

**TÜRK BARİT CEVHERİNDEN
ELEKTRONİK SANAYİNİN
KULLANIMINA UYGUN YÜKSEK
SAFLIKTA BARYUM KARBONAT
HAMMADDESİNİN ÜRETİLMESİ**

Gürol Özhan DEMİREL

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Aralık-2015

Bu tez çalışması Sanayi Bakanlığı San-Tez Projesi tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 01534.STZ.2012-2

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Gürol Özhan DEMİREL'in "TÜRK BARİT CEVHERİNDEN ELEKTRONİK SANAYİNİN KULLANIMINA UYGUN YÜKSEK SAFLIKTA BARYUM KARBONAT HAMMADDESİNİN ÜRETİLMESİ" başlıklı Kimya Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 28.12.2015 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) : Yrd. Doç. Dr. Dilek ELMALI
Üye (II. Danışman) : Doç. Dr. Emel ÖZEL
Üye : Prof. Dr. Ender SUVACI
Üye : Prof. Dr. Yücel ŞAHİN
Üye : Yrd. Doç. Dr. Halil BERBER

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TÜRK BARİT CEVHERİNDEN ELEKTRONİK SANAYİİNİN KULLANIMINA UYGUN YÜKSEK SAFLIKTA BARYUM KARBONAT HAMMADDESİNİN ÜRETİLMESİ

Gürol Özhan DEMİREL

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Dilek ELMALI

II. Danışman: Doç. Dr. Emel ÖZEL

2015, 99 sayfa

Baryum karbonat hammaddesi seramik, cam, frit ve elektronik sanayii gibi endüstrinin birçok farklı alanında farklı amaçlar için kullanılmaktadır. Ülkemizde baryum kaynakları bulunmasına rağmen bu kaynakların işlenmemesi sonucu, baryum karbonat hammaddesi dışarıdan ithal edilmektedir. Ülkemizin sahip olduğu baryum kaynağı barit cevheri olarak yurt dışına düşük katma değerlerde satılıp, yurt dışında işlendikten sonra yüksek katma değerlerde yeniden satın alınmaktadır. Gerçekleştirilen bu tez çalışmasında ülkemizin sahip olduğu barit cevherinden yüksek saflıkta baryum karbonat hammaddesi üretiminin gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir. Bu kapsamda barit cevherinin en iyi indirgenme verimine sahip olduğu değerler belirlendikten sonra, kimyasal saflık değeri %99,9 üzeri olan, tane boyut değeri 1µm' nin altında olan ve eş eksenli tane yapısına sahip elektronik sanayiinin kullanımına uygun hammaddelerin üretimi gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler; barit, baryum karbonat, baryum titanat, elektronik endüstri

ABSTRACT

Master of Science Thesis

PRODUCTION OF HIGH PURITY BARIUM CARBONATE FOR USING OF ELECTRONIC INDUSTRY FROM TURKISH BARITE ORE

Gürol Özhan DEMİREL

Anadolu University

Graduate School of Sciences

Chemistry Program

Supervisor: Yrd. Doç. Dr. Dilek ELMALI

Co-Supervisor: Doç. Dr. Emel ÖZEL

2015, 99 pages

Barium carbonate is one of the ingredient in a lot of industries such as glass, ceramic, frit and electronic industrie. Although Turkey has barium source, we import barium carbonate raw materials. The reason is that we could not process of these source. Turkey export to these barium source with low value added then import barium carbonate with high value added from the Europe and the far east countries. This study's aim is producing of high purity barium carbonate raw materials from the Turkish barite. In this study, parameters of reduction of Turkish barite were designated and produced to barium carbonate raw materials which was high purity (minimum %99,9), under the 1 μ m particle size and equiaxed particle.

Keywords; barite, barium carbonate, barium titanate, electronic industry

TEŞEKKÜR

Bu San-Tez projesine katılmamı sağlayan ve benden desteğini hiçbir zaman esirgemeyen saygı değer danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Dilek ELMALI'ya,

Çalışmalarım kapsamında fikirlerini ve görüşlerini esirgemeyen, gerçekleştirmem gereken çalışmalarını titizlikle takip eden ve bana kattığı iş disiplini için saygı değer ikinci danışman hocam Doç. Dr. Emel ÖZEL'e,

Proje ve tez çalışmalarım sırasında sahip olduğu bilgi birikimi ve donanımı ile bana ışık tutan, çalışmalarımın şekillenmesini sağlayan ve bana bilimsel bakış açısını kazandıran saygı değer hocam Prof. Dr. Ender SUVACI'ya,

Gerçekleştirdiğimiz San-Tez projesinde projenin sanayii ayağındaki firma yetkilisi Sn. Oktay UYSAL beye bana kattığı iş disiplini ve sistemli iş yapma yetisi için çok teşekkür ederim.

Proje yardımcı araştırmacısı olan Sn. Dr. Murat AVCI'ya gelişmem ve bilgi birikimimi geliştirmem için yapmış olduğu tüm çabaları ve emeği için çok teşekkür ederim.

Gerçekleştirdiğimiz San-Tez projesinde diğer bursiyer arkadaşım Sn. Şükrü CAN' a dostça tavrı ve yardımları için çok teşekkür ederim.

Bizlerin bu değerli projede fonlayan ve bu tez çalışmasının ortaya çıkmasını sağlayan ENTEKNO Ltd. Şti. firmasına ve tüm çalışanlarına çok teşekkür ederim.

Gruba ilk katıldığım günden beri çok güzel arkadaşlıklar ve anılar paylaştığım tüm SCPG grubu arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan, her zaman desteklerini arkamda hissettiğim sevgili AİLEME ve EŞİME çok teşekkür ederim.

Gürol Özhan DEMİREL

2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
1.GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. BARİT CEVHERİ.....	1
2.1. Barit Cevherinin Fiziksel Özellikleri.....	3
2.2. Barit Cevherinin Kullanım Alanları.....	4
2.3. Türkiye’ de ve Dünya’ da Barit Kaynakları ve Rezerv Durumları.....	5
2.4. Barit Cevherinin Değeri ve Pazar Analizi.....	6
2.5. Barit Cevherinin Zenginleştirilmesi.....	7
2.5.1. Flotasyon yöntemi.....	7
2.5.2. Kimyasal Zenginleştirme ve Tercihli Çözdürme Yöntemi.....	8
2.6. Barit Cevherinin İndirgenmesi.....	9
3. BARYUM KARBONAT.....	15
3.1. Baryum Karbonat Hammaddesinin Fiziksel Özellikleri.....	15
3.2. Baryum Karbonat Hammaddesinin Kullanım Alanları.....	16
3.3. Baryum Karbonat Hammaddesinin Ülkemizde ve Dünya’ da Üretimi.....	18
3.4. Baryum Karbonat Üretim Yöntemleri.....	19
3.4.1. Soda külü üretim yöntemi.....	19
3.4.2. Karbondioksit (CO _{2(g)}) yöntemi.....	25
3.4.3. Baryum sülfattan doğrudan baryum karbonat sentezi.....	26
3.5. Baryum Karbonat Çöktürülmesi ve Kristallerinin Büyüme Kinetikleri.....	27
4. BARYUM TİTANAT.....	33
4.1. Baryum Titanat Malzemesinin Fiziksel Özellikleri.....	34

4.2. Baryum Titanat Malzemesinin Üretim Metotları.....	35
4.2.1. Baryum titanat malzemesinin katı hal üretim metodu ile üretilmesi ...	36
4.2.2. Baryum titanat malzemesinin okzalit metodu ile üretilmesi.....	37
4.3. Amaç.....	39
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	39
5.1. Kullanılan Cihazlar.....	39
5.2. Barit Cevherinin Karakterizasyonu ve Saflaştırılması.....	40
5.3. Barit Cevherinin İndirgenmesi.....	40
5.4. Baryum Karbonat Üretimi.....	42
5.4.1. Soda külü metodu ile baryum karbonat üretimi.....	42
5.4.2. Karbondioksit metodu ile baryum karbonat üretimi.....	44
5.4.3. Baryum sülfattan doğrudan baryum karbonat üretimi.....	47
5.5. Baritten Üretilen Baryum Karbonatın Baryum Titanat Üretiminde Kullanılabilirliğinin Belirlenmesi.....	.49
5.5.1. Katı hal metodu ile baryum titanat üretimi.....	49
5.5.2. Okzalit metodu ile baryum titanat üretimi.....	51
6. SONUÇLAR.....	53
6.1. Barit Cevheri Karakterizasyonu.....	53
6.2. Barit Cevheri Saflaştırma Çalışmaları.....	57
6.3. Barit Cevheri İndirgeme Çalışmaları.....	60
6.4. Baryum Karbonat Üretim Çalışmaları.....	64
6.4.1. Referans baryum karbonat malzemelerinin karakterizasyonu.....	64
6.4.2. Soda külü yöntemi ile baryum karbonat üretim çalışmaları.....	68
6.4.3. Karbondioksit gaz yöntemi ile baryum karbonat üretimi.....	73
6.4.4. Baryum sülfattan doğrudan baryum karbonat üretim çalışmaları...	77
6.5. Baryum Titanat Üretim Çalışmaları.....	80
6.5.1. Referans baryum titanat karakterizasyon sonuçları.....	81
6.5.2. Katı hal metodu ile baryum titanat üretim sonuçları.....	83
6.5.3. Okzalit metodu ile baryum titanat üretim sonuçları.....	89
7. GENEL SONUÇLAR.....	93

KAYNAKLAR.....	95
-----------------------	-----------

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Ortorombik kristal yapıları.....	3
2.2. Barit cevherinin bulunduğu şehirler.....	5
2.3. Barit cevherinin ülkelere göre kilogram satış fiyatı	6
2.4. Üstten köpürtmeli flotasyon işleminin gösterimi	8
3.1. Baryum karbonat hammaddesi kullanım alanları ve kullanım yüzdeleri.....	18
3.2. Pürüzlü ve pürüzsüz yüzeylerin kristal büyümesine etkisi	28
3.3. Negatif yüklü bir parçacığın çözelti içerisinde ki davranışı	29
3.4. Farklı pH değerlerinde çöktürülen baryum karbonat tozlarının tane yapıları (a) yumak yapıda kristaller, (b) şeker yapılı (candy-like) kristaller, (c) dendritik kristaller, (d) dendritik kristaller, (e) oliver kristaller, (f) iğne yapılı kristaller.....	31
3.5. Baryum karbonat kristal yapısını değişimi.	32
3.6. Baryum karbonat çöktürme işleminde çözelti doygunluk derecesine bağlı olarak kristal büyüme hızı.....	32
3.7. Çözelti sıcaklığının kristallenme hızına etkisi	33
4.1. Baryum titanatın Perovskit yapısı	34
4.2. Değişen Ba/Ti oranları ile değişen yoğunluk değerleri.....	36
4.3. Kübik ve tetragonal fazdaki XRD paternleri.....	37
5.1. Soda külü ile baryum karbonat üretimi akım şeması.....	43
5.2. Karbondioksit yöntemi ile baryum karbonat üretim metodunda kullanılan adsorpsiyon kabı.....	44
5.3. Karbondioksit yöntemi ile baryum karbonat üretimi akım şeması.....	46
5.4. Baryum sülfattan doğrudan baryum karbonat üretimi akım şeması.....	48
5.5. Katı hal metodu ile baryum titanat üretim akım şeması.....	50
5.6. Okzalit metodu ile baryum titanat üretim akım şeması.....	52
6.1. a) I. firmadan temin edilen barit cevheri, b) II. firmadan temin edilen barit cevherinin tane boyut analizi.....	54
6.2. a) I. firmadan temin edilen barit cevheri, b) II. firmadan temin edilen barit cevherinin SEM görüntüsü.....	56
6.3. a) I. firmadan temin edilen barit cevheri, b) II. firmadan temin edilen barit cevherinin XRD deseni.....	57

6.4. Barit cevheri saflaştırılması çalışmaları kimyasal saflık dereceleri.....	60
6.5. Karbon mol oranının indirgenme verimi üzerine etkisi.....	61
6.6. a) X firmasından temin edilen baryum karbonat, b) Sigma-Aldrich firmasından temin edilen baryum karbonat SEM görüntüleri.....	66
6.7. a) X firmasından temin edilen baryum karbonat, b) Sigma-Aldrich firmasından temin edilen baryum karbonat numunelerinin XRD desenleri.....	67
6.8. a) X firmasından temin edilen baryum karbonat, b) yüksek saflıkta üretilen edilen baryum karbonat numunelerinin XRD desenleri.....	71
6.9. Üretilen baryum karbonat hammaddesinin SEM görüntüsü.....	72
6.10. Gaz yöntemi ile pH 9.3' de üretilen baryum karbonat hammaddesinin SEM görüntüsü.....	74
6.11. Gaz yöntemi ile pH 10 üzeri üretilen baryum karbonat hammaddesinin SEM görüntüsü.....	75
6.12. a) X firmasından temin edilen baryum karbonat, b) yüksek saflıkta üretilen edilen baryum karbonat numunelerinin XRD desenleri.....	76
6.13. Doğrudan üretim metodu ile üretilen baryum karbonat numunesinin XRD deseni.....	79
6.14. Doğrudan üretim yöntemi ile üretilen baryum karbonat hammaddesinin SEM görüntüsü.....	80
6.15. Y firmasından temin edilen baryum titanat numunesinin SEM görüntüsü..	82
6.16. Y firmasından temin edilen baryum titanat numunesinin XRD deseni.....	83
6.17. 1050°C sıcaklıkta a-) 1 dakika, b-) 30 dakika, c-) 60 dakika, d-) 180 dakika kalsine edilmiş baryum titanat numunelerinin SEM görüntüsü.....	86
6.18. 1050°C sıcaklıkta a-) 1 dakika, b-) 30 dakika, c-) 60 dakika, d-) 180 dakika kalsine edilmiş baryum titanat numunelerinin XRD desenleri.....	87
6.19. 1050°C sıcaklıkta a-) 1 dakika, b-) 30 dakika, c-) 60 dakika, d-) 180 dakika kalsine edilmiş baryum titanat numunelerinin XRD desenleri.....	88
6.20. a-)Baryum-titanyum okzalit jeli, b-) 600°C, c-) 700°C, d-) 800°C, e-) 900°C kalsine edilmiş baryum titanat numunelerinin XRD desenleri.....	90
6.21. a-) 600°C, b-) 700°C, c-) 800°C, d-) 900°C kalsine edilmiş baryum titanat numunelerinin SEM görüntüleri.....	92

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Barit cevherinin fiziksel özellikleri.....	4
2.2. Kullanılan karbon kaynaklarının aktivasyon enerjileri.....	12
2.3. Barit cevherinin çeşitli sıcaklık ve sürelerde indirgenme verimleri.....	13
3.1. BaCO ₃ 'ın fiziksel özellikleri.....	15
3.2. Ba(NO ₃) ₂ tuzunun 24,88°C'de nitrik asit içerisindeki çözünürlüğü.....	21
3.3. Ba(NO ₃) ₂ tuzunun 0°C'de nitrik asit içerisindeki çözünürlüğü.....	22
3.4. Ba metal tuzlarının farklı çözücü ortamlarındaki çözünürlükleri.....	22
3.5. Baryum, stronsiyum ve kalsiyum tuzlarının belirli miktardaki asit çözeltileri içerisinde yüzde çökeltme miktarları.....	24
3.6. Birçok toprak alkali metalin belirli miktardaki asit çözeltileri içerisinde yüzde çökeltme miktarları.....	24
4.1. Baryum titanatın fiziksel özellikleri.....	35
6.1. Tedarik edilen barit cevherlerinin kimyasal saflık değerleri.....	53
6.2. Gerçekleştirilen barit saflaştırma çalışmaları.....	58
6.3. Gerçekleştirilen barit saflaştırma çalışmalarının kimyasal saflık değerleri....	59
6.4. Farklı stokiyometrik oranlarda barit indirgeme çalışmaları ve yüzde verimleri.....	61
6.5. Farklı karbon kaynakları ile barit indirgeme çalışmaları ve yüzde verimleri.....	62
6.6. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında barit indirgeme çalışmaları ve yüzde verimleri.....	63
6.7. Farklı kalsinasyon sürelerinde barit indirgeme çalışmaları ve yüzde verimleri.....	64
6.8. Referans baryum karbonat malzemelerinin kimyasal saflık değerleri.....	65
6.9. Üretilen birinci basamak baryum karbonat ve referans baryum karbonat malzemesinin XRF değerleri.....	69
6.10. Üretilen birinci basamak baryum karbonat ve referans baryum karbonat malzemesinin ICP-OES sonuçları.....	69
6.11. Çözdürüp çöktürme sonucu üretilen baryum karbonat ve referans baryum karbonat malzemesinin ICP-OES sonuçları.....	70

6.12. Karbondioksit gazı ile üretilen baryum karbonat hammaddesinin XRF sonuçları.....	77
6.13. Baryum sülfattan doğrudan baryum karbonat üretim metodu ile üretilen tozların XRF sonuçları.....	78
6.14. Baryum sülfattan doğrudan baryum karbonat üretim metodu ile üretilen bir basamak saflaştırılmış tozların XRF sonuçları.....	79
6.15. Referans baryum titanat malzemesinin kimyasal saflık değerleri.....	81
6.16. Üretilen baryum titanat tozlarının kimyasal saflık değerleri.....	84
6.17. Üretilen ve Y referans numunesinin karakterizasyon verileri.....	89

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Ülkemiz barit cevheri ($BaSO_4$) rezervi açısından Dünya’ da ilk on ülke arasında yer almaktadır. Ülkemizin sahip olduğu bu önemli rezerv genellikle sondaj çukuru açma işlemlerinde kullanılmakta, yüksek katma değere sahip ürünlere dönüştürülmeden ihraç edilmektedir. Sahip olduğumuz bu önemli cevher önemli bir baryum kaynağı olmasına rağmen düşük ton fiyatları ile yurtdışına gönderilmektedir (Yiğit 2001).

Barit cevheri önemli bir baryum kaynağıdır. Baryum tuzları sanayiinin birçok farklı alanında, farklı amaçlar için kullanılmaktadır. Bu tuzlardan en önemlisi baryumun karbonat tuzudur ($BaCO_3$).

$BaCO_3$ malzemesi seramik, cam, sır ve elektronik endüstrisinde etkin olarak kullanılan bir malzemedir. Seramik ve cam endüstrisinde parlatma, beyazlatma ve kusmayı önleme ajanı olarak yüksek tonaj değerlerinde kullanılan $BaCO_3$ malzemesi, elektronik endüstrisinde ise seramik kapasitör üretimlerinde ham madde olarak kullanılmaktadır (Sümer 2005).

Seramik, cam v.b sanayii dallarının kullandığı $BaCO_3$ düşük saflıkta (maksimum %98), yüksek tane boyutuna (ortalama 5-10 μ m) ve kontrolsüz tane yapısına sahip iken, elektronik endüstrisinin kullandığı $BaCO_3$ yüksek saflık değerine (minimum %99,9), düşük tane boyutuna (1 μ m altı) ve eş eksenli tane yapısına sahip olması gerekmektedir. Bu özellikleri nedeniyle elektronik endüstrisinin kullandığı $BaCO_3$ diğer endüstri dallarının kullandığı $BaCO_3$ malzemesine göre farklı ve üstün özellik göstermektedir. Bu malzemenin üretimi etkin sistem yetkinliği istemektedir.

Elektronik endüstrisinde $BaCO_3$ malzemesi seramik kapasitör üretiminde kullanılmaktadır. Çok katmanlı seramik kapasitör (MLCC) olarak adlandırılan kapasitör çeşidi yüksek performans özellikleri yakalayabilmek için, kurşun ihtiva eden PZT [$Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$], PMN – PT [$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - PbTiO_3$], PZN – PT [$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - PbTiO_3$] gibi malzemeler ile üretilmektedir. Bu malzemeler zararlı bir madde olan kurşun içermekte, yapılarında sahip oldukları ağırlıkça ~%60 oranında kurşun sayesinde kullanımları çevreye atık olarak çevre ve insan sağlığı

açısından büyük tehdit oluşmaktadır. Bu sistemlere muadil olarak çevre ve insan sağlığına dost baryum titanat malzemesi geliştirilmiştir ($BaTiO_3$) (Fisher 2007).

Çevre ve doğaya dost MLCC sistemlerinde kullanılan $BaTiO_3$ malzemesinin üretiminde $BaCO_3$ baryum kaynağı olarak hammadde konumundadır. $BaTiO_3$ malzemesinin MLCC sistemlerde göstereceği elektriksel özellikleri, hammadde konumunda ki $BaCO_3$ direk olarak etkilemektedir. Düşük saflık değerlerine sahip $BaCO_3$ malzemesi ile üretilen $BaTiO_3$ seramiklerinin, domain yapılarının safsızlıklar nedeniyle değişmesi sonucu, $BaTiO_3$ seramiklerinin elektriksel özellikleri olumsuz etkilenmektedir. Ayrıca $BaTiO_3$ üretiminde kullanılan $BaCO_3$ malzemesinin tane boyutu ve yapısında ki olumsuzluklar üretilen $BaTiO_3$ seramiklerinde ikincil faz yapılarına neden olduğu için, seramiklerin göstereceği elektriksel özellikleri olumsuz yönde etkilemektedir.

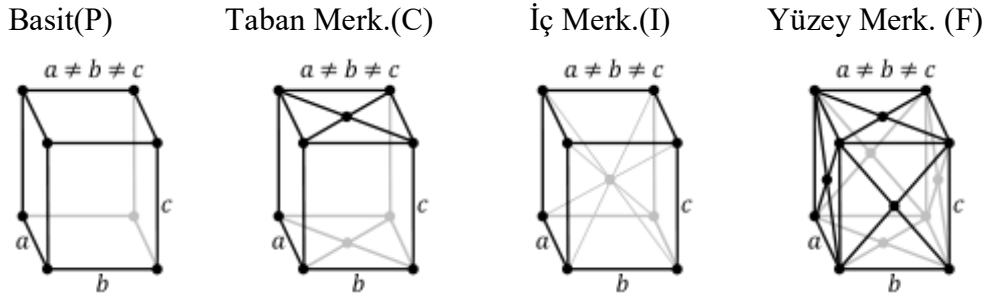
Yukarıda anlatılan malzeme yapı-özellik ilişkilerine bağlı olarak gerçekleştirilen bu çalışmada elektronik endüstrisinin kullanıma uygun olacak nitelikte $BaCO_3$ malzemesinin ülkemizin sahip olduğu barit cevherinden başlanarak ısıtma işlemi ile indirgenme işlemi sonucunda üretimi ele alınmıştır. Türk baritinin indirgenme reaksiyonu üzerinde etkili olan parametreler araştırılmıştır. Elektronik endüstrisinin istediği saflık, tane boyu ve yapısına saflaştırma işlemleri ve kontrollü çöktürme işlemleri ile ulaşılmıştır. Bu süreçlerde ki etkin olan çöktürme ajanı cinsi, derişimi gibi parametreler çalışma sonucunda aydınlatılmıştır.

Elektronik endüstrisi için uygun $BaCO_3$ malzemesiyle kurşunsuz piezo özellik gösteren $BaTiO_3$ seramik tozları katı hal reaksiyonu, okzalit çöktürme ve birlikte çöktürme yöntemleri ile üretilip karakterize edilmiştir. Böylelikle elektronik endüstrisinin kullanması amacıyla üretilen $BaCO_3$ malzemesi son ürüne götürülecek ve son ürün özellikleri belirlenecektir.

2.BARİT CEVHERİ

2.1. Barit Cevherinin Fiziksel Özellikleri

Barit; $BaSO_4$ kimyasal bileşiminde olup, ortorombik kristalli, hidrotermal fazda oluşan bir mineraldir. Ortorombik kristal yapıları Şekil 2.1' de gösterilmiştir. Çeşitli şekillerde (tabakalı, iğnemsî veya masif) bulunan barit camsı parlaklıkta, renksiz saydam yapıdadır. Saf halde iken beyaz olup, kahverengiye dönüşen sarı, kırmızımsı, mavimsî renklerde de olabilir. Bunun nedeni içerisinde bulunan diğer mineraller ve/veya metallerdir (Anonim 2014).



Şekil 2.1. Ortorombik kristal yapıları(Miessler 2002).

Barit cevheri içerisindeki başlıca safsızlıklar kuarz yapısı, çeşitli sodyum ihtiva eden kil yapıları ve sülfat safsızlıklarıdır (Demirci ve Özel 2014). Cevher içerisinde bulunan safsızlıklara göre farklı fiziksel özellik göstermektedir. Kütlece yüzde safsızlık değerine göre Mohs sertliği, saydamlığı gibi özellikleri saf cevhere göre farklılık göstermektedir. Ayrıca cevherin indirgenme işlemi sırasında tane boyutu ve yapısı da önemlidir. Agrega şeklinde kullanılan, cevher indirgenme işlemi sırasında reaksiyon kinetiklerini etkilediği gerçekleştirilen çalışmalar ile aydınlatılmıştır (Esen ve Yılmaz 2010). Çizelge 2.1' de barit cevherinin sahip olduğu fiziksel özellikler listelenmiştir. Nispeten sert olan barit cevheri, yüksek saflık değerlerine sahip ise yarı saydamdır. Cevher içerisinde bulunan safsızlık türlerine göre cevherin rengi değişebilmektedir.

Çizelge 2.1. Barit cevherinin fiziksel özellikleri (Anonim 2014).

Molekül ağırlığı	233.34g/mol
Görünüm	İnce beyaz Kristal
Koku	Kokusuz
Yoğunluk	4,48 g/cm ³
Kaynama noktası	1360°C
Suda çözünürlük	0,0024g/100ml (20°C su)
Çözünürlük	H ₂ SO ₄ içerisinde az
Mohs sertliği	2,5-3,5
Saydamlık	Yarı saydam
Fermiyon indeksi	0,1
Bozon indeksi	0,9
Fotoelektriklik PE _{barit}	265,56 barns/elektron
Radyoaktivite	Radyoaktif değil

2.2. Barit Cevherinin Kullanım Alanları

Barit cevherinin birçok kullanım alanı bulunmaktadır. Bu alanlardan en önemlisi sondaj çamuru olarak kullanılmasıdır. Sondaj ucunu yağlamak ve soğutmak için barit cevheri kullanılmakta, bu kullanım için cevherin BaSO₄ içeriğinin %90'dan fazla olması istenmektedir. Diğer bir kullanım alanı ise radyoaktif ışınların emilmesi için kullanımınıdır. Barit cevheri, alfa ve gama ışınları gibi radyoaktif ışınları absorplaması nedeniyle nükleer enerji santrallerinin duvarlarında dolgu maddesi olarak etkin biçimde kullanılmaktadır (Esen ve Yılmaz 2010; Searls 2001).

Düşük yağ emme kapasitesi ve yağlar tarafından ıslatılması nedeniyle barit cevheri yapııştırıcılarda ve kauçuk sektörlerinde dolgu ve yoğunluk artırıcı katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır.

2.3. Türkiye’ de ve Dünya’ da Barit Kaynakları ve Rezerv Durumları

Dünya barit rezervi olarak literatürde 180-200 milyon ton miktarı bulunmaktadır. Başlıca barit kaynakları Amerika Birleşik Devletleri’ nde 70 milyon ton iken, Almanya’da ise bu rakam 7 milyon ton civarındadır. Türkiye’ de bulunan barit yatakları sistematik bir çalışma gerçekleştirilmediği için tam olarak bilinmemektedir. Fakat Türkiye barit potansiyelinin 10 milyon ton civarında olduğu düşünülmektedir (Yiğit 2001). Diğer önemli barit rezervi bulunan ülkeler ise Çin Halk Cumhuriyeti, Bulgaristan, Hindistan ve Vietnam’ dır (Miller 2012).

Barit cevheri ülkemizde çeşitli şehirlerde bulunmaktadır. Bu şehirler Şekil 2.2’ de mavi noktalar şeklinde gösterilen Adapazarı, Çanakkale, Giresun, Antalya çevresi, Eskişehir ve Konya’dır. Barit cevherinin saflık derecesi bulunduğu yere göre değişmekte, bulunduğu bölgede diğer cevherlerin varlığına göre çıkarılan barit cevherinin içinde de o cevher safsızlık olarak bulunmaktadır. Barit cevheri ülkemizde ikincil mineral olarak kurşun, çinko, florit, demir, bakır ve gümüş cevherleri içerisinde çıkarılmakta, çıkarıldığı konuma göre farklı saflık derecesi göstermektedir. Antalya ilinde %95-99 saflıkta değerlerinde barit cevheri elde edilebilirken, Konya ilinden temin edilebilecek barit cevherinin saflık derecesi %90 seviyelerindedir (Yiğit 2001).

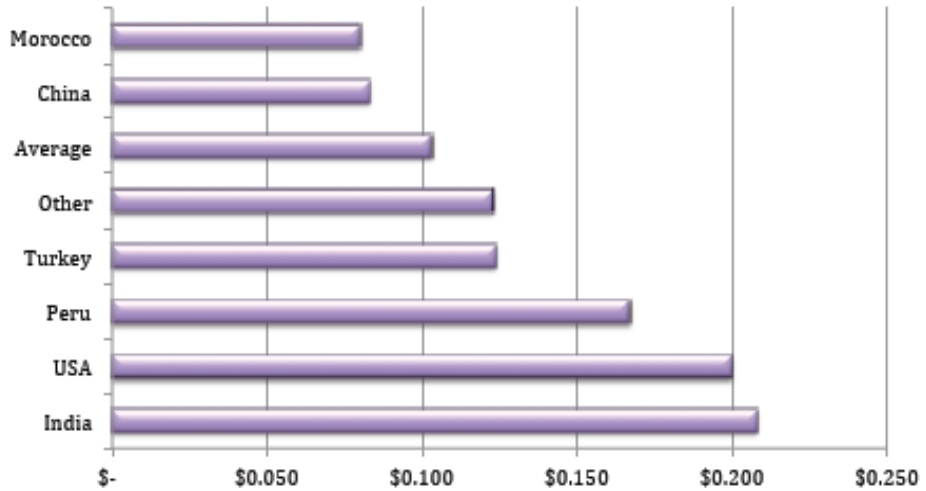


Şekil 2.2. Barit cevherinin bulunduğu şehirler (Anonim (2015-b)).

2.4. Barit Cevherinin Değeri ve Pazar Analizi

Barit ekonomik açıdan yüksek katma değere sahip cevher değildir. Fakat barit cevheri işlenip değerli baryum tuzları şekline dönüştürülüp, yüksek katma değere sahip ürünler üretilebilmesi açısından çok değerlidir. Şekil 2.3.' de görüldüğü üzere barit satış fiyatının en yüksek olduğu ülke Hindistan' dır.

Baryum karbonat ($BaCO_3$) doğada witherit cevheri olarak bulunmaktadır. Bu az bulunan cevher genellikle düşük kimyasal saflık değerlerine sahiptir. İleri teknoloji uygulamalarında kullanılabilen özelliklere sahip $BaCO_3$ malzemesinin üretimi kimyasal yollar ile gerçekleşmek zorundadır. Yüksek katma değere sahip $BaCO_3$ malzemesinin üretimi için barit cevheri çok önemli bir yere sahiptir. Çeşitli kimyasal prosesler ile düşük katma değere sahip barit cevherinden yüksek katma değere sahip $BaCO_3$ malzemesi üretilebilmektedir. Dünya piyasasında baritin ton fiyatı yaklaşık 100-300 Amerikan doları (\$) seviyelerinde seyretilmektedir (Şekil 2.3). İşlenmiş ve elektronik hammadde seviyesine getirilmiş bir baryum karbonat tozunun ton fiyatı ise 2500-3000 \$ değerindedir. Aradaki bu parasal anlamdaki uçurum barit cevherinin işlenmesinin ne kadar önemli olduğunu vurgulamaktadır (Zogbi 2012)



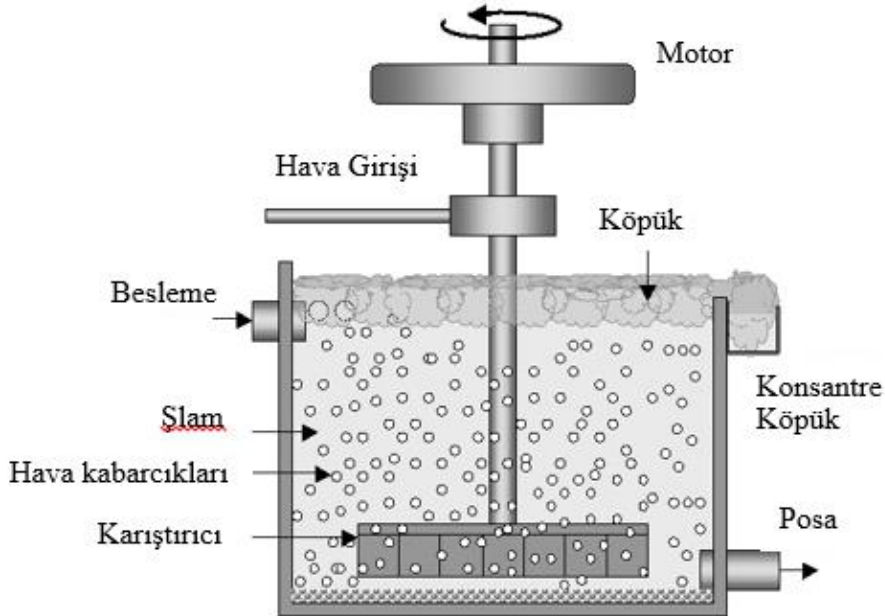
Şekil 2.3. Barit cevherinin ülkelere göre kilogram satış fiyatı (Zogbi 2012).

2.5. Barit Cevherinin Zenginleştirilmesi

Baryum karbonat üretim prosesinde barit cevheri hammadde konumundadır. Yüksek saflık değerlerine sahip elektronik sanayiinde kullanılabilir $BaCO_3$ malzemesinin üretimi için proses başlangıcında kullanılacak baritin zenginleştirilmesi önemlidir. Bu nedenle Bölüm 2.5.1. ve Bölüm 2.5.2.'de barit zenginleştirme işlemlerine değinilmiştir.

2.5.1. Flotasyon yöntemi

Yüzey/ara yüzey özelliklerinden yararlanarak, minerallerin yüzeyinin fiziko kimyasal özelliklerinin farklı oluşu ya da bu özelliklerinin bazı kimyasal maddeler kullanılarak değiştirilmesi ile değerli mineralleri, değersiz (gang) minerallerden ayırmak amacı ile geliştirilmiş bir zenginleştirme yöntemidir. Şekil 2.4.' de görüldüğü üzere üstten köpürtmeli flatsyon en çok kullanılan flotasyon yöntemidir. Bu yöntemde köpürtücü ve taşıyıcı ajanlar yardımıyla zenginleştirilmek istenen cevher, hidrofobiklik ve hidrofiliklik özellikleri kullanılarak içinde bulundurduğu safsızlıklardan köpürtme yoluyla arındırılır (Hacıfazlıoğlu 2007).



Şekil 2.4. Üstten köpürtmeli flotasyon işleminin gösterimi (Anonim (2015-c)).

Barit flotasyon işlemi birçok farklı basamağı içeren ve bir çok parametrenin etkin olduğu zenginleştirme işlemidir. Baritin zenginleştirilmesi flotasyon işlemi ile gerçekleştirilecek ise, birçok parametre önceden bilinmeli ve çalışılmalıdır (Deniz 2004).

Martinez ve ark. (1975) yapmış oldukları çalışmalarında barit yüzdürmede, anyonik sülfonat tipi toplayıcıların etkin olduğunu göstermişlerdir. Baritin sıfır yük noktasının (IEP) pH 5.3' te olup, Ba^{+2} ve SO_4^{-2} iyonlarının potansiyel tayin eden iyonlar olduğunu belirlemişlerdir. Elde ettikleri pH 5.3 değerinin altındaki değerlerde katı yüzeyi '+', üzerindeki değerlerde ise '-' işaretli olduğunu vurgulamışlardır.

Zadowski ve Smith (1988), pülpteki Ca^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+2} ve Al^{+3} kationlarının barit flotasyon işleminin etkinliğini değiştireceğini ve metal tuzu konsantrasyonu artışının, baritin izoelektrik noktasını daha bazik pH değerlerine kaydırabileceğini ifade etmişlerdir.

Özer (2007), Kuyucak yöresinden alınan bariti zenginleştirmek için optimum flotasyon şartlarını belirlemiş ve belirli oranda zenginleştirme sağlayabilmiştir.

2.5.2. Kimyasal zenginleştirme ve tercihli çözdürme yöntemi

Bir cevherin uygun kimyasal reaktifler ile muamele edilmek suretiyle cevherin içerdiği kıymetli metalleri ya da minerallerin kimyasal yapılarını değiştirerek yapılan zenginleştirme işlemlerinin tümüne kimyasal zenginleştirme denir. Kimyasal zenginleştirme işlemlerinin büyük bir kısmını kimyasal çözünürlük farkı ile zenginleştirme (liç) kapsamaktadır.

Liç yönteminin basamakları;

A-) Cevher uygun bir çözücü ile muamele edilerek, kıymetli metal ya da metallerin seçimli olarak çözültüye alınır (Endüstri uygulamalarında çözücü reaktifler olarak çoğunlukla H_2SO_4 , $NaOH$, Na_2CO_3 , NH_3 , $Fe_2(SO_4)_3$, $NaCN$, $NaCl$, Na_2S , $Na_2S_2O_3$ kullanılmaktadır). Kimyasal çözücünün cinsine göre liç işlemi asit ve bazik liç olarak adlandırılır,

B-) bu kıymetli elementler yüklü çözülden (kıymetli metal ya da elementleri içeren çözelti) seçimli olarak kazanılır,

C-) ekstra saflaştırma işlemleri uygulanır.

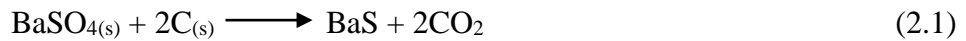
Khan ve ark.(2002) Pakistan' ın Haripur barit madeninden temin ettikleri %91.82 BaSO₄ içeren numuneyi derişik hidroklorik asit (HCl) çözeltisi ile liç edip, su ile yıkamışlardır. İşlem sonunda elde ettikleri numunenin BaSO₄ bileşimi %95'e seviyelerine çıkmıştır. Ortalama barit cevherini %4 oranında kimyasal olarak saflaştırabilmişlerdir.

Özbayoğlu ve ark. (1995) çalışmalarında nadir toprak elementlerinin % 80-90 arasında çözeltiye geçmesini sağlamışlardır. Ön konsantreyi derişik H₂SO₄ çözeltisi ile karıştırarak, oda sıcaklığında bekletmişler ve ardından su ile liç etmişlerdir. Bu metodu en ucuz ve ümit var yöntem olarak değerlendirmişlerdir.

2.6. Barit Cevherinin İndirgenmesi

Barit cevherinden yüksek katma değerli başta baryum karbonat olmak üzere baryum klorür, baryum nitrat, baryum oksalat v.b gibi tuzların üretilebilmesi için, suda çözünmeyen baryum sülfat yapısı bir karbon kaynağı ile birlikte ısı işleme tabi tutularak suda çözünebilen baryum sülfid yapısına indirgenmesi gerekmektedir (Demirci ve Özel 2014).

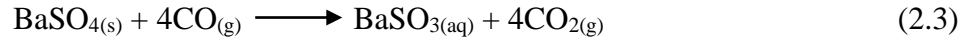
Barit cevherinin indirgenmesi bir dizi ardışık reaksiyon sonucu gerçekleşir. Barit cevherinin indirgenme reaksiyonunun genel gösterimi Reaksiyon 2.1' de görölmektedir.



Barit cevherinin indirgenmesi katı hal difüzyonu mekanizması üzerinden yürümektedir. Bu mekanizma gereği baritin indirgenme işlemi; barit cevheri ile karbon kaynağının temas halinde olmasıyla gerçekleşir. Her iki malzeme temas halinde olduğu zaman Reaksiyon 2.2 gerçekleşmektedir.



Reaksiyon 2.2 indirgenme reaksiyon zincirlerinin ilk basamağıdır. Bu basamakta oluşan karbon monoksit ortamda bulunan BaSO_4 tanelerine difüze olur ve bir oksijeni BaSO_4 üzerinden koparır. Gerçekleşen bu olay Reaksiyon 2.3' de gösterilmektedir.



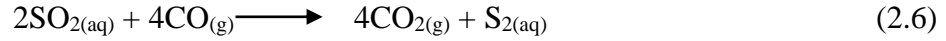
Baritin cevherini indirgenme işlemi boyunca en önemli husus karbon monoksit üretimidir. Çünkü karbon monoksitin oksijen ilgisi barit cevherine göre daha fazladır. Bu nedenle zincirleme reaksiyon başında oluşturulan karbon monoksit barit cevherinden bir oksijen alarak barit cevherinin indirgenme zincirleme reaksiyonlarını başlatır. Bir önceki basamakta oluşan karbon dioksit molekülleri ortamda temas halinde buldukları karbon kaynağı ile Boudouard reaksiyonuna göre başlıca indirgeme ajanı olan karbon monoksiti oluştururlar. Bu oluşum Reaksiyon 2.4'de sunulmuştur (Lozhkin ve ark. 1961; Lindstad ve ark. 2004).



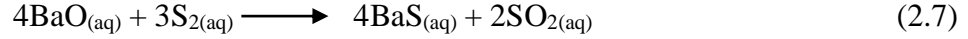
Bu basamak indirgenme reaksiyon zincirinin kinetiğini belirleyen başlıca basamaktır. Boudouard reaksiyonu gerçekleşirken aynı anda birkaç zincirleme tepkime gerçekleşir. Bu zincirleme tepkimelerinden ilki oluşan BaSO_3 molekülünün termal bozunmaya uğrayarak baryum oksit (BaO) ve kükürt dioksit (SO_2) oluşmasıdır. Bu bozunma Reaksiyon 2.5'de gösterilmektedir.



Ardından oluşan bu kükürt dioksit molekülü Boudouard reaksiyonu sonucu oluşan karbon monoksit ile reaksiyona girerek kükürtü oluşturur. Bu oluşum Reaksiyon 2.6' da gösterilmektedir.



Oluşan ürünlerden karbondioksit Boudouard reaksiyonun reaktantını oluşturur. Kükürt ise baryum oksit ile reaksiyona girerek baryum sülfite dönüşür. Son oluşum Reaksiyon 2.7' de gösterilmektedir (Lozhkin ve ark. 1961).



Barit cevherini indirgeme işlemi zincirleme reaksiyonların gerçekleştiği bir işlemdir. Baritin indirgenmesi sonucu oluşan karbon dioksit, Boudouard reaksiyonu sonucu yeniden karbon monoksit oluşturur ve reaksiyon sürekli devam eder.

Baritin indirgenmesi basamaklı işlemdir ve bu işlemin verimini birçok farklı etken belirlemektedir. İndirgenme işlemine etki eden önemli etkilere sıcaklıktır.

Hargreaves ve ark. (1989) kok ve meşe kömürü ile baritin indirgenme reaksiyonunun kinetiğine sıcaklığın nasıl etki ettiğini incelemişlerdir. Baritin indirgenme reaksiyonu 600°C'de başlamasına rağmen, indirgenme reaksiyonunun veriminin 750°C'e kadar düşük olduğunu bu işlemin 800 °C ile 1100°C arasında verimli şekilde gerçekleştiğini belirlemişlerdir.

Sofullin (1965) barit cevheri ile karbon kaynağının miktarları üzerinde çalışmalar gerçekleştirmiştir. %70-80 oranında BaSO₄ (20gr) içerisine, %20 (4gr) oranında kömür karıştırarak indirgenme verimini %95 hesaplamıştır. Ayrıca çalışmada indirgenme için en verimli sıcaklık değerinin 1000°C ile 1200°C derece arasında olduğunu vurgulamıştır.

Hlabela ve ark. (2010) baryum sülfatın baryum sülfite karbon monoksit kullanılarak indirgenmesi tepkimesinde izotermal termogravimetrik metot yöntemini kullanarak, reaksiyonun kinetik parametrelerini incelemişlerdir. Birçok yayında olduğu gibi reaksiyon kinetiğinin karbon monoksit miktarı ve sıcaklık ile doğrudan ilişkili olduğunu belirlemişlerdir. Boudouard reaksiyonuna göre karbon monoksit oluşması için gerekli olan aktivasyon enerjisini 149(±10)kJ/mol olarak

hesaplamışlardır. Bu aktivasyon enerjisine göre, indirgenme reaksiyonun 850 °C ile 1000°C arası gerçekleştirilmesi gerektiğini saptamışlardır.

İndirgenme verimini etkileyen bir diğer önemli parametre ise kullanılan karbon kaynağıdır. Bafghi ve ark. (2011) barit cevherinin indirgenmesi reaksiyonunda, kullanılan karbon kaynağı türünün ve tane boyutunun indirgeme kinetiğine etkisini incelemişlerdir. Karbon kaynağı olarak grafit, kok kömürü ve meşe (mangal) kömürü kullanmışlardır. Elde ettikleri veriler doğrultusunda kullanılan kömürün tane boyutunun reaksiyon kinetiğine etkisinin çok az olduğunu, kullanılan karbon kaynağının türünün ise reaksiyon kinetiğine doğrudan etki ettiğini belirlemişlerdir. Kullanılan üç karbon kaynağından en düşük aktivasyon enerjisine sahip en iyi indirgeme kabiliyetine sahip olacağı düşünülen meşe (mangal) kömürü, ardından kok kömürü en kötü olanın ise grafit olduğunu belirlemişlerdir. Bu sıralama karbon kaynaklarının daha önce bahsedilen Reaksiyon 2.4' deki Boudouard reaksiyonuna göre sahip oldukları aktivasyon enerjilerine göre yapılmıştır. Kullanılan karbon kaynağının, aktivasyon enerjisi ne kadar düşük olursa Boudouard reaksiyonuna göre o denli fazla karbon monoksit oluşturulacaktır. Oluşturulan karbon monoksit miktarı arttıkça, indirgeme verimi de aynı doğrultuda artacaktır. Çizelge 2.2' de gösterildiği üzere, düşük aktivasyon enerjisine sahip olan meşe kömürü en iyi indirgenme verimine sahiptir.

Çizelge 2.2. Kullanılan karbon kaynaklarının aktivasyon enerjileri (Bafghi 2011).

Kullanılan karbon kaynağı	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)	Aktivasyon enerjisi (kcal/mol)
Grafit	110.5	26.3
Kok kömürü	87.5	20.8
Meşe (mangal) kömürü	65.4	15.6

Demirci ve Özel (2014), gerçekleştirdikleri çalışmalarında barit cevherinden başlayarak pigment olarak kullanılabilen sentetik BaSO₄ tozlarını üretmişlerdir. Gerçekleştirdikleri çalışmada baritin en yüksek verimde indirgendiği sıcaklık ve süre değerini bulmuşlardır. Gerçekleştirdikleri çalışma ile 1100°C' de en yüksek verimi elde etmişlerdir (Bakınız Çizelge 2.3)

Çizelge 2.3. Barit cevherinin çeşitli sıcaklık ve sürelerde indirgenme verimleri (Demirci ve Özel 2014).

Örnek	Sıcaklık (°C)	Zaman (Saat)	Karbon kaynağı	İndirgenme verimi (%)
1	1000	2,5	Grafit	78,37
2	1100	2,5	Grafit	89,30
3	1200	2,5	Grafit	80,20
4	1300	2,5	Grafit	69,26
5	1100	2	Grafit	65,61
6	1100	3,5	Grafit	58,33
7	1100	5	Grafit	56,50
8	1100	2,5	Kok	94,78
9	1100	2,5	Kömür	60,15

Barit cevherinin indirgenmesi işlemi yüksek sıcaklık değerlerinde gerçekleştirilir. Bu sıcaklık değerinde 10°C' lik bir sıcaklık düşüşü endüstri açısından büyük kazançlar sağlamaktadır. Bu sebeple indirgenme işleminde bazı katalizör yapıları kullanarak sıcaklığı azaltmak, verimi yükseltmek ve süreyi azaltılmak mümkün olabilir.

Salem ve ark. (2010) baritin indirgenmesi işlemi sırasında sodyum karbonatı katalizör olarak kullanarak, reaksiyon kinetiğine etkisini incelemişlerdir. Sodyum karbonatın kömürün gazlaşma sıcaklığına doğrudan etki ettiğini gözlemlemişlerdir. Eklenen sodyum karbonat, kömürün gazlaşma reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürerek reaksiyon kinetiğini arttırmaktadır. Çalışmada bu özelliğin yalnızca yüksek sıcaklık değerlerinde ($\geq 1050^{\circ}\text{C}$) gerçekleştirilen indirgeme reaksiyonları için geçerli olduğunu vurgulamışlardır.

Jagtap ve ark. (1990) çalışmalarında barit cevherinin meşe (mangal) kömürü ile indirgenmesi reaksiyonunda, Na_2CO_3 ve $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ gibi iki farklı tuzun katalizör etkisini incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmalarda katalizör kullanımının Boudouard reaksiyonunda aktif uçlara etki ederek reaksiyon kinetiğine etki ettiğini gözlemlemişlerdir.

Baritin indirgenmesi için karbon kaynağına ihtiyaç vardır, ancak karbon kaynağı olarak sadece kömür kullanılmamıştır. Lee (1994) almış olduğu Amerikan patentinde karbon kaynağı olarak katranı kullanmıştır. İndirgeme işlemi sonucunda elde ettiği BaS sulu çözeltisini soda külü yöntemi ile baryum karbonat üretiminde kullanmıştır. Bu çalışmada baryum karbonat elde etme verimini %65 olarak belirtmiştir. Bu değer verim açısından ortalamanın altında olup, kullanılan karbon kaynağının endüstri açısından uygun olmadığını gözler önüne sermiştir.

3. BARYUM KARBONAT

3.1. Baryum Karbonat Hammaddesinin Fiziksel Özellikleri

Baryum karbonat doğada mineral formunda da bulunur. ‘Witherite’ olarak adlandırılan mineral beyaz renklidir. Çıkarıldığı madene göre çeşitli safsızlıklar içeren mineral başlıca kalsiyum, stronsiyum ve sodyum katyonlarını içermektedir. Doğadan çıkan baryum karbonat minerali elektronik sanayiinin istediği üstün özellikleri karşılayamamakta bu nedenle baryum karbonat hammaddesi sentetik olarak çeşitli kimyasal metotlar ile üretilmektedir. Baryum karbonat hammaddesinin çeşitli fiziksel özellikleri Çizelge 3.1.’ de gösterilmektedir. Suda çözünürlüğü hemen hemen hiç olmayan baryum karbonat malzemesi, çok kuvvetli asidik ortamlarda çözünebilmektedir.

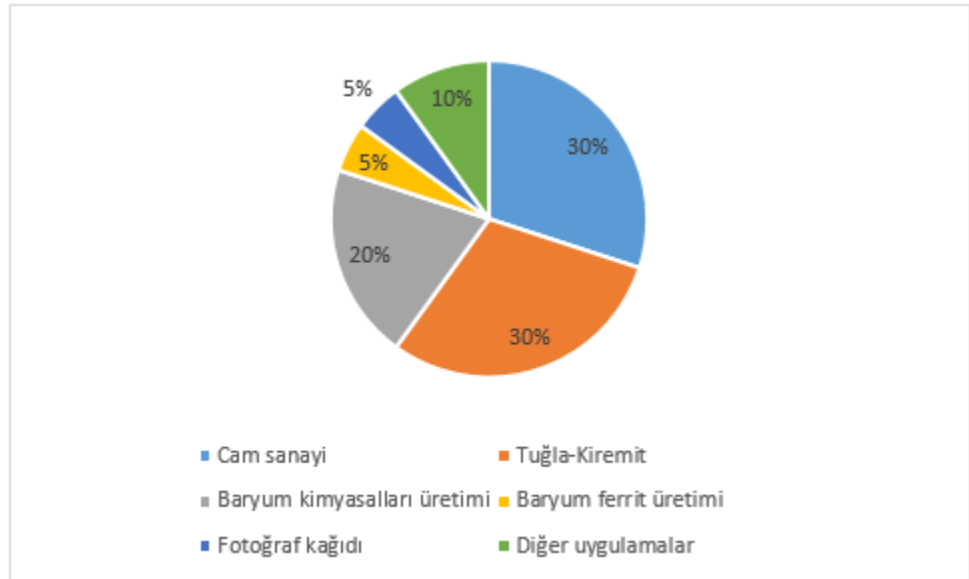
Çizelge 3.1. BaCO₃’ın fiziksel özellikleri (Patnaik 2003).

Molekül ağırlığı	197.34g/mol
Görünüm	Beyaz Kristal
Koku	Kokusuz
Yoğunluk	4.286g/cm ³
Erime noktası	811°C
Kaynama noktası	1360°C
Suda çözünürlük	16mg/L(8,8°C) 22mg/L(18°C) 24mg/L(20°C) 24 mg/L (24,2 °C)
Çözünürlük	Kuvvetli asidik ortam
Kırılma indeksi	1,60
Standart molar oluşum entalpisi $\Delta_f H^0$ (298,15K, kJ/mol)	-1219
Standart molar Gibbs oluşum enerjisi $\Delta_f G^0$ (298,15K, kJ/mol)	-1139
Standart molar entropi S^0 (298,15K J/molK)	112

3.2.Baryum Karbonat Hammaddesinin Kullanım Alanları

Baryum karbonat hammaddesinin birçok ticari kullanım alanı bulunmaktadır. Bu kullanım alanlarını; tuğla yapımı, cam sanayi, seramik, ince seramik, sondaj yağlama, kinescope kabuk, vitrifiye seramik, elektrik işlemleri, ilaç sanayi, su arındırıcı, fotoğrafçılık ve kimya endüstrisi olarak sıralayabiliriz. Şekil 3.1.' de baryum karbonat hammaddesinin kullanıldığı alanlar ve kullanım yüzdeleri gösterilmektedir.

Baryum karbonat hammaddesi cam sanayinde baryum oksit (BaO) kaynağı olarak kullanılmaktadır. BaO cam yapıcı oksitler içerisinde yer alır. Kullanılan baryum karbonat sinterleme işlemini desteklemek ve erimiş camların viskozitesini düşürerek şekillenmesini kolaylaştırmak için kullanılmaktadır. Ayrıca az oranlarda yapılan BaO katkısı camın parlaklık oranını artırmasıyla, bir miktar matlık kazandırır. Baryum oksit katkısı optik camlarda ise baryum nitrat tuzundan sağlanmaktadır. Şekil 3.1.' de gösterildiği gibi baryum karbonat hammaddesinin kullanıldığı sektörler arasında cam sektörü önemli yer tutar. Tüm kullanım alanları içerisinde cam sektörü yüzde 30 gibi bir oran tutmaktadır ki bu oran en yüksek kullanım alanlarından biri olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.1. Baryum karbonat hammaddesi kullanım alanları ve kullanım yüzdeleri (Anonim 1992).

Baryum karbonatın bir diğerk önemli kullanım alanı ise seramik, tuğla, kiremit gibi kırmızı toprak ürünleri diyebileceğimiz ürünlerin üretimini içeren seramik ve tuğla sektörleridir. Bu sektörlerde baryum karbonat hammaddesinin kullanım amacı; çamur suyu içine katılarak çamur suyunda bulunan suda çözünebilir tuzları, suda çözünmez hale getirerek ‘çiçeklenme’ olarak tabir edilen durumu engellemektir. Çiçeklenme tuğlalarda ve kiremitlerde meydana gelen beyaz renkli bölgesel deformasyon ve renk değişimleridir. Baryum karbonat hammaddesi kullanımı ile tuğla ve kiremit sektöründeki bu önemli sorun önlenmektedir (Küçük ve ark. 2010). Şekil 3.1.’ de gösterildiği gibi seramik sanayide cam sanayii gibi baryum karbonat hammaddesinin en çok kullanıldığı ikinci sektör olarak göze çarpmaktadır.

Baryum karbonat, baryum oksit kaynağı olarak frit üretiminde de kullanılmaktadır. Frit sır seramiğın yüzeyini ince bir tabaka halinde kaplayan camı ifade eder. Sır, suda çözünen ve çözünemeyen maddelerin karışımından oluşur. Suda çözünen maddelerin, seramik yüzeyine uygulanmasında kontrol edilemeyen çeşitli problemler meydana gelmesi nedeniyle, dış yüzeyinin suda çözünmez hale getirilmesi gerekmektedir. Bu yüzey camsı malzeme frit ile suda çözünmez hale getirilir. Cam endüstrisinde olduğu gibi baryum karbonat hammaddesi frit üretiminde de önemli rol oynamaktadır.

Baryum karbonat tozları manyetik ferritlerde ve ferroelektrik materyallerin üretilmesinde temel hammaddelerden biridir. Demir oksit ile sıcaklıkla birlikte reaksiyona giren baryum karbonat baryum ferrit yapısını oluşturmaktadır. Baryum ferrit küçük motorlarda mıknatıs olarak kullanılmaktadır (Anonim 2000).

Baryum karbonatın etkin şekilde kullanıldığı bir diğerk endüstri alanı ise elektronik sanayiidir. Elektronik sanayide birçok baryum içeren seramik bulunmaktadır. Bu seramiklerin baryum kaynağı genellikle baryum karbonat hammaddesinden karşılanmaktadır. Yukarıda bahsedilen sektörlerin kullandığı baryum karbonat hammaddesi ortalama kalite değerlerine sahip bir malzemedir. Bu sektörlerin kullandığı baryum karbonat hammaddesinin genel manada olması gereken belirli özellikleri bulunmamaktadır. Buna karşın elektronik sanayii

alanında kullanılacak baryum karbonat hammaddesinin kimyasal saflık, tane boyutu ve morfoloji açısından belirli özellikleri sağlaması gerekmektedir.

3.3. Baryum Karbonat Hammaddesinin Ülkemizde ve Dünya’ da Üretimi

Baryum karbonat hammaddesi mineral olarak ülkemizde bulunmamaktadır. Mineral olarak dünyanın sayılı ülkesinde bulunan baryum karbonat hammaddesi genellikle barit, baryum klorür gibi başlangıç malzemelerinden başlanarak kimyasal olarak üretilmektedir.

Baryum karbonat hammaddesi sahip olduğu özelliklere göre sınıflandırılmakta ve fiyatlandırılmaktadır. Kimyasal saflık değeri %98’ den az olan, tane boyutu 20µm ile 50µm arasında olan ve tane yapısı ise iğnemsî veya dendiritik olan yapılar en düşük ton satış fiyatlarına sahip olan baryum karbonat türüdür. Bu tür baryum karbonat hammaddesini genellikle tuğla, kiremit ve cam sektörü kullanmaktadır. Bu özelliklerdeki hammaddenin ton fiyatı ortalama olarak günümüzde 300 Amerikan doları (\$) ile 500 \$ arasındadır. Bir takım saflaştırma ve kontrollü çöktürme prosesleri ile üretilen ve minimum %99,5 kimyasal saflık değerine sahip olan, 1µm altı tane boyutlarına ve eş eksenli tane yapısına sahip olan baryum karbonat hammaddesi ise yüksek ton satış fiyatlarına sahiptir. Bu özelliklerdeki hammaddeyi elektronik sektörü kullanmakta ve ton satış fiyatları günümüzde ortalama 1500 \$ ile 2500\$ arasında değişmektedir (Anonim 2000).

3.4. Baryum Karbonat Üretim Yöntemleri

Baryum karbonat endüstriyel açıdan önemli bir hammaddedir. Endüstrinin birçok farklı dalında kullanılan bu hammaddenin etkin ve verimli şekilde üretimi oldukça önemlidir. Genel olarak endüstriyel baryum karbonat üretimi iki şekilde gerçekleştirilmektedir. Bu üretim metotları sırasıyla ‘Soda-Ash’ olarak adlandırılan soda külü metodu ve karbondioksit gazı (CO_{2(g)}) ile üretimdir.

Soda külü üretim metodunda baryum karbonat üretimi baryum sülfid ile sodyum karbonat sulu çözeltilerinin 60-70°C’de sıcaklıkta Reaksiyon 3.1’ e göre gerçekleşir (Patnaik 2003).

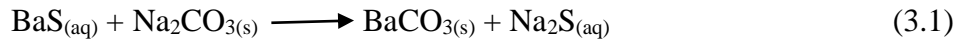
CO_{2(g)} üretim metodunda ise 40-90°C'deki baryum sülfid çözeltisi içinden karbon dioksit gazı geçirilir ve baryum karbonat üretimi Reaksiyon 3.2' deki gibi gerçekleşir (Masukume ve ark. 2013).

Bu metotların kendilerine has avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Gerçekleştirilen çalışmada benimsenen en önemli nokta yüksek verimle ve yüksek saflıkta baryum karbonat üretimidir. Bu iki üretim metodunda da barit cevheri indirgenerek baryum sülfid oluşturulur ve ardından baryum karbonat hammaddesinin üretimi gerçekleştirilir.

Yukarıda bahsi geçen üretim metotlarının her ikisinde de barit cevherinin indirgenmesi gerekmektedir. Bu metotlardan farklı olarak bir başka üretim metodu ise barit cevherinden direk baryum karbonat üretimidir. Bu üretim metodu Bölüm 3.4.3.'de anlatılacaktır.

3.4.1. Soda külü üretim yöntemi

Soda külü üretim metodu baryum karbonat üretimi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Baryum sülfid ile sodyum karbonat 60-70°C'de karıştırıldığında Reaksiyon 3.1.'de gösterildiği gibi bir reaksiyon gerçekleşir ve BaCO₃ oluşur.



Bu yöntemde, farklı karbonat kaynakları (Na₂CO₃(soda), K₂CO₃(gübre) ve (NH₄)₂CO₃) kullanılabilir (Patnaik 2003).

Yüksek saflıkta (min. %99) baryum karbonat elde edilirken barit mineralinde safsızlık olarak bulunan stronsiyumun uzaklaştırılması en büyük problemdir. Stronsiyum ile baryum çok benzer fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olmaları nedeniyle, bu iki metali birbirinden ayırmak oldukça güçtür. Ayırım genellikle basamaklı çöktürme yöntemi kullanılarak gerçekleştirilebilir.

Agemoto ve ark.'nın (2012) sahip oldukları A.B.D patentinde basamaklı çöktürme yöntemi ile perovskit yapılı BaTiO₃ üretimi için yüksek saflıkta baryum karbonat üretiminin gerçekleştirilebileceği vurgulanmaktadır. Bu çalışmada yüksek saflıkta baryum karbonat üretimi için ara basamak olarak Ba⁺² tuzları

çöktürülmüştür, ardından yeniden baryum karbonat üretimi ile yüksek saflıkta baryum karbonat tozları üretilmiştir.

Moss ve Spicuzza (1976) sahip oldukları A.B.D patentinde bu ara basamak tuzlarının çöktürülmesi için gerekli minimum asit derişimlerini belirlemiş ve Sr, Fe, Ca gibi safsızlıkların uzaklaştırmak için hem basamaklı çöktürme, hem de üretilen baryum karbonat tozlarını EDTA ile muamele etmişlerdir. Gerçekleştirilen işlemler sonucu minimum %99 kimyasal saflık değerine sahip baryum karbonat üretebilmişlerdir.

Greene (1937) gerçekleştirdiği bir çalışmada baryum nitrat tuzunun konsantre nitrik asit içerisindeki çözünürlüğünü saptanmıştır. Çizelge 3.1. ve 3.2. ile gösterilen tablo ve çözünürlük değerleri basamaklı çöktürme yöntemi ile saflaştırmada önemli veriler sunmaktadır. Çizelge 3.1.' de 24,88°C'deki baryum nitrat tuzlarının yüzde çökme değerleri, Çizelge 3.2.' de 0°C'de baryum nitrat tuzlarının yüzde çökme değerleri sunulmaktadır. Baryum nitrat tuzu suda çözünebilen bir tuzdur. Çözünürlük kuralları gereği bir çözeltinin sıcaklığı azaltılır ise buna bağlı olarak bu çözelti içerisindeki çözünen maddenin çözünürlüğü de azalmaktadır. Greene'nin iki farklı sıcaklıkta yüzde çökme değerlerini hesaplaması bu nedenledir. Çizelge 3.2. ve Çizelge 3.3. incelendiğinde sıcaklık farkının, yüzde çökme üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı gözlenmektedir.

Baryum ve stronsiyumu kalsiyumdan ayırmak için birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalardan ilki Willard ve Goodspeed adlı araştırmacılar tarafından yapılmıştır. Araştırmacılar baryum ve stronsiyumu %100 nitrik asit asit içerisinde nitrat tuzları olarak çöktürerek, saflaştırmayı başarmışlardır. Ardından birçok araştırmacı kütlece farklı yüzdelerde nitrik asit içerisinde bu ayrımı gerçekleştirmeyi denemiştir.

Çizelge 3.2. Ba(NO₃)₂ tuzunun 24.88°C’de nitrik asit içerisindeki çözünürlüğü (Greene 1937).

%HNO₃	Ba(NO₃)₂ mg/L	% Ba(NO₃)₂
0,00	99,400	9,23
20,65	5,500	0,495
32,71	2,380	0,199
47,60	0,624	0,0484
56,60	0,197	0,0147
56,98	0,187	0,0139
59,06	0,136	0,0100
61,67	0,0872	0,00626
62,77	0,0728	0,00532
64,36	0,0515	0,00372
66,05	0,0335	0,00241
67,12	0,0317	0,00228
67,80	0,031	0,00223
71,15	0,0141	0,00100
71,45	0,0122	0,000865
75,14	0,00578	0,000404
78,29	0,00278	0,000199
78,51	0,000376	0,000197
88,57	-	0,0000257
91,69	-	0,0000072

Çizelge 3.3. Ba(NO₃)₂ tuzunun 0°C’de nitrik asit içerisindeki çözünürlüğü (Greene 1937).

%HNO₃	Ba(NO₃)₂ mg/L	% Ba(NO₃)₂
56,42	0,132	0,00982
63,21	0,0308	0,00224
67,88	0,0165	0,00118
72,82	0,0575	0,000406

Baryum metal tuzlarının farklı çözücü ortamlarında, çözünme özellikleri Çizelge 3.4.’de sunulmuştur (Sunderma ve Townley 1960). Bu bilgiler baryum

karbonat tozunun saflaştırılmasında farklı çözücü ortamlarının kullanılabilmesi ve saflaştırmanın etkin bir şekilde gerçekleştirilebilmesi açısından önemlidir.

Çizelge 3.4. Ba metal tuzlarının farklı çözücü ortamlarındaki çözünürlükleri (Sunderma ve Townley 1960).

Tuz	Su içerisindeki çözünürlüğü	Farklı çözücü ortamında çözünürlüğü
BaCO ₃ SrCO ₃	Çözünürlük yok Çözünürlük yok	Derişik asit ve NH ₄ Cl Derişik asit
BaF ₂ SrF ₂	Yavaş çözünür Çözünür	Derişik asit ve NH ₄ Cl Sıcak HCl
BaCl ₂ .2H ₂ O	Çözünür	Derişik HCl içerisinde çözünürlük yok
Ba(NO ₃) ₂ Sr(NO ₃) ₂	Çözünür Çözünür	Sıcak amil alkol ve %60-80 HNO ₃ içerisinde çözünürlükleri yok
BaC ₂ O ₄ SrC ₂ O ₄ .H ₂ O	Çözünürlük yok Çözünürlük yok	Derişik asit ve NH ₄ Cl HCl ve HNO ₃
BaSO ₄ SrSO ₄	Çözünürlük yok Çözünürlük yok	H ₂ SO ₄ içerisinde az çözünür Asit içerisinde az çözünür

Basamaklı çöktürme yöntemiyle baryum karbonat üretiminde ara basamaklarda kullanılacak olan asit derişimleri kritik bir faktördür. Asit derişimine bağılı olarak baryum, stronsiyum ve kalsiyum tuzlarının çökme davranışı Çizelge 3.5. 'de sunulmuştur (Sunderma ve Townley 1960).

Stronsiyum ve kalsiyum gibi safsızlıkları içeren bir baryum karbonat tuzu Çizelge 3.5.'den yararlanarak saflaştırılabilir. Bu çizelgede açıkça görülmektedir ki, saflaştırma (çöktürme) ajanı olarak nitrik asit kullanıldığı zaman hem baryum hem de stronsiyumun nitrat tuzları şeklinde çökme yüzdeleri oldukça yüksektir. %60-%70 civarında nitrik asit kullanılarak sadece kalsiyumun uzaklaştırılabileceği

anlaşılmaktadır. Aynı çizelgede görülüyor ki saflaştırma (çöktürme) ajanı olarak hidroklorik asit kullanıldığı zaman hem stronsiyum hem de kalsiyum uzaklaştırılabilmektedir. Derişik hidroklorik asit (HCl) kullanıldığı zaman baryumun klorür tuzu şeklinde çökelme yüzdesi %82’lerde, stronsiyumun %2,8 ve kalsiyumun %0,6 değerlerindedir. Bu değerler de göstermektedir ki, baryum karbonatın basamaklı çöktürülerek saflaştırılması yönteminde saflaştırma (çöktürme) ajanı olarak hidroklorik asit kullanılması önemli bir avantaj sağlayacaktır.

Çizelge 3.5. Baryum, stronsiyum ve kalsiyum tuzlarının belirli miktardaki asit çözeltileri içerisinde yüzdede çökelme miktarları (Sunderma ve Townley 1960).

Çöktürme ortamı	Ortam koşulları	%Ba	%Sr	%Ca
Nitrik asit	%80	100±5,3	100±1,7	27±2,2
Nitrik asit	%70	100±3,6	98±1,4	2.4±0,3
Nitrik asit	%60	86±3,3	81±4,2	2.6±0,05
Hidroklorik asit	3ml su	82±1,1	2.8±0,9	0.6±0,4
Hidroklorik asit	1.5ml su	92±2,2	11±0,7	0.8±0,8
Hidroklorik asit	Kuru HCl	99±0,4	7.3±1,6	1.0±0,1
Hidroklorik asit	Eter-kuru HCl	93±2,4	6.0±3	1.5±0,1

Çizelge 3.6’ da baryum, stronsiyum ve kalsiyumun en iyi ayırımının derişik HCl içerisinde gerçekleştirilebileceği görülmektedir. %80 ve %60’lık HNO₃ çözeltilerinde baryum ve stronsiyum arasında ayırım sağlıklı biçimde sağlanamazken, HCl asit çözeltisi ile bu ayırım sağlanabildiği açıkça görülmektedir.

Çizelge 3.6. Bir çok toprak alkali metalin belirli miktardaki asit çözeltileri içerisinde yüzdede çökelme miktarları (Sunderma ve Townley 1960).

Metal(%)	Kromat pH=4	%80'lik HNO₃ çözeltisi	%60'lık HNO₃ çözeltisi	Der. HCl
Baryum	70	100	86	82
Stronsiyum	1,6	100	81	2,8
Kalsiyum	0,8	51	2,6	0,6
Kobalt	1,1	3	3,5	1
Gümüş	89	1.9	1,5	0,8

Townley ve ark. (1936) yılında yayınladıkları makalede BaCO₃ tuzunun 25°C saf sudaki çözünürlüğü 0.90×10^{-4} g/mol/1000g su, SrCO₃ tuzunun ise 25°C saf sudaki çözünürlüğünü 0.396×10^{-4} g/mol/1000g su olarak bulmuşlardır. Ayrıca bu tuzları farklı alkali klorür tuzlarının bulunduğu sulu sistemlere tabi tutarak, farklı çözünürlük değerleri elde etmişlerdir. Baryum karbonat üretiminde stronsiyumu uzaklaştırmanın bir farklı yolu da reçine kullanmaktır. Orlandini (1972) A.B.D patentinde bu yöntem ile ayırım gerçekleşmiştir. Dowex 50W adlı bir reçine kullanılan yayında 20:1 oranında Ba:Sr içeren çözeltilerde ayırım gerçekleştirilebilmiştir.

3.4.2. Karbondioksit (CO_{2(g)}) yöntemi

Bu metot soda külü metoduna göre daha az kullanılan bir metottur. Zahmetli bir metot olması nedeniyle endüstriyel açıdan soda külü metodu daha çok tercih edilmektedir. Metoda göre baryum karbonat üretimi 40-90°C'deki baryum sülfid çözeltisi üzerine karbon dioksit gazı gönderilerek gerçekleştirilir. Üretim Reaksiyon 3.2.'de gösterilmiştir (Patnaik 2003).



Bu yöntemle elde edilen baryum karbonat tozları, soda külü yöntemine göre daha saf olarak elde edilebilmektedir. Conaway (1969) bu yöntem ile baryum karbonat tozlarının üretimini gerçekleştirmiştir. Bu patentte vurgulanan iki önemli husus bulunmaktadır. Bunlardan ilki; üretilen baryum karbonat tozlarının diğer yöntem ile üretilen tozlara göre daha küçük tane boyut, yüksek reaktivite ve yüksek akıcılık özelliklerine sahip olmasıdır. İkincisi ise reaksiyon sonucu oluşan yan ürünlerin (örneğin Na_2S gibi), soda külü yöntemi ile oluşumu artarken, $\text{CO}_2(\text{g})$ gazı ile üretimde bu yan ürünler oluşmamaktadır. Bu bilgi endüstri açısından önemlidir. Üretim sonrasında ortaya çıkan yan ürünlerin depolanması, bertaraf edilmesi ve/veya satılabilir bir ürün haline getirilmesi endüstriyel açıdan ele alınması gereken bir sorun haline dönüşmektedir.

Masukume ve ark. (2013) yapmış oldukları çalışmada karbondioksit gazı ile baryum karbonat üretimi sırasında pH değişimini gözlemlemişlerdir. Çözelti ilk olarak aşırı bazik (pH 12-13) iken, çözelti içerisinde karbondioksit gazı verilmesiyle baryum karbonat oluşmakta ve pH yükselerek nötral hale dönüşmektedir (pH 7). Bu bilgi büyük üretim gerçekleştirilen sistemlerde oldukça önemlidir. Üretimin devam etmesi veya sonlanması pH kontrolü ile gerçekleşmektedir.

3.4.3. Baryum sülfattan doğrudan baryum karbonat sentezi

Bu yöntem endüstriyel açıdan çok kullanılmayan ve/veya patentlerde çok sık rastlanılmayan bir yöntemdir. Genellikle endüstride baryum karbonat üretimi gerçekleştirilirken barit cevherinin indirgenmesi ile başlanır. Bu basamakta barit cevherini indirgemek için yüksek ve uzun süreli ısı işlemler uygulamak gerekmektedir. Barit cevherinden doğrudan baryum karbonat sentezi için gerekli ısı işlem, bariti indirgemek için gerekli ısı işleme göre çok daha düşük ve kısa sürelidir.

Doğrudan üretim yönteminde genellikle kullanılan ısı işlem; $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ile 840°C 'e çıkarılır. Bu sıcaklık değerinde yarım saat beklendikten sonra, $3^\circ\text{C}/\text{dk}$ ile 700°C 'e ardından bu sıcaklıkta hiç beklemeyip $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ile oda sıcaklığına düşme

şeklindedir (Booth ve Pollard 1983). Bu sıcaklık işlemi göz önüne alındığında, gerek çıkılan en yüksek sıcaklık değeri gerekse bu sıcaklıkta bekleme süresinin kısa olması nedeniyle, doğrudan dönüşüm yöntemi avantajlı bir yöntem gibi görünmektedir. Doğrudan dönüşüm yöntemi ile elde edilen baryum karbonat tozları, soda külü yöntemine göre elde edilen baryum karbonat tozlarına göre daha yüksek safsızlık içermektedir. Bu yöntemin en büyük dezavantajıdır.

Booth ve Pollard (1983) yaptıkları çalışmada barit cevherinden direk olarak baryum karbonat sentezi gerçekleştirmişlerdir. Baryum karbonat üretimini 840°C sıcaklıkta (bu değer indirgenme sıcaklığına göre düşük bir sıcaklık değeridir) %93 kimyasal saflıkta gerçekleştirmişlerdir.

3.5. Baryum Karbonat Çöktürülmesi ve Kristallerinin Büyüme Kinetikleri

Bir katının belirli bir çözelti içerisinde çökebilmesi için, çöktürülecek katı maddenin derişim değerinin çözünürlük limitini aşması gerekmektedir. Katı miktarı çözünürlük limitini aştığı an çözelti aşırı doymun hale gelir ve katı madde çözelti içerisinde çökmeye başlar.

Bu çökme işlemi dört basamakta gerçekleşir. Bu basamaklar;

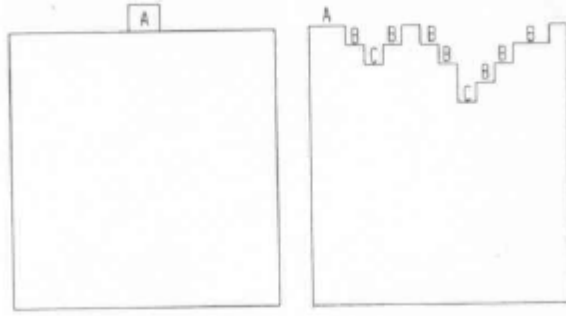
- Çekirdek oluşumu,
- Kristal büyümesi,
- Aglomerasyon ve/veya agregasyon,
- Sona erme olarak sınıflandırılabilir.

Çökme işleminde bu basamakların her biri sırasıyla gerçekleşir. Çöktürülen katı malzemenin doğasına ve çöktürme ortamına göre, çöktürme işlemi boyunca bu kinetiklerden bazıları daha baskın bazıları ise daha az etkili olurlar (Dirken ve Ring 1991; Marchisio ve ark. 2002).

Çökme işleminin ilk başlayan süreci çekirdek oluşum basamağıdır. Çekirdek oluşumu bir çözeltinin aşırı doymunluk noktasını aştığı an termodinamik olarak kararlı ilk katı partiküllerinin oluşumudur. Çekirdek oluşumu iki ana şekilde gerçekleşebilir. Bunlardan ilk homojen çekirdek oluşumu iken, ikincisi ise heterojen çekirdek oluşumudur. Homojen çekirdek oluşumu, çözelti derişiminin aşırı doymunluk noktasını aştığı an iki veya daha fazla iyonun birleşmesi sonucu

oluşan çekirdek türüdür. Bu çekirdek oluşumu türünde ortamda önceden katı bir partikül (çekirdek) bulunmamakta ve bu katı partikül yüzeylerinde herhangi bir çökme işlemi gerçekleşmemektedir. Heterojen çekirdek oluşumunda ise, yüzey enerjisini düşürmek için ortamda bulunan bir katı partikül üzerinde çökme sonucu oluşan çekirdek türüdür. Çöktürme işleminde kinetik olarak homojen çekirdek oluşumu çok zordur. Genellikle çekirdek oluşum basamağı heterojen çekirdek oluşumu şeklindedir (Salvatori ve ark. 2002; Dirksen ve Ring 1991).

Çöktürme işleminin ikinci basamağı kristal büyümesidir. Kristal büyümesine birçok farklı etmen etki etmektedir. Bunlar oluşan kristallerin fiziksel yüzey özellikleri, çözelti derişimi, ikincil etkileşimler, kristallendirme zamanı ve çözelti karışım hızı (Chen ve ark. 1996). İlk oluşan kristallerin yüzey fiziksel özellikleri oldukça önemlidir. Eğer kristal yüzeyi pürüzlü ise, partikül pürüzlü yüzeye daha yüksek bağlanma enerjisi ile bağlanır ve oluşan kristallerin büyüklüğü artar. Şekil 3.2' de görüldüğü gibi pürüzlü yüzeye A partikülü B ve C yüzeylerinden oldukça etkin şekilde tutunabilir. Pürüzsüz yüzeye ise A partikülü yalnızca bir yüzeyden tutunabilir. Bu etki oluşan kristallerin büyüklüğünü oldukça önemli ölçüde etkilemektedir.

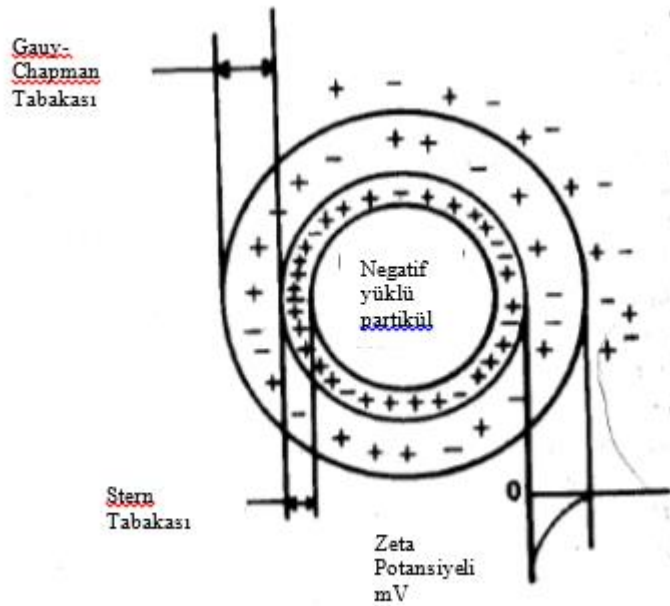


Şekil 3.2. Pürüzlü ve pürüzsüz yüzeylerin kristal büyümesine etkisi (Dirksen ve Ring 1991).

İyon derişimi kristal büyümesinde önemli bir etkidir. Gerçekleştirilen çöktürme işleminde kullanılan çöktürme ajanlarının miktarına ve çözelti hacmine bağlı olarak kristal büyümesi için kritik bir iyon derişimi değeri bulunmaktadır. Kritik iyon derişiminin altında gerçekleştirilen çöktürme işlemlerinde çözeltide bulunan iyonlar ortamda var olan kristallerin üzerine yeni kristaller oluşmadan önce kimyasal olarak soğurulurlar. Bu da belirli ölçüde dezavantaj yaratmaktadır. Kritik

iyon derişiminin üzerinde gerçekleştirilen oktürme işlemlerinde ortamda bulunan iyonlar, partiküller üzerine adsorbe olurlar. Bu adsorpsiyon sonrası elektriksel çift tabaka değeri azalır ve kristal büyümesi yavaşlar. oktürme işlemi sırasında karışım hızı yukarıda bahsedilen etkilerin giderilmesi açısından önemlidir (Chen ve ark. 1996).

Partiküller özelti ortamı içerisinde itme ve çekme kuvvetlerine maruz kalırlar. Çekme kuvvetleri Van Der Walls etkileşimleri ile oluşurken, itme kuvvetleri partiküllerin etrafını saran elektriksel çift tabakalar sayesinde oluşmaktadır (Marchisio ve ark. 2002). Partiküller bir çözelti içerisinde iken, partikül yüzeyleri kısmen yüklenir. Bu yüklenmelerin ana mantığı zıt kutupların etkileşimi şeklindedir. Partikül yüzeyinin sahip olduğu elektriksel yük, çözelti ortamında bulunan zıt yüklü iyonlar ile dengelenmektedir. Bu iki zıt yüklü yüzeyler birbirlerine oldukça kuvvetli bağlanırlar. Bu bağlanmalarda Van Der Walls ve elektrostatik etkileşimler önemli rol oynamaktadır. İki zıt yüklü kutupların birbiri ile etkileşimi sonucu Stern tabakası denilen tabaka oluşmaktadır. Şekil 3.3.' de negatif yüklü bir partikülün çözelti içerisinde yüzey etkileşimleri gösterilmiştir. Negatif yüklü partiküller çözelti ortamında bulunan pozitif yüklü partiküller ile etkileşerek Stern tabakasını oluşturmaktadır.



Şekil 3.3. Negatif yüklü bir parçacığın çözelti içerisinde ki davranışı (Smook ve Gary 1992).

Stern tabakasından sonra elektrostatik etkileşimler sayesinde Gauy-Chapman olarak adlandırılan bir tabaka meydana gelmektedir. Bu tabaka Stern tabakasına göre daha geniştir. Bu tabakada elektrostatik etkileşimler azaldığı için, tabaka içerisinde Stern tabakası gibi yalnızca pozitif partiküller bulunmaz. Gauy-Chapman tabakasından pozitif ve negatif partiküller bir arada bulunurlar. Bu iki tabaka yüzeylerinin sahip oldukları elektriksel potansiyellerin farkı elektriksel çift tabaka (Zeta potansiyel) olarak adlandırılır (Scott 1996). Yukarıda bahsedildiği üzere partikül etrafında oluşan elektriksel çift tabaka kristal büyüme hızını etkilemektedir.

Çöktürme işleminde aglomerasyon basamağı, son oluşan ürünün tane boyutunu doğrudan etkilemektedir. Çözelti ortamında bulunan partiküller çökerek Van Der Waals kuvvetleri ile birbirleri ile tutunur ve sertleşirler. Bu sertleşme sonrası bazı kristal bağlar oluşarak kristal büyümesi gerçekleşebilmektedir. Etkin karıştırma prosesleri ile bağ oluşumu gerçekleşmeden bu agregalar kırılabilir ve küçük tane boyutlarına sahip kristaller oluşturulabilir (Nore 1993).

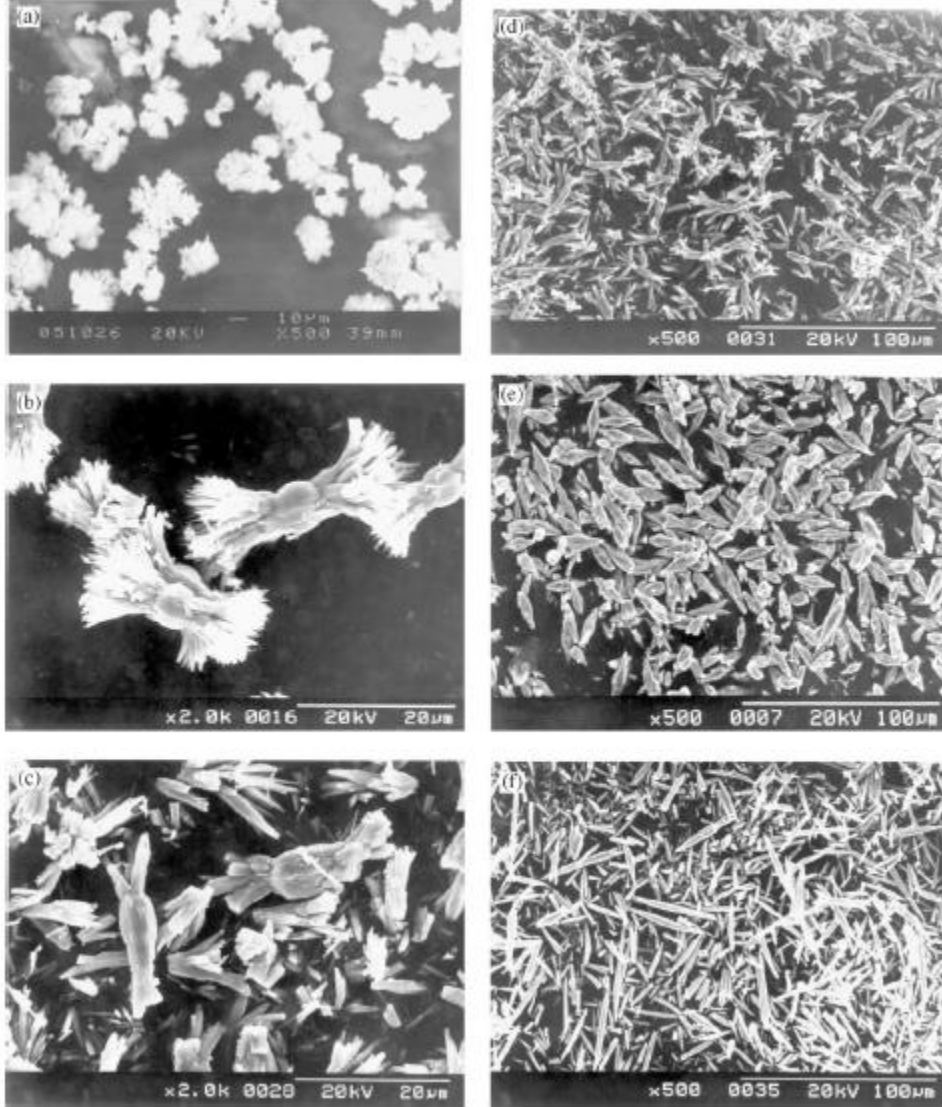
Chen ve ark. (2001) yapmış oldukları çalışmada baryum karbonat çöktürme işleminde pH etkisini ve değişen ortam pH değeri ile oluşan baryum karbonat tanelerinin yapılarının nasıl değiştiğini belirlemişlerdir. Eşitlik 3.3.' de çalıştıkları ortam şartlarına göre baryum karbonat çöktürme anında ortamdaki karbonat anyonu derişimini hesaplamışlardır.

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{sp}}{[\text{Ba}^{2+}]} = \frac{10^{-8.3}}{10^{-3.3}} = 10^{-5}. \quad (3.3)$$

Ardından ortamda bulunan karbonat anyonunun çözücü ortamında karbonik asit oluşturacağını varsayarak ortam pH değerini belirlemişlerdir. (Bkz Eşitlik 3.4).

$$\begin{aligned} [\text{CO}_3^{2-}] &= 10^{-10.3} [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}^+] \\ &= 10^{-10.3} \text{TCO} / [\text{H}^+] \\ &= 10^{-13.6} / [\text{H}^+]. \\ 10^{-5} &= 10^{-13.6} / [\text{H}^+]. \end{aligned} \quad (3.4)$$

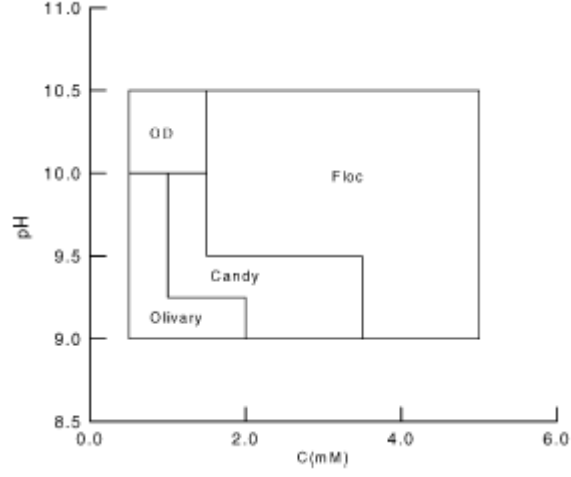
Hesaplamalar sonucunda baryum karbonat çöktürme işleminde kritik pH değerini 8.6 olarak hesaplamışlardır. Ayrıca farklı pH değerlerinde Şekil 3.4.' de görüldüğü üzere farklı tane yapısına sahip baryum karbonat tozları üretmişlerdir (Chen ve ark. 2001).



Şekil 3.4. Farklı pH değerlerinde çöktürülen baryum karbonat tozlarının tane yapıları (a) yumak yapıda kristaller, (b) şeker yapılı (candy-like) kristaller, (c) dendritik kristaller, (d) dendritik kristaller, (e) oliver kristaller, (f) iğne yapılı kristaller (Chen ve ark. 2001).

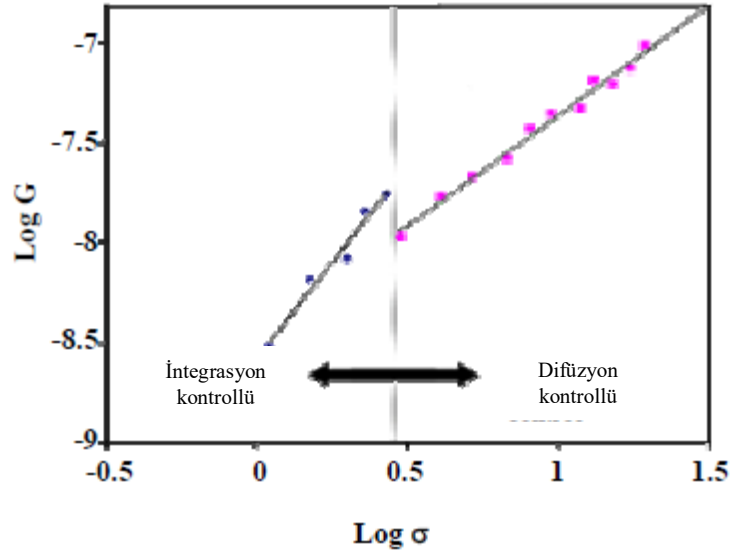
Çöktürme ortamı, pH ve çöktürme ajanı derişim değişimine bağlı çöktürme sonucu oluşan baryum karbonat tane yapısı değişimini özetlemişlerdir (Bkz. Şekil 3.5). Artan çöktürme ajanı derişimi ve pH değeri ile yumak yapılı

kristallerinin oluşumu artmaktadır. Üretilmek istenen baryum karbonat tanelerinin yapısı yumak yapılı, eş eksenli tane yapısıdır. Bu sebeple bu pH değerlerinde üretim yapılacaktır.



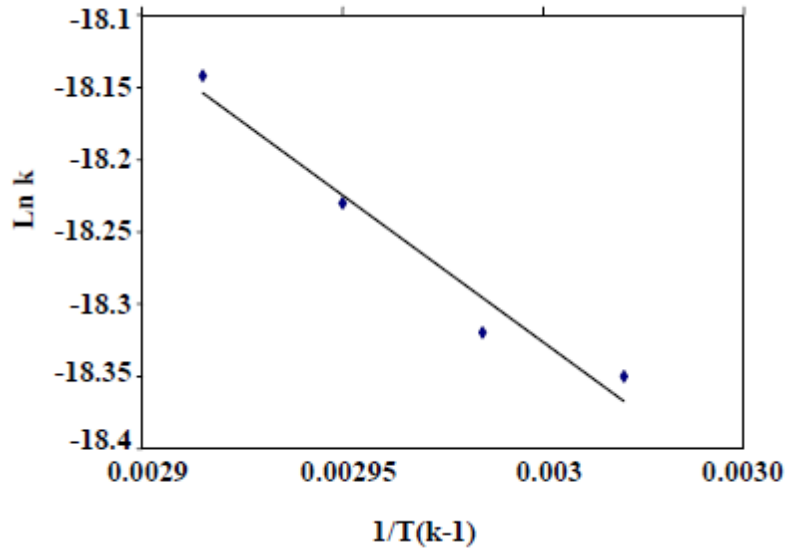
Şekil 3.5. Baryum karbonat kristal yapısını değişimi (Chen ve ark. 2001).

Khorsand ve ark. (2010)'nın yapmış oldukları çalışmada baryum karbonat çöktürme işleminde çözelti doygunluk derecesine bağlı olarak kristal büyüme hızı belirlenmiştir. Belirli oranlarda doygunluk derecesine sahip çözelti ortamında gerçekleştirilen baryum karbonat çöktürme işleminin kristal büyümesinin difüzyon ve integrasyon kontrollü olarak gerçekleştiği ortaya çıkartılmıştır (Bkz. Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Baryum karbonat çöktürme işleminde çözelti doygunluk derecesine bağlı olarak kristal büyüme hızı (Khorsand ve ark. 2010).

Aynı çalışmada, Şekil 3.7.' de görüldüğü üzere çözelti sıcaklığının kristallenme hızı üzerindeki etkisi de araştırılmıştır. Yüksek sıcaklık değerlerinde kristallenme hızının olumlu etkilendiğini vurgulanmıştır (Bkz Şekil 3.7.) (Khorsand ve ark. 2012).



Şekil 3.7. Çözelti sıcaklığının kristallenme hızına etkisi (Khorsand ve ark. 2010).

4. BARYUM TİTANAT

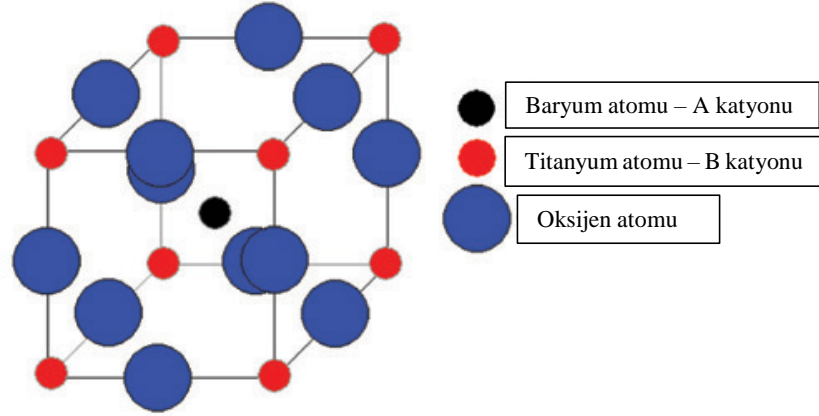
Gerçekleştirilen tez çalışmasının amacı, Türk baritinden yüksek saflıkta elektronik sektörünün kullanımına uygun baryum karbonat üretimidir. Üretilecek olan baryum karbonat hammaddesinin elektronik sektöründe özellikle kurşunsuz piezo seramiklerden olan baryum titanat üretiminde etkin şekilde kullanılması hedeflendiği için, proje sonunda üretilen baryum karbonat hammaddesi ile baryum titanat seramik tozları üretilecektir. Böylece üretilen baryum karbonat tozlarının sanayii de kullanılabilirliği nihai son ürün bazında test edilecektir.

Bu nedenle aşağıda baryum titanat malzemesinin özellikleri ve üretim metotları çok kısa anlatılmıştır.

4.1. Baryum Titanat Malzemesinin Fiziksel Özellikleri

BaTiO₃ kimyasal ve fiziksel olarak oldukça kararlı, Curie sıcaklığına kadar ferroelektrik özellik sergileyen, yüksek dielektrik sabiti ve düşük dielektrik kayıp özelliklerine sahip ve perovskit yapılı en önemli ferroelektrik seramiklerinden birisidir.

Perovskit yapı, ABO₃ tipi kimyasal formüle sahip birçok metal oksit bileşiminin bulunduğu yapı biçimidir. Baryum titanat bu kristal yapısına sahiptir. Kristal yapının genel özelliği, köşelerde daha geniş A katyonlarının bulunduğu, daha küçük olan B katyonunun ise küpün ortasında yer aldığı ve anyonun(O²⁻) yüzey merkezlerinde yer alması sonucu oluşan basit kübik bir yapıdır (Bkz. Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Baryum titanatın Perovskit yapısı (Anonim (2015-a)).

Çizelge 4.1’de baryum titanat malzemesinin bazı önemli fiziksel özellikleri yer almaktadır. $BaTiO_3$ yapısının bant enerji boşluğu 3.2 eV, Mohs sertliği 5 iken Curie sıcaklığı ise $120^\circ C$ ’ dir.

Çizelge 4.1. Baryum titanatın fiziksel özellikleri (Vijatovic ve ark. 2008).

Kristal Yapı	Perovskit (T = 300 K)
Uzay Grubu	P_{4mm}
Latis sabitleri (T = 300 K)	a: 0,399 nm c: 0,404 nm
Yoğunluk	6,02/cm ³
Ergime noktası	1650 °C
Görünümü	Beyaz
Bant enerji boşluğu	3,2 eV
Sertlik (Mohs’a göre)	5
Curie Sıcaklığı (T _c)	120 °C

4.2. Baryum Titanat Malzemesinin Üretim Metotları

Baryum titanat katı hal reaksiyonu, sol-jel metodu, hidrotermal metot, beraber çöktürme metodu, okzalit metodu, mekano kimyasal sentez gibi birçok metot ile üretilebilmektedir. Aşağıda bu üretim metotlarından katı hal üretim metodu ile, okzalit üretim metotları hakkında bilgiler verilecektir.

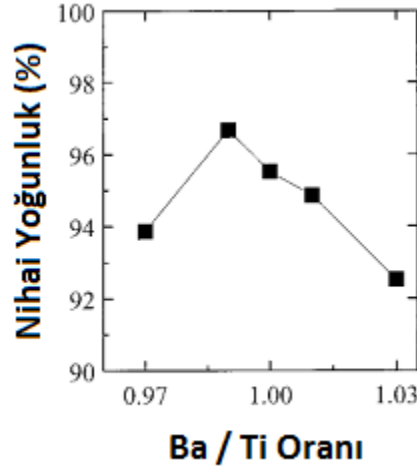
4.2.1. Baryum titanat malzemesinin katı hal üretim metodu ile üretilmesi

Katı hal reaksiyonu ile geleneksel olarak baryum titanat üretimi, $BaCO_3$ ve TiO_2 tozlarının bilyalı değirmende öğütme/karıştırma işlemleri yapılarak, elde edilen bu karışımın $800-1200\text{ }^\circ\text{C}$ gibi yüksek sıcaklıklara kalsine edilmesi sonucu üretilmektedir (Beauger (1983)).

Katı hal reaksiyonu ile baryum titanat üretiminin birçok avantajı bulunmaktadır. Bu yöntemin ucuz olması, kolay olması ve çok miktarda ürün sentezlemeye elverişli olması katı hal reaksiyonu yöntemini diğer yöntemlere göre daha öne çıkarmaktadır. Buna karşın, katı hal reaksiyonu ile üretilen tozlarda sinterlenmiş seramik üründe elektriksel özellikleri kötü yönde etkileyen, yüksek aglomerasyon, büyük tane boyutu ($2-5\text{ }\mu\text{m}$), heterojen reaksiyon, öğütme/karıştırma sırasında bünyeye kirlilik gelmesi gibi dezavantajlar da mevcuttur (Zivkovic 1999).

$BaTiO_3$ toz üretiminde, üretilen tozun nihai özelliklerini etkileyen en önemli parametrelerden biri, Ba/Ti (Baryum/Titanyum) oranıdır. Ba/Ti oranı, $BaTiO_3$ 'ün sinterlenme özelliklerinde ve mikro yapı oluşumunda dolayısıyla da dielektrik özellikleri üzerinde çok önemli bir etkiye sahiptir.

Lee ve ark. (2001) yapmış oldukları bir çalışmada farklı Ba/Ti oranlarına sahip sinterlenmiş $BaTiO_3$ seramiklerinin nihai yoğunluklarını incelemişlerdir. Bu sonuçlara bakıldığı zaman en yüksek yoğunluk değeri Ba/Ti=0,99 olan numunelerde elde etmişlerdir. Şekil 4.2.'de değişen Ba/Ti oranları ile değişen yoğunluk değerleri gösterilmiştir.



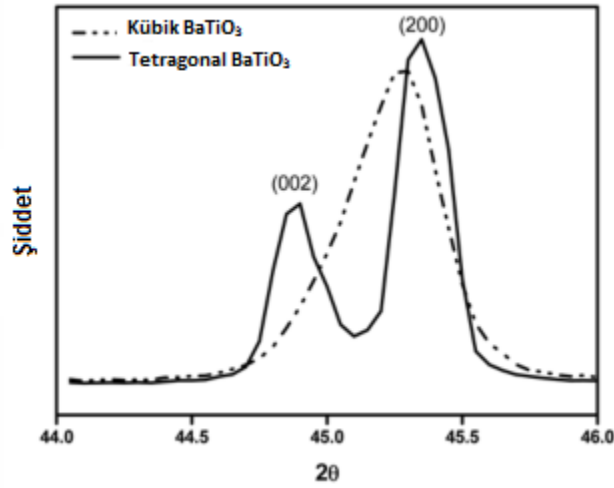
Şekil 4.2. Değişen Ba/Ti oranları ile değişen yoğunluk değerleri (Lee ve ark. (2001).

Ayrıca aynı çalışma da değişen Ba/Ti oranının, dielektrik sabitlerini de etkilediği belirtilmiştir. Ba/Ti oranın 1 olduğu durumlarda, baryum titanatın sahip olduğu dielektrik sabiti en yüksek değerine ulaşmaktadır (Lee ve ark. 2001).

Cheng ve ark. (2001) yaptıkları bir çalışmada,. Ba/Ti oranı 1'den uzaklaşınca Curie sıcaklığının azaldığını belirtmişlerdir. Literatür sonuçları ve projede elde edilen sonuçlar ışığında sentezlenen BaCO₃ tozlarıyla üretilecek olan baryum titanat matris tozunun Ba/Ti oranı 1 olacak şekilde üretimi gerçekleştirilecektir.

Endüstride kullanılan baryum titanat tozlarının yüksek dielektrik sabitine sahip, küresel şekilli, kimyasal olarak homojen ve aglomera olmamış olması istenmektedir. Baryum titanatın dielektrik sabitini etkileyen parametrelerden biride c/a oranıdır.

Baryum titanatın dielektrik sabitinin büyüklüğü c/a oranı ile doğru orantılıdır. Tetragonalite XRD paterninde (002) ve (200) piklerinin çatallanması (ayrışması) olarak da tanımlanabilir (Bkz. Şekil 4.3). Çok katmanlı seramik kapasitörler (MLCC) endüstrisinde yüksek kapasitans değerine sahip X5R ve X7R uygulamalarında kullanılmak üzere, tetragonalitesi (c/a =) 1.008'den büyük ve ortalama tane boyutu yaklaşık 200 nanometre olan tozlar tercih edilmektedir [Kwon 2007)]. Yüksek dielektrik sabiti elde etmek için yapının tetragonalite değerinin yüksek olması gerekmektedir (Tsurumu 2006).



Şekil 4.3. Kübik ve tetragonal fazdaki XRD paternleri (Kwon (2007)).

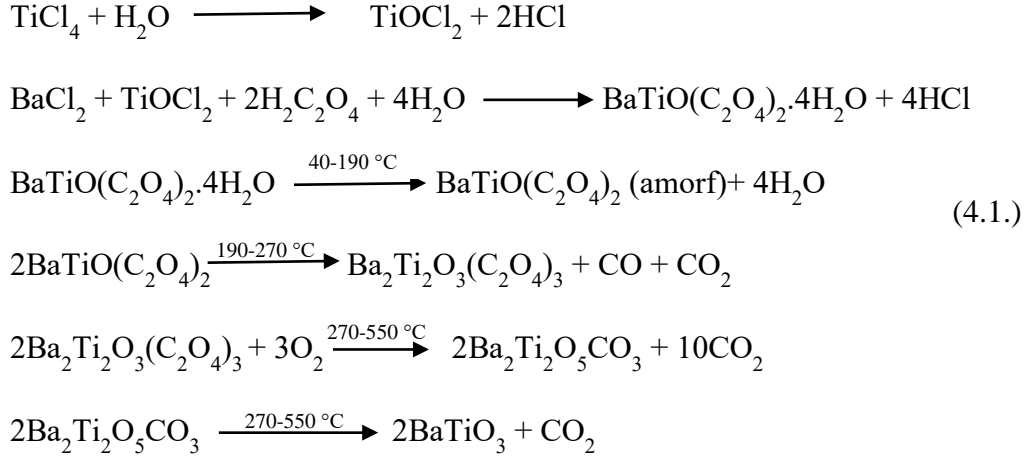
Katı hal reaksiyonlarında tetragonalite başlangıç tozlarının tane boyutuna, kullanılan TiO_2 'nin fazına, kalsinasyon sıcaklığına, rejimine ve Ba/Ti oranına bağlıdır. Ba/Ti oranı 1'den saptıkça, tetragonalite değeri düşmektedir (Ryu 2006; Chang 2012).

Katı hal reaksiyonu ile üretilen BaTiO_3 'ün nihai özellikleri (tetragonalite, dielektrik sabiti vs.) başlangıç hammaddelerinin (BaCO_3 ve TiO_2) tane boyutlarının ve morfolojileri ile değişmektedir. Taneler ne kadar ince ve tane boyutları dağılımları ne kadar dar ise, elde edilecek ürünün de tane boyutu düşük ve nihai özellikleri (tetragonalite, dielektrik sabiti vs.) o derece iyi olacaktır. Başlangıç hammaddelerinin tane boyutu düştükçe BaTiO_3 'ün oluşum sıcaklığının düşer ve düşük sıcaklıklarda daha yüksek tetragonalite değerleri elde edilebilir (Buscaglia 2008).

4.2.2. Baryum titanat malzemesinin okzalit metodu ile üretilmesi

Katı hal reaksiyonundan farklı olarak bu üretim yönteminde çöktürme işlemi kullanılmaktadır. Baryum katyonu ile titanyum katyonu içeren çözeltiler aynı anda oksalik asit içeren çözelti içerisinde birleştirilir. Birleştirme kabında baryum titanyum oksalat jeli oluşumu meydana gelir. Ardından oluşan bu jel yapısı 400°C ile 700°C arasında kalsine edilerek baryum titanat yapısı oluşturulmaktadır (Wada ve ark. 2003; Sharma ve Vink 2009).

Gerçekleştirilen üretimin mekanizması Reaksiyon 4.1.' de gösterilmektedir.



Elde edilen baryum kaynağı ile okzalit metodu kullanılarak baryum titanat üretimi gerçekleştirilecek ve karakterize edilecektir.

4.3. Amaç

Gerçekleştirilen tez çalışmasında;

- Barit cevherinin indirgenme parametrelerinin belirlenerek baryum sülfid üretilmesi,
- İndirgenen barit cevherinden elektronik sanayinin kullanımına uygun yüksek saflıkta (minimum %99,5 kimyasal saflık), 1µm altı tane boyutunda ve eş eksenli tane yapısına sahip baryum karbonat hammaddesinin üretimi ve karakterize edilmesi,
- Üretilen baryum karbonat hammaddesinin elektronik sanayi alanına hizmet edebilirliğini test etmek amacıyla sanayinin etkin şekilde kullandığı baryum titanat seramik tozlarının üretimi ve karakterize edilmesi amaçlanmıştır.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Kullanılan Cihazlar

Tez çalışmasında kullanılan kimyasal tozların tane boyut analizleri Malvern Mastersizer 2000 cihazı ile su ortamında gerçekleştirilmiştir. Barit, üretilen baryum karbonat ve baryum titanat hammaddelerinin faz analizleri x-ışınları difraktometresi (XRD; Rigaku, Rint 2200) ile yapılmış, MDI Jade programı ile desenlerin incelemesi gerçekleştirilmiştir. Faz incelemeleri 2°/dk çekim hızları ile gerçekleştirilmiştir.

Hammadde ve sentezlenen tozların kimyasal saflık analizleri x-ışınları floresans spektrometresi (XRF; Rigaku RZS Primus) ile yapılmıştır. Yüksek saflık derecesine sahip üretilen baryum karbonat malzemesinin kimyasal saflık analizi ise indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES; Pelkin Elmer Optima 5400) ile gerçekleştirilmiştir. ICP-OES analizleri kütlece %5' lik HNO₃ çözeltisi içerisinde baryum karbonat malzemesinin çözdürülmesi ile gerçekleştirilmiştir.

Hammadde ve sentezlenen malzemelerin morfolojik özellikleri ise taramalı elektron mikroskobu (SEM; EVO-50 VP) ile incelenmiştir.

5.2. Barit Cevherinin Karakterizasyonu ve Saflaştırılması

Bu çalışmada farklı iki firmadan barit cevheri tedarik edilmiş ve cevherlerin kimyasal saflık, tane boyut dağılımı, tane morfoloji ve kristalografik analizleri gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen analizler sonucunda en uygun olan cevher, yüksek saflıkta baryum karbonat üretimi çeşitli asit çözeltileri ile ön bir saflaştırma işlemine tabii tutulmuş ve yüksek saflıkta baryum karbonat üretimi için gerekli olan baryum sülfite indirgenmiştir.

5.3. Barit Cevherinin İndirgenmesi

Barit cevheri karbon kaynağı kullanılarak indirgenmiştir. Bu çalışmada suda çözünemeyen barit cevheri yani baryum sülfat (BaSO₄), karbon kaynağı ile

indirgenerek suda çözünebilen baryum sülfid (BaS) yapısına dönüştürülmüştür. Cevherin suda çözünebilen BaS haline dönüştürülmesi baryum kimyasalları üretebilmek için oldukça önemlidir. Bu deneysel çalışma basamağında ilk olarak kalsinasyon için en uygun şartlar belirlenmiştir. Anlatıldığı üzere kalsinasyon basamağının verimi karbon kaynağı türüne, miktarına, kalsinasyon süresine ve sıcaklığına bağlıdır. Bu nedenle bu etkileri belirlemek için çeşitli çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Karbon kaynağı miktarını belirlemek için, barit cevheri belirli stokiyometrik oranlarda (1 mol barit cevherine karşı sırasıyla 2 mol, 4,3 mol, 7 mol, 11,5 mol, 16 mol ve 20 mol) karbon kaynağı ile karıştırılarak 1150°C' de 3 saat kalsine edilmiştir. Kalsine edilen kül ve baryum sülfid karışımı cam beher içerisinde bulunan sıcak su (minimum 80°C) içerisine eklenmiştir. Kroze içerisinden çıkarılan katı karışım ile sıcak su üç saat boyunca karıştırılmış ve baryum sülfid yapısının su içerisinde çözünebilmesi sağlanmıştır. Suda çözünebilen baryum sülfid formuna dönüşen barit cevherinin içerisinde bulunan baryum katyonları su içerisinde çözünmekte, karbon kaynağından kalan kül ise çözeltinin dibine siyah renkli olarak çökmektedir. Elde edilen kül ve baryum sülfid çözeltisi karışımı 44 numara süzgeç kağıdı ile süzölmüş ve külden arındırılmıştır. Elde edilen baryum sülfid çözeltileri bir sonraki basamak olan baryum karbonat üretimi için saklanmıştır.

Kalsinasyon verimi hesaplaması üretilen baryum karbonat miktarı üzerinden yapılmıştır. Bu hesaplama; kalsine edilecek barit cevherinin miktarı bilinmektedir. Bu cevherin yüzde yüz verim ile indirgenmesi sonucu elde edilecek olan baryum sülfid miktarı Reaksiyon 2.1 ile hesaplanabilmektedir. Baryum sülfid çözeltisinden soda külü metoduyla (Bkz. Reaksiyon 3.1.) baryum karbonat üretilmektedir. Reaksiyon 3.1 kullanılarak daha önceden teorik olarak oluşması gereken baryum sülfid baz alınarak oluşması gereken baryum karbonat katısı miktarı hesaplanmaktadır. Ardından üretilen baryum karbonat miktarı ile teorik olarak oluşması gereken baryum karbonat miktarı karşılaştırılarak indirgeme verimi bulunabilmektedir. Diğer bir indirgeme verimi hesaplama metodu direk olarak oluşan baryum sülfid çözeltisinin yaş kimyasal metotlar ile analiz edilmesidir. Gerçekleştirilen çalışmalarda baryum sülfidin aşırı reaktif bir malzeme olması nedeniyle havadaki karbondioksit ile etkileşerek baryum

karbonat katısı oluşturması ihtimali nedeniyle titrimetrik yöntem ile verim hesaplanması tercih edilmemiştir.

Karbon kaynağı türünü belirlemek üzere grafit, kok kömürü, meşe kömürü ve metalürjik kömür kullanılmıştır. 1 mol barit cevherine karşı 2 mol oranında farklı karbon kaynakları karıştırılarak alümina krozeler içerisinde 1150°C’ de 3 saat boyunca kalsine edilmiştir. Kalsinasyon verimleri yukarıda anlatıldığı gibi hesaplanmıştır.

Kalsinasyon sıcaklığının belirlenmesi amacıyla, 1 mol barit cevheri ile 2 mol oranında karbon kaynağı kullanılmıştır. Bu alışmalar meşe kömürü, grafit ve metalürjik kömür için ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Elde edilen barit cevheri karbon kaynağı karışımları alümina kroze içerisinde 950°C, 1050°C ve 1150°C’ de 3 saat boyunca kalsine edilmiştir. Kalsinasyon verimleri yukarıda anlatıldığı gibi hesaplanmıştır.

Kalsinasyon süresinin belirlenmesi için 1 mol barit cevheri ile 2 mol oranında karbon kaynağı kullanılarak meşe kömürü, grafit ve metalürjik kömürleri ile barit cevheri karıştırılarak, karışımlar alümina kroze içerisinde 1150°C’ de sırasıyla 1 saat, 2 saat ve 3 saat boyunca kalsine edilmiştir. Kalsinasyon verimleri yukarıda anlatıldığı gibi hesaplanmıştır.

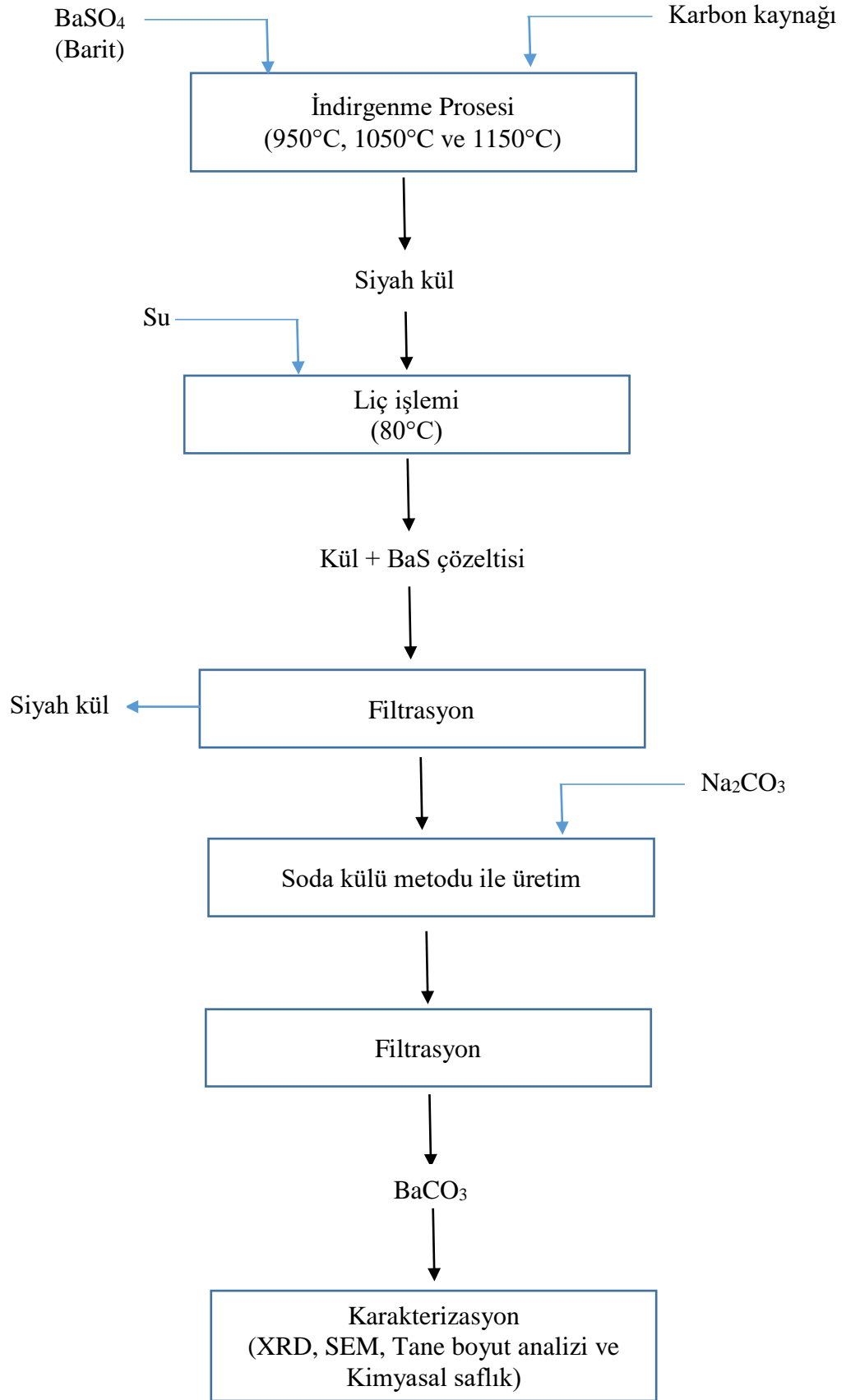
5.4. Baryum Karbonat retimi

Bu çalışmada 3 farklı metotla baryum karbonat malzemesi üretilmiştir. Soda külü, gaz metodu ve doğrudan üretim metotlarının her birinin kendine özgü avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Gerçekleştirilen bu çalışmayla elektronik seramik üretiminde kullanılabilecek en uygun baryum karbonat üretim metodu belirlenmiştir.

5.4.1. Soda külü metodu ile baryum karbonat retimi

Barit indirgeme basamağının sonunda elde edilen siyah kl karışımı cam beher içerisinde bulunan sıcak su (minimum 80°C) içerisine eklenir. Siyah kül ile sıcak su üç saat boyunca karıştırılır ve baryum sülfit yapısının su içerisinde çözünmesi sağlanır. Suda çözünebilen baryum sülfit su içerisinde çözünmekte, karbon kaynağından kalan kl ise çözeltinin dibine siyah renkli olarak çökmektedir. Elde

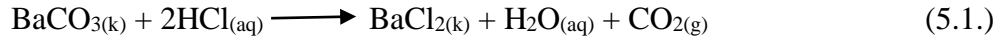
edilen kül ve baryum sülfid çözeltisi karışımı 44 numara süzgeç kağıdı ile süzülür ve külünden arındırılır. Ardından Reaksiyon 3.1 gereği karbonat kaynağı ile, süzüntü baryum sülfid çözeltisi karıştırılır ve suda çözünmeyen beyaz renkli baryum karbonat tuzları çöktürülür. Soda külü metodunda kullanılan karbonat kaynağı çözeltisinin derişimi 6M ile 8M arasındadır. Elde edilen süspansiyondan baryum karbonat katısını ayırmak için yeniden bir filtrasyon işlemi gerekmektedir.



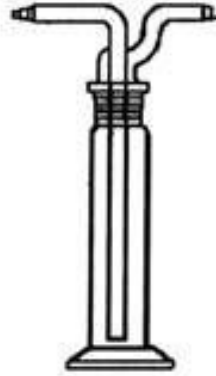
Şekil 5.1. Soda külü ile baryum karbonat üretimi akım şeması.

5.4.2. Karbondioksit metodu ile baryum karbonat üretimi

Barit indirgeme basamağının sonunda elde edilen siyah kül cam beher içerisinde bulunan sıcak su (minimum 80°C) içerisine eklenir. Siyah katı karışım ile sıcak su üç saat boyunca karıştırılır ve baryum sülfid yapısının su içerisinde çözünmesi sağlanır. Suda çözünebilir baryum sülfid su içerisinde çözünmekte, karbon kaynağından kalan kül ise çözeltinin dibine siyah renkli olarak çökmektedir. Elde edilen kül ve baryum sülfid çözeltisi karışımı 44 numara süzgeç kağıdı ile süzülür ve külden arındırılır. Elde edilen baryum sülfid çözeltisinden soda külü metodu kullanılarak baryum karbonat üretimi gerçekleştirilir. Ardından Reaksiyon 5.1.' de gösterildiği gibi hidroklorik asit ile çöktürülerek baryum klorür katısı elde edilir.



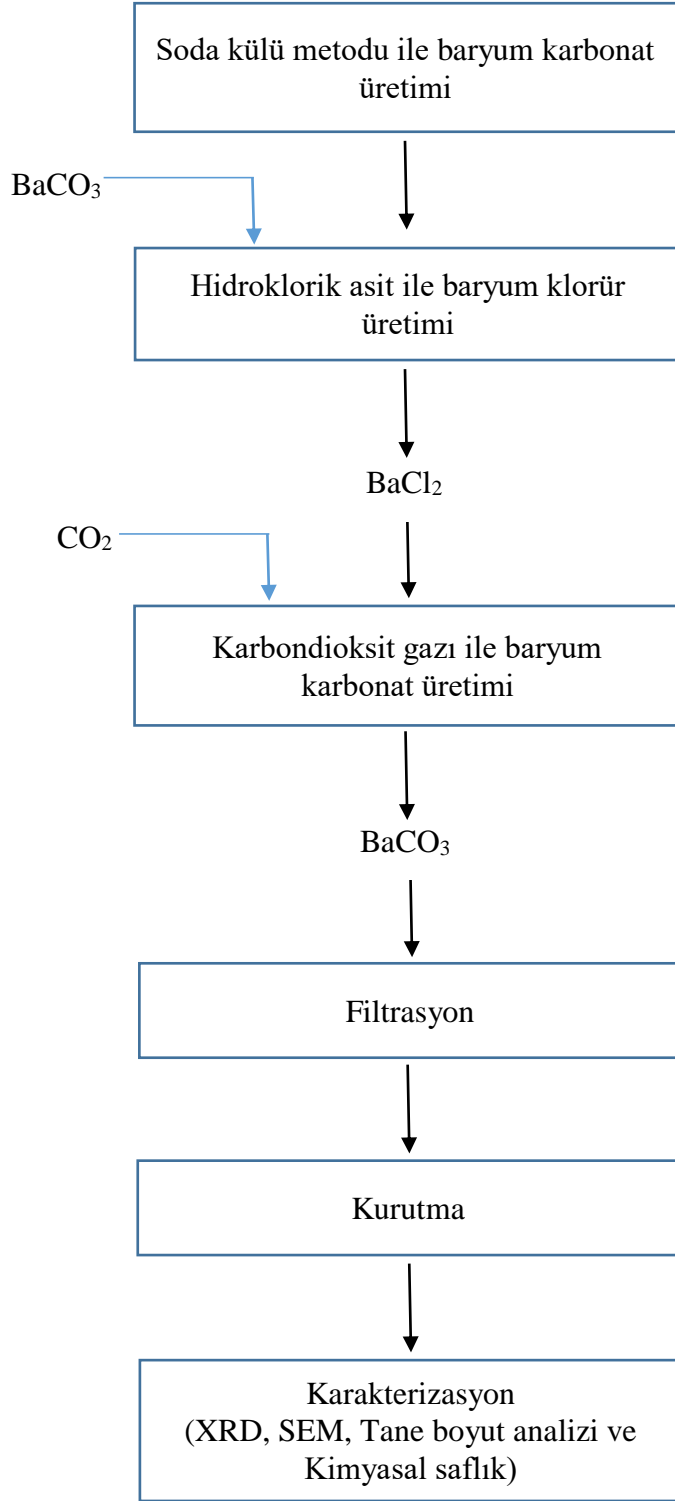
Elde edilen baryum klorür katısı suda iyi çözünebilir (35,8g/100ml (20°C)) bir baryum tuzudur. 6M derişime sahip baryum klorür çözeltisi hazırlanır ve içerisinde 1m³/sn akış hızında karbondioksit gazı geçirilir. Karbondioksit gazı çözeltisi içerisinde geçerken baryum karbonat kristalleri oluşmaya başlamaktadır. Burada dikkat edilmesi gereken önemli husus baryum karbonat üretimini gerçekleştirdiğiniz reaksiyon kabının dizaynidir. Reaksiyon kabı Şekil 5.2.' de gösterildiği gibi çözelti içerisine gönderilecek olan gazın en alttan verildiği ve basınç artışının gerçekleşmemesi için reaksiyon kabının tepesinde bir tahliye açıklığı olduğu kaplardır.



Şekil 5.2. Karbondioksit yöntemi ile baryum karbonat üretim metodunda kullanılan adsorpsiyon kabı

Bu kap dizaynının kullanılmasının amacı, çözelti içerisine gönderilen karbondioksit gazının alttan verilerek, gaz kap dışarısına çıkana kadar mümkün olduğu kadar çok çözelti içerisinde kalmasını sağlamaktır. Reaksiyon zamanı tanınarak yüksek verimlilikte baryum karbonat üretimi gerçekleştirilmek istenmektedir.

Karbondioksit gazının geçirileceği baryum sülfid çözeltisinin pH değeri, çöken baryum karbonatların tane morfolojisini direkt etkilemektedir. Bu nedenle istenilen tane morfolojisinde baryum karbonat üretimi için baryum sülfid başlangıç pH değeri 6 ile 8 arasına sabitlenmiştir. Şekil 5.3' de karbondioksit gazı yöntemi ile baryum karbonat üretim akım şeması verilmiştir.

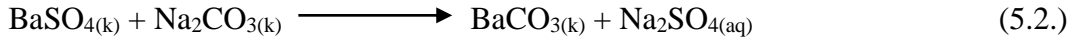


Şekil 5.3. Karbondiyoksit yöntemi ile baryum karbonat üretimi akım şeması.

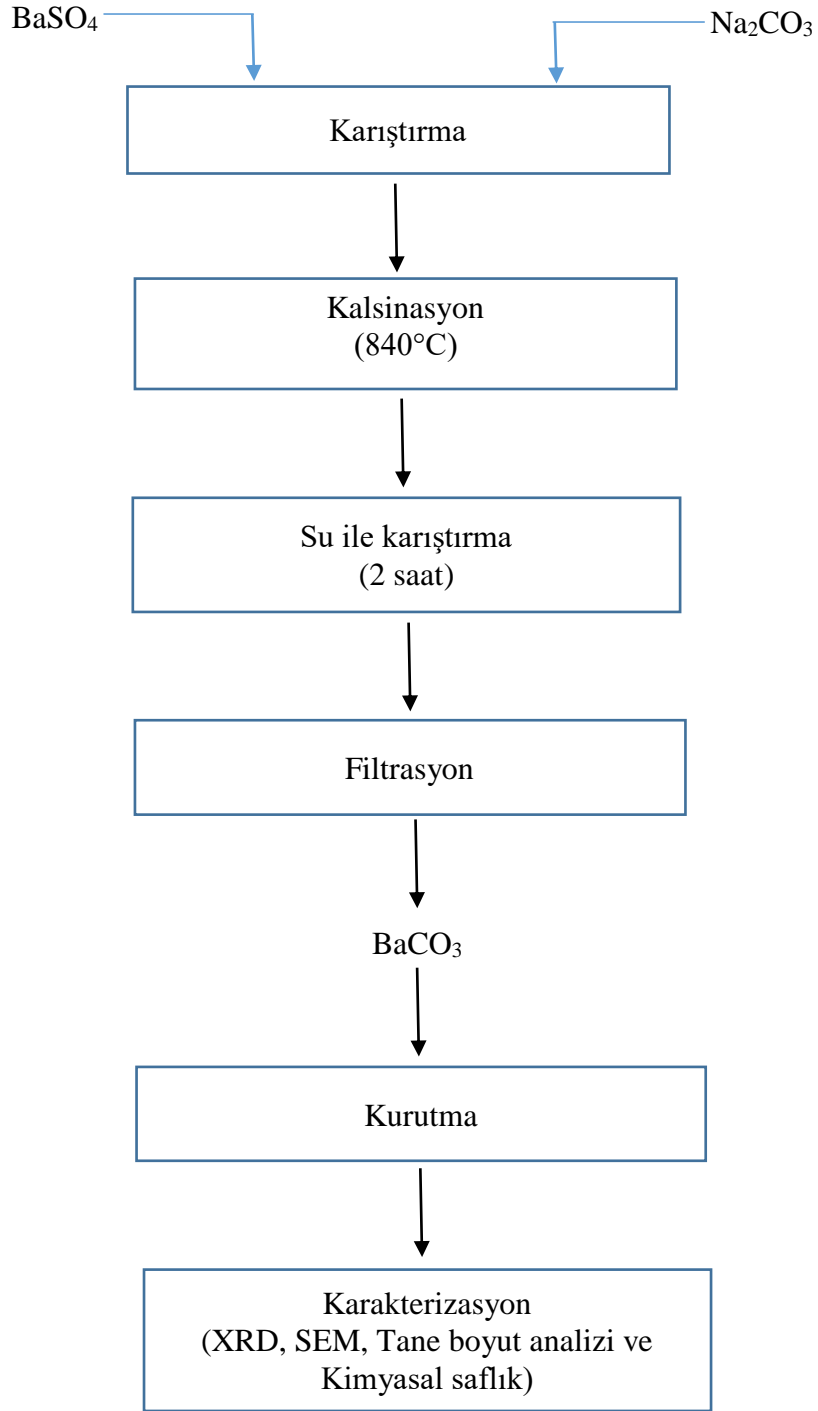
5.4.3. Baryum sülfattan doğrudan baryum karbonat üretimi

Barit cevheri bahsedildiği gibi baryum sülfat (BaSO_4) kimyasal yapısına sahiptir. Baryum kaynağı konumunda bulunan cevheri indirgmeden karbonat kaynağı ile ısıtılarak baryum karbonat üretimi mümkündür.

Barit cevheri ile karbonat kaynağı bir üç buçuk mol oranında karıştırılır ve alümina kroze içerisinde ısıtılarak uygulanır. Toz karışımı $5^\circ\text{C}/\text{dk}$ ile 840°C çıkarılır ve bu tepe noktasında yarım saat beklenir. Ardından $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ soğutma hızı ile karışım soğutulur. Soğuk katı karışımı sıcak su içerisinde (minimum 80°C) katılır ve karışım bir saat boyunca karıştırılır. Isıtılarak sonucu oluşan baryum karbonat katıları suyun dibine çökerken, reaksiyona girmeden arta kalan sodyum karbonat ise, suda çözünerek uzaklaştırılmış olur (Bkz. Şekil 5.2.).



Sulu süspansiyon içerisindeki baryum karbonat katısı filtrasyon işlemi ile ayrılır ve kurutulur (Bkz. Şekil 5.4).



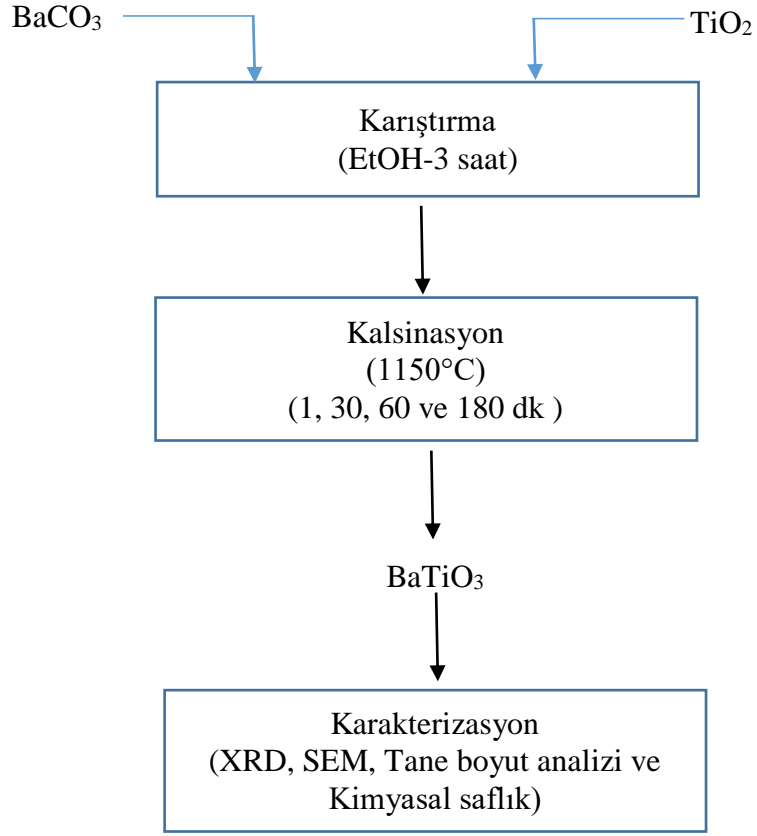
Şekil 5.4. Baryum sülfattan doğrudan baryum karbonat üretimi akım şeması.

5.5. Baritten Üretilen Baryum Karbonatın Baryum Titanat Üretiminde Kullanılabilirliğinin Belirlenmesi

Elektronik endüstrisi baryum karbonat hammaddesini büyük çoğunlukla baryum titanat üretimi için kullanmaktadır. Bu nedenle bu tez çalışmasında üretilen baryum karbonatların elektronik endüstrinin kullanımına uygun olup olmadığı, son ürün konumundaki (baryum karbonat nazarında) baryum titanat seramik tozları üretilerek test edilmiştir. Üretilen baryum titanatlar ile tüm dünyaya baryum titanat temin eden firmaların ürünleri kıyaslanmış ve çalışma kapsamında üretilen baryum karbonat hammaddesinin elektronik endüstrisi için uygun olup olmadığı belirlenmiştir.

5.5.1. Katı hal metodu ile baryum titanat üretimi

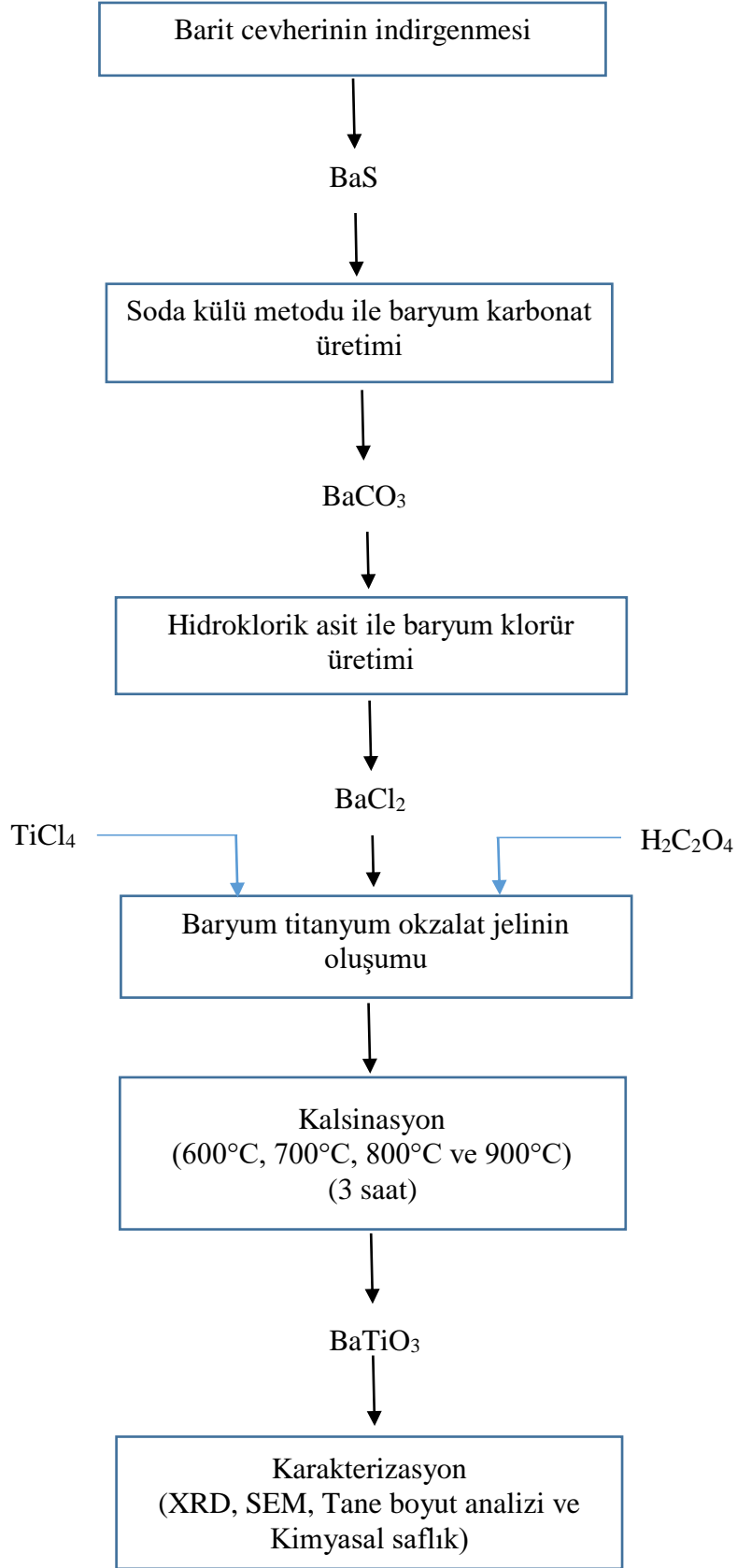
Baryum karbonat ile titanyum dioksit hammaddeleri stokiyometrik olarak bire bir oranında birbirleri ile temas yüzeylerini artırmak için etanol (EtOH) ortamında atritör değirmende 15 dakika karıştırılmıştır. Elde edilen EtOH içeren karışım kurutulduktan sonra 1150°C kalsinasyon sıcaklığında 1dk, 30dk, 60dk ve 180dk süre ile kalsine edilerek baryum titanat üretimi gerçekleştirilmiştir. Farklı kalsinasyon süreleri denenerek değişen ısı işlem süresi ile üretilen baryum titanat tanelerinin boyut ve morfoloji özelliklerinin değişimi incelenmiştir. Böylece BaTiO₃ seramik tozlarının tane boyut ve dağılımı açısından optimum kalsinasyon süresi belirlenmiştir. Şekil 5.5’ de katı hal metodu ile baryum titanat üretim metodu şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.5. Katı hal metodu ile baryum titanat üretim akım şeması.

5.5.2. Okzalit metodu ile baryum titanat üretimi

Okzalit metodu ile $BaTiO_3$ üretiminde, çalışmanın önceki basamaklarında üretilen baryum karbonat hammaddesinden Reaksiyon 5.1.' de gösterildiği gibi baryum klorür tuzu üretilir. Üretilen baryum klorür tuzu su içerisinde çözündürülür ve 0,5M derişime sahip baryum klorür çözeltisi hazırlanır. Titanyum kaynağı olarak suda çözünebilen formu olan titanyum tetra klorür ($TiCl_4$) ile 0,5M değerinde sulu çözelti hazırlanır. Son olarak oksalik asit ($H_2C_2O_4$) kullanılarak 1,5M değerinde bir sulu çözelti hazırlanır. Bu üç farklı çözelti karışımı bir kap içerisinde birleştirilir ve amorf baryum titanyum okzalit ($BaTiO(C_2O_4)_2$) jeli oluşturulur. Oluşan bu jel yapısı baryum titanat kristallerine dönüştürülmek için $600^\circ C$, $700^\circ C$, $800^\circ C$, $900^\circ C$ ve $1000^\circ C$ üç saat kalsine edilir. Şekil 5.6' da okzalit metodu ile baryum titanat üretim akışı gösterilmiştir.



Şekil 5.6. Okzalat metodu ile baryum titanat üretim akım şeması.

6. SONUÇLAR

6.1. Barit Cevheri Karakterizasyonu

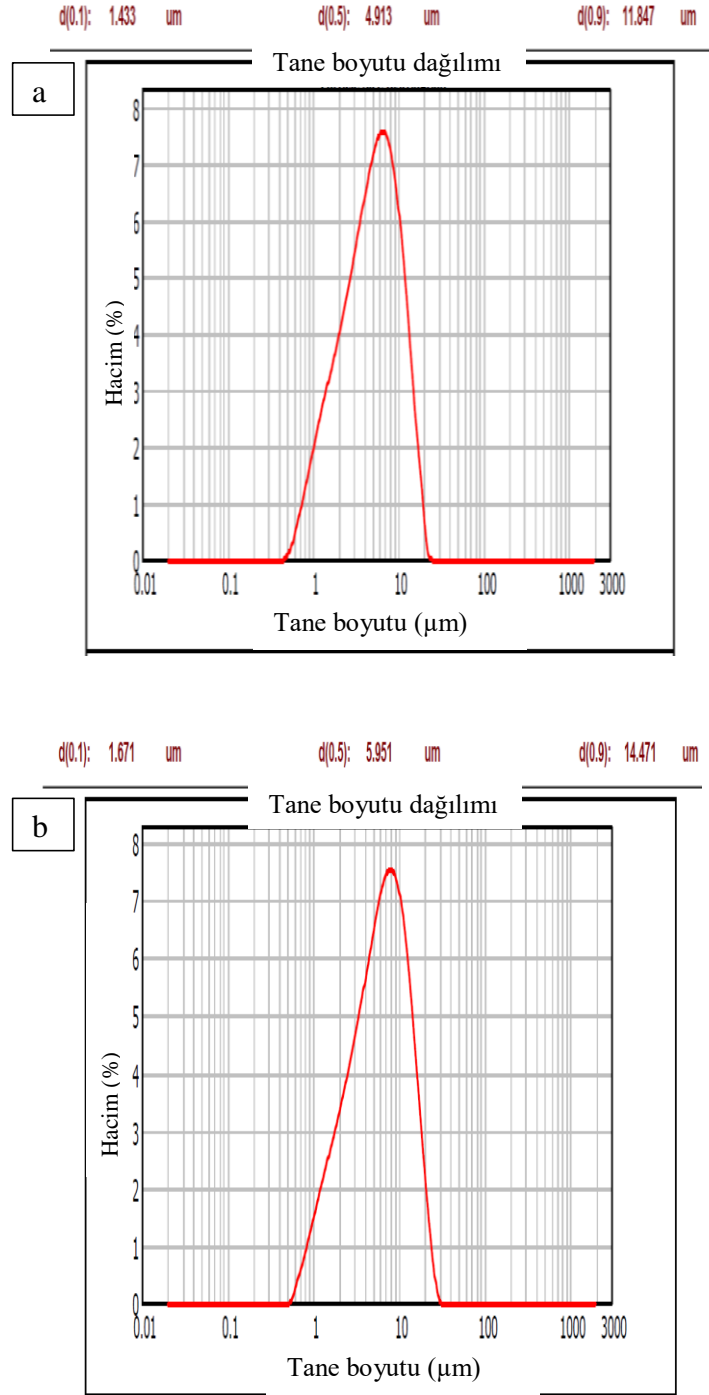
Farklı iki firmadan temin edilen barit cevherlerinin kimyasal saflık, tane boyut, tane morfoloji ve kristalografik analizleri gerçekleştirilmiştir. Kimyasal olarak saflık değerleri Çizelge 6.1.' de görüldüğü üzere I. Firmadan temin edilen barit cevherinin kimyasal saflığı (baryum sülfat bileşimi) % 93,374 iken, II. firmadan temin edilen barit cevherinin kimyasal saflığı % 89,11 olarak belirlenmiştir. I. Firmadan temin edilen barit cevherinin kimyasal saflığı II. firmadan temin edilen cevhere göre daha yüksektir.

Çizelge 6.1. Tedarik edilen barit cevherlerinin kimyasal saflık değerleri.

Kimyasal bileşim	I. Firma Kütlece (%)	II. Firma Kütlece (%)
Baryum (Ba)	77,85	74,00
Stronsiyum (Sr)	1,75	2,82
Kükürt (S)	15,52	15,11
Sodyum (Na)	0,61	0,42
Magnezyum (Mg)	0,05	0,24
Alüminyum (Al)	0,61	0,56
Silisyum (Si)	2,05	4,78
Potasyum (K)	0,16	0,16
Kalsiyum (Ca)	1,08	0,83
Demir (Fe)	0,38	1,02
Baryum Sülfat (BaSO ₄)	93,37	89,11

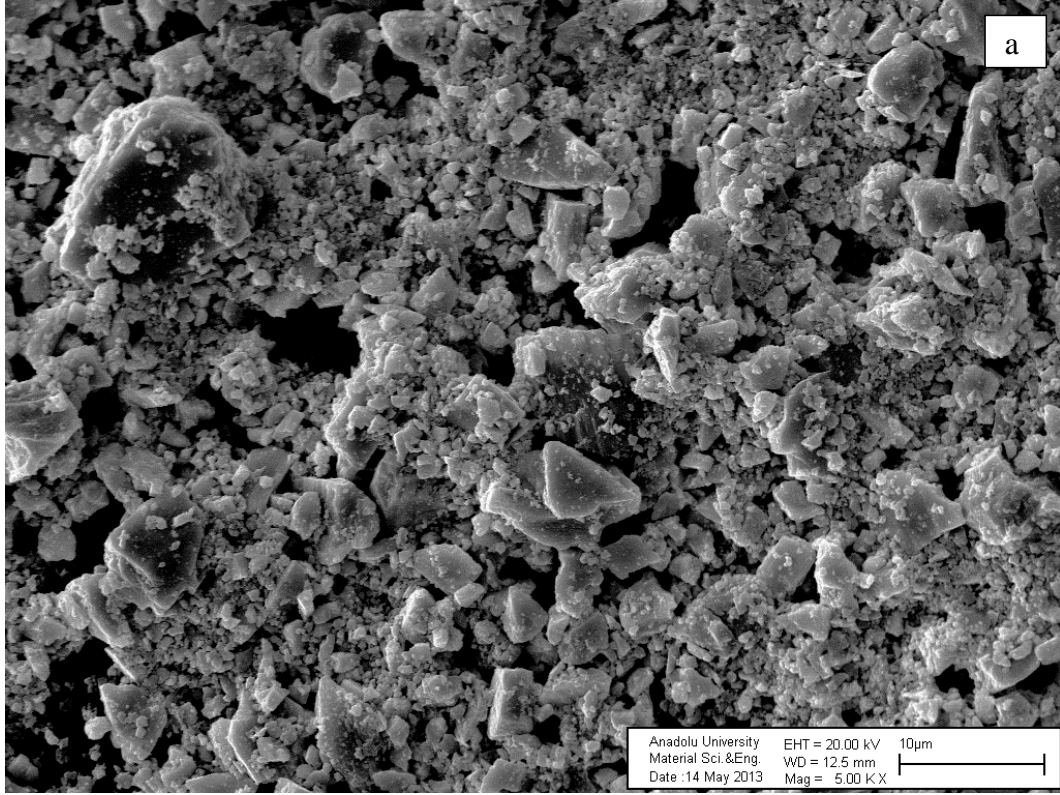
İlerleyen basamaklarda barit cevheri karbon kaynağı ile indirgenerek baryum karbonat üretimi gerçekleştirilecektir. Bu karışım basamağında karıştırılan malzemelerin tane boyutu karışım etkinliği açısından oldukça önemlidir. Bu nedenle numune olarak getirilen numunelerin lazer tane boyut analizi yöntemi ile gerçekleştirilen tane boyut analizleri Şekil 6.1' de gösterilmektedir. Elde edilen

bulgular göstermektedir ki I. firmadan getirtilen barit numunesinin tane boyutu, II. firmadan getirtilen cevhere göre daha düşük tane boyutuna sahiptir.

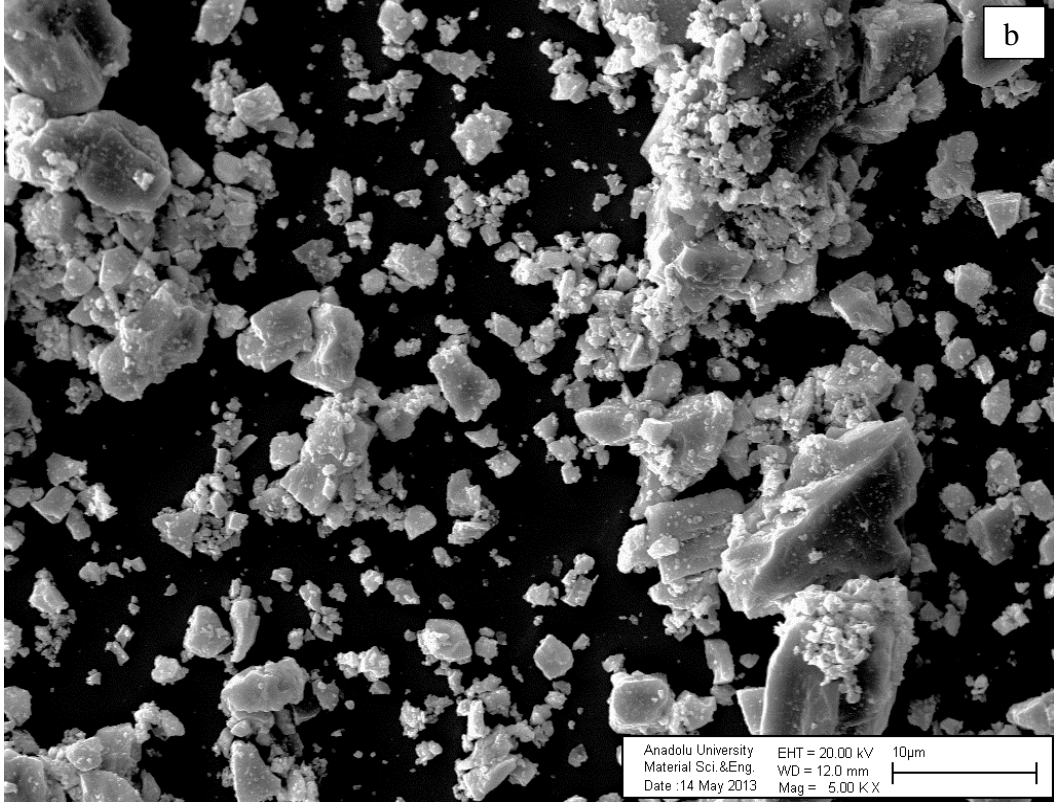


Şekil 6.1. a) I. firmadan temin edilen barit cevheri, b) II. firmadan temin edilen barit cevherinin tane boyut analizi.

İki farklı firmadan getirtilen numunelerin SEM görüntüleri Şekil 6.2' de gösterilmektedir. Her iki numunenin de tane boyut dağılımlarının benzer olduğu ve geniş tane boyut dağılımlarına sahip olduğu tespit edilmiştir.

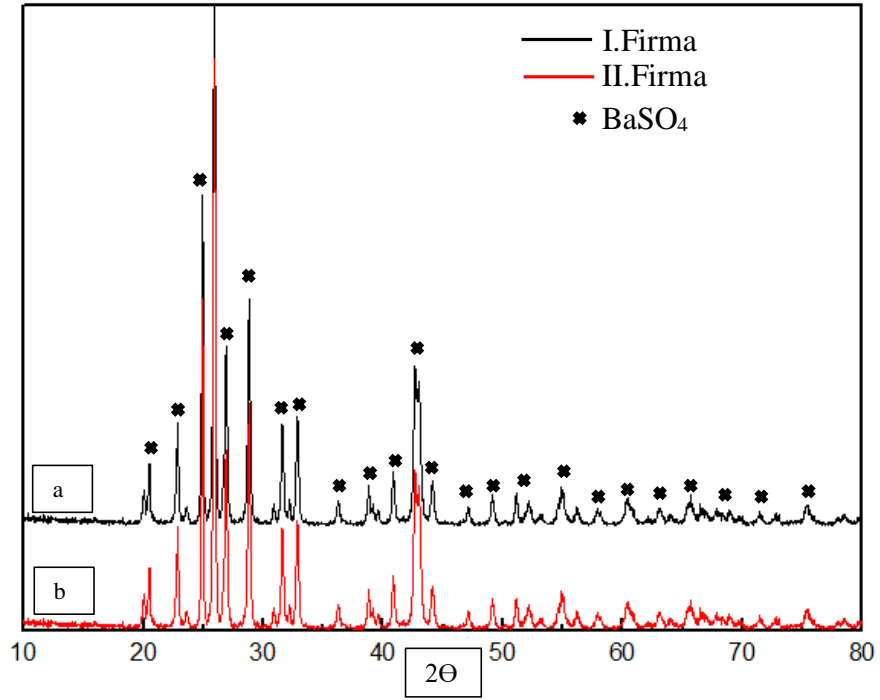


Şekil 6.2. a) I. firmadan temin edilen barit cevheri, b) II. firmadan temin edilen barit cevherinin SEM görüntüsü.



Şekil 6.2. a) I. firmadan temin edilen barit cevheri, b) II. firmadan temin edilen barit cevherinin SEM görüntüsü.

İki farklı firmadan getirtilen numunelerin kristalografik analizleri Şekil 6.3' de gösterilmektedir. XRD deseninde görülen tüm pikler $BaSO_4$ kristalografik formuna aittir.



Şekil 6.3. a) I. firmadan temin edilen barit cevheri, b) II. firmadan temin edilen barit cevherinin XRD deseni.

Gerçekleştirilen analizler sonucunda I. firmadan getirilen barit numunesi kimyasal olarak daha saf ve tane boyut olarak daha düşük tane boyutuna sahip olmasına karşın II. firmanın barit cevheri konusunda yıllarca deneyim sahibi olması, firmanın Türkiye’ de bulunan barit rezervlerinin çoğunluğunu elinde bulundurması ve daha ucuz satış fiyatı nedeniyle yüksek saflıkta baryum karbonat üretiminin II. firmadan getirilen cevher ile yapılması kararlaştırılmıştır.

6.2. Barit Cevheri Saflaştırma Çalışmaları

Yüksek saflıkta elektronik sanayiinin kullanımına uygun baryum karbonat malzemesinin üretilmesi için barit cevherinin indirgenmesi gerekmektedir. Yüksek saflıkta son ürün üretimi için ilk olarak başlangıç maddesi konumunda bulunan barit cevherinin saflaştırılması düşünülmüş ve bu nedenle asit ile yıkama işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Bu nedenle yüksek saflıkta toz üretimi için II. firmadan getirilen barit cevheri 6 M hidroklorik asit (HCl), 6M nitrik asit (HNO₃) ve 6M sülfürik asit

(H₂SO₄) çözeltileri ile yıkanmıştır. Çizelge 6.2' de gerçekleştirilen saflaştırma işlemleri sunulmuştur.

Çizelge 6.2. Gerçekleştirilen barit saflaştırma çalışmaları

Çalışma Kodu	Hidroklorik asit (HCl) (6M)	Nitrik asit (HNO ₃) (6M)	Sülfürik asit (H ₂ SO ₄) (6M)
D1			✓
D2	✓	✓	
D3		✓	✓
D4	✓		
D5	✓		✓

Gerçekleştirilen çalışmalar sonrasında barit cevherlerinin kimyasal saflık değerleri XRF ile analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 6.3' de ve Şekil 6.4.' de sunulmuştur. Başlangıçta kullanılan barit cevherinin kimyasal saflık değeri kütlece %89,11 iken, gerçekleştirilen çalışmalar sonrasında en iyi sonuç D5 kodlu denemede kütlece %90,7583 değeri ile elde edilmiştir.

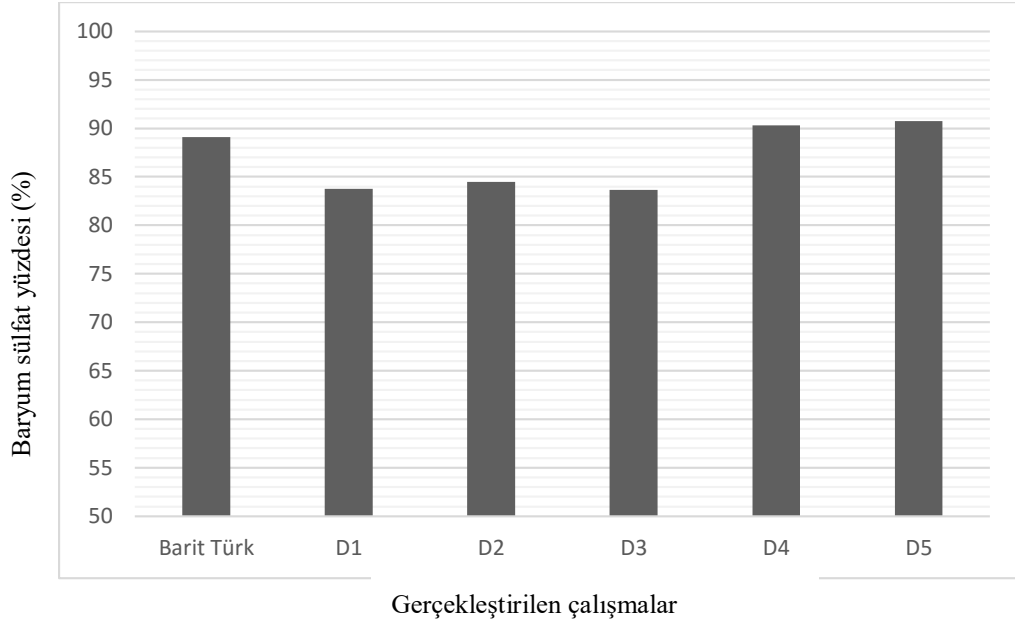
Bu saflaştırma işleminde Khan ve ark. (2002) vurguladığı gibi sülfürik asit kullanımı ile bir miktar saflaştırma gerçekleştirilebilmiş, fakat onların dediği ölçüde saflaştırma verileri elde edilememiştir. Bir diğer saflaştırma çalışması ise Özbayoğlu ve ark. (1995) yapmış oldukları çalışmadır. Çalışmada sülfürik asit ile barit zenginleştirme işleminde olumlu sonuçlar aldıklarını vurgulamışlardır. Bu yayınlar referans alınarak gerçekleştirilen saflaştırma çalışmalarında yalnızca sülfürik asit kullanılan D1 kodlu çalışmada zenginleştirme işlemi gerçekleştirilememiştir. Bunun nedeni sülfatlı tuzların suda çözünürlüğünün olmaması olarak yorumlanmıştır. Barit cevheri içerisinde bulunan safsızlıklar sülfatlı tuzlarına dönüşmüş fakat bu tuzların da barit gibi çözünürlüğü olmadığı için saflaştırma işlemi gerçekleştirilememiştir. Sülfürik asit ile yıkama işlemlerinde kalsiyumun, silisyumun ve stronsiyumun sülfatlı tuzları barit içerisinde kalmıştır.

Diğer saflaştırma işlemleri hidroklorik ve nitril asit ile yıkama işlemleridir. Bu çalışmalardan beklenen asitler ile belirli miktarda kalsiyum, stronsiyum gibi başlıca safsızlıkların çözdürülüp çözelti ortamına geçirilmesi işlemidir. Bu işlemler sırasında meydana gelen en büyük dezavantaj, baryum elementinin de bir miktar çözünüp çözelti ortamı ile safsızlıklarla birlikte atılması olmuştur.

D1, D2 ve D3 kodlu çalışmalarda BaSO₄ miktarında azalmalar görülmektedir. Bu azalmalar baryum elementinin çözünüp, sulu çözelti ile birlikte atılması olarak yorumlanmaktadır. Ayrıca bu üç denemede de silisyum miktarlarında artış görülmektedir. Bu artış malzeme içerisine silisyum içeren bir takım safsızlıkların da bulaşmış olabileceğini düşündürmektedir.

Çizelge 6.3. Gerçekleştirilen barit saflaştırma çalışmalarının kimyasal saflık değerleri

Kimyasal bileşim	II.Firma Kütlece (%)	D1 Kütlece (%)	D2 Kütlece (%)	D3 Kütlece (%)	D4 Kütlece (%)	D5 Kütlece (%)
Baryum (Ba)	74,00	56,51	56,40	55,70	74,81	75,82
Stronsiyum (Sr)	2,82	2,08	2,03	2,09	2,34	2,10
Kükürt (S)	15,11	27,25	27,08	27,93	15,47	14,93
Sodyum (Na)	0,42	0,46	0,46	0,51	0,46	0,55
Magnezyum (Mg)	0,24	0,13	0,27	0,08	0,05	0,06
Alüminyum (Al)	0,56	0,78	0,83	0,77	0,56	0,56
Silisyum (Si)	4,78	7,82	7,68	8,12	5,35	5,05
Potasyum (K)	0,16	0,13	0,13	0,12	0,16	0,16
Kalsiyum (Ca)	0,83	0,08	0,43	0,05	0,02	0,01
Demir (Fe)	1,02	0,72	0,92	0,35	0,64	0,68
Barit BaSO ₄	89,11	83,77	84,48	83,63	90,29	90,75



Şekil 6.4. Barit cevheri saflaştırılması çalışmaları kimyasal saflık dereceleri.

Elde edilen sonuçlar göstermektedir ki, gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda önemli ölçüde bir saflaştırma meydana gelmemiştir. Bu nedenle yüksek saflıkta baryum karbonat üretimi için barit cevherinin saflaştırılmadan kullanılmasına karar verilmiştir.

6.3. Barit Cevheri İndirgeme Çalışmaları

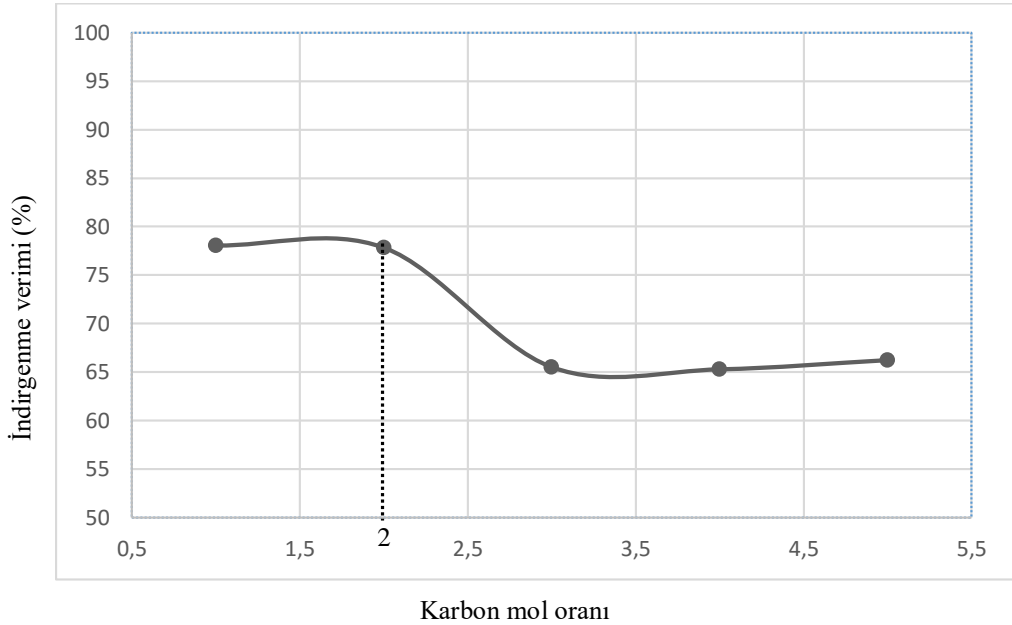
Yüksek saflıkta baryum karbonat üretimi için barit cevheri indirgenerek suda çözünebilen baryum sülfite dönüştürülmüştür.

Reaksiyon 2.1 esas alınarak stokiyometri belirleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Barit cevheri ile kullanılacak karbon kaynağı farklı mol oranlarında karıştırılmış ve 1150°C kalsinasyon sıcaklığında 3 saat süre ile kalsine edilmiştir. Gerçekleştirilen çalışmalara ait sonuçlar Çizelge 6.4' de gösterilmektedir.

Çizelge 6.4. Farklı stokiyometrik oranlarda barit indirgeme çalışmaları ve yüzde verimleri.

Barit mol oranı	Karbon mol oranı	Verim (%)
1	2,00	78,05
1	4,3,	77,82
1	7,00	65,50
1	11,50	65,28
1	16,00	66,23

Uygun stokiyometri belirleme çalışmaları, indirgeme sonucu oluşan baryum karbonat verimi üzerinden değerlendirilmiştir. Elde edilen bulgular sonucunda en yüksek indirgenme verimi 1 mol barite karşılık 2 mol karbon kaynağı kullanılması sonucu elde edilmiştir (Bkz. Şekil 6.5). Bu stokiyometrik oran Reaksiyon 2.1.' de gösterildiği gibi, reaksiyon denkleminde kullanılan karbon miktarı ile aynıdır.



Şekil 6.5. Karbon mol oranının indirgenme verimi üzerine etkisi

Artan karbon miktarı ile barit cevherinin indirgenme veriminin düştüğü görülmüştür. Kumar (2014) yayınlamış olduğu çalışmada da vurguladığı gibi barit

cevherinin karbon ile reaksiyona girmesi sonucu indirgenme reaksiyonun hızı (Bkz. Reaksiyon 2.2.), barit cevherinin karbon monoksit ile reaksiyona girmesi sonucu indirgenme reaksiyonun hızına göre (Bkz. Reaksiyon 2.3.) daha yavaştır. Bu nedenle artan karbon kaynağı ile indirgenme verimi düşmekte, barit cevherinin indirgenmesi için tanınması gereken süre artmaktadır (Kumar 2014).

Bölüm 2.6' da bahsedildiği üzere indirgenme verimi üzerinde karbon kaynağının da önemli bir etkisi bulunmaktadır. Bu nedenle grafit, odun kömürü (mangal kömürü) ve metalürjik kömür ile yukarıda belirlenen stokiyometrik oranda barit indirgeme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. İndirgeme çalışmalarında 1150°C' de 3 saat süre ile çalışılmıştır. Çizelge 6.5.' de indirgeme çalışmaları sonucu elde edilen indirgenme verimleri gösterilmektedir.

Elde edilen bulgular literatür ile uyum göstermektedir. Bafghi (2011) gerçekleştirdiği çalışmasında termal bozunma için gerekli aktivasyon enerjilerini belirlemiş ve grafit için bu değerin diğer karbon kaynaklarına göre daha yüksek olduğunu vurgulamıştır. Gerçekleştirilen çalışmalar da aktivasyon enerjisi en yüksek olan grafit ile yüzde 24,12 gibi oldukça düşük bir indirgenme verimi elde edilmiştir. Aktivasyon enerjisi odun kömürüne göre yüksek olan metalürjik kömür ile daha düşük verim elde edilmiştir.

Çizelge 6.5. Farklı karbon kaynakları ile barit indirgeme çalışmaları ve yüzde verimleri.

Karbon kaynağı	İndirgenme verimi (%)
Odun kömürü	80,94
Metalürjik kömür	75,65
Grafit	24,12

Elde edilen bulgular doğrultusunda karbon kaynağı olarak hem verimin yüksek olması, hem de işleme tabii tutulması daha kolay olması nedeniyle bundan sonraki çalışmalar odun kömürü ile gerçekleştirilmiştir.

Literatürde vurgulanan bilgiler ışığında barit cevherinin indirgenmesi minimum 900°C' de gerçekleşmektedir. Bu bilgi baz alınarak 950°C, 1050°C ve 1150°C sıcaklıklarda 3 saat kalsinasyon süresi sabit tutularak indirgenme

çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bulgular Çizelge 6.6.' da gösterilmektedir. Buna göre en yüksek verimin elde edildiği sıcaklık 1150°C olarak belirlenmiştir.

Çizelge 6.6. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında barit indirgeme çalışmaları ve yüzde verimleri.

Kalsinasyon sıcaklığı	İndirgenme verimi (%)
950°C	42,80
1050°C	65,20
1150°C	80,94

Baritin indirgenmesi için belirli bir eşik enerjisinin aşılması gerekmektedir. Bu nedenle artan kalsinasyon sıcaklığı ile indirgenme verimi artmaktadır.

Barit cevherinin indirgenme kinetiklerinin belirlenmesi için son olarak gerçekleştirilen çalışma kalsinasyon süresinin belirlenmesidir. Yapılan çalışmalarda barit cevheri 1150°C' de 1 saat, 2 saat ve 3 saat süre ile kalsine edilmiş ve indirgenme verimi belirlenmiştir. Artan kalsinasyon süresi ile indirgenme verimi artmaktadır. 1 saat kalsine olan cevherin indirgenme verimi %40,7 iken, 3 saat kalsine olan cevherin indirgenme verimi %80 değerlerine ulaşmaktadır. Bunun nedeni reaksiyon için gerekli olan aktivasyon enerjisi aşılar, aşılma enerjisi bölgesinde indirgenme için süre tanınmasıdır (Lee (1994)). Çizelge 6.7.' de değişen kalsinasyon sıcaklığı ile indirgenme verimi gösterilmektedir.

Çizelge 6.7. Farklı kalsinasyon sürelerinde barit indirgeme çalışmaları ve yüzde verimleri.

Kalsinasyon süresi	İndirgenme verimi (%)
1 saat	40,70
2 saat	66,80
3 saat	80,94

Barit cevherinin indirgenme kinetikleri gerçekleştirilen çalışmalar ile belirlenmiştir. Gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda 1 mol barit cevherine karşın 2 mol odun kömürü kullanılmasına ve 1150°C kalsinasyon sıcaklığında 3 saat boyunca kalsine edilmesine karar verilmiştir.

6.4. Baryum Karbonat Üretim Çalışmaları

Gerçekleştirilen çalışmada ilk olarak referans olarak kabul edilebilecek elektronik endüstrisinin kullanıma uygun endüstriyel baryum karbonat malzemelerinin karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Ardından elektronik sanayiinin istediği özelliklerde baryum karbonat üretimi için üç farklı üretim yöntem denenmiştir. Soda külü ve karbondioksit gaz yöntemi ile üretim yollarında barit cevheri indirgenerek baryum karbonat üretimi gerçekleştirilirken, doğrudan üretim yönteminde indirgeme işlemi yapmadan cevherden doğrudan baryum karbonat üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen baryum karbonat malzemelerinin her biri karakterize edilerek, hedeflenen malzeme özelliklerine uygun olup olmadığı kararlaştırılmıştır.

6.4.1. Referans baryum karbonat malzemelerinin karakterizasyon sonuçları

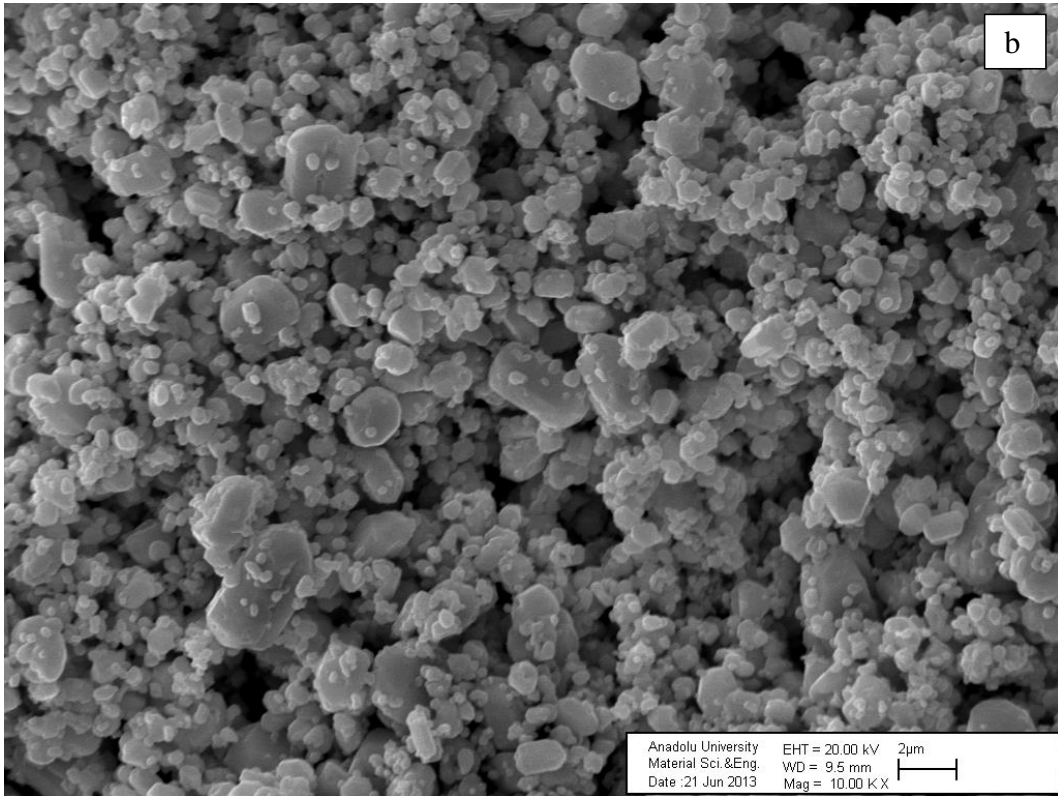
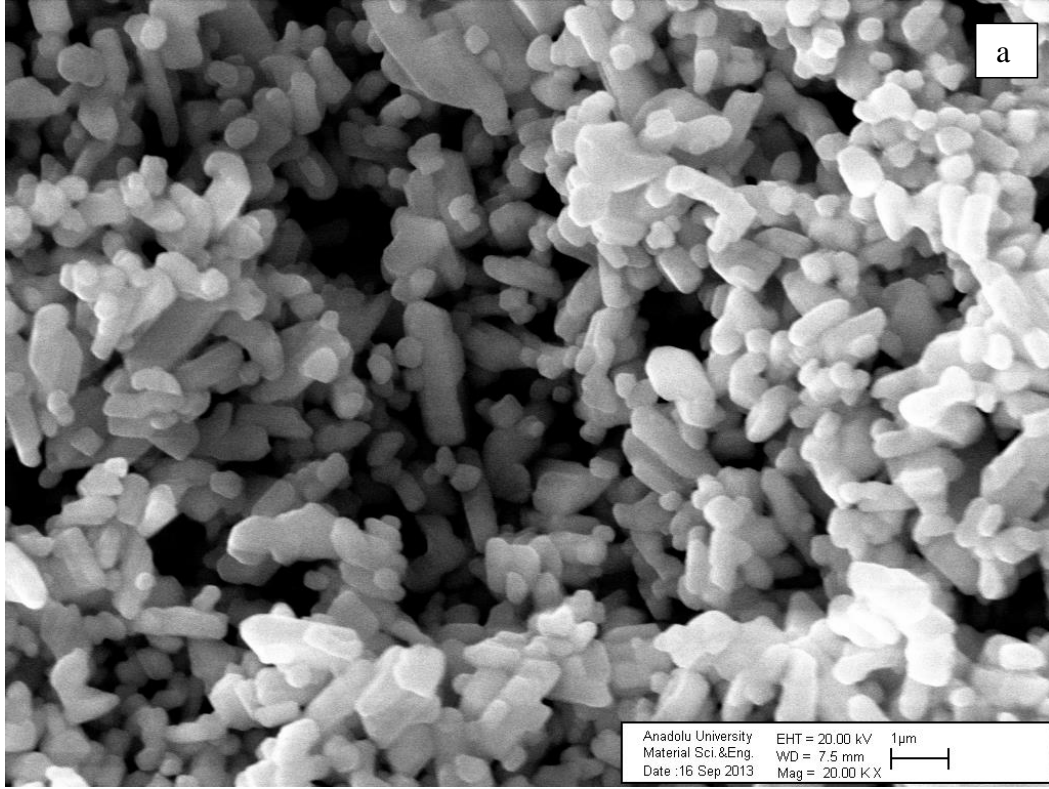
Elektronik sanayii kullanımına uygun baryum karbonat malzemeleri kimyasal malzeme tedarikçisi Sigma-Aldrich firmasından ve bu alanda dünya lideri konumunda bulunan X firmasından getirilmiştir. Getirilen numunelerin kimyasal saflık değerleri (XRF) Çizelge 6.8’ de gösterilmektedir.

Çizelge 6.8. Referans baryum karbonat malzemelerinin kimyasal saflık değerleri.

Kimyasal bileşim	Sigma-Aldrich Kütlece (%)	X Kütlece (%)
Ba	99,1236	99,1895
Sr	0,2092	0,0143
Na	0,5808	0,6581
Ca	0,0420	-
Al	-	0,1109
Si	0,0059	0,0048
S	0,0062	0,0032
Cl	0,0206	-
Cu	-	0,0191

İki farklı firmadan getirtilen baryum karbonat numuneleri içerisinde dünya lideri konumunda bulunan X firmasının tozlarının kimyasal saflığı, Sigma-Aldrich firmasının tozlarına göre daha yüksektir.

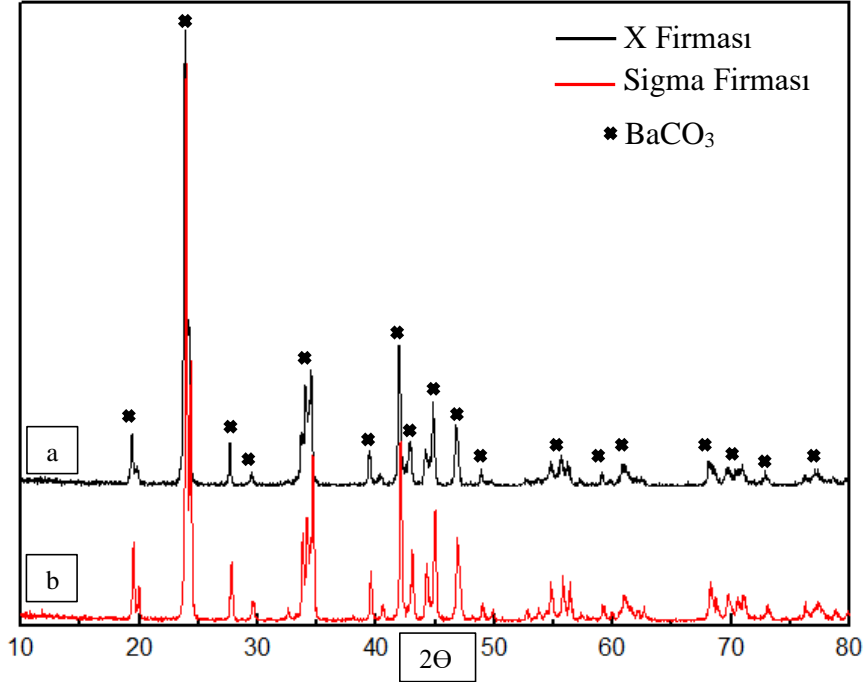
Elektronik endüstrisinin kullanıma uygun baryum karbonat tozlarının tane boyut ve tane yapıları da kimyasal saflık kadar önemlidir. Getirtilen baryum karbonat tozlarının SEM görüntüleri Şekil 6.6' da gösterilmektedir.



Şekil 6.6. a) X firmasından temin edilen baryum karbonat, b) Sigma-Aldrich firmasından temin edilen baryum karbonat SEM görüntüleri.

Her iki baryum karbonat ham maddesinin tane yapısı eş eksenslidir. Bu tane yapısı katı hal reaksiyonlarında temas yüzeyini artırdığı için elektronik endüstrisi için önemlidir. SEM görüntülerinden ortalama 100 tane baryum karbonat tanesinin Image-J programı ile incelenmesi sonucunda X firmasının baryum karbonat hammaddesinin tane boyutu 700-750 nm arasında iken, Sigma-Aldrich firmasının baryum karbonat hammaddesinin tane boyutu ortalama 3-1µm arasındadır. Elektronik endüstrisi için en uygun tane boyutu 1µm altı olarak tanımlanmaktadır. Bu nedenle X firmasından getirilen baryum karbonat hammaddesinin kullanımı daha uygundur.

Her iki baryum karbonat malzemesinin kristalografik analizleri XRD ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.7.' de her iki numunenin de XRD desenleri görülmektedir. Elde edilen desenlerde bulunan tüm pikler BaCO₃ molekül yapısına aittir.



Şekil 6.7. a) X firmasından temin edilen baryum karbonat, b) Sigma-Aldrich firmasından temin edilen baryum karbonat numunelerinin XRD desenleri.

Elde edilen karakterizasyon verileri doğrultusunda II. firmadan temin edilen Türk baritinden üretilecek olan baryum karbonat hammaddesinin X firmasından getirilen numune ile kıyaslanması ve sonrasında baryum titanat üretilerek son ürün kıyaslamasının da bu toz ile yapılmasına karar verilmiştir.

Bunun nedeni X firmasından getirtilen tozun kimyasal saflık değerlerinin daha yüksek, tane boyut dağılımının daha düşük olmasıdır. Ayrıca X firması sektörün lideri konumundaki bir firmadır ve elektro seramik üreticilerine hammadde tedariki yapmaktadır. Bu nedenle bu firmadan getirtilen numune ile üretilecek baryum karbonatların kıyaslanmasının en doğru tercih olacağına karar verilmiştir.

6.4.2. Soda külü yöntemi ile baryum karbonat üretim çalışmaları

Barit cevheri karbon kaynağı ile indirgenmesi sonucu suda çözünebilir baryum sülfür formuna dönüşür ve elde edilen bu çözelti Reaksiyon 3.1.'de gösterildiği gibi karbonat kaynağı ile reaksiyona sokulur. Elde edilen ilk basamak baryum karbonatın kimyasal saflığı (XRF) Çizelge 6.9.'da gösterilmektedir. Üretilen birinci basamak baryum karbonat tozlarının XRF verilerine göre elektronik endüstrisinin kullanımına uygun kimyasal saflık değerine oldukça uzaktır.

Çizelge 6.9. Üretilen birinci basamak baryum karbonat ve referans baryum karbonat malzemesinin XRF değerleri.

Kimyasal bileşim	Üretilen BaCO₃ Kütlece (%)	X Kütlece (%)
Ba	98,4020	99,1895
Sr	0,0757	0,0143
Na	1,0786	0,6581
Ca	-	-
Al	0,1211	0,1109
Si	-	0,0048
S	0,0157	0,0032
Cl	0,1935	-
Cu	-	0,0191

XRF cihazı ile elde edilen veriler ile X firmasından baryum karbonat hammaddesi temin edilirken firmadan temin edilen kimyasal saflık değerleri

arasında büyük farklılıklar ortaya çıkmaktadır. Bunun nedeni XRF cihazının çalışma prensibinden kaynaklanmaktadır. XRF cihazı X-ışınları ile bombardımana tabi tutulan numunedan elde edilen her elemente özgü karakteristik x-ışınlarını analiz edilerek numunenin kimyasal analizini yapmaktadır. Bu sırada numune hazırlama veya saçılan ışının enerjisinin düşük olması sebebiyle bir takım hatalar sonuçlarda meydana gelebilir. Gerçekleştirilen analizde numunenin gürültüsü çok yüksek ise, cihaz bunu gürültünün enerjisine en yakın enerji yayan element olarak okuyabilir (Rousseau 2001). Bu sorun bizim analizlerimizde de meydana gelmiştir. Bu nedenle baryum karbonat malzemesinin kimyasal saflık analizleri bundan sonra ICP-OES cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Soda külü ile üretilen birinci basamak baryum karbonat malzemesinin ICP-OES sonucu Çizelge 6.10.' da verilmiştir. Elde edilen sonuçlar XRF verilerine göre tozların daha yüksek saflığa sahip olduğunu göstermektedir. Üretilen baryum karbonat malzemesinin saflığı elektronik endüstrisinin kullanımına uygun saflıkta değildir.

Çizelge 6.10. Üretilen birinci basamak baryum karbonat ve referans baryum karbonat malzemesinin ICP-OES sonuçları.

Kimyasal bileşim	Üretilen BaCO₃ Kütlece (%)	X Kütlece (%)
Ba	99,4175	99,98
Sr	0,033	0,01
Na	0,392	0,003
Ca	0,0013	0,001
Si	-	0,00045
Fe	0,00075	0,00006
Mg	0,0003	0,0011

Birinci basamakta üretilen baryum karbonatların kimyasal saflığı elektronik endüstrisinin kullanımına uygun olmaması nedeniyle (kimyasal saflık minimum %99,5), sırasıyla Çizelge 3.1 ile Çizelge 3.5.' den yararlanılarak saflaştırma işlemleri uygulanmıştır. 6M derişime sahip nitrik asit ve hidroklorik asit çözeltilerinde çözdürüp çöktürme işlemlerine tabi tutulmuştur. Elde edilen baryum karbonat çözeltisinin ICP-OES sonucu Çizelge 6.11.' de gösterilmiştir. Toz

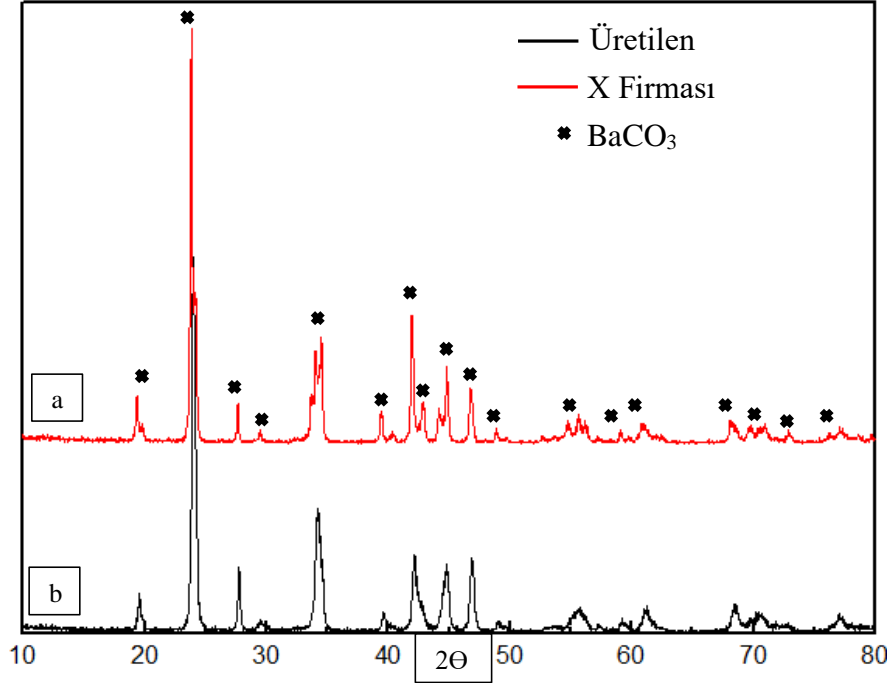
içerisinde bulunan stronsiyum, kalsiyum ve sodyum safsızlıkları yıkama çözdürme işlemi sırasında çözeltiliye geçmiş, yeniden çöktürme işlemi sırasında ise çözeltili de kalarak ortamdaki uzaklaştırılmıştır. Çizelge 3.4.' de Sunderma ve Townley (1960) bahsettiği belirli çözdürme ortamlarında baryum, stronsiyum ve kalsiyum elementlerinin yüzde çökme değerleri verilmiştir. %60 oranında nitrik asit içeren ortamlar da baryum elementi yaklaşık %87 oranında geri çökeliirken, stronsiyum elementinde bu oran yaklaşık %82 kalsiyum elementinde ise %3 olarak görülmektedir. Nitrik asit ortamı kullanılarak yapı içerisinde bulunan kalsiyum elementi ortamdaki uzaklaştırılabilmektedir. Aynı grafikte hidroklorik ortamında ise stronsiyum elementinin uzaklaştırılabileceği görülüyor. Hidroklorik asit kullanılan ortamlarda baryum elementi %83 oranında yeniden çökeliirken, stronsiyum elementi %3 oranında yeniden çökeliyor yani çözdürme sıvısı ile ortamdaki uzaklaştırılıyor. Böylelikle saflaştırma sağlanmış oluyor (Sunderma ve Townley (1960)). Aynı şekilde sodyum elementi de ortamdaki sodyum klorür şeklinde uzaklaştırılıyor.

Gerçekleştirilmiş çözdürüp çöktürme işlemi ile üretilen baryum karbonatların kimyasal saflığı (yani elemental analizde Ba yüzdesi) %99.4175 oranından %99.97 oranına yükseltilebilmiştir. Minimum %99.9 oranında saflık isteyen elektronik endüstrisi için üretilen tozların kimyasal saflığı uygundur.

Çizelge 6.11. Çözdürüp çöktürme sonucu üretilen baryum karbonat ve referans baryum karbonat malzemesinin ICP-OES sonuçları.

Kimyasal bileşim	Üretilen BaCO₃ Kütlece (%)	X Kütlece (%)
Ba	99,97	99,98
Sr	0,01	0,01
Na	0,0028	0,003
Ca	0,001	0,001
Si	0,0009	0,00045
Fe	0,018	0,00006
Mg	0,000026	0,0011

Endüstri için uygun olan ve X firmasından temin edilen baryum karbonat malzemelerinin kristalografik analizleri XRD ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.8.' de her iki numunenin de XRD desenleri görülmektedir. Elde edilen desenlerde bulunan tüm pikler BaCO₃ molekül yapısına aittir.

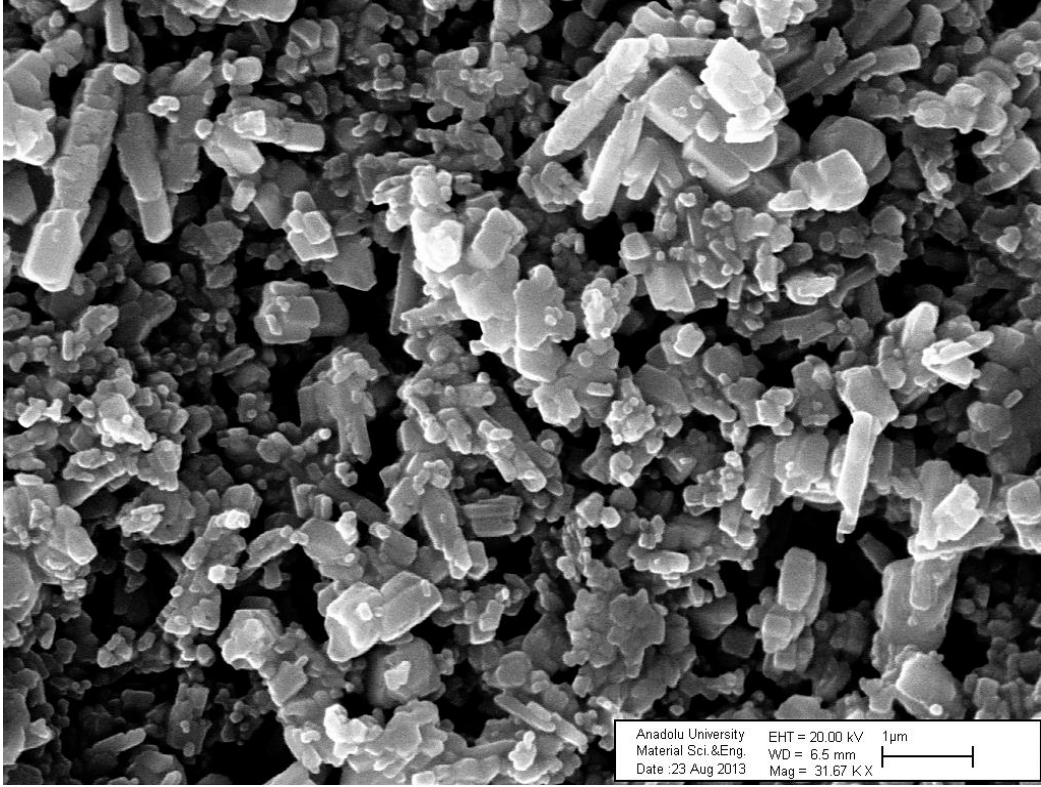


Şekil 6.8. a) X firmasından temin edilen baryum karbonat, b) yüksek saflıkta üretilen baryum karbonat numunelerinin XRD desenleri.

Elektronik endüstrisinin kullanımına uygun baryum karbonat tozlarının tane boyut ve tane yapıları da kimyasal saflık kadar önemlidir. Üretilen baryum karbonat tozunun SEM görüntüsü Şekil 6.9.' da gösterilmektedir.

Örnek numune olarak X firmasından getirtilen tozun SEM görüntüsü Şekil 6.3.a' da gösterilmektedir. Üretilen ve bu tozlar karşılaştırıldığı zaman her iki baryum karbonat ham maddesinin tane yapısı eş akselidir. Bu tane yapısı katı hal reaksiyonlarında temas yüzeyini artırdığı için elektronik endüstrisi için önemlidir. SEM görüntülerden ortalama 100 tane baryum karbonat tanesinin Image-J programı ile incelenmesi sonucunda X firmasının baryum karbonat hammaddesinin tane boyutu 700-750 nm arasında iken, üretilen baryum karbonat hammaddesinin tane boyutu ortalama 500-600nm arasındadır. Elektronik endüstrisi için en uygun tane

boyutu 1µm altı olarak tanımlanmaktadır. Bu nedenle üretilen baryum karbonat hammaddesinin hem tane yapısı hem de tane boyutu açısından kullanımı uygundur.



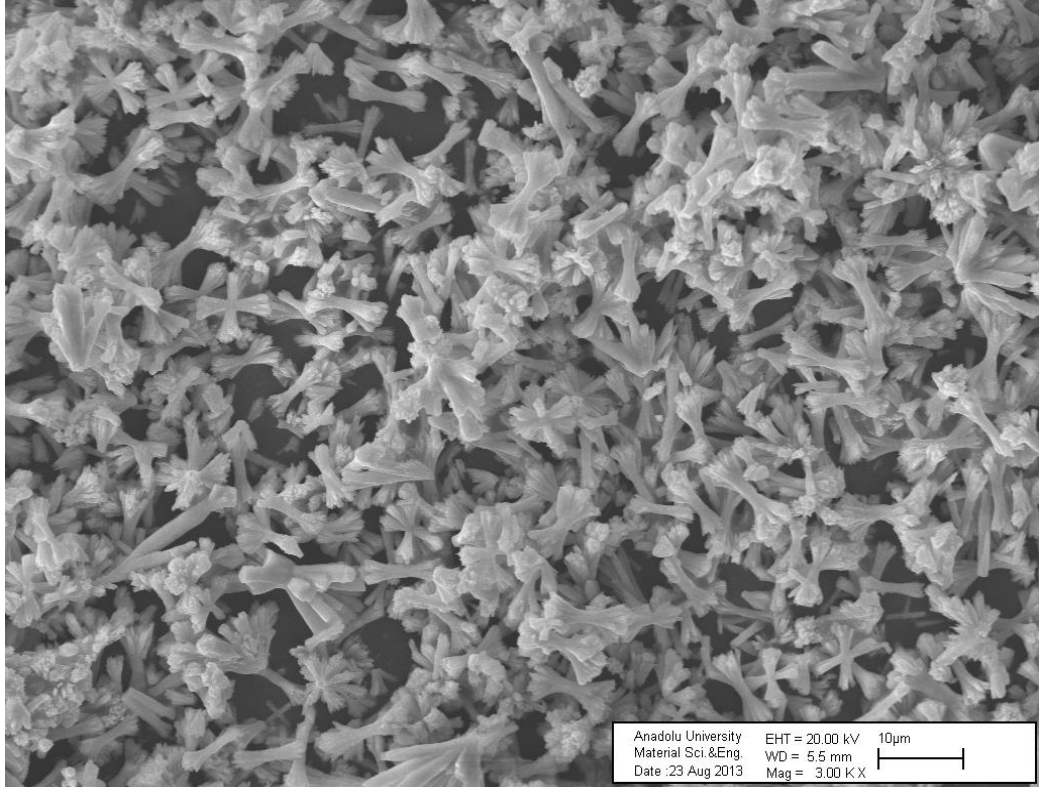
Şekil 6.9. Üretilen baryum karbonat hammaddesinin SEM görüntüsü.

Soda külü üretim metodu ile baryum karbonat hammaddesi barit cevherinden başlanarak üretilmiştir. Cevherin indirgenmesi sonucu ilk olarak üretilen baryum karbonat hammaddesinin kimyasal saflık değeri, elektronik sanayiinin kullanıma uygun olmadığı için, hidroklorik ve nitrik asit çözeltileri kullanılarak bir basamak çözdürüp çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonucunda elde edilen baryum karbonat hammaddesi %99,97 kimyasal saflık değerine ulaşmış ve elektronik endüstrisinin kullanımına uygun hale getirilmiştir. Çöktürme işlemi sırasında eklenen soda ortamının pH seviyesini eş eksenli çökecek baryum karbonatların üretilmesi olarak sağladığı için üretilen baryum karbonat hammaddesi hem tane boyut açısından hem de yapısı açısından sanayiinin kullanımına uygun olarak üretilmiştir. Son olarak üretilen hammadde tamamen baryum karbonat kristalografik fazında çökelmiştir. Bu üretilen tozlar ile baryum titanat seramik tozlarının üretimi gerçekleştirilerek, elektronik sanayii için uygunluğu test edilecektir.

6.4.3. Karbondioksit gaz yöntemi ile baryum karbonat üretim çalışmaları

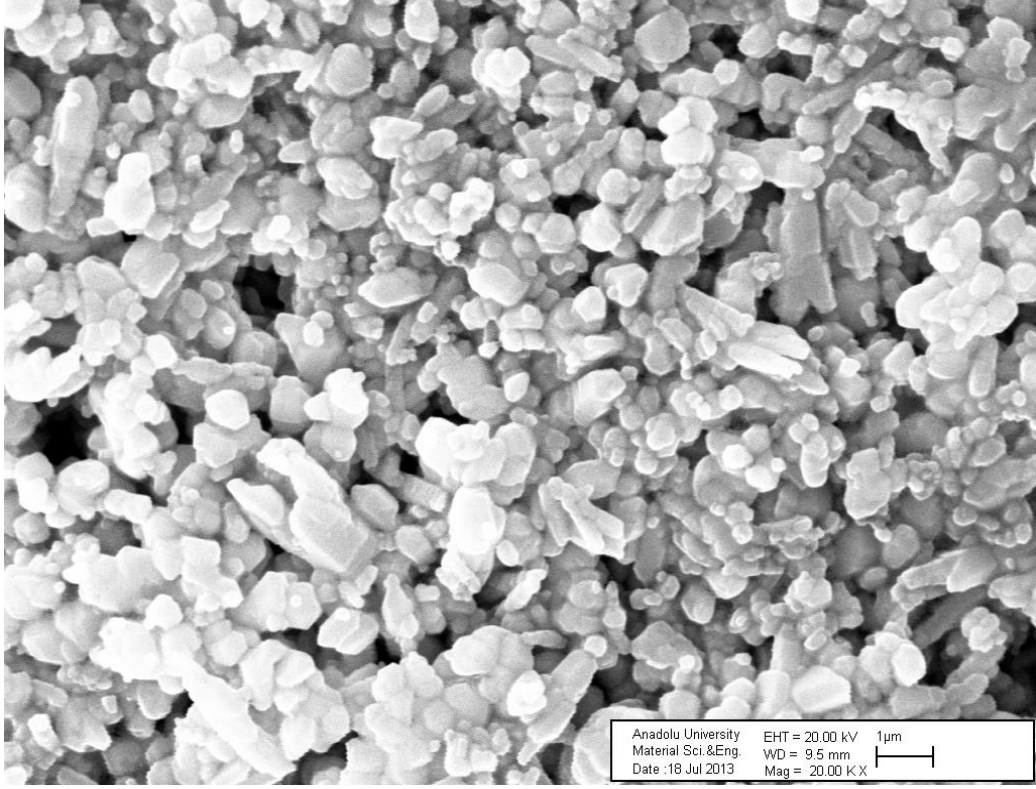
Diğer bir baryum karbonat üretim yöntemi ise baryumun suda çözünebilir tuzları içerisinde karbondioksit gazı geçirilmesidir. Çözelti içerisinde karbondioksit gazı geçirilmesi sonucu suda çözünemeyen baryum karbonat tozları oluşur ve çökmeye başlar. Bu üretim metodunda çöken baryum karbonat hammaddesinin tane yapısının kontrol edilmesi önemli bir husustur. Başlangıç çözeltilerinin pH seviyeleri ve çözelti derişim değerlerinin belirlenmediği durumlarda, çöken baryum karbonat hammaddesinin tane yapısı elektronik endüstrisi için uygun olmayacaktır.

Şekil 6.10.' da üretilen baryum karbonat hammaddesinin SEM görüntüsü yer almaktadır. Üretilen baryum karbonat hammaddesi Chen ve ark. (2001) şeker tipi (Candy like) olarak tanımladığı dendritik tane yapısında oluşmuştur. Üretim koşulları incelendiği zaman baryum klorür çözeltisi 0,3M seviyesinde, çökme anında çözelti pH değeri ise 9.3 olarak ölçülmüştür. Şekil 3.5. incelendiği zaman baryum karbonat kristal yapısının pH 9.5 ve bu derişim değerinde dendritik (candy like) tipinde oluşacağı görülmektedir (Chen ve ark. 2001).



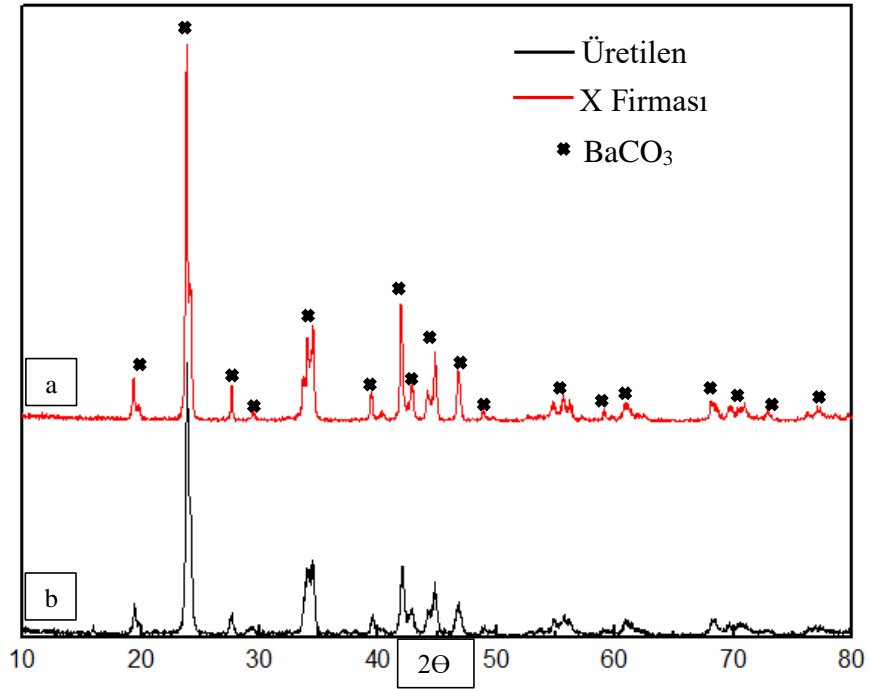
Şekil 6.10. Gaz yöntemi ile pH 9.3’ de üretilen baryum karbonat hammaddesinin SEM görüntüsü.

Üretilen baryum karbonat hammaddelerinin tane boyutu ortalama $30\mu\text{m}$ seviyelerindedir. Üretilen bu tozlar elektronik endüstrisi açısından uygun tane yapısında değildir. Bu nedenle Şekil 3.5.baz alınarak yeni baryum karbonat tozlarının üretimi gerçekleştirilmiştir. pH değeri grafikte belirtildiği gibi 10 seviyelerine çekilerek baryum klorür derişimi 1M olarak artırılmıştır. Elde edilen tozların SEM görüntüleri Şekil 6.11.’ de gösterilmiştir. Üretilen baryum karbonat tozları elektronik endüstrisinin kullanımına uygun tane yapısında ve tane boyutundadır. Baryum karbonat tanelerinin tane boyutu $1\mu\text{m}$ altındadır.



Şekil 6.11. Gaz yöntemi ile pH 10 üzeri üretilen baryum karbonat hammaddesinin SEM görüntüsü.

Endüstri için uygun olan ve X firmasından temin edilen baryum karbonat malzemelerinin kristalografik analizleri XRD ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.12.'de her iki numunenin de XRD desenleri görülmektedir. Elde edilen desenlerde bulunan tüm pikler $BaCO_3$ molekül yapısına aittir.



Şekil 6.12. a) X firmasından temin edilen baryum karbonat, b) gaz metodu ile üretilen baryum karbonat numunelerinin XRD desenleri

Üretilen baryum karbonat hammaddesinin kimyasal saflığı XRF ile tayin edilmiştir. Gaz ile üretim yönteminde baryum klorür çözeltisinden başlanarak üretim gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle üretilen baryum karbonat hammaddesi içerisinde klor anyonunun safsızlık olarak birikmesi önemli bir sorundur. ICP-OES cihazı ile anyonik safsızlıkların tayin edilebilirliği zor olduğundan, gaz yöntemi ile üretilen tozların kimyasal saflık analizleri XRF ile gerçekleştirilmiştir (Bkz. Çizelge 6.12.). Gerçekleştirilen analiz sonucunda klor anyonu üretilen baryum karbonat içerisinde %4,1879 oranında bulunmakta ve üretilen tozların kimyasal saflığını düşürmektedir.

Çizelge 6.12. Karbondioksit gazı ile üretilen baryum karbonat hammaddesinin XRF sonuçları.

Kimyasal bileşim	X Kütlece (%)
Ba	95,106
Sr	0,0882
Na	0,5242
Ca	0,0287
Si	0,0650
Cl	4,1879

Gerçekleştirilen üretimler ve analizler sonucunda karbondioksit gazı yöntemi ile baryum karbonat hammaddesi üretilmiştir. Fakat üretilen baryum karbonat tozlarının kimyasal saflığı elektronik endüstrisi açısından uygun değildir. Bu nedenle bu metot ile üretilen baryum karbonat hammaddesi ile baryum titanat üretilmemesine karar verilmiştir.

6.4.4. Baryum sülfattan doğrudan baryum karbonat üretim çalışmaları

Son baryum karbonat üretim yöntemi ise barit cevherinden yani baryum sülfattan doğrudan baryum karbonat üretimidir.

Şekil 5.4.' de üretimin akım şeması gösterilen üretim yönteminde barit cevheri ile sodyum karbonat karıştırılmış ve 840°C' de iki saat ısıtılma tabii tutularak baryum karbonat hammaddesi üretilmiştir. Bu üretim metodunda hedeflenen kimyasal saflık değerine sahip baryum karbonat hammaddesinin dikkat edilmesi gereken bir noktadır. Barit cevherinden doğrudan baryum karbonat üretildiği için, oluşan baryum karbonat hammaddesi içerisinde barit cevherinden gelen safsızlıklar da bulunmaktadır. Bu safsızlıklar üretilen baryum karbonat hammaddesine elektronik sanayiinin kullanımına uygun kimyasal saflık değerine taşımamaktadır. Bu nedenle bu üretim yöntemi maliyet ve proses bakımından ucuz ve kolay olsa da, üretilen baryum karbonatların niteliği açısından oldukça zayıf bir yöntemdir.

Çizelge 6.13.' de doğrudan barit cevherinden üretilen baryum karbonat hammaddesinin XRF sonuçları görülmektedir. Elde edilen baryum karbonat hammaddesinin kimyasal saflığı kütlece %93,0708' dir. Üretilen bu baryum karbonat hammaddesinin kimyasal saflığı çok düşüktür.

Çizelge 6.13. Baryum sülfattan doğrudan baryum karbonat üretim metodu ile üretilen tozların XRF sonuçları.

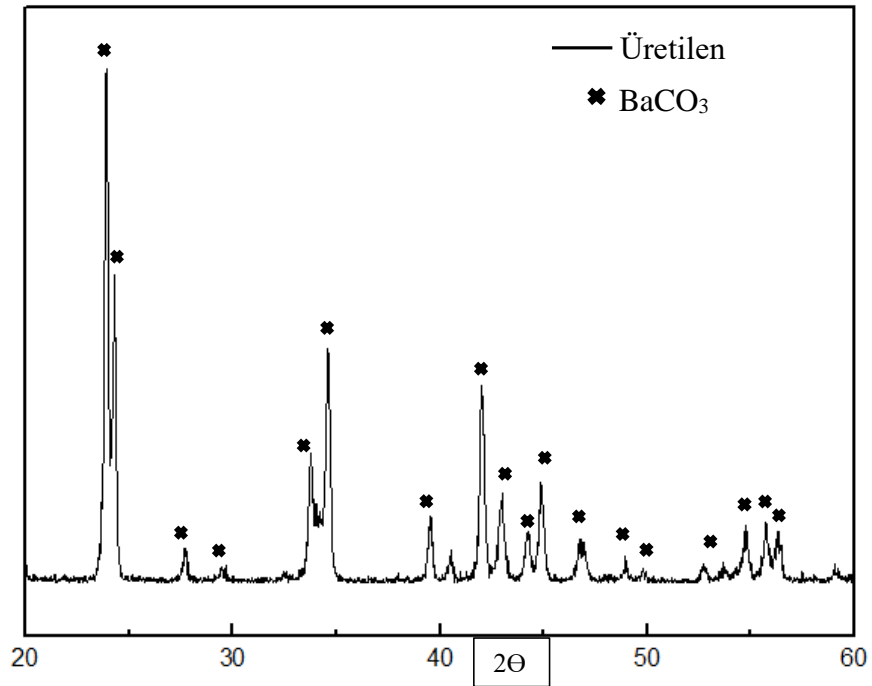
Kimyasal bileşim	Üretilen BaCO₃ Kütlece (%)
Ba	93,0708
Sr	1,9390
Na	0,7467
Ca	0,5436
Si	0,3714
Mg	0,0791
Al	0,4638
S	0,7863
Fe	0,3626

Üretilen baryum karbonat hammaddesinin kimyasal saflığı çok düşük olması nedeniyle 6M hidroklorik asit ile saflaştırma işlemi uygulanmıştır. Bu işlem sonucunda oluşan baryum karbonat hammaddesinin XRF sonucu Çizelge 6.14.' de görülmektedir. Elde edilen baryum karbonat hammaddesinin kimyasal saflığı kütlece %95,4582 olarak bulunmuştur. Bu değer elektronik sanayiinin kullanımı için oldukça düşüktür. Başlangıçta barit cevherinin içerisinde bulunan safsızlıklar, üretilen baryum karbonat kristaller yapılarının içerisine girmesi sebebiyle saflaştırma kısmi şekilde gerçekleşmiştir.

Çizelge 6.14. Baryum sülfattan doğrudan baryum karbonat üretim metodu ile üretilen bir basamak saflaştırılmış tozların XRF sonuçları.

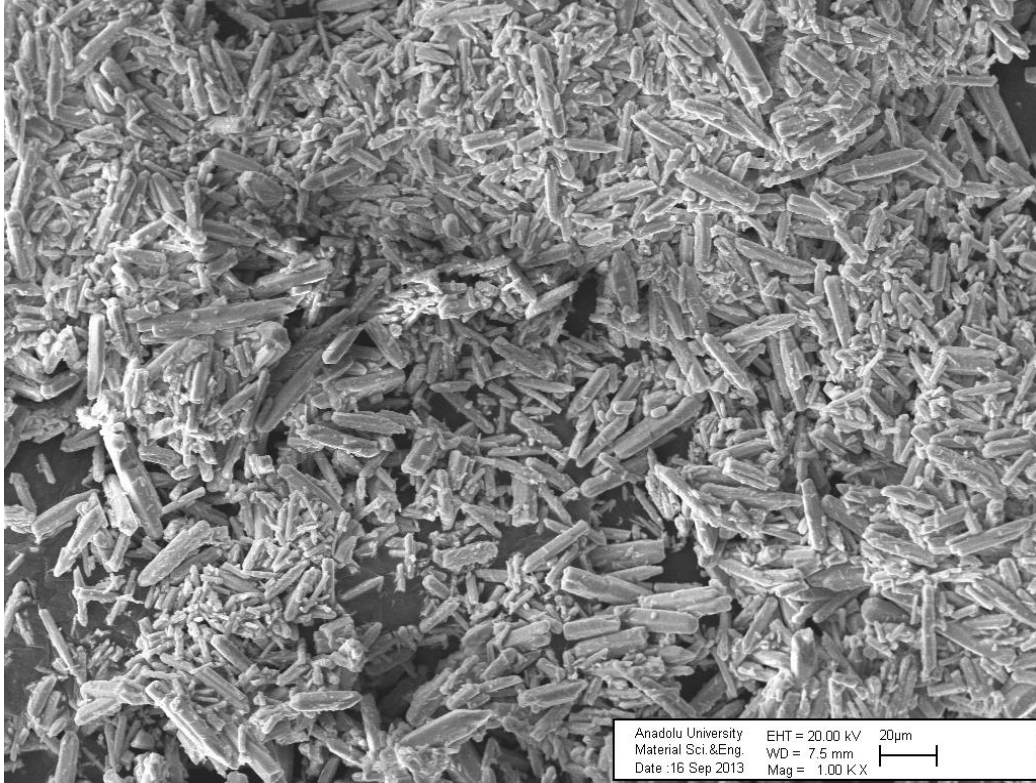
Kimyasal bileşim	Üretilen BaCO ₃ Kütlece (%)	Bir Basamak Saflaştırılmış BaCO ₃ Kütlece (%)
Ba	93,0708	95,4582
Sr	1,9390	1,3344
Na	0,7467	1,0120
Ca	0,5436	0,5436
Si	0,3714	0,3714
Mg	0,0791	0,0240
Al	0,4638	0,1782
S	0,7863	0,7863
Fe	0,3626	0,2267

Üretilen baryum karbonat malzemesinin kristalografik analizleri XRD ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.13.' de XRD deseni görülen baryum karbonat malzemesinin XRD deseninde bulunan tüm pikler BaCO₃ molekül yapısına aittir.



Şekil 6.13. Doğrudan üretim metodu ile üretilen baryum karbonat numunesinin XRD deseni

Elde edilen tozların SEM görüntüleri Şekil 6.14.' de gösterilmiştir. Üretilen baryum karbonat taneleri ortalama 40µm seviyelerindedir. Üretilen baryum karbonat hammaddesi tane boyut açısından da elektronik sanayiinin ihtiyaçlarını karşılayamamaktadır.



Şekil 6.14. Doğrudan üretim yöntemi ile üretilen baryum karbonat hammaddesinin SEM görüntüsü.

Elde edilen sonuçlar göstermektedir ki, barit cevherinden doğrudan elde edilen baryum karbonat hammaddesi hem kimyasal saflık açısından hem de tane boyut dağılımı açısından elektronik sanayiinin kullanımına uygun özelliklerde değildir.

6.5. Baryum Titanat Üretim Çalışmaları

Gerçekleştirilen çalışmada ilk olarak elektronik endüstrisinin kullandığı dünya piyasasına baryum titanat tedarik eden Y firmasından numune getirilmiş ve karakterize edilmiştir. Ardından soda külü metodu ile Türk baritinden üretilen baryum karbonat malzemesi ile katı hal reaksiyonu ve okzalat ile çöktürme

metotları ile baryum titanat elektro seramik tozları üretilmiştir. Üretilen her bir baryum titanat tozu referans olarak getirilen numune ile karşılaştırılmıştır.

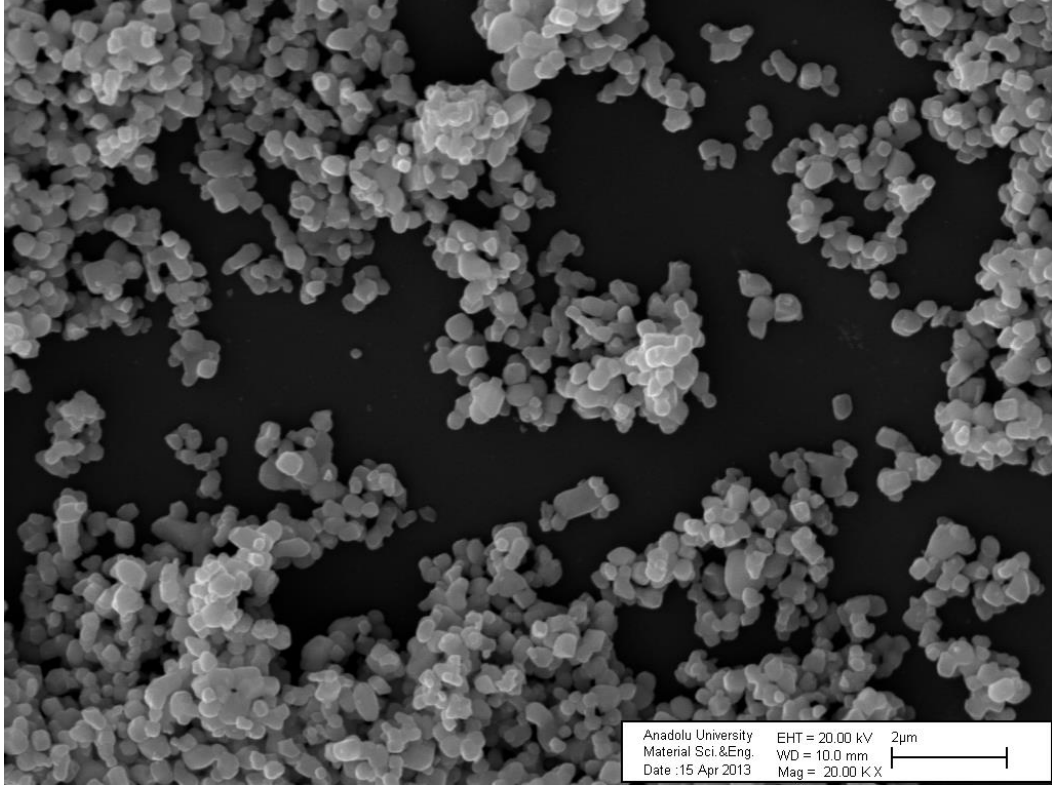
6.5.1. Referans baryum titanat tozunun karakterizasyon sonuçları

Elektro seramik üretimden yaygın olarak kullanılan Y firmasından tedarik edilen baryum titanat tozunun kimyasal saflığı (XRF) Çizelge 6.15’ de gösterilmektedir. BaTiO₃ kimyasal yapısına sahip malzemenin kimyasal saflık değeri kütlece %99,32’ dir. Referans baryum titanat seramik tozunun Ba/Ti oranı ise 0,92’ dir.

Çizelge 6.15. Referans baryum titanat tozunun kimyasal saflık değerleri.

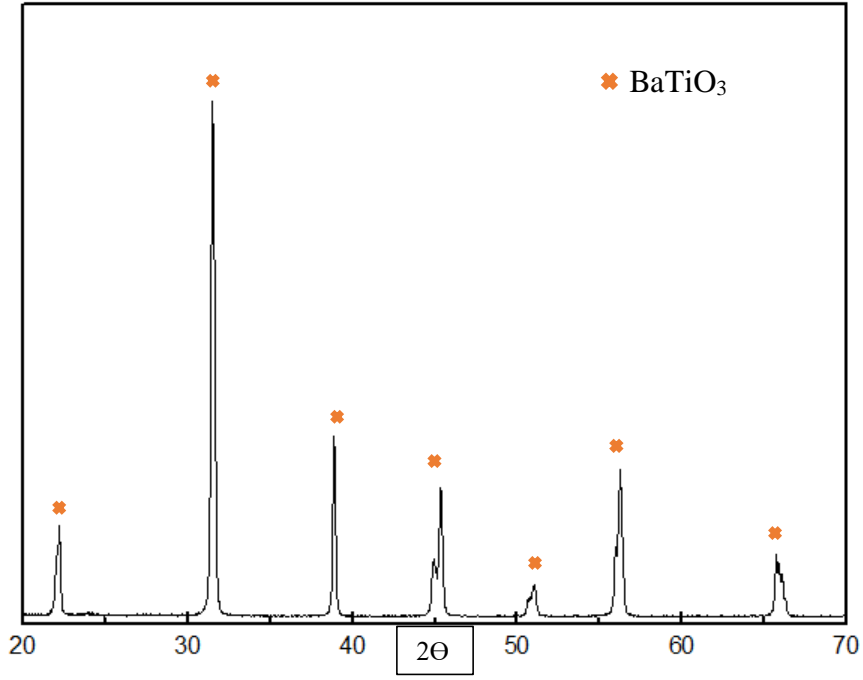
Kimyasal bileşim	Y Kütlece (%)
Ba	72,2210
Ti	27,1022
Na	0,5039
Al	0,0815
Si	0,0076
S	0,0042
Cl	0,0288
Sr	0,0258
Zr	0,0250

Elektro seramik tozlarının tane boyut ve tane yapıları da kimyasal saflık kadar önemlidir. Referans baryum titanat numunesinin SEM görüntüleri Şekil 6.15.’ de gösterilmektedir. Y numunesinin tane boyut dağılımı ortalama 0,3µm’ dir. Sinterleme için oldukça uygun tane boyutuna sahiptir.



Şekil 6.15. Y firmasından temin edilen baryum titanat numunesinin SEM görüntüsü.

Y numunesinin kristalografik analizi XRD ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.16.' da Y numunesinin de XRD deseni görülmektedir. Elde edilen desende bulunan tüm pikler $BaTiO_3$ molekül yapısına aittir. Baryum titanat seramik tozlarının tetragonalite (c/a) değeri dielektrik sabiti açısından önemlidir (Tsurumu 2006). Y numunesinin tetragonalite değeri (c/a) 0,92 olarak MAUD programı aracılığıyla hesaplanmıştır. Tetragonalite değeri ne kadar 1' yakın olursa, o tozlar ile üretilen seramiklerin dielektrik katsayısı o kadar yüksek olacaktır.



Şekil 6.16. Y firmasından temin edilen baryum titanat numunesinin XRD deseni.

Karakterize edilen Y numunesi bundan sonraki basamaklarda üretilecek olan baryum titanat seramik tozları ile karşılaştırılacaktır.

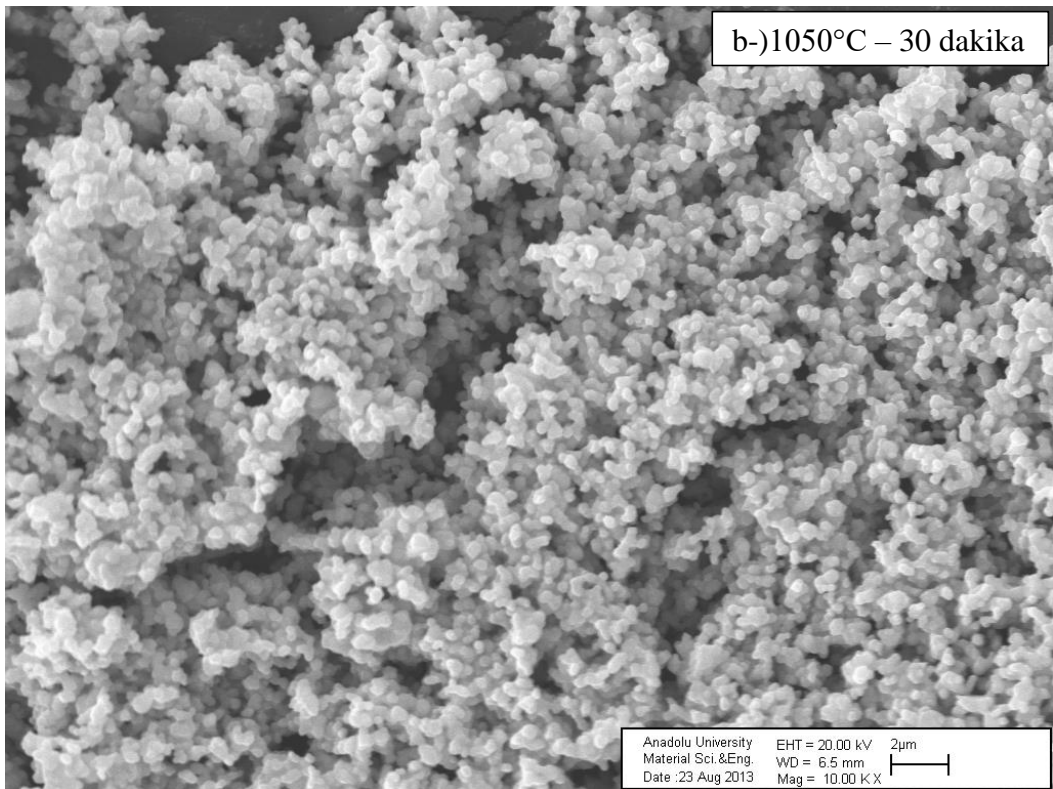
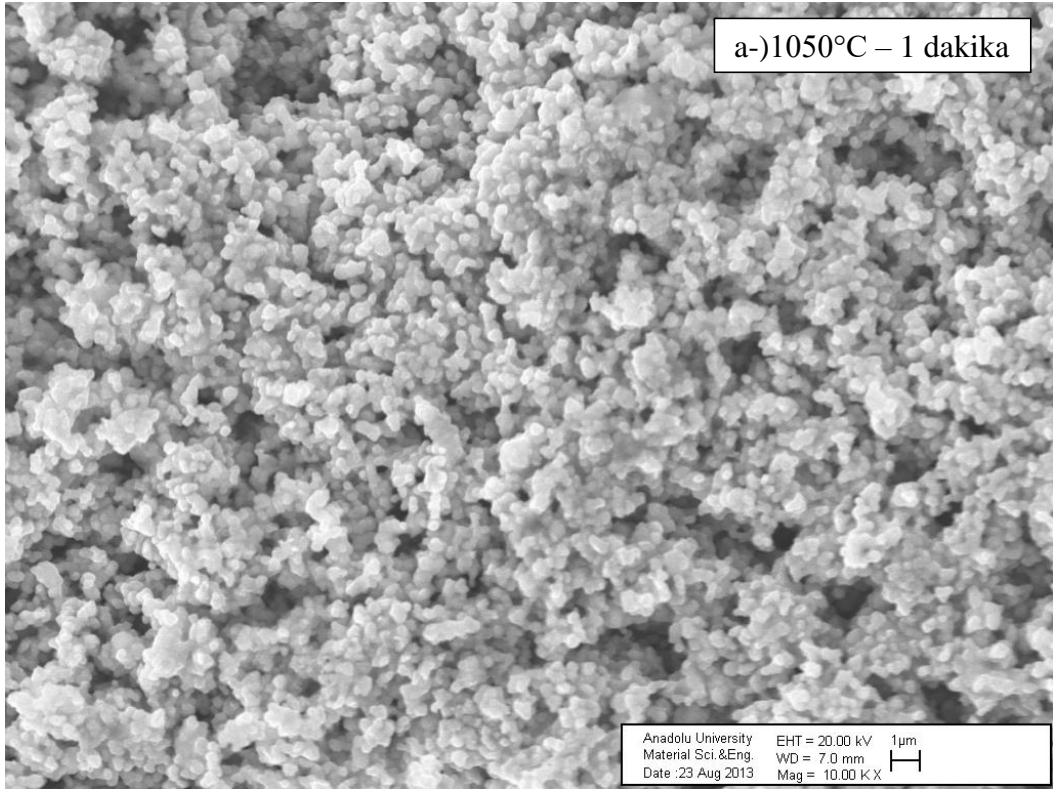
6.5.2. Katı hal metodu ile baryum titanat üretim sonuçları

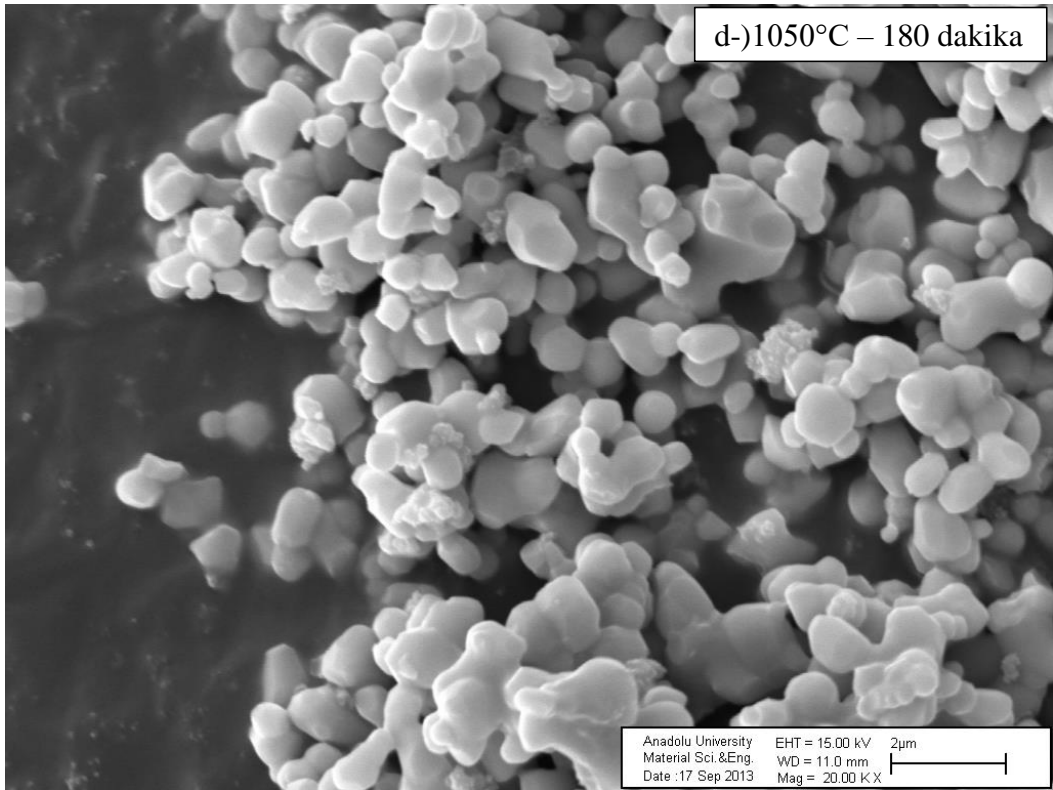
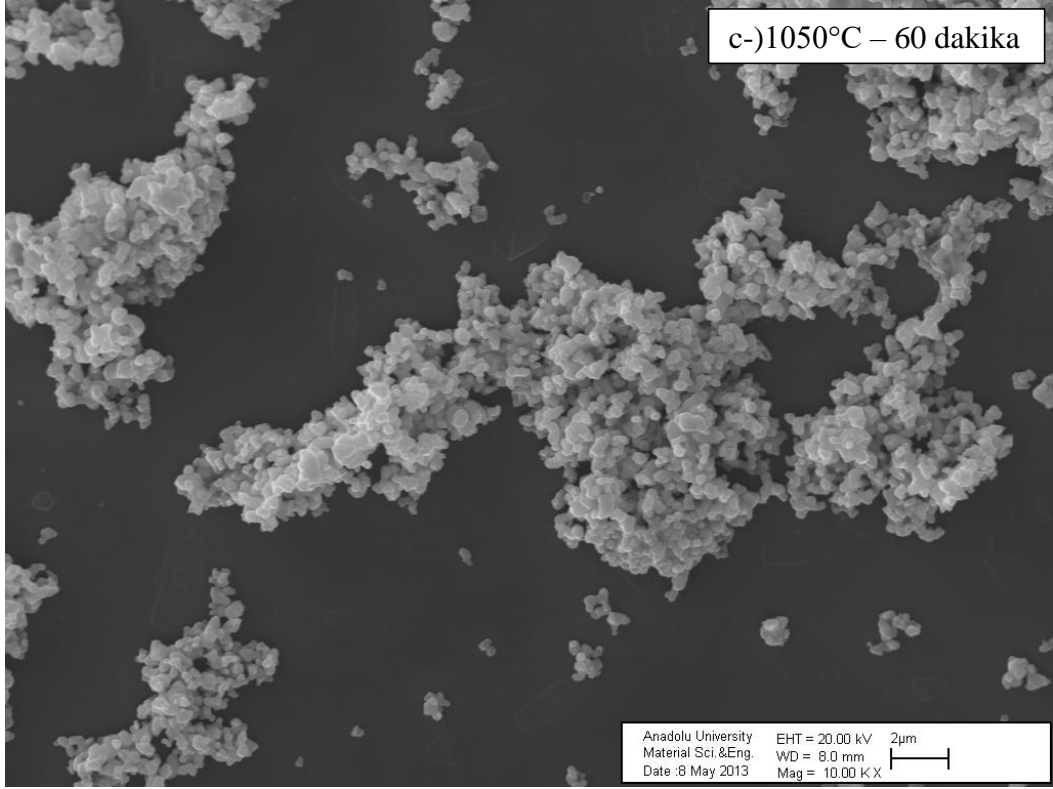
Türk barit cevherinden üretilen baryum karbonat hammaddesi kullanılarak 1050°C' de ve sırasıyla 1 dk, 30 dk, 60 dk ve 180 dk kalsinasyon sürelerinde üretilen baryum titanatların kimyasal saflıkları (XRF) Çizelge 6.16.' da gösterilmektedir. Üretilen BaTiO₃ seramik tozlarının kimyasal saflıkları minimum %98,9' dur. Numune olarak getirtilen baryum titanat elektro seramik tozunun Ba/Ti oranları ise 0,92 ile 1,03 arasında farklılık göstermektedir.

Çizelge 6.16. Üretilen baryum titanat tozlarının kimyasal saflık değerleri.

Kimyasal bileşim	Y (%)	1 dk (%)	30 dk (%)	60 dk (%)	180 dk (%)
Ba	72,2210	71,6280	73,3835	72,5381	73,9192
Ti	27,1022	27,0638	25,5749	26,5163	24,9991
Na	0,5039	0,6466	0,5913	0,5294	0,5482
Al	0,0815	0,0959	0,0918	0,0918	0,0812
Si	0,0076	-	-	-	-
S	0,0042	0,0391	0,0313	0,0113	0,0187
Cl	0,0288	-	-	-	-
Sr	0,0258	0,0217	0,0255	0,0660	0,0217
Zr	0,0250	0,1702	0,0255	0,0548	0,0688
Ba/Ti	0,92	0,922	1,0001	0,953	1,03

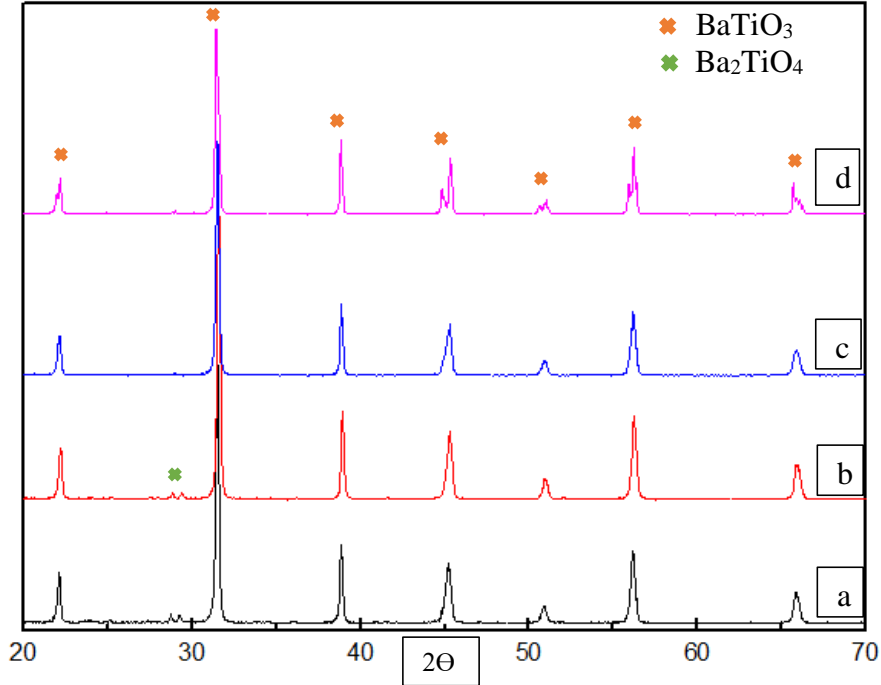
Üretilen baryum titanat tozlarının tane boyut ve tane yapı analizleri SEM ile gerçekleştirilmiştir. 1050°C kalsinasyon sıcaklığında farklı sürelerde üretilen BaTiO₃ seramik tozlarının artan kalsinasyon süresi ile tane boyutları artmıştır. Kalsinasyon sıcaklığında 1 dakika kalan BaTiO₃ seramik tozunun tane boyutu ortalama 160nm seviyelerindeyken, artan kalsinasyon süresi ile bu değer 180 dakikada ortalama 710nm seviyelerine ulaşmıştır. Wook ve ark. (2007) yılında yapmış oldukları çalışmada aynı etkinin BaTiO₃ seramik tozlarında görüldüğünü belirtmişlerdir. Artan kalsinasyon süresi ile oluşan taneler difüzyon kuvvetleri ile birbiri ile etkileşmekte kısmi sinterlenerek agrega yapılarını oluşturmaktadır (Wook ve Yoon 2007). Wada ve ark. yayınlamış oldukları çalışmada aynı etkiyi incelemiş ve 1100°C’ de kalsine ettikleri BaTiO₃ seramik tozlarının tane boyutunu 1µm olarak bulmuşlardır. Artan kalsinasyon süresi ile oluşan BaTiO₃ seramik tozlarının tane boyutunun arttığını gözlemlemişlerdir. Şekil 6.17’ de sırasıyla ile farklı kalsinasyon sıcaklıklarında kalsine edilen seramik tozları görülmektedir. Oluşan tüm tozlar eş eksenli tane yapısına sahiptir.





Şekil 6.17. 1050°C sıcaklıkta a-)1 dakika, b-)30 dakika, c-)60 dakika, d-)180 dakika kalsine edilmiş baryum titanat numunelerinin SEM görüntüsü.

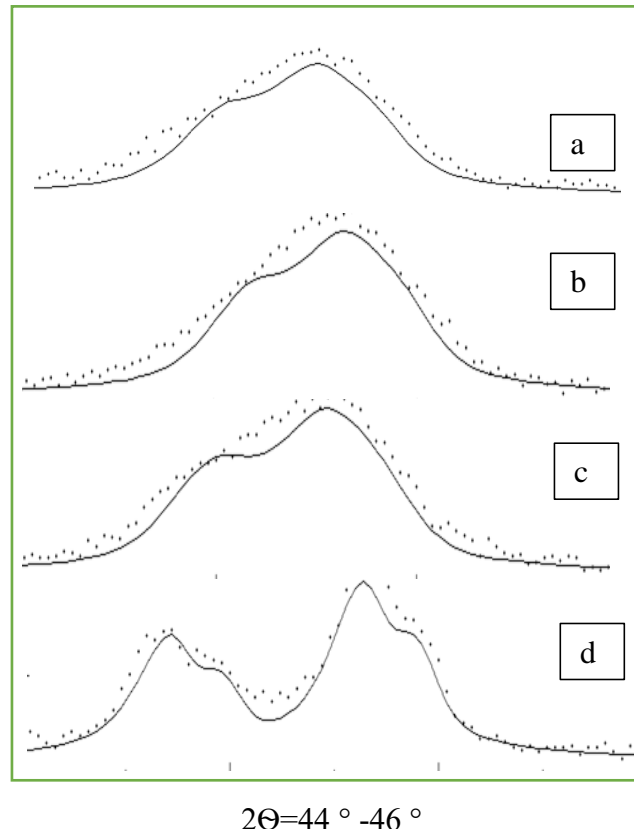
Üretilen BaTiO₃ seramik tozlarının kristalografik ve tetragonlite analizleri XRD ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.18.' de BaTiO₃ seramik tozlarının XRD desenleri görülmektedir. Elde edilen desenlerde birinci ve otuzuncu dakika denemelerinde baryum ortotitanat (Ba₂TiO₄) ara fazı görülmektedir. Bu fazın Beauger ve ark. katı hal reaksiyonu ile BaTiO₃ oluşum mekanizmasını ortaya çıkardıkları çalışmada açıkça görülmektedir. Kalsine olmaya başlayan BaCO₃ bozunarak baryum oksit (BaO) yapısına dönüşür. Ardından ortamda bulunan titanyum dioksit (TiO₂) ile reaksiyona girerek ilk BaTiO₃ yapılarını oluşturur. Oluşan bu ilk BaTiO₃' ler ortamda bulunan BaO ile reaksiyona girerek XRD desenlerinde görülen Ba₂TiO₄ ara fazını oluşturur. Devam eden kalsinasyon ile bu ara faz ortamdaki TiO₂ ile yeniden reaksiyona girerek BaTiO₃ seramik tozlarını oluşturur (Beauger ve ark. 1983). Gerçekleştirilen çalışmalarda 1 dakika ve 30 dakika kalsinasyon sürelerinde bu ara fazın görülmesi BaTiO₃ oluşumunun devam ettiğini bildirmektedir. Artan süre ile bu ara faz tamamen kaybolmuştur.



Şekil 6.18. 1050°C sıcaklıkta a-)1 dakika, b-)30 dakika, c-)60 dakika, d-)180 dakika kalsine edilmiş baryum titanat numunelerinin XRD desenleri.

Baryum titanat seramik tozlarının tetragonalite (c/a) değeri dielektrik sabiti açısından önemlidir (Tsurumu 2006). Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında üretilmiş BaTiO₃ seramik tozlarının tetragonalite değerleri MAUD programı aracılığıyla hesaplanmıştır. Tetragonalite değeri ne kadar 1' yakın olursa, o tozlar ile üretilen seramiklerin dielektrik katsayısı o kadar yüksek olacaktır.

Şekil 6.19.' da üretilen BaTiO₃ tozlarının tetragonalite çatalanmaları görülmektedir. Artan kalsinasyon sıcaklığı ile birlikte BaTiO₃ tanelerinin boyları artar ve buna bağlı olarak tetragonalite değerleri artmaktadır. Wook ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada 350nm tane boyutuna sahip BaTiO₃ tozlarının tetragonalite değerlerini 1,0105 olarak hesaplamışlardır. Gerçekleştirilen çalışmada 500nm tane boyutuna sahip BaTiO₃ tozlarının tetragonalite değeri 1,00557, 180 dakika kalsinasyon sonrası 710nm tane boyutuna sahip BaTiO₃ tozlarının tetragonalite değeri ise 1,0098 olarak bulunmuştur. Wook ve arkadaşlarının elde ettiği değere en yakın tetragonalite değeri 710nm boyutuna sahip BaTiO₃ tozları ile elde edilebilmiştir.



Şekil 6.19. 1050°C sıcaklıkta a-)1 dakika, b-)30 dakika, c-)60 dakika, d-)180 dakika kalsine edilmiş baryum titanat numunelerinin XRD desenleri.

Çizelge 6.17.' de farklı kalsinasyon süreleri ile üretilmiş BaTiO₃ seramik tozlarının analiz sonuçları özetlenmiştir. Numune olarak Y firmasından getirilen BaTiO₃ seramik tozları ile üretilenler karşılaştırıldığı zaman, üretilen BaTiO₃ tozlarının tatragonalite değerlerinin daha iyi olduğu görülmüştür. Fakat üretilen tozlar referans numunesine göre daha büyük tane boyutlarına sahiptir.

Çizelge 6.17. Üretilen ve Y referans numunesinin karakterizasyon verileri.

Numune Adı	Tane Boyutu (nm)	Tetragonalite Değeri
1050°C-1 dakika kalsinasyon	160	1,00463
1050°C-30 dakika kalsinasyon	220	1,00462
1050°C-60 dakika kalsinasyon	530	1,00557
1050°C-180 dakika kalsinasyon	710	1,0098
Y BaTiO ₃ numunesi	300	0,92

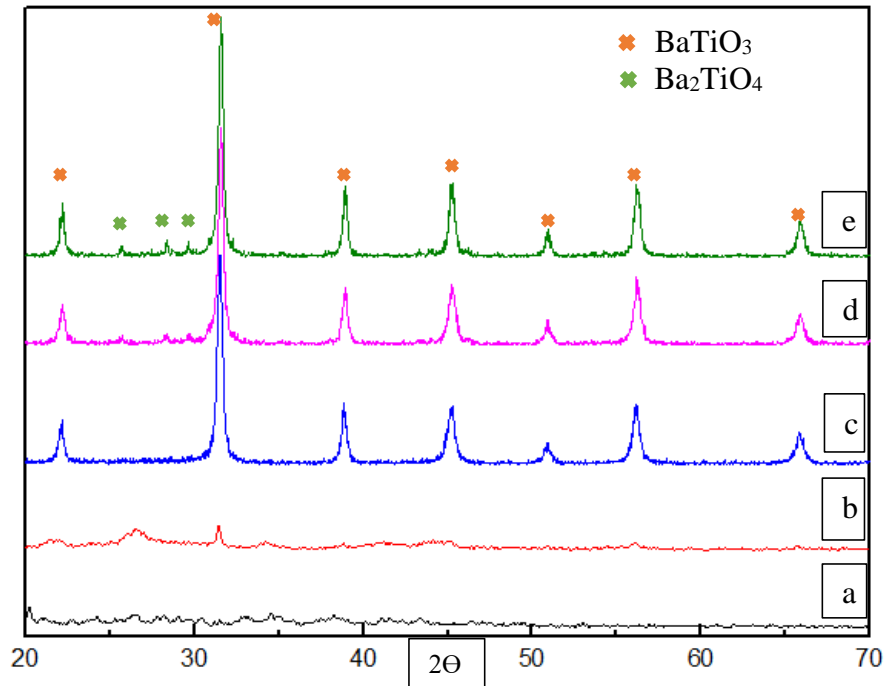
6.5.3. Okzalit metodu ile baryum titanat üretim sonuçları

II firmadan tedarik edilen Türk barit cevherinden üretilen baryum karbonat hammaddesi kullanılarak okzalit metoduyla baryum titanyum okzalit jeli çöktürülmüştür.

Oluşturulan baryum titanyum okzalit jelinin farklı sıcaklıklarda kalsine olması sonucu oluşan BaTiO₃ seramik tozlarının XRD deseni Şekil 6.20.' de görülmektedir. Baryum titanyum okzalit jeli amorf yapılı olduğu için XRD deseninde herhangi bir pik görülmemektedir. 600°C' de kalsine edilmiş jel yapısında her hangi bir kristallenme görülmemiştir. Sharma ve ark. okzalit metodu ile BaTiO₃ oluşum mekanizmasında baryum titanyum okzalit yapısından karbondikoksitin uçup BaTiO₃ kristal yapısının oluşması için gerekli sıcaklığın 500°C seviyeleri olduğunu vurgulamışlardır. Bu nedenle bu sıcaklıkta kristal yapısına rastlamamak normal karşılanabilir. Artan kalsinasyon sıcaklığı ile BaTiO₃ kristalleri oluşmaya başlamıştır. 700°C kalsinasyon sıcaklığından itibaren kübik kristal yapısına sahip BaTiO₃ kristalleri oluşmuştur. XRD desenlerinde baryum ortotitanat gibi ara fazlar görülmektedir. Bunun nedeni jel çöktürme sırasında Ba/Ti

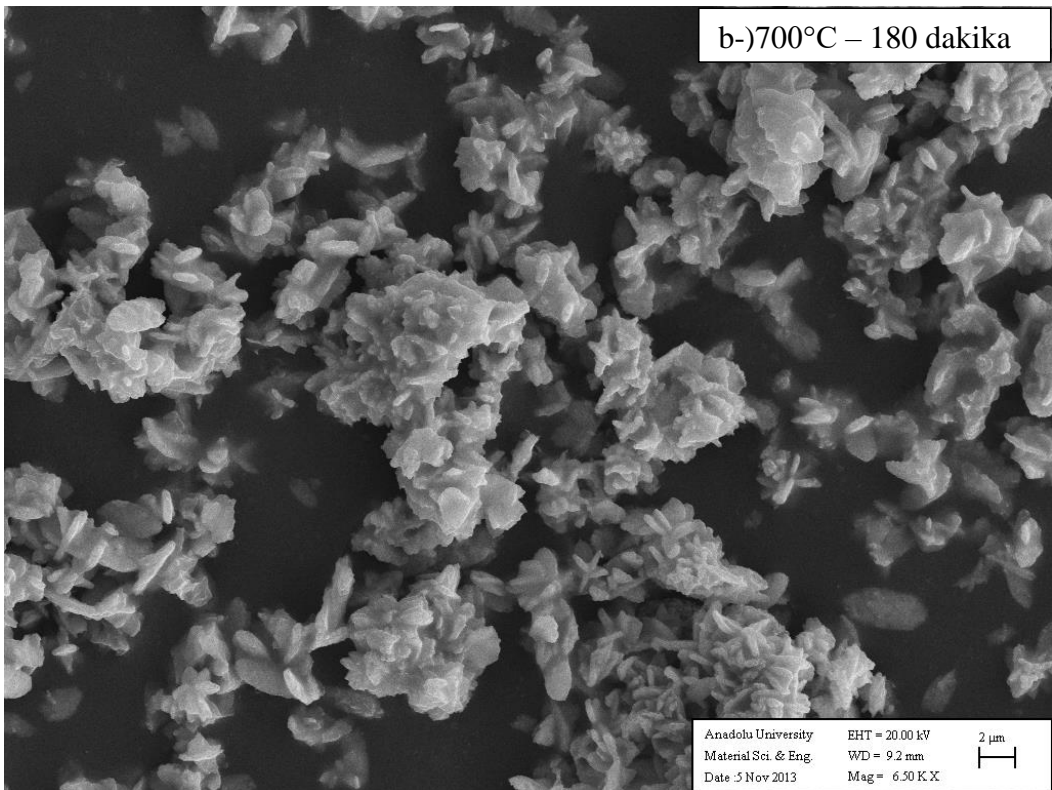
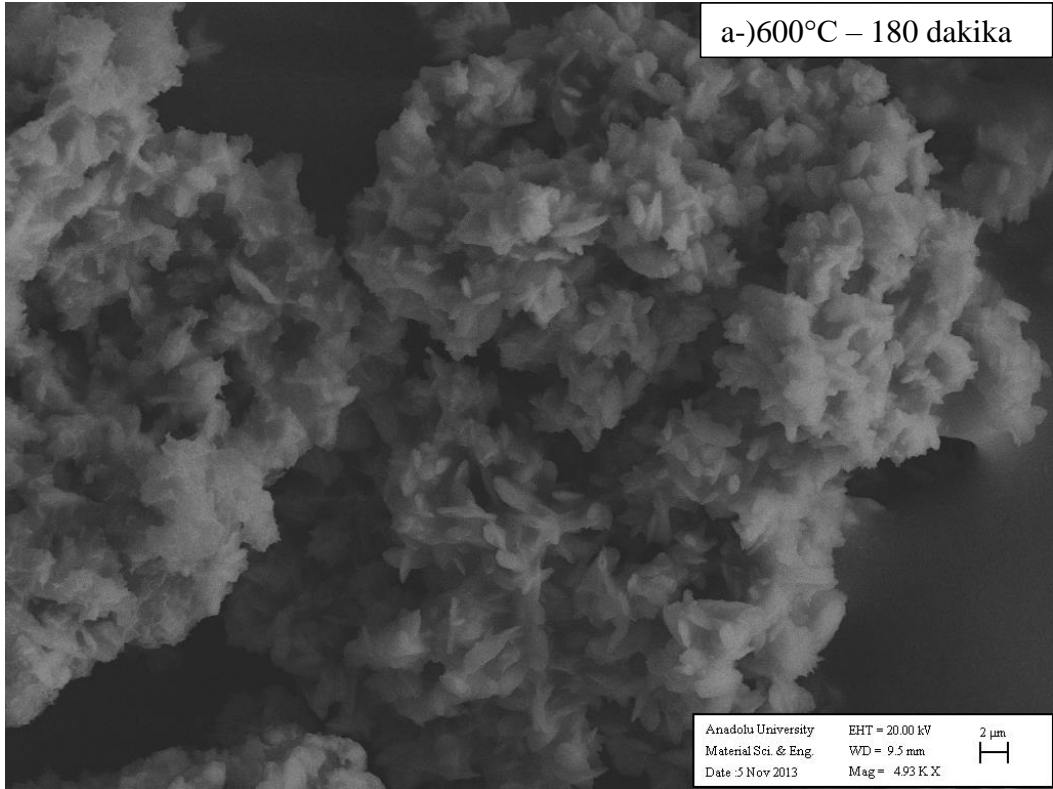
oranının 1 olarak gerçekleştirilememesidir. Cheng ve arkadaşlarında belirttiği gibi Ba/Ti oranı birden uzaklaştıkça ikincil fazlar yapı içerisinde oluşmaya başlamaktadır. Gerçekleştirilen çalışmada da bu etki görülmüştür.

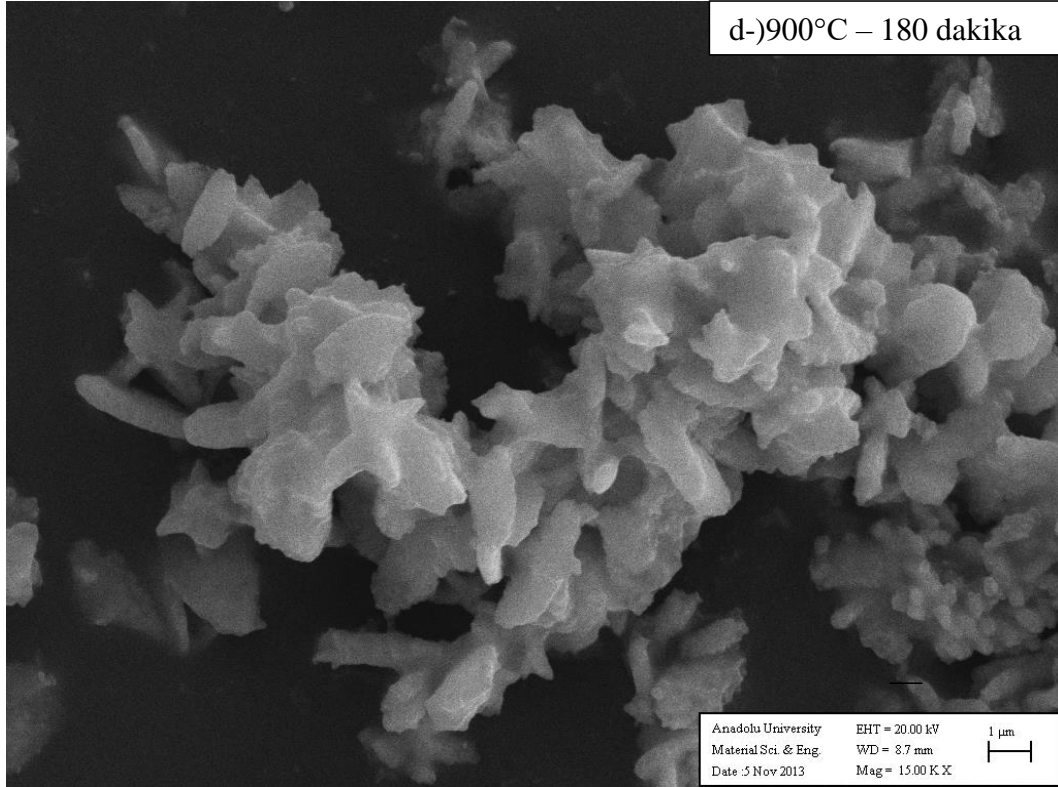
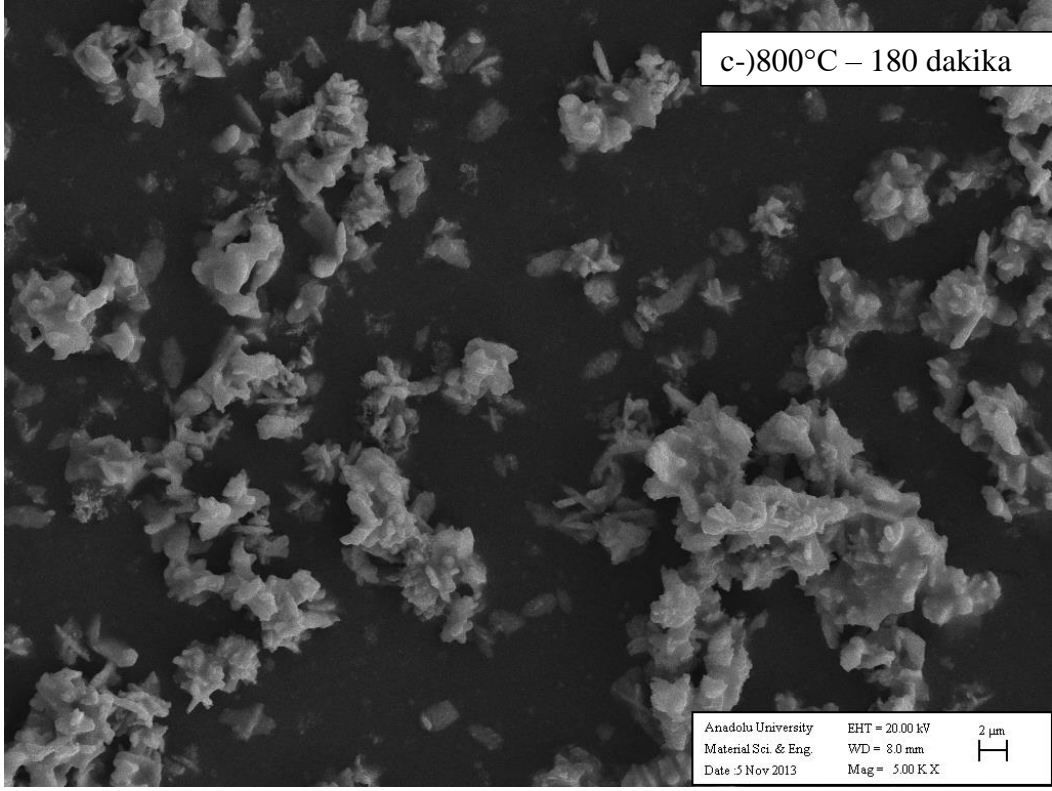
Üretilen BaTiO₃ kristalleri söylendiği gibi kübik kristal yapısına sahiptir. Perovskit kristal yapısının bir göstergesi 2 θ açısının 44° ve 46° arası gelen pikin çatallanmasıdır. Üretilen hiçbir numune de bu XRD pikinde çatallanma mevcut değildir. Bu nedenle üretilen malzemelerin tetragonalite değerleri de oldukça düşüktür.



Şekil 6.20. a-)Baryum-titanyum okzalrat jeli, b-)600°C, c-)700°C, d-)800°C, e-)900°C kalsine edilmiş baryum titanat numunelerinin XRD desenleri.

Üretilen baryum titanat tozlarının tane boyut ve tane yapı analizleri SEM ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.21.' de görüldüğü üzere artan kalsinasyon sıcaklığı ile oluşan seramik tozları bireysel taneler haline dönüşmektedir. Ama hiçbir seramik tozu tane yapısı olarak katı hal reaksiyonu ile üretilen tozlara göre bireysel ve düzgün eş eksenli tane yapısına sahip değildir.





Şekil 6.21. a-)600°C, b-)700°C, c-)800°C, d-)900°C kalsine edilmiş baryum titanat numunelerinin SEM görüntüleri.

7. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada ülkemiz barit cevherinden elektronik sanayiinin kullanımına uygun minimum %99,9 kimyasal saflık değerinde, 1µm tane boyutunun altında ve eş eksenli morfolojiye sahip BaCO₃ hammaddesinin üretilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç uğrunda ilk olarak Türk barit cevherinin indirgenme reaksiyonuna etki eden parametreler belirlenmiş ardından 3 farklı metot ile baryum karbonat hammaddesi üretilmiştir. Üretilen bu hammaddeler referans BaCO₃ ile kıyaslanmış ve en uygun üretim metodu belirlenmiştir. Ardından üretilen bu baryum karbonatlar sanayii de kullanılacağı son ürün olan BaTiO₃ seramik tozlarına dönüştürülmüş ve bu tozlar karakterize edilmiştir. Elde edilen tozlar ile referans seramik toz numunesi karşılaştırılmış ve üretilen BaCO₃ hammaddesinin sanayiinin kullanımına uygun olup olmadığına karar verilmiştir.

Yukarıda özetlenen proje çalışmaları kapsamında ilk olarak farklı firmalardan barit numuneleri temin edilmiş ve karakterize edilmiştir. Üretim için uygun barit cevheri bulunduktan sonra yüksek saflıkta BaCO₃ hammaddesi üretimi için başlangıç malzemesi olan barit cevherinin saflaştırılma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda barit cevherinde maksimum %4 oranında saflaşma sağlanabildiği için, bu yöntem gerektirmediğine karar verilmiştir.

Bu çalışmanın ardından barit cevherinin karbon kaynağı ile indirgenme çalışmaları gerçekleştirilmiş ve 1 mol barit cevherine karşın 2 mol odun kömürü kullanılarak 1150°C indirgeme sıcaklığında 3 saat süre ile indirgenme veriminin maksimum olduğu tespit edilmiştir.

Barit cevherinin indirgenme reaksiyonuna etki eden parametreler belirlendikten sonra soda külü, karbondioksit gaz metodu ve barit cevherinden doğrudan baryum karbonat üretim metotları ile BaCO₃ üretimi gerçekleştirilmiştir. Soda külü metodu ile üretilen BaCO₃ hammaddesi saflaştırma işlemine tabi tutulduktan sonra %99,93 kimyasal saflıkta, ortalama 500nm tane boyutunda ve eş eksenli olarak üretilmiştir. Üretilen bu BaCO₃ hammaddesi elektronik sanayiinin kullanımına uygun özelliklerdedir. Karbondioksit gaz metodu ile üretilen baryum karbonat hammaddesinin tane yapısı sorunları mevcuttur. Şeker ‘candy like’ yapılı

dendritik tane yapısına uygun üretilen BaCO₃ hammaddesinin istenilen tane yapısında üretilebilmesi için ekstra çaba sarf etmek gerekmektedir. Sonuncu üretim metodu olan doğrudan üretim metodunda ise üretilen BaCO₃ hammaddelerinin kimyasal saflıkları istenilen değerlerden oldukça düşük kalmaktadır. Bunun nedeni barit cevheri içerisinde bulunan tüm safsızlıkların, kalsinasyon işlemi sonucunda oluşan BaCO₃ hammaddesi içerisinde kalmasıdır. Gerçekleştirilen çalışmalar doğrultusunda istenilen özellikler de BaCO₃ hammaddesi üretilmesi için en uygun yöntemin soda külü olduğuna karar verilmiştir.

Son olarak üretilen BaCO₃ hammaddesi son ürün kapsamında ki BaTiO₃ seramik tozlarına dönüştürülmüş ve bu tozlar karakterize edilmiştir. BaTiO₃ tozları iki farklı metot ile üretilmiştir. İlk olarak katı hal reaksiyonu ile üretilen BaTiO₃ seramik tozları 3 saat 1050°C kalsinasyon sıcaklığında 700nm tane boyutunda ve 1.001 c/a değerinde üretilebilmiştir. Bu değerler referans numune ile karşılaştırıldığı zaman c/a değeri açısından üstün olmasına karşın daha yüksek tane boyutlarında üretilmiştir. İkinci yöntem ise okzalit metodu yöntemidir. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında üretilen BaTiO₃ seramik tozları içerisinde baryum orto titanat ara fazları bulunmuştur. Bunun nedeni ise Ba/Ti oranının 1 değerinde olmamasıdır.

Gerçekleştirilen çalışmanın devamında yapılması düşünülen çalışmalar;

- Türk baritinden elde edilen BaCO₃ hammaddeleri ile BaTiO₃ seramikleri üretilmeli ve bu seramiklerin elektriksel özellikleri karakterize edilmelidir,
- Soda külü ile üretimde farklı çöktürme ajanları denenmesi,
- Okzalit metodu ile üretim çalışmalarında Ba/Ti oranının 1 olabilmesi için çalışmalar yürütülmesi, şeklindedir.

KAYNAKLAR

- Agemoto K., Kikuchi T., Otaka N., Sakuma A. (2012), *Barium carbonate particle powder, production method thereof, and production method of perovskite barium titanate*, Avrupa Patenti, EP 2 055 676 B1.
- Anonim (1992), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Volume 3, 4th edition, p. 919.
- Anonim (2000), *Barium carbonate listing background document for the inorganic chemical listing determination*, 1200 Pennsylvania avenue, n.w.
- Anonim (2014), *Barite mineral data*, <http://webmineral.com/data/Barite.shtml#.VjvQKfnhDIU>.
- Anonim (2015-a), *University of Cambridge*, http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ferroelectrics/barium_titanate.php.
- Anonim (2015-b), *MTA Genel Müdürlüğü*, Türkiye barit cevheri haritası
- Anonim (2015-c), <http://www.chinafote.com/pro/p21.html>.
- Bafghi M. Sh., Yarahmadi A., Ahmadi A., Mehrjoo H. (2011), *Effect of the type carbon material on the reduction kinetics of barium sulfate*, Iranian Journal of Materials Science & Engineering Vol. 8, Number 3.
- Beauger, A., Mutin, J. C., Niepce, J. C. (1983), *Synthesis reaction of metatitanate BaTiO₃*, J. Mater. Sci., 18, 3041.
- Booth H. S., Pollard E. F. (1986), *Conversion of barytes to barium carbonate, Industrial and engineering chemistry*, Vol. 40, No. 10, 1983-1986.
- Chang, C. Y., Ru-Li Wang, R. L. ve Huang, C. Y. (2012), *Effects of Ba/Ti ratio on tetragonality, Curie temperature, and dielectric properties of solid-state-reacted BaTiO₃ powder*, J. Mater. Res., Vol. 27, No. 23.
- Chen, J., Chong, Z., Chen, G. (1996), *Interaction of macro- and micromixing on particle size distribution in reactive precipitation*, Chemical Engineering Science vol 51, no. 10, pp 1957-1966.
- Chen, P. C., Cheng, G. Y., Kou, M. H., Shia, P. Y., Chung, P. O. (2001), *Nucleation and morphology of barium carbonate crystals in a semi-batch crystallizer*, Journal of Crystal Growth, Volume 226, Issue 4, pp. 458–472.

- Conaway W. A., Glendale, Arthur J. J., Smisko J. (1969), *Process of preparing barium carbonate by carbonation of aqueous barium sulfide*, Birleşik Devletler patent ofisi, 3,421,843.
- Demirci S., Özel E. (2014), *Production of barium containing pigments from barite minerals mined in Turkey*, III. Uluslar arası seramik, cam, emaye, boya kongresi, Türkiye
- Deniz, V. (2004), *Başer Maden Sanayinin İnce Barit Artıklarının Flotasyon ile Zenginleştirilmesi*, 5 Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir.
- Dirksen, J. A., Ring, T. A. (1991), *Review Article Number 34. Fundamentals of crystallization: kinetic effects on particle size distributions and morphology*, Chemical Engineering Science vol 46, no. 10, pp 2389-2427.
- Fisher, J.G., Bencan, A., Holc, J., Kosec, M., Vernay, S., Rytz, D. (2007), *Growth of potassium sodium niobate single crystals by solid state crystal growth*, Journal of Crystal Growth 303, 487–492.
- Greene C. H. (1937), *The solubility of barium nitrate in concentrated nitric acid*, American chem. Soc., Vol. 59, 1186-1188.
- Hacıfazlıoğlu, H. (2007), *Alternatif flotasyon yöntemlerinin tanıtılması*, Madencilik, Cilt 46, Sayı 3, Sayfa 23-41.
- Hargreaves K., Murray D. M. (1989), *Factorr influencing the reduction of barium sulfate*, Journal of chemical technology and biotechnology, Vol. 45, 319-325.
- Hlabela P. S., Neomagus H. W. J. P., Waanders F. B., Bruinsma O. S. L. (2010), *Thermal reduction of barium sulphate with carbon monoxide-A thermogravimetric study*, Thermochemica Acta, Vol. 498, 67-701
- Jagtap S. B., Pande A. R., Gokara A. N. (1990), *Effect of catalysts on the kinetics of the reduction of barite by carbon*, Ind. Eng. Chem. Res., Vol 29, 795-799.
- Küçük, A., Evcin, A., Bıyık, M. (2010), *Çorum Yöresi Tuğla Topraklarındaki Çözünabilir Alkali Tuzların Olumsuz Etkilerinin BaCO₃ ve SrCO₃ ile Giderilmesi*, 9. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Ankara
- Khan S. A., Khan H. (2002), *Enrichment of barite deposits of NWFP for commercial utilization*, Jour. Chem. Soc. Pak., Vol. 24, 181-184.

- Khorsand, M. R., Habibian, M., Rohani, N., Zarei A. R. (2010), *Determination of Crystal Growth Rate and Morphology of Barium Carbonate Crystals in a Semi-batch Crystallizer*, Iran. J. Chem. Chem. Eng. Vol. 29, No. 1.
- Kumar, J. (2014), *Comparative study of catalysts on carbothermal reduction of barites*, Scholars Research Library Archives of Applied Science Research, 6 (4): 85-90.
- Kwon, S. W., Yoon, D. H. (2007), *Tetragonality of nano sized barium titanate powder prepared with growth inhibitors upon heat treatment*, J. Eur. Ceram. Soc. 27 247-252.
- Lee, J. K., Hong, K. S. (2001), *Roles of Ba/Ti ratios in the dielectric properties of BaTiO₃ ceramics*, J. Am. Ceram. Soc., 84.
- Lee Y. H. (1994), *Method of producing barium carbonate*, A.B.D. Patent No: 5,275,797.
- Lindstadl, T., Syvertsenl, M., Ishak, R. J., Arntzen, H. B., Grontvedtl, P. O. (2004), *The influence of alkalis on the Boudouard reaction*, Cape Town, South Africa, Tenth International Ferroalloys Congress.
- Lozhkin, A. F., Pechkovskii, V. V., Subcheva, N. L. (1961), *Formation of acid soluble compound of barium in the calcination of barite*, Vysshikh Ucheb. Zavedenii, Khim-I Khim- Technol.4, 242-6.
- Marchisio, Daniele L., Barresi, A., Garbero, Mirko (2002), *Nucleation, growth, and agglomeration in barium sulfate turbulent precipitation*, AIChE Journal vol 48, no. 9, pp 2039-2050.
- Martinez, E. (1975), *Application of new techniques in developing a barite flotation process*, Transactions of the Society of Mining Engineers of AIME; 258(1), 27-30.
- Masukume, M., Maree, J. P., Ruto, S., Joubert, H. (2013), *Processing of barium sulphide to barium carbonate and sulphur*, J Chem Eng Process Technology, 4:4
- Miessler G., L., Donald A. T. (2002), *Inorganic chemistry*, ISBN: 978-0321811059
- Miller M. (2012), *2012 Minerals year book*, Barite, USGS Report.
- Moss R. H., Spicuzza W. F. (1976), *Process for preparing pure barium nitrate crystals*, A.B.D. Patent No: 3,947,553.

- Nore, Ph.; Mersmann, A. (1993), *Batch precipitation of barium carbonate*, Chemical engineering science vol 48, no. 17, pp 3083-3088.
- Orlandini K. A. (1972), *Selective ion Exchange for the isolation of certain alkaline earths*, Birleşik Devletler patent ofisi, Amerika, 3,694,369.
- Özbayoğlu G., Atalat Ü., Hiçyılmaz C. (1995), *Beylikahır kompleks cevherinin zenginleştirilmesi*, 14. Türkiye Madencilik Kongresi, ISBN 975-395-150-7, 431-436.
- Özer H. T., Çilek E. C. (2010), *Kuyucak yöresine ait barit cevherinin flotasyonla zenginleştirilmesi*, Madencilik, Vol. 49, No 3, 23-39.
- Patnaik P. (2002), *Handbook of inorganic chemicals*, New York.
- Patnaik, Lewis, R. J. (2003), *Sax's dangerous properties of industrial materials*, 11ed. - Wiley-interscience, p. 340.
- Rousseau, R. M. (2001), *Detection limit and estimate of uncertainty of analytical xrf results*, The rigaku journal, Vol. 18, No. 2.
- Salem A., Osgouei Y. T., Jamshidi S. (2010), *Kinetic study of barite carbothermic reduction in presence of sodium carbonate as catalyst*, Iranian Jour. of Chem. Eng., Vol. 7, No 2, 58-67.
- Salvatori, F., Muhr, H., Plasari, E., Bossoutrot, J. M. (2002), *Determination of nucleation and crystal growth kinetics of barium carbonate*, Powder technology vol 128, no. 2-3, pp 114-123.
- Scott, W. E. (1996), *Principles of wet end chemistry*, TAPPI Press Atlanta, GA
- Sharma, P., Virk, H. S. (2009), *Fabrication of Nanoparticles of Barium Carbonate/Oxalate Using Reverse Micelle Technique*, The Open Surface Science Journal, vol. 1, pp. 34-39.
- Smook, G. A. (1992), *Handbook for pulp & paper technologists*, 2nd Ed. Angus Wilde Publications, Inc. Vancouver, British Columbia.
- Sunderman D. N., Townley C. W. (1960), *The radiochemistry of barium, calcium and strontium*, Columbus Ohio.
- Sümer G. (2005), *Seramik hammaddeleri*, Sayfa 198-217, ISBN 975-97620-4-8
- Townley R. W., Whitney W. B., Felsing W. A. (1937), *The solubilities of barium and strontium carbonates in aqueous solutions of some alkali chlorides*, American Chem. Soc., 631-633.

- Tsurumu, T., Sekine, T., Kakemoto, H., Hoshina, T., Nam, S.M., Yasuno, H. ve Wada, S. (2006), *J. Am. Ceram. Soc.* 89[4] 1337-1341.
- Vijatovic, M., Bobic, J. D., Stojanovic, B. D. (2008), *History and Challenges of Barium Titanate: Part I*, *Science of Sintering*, vol. 40, p. 155-165.
- Wada, S., Narahara, M., Hoshina, T., Kakemoto, H., Tsurumi, T. (2002), *Preparation of nm-sized BaTiO₃ particles using a new 2-step thermal decomposition of barium titanyl oxalate*, *Journal of materials science*, vol. 38, pp. 2655-2660.
- Wook, S., Yoon, D. H. (2007), *Effects of heat treatment and particle size on the tetragonality of nano-sized BT powder*, *Ceramics Int.* 33, pp. 1357-1362.
- Yiğit, E. (2001), *Devlet planlama teşkilatı 8. Kalkınma raporu*, Madencilik ÖİK raporu endüstriyel hammaddeler alt komisyonu genel endüstri mineralleri, Ankara.
- Zivkovic, Lj. M., Stojanovic, B. D., Pavlovic, V. B., Z. S. Nikolic, Marinkovic, B. A., Sreckovic, T. V. (1999), *SEM investigation of domain structure in (Ba,Ca,Pb)TiO₃*, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 1085.
- Zogbi, D. M. (2012), *Ceramic dielectric materials: World markets, Technologies and opportunities:2012-2017*, Paumanok Pub., ISBN:1-893211-75-4(2012).