

T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KIRMIZI DEMİR PİGMENTİNİN (KIRMIZI Fe_2O_3)

ELDE EDİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sema BİLGİN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
(Kimyasal Teknolojiler Programı)

Danışman : Y. Doç. Dr. Şükrü ÇAĞATAY

AĞUSTOS - 1996

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, kırmızı demir oksit pigmentinin elde edilmesi üzerine araştırmalar yapılmıştır.

Öncelikle böyle bir araştırmayı bana öneren, bilgi ve deneyimleriyle her zaman yol gösteren, her türlü yardım ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ünal SANIGÖK 'ü rahmetle anıyorum.

Çalışmalarım esnasında yakın ilgileriyle bana destek olan değerli danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. şükrü ÇAĞATAY 'a ve Anabilim Dalı Başkanımız Sayın Prof. Dr. Murat ORBAY 'a içten teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Yine çalışmalarım süresince büyük yardımlarını gördüğüm Sayın Prof. Dr. Saadet ÖZGÜMÜş 'e, Sayın Yrd. Doç. Dr. Zerrin BABAN 'a, Sayın Yrd. Doç. Dr. Ahmet KAşGÖZ 'e, Arş. Gör. Dr. Tuncer YALÇINYUVA 'ya ve diğer Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı çalışanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca tezimin hazırlanışı sırasında deneysel çalışmalarımda bilgi ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Uzm. Emel KESKİNOCAK 'a teşekkür ederim.

Ağustos 1996

Sema BİLGİN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZ	IV
ABSTRACT	V
I. GİRİŞ	1
1.1. Pigment Tanımı ve Tarihçesi	1
1.2. Pigmentlerin Başlıca Kullanım Alanları	2
1.3. Pigmentlerin Sınıflandırılması	2
1.4. Pigmentlerin Fiziksel Özellikleri	5
1.4.1. Pigmentlerde Tanecik Boyutu ve Şekli	6
1.4.2. Kırılma İndisi	7
1.4.3. Dispersiyon - Kolay Dağılma Kabiliyeti	8
1.4.4. Yağ Absorbsiyonu	9
1.5. Demir Oksit Pigmentleri	10
1.6. Kırmızı Demir Oksit Pigmentleri	10
1.7. Doğal Kırmızı Demir Oksit Pigmentleri	10
1.7.1. Doğal Kırmızı Demir Oksit Pigmentlerinin Üretimi	12
1.8. Sentetik Kırmızı Demir Oksit Pigmentleri	13
1.8.1. Sentetik Kırmızı Demir Oksit Pigmentlerinin Üretimi	13
1.8.1.1. Çöktürme Prosesi	14
1.8.1.2. Kalsinasyon Prosesi	15
1.8.1.3. Oksidasyon Prosesi	16
1.8.1.4. Dehidrasyon Prosesi	16
1.8.1.5. Penniman Yöntemi	16

II.	MATERYAL VE METOD	17
2.1.	Kimyasal Maddeler	17
2.1.1.	Demir Sülfat ($\text{FeSO}_4 \cdot X \text{H}_2\text{O}$)	17
2.1.2.	Demir (III) Klorür ($\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$)	17
2.1.3.	Sodyum Hidroksit (NaOH)	17
2.1.4.	Amonyak (NH_3)	18
2.1.5.	Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler	18
2.2.	Cihazlar	18
2.2.1.	Dondurarak Kurutma Sistemi	18
2.2.2.	Mikroskop	19
2.3.	DeneySEL Metodlar	19
2.3.1.	Fe (II) Çözeltisinin Yükseltgenmesi	19
2.3.2.	Kurutma	21
2.3.3.	Kavurma	21
2.4.	Analizlerde Kullanılan Metodlar	21
2.4.1.	Fe (II) Tayini	21
2.4.2.	Fe (III) Tayini	22
2.4.3.	Fe (II) ve Fe (III) Yanyana Tayini	23
2.4.4.	Yağ Absorbsiyonu Testi	23
2.4.5.	Mikroskopik İnceleme	23
III.	BULGULAR	24
3.1.	Denemeler	24
IV.	TARTIŞMA VE SONUÇ	31
V.	ÖZET	46
V.	SUMMARY	47
VI.	KAYNAKLAR	48
VII.	ÖZGEÇMİŞ	50

ÖZ

Kırmızı Demir Pigmentinin (Kırmızı Fe₂O₃) Elde Edilmesi

Sentetik Fe₂O₃ pigmenti, FeCl₃ çözeltisinden veya FeSO₄ çözeltilerinin nitrat asidi veya hava ile yükseltgenmesi sonucu elde edilmiştir. Elde edilen çökeltiler ya adi etüvde yada dondurarak kurutma metodu ile kurutulmuşlar ve daha sonra 300 °C ve 500 °C 'lerde kalsine edilmişlerdir. Kalsine edilmiş ürünler, Fe (II) ve Fe (III) oksit içeriğinin yanısıra yağ absorpsiyon sayılarının tayini ile karakterize edilmiş, bazı durumlarda da mikroskopik görüntülerinin fotoğrafları çekilmiştir.

Bu çalışmada elde edilen kalsine sentetik demir oksit partiküllerinin yağ absorpsiyon sayıları, hemen hemen her durumda ticari demir oksit pigmentlerinkinden daha yüksektir.

ABSTRACT**Preparation of Red Iron Pigment (Red Fe₂O₃)**

Preparation of synthetic Fe₂O₃ has been attended from ferric chloride solutions, and ferrous sulphate solutions by oxidation with either nitric acid or air. The obtained precipitates were either oven or freeze dried, then calcined at 300 °C and 500 °C. These calcined products were characterized by the determination of ferric and ferrous oxide contents as well as oil absorption numbers, and then their micrographs were also obtained in some cases.

Almost in all cases the oil absorption numbers of the calcined synthetic iron oxide particles obtained in this work were higher than those of commercial iron oxide pigments.

I.GİRİŞ

1.1. Pigment Tanımı ve Tarihçesi

Pigmentler, özellikle yağlı boya, plastik, kauçuk, tekstil ve mürekkeplerde ayrıca diğer bazı malzemelerin renklendirilmesinde, yüzey örtme işlemlerinde ve korozyona karşı dayanıklılığın artırılmasında kullanılan organik ve anorganik maddelerdir.

Pigmentler ve diğer renk maddeleri tarih öncesi zamanlardan beri bilinmektedir. Buz çağı zamanlarında insanlar doğal okları (toprakları) boya maddesi olarak kullanmışlardır. Güney Fransa, Kuzey İspanya ve Kuzey Afrika'da buz çağı insanların mağaralarda kömür, toprak ve kil kullanmak suretiyle yaptıkları işaretlerden yola çıkarak bunların 30 000 yıldan önceki zamanlarda kullanıldığı sanılmaktadır. Çömlekçilikte, İ.Ö. yaklaşık 2000 yıllarında doğal okların yakılması suretiyle kırmızı ve mor pigmentler elde edilmekteydi. Arsenik sülfür ilk saf sarı, ultramarin ilk mavi, yeşil toprak ve malahit (bakır taşı) ilk yeşil pigmentler olarak kullanılmışlardır¹.

Yaklaşık orta çağın sonuna kadar pigmentler konusunda, tekstil boyarları dışında, kayda değer bir gelişme olmamıştır. Ancak Rönesans ile birlikte İspanyollar Meksika'dan kobalt ve kobalt oksiti getirmişler, buna bağlı olarak Avrupa'da kobalt içerikli mavi camlarla birlikte pigment alanında büyük gelişmeler gözlenmiştir. Pigment endüstrisinin başlangıcı ise 1704 'te Berlin mavisi, 1777 'de kobalt mavisi, 1778 'de Scheele yeşili ve krom sarısı kullanılmak suretiyle 18. yy. 'da olmuştur. 19. yy. 'da hızlı bir şekilde ultramarin, gütnet yeşili ile kobalt, demir ve kadmiyum pigmentleri bulunmuş ve 20. yy. 'da ise bu alanda artan oranlarda endüstriyel araştırmalar yapılmıştır. Son yüzyılda kadmiyum kırmızısı, mangan mavisi, molibden kırmızısı yeni koyu renkler, anatase ve rutil

formlarındaki titandioksit, kurşun titanat ve iğne şeklindeki çinko oksit de yeni beyaz pigmentler olarak pazarda yerlerini almışlardır.

Demir oksit pigmentlerinin üretim miktarlarına ilişkin kesin değerler olmamakla birlikte dünyadaki üretimi sentetik demir oksitlerde 1977 'de 400 - 500 bin ton, doğal oksitlerde ise 100 bin ton civarında olduğu tahmin edilmektedir. Üretildiği başlıca ülkeler sentetik pigmentler için Almanya, Amerika, İngiltere ve Japonya; doğal pigmentler için de Fransa, İspanya, İran ve İtalya 'dır².

1.2. Pigmentlerin Başlıca Kullanım Alanları

Pigmentler sulu boya, lak, sentetik boyalar, kağıt ve dokuma baskı boyaları, deri boyaları, yapı malzemeleri boyaları olarak; ayrıca mumlu bezlerin, suni derinin, lastiğin, polimerlerin ve kağıtların boyanması ve doldurulması, kozmetik ürünlerinin, emayenin, seramiğin ve camın boyanması alanlarında oldukça yaygın şekilde kullanılırlar.

Günümüzde boyaların mümkün olduğunca ince bir tabaka oluşturması istendiğinden, optimal özellikli iyi örten ve kolay ıslanabilen pigmentler tercih edilir.

1.3. Pigmentlerin Sınıflandırılması

Pigmentler kaynak bakımından doğal ve sentetik, bileşim bakımından ise organik ve anorganik pigmentler olarak sınıflandırılırlar. Pigment seçimi ve kullanımında en çok göz önünde bulundurulanan ve hatta ilk amaç, renk olduğundan, sınıflandırmalar daha çok renklere göre yapılır.

Organik pigmentler genellikle suda ve yağlarda çözündüklerinden, yağlı boya imalinde kullanılabilmesi için lak haline getirilerek çözünmeleri önlenir. Laklar,

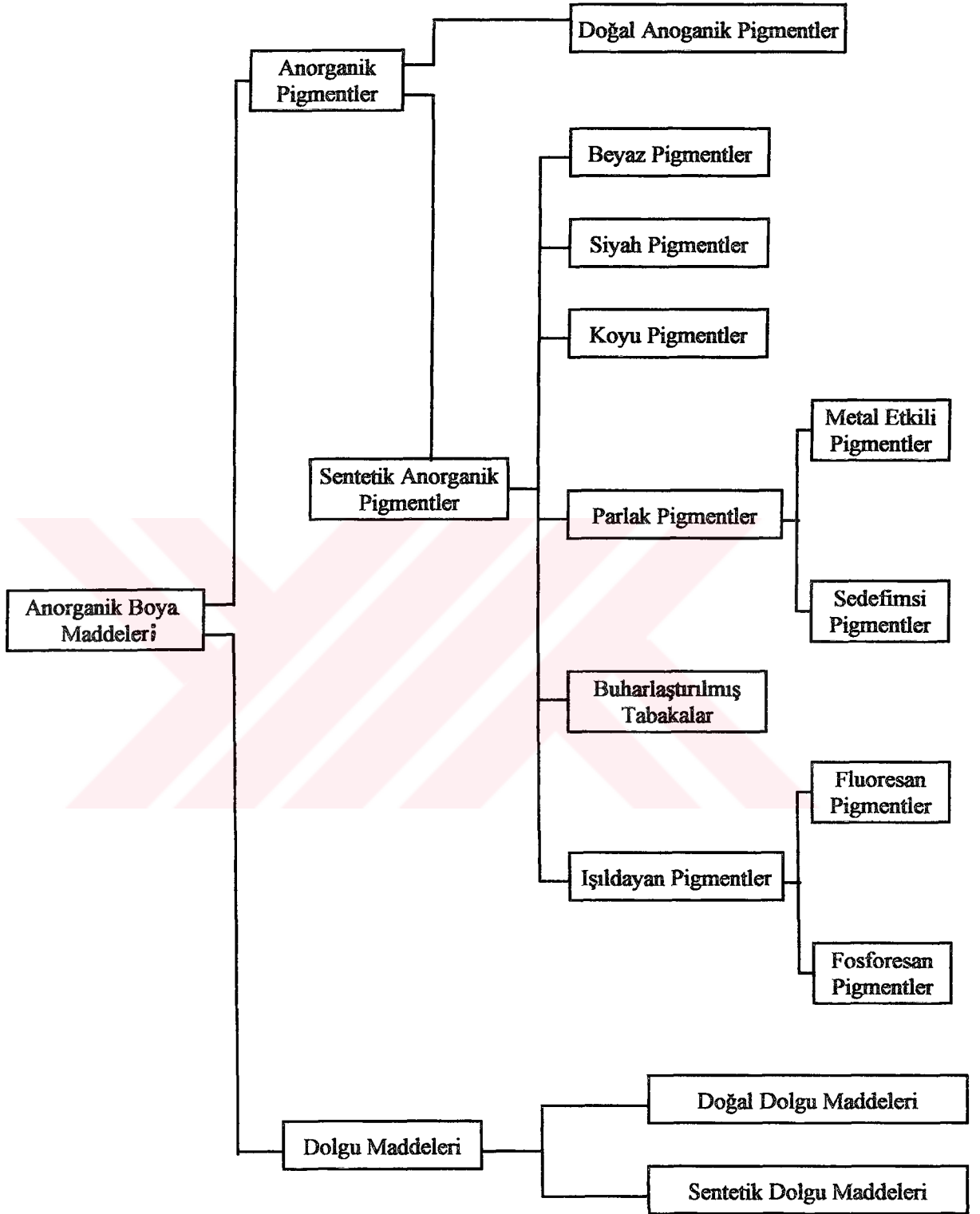
oksidasyona dayanıklı boyar maddelerin bazı metaller, tuzlar veya tanenle birleşmesinden doğar, daha doğrusu adı geçen maddeler renkli bileşiğe bir dayanak vazifesi görür. Yalnız lak teriminin vernik ile karıştırılmaması önemli bir noktadır. Zira vernikler, doğal veya yapay reçinelerin yada selülozik bileşiklerin çözünebilen çeşitli boyar maddelerle renklendirilmiş çözücülerdeki çözeltileridir³.

Konu ile ilgisi bakımından burada yalnızca anorganik pigmentlerden bahsedilecektir. Şekil 1.1 'de anorganik pigmentlerin DIN 55944' e göre sınıflandırılması görülmektedir².

Bu sınıflandırmaya göre anorganik boya maddelerin ilk önemli üyesi anorganik pigmentlerdir. Doğal anorganik pigmentler, doğada bulunan yeşil toprak, sienna, grafit gibi anorganik maddelerin öğütme, durultma, kurutma gibi mekanik işlemlere tabi tutulmasıyla elde edilirler.

Sentetik anorganik pigmentler ise anorganik hammaddelerin kimyasal ve/veya fiziksel dönüşümü (çözünürleştirme, çöktürme, kavurma, vs.) ile elde edilirler. Titandioksit, litopon, çinko beyazı gibi beyaz pigmentlerin optik etkileri ağırlıklı olarak seçimli olmayan ışık dağılımına; demir oksit siyahı, kurum gibi siyah pigmentlerle kadmiyum, ultramarin, krom sarısı, molibden kırmızısı, kobalt mavisi gibi koyu pigmentlerin optik etkileri ise seçimli ışık absorpsiyonuna bağlıdır.

Parlak pigmentler, yüzeysel oluşturulmuş, metalik veya kuvvetli ışık kırabilen pigment parçacıklarıdır ve yansıma altında parlaklık etkisi gösterirler. Altın ve alüminyum bronzlar metal etkili parlak pigmentlere birer örnek olup, çinko veya kurşun tozu gibi metal tozları, metal etkili pigmentler olarak adlandırılmazlar. Bunlar daha ziyade korozyondan koruyucu özellikleri itibarıyla kullanılırlar. Sedefimsi parlak pigmentler, şeffaf yaprakçıklardan oluşurlar. Paralel düzenleme durumunda çok kez yansımadan dolayı sedefler için karakteristik olan parlaklığı gösterirler. Yaprak kalınlığı, girişim yoluyla gökkuşağı parlaklığı etkisi sağlar. Özel üretilmiş bazik kurşun karbonat, bizmutoksiklorür ve mika üzerinde çöktürülmüş titandioksit sedefimsi pigmentlere birer örnektir.



Şekil 1.1.: Anorganik Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Son zamanlarda metaller, metaloksitler, magnezyum florür ve çinko sülfid gibi maddeler yüksek vakumda buharlaştırılmak suretiyle renk vericiler olarak sık sık kullanılmaktadırlar. Buharlaştırılmış tabakalar olarak adlandırılan bu pigmentlerin ya kendileri renklidir yada tabaka kalınlığına bağlı olarak girişim etkisi gösterirler.

Işıldayan (lüminesans) pigmentler, fluoresan ve fosforesan (fosforışıl) pigmentler olmak üzere iki grupta incelenirler. Lüminesans terimi, fluoresan ve fosforesan için bir üst ifadedir. Ekran ve fluoresan lambası pigmentleri, radyoaktif ışıldayan pigmentler gibi fluoresan pigmentlerin optik etkileri, seçimli ışık absorpsiyonuna ve (UV- ışınları ve/veya kısa dalga boylu ışın gibi) enerjice zengin ışınlarla uyarılmış ilave bir lüminesansa bağlıdır. Çinko sülfid ve toprak alkali sülfidler gibi fosforesan pigmentlerin optik etkileri ise, enerjice zengin ışınlarla uyarılmış bir lüminesans ve ışık absorpsiyonunun yanısıra ışık dağılımına da bağlıdır.

Anorganik boya maddelerinin diğer üyesi ise dolgu maddeleri olarak kullanılmaktadır. Bunlar, doğal ve sentetik dolgu maddeleri olarak sınıflandırılırlar. Doğal dolgu maddeleri, doğada bulunan anorganik maddelerin mekanik ve/veya kimyasal işlemlere tabi tutulmasıyla üretilirler. Baryum sülfat, tebeşir, kalsit, dolomit, talk, kaolin ve grafit bunlara birer örnektir. Sentetik dolgu maddeleri ise yine anorganik hammaddelerin kimyasal ve/veya çözünürleştirme, çöktürme, tavlama gibi fiziksel dönüşümü ile üretilirler. Çöktürülmüş kalsiyum karbonat, çöktürülmüş silikatlar ve karbon siyahı da sentetik dolgu maddelerine iyi birer örneklerdir.

1.4. Pigmentlerin Fiziksel Özellikleri

Pigmentlerin aşağıda açıklanacak tüm fiziksel özellikleri pigmentlerin rengi, renk şiddeti ve örtme gücü üzerine etkilidir⁴.

Anorganik pigmentler, yüzey örtme sistemlerinin baş komponenti olup koruma fonksiyonunu doğrudan etkilerler. Boyar maddelerin aksine suda çözünmeyen maddeler olan pigmentler, çok ince katı tanecikler halinde katı asıltı oluşturarak uygulanırlar ve yağlı boyalarda filmi sağlamlaştırarak antikoroziyon özelliği artırırlar. Örneğin, demir oksit pigmentlerin metal korumasına yardımcı kimyasaldan çok fizikseldir.

Yine çeşitli kullanım alanlarına sahip kobalt, kadmiyum, krom, demir, vs. anorganik pigmentler için yüzey alanı ve subuharı adsorpsiyon izotermelerinin ölçülmesi suretiyle çeşitli çalışmalar yapılmıştır⁵. Adsorpsiyon, bir üretim metodundan diğerine değişen yüzey alanına bağlıdır. Yüksek adsorpsiyon, kobalt mavisi ve siyahı ile bazı demir oksit pigmentlerinde, düşük adsorpsiyon ise kadmiyum pigmentlerinin çoğu ve kobalt, demir pigmentlerinin bir kısmında gözlenmiştir.

1.4.1. Pigmentlerde Tanecik Boyutu ve Şekli

Pigmentlerde tanecik boyutu ve şekli; renk tonu, örtme gücü gibi özellikler üzerinde etkilidir. Örneğin, demir oksit pigmentlerinde sarımsı kırmızı için tanecik boyu 0.1µ civarında iken mor tonlar için yaklaşık 1µm 'dir. Bunun yanı sıra iğnemsî yapıdaki çinko oksit kristalleri boyaların dayanıklılığı ve kırılabilirliğinin azalması yönünde oldukça etkilidir. Tane büyüklüğünün örtme gücü üzerine etkisi ise büyüklük azaldıkça örtme gücünün artması şeklindedir.

Bir numunede boyut dağılımı ya da ortalama boyutun bilinmesi bazen çok gerekli olur. Herhangi bir durumda ortalama boyutu hesaplamak için boyut dağılımının belirlenmesi gerekir. Bunun için çoğunlukla elektron mikroskobu ya da optik mikroskoplar kullanılır. Alet seçimi, Tablo 1.1 'de gösterildiği gibi partikül boyutu aralığına bağlıdır.

Tablo 1.1.: Partikül Boyutu Ölçümü İçin Mikroskop Seçimi⁴

Boyut Aralığı (µm)	Mikroskop
10-100	Stereobinoküler
1-100	Mono objektif optik mikroskop
0.1-10	Taramalı elektron mikroskobu
0.001-1	Transmisyon elektron mikroskobu

1.4.2. Kırılma İndisi

Pigmentlerde kırılma indisi, örtme gücü veya diğer bir deyişle taban rengini görünmez hale getirmek için olan boyama gücü üzerine etkilidir. Boyanın örtme gücünü bağlayıcıların kırılma indisi ile pigmentin kırılma indisi arasındaki fark belirler. Farkın büyük oluşu örtme gücünü artırır. Bu konuda Fresnel tarafından aşağıdaki eşitlik verilmiştir⁴.

$$R = \frac{(n_1 - n_2)^2}{(n_1 + n_2)^2}$$

R : Fresnel yansıması

n_1 : Pigmentin kırılma indisi

n_2 : Bağlayıcının kırılma indisi

Burada da örtme gücünün kırılma indisleri arasındaki farka bağlı olduğu açıkça görülmektedir. Aşağıda Tablo 1.2. 'de bazı boya maddelerinin kırılma indisleri verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi titan dioksit en yüksek kırılma indisine sahiptir. Bağlayıcıların çoğunluğu ise 1.47 ile 1.52 arasında değişen kırılma indislerine sahiptirler. Bu yüzden, örtme gücü bakımından en etkili pigment titan dioksittir. Bununla birlikte şunu da ilave etmek gerekir ki, genellikle, koyu renk pigmentler daha çok ışık geçirmez (donuk, opak)

olmaları nedeniyle açık renkli pigmentlerden daha etkilidirler. Pigmentlerin örtme gücü ayrıca güneş ışınlarının örtme yüzeyine ve tabana olan zararlı etkilerini minimuma indirme açısından da önemlidir.

Tablo 1.2.: Bazı Boya Maddelerinin Kırılma İndisleri⁶

Madde	Kırılma İndisi	Madde	Kırılma İndisi
Rutil Titan Dioksit	2.76	Kalsiyum Karbonat	1.57
Anatas Titan Dioksit	2.55	Kaolin	1.56
Çinko Sülfür	2.37	Silika	1.55
Antimon Oksit	2.09	Fenolik Reçineler	1.55 - 1.68
Çinko Oksit	2.02	Melamin Reçineleri	1.55 - 1.68
Bazik Kurşun Karbonat	2.00	Üre - Formaldehit Reçineleri	1.55 - 1.60
Bazik Kurşun Sülfat	1.93	Alkid Reçineleri	1.50 - 1.60
Baritler	1.64	Doğal Reçineler	1.50 - 1.55
Kalsiyum Sülfat (anhidrit)	1.59	Çin Ağacı Yağı (tung oil)	1.52
Magnezyum Silikat	1.59	Keten Tohumu (bezir) yağı	1.48
		Soya Fasulyesi Yağı	1.48

1.4.3. Dispersiyon - Kolay Dağılıma Kabiliyeti

Pigmentler yapı bakımından çok sayıda partikülün tek bir kompozisyon gibi davrandığı bir demet olarak düşünülür. Bu yüzden kullanım için, tıpkı lifler gibi, bu partiküllerin birbirinden ayrılması gerekir. Bu işlem ise “*Dispersiyon*” olarak bilinir. Genellikle dispersiyon prosesi bir öğütme işlemi ve buna bağlı olarak gerekli ekipmanı gerektirir. Bir pigment tozunun uygun sistemdeki dispersiyonu da boyaların, yazı

mürekkeplerinin vb. oluşumunu sağlar. Bunların son rengi ve diğer uygulama özellikleri pigmentin yapıldığı metoda ve diğer fiziksel özelliklerine bağlıdır.

Düşük dispersiyon derecesi, yığılma ve pıhtılaşma ile birlikte, renk ve renk şiddeti ile örtme gücünün azalmasına sebep olur. Dispersiyon derecesinin doğrudan ölçümü mümkün değildir.

Kolay disperse olan demir oksit pigmentlerin üretimine ilişkin bir yöntem de mevcuttur⁷. Buna göre çeşitli yollarla üretilen ve dispersiyon kabiliyeti zayıf olan mevcut pigmentler, monohidrik, tercihen suda çözünebilen alifatik ve sikloalifatik, 4-12 karbonlu, bozunmadan buharlaştırılabilen n-butanol, isobutanol, 1-pentanol, isopentanol gibi alkollerle belirli bir süre yoğurulurlar. Daha sonra, ya atmosfer basıncında sıcaklıkla ya da dondurarak kurutma yöntemiyle kurutulurlar. Böylece daha küçük taneli ve kolay dağılabilen pigment elde edilir.

1.4.4. Yağ Absorbsiyonu

Yağ absorpsiyonu (yağ sayısı), boyadaki pigment bağlayıcı oranının bir ölçüsüdür. Yağ absorpsiyonu arttıkça, belli viskozitede bir dispersiyon için gerekli olan bağlayıcı miktarı da artmaktadır. Bu durum pigment partikülleri arasındaki boşlukların yağ tarafından doldurulması ile açıklanabilir. Bazen yağ miktarı pigment yüzey alanının reaktivitesine de bağlıdır. Parçacıkların gözenek hacmi, bir başka deyişle porozitesi, parçacık büyüklüğü dağılımı ve bilhassa parçacık şekli (yaprak, çubuk, iğne) ile belirlenir. Çubuk şeklindeki pigmentler hacmen aynı miktardaki küresel tanecikli pigmentlere oranla yüksek yağ absorpsiyonuna sahiptirler. Spesifik yüzey küçüldükçe diğer bir deyişle küresel taneciklerin çapı büyüdükçe yağ absorpsiyonu azalmaktadır.

1.5. Demir Oksit Pigmentleri

Demir oksit pigmentlerin endüstriyel açıdan önemi son yıllarda büyük oranda artmıştır. Bunun sebebi de sarı, kırmızı ve kahverengi üzerinden siyaha kadar çok geniş bir renk skalasına sahip olmasıdır. Ayrıca ışığa ve havaya karşı dayanıklı olmasının yanısıra ucuzdur. Genel olarak demir oksit pigmentlerinin özelliklerini Tablo 1.3. 'de görmek mümkündür.

1.6. Kırmızı Demir Oksit Pigmentleri

Kırmızı anorganik pigmentler grubunda en önemli alt grup çeşitli demir oksitlerden meydana gelmiştir. Bunlar doğal minerallerden elde edildiği gibi (doğal demir oksit pigmentleri) kimyasal prosesler sonunda da elde edilirler (sentetik demir oksit pigmentleri).

1.7. Doğal Kırmızı Demir Oksit Pigmentleri

Hematit, limonit ve siderit kırmızı pigmente dönüşen belli başlı cevherlerdir. En çok kullanılan ve endüstriyel açıdan önem kazanmış olanı hematittir. Hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) büyük miktarlarda Malaga yakınlarından (İspanya kırmızısı) ve İran Körfezi'nden (İran kırmızısı) elde edilir². İspanya kırmızısı, kahverengine kaçan bir renk tonuna sahiptir. Suda çözünebilen tuz içeriği çok azdır ve Fe_2O_3 içeriği % 90 'ın üzerindedir. İran kırmızısı ise en parlak doğal demir oksittir. Tablo 1.4. 'de İran kırmızısı için çeşitli pigment özellikleri görülmektedir.

Tablo 1.3.: Bazı Ticari Demir Oksit Pigmentlerin Özellikleri⁸

Tür	Renk	Kimyasal Bileşim (%)	Yağ Absorbsiyonu	Tanecik Şekli	Ortalama Tanecik Boyutu (µm)	Örtme Gücü (m ² /kg)	Spesifik Ağırlık	pH
Sulu Demir Oksit	Sarı 42 Cl.* 77492	Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O 98+	32 - 52	İğnemsiz	0.1 - 1.0	61 - 77	4.04 - 4.09	5.7 - 6.5
Susuz Demir Oksit	Kırmızı 101 Cl. 77491	Fe ₂ O ₃ 98+	54 - 76	İğnemsiz	0.4 - 2.9	205 - 123	4.46 - 4.58	5.0 - 6.0
Kavrulmuş Kırmızılar	Kırmızı 101 Cl. 77491	Fe ₂ O ₃ 99+	13 - 26	Küresel	0.3 - 3.7	246 - 144	5.18	5.5 - 7.5
Çöktürülmüş Kırmızılar	Kırmızı 101 Cl. 77491	Fe ₂ O ₃ 97+	22 - 24	Romboedral	0.2 - 1.5	205 - 1640	4.90	6.0 - 7.0
Çöktürülmüş Kahverengiler	Kahverengi 6 Cl. 77491	FeO·Fe ₂ O ₃ FeO 1.6-9.2 Fe ₂ O ₃ 90.1-98.0	24 - 30	Kübik	0.2 - 0.8	205	4.69 - 4.77	8.0 - 9.0
Çöktürülmüş Siyah	Siyah 11 Cl. 77499	FeO·Fe ₂ O ₃ FeO 22.0-25.6 Fe ₂ O ₃ 72.5-77.0	18 - 22	Kübik	0.2 - 0.8	185	4.95	7.0 - 9.0
Gama Demir Oksit	Kahverengi Cl. 77499	Gama Fe ₂ O ₃ 98+	24 - 28	Kübik	0.3 - 1.2	195	4.70	6.5 - 7.5
	Kahverengi	Gama Fe ₂ O ₃ 98+	30 - 60	İğnemsiz	0.4 - 0.8	-	4.45 - 4.60	2.5 - 7.5
Venedik Kırmızısı	Kırmızı 101 Cl. 77491	Fe ₂ O ₃ + CaSO ₄ Fe ₂ O ₃ 40 CaSO ₄ 60	18 - 20	Küresel	0.75 - 3.0	61 - 82	3.45	4.0 - 5.0

Cl* : Colour Index. Renk indeksi. England, Yorkshire ve Bradford boya şirketleri tarafından basılmıştır. Lowell, Mass Tekstil Kimyacıları Kurumu tarafından düzeltilmiştir.

Tablo 1.4.: İnan Kırmızısının Özellikleri⁹

Yoğunluk (g/cm ³)	Yağ Absorbsiyonu (g. Yağ / 100 g. Pigment)	Örtme Gücü (cm ² /g)	Partikül Büyüküğü 325 mesh (min %)	Spesifik Yüzey Alanı (m ² /g)	% Fe ₂ O ₃ % MnO ₂
4.34	13	1536.38	99.5	4.7	74

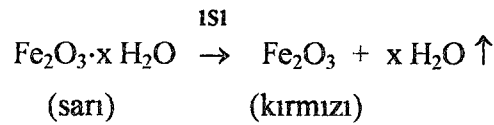
Doğal kırmızı demir oksit pigmentlerinin en göz alıcı özelliğı, ticari uygulamalarda karşılaşılan tüm şartlarda kararlı olmalarıdır. Güneş ışığı, nem, alkali ve zayıf asitlerden kimyasal ve fiziksel olarak etkilenmezler. Solventler, yağlar ve reçinelerle reaksiyona girmedikleri gibi bu sistemlerde kolay disperse olurlar. Düşük maliyetli olduklarından otomobil ekipmanlarında ve çelik yapılarda yaygınca kullanılırlar.

1.7.1. Doğal Kırmızı Demir Oksit Pigmentlerinin Üretimi

Üretimde hematit, limonit, siderit ve magnetit olmak üzere dört tip cevher kullanılır. İşlem ise üç veya dört aşamadan ibarettir. Bunlar;

1. İstenmeyen safsızlıkların alınması ve tanecik büyüklüğünü azaltmak için ilk öğütme ve sınıflandırma,
2. Nemin alınması için kurutma,
3. Sulu demir oksitlerin susuz hale getirilmesi (dehidrasyonu),
4. Pigment verimini arttırmak için basit öğütme.

Kurutma aşaması dehidrasyon ile su kaybını önlemek için 115 °C 'yi geçmemelidir. Dehidrasyon reaksiyonu ise aşağıdaki şekilde gösterilebilir:



1.8. Sentetik Kırmızı Demir Oksit Pigmentleri

Yaygın kullanımda dört tip sentetik kırmızı demir oksit pigmenti vardır⁹. Bunlar;

- A. Genellikle metalik demir ve oksijen varlığında sulu çözültiden yavaşça çöktürme yolu ile,
- B. Demir sülfatın ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) kalsinasyonu ile (Copperas kırmızısı),
- C. Sentetik siyah demir oksidin oksidasyonu ile,
- D. Sarı demir oksidin termal dehidrasyonu ile elde edilirler.

Tanecik şekli ve fiziksel özellikler bakımından farklılık gösterirlerse de aynı temel Fe_2O_3 yapısındadırlar. Her tür, açık kırmızıdan koyu kestaneye değişen geniş bir renk skalasında üretilebilir ve bunlar üretim metoduna bağlı olan farklı fiziksel özelliklere sahiptirler.

Tüm sentetik kırmızı demir oksitler yıkamaya, asit ve alkalilere, ultraviyole ışığa, ısıya son derece dayanıklıdırlar. 400 nm altındaki dalga boylarındaki ışığı yansıtma ya da çok az yansıtırlar. Bu yüzden plastik, boya, kağıt ve elyaf bileşimlerini güneş ışığından korurlar. Yaklaşık 1200 °C 'lere kadar herhangi bir değişiklik göstermediklerinden her plastik, kauçuk veya elyaf sisteminde ısı dayanıksızlığı, kimyasal bozunma gibi bir problemle karşılaşmaksızın kullanılırlar. Copperas kırmızısı oksitleri, özellikle kauçuk uygulamalarında daha kullanışlıdır. Ayrıca ekonomik olarak maliyetleri de oldukça düşüktür.

1.8.1. Sentetik Kırmızı Demir Oksit Pigmentlerinin Üretimi

Önceleri sentetik kırmızı demir oksit eldesi için hammadde olarak şap (alüminyum sülfat) veya vitriol (demir sülfat) çamuru ile sülfat asidi üretiminden açığa çıkan kırmızı çamur gibi sülfat içeren bileşikler kullanılırdı. Bu yolla kazanılan pigmentler, hafif

kahverengimsidir, önemli derecede suda çözünebilen tuzlar içerirler. Genelde harmanlama maddesi olarak kullanılan bu pigmentlerin günümüzde pratik olarak pek önemi yoktur.

Ortalama tanecik büyüklüğünde, tanecik büyüklüğü dağılımında, tanecik şeklinde v.s. özelliklerde yüksek değerli kırmızı demir oksit üretimine ilişkin çeşitli yöntemler mevcuttur¹⁰⁻¹⁵. Bunun yanısıra, yarı mat demir oksit pigmenti üretimi de mümkündür¹⁶.

Doğal pigmentlerin ayrılmasında ve öğütülmesinde görülen zorluklara karşılık bu yöntemlerle amaca yönelik olarak optimal özelliklerde ve kısmen de tamamen yeni renk tonlarında üretim yapmak mümkündür.

1.8.1.1. Çöktürme Prosesi

En çok karşılaşılan ve kullanılan yöntemdir. Öyle ki, kırmızı demir oksitlerin yanısıra anorganik pigmentlerin büyük çoğunluğu bu yöntemle üretilir. Yöntemin esası oksijen varlığında sulu çözeltiden alkali ilavesiyle yavaşça çöktürmedir. Çöktürme prosesi dört ana kademedен oluşur:

- Çöktürme,
- Kurutma,
- Kavurma,
- Öğütme.

Çöktürme: Daha önce de belirtildiği gibi oksijen varlığında sulu çözeltiden alkali ilavesiyle çöktürme aşamasıdır. Genel olarak çözeltilerden çöktürmeyle ince tanecikler elde edilir. Bu da ısıtma ile dönüşümde iyi sonuç verirken, ürünlerin iyi yıkanamamasına sebep olabilir. Bu aşamada komponentlerin ilave ediliş sırası veya karışma ortamına beraber konulması, pH, çökme sıcaklığı, çökme süresi gibi faktörler pigment özelliklerini büyük ölçüde etkiler. Çökelme ürünü filtrelenir ve yıkanır.

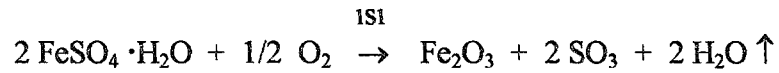
Kurutma ve Kavurma: Yıkanmış ve filtre edilmiş pigment pastası, vakumda inert gazlarla veya sıcak hava ile kurutulur. Optimal tane büyüklüğüne getirmek üzere çeşitli sıcaklıklarda (400 - 1000 °C) kavrulur. Kavurmada önemli etken sinterleşmedir. Sinterleşme yapının sıkışmasına sebep olarak yüzey alanını düşürür.

Öğütme: Bu şekilde ele geçen pigment, öğütme işlemine tabi tutulur. Elde edilen sert ve kısmen sinterleşmiş ürün, kuru veya yağ metoduyla öğütülür ve sınıflandırılır.

1.8.1.2. Kalsinasyon Prosesi

Kalsinasyon prosesi ile kırmızı demir oksitlerin Copperas kırmızısı ve Venedik kırmızısı türleri üretilebilir⁹.

Demir (II) sülfat hepta hidratin tek kademeli tam kavrulmasıyla düşük kaliteli ürünler elde edilir. Bu yolla elde edilen pigmentler, relatif olarak daha zayıf renkli ve mavimsidir. Ancak iki kademeli tam kavurmayla Copperas kırmızılarını olarak bilinen, çok kullanışlı pigmentler elde edilebilir.



Kavurma esnasında toprak alkali oksitleri veya karbonatları ilave edilirse, sülfat bağlanabilir ve kömür veya karbon içeren maddelerin ilavesiyle de kükürdioksit yükseltgenir ve hava ile oksidasyon sonucu sülfat asidi üretilebilir.

Venedik kırmızısı ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$), sulu kireç ile Copperas'ın kalsinasyonu sonucu elde edilir¹⁷.

1.8.1.3. Oksidasyon Prosesi

Magnetit cevherinin döner fırında oksidasyon atmosferinde kavrulmasıyla, çıkış maddesine bağlı olarak bir dizi kırmızı tonlu pigment elde edilebilir. Cevher Fe_3O_4 veya $FeO \cdot Fe_2O_3$ olarak gösterilen yapıya sahiptir. Burada FeO kısmı (% 19-25) sıcaklığa dayanıklı olmadığından sıcakta oksidasyona uğrar. Proses esnasında renk kırmızıya dönerken orjinal cevherin kübik tanecik şekli değişmeden kalır.

1.8.1.4. Dehidrasyon Prosesi

Doğal sarı demir oksitlerin termal dehidrasyonu ile ısıya dayanıklı kırmızı demir oksitlerin üretilmesi prosesidir. Bu yüzden sentetik sarı üretildiğinde, bunlardan kırmızı serisi hazırlamak doğaldır. Ferrit kırmızılı olarak bilinen bu pigmentler, yuvarlakta çok iğnemsiz şekilde olmakla, kalsine Copperas kırmızılılarından ayrılırlar. Bunlar diğer kırmızı demir oksitlerden daha sarımsı olan açık tonlara sahiptirler.

1.8.1.5. Penniman Yöntemi

Penniman'a göre hava ile yükseltgenmiş demir (II) tuzu çözeltilerinin metalik demir varlığında hidroliziyle, uygun proses şartlarında doğrudan kırmızı pigment elde edilebilir¹. Ele geçen ham ürün, atıklardan ve kaba taneciklerden arındırıldıktan sonra yıkanır, 100 °C 'de kurutulur ve uygun öğütme cihazlarında öğütülür. Bu pigmentler yumuşaklığıyla tanınırlar ve normal şartlarda kavurma prosesleriyle elde edilen sert kırmızı pigmentlerden daha saf renklere sahiptirler.

II. MATERYAL VE METOD

2.1. Kimyasal Maddeler

2.1.1. Demir Sülfat ($\text{FeSO}_4 \cdot X \text{H}_2\text{O}$)

Merck ürünü demir sülfat kullanılmış olup formül tartısı 278.02 g/mol , erime noktası 64 °C 'dır. Toplam demir miktarı % 31.2 olarak bulunmuştur. Sudaki çözünürlüğü ise; 100 g suda 0 °C 'da 32.8 g , 50 °C 'da 149 g 'dır¹⁸.

2.1.2. Demir (III) Klorür ($\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$)

Pancreac ürünü saf demir (III) klorür hekza hidrat kullanılmış olup formül tartısı 270.30 g/mol 'dür. Kaynama noktası 324 °C 'dir (parçalanma). Suda çok kolay çözünür.

2.1.3. Sodyum Hidroksit (NaOH)

Carlo Erba ürünü anhidrit pelletler şeklindeki sodyum hidroksit kullanılmış olup formül tartısı 40 g/mol' dür. Saflığı % 98 'dir. Katı sodyum hidroksidin erime noktası 322 ± 2 °C'dir; 350 °C'deki yoğunluğu 1.77 g/cm³ 'dür¹⁹. Katı sodyum hidroksidin sudaki çözünürlüğünün sıcaklıkla ilişkisi aşağıdaki gibidir:

Tablo 2.1.: Sodyum Hidroksidin Sudaki Çözünürlüğü¹⁹

Sıcaklık (°C)	10	18	30	40	53	64
NaOH kons. (%)	49.8	51.0	53.3	55.4	59.7	69.0

2.1.4. Amonyak (NH₃)

Galaxy Kimya ürünü amonyak çözeltisi kullanılmış olup % 25 'lidir. Molekül ağırlığı 17.032 g/mol 'dür. Yoğunluğu 20 °C 'de 0.9071 g/cm³ 'dür²⁰.

2.1.5. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler

Denemelerde kullanılan klorür asidi, sülfat asidi, aseton, metanol, potasyumdikromat ve kalay klorür dihidrat Merck ürünü sentez; difenilamin sülfonik asit sodyum tuzu Fluka ürünü sentez olup; fosfat asidi, nitrat asidi ve keten tohumu yağı ise teknik saflıktadırlar. Su olarak destile su kullanılmıştır.

2.2. Cihazlar

2.2.1. Dondurarak Kurutma Sistemi

Dondurarak kurutma işlemleri, Armfield FT 33 Vacuum Freeze Dryer cihazında gerçekleştirilmiştir.

Dondurarak kurutma işlemi²¹⁻²³, özellikle ısıtma sonucu uçucu komponentlerinin kaybıyla bozunan maddelerin kurutulmasında kullanılır. Kullanılan cihazlarda madde donmuş halde kurutulur. Donma ile oluşan buz, vakum altında subuharına süblimleşir. Cihaz, süblimasyonun olduğu bir oda, buhar transferi için borular sistemi ve kondanse olan ya da olmayan gazların alınmasını sağlayan sistemi içerir. Çalışma esnasında süblimasyon odasına vakum uygulanır ve solventi buharlaştıracak ama donmuş kütlenin erimesini engelleyecek sıcaklık sağlanır. Vakum pompasının aşırı yüklenmesini önlemek için kondanse olan buharlar, pompalama sisteminden önce alınmalıdır.

Dondurarak kurutma, kuru yiyeceklerde tadı korumak için; ılımlı bir sıcaklığa dahi ısıtılamayan bazı gıda maddeleri ve eczacılıkla ilgili malzemelerin kurutulması uygulamalarında bir avantaj sağlamakla birlikte yöntem yavaş ve pahalı olup çok geniş cihaz gerektirir. İşlemden madde büzülmez, daralmaz ve gözenekli, çözeltisi gerekiyorsa çözülmeye hazır bir şekilde elde edilir.

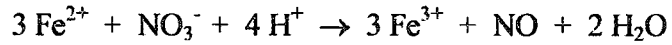
2.2.2. Mikroskop

Taneciklerin fotoğraflarının alınmasında, Olympus MG model mikroskop kullanılmıştır.

2.3. Deneysel Metodlar

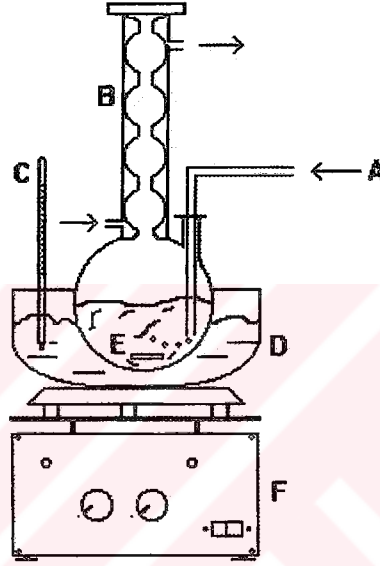
2.3.1. Fe (II) Çözeltisinin Yükseltgenmesi

Nitrat Asidi İle Yükseltgeme : Nitrat asidi ile yükseltgeme işlemi aşağıdaki reaksiyon gereğince yapıldı²⁴.



Burada yükseltgen olarak HNO₃, kuvvetli asidik ortamı sağlamak için ise H₂SO₄ kullanıldı. Kullanılacak Fe (II) çözeltisine, Fe (II) ekivalen miktarından fazla HNO₃ + H₂SO₄ karışımı katılmış olup, ekivalen miktardan fazla kullanılmasının sebebi, HNO₃'ün işlem sırasında NO'ya bozunması ve konsantrasyonunun azalmasıdır. Asit karışımı üzerine yavaş yavaş ve karıştırarak Fe (II) çözeltisi ilave edilerek kıvılcak-kahve renkli Fe (III) çözeltisi elde edildi.

Hava Oksidasyonu : Hava ile oksidasyon işlemleri, iki boyunlu reaktörde, geri soğutucu altında sürekli karıştırarak 85 °C sıcaklıkta gerçekleştirildi. Gerekli hava küçük bir kompresörden sağlanmış olup, havanın debisi 4.5 l./dak 'dır. Deney düzeneği Şekil 2.1.'de ayrıntılı şekilde gösterilmiştir.



- | | |
|------------------|-----------------------|
| A. Hava Girişi | D. Su Banyosu |
| B. Geri Soğutucu | E. Karıştırıcı Manyet |
| C. Termometre | F. Karşırmalı Isıtıcı |

Şekil 2.1.: Hava Oksidasyonunda Kullanılan Deney Düzeneği

2.3.2. Kurutma

Kurutma işlemlerinde dondurarak kurutma için 2.2.1. 'deki kurutma sistemi ve diğer kurutmalar için de vakum etüvü ile adi etüv kullanıldı.

Dondurarak Kurutma: Bir gün öncesinden buzdolabında (-5 °C 'de) dondurulmuş olan kurutulacak madde, cihazın 15 °C 'deki kurutma odasına yerleştirilerek 0.05 milibar 'da donmuş suyun süblimleşip uzaklaşması ve böylelikle ürünün kuruması sağlandı.

Etüvde Kurutma: Etüvde kurutma işlemleri, 105 °C 'de ve atmosfer basıncında, kurutulan madde sabit tartıma gelinceye kadar gerçekleştirildi.

2.3.3. Kavurma

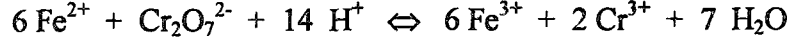
Dondurarak kurutma veya etüvde kurutma metodu ile kurutulan numunelerin yüksek sıcaklıkta kavrulmaları, elektrikli fırında 300 °C ve 500 °C 'de 1 saat tutularak yapıldı. Bazı denemelerde 400 °C 'de de çalışılmıştır.

2.4. Analizlerde Kullanılan Metodlar

2.4.1. Fe (II) Tayini ²⁵

Numunelerde Fe (II) tayini titrimetrik yöntemle yapıldı. 1.0 - 3.0 g arasında numune tartılarak yaklaşık 225 ml. % 5 'lik H₂SO₄ 'de çözülüp, destile su ile 250 ml 'ye tamamlandı. Bundan alınan 25 ml üzerine 200 ml % 2.5 'luk H₂SO₄ , 5 ml % 85 'lik H₃PO₄ ve indikatör olarak 0.4 ml (8 damla) % 0.2 'lik sodyum difenilamin sülfonat çözeltisi ilave edilerek 0.1 N potasyum dikromat çözeltisi ile titre edildi. Renksiz çözelti eşdeğer noktada, çalkalamakla

kalıcı olan ve dikromatın aşırısından etkilenmeyen mor veya menekşe rengine döndü. 1 ml 0.1 N $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi 0.005585 g Fe 'e eşdeğerdir.



Sonuçlar aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\% Fe = \frac{F \cdot V}{S} \cdot 100$$

F: Potasyumdikromat çözeltisine ekivalent Fe^{2+} (g/ml),

V: Potasyumdikromat sarfiyatı (ml),

S: Tartım (g).

2.4.2. Fe (III) Tayini ²⁵

Numunelerde Fe (III) tayini titrimetrik yöntemle yapıldı. 1.0 - 3.0 g numune 25 ml derişik HCl 'de çözülüp, destile su ile 250 ml 'ye tamamlandı. Bundan alınan 25 ml örneğe 2 ml derişik HCl ilave edilerek kaynama sıcaklığına kadar ısıtıldı. Sıcakta $SnCl_2$ çözeltisi ile indirgenen örnek, hızla soğutulurak üzerine 50 ml asit karışımı ve indikatör olarak 0.4 ml sodyum difenilamin sülfonat çözeltisi ilave edildi ve 0.1 N potasyumdikromat çözeltisi ile titre edildi. Asit karışımı, 150 ml H_2SO_4 ve 150 ml H_3PO_4 'ün karıştırılarak destile su ile litreye tamamlanmasıyla oluşturulmuştur. Burada H_3PO_4 kullanılmasının nedeni, dönüm noktasının keskinliğinin artmasını sağlamasıdır. Titrasyona, Fe(II) tayinindeki gibi kalıcı mor veya menekşe renginin gözlenmesine kadar devam edildi. Sonuçlar, Fe (II) tayinindeki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

2.4.3. Fe (II) ve Fe (III) Yanyana Tayini

Alınan numunede önce Fe(II) tayini yapıp, sonra diğer bir kısmında tüm Fe (III), SnCl₂ ile Fe (II)'ye indirgenerek toplam Fe tayin edildi. İlk sarfiyat V₁ ; ikinci sarfiyat V₂ olarak kaydedilmek suretiyle, 2.4.1 'de verilen formülde, V₁ sarfiyatı Fe (II), V₂-V₁ sarfiyatı ise Fe (III) yüzdesi hesabı için kullanıldı.

2.4.4. Yağ Absorbsiyonu Testi ²⁶

Yağ absorpsiyonu testi ASTM standartlarına göre yapılmış olup, havada kurutularak iyice karıştırılmış numuneden tam olarak 1.0 g. tartılarak test edildi. Alınan numune miktarı, numunenin spesifik ağırlığına, tane büyüklüğüne ve diğer özelliklerine bağlı olmakla birlikte her durumda en az 1.0 g. yağ sarfedebilecek kadar numune alınmalıdır. Örneğin, kurşun tozu için 20 g. alınması normal iken, karbon siyahı için 1.0 g. örnek yeterlidir. Alınan numunenin üzerine bir pipetli damlatma şişesi yerleştirilerek içine temiz, açık renkli olan ham keten tohumu yağı konuldu ve tartım alındı. Pipet yardımıyla dereceli olarak damla damla pigment üzerine yağ ilave edildi ve her damla ilavesinden sonra keskin uçlu bir spatül ile iyice karıştırıldı. Macun gibi sert bir kıvam oluşunca, yani pigment tamamen ıslanıp ilave edilen yağ damlası artık kütleden ayrılınca test tamamlandı. Pipetli damlatma şişesi tekrar tartılmak suretiyle aradaki farktan harcanan yağ miktarı hesaplandı. Sonuçlar 100 g. pigmenti tam olarak ıslatmak için gerekli yağın g. miktarı olarak verildi.

2.4.5. Mikroskobik İnceleme

Çeşitli metodlarla kurutularak, çeşitli sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulan örnekler, 2.2.2 'de belirtilen mikroskopla 150 kat büyütme ile incelenmiş ve bunlardan bazılarının fotoğrafları orjinal boyutun 550 katı büyüklükte alınmıştır.

III. BULGULAR

3.1. Denemeler

Deneme (1)

Ağırlıkça %10 'luk FeSO_4 çözeltisi ve 60 g/l. NaOH çözeltisi hazırlandı. 250 ml. FeSO_4 çözeltisi üzerine oda sıcaklığında 250 ml. NaOH çözeltisi ilave edildi. Nihai karışımda Fe iyonu konsantrasyonu 15.6 g/l. , pH = 10 'dur. Süspansiyondan 4.5 l./dak. debiyle dört saat hava geçirildi. Bu süre sonunda ele geçen haki renkli çökelti süzülerek sıcak su ile yıkandı ve 105 °C 'de kurutuldu. Ardından 300 °C ve 500 °C olmak üzere iki ayrı sıcaklıkta kavruldu. Kahverengi ve koyu kırmızı ürünler elde edildi. 300 °C 'de kavrulmuş kahverengi üründe %10 Fe^{2+} (% 12.9 FeO) , % 49 Fe^{3+} (% 71 Fe_2O_3) ve yağ absorpsiyonu sayısı da 79, 500 °C 'de kavrulmuş koyu kırmızı üründe ise % 10 Fe^{2+} (% 12.9 FeO) , % 59 Fe^{3+} (% 85 Fe_2O_3) ve yağ absorpsiyonu sayısı da 76 olarak bulundu.

Deneme (2)

Deneme 1 'e benzer şekilde ancak geri soğutucu altında ve ortalama 85 °C sıcaklıkta yapıldı. Ele geçen siyah renkli çökelti yine süzülüp yıkandıktan sonra 105 °C 'da kurutuldu. İki ayrı sıcaklıkta (300 °C - 500 °C) kavruldu. 300 °C 'de kavrulmuş kahverengi üründe % 12 Fe^{2+} (% 15.4 FeO) , % 48 Fe^{3+} (% 67 Fe_2O_3) ve yağ absorpsiyonu sayısı da 68, 500 °C 'de kavrulmuş koyu kırmızı üründe ise % 12 Fe^{2+} (%15.4 FeO) , % 49 Fe^{3+} (% 70 Fe_2O_3) ve yağ absorpsiyonu sayısı da 63 olarak bulundu.

Deneme (3)

% 5 'lik $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ çözeltisi hazırlanarak seyreltik NH_3 ile pH 'sı 1.5 'a ayarlandı ve kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutmayı takiben dondurarak kurutulan ürüne destile su ilave edilerek kaynatıldı ve oluşan kolloidal halin bozulması sağlandı. Çöken madde süzülerek 50 °C ve ardından 200 °C 'da vakum etüvünde sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu ve daha sonra 300 °C ve 500 °C olmak üzere iki ayrı sıcaklıkta bir saat kavruldu. Koyu kırmızı ve açık kırmızı renkli ürünler elde edildi. 300 °C 'de kavrulmuş koyu kırmızı üründe % 68 Fe^{3+} (% 97 Fe_2O_3) ve yağ absorpsiyonu sayısı 127 olarak, 500 °C 'de kavrulmuş açık kırmızı üründe ise % 69 Fe^{3+} (% 98.5 Fe_2O_3) ve yağ absorpsiyonu sayısı 123 olarak bulundu.

Deneme (4)

% 10 'luk FeSO_4 çözeltisi ve Fe (II) 'ye ekivalen miktarda asit karışımı ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) hazırlandı. 8.5 ml. asit karışımı üzerine karıştırma ile birlikte yavaş yavaş 300 ml. FeSO_4 çözeltisi ilave edildi. İşlem sırasında HNO_3 , NO 'ya bozularak konsantrasyonu düştüğünden, daha sonra yaklaşık 6 ml. 'lik bir ilave yapıldı. Ele geçen kızıl-kahverenkli Fe (III) çözeltisinin (pH = 0.5) pH 'sı 60 ml. NH_3 ile 6.5 'a getirildi. Oluşan çökelti dondurularak kurutuldu ve ardından sırasıyla 20 °C, 100 °C ve 200 °C 'larda vakum etüvünde sabit tartıma getirildi. Sıcak su ile yıkadıktan sonra tekrar 200 °C 'da kurutuldu. 300 °C, 400 °C ve 500 °C olmak üzere üç ayrı sıcaklıkta kavruldu. Açık kahve ve bordo renkli ürünler elde edildi. 300 °C 'de kavrulmuş açık kahverengi üründe % 54 Fe^{3+} (% 77 Fe_2O_3) ve yağ absorpsiyonu sayısı 91; 400 °C 'de bordo renkli üründe % 59 Fe^{3+} (% 84 Fe_2O_3) ve yağ absorpsiyonu sayısı 85 ; 500 °C 'de bordo renkli üründe ise % 62 Fe^{3+} (% 89 Fe_2O_3) ve yağ absorpsiyonu sayısı da 68 olarak bulundu.

Deneme (5)

Deneme 4, ele geçen Fe (III) çözeltisinin (pH = 0.5) pH değerinin NH₃ ile 4.5'a ayarlanması şeklinde tekrarlandı. Ürün dondurarak kurutuldu. 100 °C ve 200 °C 'da vakum etüvünde sabit tartıma getirildikten sonra sıcak suyla yıkandı ve tekrar 200 °C 'da vakumda sabit tartıma getirildi. Ardından 300 °C, 400 °C ve 500 °C olmak üzere üç ayrı sıcaklıkta kavruldu. Koyu kahve ve bordo rekli ürünler elde edildi. 300 °C 'de kavrulmuş koyu kahverengi üründe % 61 Fe³⁺ (% 87 Fe₂O₃) ve yağ absorpsiyonu sayısı 86 ; 400 °C 'de kavrulmuş koyu kahverenkli üründe % 62 Fe³⁺ (% 89 Fe₂O₃) ve yağ absorpsiyonu sayısı 80; 500 °C 'de kavrulmuş bordo renkli üründe ise % 68 Fe³⁺ (% 97 Fe₂O₃) ve yağ absorpsiyonu sayısı da 72 olarak bulundu.

Deneme (6)

% 10 'luk FeSO₄ çözeltisi hazırlanarak NH₃ ile pH = 5 'e ayarlandı. Süspansiyondan geri soğutucu altında ve ortalama 85 °C sıcaklıkta 4.5 l./dak. debi ile hava geçirildi. İkişer saat aralıklarla çökelti süzüldü, sıcak su ile yıkandı. Süzütünün pH 'sı yine NH₃ ilavesiyle 5'e yükseltilerek tekrar hava geçirildi. İşlem, çökeltinin süzülerek alınması, çökeltinin sıcak su ile yıkanması, pH 'nın 5 'e ayarlanması ve tekrar hava geçirilmesi şeklinde kademeli olarak devam ettirildi. Bu arada işlem sıcakta yapıldığından NH₃ konsantrasyonu devamlı azalmakta yani pH düşmektedir. Bu nedenle sık sık ortama NH₃ ilavesi yapılmak suretiyle pH değeri 5'te tutulmuştur. Böylece yaklaşık 44 saat süren reaksiyon neticesinde çözeltide demirin tamamının çöktüğü belirlendi ve elde edilen ürünler üç ayrı kısımda toplandı: Birinci kısım reaksiyonun ilk 12 saatinde, ikinci kısım sonraki 16 saatinde ve üçüncü kısım da son 16 saatinde alındı. Her kısım yine ikiye ayrılarak bunlardan bir kısmı etüvde 105 °C 'de, diğer kısmı da dondurarak kurutuldu. Etüvde kurutulan kısım 300 °C ve 500 °C 'lerde kavruldu. Dondurarak kurutulan kısım ise 200 °C 'de vakum etüvünde sabit tartıma getirildikten sonra yine aynı iki sıcaklıkta kavruldu. Açık kırmızı renkli ürünler elde edildi.

İlk 12 saat sonunda elde edilen, dondurarak kurutulan ve 300 °C 'de kavrulmuş üründe % 65 Fe³⁺ (% 93 Fe₂O₃) ve yağ absorpsiyonu sayısı 140; 500 °C 'de kavrulmuş üründe ise % 69 Fe³⁺ (% 98.5 Fe₂O₃) ve yağ absorpsiyonu sayısı 138 olarak bulundu. Yine 12 saat sonunda elde edilen, etüvde kurutulan ve 300 °C 'de kavrulan üründe % 65 Fe³⁺ (% 93 Fe₂O₃) ve yağ absorpsiyonu sayısı 127; 500 °C 'de kavrulan üründe ise % 69 Fe³⁺ (% 98.5 Fe₂O₃) ve yağ absorpsiyonu sayısı 123 olarak bulundu.

28 saat sonunda elde edilen, dondurarak kurutulan ve 300 °C 'de kavrulmuş üründe % 65 Fe³⁺ (% 93 Fe₂O₃) ve yağ absorpsiyonu sayısı 144; 500 °C 'de kavrulmuş üründe ise % 69 Fe³⁺ (% 98.5 Fe₂O₃) ve yağ absorpsiyonu sayısı 141 olarak bulundu. Yine 28 saat sonunda elde edilen, etüvde kurutulan ve 300 °C 'de kavrulan üründe % 65 Fe³⁺ (% 93 Fe₂O₃) ve yağ absorpsiyonu sayısı 128; 500 °C 'de kavrulan üründe ise % 69 Fe³⁺ (% 98.5 Fe₂O₃) ve yağ absorpsiyonu sayısı 126 olarak bulundu.

44 saat sonunda elde edilen, dondurarak kurutulan ve 300 °C 'de kavrulmuş üründe % 66 Fe³⁺ (% 94 Fe₂O₃) ve yağ absorpsiyonu sayısı 158; 500 °C 'de kavrulmuş üründe ise % 69 Fe³⁺ (% 98.5 Fe₂O₃) ve yağ absorpsiyonu sayısı 149 olarak bulundu. Yine 44 saat sonunda elde edilen, etüvde kurutulan ve 300 °C 'de kavrulan üründe % 66 Fe³⁺ (% 94 Fe₂O₃) ve yağ absorpsiyonu sayısı 139; 500 °C 'de kavrulan üründe ise % 69 Fe³⁺ (% 98.5 Fe₂O₃) ve yağ absorpsiyonu sayısı 138 olarak bulundu.

Deneme (7)

% 5 'lik FeCl₃ · 6 H₂O çözeltisi hazırlandı. NH₃ ilavesiyle pH değeri 4.5'e getirildi. Çöken ürün süzülerek 200 ml. 70 - 80 °C sıcaklıktaki destile su ile yıkandı ve ikiye ayrıldı: İlk kısım etüvde 105 °C 'de, diğer kısmı da dondurarak kurutuldu. Etüvde kurutulan kısım 300 °C ve 500 °C 'lerde kavruldu. Dondurarak kurutulan kısım ise 200 °C 'de vakum etüvünde sabit tartıma getirildikten sonra yine aynı iki sıcaklıkta kavruldu. Açık kırmızı

renkli ürünler elde edildi. Dondurarak kurutulan ve 300 °C 'de kavrulan üründe % 63 Fe³⁺ (% 90 Fe₂O₃) ve yağ absorpsiyonu sayısı 95; 500 °C 'de kavrulan üründe ise % 69 Fe³⁺ (% 98.5 Fe₂O₃) ve yağ absorpsiyonu sayısı 89 olarak bulundu. Etüvde kurutulan ve 300 °C 'de kavrulan üründe % 66 Fe³⁺ (% 94 Fe₂O₃) ve yağ absorpsiyonu sayısı 82; 500 °C 'de kavrulan üründe ise % 68 Fe³⁺ (% 97 Fe₂O₃) ve yağ absorpsiyonu sayısı 78 olarak bulundu.

Deneme (8)

Deneme 7, pH değeri 7.5'e getirilerek tekrarlandı. Dondurarak kurutulan ve 300 °C 'de kavrulan açık kırmızı renkli üründe % 67 Fe³⁺ (% 96 Fe₂O₃) ve yağ absorpsiyonu sayısı 85; 500 °C 'de kavrulan bordo renkli üründe ise % 69 Fe³⁺ (% 98.5 Fe₂O₃) ve yağ absorpsiyonu sayısı 78 olarak bulundu. Etüvde kurutulan ve 300 °C 'de kavrulan bordo üründe % 63 Fe³⁺ (% 90 Fe₂O₃) ve yağ absorpsiyonu sayısı 67; 500 °C 'de kavrulan bordo üründe ise % 69 Fe³⁺ (% 98.5 Fe₂O₃) ve yağ absorpsiyonu sayısı 61 olarak bulundu.

Deneme (9)

Deneme 7, pH değeri 10'a getirilerek tekrarlandı. Dondurarak kurutulan ve 300 °C 'de kavrulan koyu kırmızı üründe % 66 Fe³⁺ (% 94 Fe₂O₃) ve yağ absorpsiyonu sayısı 80; 500 °C 'de kavrulan açık kırmızı renkli üründe ise % 68 Fe³⁺ (% 97 Fe₂O₃) ve yağ absorpsiyonu sayısı 71 olarak bulundu. Etüvde kurutulan ve 300 °C 'de kavrulan açık kırmızı renkli üründe % 67 Fe³⁺ (% 96 Fe₂O₃) ve yağ absorpsiyonu sayısı 57; 500 °C 'de kavrulan bordo renkli üründe ise % 69 Fe³⁺ (% 98.5 Fe₂O₃) ve yağ absorpsiyonu sayısı 54 olarak bulundu.

Deneme (10)

% 10 'luk FeSO_4 çözeltisi ve ekivalent miktardan fazla ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) asit karışımı hazırlanarak Deneme 4 'te olduğu gibi, kızıl - kahverenkli demir (III) çözeltisi elde edildi. NH_3 ilavesiyle pH değeri 4.5 'e getirildi. Çöken ürün süzülerek 200 ml. 70-80 °C sıcaklıktaki destile su ile yıkandı ve ikiye ayrıldı: İlk kısım etüvde 105 °C 'de, diğer kısmı da dondurarak kurutuldu. Etüvde kurutulan kısım 300 °C ve 500 °C 'lerde kavruldu. Dondurarak kurutulan kısım ise 200 °C 'de vakum etüvünde sabit tartıma getirildikten sonra yine aynı iki sıcaklıkta kavruldu. Koyu kırmızı renkli ürünler elde edildi. Dondurarak kurutulan ve 300 °C 'de kavrulan üründe % 50 Fe^{3+} (% 71 Fe_2O_3) ve yağ absorpsiyonu sayısı 98; 500°C 'de kavrulan üründe ise % 68 Fe^{3+} (% 97 Fe_2O_3) ve yağ absorpsiyonu sayısı 92 olarak bulundu. Etüvde kurutulan ve 300 °C 'de kavrulan üründe % 58 Fe^{3+} (% 83 Fe_2O_3) ve yağ absorpsiyonu sayısı 67; 500°C 'de kavrulan üründe ise % 67 Fe^{3+} (% 96 Fe_2O_3) ve yağ absorpsiyonu sayısı 59 olarak bulundu.

Deneme (11)

Deneme 10, pH değeri 7.5 'e getirilerek tekrarlandı. Koyu kırmızı renkli ürünler elde edildi. Dondurarak kurutulan ve 300 °C 'de kavrulan üründe % 60 Fe^{3+} (% 86 Fe_2O_3) ve yağ absorpsiyonu sayısı 81; 500 °C 'de kavrulan üründe ise % 69 Fe^{3+} (% 98.5 Fe_2O_3) ve yağ absorpsiyonu sayısı 67 olarak bulundu. Etüvde kurutulan ve 300 °C 'de kavrulan üründe % 50 Fe^{3+} (% 71 Fe_2O_3) ve yağ absorpsiyonu sayısı 59; 500 °C 'de kavrulan üründe ise % 68 Fe^{3+} (% 97 Fe_2O_3) ve yağ absorpsiyonu sayısı 56 olarak bulundu.

Deneme (12)

Deneme 10, pH değeri 10'a getirilerek tekrarlandı. Koyu kırmızı renkli ürünler elde edildi. Dondurarak kurutulan ve 300 °C 'de kavrulan üründe % 58 Fe³⁺ (% 83 Fe₂O₃) ve yağ absorpsiyonu sayısı 77; 500 °C 'de kavrulan üründe ise % 67 Fe³⁺ (% 96 Fe₂O₃) ve yağ absorpsiyonu sayısı 65 olarak bulundu. Etüvde kurutulan ve 300 °C 'de kavrulan üründe % 60 Fe³⁺ (% 86 Fe₂O₃) ve yağ absorpsiyonu sayısı 57; 500 °C 'de kavrulan üründe ise % 69 Fe³⁺ (% 98.5 Fe₂O₃) ve yağ absorpsiyonu sayısı 53 olarak bulundu.

IV. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada Fe_2O_3 pigmenti üretmek üzere, $FeSO_4$ çözeltilerinin hava veya HNO_3 ile oksidasyonunu takiben veya doğrudan $FeCl_3$ kullanılarak bunların çeşitli ortamlarda hidrolizi denenmiştir. Elde edilen ürünlerin kurutulmaları kademelerinde, denemelerin bir kısmında doğrudan etüvleme diğer bir kısmında da dondurarak kurutma denenmiş ve genellikle 300 ile 500 °C 'lere kızdırılarak elde edilen Fe_2O_3 pigmentinin karakterizasyonu Fe^{2+} , Fe^{3+} yani FeO ve Fe_2O_3 miktarları, yağ absorpsiyon sayısı tayinleri ve mikroskobik inceleme ile gerçekleştirilmiştir.

Ön deneme mahiyetini taşıyan Deneme 1 ve Deneme 2 'de, demir iyonu konsantrasyonu 15.6 g/L (0.278 M) olup, NaOH fazlasında çöktürülen demir hidroksit bileşiği süspansiyonu, oda sıcaklığında ve 85 °C 'de geçirilen hava ile yükseltgenmiştir. NaOH konsantrasyonu ekivalen miktarın çok üzerinde olduğundan geçirilen havanın CO_2 'sinin pH üzerinde önemli etkisinin olmadığı ve denemeler boyunca 9-10 arasında kaldığı gözlemlenmiştir.

Tablo 4.1.'den her iki denemede de 4 saatlik hava geçirme süresinin oksidasyonu tamamlamak için yeterli olmadığı, kızdırılmış ürünlerde önemli miktarda Fe^{2+} 'nın mevcudiyetinden anlaşılmıştır. Bu ürünlerin yağ absorpsiyonunun düşük olduğu da görülmektedir. 85 °C ürününün yağ absorpsiyonunun oda sıcaklığında elde edilen ürünlere göre daha düşük olması ise yüksek sıcaklık nedeniyle taneciklerin daha sıkı yapı oluşturmasından ileri gelmektedir ki, bu üründe tespit edilen FeO miktarının daha yüksek bulunması da bunu destekler niteliktedir.

Deneme 3 'de ise, dondurarak kurutma tekniği ilk defa uygulanmıştır. %1.02 Fe^{3+} içeren $FeCl_3$ çözeltilisinin pH=1.5 'e ayarlanması ile elde edilen çözeltinin dondurulmasını

takiben dondurarak kurutma ile elde edilen toz, saf suda kolloidal dağıldığından kaynatılarak kararlılık bozulmuş ve çökelti vakum etüvünde kurutulmuştur. Isıl işlem sonrası ele geçen ürünlerin yağ absorpsiyonunun çok yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 4.1.: Deneme 1-5'e Ait Sonuçlar

Deneme	pH	İşlem Türü (Yıkama)	Kavurma Sıcaklığı, °C	% FeO	% Fe ₂ O ₃	Yağ Absorb. (g. yağ/100 g. pigment)	Renk
1	10	Çökmeden Sonra Yıkama	300	12.9	71.0	79	Kahve
1	10	Çökmeden Sonra Yıkama	500	12.9	85.0	76	Koyu Kırmızı
2	10	Çökmeden Sonra Yıkama	300	15.4	67.0	68	Kahve
2	10	Çökmeden Sonra Yıkama	500	15.4	70.0	63	Koyu Kırmızı
3	1.5	Dondurarak Kurutmadan Sonra Yıkama	300	-	97.0	127	Koyu Kırmızı
3	1.5	Dondurarak Kurutmadan Sonra Yıkama	500	-	98.5	123	Açık Kırmızı
4	6.5	Çökmeden Sonra Yıkama	300	-	77.0	91	Açık Kahve
4	6.5	Çökmeden Sonra Yıkama	400	-	84.0	85	Bordo
4	6.5	Çökmeden Sonra Yıkama	500	-	89.0	68	Bordo
5	4.5	Dondurarak Kurutmadan Sonra Yıkama	300	-	87.0	86	Koyu Kahve
5	4.5	Dondurarak Kurutmadan Sonra Yıkama	400	-	89.0	80	Koyu Kahve
5	4.5	Dondurarak Kurutmadan Sonra Yıkama	500	-	97.0	72	Bordo

Deneme 4 'de % 10 'luk FeSO_4 çözeltisi HNO_3 - H_2SO_4 karışımı ile yükseltgenmeyi takiben NH_4OH ile $\text{pH}=6.5$ 'e getirilmesi sonucunda 25.5 g. Fe^{3+} / L (0.456 M) konsantrasyonunda Fe^{3+} içeren çözeltiden oluşan çökelti dondurarak kurutma ve takiben 200 °C 'da vakumda kurutma ile ele geçen toz ürün sıcak su ile yıkanarak safsızlıkları uzaklaştırılmıştır. Vakumda tekrar kurutmayı takiben ısıtma işlemine tabi tutulmuştur.

Tablo 4.1. 'den, yükseltgeme işleminin tamamen gerçekleştirilebildiği, ancak Fe_2O_3 yüzdesinin ısıtma işlem sıcaklığının yükselmesi ile birlikte muhtemel safsızlıklar nedeniyle oldukça düşük olduğu görülmektedir. Yağ absorpsiyonları da hava oksidasyonuna oranla daha yüksek olup, ancak ısıtma işlem sıcaklığıyla azalmaktadır.

Deneme 5 'de Deneme 4 'e benzer şekilde ancak, $\text{pH}=4.5$ 'e ayarlanarak çalışılmıştır. Tablo 4.1. 'den görüldüğü gibi, daha yüksek Fe_2O_3 yüzdelere erişilebilmekle birlikte yağ absorpsiyonlarında önemli bir fark gözlenmemiştir.

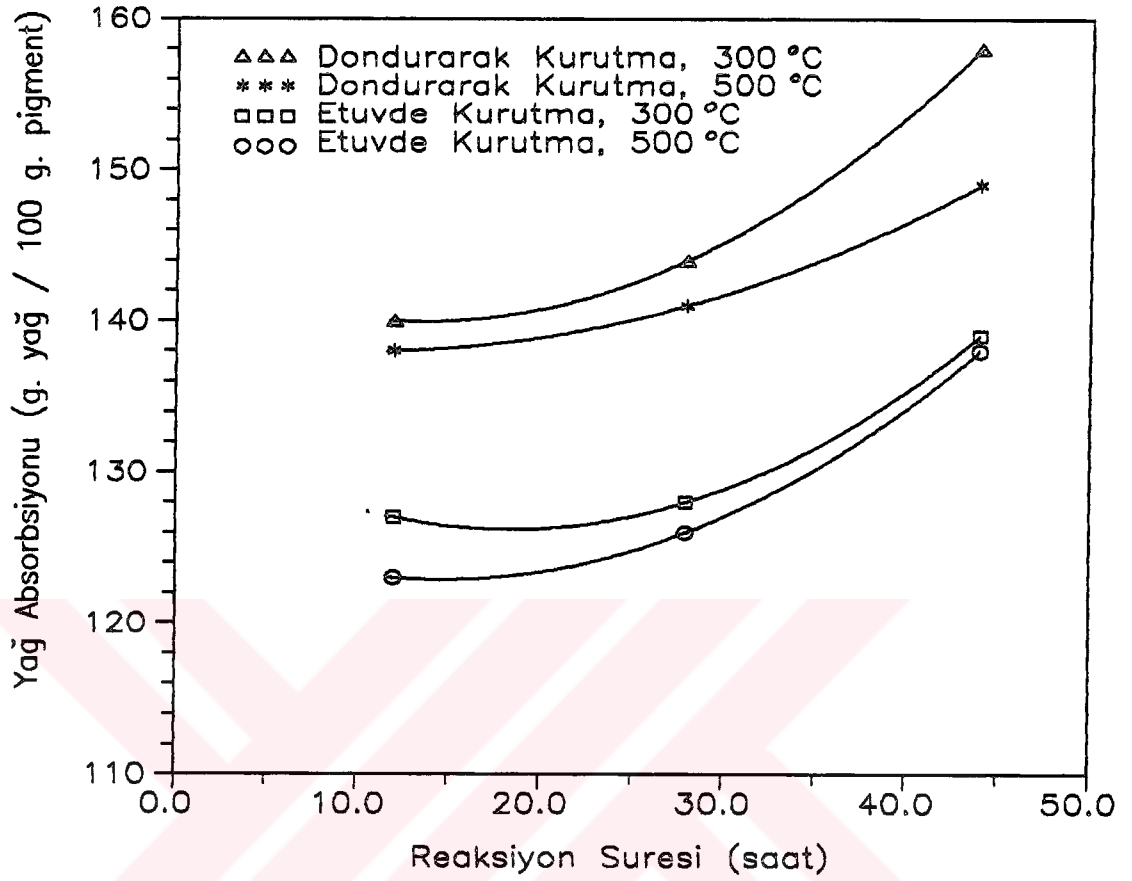
Deneme 6 'da, yaklaşık olarak Deneme 5 konsantrasyonunda Fe içeren çözeltiden $\text{pH}=5$ 'de hava geçirilerek oksidasyon sağlanmıştır. Ancak Deneme 1 'e oranla çok daha uzun süre ile reaksiyon gerçekleştirilmiştir. İlk 12 saat boyunca çöken ürünler, takip eden 16 saat boyunca ve bunu da takip eden ikinci 16 saat boyunca çöken ürünler üç ayrı fraksiyon halinde ayrılmıştır. Her bir fraksiyon ürünü ikiye ayrılmak suretiyle önce sıcak su ile yıkayıp daha sonra birinci kısımlar dondurarak kurutma ve vakum etüvünde kurutmayı takiben, ikinci kısımlar ise 105°C 'da adi etüvde kurutmayı takiben ısıtma işlemine tabi tutulmuşlardır.

Tablo 4.2. 'den görüldüğü gibi, Fe_2O_3 yüzdelерinin süreye bağlı olarak pek değişmediği, ancak yağ absorpsiyonlarının reaksiyon sonuna doğru elde edilen ürünlerde daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu artışı, reaksiyon ortamında demir konsantrasyonunun zamanla azalması nedeniyle oluşan çökeltinin daha küçük boyutlu olmasının yanında, morfolojik değişikliklerine de bağlamak mümkündür.

Tablo 4.2. 'den ve daha açık bir şekilde Şekil 4.1. 'den de görüldüğü gibi, dondurarak kurutma metodu ile direkt kurutma metodu arasında, ürünün yağ absorpsiyon özelliği açısından bariz bir fark mevcuttur. Dondurarak kurutma metodu ile çok daha yüksek yağ absorpsiyonuna sahip ürünler ele geçmektedir. Bu metod ile kurutmada, gözenekler içerisindeki suyun katı halden doğrudan buhar haline geçmesi nedeniyle gözeneklerde bir göçme olmamakta bu da yüzey alanını ve dolayısıyla yağ absorpsiyonunu arttırmaktadır.

Tablo 4.2.: FeSO₄ 'ün Hava İle Oksidasyonu Denemeleri

Reaksiyon Süresi (saat)	İşlem Türü (Kurutma)	Kavurma Sıcaklığı, °C	% Fe ₂ O ₃	Yağ Absorb. (g. yağ/100 g. pigment)	Renk
12	Dondurarak K.	300	93.0	140	Açık Kırmızı
12	Dondurarak K.	500	98.5	138	Açık Kırmızı
12	Etüvde K.	300	93.0	127	Açık Kırmızı
12	Etüvde K.	500	98.5	123	Açık Kırmızı
28	Dondurarak K.	300	93.0	144	Açık Kırmızı
28	Dondurarak K.	500	98.5	141	Açık Kırmızı
28	Etüvde K.	300	93.0	128	Açık Kırmızı
28	Etüvde K.	500	98.5	126	Açık Kırmızı
44	Dondurarak K.	300	94.0	158	Açık Kırmızı
44	Dondurarak K.	500	98.5	149	Açık Kırmızı
44	Etüvde K.	300	94.0	139	Açık Kırmızı
44	Etüvde K.	500	98.5	138	Açık Kırmızı



Şekil 4.1.: Yağ Absorbsiyonunun Reaksiyon Süresine Bağlı Olarak Değişimi (Deneme 6).

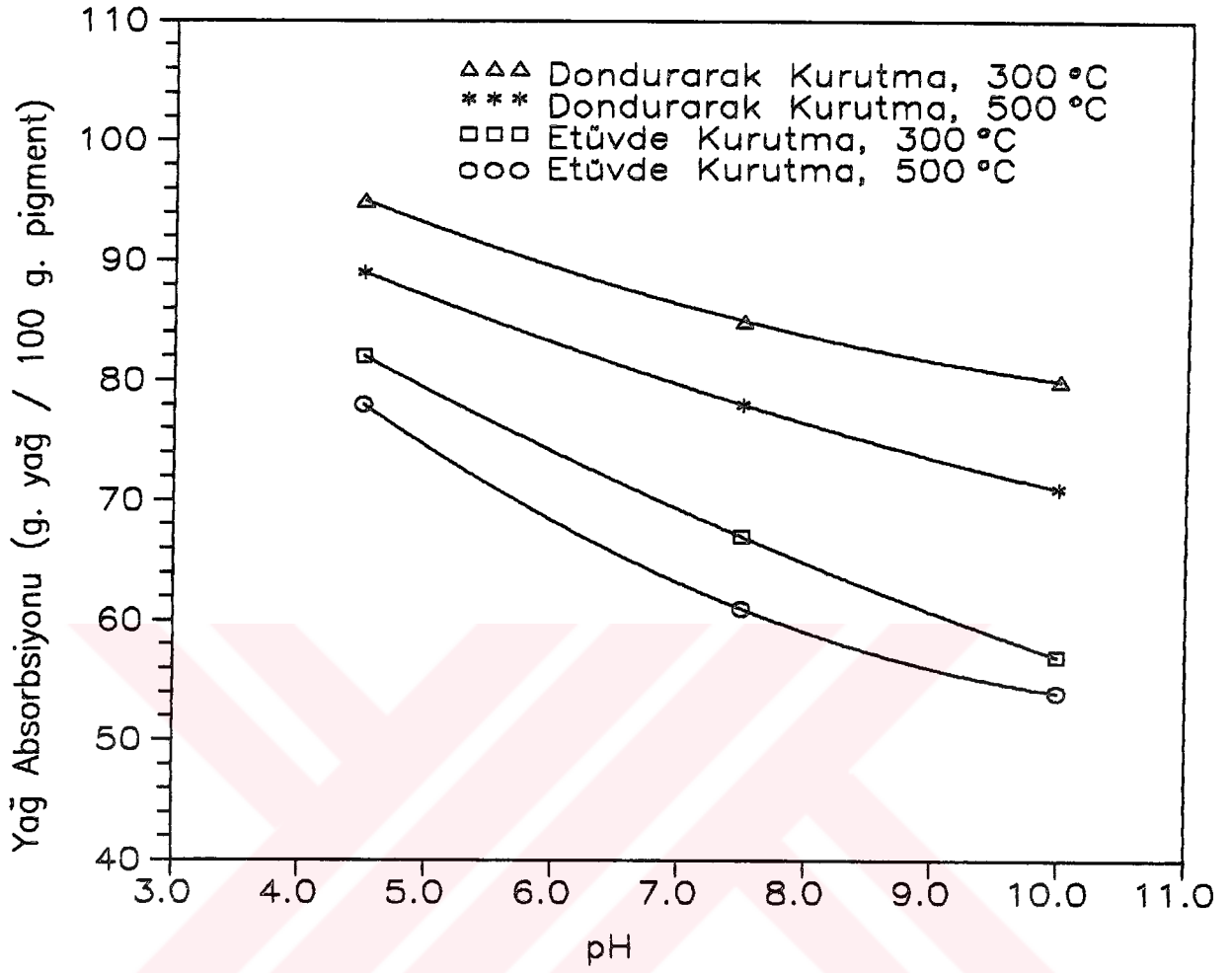
Deneme 7, 8, 9 'da ise Deneme 3 'e benzer şekilde $FeCl_3$ kullanılmıştır. Ancak $pH=4.5-10$ arasında çalışıldığı için önce çökme gerçekleşmiş, çökelti su ile yıkanarak Deneme 6 'ya benzer şekilde iki farklı metotla kurutulup ısı işleme tabi tutulmuştur.

Tablo 4.3. ve Şekil 4.2. 'den görülebileceği gibi, düşük pH değerlerinde daha yüksek yağ absorpsiyonu değerlerinin elde edilebildiği gözlenmiştir. Yine dondurarak kurutmanın daha yüksek değerleri sağladığı görülmektedir.

Deneme 10, 11 ve 12 de, Deneme 4 'e benzer şekilde FeSO_4 'ün yükseltgenmesi ile elde edilen çözeltiler kullanılmıştır. Çalışmada, pH değerleri 4.5-10 arasında olup, ele geçen çökeltiler su ile yıkandıktan sonra Deneme 6 'ya benzer şekilde dondurarak kurutma veya etüvde kurutma ile kurutulmuş ısıtma işlemine tabi tutulmuştur.

Tablo 4.3.: Çeşitli pH 'larda FeCl_3 İle Yapılan Denemeler

Deneme	pH	İşlem Türü (Kurutma)	Kavurma Sıcaklığı, °C	% Fe_2O_3	Yağ Absorb. (g. yağ/100 g. pigment)	Renk
7	4.5	Dondurarak K.	300	90.0	95	Açık Kırmızı
7	4.5	Dondurarak K.	500	98.5	89	Açık Kırmızı
7	4.5	Etüvde K.	300	94.0	82	Açık Kırmızı
7	4.5	Etüvde K.	500	97.0	78	Açık Kırmızı
8	7.5	Dondurarak K.	300	96.0	85	Açık Kırmızı
8	7.5	Dondurarak K.	500	98.5	78	Açık Kırmızı
8	7.5	Etüvde K.	300	90.0	67	Bordo
8	7.5	Etüvde K.	500	98.5	61	Bordo
9	10	Dondurarak K.	300	94.0	80	Koyu Kırmızı
9	10	Dondurarak K.	500	97.0	71	Koyu Kırmızı
9	10	Etüvde K.	300	96.0	57	Açık Kırmızı
9	10	Etüvde K.	500	98.5	54	Açık Kırmızı



Şekil 4.2.: Deneme 7, 8, 9 'a Ait Yağ Absorbsiyonu - pH İlişkisi

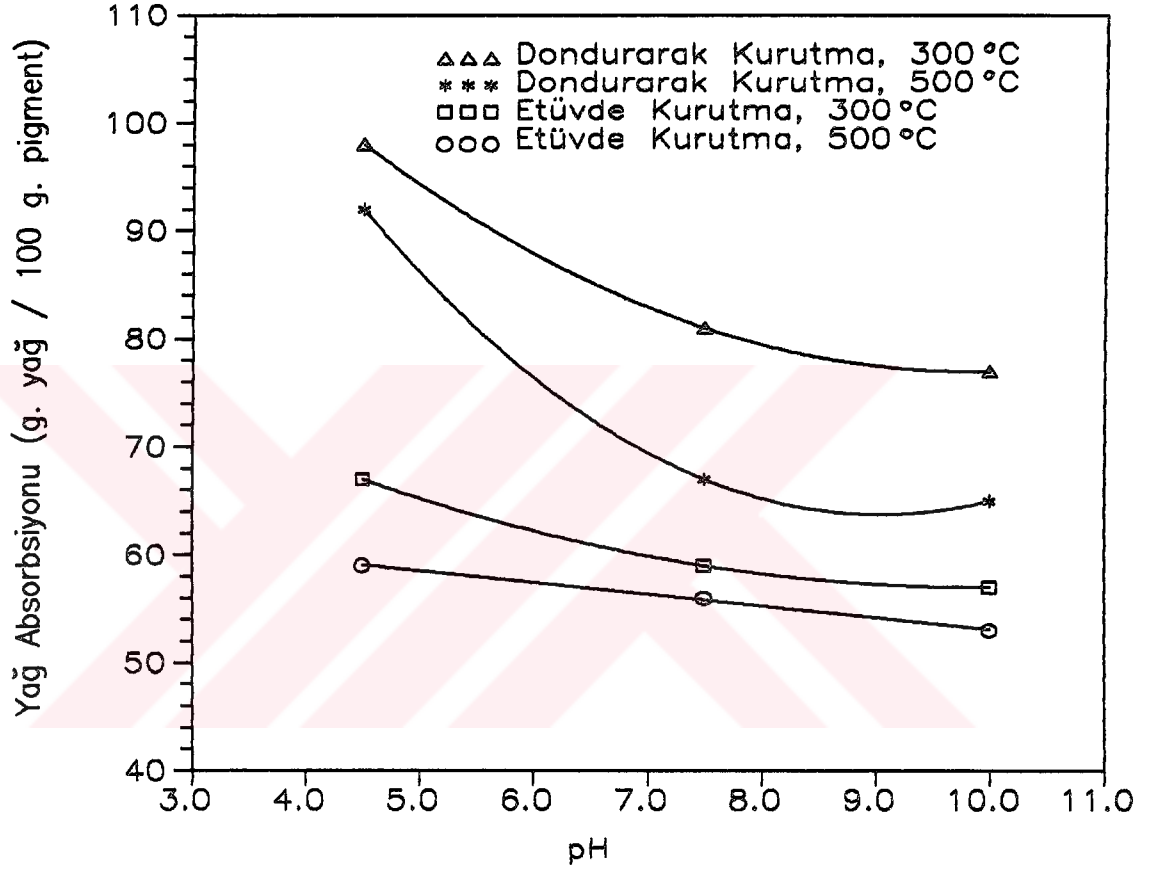
Tablo 4.4 ve Şekil 4.3. 'den görüldüğü gibi, Deneme 7, 8 ve 9 'a benzer şekilde düşük pH değerlerinde çöktürülerek elde edilen ürünlerin yağ absorpsiyonları daha yüksek bulunmuştur. Yine, bu denemelerde de dondurularak kurutulmuş ürünlerin, etüvde kurutulan ürünlere oranla daha yüksek yağ absorblama değerlerine sahip olduğu gözlenmiştir.

Tablo 4.4.: HNO₃ İle Yükseltgenmiş FeSO₄ İle Çeşitli pH 'larda Yapılan Denemeler

Deneme	pH	İşlem Türü (Kurutma)	Kavurma Sıcaklığı, °C	% Fe ₂ O ₃	Yağ Absorb. (g. yağ/100 g. pigment)	Renk
10	4.5	Dondurarak K.	300	71.0	98	Koyu Kırmızı
10	4.5	Dondurarak K.	500	97.0	92	Koyu Kırmızı
10	4.5	Etüvde K.	300	83.0	67	Koyu Kırmızı
10	4.5	Etüvde K.	500	96.0	59	Koyu Kırmızı
11	7.5	Dondurarak K.	300	86.0	81	Koyu Kırmızı
11	7.5	Dondurarak K.	500	98.5	67	Koyu Kırmızı
11	7.5	Etüvde K.	300	71.0	59	Koyu Kırmızı
11	7.5	Etüvde K.	500	97.0	56	Koyu Kırmızı
12	10	Dondurarak K.	300	83.0	77	Koyu Kırmızı
12	10	Dondurarak K.	500	96.0	65	Koyu Kırmızı
12	10	Etüvde K.	300	86.0	57	Koyu Kırmızı
12	10	Etüvde K.	500	98.5	53	Koyu Kırmızı

Deneme 6 'da hazırlanmış farklı kurutma metodu ile kurutulan ve farklı sıcaklıklarda ısı işleme tabi tutularak elde edilen ürünlerin 550 kat büyütme ile alınmış fotoğrafları Şekil 4.4. - 4.10. 'da verilmiştir. Şekil 4.4. - 4.6. 'dan açıkça görüldüğü gibi ilk 12 saatte toplanan ürünlerde taneciklerin büyük aglomerat oluşturduğu ve bu aglomeratların boyutlarının 12-28 saat aralığında ve 28-44 saat aralığında toplanan ürünlerde, sürenin artması ve buna bağlı olarak çözeltideki demir iyonu konsantrasyonunun düşmesi ile küçüldüğü gözlenmiştir.

Aglomeratların boyundaki bu küçülme yüzey alanlarını arttıracak için, Tablo 4.2. 'de de görüleceği gibi etüvde kurutulup, 500 °C 'de kalsine edilerek ele geçen ürünlerde yağ absorpsiyonları da artarak ilk 12 saat ürününde 123 'ten önce 126 'ya (12-28 saat ürünü) sonrada 138 'e (28-44 saat ürünü) çıkmaktadır.



Şekil 4.3.: Deneme 10, 11, 12 'ye Ait Yağ Absorpsiyonu-pH İlişkisi

Aynı ürünlerin dondurarak kurutma metoduyla kurutulup, 300 °C 'de kavrularak elde edilenlerinde de Şekil 4.7. - 4.9. 'da görüldüğü gibi, reaksiyon süresi uzadıkça taneciklerin boyutlarında bir küçülme mevcuttur. Bunların yağ absorpsiyonları da buna paralel olarak ilk iki üründe az bir artışla 140 'dan 144 'e ve son üründe de 158 'e kadar yükselmiştir.

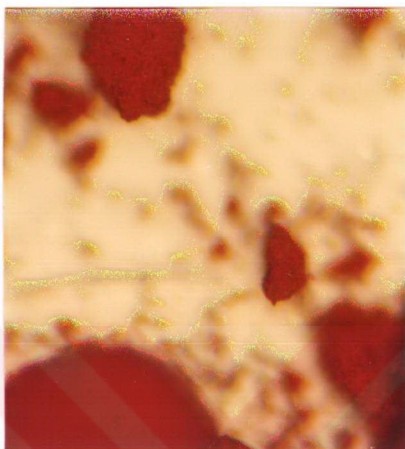
Şekil 4.10. 'da, ilk 12 saatte toplanıp, dondurularak kurutulan ve 500 °C 'de ısıl işleme tabi tutulan ürünün fotoğrafı verilmiştir. Bu fotoğrafta görüleceği gibi, 300 °C 'de ısıl işlem görmüş ürüne göre (Şekil 4.7.) daha büyük ve daha sıkı bir yapı oluşumu sözkonusudur ki bu da yüzey alanında ve dolayısıyla yağ absorpsiyonunda bir düşmeye sebep olmaktadır. Bu denemede, ısıl işlem sıcaklığının 300 °C 'den 500 °C 'ye çıkarılması yağ absorpsiyon değerini 158 'den 149 'a düşürmüştür. Ancak bu düşmeye rağmen, dondurarak kurutulan ürünlerin yağ absorpsiyonları etüvde kurutulan ürünlerden daima yüksek bulunmuştur. Örneğin, etüvde kurutularak 500 °C 'de ısıl işlem uygulanan üründe (ilk 12 saatlik ürün) yağ absorpsiyonu 138 iken dondurarak kurutulan ve yine 500 °C 'de ısıl işlem uygulanan örnekte bu değer 149 olarak bulunmuştur. Bu, ısıl işlem sıcaklığı kadar, ısıl işlem öncesi kurutmada uygulanan metodun ürün özellikleri üzerine olan etkisini ortaya koymaktadır. Yağ absorblama özelliğine yansıyan, tane özelliklerindeki bu farklılık Şekil 4.4. ile Şekil 4.10.'un mukayesesi ile de açık bir şekilde görülmektedir.

Şekil 4.11. - 4.13. 'de Deneme 10, 11 ve 12 'de hazırlanmış ve dondurarak kurutulup 300 °C 'de ısıl işleme tabi tutulmuş ürünlerin fotoğrafları verilmiştir. Bu şekillerden de görüleceği gibi düşük pH 'da çöktürülerek ele geçen ürünlerde (Deneme10, pH=4.5) tane büyüklüğü, yüksek pH 'larda (Deneme 11, pH=7.5 ve Deneme 12, pH=10) ele geçen ürünlerden daha küçüktür. Çöktürme pH 'sındaki artış tane büyüklüğünü artırırken yağ absorpsiyonu değerini de pH=4.5 ürünündeki 98 'den, önce pH=7.5 'de 81 'e ve sonra da pH=10 'da 77 'ye düşürmüştür. pH 'daki artış ile tane büyüklüklerinde görülen bu artışın çözeltide hidrolizle oluşan $[\text{Fe}(\text{OH})_x]^{3-x}$ yapısında pH 'nın artışı ile hidroliz hızındaki artışa bağlı olarak X 'in 3 'e yaklaşması ve bu nedenle de çözeltide bunların kolayca kümelenerek $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{OH})_x$ yani oksijen - hidroksijen yapılarının hızla büyümesinden ileri geldiğini söylemek mümkündür. Şekil 4.14. 'de ise Deneme 10 'da hazırlanıp 500 °C 'de ısıl işleme tabi tutulmuş ürünün fotoğrafı görülmektedir. Şekil 4.14. , Şekil 4.11. ile karşılaştırıldığında yine ısıl işlem sıcaklığının artması ile tanecik boyutunun arttığı ve buna bağlı olarak yağ absorpsiyonu değerinin düştüğü belirlenmiştir. Yağ absorpsiyon değerlerindeki bu düşmede, sadece tanecik büyüklüğündeki artışın değil, yüksek sıcaklıklarda gözeneklerin çökerek daha sıkı bir yapı oluşturmasının da rolü olduğu gözardı edilmemelidir.

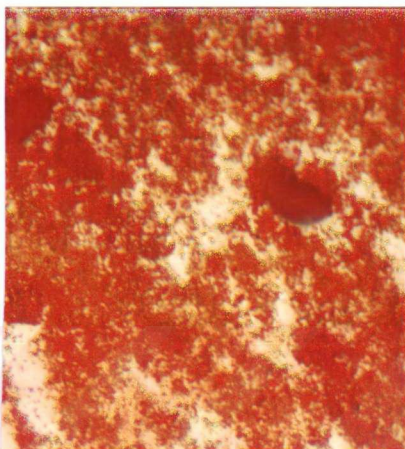
Şekil 4.15. 'de, Deneme 7 'de FeCl₃ 'den hazırlanıp dondurularak kurutulmuş ve 300 °C 'de ısıtılarak işleme tabi tutulan ürüne ait fotoğraf görülmektedir. Deneme 10 'da aynı şartlarda ancak FeSO₄ 'ın yükseltgenip çöktürülmesiyle hazırlanan ve Şekil 4.11. 'de fotoğrafı verilen ürünle mukayese edildiğinde, tanecik boyutlarında önemli bir değişim görülmemektedir. Fe³⁺ 'nın çöktürülmesi esnasında ortamda bulunan anyonların çöken taneciklerin yapıları üzerinde etkisi olmasına rağmen²⁷ bu iki üründe tane büyüklüğü yanında, yağ absorpsiyonunda da önemli bir fark gözlenmemiştir.

Bütün bu sonuçlara bakıldığında dikkati çeken bir diğer önemli husus da; Deneme 6 'da hava oksidasyonu ile elde edilen ürünlerin, FeCl₃ 'ün veya FeSO₄ 'ün HNO₃ ile yükseltgenmesi sonucu elde edilen çözeltilerden elde edilen ürünlere (Deneme 7 ve Deneme 10) oranla çok daha yüksek yağ absorblama özelliklerine sahip olmasıdır. Her üç denemede de yaklaşık aynı pH 'da çalışılmasına rağmen ele geçen ürünler sadece yağ absorpsiyon özellikleri açısından değil, renkleri ve tane yapıları açısından da oldukça belirgin farklılıklar göstermektedir. Hava oksidasyonu ile Deneme 6 'da elde edilen ürünlere ait fotoğrafların verildiği Şekil 4.4. - 4.10. ile FeCl₃ 'den veya FeSO₄ 'ün yükseltgenmesinden sonra hidrolizi ile elde edilen ürünlerin fotoğraflarının verildiği Şekil 4.11. - 4.15. karşılaştırıldığında, hava oksidasyonu ile ele geçen ürünlerde (Deneme 6) taneciklerin aglomeratlar halinde kümelenmediği, diğerlerinde ise (Deneme 7-12) agregatların oluştuğu açık bir şekilde görülmektedir. Bu iki kümeleşme tipinin yüzey alanına olan etkisi açıktır ve bu da yağ absorpsiyon özelliğini doğrudan etkilemektedir.

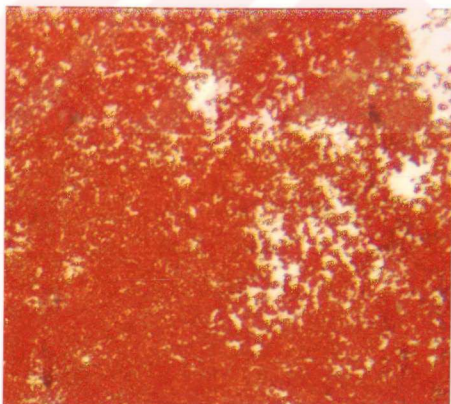
Sonuç olarak, Fe₂O₃ pigmentlerinin hazırlanmasında uygulanan bu metodlar içerisinde, hava oksidasyon prosesi ile aglomeratların oluştuğunu ve bu nedenle de diğer metodlarla karşılaştırıldığında en yüksek yağ absorpsiyonuna sahip ürünlerin elde edildiğini, demir iyonu konsantrasyonunun düşük olmasının bu değere olumlu katkısının olduğunu söylemek mümkündür. Ayrıca, çalışma pH 'sının düşük olması da yağ absorpsiyon değerini artırıcı bir etken olarak görülmektedir. Bunun yanısıra hazırlanma metoduna bağlı olarak elde edilen ürünlerin özelliklerinde görülen farklılığın, oluşan çökeltilerin morfolojik özelliklerinin farklı olmasından kaynaklandığını ve kurutma metodunun morfolojik yapıyı etkilememesine rağmen, dondurarak kurutma metodunun etüvde kurutmaya oranla bariz bir üstünlüğe sahip olduğunu belirtmek gerekir.



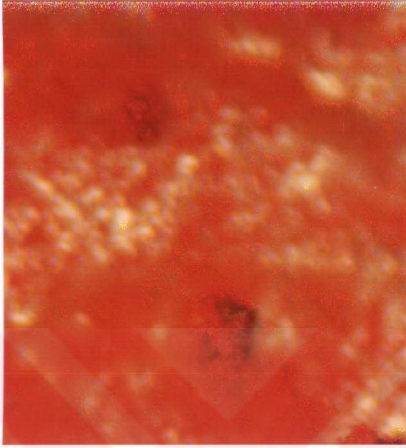
Şekil 4.4.: Deneme 6, 12 Saat,
Etüvde Kurutma, 500 °C.



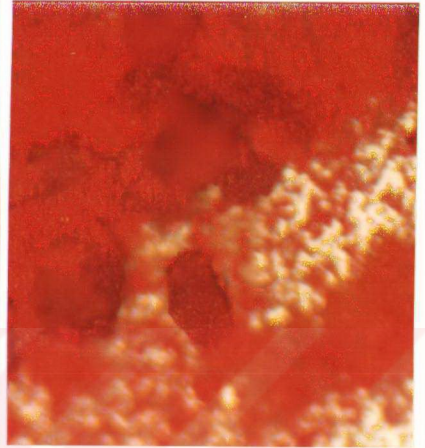
Şekil 4.5.: Deneme 6, 28 Saat,
Etüvde Kurutma, 500 °C.



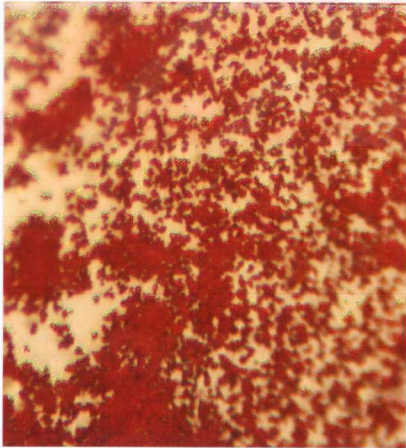
Şekil 4.6.: Deneme 6, 44 Saat,
Etüvde Kurutma, 500 °C.



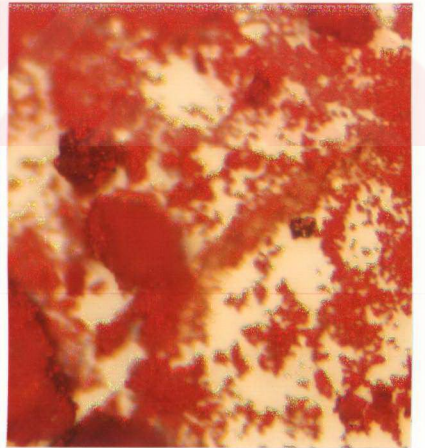
Şekil 4.7.: Deneme 6, 12 Saat,
Dondurarak Kurutma, 300 °C.



Şekil 4.8.: Deneme 6, 28 Saat,
Dondurarak Kurutma, 300 °C.



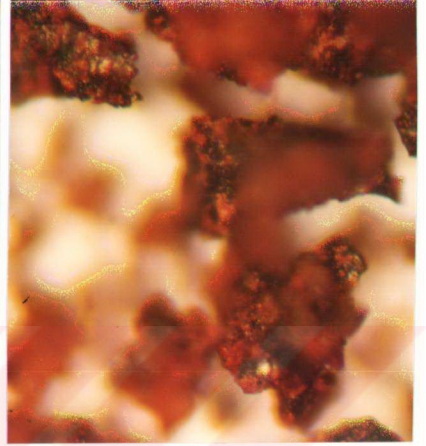
Şekil 4.9.: Deneme 6, 44 Saat,
Dondurarak Kurutma, 300 °C.



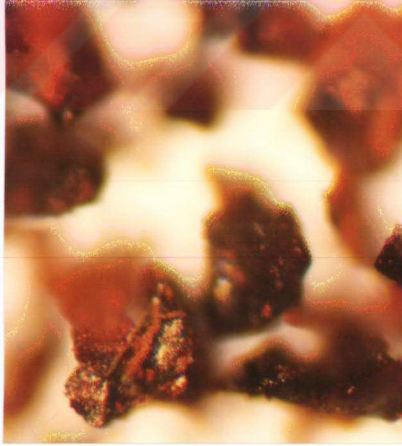
Şekil 4.10.: Deneme 6, 12 Saat,
Dondurarak Kurutma, 500 °C.



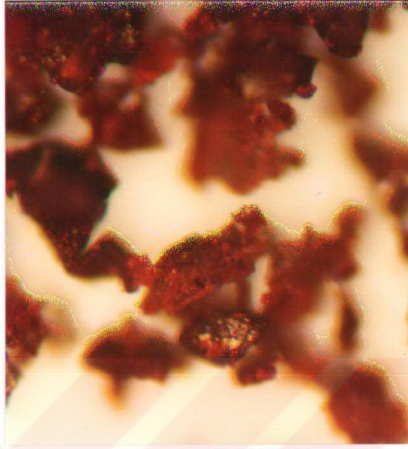
Şekil 4.11.: FeSO_4 , Dondurarak Kurutma,
300 °C, pH=4,5



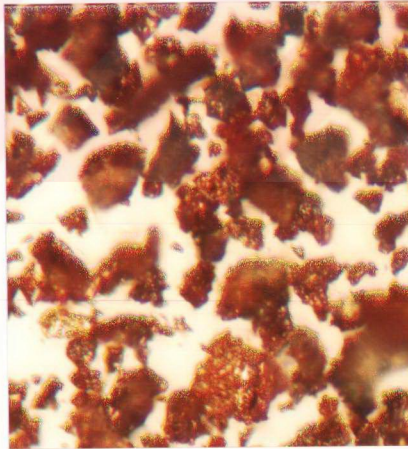
Şekil 4.12.: FeSO_4 , Dondurarak Kurutma,
300 °C, pH=7,5



Şekil 4.13.: FeSO_4 , Dondurarak Kurutma,
300 °C, pH=10



Şekil 4.14.: FeSO₄ , Dondurarak Kurutma,
500 °C, pH=4.5



Şekil 4.15.: FeCl₃ , Dondurarak Kurutma,
300 °C, pH=4.5

V. ÖZET

Kırmızı Demir Pigmentinin (Kırmızı Fe_2O_3) Elde Edilmesi

Sentetik Fe_2O_3 pigmenti, $FeCl_3$ çözeltisinden veya $FeSO_4$ çözeltilerinin nitrat asidi veya hava ile yükseltgenmesi sonucu elde edilmiştir. Elde edilen çökeltiler ya adi etüvde yada dondurarak kurutma metodu ile kurutulmuşlar ve daha sonra 300 °C ve 500 °C 'lerde kalsine edilmişlerdir. Kalsine edilmiş ürünler, Fe (II) ve Fe (III) oksit içeriğinin yanısıra yağ absorpsiyon sayılarının tayini ile karakterize edilmiş, bazı durumlarda da mikroskopik görüntülerinin fotoğrafları çekilmiştir.

En iyi sonuçlar, büyük yüzey alanının göstergesi olan yüksek yağ absorpsiyon sayılarına sahip, ürünlerin elde edildiği, düşük demir konsantrasyonlarında hava oksidasyonu ile sağlanmıştır.

Nitrat asidi ile yükseltgeme durumunda, çöktürme esnasında çözelti pH 'sının artması yağ absorpsiyon sayılarını düşürmüştür.

Dondurarak kurutma ve düşük sıcaklıklardaki kalsinasyon her durumda daha iyi sonuçlar vermiş ve farklı tipteki anyonların varlığı da aglomeratların ve agregatların oluşumunu etkilemiştir.

Bu çalışmada elde edilen kalsine sentetik demir oksit partiküllerinin yağ absorpsiyon sayıları, hemen hemen her durumda ticari demir oksit pigmentlerinkinden daha yüksektir ve $FeSO_4$ çözeltisinin düşük pH 'da, hava ile oksidasyonunu takiben dondurarak kurutma ve kalsinasyonu durumunda, 158 g. yağ / 100g pigment gibi yüksek yağ absorpsiyonu değerlerine kadar ulaşılmıştır.

V. SUMMARY

Preparation of Red Iron Pigment (Red Fe_2O_3)

Preparation of synthetic Fe_2O_3 has been attended from ferric chloride solutions, and ferrous sulphate solutions by oxidation with either nitric acid or air. The obtained precipitates were either oven or freeze dried, then calcined at 300 °C and 500 °C. These calcined products were characterized by the determination of ferric and ferrous oxide contents as well as oil absorption numbers, and then their micrographs were also obtained in some cases.

The best results of high oil absorption numbers indicating high specific surface were provided by air oxidation at low iron concentrations.

In case of nitric acid oxidation, increasing the pH of the solution during precipitation decreased oil absorption numbers.

Freeze drying and low calcination temperature gave better results in almost cases and presence of different type of anions also affected the formation of agglomerates and aggregates.

Almost in all cases the oil absorption numbers of the calcined synthetic iron oxide particles obtained in this work were higher then those of commercial iron oxide pigments and in cases of air oxidation from ferrous sulphate solutions at low pH followed by freeze drying and calcination values as high as 158 g. oil per 100 g. pigment were reached.

VI. KAYNAKLAR

1. ULLMANN (1962) : Ullmanns Encyclopädie Der Technischen Chemie, 3. Auflage, Band 13, Christoph Reisser's Söhne, Wien, Austria.
2. ULLMANN (1979) : Ullmanns Encyclopädie Der Technischen Chemie, 4. Auflage, Band 18, ISBN 3-527-20018-5, Verlag Chemie GmbH, West Germany.
3. TEREM, H.N. (1984) : Anorganik Sınai Kimya, 5. Baskı, Kan Dağıtımcılık ve Yayıncılık Ltd. Şti., İstanbul.
4. PATTON, T.C. (1973) : Pigment Handbook, Characterization And Physical Relationships, Vol. III, ISBN 0-471- 67126-6, Wiley Interscience, USA.
5. KALINSKAYA, T.V., KRASOTKIN, I.S., SEMENOVA, E.V. (1982) : Adsorbtion Of Moisture By Inorganic Pigments, Lakokras. Mater. İkh Primen., (6) 9-11.
6. SANİGÖK, Ü. (1987) : Anorganik Endüstriyel Kimya, T.C. İstanbul Üniversitesi Müh. Fak. Yayınlarından, Güryay Mat. Tic. Ltd. Şti., İstanbul.
7. LAUFF, H.P., FABIAN, W., HELLSTERN, H. (1977) : US Patent, 4,063,957.
8. CONSIDINE, D.M. (1974) : Chemical And Process Technology Encyclopedia, ISBN 0-07-012423 X, McGraw-Hill Book Company, USA.
9. PATTON, T.C. (1973) : Pigment Handbook, Properties And Economics, Vol. I, ISBN 0-471-67123-1, Wiley Interscience, USA.
10. DALY, E.J., HUDSON, F. (1980) : US Patent, 4,201,762.
11. MARSH, B. (1955) : US Patent, 2,716,595.
12. BENNETCH, L. (1956) : US Patent, 2,785,991.
13. BENNETCH, L. (1958) : US Patent, 2,866,686.
14. MARTIN, J. (1960) : US Patent, 2,935,379.
15. BUROW, W., HÖFS, U.H. (1990) : US Patent, 4,911,760.
16. KINKI UNIVERSITY (1982) : Japon Kokai Tokkyo Koko, JP. 57, (143), 364.
17. PETERSON, W. (1878) : US Patent, 203,936.

18. LOWENHEIM, F.A., MORAN, M.K. (1975) : Industrial Chemicals, Fourth Edition, ISBN 0-471-54964-9, Wiley Interscience Publication, USA.
19. ULLMANN (1979) : Ullmanns Encyklopädie Der Technischen Chemie, 4. Auflage, Band 17, ISBN 3-527-20017-7, Verlag Chemie GmbH, West Germany.
20. NATIONAL RESEARCH COUNCIL (1928) : International Critical Tables Of Numerical Data Physics, Chemistry And Technology, Vol.3, ISBN 07-031840-9-31750-x, USA.
21. BROWN And Associates (1955) : Unit Operations, John Wiley And Sons Inc., New York, USA.
22. KIRK and OTHMER (1950) : Encyclopedia Of Chemical Technology, Vol. 5, Mack Printing Co., Easton, USA.
23. BADGER, W.L., BANCHERO, J.T. (1955) : Introduction to Chemical Engineering, McGraw-Hill Book Company Inc., USA.
24. APAK, R. (1995) : Temel Analitik Kimya, ISBN 975-404-372-8, İ.Ü. Basımevi Ve Film Merkezi, İstanbul.
25. DÖLEN, E. (1988) : Analitik Kimya, Volümetrik Yöntemler, Marmara Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, İstanbul.
26. ASTM Standarts (1977) : Annual Book Of ASTM Standarts, Part 28, By American Society for Testing and Materials, Easton, USA.
27. BRINKER, C.J., SCHERER, W.G. (1990) : Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, ISBN 0-12-134970-5, Academic Press, Inc., London, UK.

VII. ÖZGEÇMİŞ

1972 yılında İstanbul 'da doğdum. 1989 yılında Beşiktaş Atatürk Lisesi 'nden, 1993 yılında İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü 'nden mezun olduktan sonra aynı yıl İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programı 'nda Yüksek Lisans çalışmalarına başladım. 1994 - 1996 yılları arasında tekstil alanında faaliyet gösteren bir firmada görev yaptım.