

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**ENERJİK MADDELERİN KİMYASAL YÖNTEMLERLE BERTARAF
EDİLMESİ**

Abdullah YÜCEL

KİMYA ANABİLİM DALI

**ANKARA
2020**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Doktora Tezi

ENERJİK MADDELERİN KİMYASAL YÖNTEMLERLE BERTARAF EDİLMESİ

Abdullah YÜCEL

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Orhan ATAKOL

Bu doktora çalışmasında, enerjik malzemeleri bertaraf için en yaygın yöntem olan döner fırın veya akışkan yataklı fırınlardaki farklı yakma sistemlerine alternatif çevreci bir method geliştirilmesi planlanmıştır. Çalışmada, enerjik malzemelerin çözücüler yardımıyla çözünmesi ardından indirgeme ile enerjik madde özelliklerinin ortadan kaldırılması, bir başka deyişle dengesiz moleküllerin kimyasal tepkimeler sonucu dengeli moleküllere dönüştürülmesi tasarlanmaktadır.

Planlanan yöntemlerle TNT, RDX ve Pikrik Asit için gerçekleştirilen kimyasal reaksiyonların ardından açığa çıkan ürünlerin karakterizasyonu ve enerjik madde özellikleri taşıyıp taşımadıkları termal analiz yöntemlerinden termogravimetri (TG), diferensiyel termal analiz (DTA), spektroskopik yöntemlerden Infrared (IR), Kütle (MS) yöntemleri ile inceleme yapılmıştır. Sonuçlara ilişkin gerçekleştirilen değerlendirme neticesinde uygulanan indirgeme reaksiyonları akabinde mevcut enerjik malzeme özelliklerinin ortadan kaldırılmış olduğu anlaşılmıştır.

Ağustos 2020, 95 sayfa

Anahtar Kelimeler: Kimyasal bertaraf, Enerjik maddeler, Termal analiz, DSC, TGA, MS, IR, IR Spektrometresi, Kütle Spektrometresi, TNT, RDX, Pikrik asit, Patlayıcı

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

CHEMICAL DISPOSAL OF ENERGETIC MATERIALS

Abdullah YÜCEL

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Orhan ATAKOL

In this dissertation, environment-friendly method as an alternative to different combustion systems in rotary kilns or fluidized bed furnaces has been studied. In this study, energetic materials are solved with the help of solvents and eliminate the properties of energetic substances by reduction. In other words, it is designed to convert unstable molecules into stable molecules as a result of chemical reactions.

Characterization and energetic properties of the goods released after chemical reactions for TNT, RDX and Pikric Acid have been examined using thermal and spectroscopic analyses methods namely thermogravimetry (TG), differential thermal analysis (DTA), infrared spectroscopy (IR), mass spectroscopy (MS) methods.

In the evaluation of the results; It was understood that energetic material properties were eliminated as a result of applied reduction reactions.

August 2020, 95 pages

Key Words: Chemical disposal, Energetic materials, Thermal analysis, DSC, TGA, MS, IR, IR Spectroscopy, Mass Spectroscopy TNT, RDX, Picric acid, Explosives

TEŐEKKÖR

Bu doktora tez çalıŐmasının hazırlanması, yűrűtűlmesi ve çalıŐmalarımın her aŐamasında, kıymetli bilgi ve űnerileri ile beni yűnlendiren, her konuda bana destek olup ilgi ve yardımlarını esirgemeyen, sabırlı ve gűler yűzlű, kullandıĐı her kelimenin hayatıma kattıĐı űnemini asla unutmayacaĐım saygıdeĐer danıŐman hocam Sayın Prof. Dr. Orhan ATAKOL'a (Ankara Ŭniversitesi Kimya Anabilim Dalı) ne kadar teŐekkűr etsem azdır.

Deneysel çalıŐmalarım sırasında çok űnemli teŐvik ve yardımlarını gűrdűĐűm tűm hocalarıma, çalıŐtıĐım kurum Roketsan A.Ő. ve yűneticilerime, çalıŐmam boyunca benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen AraŐ. Gűr. Kűbra İNAL, Selva BİLGE ve Erdal EMİR'e, çalıŐma sűresince tűm zorlukları benimle gűĐűsleyen ve hayatımın her evresinde bana destek olan deĐerli aileme sonsuz teŐekkűrlerimi sunarım.

Abdullah YŬCEL
Ankara, AĞustos 2020

İÇİNDEKİLER

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1.GİRİŞ	1
1.1 Tez Çalışmasının Amacı.....	1
1.2 Çalışmanın Önemi	1
1.3 Çalışmanın Hipotezi	3
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1 Patlayıcı Madde (Enerjik Madde) Tanımı	4
2.2 Patlayıcı Maddelerin Tarihsel Gelişimi	4
2.3 Patlayıcı Maddelerin Sınıflandırılması.....	6
2.3.1 Kullanım amaçlarına göre patlayıcı maddeler	6
2.3.2 Güçlerine göre (patlama hızına göre) patlayıcı maddeler	7
2.3.3 Ticari patlayıcılar	8
2.4 Patlama Kuramı.....	12
2.4.1 Patlamanın (Detonasyon) tanımı.....	12
2.4.2 Patlamanın oluşumu	12
2.5 Patlayıcı Maddelerin Termokimyası	13
2.5.1 Patlama mekanizması.....	14
2.6 Termal Analiz Yöntemleri Hakkında Kuramsal Bilgiler	15
2.7 Termogravimetri (TG)	15
2.7.1 Diferensiyel termal analiz (DTA)	17
2.7.2 İnfrared (IR) spektroskopisi.....	18
2.7.3 Kütle spektroskopisi	21
2.8 Kaynak Araştırması	23
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	28
3.1 Patlayıcı (Enerjik Madde) Olarak Kullanılan Maddeler	28
3.1.1 Trinitrotoluen (TNT)'in sentezi.....	28
3.1.2 RDX (siklotrimetilen trinitramin) [C ₃ H ₆ N ₆ O ₆] sentezi	28
3.1.3 Pikrik asit [(NO ₂) ₃ C ₆ H ₂ OH] sentezi	29
3.1.4 NaHg Amalgam sentezi	30
3.2 İndirgeme Ürünlerinin Hazırlanması	31
3.2.1 Metalik indirgenlerle yapılan indirgeme tepkime ürünlerinin hazırlanması	31
3.2.2 Na ₂ S ₂ O ₄ ile yapılan indirgeme tepkimeleri.....	31
3.2.3 Na-Hg Amalgamı ile yapılan indirgeme tepkimeleri.....	31
3.2.4 Aktif C/Pd-N ₂ H ₄ ile yapılan indirgeme tepkimeleri	32
3.3 Kullanılan Aygıt ve Ekipmanlar	32
3.4 Kullanılan Kimyasal Maddeler	34
3.5 Deneylerin Yapılışı.....	35
3.5.1 TG deneyleri.....	35
3.5.2 IR deneyleri	35
3.5.3 MS deneyleri.....	35

4. SONUÇLAR VE HESAPLAMALAR.....	36
4.1 TG Sonuçları.....	36
4.1.1 TNT termogramı.....	36
4.1.2 Fe tozu ile indirgenmiş TNT termogramı.....	36
4.1.3 Na ₂ S ₂ O ₄ ile indirgenmiş TNT termogramı	37
4.1.4 Pd Aktif C katalizörlüğünde Hidrazin ile indirgenmiş TNT termogramı	37
4.1.5 Zn tozu ile indirgenmiş TNT termogramı	38
4.1.6 NaHg Amalgam ile indirgenmiş TNT termogramı.....	38
4.1.7 Pikrik asit termogramı	39
4.1.8 Fe tozu ile indirgenmiş pikrik asit termogramı	39
4.1.9 Na ₂ S ₂ O ₄ ile indirgenmiş pikrik asit termogramı	40
4.1.10 Pd A. C katalizörlüğünde hidrazin ile indirgenmiş pikrik asit termogramı	40
4.1.11 Zn tozu ile indirgenmiş pikrik asit termogramı.....	41
4.1.12 NaHg amalgam ile indirgenmiş pikrik asit termogramı	41
4.1.13 RDX termogramı	42
4.1.14 Fe tozu ile indirgenmiş RDX termogramı	42
4.1.15 Na ₂ S ₂ O ₄ ile indirgenmiş RDX termogramı.....	43
4.1.16 Pd Aktif C katalizörlüğünde hidrazin ile indirgenmiş RDX termogramı.....	43
4.1.17 Zn tozu ile indirgenmiş RDX termogramı.....	44
4.1.18 NaHg Amalgam ile indirgenmiş RDX termogramı	44
4.2 IR Sonuçları	45
4.2.1 TNT IR spektrumu	45
4.2.2 Fe tozu ile indirgenmiş TNT IR spektrumu	45
4.2.3 Na ₂ S ₂ O ₄ ile indirgenmiş TNT IR spektrum	46
4.2.4 Pd Aktif C katalizörlüğünde hidrazin ile indirgenmiş TNT IR spektrumu	46
4.2.5 Zn tozu ile indirgenmiş TNT IR spektrumu	47
4.2.6 NaHg Amalgam ile indirgenmiş TNT IR spektrumu	47
4.2.7 Pikrik asit IR spektrumu	48
4.2.8 Fe tozu ile indirgenmiş pikrik asit IR spektrumu	48
4.2.9 Na ₂ S ₂ O ₄ ile indirgenmiş pikrik asit IR spektrumu	49
4.2.10 Pd A. C katalizörlüğünde hidrazin ile indirgenmiş pikrik asit IR spektrum.....	49
4.2.11 Zn tozu ile indirgenmiş pikrik asit IR spektrumu	50
4.2.12 NaHg Amalgam ile indirgenmiş pikrik asit IR spektrumu.....	50
4.2.13 RDX IR spektrumu.....	51
4.2.14 Fe tozu ile indirgenmiş RDX IR spektrumu.....	51
4.2.15 Na ₂ S ₂ O ₄ ile indirgenmiş RDX IR spektrumu	52
4.2.16 Pd Aktif C katalizörlüğünde hidrazin ile indirgenmiş RDX IR spektrumu	52
4.2.17 Zn tozu ile indirgenmiş RDX IR spektrumu	53
4.2.18 NaHg Amalgam ile indirgenmiş RDX IR spektrumu.....	53
4.3 MS Sonuçları.....	54
4.3.1 Fe tozu ile indirgenmiş TNT MS spektrumu	54
4.3.2 Na ₂ S ₂ O ₄ ile indirgenmiş TNT MS spektrumu.....	55
4.3.3 Pd Aktif C katalizörlüğünde hidrazin ile indirgenmiş TNT MS spektrumu	57
4.3.4 Zn tozu ile indirgenmiş TNT MS spektrumu.....	58
4.3.5 NaHg Amalgam ile indirgenmiş TNT MS spektrumu	60
4.3.6 Fe tozu ile indirgenmiş pikrik asit MS spektrumu	61
4.3.7 Na ₂ S ₂ O ₄ ile indirgenmiş pikrik asit MS spektrumu	63
4.3.8 Pd A. C katalizörlüğünde hidrazin ile indirgenmiş pikrik asit MS spektrum.....	64

4.3.9 Zn tozu ile indirgenmiş pikrik asit MS spektrumu	66
4.3.10 NaHg Amalgam ile indirgenmiş pikrik asit MS spektrumu	67
4.3.11 Fe tozu ile indirgenmiş RDX MS spektrumu	69
4.3.12 Na ₂ S ₂ O ₄ ile indirgenmiş RDX MS spektrumu	70
4.3.13 Pd Aktf C katalizörlüğünde hidrazin ile indirgenmiş RDX MS spektrumu	71
4.3.14 Zn tozu ile indirgenmiş RDX MS spektrumu	73
4.3.15 NaHg Amalgam ile indirgenmiş RDX MS spektrumu	74
5. YORUMLAR VE TARTIŞMA.....	76
KAYNAKLAR	91
ÖZGEÇMİŞ.....	94



SİMGELER DİZİNİ

DTA	Diferensiyel termal analiz
MeOH	Metanol
PETN	Pentaeritrol tetranitrat
RDX	Hekzahidro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin
TG	Termogravimetri
TNG	Trinitro gliserin
TNT	Trinitro toluen
Ω	Oksijen dengesi (balansı) değeri

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Termogravimetri; fonksiyonları ve bileşenleri	16
Şekil 2.2 Diferensiyel termal analiz aygıtı	18
Şekil 2.3 IR spektrumunda belli bölgeler ve grupların yerleri.....	21
Şekil 2.4 Moleküler iyon (radikaler katyon) oluşumunun şematik gösterimi.....	22
Şekil 2.5 Moleküler iyonun parçalanması ve fragmanların oluşumunun şematik gösterimi.....	22
Şekil 3.1 TNT'nin açık yapısı	28
Şekil 3.2 RDX'in açık yapısı	29
Şekil 3.3 Pikrik asit'in açık yapısı	30
Şekil 3.4 Deneylerde kullanılan TG aygıtı.....	33
Şekil 3.5 Deneylerde kullanılan IR aygıtı	33
Şekil 3.6 Deneylerde kullanılan MS aygıtı	33
Şekil 4.1 TNT termogramı	36
Şekil 4.2 TNT, Fe/HCl Termogramı	36
Şekil 4.3 TNT, Na ₂ S ₂ O ₄ termogramı	37
Şekil 4.4 TNT, Pd Aktif C katalizörlüğünde hidrazin termogramı.....	37
Şekil 4.5 TNT, Zn/HCl termogramı	38
Şekil 4.6 TNT, NaHg Amalgam termogramı.....	38
Şekil 4.7 Pikrik asit termogramı.....	39
Şekil 4.8 Pikrik Asit, Fe/HCl termogramı.....	39
Şekil 4.9 Pikrik Asit, Na ₂ S ₂ O ₄ termogramı.....	40
Şekil 4.10 Pikrik Asit, Pd Aktif C katalizörlüğünde hidrazin termogramı	40
Şekil 4.11 Pikrik Asit, Zn/HCl termogramı	41
Şekil 4.12 Pikrik Asit, NaHg amalgam termogramı	41
Şekil 4.13 RDX termogramı	42
Şekil 4.14 RDX, Fe/HCl termogramı.....	42
Şekil 4.15 RDX, Na ₂ S ₂ O ₄ termogramı.....	43
Şekil 4.16 RDX, Pd Aktif C katalizörlüğünde hidrazin termogramı	43
Şekil 4.17 RDX, Zn/HCl termogramı	44
Şekil 4.18 RDX, NaHg termogramı	44
Şekil 4.19 TNT IR spektrumu.....	45
Şekil 4.20 TNT, Fe/HCl IR spektrumu	45
Şekil 4.21 TNT, Na ₂ S ₂ O ₄ IR spektrumu	46
Şekil 4.22 TNT, Pd Aktif C katalizörlüğünde hidrazin IR spektrumu.....	46
Şekil 4.23 TNT, Zn/HCl IR spektrumu.....	47
Şekil 4.24 TNT, NaHg amalgam IR spektrumu.....	47
Şekil 4.25 Pikrik Asit IR spektrumu	48
Şekil 4.26 Pikrik Asit, Fe/HCl IR spektrumu	48
Şekil 4.27 Pikrik Asit, Na ₂ S ₂ O ₄ IR spektrumu	49
Şekil 4.28 Pikrik Asit, Pd Aktif C katalizörlüğünde Hidrazin IR spektrumu	49
Şekil 4.29 Pikrik Asit, Zn/HCl IR spektrumu	50
Şekil 4.30 Pikrik Asit, NaHg amalgam IR spektrumu	50
Şekil 4.31 RDX IR spektrumu	51
Şekil 4.32 RDX, Fe/HCl IR spektrumu	51
Şekil 4.33 RDX, Na ₂ S ₂ O ₄ IR spektrumu	52
Şekil 4.34 RDX, Pd Aktif C katalizörlüğünde hidrazin IR spektrumu.....	52

Şekil 4.35 RDX, Zn/HCl IR spektrumu	53
Şekil 4.36 RDX, NaHg amalgam IR spektrumu	53
Şekil 4.37 TNT, Fe/HCl MS spektrumu	55
Şekil 4.38 TNT, Na ₂ S ₂ O ₄ MS spektrumu	56
Şekil 4.39 TNT, Pd Aktif C katalizörlüğünde hidrazin MS spektrumu.....	58
Şekil 4.40 TNT, Zn/HCl MS spektrumu.....	59
Şekil 4.41 TNT, NaHg amalgam MS spektrumu.....	61
Şekil 4.42 Pikrik Asit, Fe/HCl MS spektrumu.....	62
Şekil 4.43 Pikrik Asit, Na ₂ S ₂ O ₄ MS spektrumu.....	64
Şekil 4.44 Pikrik Asit, Pd Aktif C katalizörlüğünde Hidrazin MS spektrumu	65
Şekil 4.45 Pikrik Asit, Zn/HCl MS spektrumu	67
Şekil 4.46 Pikrik Asit, NaHg amalgam MS spektrumu	68
Şekil 4.47 RDX, Fe/HCl MS spektrumu.....	70
Şekil 4.48 RDX, Na ₂ S ₂ O ₄ MS spektrumu.....	71
Şekil 4.49 RDX, Pd Aktif C katalizörlüğünde hidrazin MS spektrumu	72
Şekil 4.50 RDX, Zn/HCl MS spektrumu	74
Şekil 4.51 RDX, NaHg amalgam MS spektrumu	75
Şekil 5.1 Pikrik asidin metalik Fe ve metalik Zn ile asitli ortamda indirgenme ürünlerinin kaydedilen IR spektrumları	76
Şekil 5.2 Pikrik asidin Na ₂ S ₂ O ₄ , Na-Hg amalgamı ve aktif C/Pd-N ₂ H ₄ ile indirgenme ürünlerinin IR spektrumları.....	77
Şekil 5.3 RDX'in metalik Fe ve metalik Zn ile asitli ortamda indirgenme ürünlerinin kaydedilen IR spektrumları	77
Şekil 5.4 RDX'in Na ₂ S ₂ O ₄ , Na-Hg amalgamı ve aktif C/Pd-N ₂ H ₄ ile indirgenme ürünlerinin IR spektrumları,.....	78
Şekil 5.5 TNT'in metalik Fe ve metalik Zn ile asitli ortamda indirgenme ürünlerinin kaydedilen IR spektrumları	78
Şekil 5.6 TNT'nin Na ₂ S ₂ O ₄ , Na-Hg amalgamı ve aktif C/Pd-N ₂ H ₄ ile indirgenme ürünlerinin IR spektrumları.....	79
Şekil 5.7 Pikrik asidin kullanılan indirgenler ile indirgenmesinden elde edilen ürünlerin TG eğrileri.....	80
Şekil 5.8 RDX'in kullanılan indirgenler ile indirgenmesinden elde edilen ürünlerin TG eğrileri	80
Şekil 5.9 TNT'nin kullanılan indirgenler ile indirgenmesinden elde edilen ürünlerin TG eğrileri.....	81
Şekil 5.10 Pikrik asidin kullanılan indirgenler ile indirgenmesinden elde edilen ürünlerin DTA eğrileri	81
Şekil 5.11 RDX 'in kullanılan indirgenler ile indirgenmesinden elde edilen ürünlerin DTA eğrileri	82
Şekil 5.12 TNT'nin kullanılan indirgenler ile indirgenmesinden elde edilen ürünlerin DTA eğrileri	83
Şekil 5.13 RDX enerjik maddesinin üç boyutlu DTA eğrileri.....	87
Şekil 5.14 TNT enerjik maddesinin kütle spektrumunda gözlenen ana fragmentin oluşum tepkimesi	90
Şekil 5.15 Enerjik maddelerin indirgenme ürünlerinin kütle spektrumlarında en sık gözlenen m/z değerlerine ait olası fragmentler	90

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma ve saflık dereceleri	34
Çizelge 5.1 Hazırlanan enerjik maddelerin termoanalitik data ve kütle spektrometresinde en sık gözlenen m/z değerleri	84



1. GİRİŞ

1.1 Tez Çalışmasının Amacı

Enerjik maddeler, ısı, darbe, sürtünme veya statik elektrik ile kimyasal değişikliğe uğrayan, yüksek derecede ısı, çok hacimde gaz meydana getiren, katı, sıvı veya gaz halindeki kararsız kimyasal madde veya madde karışımlarıdır. Yanma olayı çok hızlı bir süreç olduğundan yanma için gerekli oksijen kaynağının havadan sağlanması mümkün değildir. Bu nedenle patlayıcıların yapısında oksijen içeren maddelerin bulunması gereklidir. Enerjik malzemelerin oksijen ihtiyacını karşılamak üzere yapılarında karbon atomuna bağlı nitro grupları bulunur. Bu çalışma kapsamında tasarlanan method ile enerjik malzeme yapısında bulunan oksijen indirgeme reaksiyonu aracılığıyla yapıdan uzaklaştırılarak patlama özelliğinin ortadan kaldırılması hedeflenmiş, enerjik malzemelerin imhası için tercih edilen yakarak veya patlatarak imha yöntemlerinde ortaya çıkan iş güvenliği ve çevresel emisyon değerleri açısından yaşanan sakıncalara alternatif olarak daha çevreci yöntem geliştirilmesi amaçlanmıştır.

1.2 Çalışmanın Önemi

Geçmişten günümüze aşına olduğumuz silahları üç grup altında toplarız:

- ❖ Konvansiyonel silahlar
- ❖ Nükleer silahlar
- ❖ Biyolojik ve kimyasal silahlar

Konvansiyonel Silahlar, konvansiyonel patlayıcılar adı verilen maddelerin kullanıldığı; zırhlı muharebe araçları, savaş helikopteri, savaş uçağı, savaş gemilerinde kullanılan küçük ve hafif silah mühimmatları, mayınlar, msket bombaları, topçu mühimmatları başta olmak üzere taraflarca gücü, niteliğı bilinen ve klasik olarak kabul edilen mühimmatlardır. Konvansiyonel patlayıcılar, nitrogliserin ve nitroselülozun keşfedildiğı yıllardan günümüze kadar aşama aşama gelişme göstermiş ve kullanımına devam edilen enerjik malzemelerdir (<http://unrcpd.org/conventional-weapons/>).

Nükleer, biyolojik ve kimyasal silahlar ise son yüzyılda yaşanan bilimsel gelişmelerin sonucu üretilmiş, caydırıcılık ve güç gösterisi nitelikleriyle karşımıza çıkan silahlardır.

Canlılara zarar verme potansiyeli olan kimyasal maddeleri bir takım kimyasal işlemlerden geçirerek tehlikesiz maddelere dönüştürmek mümkündür. Endüstri ürünleri, endüstri atıklar ve çevresel atıklar için geri dönüşüm teknolojileri geliştirilmiştir. Bu tez çalışmasının konusunu da çevreye ciddi derecede zarar verebilecek patlayıcı maddelerin kimyasal yöntemlerle bertaraf edilmesi oluşturmaktadır. Çalışmanın daha sonraki aşamalarında bertaraf etme yöntemlerinin geliştirilmesi üzerine odaklanılmıştır. Hedef, farklı enerjik malzemeler ve piroteknik bileşim grupları için özel çevre dostu bertaraf yöntemleri bulmaktır. Bertaraf işlemleri;

Güvenli

Teknik olarak uygulanabilir

Çevreye duyarlı (toprak, su, hava bakımından) ve

Operasyonda ekonomik olmalıdır.

Enerjik malzemeleri bertaraf için kullanılan en yaygın yöntem yakma yöntemidir. Yakma yönteminde döner fırın veya akışkan yataklı fırınlardaki farklı yakma sistemleri kullanılmaktadır. Ülkemizde faaliyet göstermekte olan mühimmat ayıklama ve bertaraf tesisi AB ve NATO standartlarına uygun olarak maksimum otomasyon ile yıllık ortalama 6000 ton kapasiteyle farklı tip ve çapta klasik mühimmat, roket, füze ve mayınların bertaraf işlemini gerçekleştirmektedir. Bu ve benzeri tesislerde enerjik malzemelerin yakılması sonucunda yüksek miktarda hava kirletici madde oluşmaktadır. Özellikle NO emisyonu, yasal emisyon limitlerini karşılamak için ilave DENOX (Azot Oksit Arıtım Ünitesi) kademeleri gerektiren ciddi bir sorundur. Bu nedenle, enerjik malzemelerin yakılmasının maliyeti yüksektir. Ayrıca, yakma tesisleri, teknik sorulara bağlı olmaksızın genel halk tarafından kabul görmemektedir. Bahsedilen bu sebepler enerjik malzemeler için alternatif bertaraf yöntemlerinin geliştirilmesini ve bu yöntemlerin yaygın hale getirilmesini zorunlu kılmaktadır. Son yıllarda enerjik maddelerin bertaraf edilmesinde kullanılan yöntemlerden biri de kimyasal bertaraf yöntemidir. Bu yöntem, enerjik maddelerin patlayıcı karakterini kimyasal tepkime aracılığıyla yok etmeyi hedeflemesi bakımından önemlidir.

1.3 Çalışmanın Hipotezi

Enerjik malzemelerin çözücüler yardımıyla çözünmesi ya da çözücü içerisinde literatürde tanımlanmış sıcaklıklarda eritilmesinin ardından indirgeme ile ısıtarak parçalama yöntemi kullanılarak enerjik madde özelliklerinin ortadan kaldırılması, bir başka deyişle dengesiz (yüksek enerjili düzensiz) moleküllerin kimyasal tepkimeler sonucu dengeli (kararlı, stabil) moleküllere dönüştürülmesi tasarlanmaktadır.

Planlanan yöntemlerle gerçekleştirilecek kimyasal reaksiyonların ardından açığa çıkan ürünlerin karakterizasyonu ve enerjik madde özellikleri taşıyıp taşımadıklarına ilişkin deneysel verilere başvurularak termal davranışlarının aydınlatılması hedeflenmiştir.



2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Patlayıcı Madde (Enerjik Madde) Tanımı

Patlayıcı madde, ısı, sürtünme, darbe veya statik elektrik etkisi ile kimyasal değişikliğe uğrayan; yüksek derecede ısı, çok hacimde gaz meydana getiren; katı, sıvı veya gaz halindeki kimyasal maddedir.

Kuvvetli patlayıcıların pek çoğu kritik çaplarının altında, kapalı bir sistemde olmadıkları veya bir şok etkisiyle karşı karşıya kalmadıkları sürece tutuşturuldukları zaman patlamazlar, sadece yanarlar.

Enerjik maddeler olarak tanımlanan patlayıcı maddelerin genellikle molekül yapılarındaki elektron dağılımı dengesiz konumdadır. Bu maddeler, aktiflenme enerjileri oldukça küçük ancak depolandıkları sıcaklıkta (*çoğunlukla oda sıcaklığıdır*) kararlı olan maddelerdir. Darbe, sürtme, kıvılcım veya şok etkisi ile kimyasal reaksiyona giren; ani olarak çok miktarda gaz ve yüksek derecede ısı meydana getiren maddedir (KKT-9-1300-250, 2005).

2.2 Patlayıcı Maddelerin Tarihsel Gelişimi

Uygarlık tarihinde insan tarafından ilk keşfedilen patlayıcı madde, kara baruttur, ne zaman keşfedildiği net olarak bilinmemekle birlikte, 10. yüzyıl başında Çin'de martı dışkılarından üretilerek kullanıldığına yönelik yazılı kayıtlar mevcuttur. Marko Polo'nun gezileri ile kıta Avrupası tarafından tanınmış, Haçlı Seferleri sonucunda Avrupa'da tamamen bilinen bir madde haline gelmiştir. Günümüzde pek fazla kullanılmayan kara barutun, 1940'lı yılların başına kadar dünyanın değişiminde büyük rol oynamıştır.

20. yüzyılın başlarında atmosferde bulunan azottan nitrik asit ve nitrat tuzları üretiminin keşfedilmesinden birkaç ay sonra Birinci Dünya Savaşı başlamıştır. Bu süreçte keşfedilen birçok patlayıcı savaş tarihi açısından büyük öneme sahip olmuştur. İlk keşfedilen patlayıcılar arasında $Hg(OCN)_2$ ve $Pb(N_3)_2$ gibi bazı anorganik tuzlar yer almaktadır (Hofmann ve Rüdorff 1966, Çakırer 2000).

Modern patlayıcı teknolojisi, 1832'de Fransız kimyager Henri Braconnot'un nişasta, talaş ve pamuğu nitrik asitle işleme tabi tutarak bir "ksiloidin"i elde etmesiyle başladı. Bir süre

sonra, 1846'da Alman kimyager Christian Friedrich Schönbein, pamuğa yanlılıkla nitrik ve sülfürik asit karışımı uyguladı ve nitroselüloz olarak bildiğimiz selüloz nitrati elde etti (<https://www.britannica.com/topic/industrial-polymers-468698/Cellulose-nitrate#ref608723>).

Derişik nitrik ve sülfürik asitlerin bir karışımına gliserol ilave edilerek ilk olarak 1846'da İtalyan kimyager Ascanio Sobrero tarafından TNG (Trinitro gliserin, $C_3H_5N_3O_9$) elde edildi, Nitrogliserin'in patlayıcı olarak güvenli kullanımı, İsveçli kimyager Alfred B. Nobel'in 1860'larda sıvı nitrogliserin, kömür veya diatome toprağı gibi inert bir gözenekli malzeme ile birleştirilmesi sonucu dinamit geliştirmesinden sonra mümkün oldu. (<https://www.britannica.com/science/nitroglycerin#ref38674>).

Nobel ve Sobrero'nun geliştirdiğı yöntemler bilim insanları arasında bugün bilinen konvansiyonel patlayıcılar olarak nitelendirdiğimiz, TNT (Trinitro toluen, $C_7H_5N_3O_6$), Tetril ($C_7H_5N_5O_8$), Pikrik asit [$(NO_2)_3C_6H_2OH$] gibi patlayıcıların üretilmesi ve askeri amaçlarla kullanımı için dinamit olmuştur. İkinci Dünya Savaşı'nın başladığı 1939 yılına kadar geçen kısa sürede de DNG (Dinitro etilen glikol, $C_2H_4N_2O_6$), PETN (Pentaeritrol tetranitrat, $C_5H_8N_4O_{12}$), Nitro guanidin gibi patlayıcı maddeler keşfedildi. İkinci Dünya Savaşı'ndan sonra ise ikinci kuşak patlayıcı maddeler olarak da bilinen RDX (Siklotrimetilen trinitramin, $C_3H_6N_6O_6$), HMX (Oktagen, $C_4H_8N_8O_8$) gibi güvenli depolanabilirlik özellikleriyle öne çıkan patlayıcı maddeler sentezlendi.

Bazı kimyagerler bir zamanlar potansiyel olarak dünyanın en güçlü nükleer olmayan patlayıcısı olan oktanitrokubanın “[$C_8(NO_2)_8$]” yaratılmasının imkansız olduğunu düşünüyorlardı. Amerikan Kimya Derneğı'nin Kimya dergisi Philip E. Eaton'ın oktanitrokuban sentezini 2000 yılı kimya ile ilgili dönüm noktalarından biri olarak listelemektedir. Eaton ve araştırma ortağı Mao-Xi Zhang, 17 Ocak 2001'de Angewandte Chemie dergisinin uluslararası baskısında, bileşiğın sentezini açıkladı ve oktanitrokuban nükleer patlayıcılardan sonra en güçlü patlayıcı olma unvanını kazandı. “Oktanitrokuban [$C_8(NO_2)_8$]” olarak adlandırılan bu patlayıcı, nitrogliserin gibi karbonca zengindir ve ayrıca yanmayı sağlayan oksitleyiciler içermektedir. Nitrogliserinden farkıysa, nitro gruplarının halka biçiminde değil, karbon atomlarından oluşmuş bir küpün köşelerine bağlanmasıdır. Bu yeni patlayıcının kg başına 2.38 kg TNT'ye eşdeğerinde olduğu ve

10100 m/s patlama hızında olduğu bilinmektedir (https://www.chemie.tu-darmstadt.de/media/ak_fessner/damocles_pdf/2013/ONC.pdf)

2.3 Patlayıcı Maddelerin Sınıflandırılması

Patlayıcılar aşağıda tanımlandığı şekillerde sınıflandırılabilirler.

2.3.1 Kullanım amaçlarına göre patlayıcı maddeler

- ❖ Ateşleme amacıyla kullanılan patlayıcı maddeler (Detonatörler)
- ❖ Askeri patlayıcılar
- ❖ Fırlatıcı (yakıt) olarak kullanılan patlayıcı maddeler

2.3.1.1 Detonatörler (Ateşleyiciler)

Detonatör olarak da adlandırılan patlatma kapağı, ateşlenmesi ile yüksek bir patlayıcı yükünü şok dalgasına maruz bırakarak patlatmak amacıyla kullanılır. Hassas patlayıcılar oldukları için darbe, sürtünme, şok, ısı, statik elektrik gibi etkilerle çabucak ateş alırlar. İlk detonatörlerde civa fulminat ve genellikle daha iyi performans elde etmek için potasyum klorat ile karışımları detonatör olarak kullanılmaktaydı. Günümüzde ilk ateşlenmenin meydana geldiği noktada kurşun azotür, ikinci bölgede bir gram civarındaki PETN, RDX veya Tetril içeren detonatörler kullanılmaktadır.

2.3.1.2 Askeri patlayıcılar

Askeri amaçlarla kullanılan patlayıcıların, fiziksel ve kimyasal olarak dayanıklı olması (uzun ömürlü ve emniyetli), hammaddelerinin kolay erişilebilir bol olması önemlidir. Bu nedenlerle, öne çıkan askeri patlayıcı TNT olmuştur.

Askeri patlayıcılardan olan pentolin (%50 PENT, %50 TNT) GTT (geri tepmesiz top) mermilerinde; amotol (%50 amonyum nitrat, %50 TNT) havadan bırakılan bombalarda, deniz mayınlarında, kara mühimmatları bileşiminde; tritonal (%80 TNT, %20 alüminyum) torpidolarda ve havadan bırakılan bombalarda kullanılmıştır.

2.3.1.3 Fırlatıcı (Yakıt) olarak kullanılan patlayıcı maddeler

Bu patlayıcılar mermi ve roketleri hedefe ulaştırmak için kullanılır. Diğer patlayıcı tiplerinin aksine bu patlayıcılar patlamaz, bol miktarda gaz üretir. Modern tabanca fırlatıcı yakıtı, dumansız bir maddedir. Uçak cepaneliklerinde ve uzun menzilli balistik füzelerde katı ya da kompozit olarak nitelendirilen roket fırlatıcı yakıtı bulunur.

2.3.2 Güçlerine göre (patlama hızına göre) patlayıcı maddeler

- ❖ Zayıf patlayıcılar
- ❖ Yüksek patlayıcılar

2.3.2.1 Zayıf (düşük güçte) patlayıcı maddeler

Zayıf Patlayıcı maddeler yanma hızları 0-1000 m/sn arasında değişen ve toplu halde parlama derecesinde yanma özelliği olan sevk sistemlerinde kullanılan patlayıcılardır. Kara barut, sevk barutları ve kompozit yakıt zayıf patlayıcı grubunda yer almaktadır. Darbe, Sürtme/Sürtünme, Statik elektrik ve Isıya karşı hassastırlar.

2.3.2.2 Kuvvetli (yüksek güçte) patlayıcı maddeler

Kuvvetli patlayıcı maddelerin yanma/infilak hızları 1000-8500 m/sn arasında değişir ve toplu halde infilak ederler. Kuvvetli patlayıcı maddeler;

- Başlatıcılar (kapsül, detanatör, vs.)
- Şiddetlendiriciler.
- Ana imla maddesi

olarak üç grup altında gruplandırılır. Kuvvetli patlayıcılar da zayıf patlayıcılar gibi darbe, sürtme/sürtünme, statik elektrik ve ısıya karşı hassastırlar. Bu tehlikelere hassasiyet derecesi en yüksek olanlar başlatıcılardır (Kapsül, detanatör vs.). Hassasiyeti en düşük olmasına rağmen ana imla maddeleri en güçlü ve yıkıcı etkiye sahiptir. Bu kapsamda bir benzetme yapılacak olursa;

- Başlatıcıları (kapsül, detanatör, vs.) kibrite,
- Őiddetlendiricileri ıraya,
- Ana imla maddelerini de odun/kömüre,

benzetmek mümkündür.

Yaygın olarak bilinen kuvvetli patlayıcılara; TNT, PBX ile RDX ve TNT karışımı örnek olarak verilebilir. Bu tür patlayıcı maddelerde, gaz haline dönüşme hızı 3000 m/s ile 9000 m/s arasındadır. Patlama aniden meydana gelir.

2.3.3 Ticari patlayıcılar

2.3.3.1 Cıva Fulminat [Hg(OCN)₂]

Beyaz, gri, kahve renklerinde bulunan primer bir patlayıcıdır. Sürtünme ve Őoka çok duyarlı olduğundan dolayı özellikle diğer patlayıcıları patlatmak için kullanılan darbeli kapsüller ve patlatma kapsüllerinde bir tetikleyici olarak kullanılır. Patlama hızı, 8000 m/s'dir.

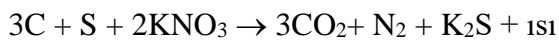
2.3.3.2 Kurşun Azotür [Pb(N₃)₂]

Kurşun azotür, basınca karşı duyarlı inorganik bir patlayıcı bileşimidir. Patlayıcılarda ikincil patlayıcıları başlatmak üzere kullanılırlar. Patlama hızı 8000 m/s'dir.

2.3.3.3 Kara barut

Bilinen en eski patlama ve sevk maddesidir. Potasyum veya sodyum nitratın (güherçile), kömür ve kükürtle karıştırılmasından elde edilirler. Kükürt ve odun kömürü yakıtlar gibi davranırken, güherçile bir oksitleyicidir Kara barut; saniyeli fitil, bazı ateşleyici ve füyelerde kullanılırlar.

Kara Barut = Potasyum Nitrat (KNO₃) + Karbon (C) + Kükürt (S)



2.3.3.4 Dumansız barut

Dumansız barut, karabarutun aksine ateşlendiğinde önemsiz miktarda duman üreten ve ateşli silahlar ve toplarda kullanılan bazı itici yakıtlara verilen addır. Nitrat, Nitro Selüloz, Nitro Gliserin karışımından oluşur.

2.3.3.5 Amonyum Nitrat (NH₄NO₃)

Askeri tahrip maddeleri içinde en duyarsız olup, başarıyla patlatılabilmesi için yemleme, imla hakkıyla ateşlenmelidir. Düşük olan duyarlılığından dolayı, amonyum nitrat daha duyarlı patlayıcı maddelerle birleştirilerek kullanılmalıdır. Amonyum nitrat veya bileşiminde amonyum nitrat olan patlayıcı maddeler, su geçirmez bir ambalajla korunmadıkça, suda çözünmeyen kimyasal bileşimlerle kaplanmadıkça veya yerleştirildikten hemen sonra patlatılmadıkça sualtında kullanılmaya uygun değildir.

2.3.3.6 PETN (pentaeritritol tetranitrat) [C₅H₈N₄O₁₂]

PETN, nitrogliserin ve nitroselüloz ile aynı kimyasal aileye ait oldukça duyarlı ve en güçlü askeri patlayıcılardan biridir. PETN, nitrogliserin ve nitroselüloz göre daha uzun bir süre için depolama özelliklerini korur. PETN suda çözünmediğinden, sualtı tahriplerinde kullanılabilir. Şok ve darbelere karşı hassastır. 8300 m/s'lik bir patlama hızına sahiptir.

2.3.3.7 RDX (siklotrimetilen trinitramin) [C₃H₆N₆O₆]

Oldukça duyarlı ve yüksek parçalama etkisine sahip olup, en güçlü askeri patlayıcılardan biridir. Duyarlılığını azaltmak için genellikle diğer maddelerle karıştırılırlar. RDX sert, beyaz kristal bir katıdır, suda çözünmez ve sadece bazı diğer çözücülerde az çözünür. PETN ile hemen hemen aynı güce sahiptir (8500 m/s).

2.3.3.8 TNT (trinitro toluen) [C₇H₅N₃O₆]

En çok bilinen askeri patlayıcı maddedir. Askeri yüksek patlamalı tahrip maddeleri sınıfına giren diğer enerjik maddelere karşın standart patlayıcı madde olarak kullanılmaktadır. Toluenin (C₆H₅-CH₃) adım adım nitrolanması ile elde edilir. Saf TNT 83°C erir ve 240°C'de patlar. 6900 m/s patlama hızı ile yüksek patlamalı tahrip

maddelerinden birisidir, darbelere karşı nispeten duyarsızdır. Koruma kabından çıkarıldığı zaman parlak sarı renklidir fakat güneş ışığının etkisiyle ya da yaşlandıkça yavaş yavaş açık kahverengiye döner.

2.3.3.9 Tetril (2,4,6- trinitro fenil metil nitramin) [C₇H₅N₅O₈]

Yaygın olarak tetril (C₇H₅N₅O₈) olarak adlandırılan; 2,4,6-Trinitro fenil metil nitramin detonatörlerde ve şiddetlendiricilerde kullanılırlar. Tetril, TNT ve Pikrik asitten daha duyarlı ve güçlü olmasına rağmen yerini daha güçlü ve yıkıcı olan RDX'e bırakmıştır.

2.3.3.10 TNG (nitrogliserin) [C₃H₅N₃O₉]

Gliseril trinitrat olarak da adlandırılan nitrogliserin, güçlü bir patlayıcı ve çoğu dinamit formunun önemli bir bileşenidir. Roket ve füzeler için itici gazlar üretmek üzere nitroselülozla birlikte kullanılırlar. Nitrogliserin oldukça duyarlıdır. Saf halinde, sıvı olarak bulunur. Sıvı şekilde koruması güç olduğundan amonyum nitrat odununa emdirilmek suretiyle korunur.

2.3.3.11 Amatol

Amatol, TNT ve amonyum nitrat karışımından yapılan oldukça patlayıcı bir malzemedir. İsmi, amonyum ve toluen (TNT'nin bir maddesi) kelimeleri bileşiminden gelmektedir. Amatol, I. Dünya Savaşı ve II. Dünya Savaşı sırasında, genellikle uçak bombaları, mermileri ve deniz mayınları gibi askeri silahlarda patlayıcı olarak yaygın bir şekilde kullanıldı. İlerleyen süreçte, B bileşimi, torpex ve tritonal gibi alternatif patlayıcılar amatol'un yerini almıştır.

2.3.3.12 C2 bileşiği (Plastik tahrip maddesi)

C2 bileşiği %80 RDX ve %20 patlayıcı plastik madde içeren -30 ila 52°C aralığında yumuşak ve elle şekillendirilebilir bir patlayıcı maddedir.

2.3.3.13 C3 bileşiği (Plastik tahrip maddesi)

C2 bileşiği yerini ağır kokulu ve sarı renkli, bileşiminde %77 RDX ve içinde TNT, Tetril, Nitroselüloz ve diğer patlayıcı madde öğelerinden birini bulunduran, %23 oranında

plastik patlayıcı maddeden oluşan C3 bileşimine bırakmıştır. C2 ve C3 bileşikleri, blok tahrip imla hakkı, sualtı tahriplerinde kullanmaya elverişlidir. Soğuk havalarda çok kırılğan olduğu için yerini C4 almıştır.

2.3.3.14 C4 bileşigi (Plastik tahrip maddesi)

C4, değişken miktarlarda RDX ve poliizobütilen içeren (yaklaşık %91 RDX ve %9 poliizobütilen) içeren bir patlayıcı maddedir. C3 bileşiginden daha geniş bir sıcaklık spektrumunda (-57°C'den +77°C'ye kadar) şekil verilebilir olup, daha dayanıklı ve sualtı tahriplerinde kullanılabilir bir bileşiktir. Beyazdan kahverengiye kadar değişen renklerde olabilir.

2.3.3.15 Tetritol

Tetritol ve TNT'nin karışımı (%75 Tetritol ve %25 TNT) olup, tahrip imla hakkı olarak kullanılmaktadır. Tetritol, darbe hassasiyeti olarak TNT'den daha hassas ve tetritolden daha az hassastır. Sualtı tahriplerinde kullanılabilir.

2.3.3.16 Pentolit

Pentolit, harp başlıkları ve şiddetlendiriciler için kullanılan kompozit yüksek patlayıcıdır. En yaygın askeri pentolit çeşidi ("Pentolite 50/50" olarak adlandırılmıştır), % 50 pentaeritritol tetranitrat (PETN) ve % 50 trinitrotoluen (TNT) karışımıdır. Beyaz, sarı ve gri renklerde bulunur. Patlama hızı 7450 m/s'dir.

2.3.3.17 Pikrik Asit [(NO₂)₃C₆H₂OH]

2,4,6-trinitrofenol adı ile de bilinen pikrik asit, soluk sarı, kokusuz bir katıdır. Fenolün saflaştırılıp daha sonra nitrolanması ile elde edilir. Pikrik asit TNT ile benzer özelliktedir. Fransızlar tarafından 1886 yılında melinit adı altındaki mermiler için şiddetlendirici olarak kullanmaya başlanmıştır. Rus-Japon Savaşı döneminde, en çok kullanılan askeri patlayıcı pikrik asittir. Ancak, mermi gövdelerinin üzerinde son derece aşındırıcı etkisi bir dezavantaj olmuştur.

2.4 Patlama Kuramı

2.4.1 Patlamanın (Detonasyon) tanımı

Detonasyon tanımı ilk olarak Berthelot ile Vieille (1881,1882) ve Mallard ile Le Chatelier (1881) nin alev yayılmasına yönelik çalışmalarında tanımlanmıştır. (Fickett and Davis, 1979).

Patlama; büyük miktardaki enerjinin ve büyük hacimli gazın oldukça kısa sürede serbest kalmasıdır. Bu tanımdan yola çıkılarak;

- ❖ Patlayıcı moleküllerinde büyük miktardaki potansiyel enerji serbest kalmalıdır.
- ❖ Enerji çok hızlı serbest kalmalıdır.
- ❖ Bu enerji ile gazların sıcaklık ve basınçlarının aşırı artması sağlamalıdır.
- ❖ Oluşan aşırı sıcak ve basınçlı gazlar genişleyerek büyük bir mekanik kuvvet (blast) oluşturmalıdır.

2.4.2 Patlamanın oluşumu

Patlayıcı maddelerde patlama olabilmesi için dıştan bir etki ile aktivasyon enerjisinin sağlanması gereklidir. Bu etki sürtünme, darbe, kıvılcım, ısı, statik elektrik veya başka bir patlamanın blast etkisi (dalga etkisi) olabilir. Blast etkisi, bir patlama olayında meydana gelen hava dalgalarının, uzak yerlerde oluşturacağı şok etkisi ile patlayıcıları patlatmasıdır.

Kıvılcım ya da ısı, sıcaklığın meydana getirdiği kimyasal bir olaydır. Darbe, mekanik bir etkidir. Darbe anında kimyasal olayı başlatacak bir sıcaklık meydana gelir ve darbe patlamayı doğurur. Bu şekilde patlayan maddelere başlatıcı (initial) patlayıcılar denir (NSS-1740-12, 1993).

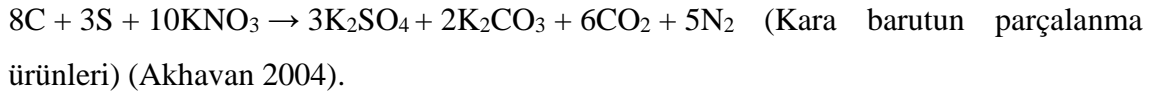
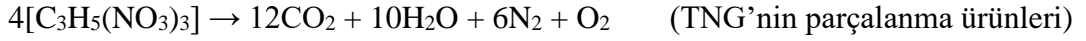
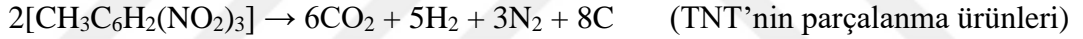
Yüksek güce sahip patlayıcı tetiklendiğinde ekzotermik tepkime meydana gelir ve bu tepkime sonucunda enerjik malzeme sıcak, yoğun ve yüksek basınçta bir gaza dönüşür. Bu işlemin gerçekleşmesi için gerekli olan oksijen, patlayıcı maddelerin bileşiminde bulunmaktadır (Smith ve Hetherington 1994).

2.5 Patlayıcı Maddelerin Termokimyası

Termokimya, enerjik malzemede meydana gelen enerji değişimleri, mekanizması ve kinetiği hakkında bilgi edinmemizi sağlar.

Patlama reaksiyonu başladığında, enerjik malzeme kendini oluşturan daha küçük atomlara ayrılır ve bu atomlar hızlıca küçük, kararlı moleküllere dönüşür. Bu moleküller genellikle; su (H₂O), karbon dioksit (CO₂), karbon monoksit (CO) ve azot (N₂)'dur. Ayrıca azot oksit (NO) ile birlikte moleküler hidrojen (H₂) ve moleküler oksijen (O₂) içerebilir. Bir patlama ayrıca oda sıcaklığında sabit olmayan türler de üretebilir, bunlar arasında hidroksil (OH), monatomik hidrojen (H), monatomik oksijen (O) ve monatomik azot (N) ile az miktarda iyonize edilmiş gaz ve ilgili elektronlar bulunur. Elektrik yüklü olan bu parçacıklar ilk yanma ürünleri karışımını elektriksiz olarak iletken yaparlar bu durum patlama reaksiyonlarının çalışılmasında kullanılan bir özelliktir (Kinney G. F. ve Graham K. J. 1985).

Aşağıda, bazı enerjik malzemelerin bozunma ürünleri gösterilmiştir:



2.5.1 Patlama mekanizması

Bir patlayıcının patlaması sonucu oluşacak ürünlerin bileşimi kuramsal olarak belirlenebilmektedir. Oksijen balansı, bir patlayıcının okside olabileceği dereceyi belirtmek için kullanılan bir ifadedir. Patlayıcı bir molekülün tüm karbonunu karbondioksite, hidrojenin suya ve metalinin metal okside fazlalığı olmayan bir metale dönüştürmek için yeterli oksijen içermesi durumunda molekülün sıfır oksijen dengesine sahiptir. Molekül, gerekenden daha fazla oksijen içeriyorsa pozitif bir oksijen dengesine ve gerekenden daha az oksijen içeriyorsa negatif bir oksijen dengesine sahiptir. Bir patlayıcının hassasiyeti ve kuvveti oksijen dengesine bağlıdır ve oksijen dengesi sıfıra yaklaştığında üst seviyelere çıkmaktadır. Ancak, bu kuralın birçok istisnası da vardır.

Oksijen dengesi (Ω), bir bileşiğin ampirik formülünden, karbonun karbondioksite, hidrojenin suya ve metalin metal oksite tamamen dönüşümü için gereken oksijen yüzdesinde hesaplanır. (Lothrop ve Handrick 1949, O'Keefe 1995, Pagoria vd. 2002).

$$\% \Omega = \frac{[x - (2y + z/2 + m)] \times 1600}{M}$$

Bu eşitlikte; **X** = oksijen atomu sayısı, **Y** = karbon atomu sayısı, **Z** = hidrojen atomu sayısı, ve **M** = metal atomu sayısı (metalik oksit üretilecektir), **M** patlayıcının mol kütleleridir.

Oksijen eksikliği % 40'tan daha az olan veya oksijen eksikliği bulunmayan CHON patlayıcıları için aşağıda tanımlanan **1. Kural**, oksijen eksikliği % 40'tan daha fazla olan CHON patlayıcıları için **2. Kural** uygulanır.

1. Kural: Önce bütün karbon atomları CO ürününe yükseltgenir, artan O atomları, hidrojen atomlarını H₂O ürününe dönüştürür, ilk iki aşamadan geriye kalan O atomları stokiyometrisine uygun miktarda CO ürününe CO₂'ye yükseltgemedeki kullanılır. N atomları her zaman N₂ gazına dönüşür.

2. Kural: Önce moleküldeki bütün H atomları H₂O ürününe yükseltgenir, birinci aşamadan artan O atomları, stokiyometrisine uygun miktarda C atomunu CO ürününe yükseltgenir. N atomları her zaman N₂ gazına dönüşür.

2.6 Termal Analiz Yöntemleri Hakkında Kuramsal Bilgiler

Termal analiz, bir maddenin, bir karışımın ve / veya bir reaktifin fiziksel veya kimyasal özelliklerinin (ağırlık, enerji, iletkenlik, manyetik özellikler vb.) sıcaklık kontrollü bir programa tabi tutulurken sıcaklık veya zamanın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir yöntem grubu olarak tanımlanmaktadır.

(http://hiq.linde-gas.com/en/analytical_methods/other_methods/thermal_methods.html, 2019).

Bu konuda kullanılabilen birçok yöntem içinden numune hakkında fiziksel bilgiden ziyade kimyasal bilgi veren iki yöntem üzerinde durulacaktır. Bu yöntemler;

- Termogravimetri (TG)
- Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

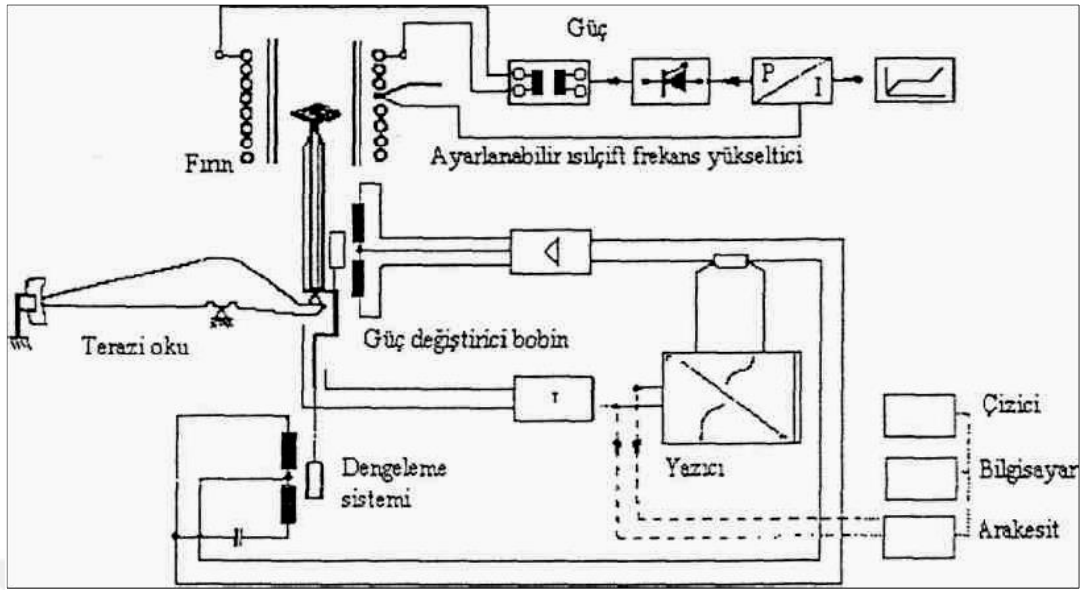
2.7 Termogravimetri (TG)

Kontrollü bir atmosferde (programlı olarak sıcaklığın artırıldığı bir ortamda) numune kütlesindeki değişikliğin, sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak incelendiği yöntemdir.

Termal Bozunma Eğrisi (Termogram): Değişen sıcaklığa veya zamana karşı, kütle veya kütle yüzdesinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen “termogram” veya “termal bozunma eğrisi” denir.

Bu yöntemde çalışılan maddenin mutlaka *ısı olarak kütle değişimine* uğraması gerekir. Bu değişiklik kütle kaybı (örneğin suyun uzaklaşması) olabileceği gibi kütle artışı da (örneğin metalden → metal oksit oluşumu, O₂'li ortam) olabilir. Yapılan ısı işlem sonucunda yapısında değişiklik olan her maddenin tayinini yapmak da ısı etkisi ile parçalanıyor ya da kütle değişimine neden olmayan faz değişimleri söz konusu ise mümkün olmamaktadır.

(<https://acikders.ankara.edu.tr/mod/resource/view.php?id=10738>, 2019).



Şekil 2.1 Termogravimetri; fonksiyonları ve bileşenleri

Termogravimetri aygıtı duyarlı bir terazi, fırın, kütle ve sıcaklık değişimini otomatik olarak kaydeden bir sistem, inert gazlı bir temizleyici ve analiz sırasında gaz kesebilen veya değiştirebilen parçalardan oluşmuştur. Örneğin konulduğu kab, ortamda oluşacak gazları adsorplamamalıdır ve hiçbir şekilde kataliz etkisi taşımamalıdır. Örnek kabı terazinin içerisine yerleştirilir ve terazinin örnek konulan kısmının dışındaki diğer bütün kısımlar, fırından izole edilmiştir. Fırın içinde oluşan parçalanma ürünlerinin fırında kalması, parçalanmanın daha yüksek sıcaklıklarda oluşmasına neden olacağı için sistemden inert gaz akışı sağlanarak bu ürünlerin uzaklaştırılması sağlanmalı ve fırının içi temizlenmelidir. (Kolan 2015).

TG yaygın olarak üç farklı şekilde uygulanmaktadır:

1. Numunenin kütlelerinin sabit sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedildiği izotermal termogravimetri,
2. Numunenin, artan bir seri sıcaklıktan her birinde kütleleri sabit kalıncaya kadar ısıtıldığı quasi-izotermal termogravimetri,
3. Numunenin, sıcaklığı önceden belirlenmiş bir şekilde (tercihen lineer hızla) değiştirilen bir ortamda ısıtıldığı dinamik termogravimetri.

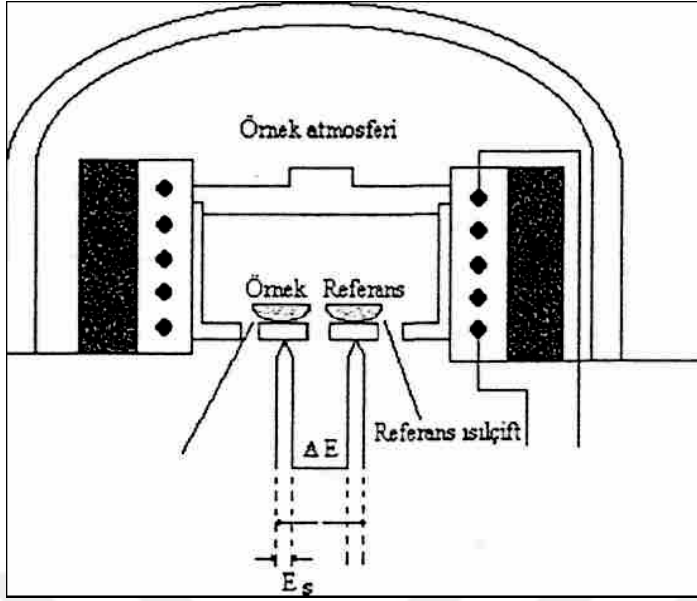
Dinamik termogravimetri genellikle TG olarak tanımlanmaktadır. Termogravimetrik analiz sonucunda oluşan sıcaklığa bağlı kütle değişim eğrisi; orijinal numunenin

kararlılığı ve bileşimi, oluşabilecek herhangi bir ara ürünün ısıl kararlılığı ile bileşimi ve eğer varsa artığın bileşimi konusunda bilgi verir. Bu teknikle yorumlanabilir bilgi edinebilmek için numunenin çeşitli fiziksel ve kimyasal prosesler sonucu oluşan uçucu bir ürün içermesi gerekmektedir. (Özdemir 2009)

2.7.1 Diferensiyel termal analiz (DTA)

Erime, kristallenme, faz değişimi gibi olaylarda kütle kaybı olmaz ancak ısı alışverişi olur, DTA ısı alışverişi olan her türlü olayı ölçme amacıyla geliştirilmiş bir sistemdir. Gerçekte ölçtüğü standart ve analitin bulunduğu kefelere sıcaklık farkıdır. Bu sıcaklık farkı olmadığında temel çizgi 0 düzeyinde seyrederek ancak analitin bulunduğu kefenin sıcaklığı bir termal olayla düşük kalırsa sistem bunu endotermik olarak veya sıcaklığı yüksek olursa ekzotermik sinyal olarak kaydeder.

DTA sistemlerinde hiçbir zaman ısı ölçülmez ancak standart bir metalin erime ya da faz değiştirme sinyalinin ısı değeri biliniyorsa pik alanlarının karşılaştırılmasından ısı miktarı yaklaşık tahmin edilebilir. Standartın ve analitin yerleştirildiği kefelere bir analitik terazinin kollarına bağlı ise ortaya çıkan sistem hem TG hem DTA'yı aynı anda ölçecektir. 1990 sonrası üretilen bu özellikteki cihazlara Simultane TG-DTA cihazları denmektedir (<https://acikders.ankara.edu.tr/course/view.php?id=4640>, 2019)



Şekil 2.2 Diferensiyel termal analiz aygıtı

2.7.2 İnfrared (IR) spektroskopisi

İnfrared (IR) spektroskopisinde, ışık ışınları ile analizlenen kimyasal molekül arasındaki etkileşimi esas alarak geliştirilmiş spektroskopik yöntemlerden birisidir. IR spektroskopisinde de elektromanyetik spektrumun belli bir bölgesindeki (belli frekansdaki) ışıınımdan yararlanılmaktadır.

IR analizleri için kullanılan alet tek ya da çift ışınılı olabilir. Bunlardan tek ışınılılar daha ziyade rutin analizlerde kullanılırlar. Modern aletler ise, çift ışınılı olup bunlardan bazıları gereğinde tek ışınılı alet olarak da kullanılabilir. Çift ışınılı modern bir alet radyasyon (ışık) kaynağı, fotometre, monokromatör, detektör sistemi ve kaydedici olmak üzere başlıca 5 kısımdan oluşmaktadır. (En son geliştirilen aletler ise, bilgisayar bağlantılı olup aletle iletişim, örneğin; teknik ayarların yapılması, spektrum tipinin belirlenmesi, spektrumun çizdirilmesi vb. işlemler, bilgisayar aracılığıyla gerçekleştirilmektedir).

Radyasyon (ışık) kaynağı: Elektrik akımı ile (1200-1800°C) ısıtıldığında, istenen şiddetteki radyasyonu devamlı şekilde yayan bir cisimdir. Bu amaçla en çok Nernst flamanı ve Globalar çubuklar kullanılır. Nernst flamanı zirkonyum oksid, toryum oksid ve trityum (ya da seryum) oksit karışımından oluşan küçük bir çubuktur. Bu çubuk 1800°C'a ısıtıldığında infrared için gerekli olan dalga boylarında radyasyon (ışık) yayar. Nernst flamanının kendisi soğukken iletken olmadığı için sekonder bir elektrikli ısıtıcıya

gereksinim duymaktadır. Global çubuk ise, silisyum karbürden ibaret küçük bir çubuk olup, 1200°C'a ısıtıldığında etkin bir infrared kaynağıdır.

Işık kaynağından çıkan radyasyon (ışın), aynalar vasıtasıyla iki eşit ışık demetine ayrılır. Bunlardan biri referans bölümünden, diğeri ise örnek bölümünden geçer.

Fotometre: Referans ve örnekten geçen ışınlar fotometre alanına gelir ve burada düzenleyici ayna aracılığı ile referans ve örneğin ışınları, tek bir ışın şekline dönüştürülür. Bu da giriş yarığından geçerek monokromatöre ulaşmaktadır.

Monokromatör: Fotometreden çıkan ışınlar, bunları paralel olarak yansıtan ayna yardımıyla bir difraksiyon (ayırıcı) düzeneği ya da aynı işlevi göreceğ prizma grubu üzerine gönderilir. Işın burada bir frekans alanı içinde dispers duruma (farklı enerji düzeyindeki ışınlara ayrılmış duruma) geçerken, küçük bir bölümü de yeniden ışığı paralel yayan aynaya yansıtılmaktadır.

Çok dar frekans alanlı bir radyasyon ise detektör bölümüne girmektedir. Eğer monokromatör bir prizma ile birleştirilmişse, çıkış yarığından geçen radyasyonun frekansı özel bir aynanın dönüşü ile değiştirilecektir. Bu amaçla kalsiyum florür, sezyum bromür ve sodyum klorür prizmaları kullanılmakta, fakat tümünde bazı frekans alanlarındaki rezolüsyon (ayırıştırma, çözümleme yetisi) istenenden daha düşük olduğundan, difraksiyon (bölümlerine, parçalarına ayırıcı) düzeneğinden yararlanılmaktadır. Hatta yüksek rezolüsyonlu IR spektrofotometrelerinde, prizmalar yerine iki ya da daha çok dispersiyon düzeneği kullanılmak suretiyle çok iyi rezolüsyonlar elde edilmektedir.

Detektör Sistemi ve Kaydedici: İnfrared radyasyon detektörleri foton ve termal detektör olmak üzere iki tiptir. Termal detektörler; termoçift, bolometre ve pnömatik (ya da Golay) detektörler olmak üzere birkaç çeşittir. Bunlardan;



- Termoçiftler, birbirinden farklı metallere yapılmış iki şeritten ibaret olup, bunlar uçlarından birleşmişlerdir. Bağlanma yerlerinden biri monokromatörden çıkan alternatif sinyalin ışık enerjisi aracılığıyla ısınır.
- Bolometreler, çok düşük sıcaklık derecesini ölçen detektörler olup, ayrıca duyarlılığı arttırmak için vakumda çalışırlar.

- Golay detektörleri, absorban olmayan bir gaz içerir. Bu gaz ışık enerjisi ile ısıtıldığında genişler ve eğilebilen bir aynayı hareket ettirir. Genişleme derecesi ve buna bağlı olarak aynanın hareketi, ısınma derecesi ile orantılı olur.

İncelenen örnek enerji absorbladığı zaman, örnek ve referans ışınlarının ışık enerjilerinde değişiklik olmaktadır. Bunun üzerine detektör sistemi bir sinyal oluşturur. Bu sinyal kuvvetlenir ve hafifletici tarağını hareket ettiren kısma gelir. Hafifletici tarak, mekanik olarak kaydedicinin kalemine bağlıdır ve bu şekilde analizlenen örneğin transmittansı (geçirgenliği), dalga boyunun bir fonksiyonu olarak kaydedilmek suretiyle IR spektrumu alınır.

Ödevli grup bölgesinde ($4000-1250\text{ cm}^{-1}$) yer alan absorpsiyon bandları, özel atom gruplarının (ödevli / fonksiyonel grupların) karakteristik bantları olup, molekülün diğer kısımlarının yapısından pek etkilenmezler. -OH, -NH ve C=O gibi önemli ödevli grupların karakteristik gerilme bandları spektrumun bu bölümünde çıkmaktadır (bunların bir kısmı doymamışlık bölgesine ait bantlar olup, örneğin $2500-2000\text{ cm}^{-1}$ arasında üçlü bağlar ve $2000 - 1540\text{ cm}^{-1}$ arasında da çift bağlara ait bantlar gözlenir).

Parmak izi bölgesindeki titreşim frekansları, molekülün yapısı ile çok ilgili olduğundan bu bölgedeki bandlar bir fonksiyonel gruptan çok, bir molekülün bütünü için karakteristiktir. Bu alana parmak izi bölgesi denmesinin nedeni, burada gözlenen bandların her madde için (aynen insanların parmak izinde olduğu gibi) ayrı oluşudur. Teşhis açısından bu bölge çok önemlidir. Birbirlerinin aynısı olduğu iddia edilen maddelerin bütün pikleri bu bölgede tamamen çakışmalıdır.

Ö D E V L İ G R U P B Ö L G E S İ					
H Bağı Bölgesi	DOYMAMIŞLIK	B Ö L G E S İ	Tekbağlar	Parmak izi Bölgesi	
O-H, N-H, C-H	Üçlü bağlar	Çift bağlar		İskelet Titreşimleri	
3750 cm ⁻¹	2500 cm ⁻¹	2000 cm ⁻¹	1540 cm ⁻¹	1250 cm ⁻¹	600 cm ⁻¹
3750-3300 cm ⁻¹	-O-H	R-OH			
		Ar-OH			
		-CO-OH → 2500-3300 cm ⁻¹ (moleküller arası H bağı)			
	-N-H	NH ₂ ye ait ise dublet			
3300-3000 cm ⁻¹	-C-H	-C≡C-H =C-H Ar-H		→ 3030 cm ⁻¹	
3000-2700 cm ⁻¹	-C-H	-CH ₃ -CH ₂ -CH -C-H → Fermi rezonans O 2900-2700 cm ⁻¹ arası			
2260-2150 cm ⁻¹	Üçlü Bağlar	-C≡C- -C≡N			
1900-1650 cm ⁻¹		R-CO-OH → 1650 cm ⁻¹ R-CO-NH ₂ → 1670 cm ⁻¹ R-CO-R → 1715 cm ⁻¹ R-CO-H → 1720 cm ⁻¹ R-CO-OR' → 1735 cm ⁻¹ R-CO-O-CO-R → 1750-1830 cm ⁻¹			
1675-1500 cm ⁻¹	Çift Bağlar	C=C C=N N=N		Aromatik ve Alifatik	
1310-1085 cm ⁻¹	C-O	R-O-R Ar-O-R Ar-O-Ar			
1250-600 cm ⁻¹		C-H / Parmak izi (iskelet titreşimleri) bölgesi			
Substitüe benzen		Mono substitüe benzen: 750-700 cm ⁻¹ Orto di substitüe benzen: 750 cm ⁻¹ Meta di substitüe benzen: 810-780 cm ⁻¹ Para di substitüe benzen: 850-800 cm ⁻¹			

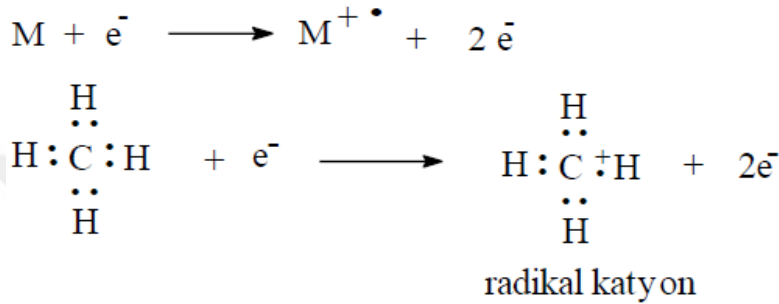
Şekil 2.3 IR spektrumunda belli bölgeler ve grupların yerleri

(https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/51386/mod_resource/content/0/IR%20spektroskopisi.pdf, 2019)

2.7.3 Kütle spektroskopisi

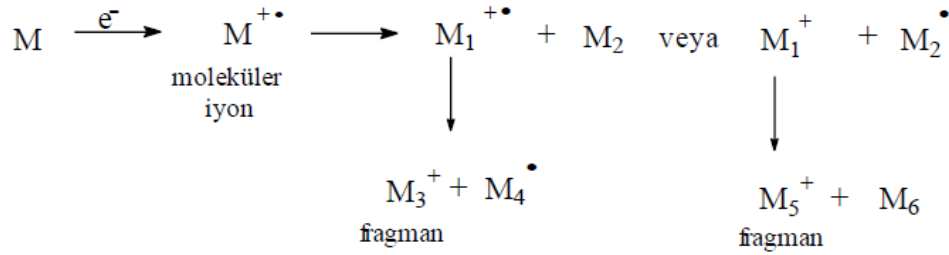
Kütle spektrometresi, analiz örneğinin buharlaştırılması, iyonlaştırılması ve oluşan iyonların kütle/yük (m/e veya m/z) değerlerine göre ayrılarak kaydedilmesi işlemleri için geliştirilmiş bir cihazdır.

Gaz haline dönüştürülmüş bir kimyasal madde, moleküller arasındaki çarpışmaların minimum olacağı bir basınçta, sıcak bir tungsten veya renyum flamandan yayılan elektron (e^-) demeti ile bombardıman edilir. Elektronların enerjisi bileşiğin iyonizasyon potansiyeline kadar yükseltirse, molekülden $1 e^-$ ayrılması sonucunda pozitif yüklü bir radikal katyon oluşur. Burada oluşan radikal katyona “moleküler iyon” denir ve ($M^{+\bullet}$) ile ifade edilir (Şekil 2.4). Molekülden ayrılan tek bir elektronun kütlesi hesaba katılmayacak kadar küçüktür ve oluşan moleküler iyon, molekülün gerçek kütlesine eşittir.



Şekil 2.4 Moleküler iyon (radikal katyon) oluşumunun şematik gösterimi

Madde moleküllerini bombardıman eden e^- ların enerjisi artırılırsa, moleküler iyonun daha ileri parçalanmalara (fragmantasyona) uğraması da söz konusudur ve oluşan küçük molekül ağırlıklı üniteler fragman olarak nitelenir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 Moleküler iyonun parçalanması ve fragmanların oluşumunun şematik gösterimi

İyonlaşma ve parçalanma sonucunda çeşitli radikal katyonlar, katyonlar, nötr veya radikal parçacıkların bir karışımı oluşur. Bir bileşiğin aynı şartlarda parçalanma şekli kendine özgüdür. Oluşan + yüklü iyonların (radikal katyon veya katyonun) yükü her zaman +1 olduğundan m/e değeri iyonun kütlesine eşittir. Kütle spektrometrisinde amaç; elektron bombardımanıyla oluşan + yüklü parçacıkların kütle/yük (m/e) değerinin bağlı bolluklarına göre grafiğe geçirilmesiyle kütle spektrumunu oluşturarak molekülün

yapısını tayin etmektir. Moleküler iyon piki (M^+), molekülün kütesini verirken, farklı fonksiyonel grupların kendilerine özgü parçalanma özellikleri dikkate alınarak, çeşitli parçalanmalar sonucu oluşması muhtemel olan + yüklü katyon ya da radikal katyonların m/e (m/z) değerleri hesaplanır ve kütle spektrumundaki piklerle uyumlu olup olmadıkları kontrol edilerek bileşiğin molekül yapısı kanıtlanmaya çalışılır.

(https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/51394/mod_resource/content/0/MASS%20spektroskopisi%20-%20Pratik.pdf, 2019)

2.8 Kaynak Araştırması

Gudrun Bunte, Horst H. Krause ve Thomas Hirth 1997 yılında yapmış oldukları çalışmada basınç hidrolizi ile hızlı kimyasal yıkımın kombinasyonu sonucunda biyolojik olarak parçalanabilir ürün karışımı elde etmişlerdir. Çalışmada farklı tip ve kombinasyonlarda propellantlar üzerine farklı konsantrasyonlarda sodyum hidroksit çözeltileri eklenerek otoklavda 150°C'a kadar ısıtılmış (basınç 30 bar'ın altında) ve 1 saat bu sıcaklıkta tutulmuştur. 1 saatlik reaksiyon periyodundan sonra reaksiyon karışımı 90°C'a soğutulmuş ve gaz fazı, sıvı ve katı kalıntılara ayrılmıştır. Sulu çözelti kompozisyonu için kromatografik ve spektroskopik analizler, gaz fazı için kromatografik analizler, katı atıklar için CHN analizleri gerçekleştirmişlerdir. Gerçekleştirilen analitik analizlerle basınçlı hidroliz sırasında propellantların ana bileşeni olan nitrogliserin ve nitroselülözün iyi bir şekilde parçalandığı belirlenmiştir. Sulu çözeltilerde ana ürünler nitrit ve nitrat yanı sıra küçük zincir organik asitlerdir (Malonik asit, süksinik asit, glutarik asit, formik asit ve asetik asit ve / veya propiyonik asit). Basınçlı hidroliz sonrası gaz halinde buldukları ürünler N_2 , N_2O , NO , CO ve CO_2 dir. Basınç hidrolizi koşullarında, propellant içerisinde bulunan katkı maddeleri santralit katı, metal oksitler vb. kalıntıda kaldığını, zenginleştirme işlemleri ile birbirlerinden ayrılarak ayrıca bertaraf edilebilir olduklarını tespit etmişlerdir. Sonuç olarak; Alkali basıncı koşulları altında propellantların hidrolizi ile sıvı fazda kolayca nitrat ve nitrite ve kısa zincirli karboksilik asitler haline dönüştürüldüğü, gaz fazında N_2 , N_2O ve NO_x oluştuğu, NO_x 'un alkaline içeriğine ve propellantın azot içeriğine bağlı olarak, miktarının değişkenlik gösterdiği, Tekli bazlı propellantların sonuçlarında DPA ve grafit katkılarının kalıntı olarak kaldığı belirlenmiştir.

Harro M. Heilmann, Udo Wiesmann ve Michaelk Stenstrom 1996 yılında gerçekleştirdikleri çalışmada; heksahidro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin (RDX) ve oktahidro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazosinin (HMX) 50 ila 80°C arasında değişen sıcaklıklarda ve 10-12 pH aralığında hidroliz kinetiğini araştırmışlardır. Hidroliz sonrası elektrokimyasal ve kromatografik analizlerle farklı sıcaklık ve pH larda gerçekleştirilen alkalın hidroliz reaksiyon ürünlerinin konsantrasyonlarını belirleyerek reaksiyon kinetiği üzerine yoğunlaşmışlardır. Sonuç olarak; RDX ve HMX'nin alkali hidrolizi, homojen koşullar altında hızlı gerçekleştiği yapılan kinetik çalışmalar belirlenmiştir, Ayrıca bertarafa yönelik olarak yöntemin uygulanabilir olması adına hem hidroliz için kullanılan sodyum hidroksitten hem de nötrleştirme için gerekli olan asitten kaynaklanan yüksek tuzluluk nedeniyle özel muamele ve şartlara ihtiyaç duyacağı belirtilmiştir.

Joel Z. Bandstra, Rosemarie Miehr, Richard L. Ohnson ve Paul G. Tratnyek 2005 yılında gerçekleştirdikleri çalışmada; granül metalik demir (Fe^0) ile 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) 'nin indirgenmesi için reaksiyon kinetiği ve ürün dağılımları, çeşitli başlangıç TNT ve Fe^0 konsantrasyonları altında kromatografik olarak incelenmişlerdir. TNT ve Fe^0 'in ilk konsantrasyonları ile beklenen nitro indirgeme ürününü 2,4,6-triaminotoluen (TAT) arasında karmaşık bir ilişki olduğunu ortaya koymuşlardır. TNT, yalnızca ilk TNT konsantrasyonu düşük ve / veya başlangıç Fe^0 konsantrasyonu yüksek olduğunda, TAT'a tamamen dönüştüğü gözlemlenmiştir. 24 saatlik reaksiyonlar akabinde gerçekleştirilen analizlerde TNT'nin ve tüm reaktif ara maddelerin tamamen tüketildiğini ve TAT'ın kararlı bir son ürün olduğunu göstermiştir. Bazı durumlarda nihai TAT konsantrasyonu, başlangıçtaki TNT konsantrasyonundan önemli ölçüde düşük olduğu tespit edilmiştir. Radyo-etiketli TNT ile yapılan deneylerde, kütle dengesizliğinin çözelti fazındaki ürünlerden kaynaklanmadığını, bu durumun nitro-aromatik bileşiklerin indirgenme ürünlerinin Fe^0 yüzeyine adsorbe olduğu bulgusu ile tutarlı olduğu gözlemlenmiştir (Devlin vd. 1998).

Max Lauwiner, Ronny Roth, Paul Rys 1998 yılında yapmış oldukları çalışmada H-transfer katalizörü olarak demir oksit/hidroksit modifikasyonu uygulamaları ile aromatik azo bileşiklerinde nitro gruplarını indirgenmeyi başarmışlardır. Bir dizi monosüstitüe edilmiş 3- ve 4-nitrofenilazobenzenler, demir oksit/hidroksit katalizörü varlığında hidrazin hidrat ile seçici olarak indirgenmiştir. Süstitüe 4-nitrofenilazobenzenlerin

indirgenmesindeki ilerleme, 350 nm'nin üzerindeki UV-Vis spektroskopisi ile, 3-nitrofenilazobenzen oluşan ara ürünler gaz kromatografi ile gözlemlenmiştir. Reaksiyon sürelerinin, 3-nitrofenilazobenzen için 4 ila 12 saat arasında ve 4-izomeri için ise iki katı kadar olduğu belirlenmiştir. 3-fenilazoanilinlerin verimlerinin, çoğu durumda, karşılık gelen 4-fenilazoanilinlerinkilerden yaklaşık %10 ila 20 daha düşük olduğunu gözlemlenmiştir. Dolayısıyla, süstitüe edilmiş nitrofenilazobenzenlerdeki nitro grup indirgemesi için seçiciliğin, nitro grubundaki bileşiklerin azo köprüsüne para pozisyonunda olan bileşikler için karşılık gelen meta eşdeğerlerinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Thomas B. Hofstetter, Cornelis G. Heijman, Stefan B. Haderlein, Christof Holliger ve Renea P. Schwarzenbach 1999 yılında toprak ve akiferlerin (poli) nitroaromatik bileşiklerle ((P) NAC'ler) kirlenmesi sorunu üzerine yapmış oldukları çalışmada; patlayıcı 2,4,6-trinitrotolüen (TNT) gibi (P) NAC'lerin Fe (III) (hidr) oksitlerin yüzeyinde bulunan Fe (II) ile veya, daha az verimli olarak H₂S varlığında (doğal) organik maddenin hidrokinon kısımları ile aromatik poliaminlere steril batch sistemlerinde ve FeOOH kaplı kum içeren kolonlarda ve akifer tortullarında demir indirgeyici bakteri *Geobacter metallireducens* veya ferrojenez konsorsiyumun saf kültürünü içeren ortamlarda tamamen indirgenebileceğini gerçekleştirdikleri çalışma şartlarında kromatografik analizlerle göstermişlerdir.

Rajenahally V. vd. 2011 yılında aromatik aminler için katalitik hidrojenlemelerin yanı sıra, Rh, Pd ve Ru'ya dayalı metal katalizörlerin varlığında indirgeme reaksiyonlarına alternatif yüksek kimyasal seçiciliğe sahip karbon destekli demir katalizör sistemlerinin sentezlenmesi ve uygulanması üzerine çalışmışlardır. Pirolize edilmiş karbon destekli demir-fenantrol kompleksinin nitrobenzenin hidrojenlenmesi için, bir indirgeyici madde olarak hidrazin hidrat varlığında oldukça iyi aktivite gösterdiğini belirlemişlerdir. Pirolize katalizör sisteminin oldukça kararlı ve tekrar kullanılabilir olduğu Fe-fenantrolin/C varlığında optimize edilmiş koşullar altında çeşitli nitro bileşikleri seçici biçimde indirgeme reaksiyonlarında kullanılabilir olduğunu ve katalitik aktivite kaybı olmadan başarılı bir şekilde geri dönüştürüldüğü ve 6 kez tekrar kullanılabilir olduğunu belirlemişlerdir.

Hundal L. S. vd. 1997 yılında aktif veya terk edilmiş mühimmat tesislerinde kirlenmiş su ve toprağın insan sağlığı için risk oluşturması ve su ve karasal yaşam için toksik olması sorunu üzerinden TNT ve RDX ile kirlenmiş suyun ve toprağın Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansının iyileştirme hedeflerine (17,2 mg TNT ve 5,8 mg RDX kg⁻¹) indirilmesine yönelik sıfır değerlikli demirin (Fe⁰) kullanımı üzerine yapmış oldukları çalışmada; TNT ile kontamine olmuş bir çözeltinin (70 mg TNT litre⁻¹ 14-C TNT ile) %5 Fe⁰ (w/v), RDX çözeltisinin (32 mg RDX litre⁻¹ 14-C RDX ile) % 1 Fe⁰ (w / v) ile muamele edilmesi ardından 0 (eş zamanlı), 1 ve 4 saat sonra H₂O₂ (%1 v/v) muamele ederek parçalanma ürünlerini sıvı kromatografisi ve sıvı sentilasyon (ışıldama) sayımı teknikleri ile analiz etmişlerdir. TNT ile kirlenmiş çözeltinin %94 ünü parçaladı ve %48'i 8 saat içinde 14-CO₂ olarak ortamdaki uzaklaştığı, RDX ile kirlenmiş çözeltide de benzer sonuçlar ortaya çıktığı ancak reaksiyon süresinin 96 saat'e uzadığı gözlemlenmiştir. Bu durumun; Fe⁰ ile muamele edilmiş RDX ürünlerinin suda çözünür olduğunu ve demir yüzeyine TNT transformasyon ürünlerinden daha az afiniteye sahip olduğunu göstermiştir. Toprak bulamaçlarında, TNT ve RDX 45°C'da 25°C'a olduğundan daha hızlı bir şekilde parçalanmıştır. Bunun nedeni olarak TNT ve RDX'in yüksek sıcaklıkta daha yüksek çözünürlüğünün ve difüzyonun yüksek sıcaklıkta artması ve reaksiyon kinetiğini hızlandırması olarak değerlendirmişlerdir.

Gowda S. ve Gowda D. C. 2003 yılında alifatik ve aromatik nitro bileşiklerdeki nitro gruplarının paladyum, platin, rutenyum vb. pahalı katalizörler kullanan mevcut yöntemlere alternatif iyi bir verim ile oda sıcaklığında seçici ve hızlı bir şekilde indirgenmek amacıyla çinko tozu ve hidrazin kullanımına yönelik araştırmalar gerçekleştirmişlerdir. Bu bağlamda, düşük maliyetli ticari çinko tozu ve oda sıcaklığında metanol ortamında %99-100 hidrazin hidrat kullanarak süstitüe edilmiş nitro bileşiklerinin indirgeme reaksiyonlarını çalışmışlardır. Gerçekleştirdikleri çalışmada aromatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi için; aromatik nitro bileşiğinin (5 mmol) ve metanol (5 mL) içindeki çinko tozunun (10 mmol) bir süspansiyonu azot atmosferi altında oda sıcaklığında %99-100 hidrazin hidrat (3 mL) ile karıştırıldı. Gerçekleşen egzotermik reaksiyon neticesinde; reaksiyon karışımı süzölmüş, organik tabaka buharlaştırılmış ve tortu, kloroform içerisinde çözülmüştür. Fazla hidrazin hidratın uzaklaştırılması için doymuş sodyum klorit çözeltisi ile yıkanmıştır. Kurutulduktan ve buharlaştırıldıktan sonra organik tabaka istenen amino türevini vermiştir. İndirgenme reaksiyonunun, üç ila

on dakika içinde tamamlandığını belirlemişlerdir. Reaksiyonun seyri, ince tabaka kromatografisi ve IR spektrumu ile izlenmiştir, indirgenmiş bütün bileşikler iyi verimle (%90-95) elde edilmiştir. Tüm ürünler; TLC, IR spektrumları ve erime noktalarının orijinal örneklerle karşılaştırılmasıyla karakterize edilmiştir. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi için ise; indirgeme reaksiyonunun ekzotermik olmasından dolayı uygulanan yöntem bir parça değiştirilmiştir. İndirgeme, hidrazin hidrat ilavesi, buzlu su sirkülasyonlu kondansatörün üstünden ve reaksiyon kabının soğuk su banyosunda kontrollü olarak gerçekleştirilmiştir. Metanolde (5 mL) bir alifatik nitro bileşiği (5 mmol) ve çinko tozu (10 mmol) süspansiyonu azot atmosferi altında oda sıcaklığında %99-100 hidrazin hidrat (3 mL) ile karıştırılmıştır. Süzildükten sonra, bütün reaksiyon karışımı HCl ile nötrleştirilmiştir. Çözücü düşük basınç altında buharlaştırılmıştır. Alifatik aminlerin, %80 verime kadar hidroklorür tuzları olarak elde edildiğini belirlemişlerdir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Patlayıcı (Enerjik Madde) Olarak Kullanılan Maddeler

3.1.1 Trinitrotoluen (TNT)'in sentezi

9,2 g Toluen, 100 mL %98'lik H₂SO₄ ve 50 mL %99,5'luk HNO₃ ten ilgili literatüre göre hazırlandı (Ledgard, 2007). 100 mL %98'lik H₂SO₄ iki ağızlı bir balonda bir elektrikli ısıtıcı üzerinde buz banyosu yardımıyla 0-5 °C sıcaklığa kadar soğutuldu ve üzerine 9,2 g Toluen yavaş yavaş karıştırılarak eklendi. Bu karışıma 50 ml % 99,5'luk HNO₃ yavaş yavaş eklendi ve sıcaklık yavaş yavaş 100°C 'a kadar yükseltildi, bu sıcaklıkta yaklaşık 2 saat karıştırıldıktan sonra sıcaklık 120°C'a çıkarıldı ve yarım saat bu sıcaklıkta karıştırıldı. Bu süre sonunda ısıtmaya son verildi ve karışım soğutuldu, sonra 500 mL buz-su karışımına döküldü ayrılan sarı çökelek süzülerek ayrıldı ve havada kurutuldu. EtOH:H₂O kullanılarak rekristalize edildi.

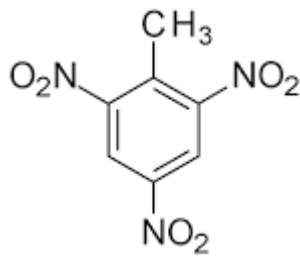
C₇H₅N₃O₆, Erime noktası: 81,4°C, Verim: % 75

Önemli IR dataları (cm⁻¹): νC-H(Ar): 3094-3047, νC=C(ring):1531, δCH₂:1458, δCH₃: 1404 , νN=O:1305, δC-H(Ar):715.

¹HNMR dataları, δ, d₆-DMSO içinde: 8,83, 2,62

¹³CNMR dataları, δ, d₆-DMSO içinde: 152,28, 146,71, 134,91, 122,16, 18,01

m/z: 210, 193, 180, 163, 120, 89, 77, 46, 30.



Şekil 3.1 TNT'nin açık yapısı

3.1.2 RDX (siklotrimetilen trinitramin) [C₃H₆N₆O₆] sentezi

110 mL %99,5'luk HNO₃ ve 10 g heksametilen tetramin kullanılarak ilgili literatüre göre hazırlandı (Bunte vd. 1997). İki ağızlı bir balon içerisinde 110 mL %99,5'luk HNO₃ yaklaşık 0°C sıcaklığa kadar soğutuldu ve balona 10 g heksametilen tetramin

yavaş yavaş eklendi, sıcaklığın 10°C’u geçmemesine dikkat edilerek yaklaşık 1 saat bu çözelti karıştırıldı. Bu sürenin sonunda çözelti yavaş yavaş 75°C sıcaklığa kadar ısıtıldı ve bu sıcaklıkta yaklaşık 10 mL %63 ‘lük HNO₃ ve 2 g NaNO₂ eklendi, bu sıcaklıkta 1 saat karıştırılan çözelti bu sürenin sonunda 500 mL buz-su karışımına döküldü ve çöken sarı-beyaz madde süzülerek ayrıldı etüvde 55°C sıcaklıkta kurutuldu.

C₃H₆N₆O₆, Erime noktası: 204°C

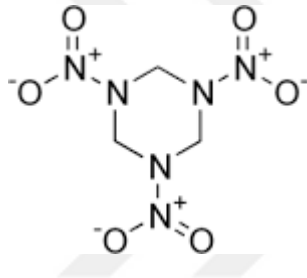
Önemli IR data (cm⁻¹): νC-H(Aliph):3052-3004, νN=N(rezonance): 1589-1570,

νC=C(ring):1531, δCH₂:1458, νN=O:1386-1309, δN-H: 1264-908.

¹HNMR dataları, δ, d₆-DMSO içinde: 6.03

¹³CNMR dataları, δ, d₆-DMSO içinde: 62

m/z: 147, 128, 120, 75, 55 (Temel pik), 46, 43, 30



Şekil 3.2 RDX’in açık yapısı

3.1.3 Pikrik asit [(NO₂)₃C₆H₂OH] sentezi

9.4 g Fenol ve 40 ml %63 ‘lük HNO₃ ‘ten ilgili literatüre göre hazırlandı (Furniss vd. 1989). 50 ml Derişik H₂SO₄ 500 mL’lik bir yuvarlak dipli balonda bir tuz-buz banyosunda yaklaşık sıcaklığı 0 °C olana kadar soğutuldu, üzerine 9,4 g fenol katı olarak eklendi ve bir magnetik karıştırıcıda karıştırılarak sıcaklık 25-30°C olana kadar ısıtıldı. Daha sonra bu karışıma 20 mL %63’lük HNO₃ yavaş yavaş eklendi ve sıcaklık 60°C olana kadar karıştırılarak ısıtıldı. Bu karışım yaklaşık 1 saat bu sıcaklıkta bekletildikten sonra sıcaklık 100°C’a kadar ısıtıldı ve bu esnada 20 mL %63’lük HNO₃ bir damlatma hunisi yardımıyla yavaş yavaş eklendi. Ulaşılan sıcaklıkta 1 saat bekletilen karışım 500 ml buz-su karışımına döküldü ve ayrılan katı madde Nutsche hunisi yardımıyla süzülerek ayrıldı, EtOH:H₂O (2:3,v/v) karışımında rekristalize edildi, süzüldü ve sıcaklığı 60 °C olan bir etüvde kurutuldu.

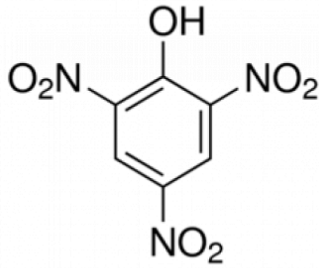
$C_6H_2(NO_2)_3OH$, Erime noktası: 121,8°C, verim: %78.

Önemli IR dataları (cm^{-1}): $\nu C-H(Ar)$:3091-3057, $\nu C-H(Aliph)$:2954-2887, $\nu C=N(rezonzans)$: 1604-1620, $\nu C=C(ring)$:1531, δCH_3 :1404, $\nu N=O$:1306, $\delta C-H(Ar)$:702.

1H NMR dataları, δ , d6-DMSO içinde: 9,04, 2,46

^{13}C NMR dataları, δ , d6-DMSO içinde: 154,55, 139,82, 135,23, 126,04,

m/z: 229 (moleküler pik ve temel pik), 199, 91, 69, 62, 30



Şekil 3.3 Pikrik asit'in açık yapısı

3.1.4 NaHg Amalgam sentezi

Sodyum amalgamı yaklaşık %2,5 – 3,0 olacak şekilde literatürde verildiği yöntemin modifiye haliyle hazırlandı (Furniss vd. 1989). Büyük bir havan içinde yaklaşık 300 g yeni temizlenmiş cıva konarak oda sıcaklığında bu cıva üzerine 0,5-1,0 g'lık küçük parçalar halinde yeni kesilmiş Na eklendi ve Na metalleri havan tokmağı ile bastırılarak Na'nın Hg içinde çözülmesi sağlandı. Yaklaşık 10 g Na metali çözüldükten sonra havan bir çeker ocak içinde kendi haline bırakıldı ve oda sıcaklığına kadar soğuması sağlandı. Havan ters döndürülerek bir kalıp halinde katı amalgam çıkarıldı yaklaşık 5-10 g lık parçalar halinde bir çekiç yardımıyla parçalandı ve kapalı bir şişe içinde desikatörde saklandı.

Na metalinin Hg içinde çözülmesi kuvvetli ekzotermik bir tepkime olduğundan ilk Na parçalarının eklenmesi esnasında havan içinden kıvılcım veya alev çıkabilir ve havan şiddetle ısınır, bu sebepten dolayı gerekli önlemin alınması, yanıcı çözücü ve maddelerin uzak tutulması ve ağız burun koruyucu maske ve koruma gözlüğü kullanılması zorunludur.

3.2 İndirgeme Ürünlerinin Hazırlanması

3.2.1 Metalik indirgenlerle yapılan indirgeme tepkime ürünlerinin hazırlanması

Yuvarlak dipli bir iki ağızlı balonda yaklaşık 1,0 g Pikrik asit, RDX veya TNT alınarak 50 ml MeOH:H₂O (3:1, v/v) karışımında hafifçe ısıtılarak çözüldü. Karıştırılan çözeltiye 1,0 g Fe veya Zn tozu katılmış, ardından 10 ml %30-33'lük 10 mL HCl damla damla eklenerek 4 saat boyunca sıcaklık yaklaşık 50 °C civarında tutularak karıştırıldı. Bu süre sonunda 3 kez 0,5 g Fe veya Zn tozu ve 4-5 mL %30-33'lük HCl eklemesi yapılarak 2 saat daha tepkime sürdürüldü. Bu süre sonunda karışım bir Nutsche hunisinden süzülür ve elde edilen bordo-kahverengi çözelti yavaş yavaş bir ısıtıcı üzerinde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. İşlem sonunda ele geçen madde beherden kazınarak alındı.

3.2.2 Na₂S₂O₄ ile yapılan indirgeme tepkimeleri

Yuvarlak dipli bir iki ağızlı balonda yaklaşık 1,0 g Pikrik asit, RDX veya TNT alınarak 50 ml MeOH:H₂O (3:1, v/v) karışımında hafifçe ısıtılarak çözüldü. Karıştırılan çözeltiye 2,0 g Na₂S₂O₄ katıldı, ardından 10 ml %30-33'lük HCl damla damla eklenerek 4 saat boyunca sıcaklık yaklaşık 70 °C civarında tutularak karıştırıldı. Bu süre sonunda 4 kez 0,75 g Na₂S₂O₄ ve 4-5 mL %30-33'lük HCl eklemesi yapılarak 2 saat daha tepkime sürdürüldü. Bu süre sonunda karışım bir Nutsche hunisinden süzölmüş ve elde edilen çözelti yavaş yavaş bir ısıtıcı üzerinde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. İşlem sonunda ele geçen madde beherden kazınarak alındı.

3.2.3 Na-Hg Amalgamı ile yapılan indirgeme tepkimeleri

Yuvarlak dipli bir iki ağızlı balonda yaklaşık 1,0 g Pikrik asit, RDX veya TNT alınarak 50 ml MeOH:H₂O (3:1, v/v) karışımında hafifçe ısıtılarak çözüldü. Karıştırılan çözeltiye 10,0 g Na-Hg (%2,5-3,0) katılarak çözelti bir mekanik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çözelti sürekli bazik hale geldiğinden 15-20 dakikalık zaman aralıklarıyla 2,0 mL %30-33'lük HCl damla damla eklenerek çözeltinin nötral kalması bir pH kağıdı ile kontrol edilerek sağlandı. 4 saat boyunca karıştırılan çözeltiye bu süre sonunda 3 kez 10,0 g Na-Hg amalgamı ve 2,0 mL %30-33 lük HCl eklemesi yapılarak 2 saat daha çözelti sürekli

karıştırıldı. Bu süre sonunda balonun dibinde biriken sıvı haldeki amalgam bir ayırma hunisi yardımıyla ayrıldı ve bolca HCl yardımıyla metalik Hg'ye dönüşmesi sağlandı. Ayrılan çözelti bir Nutsche hunisinden süzüldü ve elde edilen çözelti yavaş yavaş bir ısıtıcı üzerinde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. İşlem sonunda ele geçen madde beherden kazınarak alındı.

3.2.4 Aktif C/Pd–N₂H₄ ile yapılan indirgeme tepkimeleri

Yuvarlak dipli bir iki ağızlı balonda yaklaşık 1,0 g Pikrik asit, RDX veya TNT alınarak 50 ml MeOH:H₂O (3:1, v/v) karışımında ısıtılarak çözüldü. Kaynama sıcaklığına kadar ısıtılan çözelti üzerine 0,2 g civarında Pd aktif C ve 10 mL hidrazin damla damla ilave edildi. Karışıma 4 saat karıştırılarak kaynatıldı. Ardından 4'er saatlik üç tekrarla 5'er mL hidrazin ilavesi ile ısıtarak karıştırma işlemine devam edildi. Reaksiyon sonunda çözelti buchner hunisinden süzölmüş ve çözelti çeker ocakta buharlaştırılarak çökelek ürün alındı. Süzölen aktif C/Pd 3-4 kez EtOH ve H₂O ile yıkandıktan sonra yaklaşık 200°C sıcaklıktaki bir etöv içinde 3 saat bekletilerek tekrar aktive edilerek diğer analizlerde kullanıldı.

3.3 Kullanılan Aygıt ve Ekipmanlar

Bu tez çalışmasında, enerjik malzeme ve indirgeme ürünlerine ait analizler;

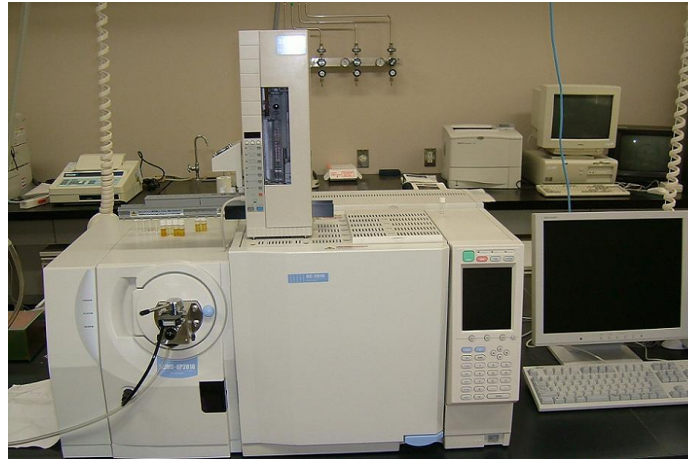
- Termal gravimetri deneyleri, Şekil 3.4'de gösterilen Shimadzu DTG-60H aygıtı ile yapılmıştır. Ayrıca tartımlar, AND GR-202 marka terazi ile alınmıştır. Tüm termogravimetrik analizler N₂ atmosferinde ve 100 ml/dk gaz akış hızında alüminyum pan kullanılarak, 20°C/dk ısıtma hızında yapılmıştır.
- Spektroskopik analizlerden IR analizleri Şekil 3.5'de gösterilen Shimadzu IR Affinity-1 ile Pike marka ATR kristali aracılığı ile yapılmıştır.
- MS analizleri ise Şekil 3.6'da gösterilen Shimadzu QP-2010 plus marka kütle spektrometresi kombine sistem GC-MS cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.4 Deneylerde kullanılan TG aygıtı



Şekil 3.5 Deneylerde kullanılan IR aygıtı



Şekil 3.6 Deneylerde kullanılan MS aygıtı

3.4 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu tez kapsamında, enerjik malzemelerin sentezi ve indirgenme ürünlerinin hazırlanması sırasında kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma ve saflık dereceleri **çizelge 3.1**'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma ve saflık dereceleri

Kullanılan Kimyasal Madde	Temin Edildiği Firma	Saflık Derecesi
CH ₃ OH (metanol)	Merck	%99,8
Metalik Fe	Sigma Aldrich	%99
Metalik Zn	Merck	%99
Metalik Na	Sigma Aldrich	%99
C ₆ H ₅ CH ₃ (tolüen)	Merck	%99
C ₆ H ₅ OH (fenol)	Sigma Aldrich	%99
Na ₂ S ₂ O ₄ (sodyum ditiyonit)	Merck	%99
NaNO ₂ (sodyum nitrit)	Sigma Aldrich	%100
C ₆ H ₁₂ N ₄ (hekzametilen tetramin)	Merck	%100
HNO ₃ (nitrik asit)	Merck	%100
HNO ₃ (nitrik asit)	Merck	%65
H ₂ SO ₄ (sülfürik asit)	Merck	%98
NaNO ₂ (sodyum nitrit)	Merck	%100
Pd Aktif C	Merck	%10 Pd
NH ₂ NH ₃ OH (hidrazinyumhidroksit)	Merck	%100

3.5 DeneYlerin Yapılışı

3.5.1 TG deneyleri

TG deneylerindeki amaç, çalışılan enerjik malzemelerin gerçekleştirilen indirgeme reaksiyonları neticesinde enerjik malzeme karakterlerinin ortadan kaldırılıp kaldırılmadığını görmektir. Bu amaç için yapılan çalışmalarda 1-8 mg arasında örnekler kullanılmış, alüminyum pando 20°C/dk ısıtma hızında, N₂ atmosferinde, 100 mL/dk gaz akış hızı ile oda sıcaklığından 450°C sıcaklığa çıkarak termogravimetrik analizleri yapılmıştır. Sonuçlar, kullanılan aygıtın yazılım programı TA-60WS ile değerlendirilmiştir.

3.5.2 IR deneyleri

IR analizlerindeki amaç, oluşan yapılardaki fonksiyonlu grupların teşhisini gerçekleştirmek ve indirgeme reaksiyonunun gerçekleşip gerçekleşmediğini belirlemektir. Hazırlanan enerjik maddeleri ve indirgeme ürünlerinin karakterizasyonlarında Shimadzu marka Infinity model, 3 yansımali ATR ekipmanı bulunan Fourier transform IR spektrometresinden yararlanıldı, cihazın dedektörü DLTGS (Dötörolanmıl lantan triglisinsülfat) tipi piroelektrik kristal dedektör olup ayırma gücü (rezolüsyon) 4 cm⁻¹ değerinde çalışıldı.

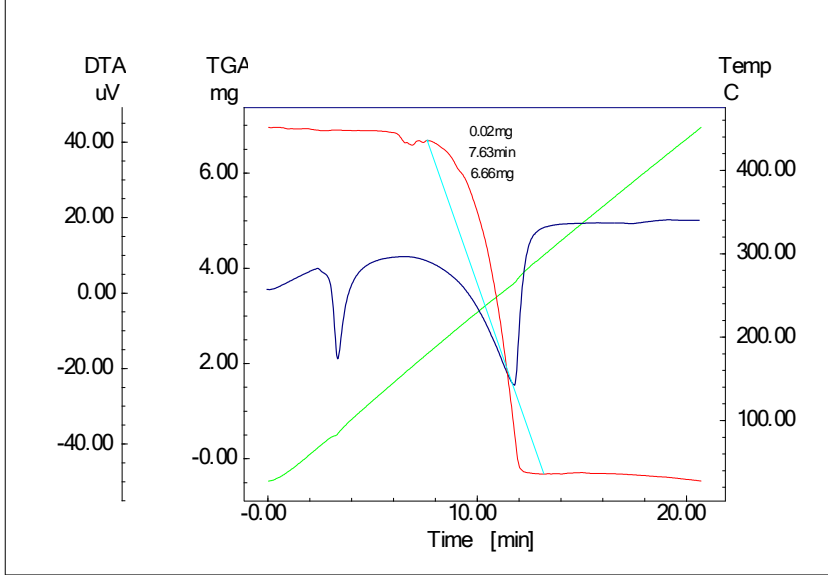
3.5.3 MS deneyleri

MS analizlerindeki amaç, oluşan yapılar hakkında fikir sahibi olarak enerjik malzemelerin indirgeme ürünlerini tanımlamaya çalışmaktır. Gerek enerjik maddelerin gerekse indirgenme ürünlerinin kütle spektrumları Shimadzu 2010 Plus GCMS cihazında kaydedildi. Ancak çalışılan maddeler GC kolonu içinden geçirilmeden direkt Inlet (DI) ekipmanı yardımıyla elektron iyonlaştırma 70 eV enerjili elektronlarla yöntemiyle iyonlaştırıldı ve m/z değerleri belirlendi.

4. SONUÇLAR VE HESAPLAMALAR

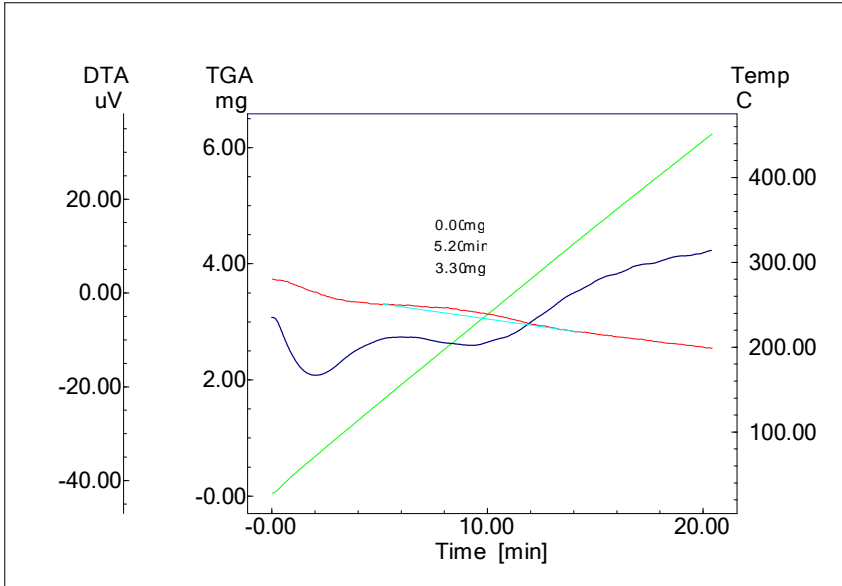
4.1 TG Sonuçları

4.1.1 TNT termogramı



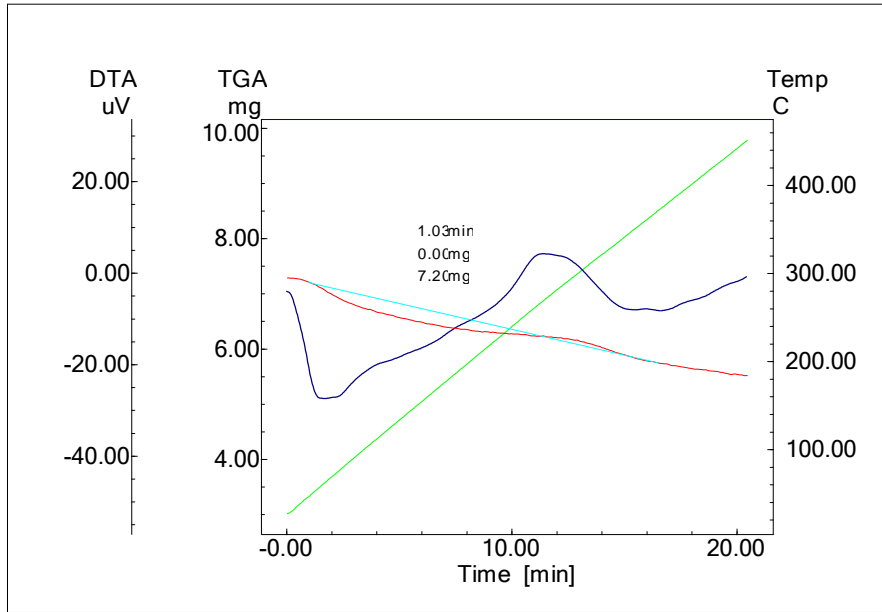
Şekil 4.1 TNT termogramı

4.1.2 Fe tozu ile indirgenmiş TNT termogramı



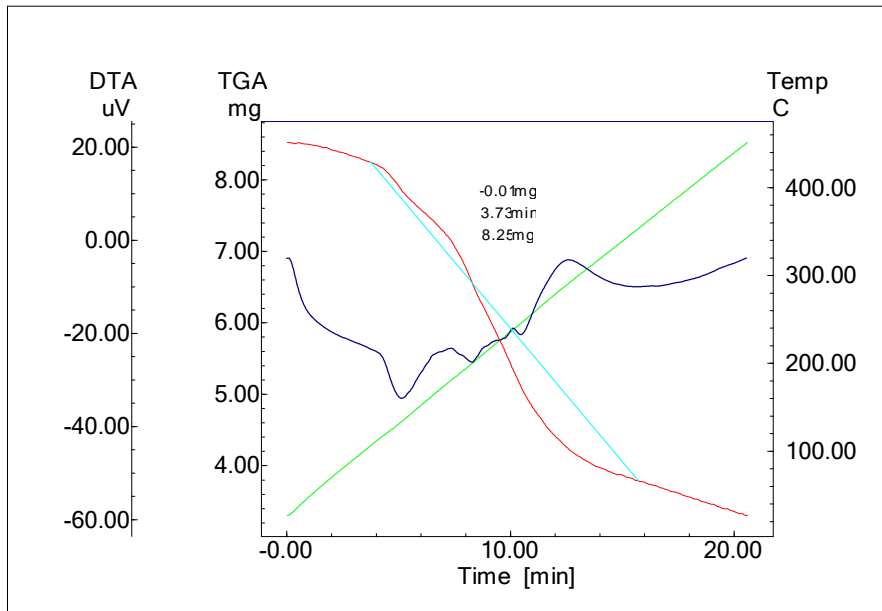
Şekil 4.2 TNT, Fe/HCl Termogramı

4.1.3 Na₂S₂O₄ ile indirgenmiş TNT termogramı



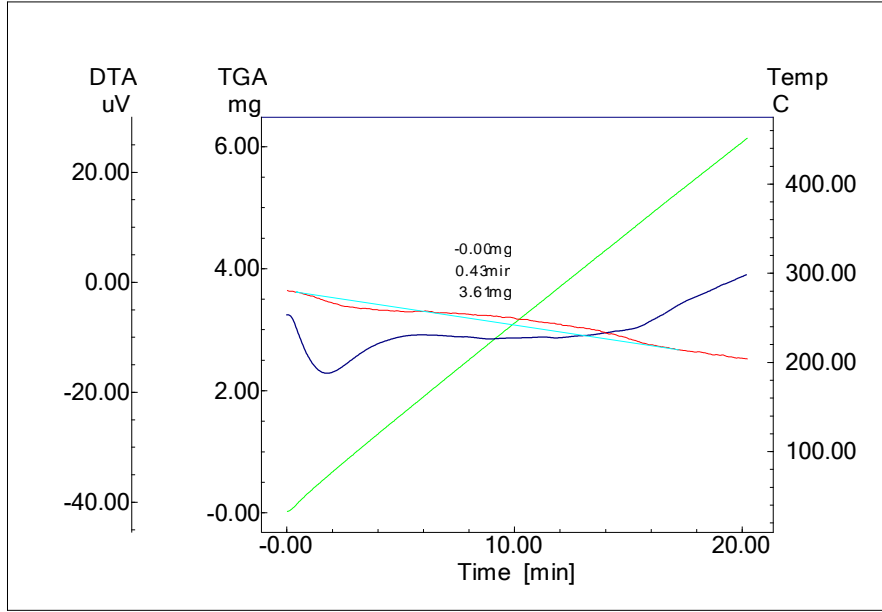
Şekil 4.3 TNT, Na₂S₂O₄ termogramı

4.1.4 Pd Aktif C katalizörlüğünde Hidrazin ile indirgenmiş TNT termogramı



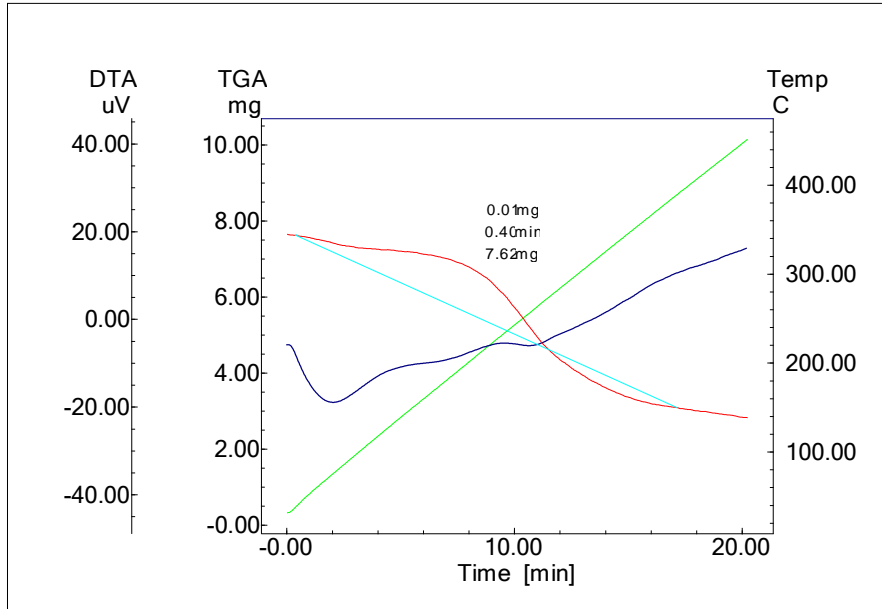
Şekil 4.4 TNT, Pd Aktif C katalizörlüğünde hidrazin termogramı

4.1.5 Zn tozu ile indirgenmiş TNT termogramı



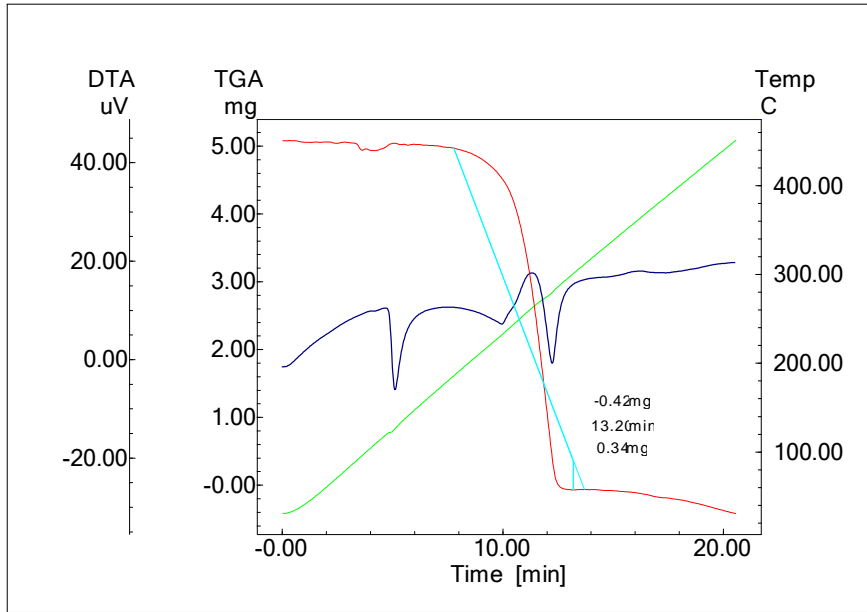
Şekil 4.5 TNT, Zn/HCl termogramı

4.1.6 NaHg Amalgam ile indirgenmiş TNT termogramı



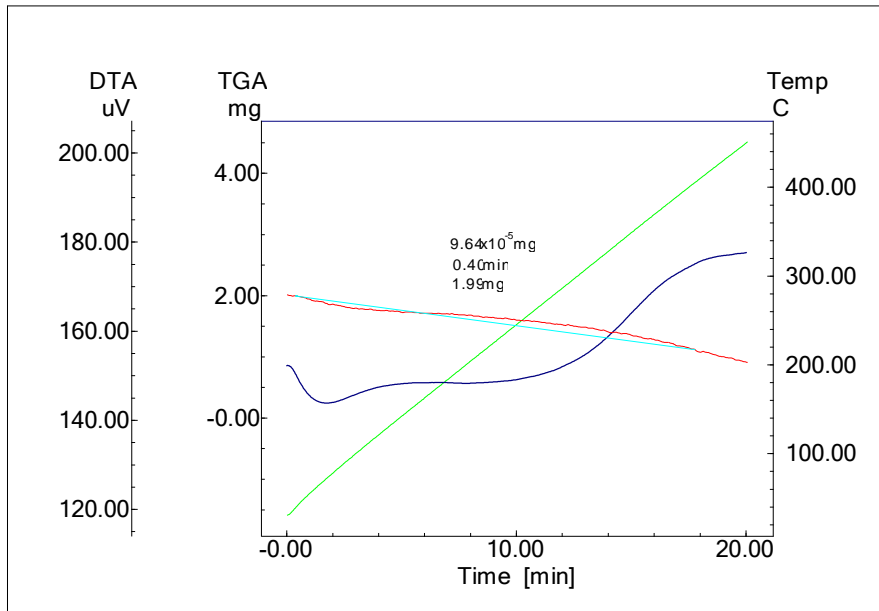
Şekil 4.6 TNT, NaHg Amalgam termogramı

4.1.7 Pikrik asit termogramı



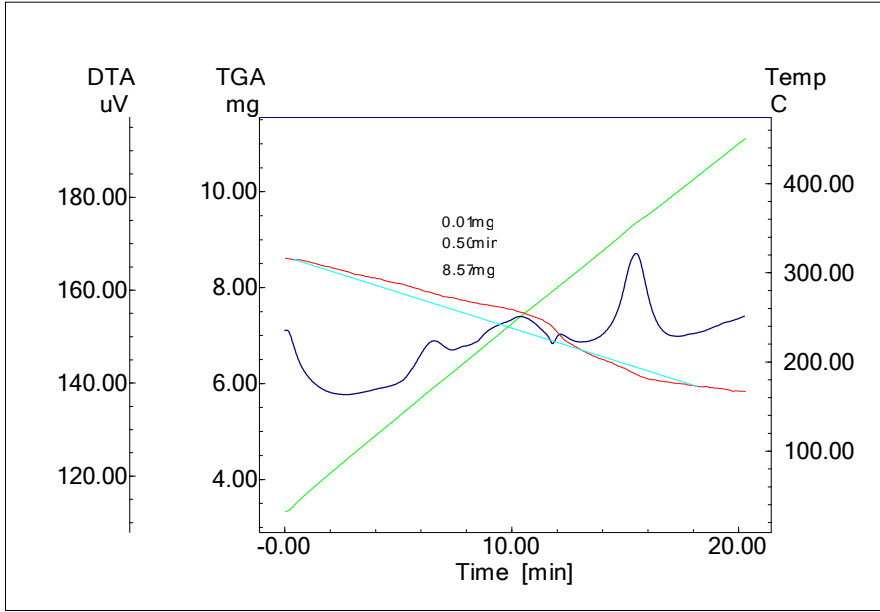
Şekil 4.7 Pikrik asit termogramı

4.1.8 Fe tozu ile indirgenmiş pikrik asit termogramı



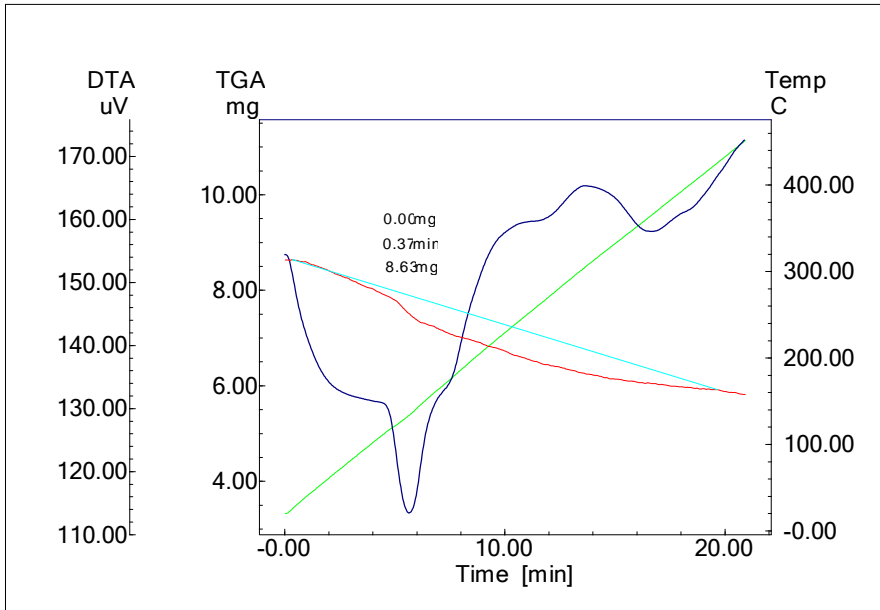
Şekil 4.8 Pikrik Asit, Fe/HCl termogramı

4.1.9 Na₂S₂O₄ ile indirgenmiş pikrik asit termogramı



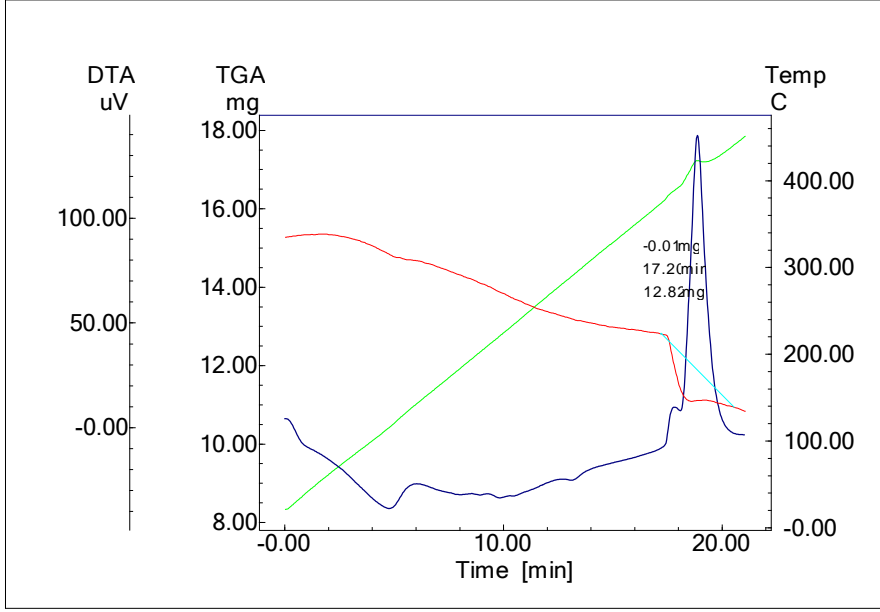
Şekil 4.9 Pikrik Asit, Na₂S₂O₄ termogramı

4.1.10 Pd Aktif C katalizörlüğünde hidrazin ile indirgenmiş pikrik asit termogramı



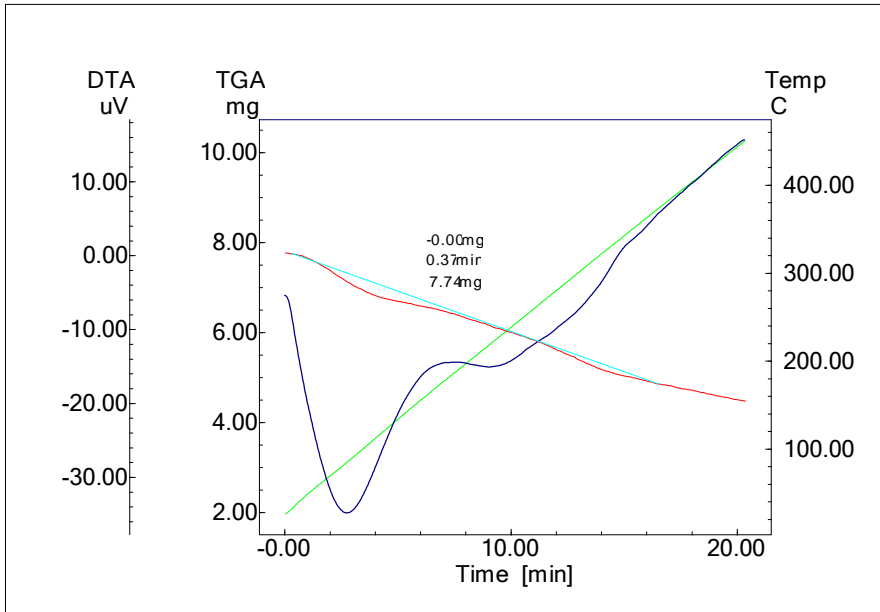
Şekil 4.10 Pikrik Asit, Pd Aktif C katalizörlüğünde hidrazin termogramı

4.1.11 Zn tozu ile indirgenmiş pikrik asit termogramı



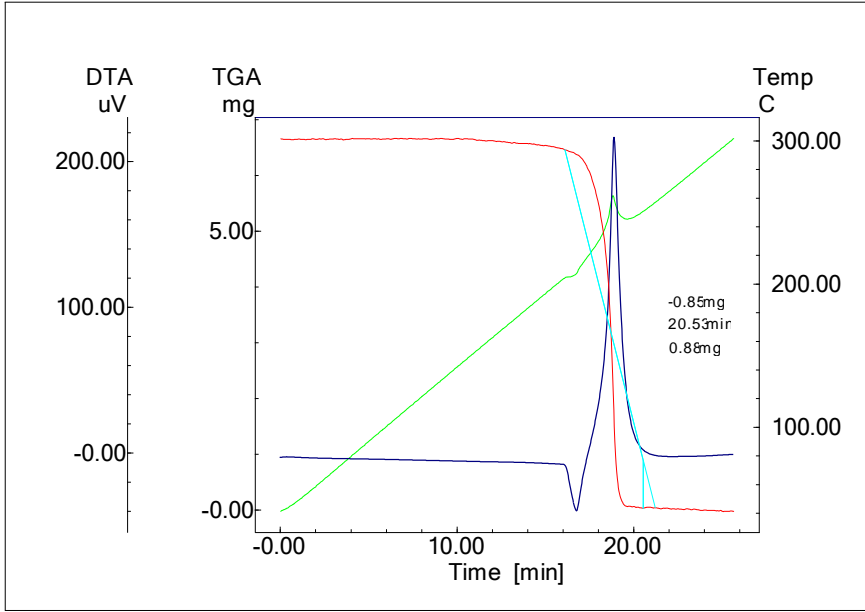
Şekil 4.11 Pikrik Asit, Zn/HCl termogramı

4.1.12 NaHg amalgam ile indirgenmiş pikrik asit termogramı



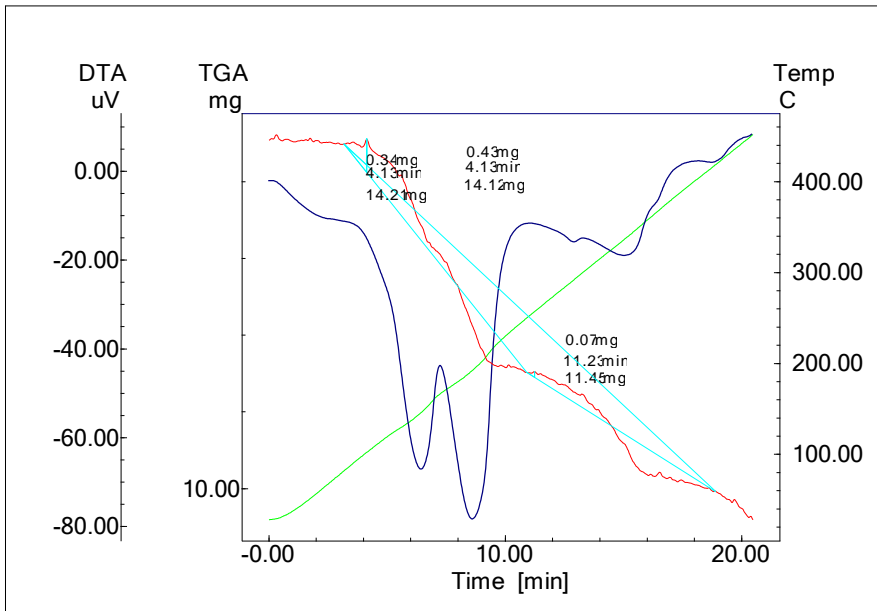
Şekil 4.12 Pikrik Asit, NaHg amalgam termogramı

4.1.13 RDX termogramı



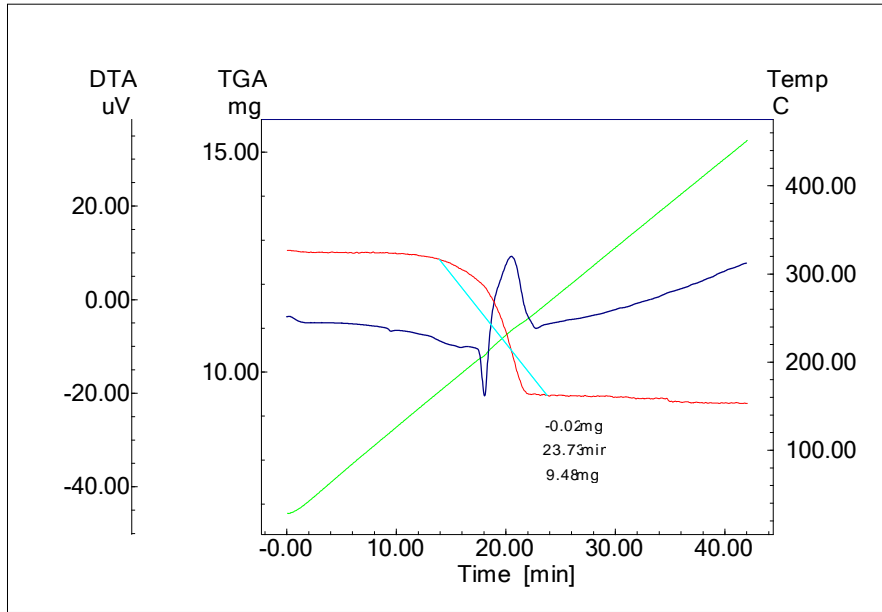
Şekil 4.13 RDX termogramı

4.1.14 Fe tozu ile indirgenmiş RDX termogramı



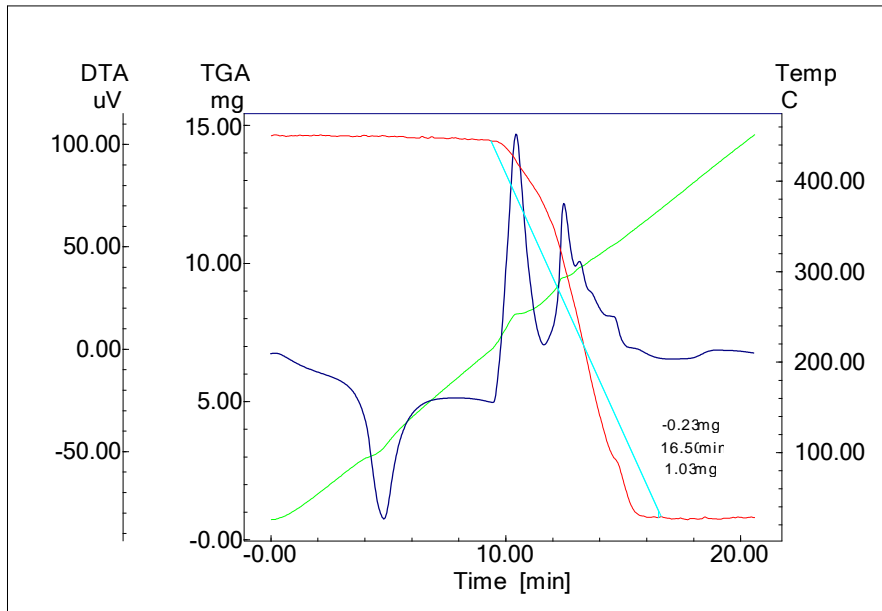
Şekil 4.14 RDX, Fe/HCl termogramı

4.1.15 Na₂S₂O₄ ile indirgenmiş RDX termogramı



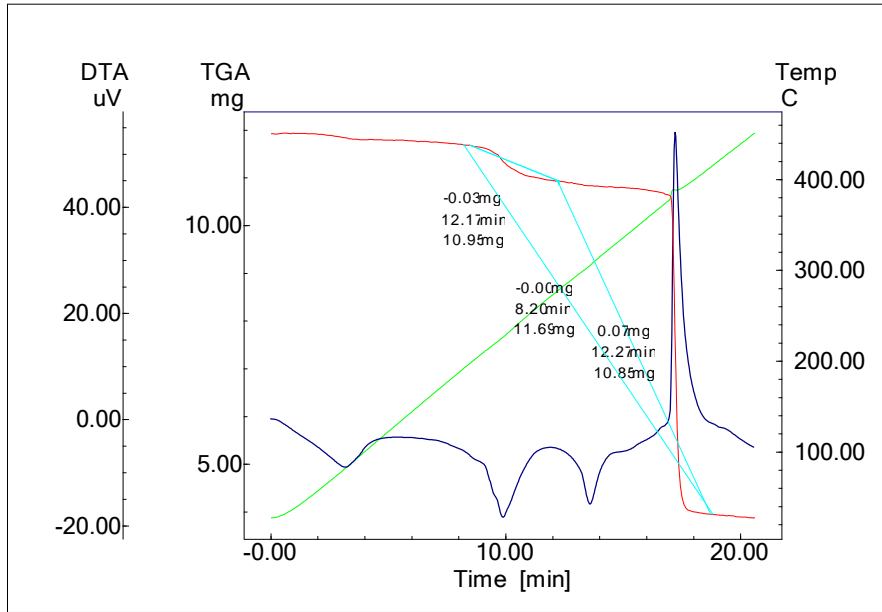
Şekil 4.15 RDX, Na₂S₂O₄ termogramı

4.1.16 Pd Aktif C katalizörlüğünde hidrazin ile indirgenmiş RDX termogramı



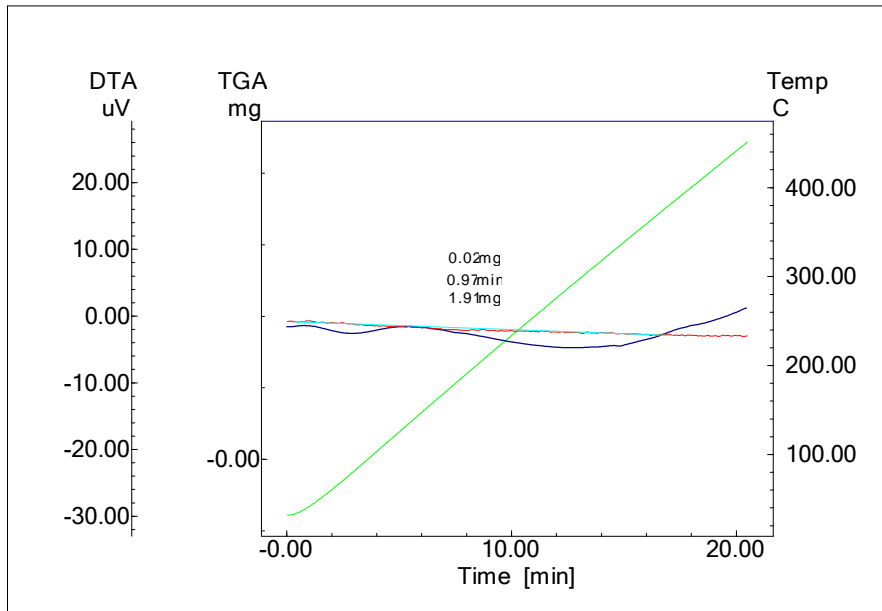
Şekil 4.16 RDX, Pd Aktif C katalizörlüğünde hidrazin termogramı

4.1.17 Zn tozu ile indirgenmiş RDX termogramı



Şekil 4.17 RDX, Zn/HCl termogramı

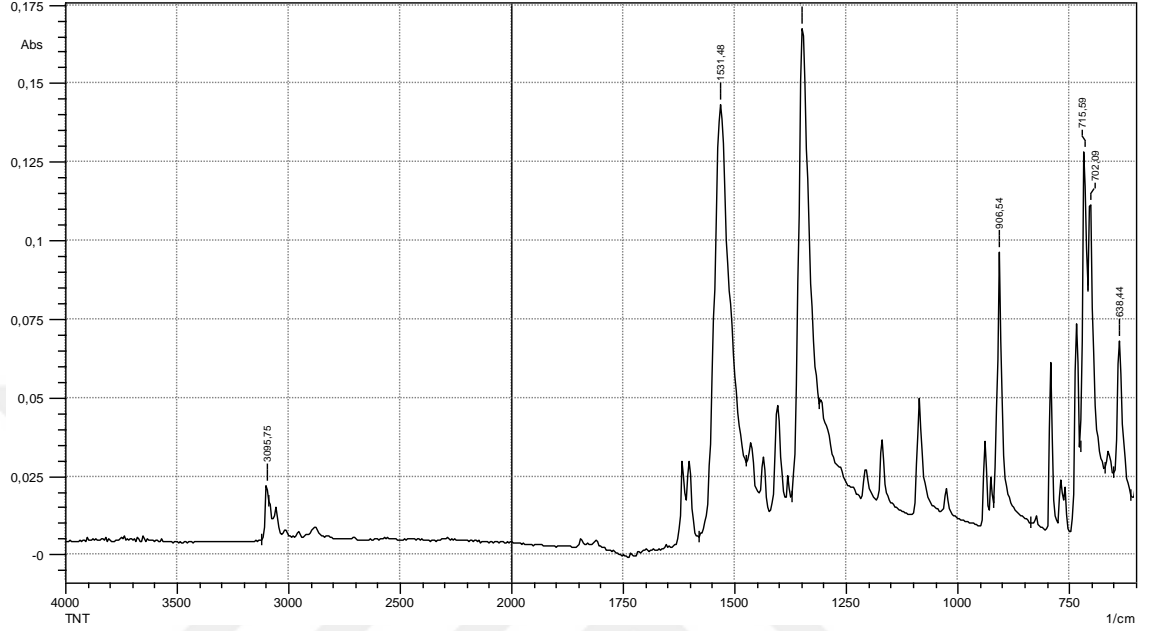
4.1.18 NaHg Amalgam ile indirgenmiş RDX termogramı



Şekil 4.18 RDX, NaHg termogramı

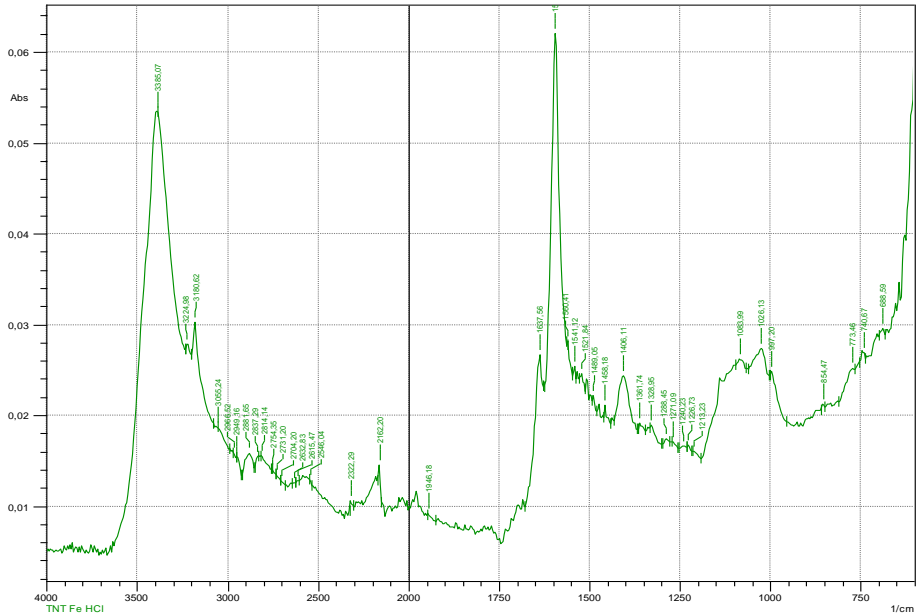
4.2 IR Sonuçları

4.2.1 TNT IR spektrumu



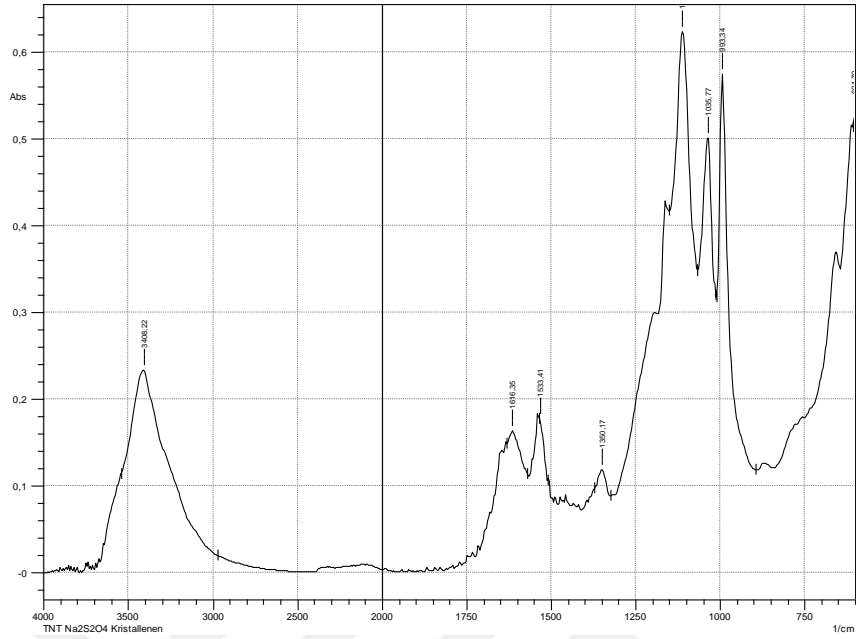
Şekil 4.19 TNT IR spektrumu

4.2.2 Fe tozu ile indirgenmiş TNT IR spektrumu



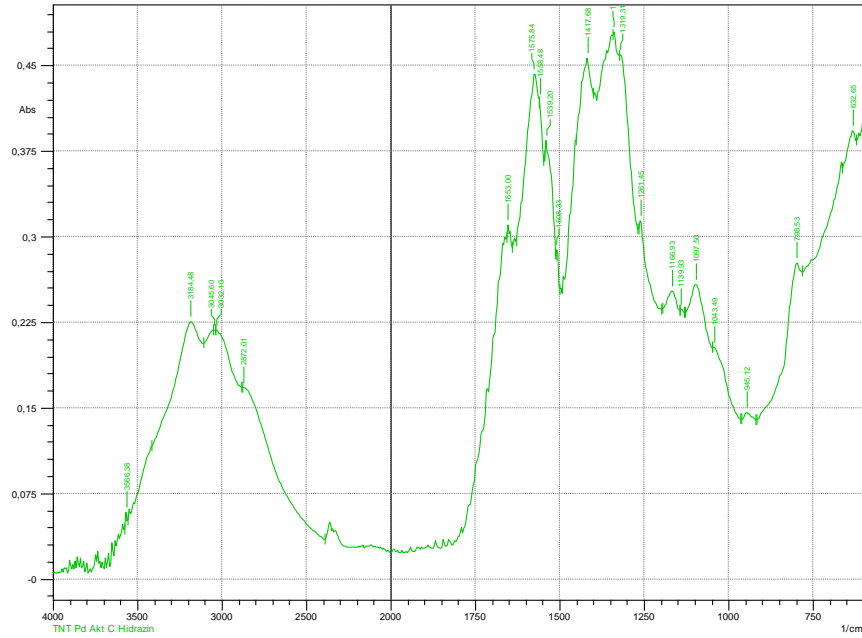
Şekil 4.20 TNT, Fe/HCl IR spektrumu

4.2.3 Na₂S₂O₄ ile indirgenmiş TNT IR spektrum



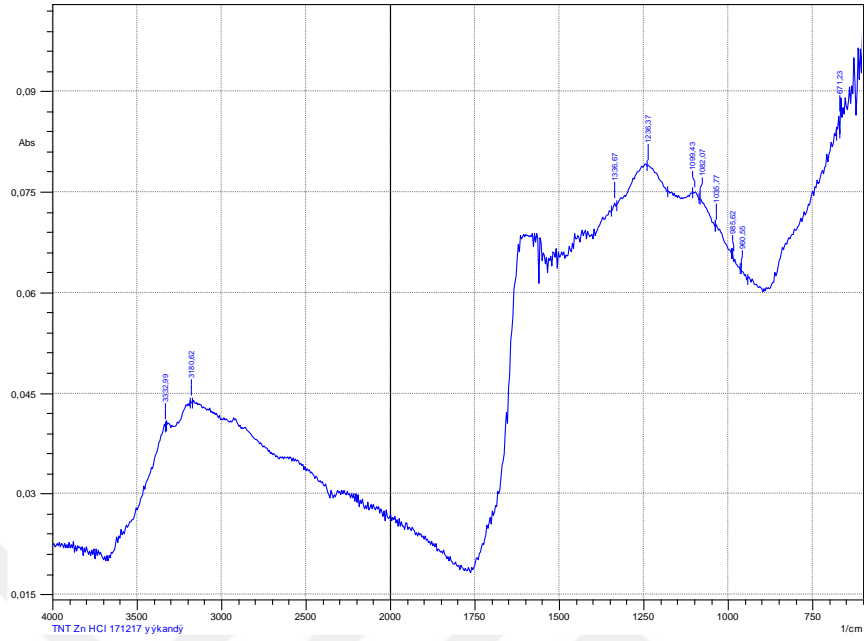
Şekil 4.21 TNT, Na₂S₂O₄ IR spektrumu

4.2.4 Pd Aktif C katalizörlüğünde hidrazin ile indirgenmiş TNT IR spektrumu



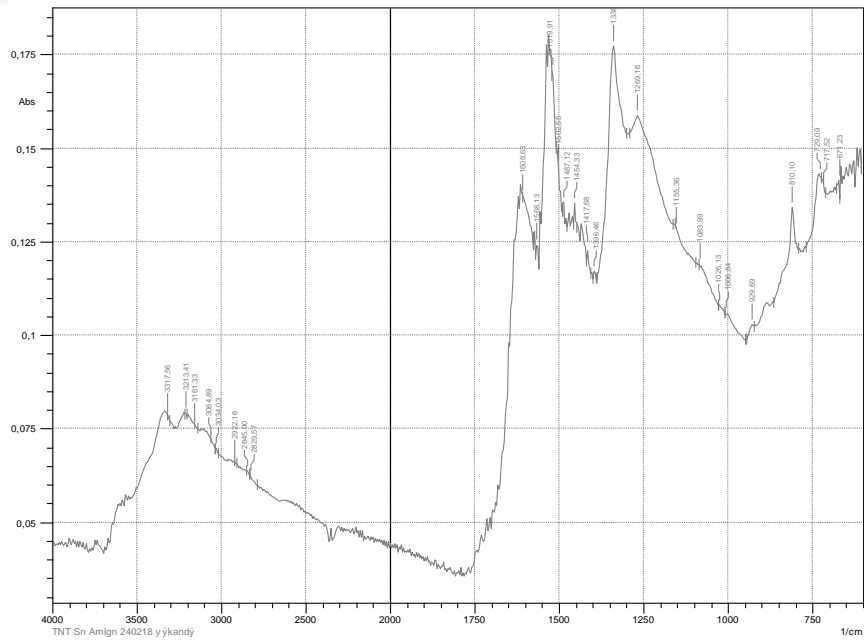
Şekil 4.22 TNT, Pd Aktif C katalizörlüğünde hidrazin IR spektrumu

4.2.5 Zn tozu ile indirgenmiş TNT IR spektrumu



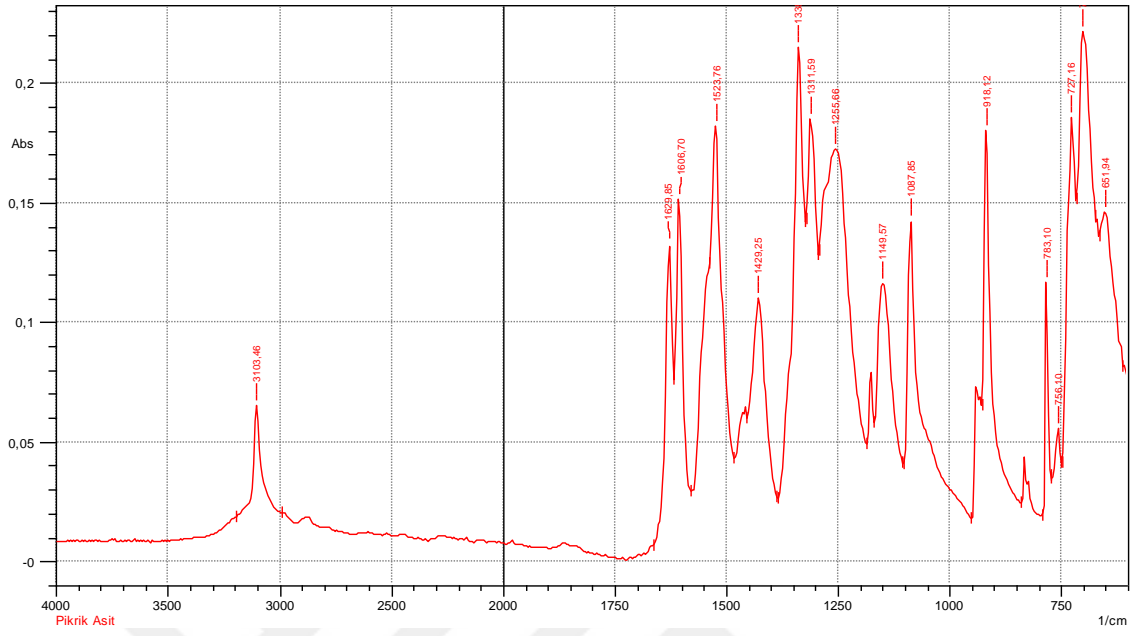
Şekil 4.23 TNT, Zn/HCl IR spektrumu

4.2.6 NaHg Amalgam ile indirgenmiş TNT IR spektrumu



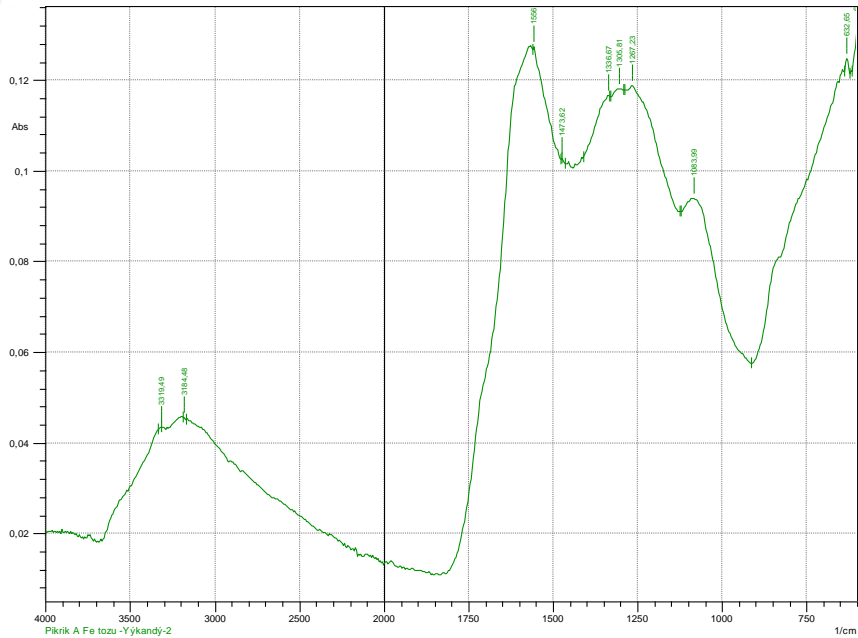
Şekil 4.24 TNT, NaHg amalgam IR spektrumu

4.2.7 Pikrik asit IR spektrumu



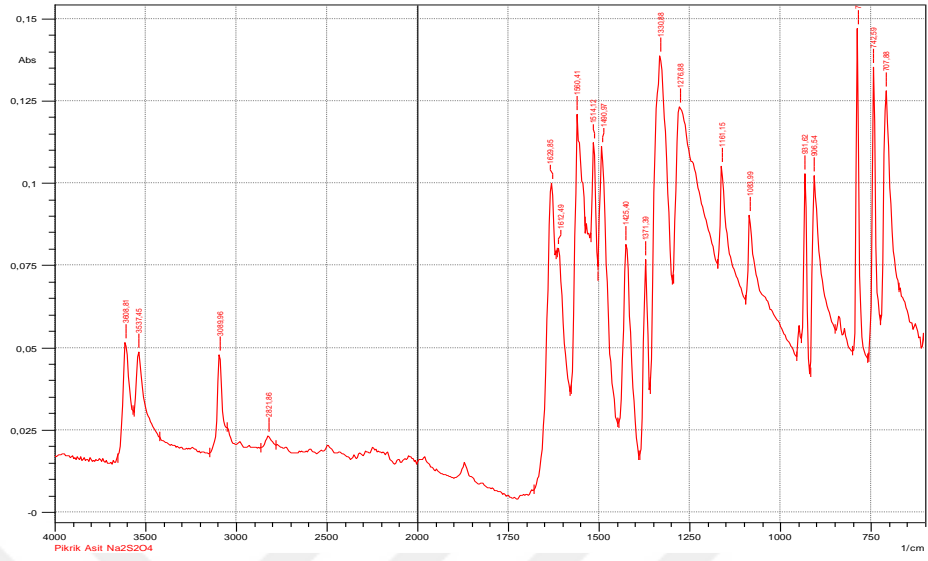
Şekil 4.25 Pikrik Asit IR spektrumu

4.2.8 Fe tozu ile indirgenmiş pikrik asit IR spektrumu



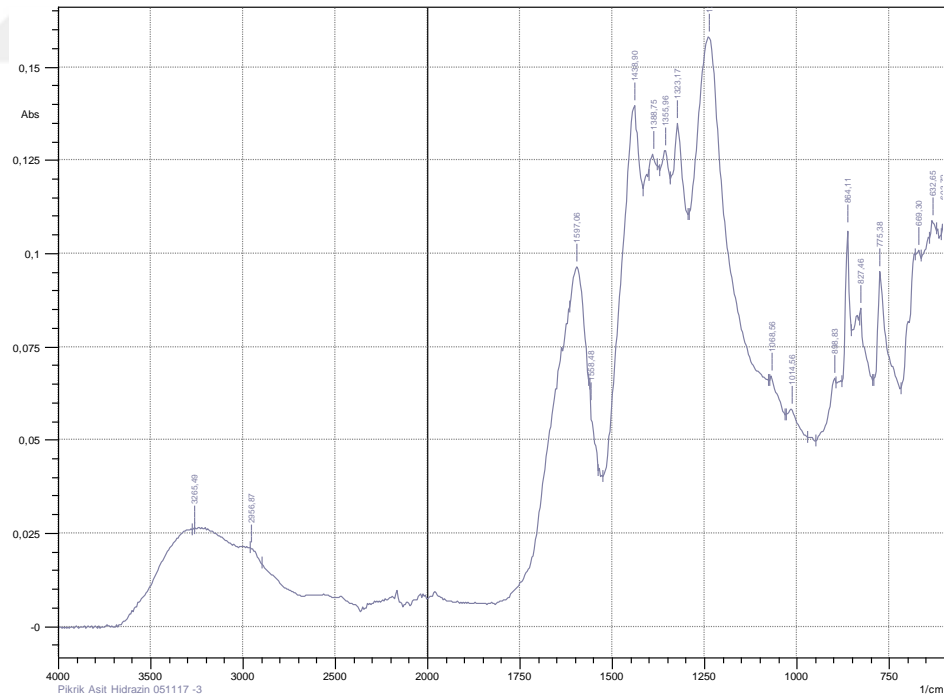
Şekil 4.26 Pikrik Asit, Fe/HCl IR spektrumu

4.2.9 Na₂S₂O₄ ile indirgenmiş pikrik asit IR spektrumu



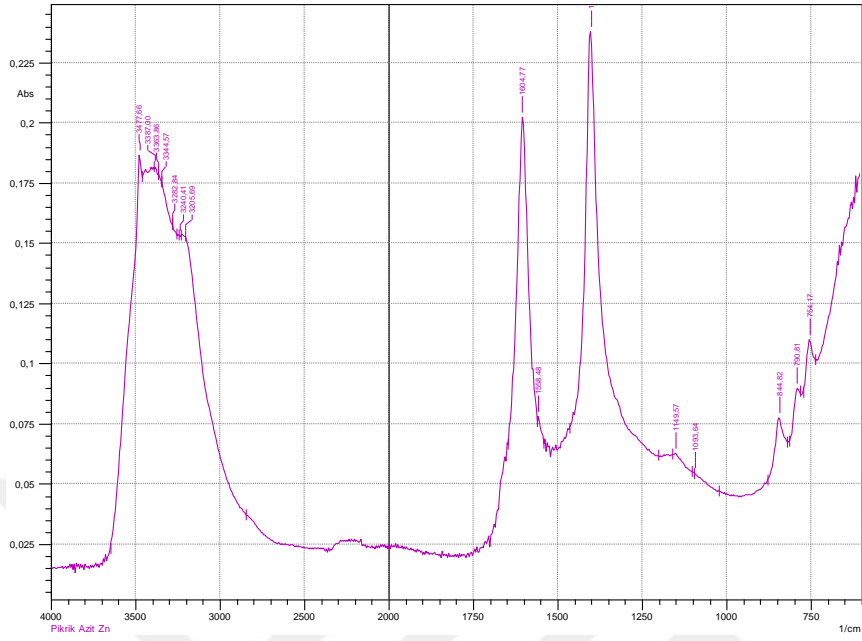
Şekil 4.27 Pikrik Asit, Na₂S₂O₄ IR spektrumu

4.2.10 Pd Aktif C katalizörlüğünde hidrazin ile indirgenmiş pikrik asit IR spektrumu



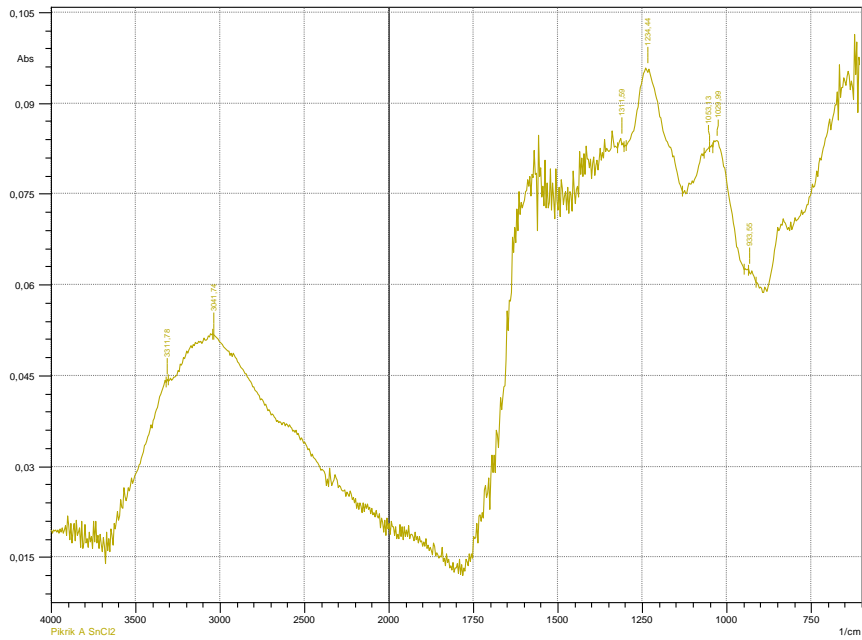
Şekil 4.28 Pikrik Asit, Pd Aktif C katalizörlüğünde Hidrazin IR spektrumu

4.2.11 Zn tozu ile indirgenmiş pikrik asit IR spektrumu



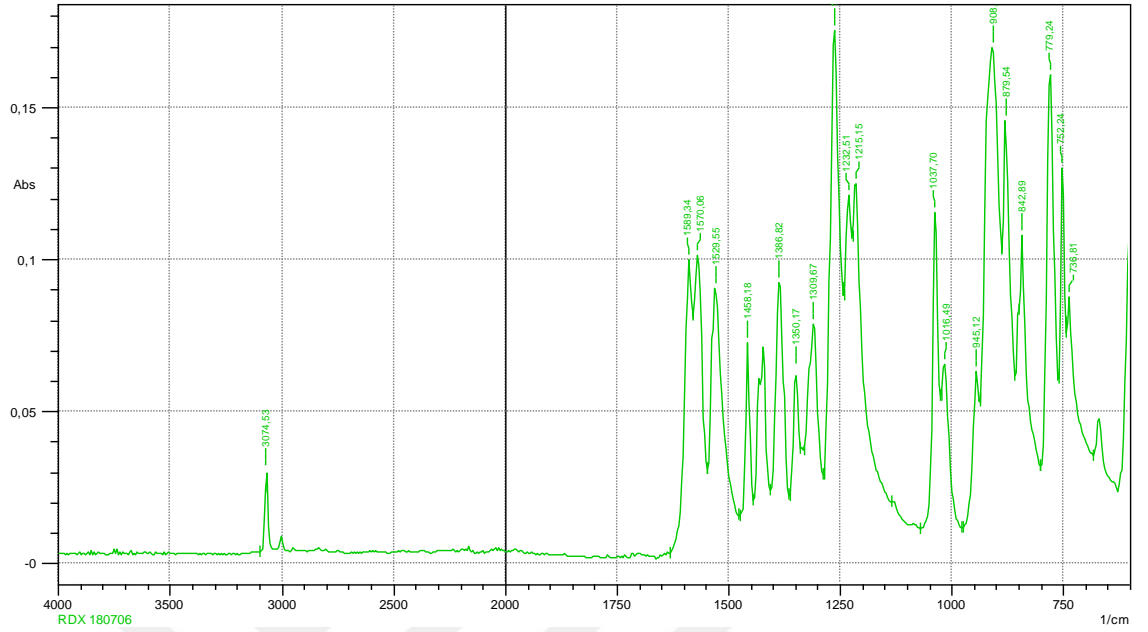
Şekil 4.29 Pikrik Asit, Zn/HCl IR spektrumu

4.2.12 NaHg Amalgam ile indirgenmiş pikrik asit IR spektrumu



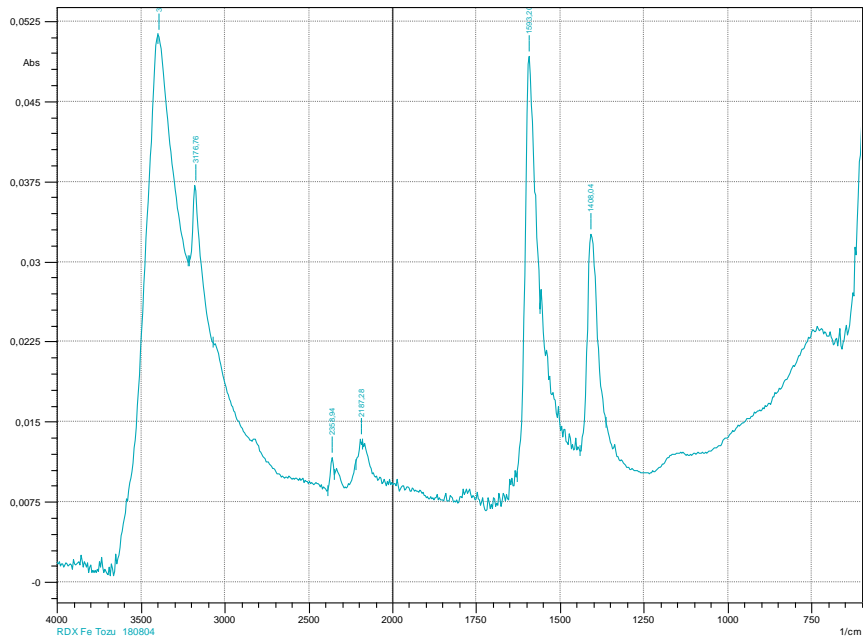
Şekil 4.30 Pikrik Asit, NaHg amalgam IR spektrumu

4.2.13 RDX IR spektrumu



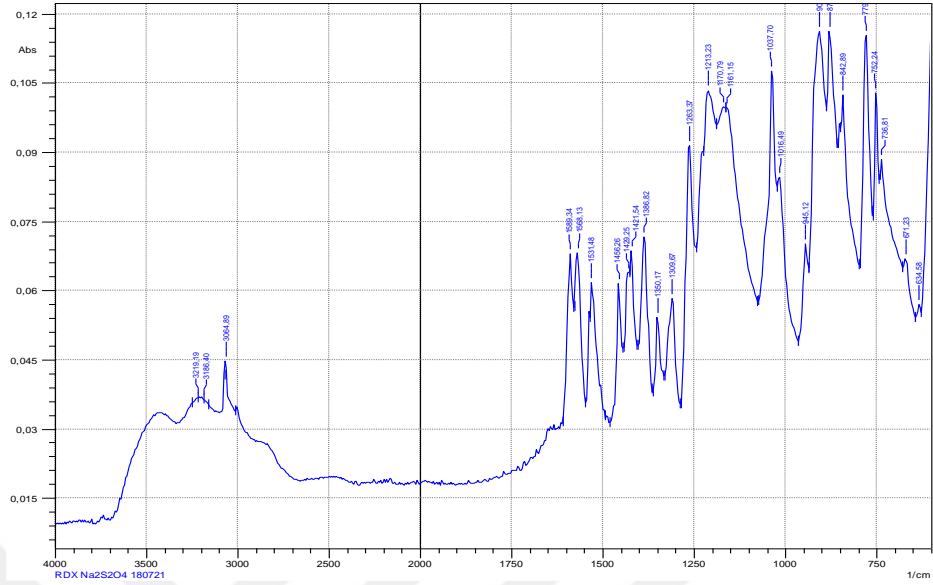
Şekil 4.31 RDX IR spektrumu

4.2.14 Fe tozu ile indirgenmiş RDX IR spektrumu



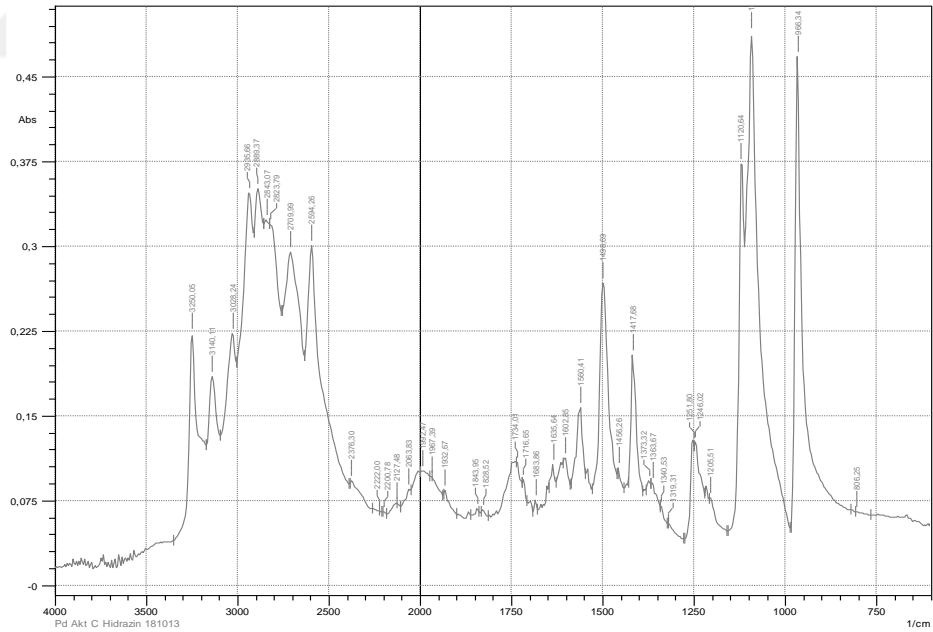
Şekil 4.32 RDX, Fe/HCl IR spektrumu

4.2.15 Na₂S₂O₄ ile indirgenmiş RDX IR spektrumu



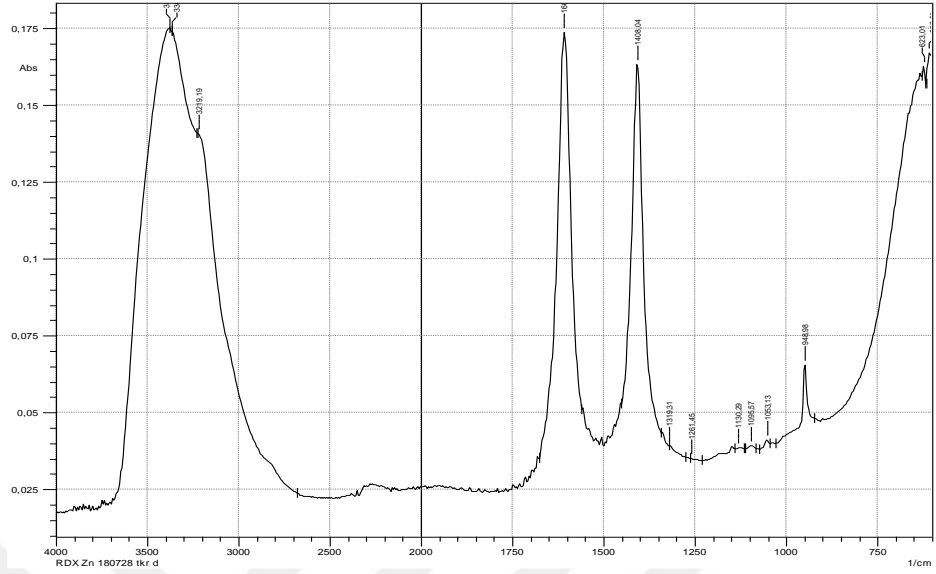
Şekil 4.33 RDX, Na₂S₂O₄ IR spektrumu

4.2.16 Pd Aktif C katalizörlüğünde hidrazin ile indirgenmiş RDX IR spektrumu



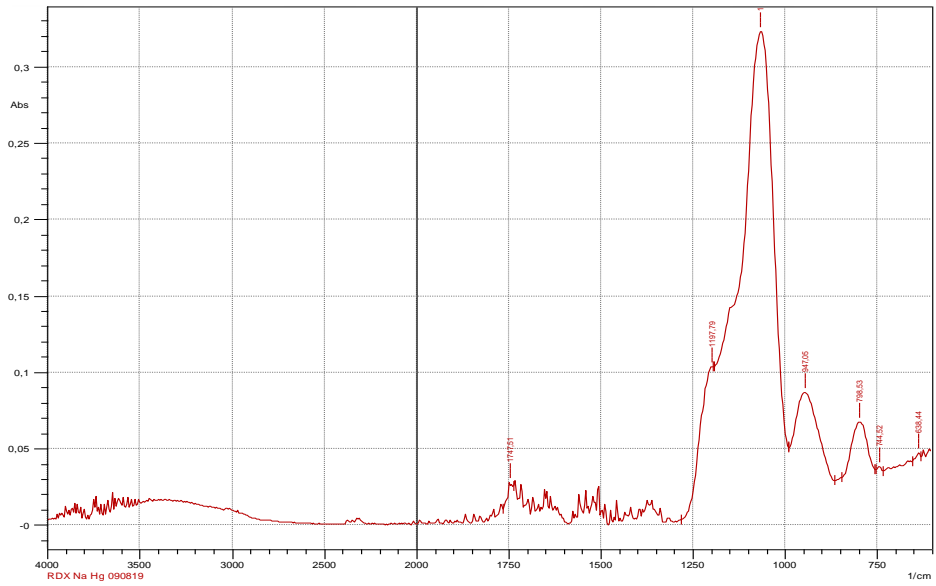
Şekil 4.34 RDX, Pd Aktif C katalizörlüğünde hidrazin IR spektrumu

4.2.17 Zn tozu ile indirgenmiş RDX IR spektrumu



Şekil 4.35 RDX, Zn/HCl IR spektrumu

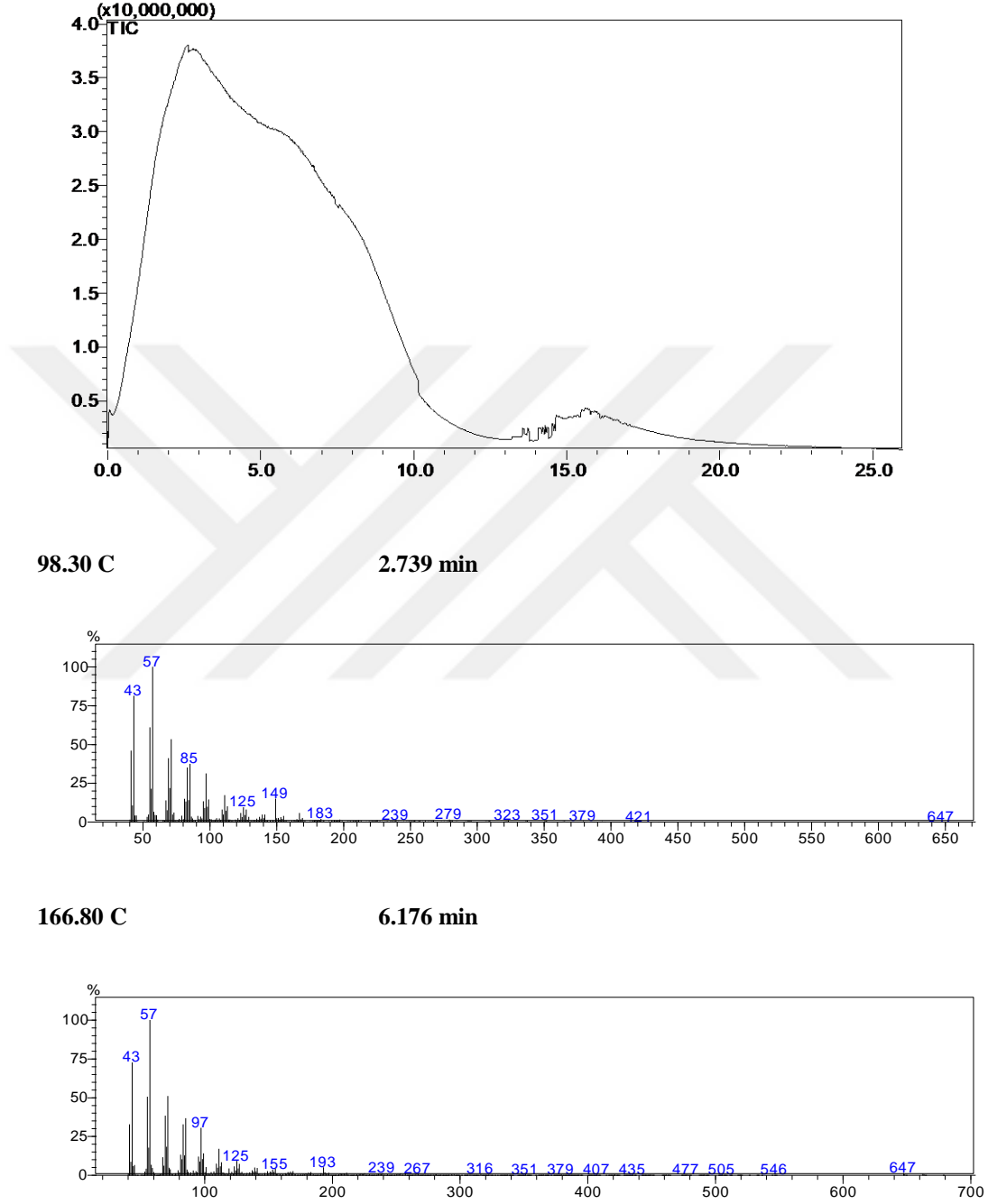
4.2.18 NaHg Amalgam ile indirgenmiş RDX IR spektrumu



Şekil 4.36 RDX, NaHg amalgam IR spektrumu

4.3 MS Sonuçları

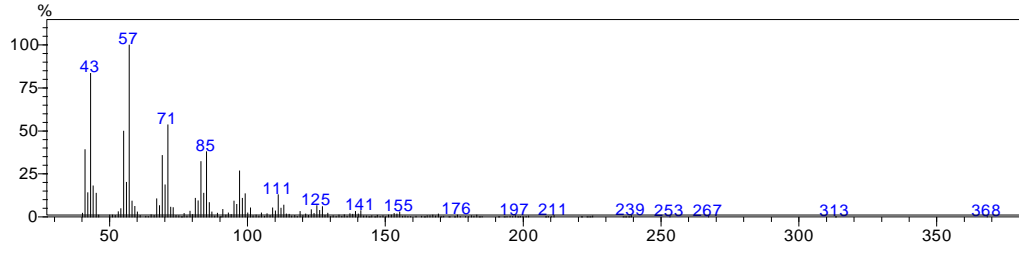
4.3.1 Fe tozu ile indirgenmiş TNT MS spektrumu



Şekil 4.37 TNT, Fe/HCl MS spektrumu

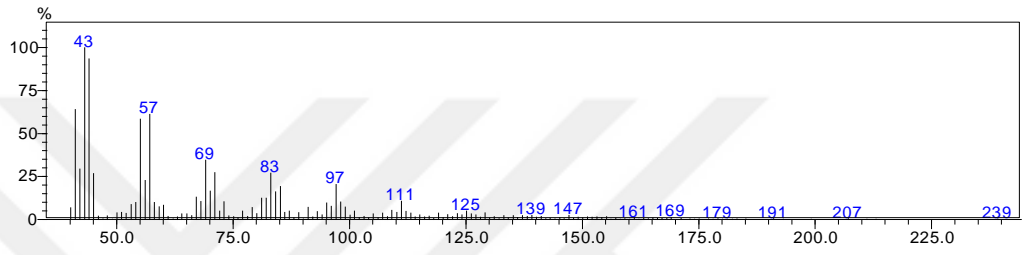
246.0 C

10.150 min



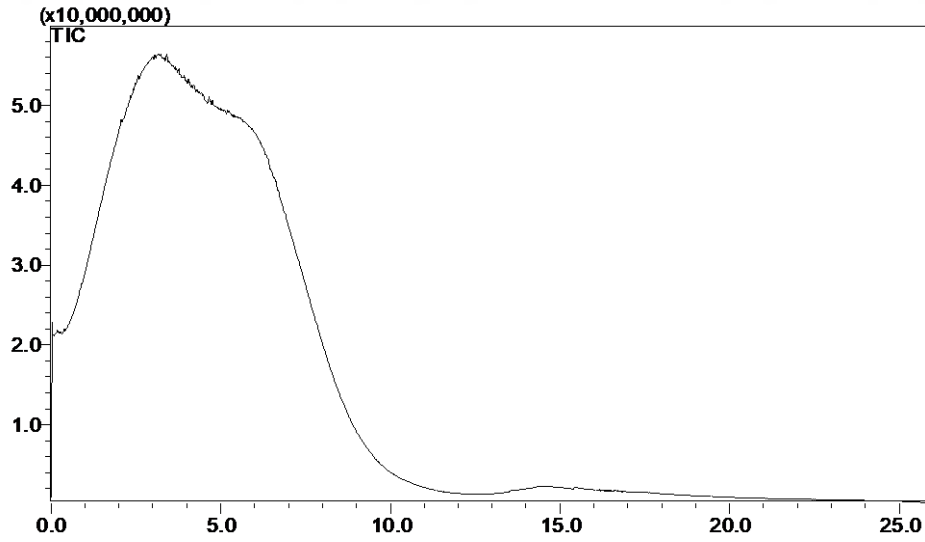
350.30 C

15.627 min



Şekil 4.37 TNT, Fe/HCl MS spektrumu (devamı)

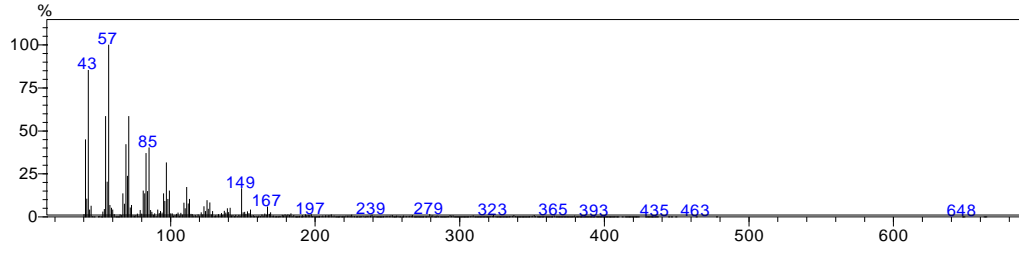
4.3.2 Na₂S₂O₄ ile indirgenmiş TNT MS spektrumu



Şekil 4.38 TNT, Na₂S₂O₄ MS spektrumu

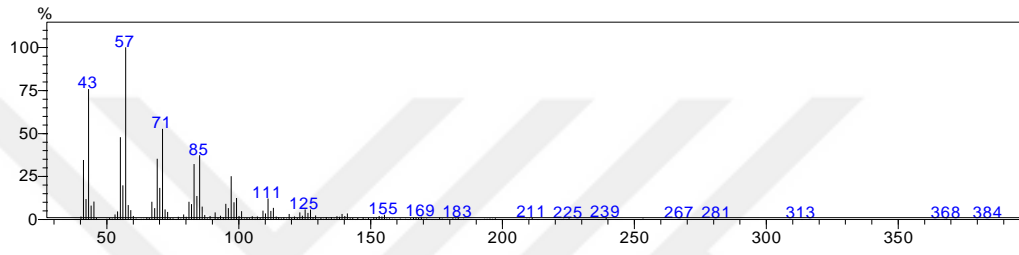
129.90 C

3.168 min



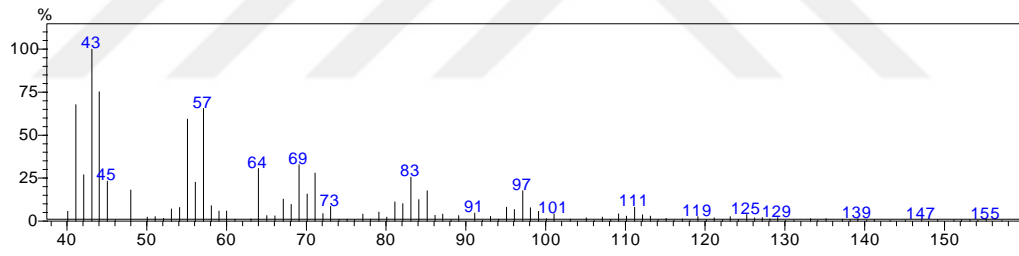
244.70 C

9.076 min



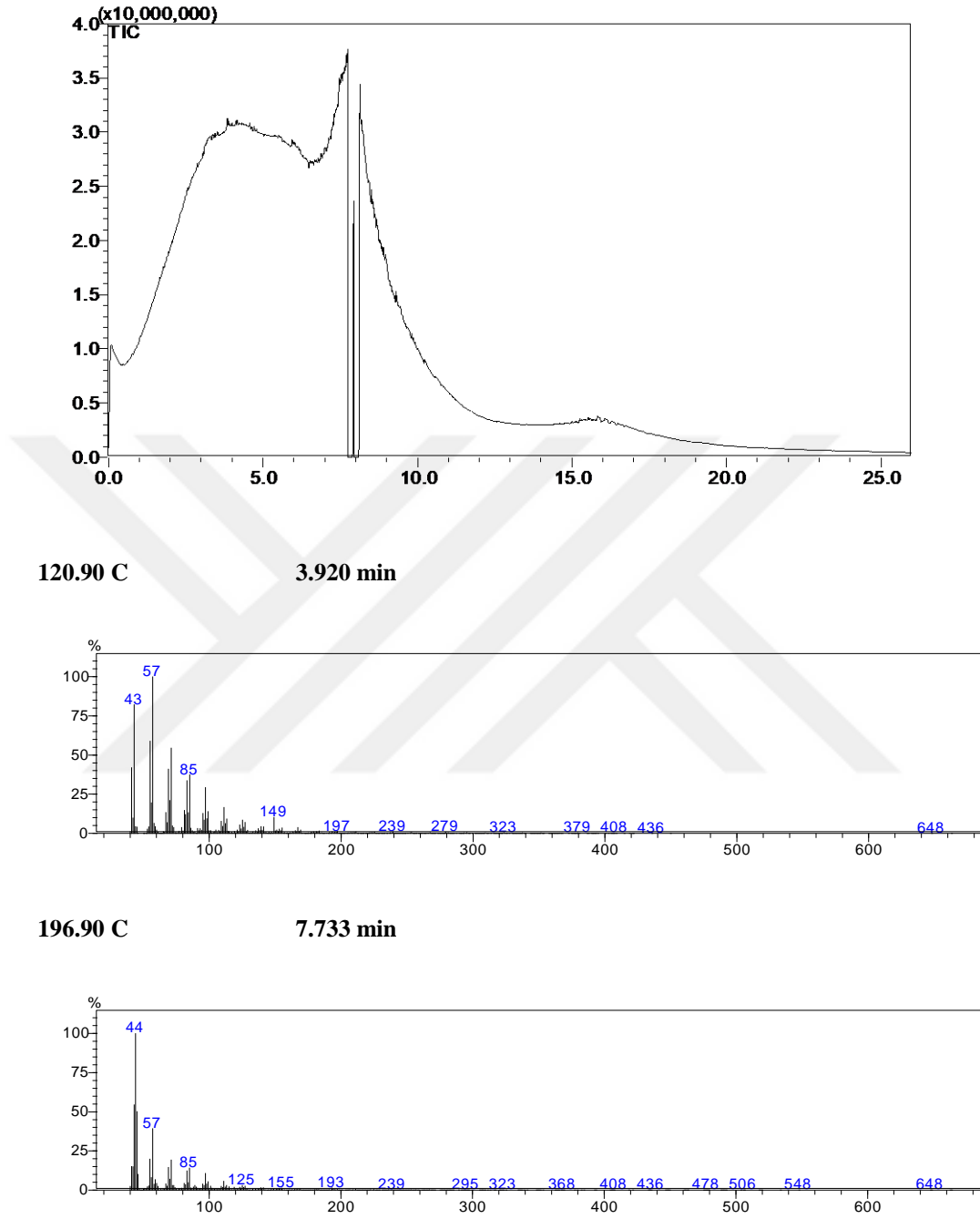
350.20 C

14.499 min



Şekil 4.39 TNT, Na₂S₂O₄ MS spektrumu (devamı)

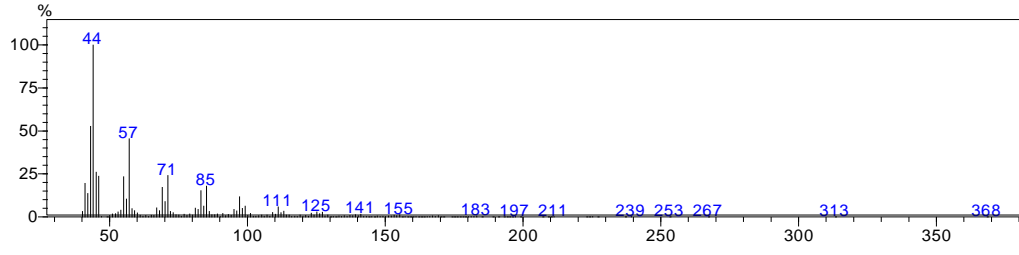
4.3.3 Pd Aktif C katalizörlüğünde hidrazin ile indirgenmiş TNT MS spektrumu



Şekil 4.40 TNT, Pd Aktif C katalizörlüğünde hidrazin MS spektrumu

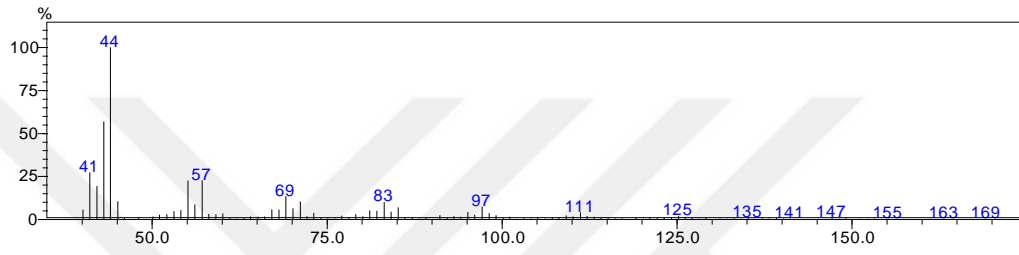
241.90 C

9.989 min



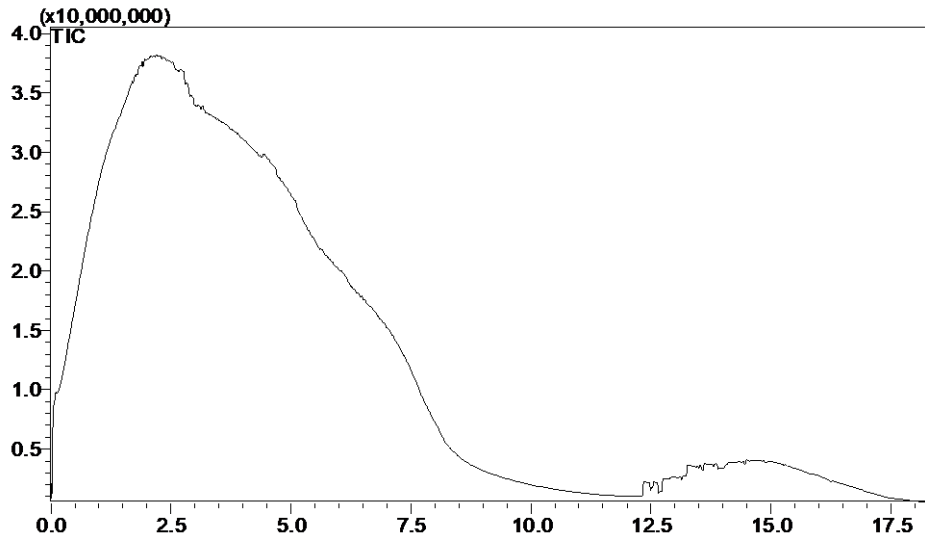
349.90 C

15.789 min



Şekil 4.41 TNT, Pd Aktif C katalizörlüğünde hidrazin MS spektrumu (devamı)

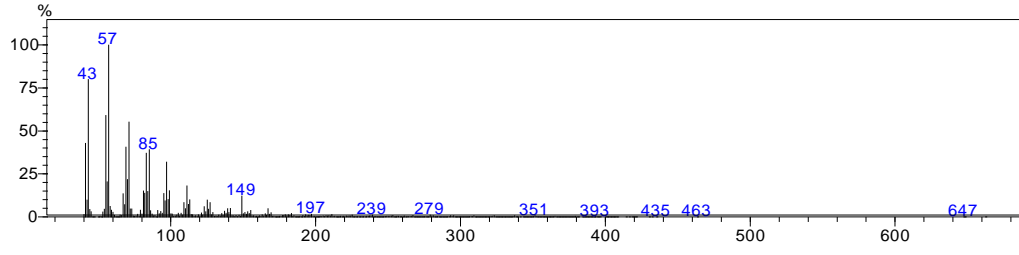
4.3.4 Zn tozu ile indirgenmiş TNT MS spektrumu



Şekil 4.42 TNT, Zn/HCl MS spektrumu

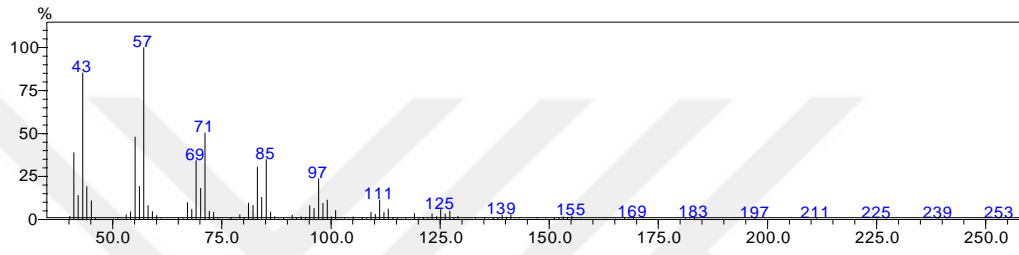
104.10 C

2.202 min



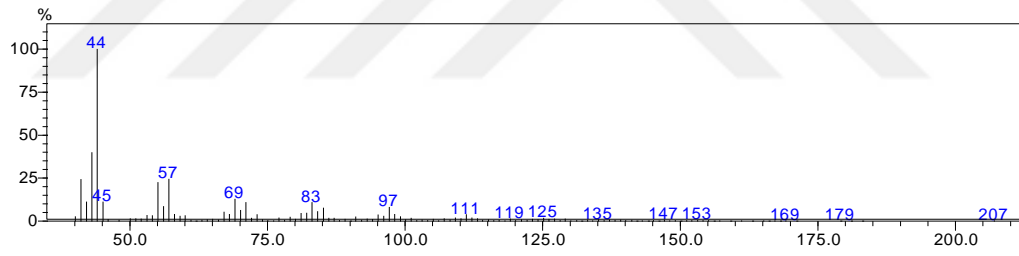
229.60 C

8.504 min



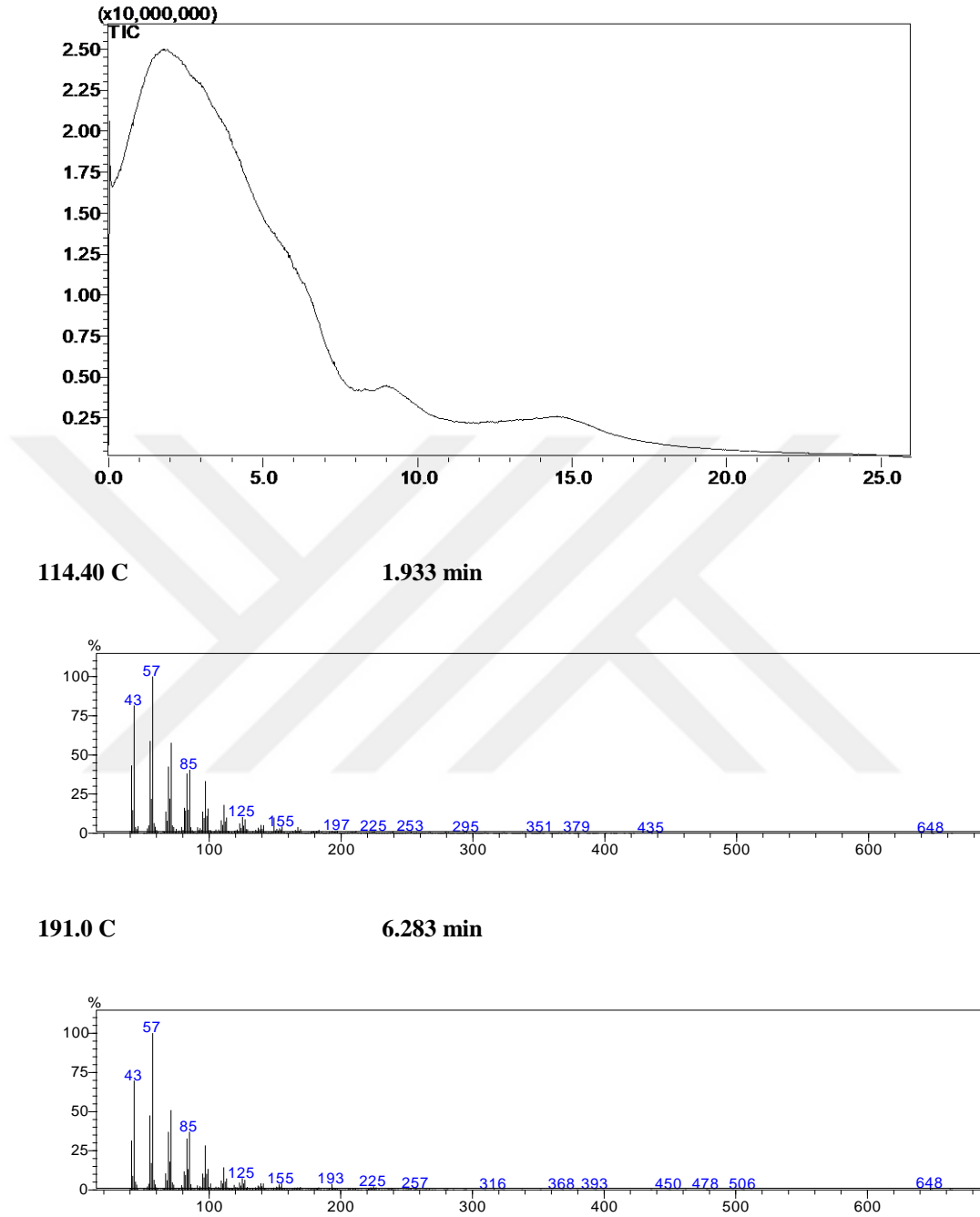
35.60 C

14.692 min



Şekil 4.43 TNT, Zn/HCl MS spektrumu (devamı)

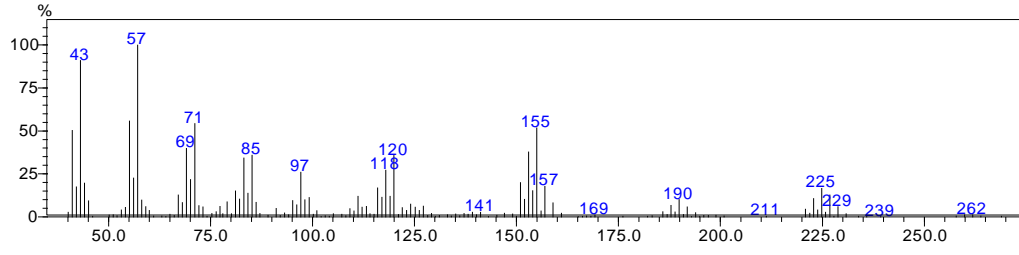
4.3.5 NaHg Amalgam ile indirgenmiş TNT MS spektrumu



Şekil 4.44 TNT, NaHg amalgam MS spektrumu

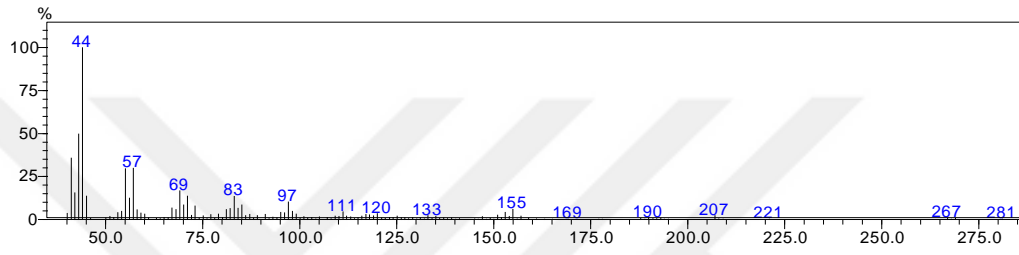
246.70 C

9.076 min



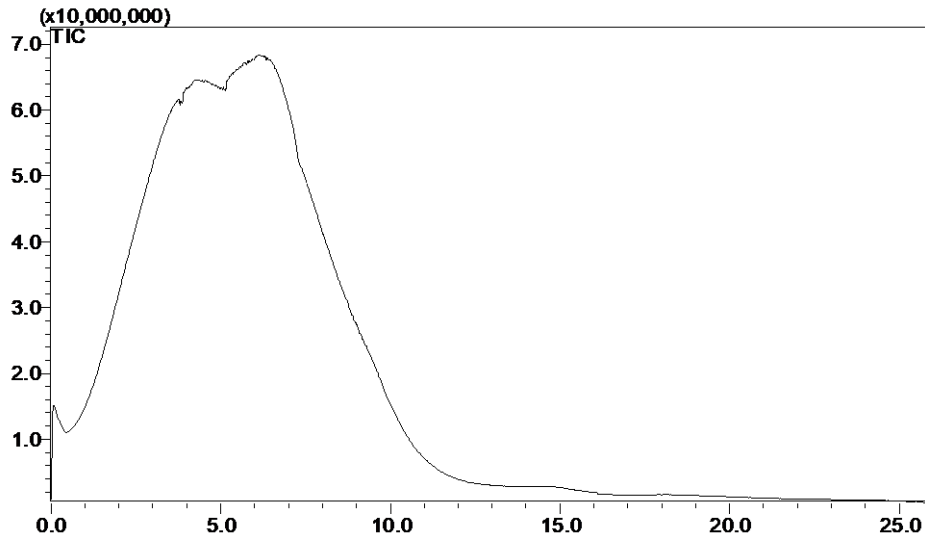
350.0 C

14.661 min



Şekil 4.45 TNT, NaHg amalgam MS spektrumu (devamı)

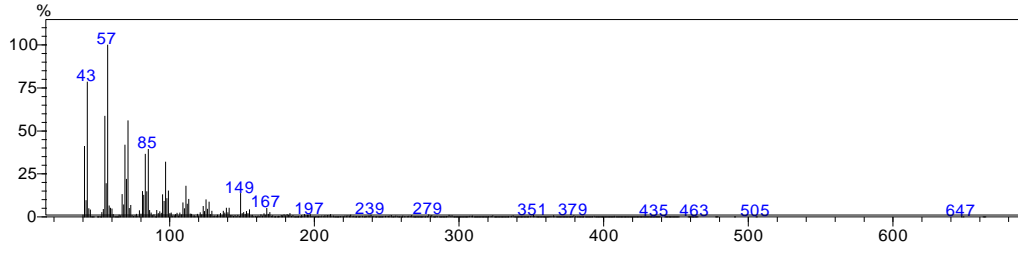
4.3.6 Fe tozu ile indirgenmiş pikrik asit MS spektrumu



Şekil 4.46 Pikrik Asit, Fe/HCl MS spektrumu

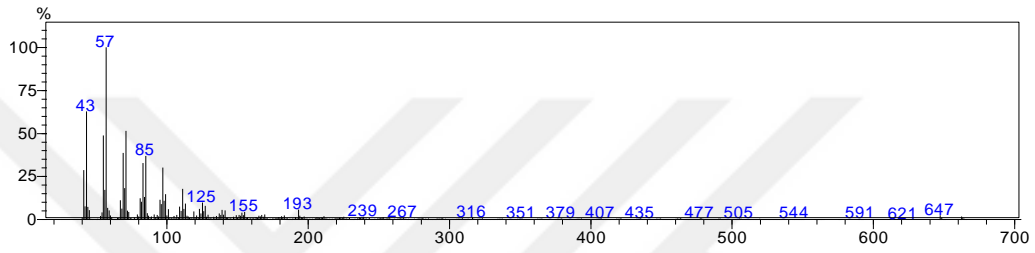
146.50 C

4.242 min



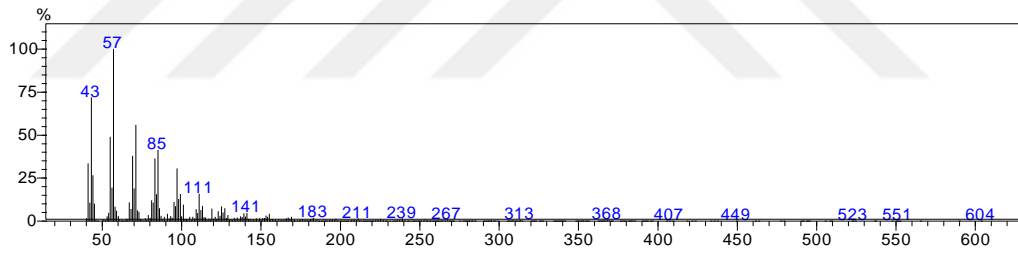
186.0 C

6.229 min



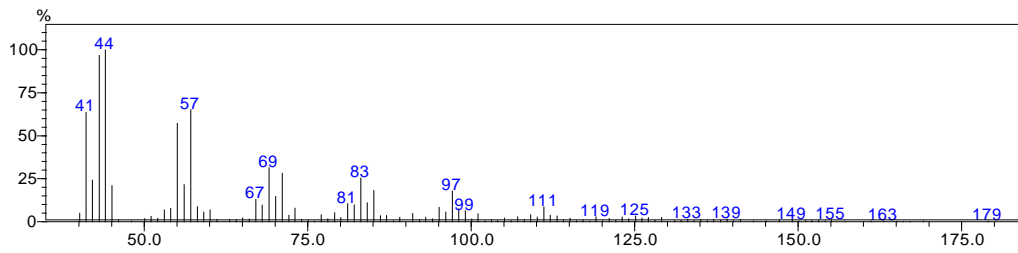
250.40

9.452 min



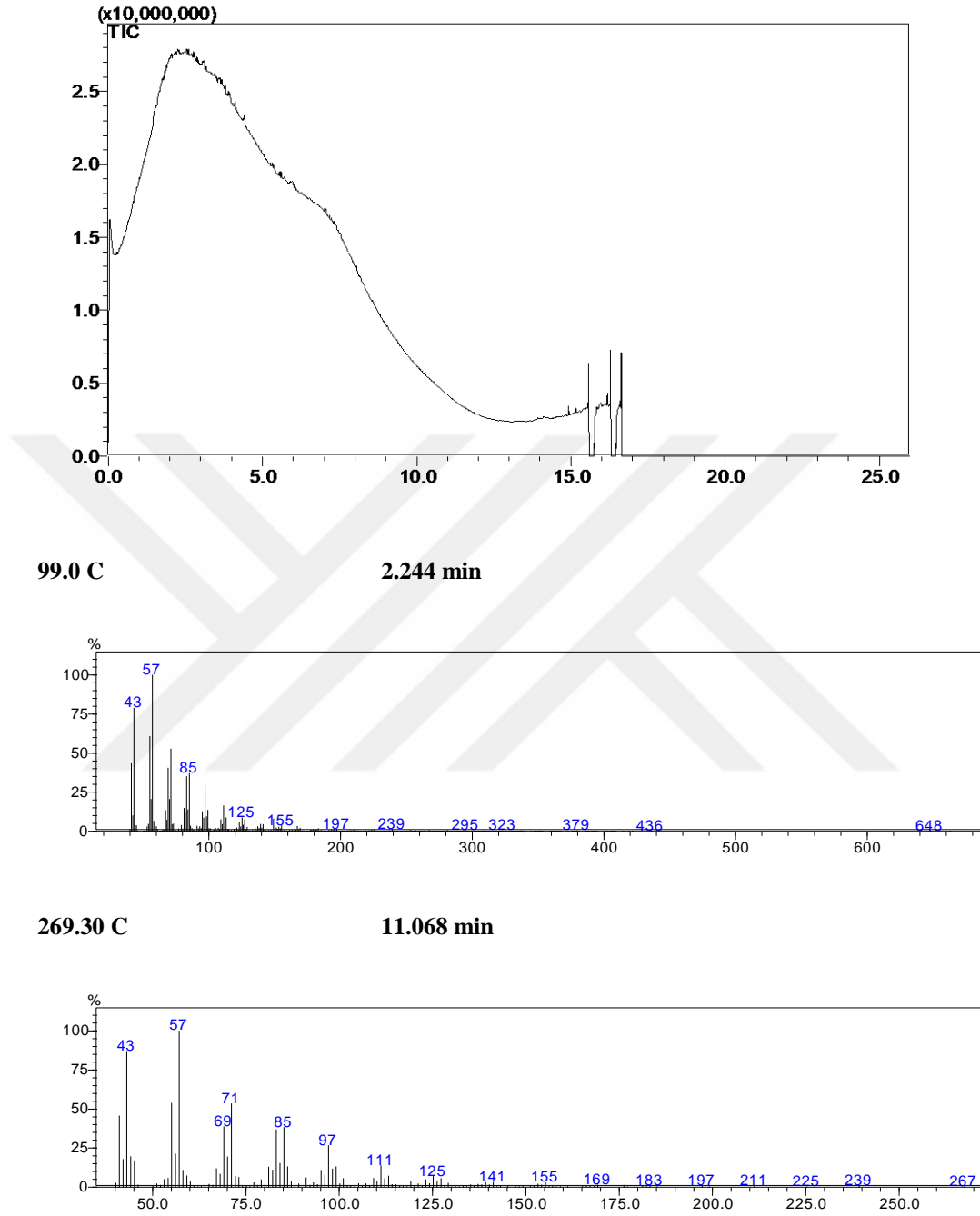
348.80 C

14.392 min



Şekil 4.47 Pikrik Asit, Fe/HCl MS spektrumu (devamı)

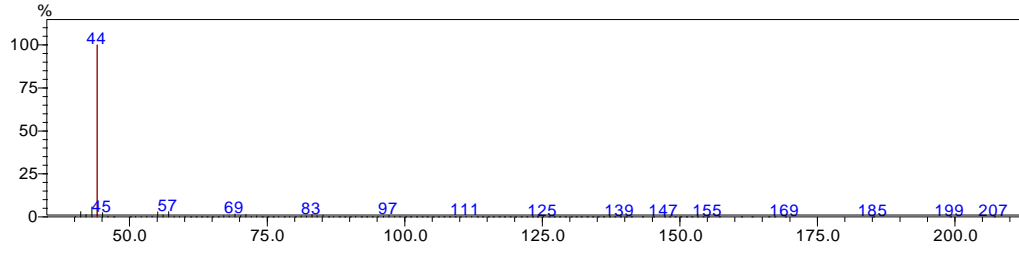
4.3.7 Na₂S₂O₄ ile indirgenmiş pikrik asit MS spektrumu



Şekil 4.48 Pikrik Asit, Na₂S₂O₄ MS spektrumu

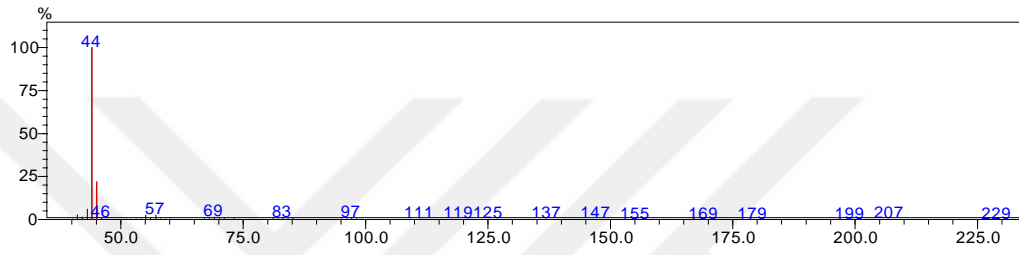
350.0 C

15.574 min



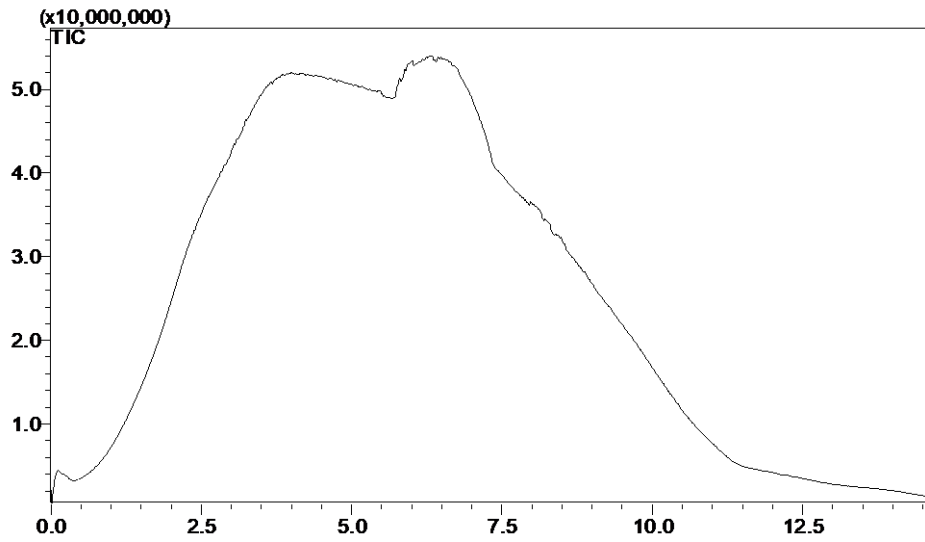
350.0 C

16.281 min



Şekil 4.49 Pikrik Asit, Na₂S₂O₄ MS spektrumu (devamı)

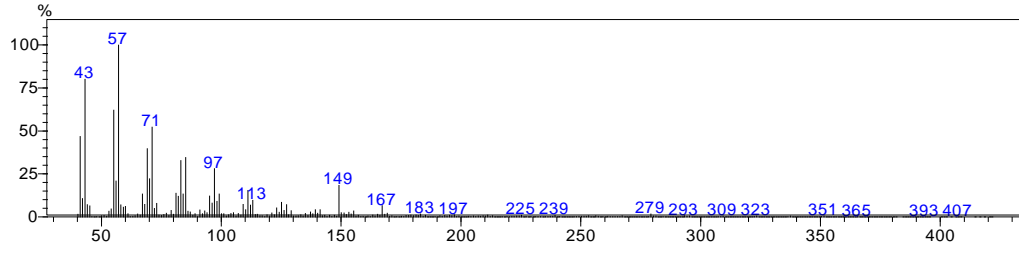
4.3.8 Pd Aktif C katalizörlüğünde hidrazin ile indirgenmiş pikrik asit MS spektrumu



Şekil 4.50 Pikrik Asit, Pd Aktif C katalizörlüğünde Hidrazin MS spektrumu

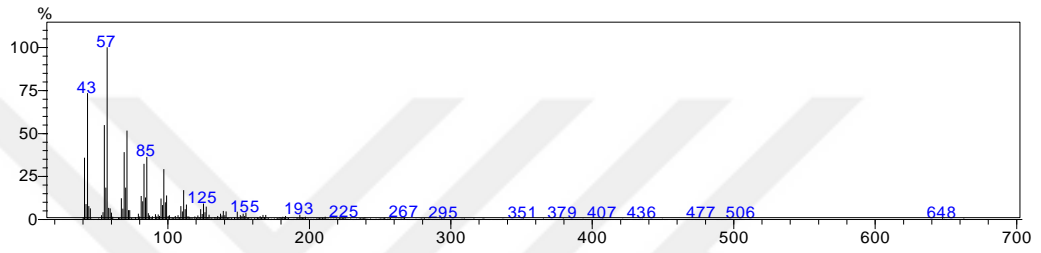
123.30 C

3.697 min



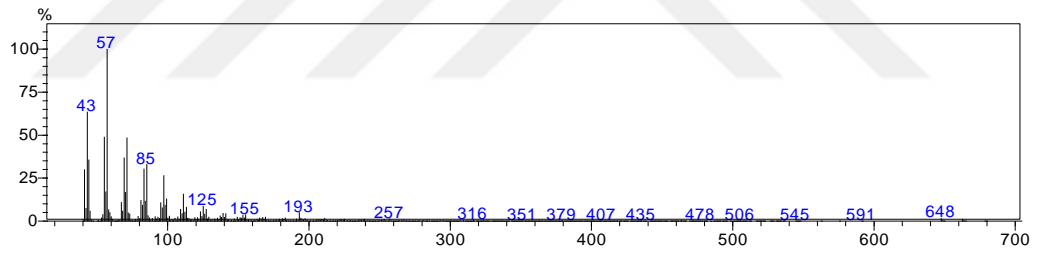
161.30 C

5.606 min



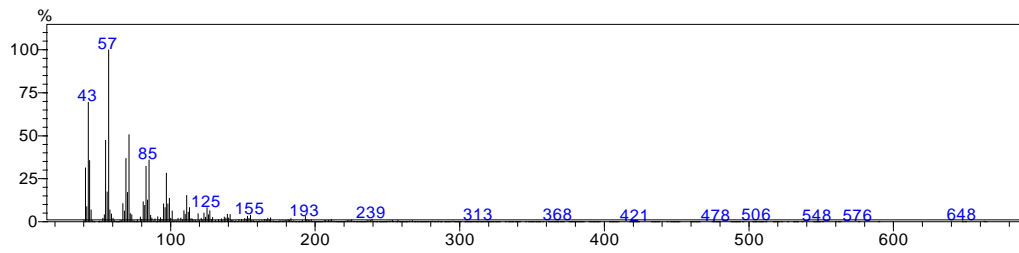
177.60 C

6.424 min



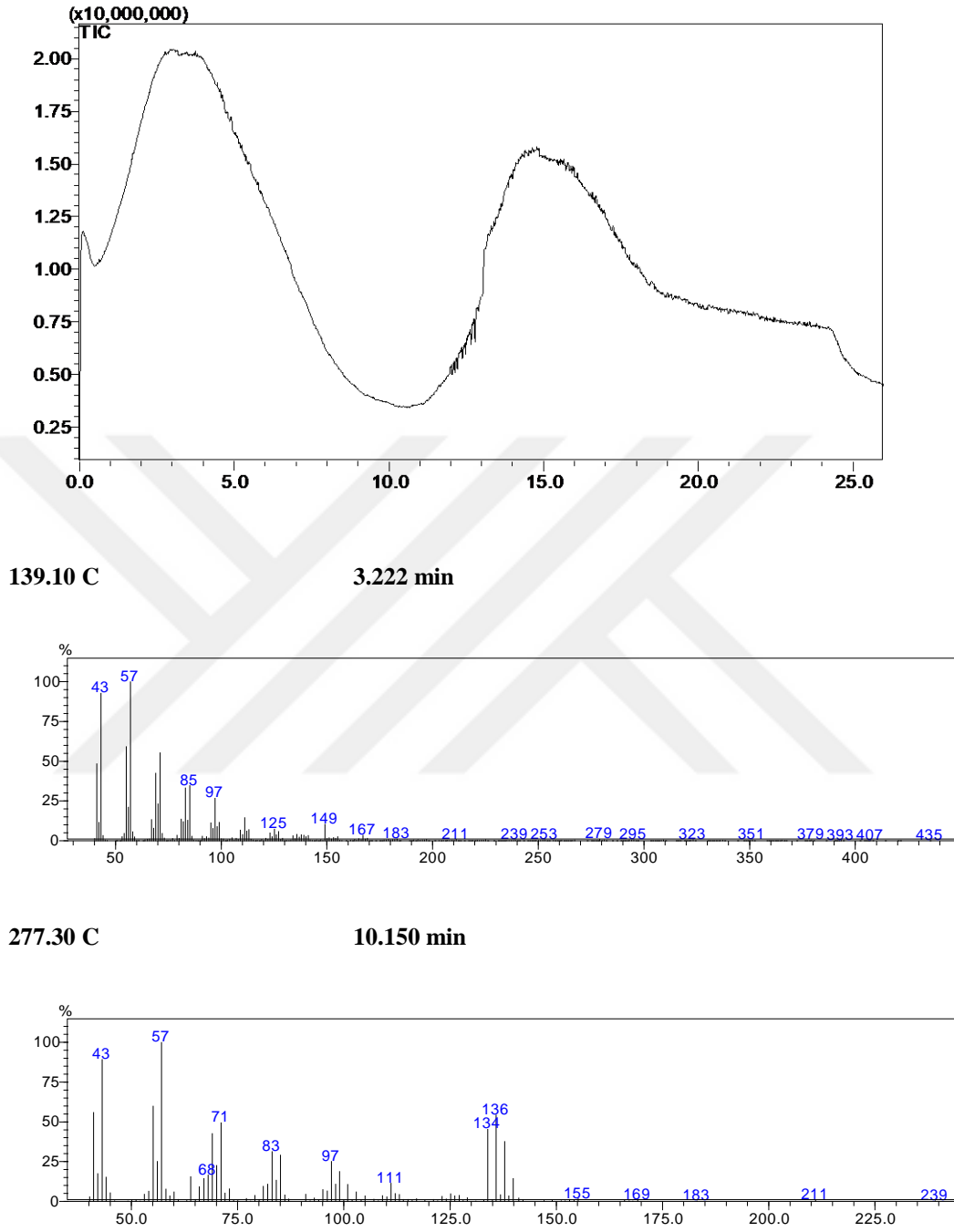
212.80 C

8.182 min



Şekil 4.51 Pikrik Asit, Pd Aktif C katalizörlüğünde Hidrazin MS spektrumu (devamı)

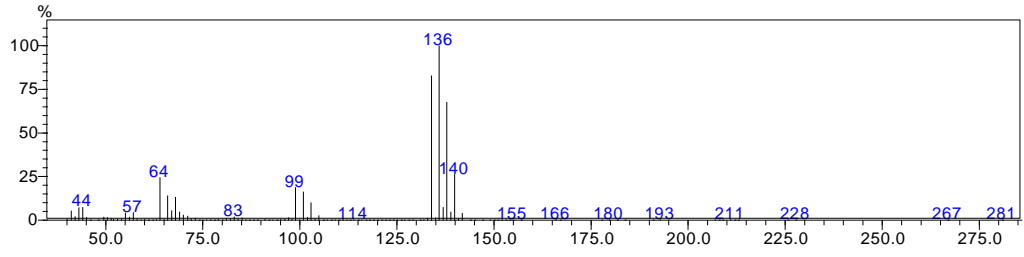
4.3.9 Zn tozu ile indirgenmiş pikrik asit MS spektrumu



Şekil 4.52 Pikrik Asit, Zn/HCl MS spektrumu

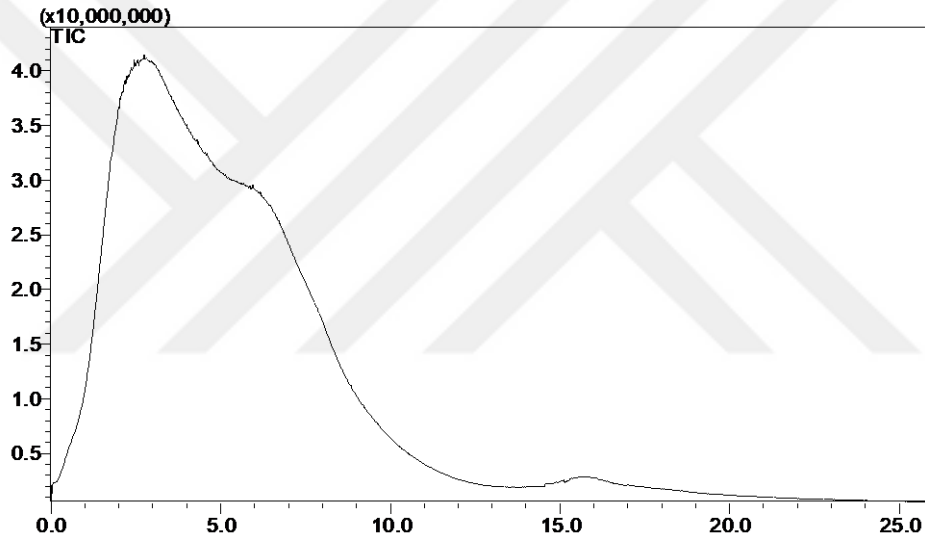
349.90 C

14.661 min



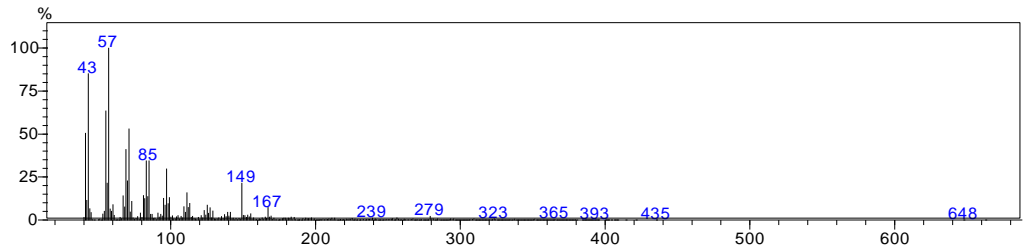
Şekil 4.53 Pikrik Asit, Zn/HCl MS spektrumu (devamı)

4.3.10 NaHg Amalgam ile indirgenmiş pikrik asit MS spektrumu



96.90 C

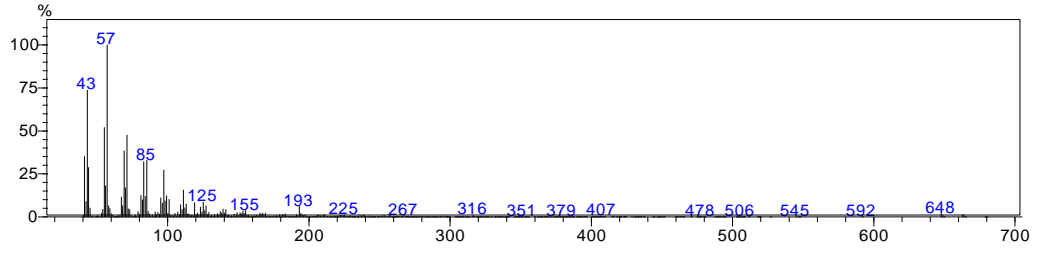
2.792 min



Şekil 4.54 Pikrik Asit, NaHg amalgam MS spektrumu

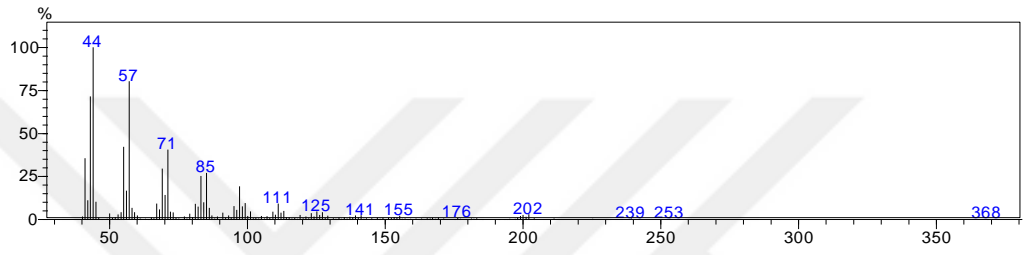
160.70 C

6.015 min



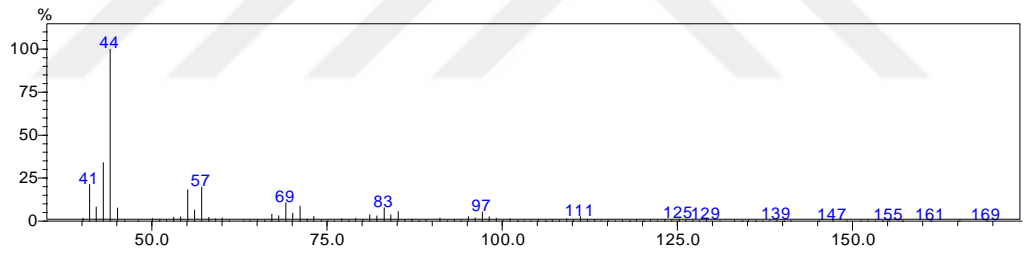
246.70 C

10.311 min



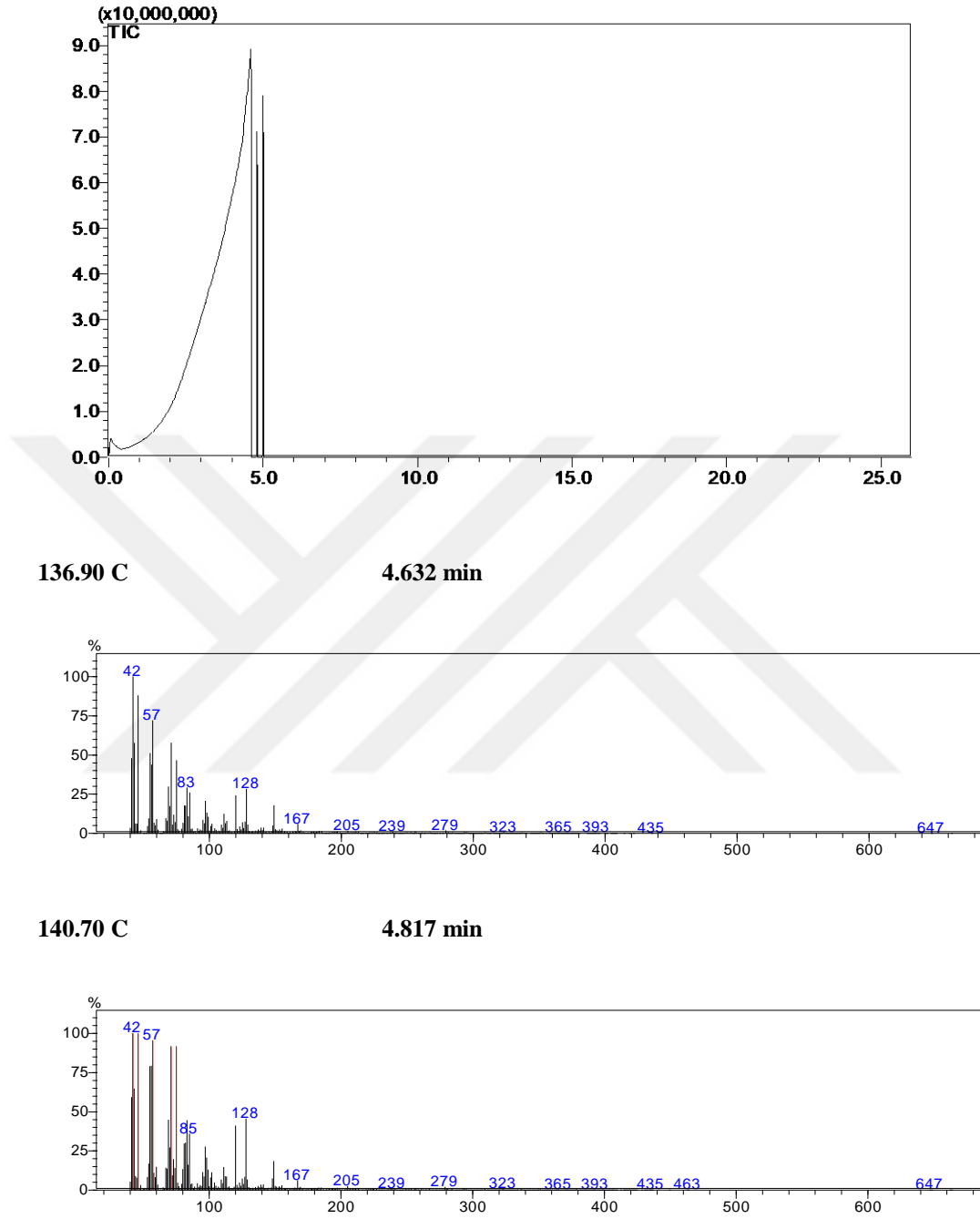
350.20 C

15.681 min



Şekil 4.55 Pikrik Asit, NaHg amalgam MS spektrumu (devamı)

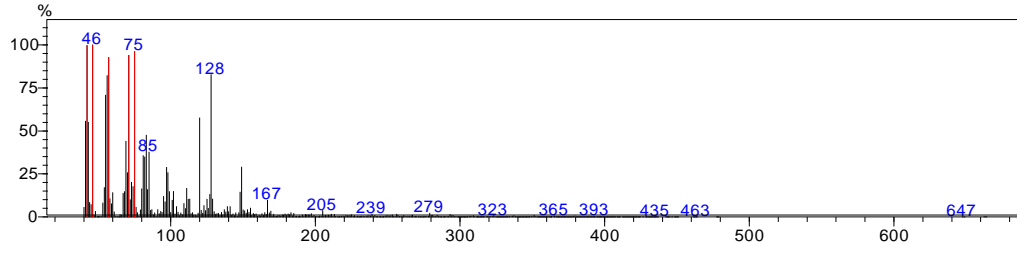
4.3.11 Fe tozu ile indirgenmiş RDX MS spektrumu



Şekil 4.56 RDX, Fe/HCl MS spektrumu

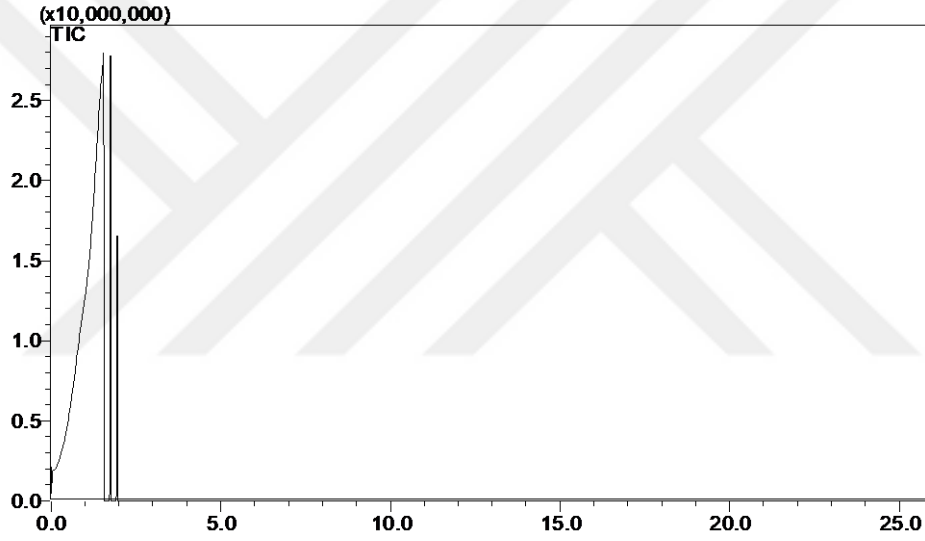
144.30 C

5.007 min



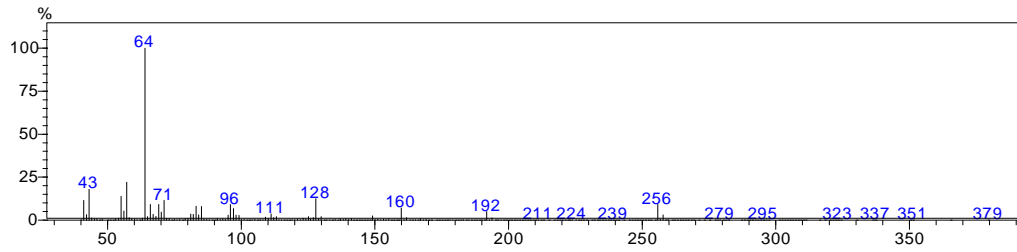
Şekil 4.57 RDX, Fe/HCl MS spektrumu (devamı)

4.3.12 Na₂S₂O₄ ile indirgenmiş RDX MS spektrumu



57.30 C

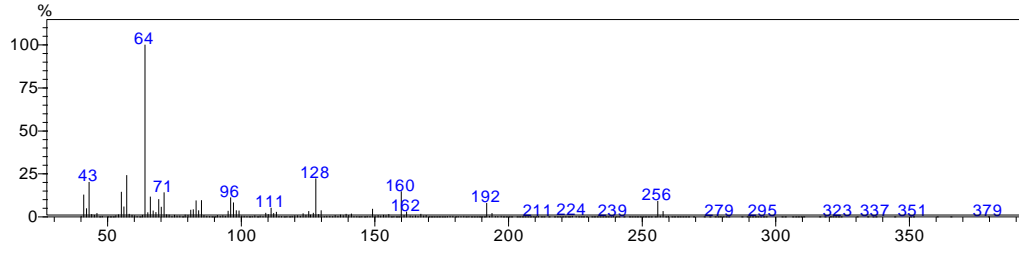
1.512 min



Şekil 4.58 RDX, Na₂S₂O₄ MS spektrumu

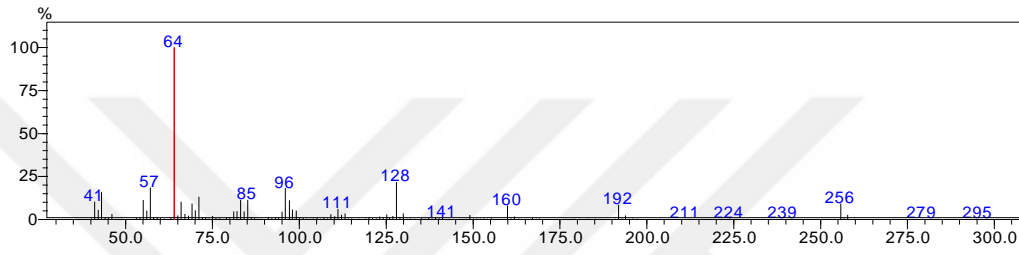
61.90 C

1.754 min



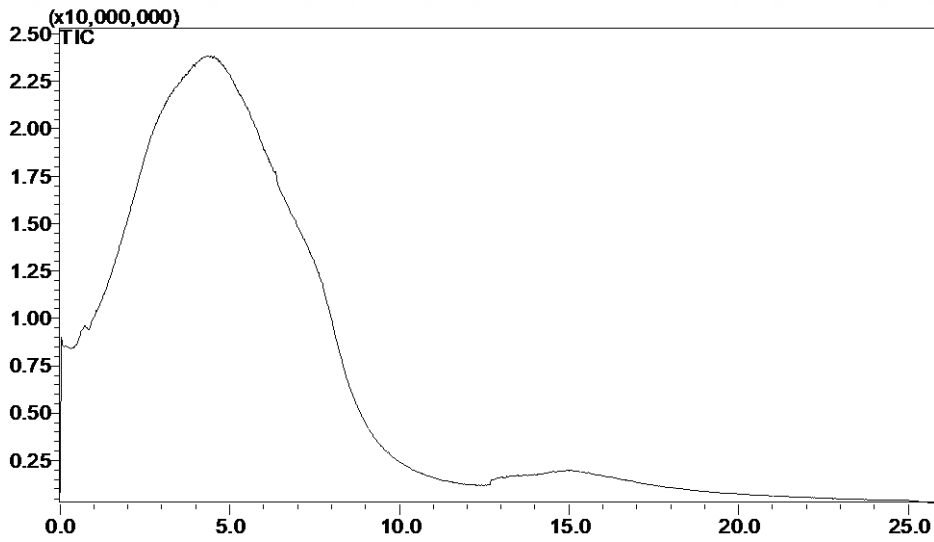
65.80 C

1.947 min



Şekil 4.59 RDX, Na₂S₂O₄ MS spektrumu (devamı)

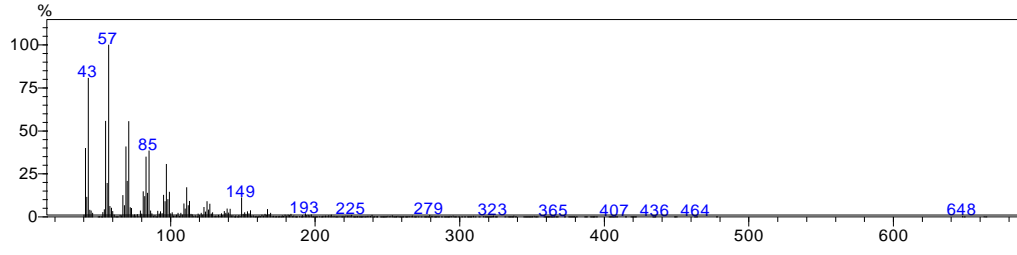
4.3.13 Pd Aktif C katalizörlüğünde hidrazin ile indirgenmiş RDX MS spektrumu



Şekil 4.60 RDX, Pd Aktif C katalizörlüğünde hidrazin MS spektrumu

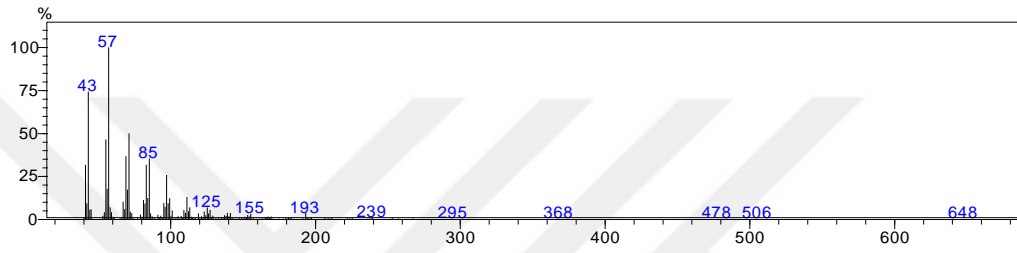
145.10 C

4.457 min



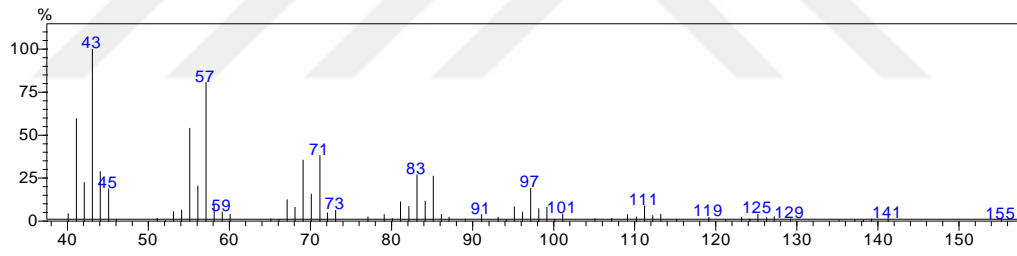
115.90 C

8.007 min



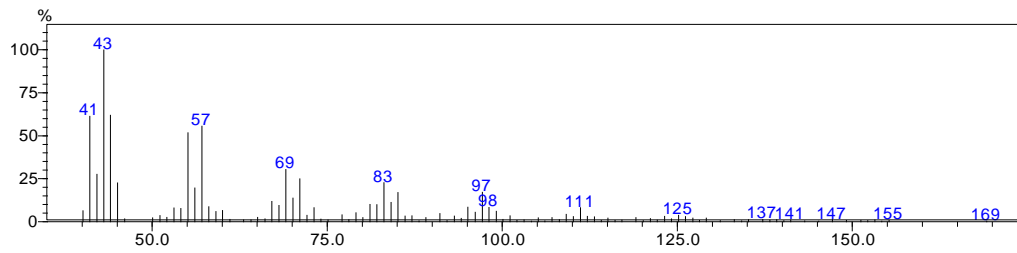
302.60 C

12.360 min



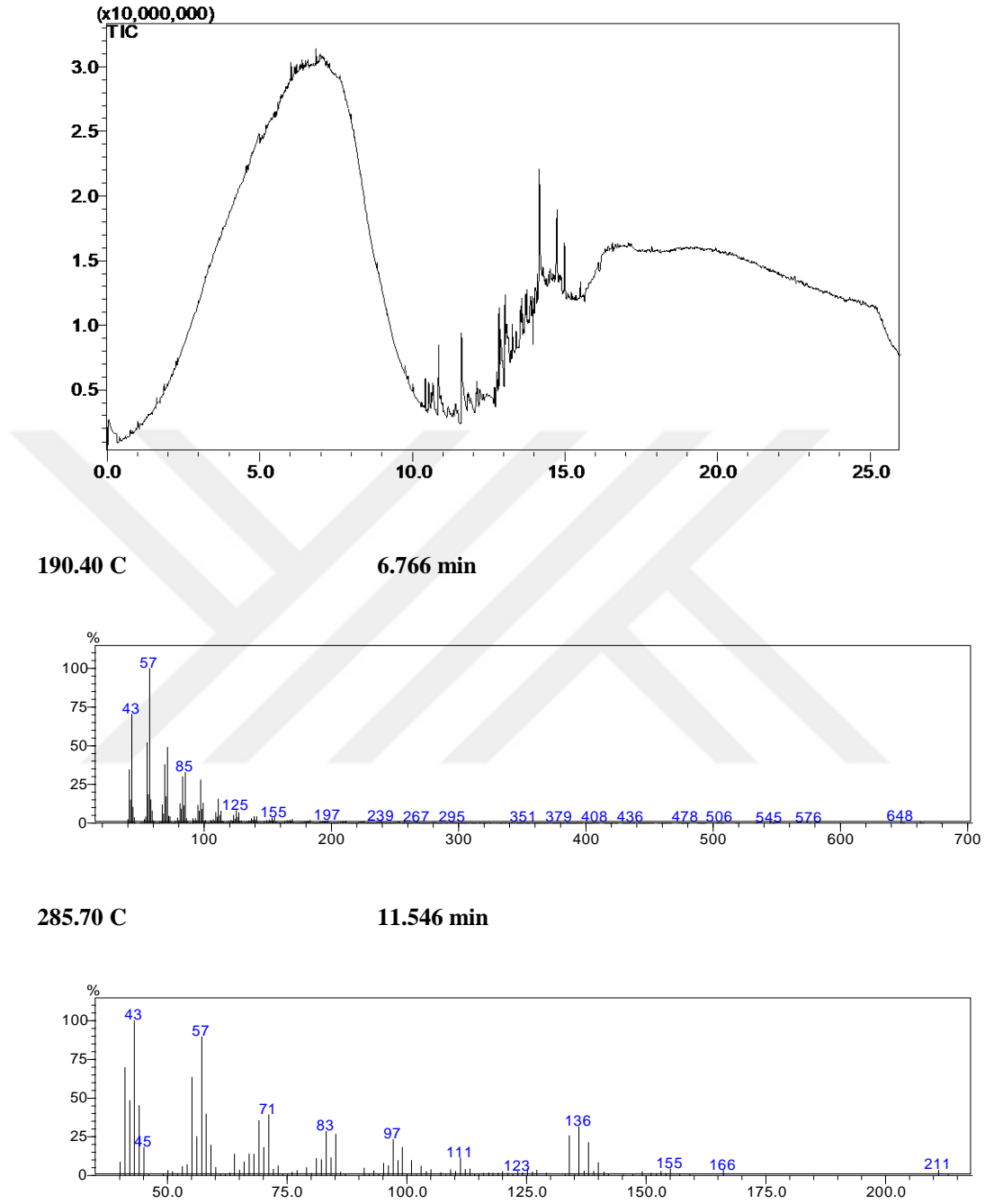
350.20 C

15.037 min



Şekil 4.61 RDX, Pd Aktif C katalizörlüğünde hidrazin MS spektrumu (devamı)

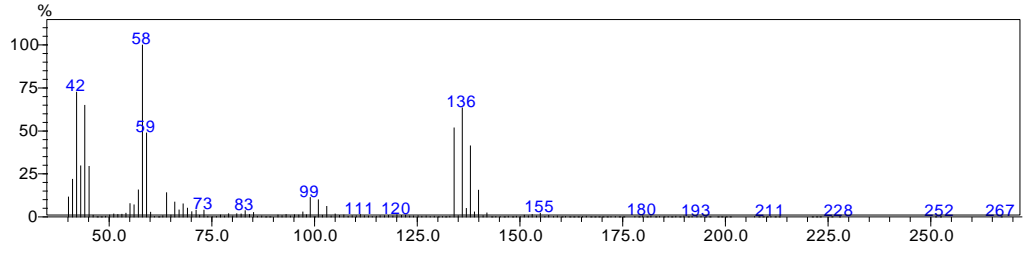
4.3.14 Zn tozu ile indirgenmiş RDX MS spektrumu



Şekil 4.62 RDX, Zn/HCl MS spektrumu

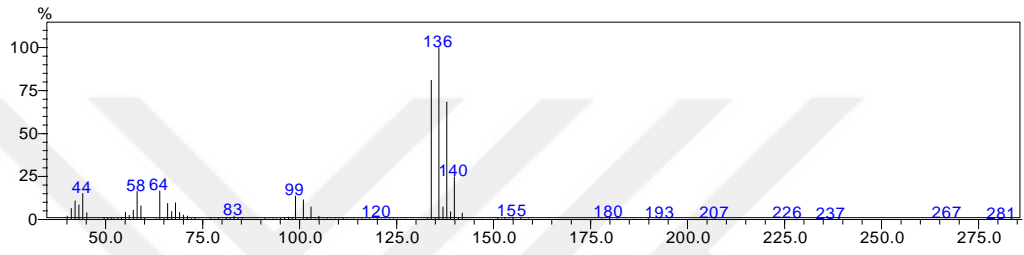
338.30 C

14.177 min



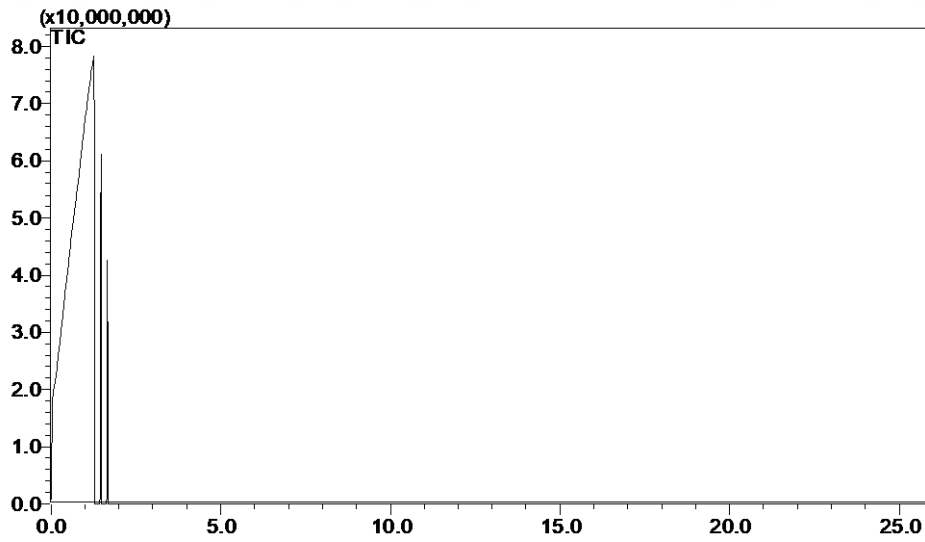
350.0 C

16.648 min



Şekil 4.63 RDX, Zn/HCl MS spektrumu (devamı)

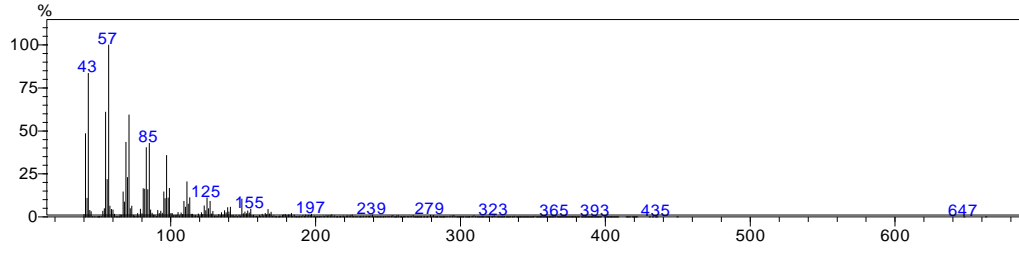
4.3.15 NaHg Amalgam ile indirgenmiş RDX MS spektrumu



Şekil 4.64 RDX, NaHg amalgam MS spektrumu

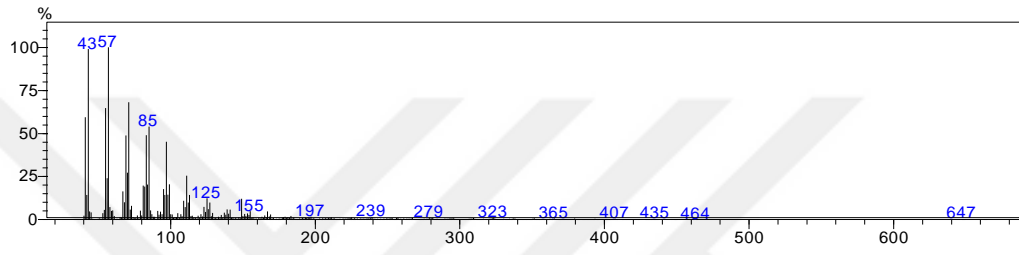
88.40 C

1.240 min



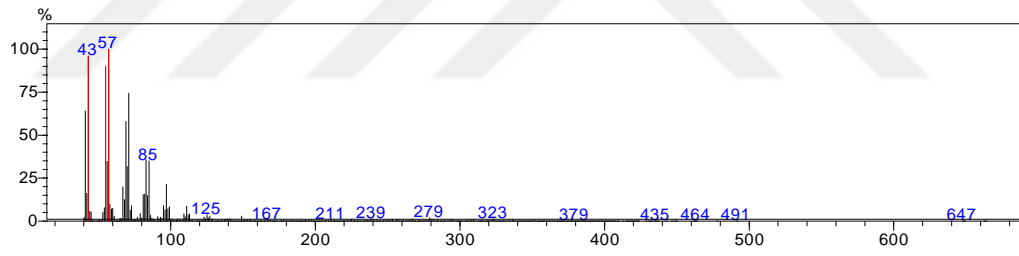
92.90 C

1.468 min



96.70 C

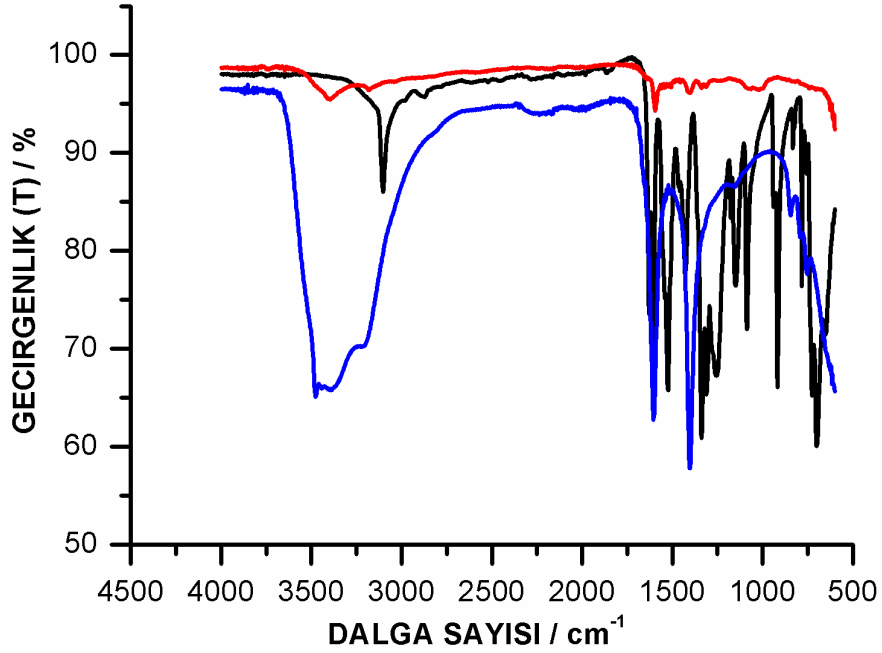
1.667 min



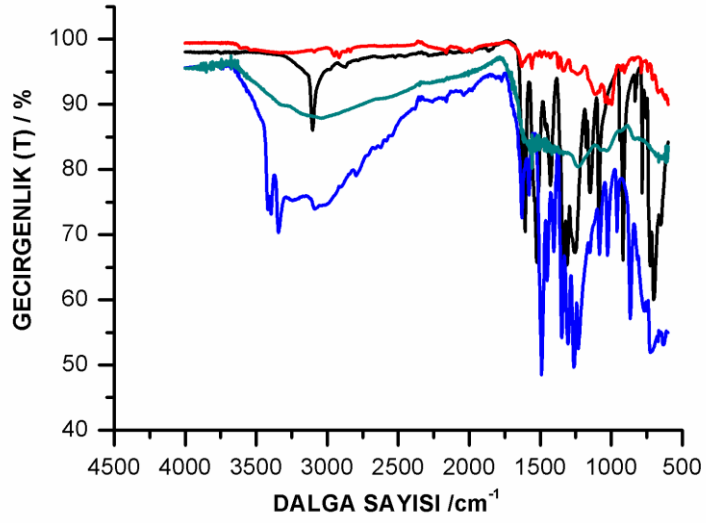
Şekil 4.65 RDX, NaHg amalgam MS spektrumu (devamı)

5. YORUMLAR VE TARTIŞMA

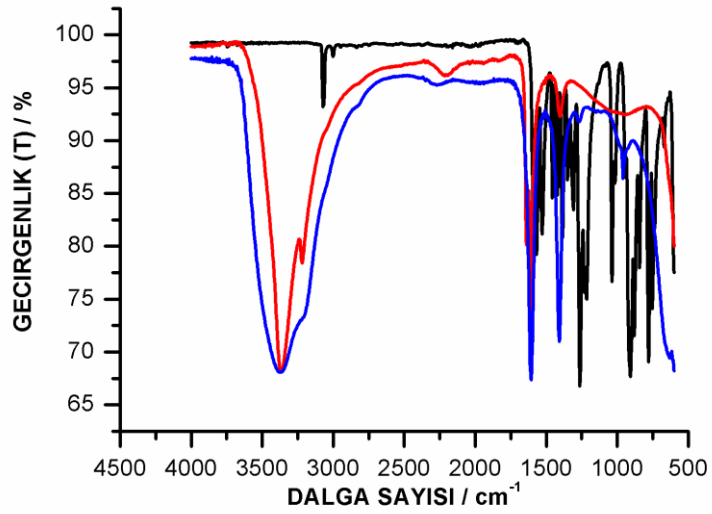
İndirgenme ürünlerinin her bir enerjik madde için kaydedilen IR spektrumları aşağıda paylaşılmıştır. IR spektrumlarında parmak izi bölgesi çok karmaşık olduğundan indirgenme ürünlerinin IR spektrumları iki grup halinde verilmiştir. Üç enerjik maddeden, Pikrik asidin, iki metalik indirgen, Fe ve Zn ile yapılan indirgenme tepkimesi sonucu elde edilen ürünlerin IR spektrumları **şekil 5.1**'de, diğer indirgenle elde edilen ürünlerin IR spektrumları **şekil 5.2**'de, RDX'in indirgenme ürünlerinin IR spektrumları **şekil 5.3** ve **şekil 5.4**'de, TNT'nin indirgenme ürünlerinin IR spektrumları **şekil 5.5** ve **şekil 5.6**'da sırasıyla verilmiştir.



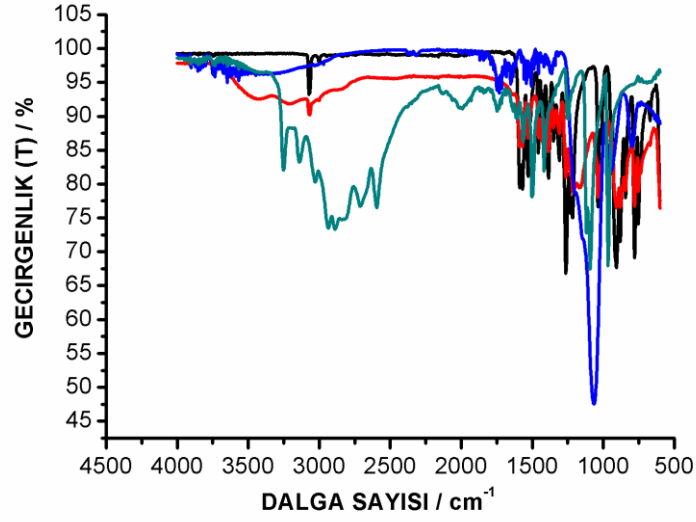
Şekil 5.1 Pikrik asidin metalik Fe ve metalik Zn ile asitli ortamda indirgenme ürünlerinin kaydedilen IR spektrumları, siyah: Pikrik asit, kırmızı: Fe/HCl indirgenme ürünü, mavi: Zn/HCl indirgenme ürünü



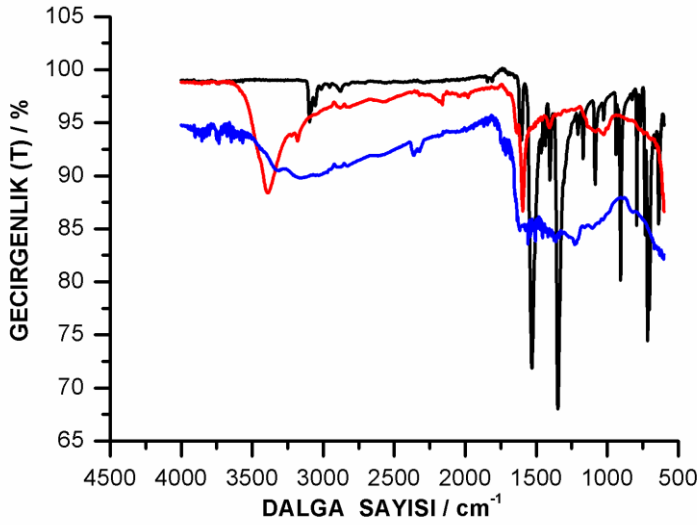
Şekil 5.2 Pikrik asidin $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, Na-Hg amalgamı ve aktif C/Pd- N_2H_4 ile indirgenme ürünlerinin IR spektrumları, siyah: pikrik asit, kırmızı: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ile indirgenme ürünü, mavi: Na-Hg amalgamı ile indirgenme ürünü, koyu yeşil: aktif C/Pd- N_2H_4 indirgenme ürünü



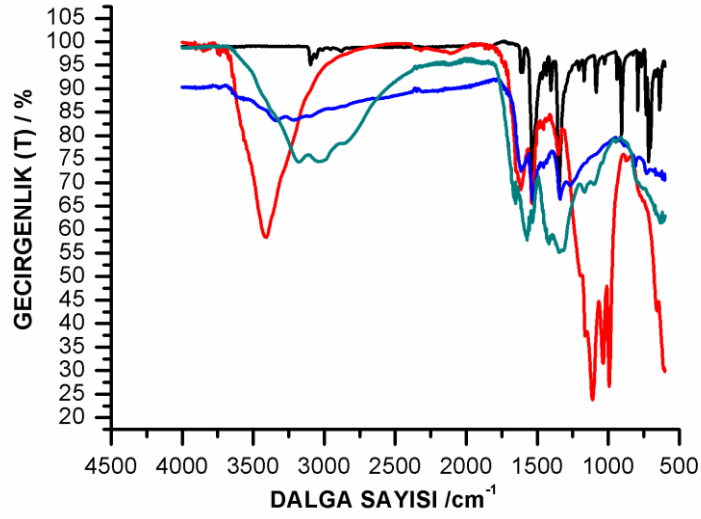
Şekil 5.3 RDX'in metalik Fe ve metalik Zn ile asitli ortamda indirgenme ürünlerinin kaydedilen IR spektrumları, siyah: RDX, kırmızı: Fe/HCl indirgenme ürünü, mavi: Zn/HCl indirgenme ürünü



Şekil 5.4 RDX'in $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, Na-Hg amalgamı ve aktif C/Pd- N_2H_4 ile indirgenme ürünlerinin IR spektrumları, siyah: RDX, kırmızı: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ile indirgenme ürünü, mavi: Na-Hg amalgamı ile indirgenme ürünü, koyu yeşil: aktif C/Pd- N_2H_4 indirgenme ürünü

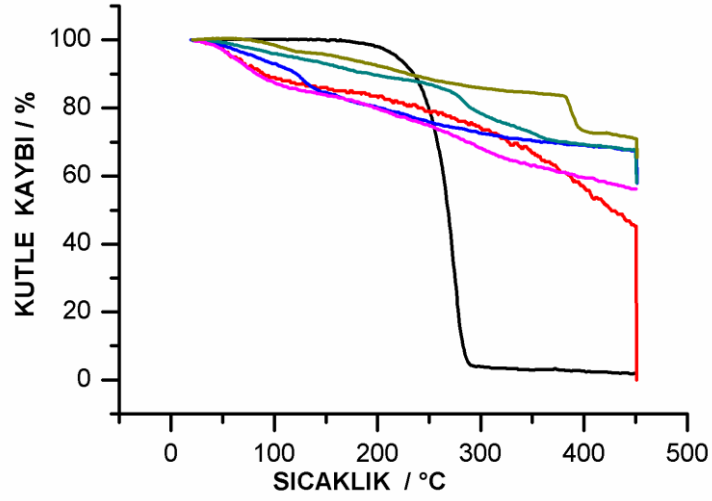


Şekil 5.5 TNT'in metalik Fe ve metalik Zn ile asitli ortamda indirgenme ürünlerinin kaydedilen IR spektrumları, siyah: TNT, kırmızı: Fe/HCl indirgenme ürünü, mavi: Zn/HCl indirgenme ürünü

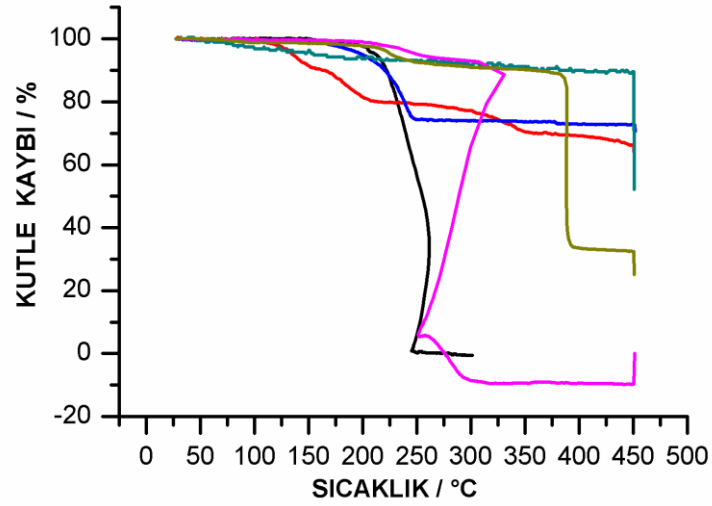


Şekil 5.6 TNT'nin $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, Na-Hg amalgamı ve aktif C/Pd- N_2H_4 ile indirgenme ürünlerinin IR spektrumları, siyah: TNT, kırmızı: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ile indirgenme ürünü, mavi: Na-Hg amalgamı ile indirgenme ürünü, koyu yeşil: aktif C/Pd- N_2H_4 indirgenme ürünü

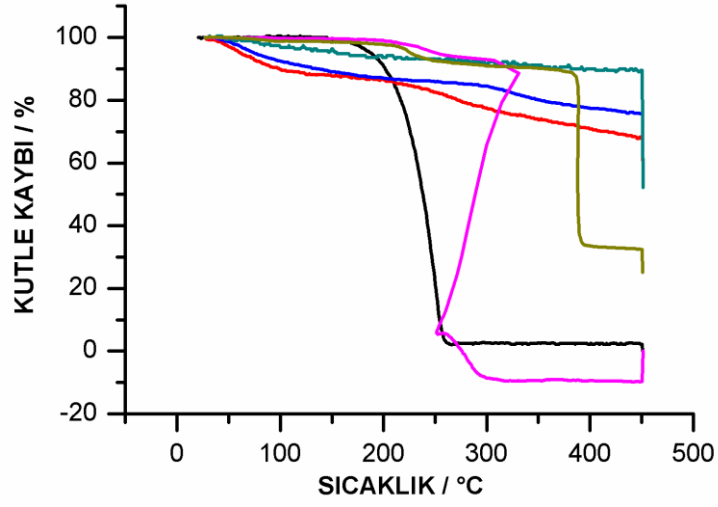
Kullanılan enerjik maddelerin Pikrik asit, RDX, TNT'nin ve indirgenme ürünlerinin TG-DTA incelemesi sonucunda elde edilen TG eğrileri karşılaştırmalı olarak **şekil 5.7**, **şekil 5.8** ve **şekil 5.9**'da, DTA eğrileri ise **şekil 5.10**, **şekil 5.11**, **şekil 5.12**'de sırasıyla verilmiştir. TG sonuçlarından elde edilmiş olan termoanalitik datalar ise **çizelge 5.1**'de görülmektedir.



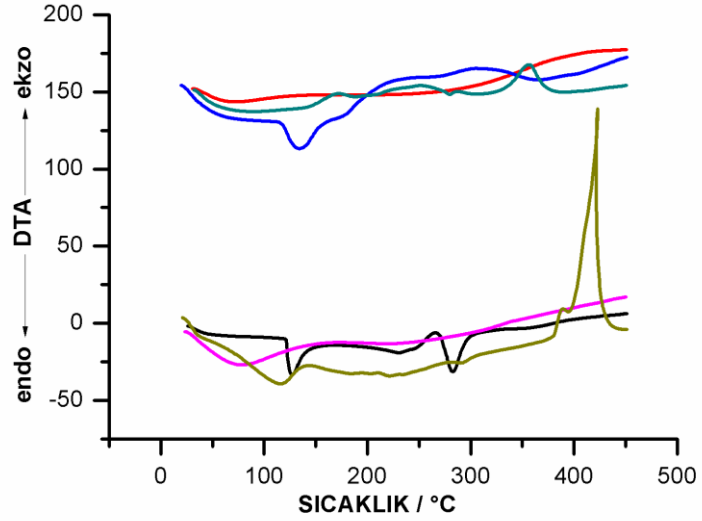
Şekil 5.7 Pikrik asidin kullanılan indirgenler ile indirgenmesinden elde edilen ürünlerin TG eğrileri, siyah: pikrik asit, kırmızı: Fe/HCl ile indirgenme ürünü, mavi: Na₂S₂O₄ ile indirgenme ürünü, koyu yeşil: Na-Hg amalgamı ile indirgenme ürünü, pembe: aktif C/Pd-N₂H₄ ile indirgenme ürünü, açık yeşil: Zn/HCl ile indirgenme ürünü



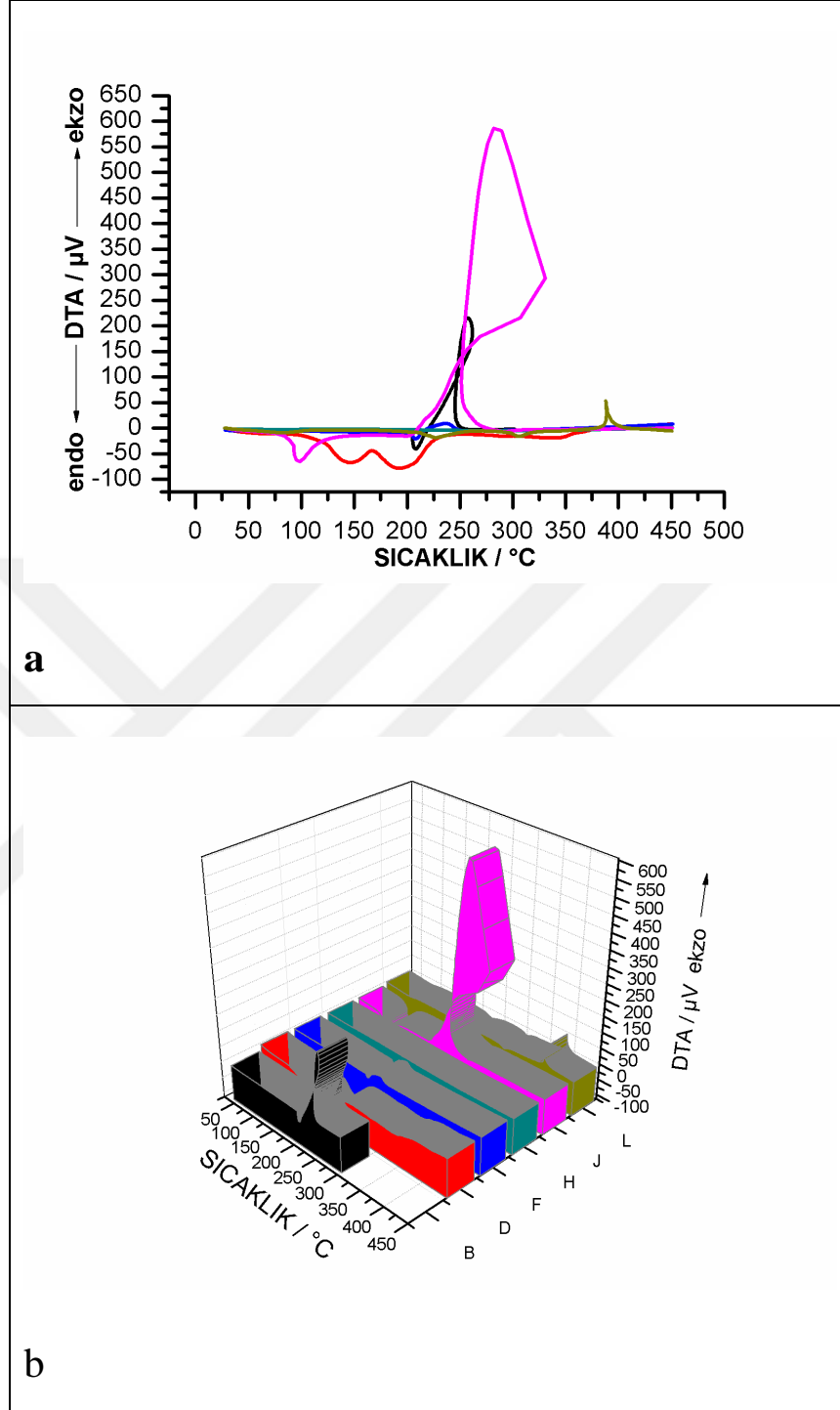
Şekil 5.8 RDX'in kullanılan indirgenler ile indirgenmesinden elde edilen ürünlerin TG eğrileri, siyah: RDX, kırmızı: Fe/HCl ile indirgenme ürünü, mavi: Na₂S₂O₄ ile indirgenme ürünü, koyu yeşil: Na-Hg amalgamı ile indirgenme ürünü, pembe: aktif C/Pd-N₂H₄ ile indirgenme ürünü, açık yeşil: Zn/HCl ile indirgenme ürünü



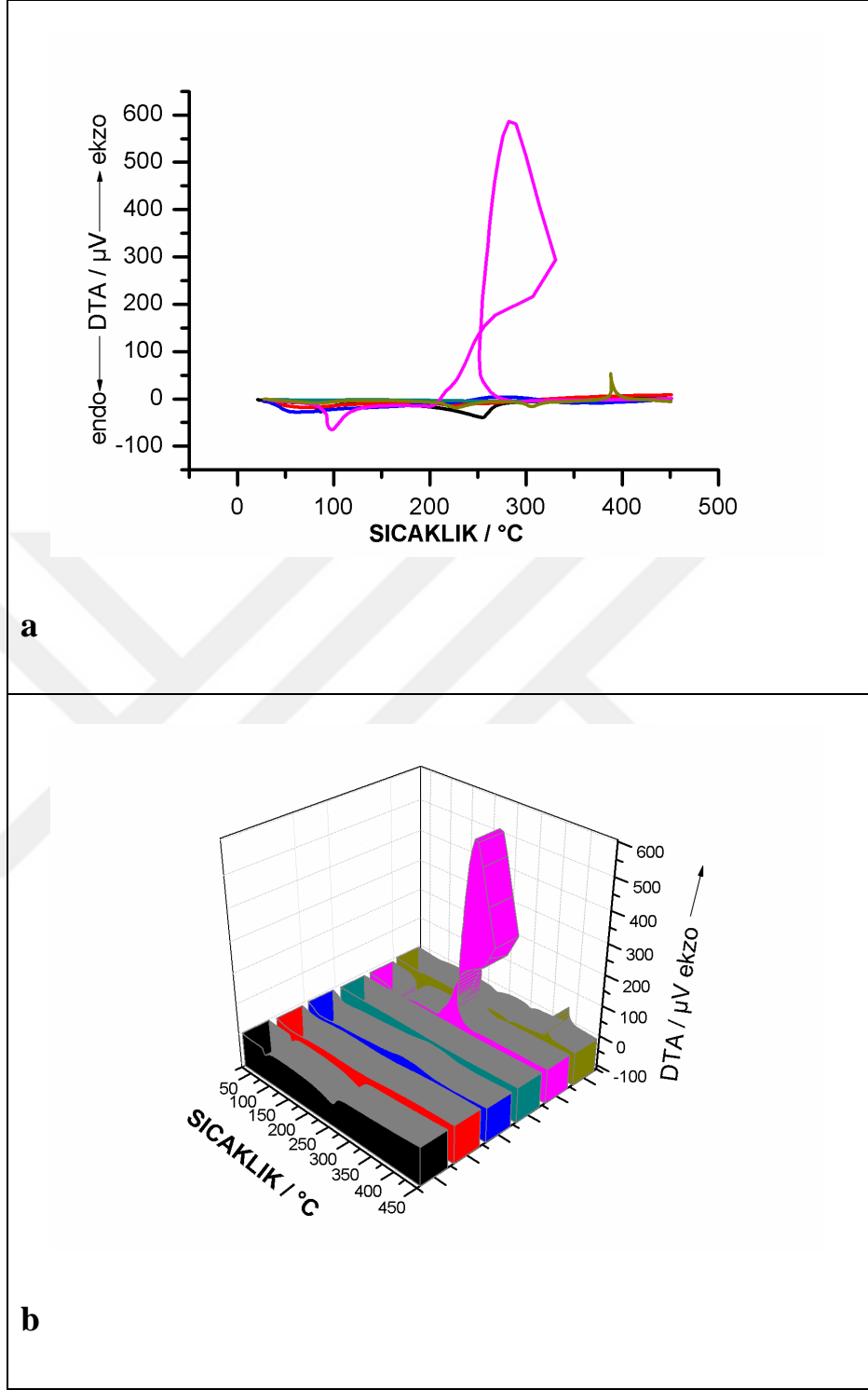
Şekil 5.9 TNT'nin kullanılan indirgenler ile indirgenmesinden elde edilen ürünlerin TG eğrileri, siyah: TNT, kırmızı: Fe/HCl ile indirgenme ürünü, mavi: Na₂S₂O₄ ile indirgenme ürünü, koyu yeşil: Na-Hg amalgamı ile indirgenme ürünü, pembe: aktif C/Pd-N₂H₄ ile indirgenme ürünü, açık yeşil: Zn/HCl ile indirgenme ürünü



Şekil 5.10 Pikrik asidin kullanılan indirgenler ile indirgenmesinden elde edilen ürünlerin DTA eğrileri, siyah: pikrik asit, kırmızı: Fe/HCl ile indirgenme ürünü, mavi: Na₂S₂O₄ ile indirgenme ürünü, koyu yeşil: Na-Hg amalgamı ile indirgenme ürünü, pembe: aktif C/Pd-N₂H₄ ile indirgenme ürünü, açık yeşil: Zn/HCl ile indirgenme ürünü



Şekil 5.11 RDX 'in kullanılan indirgenler ile indirgenmesinden elde edilen ürünlerin DTA eğrileri, siyah: RDX, kırmızı: Fe/HCl ile indirgenme ürünü, mavi: Na₂S₂O₄ ile indirgenme ürünü, koyu yeşil: Na-Hg amalgamı ile indirgenme ürünü, pembe: aktif C/Pd-N₂H₄ ile indirgenme ürünü, açık yeşil: Zn/HCl ile indirgenme ürünü. İndirgenme ürünlerinin DTA eğrileri büyük ölçüde çakıştığından, a iki boyutlu, b üç boyutlu olarak verilmiştir



Şekil 5.12 TNT'nin kullanılan indirgenler ile indirgenmesinden elde edilen ürünlerin DTA eğrileri, siyah: TNT, kırmızı: Fe/HCl ile indirgenme ürünü, mavi: Na₂S₂O₄ ile indirgenme ürünü, koyu yeşil: Na-Hg amalgamı ile indirgenme ürünü, pembe: aktif C/Pd-N₂H₄ ile indirgenme ürünü, açık yeşil: Zn/HCl ile indirgenme ürünü. İndirgenme ürünlerinin DTA eğrileri büyük ölçüde çakıştığından, a iki boyutlu, b üç boyutlu olarak verilmiştir.

Çizelge 5.1 Hazırlanan enerjik maddelerin termoanalitik data ve kütle spektrometresinde en sık gözlenen m/z değerleri

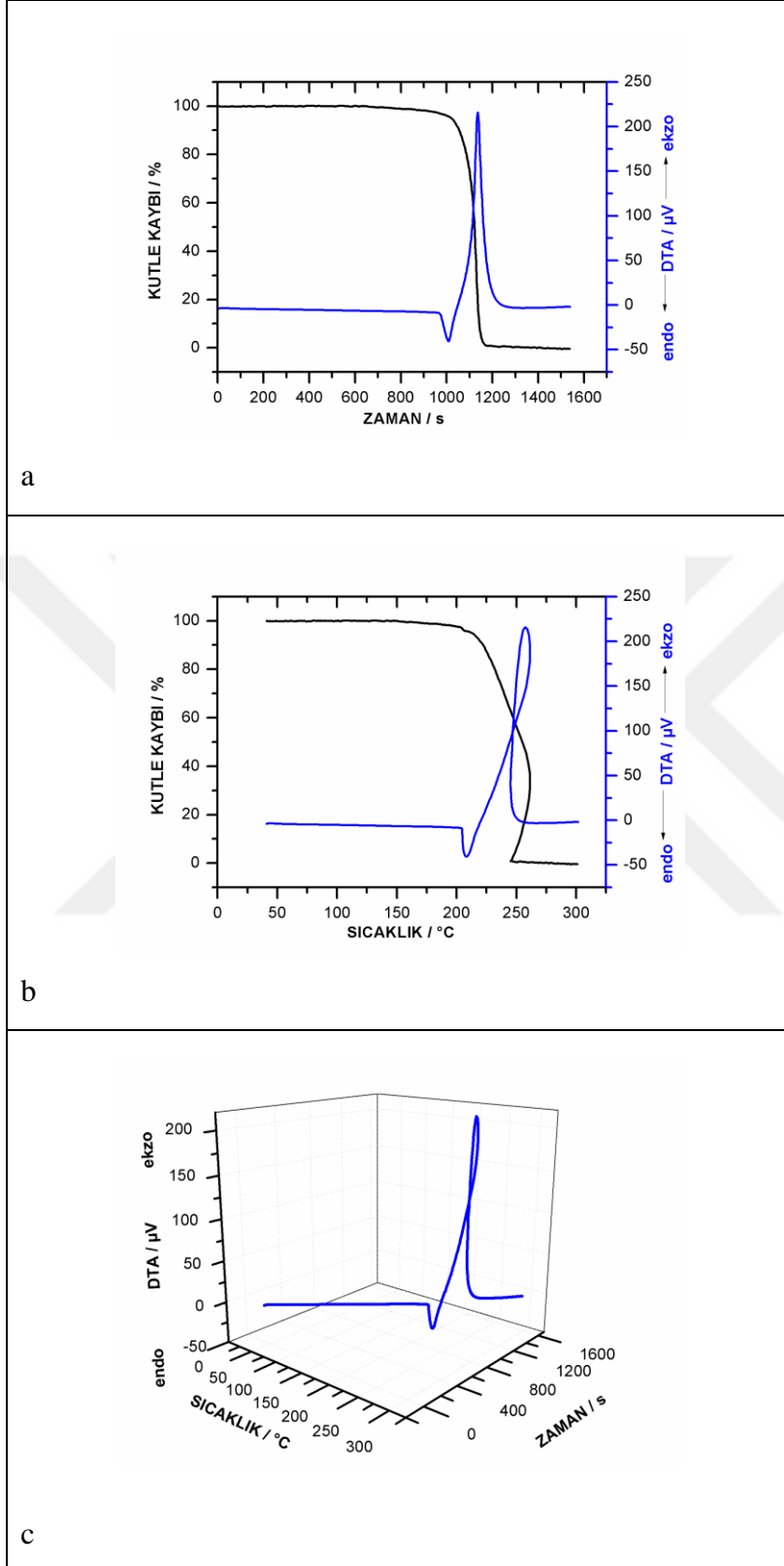
Enerjik Madde ve İndirgenme ürünleri	Sıcaklık aralığı°C Deneyisel bulunan kütle kaybı %	Kütle spektrumlarında en sık gözlenen m/z değerleri
2,4,6-Trinitrofenol (Pikrik asit)	Pikrik asit	229, 199, 91, 69, 62, 30
	204 – 290 99 endotermik	
	Fe/HCl indirgenme ürünü	149, 85, 57, 43
	95 – 330 10,702	
	Na ₂ S ₂ O ₄ indirgenme ürünü	125, 85, 57, 43
	190 – 370 19.480 ekzotermik	
	Na-Hg amalgam İndirgeme ürünü	149, 85, 57,43
	160 -330 18,542	
	Aktif C/Pd-N ₂ H ₄ İndirgeme ürünü	149, 97, 85,71,57,43
	157 – 290 29.902 ekzotermik	
Trimetilentritrazin (RDX)	Zn/HCl indirgeme ürünü	149, 125, 97, 125, 71, 57, 43
	140 – 260 8.125	
	RDX	147, 128, 120, 75, 55, 46, 43, 30
	206 – 255 99.0 ekzotermik	
	Fe/HCl indirgenme ürünü	128, 85, 57, 46
	104 – 250 20.142 endotermik	
	Na ₂ S ₂ O ₄ indirgenme ürünü	128, 64
	190 -270 24,750 ekzotermik	
	Na-Hg amalgam İndirgeme ürünü	149, 85, 57, 43
	100 – 350 5,31	
Aktif C/Pd-N ₂ H ₄ İndirgeme ürünü	125, 85, 57, 43	
210 – 350 33.275 ekzotermik		
Zn/HCl indirgeme ürünü	125, 85, 57,43	
95 – 300 1,77		

Çizelge 5.1 Hazırlanan enerjik maddelerin termoanalitik data ve kütle spektrometresinde en sık gözlenen m/z değerleri (devamı)

2,4,6-trinitrotoluen (TNT)	TNT	180 -380 99,0 endotermik	210, 193, 180, 163, 120, 89, 77, 46, 30.
	Fe/HCl indirgenme ürünü	190 – 290 10,793	149, 85, 57, 43
	Na ₂ S ₂ O ₄ indirgenme ürünü	108 – 340 12,001 ekzotermik	149, 85, 57, 43
	Na-Hg amalgam İndirgeme ürünü	110 – 330 15,664	149, 85, 57, 43
	Aktif C/Pd-N ₂ H ₄ İndirgeme ürünü	160 – 330 42,929 ekzotermik	149, 85, 57, 43
	Zn/HCl indirgeme ürünü	130 – 365 15,17	125, 85, 57, 43

Nitro benzenin metalik indirgenler ile aniline indirgenmesi uzun süreden beri bilinen ve endüstriyel olarak kullanılan bir prostestir (Ono 2001). Bu çalışmada bu düşünce paralelinde nitro gruplarının amino gruplarına indirgenmesi üzerine tasarlanmış bir çalışmadır fakat bu çalışmada fark indirgenen enerjik maddelerde birden fazla nitro grubu olmasıdır. Bunun yanısıra kullanılan indirgenler çözünebilen indirgenler değildirler, sadece Na₂S₂O₄ suda çözünebilmektedir. Bu sebepten dolayı indirgeme tepkimeleri çözelti – indirgen arayüzeylerinde gerçekleştiğinden tepkimelerin kinetik değerleri hakkında bir bilgi sahibi olabilmek mevcut verilerle mümkün değildir. Bununla birlikte gerek IR spektroskopi gerek TG-DTA sonuçları enerjik maddelerdeki nitro gruplarının büyük ölçüde indirgenliğini göstermektedir. **şekil 5.1, şekil 5.2, şekil 5.3, şekil 5.4, şekil 5.5, ve şekil 5.6**'da verilen spektrumlara bakılacak olursa pikrik asit, RDX ve TNT enerjik maddelerinin hepsinde 1300- 1340 cm⁻¹ arasında tipik νN=O esneme titreşimlerinin ortak olduğu görülmektedir. Pikrik asit, RDX ve TNT **şekil 5.1, şekil 5.2, şekil 5.3, şekil 5.4, şekil 5.5, ve şekil 5.6**'da siyah hatlarla çizilmiştir. İndirgenme ürünlerinde hemen hemen tamamında bu sinyalin kaybolduğu ve 3200-3500 cm⁻¹ arasında geniş absorpsiyon bantlarının ortaya çıktığı görülmektedir. Olası olarak bu ortaya çıkan bantlar νN-H esnemelerinden kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte indirgeme sonucunda hangi ürünün

veya ürün karışımının meydana geldiğine karar verebilmek mümkün değildir. Çünkü aminofeollerin ve aromatik diaminlerin halkalaşma tepkimeleri verdikleri uzun zamandan beri bilinmektedir (Furniss vd. 1989, Shremetev vd. 2012). Literatürde özellikle TNT'nin elektrokimyasal indirgenmesiyle 2,4,6-triaminotoluen oluştuğuna dair birçok çalışma bulunmaktadır (Özkaramete vd. 2013, Kashaev vd. 2008). Ancak bunların hepsi preparatif çalışmalar değildir, hatta bir kısmı sadece teorik hesaplamadır. Bu çalışma, IR spektroskopi yöntemi nitro gruplarının amin gruplarına indirgendiğini kanıtlıyor ancak ürünler hakkında net bir sonuç vermemektedir. Ancak bu çalışmanın amacı herhangi bir ürün elde etmek değil enerjik maddeleri başka bir deyişle patlayıcı maddeleri indirgeme tepkimeleriyle tehlikesiz güvenli maddeler haline getirebilmektir. Belirlenen amaç doğrultusunda istenen sonuca ulaşıldığı büyük ölçüde TG – DTA çalışmalarında gözlemlenmektedir. Patlayıcı maddeler bilindiği gibi darbe, sürtünme, statik elektrik ve termal hassasiyetleri olan maddelerdir. Ani bir darbe ile uygulanan bir basınç veya bir kıvılcım, statik elektrik deşarjı ya da sürtünme gibi etki ile iç tepkime sonucu çok hızlı parçalanıp gaz ürünlere dönüşen maddelerdir. Bu sebepten dolayı belli ısıtma hızlarında çok küçük bir sıcaklık aralığında mevcut kütlelerinin hemen hemen tamamını gaz ürünlere dönüştürürler ve bu olay çok hızlı olduğu için ortaya çıkan gazlardan dolayı ortama bir şok dalgası yayarlar (blast) ki bu da patlama tepkimesi olarak tanımlanır. Bu sebepten dolayı indirgeme tepkimelerinden elde edilen ürünlerin patlama riski taşıyıp taşımadıkları en kolay TG – DTA spektrumları ile tespit edilmiştir. Aşağıda **şekil 5.13**'te RDX'in TG-DTA eğrisi verilmiştir, şekilde 205-206°C sıcaklıktan sonra RDX maddesinin birden kütlelerinin kaybolduğu ve olayın ekzotermik olduğu görülmektedir.



Şekil 5.13 RDX enerjik maddesinin (a) zaman-DTA, (b) sıcaklık-DTA ve (c) sıcaklık-zaman-DTA üç boyutlu DTA eğrileri

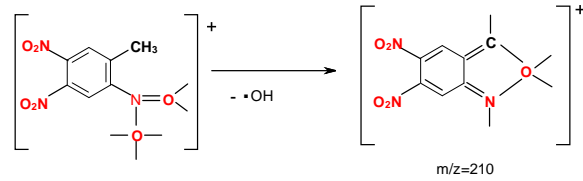
Termal parçalanma (patlama) tepkimesi sırasında DTA eğrisinin deformasyonu üç boyutlu grafikte daha net görülmektedir Şekil 5-13’de kütle kaybı ve sıcaklık iki y eksenli bir grafikte zamana karşı grafiklenmiştir ve ekzotermik sinyal Gaussian tipi bir eğri şeklinde gözlenmektedir. Oysa TG – DTA çalışmalarında alışlagelmiş olarak kütle kaybı ve DTA verileri sıcaklığa karşı grafiklenir. RDX maddesinin TG - DTA eğrilerini sıcaklığa karşı grafikleyecek olursak elde edilen eğrilerde bir anomali gözlenir, bu anomali **şekil 5-13**’de görülmektedir. DTA eğrileri bir geri dönüş gösterdiği gibi kütle kaybı eğrileri belli bir süre için negatif eğime sahip olmaktadır. Bunun sebebi patlama tepkimesinin çok hızlı olmasıdır. Çok hızlı bir şekilde ortaya çıkan gaz kütlesi ekzotermik tepkimenin ısını absorpladığı için hızla etrafa yayılır ve absorpladıkları ısıyı beraberinde götürdükleri için kısa bir süre patlama mahalinin sıcaklığı biraz azalır. Daha sonra TG cihazının fırın etkisiyle tekrar artmaya başlar, patlama tepkimelerinde sıkça gözlenen bu olay dikkat edilirse patlama ürünlerinde de görülmektedir. **şekil 5.11** ve **şekil 5.12**’de özellikle Aktif C/ Pd-N₂H₄ ile indirgenmiş üründe pembe hatlarla çizilmiş olarak görülmektedir. İndirgen madde nitro gruplarının bir kısmını veya tamamını indirgemiş olmakla birlikte malzemenin patlayıcı özelliği tamamen ortadan kalkmamıştır. **şekil 5.7**, **şekil 5.8**, **şekil 5.9**, **şekil 5.10**, **şekil 5.11** ve **çizelge 5.1**’de verilen sonuçlar enerjik maddelerin patlama tehlikelerinin indirgenme tepkimeleri sonunda kalıcı olup olmadığını göstermektedir. Dikkatlice incelenirse Fe/HCl ve Na-Hg amalgamı ile indirgenmiş olan ürünlerde hiçbir ekzotermik tepkime görülmemektedir. TG eğrilerine de bakılacak olursa bu indirgenme tepkime ürünlerinde küçük bir sıcaklık aralığında bir kütle kaybı da görülmemektedir. Na₂S₂O₄ ve Aktif C/ Pd-N₂H₄ ile indirgenmiş olan ürünlerde ise patlama tehlikesinin tamamen ortadan kalkmadığı görülmektedir. Zn/HCl ile yapılan indirgemelerde ise 400 °C civarında ekzotermik kütle kayıpları görülmektedir. **şekil 5.1**, **şekil 5.2**, **şekil 5.3**, **şekil 5.4**, **şekil 5.5** ve **şekil 5.6**’da verilen IR spektrumları incelendiğinde sadece Fe/HCl ve Na-Hg amalgamı ile indirgemelerde elde edilen ürünlerde 1300-1340 cm⁻¹ de gözlenen tipik νN=O esnemelerinin tamamen kaybolduğu görülmektedir. Diğer indirgenlerle yapılan indirgeme ürünlerinde bu bölge ya belirsiz ya da bu bölgedeki tipik nitro sinyalinin tamamen kaybolmadığı ancak zayıfladığı görülmektedir. Bu noktada Fe/HCl ve Na-Hg amalgamı ile yapılan indirgemelerde tepkime kinetiğinin daha hızlı olduğu düşünülmektedir, indirgemenin tamamen çalışma süresi sonunda tamamlandığı diğer indirgenlerle olan tepkimelerin daha yavaş

olmasından kaynaklı tüm enerjik maddenin indirgenmediği söylenebilir. Ancak bu çalışmanın amacı enerjik maddelerin kimyasal olarak bertarafı olduğundan bu çalışma için en uygun indirgen malzemelerin Fe/HCl ve Na-Hg amalgamı olduğu öngörülmektedir.

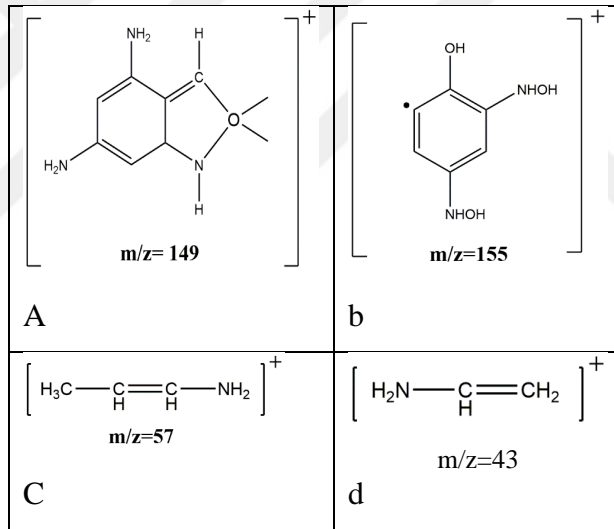
şekil 5.10, **şekil 5.11** ve **şekil 5.12**'de enerjik maddeler siyah hatlarla gösterilmiştir. Dikkat edilirse pikrik asidin ve TNT'nin ekzotermik bir tepkimeyle patlamadığı görülmektedir. Bu durum maddelerin fiziksel özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Pikrik asit 122,78°C sıcaklıkta erimekte ve bu sıcaklıktan sonra gaz halinde ortamdaki uzaklaşmaktadır. Sıcaklık pikrik asidin patlama sıcaklığı olan 280°C 'a ulaşmadan ortamdaki uzaklaşmasından dolayı patlama gözlenmez tam tersi pikrik asit gaz haline geçtiği için endotermik bir pik gözlenir. Aynı durum 81,40°C sıcaklıkta eriyen TNT içinde söz konusudur. Oysa kapalı bir pan içinde deney gerçekleştirilseydi patlama net olarak gözlenecektir. İndirgeme ürünlerinin çoğunda belli bir sıcaklıkta patlama tepkimesini andıran kütle kayıpları veya ekzotermik tepkimeler görülmemektedir. Sadece RDX ve TNT'nin aktif C/Pd-N₂H₄ ile elde edilen indirgenme ürünlerinde net bir ekzotermik tepkime gözlenmektedir. **çizelge 5.1**'de indirgenme ürünlerinde gözlenen ekzotermik tepkimeler belirtilmiştir.

İndirgenme ürünlerinin saf bir madde ya da bir karışım olup olmadığı bu çalışmadaki mevcut verilerle tam olarak anlaşılammamaktadır. IR spektrumları indirgenme ürünlerinde -NH veya -NH-OH bantları oluşmasının yüksek olasılıkla olduğunu göstermektedir. Bunun yanında ürünlerin kütle spektrumlarında gözlenen fragmentler enerjik maddenin başka bir maddeye dönüştüğünü göstermektedir. Deneysel kısımda saf enerjik maddelerin 70 eV elektronlarla iyonlaştırma ile verilen m/z sinyalleri ile ürünlerin bu değerleri arasında önemli farklar vardır. Pikrik asit ve RDX maddelerinde moleküler sinyal aynı zamanda temel sinyaldir, buna karşın saf TNT'nin kütle spektrumunda moleküler sinyal hiç gözlenmemektedir, gözlenen en yüksek fragment sinyali m/z=210 değerinde görülmektedir, bu durum 1958 'den beri bilinen bir durumdur (Furniss vd. 1989). Orto pozisyonda nitro grubu bulunduran malzemeler termal bozunmalarında halkalaşma ürünleri vermektedirler. **şekil 5.14** ve **çizelge 5.1**'de verilen ürünlerin m/z değerleri incelenecek olursa tüm indirgenme ürünlerinde kullanılan enerjik maddelerin moleküler kütlelerine yakın bir değerin olmadığı, tüm m/z değerlerinin indirgenme sonucunda

ortaya çıkan maddelerin fragmentleri olduğu anlaşılmaktadır. IR spektrumlarından görüldüğü gibi nitro grupları amin veya hidroksilamin gruplarına indirgenmiş olduğu sonucuna varılmaktadır. **şekil 5.15**'de paylaşılan ürünlerdeki sık gözlenen m/z değerleri de indirgenme ürünleri ile uyum halindedir. Bununla birlikte tüm m/z değerlerini açıklayabilmek mümkün olmamıştır.



Şekil 5.14 TNT enerjik maddesinin kütle spektrumunda gözlenen ana fragmentin oluşum tepkimesi



Şekil 5.15 Enerjik maddelerin indirgenme ürünlerinin kütle spektrumlarında en sık gözlenen m/z değerlerine ait olası fragmentler

KAYNAKLAR

- Akhavan, J. 2004. The Chemistry of Explosives. California State University Fresno, California.
- Anonim. 2019. Web Sitesi: <https://acikders.ankara.edu.tr/mod/resource/view.php?id=10738>, Erişim Tarihi: 05/06/2019.
- Anonim. 2019. Web Sitesi: <https://acikders.ankara.edu.tr/course/view.php?id=4640>, Erişim Tarihi: 05/06/2019.
- Anonim. 2019. Web Sitesi: https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/51386/mod_resource/content/0/IR%20spektroskopisi.pdf, Erişim Tarihi: 03/06/2019.
- Anonim. 2019. Web Sitesi: https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/51394/mod_resource/content/0/MASS%20spektroskopisi%20-%20Pratik.pdf, Erişim Tarihi: 03/06/2019.
- Anonymous. 2019. Web Sitesi: <http://unrcpd.org/conventional-weapons/>, Erişim Tarihi: 04/06/2019.
- Anonymous. 2019. Web Sitesi: <https://www.britannica.com/topic/industrial-polymers-468698/Cellulose-nitrate#ref608723>, Erişim Tarihi: 04/06/2019.
- Anonymous. 2019. Web Sitesi: <https://www.britannica.com/science/nitroglycerin#ref38674>, Erişim Tarihi: 04/06/2019.
- Anonymous. 1993. NSS-1740-12. NASA Safety Standard for Explosives, Propellants and Pyrotechnics, A-4, Washington D.C.
- Anonymous. 2019. Web Sitesi: https://www.chemie.tu-darmstadt.de/media/ak_fessner/damocles_pdf/2013/ONC.pdf, Erişim Tarihi: 04/06/2019.
- Anonymous. 2019. Web Sitesi: http://hiq.linde-gas.com/en/analytical_methods/other_methods/thermal_methods.html, Erişim Tarihi: 04/06/2019.
- Bandstra, J. Z., Miehr, R., Johnson R. L. ve Tratnek. P. G., 2005. Reduction of 2,4,6-trinitrotoluene by iron metal: kinetic controls on product distributions in batch experiments. Environ. Sci. Technol., 39, 230-238.
- Bunte, G., Krause, H. H. ve Hirth, T. 1997. Disposal of energetic materials by alkaline pressure hydrolysis and combined techniques, Propellants, Explosives, Pyrotechnics 22, 160-164, Weinheim.

- Bunte, G., Krause, H. H. ve Hirth, T. 1997. Disposal of energetic materials by alkaline pressure hydrolysis and combined techniques, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 22, 259-269.
- Çakırer, O. 2000. Kimya, Kara Harp Okulu Basımevi, 115-141, Ankara.
- Devlin, J. F., Klausen, J. ve Schwarzenbach, R. P. 1998. Kinetics of nitroaromatic reduction on granular iron in recirculating batch experiments. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 1941-1947.
- Fickett, W. ve William, C. D. 1979. *Detonation Theory and Experiment*, Dover Publications, 2-11, Ontario.
- Fickett, W. 1985. *Detonation in Miniature, the Mathematics of Combustion*, Siam, 133-181, Philadelphia.
- Furniss, B. S., Hannaford, A. J., Smith, P. W. G. ve Tatchell, A. R. 1989. *Vogel's textbook of practical organic chemistry*, Longmann Scientific&Technical, 5th edition, 464, London.
- Furniss, B. S., Hannaford, A. J., Smith, P. W. G. ve Tatchell, A. R. 1989. *Vogel's textbook of practical organic chemistry*, Longmann Scientific&Technical, 5th edition, 976, London.
- Genelkurmay Başkanlığı Kara Kuvvetleri Komutanlığı 2005, KKTT 9-1300-250 Mühimmatın Bakımı, Ankara.
- Gowda S.; Gowda D. C. 2003. Zinc/hydrazine: A low cost-facile system for the reduction of nitro compounds. *Indian Journal of Chemistry*, 428, 180-183.
- Gündüz, T. 2002. *İnstrümental Analiz*, Gazi Kitabevi, 913, Ankara.
- Heilmann, H. M., Wiesmann, U. ve Stenstrom, M. K. 1996. Kinetics of the alkaline hydrolysis of high explosives RDX and HMX in aqueous solution and adsorbed to activated carbon. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 1485-1492.
- Hofmann, U. ve Rüdorff, W. 1966. *Anorganische Chemie*, 35, Sohn, Braunschweig.
- Hundal, L. S., Singh, J., Bier, E. L., Shea, P. J., Comfort S. D. ve Powers, W. L. 1997. Removal of TNT and RDX from water and soil using iron metal, *Environmental Pollution*, 97(1-2), 55-64.
- Kinney, G. F. ve Graham K. J. 1985. *Explosive Shocks in Air*, 2nd edition, 18-34, New York.
- Kolan, A. 2015. Antibakteriyel özelliği geliştirilmiş yeni bir nano-biyomalzemenin hazırlanması ve karakterizasyonu. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 53070, İstanbul.

- Lauwiner, M., Roth, R. ve Rys, P. 1999. Reduction of aromatic nitro compounds with hydrazine hydrate in the presence of an iron oxide/hydroxide catalyst. III. The selective reduction of nitro groups in aromatic azo compounds. *Applied Catalysis A: General*, 177, 9-14.
- Ledgard, J. B. 2007. *The Preparatory Manual of Explosives*, 3th Edition, Seattle Independently Published, 180.
- Lothrop, W. C. ve Handrick, G. R. 1949. A simple method of estimating the detonation velocity from chemical composition of organic explosives. *Chem. Rev.*, (44), 419.
- O'Keefe, M.P. 1995. *Modern applications of chemistry*, 2nd Edition, Department of Chemistry. United States Military Academy. McGraw-Hill.Inc., 328-338, USA
- Özdemir B. 2009. Aktif karbon üretim sürecinin termogravimetrik analiz ile incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, Enerji Bilim ve Teknoloji Anabilim Dalı, İstanbul
- Pagoria, P.F., Lee, G.S., Mitchell, A.R. ve Schmidt, R.D. 2002. A Review of Energetic Materials Synthesis, *Thermochemica Acta.*, 384, 187.
- Smith, P. D. ve Hetherington, J. G. 1994. *Blast and Ballistic Loading of Structures*. Butterworth and Heinemann Ltd. Oxford.
- Warren, C., Lothrop, G. Ve Handrick, R. 1949. The relationship between performance and constitution of pure organic explosive compounds, *Chem. Rev.*, 44(3), 419–445.
- Yariv, S. 2004. The Role of charcoal on DTA curves of organo-clay complexes: an overview. *Applied Clay Science*, 24, 225-236.
- Yıldız, A., Genç, Ö. ve Bektaş, S. 1997. *Enstrümental Analiz Yöntemleri*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, A64, 273, Ankara.

ÖZGEÇMİŞ

Adı, Soyadı : Abdullah Yücel

Doğum Yeri : Ordu

Doğum Tarihi : 07.04.1984

Yabancı Diller : İngilizce

Eğitim Durumu :

Lise Fatih Sultan Mehmet Lisesi Lise (Y.D.A) (1998-2002)

Lisans Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü (2002-2007)

Yüksek Lisans Ankara Üniversitesi Analitik Kimya Anabilim Dalı (2007-2010)

Doktora Ankara Üniversitesi Analitik Kimya Anabilim Dalı (2010-2020)

Çalıştığı Kurumlar :

Orica-Nitro Patlayıcı Mad. San. Tic. A.Ş. Kalite&Sağlık&Emniyet Sorumlusu
(07.2011-11.2016)

Roketsan A.Ş. İş Güvenliği&Çevre Mühendisi (11.2016 - ...)

Tez Çalışmaları : Alternatif Enerji Kaynakları (Biyodizel, Biyobenzin, Biyogaz)
(Lisans)

Propellant İçindeki 2-Nitrodifenilamin 'in Kromotografik
Yöntemlerle Analizi (Yüksek Lisans)

Enerjik Maddelerin Kimyasal Yöntemlerle Bertaraf Edilmesi
(Doktora)

Uluslararası Kongreler :

Yücel A, İnal EK, Öz S, Durmuş S, Atakol O, Akay MA. A New Extraction Based Chromatographic Method for the Analysis of Stabilizers in Explosive Material, 2010 7th Aegean Analytical Chemistry Days, Mytilene, Lesvos, GREECE

Kübra İnal E, **Yücel A**, Anlı E, Atakol O, Akay MA. A New Extraction Based Method for the Analysis of Resveratrol, 2010 7th Aegean Analytical Chemistry Days, Mytilene, Lesvos, GREECE

Kurtaran R., Durmuş S., Öz S., **Yücel A.**, Dinçer F.N., Arıcı C., Atakol O. Thermal Stability Of Azide Containing Cu(II) And Ni(II) Complexes; Alternative Explosives, 2008, 4th Black Sea Basin Conference On Analytical Chemistry, Sofia, BULGARIA

Yayınlar :

Yücel A, Atakol O., Nitro Grupları İçeren Klasik Patlayıcı Maddelerin İndirgeme Tepkimeleri İle Kimyasal Berataf Yöntemlerinin Araştırılması. SDÜ Fen Dergisi (E-Dergi), 2020, 15(1):45-62.

Yücel A, İnal E. K., Akay M. A., Atakol O., Chromatographic Determination of Stabilizer in Nitrocellulose Based Propellants. Central European Journal of Energetic Materials, 2011, 8(3), 183-192

Ergun, Ü., Atakol, O., Eriş, F. Z., **Yücel, A.**, Düzgün, E. Estimation of Coordination Bond Energies of NH₃, H₂O and Et₂NH Ligands in the Ni(II) and Cu(II) Complexes. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2009, 97(3), 1007-1014.

Emregül K.C., Çakırer O., Ergun Ü., **Yücel A.**, Kunduracı M., Atakol O. Nitro Grubu İçeren ONNO Tipindeki Simetrik Schiff Bazlarının Termal Bozunmalarının İncelenmesi. SDÜ Fen Dergisi (E-Dergi), 2009, 4(2), 151-159.