.



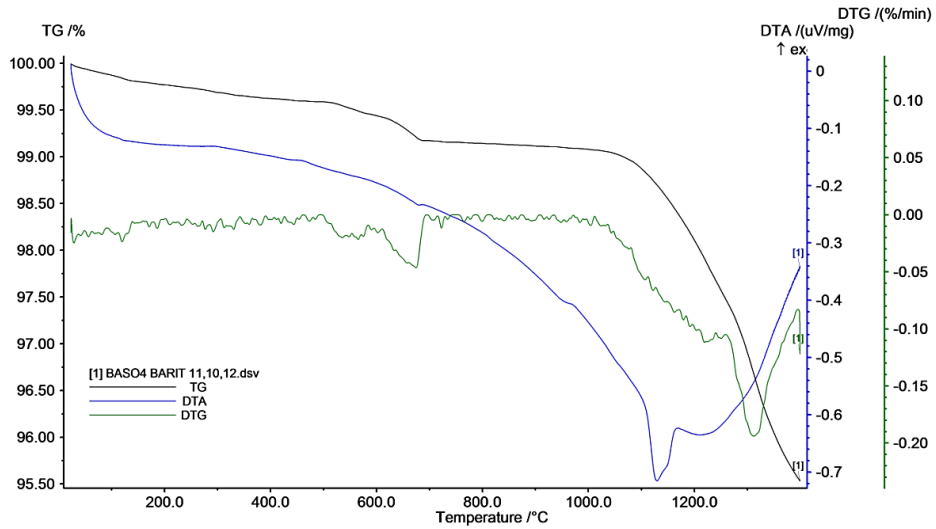
Şekil 3. Barit cevherinin XRD paterni (Referans Paternler; o: 00-024-1035; \*: 00-005-0593; #: 00-046-1045)

Tablo 1. Barit cevherinin XRF ile belirlenen kimyasal bileşimi

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 <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrO	BaO
0,61	0,06	0,90	3,40	0,01	29,34	0,14	1,11	0,38	1,43	62,63

Şekil 4’de barit cevherinin 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 sırasıyla kil minerallerinin ve karbonatlı bileşiklerin olabileceğini göstermektedir. 1000°C’nin üzerinde ise sülfatların bozunmasıyla kütle kaybı meydana gelmektedir.



Şekil 4. Barit cevherinin TG-DTA eğrisi

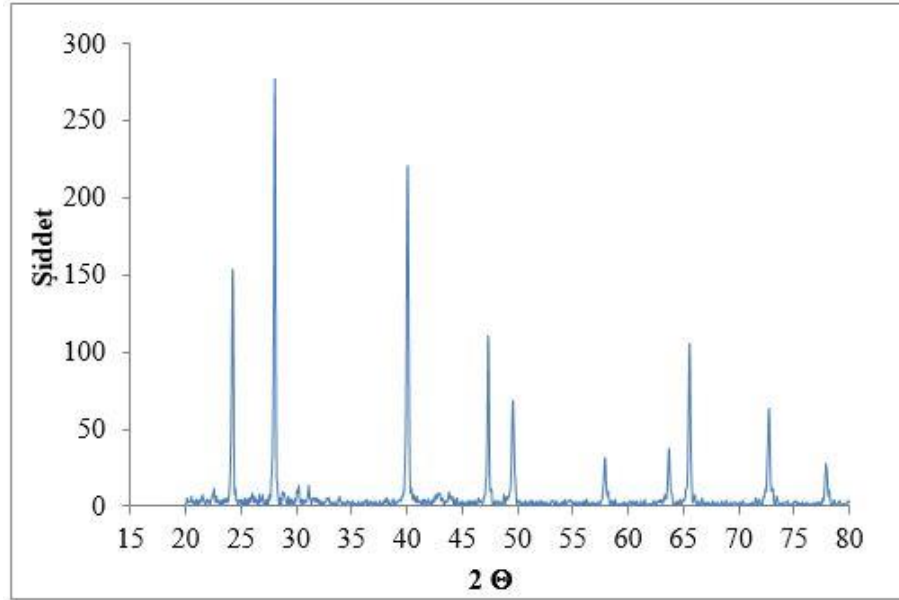
### 3.2. Barit Cevherinin İndirgenmesi

Barit cevheri, 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 çözünebilir 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 dak 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 Tablo 2'de verilmiştir. Kok kömürüyle 1100°C'de 2,5 saat süreyle indirgenme prosesi sonucunda %94,78 oranında dönüşüm verimine ulaşılmıştır.

Tablo 2. Farklı koşullarda indirgenen baritin BaS'e dönüşüm yüzdeleri

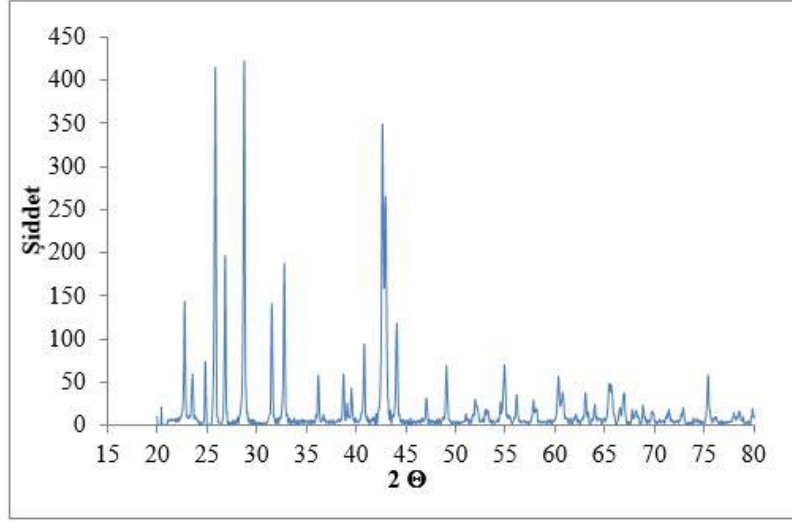
Numune	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Karbon Kaynağı	Dönüşüm oranı (%)
1	1000	2,5	Grafit	78,37
2	1100	2,5	Grafit	89,30
3	1200	2,5	Grafit	80,20
4	1300	2,5	Grafit	69,26
5	1100	2	Grafit	65,61
6	1100	3,5	Grafit	58,33
7	1100	5	Grafit	56,50
8	1100	2,5	Kok	94,78
9	1100	2,5	Kömür	60,15



Şekil 5. BaS'in XRD paterni (Referans Patern: 00-008-0454).

Barit cevherinin indirgenmesi sonrasında elde edilen BaS'in XRD paterni Şekil 5'de sunulmuş ve paternde yer alan tüm pikler BaS ile eşleştirilmiştir. Şekil 6'da ise sentetik olarak çöktürülen BaSO<sub>4</sub> tozunun XRD paterni

verilmiştir. Tüm pikler BaSO<sub>4</sub> olarak belirlenmiştir. Özellikle, barit cevherinde gözlenen SiO<sub>2</sub> ve SrO<sub>4</sub> safsızlıklarına ait piklerin kaybolması dikkat çekicidir.



Şekil 6. Sentetik BaSO<sub>4</sub>'in XRD paterni (Referans Patern: 00-024-1035).

Tablo 3'de sentetik olarak üretilen BaSO<sub>4</sub>'ın kimyasal kompozisyonu sunulmuştur. Literatürde %95 ve üzerindeki BaSO<sub>4</sub> içeriğine sahip baritin kimyasal ürünlerin sentezlenmesi için uygun olduğu bilinmektedir (Cuillo, 1996). Barit cevheriyle kıyaslandığında (%92 BaSO<sub>4</sub>)

black-ash metodu sonrasında elde edilen tozun BaSO<sub>4</sub> içeriği %97'ye çıkarılmıştır. Özellikle proses sonrasında barit cevherinde bulunan stronsiyum ve silisyum içeriklerinin azaldığı görülmüştür. Bu durum XRD analizleriyle doğrulanmıştır.

Tablo 3. Sentetik BaSO<sub>4</sub>'ün XRF ile belirlenen kimyasal bileşimi

Na	Al	Si	S	Ca	Sr	Ba
1,19	0,08	0,18	17,72	0,16	1,60	79,08
Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	CaO	SrO	BaO
1,32	0,11	0,29	33,39	0,17	1,30	63,41

### 3.3. Sentetik BaSO<sub>4</sub>'tan Beyaz ve Yeşil Renkli Pigment Sentezi

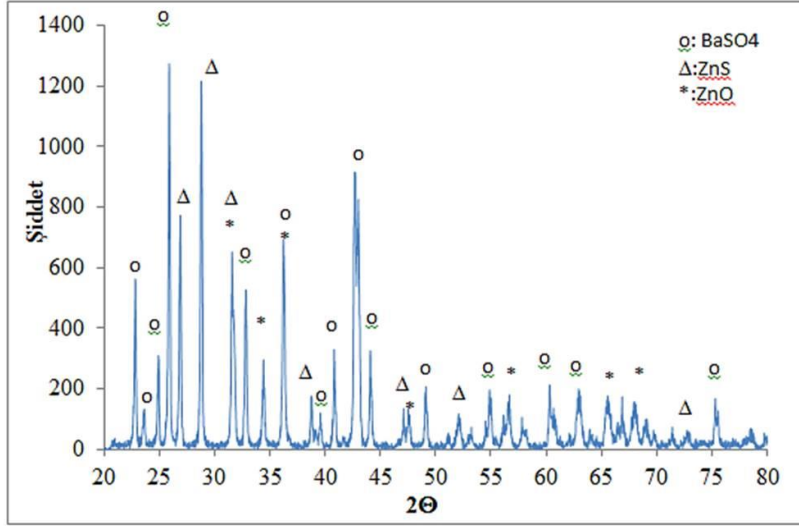
Şekil 7'de, beyaz renkli pigmentin 700°C'de ısıl işlem sonrasındaki XRD paterni verilmiştir. Mevcut fazlar BaSO<sub>4</sub>, ZnS and ZnO olarak işaretlenmiştir. Eşitlik 1.3'de gerçekleşen reaksiyona bağlı olarak BaSO<sub>4</sub> ve ZnS fazları birlikte elde edilmiştir. Bu sonuçlar, BaS ve ZnSO<sub>4</sub>'ün reaksiyona girerek, birbiri içerisinde çözünmeyen BaSO<sub>4</sub> ve ZnS karışımını oluşturduğu başka bir deyişle litofon pigmentinin sentezlendiğini göstermektedir. Bununla birlikte ZnSO<sub>4</sub> olarak eklenen çinkonun bir kısmının ZnO'ya dönüştüğü de tespit edilmiştir.

Şekil 8'de farklı sıcaklıklarda kalsine edilen yeşil renkli pigment tozlarının XRD paternleri verilmektedir. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen

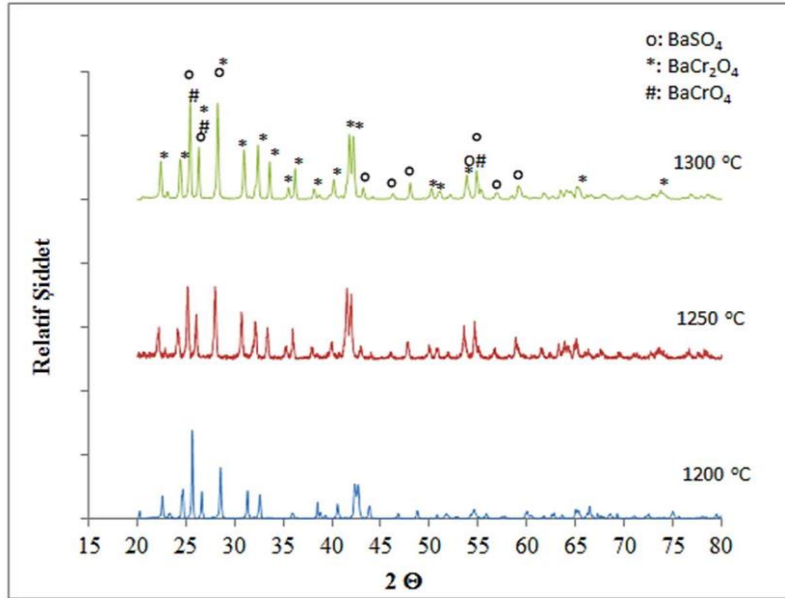
pigmentlerin benzer XRD paternlerine sahip olduğu ve BaSO<sub>4</sub>, BaCrO<sub>4</sub> ve BaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fazlarını içerdiği tespit edilmiştir. BaSO<sub>4</sub> ve BaCrO<sub>4</sub>, termodinamik olarak benzer çözünürlük özelliklerine sahip olmalarından dolayı ideal katı çözelti oluşturmaktadır (Glynn and Reardon, 1990; Alia et al., 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<sub>4</sub> ve BaCrO<sub>4</sub> oranlarının değişimine bağlı olarak Ba(SO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>(CrO<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub> katı çözeltisinin detaylı XRD analizleri incelenmiştir (Alia et al., 1999) ve sülfat iyonunun (230 pm), kromat iyonuyla (240 pm) yer değiştirmesi sonucu kristal yapıdaki birim hücrenin genişlediği ve piklerin düşük 2θ değerlerine kaydığı rapor edilmiştir (Marcus, 1998). Bu çalışmada kalsinasyon sıcaklığı

arttırılmasına rağmen literatürde bileşime bağlı olarak gözlenen katı çözeltilerin piklerinde kayma tespit edilmemiştir. Öteyandan pigment tozunun  $BaCr_2O_4$  fazını içerdiği görülmektedir. Oxometal grubunda yer alan ve  $M^{2+}Cr_2^{3+}O_4^{2-}$  formülüne sahip 3 değerlikli krom ile iki değerlikli metal oksitleri, iki farklı kristal yapıda bulunabilmektedir.  $M^{2+}/Cr^{3+}$  iyon

yarıçapı oranına bağlı olarak genellikle  $MCr_2O_4$  tipi (M= Mg, Zn, Fe, Cu, Mn, Ni ve Co) bileşikler 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  $M^{2+}Cr_2^{3+}O_4^{2-}$  tipi bileşikler oluştururlar (Buschbaum, 2003; Liang et al., 2012).



Şekil 7. Beyaz renkli pigmentin XRD paterni (Referans paternler; o: 00-024-1035, \*: 00-036-1451, Δ: 00-012-0688)

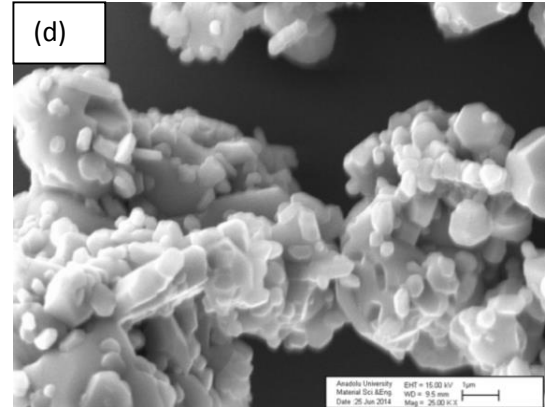
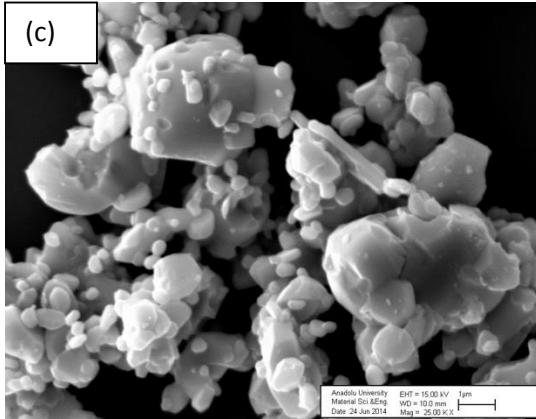
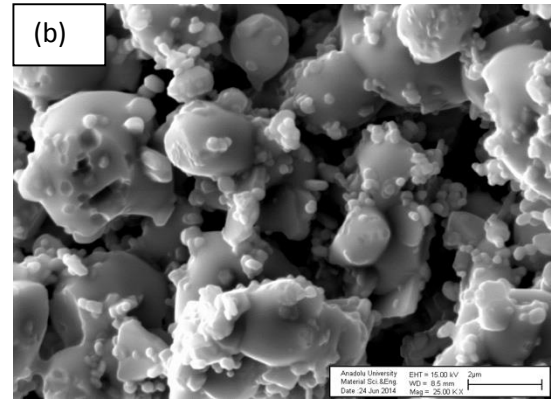
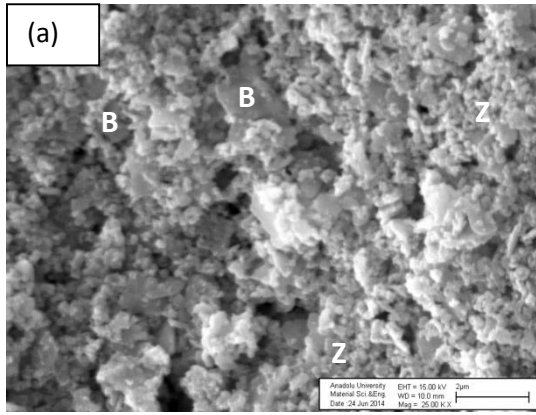


Şekil 8. Yeşil renkli pigmentin XRD paterni (Referans paternler; o: 00-024-1035, \*: 00-035-3642, #: 00-016-0322)



Sentezlenen beyaz ve yeşil renkli pigment tanelerinin morfolojik özellikleri SEM ile incelenmiştir. Şekil 9a'da beyaz renkli litofon pigmentinin ikincil elektron görüntüsü yer almaktadır. Karışım içerisinde birbirini içerisinde çözünmeyen ZnS ve BaSO<sub>4</sub> taneleri, tane boyutlarına göre kolayca ayrıştırılmıştır. Büyük plakamsı yapıdaki taneler (>1.0µm) BaSO<sub>4</sub> (B), küçük küresel taneler (<1.0 µm) ise ZnS (Z) tanelerinden oluşmaktadır.

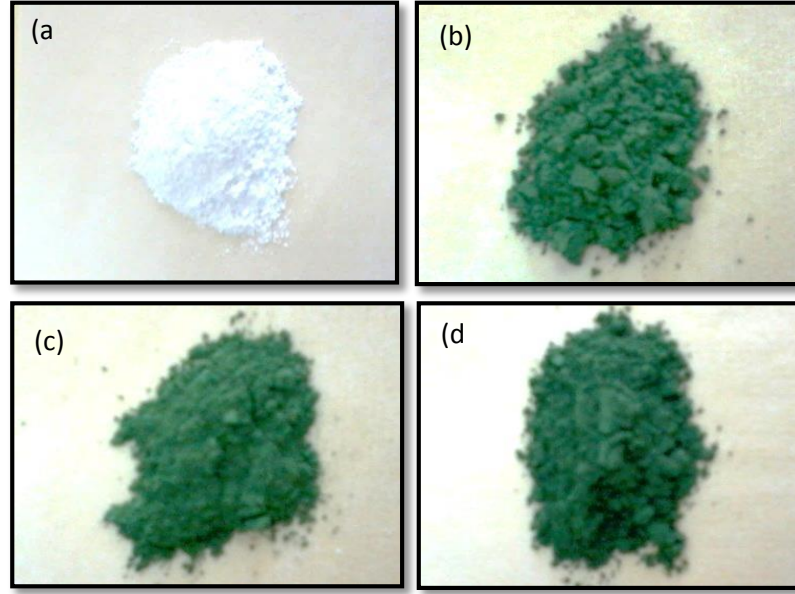
Şekil 9b-d'de farklı sıcaklıklarda kalsine edilen yeşil renkli pigment tanelerinin SEM fotoğrafları yer almaktadır. Pigment tanelerinin genellikle 2-4 µm'lik aglomeralardan oluştuğu ve bu aglomeraların üzerinde küçük tanelerin düzensiz ve karışık morfolojide büyüdüğü tespit edilmiştir.



Şekil 9. (a) Beyaz renkli litofon pigmentinin SEM görüntüsü, (b) Yeşil renkli 1200°C'de (c) 1250°C'de ve (d) 1300°C'de kalsine edilen pigmentlerin SEM görüntüleri

Üretilen pigmentlerin renk performansını değerlendirmek üzere pigment tozlarının ve %5 oranında pigment içeren renkli şeffaf sırların

L\*a\*b\* değerleri ölçülmüştür (Tablo 4). Üretilen pigment tozları ise Şekil 10'da verilmektedir.



Şekil 10. (a) Beyaz renkli litofon pigment tozu ve (b) Yeşil renkli 1200°C’de, (c) 1250°C’de ve (d) 1300°C’de kalsine edilen pigment tozları

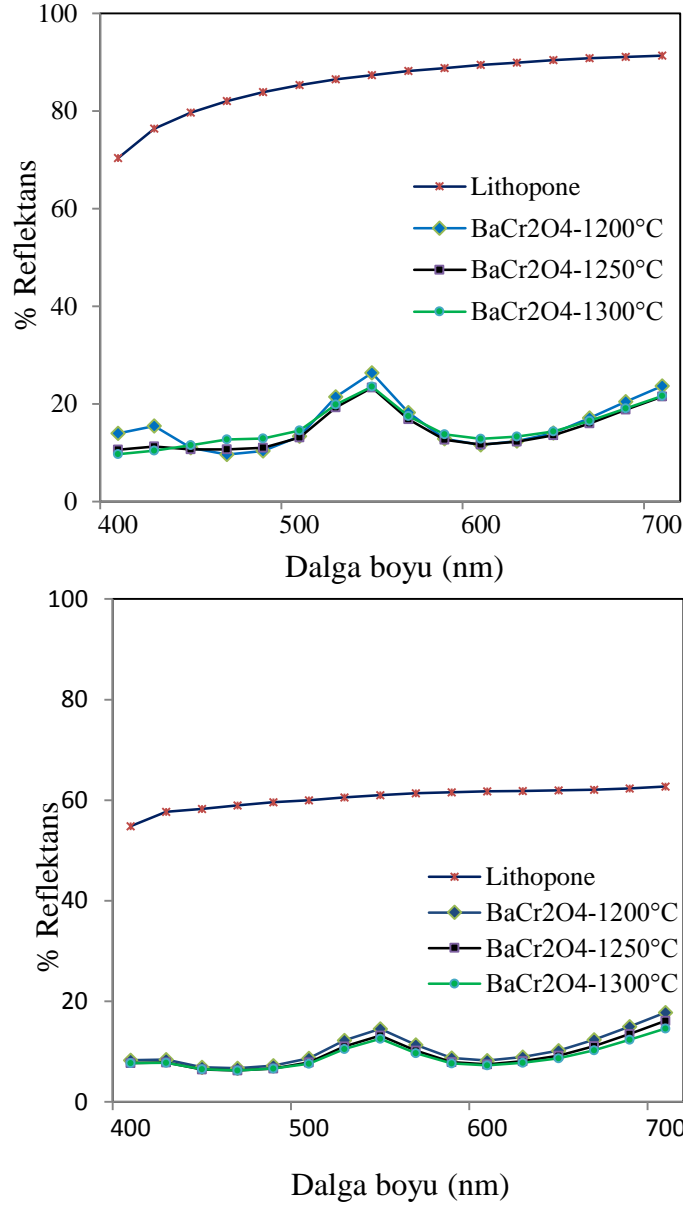
Beyaz renki litofon pigmentinin şeffaf sır içerisinde beyaz rengi koyulaşmıştır ve L\* değeri 95 den 82 ye düşmüştür. Buna karşın a\* ve b\* parametrelerinde önemli değişim gözlenmemiştir. Bu durum, şeffaf sır içerisinde 1200°C’de pişirim sonrası beyaz rengin kararlı olarak korunduğunu göstermektedir.

Yeşil renkli pigment tozlar ise kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak değerlendirilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı farklı olmasına rağmen benzer L\*a\*b\* değerleri elde edilmiştir (Şekil

11). Özellikle kalsinasyon sıcaklıkları farklı olan pigmentlerin reflektans eğrilerinin benzer davranış sergilemeleri bu pigmentlerde rengin olgunlaşması için gerekli olan dönüşümlerin tamamlandığını ve rengin termal olarak kararlı hale geldiğini göstermektedir. Ayrıca, şeffaf sır içerisinde 1200°C’de pişirilen pigmentlerin de yeşil rengini koruduğu ve sırla etkileşime girmediği tespit edilmiştir. Bu sonuçlar yeşil renkli baryum kromat pigmentinin termal ve kimyasal olarak kararlı olduğunu açıkça göstermiştir.

Tablo 4. Pigment tozlarının ve %5 pigment içeren renkli sırların L\*a\*b\* değerleri

Numune	Pigment tozu			Renklendirilmiş şeffaf sır		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
Beyaz pigment (700°C)	94,93	-0,16	5,00	82,37	0,03	2,19
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



Şekil 11. a) Pigment tozlarının ve b) %5 pigment içeren renkli sırların reflektans eğrileri

#### 4. SONUÇ

Bu çalışmada, Ülkemizde çıkartılan barit cevherinin pigment üretiminde değerlendirilmesi ele alınmıştır. Barit cevherinden black-ash metoduyla sentetik BaSO<sub>4</sub> üretilmektedir. Black-ash metoduyla indirgeme prosesinde karbon kaynağı, sıcaklık ve süre parametreleri değerlendirildiğinde 1100°C'de 2,5 saat sonunda kok ile yüksek dönüşüm verimine ulaşılmaktadır. Sentezlenen beyaz ve yeşil renkli pigmentler tek pişirim şeffaf sırlarında termal ve kimyasal olarak kararlılık sergilemektedir. 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 bu ön çalışmaların ışığı altında, pigment kompozisyonlarında çeşitli mineralizatör ilavesi ve ilave oksit kombinasyonlarıyla rengin modifiye edilmesi gibi çalışmaların daha detaylı olarak yürütülmesi hedeflenmektedir.

## 5. 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.
- Ayan, M. (1979). Dünyada Barit ve Geleceği, *Jeoloji Mühendisliği Dergisi*, 59-64.
- Baxbaum, G. (1998). Industrial Inorganic Pigments, Second, Completely Revised Edition, WILEY-VCH, Weinheim, 70-76.
- Buschbaum, M. (2003). The crystal chemistry of  $AM_2O_4$  Oxometallates, *Journal of Alloys and Compounds* 349, 49-104.
- Cuillo., P.A., (1996). Industrial Minerals and Their Uses, Noyes Publications, New Jersey.
- Eppler, R.A. (2005). Understanding Glazes, *American Ceramic Society, Westerville*, 2005.
- Glynn, P.D. and Reardon, E.J., (1990). Solid-Solution Aqueous-Solution Equilibria: Thermodynamic Theory and Representation, *American Journal of Science* 290, 164.
- 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.
- Liang, X.S., Ouyang, J.H., Liu Z.G, Yang, Z.L. (2012). Friction and Wear Characteristic of  $BaCr_2O_4$  Ceramics at Elevated Temperatures in Sliding Against Sintered Alumina Ball, *Tribology Letters* 47, 203-209.
- Marcus, Y. (1998). *Ion Properties*, Willey, Chichester.
- Murthy, J. S. N., Reddy, P.V.V. (2012). Solid-State Reaction Between Barium Sulfate and Carbon, *Chemical Engineering Communications*, 199 (8) 966-990.
- O'Brien, W. J. (1915). A Study of Lithopone, *Journal of Physical Chemistry*, 113-144.
- Wu, G., Zhou, H., Zhu, S. (2007). Precipitation of Barium Sulfate Nanoparticles via Impinging Streams. *Materials Letters*, 61 (1) 168-170.