

Kurşunoksit içeren silikat ve alumina silikat curuflarındaki kükürt kapasitesinin incelenmesi

Bora DERİN*, Onuralp YÜCEL, Ramana G. REDDY

İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Bu çalışmada PbO-SiO₂ ve PbO-AlO_{1.5}-SiO₂ curuf sistemlerinin kükürt kapasiteleri gaz-curuf dengeleme yöntemi kullanılarak araştırılmıştır. Bu amaçla, 1 atm. basıncında saf SO₂ gazının 1373 K sıcaklıkta oluşturduğu 2.07x10⁻⁸ atm. PO₂ ve 2.94x10⁻⁵ atm. PS₂ kısmi basınçları altında platin ve/veya alumina pota içerisindeki curuf numuneleri 8 saat süreyle dengelenmiştir. Her iki sistem için de bazikliğin artışıyla curuf içerisindeki kükürt miktarında artış meydana geldiği belirlenmiştir. Elde edilen kükürt kapasiteleri sonuçları (Cs), oksitlerin ve sülfürlerin kimyasal ve çözelti özelliklerini kullanarak curufların kükürt kapasitesini hesaplayan Reddy-Blander modeliyle (RB) kıyaslanmıştır. Deney ve modelleme ile belirlenen kükürt kapasitesi sonuçları birbirleriyle uyumlu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Curuf, kurşun oksit, kükürt kapasitesi, Reddy-Blander modeli.

Sulfide capacities of lead oxide containing silicate and alumina silicate slags

Abstract

PbO-SiO₂ subsystem is one of the important parts of the lead/zinc smelting slag system. PbO-AlO_{1.5}-SiO₂ subsystem is also important, since the alumina is introduced into the system as an impurity from ore feed stocks, coke ash and refractory lining of the smelting furnace. In order to understand the sulfide capacity behavior of the complex smelting slag system, first it is necessary to investigate these subsystems. In this study, the sulfide capacities of PbO-SiO₂ and PbO-AlO_{1.5}-SiO₂ slags were studied using gas-slag equilibrium technique. The experiments were conducted in platinum and alumina crucibles using 1 atm. SO₂ gas which created 2.07x10⁻⁸ atm. PO₂ and 2.94x10⁻⁵ atm. PS₂ at 1373 K for 8 hours. It was found that for both slag systems, sulfide solubility increased with an increase of basicity. The experimental sulfide capacity (Cs) results were also compared with the Reddy-Blander model based on a simple solution model and on knowledge of the chemical and solution properties of sulfides and oxides. The Reddy-Blander model (RB) for calculating Cs in the binary PbO-SiO₂ and ternary PbO-AlO_{1.5}-SiO₂ slags "a priori" is shown to be in good agreement with the experimental data. It can be concluded that the sulfide capacities of slags are directly proportional (i) to the equilibrium constant K_M, and (ii) to values of a_{MO}, which are related to the solution properties.

Keywords: Slag, lead oxide, sulfide capacity, Reddy-Blander model.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Bora DERİN. bderin@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 33 52.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Kimya Metalurji Fakültesi'nde tamamlanmış olan "Kurşun Oksit içeren curufların kükürt kapasitelerinin incelenmesi" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 10.05.2004 tarihinde dergiye ulaşmış, 03.06.2004 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.10.2005 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Giriş

Curufların kükürdü kendi bünyelerine alarak tutabilmeleri bilim adamlarının dikkatini uzun zamandır çekmektedir. Bir çok deneysel sonuç literatüre aktarılmasına rağmen, bu sonuçlar değişen sıcaklık ve farklı bileşimlerde çalışma gerektiren ve devamlı olarak yenilenen teknolojilerin ihtiyacını karşılamakta yetersiz kalmaktadır. Üretim esnasında, curuf ve metalin sürekli kontrolü yanında kükürt miktarının doğru ölçülmesi, istenen kalitede metal üretimi için bir zorunluluktur. Özellikle kurşun ve bakır üretiminde olduğu gibi curuf-metal-mat gibi ara fazlar oluşturan metal üretim proseslerinde metallerin bir kısmı metal sülfürler (MeS) şeklinde curuflarda mekanik veya kimyasal çözünme yoluyla kaybı söz konusu olmaktadır. Curuflarda çözünme yoluyla gerçekleşen metal kayıpların azaltılabilmesi veya engellenebilmesi curuf yapılarının kimyasal ve termodinamik açıdan incelenmesiyle mümkündür. Bu yüzden farklı tipteki curufların kükürt kapasitelerinin detaylı olarak incelenmesi gerekmektedir.

Kurşun üretim curuflarının $PbO-ZnO-FeO-FeO_{1.5}-CaO-SiO_2-AlO_{1.5}$ sistemi gibi kompleks bir yapıda olmasından dolayı, bu sistemin kükürt kapasitesinin iyi bir şekilde anlaşılabilmesi için öncelikle alt sistemler şeklinde ele alınması gerekmektedir (Taskinen vd., 1982; Chen vd., 2001). Bu amaçla deneylerde, $PbO-SiO_2$ ve $PbO-SiO_2-AlO_{1.5}$, curuf sistemleri sentetik olarak hazırlanmış ve belirli bir oksijen ve kükürt kısmi basınçları altında ve 1373 K sıcaklıkta dengeleme işlemine tabii tutularak kükürt kapasiteleri incelenmiştir. Kükürt kapasiteleri literatürde mevcut olmayan bu sistemlerin deneysel bulguları daha sonra Reddy-Blander modeliyle karşılaştırılmıştır.

Teorik inceleme

Deneysel verilerden ve/veya curufların kimyasal davranışlarından hareketle bir çok kükürt kapasite hesaplama yöntemi veya matematiksel model geliştirilmiştir. Reddy-Blander modeli, oksitlerin ve sülfürlerin kimyasal ve çözelti özelliklerini kullanarak curufların kükürt kapasitesini hesaplamada kullanılan bir yöntemdir. Bu model sayesinde silikat ve alüminatların ikili,

üçlü veya çok bileşenli sistemleri incelenmiş ve deneysel verilerle oldukça uyumlu sonuçlar bulunmuştur (Reddy ve Zhao, 1995a; Reddy ve Zhao, 1995b; Reddy, 2003; Derin ve Reddy, 2002; Reddy ve Blander, 1987; Reddy ve Blander, 1989; Reddy vd., 1992; Chen vd., 1989, Derin ve Reddy, 2003).

Herhangi bir $MO-SiO_2$ sistemi için kükürt dengesi aşağıdaki eşitlik şeklinde yazılabilmektedir.

$$MO_{(l)} + 1/2 S_{2(g)} = MS_{(l)} + 1/2 O_{2(g)} \quad (1)$$

Yukarıdaki eşitlik için denge sabiti, K_M , ise:

$$K_M = \left(\sqrt{\frac{P_{O_2}}{P_{S_2}}} \times \frac{a_{MS}}{a_{MO}} \right) \quad (2)$$

olmaktadır. Fincham ve Richardson (1954), kükürt kapasitesini, C_S ,

$$C_S = (wt\%S) \left(\frac{P_{O_2}}{P_{S_2}} \right)^{1/2} \quad (3)$$

ifadesiyle göstermiştir. Denklem (2) ve (3) eşitlendiğinde aşağıdaki gibi bir ifade oluşmaktadır.

$$C_S = K_M a_{MO} \frac{wt\%S}{a_{MS}} \quad (4)$$

Reddy-Blander modelinin başlangıç noktası olan Denklem (4) de bulunan a_{MS} ve % S in yerlerine uygun ifadeler konarak, kükürt kapasitesini hesaplamak için uygun formüller elde edilebilmektedir.

Reddy-Blander modelinde curuf bileşeni iki ana grupta toplanmaktadır. Bunlar $CaO, FeO, MgO, MnO, NaO_{0.5}$ ve $CuO_{0.5}$ gibi "bazık" bileşenlerle, $SiO_2, AlO_{1.5}, FeO_{1.5}$ ve TiO_2 gibi "asidik" bileşenlerdir.

$MO-SiO_2$ sisteminin $0 \leq X_{SiO_2} < 0.33$ olduğu aralıkta, çözeltinin $MO, M_2SiO_4,$ ve MS şeklinde üç farklı iyon içerdiği varsayılır ve kükürt kapasitesi için:

Silikat curuflarındaki kükürt kapasitesi

$$C_S = 100 \times W_S \times K_M \times a_{MO} \times \left(\frac{1 - 2X_{SiO_2}}{\bar{W}} \right) \quad (5)$$

formülü kullanılmaktadır. Burada W_S , kükürdün mol ağırlığı, a_{MO} bazik oksidin aktivitesi, X_{SiO_2} silisin molar oranı, \bar{W} ise çözeltinin ortalama molar ağırlığıdır.

MO-SiO₂ ikili sisteminin $0.33 \leq X_{SiO_2} < 1$ olduğu aralıkta ise kükürt çözeltisinin polimerik yapı içeren asidik eriyik içerisinde olduğu varsayılmaktadır. Polimer çözelti teorisi kullanılarak, C_S denklemi aşağıdaki gibi olmaktadır.

$$C_S = 100 \times W_S \times K_M \times a_{MO} \times \frac{X_{SiO_2}}{\bar{W}} \left(\frac{\phi_S}{a_{MS}} \right) \quad (6)$$

Burada ϕ_S , çözelti içindeki S²⁻ nin hacimsel oranıdır. Polimer-monomer karışımlar için Flory yaklaşımı (1953) kullanılırsa, ϕ_S ve a_{MS} arasındaki ilişkiyi gösteren ifade aşağıdaki gibi olmaktadır.

$$\ln a_{MS} = \ln \phi_S + \left(1 - \frac{1}{m} \right) \phi_P + \mu_P \phi_P^2 \quad (7)$$

Burada ϕ_P , $(1 - \phi_S)$ e eşittir. Eriyik özellikle $X_{SiO_2} > 0.5$ olduğunda öncelikli olarak polimer içerdiğinden, $\phi_P \approx 1$ dir. μ_P silikat ve sülfür anyonları arasındaki zayıf etkileşimleri ifade eden ufak bir değişkendir. Silikat eriyiklerinde ortalama polimer zincir uzunluğu olarak ifade edilen m 'in değeri, a_{MO} ve X_{SiO_2} 'nin bilinen miktarlarından elde edilebilmektedir:

$$\frac{1}{m} = (1 - a_{MO}) \left(\frac{1}{X_{SiO_2}} - 2 \right) \quad (8)$$

ve μ_P aşağıdaki gibi ifade edilebilmektedir.

$$\mu_P = 0.25 \left(1 - \frac{1}{m} \right) \quad (9)$$

İkili silikat eriyikleri için kullanılan (5) ve (9) arası denklemler tüm sıcaklık ve bileşen aralığında kullanılabilmektedir.

MO-SiO₂-AlO_{1.5} gibi birden fazla asidik eriyik içeren sistemlerde ise (5-9) denklemleri aynen kullanılmakta ancak X_{SiO_2} yerine diğer asidik bileşenlerin molar oranları da ilave edilmektedir.

Örneğin, MO gibi bazik bir bileşen içeren sistemlerde $X_{SiO_2} + X_{AlO_{1.5}} \leq 0.33$ ise C_S :

$$C_S = 100 \times W_S \times K_M \times a_{MO} \times \left[\frac{1 - 2X_{SiO_2} - 2X_{AlO_{1.5}}}{\bar{W}} \right] \quad (10)$$

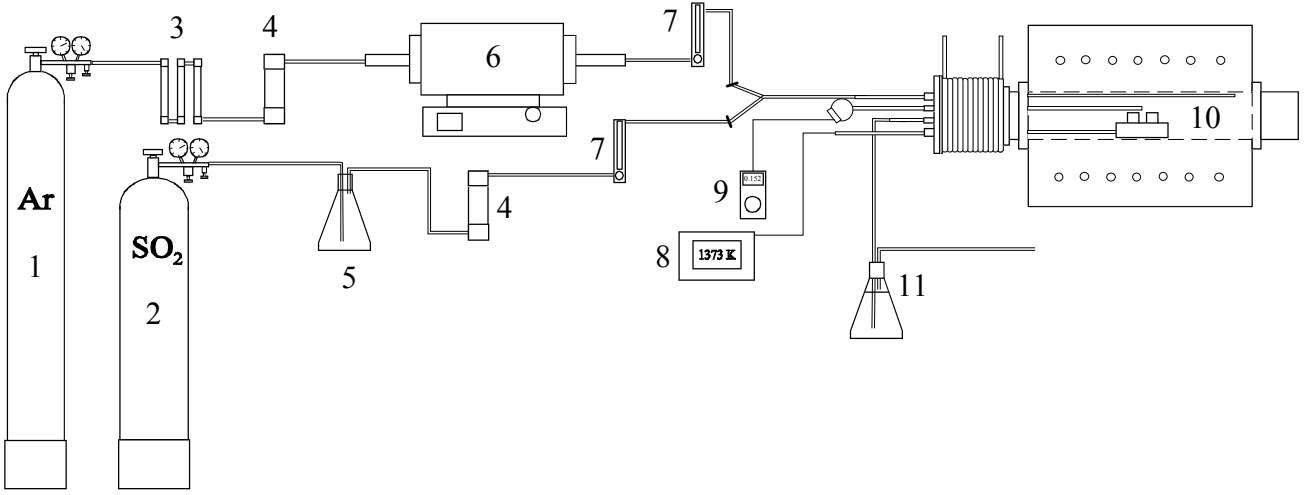
$X_{SiO_2} + X_{AlO_{1.5}} \geq 0.33$ olduğunda ise C_S :

$$C_S = 100 \times W_S \times K_M \times a_{MO} \times \left[\frac{X_{SiO_2} + X_{AlO_{1.5}}}{\bar{W}} \right] \left(\frac{\phi_S}{a_{AS}} \right) \quad (11)$$

olmaktadır.

Deneysel çalışmalar

Kurşun curufları deneylerinde hammadde olarak laboratuvar kalite ($\geq \% 99.8$) PbO, SiO₂, CaO ve ZnO tozları kullanılmıştır. Curuf ergitme ve dengeleme deneyleri 1973 K sıcaklığa çıkabilen molibden di silisid (MoSi₂) dirençli yatay alumina tüplü fırın kullanılmıştır. Deneylerde yüksek safiyetteki argon gazı, fırın içersine girmeden önce bünyesinde bulunabilecek oksijene karşı 873 K sıcaklıktaki bakır talaşları içeren bir tüp fırından geçirilmiştir. SO₂ gazı içerisinde oluşacak neme karşı susuz CaSO₄, Ar gazı ise sırasıyla MgCl ve susuz CaSO₄ içeren şişelerden geçirilmiştir. Gazların akış hızı Dwyer marka Ratemaster RMA tipi debi ölçerlerle tespit edilmiştir. Curuflar 3 cm yüksekliğinde ve 2 cm çapında sinterlenmiş alumina veya platin potalar içersine konmuştur. Sıcaklık ayrıca 10RhPt-Pt (S-Tipi) termoçifti ile ölçülmüştür. Deney sonunda dengelenmiş curufun ani soğutulması için fırın tüpünün tek tarafı açık olan kısmına bakır esaslı su soğutma devresi yerleştirilmiştir. Kullanılan SO₂ gazı fırını terk ederken 1:4 oranında CaO:su karışımı içeren şişeden geçirilerek, gazın CaSO₄ ve H₂SO₄ şeklinde tutulması sağlanmıştır (Şekil 1).



Şekil 1. Dengeleme deney teçhizatı genel şeması. 1- Ar gazı, 2-SO₂ gazı, 3- MgCl şişeleri, 4- Susuz CaSO₄ şişeleri, 5- Yoğuşma kabı, 6- Oksijen giderme fırını, 7- Debi ölçer, 8- Dijital sıcaklık göstergesi, 9-Dijital oksijen kısmi basınç göstergesi, 10- Dengeleme fırını, 11- CaO-su karışımı

Kurşun oksit içeren curufların dengeleme süresi tayini ve dengeleme deneylerinde kullanılmak üzere önceden sentetik curuflar hazırlanmıştır. Curuf hazırlama deneylerinde, alumina veya platin potalar içersine yaklaşık 10'ar gr olacak şekilde istenilen oranlarda PbO ve SiO₂ tozları şarj edilmiştir. Pota fırın içersine konduktan sonra argon gazı 500 cc/dak akışla üflenmeye başlanmış ve fırın sıcaklığı 1373 K sıcaklığa çıkartılmıştır. 1 saatlik süre sonunda curuf, oda sıcaklığına soğuyana kadar argon gazı altında fırın içerisinde bekletilmiştir. Daha sonra potadan çıkartılan sentetik curuf öğütülüp deneylere hazır hale getirilmiştir.

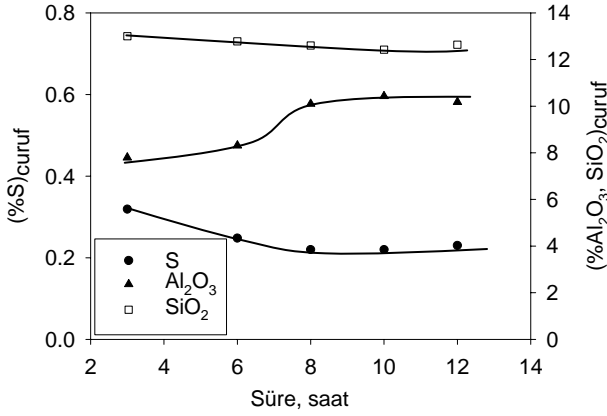
Dengeleme süresi tayini ve dengeleme deneylerinde ise platin ve alumina potalar içersine istenilen bileşendeki yaklaşık 3'er gr curuf konmuştur. Alumina kayıkçık içersine konan pota, termoçift kılıfının yardımıyla içersine argon gazı üflenen 1373 K sıcaklıktaki tüp fırına yerleştirilerek, tüpün girişi su soğutmalı kapak ile kapatılmış ve sızdırmazlık sağlanmıştır. Daha sonra SO₂ gazı açılmış ve argon gazı hem tüpten hem de musluktan kapatılmıştır. Gerek denge süresi tayininde gerekse denge deneylerinde SO₂ gaz akışı 500 cc/dak. olmuştur. Toplam 1 atm basıncında saf SO₂ gazının oluşturduğu kısmi oksijen basıncı (PO₂) zirkonya

katı elektrolit sensör vasıtasıyla 2.07×10^{-8} atm olarak ölçülmüştür. Factsage termodinamik programı yardımıyla (Thompson, 2001) bu oksijen basıncına karşılık gelen kükürt kısmi basıncı ise (PS₂) 2.94×10^{-5} atm olarak hesaplanmıştır. Belirlenmiş süre sonunda argon gazı açılıp SO₂ gazı kapatılmıştır. Termoçift kılıfına bağlı seramik kayıkçık yavaşça sıcak bölgeden su soğutmalı kısma çekilerek curufun ergime sıcaklığının çok altında ani soğuması sağlanmıştır. Soğumuş pota tartıldıktan sonra çekiçle kırılmış, curuf serbestleştirilerek curuf havanda öğütülmüş, kükürt içeriği karbon/kükürt analiz cihazında, diğer metal oksitlerin içeriği ise atomik absorpsiyon cihazında ölçülmüştür.

Deney ve modelleme sonuçları

Denge süresinin belirlenmesi için PbO-AlO_{1.5}-SiO₂ curufu 1 atm SO₂ basıncı altında ve 1373 K sıcaklıkta 3, 6, 8, 10 ve 12 saatlik dengeleme işlemine tabii tutulmuştur. Sonuçlar Şekil 2'de gösterilmiştir. Ön ergitilmiş curuf deney başlangıcında alumina doymuş olmadığından ilerleyen süreyle pota astarından çözdüğü aluminayı bünyesine almıştır. Curufun kısa bir zaman içerisinde bünyesine aldığı kükürt, artan alüminanın etkisiyle azalmaya başlamıştır. Ancak 8. saatten sonra alumina doymuşluğuyla birlikte kükürt miktarı da sabit kalmıştır.

Silikat curuflarındaki kükürt kapasitesi



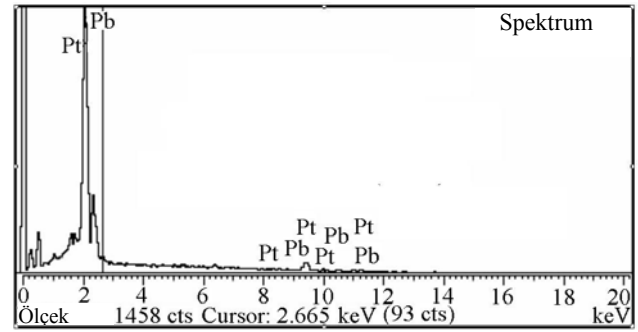
Şekil 2. PbO-AlO_{1.5}-SiO₂ curuf sisteminin 1373 K sıcaklıkta kükürt denge süresinin belirlenmesi

Dengeye ulaşma süresi saptandıktan sonra, 1373 K sıcaklıkta farklı oksit bileşimlerine sahip kurşun silikat ve alumina silikat curufları 8 saatlik dengeleme işlemlerine tabi tutulmuştur.

Çok bileşenli curuf sistemlerinden önce PbO-SiO₂ ikili curuf sisteminin kükürt kapasitesi incelenmiştir. Curuf sistemine alumina potadan Al₂O₃ çözünmesi ihtimaline karşı bu çalışmada platin pota kullanılmıştır. Deneysel çalışma aralığı PbO in molar oranı şeklinde (X_{PbO}) 0.59-0.66 arası seçilmiştir. Daha düşük PbO konsantrasyonlarında çalışmak curuf içersideki silis içeriğini artırıp ergime sıcaklığını yükselttiğinden, daha yüksek PbO konsantrasyonlarında çalışmak ise 1373 K sıcaklıkta bir miktar uçma özelliğine sahip olan kurşun oksidin kaybına ve kısmi redükleyici ortamın metalik kurşun oluşturmamasından dolayı tercih edilmemiştir. Yüksek PbO içerikli curuflar ile gerçekleştirilen deneylerde platin potalar birkaç deneyden sonra aşınarak curufun akmasına sebebiyet vermiştir. Şekil 3'te bünyesine % 23 Pb metali olarak çözünen platin bir potanın EDS (Jeol 6335F SEM-EDS Inca-Isis) analiz grafiği gösterilmiştir.

Şekil 4'de Factsage programıyla yaratılmış olan Pb-O-S sisteminin 1373 K sıcaklıkta oksijen ve kükürt kısmi basıncı ile PbO aktivitesine göre değişimi gösterilmektedir. Taralı alan deneysel şartları göstermektedir. Şekilden de anlaşıldığı üzere, curuf içerisindeki PbO aktivitesi arttıkça redüksiyon için gerekli oksijen basıncı da artmaktadır. Bunun neticesinde düşük oksijen

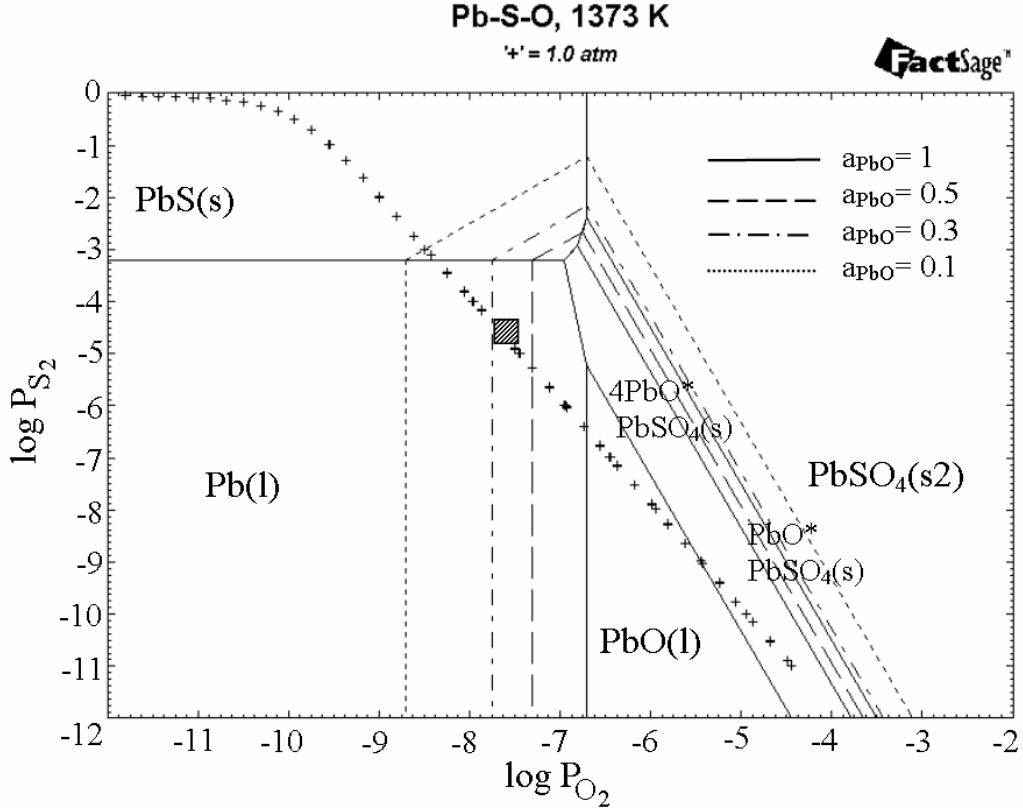
basıncında curuf içerisindeki kurşun oksit metalik hale redüklenmektedir.



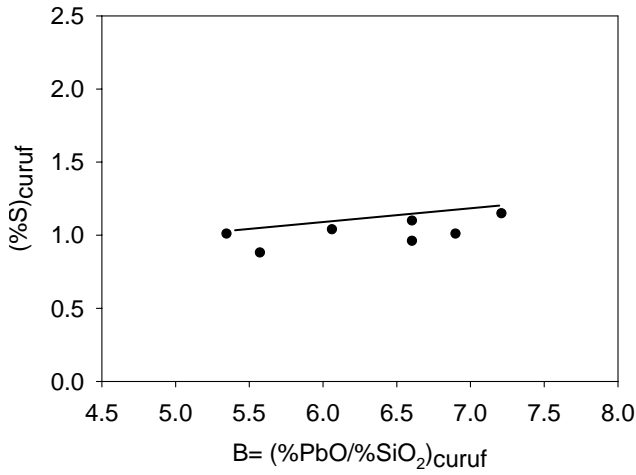
Şekil 3. Kurşun metali ile alaşım yapan platin potanın EDS grafiği

PbO-SiO₂ curuf sisteminde baziklik oranı $B = \%PbO / \%SiO_2$ şeklinde hesaplanmış ve Şekil 5'te deney sonrası curuflardaki kükürt çözünürlüğüne etkisi şeklinde gösterilmiştir. Baziklik artışıyla curuf içerisindeki kükürt miktarında da bir miktar artış meydana gelmiştir. Örneğin, baziklik oranı 5.4 den 7.2 ye çıkarken, curuf içerisindeki kükürt miktarı % 1.01 den % 1.15 e yükselmiştir. Ancak bu artış dar bir kompozisyon aralığında çalışıldığından yüksek mertebelere ulaşmamıştır.

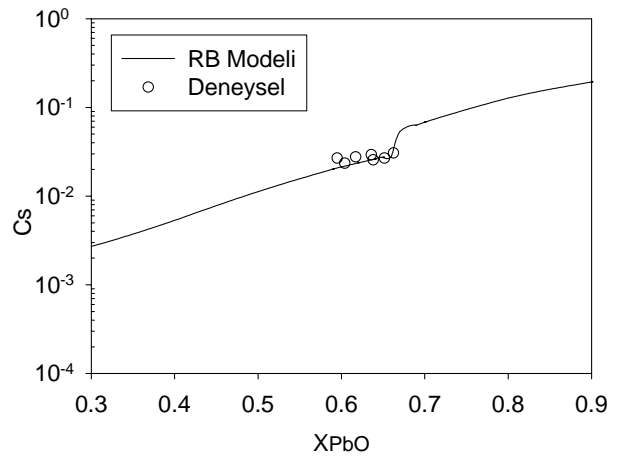
PbO-SiO₂ ikili curuf sisteminin deneysel kükürt kapasitesi sonuçları ile Reddy-Blander modelinin karşılaştırılması Şekil 6'da gösterilmiştir. Deneysel kükürt ölçümlerinin kükürt kapasitesine çevrilmesi için Denklem (3) kullanılmıştır. Model için gerekli olan PbO'in 1373 K sıcaklıktaki silikat curufu içerisindeki aktivite değerleri ve Denklem (1) deki denge sabiti Factsage programıyla hesaplanmıştır. Model hesaplamalarında $0.3 \leq X_{PbO} \leq 0.9$ seçildiğinden bazik ve asidik sistemler için geliştirilmiş olan Denklem (5) ve (6) kullanılmıştır. RB modeli deneysel sonuçlara oldukça uyumlu bulunmuştur. Örneğin X_{PbO} 'nun 0.60, 0.64 ve 0.66 olduğu durumlarda deneysel kükürt kapasiteleri sırasıyla 2.35×10^{-2} , 2.56×10^{-2} ve 3.06×10^{-2} olurken, RB modelinde ise 2.13×10^{-2} , 2.61×10^{-2} ve 2.85×10^{-2} olarak hesaplanmıştır. Modelden elde edilen geniş aralıktan daha iyi görüldüğü üzere, kurşun oksidin molar oranındaki artış curuf bazikliğini de arttırdığından kükürt kapasitesi de yükselmiştir.



Şekil 4. Pb-O-S sisteminin 1373 K sıcaklıkta oksijen ve kükürt kısmi basıncı ile PbO aktivitesine göre değişimi



Şekil 5. Bazikliğe bağlı olarak PbO-SiO₂ curufu kükürt miktarındaki değişim

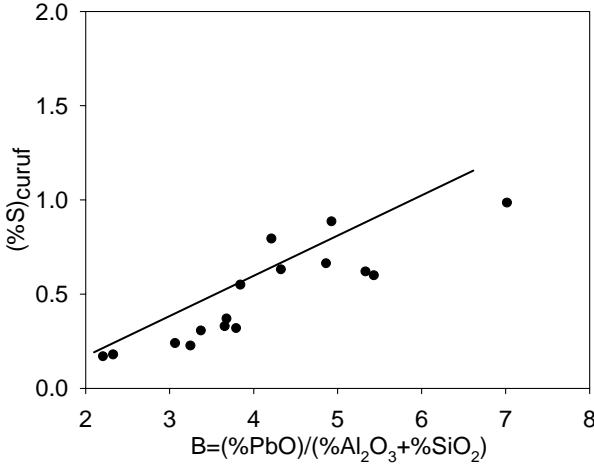


Şekil 6. PbO-SiO₂ curuflarının 1373 K sıcaklıktaki deneysel ve model C_s sonuçlarının grafiksel karşılaştırması

Kurşun oksit içeren silikat curuflarında üçlü sistem oluşturmak üzere sisteme ikinci bir asidik oksit olan Al₂O₃ ilave edilmiştir. Deneylerde alumina pota içersine konan PbO ve SiO₂ in 1373 K'de argon gazı altında 1 saat tutulmasıyla PbO-SiO₂-AlO_{1.5} curufları elde edilmiş ve daha

sonra SO₂ gazı altında 8 saatlik dengeleme deneyleri gerçekleştirilmiştir. PbO-AlO_{1.5}-SiO₂ curuf sisteminde baziklik oranı $B = (\%PbO) / (\%Al_2O_3 + \%SiO_2)$ şeklinde hesaplanmış ve Şekil 7'de deney sonrası curuflardaki kükürt

çözünürlüğüne etkisi şeklinde gösterilmiştir. Artan baziklik değeriyle kükürt miktarında da artış gözlenmiştir. Örneğin, baziklik oranı 3.1'den 7.0'a çıkarken, curuf içerisindeki kükürt miktarı % 0.24'den % 0.99'a yükselmiştir.



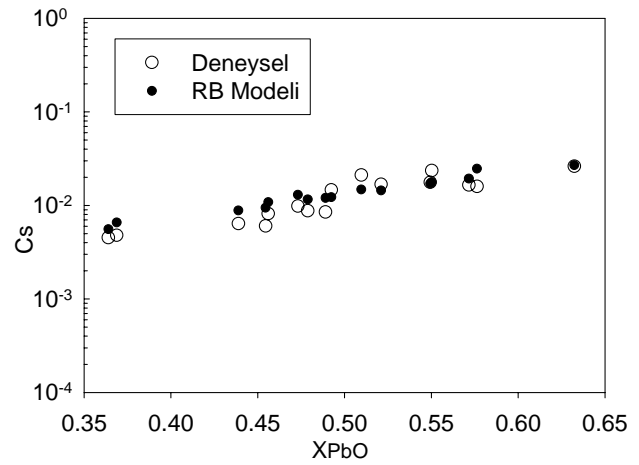
Şekil 7. Bazikliğe bağlı olarak PbO-AlO_{1.5}-SiO₂ curufu kükürt miktarındaki değişim

Bu curuf sisteminin deneysel kükürt kapasitesi ölçümleri ile Reddy-Blander modelinin karşılaştırılması Şekil 8'de gösterilmiştir. Deneysel kükürt ölçüm sonuçlarının kükürt kapasitesine çevrilmesi için Denklem (3) kullanılmıştır. Model için gerekli olan PbO in 1373 K sıcaklıktaki alumina silikat curufu içerisindeki aktivite değerleri ve Denklem (1) deki denge sabiti Factsage programıyla hesaplanmıştır. Bu üçlü curuf sistemi sadece bir bazik oksit içerdiğinden ve deney çalışma aralığı olarak $0.36 \leq X_{PbO} \leq 0.63$ seçildiğinden model hesaplamalarında Denklem (11) kullanılmıştır. RB modeli deneysel sonuçlarla oldukça uyumlu bulunmuş, kurşun oksidin molar oranındaki artış ile kükürt kapasitesi de yükselmiştir. Örneğin X_{PbO} nun 0.36, 0.55 ve 0.63 olduğu durumlarda deneysel kükürt kapasiteleri, C_s , sırasıyla 4.52×10^{-3} , 1.77×10^{-2} ve 2.62×10^{-2} olurken, RB modelinde ise 5.55×10^{-3} , 1.71×10^{-2} ve 2.69×10^{-2} olarak hesaplanmıştır.

Sonuçlar

Kurşun üretim curuflarının alt sistemleri olan PbO-SiO₂ ve PbO-AlO_{1.5}-SiO₂ curufları sentetik olarak hazırlanmış ve kükürt kapasiteleri ince-

lenmek üzere 1 atm basıncında saf SO₂ gazının 1373 K sıcaklıkta oluşturduğu 2.07×10^{-8} atm PO₂ ve 2.94×10^{-5} atm. PS₂ kısmi basınçları altında dengelenmiştir. Denge süresinin belirlenmesi amacıyla PbO-AlO_{1.5}-SiO₂ curufu 1 atm. SO₂ basıncı altında ve 1373 K sıcaklıkta farklı sürelerde tutulmuş ve kükürt çözünürlüğünün sabit kaldığı süre 8 saat olarak belirlenmiştir. PbO-SiO₂ ve PbO-AlO_{1.5}-SiO₂ sistemleri için bazikliğin artışıyla curuf içerisindeki kükürt miktarında da artış meydana geldiği belirlenmiştir. Elde edilen kükürt kapasiteleri sonuçları (C_s), Reddy-Blander modeli (RB) değerleriyle kıyaslanmıştır. Deney ve modelleme ile belirlenen kükürt kapasitesi sonuçları birbirleriyle uyumlu bulunmuştur.



Şekil 8. PbO-AlO_{1.5}-SiO₂ curuflarının 1373 K sıcaklıktaki deneysel ve model C_s sonuçlarının grafiksel karşılaştırması

Reddy-Blander modelinin de öngördüğü üzere curuflardaki kükürt kapasitesi doğrudan çözelti özelliğine bağlı olan denge sabitine (K_M) ve aktivite katsayısına (a_{MO}) bağlı olduğu anlaşılmıştır.

Teşekkür

Yazarlar maddi desteklerinden dolayı Alabama Üniversitesi Pirometalurji Fonu, ACIPCO ve İTÜ Fen Bilimleri'ne teşekkür eder.

Kaynaklar

Chen, B., Reddy R. G. ve Blander M., (1989). Sulfide Capacities of CaO-FeO-SiO₂ Slags.

- Proceedings*, 3rd Conference on Molten Slags and Fluxes, Univ. of Strathclyde, Glasgow, 270-272.
- Chen, S., Zhao, B., Hayes, P. C. ve Jak, E., (2001). Experimental Study of Phase Equilibria in the PbO-Al₂O₃-SiO₂ System, *Metallurgical and Materials Transactions B.*, **32B**, 6, 997-1005.
- Derin, B. ve Reddy, R. G. (2002). Modeling of Sulfide Capacities of FeO-Based Ternary Silicate Melts using Reddy-Blander Model. *Proceedings*, 11th International Metallurgy & Materials Congress, Istanbul, 54-62.
- Derin, B. ve Reddy, R. G., (2003). Sulfur and Oxygen Partial Pressure Ratios Prediction in Copper Flash Smelting Plants using Reddy-Blander Model, *Proceedings*, Yazawa International Symposium on Metallurgical and Materials Processing, TMS, San Diego, California, USA, **1**, 625-632.
- Fincham C. J. B. ve Richardson F.D., (1954). The Behaviour of Sulfur in Silicate and Aluminate Melts, *Royal Society Proceedings Mathematical and Physical Sciences*, **223A**, 40-62.
- Flory, P. J., (1953). *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press., Ithaca, NY.
- Reddy R. G. ve Blander, M., (1987). Modeling of Sulfide Capacities of Silicate Melts. *Metallurgical and Materials Transactions B*, **18B**, 591-596.
- Reddy R.G. ve Blander, M., (1989). Sulfide Capacities of MnO-SiO₂ Slags, *Metallurgical and Materials Transactions B*, **20B**, 137-140.
- Reddy, R. G., Hu, H. ve Blander, M., (1992). Sulfide Capacities of Silicate Slags. *Proceedings*, 4th Int. Conference on Molten Slags and Fluxes, ISIJ, Sendai, 144-148.
- Reddy, R. G. ve Zhao, W., (1995a). Sulfide Capacities of CaO-AlO_{1.5} Melts. *Proceedings*, EPD Congress, TMS, Warrendale, USA, 39-47.
- Reddy, R.G. ve Zhao, W., (1995b). Sulfide Capacities of Na₂O-SiO₂ Melts, *Metallurgical and Materials Transactions B.*, **26B**, 925-928.
- Reddy, R. G., (2003). Emerging Technologies in Extraction and Processing of Metals, *Metallurgical and Materials Transactions B*, **34B**, 137-152.
- Taskinen, P., Taskinen A. ve Holappa, L.E., (1982). Solution Thermodynamics of PbO-CaO-SiO₂ Melts, *Canadian metallurgical quarterly*, **21**, 2, 163-169.
- Thompson, W. T., Pelton, A.D. ve Bale, C.W., (2001) FACTSAGE 5.1, Thermochemical Software for WindowsTM, Ecole Polytechnique, Montreal.