İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

$Na_2O – B_2O_3$ İKİLİ CURUF SİSTEMİNİN KÜKÜRT KAPASİTESİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Burak TARHAN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Programı

HAZİRAN 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

$Na_2O – B_2O_3$ İKİLİ CURUF SİSTEMİNİN KÜKÜRT KAPASİTESİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Burak TARHAN
(506101228)

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. C. Bora DERİN

HAZİRAN 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506101228 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Burak TARHAN ,**ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"Na_2O – B_2O_3 İkili Curuf Sisteminin Kükürt Kapasitesinin İncelenmesi "** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Doç. Dr. C. Bora DERİN** İstanbul Teknik Üniversitesi	……..
Jüri Üyeleri :	**Prof. Dr. Onuralp Yücel** İstanbul Teknik Üniversitesi	…….
	Yrd. Doç. Dr. Seval GENÇ Marmara Üniversitesi	…….

Teslim Tarihi : **29 Temmuz 2013**

Savunma Tarihi : **4 Haziran 2013**

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam süresince, vermiş olduğu bilgiler, göstermiş olduğu ilgi ve tüm yardımları için değerli danışman hocam Doç. Dr. C. Bora DERİN'e teşekkür ederim.

Yüksek lisans öğrencisi Emre ALAN'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca bu tez çalışmasını yapabilecek bilgi ve altyapıyı bana kazandıran İ.T.Ü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü hocalarına teşekkür ederim.

Hayatım boyunca her zaman yanımda olan ve desteklerini hiçbir zaman benden esirgemeyen aileme sonsuz teşekür ederim.

Haziran 2013

Burak TARHAN
Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
KISALTMALAR ..... **ix**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xi**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xiii**
SEMBOL LİSTESİ ..... **xv**
ÖZET ..... **xvii**
SUMMARY ..... **xix**
1. GİRİŞ 1
1.1 Giriş ve Çalışmanın Amacı 1
2. TEORİK İNCELEMELER 3
2.1 Curufların İşlev ve Özellikleri 3
2.2 Curufların Yapısı 4
2.2.1 Moleküler teori 4
2.2.2 İyonik teori 5
2.3 Curuflarda Kükürt Kapasitesi ve Hesaplanması 6
2.3.1 Dağılım katsayısı 8
2.3.2 Bazikli. 8
2.3.3 Optik baziklik 8
2.4 $Na_2O - B_2O_3$ İkili Sistemi ve Kükürt Kapasitesi 9
2.4.1 $Na_2O - B_2O_3$ yapısı 9
2.4.2 $Na_2O - B_2O_3$ sisteminin kükürt kapasitesi 10
2.5 Kısmi Basınçlar Tayini 17
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **19**
3.1 Deney Düzeneği 19
3.1.1 Kullanılan gazlar 19
3.2.2 Gaz yıkama ve karıştırma 21
3.2.3 Tüp fırın ve flanşlar 22
3.2.4 Kayıkçık ve Pt potalar 25
4. DENEY SONUÇLARI VE İRDELENMESİ **27**
4.1 Dengeleme Süresinin Belirlenmesi 27
4.2 $Na_2O - B_2O_3$ İkili Sisteminin Kükürt Kapasitesi Değerleri 29
5. SONUÇLAR **33**
KAYNAKLAR **35**
EKLER **37**
ÖZGEÇMİŞ **41**

KISALTMALAR

CK **:** Curuf Kapasitesi
KK **:** Kükürt Kapasitesi
SB **:** Sodyum Boraks

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Çeşitli curuf sistemlerinin genel özellikleri 3
Çizelge 2.2 : Çeşitli sıcaklıklarda gerçekleşen CaO + FeO reaksiyonlarının ΔG^0_T değerleri 4
Çizelge 2.3: Curuflarda çeşitli empüritelere ait kapasite formülleri 7
Çizelge 2.4 : Çeşitli metal oksitlerin elektronegativite ve optik baziklik değerleri 9
Çizelge 4.1 : Kullanılan gazlar ve miktarları 27
Çizelge 4.1 : Kullanılan gazlar ve miktarları 28

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: SiO_2 molekülüyle O^{-2} anyonunun oluşturdukları yapı 5
Şekil 2.2: Na_2O ve B_2O_3 ikili sisteminin faz diyagramı 10
Şekil 2.3: Na_2O – SiO_2 ikili curuf sisteminin 1500 ^{0}C'deki kükürt kapasitesi değerlerinin Na_2O / SiO_2 oranıyla değişimi 11
Şekil 2.4: Na2O – SiO2 ikili curuf sistemine CaO, MnO, MgO ve Al_2O_3 ilavesiyle değişen kükürt kapasitesi değerleri.....11
Şekil 2.5: 1473 ^{0}C'de Na_2O – SiO_2 sisteminin kükürt kapasite değerlerini veri olarak kullanarak yapılan Reddy – Blander modeli ile deneysel sonuçların karşılaştırılması.....12
Şekil 2.6: 1523 ^{0}C'de Na_2O – SiO_2 sisteminin kükürt kapasite değerlerini veri olarak kullanarak yapılan Reddy – Blander modeli ile deneysel sonuçların karşılaştırılması.....12
Şekil 2.7: 1573 ^{0}C'de Na_2O – SiO_2 sisteminin kükürt kapasite değerlerini veri olarak kullanarak yapılan Reddy – Blander modeli ile deneysel sonuçların karşılaştırılması.....13
Şekil 2.8: 1623 ^{0}C'de Na_2O – SiO_2 sisteminin kükürt kapasite değerlerini veri olarak kullanarak yapılan Reddy – Blander modeli ile deneysel sonuçların karşılaştırılması 13
Şekil 2.9: 1400, 1350, 1250 ve 1200 ^{0}C'lerde Na_2O-SiO_2 ikili sistemlerinin kükürt kapasite değerlerinin karşılaştırılmalı grafiği.....14
Şekil 2.10: CaO-Na_2O-SiO_2 üçlü sistemine 1400 ^{0}C'de Na_2O miktarına göre değişen kükürt kapasitesi değerlerinin CaO/SiO_2 ve log(C_s) eksenleri üzerinden gösterimi.....15
Şekil 2.11: $CaCl_2$ – CaF_2 – CaO üçlü curuf sistemine ağırlıkça % Na_2O eklenmesi ile değişen kükürt kapasitesi değerlerinin logaritmik olarak gösterimi.....15
Şekil 2.12: % (CaO / SiO_2)'nın 1.28 olduğu ikili sisteme flaks olarak B_2O_3 ilavesi ile değişen kükürt kapasitesi miktarının logaritmik gösterimi... 16
Şekil 2.13: % (CaO / SiO_2)'nın 1 olduğu ikili sisteme flaks olarak B_2O_3 ilavesi ile değişen kükürt kapasitesi miktarının logaritmik gösterimi. 16
Şekil 2.4: Farklı kısmi oksijen basınçlarında değişen Na kısmi basıncı.....17
Şekil 3.1: Deneyde Kullanılan Gazlar. 18
Şekil 3.2: 0.25 ml CO, 0.20 ml CO_2, 0.005 ml SO_2 ve 0.5 ml Ar gazları karışımının 1100 ^{0}C'de oluşturduğu kararlı ve karasız fazların FactSage programı ile log(a) – T (^{0}C) eksenleri üzerinde gösterimi.. 19
Şekil 3.3: 0.25 ml CO, 0.20 ml CO_2, 0.005 ml SO_2 ve 0.5 ml Ar gazları karışımının 1100 ^{0}C'de oluşturduğu oksijen ve kükürt gazlarının FactSage programı ile log(a) – T (^{0}C) eksenleri üzerinde gösterimi. 19
Şekil 3.4: 500 ml hacimli gaz yıkama şişeleri. 20
Şekil 3.5 Ar gazı bünyesindeki nemi tutması amacıyla 600 ^{0}C'de bakır talaşının içerisinden geçmesi için kullanılan yatay fırın ve güç ünitesi.....20
Şekil 3.6: CO, CO_2, SO_2 ve Ar gazlarının debimetreleri. Alttaki hazne ise gaz karıştırma ünitesi.....21

Şekil 3.7: CAD programıyla çizilen flanşın montaj halinin kesit görüntüsü. 22
Şekil 3.8: Flanş aparatları. 22
Şekil 3.9: Flanşın alumina pota üzerine monte edilmesi. 24
Şekil 3.10: Flanş, pota ve fırının monte edilmiş son hali. 24
Şekil 4.1: Çizelge 4.1'de belirtilen gaz karışımı ile 3, 4, 5 ve 8 saatlik dengeleme süreleri sonucunda elde edilen –log(Cs) değerleri.. 28
Şekil 4.2: Çizelge 4.2'de belirtilen gaz karışımı ile 8 ve 10 saatlik dengeleme süreleri sonucunda elde edilen –log(Cs) değerleri.. 29
Şekil 4.3: 8 saatlik dengeleme deneyi sonucunda ağ. % Na_2O değerlerine karşılık gelen % S değerleri.. 30
Şekil 4.4: 8 saatlik dengeleme deneyi sonucunda ağ. % Na_2O değerlerine karşılık gelen –log(Cs) değerleri. 30
Şekil 4.5: 10 saatlik dengeleme deneyi sonucunda ağ. % Na_2O değerlerine karşılık gelen –log(Cs) değerleri. 31
Şekil 4.6: 10 saatlik dengeleme deneyi sonucunda ağ. % Na_2O değerlerine karşılık gelen –log(Cs) değerleri. 31
Şekil 4.7: Değişen Na_2O konsantrasyonlarında 8 ve 10 saatlik dengleme süreleri sonucunda elde edilen –log(Cs) değerlerinin karşılaştırılması. 32

SEMBOL LİSTESİ

$\mathbf{C_s}$	**:** Kükürt Kapasitesi
$\boldsymbol{p_i}$	**:** Kısmi (i) basıncı
$\boldsymbol{a}$	**:** Aktivite
$\boldsymbol{f}$	**:** Aktivite katsayısı
$\mathbf{L_s}$	**:** Dağılım katsayısı
$\mathbf{B}$	**:** Baziklik
$\mathbf{\Lambda}$	**:** Optik Baziklik

$Na_2O – B_2O_3$ İKİLİ CURUF SİSTEMİNİN KÜKÜRT KAPASİTESİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Metalurjik süreçlerde üretilmek istenen metalden empüritelerin giderilmesi metalin istenilen özelliklere sahip olması bakımından önemli bir proses ayağıdır. Üretilmek istenen metale göre kükürt, fosfor, arsen, hidrojen, bakır, demir vs. gibi empüriteler belirli alt limitlerle sınırlı kalmak zorundadır. Örneğin çelik üretiminde kükürt; tokluk ve süneklikte azalma, kaynaklanabilirlikte düşme ve sıcak yırtılma gibi olumsuzluklara sebep olduğu için üretim esnasında oluşan curufun kükürt kapasitesinin (C_s) ,diğer bütün metallerde olduğu gibi, mümkün olduğu kadar yüksek olması gerekmektedir.

Farklı metaller için uygulanan farklı üretim süreçlerinin var olmasından ötürü üretim esnasında elde edilen curuflar da birbirinden farklılık gösterir ve üretimin farklı kademelerinde farklı bileşimlere sahip curuflar elde edilebilir. Bu yüzden gerek CaO - SiO_2, FeO - MnO, Na_2O - SiO_2 vs. gibi iki bileşenli curuf sistemlerinin yanı sıra CaO - SiO_2 - MnO, MnO - SiO_2 - FeO vs. gibi üç bileşenli veya dört bileşenli curuf sistemlerinin farklı sıcaklık, konsantrasyon, kısmi oksijen ve kükürt basınçlarında kükürt kapasiteleri yıllardan beri birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir.

Bu çalışmada Na_2O-B_2O_3 ikili sisteminin kükürt kapasitesi incelenmiştir. Yapılan çalışma sodyum boraks sisteminin kükürt kapasitesinin incelenmesi adına bir ilk teşkil etmektedir. Kükürt kapasitesinin değişen konsantrasyon ile değişimi irdelenmiştir. Söz konusu deneyler yatay tip fırında gerçekleştirilmiştir. Pota içi atmosfer koşullarının istenilen P_{O_2} ve P_{s_2} değerlerinde olması için kükürt kaynağı olarak kükürtdioksit (SO_2), oksijen kaynağı olarak ise CO – CO_2 gazları ve bu gazların kısmi basınçlarının kontrol edilmesi amacıyla Ar gazı kullanılmıştır. Bu gazlar debimetrelerden geçip fırına girmeden önce ihtiva ettikleri nem ve CO_2'ten arındırılmaları için çeşitli kimyasallar ile gaz yıkama şişelerinde yıkanmıştır. Gaz karışımının fırına girişi, tasarladığımız flanşlar vasıtasıyla olmuştur. Ayrıca flanşların gövdesinde bulunan kanallar sayesinde su soğutması yapılmıştır. Bu sayede numunelerin hızlı bir şekilde katılaşması sağlanarak termodinamik dengenin bozulmaması sağlanmıştır. Numuneler, fırın içinde alumina kayıkçıklar ile hareket ettirilmiştir. Deneylerin tamamında platin (Pt) potalar kullanılmıştır.

Deney sonunda numunelere ağ. % S analizi yapılmış ve FactSage programı ile hesaplanan kısmi gaz basıncı kükürt kapasitesi formülünde yerine koyularak 1100 ^{0}C'deki kapasite değerleri tayin edilmiştir.

Proje kapsamında temin edilecek hammadde ve çalışmalar sonunda elde edilmiş numunelerin kimyasal analizleri İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü bünyesinde mevcut bulunan cihazlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

EXAMINING SULPHIDE CAPACITY OF $Na_2O - B_2O_3$ BINARY SLAG SYSTEM

SUMMARY

The slags are complex compounds that consist of various forms of oxides, silicates, aluminates or borates. The main duty of slags is absorbing metallic or non-metallic inclusions which are dissolved in liquid metal. Beside, slags forms an interface between liquid metal and outer environment for preventing heat loss of metal.

It is important to reaching demaned properties for production of metals is that process of refining. The compenents and composition of the slag decides the final properties of the metal. Since, there are a lot of different metals have been producing by several metallurgical processes on the world, there are also many kind of slags which diversed by composition from each other. However, there are some common characteristics of slags such as; lower density from liquid metal/matt, low volume and heat loss.

There are mainliy two theories that express structures of slags. "Ionic Theory" claims that the basic oxides dissocates completely into ions and the acidic compounds combine with those ions to form complex compounds. On the other hand, "Molecular Theory" supports that the structures of slags consist of either simple molecule forms or complex molecul forms that are formed by combining simple molecules.

In consequence of, different kind of metals has been producing on the world and there are several types of metallurgical processes, compositions of the slags show a very wide range of diversity. That's why the many researchers have been studying the different parameters such as temperature, composition, partial oxygen and sulphur pressures of the slag systems which formed by binary systems as CaO – SiO_2, FeO – MnO, Na_2O – SiO_2 , ternary systems as CaO – SiO_2 – MnO, MnO – SiO_2- FeO, quater or multi components systems.

In this study, sulphur capacity of Na_2O – B_2O_3 system examined and it has been the first research about sulphur capacity of this systems has done yet. The method that been followed is by changing the composition of the samples.

On the purpose of reaching desired chemical composition of samples (% Na_2O; 22.4, 27.5, 32.3, 37.1, 42, 46.9, 52, 57.1, 62.1, 67.3) chamber-type furnace used. As Na_2O source Na_2CO_3 were used in the mixture.First, the mixed powders of Na_2CO_3 and B_2O_3 were synthesised in that furnace during 1 hour and at the temperature of 1000 ^0C to produce sodium borax. After that, by adding certain amount of Na_2CO_3 or B_2O_3, needful compositions were achieved.

Before started to sulphide capacity experiments of sodium borax system, the experiment time had decided. The time of the experiment is crucial point, because samples had to be thermodynamically stabilised and having the information that how

much time stabilising take long is definitely very important. For determining the experiment time, first 3, 4, 5, 8 and 10 hours of experiments were executed. The results were obtained from those experiments showed that choosing 10 hours for experiment time was suited for sulphide capacity experiments of sodium borax systems.

The measured amount of samples are placed in tube furnace. Meanwhile the tube furnace heating up to 1100 ^{0}C from room temperature by 5 ^{0}C/min., which it takes approximately 110 min., at the temperature of 600 ^{0}C argon gas is flowed into the system with the intend of cleaning the atmosphere.

The experiments practiced in a horizantal furnace. As S_2 source SO_2 gas, as O_2 source mixture of CO – CO_2 gases and balancing the mixture of those gases Ar gas used. For the purpose of decontamination of those gases from their moisture and CO_2, before we passed through them from flow meters, each gas had washed in the washing bottles by several chemicals like silica gel, ascarite, magnesium per chlorate and for the Ar gas only copper chips at 600 ^{0}C. The entrance of the gas mixture to the furnace achived by flanges that had designed. Besides, water cooling accomplished by the canals sited inside the flange itself. Hereby, the thermodynamic balance had kept still during the solidification of the samples. It was estimated that duration of the experiments would be in a period of 5 – 10 hours. The motion of the samples inside the furnace provided by an alumina boat which was designed as a carrier for platinum crucibles where the smelting and thermodynamically stabilising occured in it.

The important thing during the experiment was to be sure of the desired mixtured gas composition reached and constantly flowing into the system without any leak or decreasing amount of any four of them.

After the experiment came to an end in certain time (3, 4, 5, 8 or 10 hours), the thing that worth of notice was taking out samples from the furnace. When the furnace started to cooling down, sampled have to pushed towards to edge's of the furnace. As sited above, flanges were keeping cold (~ 40 ^{0}C) the edge's of the tube. It was better to pushing samples to edge from the opposite direction of gas flow because after the mixed gases were passed through the hot zone of the furnace, they started to precipitate as yellow dust. Therefore, those precipitates were covering the surface of the tube, they caused reduction of inner tube diameter. This situation resulted in friction between the boat and the precipitates. As a result, it was possible that precipitates may dropped in the boat and it lead to wrong Cs results. Another important thing about pushing out the samples was avoiding thermal shock of the tube. Its because of edges of the tube was considerably colder than middle, during quenching samples had to be move slowly. Any fracture or breakaway cause serious problems when considering poisoneous gasa such as SO_2 and CO.

Subsequently, samples were cooled down and measured, they analysed of sulphide percentage. All the samples were kept in desiccator before or after the experiments and analyses.

At the end of the experiments, by applying the results, which were generated from the analyzed samples and the calculation of partial pressures of oxygen and sulphur gases that was done by FactSage programme , to the formula of sulphur capacity, designation values of capacities done at the desired temperature of 1100 ^{0}C.

The raw materials and chemical analyses of the samples were provided by department of Metallurgical and Materials engineering of Istanbul Technical University.

1. GİRİŞ

1.1 Giriş ve Çalışmanın Amacı

Üretilen metalde istenmeyen elementlerden yani empüritelerden oluşan katmana curuf denilmektedir. Demir ve demir dışı metallerin üretim teknolojileri ile diğer sektörlerde kullanılagelen rafinasyon işlemlerinde oluşturulan curuf katmanının özellikleri son derece önemlidir. Rafinasyon işlemi, curuf – atmosfer ve curuf – mat ara yüzeylerinde meydana gelen kimyasal reaksiyonlar tarafından kontrol edilmektedir. Dolayısı ile üretilen metalin kalitesi, oluşturulan curuf ile doğrudan ilişkilidir. Nihai olarak, üretilen metale uygulanan plastik şekil verme yöntemlerinden arzu edilen randımanın alınabilmesi efektif curuf hazırlamaktan geçer [1].

Empürite cinslerine göre curuflarda çeşitli elementlerin kapasite hesaplamaları mevcuttur. Burada önemli olan çalışma koşullarının sıcaklık, kısmi oksijen basıncı ve baziklik değerleridir. Örnek olarak; karbon için karbür, azot için nitrür, fosfor için fosfat kapasiteleri hesaplanır. Yapılan kapasite hesaplamalarında önemli olan nokta konsantrasyon, kısmi basınçlar ve sıcaklık gibi parametrelerdir.

Bu çalışmada, Na_2O – B_2O_3 ikili curuf sistemlerinin kükürt kapasitesi hesabı deneysel veriler ortaya konularak incelenmiştir. Literatürde yer alan ikili, üçlü ve çok bileşenli curuf sistemleriyle yapılan çalışmaların deneysel metodolojisi ve parametreleri araştırılmıştır. Na_2O – B_2O_3 ikili sistemi ile ilgili daha önce yapılmış bir çalışma mevcut olmadığından, bu iki metal oksidin curufların kükürt kapasiteleri üzerindeki etkisi ayrı ayrı incelenerek bir öngörü elde edilmeye çalışılmıştır. Elde edilen deneysel veriler bu alanda bir ilk teşkil edecek niteliktedir.

2.TEORİK İNCELEMELER

2.1 Curufların İşlev ve Özellikleri

Genel tanımı itibariyle curuflar; metalurjik süreçler vasıtasıyla üretilmek istenen metal veya matın bünyesindeki istenmeyen bileşiklerin ve fazların bertaraf edilmesiyle oluşan ve metali/matı fırının atmosfer koşullarından koruyan bir katmandır. Bu bağlamda, metalurjik curufların; üretilmek istenen metali/matı ihtiva etmeyecek ve fırın refrakteriyle kimyasal reaksiyona girmeyecek karakterde olması, metalden/mattan kolayca ayrılabilmesi için düşük viskoziteli olması, metal/mat sıcaklığının proses koşulları gereğince olması gereken değerinin altına düşmemesi amacıyla düşük ısı kapasitesine sahip olması gibi vasıflara sahip olması gerektirmektedir. Aynı zamanda curufun kapladığı hacmin mümkün olduğunda düşük olması istenilir. Curuf hacminin artması, gerekli ısı miktarını da arttıracağından üretim maliyetini olumsuz etkilemektedir. Ayrıca artan curuf hacmi, üretilmek istenen metalin curufa kaçmasına yol açacağından verimin düşmesine sebep olmaktadır [1].

Çizelge 2.1: Çeşitli curuf sistemlerinin genel özellikleri [2].

Curuf Çeşitleri	**Genel Özellikleri**
Demir-çelik curufları	CaO-SiO_2-Al_2O_3 bazlı curuflardır
Koklaştırma curufları	CaO-Al_2O_3-SiO_2 (10 < % CaO)
ESR(Electro-slag Remelting) curufları	CaF_2-CaO-Al_2O_3
Sürekli döküm ve kaynak curufları	< ağ.% 10 CaF_2 içeren metal oksitler
Cam ergiyikleri	Yüksek miktarda SiO_2
Emaye ergiyikleri	Yüksek miktarda B_2O_3

Curuflar kimyasal bileşim itibariyle metal oksitler ve silikatlardan oluşturmaktadır. Buna ek olarak, bazı durumlarda curuflar; fosfatları, boratları, karbürleri ve halojenleri de yapılarında bulundururlar. Curufların istenilen; viskozite, ergime noktası, yoğunluk ve kimyasal özelliklere sahip olmaları için flaks adıyla bilinen katkı maddeleri (curuflaştırıcı) eklenir. Demir-çelik üretiminde yaygın olarak

kullanılan flaks kireç taşı ($CaCO_3$) ve magnezyum (Mg) , rafinasyon işleminde florür (CaF_2) iken, örnek olarak bakır ergitme işleminde silis (SiO_2) kullanılmaktadır [4].

2.2 Curufların Yapısı

Curufların fiziko-kimyasal özellikleri ancak yapıları anlaşılabildiğinde kontrol edilebilir. Curufların yapılarını anlamak için; iyonik ve moleküler olmak üzere iki teori mevcuttur. Üçüncü bir teori olan "Ortak (Coexistence) Teori" ise curufların yapısını hem iyonik hem de moleküler olarak tanımlar.

2.2.1 Moleküler teori

Geçmiş yıllarda, $3CaO.P_2O_5$, $4CaO.P_2O_5$, $CaO.SiO_2$ ve $2CaO.SiO_2$ gibi kompleks yapıdaki moleküllerin reaksiyona girmedikleri ve çözünemedikleri varsayılırdı. Fakat yapılan araştırmalar bu kompleks yapıların dissosiye olabildiklerini gösterdi. . Moleküler teoriye göre ergimiş bir curuf SiO_2, Al_2O_3, FeO, CaO, CaF_2 gibi tekil oksit ve florürler ile, bunların birleşimleri $CaO.SiO_2$, $CaO.2Al_2O_3$, $FeO.2SiO_2$ gibi birleşik moleküllerden oluşur. Örneğin, MnO – CaO – SiO_2 bileşenlerine sahip bir üçlü sistemden oluşan curufta bulunması ihtimali olan moleküller MnO, CaO, $CaSiO_3$, Ca_2SiO_4, $MnSiO_3$, Mn_2SiO_4, $Ca_2Si_2O_6$, $Ca_4Si_2O_8$ olmak üzere sekiz tanedirBuna göre, bir molekülün curuf ya da mattaki aktivitesi başka bir elementin ilavesi ile değişim gösterebilmektedir [3].

Çizelge 2.2 : Çeşitli sıcaklıklarda gerçekleşen CaO + FeO reaksiyonlarının ΔG^0_T değerleri [5].

Çeşitli CaO ve FeO reaksiyonları	**$\Delta G^0_T = A + B.T$ (J/K.mol)**	**T, K**
$CaO+Fe_2O_3=CaO\cdot Fe_2O_3$	-11,2	298 ~1489
$2CaO+Fe_2O_3=2CaO\cdot Fe_2O_3$	-9,3	298 ~1723
$2CaO\cdot Fe_2O_3+Fe_2O_3=(2)CaO\cdot Fe_2O_3$	-12,6	298 ~1489

Yukarıda bulunan Tablo 2.2'de, CaO ve Fe_2O_3 bileşiklerinin farklı bileşim ve sıcaklık aralıklarında yaptığı bileşikler verilmiştir .

Bu reaksiyonların denge sabiti ise;

$$K = \frac{a_{CaO.Fe_2O_3}{}^{x}}{a_{CaO}{}^{y}.a_{Fe_2O_3}{}^{z}} \qquad \textbf{(2.1)}$$

şeklindedir. Buna göre curuf fazının oluşumu; CaO ve Fe_2O_3 oksitlerinin metaldeki aktivitesine, curuf fazındaki kalsiyum ferrit aktivitesine ve sıcaklığa bağlı olarak değişim göstermektedir.

2.2.2 İyonik teori

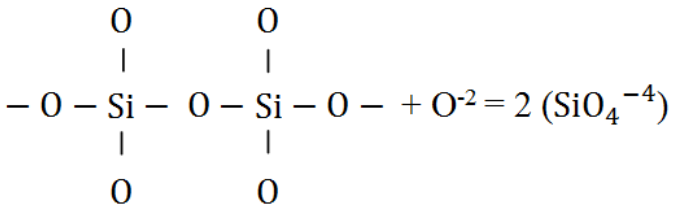
Yapılan elektrik iletkenliği araştırmalarına göre sıvı curuflarda iletim mekanizmasının büyük oranda iyonik olduğunu ortaya koymuştur. Bu sebeple curuf yapılarının anlaşılmasında iyonik teorinin daha güvenilir sonuçlar verdiği kabul edilmektedir. Curuf fazlarının; elektrik iletkenlikleri, viskoziteleri ve yüzey gerilimleri iyonların mobilitelerine bağlıdır. Sıvı curuflar; artı yüklü katyonlar (Ca^{2+}, Fe^{2+}),eksi yüklü anyonlar(O^{2-}, F^{2-}, S^{2-}) ve son olarak anyon komplekslerinden ($SiO_4{}^{4-}$, $PO_4{}^{3-}$, $AlO_3{}^{3-}$) oluşmaktadır. Bazik oksitler curufa O^{2-} iyonu sağlayarak dissosiye olmaktadırlar [3,7].

$$MgO = Mg^{2+} + O^{2-} \qquad \textbf{(2.2)}$$

$$CaO = Ca^{2+} + O^{2-} \qquad \textbf{(2.3)}$$

$$FeO = Fe^{2+} + O^{2-} \qquad \textbf{(2.4)}$$

Oksijen iyonunun (O^{2-}), 2 SiO_2 molekülüyle kurdukları ağ yapısı (polimerik yapı) aşağıdaki Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1: SiO_2 molekülü ve O^{2-} anyonunun oluşturdukları yapı [20].

Ayrıca tek bir SiO_2 molekülünün $SiO_4{}^{4-}$ e dönüşümü ise Eşitlik 2.5'e göre gerçekleşmektedir.

$$SiO_2 + 2\,O^{2-} = SiO_4{}^{4-} \qquad \textbf{(2.5)}$$

SiO_4^{4-} iyonuna benzer olarak, PO_4^{3-} ve AlO_3^{3-} gibi kompleks anyonların da bazik curuflardaki oluşum reaksiyonları aşağıdaki eşitlik 2.6 ve 2.7'de verilmiştir.

$$P_2O_5 + 3O^{2-} = PO_4^{3-} \quad \textbf{(2.6)}$$

$$Al_2O_3 + 3O^{2-} = AlO_3^{3-} \quad \textbf{(2.7)}$$

Curuf yapısında bulunan farklı moleküllerin, yukarıda anlatıldığı gibi dissosiye olarak sisteme farklı miktarlarda iyon vermeleri, yapılan hesaplamaların da bu doğrultuda ele alınması gerekliliğini ortaya çıkarmıştır. Bu sebeple sistemin yük dengesi hesaplanırken bütün molekülleri kapsayan bir formülüzasyona gidilmiştir. Örnek olarak w mol SiO_2, t mol P_2O_5, y mol Al_2O_3 ve z mol RO(R: bazik metal) içeren bir curufun dissosiye olması aşağıdaki Formül 2.8 yardımıyla hesaplanabilir [8].

$$w.SiO_2 + t.P_2O_5 + y.Al_2O_3 + z.RO = w.SiO_4^{4-} + 2t.PO_4^{3-} + 2y.AlO_3^{3-} + (z - 2w - 3t - 3y).O^{2-} + z.R^{2+} \quad \textbf{(2.8)}$$

SiO_4^{4-} iyonunun diğer iyonlara göre elektriksel yoğunluğu eşitlik 2.9 ile gösterilmiştir;

$$N'_{SiO_4^{4-}} = \frac{4w \,.\, SiO_4^{4-}}{4w \,.\, SiO_4^{4-} + 6t \,.\, PO_4^{3-} + 6y \,.\, AlO_3^{3-} + 2(z - 2w - 3t - 3y).O^{2-}} \quad \textbf{(2.9)}$$

Yukarıdaki Eşitlik 2.9'da SiO_4^{4-} iyonlarının 4 ile çarpılmasının sebebi tek bir SiO_4^{4-}anyonunun sisteme 4 e^- vermesinden ileri gelmektedir.

2.3 Curuflarda Kükürt Kapasitesi Ve Hesaplanması

Kükürt kapasitesi (C_s); curufun, metal içindeki kükürdü bünyesinde hapsetme yeteneği şeklinde tanımlanmaktadır. Metalurjik proseslerde kükürt, yapısında bulunduğu metallerin mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilediği için istenmeyen bir elementtir. Özellikle demir-çelik üretiminde kükürt elementi tokluk ve süneklilikte azalmaya, düşük kaynaklanabilirliğe, haddeleme esnasında sıcak yırtılmalara ve yorulma dayanımının düşmesine sebep olduğu için istenmeyen elementlerin başında gelmektedir. Örnek olarak, 304 kalite paslanmaz çeliğin içindeki kükürt miktarı ağırlıkça % 0.03 altında olması gerekmektedir. Bir curufun

kükürt kapasitesi bulunduğu sıcaklığa, kompozisyonuna ve içinde bulunduğu atmosferik koşullara göre değişim göstermektedir [9,10].

Pirometalurjik süreçlerde metalde bulunan kükürt kaynağı olarak hammadde, curuflaştırıcılar, kok kömürü gibi girdiler ya da kükürt ile indirgeme/yükseltgeme adımları gösterilebilir. Kapasite hesaplarında ise genelde sentetik curuf kullanılmaktadır. Bu curuflarda kükürt, curuf - atmosfer etkileşimi sonucu absorbe edildiğinden, ortamda bulunan gazların kısmi basınçları önem arz etmektedir.

Eşitlik 2.10 ve 2.11'de görüleceği üzere, kükürt ortamda bulunan kısmi oksijen basıncına göre S^{2-} ve $SO_4{}^{2-}$ iyonları olmak üzere iki farklı formda bulunmaktadır [11].

$$\frac{1}{2}S_{2(gaz)} + (O^{2-}) = \frac{1}{2}O_{2(gaz)} + (S^{2-}) \quad \textbf{(2.10)}$$

$$\frac{1}{2}S_{2(gaz)} + \frac{3}{2}O_2 + (O^{2-}) = (SO_4{}^{2-}) \quad \textbf{(2.11)}$$

Sülfür (S^{2-}) iyonu, oksijen kısmi basıncının(P_{O_2}) düşük olduğu koşullarda, sülfat ($SO_4{}^{2-}$) iyonu ise oksijen kısmi basıncının yüksek olduğu durumlarda oluşmaktadır. Eşitlik 2.12 dikkate alındığında;

$$K_1 = \frac{a_{S^{2-}}}{a_{O^{2-}}} \text{ x } (\frac{P_{O_2}}{P_{S_2}})^{\frac{1}{2}} = (\%\ S) \text{ x } \frac{f_{S^{2-}}}{a_{O^{2-}}} \text{ x } (\frac{P_{O_2}}{P_{S_2}})^{\frac{1}{2}} \quad \textbf{(2.12)}$$

Çizelge 2.3: Curuflarda çeşitli empüritelere ait kapasite formülleri [1].

Empürite	**Reaksiyon**	**Kapasite (C_i)**
Kükürt, S^{2-}	$\frac{1}{2}S_2(g) + (O^{2-}) = (S^{2-}) + \frac{1}{2}O_2(g)$	$C_S = (wt\ \%\ S)(\frac{P_{O_2}}{P_{S_2}})^{\frac{1}{2}}$
Karbür, C_2^{2-}	$3\ C + (O^{2-}) = (C_2^{2-}) + CO(g)$	$C_{C_2} = wt\%\ C_2 \frac{P_{CO}}{a_C{}^3}$
Nitrür, N^{3-}	$\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}(O^{2-}) = (N^{3-}) + \frac{3}{2}O_2(g)$	$C_N = (wt\%\ N^{3-})\frac{P_{O_2}{}^{3/4}}{a_{N_2}{}^{1/2}}$
Fosfat, PO_4^{3-}	$P_2(g) + 3(O^{2-}) + \frac{5}{2}O_2 = 2(PO_4^{3-})$	$C_{PO_4^{3-}} = \frac{(\%\ PO_4^{3-})}{p_{P_2}^{1/2}.p_{O_2}^{5/4}}$
Fosfür, P^{3-}	$\frac{1}{2}P_2(g) + \frac{3}{2}(O^{2-}) = (P^{3-}) + \frac{3}{4}O_2(g)$	$C_{P^{3-}} = \frac{(\%P^{3-}).p_{O_2}^{3/4}}{p_{P_2}^{1/2}}$

Eşitlik 2.12'de; K_1 denge sabiti, % S curuftaki yüzdece kükürt miktarı, P_{O_2} ve P_{s_2} kısmi basınçlar, $a_{O^{2-}}$ ve $a_{S^{2-}}$ ise oksijen ve kükürt aktiviteleri ve $f_{S^{2-}}$ ise curuftaki kükürt iyonunun aktivite sabitleridir . Eşitlik 2.12'nin düzenlenmesi ile Eşitlik 2.13'te belirtilen kükürt kapasite hesabı elde edilmiş olur.

$$C_S = Ağ.\,\%\,S\; x \sqrt{\frac{P_{O_2}}{P_{s_2}}} \qquad \textbf{(2.13)}$$

2.3.1 Dağılım katsayısı

Kükürt dağılım katsayısı, mat – curuf arasında gerçekleşen kükürt alışverişi reaksiyonlarının bütününe verilen isimdir. Mat – curuf arasında gerçekleşen bu alışveriş Eşitlik 2.14'te gösterildiği gibidir [15].

$$[S] + (O^{2-}) = (S^{2-}) + O \qquad \textbf{(2.14)}$$

Eşitlik 2.14'ten yola çıkarak kükürt dağılım katsayısı, Eşitlik 2.15'te gösterilen formül ile hesaplanabilir.

$$L_s = \frac{(ağ.\%\,S)}{[ağ.\%\,S]} = K_1\,x\,\frac{a_{O^{2-}}}{a_O}\,x\,\frac{\gamma_s}{\gamma_{s^{2-}}} \qquad \textbf{(2.15)}$$

2.3.2 Baziklik

Curuflarda baziklik kavramı, kapasite hesaplamalarında çokça kullanılan önemli bir kavramdır. Baziklik kavramına geçmeden önce bazik ve asidik karakterli oksitlerin bilinmesi gerekmektedir. Curuf yapısında bulunan belli başlı bazik oksitler; CaO, FeO, MgO, Cu_2O, Na_2O, K_2O iken, başlıca asidik oksitler ise; SiO_2, P_2O_5, Al_2O_3'tür. Curufların baziklik oranı Eşitlik 2.16'da görüldüğü gibi bazik karakterli oksitlerin asidik karakterli oksitlere oranı ile bulunur [21].

$$B = \frac{(\,ağ.\%\,MO)}{(a ağ.\%\,M'O)} \qquad \textbf{(2.16)}$$

2.3.3 Optik baziklik

Optik baziklik (Λ), bir cam ya da curuf sisteminde bulunan serbest oksijen anyonlarının (O^{2-}) sisteme negatif yüklü iyon verebilme ölçüsüdür. Bu bağlamda optik bazikliğin en genel formülü Eşitlik 2.17'de gösterildiği gibidir. Bir curuf sistemi içindeki her bir oksidin molar oranları ile optik baziklik değerlerinin çarpımlarının toplamı o curuf sisteminin optik baziklik değerini vermektedir.

$$\Lambda = X_1.\ \Lambda_1 + X_2.\ \Lambda_2 + X_3.\ \Lambda_3 \ldots\ldots \quad \textbf{(2.17)}$$

Daha sonrasında yapılan çalışmalarda ise optik baziklik ile elektronegativite arasında bir bağ olduğu keşfedilmiş ve Eşitlik 2.18'de görülen Paulin elektronegativite formülü ortaya konmuştur. Çizelge 2.3'de çeşitli oksitlerin elektronegativite ve optik baziklik değerleri gösterilmiştir [18].

$$\Lambda = \frac{0.74}{\Lambda - 0.26} \quad \textbf{(2.18)}$$

Çizelge 2.4: Çeşitli metal oksitlerin elektronegativite ve optik baziklik değerleri [18].

Metal Oksitler	Elektronegativite	Optik Baziklik (Λ)
K_2O	0.8	1.4
Na_2O	0.9	1.15
BaO	0.9	1.15
Li_2O	1.0	1.0
CaO	1.0	1.0
MgO	1.2	0.78
Al_2O_3	1.5	0.61
SiO_2	1.8	0.48
B_2O_3	2.0	0.42
P_2O_5	2.1	0.40
CO_2	2.5	0.33
SO_3	2.5	0.33

İleriki yıllarda yapılan çalışmalar sonucunda sıcaklık, kükürt kapasitesi ve optik baziklik arasında Eşitlik 2.19'da görüldüğü gibi bir formül bulunmuştur [19].

$$\log C_s = \left(\frac{22690 - 54640\ .\ \Lambda}{T}\right) + 43.6\ .\Lambda + -25.2 \quad \textbf{(2.19)}$$

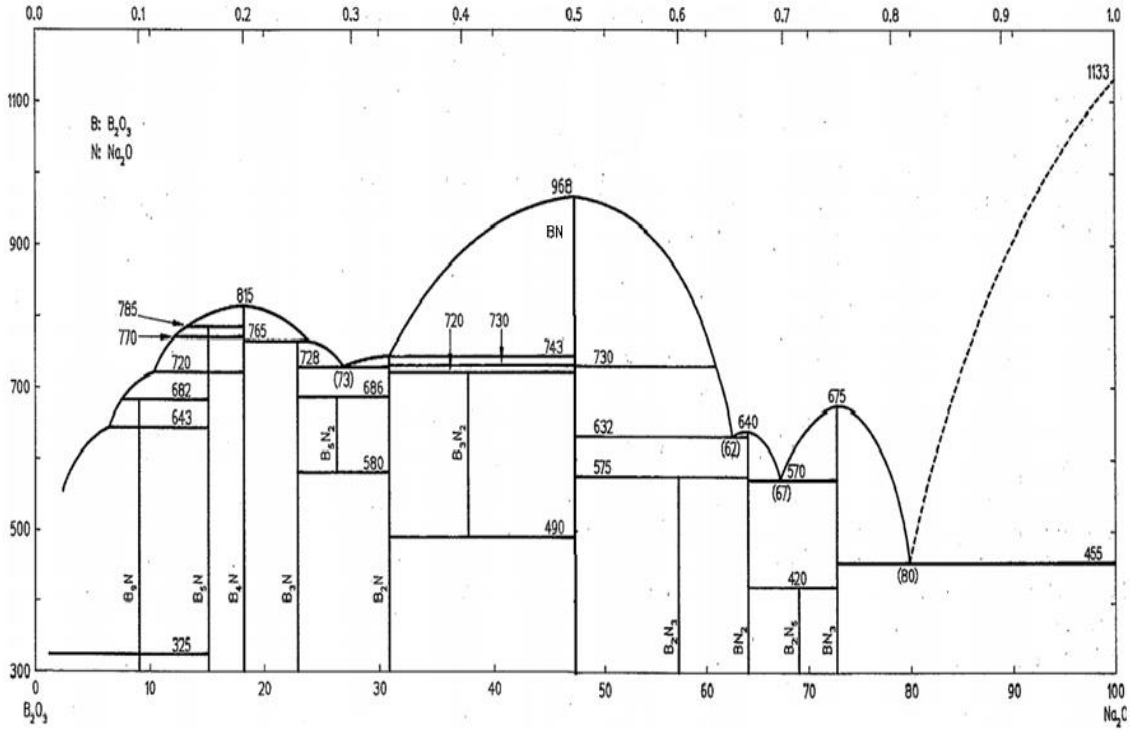
2.4 $Na_2O - B_2O_3$ İkili Sistemi ve Kükürt Kapasitesi

2.4.1 $Na_2O - B_2O_3$ yapısı

Sodyum boraks camsı yapısı ile ilgili çalışmalar sahip olduğu istisnai kristal yapısı sebebiyle son yıllarda artış göstermiştir. Cam yapısına sahip birçok malzemenin

kristal yapısı uzun erimli diziliş gösterirken sodyum boraks kristal yapısı uzun erimli diziliş göstermektedir [16].

Şekil 2.1'de görüldüğü gibi Na_2O ve B_2O_3 her oranda kimyasal birleşim göstermektedir.



Şekil 2.2: Na_2O ve B_2O_3 ikili sisteminin faz diyagramı [3].

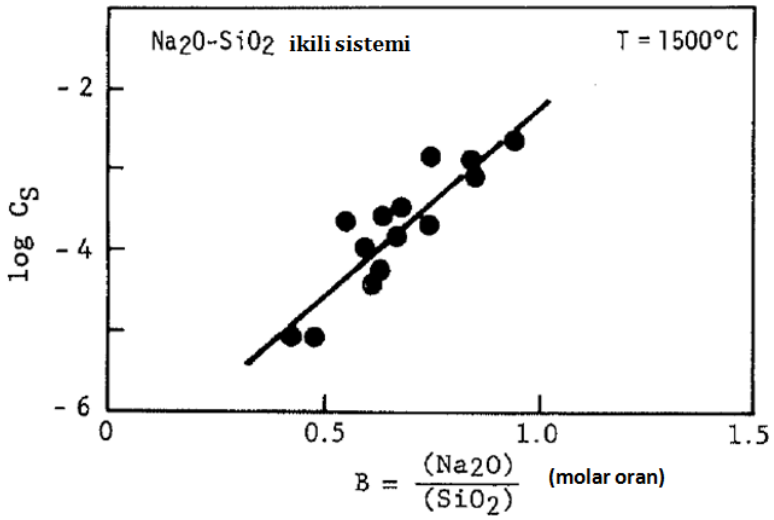
2.4.2 $Na_2O - B_2O_3$ sisteminin kükürt kapasitesi

Yapılan literatür çalışmaları sonucunda Na_2O-B_2O_3 ikili sistemine ait kükürt kapasitesi hesabı çalışmasına rastlanmamıştır. Bu sebeple Na_2O ve B_2O_3 ile ilgili ayrı ayrı yapılan çalışmalar araştırılarak elde edilmesi muhtemel sonuçlar hakkında fikir sahibi olunmaya çalışılmıştır.

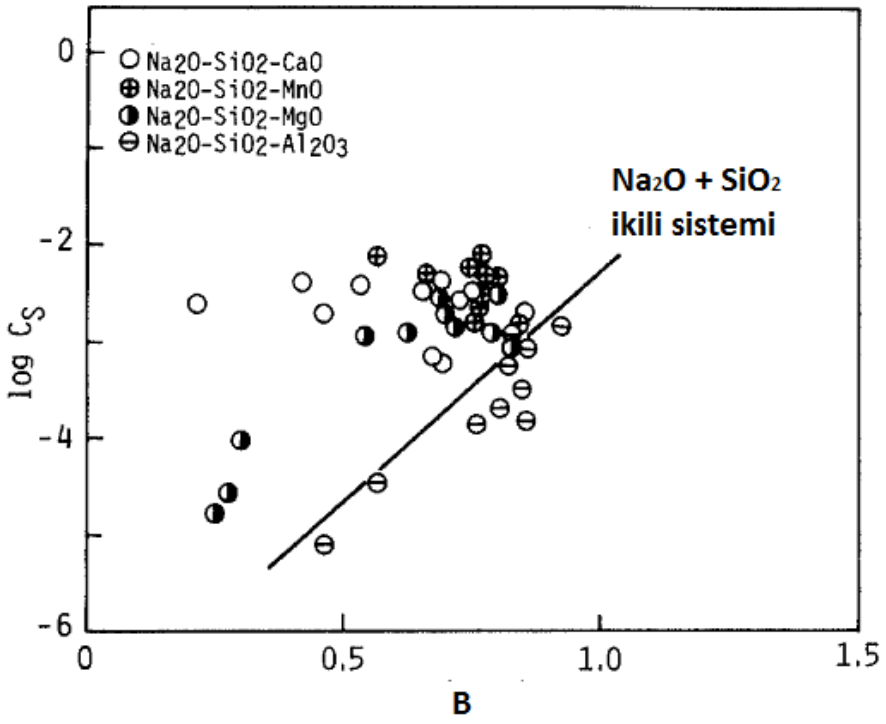
Na_2O-SiO_2 ikili curuf sisteminin 1500 ^{0}C'de CaO, MnO, MgO ve Al_2O_3 ilaveleriyle değişen kükürt kapasitelerini incelemişlerdir. İlk önce, Şekil 2.3'te görüleceği üzere, Na_2O-SiO_2 sisteminin değişen kapasite değerlerini deneysel veriler ile hesaplamışlardır [12].

Aşağıdaki Şekil 2.4'te verilen B değeri, Eşitlik 2.20'de verilmiştir.

$$\mathbf{B = \frac{Na_2O}{SiO_2}} \qquad \textbf{(2.20)}$$



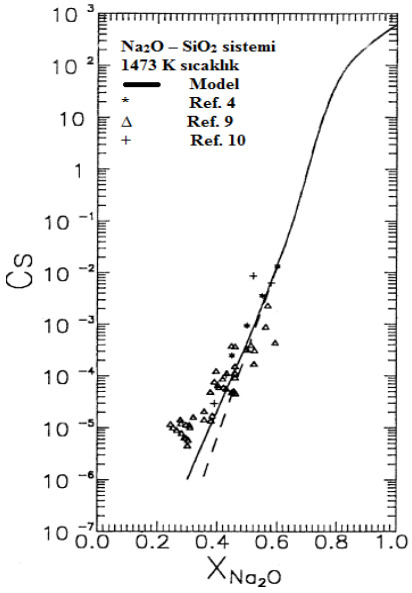
Şekil 2.3: Na_2O – SiO_2 ikili curuf sisteminin 1500 ^{0}C'deki kükürt kapasitesi değerlerinin Na_2O / SiO_2 oranıyla değişimi [12].



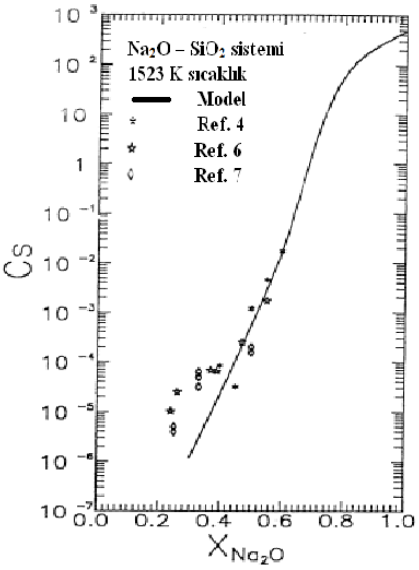
Şekil 2.4: Na_2O – SiO_2 ikili curuf sistemine CaO, MnO, MgO ve Al_2O_3 ilavesiyle değişen kükürt kapasitesi değerleri [12].

Yapılan çalışmanın sonucunda Şekil 2.4'te görüldüğü gibi CaO, MnO, MgO ilaveleriyle Na_2O-SiO_2 ikili curuf sisteminin kükürt kapasitesinde artış gözlenirken, Al_2O_3 ilavesiyle kapasite değerinde düştüğü saptanmıştır [12].

Başka bir çalışmada,1473-1673 K sıcaklık aralığında Na_2O-SiO_2 ikili sistemiyle ilgili yapılmış olan kükürt kapasitesi çalışmalarının verileri, Reddy-Blander yöntemi ile modellenerek, deneysel veriler ile model sonuçları arasındaki benzerlik ve farklılıklar karşılaştırmıştır. Bu amaçla, mevcut deneysel sonuçlar kullanılarak her sıcaklık değeri için $0 < X_{SiO_2} > 1$ aralığında Cs değerleri hesaplanmış ve daha sonra çizilen tablolar aracılığıyla elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır [13].

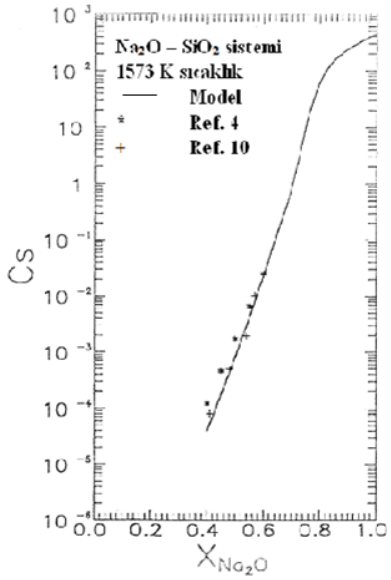


Şekil 2.5: 1473 ^{0}C'de Na_2O – SiO_2 sisteminin kükürt kapasite değerlerini veri olarak kullanarak yapılan Reddy – Blander modeli ile deneysel sonuçların karşılaştırılması [13].

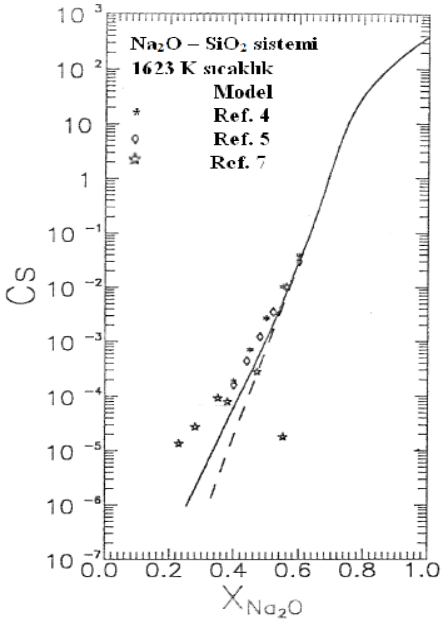


Şekil 2.6: 1523 ^{0}C'de Na_2O – SiO_2 sisteminin kükürt kapasite değerlerini veri olarak kullanarak yapılan Reddy – Blander modeli ile deneysel sonuçların karşılaştırılması [13].

Şekil 2.5, 2.6 ve 2.7'lerde farklı sıcaklıklarda Na_2O-SiO_2 ikili sisteminin kükürt kapasite değerleri ile Reddy - Blander modelinin sonuçları görülmektedir. Reddy - Blander modelinin, deney verileri ile oldukça yakın sonuçlar verdiği görülmektedir [13].



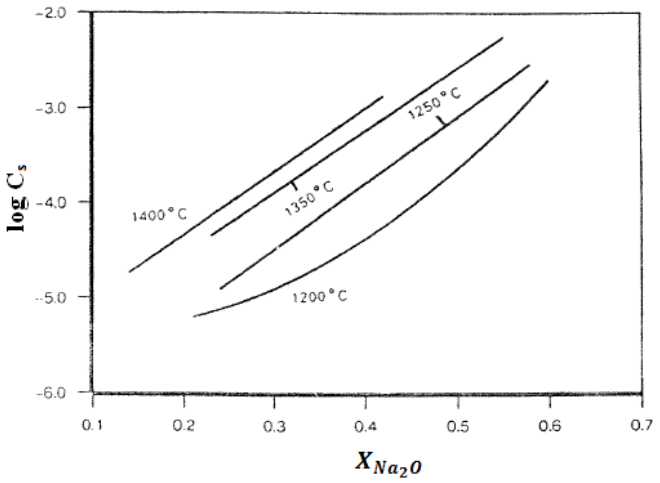
Şekil 2.7: 1573 ^{0}C'de Na_2O – SiO_2 sisteminin kükürt kapasite değerlerini veri olarak kullanarak yapılan Reddy – Blander modeli ile deneysel sonuçların karşılaştırılması [13].



Şekil 2.8: 1623 ^{0}C'de Na_2O – SiO_2 sisteminin kükürt kapasite değerlerini veri olarak kullanarak yapılan Reddy – Blander modeli ile deneysel sonuçların karşılaştırılması [13].

Şekil 2.8'de görülen kesik çizgiler Pelton yaklaşımı yöntemiyle çizilen çizgilerdir. $X_{SiO_2} > 0,33$ olduğu durumlarda kullanılabilen bir metottur. Ayrıca grafiklerden çıkarılan bir başka sonuç ise kükürt kapasitesinin sıcaklık farklılığından ziyade Na_2O konsantrasyonu değişimiyle daha büyük oranda değişim gösterdiğidir. Örnek olarak, 1623 K sıcaklıkta Na_2O konsantrasyonunun 0.4 ten 0.6'ya çıkmasıyla C_s $5.68.10^{-5}$ ten $4.10x10^{-2}$ ye yükselmiştir. Bu değişiklik denge sabiti K_{Na} ve a_{Na} ile açıklanmaktadır. Sıcaklık değişimi ile K_{Na} az miktarda değişim gösterirken, a_{Na} ise X_{Na} değişimi ile paralel değişim göstermektedir.

Diğer bir çalışmada, 1400 ^{0}C'de Na_2O – SiO_2 ikili sisteminin kükürt kapasitesi değerleri deneysel olarak hesaplayarak, buldukları sonuçları sıcaklık, Na_2O konsantrasyonu ve optik baziklik gibi parametreler ile irdeleyerek, bu parametrelerin kapasite değerleri üzerindeki değişimi ortaya koymuşlardır [14].

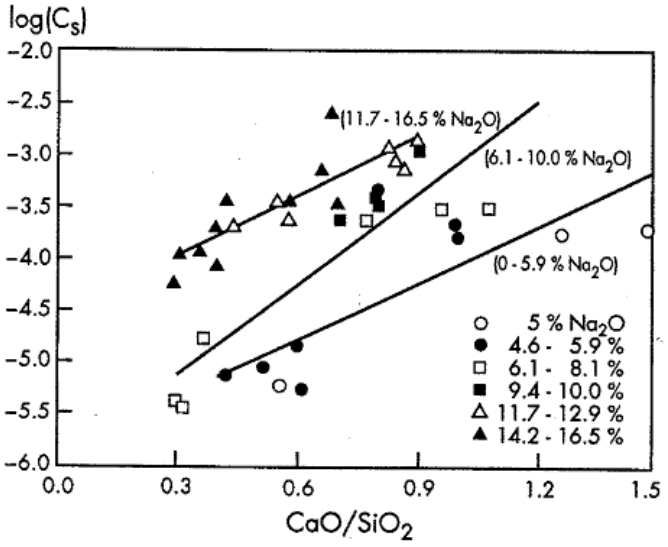


Şekil 2.9: 1400, 1350, 1250 ve 1200 ^{0}C'lerde Na_2O-SiO_2 ikili sistemlerinin kükürt kapasite değerlerinin karşılaştırılmalı grafiği [14].

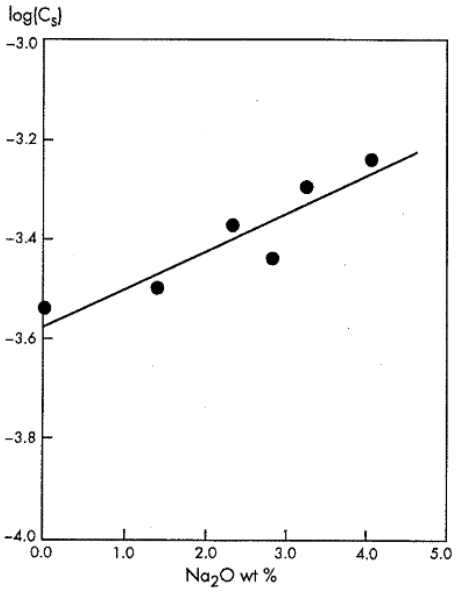
Yukarıdaki Şekil 2.9'da 1400, 1350, 1250 ve 1200 ^{0}C'lerde Na_2O-SiO_2 ikili sistemlerinin kükürt kapasite değerlerinin karşılaştırılmalı grafiği gözükmektedir. 1400 ^{0}C'de elde edilen sonuçlar mevcut çalışmanın değerleri, 1200 ^{0}C'de elde edilen veriler ise daha önce yapmış oldukları çalışmanın sonuçları iken 1350 ve 1250 ^{0}C sıcaklıklarına ait veriler, başka bir çalışmadan alınan deneysel sonuçlardır. Grafikten görüleceği gibi sonuçlar birbirleriyle gayet uyumlu ve ön görülere uygundur. Artan sıcaklıkla birlikte kükürt kapasite değerlerinin de arttığı gözlemlenmektedir [14].

Aşağıdaki Şekil 2.10'da ise CaO-Na_2O-SiO_2 üçlü sistemine 1400 ^{0}C'de Na_2O miktarına göre değişen kükürt kapasitesi değerleri gösterilmiştir. Sistemde Na_2O

miktarı % 5-6 arası iken düşük CaO/SiO_2 oranlarında kükürt kapasitesinin düşük olduğu görülmekte, CaO/SiO_2 oranının artmasıyla kapasite miktarının arttığı gözlemlenmektedir. Bu gözleme dayanarak CaO ve Na_2O miktarının kükürt kapasitesini arttırıcı etkiye sahip olduğundan söz etmek mümkün görünmektedir. Bunun sebebi CaO ve Na_2O'in bazik oksitler olmasından ileri gelmektedir. Beklendiği gibi kükürt kapasitesi en yüksek değerini, CaO ve Na_2O'in % olarak en yüksek olduğu değerlerde almıştır [3].

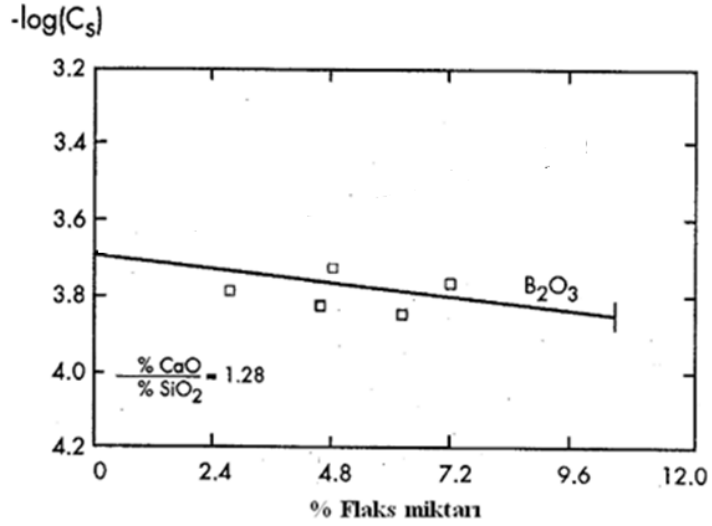


Şekil 2.10: $CaO-Na_2O-SiO_2$ üçlü sistemine 1400 ^0C'de Na_2O miktarına göre değişen kükürt kapasitesi değerlerinin CaO/SiO_2 ve $\log(C_s)$ eksenleri üzerinden gösterimi [3].



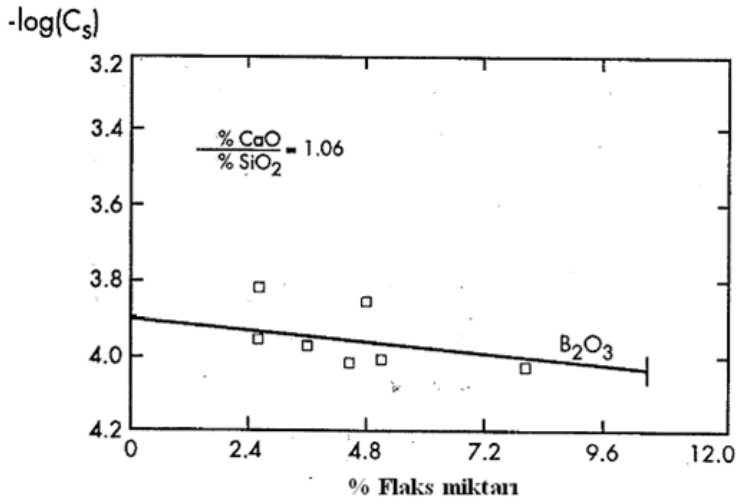
Şekil 2.11: $CaCl_2 - CaF_2 - CaO$ üçlü curuf sistemine ağırlıkça % Na_2O eklenmesi ile değişen kükürt kapasitesi değerlerinin logaritmik olarak gösterimi [3].

Yukarıdaki Şekil 2.11'de ise $CaCl_2$ – CaF_2 – CaO sisteminin kükürt kapasitesine Na_2O'in etkisi görülmektedir. Grafikte gösterilen değerlerde CaO ağırlıkça % 7.5, CaF_2 / $CaCl_2$ = 1 ve sıcaklık 1100 ^{0}C'dir. Bu verilerden anlaşılacağı üzere sisteme Na_2O eklendikçe molar olarak CaF_2 ve $CaCl_2$'ün oranı azalmaktadır. Diğer bir deyişle Na_2O'in kükürt kapasitesi, sistemin kükürt kapasitesi üzerinde CaF_2 - $CaCl_2$ ikilisinden daha etkili sonuç vermektedir [3].



Şekil 2.12: % (CaO / SiO_2)'nın 1.28 olduğu ikili sisteme flaks olarak B_2O_3 ilavesi ile değişen kükürt kapasitesi miktarının logaritmik gösterimi [3].

Şekil 2.12 ve 2.13'te 1503 ^{0}C de B_2O_3'in farklı CaO / SiO_2 oranlarındaki ikili curuf sistemlerinin kükürt kapasitesi üzerindeki etkileri görülmektedir. Grafiklerdeki CaO / SiO_2 oranları ve % B_2O_3 flaks miktarları ağırlıkçadır.

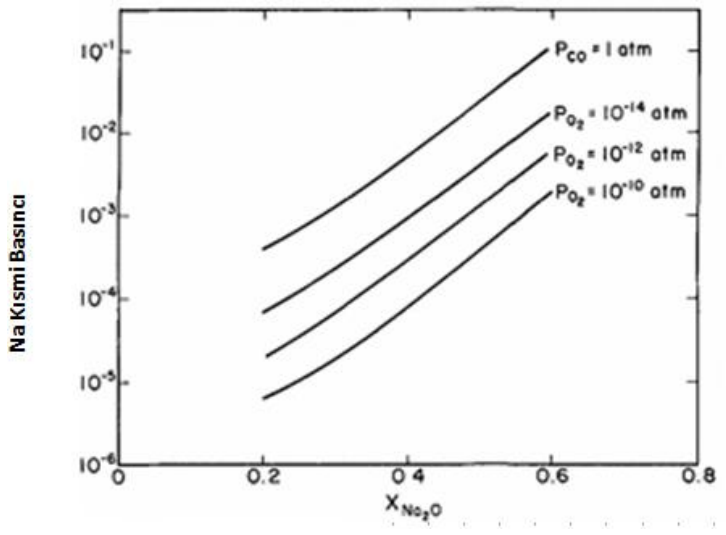


Şekil 2.13: % (CaO / SiO_2)'nın 1 olduğu ikili sisteme flaks olarak B_2O_3 ilavesi ile değişen kükürt kapasitesi miktarının logaritmik gösterimi [3].

Başlangıçta Şekil 2.12'nin kükürt kapasite miktarı Şekil 2.13'ün kükürt kapasite miktarından daha fazladır. Bu durumun oluşmasına sebep olan durum Şekil 2.12 ve 2.13'de belirtildiği gibi, Şekil 2.12'de CaO / SiO_2 oranı 1,28 iken Şekil 2.13'de bu oran 1'dir. CaO bazik, SiO_2 asidik karakterde olduğundan ve kükürt giderme işlemi için baziklik, yüksek sıcaklık ve düşük kısmi oksijen basıncı gibi şartlara ihtiyaç olduğundan ortaya çıkan sonuçlar beklenildiği gibidir. Her iki şekilde de B_2O_3 ilavesiyle kükürt kapasite miktarının düştüğü görülmektedir. B_2O_3 asidik bir oksit olduğundan sisteme ilavesiyle kükürt kapasitesinde düşüş görülmektedir.

2.5 Kısmi Basınçlar Tayini

Deneyde kullanılan gazların oranıyla değişiklik gösteren kısmi kükürt ve kısmi oksijen basınçları oranı Eşitlik 2.13 gereği son derece önemlidir. Düşük kısmi oksijen basınçlarında yapılan deneyler, deney sürelerinin uzamasına sebep olmakta ve yanıltıcı sonuçlar alınmasına sebep olabilmektedir. Aşağıdaki Şekil 2.14'te 1200 ^{0}C'de P_{co} =1 atm ve farklı kısmi oksijen basınçlarının olduğu koşullarda değişen Na_2O miktarına karşılık, Na kısmi basıncı verileri görülmektedir. Kısmi oksijen basıncının 10^{-12}'den yüksek olmasının, Na'un kısmi basıncının yükselmesi sonucu buharlaşmasına ve numune bileşiminin hızla değişmesine sebep olacağı öngörülmektedir [22].



Şekil 2.14: Farklı kısmi oksijen basınçlarında değişen Na kısmi basıncı [22].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Deney Düzeneği

Sodyum boraksın 1100 ^{0}C'de kükürt kapasitesinin hesaplanması için sistem termodinamik dengeye ulaşana kadar belirli atmosferik koşullarda fırın içinde bekletilip daha sonra hızlı bir şekilde soğutulması gerekmektedir.

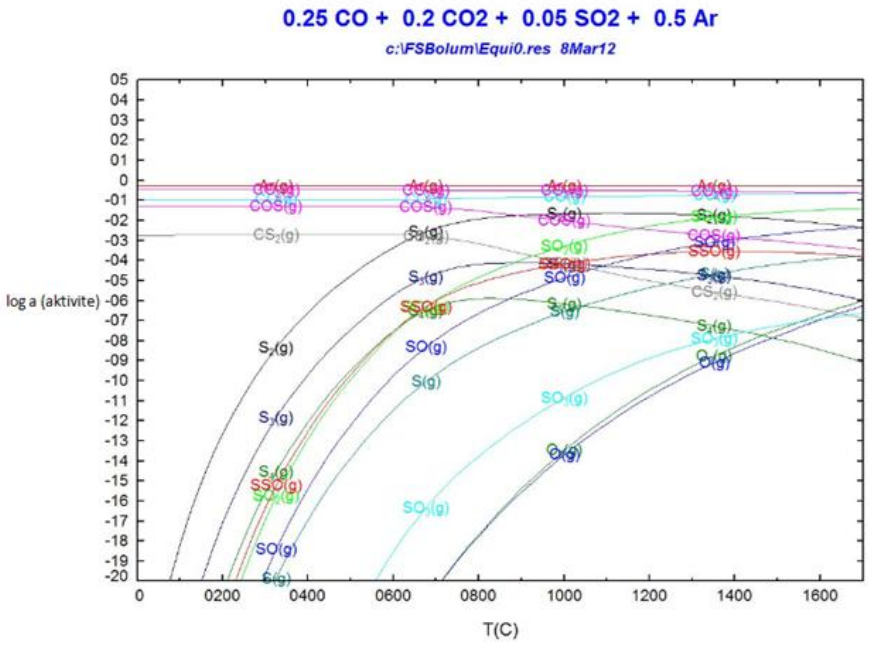
Deneyde kullanılan Ar, CO, CO_2 ve SO_2 gazları belirli oranlarda üflenip gaz yıkama şişelerinden geçerek içlerinde bulunan H_2O ve CO_2 gibi kirleticilerden arındırıldıktan sonra debi metrelerden geçmekte ve karışım haznesinde toplanarak gaz karışımı elde edilmektedir. Kullanılan gazlar Şekil 3.1'de gösterilmektedir. Elde edilen gaz karışımı fırın içine üflenerek Pt potalarda bulunan numuneler ile reaksiyona girmesi sağlanmaktadır. Deney sonunda, termodinamik dengeye ulaşmış numunenin, hızlı bir şekilde fırın atmosferinin içinde katılaşmasını sağlamak amacıyla su soğutmalı flanş içine çekilmektedir [17].



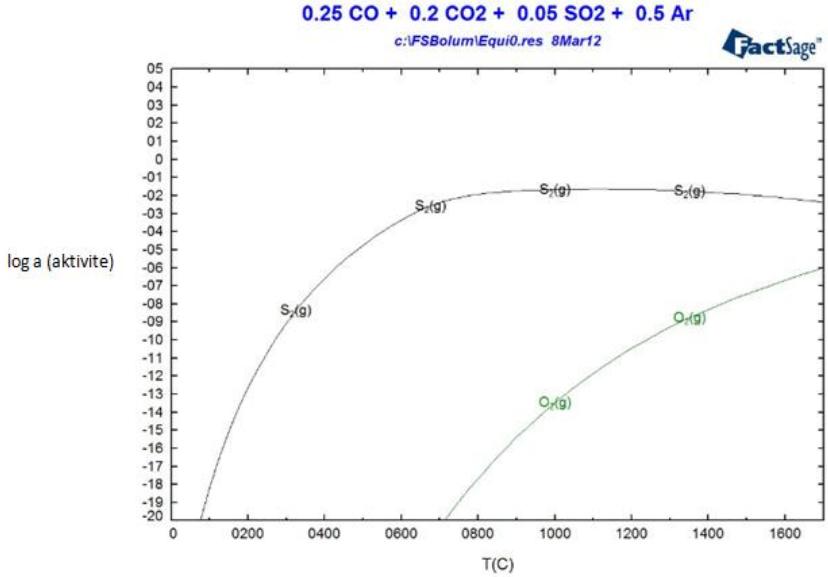
Şekil 3.1: Deneyde kullanılan Ar, SO_2, CO ve CO_2 gaz tüpleri.

3.1.1 Kullanılan gazlar

Fırın içinde istenilen kısmi oksijen ve kısmi kükürt basıncının yaratılması Eşitlik 2.13' de görüldüğü gibi son derece önemlidir. Deneyde kükürt kaynağı olarak SO_2, oksijen kaynağı olarak CO ve CO_2 ve bu gazların tasarruflu kullanılarak istenilen değerlerde olması amacıyla inert Ar gazı kullanılmıştır.



Şekil 3.2: 0.25 ml CO, 0.20 ml CO_2, 0.005 ml SO_2 ve 0.5 ml Ar gazları karışımının 1100 ^{0}C'de oluşturduğu kararlı ve karasız fazların FactSage programı ile log(a) – T (^{0}C) eksenleri üzerinde gösterimi.

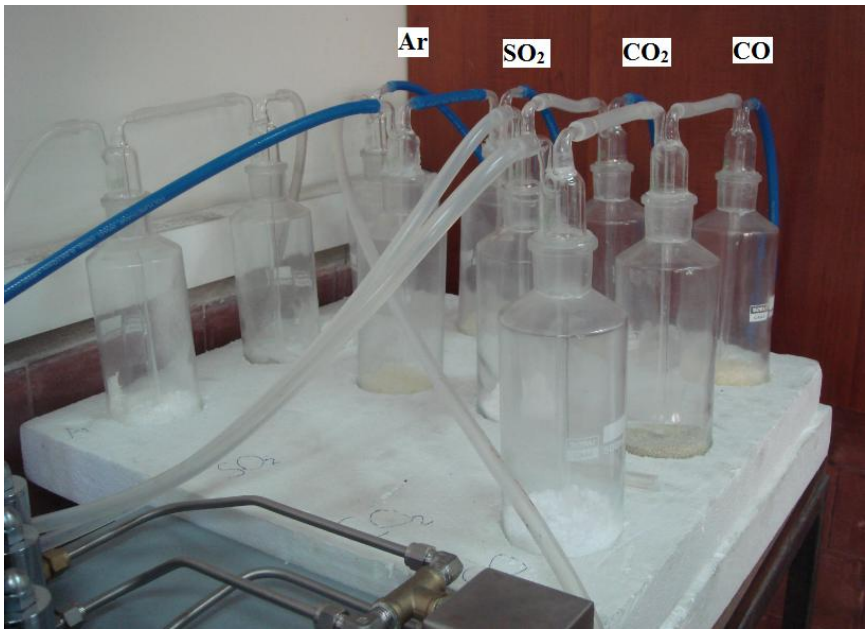


Şekil 3.3: 0.25 ml CO, 0.20 ml CO_2, 0.005 ml SO_2 ve 0.5 ml Ar gazları karışımının 1100 ^{0}C'de oluşturduğu oksijen ve kükürt gazlarının FactSage programı ile log(a) – T (^{0}C) eksenleri üzerinde gösterimi.

Bu gaz karışımı 1100 ^{0}C de COS, SSO, S_2, S_3, S_4, SO, CS_2 gibi birçok ara bileşik oluşturduğu için kesin P_{O_2} ve P_{S_2} değerlerinin tayinini FactSage programı kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen veriler Şekil 3.2 ve 3.3'de verilmiştir.

3.1.2 Gaz yıkama ve karıştırma

Deneyde kullanılan Ar, CO, CO_2 ve SO_2 gazları debimetrelerden geçmeden önce CO_2 ve H_2O gazlarından arınmaları için çeşitli kimyasalların içinden geçirilmişlerdir.Bu kimyasallardan nem tutucu olanlar silika jel ve magnezyum perklorat iken, CO_2 tutucu olarak askarit kullanılmıştır. SO_2 gazı silika jel içeren 2 yıkama şişesinden, CO_2 gazı önce silika jel sonrasında magnezyum perklorat içeren yıkama şişelerinden ve CO gazı ise sırasıyla silika jel, askarit ve magnezyum perklorat içeren yıkama şişelerinden geçirilmiştir. Ar gazı, silika jel içeren yıkama şişesinden geçirildikten sonra nem giderme amacıyla 600 ^{0}C'de içinde bakır talaşı bulunan yatay bir tüp fırın ile yıkama yapılıp, sonrasında ise sırasıyla askarit ve magnezyum perklorat içeren şişelerden geçmesi sağlanmıştır. Gaz yıkama işlemleri Şekil 3.4'de ve Ar gazının bakır talaşıyla yıkanması için kullanılan tüp fırın Şekil 3.5'de de gösterilmiştir.

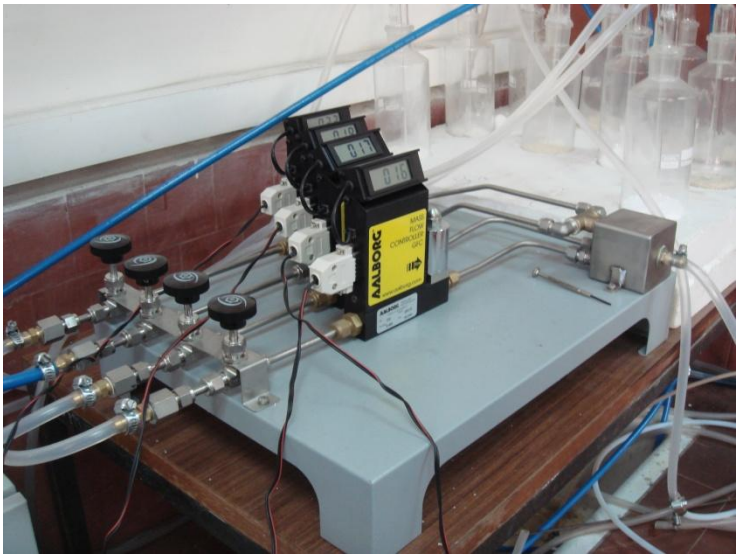


Şekil 3.4: 500 ml hacimli gaz yıkama şişeleri.

Gaz yıkama işleminin ardından gazlar debimetrelerden geçirilmiştir. Bu sayede fırına verilmeden önce arzu edilen kısmi basınç oranları elde edilmektedir. Debimetre olarak her gaz için ayrı olarak üretilen Aalborg GFM serisi cihazlar kullanılmıştır. Tasarladığımız gaz karışım ünitesi, debimetrelerin gerekli ayar ve kontrollerini etkin bir şekilde yapmamıza olanak sağlamıştır. Debimetreler ve gaz karışımı ünitesi Şekil 3.6'da görülmektedir.



Şekil 3.5: Ar gazı bünyesindeki nemi tutması amacıyla 600 ^{0}C'de bakır talaşının içerisinden geçmesi için kullanılan yatay fırın ve güç ünitesi.

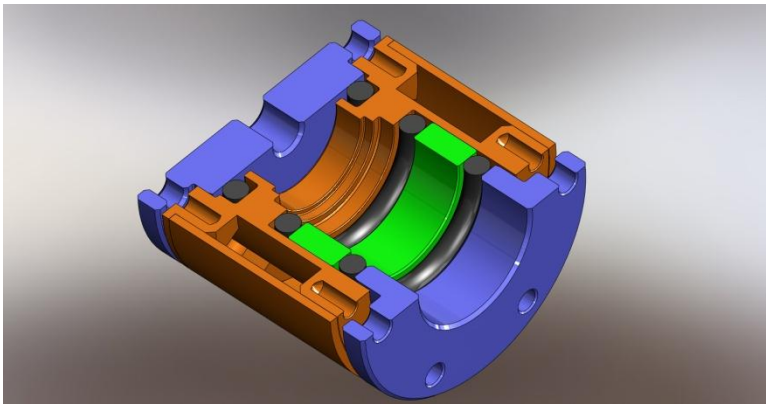


Şekil 3.6: CO, CO_2, SO_2 ve Ar gazlarının debimetreleri. Alttaki hazne ise gaz karıştırma ünitesi.

3.1.3 Tüp fırın ve flanşlar

Debi metrelerden geçen gazlar karışım halinde iç çapı 3.4 cm, dış çapı 4.1 cm ve uzunluğu 90 cm olan silindirik füzyon alumina tüp içine iki ucuna giydirilmiş paslanmaz çelikten flanşlar vasıtasıyla girer. Alumina tüp ise Lenton eurotherm marka tübik yatay fırın içinde bulunmaktadır. Flanş tasarımının; su soğutması, gaz giriş ve çıkışı, termokupl girişi gibi fonksiyonları mevcuttur. Flanşların gaz giriş ağzının iç çapı 0.6 cm, termokupl giriş iç çapı 1 cm, su giriş ağzının iç çapı 0.7 cm ve uzunluğu 10 cm kadardır. Şekil 3.7'de flanş tasarım modeli gösterilmiştir. Su soğutması, flanşların ana gövdesi etrafında bulunan kanallar ile yapılmaktadır.

Silikon hortumlar ile musluktan alınan su, flanş ana gövdesi içinde sirküle edilerek tüp potanın sıcaklığının düşmesini sağlamaktadır. Bu sayede alumina potanın fırın içinde kalan orta noktası fırın içi sıcaklığı gösterirken, flanşların altında kalan kısımlarının sıcaklığı ise ~ 45 ^{0}C'dir. Böylelikle numunelerin termodinamik dengesinde bozulmadan katılaşması sağlanmaktadır. Ayrıca flanşların gaz giriş çıkışları sayesinde fırın içi gaz dolaşımı yapılabilmektedir. Flanşların oluşturduğu ağırlık doğrudan tüp pota üzerinde olmaması ve herhangi bir çatlama ya da kırılmanın yaşanmaması amacıyla flanşların ağırlığı metal ayaklar ile tezgah üzerine aktarılmıştır.



Şekil 3.7: CAD programıyla çizilen flanşın montaj halinin kesit görüntüsü.

Aşağıdaki Şekil 3.8'de flanş aparatları olan ana gövde ve gövdeye bağlı su giriş – çıkışları, alumina pota üzerine oturan bilezik ve dış kapak görülmektedir.



Şekil 3.8: Flanş aparatları.



Şekil 3.9: Flanşın alumina pota üzerine monte edilmesi.

Yukarıdaki Şekil 3.9'da ise ana gövde hariç flanşın alumina pota üzerine takılmış görüntüsü bulunmaktadır. Flanş, potaya monte edildiğinde Şekil 3.9'da görülen iki ve bir tane de ana gövdenin gaz girişi kısmında kalmak üzere toplam 3 conta ile gaz sızdırmazlığı sağlanmaktadır.



Şekil 3.10: Flanş, pota ve fırının monte edilmiş son hali.

Yukarıda bulunan Şekil 3.10'da flanşların ve soğutmayı sağlayan giriş / çıkış hortumlarının tüp fırına monte edilmiş bir şekilde fırın içerisinde görülmektedir. Flanşların ağırlığından dolayı potanın kırılmaması için yer ile bağlantısını sağlayan metal ayaklar da ayrıca Şekil 3.10 da görülmektedir. Şekil 3.10'da görülen haliyle fırın kullanıma hazırıdır.

3.1.4 Kayıkçık ve Pt potalar

Fırın kurulumu yapılarak, deney sıcaklığı olan 1100 ^{0}C sıcaklığa ulaşılmıştır. Bu sıcaklıkta termokupl ile tüpün her noktası ölçülerek sıcaklığın 1100 ^{0}C'de sabit olduğu nokta belirlenmiş ve numuneler yapılan deneylerde bu noktaya konulmuştur. Bu sayede deneyler istenilen sıcaklık olan yapılmış, olası hata paylarının önüne geçilmiştir.

Şekil 3.11'de görülebileceği üzere, Pt potalar kayıkçık içine açılan yuvalara yerleştirilerek alumina pota içerisine yerleştirilmektedir.

Pt potaların dış çapı 1.8 cm, iç çapı 1.5 cm ve boyu 1.8 cm ebatlarındadır. Numunelerin deney esnasında tüp pota içerisinde devrilmemesi ve deney sonunda demir çubuk ile çekilerek katılaştırılması amacıyla pota geometrisine uygun alumina kayıkçıklar yapılmıştır.



Şekil 3.11: Pt potalar ve kayıkçık

4. DENEY SONUÇLARI VE İRDELENMESİ

4.1 Dengeleme Süresinin Belirlenmesi

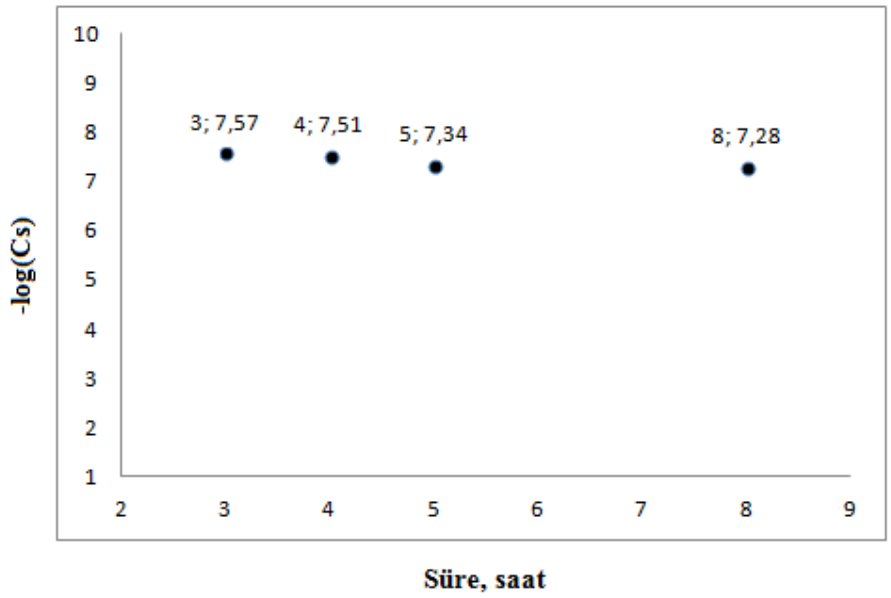
Kükürt kapasitesi hesaplamalarında dengeleme süresinin belirlenmesi doğru sonuçlara ulaşmak açısından önem arz etmektedir. Dengeleme süresi, deneyin gerçekleştiği atmosfer koşullarına bağlı olarak değişim göstermektedir. Atmosfer koşulları ise kullanılan gazların oranına bağlı olarak değişim göstermektedir. Dengeleme süresinin belirlenmesi için yapılan deneylerin tümünde 0.5 Na_2O – O.5 B_2O_3 içeren numuneler 3, 4, 5, 8 ve 10 saatlik dengeleme işlemlerine tabi tutulmuştur.

İlk olarak aşağıda bulunan Çizelge 4.1'de gösterilen gaz karışımı ile deney süresi tayini yapılmıştır.

Çizelge 4.1: Kullanılan gazlar ve miktarları.

Gaz Cinsi	Miktarı(ml/dk)
Ar	200
SO_2	20
CO	100
CO_2	80

Bu gaz karışımının 1100 ^{0}C'de içerdiği kısmi oksijen ve kükürt basınçları FactSage programı yardımıyla P_{O_2}= 3.658 10^{-2} ve P_{S_2}= 2.106 10^{-12} olarak hesaplanmıştır. Bu değerlere göre $\sqrt{\frac{P_{O_2}}{P_{S_2}}}$ çarpanı 1.131 10^{-5} olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak Şekil 4.1'de gösterilen sonuçlara ulaşılmıştır.



Şekil 4.1: Çizelge 4.1'de belirtilen gaz karışımı ile 3, 4, 5 ve 8 saatlik dengeleme süreleri sonucunda elde edilen –log(Cs) değerleri.

Yukarıdaki Şekil 4.1'de görülen kapasite değerleri her ne kadar birbirlerine yakın sonuçlar olsa da büyüklük olarak Na_2O – SiO_2 ve CaO – SiO_2 sistemlerinden bir hayli küçük olduğundan sistemin doygunluğa erişmediği sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca kısmi oksijen basıncının 10^{-12}'den büyük olması sebebiyle numune konsantrasyonlarının olumsuz etkilenmiş olabileceği düşünülmüş, bu nedenle sağlıklı bir dengeleme süresi tayininin yapılmadığı sonucuna varılmıştır [22].

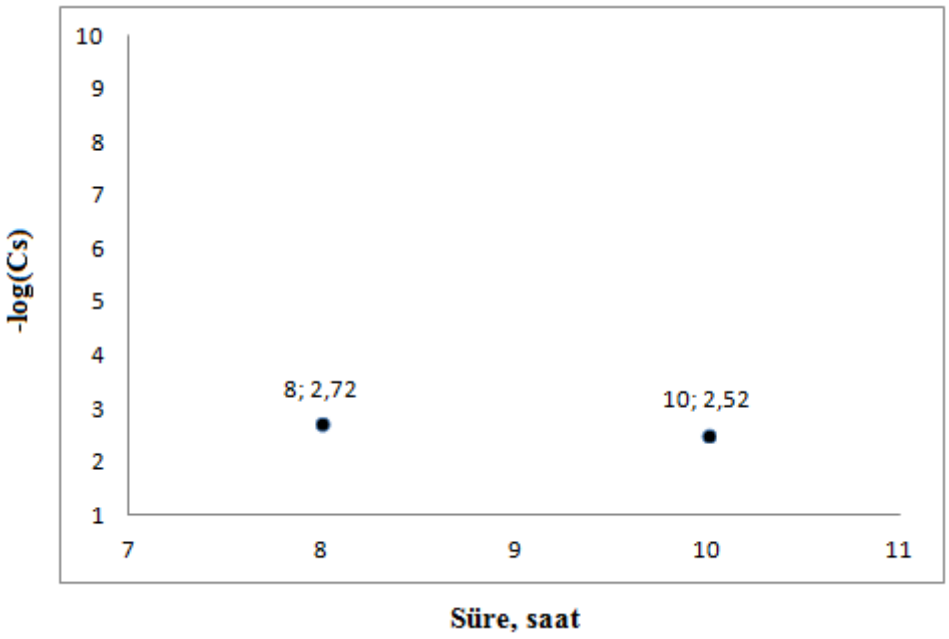
Kısmi oksijen basıncını 10^{-12}'den daha küçük bir değerde olması amacıyla Çizelge 4.2'de gösterilen gaz karışımı kullanılmıştır.

Çizelge 4.2: Kullanılan gazlar ve miktarları.

Gaz Cinsi	**Miktarı(ml/dk)**
Ar	240
SO_2	60
CO	80
CO_2	20

Bu sayede elde edilen P_{O_2} değeri 1.56 10^{-10} , P_{S_2} değeri 9,01 10^{-3} ve $\sqrt{\frac{P_{O_2}}{P_{S_2}}}$ çarpanı ise 1.13158 10^{-4} olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.2'de belirtilen gaz karışımı ile yapılan dengeleme süresi tayini deneyleri aşağıdaki Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



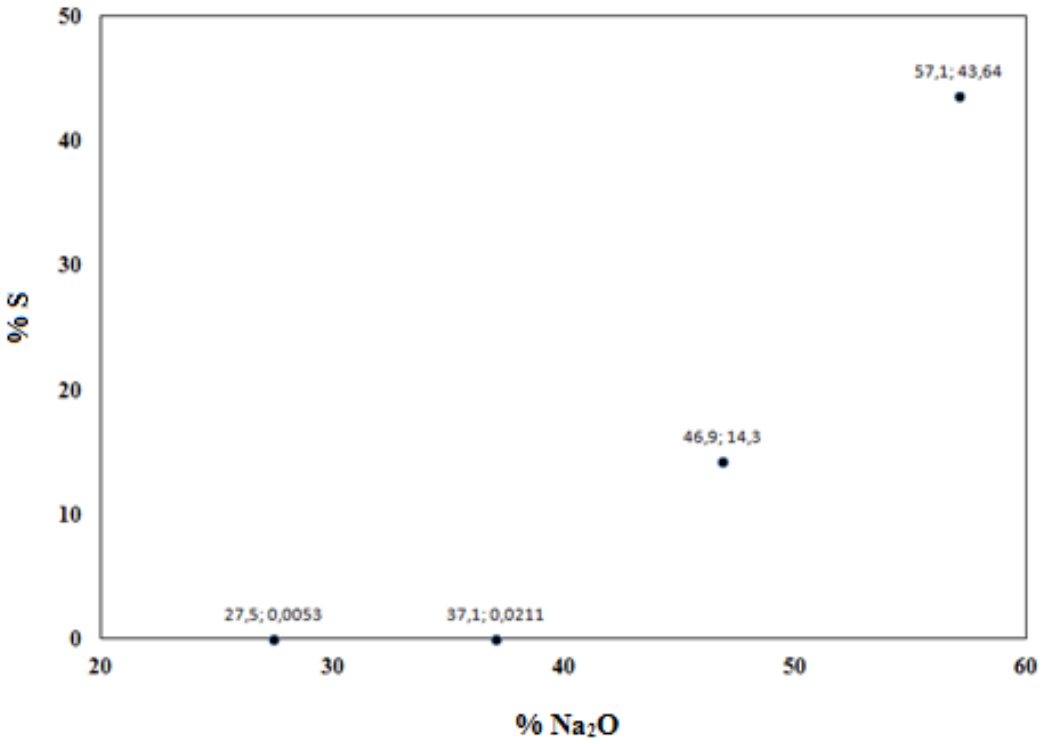
Şekil 4.2: Çizelge 4.2'de belirtilen gaz karışımı ile 8 ve 10 saatlik dengeleme süreleri sonucunda elde edilen –log(Cs) değerleri.

Şekil 4.2'de görüldüğü üzere, 8 ve 10 saatlik deneyler sonucunda sistemin termodinamik olarak dengeye geldiği tespit edilmiştir.

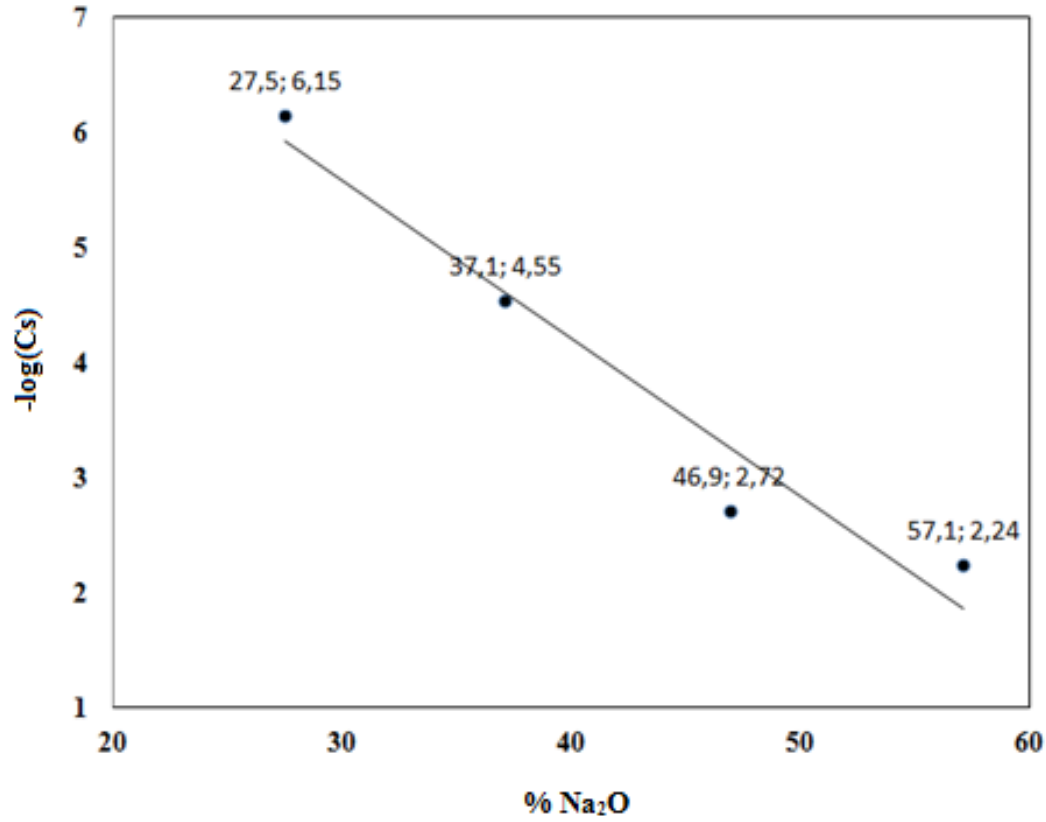
4.2 Na_2O – B_2O_3 İkili Sisteminin Kükürt Kapasitesi Değerleri

Aşağıdaki Şekil 4.3'te 8 saatlik dengeleme deneyi sonucunda Na_2O – B_2O_3 ikili curuf sisteminin ağ. % S – ağ. % Na_2O değerleri görülmektedir. Deneyler X_{Na_2O}; 0.30, 0.40, 0.50 ve 0.60 değerlerinde icra edilmiştir. Beklendiği üzere artan Na_2O miktarına bağlı olarak %S değerleri de artış göstermiştir. Şekil 4.3'te belirtilen % S değerleri Eşitlik 2.13 gereğince uygulanarak Şekil 4.4 elde edilmiştir.

Şekil 4.4'te ağ. % Na_2O değerlerine karşılık gelen –log(Cs) değerleri görülmektedir. Artan Na_2O konsantrasyonuna bağlı olarak yükselen baziklik oranı ile doğrusal bir Cs artışı gözlemlenmektedir.

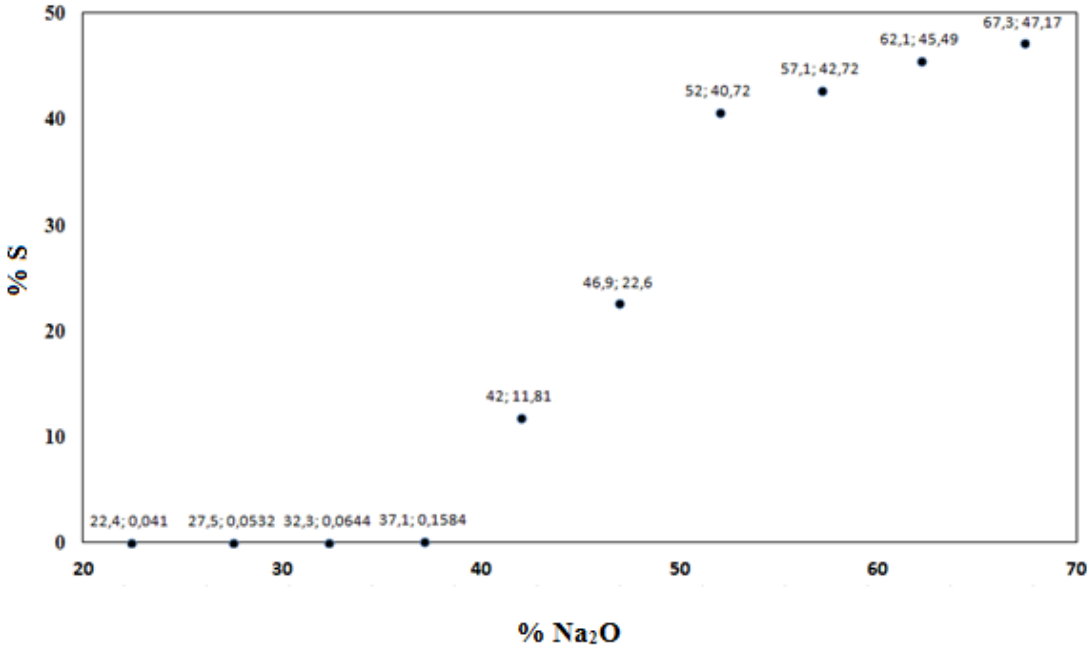


Şekil 4.3: 8 saatlik dengeleme deneyi sonucunda ağ. % Na_2O değerlerine karşılık gelen % S değerleri.

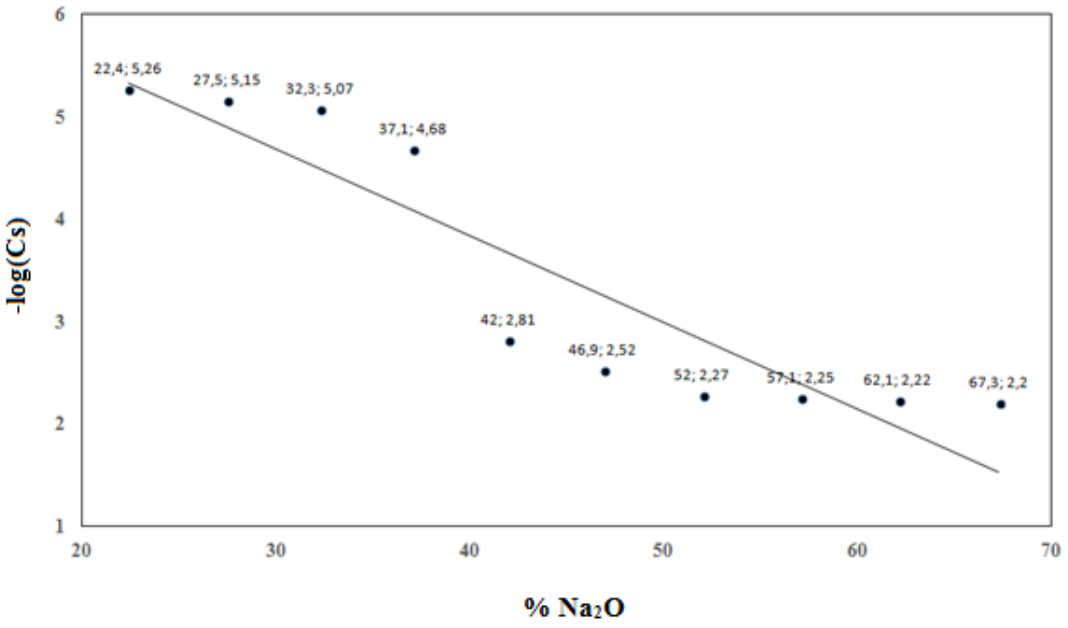


Şekil 4.4: 8 saatlik dengeleme deneyi sonucunda ağ. % Na_2O değerlerine karşılık gelen –log(Cs) değerleri.

Dengeleme süresi olarak 10 saat seçildiğinde ağ. % Na_2O değerlerine karşılık gelen % S değerleri ise aşağıdaki Şekil 4.5'te görülmektedir.



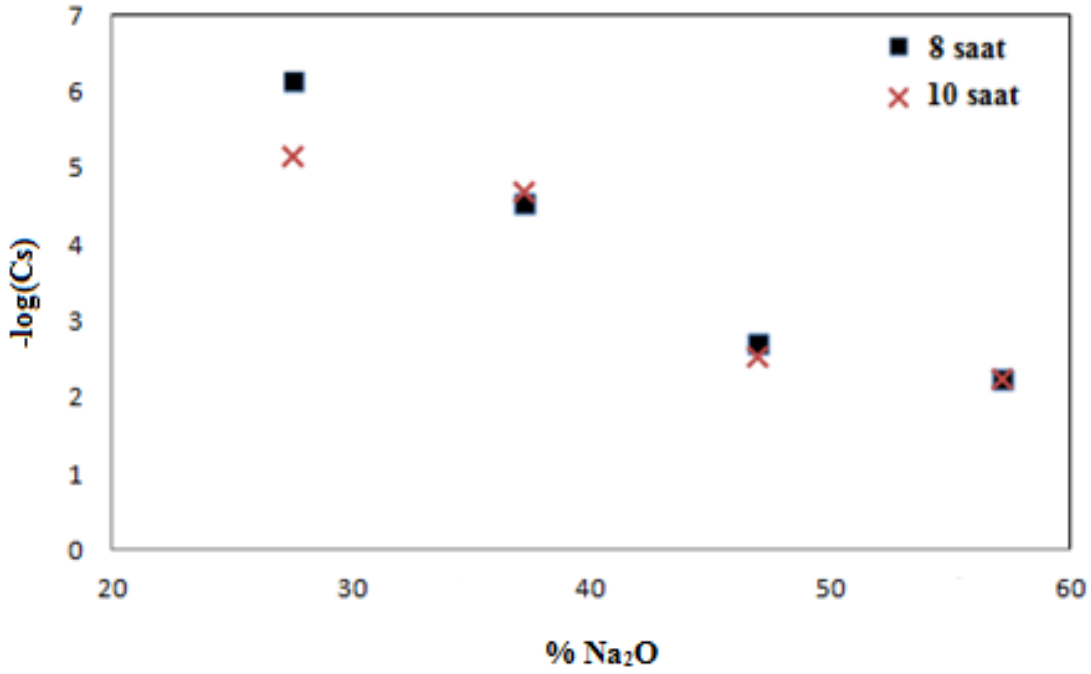
Şekil 4.5: 10 saatlik dengeleme deneyi sonucunda ağ. % Na_2O değerlerine karşılık gelen –log(Cs) değerleri.



Şekil 4.6: 10 saatlik dengeleme deneyi sonucunda ağ. % Na_2O değerlerine karşılık gelen –log(Cs) değerleri.

Yukarıdaki Şekil 4.6 incelendiğinde artan % Na_2O miktarına bağlı olarak yükselen Cs değerleri net bir şekilde görülmektedir. Özellikle ağ. % Na_2O miktarının 32.5 – 46.9 arası değiştiği kısımlarda Cs değerlerinde radikal bir artış gözlemlenmektedir.

Aşağıdaki Şekil 4.7'de ise 8 ve 10 saatlik kükürt kapasitesi deneylerinin karşılaştırılması görülmektedir. Artan Na_2O miktarı ile kapasite değerlerinin örtüştüğü gözlemlenmektedir.



Şekil 4.7: Değişen Na_2O konsantrasyonlarında 8 ve 10 saatlik dengleme süreleri sonucunda elde edilen –log(Cs) değerlerinin karşılaştırılması.

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında metalurjik Na_2O – B_2O_3 ikili curuf sisteminin kükürt kapasitesi deneysel çalışmalar ile ortaya konulmuş ve irdelenmiştir. Yapılan çalışma bu bağlamda bir ilk teşkil etmketedir.

Bu çalışmayı yapabilmek için; CO, CO_2, SO_2 ve Ar gazları, yatay tüp fırın, gaz yıkama şişeleri ve kimyasalları, su ve gaz bağlantıları, kayıkçık ve 2 adet Pt pota, yatay tüp fırın ve son olarak uygun flanş tasarımından oluşan deney düzeneği kurulumu yapılmıştır.

Daha sonra Na_2CO_3 ve B_2O_3 kullanılarak çeşitli oranlarda sodyum boraks numuneleri sentezlenmiştir.

Kükürt kapasitesi hesabının ilk adımı sistemin termodinamik dengeye ulaşması olduğundan ilk olarak deney süresi tayini çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla 2 farklı gaz karışımı atmosferi koşullarında 3, 4, 5, 8 ve 10 saatlik dengeleme deneyleri icra edilmiştir. Bu deneylerden alınan sonuçlara göre sodyum boraks sisteminin kükürt kapasitesi hesabı için uygun olan atmosferik koşullar (gaz miktarları) ve deney süresi belirlenmiştir.

Farklı oranlarda Na_2O içeren 14 adet kükürt kapasitesi değeri deneysel yöntemler ile elde edilerek sodyum boraks ikili curuf sisteminin kükürt kapasitesi hesaplanmıştır.

Ortaya çıkan çalışmaların gösterdiğine göre sodyum boraks sisteminin kükürt kapasitesi, Na_2O miktarının artmasıyla artış göstermektedir. Yapılan literatür çalışmalarıyla bu sonuç öngörülmüştür. Bilindiği üzere Na_2O bazik karakterli bir metal oksittir ve curufların kükürt kapasitesinin artan baziklikle orantılı olarak artış gösterdiği bilinmektedir.

Sodyum boraks sisteminin kükürt kapasitesinin ağ. % 37.1 – 42 Na_2O miktarları arasında çok yüksek bir artış gösterdiği tespit edilmiştir.

8 ve 10 saatlik deney verileri karşılaştırıldığında ise artan Na_2O oranıyla birlikte kükürt kapasitesi değerlerinin birbirine yaklaştığı görülmüştür.

KAYNAKLAR

[1] **Derin, C.B.,** (2004). Kurşun Oksit İçeren Curufların Kükürt Kapasitelerinin İncelenmesi, *Doktora Tezi,* İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[2] **Mills, K.,** (2011). The Estimation of Slag Properties. Department of Materials, Imperial College, London .

[3] **Allibert, M.,** (1995). Slag Atlas, *2nd Edition*, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf.

[4] **Rosenqvist, T.,** (1974). Principles of Extractive Metallurgy. McGraw – Hill Series in Materials Science and Engineering, USA.

[5] **Zhu, Z., Jiang, T., Li G.,** Thermodynamics of Reactions Among Al_2O_3, CaO, SiO_2 and Fe_2O_3 During Roasting Processes. School of Minerals Processing & Bioengineering, Central South University, Changsa.

[6] **Saridikmen, H.,** (2011). Sulphide and Phosphide Capacities of Ferroalloy Smelting Slags, *Doctorate Thesis*, Faculty of Engineering and The Built Environment, University of Withwatersrand, Johanesburg.

[7] **Medved, J., Mrva,r P., Gontarev, V.,** Electrical Conductivity of Molten Slags Measured by The New Method, University of Ljubljana, Czech Republi

[8] **Barty, N.J.,** (2004). The Effects of Temperature, Slag Chemistry and Oxygen Partial Pressure on The Behaviour of Chromium Oxide in Melter Slags, *MSc Thesis*, Department of Process Engineering, University of Stellenbosch, South Africa.

[9] **Iwamoto, N.,** Structure of Slags – Desulfirization, University of Osaka.

[10] **Yang, X.M., Zhang, M., Shi, C.B.,** (2012). A Sulfide Capacity Prediction Method of CaO – SiO_2 – MgO – MnO – Al_2O_3 Slags During LF Refining Process Based on The Ion and Molecul Coexistence Theory. Metallurgical and Materials Transaction B, Volume 43 B, 212 – 265.

[11] **Shankar, A.,** (2007). Studies on High Alumina Blast Furnace Slags, *Doctorate Thesis,* Department of Material Science and Engineering, Royal Institute of Technolgy, Sweden.

[12] **Kunisada, K., Iwa,i H.,** (1992). Effects of Cao, MnO, MgO and Al_2O_3 on the sulfide capacities of Na_2O – SiO_2 Slags. College of Industrial Technology, Department of Materials Engineering, Japan.

[13] **Reddy, R.G., Zhao, W.,** (1994). Sulfide Capacities of Na_2O – SiO_2 Melts**.** Metallurgical and Materials Transaction B, Volume 26 B 1995, 925 – 928.

[14] **Chan, A.C., Fruehan, R.J.,** The Sulfide Partition Ratio and The Sulfide Capacity of Na_2O – SiO_2 slags at 1400 ^{0}C. Metallurgical Transaction B, 1988, Volume 19B 1988, 334 – 337.

[15] **Saridikmen, H., Kucukkaragoz, C.S., Eric, R.H.,** Sulphur Behaviour in Ferromanganese Smelting, School of Chemical and Metallurgical Engineering, University of Witwatersrand, Johannesburg.

[16] **Cohen, D.,** Super Structural Units in Borate Glasses and Crystals. '' http://www2.warwick.ac.uk/fac/sci/physics/research/condensedmatt/glassceramics/members/ben_parkinson/academic_involvements_and_interests/reportnew1.pdf ''.

[17] **Wang, L., Seetharaman, S.,** (2009). Experimental Studies on The Sulfide Capacities of Cao – SiO_2 – CrO_x Slags, The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International.

[18] **Sosinsky, D.J., Sommerville, I.D.,** The Composition and Temperature Dependence of The Sulfide Capacity of Metallurgical Slags. Metallurgical Transaction B, Volume 17B 1986, 331 – 337.

[19] **Young, R.W.,** (1989). Use of The Optical Basicity Concept for Determining Phosphorus and Sulphur slag/metal Partitions. Commission of The European Communities, Luxemburg.

[20] **Coudurier, L., Hopkins, D.W., Wilkomirsky, I.,** (1978). Fundementals of Metalurgical Prosecces. International Series on Materials Science and Technology, Vol 27, Pergamon Press, London.

[21] **Ghosh D., Krishnamurthy, V.A., Sankaranarayanan, S.R.,** (2010). Application of Optical Basicity to Viscosity of High Alumina Blast Furnace Slags, National Institute of Technology Tiruchirappalli, Tiruchirappalli.

[22] **Chan, A.L., Fruehan, R.J,** (1986). The Sulfur Partititon Ratio and The Sulfide Capacity of Na_2O – SiO_2 Slags at 1200 ^{0}C, Metallurgical Transaction B, Volume 17, Issue 3, 491 – 496.

EKLER

EK A: Dengeleme süreleri.

EK B: Cs verileri.

Ek A: Dengeleme süreleri.

Çizelge A.1 : 3, 4, 5 ve 8 saatlik dengeleme deneyleri sonucu elde edilen değerler.

Deney Süresi	% S	-log(Cs)
3	0.0020	7.57
4	0.0023	7.51
5	0.0034	7.34
8	0.0039	7.28

Çizelge A.2 : 8 ve 10 saatlik dengeleme deneyleri sonucu elde edilen değerler.

Deney Süresi	% S	-log(Cs)
8	14.3	2.72
10	22.6	2.52

Ek B: Cs verileri.

Çizelge B.1 :8 saatlik Cs deneyleri sonuçları.

% Na_2O	**% S**	**-log(Cs)**
27.5	0.0053	6.15
37.1	0.0211	4.55
46.9	14.3	2.72
57.1	43.64	2.24

Çizelge B.2 :10 saatlik Cs deneyleri sonuçları.

% Na_2O	**% S**	**-log(Cs)**
22.4	0.041	5.26
27.5	0.0532	5.15
32.3	0.0644	5.07
37.1	0.1584	4.68
42	11.81	2.81
46.9	22.6	2.52
52	40.72	2.27
57.1	42.72	2.25
62.1	45.49	2.22
67.3	47.17	2.2

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad:	Burak TARHAN
Doğum Yeri ve Tarihi:	Bandırma 09.10.1987
Adres:	Azderoğlu apt. D.18 38/40 Gülbahar Mah. Mecidiyeköy/İstanbul
E-Posta:	tarhan.burak@gmail.com
Lisans:	İstanbul Teknik Üniversitesi - Metalurji ve Malzeme Mühendisliği (2005-2010)
Yüksek Lisans:	İstanbul Teknik Üniversitesi – Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri (2010-2013)

Mesleki Deneyim & Ödüller:

- MGE Metal Geliştirme Endüstrisi Sanayi ve Ticaret A.Ş. 3. Grup Staj (07.2009-08.2009)
- Prysmian Cables&Technology 2. Grup Staj (07.2008-08.2008)
- Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Bandırma Tesisleri 1. Grup Staj (06.2007-07.2007)