

173892

**ENDÜSTRİYEL ATIKLARDAN
PİGMENT ÜRETİMİ**

İcen Yusuf İNCEEFE
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Şubat - 2003

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

İcen Yusuf İNCEEFE' nin Endüstriyel Atıklardan Pigment Üretimi başlıklı Seramik Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 18.02.2009 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.Servet TURAN | |
| Üye | : Doç.Dr.Ferhat KARA | |
| Üye | : Doç.Dr.Bekir KARASU | |

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 19.02.2009 tarih ve ...6/5..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

(Enstitü Müdürü)
Prof. Dr. Orhan ÖZEM
Fen Bilimleri Enstitüsü
M0D0R0

Anadolu Üniversitesi
Merkez Kütüphane

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ENDÜSTRİYEL ATIKLARDAN PİGMENT ÜRETİMİ

İ. YUSUF İNCEEFE

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Servet TURAN
2003, 69 sayfa

Seramik endüstrisinde kullanılan pigmentler oksitlerin farklı oranlarda karıştırılması ve yüksek sıcaklıklarda kalsinasyonu ile elde edilir. Oksitler, uygun nitelikteki hammadde veya proses atıkları olabilir. Bu çalışmada kromit, limonit cevherleri, Samsun bakır üretimi proses atığı, Küre pirit atığı, Seydişehir kırmızı çamur atığı, kuşlama atığı (Entil A.Ş.) çeşitli oranlar da karıştırılıp pigment üretim işlemlerinden geçirilip siyah ve kahverengi pigment elde edilmesi amaçlanmıştır. Yapılan denemeler sonunda kuşlama atığı ve kromite ilave oksit olarak CoO katıldığında duvar karosu şeffaf sırda siyah renk elde edilmiştir. Diğer denemelerde hedeflenen siyah rengin yanısıra şeffaf sırda farklı renkler elde edilmiştir. Üretilen pigmentler ayrıca yer karosu saten sırda denenmiştir ve endüstriyel kullanımı olan renkler elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hammaddeler, Endüstriyel Atıklar, Pigment, Saten ve Şeffaf Sır, Renk.

ABSTRACT

Master of Science Thesis

PRODUCTION OF PIGMENTS FROM INDUSTRIAL WASTES

İ. YUSUF İNCEEFE

Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Ceramic Engineering Program

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Servet TURAN
2003, 69 pages

The pigments which are used in the ceramic industry are obtained by mixing various oxides and calcining at high temperatures. These oxides could either be suitable raw materials or industrial process wastes. In this study, it was aimed to obtain black and brown colour using the various ratios of limonite, chromite, Samsun copper production process waste, Küre phirite waste, Seydişehir red mud waste, Grindings waste from Cast Iron Foundry were applied to these mixtures. The targeted black colour was obtained when chromite raw material, Grindings waste from Cast Iron Foundry and pure CoO were used together. Various colour in transparent glazes was resulted when other combinations of pigments used. Promising pigments were also used in matte glazes and industrially acceptable colours were obtained.

Keywords: Raw Materials, Industrial Waste, Pigment, Matt Glaze, Transparent Glaze, Colour.

TEŞEKKÜR

Lisans, yüksek lisans eğitimi ve tez çalışmalarım boyunca bilgi ve desteğini hep yanımda bulduğum, kendisi ile çalışmaktan onur duyduğum, kendime örnek aldığım, değerli danışman hocam Doç. Dr. Servet TURAN'a, çalışmalarım boyunca bana her tür desteği veren ve bana katlanan Araş. Gör. Emel Özel'e, Yard. Doç. Dr. Münevver ÇAKI'ya teşekkür ederim.

Ayrıca yardımlarından dolayı Serkan ÇETİN'e, Seyit Emre ARSLAN'a, Sinan GÜRSOY'a, İsmail KIROĞLU'na, Recai ULUDAĞLI'na, Emin KEÇELİ'ye, Seçkin İNCEEFE'ye, TOPRAK A.Ş. yönetimi ve çalışanlarına, Yer Karosu Fabrikasının tüm çalışanlarına, Laboratuvar personeline, bana destek olan Annem'e, ve özellikle, olmasa bu çalışmayı başaramayacağım Pervin'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|-----|
| ÖZET..... | i |
| ABSTRACT | ii |
| TEŞEKKÜR..... | iii |
| İÇİNDEKİLER..... | iv |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | vi |
| ÇİZELGELER DİZİNİ..... | ix |
| | |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 1.1. Verimlilik ve Endüstri..... | 1 |
| 1.2. Seramik Endüstrisi ve Renklenmenin Önemi | 2 |
| | |
| 2. PİGMENTLER | 3 |
| 2.1. Kahverengi Pigment..... | 3 |
| 2.2. Siyah Pigment..... | 4 |
| 2.3. Daha Önce Yapılan Çalışmalar | 5 |
| 2.4. Amaçlar | 10 |
| | |
| 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR..... | 11 |
| 3.1. Kullanılan Hammaddeler..... | 11 |
| 3.2. Pigment Üretimi ve Uygulamaları | 11 |
| 3.3. Reçetelerin Kodlanması | 13 |
| 3.4. Kullanılan Cihazlar..... | 13 |
| | |
| 4. DENEY SONUÇLARI VE YORUMLARI..... | 14 |
| 4.1. Atıkların Karakterizasyonu | 14 |
| 4.2. Saf Atıklar | 17 |
| 4.3. A Grubu Pigmentler..... | 18 |
| 4.4. B Grubu Pigmentler..... | 21 |
| 4.5. C Grubu Pigmentler..... | 28 |

| | |
|-------------------------------------|-----------|
| 4.6. D Grubu Pigmentler..... | 36 |
| 4.7. E Grubu Pigmentler..... | 42 |
| 4.8. Saten Sırda Denemeler..... | 52 |
| 5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER..... | 61 |
| 6. KAYNAKLAR..... | 63 |
| EKLER..... | 65 |
| Kromit..... | 65 |
| Limonit..... | 66 |
| Seydişehir Kırmızı Çamur Atığı..... | 66 |
| Küre Konsantre Pirit Atığı..... | 67 |
| Samsun Bakır Proses Atığı..... | 67 |
| Kumlama Atığı..... | 68 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | |
|--|----|
| 3.1. Pigment üretiminin akım şeması | 12 |
| 4.1. Seydişehir kırmızı çamur numunesine ait olan EDX analizi | 14 |
| 4.2. Küre konsantre pirit atığı numunesine ait olan EDX analizi | 14 |
| 4.3. Samsun bakır üretimi proses atığı numunesine ait olan EDX analizi..... | 15 |
| 4.4. Kuşlama atığı numunesine ait olan EDX analizi..... | 16 |
| 4.5. Seydişehir kırmızı çamur atığı, kuşlama atığı, Küre konsantre pirit atığı ve Samsun bakır üretimi proses atığı 1250 °C' de kalsine edilen sırası ile duvar karosu şeffaf sırda oluşturduğu renkler | 17 |
| 4.6. 1250 °C' de kalsine edilen sırası ile A ₁ , A ₂ , A ₃ ve A ₄ kodlu pigmentlerin duvar karosu şeffaf sırda oluşturduğu renkler | 19 |
| 4.7. 1250 °C' de kalsine edilen sırası ile A ₁ Co ₁₀ , A ₂ Co ₅ ve A ₂ Co ₁₅ kodlu pigmentlerin duvar karosu şeffaf sırda oluşturduğu renkler..... | 19 |
| 4.8. 1250 °C' de kalsine edilen sırası ile A ₁ Cr ₁₀ , A ₂ Cr ₁₀ , A ₁ Cr ₂₀ , A ₂ Cr ₂₀ , A ₃ Cr ₁₀ ve A ₃ Cr ₂₀ kodlu pigmentlerin duvar karosu şeffaf sırda oluşturduğu renkler | 19 |
| 4.9. 1250 °C' de kalsine edilen sırası ile A ₁ Mn ₁₀ , A ₂ Mn ₁₀ , A ₁ Mn ₂₀ , A ₂ Mn ₂₀ , A ₃ Mn ₁₀ ve A ₃ Mn ₂₀ pigmentlerin duvar karosu şeffaf sırda oluşturduğu renkler | 19 |
| 4.10. 1250 °C' de kalsine edilen sırası ile B ₁ , B ₂ , B ₃ , B ₄ , B ₅ , B ₆ ve B ₆ Co ₁₅ kodlu pigmentlerin duvar karosu şeffaf sırda oluşturduğu renkler..... | 23 |
| 4.11. 1250 °C' de kalsine edilen sırası ile B ₁ Cr ₅ , B ₁ Cr ₁₀ , B ₁ Cr ₁₅ , B ₆ Cr ₁₀ , BCr ₁₀ ve BCr ₂₀ kodlu pigmentlerin duvar karosu şeffaf sırda oluşturduğu renkler | 23 |
| 4.12. 1250 °C' de kalsine edilen sırası ile B ₁ Mn ₅ , B ₁ Mn ₁₀ , B ₁ Mn ₁₅ , B ₆ Mn ₁₀ , BMn ₁₀ ve BMn ₂₀ pigmentlerin duvar karosu şeffaf sırda oluşturduğu renkler | 23 |
| 4.13. B grubu pigment ailesi hedef alınan Zn-Fe-Cr yapısındaki ve Zn-Fe-Cr-Al yapısındaki pigmentlerin görüntüsü | 23 |

| | | |
|-------|--|----|
| 4.14. | 1250 °C' de kalsine edilen Küre konsantre pirit atığının XRD paterni | 26 |
| 4.15. | 1250 °C' de kalsine edilen B ₁ Cr ₁₀ karışımının XRD paterni | 26 |
| 4.16. | SiO ₂ – ZnO – MgO faz diyagramı | 27 |
| 4.17. | 1250 °C' de kalsine edilen sırası ile C ₁ , C ₂ ve C ₃ kodlu pigmentlerin duvar karosu şeffaf sırda oluşturduğu renkler..... | 30 |
| 4.18. | 1250 °C' de kalsine edilen sırası ile C ₂ Co ₅ , C ₂ Co ₁₀ ve C ₂ Co ₁₅ kodlu pigmentlerin duvar karosu şeffaf sırda oluşturduğu renkler..... | 30 |
| 4.19. | 1250 °C' de kalsine edilen sırası ile C ₄ Cr ₁₀ , C ₁ Cr ₁₀ , CCr ₁₀ ve CCr ₂₀ kodlu pigmentlerin duvar karosu şeffaf sırda oluşturduğu renkler..... | 30 |
| 4.20. | 1250 °C' de kalsine edilen sırası ile C ₄ Mn ₁₀ , C ₁ Mn ₁₀ , CMn ₁₀ ve CMn ₂₀ kodlu pigmentlerin duvar karosu şeffaf sırda oluşturduğu renkler..... | 30 |
| 4.21. | 1250 °C' de kalsine edilen sırası ile C ₂ ve C ₂ Co ₅ karışımlarının XRD paterni..... | 33 |
| 4.22. | C ₂ Co ₅ karışımına ait geri yansıyan elektronlarla elde edilen görüntü | 34 |
| 4.23. | Şekil 4.22' de 2 ile işaretlenen bölgenin EDX analizi | 35 |
| 4.24. | Şekil 4.22' de 1 ile işaretlenen bölgenin EDX analizi | 35 |
| 4.25. | 1250 °C' de kalsine edilen sırası ile D ₁ , D ₂ , D ₃ , D ₄ ve D ₅ kodlu pigmentlerin duvar karosu şeffaf sırda oluşturduğu renkler..... | 37 |
| 4.26. | 1250 °C' de kalsine edilen sırası ile D ₁ Co ₁₀ , D ₂ Co ₁₀ , D ₃ Co ₁₀ , D ₄ Co ₁₀ ve D ₅ Co ₁₀ kodlu pigmentlerin duvar karosu şeffaf sırda oluşturduğu renkler..... | 37 |
| 4.27. | 1250 °C' de kalsine edilen sırası ile D ₃ Co ₁₀ , D ₃ Co ₂₀ ve D ₃ Co ₃₀ kodlu pigmentlerin duvar karosu şeffaf sırda oluşturduğu renkler..... | 37 |
| 4.28. | 1250 °C' de kalsine edilen sırası ile D ₁ Cr ₁₀ , D ₁ Cr ₂₀ , DCr ₁₀ ve DCr ₂₀ kodlu pigmentlerin duvar karosu şeffaf sırda oluşturduğu renkler | 38 |
| 4.29. | 1250 °C' de kalsine edilen sırası ile D ₁ Mn ₁₀ , D ₁ Mn ₂₀ , DMn ₁₀ ve DMn ₂₀ kodlu pigmentlerin duvar karosu sırda oluşturduğu renkler | 38 |
| 4.30. | Kumlama atığının XRD paterni..... | 42 |
| 4.31. | 1250 °C' de kalsine edilen kumlama atığının XRD paterni | 43 |
| 4.32. | 1250 °C' de kalsine edilen sırası ile ECr ₁₀ ve EMn ₁₀ kodlu pigmentlerin duvar karosu şeffaf sırda oluşturduğu renkler..... | 45 |

| | | |
|-------|---|----|
| 4.33. | 1250 °C' de kalsine edilen sırası ile E ₁ , E ₂ , ve E ₃ kodlu pigmentlerin duvar karosu şeffaf sırda oluşturduğu renkler..... | 45 |
| 4.34. | 1250 °C' de kalsine edilen sırası ile E ₁ Co ₅ , E ₁ Co ₁₀ , E ₁ Co ₂₀ ve E ₁ Co ₃₀ kodlu pigmentlerin duvar karosu şeffaf sırda oluşturduğu renkler | 45 |
| 4.35. | 1250 °C' de kalsine edilen sırası ile E ₁ Cr ₁₀ , E ₁ Cr ₂₀ , E ₂ Cr ₁₀ , E ₂ Cr ₂₀ , E ₃ Cr ₁₀ ve E ₃ Cr ₂₀ kodlu pigmentlerin duvar karosu şeffaf sırda oluşturduğu renkler | 46 |
| 4.36. | 1250 °C' de kalsine edilen sırası ile E ₁ Mn ₁₀ , E ₁ Mn ₂₀ , E ₂ Mn ₁₀ , E ₂ Mn ₂₀ , E ₃ Mn ₁₀ ve E ₃ Mn ₂₀ kodlu pigmentlerin duvar karosu şeffaf sırda oluşturduğu renkler | 46 |
| 4.37. | 1250 °C' de kalsine edilen sırası ile E, ECr ₁₀ ve EMn ₁₀ pigmentlerin XRD paternleri..... | 49 |
| 4.38. | 1250 °C' de kalsine edilen sırası ile E ₃ , E ₃ Cr ₁₀ ve E ₃ Cr ₃₀ pigmentlerin XRD paternleri..... | 50 |
| 4.39. | 1250 °C' de kalsine edilen sırası ile E ₃ , E ₃ Mn ₁₀ , E ₃ Mn ₂₀ ve E ₃ Mn ₃₀ karışımlarının XRD paternleri | 51 |
| 4.39. | 1250 °C' de kalsine edilen sırası ile A ₁ Cr ₁₀ ve A ₃ Cr ₂₀ kodlu pigmentlerin yer karosu saten sırda oluşturduğu renkler | 51 |
| 4.41. | 1250 °C' de kalsine edilen sırası ile B ₁ Cr ₁₀ , BCr ₂₀ ve B ₆ Cr ₁₀ kodlu pigmentlerin yer karosu saten sırda oluşturduğu renkler | 54 |
| 4.42. | 1250 °C' de kalsine edilen sırası ile D ₁ , D ₃ Co ₁₀ , D ₃ Co ₂₀ ve D ₃ Co ₃₀ kodlu pigmentlerin yer karosu saten sırda oluşturduğu renkler | 54 |
| 4.43. | 1250 °C' de kalsine edilen sırası ile D ₁ Cr ₁₀ ve DCr ₂₀ kodlu pigmentlerin yer karosu saten sırda oluşturduğu renkler..... | 55 |
| 4.44. | 1250 °C' de kalsine edilen sırası ile E ₂ ve E ₃ kodlu pigmentlerin yer karosu saten sırda oluşturduğu renkler..... | 55 |
| 4.45. | 1250 °C' de kalsine edilen sırası ile E ₂ Cr ₁₀ , E ₂ Cr ₃₀ , E ₂ Mn ₁₀ ve E ₂ Mn ₃₀ kodlu pigmentlerin yer karosu saten sırda oluşturdukları renkler..... | 55 |
| 4.46. | 1250 °C' de kalsine edilen saten sır ve saten sır içine %4' er katılan D ₁ , D ₃ Co ₃₀ , E ₂ Cr ₃₀ ve E ₂ Mn ₃₀ kodlu pigmentlerin XRD paternleri | 57 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | | |
|-------|---|----|
| 2.1. | Geismar [14]' in çalışmalarının özeti..... | 6 |
| 2.2. | Kobaltsız siyah pigment çalışmasında siyah renk veren pigmentlerin mol olarak ifade edilen oksit bileşimleri | 9 |
| 2.3. | Kobaltsız siyah pigment çalışmasında kullanılan bileşimler | 9 |
| 4.1. | Kullanılan hammadde ve atıkların EDX ile saptanan kimyasal bileşimleri | 16 |
| 4.2. | Atıkların analizinden hesaplanan kimyasal bileşimleri (%) | 17 |
| 4.3. | Kromit, limonit ve Seydişehir kırmızı çamur atığından oluşan A grubu pigment reçeteleri | 18 |
| 4.4. | Kromit , limonit ve Seydişehir kırmızı çamur (KÇA) karışımlarından oluşan A grubu pigmentlerin $L^*a^*b^*$ değerlerinin karşılaştırılması | 20 |
| 4.5. | Küre pirit atığı ve ZnO' dan oluşan B grubu pigmen reçeteleri | 22 |
| 4.6. | Küre konsantre sarı pirit atığı (SPA), pirit atığı (PA) ve ZnO (Z)' dan oluşan B grubu pigmentlerin $L^*a^*b^*$ değerlerinin karşılaştırılması..... | 24 |
| 4.7. | Samsun bakır üretimi proses atığı, Küre konsantre pirit atığı ve Seydişehir kırmızı çamur atığından oluşan C grubu pigment reçeteleri..... | 29 |
| 4.8. | Samsun bakır üretimi proses atığı (BA), Küre konsantre pirit atığı (PA) ve Seydişehir kırmızı çamur atığı (KÇ)' dan oluşan C grubu pigmentlerin $L^*a^*b^*$ değerlerinin karşılaştırması..... | 31 |
| 4.9. | Küre konsantre pirit atığı, kromit ve limonitden oluşan D grubu pigmentlerin reçeteleri | 36 |
| 4.10. | Küre konsantre pirit atığı, kromit ve limonitden oluşan D grubu pigmentlerin $L^*a^*b^*$ değerlerinin karşılaştırması..... | 39 |
| 4.11. | Kromit ve kuşlama atığından oluşan E grubu pigment reçeteleri..... | 44 |
| 4.12. | Kromit ve kuşlama atığından oluşan E grubu pigmentlerin $L^*a^*b^*$ değerlerinin karşılaştırması..... | 47 |
| 4.13. | Yer karosu saten sır için seçilip, yapılan denemelerin reçeteleri | 53 |
| 4.14. | Kromit, limonit ve kuşlama atığından oluşan E grubu pigmentlerin $L^*a^*b^*$ değerlerinin karşılaştırması..... | 56 |

1. GİRİŞ

Son zamanlarda seramik endüstrisinin ülkemizde gösterdiği gelişme dikkat çekicidir. Ülkemizde seramik endüstrisi 20.yy' da yeni doğmuş bebek iken 21.yy' da yürüyen dev konumunda, gelişen ve koşan devin düşüncesi de ütopyadan öte gerçekleşmesi beklenen bir durumdur.

Seramik endüstrisindeki bu gelişme, yeni ve farklı sorunları da beraberinde getirmiştir. Bu sorunların biride, çok çeşitli hammaddenin beraber kullanılma zorunluluğunun getirisi olan hammadde ve sürekliliğinin devamıdır. Gelecekte en önemli sorunlardan biri olacağı beklenen hammadde ve sürekliliğinin sağlanamamasının ülkemizi çok derinden etkileyeceği açıktır. Bu durum, alternatif hammadde ve mevcut endüstriyel sektörlerin uygun nitelikteki atıklarını kullanma zorunluluğunu gerektirir.

Atık kullanma, seramik endüstrisinde üretim maliyetini düşüren ve aynı zamanda çevre açısından olumlu bir unsurdur. Bu çalışmada, farklı bölgelerde bulunan fabrikaların üretim prosesleri sonucu ortaya çıkan, kullanılmaz durumda olan, farklı özellikteki endüstriyel atıkları kullanarak seramik pigment üretimi amaçlanmıştır.

1.1. Verimlilik ve Endüstri

Çağımızda açıklanması ve çözümü güç görünen pek çok karmaşık olayın kaynağında ekonomik sorunlar yatmaktadır. Ekonomik kalkınma çabası, az gelişmiş ülkelerde yoksulluktan kurtulma, gelişmiş ülkelerde ise güçlerini koruyarak geleceklerini güvence altına alma yönünde büyük önem kazanmıştır.

Ekonomik sorunları çözümleyecek anahtar kavramlardan biri ve en önemlisi verimliliktir. En genel şekli ile, üretim sürecine sokulan çeşitli faktörler (girdiler) ile, bu sürecin sonunda elde edilen ürünler (çıktılar) arasındaki ilişkiyi ifade eden savurganlıktan uzak, kaynakları en iyi biçimde değerlendirerek üretmek olarak tanımlanan verimlilik, insanlara içinde yaşadığı doğayı ve toplumu kontrol etme ve bu kontrolü genişletme gücü vermektedir.

Verimlilik, ancak procesteki tüm sebep ve sonuçların objektif bakış açısı ile değerlendirilip, kontrol edilmesi ile belli bir etkinliğe kavuşur.

Alternatif kaynak kullanımı, verimliliği arttıran faktörler arasında, üretimi kolaylaştırıcı, maliyeti düşürücü, çevre açısından olumlu bir faktördür [1].

Gün geçtikçe daralan rezervler ve genel proses maliyetinin %20' sini oluşturması nedeni ile seramik endüstrisinde yüksek kaliteli hammaddelerin temini ve dolayısı ile kullanımı giderek zorlaşmaktadır. Daha az kaliteli hammaddeleri kullanmaktansa, üretim sonucunda elde edilen atık malzemelerin yada diğer endüstri kollarından gelen ikincil hammadde denilen hammaddelerin yeniden kullanılacağı yeni proses yöntemlerinin bulunmasına yönelik çalışmalar yapılmaktadır [2].

Seramik endüstrisinde, maliyet analizlerine bakıldığında renklendirme, genel maliyet açısından diğer seramik proseslerine göre, uzun vadede en pahalı proses olarak karşımıza çıkar. Gelişmeye açık ve maliyeti yüksek bir proses gerektirmesi, bu konuda sürekli araştırma ve maliyet düşürme çalışmalarının yapılmasını sağlar.

1.2. Seramik Endüstrisi ve Renklenmenin Önemi

Seramik endüstrisinin en belirgin özelliği sürekli ve birbirini tamamlayan proseslerden oluşmasıdır. Bu proseslerde, gerek kendi içlerinde gerekse birbirleri arasında çeşitli, karmaşık ve uyumlu alt prosesleri oluşturmaktadır. Örneğin; Seramik karo üretiminde sır hazırlama ve pasta hazırlama birbirinden bağımsız ana proseslerdir. Ancak bu iki proses aynı yüzeye uygulandığı için, birbirlerini etkilemekte ve birbirleri ile uyumlu olmak zorundadır. Bu gerçek, Seramik endüstrisinde bahsi geçen proseslerde gerek kendi içinde gerekse birbirleri ile ilişkileri açısından uyumlu proseslerin olması gerektiğini göstermektedir.

Seramik endüstrisinde renk büyük önem taşımaktadır. Renk, kullanım yerine göre seramik malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliğinin dışında albenisini göze hitap ile kazanır.

2. PİGMENTLER

Seramik pigmentler, ağır metal oksitler ve ağır metal oksit içeren hammadde karışımlarının belirli işlemlerden geçirilmesi ile elde edilir. Seramik pigmentlerle sır, emaye veya masse renklendirilebilir. Değişik metal oksitlerin sadece belli dalga boylarına sahip ışınları absorbe etmesi sonucunda değişik renkler oluşur. Bu olay metalin sahip olduğu değerlik durumuna da bağlıdır. Rengi etkileyen diğer parametreler; sır bileşimi, fırın sıcaklığı ve fırın atmosferidir [2].

Ağır metal oksitler ergime sırasında sır bileşimleri içerisinde çözünerek cam yapının oluşumunda yer alırlar. Pigmentler ise sır bileşimi içerisinde erimezler ve kristal yapılarını koruyarak küçük taneler halinde sır tabakası içinde yer alırlar. Değişik pigmentler karıştırılarak her renkte ve tonda dekor boya elde edilebilmektedir [3].

Pigmentler, değişik metal bileşenleri karışımlarının 800–1400 °C arasında ve 12–40 saat süre ısıtılardan geçirilmesi ve bu esnada gerçekleşen katı hal reaksiyonları ile ortaya çıkan bir nevi renklendirilmiş sentetik minerallerdir. Bu işlemin amacı tek başına kararlı olmayan renk verici iyonları, kararlı kristal yapıya dönüştürerek pişme koşullarında hem renk verici özelliğini hem de kararlılığını arttırmaktır. Çok sayıda farklı renk olmasına rağmen ana renkler siyah, kırmızı, kahve, mavi, yeşil, sarı ve beyaz olmakta ve bunların içinde en fazla kullanılanları kahve ve siyah renklerdir.

2.1. Kahverengi Pigmentler

Günümüzde, seramik endüstrisinde kullanılan en önemli kahverengi pigmentleri, demir–krom ya da çinko–demir–krom spinelidir. Güneş yanığı renginden koyu kahverengine kadar çok çeşitli renk yelpazesi elde edilebilmektedir. Bu sistemde alümina ilavesi ile sarımsı ve açık kahverengi tonları elde edilir. Bu pigmentler 1300 °C' ye kadar kararlıdır. Spinel yapıda, çinko oksit tetrahedral boşluklarda ve krom oksit oktahedral boşluklarda yer almaktadır. Demir oksit ise yapıdaki diğer boşlukları rasgele doldurmaktadır. Yapısal formül değiştirilerek farklı renkler elde etmek mümkündür. Bu sistemde

çok az oranda nikel oksit ilavesi ile koyu çikolata kahverengi elde edilir. Tetrahedral boşluklarda demir oksidin bulunması ise sarımsı kahverenginin oluşmasına neden olmaktadır. Yapıya mangan ilave edilirse koyu kahverengi renk elde edilir. Fakat mangan ilavesi ile yüzey özellikleri bozuk ve kararlı olmayan renkler elde edilmektedir ve bu nedenle manganlı kahverenginin kullanımı sınırlıdır.

Son zamanlarda, Zn-Fe-Cr kahverengi spinel sistemlerinin pişirme aralığının ve kararlılığının artırılması üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Bu sistemlerden bir tanesi Zn-Fe-Cr-aluminat pigmentleridir. Bu sistemle turuncu-kahverengine sahip kararlı pigmentler elde edilmiştir. Bu tür pigmentlerin yüksek çinko oksit ve düşük kalsiyum oksit içerikli sırlarda kullanılması gerekmektedir.

Diğer sistem ise Cr-Fe-Sn kahverengisidir. Bu pigmentler güneş yanığı kahverengine sahiptir ve çinkoca zengin sırlarda kullanılmalıdır. Cr-Fe-Sn pigmenti, sırn pişirilmesi sırasında sır içinde bulunan çinko ile reaksiyona girerek Zn-Fe-Cr pigmentini oluşturmaktadır.

Fe-Cr spinel pigmentler genellikle katı hal reaksiyonlarının gerçekleştiği seramik yöntemlerle üretilmektedir. Bu yöntemle spinel yapıdaki pigmentler, demir oksit veya demir sülfat tuzları ile krom oksit karışımlarının 1250-1300 °C' de kalsinasyonu ile elde edilir. Kalsine edilmiş ürün belirli tane boyutuna öğütüldükten sonra reaksiyona girmemiş çözünür tuzlar var ise bunlar ortamdan uzaklaştırılmak üzere yıkanır ve kurutulur [3].

2.2. Siyah Pigment

Tek pişirim ve çift pişirim sırlarında yaygın olarak kullanılan siyah boyalar krom-demir sisteminden oluşmaktadır. $Fe_2O_3 \cdot Cr_2O_3$ pigmentleri özellikle ZnO' ce fakir sırlarda iyi sonuç verirler. ZnO içeren sırlarda siyah renk kahverengiye dönüşür. Bunun dışında kobalt (Co-Fe-Cr), mangan (Mn-Fe-Cr) ve nikel (Co-Fe-Mn-Ni-Cr) içeren demir-krom pigmentleri de mevcuttur. Kobaltlı boyalardan sır tipine göre kahverengi siyahtan, nötr siyah ve mavi siyaha kadar bir renk dizisi elde edilir. 1300 °C' ye kadar kararlıdır. Her çeşit şeffaf sır için uygundur. Kobalt içeren sır boyaları, sırn yumuşatır. Bunu önlemek için biraz kaolin ve silis ilavesi yapılır. Kobaltın ve nikelin kanserojen ve pahalı olmasından

dolayı, siyah pigment üretiminde mümkün olduğunca kullanılmaması veya azaltılarak yerine Mg' un kullanılması yönünde çalışmalar sürdürülmektedir [4].

2.3. Daha Önce Yapılan Çalışmalar

Limonitin ve de kromitin tek başına renklendirici boya olarak kullanılabilmesi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Mete ve Çam [5], kromitin seramik sırlarında renklendirici olarak kullanımını araştırmışlardır. Bu çalışmada kromit kalsine edilmeden sır reçetelerine % 2 ve 4 oranında katılarak döküm bünye ve şamot bünye üzerine uygulanarak 1000 °C' de pişirilmiştir. Çalışmalar sonucunda çeşitli sırlarda kullanılan kromit ile renk elde edilmesine rağmen yalnızca artistik çalışmalarda yararlı olabileceği görülmüştür. Bu çalışmaların sonucunda kromitin boya olarak kullanılabilmesi için kalsine edilerek boya haline getirilmesi gerektiği belirtilmiştir.

Karasu ve arkadaşlarının [6], yaptığı çalışma da limonitin duvar karosu saten ve opak sırlarında renklendirici olarak kullanımı araştırılmıştır. Bu çalışmada, limonit çeşitli sıcaklıklarda kalsine edilerek duvar karosu saten ve opak sırlarına % 1' den % 5' e değişen oranlarda ilave edilmiştir. Bu çalışmanın sonucunda kullanılan limonitin konsantrasyonuna bağlı olarak açık sarıdan (düşük sıcaklıklarda) koyu kahveye (yüksek sıcaklıklarda) doğru değişen bir renk elde edilmiştir. Ayrıca artan kalsinasyon sıcaklığı ile koyu kahveye doğru renkler elde edilmiştir.

Bir diğer çalışmada [7], limonitin yumuşak porselen şeffaf ve çinko kristal sırlarında kullanımı araştırılmıştır. Bu çalışmada, limonit, çeşitli sıcaklıklarda kalsine edilip % 1 – 5 oranında şeffaf sırlara, % 1 oranında da kristalin sırlara ilave edilerek 2 saat öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra porselen bisküvi plakalarının üzerine ragle ile çekilmiştir. Sırlı plakalar kurutulduktan sonra şeffaf sır için 1280 °C' de 1 saat, kristalin sır içinde 1280 °C' de 3 saat pişirilmiştir. Bu çalışmanın sonucunda limonitin yumuşak şeffaf sırlarda koyu kahverengini, kristalin sırlarında ise buz mavisi rengini verdiği tespit edilmiştir. Diğer önemli bir saptama ham veya kalsine edilmiş limonitin kristalin sırlarda aynı etkiyi gösterdiği.

Karasu ve arkadaşlarının [8], yaptığı çalışmada Seydişehir Alüminyum Fabrikası atığı kırmızı çamur, demir oksit kaynağı olarak kullanılarak pigment üretimi yoluna gidilmiştir. Farklı oksitlerle harmanlanan kırmızı çamur, pigment üretim sürecine uyularak, duvar ve yer karosu sırları ile granit bünyede renklendirici olarak kullanılabilir ürün formuna getirilmiştir. Duvar ve yer karosu sırlarında pigment kendi renklerini koruyamamış, özellikle mat sırlarda renk yeşilin tonlarına doğru dağılmıştır. Opak ve şeffaf sırlarda ise genel olarak kahverenginin tonları elde edilmiştir. Granit bünyelerde ise pigmentler kendi renklerini korumuştur. Granit bünyeler için hazırlanan pigment harmanında, krom oksit oranı arttıkça renk siyaha, mangan oksit oranı arttıkça yeşile kaymıştır. Bununla birlikte atık ve kobalt oksit oranları arttıkça siyahın tonları elde edilmiştir.

Geismar [9], siyah rengi 1000-1300 °C kalsinasyon sıcaklıklarında $(Cr,Fe,Mn)_2O_4$ bileşiğiyle, kahverengiye ise aynı sıcaklık aralığında $Zn(Cr,Al,Fe)$ bileşimi ile elde etmiştir. Buna karşılık, korund yapısında kahverengi, $(Cr,Fe)_2O_3$ bileşimi ile 900 - 1200 °C' de elde edilmiştir. Bu çalışmanın sonuçları çizelge 2.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 2.1. Geismar [14]' in çalışmalarının özeti

| Sistem | Renk | Kristal Yapı | Kalsinasyon Sıcaklığı(°C) |
|---------------------|------------|--------------|---------------------------|
| $(Cr,Fe,Mn)_2O_4$ | Siyah | Spinel | 1000-1300 |
| $Zn(Cr,Fe,Al)_2O_4$ | Kahverengi | Spinel | 1000-1300 |
| $(Cr,Fe)_2O_3$ | Kahverengi | Korund | 900-1200 |

1.2 $Fe_2O_3+0.8 Cr_2O_3$ kompozisyonundaki bileşim ile korund yapısında siyah pigment üretilmektedir. Hammaddeler, Fe_2O_3 ve Cr_2O_3 şeklinde ilave edilirler. Kalsine edilip öğütülen, yıkanan ve kurutulan pigmentin karakteristik özellikleri şöyledir [9]:

| | |
|-----------------------|------------|
| Açıklık | : 6.6 |
| Renk – eşit dalgaboyu | : 496.0 nm |
| Renk doygunluğu | : 0.03 |

Bir diğer çalışmada pigmentlerdeki sinterleme mekanizmasının daha iyi anlaşılabilmesi için örnek olarak demir–krom pigmentleri üzerine yapılmıştır [15]. Laboratuvar koşulları altında, başlangıç bileşimi olarak Cr_2O_3 süblimleştikten sonra gaz fazında diğer bileşen Fe_2O_3 ' ün tane yüzeyine transfer olur ve ince bir tabaka olur. Bu transfer bileşim homojen olana kadar devam eder.

$(Fe,Cr)_2O_3$ gibi pigmentler, kahverengi renkler üretme eğiliminde olmalarına rağmen, seramik ürünleri dekorlamada siyah pigment olarak kullanılmaktadır [4]. Bu çalışmalar kobalta dayanan siyah pigmentlerdeki yüksek fiyat artışından dolayı son yıllarda tekrar artmıştır.

Demir–krom pigmentleri 1:1 oranında demir oksit ve krom oksit bileşimlerinden sentezlenir. 1000 °C' de kalsine edilerek korund yapısı oluşturulur. Fe^{+3} ve Cr^{+3} katyonları iyon–oksit latisindeki oktahedral boşlukların 3/2' sini doldurur [10].

Cr_2O_3 ' in 1000 °C' de süblimleşme özelliği vardır. Gaz fazına CrO_2 ve CrO_3 halinde geçerek bir katı yüzeyinde çöker ve tekrar Cr_2O_3 fazını oluşturur [11]. Katı çözelti oluşmadan önce ön adım olarak, kromoksitin süblimleşmesi gerçekleşir.

Preslenmiş Fe_2O_3 numuneleri Cr_2O_3 tanelerinin içine yerleştirilirse, önemli derecede çekme olur ve siyah renk ortaya çıkar. Preslenmiş Fe_2O_3 numuneleri porlu yapısını koruduğu için oluşan renk metalik gri renkten oldukça uzaktır. Numuneler 12 saat boyunca 1000, 1050, 1090, 1150 °C derecede ısıtılmıştır. Kalsinasyon sıcaklığı arttıkça çekmenin arttığı ve daha koyu siyah rengin oluştuğu görülmüştür. Fe_2O_3 numuneleri sinterlenip Cr_2O_3 tanelerinin içine yerleştirildiğinde metalik gri rengin oluştuğu görülmüştür. Siyah rengin oluşmamasının nedeni, Fe_2O_3 tanelerinin içine Cr^{+3} katyonunun difüz olamamasından ileri gelir [11].

Difüzyon demir oksitin kristal latisi boyunca, kristal sınırcı, numunenin çatlak ve porları boyunca gerçekleşir. Daha sonra Cr^{+3} iyonları, bu

film tabakasıyla Fe_2O_3 tanelerinin ara yüzeyinden Fe_2O_3 tanelerinin içine düzensiz bir şekilde moleküler transfer mekanizması ile geçer [11].

Bunun için Weber [12]' in yaptığı bir çalışmada demir-krom oksit bileşimi kullanarak yeterli kararlılıkta, demir oksit bazlı boyaya krom oksit ilave ederek $Fe_2O_3 + (0.7-0.1) Cr_2O_3$ molar bileşiminde siyah pigment elde etmek amaçlanmıştır. Krom oksit ilavesi ile siyah pigment elde edilmiştir fakat yeterli kararlılıkta olmadığı görülmüştür.

Spinel yapıda yeterli kararlılığa sahip bir pigment üretmek için şu formül geliştirilmiştir. Demirin bir atom gramı için 0.7–1.0 atom-gram krom oksit + 0.005 – 0.2 atom-gram sodyum + 0.005 – 0.05 atom-gram fosfat.

Daha sonra bu karışım 1000–1300 °C' de kalsine edilir, 0.1 ile 60 mikron arasında tane boyutuna sahip olacak şekilde öğütülür, yıkanır ve kurutulur. Bu proses gereğince krom ve demirin üç değerlikli oksitleri katı hal çözeltisi olarak kristal yapı oluşturur.

Pigmentin oluşması 1000–1300 °C arasındaki kalsinasyonla oluşur. Bu aralıkta pigmentin tane boyutu ve renklendirme özelliği değişir. Yüksek sıcaklıklarda daha derin siyah renk, düşük sıcaklıklarda ise gri tonları elde edilir. 1000 °C' nin altındaki sıcaklıkların dezavantajı kırmızı renk oluşumu ve öğütmeye karşı hassas olmalarıdır. 1300 °C' nin üzerindeki sıcaklıkların dezavantajı ise ilk tanelerin çok büyüyüp sertleşmesi ve buna paralel olarak öğütmenin zorlaşması ve rengin azalmasıdır.

Kalsinasyon süresi, sıcaklığa göre çok daha az etkilidir. 1100 °C civarında 4–6 saat normaldir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise süre mutlaka düşük tutulmalı ve 15–30 dakika geçilmemelidir.

Diğer bir çalışmada [13], nikel oksit, krom oksit, demir oksit içeren kobaltsız spinel yapıda pigment üretimi yapılmıştır. Spinel yapıyla sonuçlanan tetrahedral yapı, toplam metal oksitin her bir molü için 0.4 mol NiO içermelidir. NiO, spinel yapıdaki tetrahedral tarafın temel yapı elemanıdır. Bileşimin formülü çizelge 2.2' de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Kobaltsız siyah pigment çalışmasında siyah renk veren pigmentlerin mol olarak ifade edilen oksit bileşimleri [13].

| Oksit | NiO | CuO | MnO | Fe ₂ O ₃ | Cr ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | Mn ₂ O ₃ |
|-------|---------|-------|-------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Mol | 0.4-1.0 | 0-0.5 | 0-0.6 | 0.2-0.8 | 0.2-0.8 | 0-0.015 | 0-0.4 |

Oluşan ürün yoğun siyah renk verir. Bu ürün seramik kaplamalarda, sırlarda, seniteri ve diğer seramik ürünlerinde kullanılabilir.

Varolan kobaltsız siyah pigmentler sadece 800 °C' ye kadar kararlıdır. 1000 °C civarında bu pigmentler bozulur ve çözünürler. Genellikle yeşil bir renkle sonuçlanırlar. Çok az oranlardaki silika ilavesi spinel yapıya girmez ve rengi etkilemez. Silis sırtı sertleştirir, % 5 civarında pigmente ilave edilebilir. Çinko istenilmez çünkü spinel yapıya girip kahverengi renk verir.

Belirtilen mol oranları değişirse karışım siyah dışında kahverengi veya başka renkler verir. Oluşan yapı incelendiğinde tetrahedral tarafta nikel oksidin yanında mangan oksidin de olduğu görülür.

Bu pigmentin % 90 frit ve % 10 kaolen içeren sıra ilave edilip denenmiştir. Frit % 95 çinko içermektedir. Buna rağmen yapılan tüm denemelerde siyah renk elde edilmiştir. Bu çalışmada [13], denenilen çeşitli bileşimler çizelge 2.3' de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Kobaltsız siyah pigment çalışmasında kullanılan bileşimler [13].

| Oksitler | Bileşim No (mol) | | | | |
|--------------------------------|------------------|------|------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| NiO | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 0.50 | 1.0 |
| Cr ₂ O ₃ | 0.50 | 0.75 | 0.25 | 0.50 | 0.43 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.50 | 0.25 | 0.75 | 0.25 | 0.43 |
| MnO | | | | 0.125 | 0.5 |
| Mn ₂ O ₃ | | | | 0.625 | |
| Al ₂ O ₃ | | | | | 0.125 |

2.4. Amaçlar

Seramik sektöründe kullanılan pigmentler diğer üretim süreçlerine göre daha pahalı süreçlerden geçerek oluşturulmaktadır. Daha ucuz proses maliyeti ile daha kaliteli üretim temel hedef olduğundan dolayı pigment üretiminde alternatif hammadde ve mevcut endüstriyel sektörlerin uygun nitelikteki atıklarını kullanmak proses maliyetini azaltıcı avantaj sağlar. Pigmentler içinde en çok kullanılan siyah renk veren pigmentlerdir. Kobalt içeren pigmentler daha pahalıdır ve daha yüksek maliyet getirmektedir. Ayrıca kobalt içeren sistemler sağlığa zararlıdır. Kobaltsız siyah pigment üretme çalışmalarında sağlık ve maliyet temel çıkış noktası olmaktadır [14].

Bu nedenle bu çalışmada, ülkemizde rezerv olarak bol bulunan ve diğer saf oksitlere göre ucuz olan kromit, limonit cevherleri ve diğer endüstriyel sektörlerin proseslerinin atığı olan; Seydişehir kırmızı çamur atığı, Küre konsantre pirit atığı, kırmızı çamur atığı, Samsun bakır üretimi proses atığı ve kumlama atıkları (Entil A.Ş.)'nin genellikle siyah pigment üretiminde değerlendirilmesi ve üretilen pigmentlerin değişik sır kompozisyonlarına uygulanması amaçlanmıştır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Hammaddeler

Bu çalışmada kullanılan hammaddeler kromit, limonit, Seydişehir kırmızı çamur atığı, Küre konsantre pirit atığı, Samsun bakır üretimi proses atığı ve kumlama atığı (Entil A.Ş.)' dir. Bu hammaddeler hakkında detaylı bilgiler Ek-1' de verilmiştir.

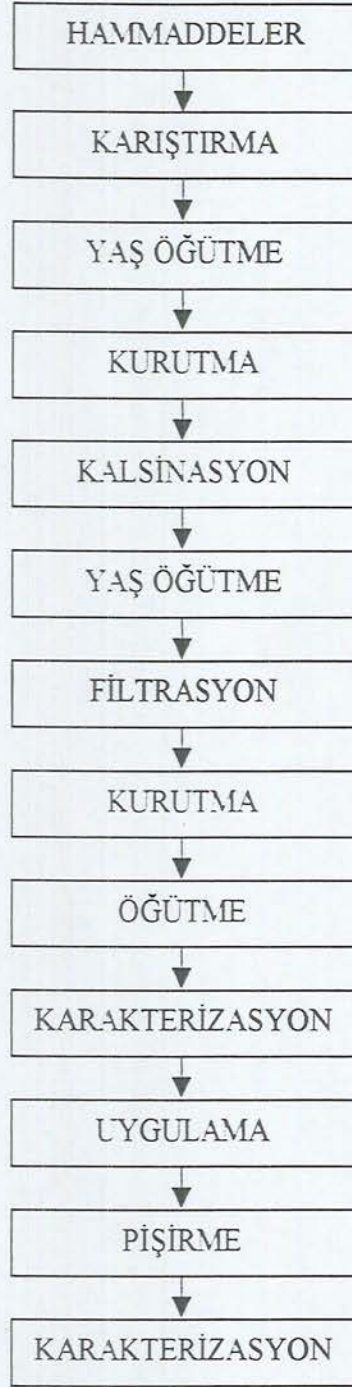
3.2. Pigment Üretimi ve Uygulamaları

Bu çalışmada kullanılan proses akım şeması Şekil 3.1' de verilmiştir. Atıklar, tavuklama metodu ile taş ve pisliklerinden arındırıldıktan sonra saf su ile yıkanmıştır. Gerekli hammadde ve atıklar, hassas bir şekilde tartılarak 100' er gramlık harmanlar halinde 200 gr. saf su ve 150 gr. porselen bilye ile yaş öğütme için porselen değirmene konulmuştur.

3 saat süren öğütme işleminin sonunda elde edilen çamur 63 μm ' lik (230 mikron) elekten geçirildikten sonra 80 $^{\circ}\text{C}$ ' lik sabit ısıda 8-10 saat süreyle etüvde kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra katılaştan çamur kuru öğütme işlemi sonucu toz haline getirilip 1250 $^{\circ}\text{C}$ ' de 3 saat kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Farklı kompozisyonlar için sabit kalsinasyon sıcaklığı uygulanmıştır. Kalsinasyon sıcaklığına 2 $^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ hızla çıkılmıştır. Kalsine olan numuneler halkalı öğütücüde öğütüldükten sonra tekrar porselen sır değirmeninde 3 saat süreyle yaş öğütme işlemine tabi tutulmuştur.

Öğütülmüş tozlar yıkama işleminden sonra mavi filtre kağıdı kullanılarak delikli porselenle alttan vakum uygulanarak filtre edilip kurutulmuştur.

Daha sonra, 100 gr. kuru şeffaf ve mat sıra 3 gr. toz boya ve 38 cc su ilave edilerek oluşturulan karışım 15 dakika porselen değirmende öğütülmüştür. Elde edilen sır, 15x20 cm boyutlarında astarlı duvar ve 33x33 cm boyutlarında astarlı yer karosu üzerine çekme aparatı ve pistole kullanılarak uygulanmıştır. Karolar 200 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta 15 dk süre ile kurutulmuştur. Duvar karoları için maksimum 1145 $^{\circ}\text{C}$ ' de 40 dakika, yer karoları için maksimum 1188 $^{\circ}\text{C}$ ' de 38 dakika süre ile çalıştırılan roller fırınlarda pişirilmiştir.



Şekil 3.1 Pigment üretiminin akım şeması.

3.3. Reçetelerin Kodlanması

Bu çalışmada, kullanılan hammadde ve atıklara göre A, B, C, D, E, kodlu olmak üzere 5 ana reçete grubu oluşturulmuş ve bu reçete gruplarına belirli oranlarda CoO, MnO, Cr₂O₃ ilaveleri yapılmıştır. Oluşturulan reçete gruplarında kullanılan hammaddeler ve atıklar aşağıda verilmiştir.

A kodlu reçete grubunda; Kromit, limonit ve Seydişehir kırmızı çamur atığı

B kodlu reçete grubunda; Küre konsantre pirit atığı ve ZnO

C kodlu reçete grubunda; Samsun bakır üretimi proses atığı ve Seydişehir kırmızı çamur atığı

D kodlu reçete grubunda; Küre konsantre pirit atığı, kromit ve limonit

E kodlu reçete grubunda; Kumlama atığı ve kromit kullanılmıştır.

A₁Co₂₀ şeklinde verilen bir reçete kodunda, öncelikle reçete grubu ve reçete sırası yan yana yazılmıştır. Daha sonra gelen harf ise reçetede kullanılan saf oksiti (CoO, MnO, Cr₂O₃) belirtmektedir. En sonda bulunan rakam ise reçetede kullanılan saf oksitin ağırlıkça % sini vermektedir.

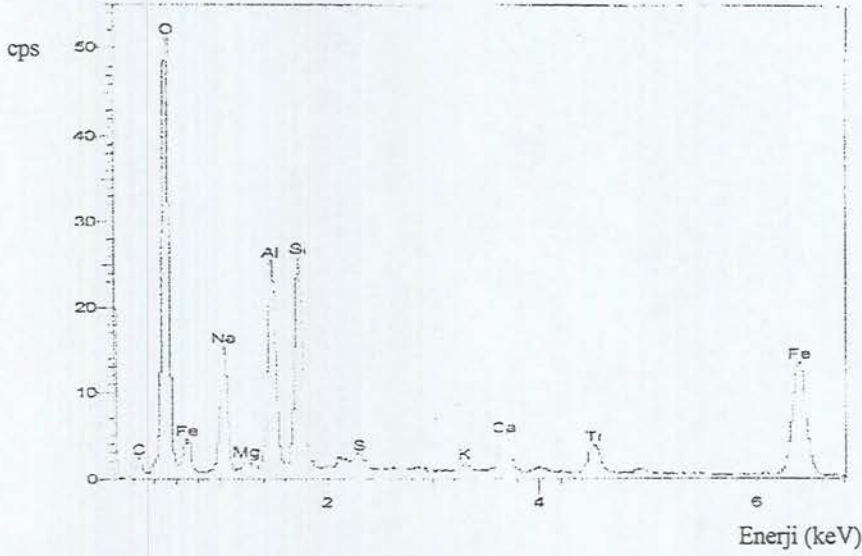
3.4. Kullanılan Cihazlar

Hammaddeleri tartmak için Sortorius marka hassas terazi, yapılan kuru harmanı öğütmek için 500 gr. kapasiteli porselen değirmen ve oluşan çamur 63 mikronluk Rettsch marka elek kullanılarak elenmiştir. Kurutma için Gabrielli marka etüv, kalsinasyon işlemi için Nabertherm marka fırın, filtrasyon işlemi için 110 mm' lik Advantec Toyo marka filtre kağıtları ve delikli porselen huni kullanılmıştır. Faz analizi Rigaku marka x ışınları difraktometre (XRD) cihazı ile yapılmıştır. Tane boyutu ve tane boyut dağılımı, Malvern marka lazer difraksiyon prensibine göre çalışan cihazla belirlenmiştir. Karışım halindeki tozlar ve kalsinasyon sonrası elde edilen pigmentlerin kimyasal analizleri, taramalı elektron mikroskopuna (SEM) bağlı enerji saçılımlı x ışınları spektrometresi ile (EDX) saptanmıştır. Karoların pişirilmesi tek katlı Sacmi marka roller fırında ve renk ölçümü Minolta marka renk ölçüm cihazında yapılmıştır.

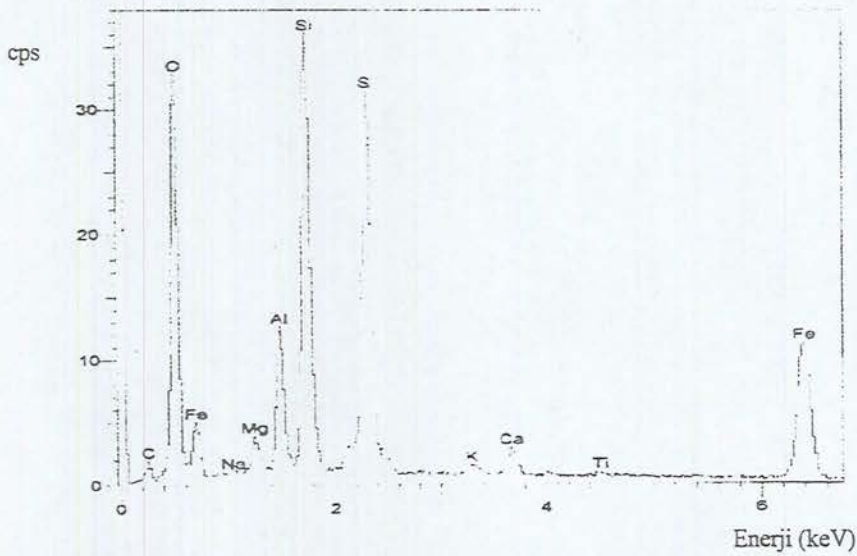
4. DENEY SONUÇLARI VE YORUMLARI

4.1. Atıkların Karakterizasyonu

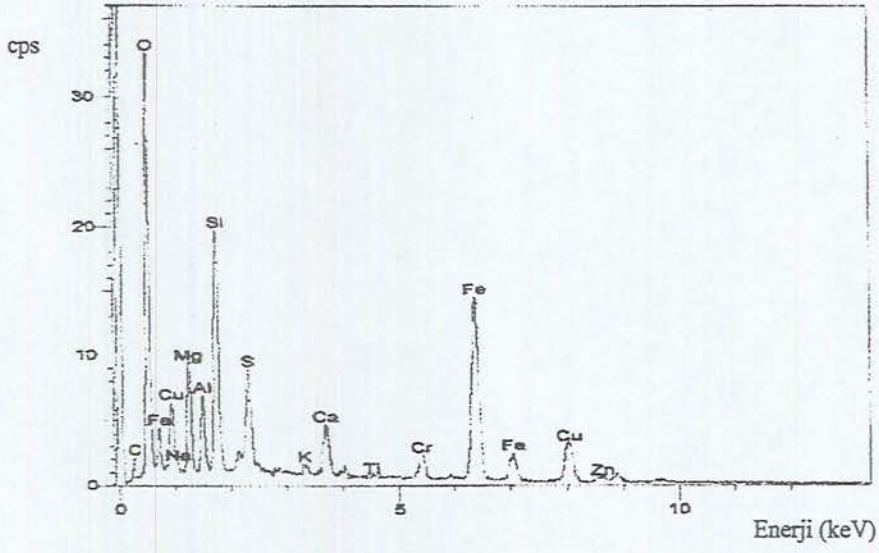
Bu çalışmada, kullanılan temel hammaddeler kromit ve limonittir. Ayrıca Seydişehir kırmızı çamur atığı, Küre konsantre pirit atığı, Samsun bakır üretimi proses atığı, kumlama atığı kullanılmıştır. Ham kromit, limonit, Seydişehir kırmızı çamur atığı, Küre konsantre pirit atığı, Samsun bakır üretimi proses atığı ve kumlama atığının bileşimleri EDX analizi ve kristal fazları da XRD analizi ile tespit edilmiştir. Kullanılan atıkların EDX analiz sonuçları Şekil 4.1., 4.2., 4.3. ve 4.4.' de verilmiştir.



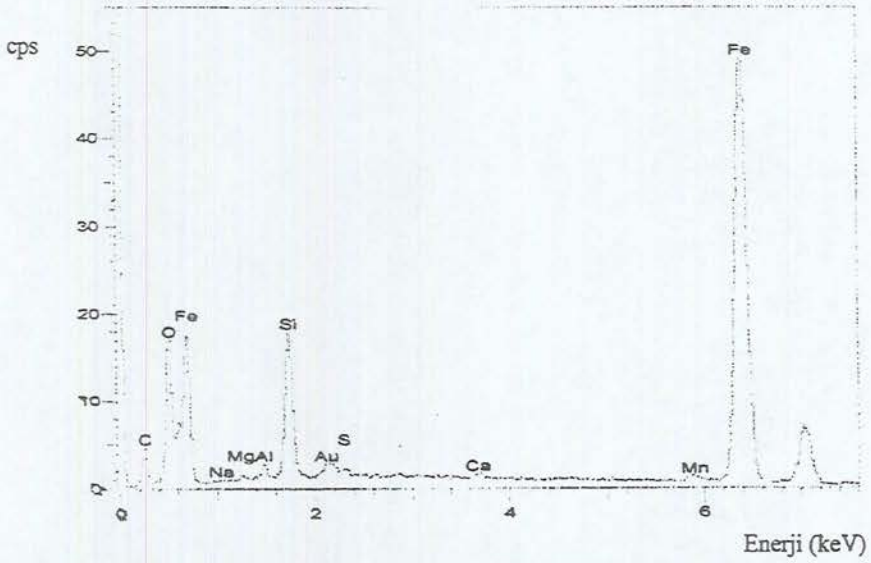
Şekil 4.1. Seydişehir kırmızı çamur atığı numunesine ait olan EDX analizi.



Şekil 4.2. Küre konsantre pirit atığı numunesine ait olan EDX analizi.



Şekil 4.3. Samsun bakır üretimi proses atığı numunesine ait olan EDX analizi.



Şekil 4.4. Kumlama atığı numunesine ait olan EDX analizi.

Limonit, kromit, Seydişehir kırmızı çamur atığı, küre pirit atığı, Samsun bakır üretimi proses atığı ve kumlama atığı (Entil A.Ş.)'nin EDX ile saptanan kimyasal bileşimleri Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Kullanılan hammadde ve atıkların EDX ile saptanan kimyasal bileşimleri(%)

| Hammadde ve Atıklar | Limonit | Kromit | Kırmızı Çamur Atığı | Küre Pirit Atığı | SamsunBakır Atığı | Kumlama Atığı (EntilA.Ş.) |
|--------------------------------|---------|--------|---------------------|------------------|-------------------|---------------------------|
| Fe ₂ O ₃ | 46,55 | 27,00 | 29,45 | 15,65 | 46,00 | 85,40 |
| Cr ₂ O ₃ | 1,70 | 60,95 | - | - | - | - |
| Al ₂ O ₃ | 8,8 | 4,2 | 21,00 | 18,2 | 4,4 | - |
| SiO ₂ | 31 | 1,3 | 24,2 | 52,1 | 26,85 | 11,25 |
| NiO | 6,90 | - | - | - | - | - |
| MgO | 3,45 | 6,5 | 0,7 | 6,4 | 15,5 | 1,2 |
| CuO | - | - | - | - | 0,6 | - |
| CaO | 0,65 | - | 3,5 | 1,95 | 4,11 | 2,15 |
| Na ₂ O | - | - | 16,25 | 3,8 | - | - |
| TiO ₂ | - | - | 4,3 | - | 1,7 | - |
| K ₂ O | - | - | 0,6 | 1,9 | 0,8 | - |

Bu çalışmada atık bileşimlerinden yararlanılarak oluşturulan pigmentlerin, atıkların analizinden hesaplanan kimyasal bileşimleri Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Atıkların analizinden hesaplanan kimyasal bileşimleri(%)

| KOD | Fe ₂ O ₃ | Cr ₂ O ₃ | NiO | SiO ₂ | CaO | Al ₂ O ₃ | Na ₂ O | TiO ₂ | CuO | MgO | ZnO |
|----------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------------------|------|--------------------------------|-------------------|------------------|------|-------|-------|
| A ₁ | 32,50 | 30,10 | 1,75 | 14,50 | 1,05 | 9,55 | 4,05 | 1,05 | - | 4,25 | - |
| A ₂ | 28,25 | 30,45 | - | 12,75 | 1,75 | 12,60 | 8,15 | 2,15 | - | 3,60 | - |
| A ₃ | 36,80 | 31,35 | 3,45 | 16,20 | 0,35 | 6,50 | - | - | - | 4,90 | - |
| A ₄ | 37,40 | 15,66 | 3,45 | 21,80 | 1,20 | 10,70 | 4,10 | 1,05 | - | 3,55 | - |
| B ₁ | 7,85 | - | - | 26,05 | 0,95 | 9,10 | 1,95 | - | - | 3,20 | 50,00 |
| B ₄ | 11,74 | - | - | 39,05 | 1,45 | 13,65 | 2,85 | - | - | 4,80 | 25,00 |
| B ₆ | 3,91 | - | - | 13,05 | 0,49 | 4,55 | 0,95 | - | - | 1,60 | 75,00 |
| C ₁ | 30,85 | - | - | 39,45 | 3,02 | 11,30 | 0,95 | 1,85 | 0,3 | 10,95 | - |
| C ₂ | 30,15 | - | - | 31,84 | 3,25 | 16,15 | 9,10 | 2,55 | 0,15 | 5,83 | - |
| C ₃ | 25,55 | - | - | 16,75 | 2,51 | 7,05 | 4,05 | 1,75 | 0,25 | 6,35 | - |
| D ₁ | 21,30 | 30,45 | - | 26,70 | 0,95 | 11,20 | 1,95 | - | - | 6,45 | - |
| D ₂ | 18,50 | 15,24 | - | 39,45 | 1,45 | 14,75 | 2,85 | - | - | 6,45 | - |
| D ₄ | 26,25 | 15,24 | 1,73 | 34,15 | 1,15 | 12,35 | 1,90 | - | - | 5,65 | - |
| D ₅ | 25,60 | 36,75 | 0,65 | 19,55 | 0,65 | 8,86 | 1,25 | - | - | 6,15 | - |
| E ₁ | 50,35 | 36,59 | - | 5,25 | 0,85 | 2,58 | - | - | - | 4,18 | - |
| E ₂ | 56,25 | 30,45 | - | 6,25 | 1,06 | 2,20 | - | - | - | 3,85 | - |
| E ₃ | 62,05 | 24,45 | - | 7,25 | 1,25 | 1,65 | - | - | - | 3,35 | - |

4.2. Saf Atıklar

Atık malzemeler pigment üretiminde kullanılmadan önce 1250 °C' de kalsine edilmiş ve duvar karosu şeffaf sırada uygulanmıştır. Duvar karosu şeffaf sırada elde edilen renkler Şekil 4.5'de verilmiştir.



Şekil 4.5. Sırası ile Seydişehir kırmızı çamur atığı, kumlama atığı, Küre konsantre pirit atığı ve Samsun bakır üretimi proses atığının 1250 °C' de kalsine edildikten sonra duvar karosu şeffaf sırada oluşturduğu renkler.

4.3. A Grubu Pigmentler

A grubu temel reçetelerinde, kromit, limonit ve Seydişehir kırmızı çamur atığı kullanılmıştır. Buna göre; değişik kompozisyonlarda karışımlar hazırlanmıştır (Çizelge 4.3). Bu karışımlar 1250 °C' de kalsine edildikten sonra % 4 oranında duvar karosu şeffaf sırlarına ilave edilerek 1140 °C' de pişirilmiştir. Denemeler sonucunda elde edilen renkler Şekil 7.2, 7.3, 7.4 ve 7.5.'de gösterilmiştir. Renkler arasındaki karşılaştırmayı yapmak için yapılan reçetelerle aynı şartlarda kahverengi ve siyah pigment standardı yapılmış ve elde edilen diğer renklerle L* a* b* değerleri karşılaştırma için Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Kromit, limonit ve kırmızı çamurdan oluşan A grubu pigment reçeteleri

| KOD | KROMİT (gr) | LİMONİT (gr) | KIRMIZI ÇAMUR (gr) | CoO (gr) | Cr ₂ O ₃ (gr) | MnO (gr) |
|---------------------------------|----------------|-----------------|--------------------------|-------------|--|-------------|
| A ₁ | 50 | 25 | 25 | - | - | - |
| A ₂ | 50 | - | 50 | - | - | - |
| A ₃ | 50 | 50 | - | - | - | - |
| A ₄ | 25 | 50 | 25 | - | - | - |
| A ₁ Co ₁₀ | 50 | 25 | 25 | 10 | - | - |
| A ₂ Co ₅ | 50 | - | 50 | 5 | - | - |
| A ₂ Co ₁₅ | 50 | - | 50 | 15 | - | - |
| A ₁ Cr ₁₀ | 50 | 25 | 25 | - | 10 | - |
| A ₁ Cr ₂₀ | 50 | 25 | 25 | - | 20 | - |
| A ₂ Cr ₁₀ | 50 | - | 50 | - | 10 | - |
| A ₂ Cr ₂₀ | 50 | - | 50 | - | 20 | - |
| A ₃ Cr ₁₀ | 50 | 50 | - | - | 10 | - |
| A ₃ Cr ₂₀ | 50 | 50 | - | - | 20 | - |
| A ₁ Mn ₁₀ | 50 | 25 | 25 | - | - | 10 |
| A ₁ Mn ₂₀ | 50 | 25 | 25 | - | - | 20 |
| A ₂ Mn ₁₀ | 50 | - | 50 | - | - | 10 |
| A ₂ Mn ₂₀ | 50 | - | 50 | - | - | 20 |
| A ₃ Mn ₁₀ | 50 | 50 | - | - | - | 10 |
| A ₃ Mn ₂₀ | 50 | 50 | - | - | - | 20 |



Şekil 4.6. 1250 °C’de kalsine edilen sırası ile A₁, A₂, A₃ ve A₄ kodlu pigmentlerin duvar karosu şeffaf sırda oluşturduğu renkler.



Şekil 4.7. 1250 °C’de kalsine edilen sırası ile A₁Co₁₀, A₂Co₅ ve A₂Co₁₅ kodlu pigmentlerin duvar karosu şeffaf sırda oluşturduğu renkler.



Şekil 4.8. 1250 °C’de kalsine edilen sırası ile A₁Cr₁₀, A₂Cr₁₀, A₁Cr₂₀, A₂Cr₂₀, A₃Cr₁₀ ve A₃Cr₂₀ kodlu pigmentlerin duvar karosu şeffaf sırda oluşturduğu renkler.



Şekil 4.9. 1250 °C’de kalsine edilen sırası ile A₁Mn₁₀, A₂Mn₁₀, A₁Mn₂₀, A₂Mn₂₀, A₃Mn₁₀ ve A₃Mn₂₀ pigmentlerin duvar karosu şeffaf sırda oluşturduğu renkler.

Çizelge 4.4. Kromit (K), limonit (L) ve kırmızı çamur (KÇA) karışımlarından oluşan A grubu pigmentlerin L* a* b* değerlerinin karşılaştırılması

| Karışım | L* | a* | b* |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|
| Kromit (1250°C) | 51,16 | 8,19 | 23,43 |
| Limonit (1250°C) | 31,19 | 11,77 | 15,56 |
| Kırmızı Çamur (1250°C) | 84,45 | -2,37 | 19,04 |
| A ₁ (50K+25L+25KÇA) | 31,16 | 12,34 | 10,95 |
| A ₂ (50K+50KÇA) | 32,08 | 12,93 | 12,08 |
| A ₃ (50K+50L) | 29,81 | 0,26 | 1,02 |
| A ₄ (25K+50L+25KÇA) | 27,51 | 2,72 | 2,86 |
| A ₁ Co ₁₀ | 33,50 | -0,7 | 5,66 |
| A ₂ Co ₅ | 34,91 | -1,7 | 8,44 |
| A ₂ Co ₁₅ | 30,91 | -0,45 | 2,09 |
| A ₁ Cr ₁₀ | 30,96 | 7,07 | 6,94 |
| A ₁ Cr ₂₀ | 31,84 | 6,93 | 7,95 |
| A ₂ Cr ₁₀ | 35,43 | 11,3 | 12,62 |
| A ₂ Cr ₂₀ | 36,46 | 13,13 | 14,81 |
| A ₃ Cr ₁₀ | 32,08 | 6,95 | 6,54 |
| A ₃ Cr ₂₀ | 31,09 | 6,66 | 7,25 |
| A ₁ Mn ₁₀ | 30,73 | 4,34 | 4,82 |
| A ₁ Mn ₂₀ | 31,60 | 3,46 | 4,48 |
| A ₂ Mn ₁₀ | 35,18 | 7,17 | 9,46 |
| A ₂ Mn ₂₀ | 31,30 | 4,31 | 5,77 |
| A ₃ Mn ₁₀ | 30,07 | 4,05 | 4,47 |
| A ₃ Mn ₂₀ | 31,84 | 3,05 | 3,88 |
| Standart Siyah Boya (PGO5403) | 19,9 | 1,67 | 1,08 |
| Standart Kahverengi Boya (CT1800) | 26,81 | 16,4 | 11,7 |

A grubu ilave oksitsiz reçetelerin şeffaf duvar karosu sırtında renk dağılımı incelendiğinde kromit, limonit ve Seydişehir kırmızı çamur atığının belirli oranlarda karıştırılması ile elde edilen genel renk kırmızı kahve ve tonlarıdır (Şekil 4.6).

Yapıya kobalt oksit katıldığında, renk yeşil ve tonlarına doğru değişmektedir (Şekil 4.7). Bu yeşil rengin kobalttan gelen kararlı mavi renk ile kırmızı kahve tonunun etkileşmesi sonucu oluştuğu düşünülmektedir.

Yapıya krom oksit katıldığı zaman, koyu kahve renk elde edilmiştir (Şekil 4.8). $L^*a^*b^*$ değerlerinden bu sonuç açıkça görülmektedir. Krom oksit ilaveli karışımların diğerlerine göre daha düzgün yüzeyli, daha az iğne deliği içeren, renk dağılımı daha homojen, çok belirgin renklere sahip olduğu görülmektedir.

Yapıya mangan oksit katıldığı zaman, renk kırmızı kahve tonlarından, koyu kahve tonlarına doğru geçiş göstermektedir (Şekil 4.9). Mangan oksitin kararlı koyu kırmızı kahve rengi, yapının ana rengini etkilemiş ve tüm yapıda fark görülmeksizin koyu kahve rengini hakim kılmıştır. Mangan oksit ilavesi artıkça kahverenginin daha koyu tonları elde edilmektedir.

A grubu genel olarak incelendiğinde, öğütme sürecinde problem yaşanmadığı, renk dağılımlarının birbirine yakın değerlerde olduğu, renklerin kararlı ve sürecinin uygulanabilir olduğu gözlenmektedir.

4.4. B Grubu Pigmentler

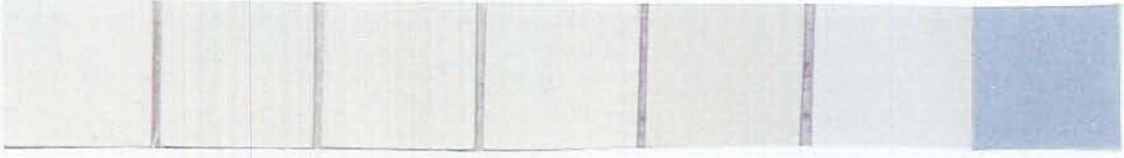
B grubu temel reçetelerde belli oranlarda Küre konsantre pirit atığı ve ZnO kullanılmıştır. Ticari pigment katalogları incelendiği zaman yüksek sıcaklık kararlılığına sahip Zn-Fe-Cr bileşiminden oluşan koyu bordo ve siyah renkler bu grupta elde edilmesi hedeflenen renklerdir. Genel karışım Zn-Fe-Cr-Al yapısındaki koyu kırmızı kahve renkli pigment üretimine daha uygun görülmektedir.

Küre konsantre pirit atığı, ZnO ve saf oksitler (CoO, Cr₂O₃, MnO) ile değişik kompozisyonlarda hazırlanan karışımlar Çizelge 4.5’de verilmiştir. Duvar karosu şeffaf sırda elde edilen renkler Şekil 4.10, 4.11 ve 4.12’de verilmiştir. B grubu pigment ailesi için hedef alınan Zn-Fe-Cr ve Zn-Fe-Cr-Al yapısındaki

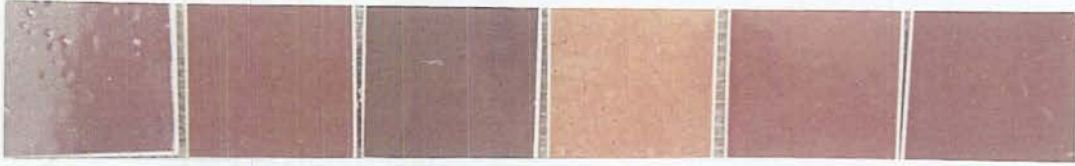
pigmentlerin duvar karosu şeffaf sırda oluşturduğu renkler Şekil 4.13'de verilmiştir. Renkler arasındaki karşılaştırmayı yapmak için yapılan reçetelerle aynı şartlarda kahverengi ve siyah pigment standardı yapılmış ve elde edilen diğer renklerle $L^* a^* b^*$ değerleri karşılaştırma için Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.5. Küre pirit atığı ve ZnO' dan oluşan B grubu pigment reçeteleri

| KOD | SARI PİRİT (gr) | PİRİT (gr) | KROMİT (gr) | ZnO (gr) | CoO (gr) | Cr ₂ O ₃ (gr) | MnO (gr) |
|---------------------------------|-----------------|------------|-------------|----------|----------|-------------------------------------|----------|
| B ₁ | 25 | 25 | - | 50 | - | - | - |
| B ₂ | 50 | - | - | 50 | - | - | - |
| B ₃ | - | 50 | - | 50 | - | - | - |
| B ₄ | 75 | - | - | 25 | - | - | - |
| B ₅ | - | 75 | - | 25 | - | - | - |
| B ₆ | - | 25 | - | 75 | - | - | - |
| B ₆ Co ₁₅ | - | 25 | - | 75 | 15 | - | - |
| B ₁ Cr ₅ | 25 | 25 | - | 50 | - | 5 | - |
| B ₁ Cr ₁₀ | 25 | 25 | - | 50 | - | 10 | - |
| B ₁ Cr ₁₅ | 25 | 25 | - | 50 | - | 15 | - |
| B ₆ Cr ₁₀ | - | 25 | - | 75 | - | 10 | - |
| BCr ₁₀ | - | - | 50 | 50 | - | 10 | - |
| BCr ₂₀ | - | - | 50 | 50 | - | 20 | - |
| B ₁ Mn ₅ | 25 | 25 | - | 50 | - | - | 5 |
| B ₁ Mn ₁₀ | 25 | 25 | - | 50 | - | - | 10 |
| B ₁ Mn ₁₅ | 25 | 25 | - | 50 | - | - | 15 |
| B ₆ Mn ₁₀ | - | 25 | - | 75 | - | - | 10 |
| BMn ₁₀ | - | - | 50 | 50 | - | - | 10 |
| BMn ₂₀ | - | - | 50 | 50 | - | - | 20 |



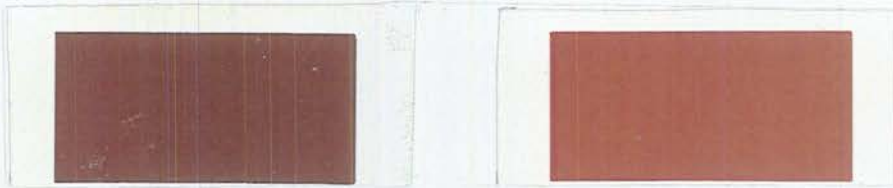
Şekil 4.10. 1250 °C'de kalsine edilen sırası ile B₁, B₂, B₃, B₄, B₅, B₆ ve B₆Co₁₅ kodlu pigmentlerin duvar karosu şeffaf sırda oluşturduğu renkler.



Şekil 4.11. 1250 °C'de kalsine edilen sırası ile B₁Cr₅, B₁Cr₁₀, B₁Cr₁₅, B₆Cr₁₀, BCr₁₀ ve BCr₂₀ kodlu pigmentlerin duvar karosu şeffaf sırda oluşturduğu renkler.



Şekil 4.12. 1250 °C'de kalsine edilen sırası ile B₁Mn₅, B₁Mn₁₀, B₁Mn₁₅, B₆Mn₁₀, BMn₁₀ ve BMn₂₀ kodlu pigmentlerin duvar karosu şeffaf sırda oluşturduğu renkler.



Şekil 4.13. B grubu pigment ailesi için hedef alınan sırası ile Zn-Fe-Cr yapısındaki ve Zn-Fe-Cr-Al yapısındaki pigmentlerin görüntüsü.

Çizelge 4.6. Konsantre sarı pirit (SPA), pirit atığı (PA) ve ZnO (Z)' dan oluşan B grubu pigmentlerin L* a* b* değerlerinin karşılaştırılması

| Karışım | L* | a* | b* |
|--------------------------------------|-------|-------|--------|
| Küre konsantre pirit atığı | 75,66 | -0,28 | 17,51 |
| B ₁ (25SPA+25PA+50Z) | 86,62 | -0,83 | 9,74 |
| B ₂ (50SPA+50Z) | 88,03 | -1,84 | 8,94 |
| B ₃ (50PA+50Z) | 88,66 | -2,10 | 8,95 |
| B ₄ (75SPA+25Z) | 88,86 | -2,04 | 8,88 |
| B ₅ (75PA+25Z) | 84,95 | -2,67 | 16,32 |
| B ₆ (25PA+75Z) | 89,06 | -1,09 | 5,54 |
| B ₆ Co ₁₅ | 51,94 | 9,65 | -28,88 |
| B ₁ Cr ₅ | 40,15 | 11,74 | 14,64 |
| B ₁ Cr ₁₀ | 38,96 | 12,35 | 15,57 |
| B ₁ Cr ₁₅ | 35,46 | 6,94 | 12,83 |
| B ₆ Cr ₁₀ | 49,42 | 18,01 | 23,71 |
| BCr ₁₀ | 39,99 | 12,33 | 15,23 |
| BCr ₂₀ | 37,98 | 10,25 | 13,03 |
| B ₁ Mn ₅ | 70,26 | 1,42 | 15,01 |
| B ₁ Mn ₁₀ | 69,81 | 1,00 | 16,74 |
| B ₁ Mn ₁₅ | 70,06 | 0,16 | 16,93 |
| B ₆ Mn ₁₀ | 78,75 | 0,74 | 10,87 |
| BMn ₁₀ | 44,04 | 4,36 | 8,63 |
| BMn ₂₀ | 45,25 | 4,45 | 9,28 |
| Standart Siyah Boya (PGO5403) | 19,9 | 1,67 | 1,08 |
| Standart Kahverengi Boya (CT1800) | 26,81 | 16,4 | 11,7 |

B grubu ilave oksitsiz reçetelerin duvar karosu şeffaf sırında renk dağılımı incelendiğinde, Küre konsantre pirit atığı ve ZnO belli oranlarda karışması ile elde edilen genel renk beyaz ve açık kremdir (Şekil 4.10). B serisinin ilk altı reçetesinin $L^*a^*b^*$ değerlerine bakıldığında L^* değerleri 86–89 arasındadır ki beyazlık ölçütü için tatmin edicidir.

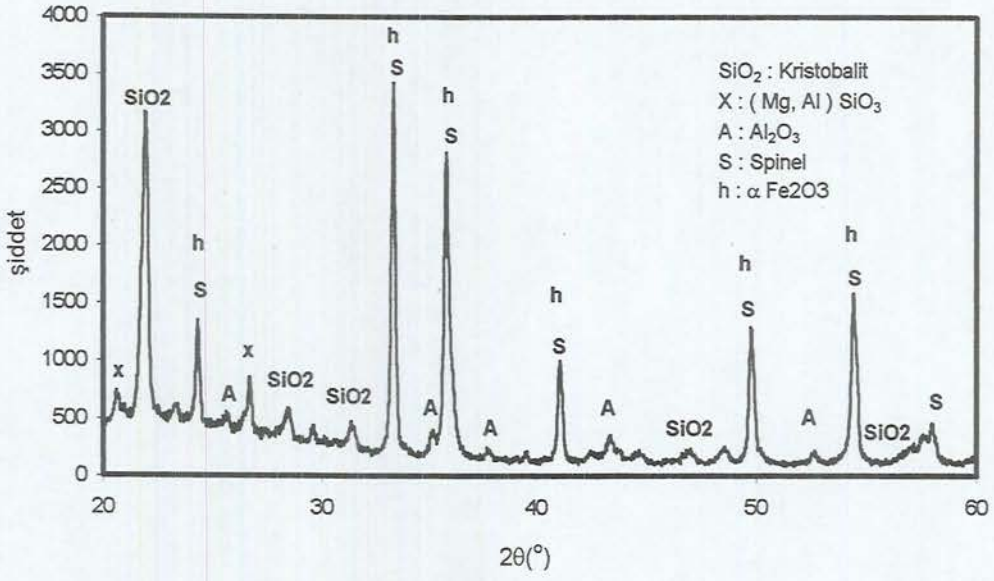
Yapıya % 15 kobalt oksit ilave edildiği zaman, serinin L^* değeri 51,94, a^* değeri 9,65 ve b^* değeri ise -28,88 olmaktadır ve b^* değerindeki değişim dikkat çekicidir. Bu değer pozitifken sarı, negatifken mavi renk karakterini ifade eder. b^* değerinin relatif olarak fazla negatif değere düşmesi şiddetli ve kararlı mavi renk eldesinin sonucudur (Şekil 4.10).

Yapıya krom oksit ilave edildiği zaman, oluşan renkler koyu kırmızı ve kahverengi tonlarıdır [14, 17]. B grubu içinde bakılacak olunursa, L^* değerlerinde düşme, a^* değerinde ise yükselme gözlenmektedir. Bu da koyu kırmızı ve kahve renk tonlarını vermektedir (Şekil 4.11). Üretilmek istenen hedef pigment olan Zn–Fe–Cr ve Zn–Fe–Cr–Al yapısındaki pigmentlerin renklerine oldukça yaklaşıldığı açıkça görülmektedir (Şekil 4.13).

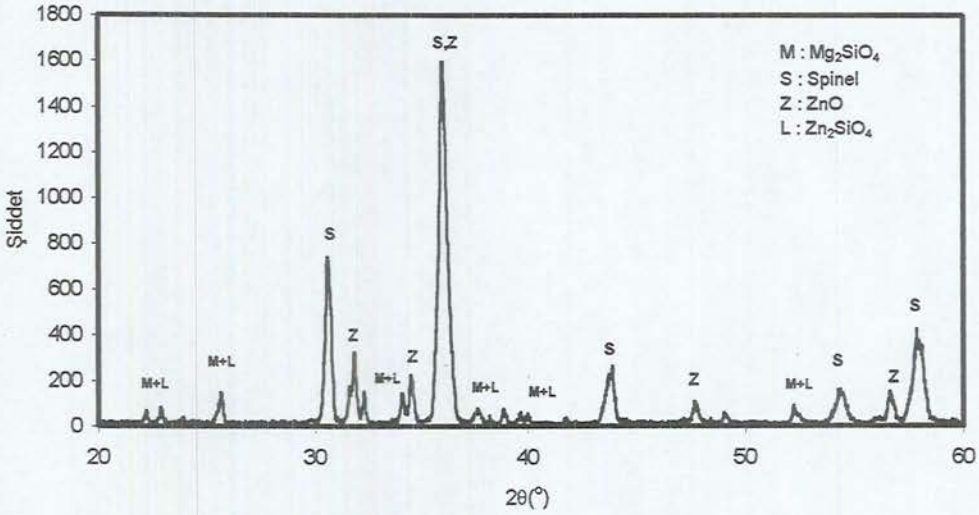
Yapıya mangan oksit ilave edildiği zaman, oluşan renkler kendi içlerinde farklılık göstermekle beraber koyu yeşil, açık yeşil arasında değişmektedir (Şekil 4.12). Bu grupta yer alan tüm denemelerde yüzey kalitesini olumsuz etkileyen iğne deliği mevcuttur. Küre konsantre pirit atığının kullanıldığı reçetelerde yapıya hakim olan renk açık yeşildir. Yapısında kromit ve ZnO bulduran BMn₁₀ ve BMn₂₀ kodlu reçetelerde ise yapıda hakim olan renk bulanık koyu yeşildir (Şekil 4.12).

Renk oluşumuna olası fazların etkilerini belirlemek amacıyla katkısız olarak kalsine edilen Küre konsantre pirit atığının (Şekil 4.14.) ve % 10 Cr₂O₃ ilave edilen % 50 Küre konsantre pirit atığı ve % 50 ZnO karışımının XRD paternleri belirlenmiştir.

1250 °C’de kalsine edilen Küre konsantre pirit atığının XRD paterni incelendiğinde, SiO₂, Al₂O₃, spinel, α -Fe₂O₃ ve (Mg,Al)SiO₂ fazları bulunduğu anlaşılmaktadır (Şekil 4.14). 1250 °C’de kalsinasyon sonrası XRD paterninde yapıda spinel, ZnO, Mg₂SiO₄ ve Zn₂SiO₄ fazları görülmektedir (Şekil 4.15).

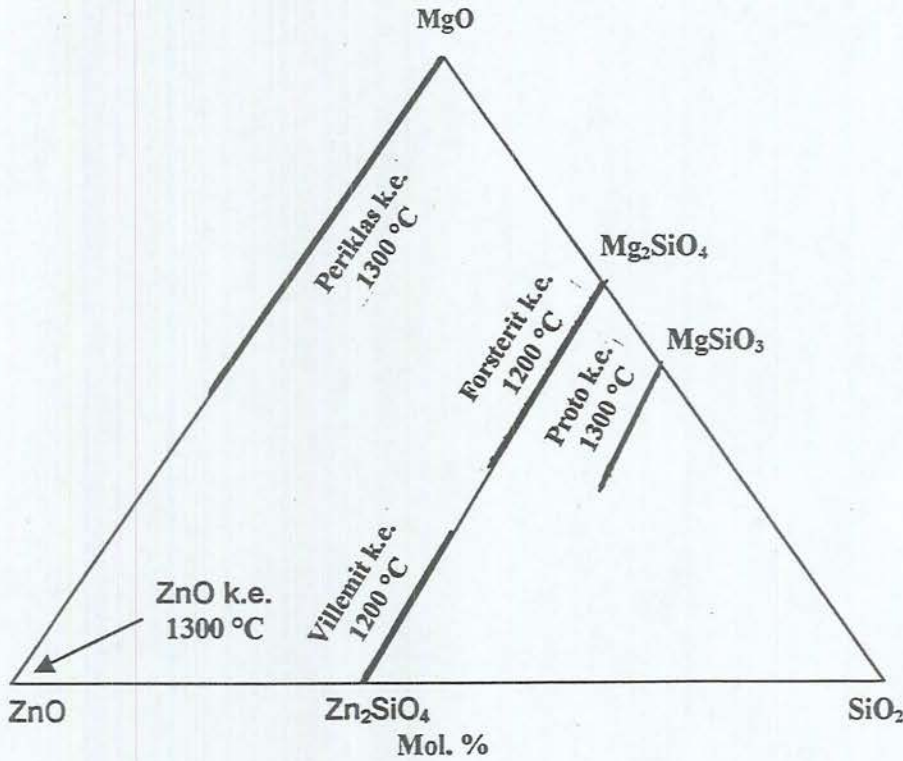


Şekil 4.14. 1250 °C'de kalsine edilen pirit atığının XRD patemi.



Şekil 4.15. 1250 °C'de kalsine edilen B₁Cr₁₀ karışımının XRD patemi.

B_1Cr_{10} karışımının XRD paterninde spinel, ZnO , Mg_2SiO_4 ve Zn_2SiO_4 fazları görülmektedir (Şekil 4.15). B_1Cr_{10} karışımını oluşturan temel oksit bileşenlerin $MgO-SiO_2-ZnO$ olduğu düşünülerek $MgO-SiO_2-ZnO$ faz diyagramı incelendiğinde, $1250\text{ }^\circ\text{C}$ ' de forsterit, $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ' de villemmit fazı oluştuğunu göstermektedir. (Şekil 4.16). $MgO-SiO_2-ZnO$ faz diyagramı termodinamik olarak villemmit fazının daha düşük sıcaklıkta ortaya çıkması ve kompozisyon aralığı olarak ZnO ' ca daha çok olan bölgelerde kararlı olmasından dolayı birçok farklı kimyasal yapıya sahip olabilen spinelin büyük bir kısmını villemmit fazının oluşturduğu söylenebilir. Atom yarıçapları incelendiğinde Zn ' nun diğer metal katyonlara göre daha küçük yarıçapta olması, kimyasal aktifliğinin diğer metal katyonlara göre daha fazla olması nedeni ile yapıda spinel oluşturmadan kalması oldukça zordur. Yeterli derecede öğütme yapılamaması ZnO ' nun spinel yapı oluşturmasını zorlaştırmış olabilir. Zira pirit atığı kullanılan reçetelerde, piritin yüksek oranda kükürt içermesinden doğan gaz çıkışından dolayı öğütme yeteri derecede yapılamamıştır. Bu da yapıda ZnO ' nun spinel yapıyı daha fazla oluşturmasını engellemiş olabilir.



Şekil 4.16. $SiO_2 - ZnO - MgO$ faz diyagramı [22].

B grubu pigment ailesinde kullanılan Küre konsantre pirit atığında bulunan demire bağlı kükürt, süreçte sorunlar yaratmaktadır (Şekil 4.2). Öğütme esnasında değirmen içinde kinetik enerjinin ani olarak ısı enerjisine dönüşmesinden dolayı iç basınç artmakta, ısı ve basınç etkisi ile piritin yapısı normalden daha düşük ısılarda bozularak kükürt gazı çıkmaktadır. Bu da ani olarak değirmenin basıncını yükseltmekte ve en ufak bir çatlak yada zayıf nokta olduğunda buradan değirmeni patlatmaktadır.

Bu gruptan pigment üretiminin zor olmasının yanısıra mangan içeren pigmentlerin kullanıldığı karoların yüzeyinde çeşitli iğne deliği gözlenmiştir. Yüzey kalitesi iyi değildir. Bunun sebebi, BMn_{10} , BMn_{20} pigmentleri incelendiğinde, bu iki pigmentin reçetelerindeki tek fark BMn_{10} pigmentinde % 10 MnO, BMn_{20} pigmentinde ise % 20 MnO bulunmaktadır (Çizelge 4.5). Yüzey kalitesi olarak BMn_{10} ' ün yüzeyi relatif olarak çok daha fazla iğne deliği içermektedir. Bunun sebebi ilave oksit olarak kullanılan MnO' nun ısı ile parçalanması ile yapıda oksijen açıkta kalmaktadır. Serbest kalan oksijen sırda hava kabarcığına veya iğne deliğine sebep olur [15].

4.5. C Grubu Pigmentler

Samsun bakır prosesi atığı içerdiği yüksek Fe_2O_3 içeriğinden dolayı ilgi çekmektedir. Pigment katalogları incelendiği zaman Co ve Fe_2O_3 içeren siyah renkli pigmentler, bu grupta temel hedef olmaktadır.

Küre konsantre pirit atığı, Samsun bakır üretimi proses atığı, Seydişehir kırmızı çamur atığı ve saf oksitler (CoO , Cr_2O_3 , MnO) ile değişik kompozisyonlarda hazırlanan karışımlar Çizelge 4.7' de verilmiştir. Şeffaf sırda elde edilen renkler Şekil 4.17, 4.18, 4.19 ve 4.20' de verilmiştir. Renkler arasındaki karşılaştırmayı yapmak için yapılan reçetelerle aynı şartlarda kahverengi ve siyah pigment standardı yapılmış ve elde edilen diğer renklerle $L^* a^* b^*$ değerleri karşılaştırma için Çizelge 4.8' de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Samsun bakır üretimi proses atığı, Küre konsantre pirit atığı ve Seydişehir kırmızı çamur atığından oluşan C grubu pigment reçeteleri

| KOD | PİRİT ATIĞI (gr) | SAMSUN BAKIR ATIĞI (gr) | KIRMIZI ÇAMUR ATIĞI (gr) | ZnO (gr) | CoO (gr) | Cr ₂ O ₃ (gr) | MnO (gr) |
|---------------------------------|------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-------------|-------------|--|-------------|
| C ₁ | 50 | 50 | - | - | - | - | - |
| C ₂ | 25 | 25 | 50 | - | - | - | - |
| C ₃ | - | 40 | 25 | 35 | - | - | - |
| C ₂ Co ₅ | 25 | 25 | 50 | - | 5 | - | - |
| C ₂ Co ₁₀ | 25 | 25 | 50 | - | 10 | - | - |
| C ₂ Co ₂₀ | 25 | 25 | 50 | - | 20 | - | - |
| C ₂ Co ₃₀ | 25 | 25 | 50 | - | 30 | - | - |
| C ₄ Cr ₁₀ | - | 100 | - | - | 10 | - | - |
| C ₁ Cr ₁₀ | 50 | 50 | - | - | - | 10 | - |
| CCr ₁₀ | - | 50 | - | 50 | - | 10 | - |
| CCr ₂₀ | - | 50 | - | 50 | - | 20 | - |
| C ₄ Mn ₁₀ | - | 100 | - | - | - | - | 10 |
| C ₁ Mn ₁₀ | 50 | 50 | - | - | - | - | 10 |
| CMn ₁₀ | - | 50 | - | 50 | - | - | 10 |
| CMn ₂₀ | - | 50 | - | 50 | - | - | 20 |



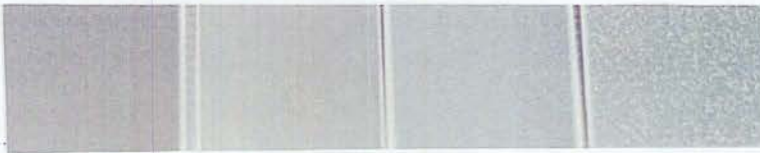
Şekil 4.17. 1250 °C'de kalsine edilen sırası ile C₁, C₂ ve C₃ kodlu pigmentlerin duvar kerosu şeffaf sırda oluşturduğu renkler.



Şekil 4.18. 1250 °C'de kalsine edilen sırası ile C₂Co₅, C₂Co₁₀ ve C₂Co₁₅ kodlu pigmentlerin duvar kerosu şeffaf sırda oluşturduğu renkler.



Şekil 4.19. 1250 °C'de kalsine edilen sırası ile C₄Cr₁₀, C₁Cr₁₀, CCr₁₀ ve CCr₂₀ kodlu pigmentlerin duvar kerosu şeffaf sırda oluşturduğu renkler.



Şekil 4.20. 1250 °C'de kalsine edilen sırası ile C₄Mn₁₀, C₁Mn₁₀, CMn₁₀ ve CMn₂₀ kodlu pigmentlerin duvar kerosu şeffaf sırda oluşturduğu renkler.

Çizelge 4.8. Samsun bakır üretimi proses atığı (BA), Küre konsantre pirit atığı (PA) ve Seydişehir kırmızı çamur atığı (KÇ)' dan oluşan C grubu pigmentlerin L* a* b* değerlerinin karşılaştırması

| Karışım | L* | a* | b* |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|
| Samsun bakır üretimi proses atığı | 43,12 | 0,38 | 11,9 |
| Küre konsantre pirit atığı | 75,66 | -0,28 | 17,51 |
| Seydişehir kırmızı çamur atığı | 84,45 | -2,37 | 19,04 |
| C ₁ (50PA+50BA) | 44,63 | 4,18 | 13,42 |
| C ₂ (25PA+25BA+50KÇA) | 58,3 | 4,62 | 19,6 |
| C ₃ (40BA+25KÇA+35Z) | 59,59 | 2,17 | 16,44 |
| C ₂ Co ₅ | 47,5 | 1,58 | -2,46 |
| C ₂ Co ₁₀ | 44,94 | 1,01 | -5,75 |
| C ₂ Co ₂₀ | 38,52 | 0,21 | -5,9 |
| C ₂ Co ₃₀ | 36,66 | 1,06 | -6,98 |
| C ₄ Cr ₁₀ | 33,84 | 3,27 | 4,69 |
| C ₁ Cr ₁₀ | 35,88 | 7,99 | 8,61 |
| CCr ₁₀ | 41,75 | 7,41 | 8,96 |
| CCr ₂₀ | 35,41 | 7,13 | 7,43 |
| C ₄ Mn ₁₀ | 41,96 | -1,21 | 6,60 |
| C ₁ Mn ₁₀ | 50,97 | -0,66 | 8,86 |
| CMn ₁₀ | 53,57 | -2,41 | 6,03 |
| CMn ₂₀ | 5,92 | -2,89 | 7,88 |
| Standart Siyah Boya (PGO5403) | 19,9 | 1,67 | 1,08 |
| Standart Kahverengi Boya (CT1800) | 26,81 | 16,4 | 11,7 |

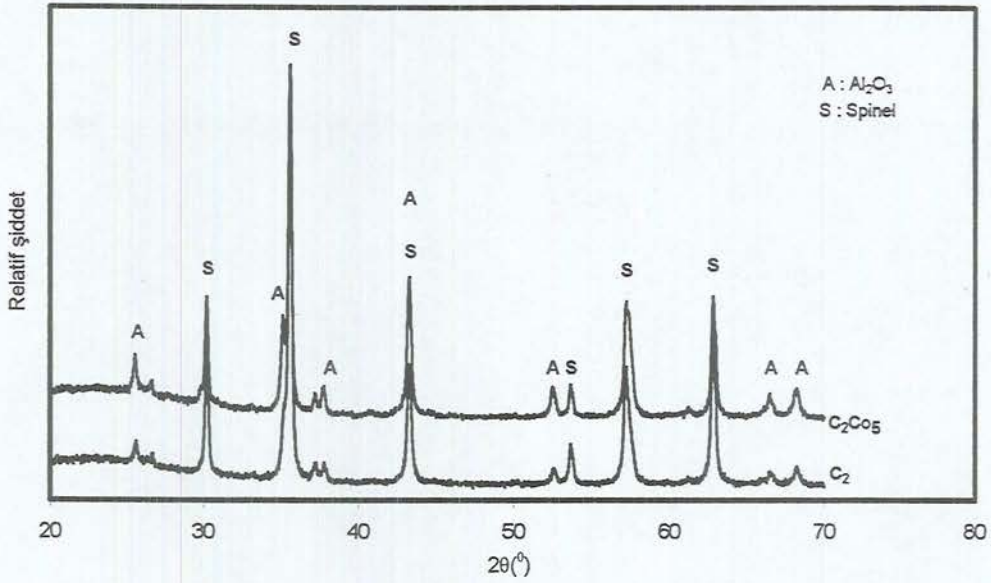
C grubu ilave oksit içermeyen reçetelerin duvar karosu şeffaf sırında renk dağılımı incelendiğinde, Küre konsantre pirit atığı, Samsun bakır üretimi proses atığı ve Seydişehir kırmızı çamur atığının belirli oranlarda karışması ile elde edilen genel renk bulanık sarı ve tonlarıdır (Şekil 4.17). C₁ pigmentinin rengi bulanık koyu sarı olarak görülmektedir. C₂ ve C₃ pigmentlerin L*a*b* değerlerine bakıldığında, L* ve b* değerleri C₁ pigmentine göre yüksek, rengin daha bulanık, sarı ve daha beyaz olduğu görülmektedir (Çizelge 4.8). C₁ pigmenti bileşim olarak incelendiğinde, yüksek oranda SiO₂, Fe₂O₃ ve MgO dikkat çekmektedir. Burada kullanılan atıkların yeterince renk oluşturmadıkları düşünülmektedir.

Yapıya CoO katıldığında, L*a*b* değerlerinde, C grubu ilave oksitsiz pigmentlere göre düşme gözlenmektedir. CoO içeren yapılar daha mavi ve gri-siyahdır (Şekil 4.18). Artan CoO oranlarında renk daha da şiddetlenmektedir.

Yapıya Cr₂O₃ katıldığında, C grubu krom oksit içeren pigmentlerin renklerinin kararlı, homojen koyu kahve görülmektedir (Şekil 4.19). L*a*b* değerlerine bakıldığında, tüm C grubu pigmentlerine göre en yüksek a değeri gözlenmektedir (Çizelge 4.7). Bu durumda, kararlı kahve rengi elde edilmiştir. Şeffaf sırnın bileşimi incelendiğinde, sırnın bileşiminde bulunan ZnO dikkat çekicidir. Bu grupta kararlı kahve renk kaynağının güçlü Fe-Cr-Zn ve Fe-Cr-Al-Zn etkileşmesi olduğu açıktır. Tüm yapılarda serbest faz olarak Al₂O₃' nın bulunması (Şekil 4.21.), pigment üretiminde öğütme sürecinin yetersiz olduğunu göstermektedir.

Yapıya MnO katıldığında, C grubu MnO içeren pigmentlerinin renklerinin yeşil ve tonları olduğu görülmektedir (Şekil 4.20). L*a*b* değerlerine bakıldığında, C grubu ile yapılan tüm pigmentlere göre en düşük a* değeri gözlenmektedir (Çizelge 4.8). Bu durum, yeşil rengin oluşumunun sonucudur. MnO ilaveli tüm denemelerde yüzey kalitesini olumsuz etkileyen iğne deliği mevcuttur.

C_2 ve C_2Co_5 pigmentlerinin XRD paternleri incelendiğinde (Şekil 4.21), C_2 pigmentinin yapısında spinel ve Al_2O_3 vardır. C_2 Reçetesi incelendiğinde sırası ile en fazla SiO_2 , Fe_2O_3 ve Al_2O_3 bulunmaktadır. C_2 pigmentinin XRD paterni incelendiğinde spinel yapı oluşmakta, Al_2O_3 'ün bir kısmı spinel yapıya girmediğinden dolayı serbest faz olarak kalmaktadır. C_2Co_5 pigmentinde yapıda spinel ve Al_2O_3 vardır. C_2 pigmentine ilave oksit olarak katılan CoO , spinel yapıya girmiş ancak spinel yapı içinde az miktarda bulunan Al_2O_3 'ün spinel yapıya girmesini engellemiş olabilir. Çünkü XRD paterni incelendiği zaman C_2Co_5 pigmentinde, C_2 pigmentine göre Al_2O_3 miktarı relatif olarak artmakta bununla beraber spinel miktarı azalmaktadır.

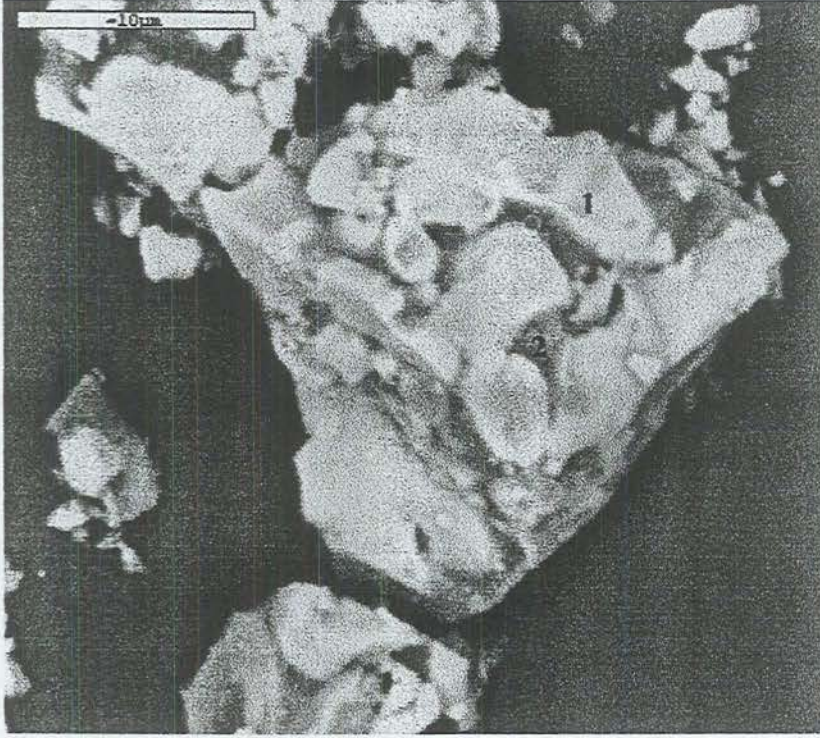


Şekil 4.21. 1250°C'de kalsine edilen C_2 ve C_2Co_5 karışımlarının XRD paternleri.

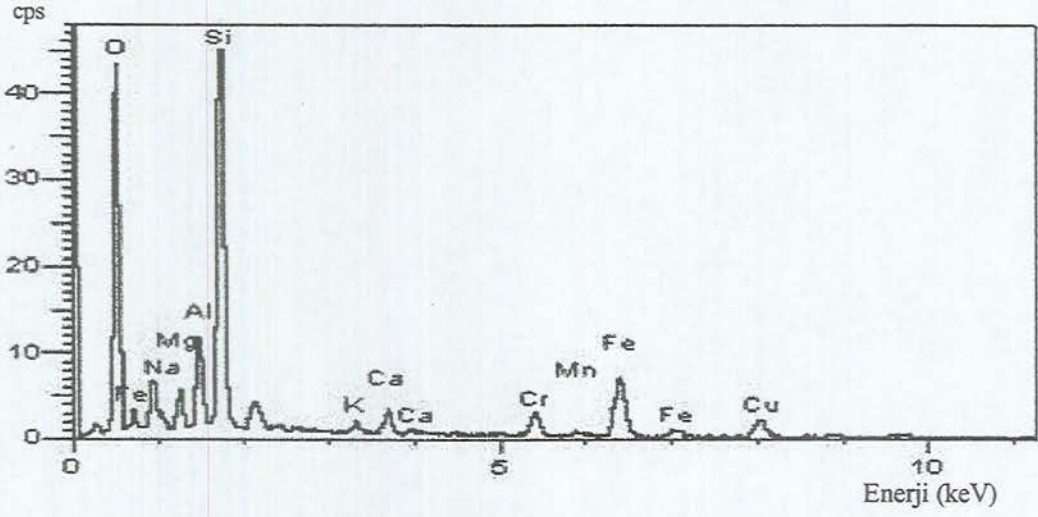
SEM ve EDX analizleri incelendiğinde (Şekil 4.22), C_2Co_5 kodlu pigment tanesinde iki farklı kontrast vardır. Bu iki farklı bölgenin EDX analizleri incelendiğinde, iç bölgede (1 nolu bölge), relatif olarak Si elementi çok fazla bulunmaktadır (Şekil 4.24). Dış bölgede ise (2 nolu bölge), yüksek oranda Fe ve Co bulunmaktadır. 2 nolu bölgede Si elementi yok denecek kadar azdır.

Yapılan analizlere göre, C grubu pigmentlerinde spinel yapıya girmemiş Al_2O_3 bulunması ve EDX analizlerine göre heterojen faz dağılımı, pigment üretim

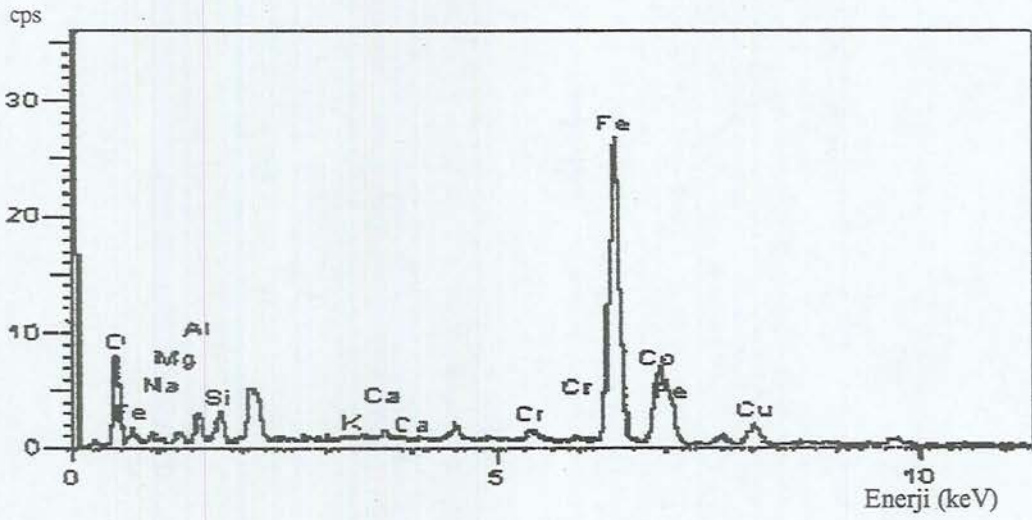
sürecinde Fe elementinin fazlalığı, öğütme sürecinde yetersizlik, kalsinasyon sıcaklığı yetersizliği gibi sorunlar olduğu sonucu çıkmaktadır.



Şekil 4.22. C_2Co_5 kodlu karışımına ait geri yansıyan elektronlarla elde edilen görüntü.



Şekil 4.23. Şekil 4.22' de 1 ile işaretlenen bölgenin EDX analizi.



Şekil 4.24. Şekil 4.22' de 2 ile işaretlenen bölgenin EDX analizi.

4.6. D Grubu Pigmentler

D grubu temel reçetelerde belli oranlarda Küre konsantre pirit atığı, kromit ve limonit kullanılmıştır. (Çizelge 4.9). Bu kompozisyonların duvar karosu şeffaf sırda oluşturduğu renkler Şekil 4.28, 4.29, 4.30, 4.31 ve 4.32' de verilmiştir. Renkler arasındaki karşılaştırmayı yapmak için yapılan reçetelerle aynı şartlarda kahverengi ve siyah pigment standardı yapılmış ve elde edilen diğer renklerle $L^* a^* b^*$ değerleri karşılaştırma için Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Küre konsantre pirit atığı, kromit ve limonitden oluşan D grubu pigmentlerin reçeteleri

| KOD | SARI PİRİT ATIĞI (gr) | PİRİT ATIĞI (gr) | KROMİT (gr) | LİMONİT (gr) | CoO (gr) | Cr ₂ O ₃ (gr) | MnO (gr) |
|---------------------------------|-----------------------------|------------------------|----------------|-----------------|-------------|--|-------------|
| D ₁ | 50 | - | 50 | - | - | - | - |
| D ₂ | 25 | 50 | 25 | - | - | - | - |
| D ₃ | 25 | 25 | 50 | - | - | - | - |
| D ₄ | - | 50 | 25 | 25 | - | - | - |
| D ₅ | - | 30 | 60 | 10 | - | - | - |
| D ₁ Co ₁₀ | 50 | - | 50 | - | 10 | - | - |
| D ₂ Co ₁₀ | 25 | 50 | 25 | - | 10 | - | - |
| D ₃ Co ₁₀ | 25 | 25 | 50 | - | 10 | - | - |
| D ₃ Co ₂₀ | 25 | 25 | 50 | - | 20 | - | - |
| D ₃ Co ₃₀ | 25 | 25 | 50 | - | 30 | - | - |
| D ₄ Co ₁₀ | - | 50 | 25 | 25 | 10 | - | - |
| D ₁ Cr ₁₀ | 50 | - | 50 | - | - | 10 | - |
| D ₁ Cr ₂₀ | 50 | - | 50 | - | - | 20 | - |
| DCr ₁₀ | - | 50 | 25 | 25 | - | 10 | - |
| DCr ₂₀ | - | 50 | 25 | 25 | - | 20 | - |
| D ₁ Mn ₁₀ | 50 | - | 50 | - | - | - | 10 |
| D ₁ Mn ₂₀ | 50 | - | 50 | - | - | - | 20 |
| DMn ₁₀ | - | 50 | 25 | 25 | - | - | 10 |
| DMn ₂₀ | - | 50 | 25 | 25 | - | - | 20 |



Şekil 4.25. 1250 °C' de kalsine edilen sırası ile D_1 , D_2 , D_3 , D_4 ve D_5 kodlu pigmentlerin duvar karosu şeffaf sırda oluşturduğu renkler.



Şekil 4.26. 1250 °C' de kalsine edilen sırası ile D_1Co_{10} , D_2Co_{10} , D_3Co_{10} , D_4Co_{10} ve D_5Co_{10} kodlu pigmentlerin duvar karosu şeffaf sırda oluşturduğu renkler.



Şekil 4.27. 1250 °C' de kalsine edilen sırası ile D_3Co_{10} , D_3Co_{20} ve D_3Co_{30} kodlu pigmentlerin duvar karosu şeffaf sırda oluşturduğu renkler.



Şekil 4.28. 1250 °C' de kalsine edilen sırası ile D_1Cr_{10} , D_1Cr_{20} , DCr_{10} ve DCr_{20} kodlu pigmentlerin duvar karosu şeffaf sırda oluşturduğu renkler.



Şekil 4.29. 1250 °C' de kalsine edilen sırası ile D_1Mn_{10} , D_1Mn_{20} , DMn_{10} ve DMn_{20} kodlu pigmentlerin duvar karosu şeffaf sırda oluşturduğu renkler.

Çizelge 4.10. Küre konsantre pirit atığı, kromit ve limonit' den oluşan D grubu pigmentlerin $L^* a^* b^*$ değerlerinin karşılaştırması

| Karışım | L^* | a^* | b^* |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|
| Pirit Atığı (PA) | 75,66 | -0,28 | 17,51 |
| Kromit (K) | 51,16 | 8,19 | 23,43 |
| Limonit (L) | 31,19 | 11,77 | 15,56 |
| D ₁ (50SPA+50K) | 36,18 | 15,09 | 17,03 |
| D ₂ (25SPA+50PA+25K) | 39,3 | 11,06 | 19,06 |
| D ₃ (25SPA+25PA+50K) | 33,97 | 13,24 | 14,37 |
| D ₄ (50PA+25K+25L) | 44,09 | 10,19 | 18,47 |
| D ₅ (30PA+60K+10L) | 35,41 | 11,14 | 12,41 |
| D ₁ Co ₁₀ | 32,3 | 6,2 | 7,9 |
| D ₂ Co ₁₀ | 40,29 | 7,37 | 13,54 |
| D ₃ Co ₁₀ | 30,32 | 6,23 | 6,89 |
| D ₃ Co ₂₀ | 26,96 | 0,26 | -5,68 |
| D ₃ Co ₃₀ | 27,44 | 0,15 | -1,19 |
| D ₄ Co ₁₀ | 39,7 | 4,62 | 2,58 |
| D ₁ Cr ₁₀ | 35,98 | 11,92 | 14,02 |
| D ₁ Cr ₂₀ | 35,58 | 9,94 | 13,67 |
| DCr ₁₀ | 35,44 | 9,42 | 10,2 |
| DCr ₂₀ | 34,02 | 9,09 | 9,56 |
| D ₁ Mn ₁₀ | 33,95 | 6,01 | 7,01 |
| D ₁ Mn ₂₀ | 35,04 | 4,95 | 6,46 |
| DMn ₁₀ | 37,76 | 3,66 | 5,52 |
| DMn ₂₀ | 35,25 | 2,76 | 4,74 |
| Standart Siyah Boya (PGO5403) | 19,9 | 1,67 | 1,08 |
| Standart Kahverengi Boya (CT1800) | 26,81 | 16,4 | 11,7 |

D grubu ilave oksit içermeyen reçetelerin duvar karosu şeffaf sırında rengi incelendiğinde, Küre konsantre pirit atığı, kromit ve limonitin belirli oranlarda karışması ile elde edilen genel renk turuncu ve kırmızı kahve tonlarıdır (Şekil 4.25). Reçetede Küre konsantre pirit atığı oranı arttırıldığında (D_2), pigmentin $L^*a^*b^*$ değerleri artmıştır. D_3 pigmentinde kromit oranı arttırılarak kromitin etkisi gözlenmiştir. Kromit miktarı arttıkça $L^*a^*b^*$ değerlerinden de görüleceği üzere pigmentin rengi relatif olarak daha koyu kırmızı-kahve olmaktadır. D_4 ve D_5 pigment reçetelerinde kromitten ziyade limonitin yapının rengine etkisi araştırılmıştır. D_4 reçetesinde D_3 reçetesinde bulunan kromitin miktarı yarı yarıya azaltılıp, aynı oranda limonit yapıya katılmıştır. $L^*a^*b^*$ değerlerinden görüleceği üzere, D_4 pigmenti D_3 pigmentine göre daha açık kahve rengindedir. Buda net olarak limonitin etkisini ortaya çıkartmaktadır. Yapıda limonit miktarı arttıkça yapının rengi sütlü kahve yönüne doğru gitmektedir. D_5 reçetesinde ise pirit atığı, kromit ve limonit beraber kullanılmış ancak kromitin miktarı D_4 reçetesinden oldukça fazla kullanılmıştır. Yapıda kromit artması yapının daha koyu kahve yönde renk vermesi beklenmektedir. $L^*a^*b^*$ değerlerinden de görüldüğü üzere D_4 pigmentine göre D_5 pigmenti daha koyu kahvedir.

Yapıya CoO katıldığında, $L^*a^*b^*$ değerinde düşme gözlenmektedir (Çizelge 4.10). Renk olarak bakıldığında kendi içinde farklılık göstermekle beraber gri kahve tonlar görülmektedir (Şekil 4.26). D_3 reçetesine sırası ile, % 10, % 20 ve % 30 CoO katıldığında rengin siyah kahveden, siyah mavi renge doğru değiştiği görülmektedir (Şekil 4.27). Bu siyahtan mavi renge doğru geçişin Co-Fe-Cr etkileşimi ile oluştuğu düşünülmektedir. Bu çeşit bir etkileşim için bileşim uygundur. CoO ilavesi için D_3 reçetesinin seçilmesinin sebebi, D_3 reçetesi Cr ve Fe bakımından oldukça yüksek bileşime sahiptir. Renk değişimindeki farklılık $L^*a^*b^*$ değerlerinden de açıkça belirlenmektedir. D_3 reçetesine % 10 CoO konulması ile elde edilen D_3Co_{10} pigmentinin $L^*a^*b^*$ değerleri D_3 pigmentinin $L^*a^*b^*$ değerlerine göre düşmektedir (Çizelge 4.9). Buda kırmızıdan siyaha doğru bir geçişi belirtir. D_3 reçetesine % 20 CoO katılması ile elde edilen D_3Co_{20} pigmentinin $L^*a^*b^*$ değerlerinde de düşme görülmektedir. Yani siyah renge doğru geçişin devam ettiği söylenebilir. Ancak D_3 reçetesine göre % 30 CoO katılması

ile elde edilen D_3Co_{30} pigmentinin $L^*a^*b^*$ değerlerinde sadece b^* değerinde aşırı düşme görülmektedir.

Yapıya Cr_2O_3 katıldığında, birbirlerine çok yakın olan kırmızı kahve tonları elde edilmiştir (Şekil 4.28). Şeffaf sırn bileşiminde bulunan ZnO , yapıda Fe-Cr-Al-Zn etkileşmesini gerçekleştirmekte ve kararlı kırmızı kahve tonunun kaynağı da bu güçlü etkileşme olmaktadır. Normal ilave oksitsiz reçetelerde yapıya hakim olan bu Fe-Cr-Al-Zn etkileşmesi, ilave oksit olarak Cr_2O_3 katıldığında reçeteye bağlı kalmaksızın yapının kırmızı kahve rengi vermesini sağlamaktadır. Yani yapının renk kararlılığı artmaktadır.

Yapıya MnO katıldığında, genel renk dağılımı bulanık kahve ve tonlarıdır. $L^*a^*b^*$ değerleri incelendiğinde a^* ve b^* değerlerinde düşme gözlenmektedir (Şekil 4.29). Genel olarak yapıdaki bu değişme, sarılığın azalması ve yeşilliğin artmasının sonucudur. Yapıdaki Fe-Cr-Al etkileşmesi güçlü ve kararlı olduğu için genel renk dağılımı yeşil olmamaktadır. MnO ilavesi yapıya kararlı kahve renklerden bulanık kahve renklerine doğru bir değişim sağlamıştır.

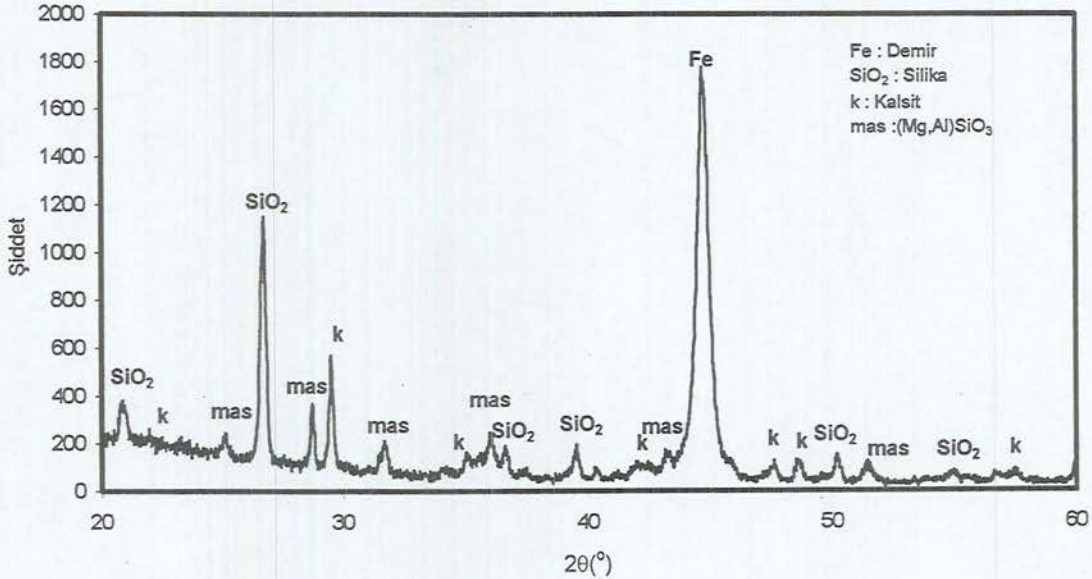
D grubu genel olarak incelenirse yüzey kalitesini olumsuz etkileyecek iğne deliği ve oluşumlara rastlanmamıştır. D grubu pigment renk dağılımı kahve ve kırmızı tonlarıdır. Üretimde öğütme prosesinde pirit atığından dolayı oluşan, değirmenden aşırı gaz çıkışı sorun teşkil etmektedir.

4.7. E Grubu Pigmentler

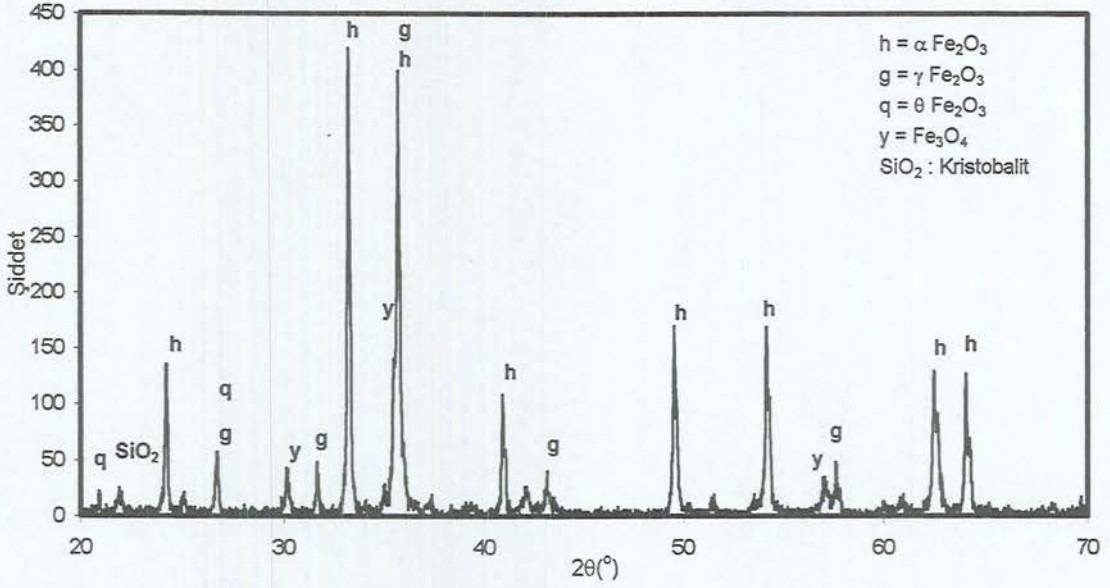
E grubu temel reçetelerde belli oranlarda kromit ve kumlama atığı (Entil A.Ş.) kullanılmıştır. Kumlama atığının yüksek oranda Fe içermesi dikkat çekicidir (Çizelge 4.1). Diğer pigment gruplarında kullanılan atıkların bileşimleri çok fazla oksit içerdiğinden net olarak hedef pigment üretimi açısından sorunlar yaratmaktadır. Renklerde bulanıklıklar gözlenmiştir. Ancak bu grupta birbirlerine benzer bileşimlere sahip kromit ve kumlama atığının bir arada kullanılması sonucu hedef pigment üretiminde diğer gruplarda oluşan renk kararsızlıkları olmayacağı düşünülmektedir.

Kumlama atığının XRD paterni Şekil 4.30' da ve 1250 °C' de kalsine edildikten sonra elde edilen XRD paterni ise Şekil 4.31' de verilmiştir.

Farklı oranlarda hazırlanan E grubu pigmentlerin kompozisyonları Çizelge 4.11' de ve bu pigmentlerin duvar karosu şeffaf sırda oluşturduğu renkler Şekil 4.32, 4.33, 4.34, 4.35, 4.36' da verilmiştir. Renkler arasındaki karşılaştırmayı yapmak için yapılan reçetelerle aynı şartlarda kahverengi ve siyah pigment standardı yapılmış ve elde edilen diğer renklerle $L^*a^*b^*$ değerleri karşılaştırma için Çizelge 4.12' de verilmiştir.



Şekil 4.30. Kumlama atığının XRD paterni.

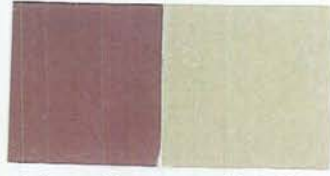


Şekil 4.31. 1250 °C’ de kalsine edilen kumlama atığının XRD paterni.

Kumlama atığının XRD paternine göre, $(Mg,Al)SiO_2$, kalsit, silika ve demir fazlarından oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.30). XRD paterninde demir fazının fazla oluşu dikkat çekicidir. 1250 °C’ de kalsine edilen kumlama atığının XRD paterninde α - Fe_2O_3 , γ - Fe_2O_3 , θ - Fe_2O_3 , Fe_3O_4 ve kristobalit fazları görülmektedir (Şekil 4.31).

Çizelge 4.11. Kromit ve kuşlama atığından oluşan E grubu pigment reçeteleri

| KOD | KUŞLAMA ATIĞI (gr) | KROMİT (gr) | CoO (gr) | Cr ₂ O ₃ (gr) | MnO (gr) |
|---------------------------------|--------------------------|----------------|-------------|--|-------------|
| ECr ₁₀ | 100 | - | - | 10 | - |
| EMn ₁₀ | 100 | - | - | - | 10 |
| E ₁ | 40 | 60 | - | - | - |
| E ₂ | 50 | 50 | - | - | - |
| E ₃ | 60 | 40 | - | - | - |
| E ₁ Co ₅ | 40 | 60 | 5 | - | - |
| E ₁ Co ₁₀ | 40 | 60 | 10 | - | - |
| E ₁ Co ₂₀ | 40 | 60 | 20 | - | - |
| E ₁ Co ₃₀ | 40 | 60 | 30 | - | - |
| E ₁ Cr ₁₀ | 40 | 60 | - | 10 | - |
| E ₁ Cr ₂₀ | 40 | 60 | - | 20 | - |
| E ₁ Cr ₃₀ | 40 | 60 | - | 30 | - |
| E ₂ Cr ₁₀ | 50 | 50 | - | 10 | - |
| E ₂ Cr ₂₀ | 50 | 50 | - | 20 | - |
| E ₂ Cr ₃₀ | 50 | 50 | - | 30 | - |
| E ₃ Cr ₁₀ | 60 | 40 | - | 10 | - |
| E ₃ Cr ₂₀ | 60 | 40 | - | 20 | - |
| E ₃ Cr ₃₀ | 60 | 40 | - | 30 | - |
| E ₁ Mn ₁₀ | 40 | 60 | - | - | 10 |
| E ₁ Mn ₂₀ | 40 | 60 | - | - | 20 |
| E ₁ Mn ₃₀ | 40 | 60 | - | - | 30 |
| E ₂ Mn ₁₀ | 50 | 50 | - | - | 10 |
| E ₂ Mn ₂₀ | 50 | 50 | - | - | 20 |
| E ₂ Mn ₃₀ | 50 | 50 | - | - | 30 |
| E ₃ Mn ₁₀ | 60 | 40 | - | - | 10 |
| E ₃ Mn ₂₀ | 60 | 40 | - | - | 20 |
| E ₃ Mn ₃₀ | 60 | 40 | - | - | 30 |



Şekil 4.32. 1250 °C' de kalsine edilen sırası ile ECr₁₀ ve EMn₁₀ kodlu pigmentlerin duvar karosu şeffaf sırda oluşturduğu renkler.



Şekil 4.33. 1250 °C' de kalsine edilen sırası ile E₁, E₂, ve E₃ kodlu pigmentlerin duvar karosu şeffaf sırda oluşturduğu renkler.



Şekil 4.34. 1250 °C' de kalsine edilen sırası ile E₁Co₅, E₁Co₁₀, E₁Co₂₀ ve E₁Co₃₀ kodlu pigmentlerin duvar karosu şeffaf sırda oluşturduğu renkler.



Şekil 4.35. 1250 °C’ de kalsine edilen sırası ile E₁Cr₁₀, E₁Cr₂₀, E₁Cr₃₀ kodlu pigmentlerin duvar kerosu şeffaf sırda oluşturduğu renkler.



Şekil 4.36. 1250 °C’ de kalsine edilen sırası ile E₁Mn₁₀, E₁Mn₂₀, E₁Mn₃₀, kodlu pigmentlerin duvar kerosu şeffaf sırda oluşturduğu renkler.

Çizelge 4.12. Kromit ve kumlama atığından oluşan E grubu pigmentlerin

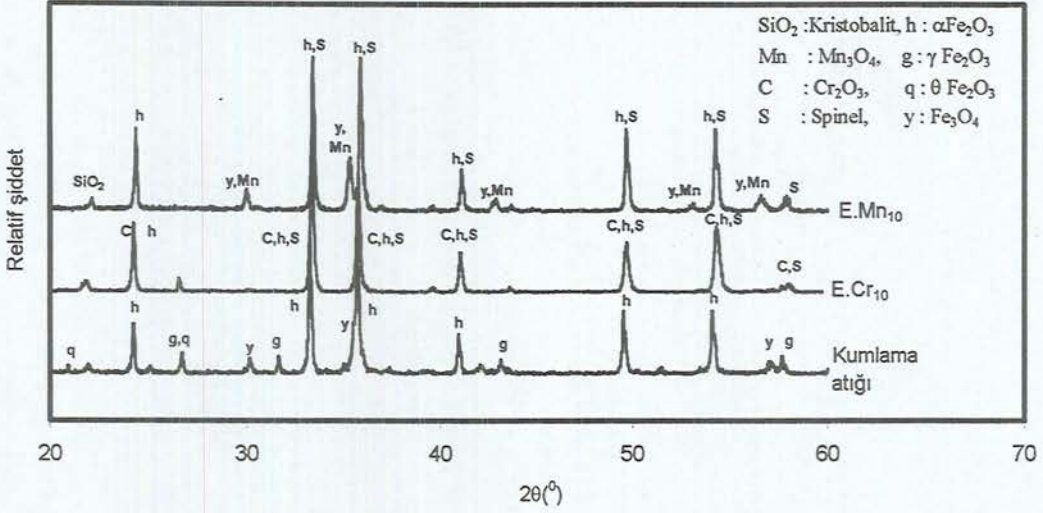
$L^* a^* b^*$ değerlerinin karşılaştırması

| Karışım | L^* | a^* | b^* |
|----------------------------------|-------|-------|-------|
| Kumlama atığı (KA) | 36,18 | 2,42 | 9,81 |
| ECr ₁₀ | 31,91 | 9,97 | 8,75 |
| EMn ₁₀ | 54,82 | 1,57 | 15,81 |
| E ₁ (40KA+60K) | 29,53 | 8,92 | 7,72 |
| E ₂ (50KA+50K) | 30,08 | 7,39 | 6,38 |
| E ₃ (60KA+40K) | 31,80 | 8,56 | 7,60 |
| E ₁ Co ₅ | 28,65 | 2,01 | 6,06 |
| E ₁ Co ₁₀ | 27,64 | 2,44 | 4,44 |
| E ₁ Co ₂₀ | 26,98 | 1,29 | 1,91 |
| E ₁ Co ₃₀ | 25,29 | 0,81 | 1,19 |
| E ₁ Cr ₁₀ | 29,87 | 7,88 | 6,98 |
| E ₁ Cr ₂₀ | 29,27 | 8,46 | 7,55 |
| E ₁ Cr ₃₀ | 29,12 | 8,72 | 8,08 |
| E ₂ Cr ₁₀ | 28,97 | 8,02 | 6,78 |
| E ₂ Cr ₂₀ | 28,09 | 8,58 | 7,25 |
| E ₂ Cr ₃₀ | 28,62 | 8,69 | 7,62 |
| E ₃ Cr ₁₀ | 29,45 | 8,09 | 6,74 |
| E ₃ Cr ₂₀ | 28,39 | 8,42 | 6,94 |
| E ₃ Cr ₃₀ | 28,54 | 8,56 | 7,09 |
| E ₁ Mn ₁₀ | 27,65 | 4,06 | 4,26 |
| E ₁ Mn ₂₀ | 29,29 | 3,12 | 4,18 |
| E ₁ Mn ₃₀ | 29,84 | 2,7 | 4,05 |
| E ₂ Mn ₁₀ | 30,99 | 4,44 | 5,28 |
| E ₂ Mn ₂₀ | 29,87 | 3,07 | 4,17 |
| E ₂ Mn ₃₀ | 28,64 | 2,29 | 3,92 |
| E ₃ Mn ₁₀ | 30,95 | 3,98 | 4,93 |
| E ₃ Mn ₂₀ | 29,23 | 2,83 | 4,25 |
| E ₃ Mn ₃₀ | 28,62 | 2,71 | 4,01 |
| Standart Siyah Boya (PGO5403) | 19,9 | 1,67 | 1,08 |
| Standart Kahverengi Boya(CT1800) | 26,81 | 16,4 | 11,7 |

E grubu ilave oksitsiz reçetelerin duvar karosu şeffaf sınırda renkleri incelendiğinde, kumlama atığı ve kromitin belirli oranlarda karışımı ile oluşan pigmentlerde genel rengin kahverengi olduğu görülmektedir (Şekil 4.33). Kumlama atığının içerdiği yüksek Fe oranı, kromitten gelen Fe ve Cr ve şeffaf sınırın yapısında bulunan Zn ile etkileşmesi sonucu kararlı kahverengi renk oluşmaktadır. E_1 , E_2 ve E_3 pigmentleri ile standart kahverenginin $L^* a^* b^*$ değerleri karşılaştırılsa, a^* ve b^* değerlerinin standart değerlere göre daha düşük olduğu görülmektedir (Çizelge 4.12). Yani standart değerlere göre kırmızılık daha az, sarılık daha fazla olmaktadır. Kumlama atığı ile birlikte kullanılan kromit oranları değişmesine rağmen benzer renk tonları elde edilmiştir.

Yapıya kobalt oksit katıldığı zaman, oluşan pigmentlerde genel renk dağılımı artan CoO oranlarında koyu kahverengiden siyaha doğru geçiş göstermektedir (Şekil 4.34). Cr-Fe-Co etkileşmesi siyah rengin temelini oluşturmaktadır. $L^* a^* b^*$ değerleri incelendiğinde, standart siyah renge en fazla yakın olan pigment E_1Co_{30} pigmenti olmaktadır (Çizelge4.12). E_1Co_{30} pigmenti standart siyah pigmente göre farklılık çok az olmak üzere, L^* ve b^* değeri daha yüksek, a^* değeri daha düşüktür. E_1Co_{30} pigmenti bileşim olarak incelendiğinde, Fe:Cr:Co oranı 1,5:1:1 olmaktadır. Fe-Cr-Co etkileşimi kullanılarak üretilen siyah pigmentin Fe:Cr:Co oranı 1:1:1'dir [3]. Kumlama atığının sahip yüksek Fe miktan siyah pigment üretiminde Fe:Cr:Co oranında Fe oranını 1,5 olmasını sağlamıştır.

Kumlama atığına Mn ve Cr ilavesi ile elde edilen pigmentlerin XRD paternleri Şekil 4.37' de verilmektedir.

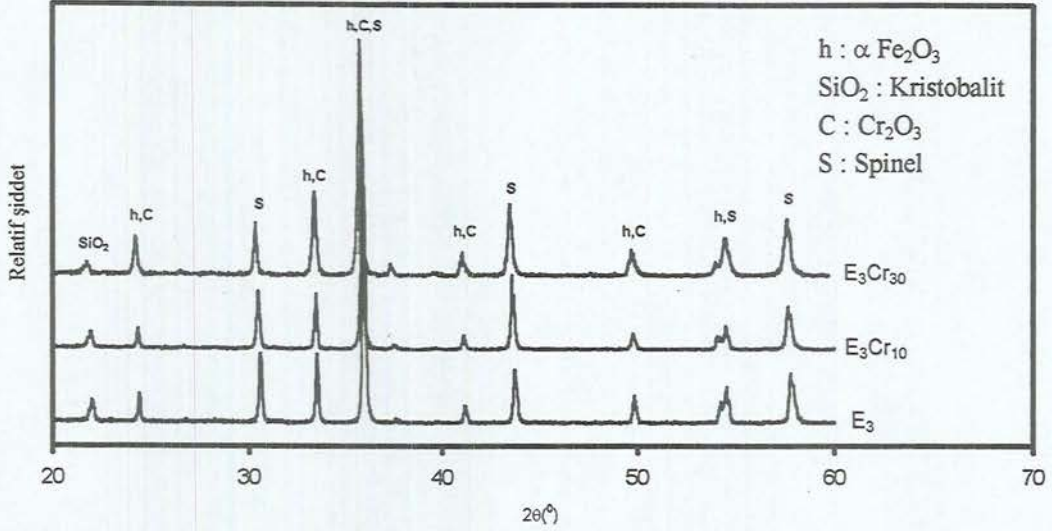


Şekil 4.37. 1250 °C’ de kalsine edilen Kumlama atığı, ECr₁₀ ve EMn₁₀ karışımlarının XRD paternleri.

Şekil 4.37 incelendiğinde kumlama atığındaki demir oksit fazları, yapıya ilave edilen Cr ve Mn ile etkileşip çeşitli fazlar oluşturmuşlardır. Kumlama atığına ilave oksit olarak Cr katıldığında, çok az Cr₂O₃, Fe ile etkileşime girmeyip yapıda Cr₂O₃ fazı olarak kalmıştır. Diğer Cr₂O₃ ise Fe₂O₃ ile etkileşime girip spinel yapıyı oluşturmaktadır. Demirin ise tamamı Fe₂O₃ fazına dönüşmüştür. Fe₂O₃’in bir kısmı şeffaf sırn bileşimindeki ZnO, Fe–Cr yapısını etkilemekte ve Fe–Cr–Zn etkileşmesi oluşturmaktadır [14,17]. Buda ECr₁₀ kodlu pigmentin L*a*b* değerlerinden de anlaşılacağı gibi kararlı kahve rengi oluşmaktadır (Şekil 4.32).

Kumlama atığına MnO ilave edildiğinde, Fe’ nin tamamının Fe₂O₃ fazına oksitlenmediği, bir kısmının da Fe₃O₄ olarak oksitlendiği görülmektedir. Yapıda bir kısım spinel oluşturmamış Mn₃O₄ bulunmaktadır. EMn₁₀ kodlu pigment ile, yüzeyde yoğun iğne delikli, bulanık açık yeşil tonu görülmektedir. Buda MnO’ nun yapıya kesinlikle girmedini ve serbest MnO’ nun yüzey özelliklerini bozduğunu göstermektedir.

E₃ karışımına % 10 ve 30 CrO ilavesi ile elde edilen pigmentlerin XRD paternleri Şekil 4.38’ de verilmektedir.



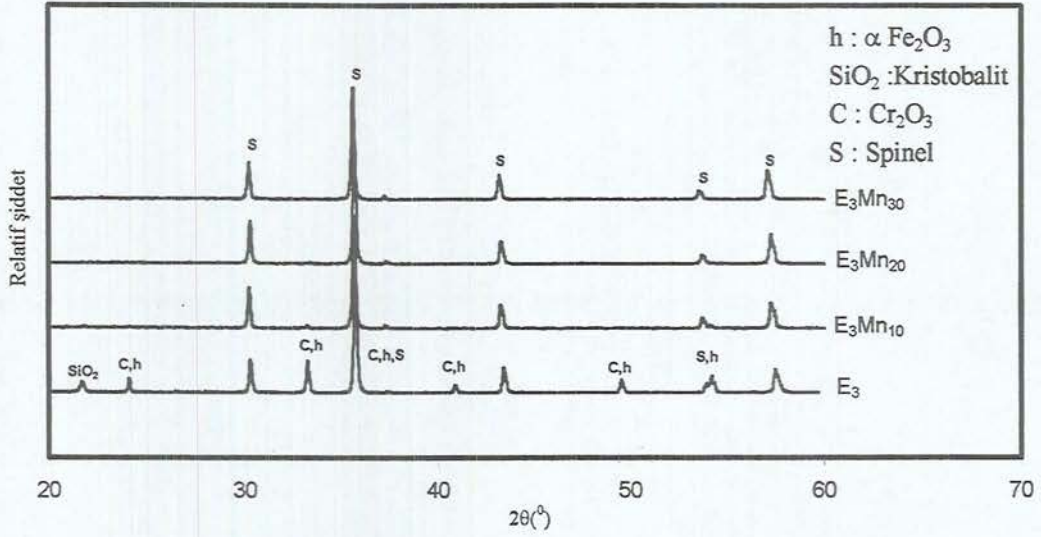
Şekil 4.38. 1250 °C’de kalsine edilen E₃, E₃Cr₁₀ ve E₃Cr₃₀ karışımlarının XRD paternleri.

Şekil 4.38 incelendiğinde, 1250 °C’ de kalsine edilen E₃ pigmenti, E₃ pigmentine 10gr. Cr₂O₃ katılarak oluşturulan E₃Cr₁₀ pigmenti ve E₃ pigmentine 30gr. Cr₂O₃ katılarak oluşturulan E₃Cr₃₀ pigmentlerinin XRD paternleri görülmektedir. E₃ pigmenti 60gr. kumlama atığı, 40gr. kromitten oluşmuştur (Çizelge 4.11). Kumlama atığı ve kromitin bileşimleri incelendiğinde, kumlama atığının büyük kısmı Fe, birazda Si içermekte, kromit ise Fe ve Cr içermektedir (Çizelge 4.1). E₃ pigmentinin XRD paterni incelendiğinde, α Fe₂O₃, SiO₂, Cr₂O₃ ve spinel fazları bulunmaktadır (Şekil 4.38). E₃Cr₁₀ ve E₃Cr₃₀ kodlu pigmentler incelendiğinde, E₃ pigmenti ile aynı fazlar oluşmakta bununla beraber fazların dağılımı farklılık göstermektedir. İlave oksit olarak E₃ pigmentine katılan Cr₂O₃ miktarı arttıkça yapıda spinel miktarı azda olsa artmakta ancak yine de Fe ve Cr’ nin tamamı spinel yapı oluşturamamaktadır. Bunun sebebi Fe ile Cr’ nin atom yarıçapları arasındaki fark, yetersiz öğütme, yetersiz kalsinasyon sıcaklığı rejimi, sırn bileşiminde var olan CaO varlığı olabilir.

E₃ pigmenti, yapıdaki Fe–Cr–Zn etkileşiminden dolayı kahverengi vermektedir (Şekil 4.35). Çizelge 4.12 incelendiğinde ilave oksit miktarı değişmesi ile L* a* b* değerlerinde değişme aralığı oldukça küçük değerler olarak görülür. Yani ilave oksit miktarı yapının rengini çok az etkileyebilmektedir. İlave oksitsiz oluşan E₃ pigmentinin rengi, ilave oksit olarak katılan Cr ile değişime fazla uğramamıştır. Bu durumda bu pigment grubuna Cr katmak gereksiz

olmaktadır. Yapı zaten Cr içermekte ve renk açısından yeteri derecede kararlı Fe–Cr–Zn etkileşmesi oluşmaktadır. İlave oksit olarak katılan Cr miktarı arttıkça, $L^*a^*b^*$ değerlerinden de görüleceği gibi çok az olmak üzere, L^* değerleri azalırken, a^* ve b^* değerleri artmakta ancak renk olarak herhangi bir fark gözle görülmemektedir (Şekil 4.35).

E_3 karışımına % 10, 20 ve 30 MnO ilavesi ile elde edilen pigmentlerin XRD paternleri Şekil 4.39’ da verilmektedir.



Şekil 4.39. 1250 °C’ de kalsine edilen E₃, E₃Mn₁₀, E₃Mn₂₀ ve E₃Mn₃₀ karışımlarının XRD paternleri

1250 °C’ de kalsine edilen E₃ pigmenti ve farklı oranlarda MnO içeren E₃Mn₁₀, E₃Mn₂₀ ve E₃Mn₃₀ pigmentlerinin XRD paternleri Şekil 4.39’ da görülmektedir. E₃ pigmentinin XRD paterni incelendiğinde, α -Fe₂O₃, SiO₂, Cr₂O₃ ve spinel fazları bulunmaktadır. E₃Mn₁₀, E₃Mn₂₀ ve E₃Mn₃₀ kodlu pigmentlerde tamamen spinel yapı oluşmaktadır. İlave MnO miktarı artmasına rağmen E₃Mn₃₀ pigmentlerin XRD paterninde spinel görülmektedir.

Renk özellikleri incelendiğinde, koyu kahve renk ve tonları görülmektedir (Şekil 4.36). İlave oksit olarak mangan kullanımı oksitleyici ortamda Fe–Cr–Zn–Mn etkileşimi sonucu koyu kahve ve tonlarını oluşturmuştur.

E₃ pigmentinin rengi, MnO ilavesi ile daha koyu kahve tonlarına ulaşmıştır (Şekil 4.36).

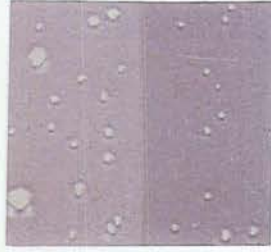
MnO miktarı değişmesine rağmen, $L^*a^*b^*$ değerlerindeki değişim aralığı oldukça azdır. Yani ilave oksit miktarı yapının rengini çok az etkileyebilmektedir. E_3 'de meydana gelen kararlı Fe–Cr–Zn etkileşmesi, yapıya Mn katılınca Fe–Cr–Zn–Mn etkileşmesi oluşturmaktadır. E_3 pigmentine 10 gr. MnO katıldığında, a^* ve b^* değerlerinde kayda değer düşme olmaktadır (Çizelge 4.12). Ancak E_3Mn_{10} , E_3Mn_{20} ve E_3Mn_{30} kodlu pigmentler kendi aralarında $L^*a^*b^*$ değerlerinde çok az değişim olmaktadır. İlave oksit MnO miktarı arttıkça L^* , a^* ve b^* değerleri az da olsa azalmaktadır. Buda yapıdaki kararlılığın ilave oksit sayesinde oluştuğu fakat bu kararlılığın ilave oksit miktarından bağımsız olduğu sonucu çıkartılabilir.

4.8. Saten Sırda Denemeler

Pigmentlerin yer karosu mat sırda ve yer karosu rejimindeki renk dağılımlarını belirlemek için endüstriyel kullanıma uygun renkte olan birkaç pigment seçilmiştir. Buna göre seçilen pigmentler reçetelerdeki miktarlarda karışım hazırlanmıştır (Çizelge 4.13). Bu karışımlar 1250 °C' de kalsine edilmiştir. % 4 oranında yer karosu saten sırlarına ilave edilerek 1180 °C' de denenmiştir. Denemeler sonucunda elde edilen renkler, Şekil 4.40, 4.41, 4.42, 4.43, 4.44 ve 4.45' de görülmektedir. Elde edilen renklerin $L^*a^*b^*$ değerleri ise Çizelge 4.14' de verilmiştir.

Çizelge 4.13. Yer karosu saten sır için seçilip, yapılan denemelerin reçeteleri

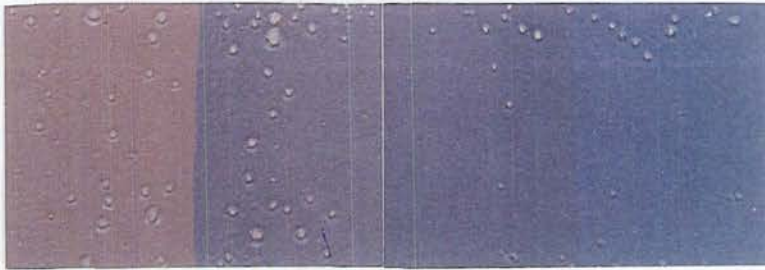
| KOD | KROMİT (gr) | LİMONİT (gr) | KIRMIZI ÇAMUR (gr) | ZnO (gr) | SARI PİRİT ATIĞI (gr) | PİRİT ATIĞI (gr) | KUMLAMA ATIĞI (gr) | CoO (gr) | Cr ₂ O ₃ (gr) | MnO (gr) |
|---------------------------------|----------------|-----------------|--------------------------|-------------|--------------------------------|------------------------|--------------------------|-------------|--|-------------|
| A ₁ Cr ₁₀ | 50 | 25 | 25 | - | - | - | - | - | 10 | - |
| A ₃ Cr ₂₀ | 50 | 50 | - | - | - | - | - | - | 20 | - |
| B ₁ Cr ₁₀ | - | - | - | 50 | 25 | 25 | - | - | 10 | - |
| B ₆ Cr ₁₀ | - | - | - | 75 | - | 25 | - | - | 10 | - |
| BCr ₂₀ | 50 | - | - | 50 | - | - | - | - | 20 | - |
| D ₁ | 50 | - | - | - | 50 | - | - | - | - | - |
| D ₃ Co ₁₀ | 50 | - | - | - | 25 | 25 | - | 10 | - | - |
| D ₃ Co ₂₀ | 50 | - | - | - | 25 | 25 | - | 20 | - | - |
| D ₃ Co ₃₀ | 50 | - | - | - | 25 | 25 | - | 30 | - | - |
| D ₁ Cr ₁₀ | 50 | - | - | - | 50 | - | - | - | 10 | - |
| DCr ₂₀ | 25 | 25 | - | - | - | 50 | - | - | 20 | - |
| E ₂ | 50 | - | - | - | - | - | 50 | - | - | - |
| E ₃ | 40 | - | - | - | - | - | 60 | - | - | - |
| E ₂ Cr ₁₀ | 50 | - | - | - | - | - | 50 | - | 10 | - |
| E ₂ Cr ₃₀ | 50 | - | - | - | - | - | 50 | - | 30 | - |
| E ₂ Mn ₁₀ | 50 | - | - | - | - | - | 50 | - | - | 10 |
| E ₂ Mn ₃₀ | 50 | - | - | - | - | - | 50 | - | - | 30 |



Şekil 4.40. 1250 °C' de kalsine edilen sırası ile A_1Cr_{10} ve A_3Cr_{20} kodlu pigmentlerin yer karosu saten sırda oluşturduğu renkler.



Şekil 4.41. 1250 °C' de kalsine edilen sırası ile B_1Cr_{10} , BCr_{20} ve B_6Cr_{10} kodlu pigmentlerin yer karosu saten sırda oluşturduğu renkler.



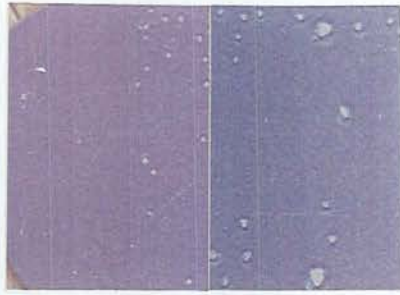
Şekil 4.42. 1250 °C' de kalsine edilen sırası ile D_1 , D_3Co_{10} , D_3Co_{20} ve D_3Co_{30} kodlu pigmentlerin yer karosu saten sırda oluşturduğu renkler.



Şekil 4.43. 1250 °C' de kalsine edilen sırası ile D_1Cr_{10} ve DCr_{20} kodlu pigmentlerin yer karosu saten sırda oluşturduğu renkler.



Şekil 4.44. 1250 °C' de kalsine edilen sırası ile E_2 ve E_3 kodlu pigmentlerin yer karosu saten sırda oluşturduğu renkler.

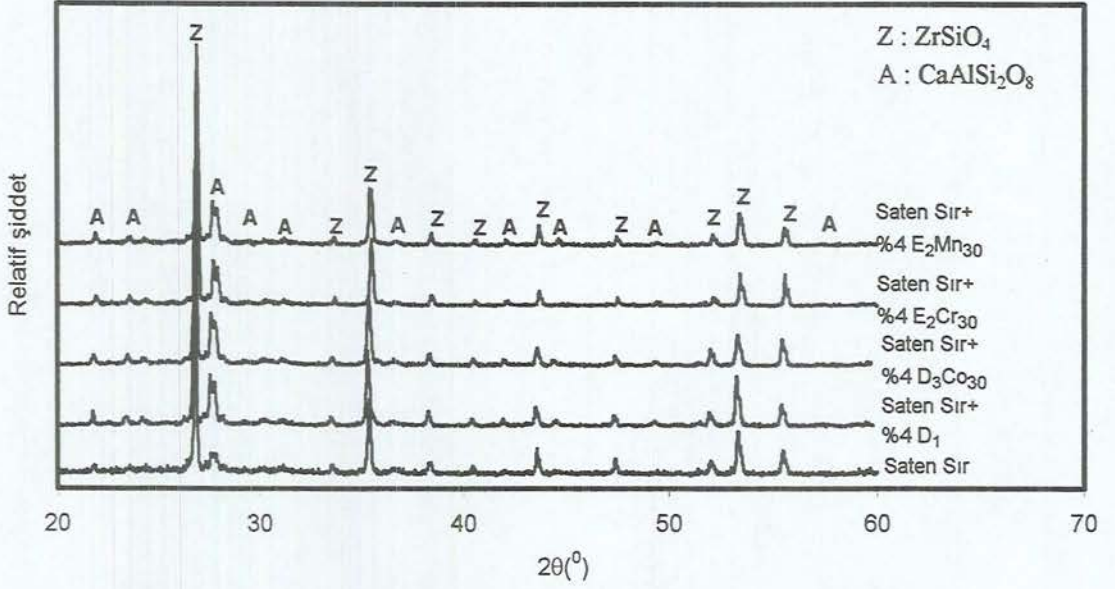


Şekil 4.45. 1250 °C' de kalsine edilen sırası ile E_2Cr_{10} , E_2Cr_{30} , E_2Mn_{10} ve E_2Mn_{30} kodlu pigmentlerin yer karosu saten sırda oluşturdukları renkler.

Çizelge 4.14. Kromit, limonit ve kumlama atığından oluşan E grubu pigmentlerin $L^* a^* b^*$ değerlerinin karşılaştırması.

| Karışım | L^* | a^* | b^* |
|---------------------------------|-------|-------|-------|
| Standart Saten Sır | 97,34 | -0,07 | 1,84 |
| A ₁ Cr ₁₀ | 55,25 | 4,85 | 5,33 |
| A ₃ Cr ₂₀ | 51,24 | 5,19 | 5,31 |
| B ₁ Cr ₁₀ | 61,63 | 6,42 | 13,16 |
| B ₆ Cr ₁₀ | 65,41 | 10,2 | 15,92 |
| BCr ₂₀ | 57,83 | 6,07 | 8,81 |
| D ₁ | 56,38 | 8,81 | 13,52 |
| D ₃ Co ₁₀ | 51,55 | -0,07 | 0,56 |
| D ₃ Co ₂₀ | 48,98 | -0,51 | -2,38 |
| D ₃ Co ₃₀ | 49,86 | -0,16 | -7,36 |
| D ₁ Cr ₁₀ | 55,61 | 8,08 | 11,86 |
| DCr ₂₀ | 55,79 | 5,85 | 8,55 |
| E ₂ | 55,48 | 4,22 | 6,84 |
| E ₃ | 56,71 | 4,27 | 8,72 |
| E ₂ Cr ₁₀ | 53,57 | 5,14 | 6,02 |
| E ₂ Cr ₃₀ | 51,68 | 6,58 | 7,94 |
| E ₂ Mn ₁₀ | 57,77 | 2,72 | 8,02 |
| E ₂ Mn ₃₀ | 56,65 | 3,26 | 7,19 |

Saten sır ve saten sır içine % 4' er katılan D₁, D₃Co₃₀, E₂Cr₃₀, E₂Cr₃₀ pigmentlerinin XRD paternleri Şekil 4.49' da verilmektedir.



Şekil 4.49. 1250 °C' de kalsine edilen saten sır ve saten sır içine % 4' er katılan D₁, D₃Co₃₀, E₂Cr₃₀ ve E₂Mn₃₀ kodlu pigmentlerin XRD paternleri.

Duvar karosu şeffaf sırda kullanışlı olan pigmentler, yer karosu saten sırda denendiğinde gözle görülür yüzey hataları oluşmuştur. Şekil 4.49 incelendiğinde, 1250 °C' de kalsine edilen D₁, D₃Co₆, E₂Cr₆, E₂Mn₆ ve standart saten sırn XRD paterni görülmektedir. Saten sırn XRD paterni incelendiğinde ZrSiO₄ ve CaAlSi₂O₈ fazları görülmektedir. Saten sırn kimyasal bileşiminde Zr ve Ca varlığı dikkat çekicidir. Fazların kırınım katsayıları ile içinde yer aldıkları matrisin kırınım katsayısı farkı ne kadar fazla olursa ışığın geri yansıtılması dolayısı ile örtücülük o kadar fazla olur [16]. Bileşimi oluştururken pişirim sıcaklıklarında bu fazların erimemesi, eridikten sonra soğutma esnasında kristalleşme kabiliyetine sahip fazların büyüklüğüne ve yüzeydeki konumlarına göre mat görüntü oluşur [16]. Yer karosu saten sırda ZrSiO₄ ve CaAlSi₂O₈ fazları bu etkiyi gerçekleştirmektedir.

Yapılan tüm denemelerde pigmentler sırn içinde çözünmüş, sırn rengini bileşimi ölçüsünde değiştirmiş ancak faz oluşturabilecek kadar sıra etkide bulunamamışlardır.

Yer karosu saten sırn L* a* b* değeri incelendiğinde, standart L* değerine göre oldukça yüksek L* değeri (97,34) görülmektedir. Bu saten sır için aranan beyaz renk olmaktadır. A₁Cr₁₀ ve A₃Cr₂₀ pigmentlerinin renkleri incelendiğinde,

L^* değeri düşmüş, a^* ve b^* değerleri yükselmiştir. Renklerden de açıkça görülmektedir. A_3Cr_{20} pigmenti A_1Cr_{10} pigmentine göre daha bulanık koyu, daha kahve renk oluşturmuştur (Şekil 4.40).

B grubu pigmentlerden B_1Cr_{10} , B_6Cr_{10} ve BCr_{20} kodlu pigmentlerin yer karosu saten sırda renk dağılımı incelendiğinde, krem, açık pembe görülmektedir (Şekil 4.41). Bu grupta duvar karosu şeffaf sırda renklemenin temelini Zn-Fe-Cr ve Zn-Fe-Cr etkileşmeleri oluşturur. Bu güçlü etkileşme duvar karosu şeffaf sırda koyu kırmızı ve kahve renk vermektedir. Oluşan kristal fazlar ve pigmentlerin yer karosu saten sırn içinde çözünmesi, duvar karosu şeffaf sırda oldukça kararlı ve etkili olan Zn-Fe-Cr etkileşmesinin yer karosu saten sırda etkisini yitirmesine yol açmaktadır. Bu yüzden renk dağılımında bulanıklık mevcuttur. B_6Cr_{10} kodlu pigment Küre konsantre pirit atığı içermektedir. Bu hammadde sırn bileşiminden oldukça etkilenmektedir. Duvar karosu şeffaf sırda endüstriyel olarak son derece kullanışlı tahta rengi veren B_6Cr_{10} kodlu pigment, yer karosu saten sırda çözünerek yapı içindeki etkinliğini yitirmiş ve açık krem rengini vermiştir. Ancak buda endüstriyel kullanım için oldukça iyi bir renktir. BCr_{20} kodlu pigment ise, içerdiği ZnO, kromit ve Cr_2O_3 ' den dolayı Zn-Fe-Cr etkileşmesi daha kararlı ve diğerlerine göre daha kararlı koyu kahverengi oluşturmaktadır (Şekil 4.41).

D grubu incelenirse bu grupta Küre konsantre pirit atığı ve kromit içeren D_1 pigmenti, bileşimindeki kromit ve sır etkileşmesinden dolayı duvar karosu şeffaf sır içinde koyu turuncu kahve tonunda iken, yer karosu saten sır içinde çözünmeden dolayı çok hoş koyu krem renk vermiştir. Endüstriyel uygulamalarda bu renkte yer karosu için füme renkleri mevcuttur.

D_3Co_{10} , D_3Co_{20} ve D_3Co_{30} kodlu pigmentlerin duvar karosu şeffaf sırda siyahtan mavi renge doğru değişen renk oluşturmuşlardır. Co-Fe-Cr etkileşimi olduğu düşünülmektedir. Ancak duvar karosu şeffaf sırda D_3Co_{30} kodlu pigment bileşimindeki fazla kobalttan dolayı rengi siyahtan koyu mavi tona doğru değişmektedir. Bu üç pigmentin yer karosu saten sırda yapılan denemelerin renk dağılımları incelendiğinde, D_3Co_{10} kodlu pigmentin rengi bulanık mavi olurken, kobalt miktarı reçetede iki katına çıkmış olan D_3Co_{20} kodlu pigmentin rengi koyu bulanık mavi olmaktadır (Şekil 4.42). $L^*a^*b^*$ değerleri incelenirse, D_3Co_{10} pigmentinin kobalt miktarının artması ile elde edilen D_3Co_{20} pigmentinin $L^*a^*b^*$

değerinde L^* ve b^* değerinin düşmesi şeklinde sonuçlanır (Çizelge 4.14). b^* değerindeki düşme yapının renginin mavi tonlara kaydığına sonucudur. D_3Co_{30} kodlu pigmentin yer karosu saten sırda renk dağılımı incelendiğinde, tamamen mavi rengin hakim olduğu görülür (Şekil 4.42). Yer karosu saten sır çok net bir şekilde bu grupta renk ayırıcı gibi davranmaktadır. Duvar karosu şeffaf sırda siyahtan mavi renge geçiş noktası, yer karosu saten sırda mavi rengin aşırı mavi tona kaçması ile sonuçlanmaktadır. D_3Co_{30} kodlu pigment yüzeyi incelendiğinde yapıdaki kobalt, çeşitli mavi renkli fazlar şeklinde oluşumlar görülmektedir. Reçetede optimumu aşan kobalt, yer karosu saten sırda pigmentin çözünmesi ile bazı bölgelerde kendi fazını oluşturmuştur. D_3Co_{30} kodlu pigmentte renk dağılımı homojen değildir. Bu kobaltlı oluşumlar renk dağılımını bozmaktadır.

D_1Cr_{10} ve DCr_{20} kodlu pigmentler duvar karosu şeffaf sırda homojen, renk olarak birbirlerine çok yakın olan kırmızı kahve tonları vermektedir (Şekil 4.43). Duvar karosu şeffaf sıranın bileşiminde bulunan ZnO , yapıda $Fe-Cr-Al-Zn$ etkileşmesini gerçekleştirmekte, kararlı kırmızı kahve tonunun kaynağı da bu güçlü etkileşme olmaktadır. D_1Cr_{10} , DCr_{20} kodlu pigmentlerin yer karosu saten sırda renk dağılımı incelenirse, pigmentlerin duvar karosu şeffaf sırdaki kararlı renkleri saten sırda pigmentlerin çözünmesi nedeni ile renklerini kaybetmiş ancak endüstriyel alanda kullanılabilir olan krem, koyu pembe renk oluşmuştur (Şekil 4.41).

E_2 ve E_3 kodlu pigmentler duvar karosu şeffaf sırda gözle ayırt edilemeyecek kadar yakın kahverengi oluşturmuştur (Şekil 4.44). Yer karosu saten sırda bu iki pigment karşılaştırılırsa, E_2 kodlu pigmentin rengi daha koyu kahve görünmektedir. $L^* a^* b^*$ değerleri incelendiğinde, E_3 pigmenti E_2 pigmentine göre az da olsa daha sarı ve beyaz kalmaktadır (Çizelge 4.14). Kromit miktarı arttığında daha koyu tonlar elde edilmektedir.

E_2Cr_{10} ve E_2Cr_{30} kodlu pigmentleri, yapıdaki $Fe-Cr-Zn$ etkileşiminden dolayı kahverengi renk vermektedir (Şekil 4.45). Çizelge 4.14 incelendiğinde ilave oksit miktarı değişmesi ile $L^* a^* b^*$ değerlerinde değişme aralığı oldukça küçük değerler olarak görülür. Yani ilave oksit miktarı yapının rengini çok az etkileyebilmektedir. İlave oksitin etkisi yer karosu saten sırda renk olarak çok net

biçimde görülmektedir. E_2Cr_{10} ve E_2Cr_{30} kodlu pigmentler yer karosu saten sırda Cr miktarının artması ile daha koyu ton vermektedir (Şekil 4.48).

E_2Mn_{10} ve E_2Mn_{30} kodlu pigmentler duvar karosu şeffaf sırda Fe-Cr-Zn-Mn etkileşimi sonucu koyu kahve ve tonları oluşturmuş ve ilave oksit miktarı değişmesi ile $L^*a^*b^*$ değerlerinde değişme aralığı oldukça küçük olmuştur. Yani ilave oksit miktarı yapının rengini çok az etkileyebilmektedir. İlave oksitin etkisi yer karosu saten sırda net biçimde görülmektedir. E_2Mn_{10} çok etkili olmayan açık yeşil görünmektedir. E_2Mn_{30} kodlu pigment ise daha koyu tonda kahve rengine dönmüştür. Bunun sebebi sırda pigmentin çözünmesi ile spinel yapı oluşturamayan MnO' in serbest halde yer karosu saten sır içinde etkileşimi olabilir.

Genel olarak yer karosu saten sırda denenen pigmentler, saten sıranın içinde çözülmüş olup, renk olarak kararlı olanlar yapıya kararlılıkları oranında renklerini vermektedirler. Renk olarak kararlı olmayanlar ise reçetelerindeki ilave oksidin sır içindeki Ca, Zn, Zr, Si ile etkileşmesi sonucunda bulanık endüstriyel kullanımdan uzak renkler vermişlerdir. Endüstriyel olarak saten sırda yapılan denemeler, pigmentlerin kararlılığı için umut vermektedir. Endüstride saten sır için kullanılan birçok boyanın rengi elde edilmiştir.

5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, ürünlerin maliyetinde önemli bir yer tutan seramik pigment üretim maliyetini düşürmek amacıyla, doğal hammaddeler ve atıklar ile birlikte saf oksitler kullanarak pigment üretimi gerçekleştirilmiştir. Pigment üretim prosesinde kalsinasyon sıcaklığı, öğütme süresi, sıra ilave miktarı sabit tutulmuştur.

- Kullanılan atıklar ilave oksit kullanılmadan pigment üretim sürecinden geçirilmiştir. Atıkların oluşturduğu pigmentler duvar karosu şeffaf sıra uygulandığında, Seydişehir kırmızı çamur atığı açık yeşil, Küre konsantre pirit atığı açık sarı, Samsun bakır üretimi proses atığı yeşil renk oluşturmaktadır.

- A grubu pigment üretiminde atıkların analizinden hesaplanan pigment karışımlarının kimyasal bileşimleri incelendiğinde A₄ kodlu pigmentin Fe₂O₃ oranı diğer gruptakilere göre daha yüksek, Cr₂O₃ oranı ise daha düşüktür (Çizelge 4.2.). A₁, A₂, A₃ pigmentleri homojen kırmızı renk vermekte, A₄ pigmenti ise diğer pigmentlere göre koyu kırmızı renk vermiştir. Bu farklılığın kimyasal kompozisyondan ileri geldiği düşünülmektedir.

- B grubu pigment üretiminde atıkların analizinden hesaplanan pigment karışımlarının kimyasal bileşimler incelendiğinde (Çizelge 4.2.), kendi içlerinde farklılık olmasına karşın renk dağılımlarında farklılık olmamaktadır. Bu grupta öğütme sürecinin yeteri derecede yapılamaması uygun spineli oluşturamamış bu da renk çeşitliliğini sağlamamıştır.

- Küre konsantre pirit atığı içeren reçetelerde, pirit atığının bileşiminden gelen kükürtün yapıdan atılması, öğütme sürecinde gaz atımından dolayı değirmen iç basıncını arttırmaktadır. Bu yüzden öğütme süreci yeteri derecede yapılamamaktadır. Bu grupta Küre konsantre pirit atığını kullanmadan önce kalsinasyon süresini arttırmak, kükürtün tamamının yapıdan atılması için

gerekmektedir. Böylece öğütme prosesinde gaz atımı yaşanmayacak ve yeterli öğütme süreci yapılabilecektir.

- Kromit ve limonit belirli oranda kullanılarak kahverengi ve tonları elde edilmektedir. Bu karışımlara MnO ilave edildiğinde kahverenginin daha koyu tonları elde edilmektedir.
- Kromit, limonit ve Küre konsantre pirit atığı içeren karışıma CoO katılmasıyla Co-Fe-Cr etkileşmesi sonucunda duvar karosu şeffaf sırda siyah renk elde edilmektedir. Artan CoO oranında renk dağılımı siyahtan maviye doğru geçiş yapmaktadır.
- MnO kullanılan tüm reçetelerde yüzey kalitesini olumsuz etkileyen iğne deliği oluşmuştur. Bu iğne deliğinin MnO' nun ısı ile indirgenmesinden meydana geldiği düşünülmektedir.
- Duvar karosu şeffaf ve yer karosu saten sırn bileşiminde bulunan ZnO, reçetede bulunan oksitlerle etkileşerek kararlı kahve tonları oluşturmaktadır [17].
- Kuşlama atığına ilave edilen MnO, yeşil renk veren spinel oluşturmakta ancak bileşiminde Cr olmaması nedeni ile kahverengi renk oluşmamaktadır.
- Kuşlama atığı ve kromit karışımına Cr₂O₃ ve MnO ayrı ayrı ilave edildiğinde elde edilen E grubu pigmentlerde, kromit ve saf oksitlerden gelen Cr, yapıda bulunan Fe ve sırn bileşiminde bulunan ZnO' in etkileşmesi sonucunda duvar karosu şeffaf sırda kararlı kahverengi oluşturmaktadır [14, 17]. Oluşan kararlı kahverengi renk kompozisyon değişiminden fazlaca etkilenmemektedir.

- Kumlama atığı ve kromit karışımına CoO ilave edildiğinde elde edilen E grubu pigmentlerde, Fe–Cr–Co etkileşmesi sonucunda duvar karosu şeffaf sırda siyah renk oluşmaktadır.
- Yer karosu saten sırda yer karosu rejimi ile denenen denemelerin XRD sonuçları tüm pigmentlerin, yer karosu saten sır bileşiminde çözündüğünü göstermiştir. Yer karosu saten sır ile yapılan bu denemelerde endüstriyel kullanım potansiyeli olan birçok renk elde edilmiştir.

6. KAYNAKLAR

1. KARA, S. ve DÖĞEROĞLU, T., *Verimlilik ve Çevre*, Seramik Endüstrisi ve Çevre dersi ders notları (1994).
2. VOCHT, R., *What was New in the Tile and Brick Industries?*, *Tile and Brick Int.*, **8**, 407-409 (1992).
3. EPPLER, R.A. ve EPPLER, D.R., *Glazes and Ceramic Coatings*, *J. Am. Ceram. Soc. Pub.* (2000).
4. EPPLER, R.A., *Cobalt Free Black Pigments*, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **60**, 562-565 (1981).
5. METE, Z. ve ÇAM, A., *Kromitin Seramik Sırlarında Renklendirici Olarak Kullanımının Araştırılması*, *Seramik Sırları ve Boyaları Semineri Bildiriler Kitapçığı*, Türk Seramik Derneği Yayınları, No:18, 112-121 (1998).
6. KARASU, B., ÇAKI, M. ve TOSUNER, L., *Limonitin Duvar Karosu saten ve Opak Sırlarında Renklendirici Olarak Kullanımı*, 8. Denizli Malzeme Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 465-470 (2000).
7. KARASU, B., ÇAKI, M. ve KILIÇ, A., *Limonitin Yumuşak Porselen Transparan ve Çinko Kristal Sırlarında Kullanımı*, 8. Denizli Malzeme Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 459-465 (2000).
8. KARASU, B., ÇAKI, M. ve AKGÜN, E., *The Use of the Pigments Based on the Bayer Process Solid Wastes in Porcelain Tile Bodies*, *Proceeding Book of the International Ceramic Conference and Exhibition*, Australasian Ceramic Society, 109-110 (2002).
9. GEISMAR, G., *A Process for the Production of Iron Containing Pigment of Spinel or Corundum Structure*, US Patent No: 1,465,416 (1974).
10. ESCARDINO, A., MESTRE, S. ve BARBA, A., *Synthesis Mechanism of an Iron-Chromium Ceramic Pigment*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 29-32 (2000).
11. MUAN, A. ve SOMIYA, S., *Phase Relations in the System Iron Oxide Cr₂O₃ in Air*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 204-209 (1960).
12. WEBER, W., *Black Fe-Cr Oxide Pigment Composition*, US Patent No:3,561,989 (1971).

13. *CoO Free Black Spinel Ceramic Pigment Containing NiO, Fe₂O₃ and Cr₂O₃*, US Patent No: 4,205,996 (1979).
14. TURAN, S., ÖZEL, E. ve KÜÇÜK, İ., *Synthesis of an Iron-Chromium Ceramic Pigment by Using Limonite and Chromite Mixtures*, Key Engineering Materials, 1827-1830 (2002).
15. ÇAKI, M., *Seramik Boyalar ve Kromit Konsantresinin Seramik Boya Olarak Kullanılma Olanaklarının Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enst., Anadolu Üniversitesi, Ocak (1986).
16. KARTAL, A., *Sır ve Sırlama Tekniği*, Çizgi Matbaacılık, Mart (1998).
17. TURAN, S. ve ÖZEL, E., *Production and Characterisation of Iron-Chromium Pigments and Their Interactions with Transparent Glazes*, J. Euro. Cer. Soc., (in press).
18. ERTEKİN, S.B., *Kef Dağı Kromitlerinin Multi Gravite Separatür ile Zenginleştirilmesi*, Bitirme Tezi, Anadolu Üniversitesi, Maden Müh., 1-19 Eylül (1992).
19. METE, Z. ve ÖZÇALIK, G., *Seramikte Kullanılan Doğal Demir Renklendiricileri*, Seramik Sırları Semineri Bildiriler Kitapçığı, Türk Seramik Derneği Yayınları No:18, 96-111 (1998).
20. TAYLOR, J.R. ve BULL A.C., *Ceramics Glaze Technology*, Pergamon Press (1980).
21. KÜÇÜK. İ., *Kromit ve Limonit Cevherlerinden Pigment Üretimi, Karakterizasyonu ve Uygulamaları*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enst., Anadolu Üniversitesi, Şubat (2001).
22. WEST, A.R. ve GLASSER, F.P., *System of SiO₂ – ZnO – MgO*, J. Mater. Sci., 7, 895 (1972).
23. EMRULLAHOĞLU, Ö.F., ATEŞOK, G., KARA, M. ve DEMİRALP, S., *Seydişehir Kırmızı Çamurunun Değerlendirilmesi Olanaklarının Araştırılması*, Tübitak MAM., Gebze (1993).

EK -1- KULLANILAN HAMMADDELER

Bu çalışmada, kullanılan temel hammaddeler kromit ve limonittir. Ayrıca Seydişehir kırmızı çamur atığı, Küre konsantre pirit atığı, Samsun bakır üretimi proses atığı, kumlama atığı (Entil A.Ş.) kullanılmıştır. Bu hammadde ve atıkların özellikleri detaylı olarak açıklanacaktır.

Kromit

$FeO.Cr_2O_3$ formülü ile tanımlanan ve oksit spinel grubu minerallerinden olan kromit, Fe, Mg, Al, Ca ve Si'un çeşitli bileşiklerinden oluşan safsızlıklarından dolayı karışık bir yapı göstermektedir. Refrakterlerde, sırda ve emayelerde renklendirici madde olarak kullanılan kromit, oldukça önemli bir mineraldir. Yüksek termal ve kimyasal kararlılığa sahip olan kromit piyasalarda bol miktarda bulunması ile pigment üretiminde potansiyel pigment kaynağıdır. Sırların renklendirilmesinde ticari pigmentlerin yanında kromit ilavesi renklendirme maliyetini düşürmektedir [5]. Bununla birlikte ham kromitin sırlarda renklendirici olarak kullanılması kahverengi lekeler oluşmasına ve rengin sarıdan kahverengiye doğru değişmesine sebep olur.

Kromit; kübik kristal sisteminde, demir siyahı, koyu kahve renkli, yarı metal parlaklığında, masif taneli kompakt bir mineraldir. Erime sıcaklığı $2180^{\circ}C$ dir. Kromit teorik olarak %68 Cr_2O_3 ve %32 FeO içermektedir. Kromit granül ve kompakt kitle, ender olarak oktahedral kristal halinde bulunur [18].

Kromit derin ultramafik magmada oluşan ve ilk kristallenen minerallerdendir. Magma yeryüzünde yavaşça soğudukça, kromit kristalleri de oluşmaya başlar. Yüksek yoğunluklarından dolayı derinlere inerek konsantre olurlar. Kromit ultramafik kayalar halinde bulunacağı gibi metamorfik kayalar halinde de bulunabilir [6]. Erken kristallendiği için yüksek sıcaklık ve basınç etkilerine karşı daha dayanıklıdır. Bu özelliklerinden dolayı refrakter tuğla bileşimlerinde ve fırnlarda kullanılabilir.

Dünya kromit üretiminde ve ihracatında başta gelen ülkeler sırası ile Güney Afrika, Türkiye, Arnavutluk ve Hindistan' dır.

Kromitin başlıca tüketim alanları metalürji sanayiinde (paslanmaz çelik üretiminde), refrakter ve döküm sanayiinde (manyazit krom tuğlalar, harçlar ve döküm kumları) ve kimya sanayiindedir [5].

Limonit

Limonit tek başına bir mineral olmayıp benzer hidrate demir oksitlerin karışımıdır ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Kolay uflanır yumuşak bir yapıdadır. Limonit %58 – 59 demir oksit içerir.

Demir mineralleri ile yapılan çalışmalarda kalsinasyon işleminin numunelerin renkleri üzerindeki etkisi gözlenmiştir. Kalsinasyon işleminden sonra tüm numunelerin renk tonu kıızıl veya kahverengiye dönüşmüştür. Bunun nedeni organik bileşiklerin yanarak uzaklaşması ve kimyasal bağlı suyun yanarak uzaklaşmasıdır. Limonit kalsinasyon işleminden sonra saf denebilecek bir demir oksidi verebilmektedir [19].

Limonit, kristallerinin küçüklüğü nedeni ile mikroskop altında izotropik bir görünüm verir. Genellikle oksitlenmiş demir veya metal cevher yataklarının içinde veya kenarında sedimanter yataklar şeklinde oluşur. Pirit gibi diğer minerallerin psedemorfü olarak bilinir. Bunun anlamı limonit ile pirit kristali yer değiştirir ve pirit kristallerinin şeklini alır. Limonit kalsine edilerek susuz hale dönüştürülebilir. Demir minerallerinin kalsinasyonunda, kalsinasyon süresi, ısı ve atmosferinin oluşan demir oksidin rengi üzerinde etkisi vardır.

Türlü renklerde olup bunlar sarıdan turuncu veya koyu kıızıla kadar değişebilmektedir. Küba, Venezüella, Brezilya, Angola, Zaire ve Hindistan' da geniş limonit yatakları mevcuttur [20].

Seydişehir Kırmızı Çamur Atığı

Alüminyum metali üretiminde başlangıç maddesi alüminadır. Alümina ise boksitlerden bayer prosesi ile üretilir. Bu proseste kostik soda muamelesi ile alüminyum içeriği çözeltiliye alınır, çözeltilinin bir süre daha sıcakta bir süre tutulması ile desilikasyonu sağlanır ve desilikasyon ile çözeltilinin içerdiği silika çözünmeyen sodyum alüminyum silikatlar halinde ayrılır [23]. Bayer prosesi sonucunda, sodyum alüminat çözeltisinden ayrılan ve çözünmeyen sodyum

alüminyum silikatlar yanında ana bileşen olarak demir ve titan oksitleri de içeren bu katı atık, tüvenan cevherin yapısına bağlı olarak Ca, Mg, V, Zr, Th, U, La, Sc, v.b. gibi elementleri de içerebilmektedir. %40' a varan oranlarda su içeren Bayer prosesi artığına: kostik jenerasyonuna tabi tutulmuşsa kahverengi çamur, tutulmamışsa kırmızı çamur denmektedir [23].

Kırmızı çamurun kimyasal bileşimi % Na₂O: 16.24, %MgO: 0.7, %Al₂O₃: 21.05, %SiO₂: 24.2, %K₂O: 0.58, %CaO: 3.52, %TiO₂: 4.28, %Fe₂O₃: 29.43 olarak tespit edilmiştir.

Üretilen bir ton alümina veya 0.5 ton alüminyum metaline karşılık, yaklaşık olarak 1 ton kırmızı çamur (kuru baza göre) meydana gelir. Bayer prosesi ile işlenen her ton boksitin yaklaşık olarak %40' ı kırmızı çamura geçmektedir. Giderek artan alüminyum metali üretiminde kırmızı çamur, artan önemde atık sorunudur. Önemli miktarda kostik soda ve alüminyum kaybına neden olduğu gibi, güneş ışığında kuruyan kırmızı çamurların rüzgarla uçarak havayı kirletmesi ve kostik içermesi nedenleri ile çevresel sorunlara da sebep olmaktadır [23].

Küre Konsantre Pirit Atığı

Uygun nitelikteki kırıcı ile uygun tane boyutuna getirilen hammadde, flotasyon prosesinden geçirilip, yapısındaki bakır konsantresinin büyük kısmından ayrıştırılmaktadır. Geriye 2. flotasyona gidecek olan pirit yüzdesi yüksek yarı atıl çamur kalmaktadır. Yıllık 930 bin ton cevher işlenen tesiste, flotasyonun birinci kademesinde bakır konsantresi elde edilebilmekte ve geriye kalan kısım ise pirit devresine gönderilerek pirit konsantresi üretimi yapılmaktadır. 2.cil flotasyon sonucu atıl olarak depolanan miktar 590 bin ton / yıldır.

Samsun Bakır Proses Atığı

Bakır üretim prosesi sonucunda fırında kalsinasyon işlemi uygulanan yarı mamül, kırma, öğütme ve sınıflandırma proseslerinden geçerek, uygun koşullarda flotasyon prosesine tabii tutulmaktadır. Flotasyon prosesi sonucunda 2. faz olarak atıl malzeme elde edilmektedir.

Samsun bakır proses atığı, kimyasal bileşimine bakıldığında, %CuO: 0.6, %MgO: 15.5, %Al₂O₃: 4.4, %SiO₂: 26.8, %K₂O: 0.78, %CaO: 4.11, %ZnO:

1.71, %Fe₂O₃: 46.05, %PbO: 0.039, %As₂O₃: 0.003 olarak ölçülmüştür. Fabrika sahası içinde yaklaşık 100 bin ton atık mevcuttur. Ayrıca her yıl 100 bin ton atık üretilmektedir. Stoklanan atık, çok ince taneli olması nedeni ile tozuma yolu ile çevreyi etkilemektedir. Çimento sanayiinde ve dolgu malzemesi olarak yapı sektöründe kısmen kullanılmaktadır.

Kumlama Atığı (Entil A.Ş.)

Demir çelik sektöründe çok önemli proses olan şekillendirme (döküm) prosesinden sonra, dökümü yapılan parça yüzeyinde, kalıpların yapısından kaynaklanan çeşitli döküm izleri ve çapaklar oluşmaktadır. Nihai ürünün görüntüsü ve fiziksel özelliklerini etkileyen bu oluşumlar, oldukça basit bir ara prosesle düzenlenmektedirler. Kum taneleri, belirli sıcaklık ve hızda yarı mamulün yüzeyine püskürtülerek yüzey oluşumları giderilmektedir. Proses tekrarlandıkça, büyük bir yüzdesi silika olan kum taneleri malzemedeki gelen çeşitli metal bileşimlerini sıcaklık ve basınç etkisi ile yapısına almaktadır. Sonuçta silikanın yanında yüksek oranda metal içeren kompozit denebilen yapılar meydana gelmektedir. Döküm cinsi ve zamana bağlı olarak içerikleri değişmektedir.