T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİMER ESASLI ENDÜSTRİYEL KATI ATIKLARIN VOLFRAM TRİOKSİTİN İNDİRGENMESİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ

Göktuğ TÖRE

DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Melek CUMBUL ALTAY

II. DANIŞMAN
Prof. Dr. Şerafettin EROĞLU

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

Haziran, 2022

TEZ KABUL VE ONAYI

Göktuğ TÖRE tarafından, **Dr. Öğr. Üyesi Melek CUMBUL ALTAY** danışmanlığında hazırlanan **"POLİMER ESASLI ENDÜSTRİYEL KATI ATIKLARIN VOLFRAM TRİOKSİTİN İNDİRGENMESİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ"** başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından **05/07/2022** tarihinde yapılan sınav sonucunda **oy birliği** ile başarılı bulunarak **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

		İmza	**Sonuç**
DANIŞMAN	Dr. Öğr. Üyesi Melek CUMBUL ALTAY İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Cem KAHRUMAN Bursa Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Doç. Dr. Atakan ÖNGEN İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve bilimsel etik kuralları içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını ve her türlü hukuki sorumluluğu aldığımı kabul ederim.

Göktuğ TÖRE

(İmza)

Aileme ve Öykü Şendur'a ithaf ediyorum…

BÜTÇE DESTEKLERİ

POLİMER ESASLI ENDÜSTRİYEL KATI ATIKLARIN VOLFRAM TRİOKSİTİN İNDİRGENMESİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje numarası: 36219

Bu tez çalışması, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'nun (TÜBİTAK) 219M377 numaralı Polimer Esaslı Katı Atıkların Metal Oksitlerin İndirgenmesinde ve Karbürizasyonunda Değerlendirilmesi projesi ile desteklenmiştir.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmam boyunca benden desteğini ve yardımlarını esirgemeyen, engin bilgi ve deneyimleriyle daima bana yol gösteren değerli danışman hocalarım Dr. Öğr. Üyesi Melek CUMBUL ALTAY ve Prof. Dr. Şerafettin EROĞLU'na en içten dileklerimle teşekkürlerimi sunarım.

Lisans ve yüksek lisans öğrenimim boyunca destek ve katkılarından dolayı İstanbul Üniversitesi – Cerrahpaşa Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümü öğretim üyelerine teşekkür ederim.

Hayatım boyunca attığım her adımda, iyi ve kötü günlerimde her zaman yanımda olan, maddi ve manevi hiçbir desteği esirgemeyen kıymetli aileme ve Öykü ŞENDUR'a sonsuz teşekkür ederim.

Haziran 2022 Göktuğ TÖRE

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ KABUL VE ONAYI ..... **ii**
BEYAN ..... **iii**
BÜTÇE DESTEKLERİ ..... **v**
TEŞEKKÜR ..... **vi**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **x**
TABLO LİSTESİ ..... **xiii**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xiv**
ÖZET ..... **xvi**
ABSTRACT ..... **xviii**
1. GİRİŞ **1**
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE **3**
2.1. VOLFRAMIN TARİHÇESİ 3
2.2. DÜNYA VOLFRAM REZERVİ VE ÜRETİMİ 3
2.3. VOLFRAM ELEMENTİNİN TEMEL ÖZELLİKLERİ 5
2.4. VOLFRAM VE BİLEŞİKLERİNİN KULLANIM ALANLARI 8
2.5. VOLFRAM TOZ ÜRETİMİ 13
2.5.1. Cevherden Üretim 13
2.5.2. Hidrojenle İndirgenme Yöntemi 15
2.5.3. Ergimiş Tuz Elektrolizi Yöntemi 16
2.5.4. Hurdadan Üretim Yöntemi 16
2.6. BAŞLICA POLİMER ESASLI ENDÜSTRİYEL KATI ATIKLAR 16
2.6.1. Etilen-vinil asetat (EVA) 16
2.6.2. Polietilen (PE) 17
2.6.3. Polikarbonat (PC) 18
2.6.4. Lastik 18
2.7. HİDROKARBONLARIN PİROLİZİ 19
2.8. METAL OKSİTLERİN İNDİRGENME MEKANİZMASI 20

2.9. VOLFRAM OKSİT TOZUYLA İLGİLİ LİTERATÜRDE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR 21
3. YÖNTEM 26
3.1. HAMMADDELER 26
3.1.1. Polimer Esaslı Endüstriyel Katı Atıkların Karakterizasyon Çalışmaları 27
3.2. VOLFRAM TRİOKSİTİN (WO_3) İNDİRGENME ÇALIŞMALARI 30
3.2.1. Termodinamik Analiz 30
3.2.2. Deney Düzeneği 31
3.2.3. WO_3-Atık Malzeme Sistemlerinde Proses Parametreleri 33
3.2.4. Numune Kodları 38
3.3. KATI ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI 41
3.3.1. X-Işınları Difraksiyon Analizleri 42
3.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri 42
4. BULGULAR 43
4.1. POLİMER ESASLI ENDÜSTRİYEL KATI ATIKLARIN KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI 43
4.1.1. FTIR Analizleri 43
4.1.2. Termogravimetri Analizleri 45
4.1.3. Bomba Kalorimetre Analizleri 46
4.1.4. Elementel Analizler 47
4.1.5. Kimyasal Analizler 47
4.2. TERMODİNAMİK ANALİZ HESAPLAMALARI 48
4.2.1. WO_3-PC Sistemi 48
4.2.2. WO_3-PE Sistemi 50
4.2.3. WO_3-EVA Sistemi 52
4.2.4. WO_3-Lastik Sistemi 54
4.3. WO_3 – ATIK MALZEME SİSTEMİNDE YAPILAN DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN BULGULAR 56
4.3.1. WO_3 – PC Sisteminde Ürün Ağırlık Değişimleri 56
4.3.2. WO_3 – PC Atık Malzeme Sisteminde Elde Edilen Katı Ürünlerin Karakterizasyonu 59
4.3.3. WO_3 – PE Sisteminde Ürün Ağırlık Değişimleri 60
4.3.4. WO_3 – PE Atık Malzeme Sisteminde Elde Edilen Katı Ürünlerin Karakterizasyonu 61
4.3.5. WO_3 – EVA Sisteminde Ürün Ağırlık Değişimleri 63

4.3.6. WO_3 – EVA Atık Malzeme Sisteminde Elde Edilen Katı Ürünlerin Karakterizasyonu 64
4.3.7. WO_3 – Lastik sisteminde ürün ağırlık değişimleri 66
4.3.8. WO_3 – Lastik Atık Malzeme Sisteminde Elde Edilen Katı Ürünlerin Karakterizasyonu 67
5. TARTIŞMA 71
5.1. WO_3 – POLİMER ESASLI ENDÜSTRİYEL KATI ATIKLARIN TERMODİNAMİK ANALİZİ 71
5.2. WO_3 – PC DENEYLERİ AĞIRLIK DEĞİŞİM SONUÇLARI 74
5.3. WO_3 – PC DENEYLERİNDEN ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYON SONUÇLARI 75
5.4. WO_3 – PE DENEYLERİ AĞIRLIK DEĞİŞİM SONUÇLARI 76
5.5. WO_3 – PE DENEYLERİNDEN ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYON SONUÇLARI 76
5.6. WO_3 – EVA DENEYLERİ AĞIRLIK DEĞİŞİM SONUÇLARI 77
5.7. WO_3 – EVA DENEYLERİNDEN ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYON SONUÇLARI 78
5.8. WO_3 – LASTİK DENEYLERİ AĞIRLIK DEĞİŞİM SONUÇLARI 79
5.9. WO_3 – LASTİK DENEYLERİNDEN ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYON SONUÇLARI 79
6. SONUÇ VE ÖNERİLER 81
KAYNAKLAR 83
İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI 90
ETİK KURUL İZİN YAZISI 91
KURUM İZNİ YAZILARI 92
ÖZGEÇMİŞ 93

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Volfram cevherleri a) kalsiyum tungstat ($CaWO_4$), b) kurşun tungstat veya stolzite ($PbWO_4$), c) wolframite $(Fe,Mn)WO_4$ [18, 19, 20]. 5

Şekil 2.2: α-Volfram Kristal Kafes Yapısı [22]..... 7

Şekil 2.3: β-Volfram Kristal Kafes Yapısı [23]..... 7

Şekil 2.4: ɣ-Volfram Kristal Kafes Yapısı [24]..... 8

Şekil 2.5: Katalizör desteği olarak kullanılan yüksek yüzey alanlı bir tungsten oksittin SEM görüntüsü [2]. 9

Şekil 2.6: İyonların WO_3 molekül katmanlarının arasına interkalasyonu [2]. 12

Şekil 2.7: Cevherden Volfram üretim akış şeması [41]. 14

Şekil 3.1: Bomba Kalorimetre Cihazı 27

Şekil 3.2: Elementel Analiz Cihazı..... 28

Şekil 3.3: Nem Analiz Cihazı 29

Şekil 3.4: Kül Fırını 29

Şekil 3.5: Deney düzeneğinin şematik resmi..... 32

Şekil 3.6: Deney düzeneğinin görüntüsü 32

Şekil 3.7: Çift sıcaklık zonlu split fırında deneysel çalışma öncesi numunelerin konumlarının görüntüsü 33

Şekil 3.8: WO_3 – PC malzeme sisteminde 1100 K sıcaklıkta deneysel çalışmalarda izlenen sıcaklık süre grafiği 34

Şekil 3.9: WO_3 – PC malzeme sisteminde deneysel çalışmalarda 1300 K sıcaklıkta izlenen sıcaklık süre grafiği 35

Şekil 3.10: WO_3 – PE malzeme sisteminde m_{PE}/m_{WO3}= 0 - 6 için deneysel çalışmalarda izlenen sıcaklık süre grafiği..... 36

Şekil 3.11: WO_3 – EVA malzeme sisteminde m_{EVA}/m_{WO3}= 0 - 5 için deneysel çalışmalarda izlenen sıcaklık süre grafiği..... 37

Şekil 3.12: WO_3 – Lastik malzeme sisteminde m_{Lastik}/m_{WO3}= 0 – 5 için deneysel çalışmalarda izlenen sıcaklık süre grafiği 38

Şekil 4.1: a) Polikarbonat (PC), b) Polietilen (PE), c) Etilen vinil asetat (EVA), d) Lastik atıklarının FTIR spektrumları. 44

Şekil 4.2: a) Polikarbonat (PC), b) Polietilen (PE), c) Etilen vinil asetat (EVA), d) Lastik atıklarının TGA grafikleri 46

Şekil 4.3: WO_3 – PC sisteminde sıcaklığın ve reaktant oranının katı faz alanlarına etkisi 49

Şekil 4.4(a-e): WO_3 – PC sistemi gaz ürün kısmi basınç grafikleri, a) 900 K, b) 1000 K, c) 1100 K, d) 1200 K, e) 1300 K 50

Şekil 4.5: WO_3 - PE sisteminde sıcaklığın ve reaktant oranının katı faz alanlarına etkisi 51

Şekil 4.6 (a-e): WO_3 - PE sistemi gaz ürün kısmi basınç grafikleri, a) 900 K, b) 1000 K, c) 1100 K, d) 1200 K, e) 1300 K 52

Şekil 4.7: WO_3 - EVA sisteminde sıcaklığın ve reaktant oranının katı faz alanlarına etkisi 53

Şekil 4.8 (a-e): WO_3 - EVA sistemi gaz ürün kısmi basınç grafikleri, a) 900 K, b) 1000 K, c) 1100 K, d) 1200 K, e) 1300 K 54

Şekil 4.9: WO_3 - Lastik sisteminde sıcaklığın ve reaktant oranının katı faz alanlarına etkisi. 55

Şekil 4.10 (a-e): WO_3 - Lastik sistemi gaz ürün kısmi basınç grafikleri, a) 900 K, b) 1000 K, c) 1100 K, d) 1200 K, e) 1300 K 56

Şekil 4.11: a) 1100 K sıcaklıkta PC ağırlık miktarının kütle % değerlerine etkisi, b) 1100 K sıcaklıkta m_{PC}/m_{WO3} ağırlık oranın $m_{ürün}/m_{WO3}$ reaktan oranına etkisi 57

Şekil 4.12: a) 1300 K sıcaklıkta PC ağırlık miktarının kütle % değerlerine etkisi, b) 1300 K sıcaklıkta mPC/mWO3 ağırlık oranın mürün/mWO3 yüzdesine etkisi 58

Şekil 4.13: WO_3 - PC sisteminde elde edilen ürünlerin XRD patternleri. Numune Kodları: a) WPC-1300-1; (b) WPC-1300-2; (c) WPC-1300-6. 59

Şekil 4.14: WO_3 – PC sisteminde elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri. (a) WO_3 orijinal tozu, (b) WPC-1300-1 (c) WPC-1300-2 (d) WPC-1300-6 60

Şekil 4.15: a) 1300 K sıcaklıkta PE ağırlık miktarının kütle % değerlerine etkisi, b) 1300 K sıcaklıkta m_{PE}/m_{WO3} ağırlık oranın $m_{ürün}/m_{WO3}$ reaktant oranına etkisi 61

Şekil 4.16: WO_3-PE sisteminde elde edilen ürünlerin XRD patternleri. (a) WPE-1300-0,25; (b) WPE-1300-1; (c) WPE-1300-3; (d) WPE-1300-5; (e) WPE-1300-6. 62

Şekil 4.17: WO_3-PE sisteminde elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri. (a) WPE-1300-0,25; (b) WPE-1300-1; (c) WPE-1300-3 63

Şekil 4.18: a) 1300 K sıcaklıkta EVA ağırlık miktarının kütle % değerlerine etkisi, b) 1300 K sıcaklıkta m_{EVA}/m_{WO3} ağırlık oranın $m_{ürün}/m_{WO3}$ reaktant oranına etkisi 64

Şekil 4.19: WO_3-EVA sisteminde elde edilen ürünlerin XRD patternleri. (a) WO_3 orijinal tozu; (b) WEVA-1300-5 65

Şekil 4.20: WO_3-EVA sisteminde elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri. (a) WO_3 başlangıç tozu; (b) WEVA-1300-5 66

Şekil 4.21: a) 1300 K sıcaklıkta Lastik ağırlık miktarının kütle % değerlerine etkisi, b) 1300 K sıcaklıkta m_{Lastik}/m_{WO3} ağırlık oranın $m_{ürün}/m_{WO3}$ reaktant oranına etkisi 67

Şekil 4.22: WO_3-Lastik sisteminde elde edilen ürünlerin XRD patternleri. (a) WL-1300-0,50; (b) WL-1300-2; (c) WL-1300-3; (d) WL-1300-5; (e) WL-1300-720-5. 68

Şekil 4.23: WO_3-Lastik sisteminde elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri. (a) WL-1300-0,50; (b) WL-1300-2; (c) WL-1300-3; (d) WL-1300-5; (e) WL-1300-720-5. 70

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Dünya Volfram Rezervi [16]. 4

Tablo 2.2: Dünya Birincil Volfram Üretimi [17]. 4

Tablo 2.3: Volframın Bazı Önemli Özellikleri [21]. 6

Tablo 3.1: Volfram Trioskitin (WO_3) Özellikleri 26

Tablo 3.2: WO_3 –PC malzeme sisteminde 1100 K ve 1300 K sıcaklıkta m_{PC}/m_{WO3}= 0 - 8 için deneysel şartlar 39

Tablo 3.3: WO_3 –PE malzeme sisteminde m_{PE}/m_{WO3}= 0 - 6 için deneysel şartlar 40

Tablo 3.4: WO_3 – EVA malzeme sisteminde 1300 K sıcaklıkta m_{EVA}/m_{WO3}= 0,5 - 5 için deneysel şartlar 41

Tablo 3.5: WO_3 – Lastik malzeme sisteminde 1300 K sıcaklıkta m_{Lastik}/m_{WO3}= 0,5 - 5 için deneysel şartlar 41

Tablo 4.1: Polimer esaslı endüstriyel katı atıkların bomba kalometri analiz sonuçları 47

Tablo 4.2: Katı atıkların elementel analizleri 47

Tablo 4.3: Atıkların kimyasal analiz sonuçları 48

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
T	: Sıcaklık
t	: Süre
λ	: Cu Kα radyasyonunun dalga boyu (0,15418 nm)
Ω	: Direnç
ΔG^0	: Bileşenlere ait standart serbest oluşum enerjisi
°	: Derece
$m_{Atık}$	: Atık kütlesi
$m_{Ürün}$	: Ürün kütlesi
m_{WO3}	: WO_3 kütlesi

Kısaltmalar	Açıklama
atm	: Atmosfer
cm	: Santimetre
cm^3	: Santimetreküp
dak	: Dakika
EVA	: Etilen vinil asetat
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
g	: Gram
HDPE	: Yüksek yoğunluklu polietilen
J	: Joule
K	: Kelvin
kJ	: Kilo Joule
m^2	: Metrekare
mm	: Milimetre
µm	: mikrometre
mL	: Mililitre
nm	: Nanometre

PC : Polikarbonat

PE : Polietilen

SEM : Taramalı elektron mikroskobu

TGA : Termogravimetri analizi

XRD : X-ışınları difraksiyonu

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİMER ESASLI ENDÜSTRİYEL KATI ATIKLARIN VOLFRAM TRİOKSİTİN İNDİRGENMESİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ

Göktuğ TÖRE

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Melek CUMBUL ALTAY

II. Danışman : Prof. Dr. Şerafettin EROĞLU

Atık önleme, yeniden kullanım, geri dönüşüm ve geri kazanım (malzeme ve enerji) toplumun kaynaklarından maksimum değer almasını ve tüketimi ihtiyaçlara göre uyarlamasını mümkün kılmaktadır. Bu şekilde birincil kaynaklara yönelik talep optimize edilmiş olur ve bununla bağlantılı olarak çevreye etki ve enerji kullanımı hafifletilmiş olur. Bu tez çalışmasında iki farklı fakat tamamlayıcı yaklaşımı birleştirip; atıkların pirolizi ve atıklardan elde edilen pirolitik gaz ile volfram trioksitin indirgenmesi gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmasında polimer esaslı endüstriyel katı atıklardan (lastik, EVA, PC, PE) oksijensiz ortamda ısı ile bozundurularak elde edilen C_xH_y ve H_2 içerikli yüksek indirgeyici özellikteki pirolitik gaz ile volfram trioksit tozunun (WO_3) indirgeme işlemi gerçekleştirilmiştir. İndirgeme çalışmaları 1300 K sıcaklığa çıkabilen çift ısıtma bölgesine sahip ayarlanabilir split fırında gerçekleştirilmiştir. Metal oksitin metale indirgenebilirliği araştırılmış olup deneysel çalışmalarda kılavuzluk yapması açısından Gibbs Serbest Enerji minimizasyonu metodu kullanılarak W-O-C-H-Ar ve W-O-C-H-Ar-S-Zn sistemlerinde termodinamik analiz gerçekleştirilmiştir. Hesaplamalar doğrultusunda WO_3'ten hareketle W ürünü elde edilebileceği sonucuna varılmıştır. Piroliz işlemi sonucunda üretilecek pirolitik gazın CH_4 ve H_2 içeriklerini ve optimum piroliz koşullarının belirlenebilmesi açısından polimer esaslı endüstriyel katı atıklara FTIR, TGA, elemental analiz, kalorifik değer analizi, nem, kül, uçucu madde ve serbest karbon analizleri gerçekleştirilmiştir. Dönüşüm yüzdelerine, piroliz ve indirgeme parametrelerine bağlı olarak yaklaşık olarak oksitin metale dönüşümün tamamlandığı optimum koşullar tespit edilmiştir. İndirgeme çalışmaları sonucunda elde edilen ürünlerin ise XRD ve SEM analizleriyle ağırlık dönüşüm oranları teyit edilmiştir.

WO_3 – PC sisteminde iki seri deneysel çalışmalara gerçekleştirilmiş olup 1100 K ve 1300 K reaksiyon sıcaklıklarında çalışılmıştır. 1100 K sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylerde ağırlık değişim oranı yaklaşık

%92, 1300 K sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylerde ise ağırlık değişim oranı %77,6 olduğu ve ~4 μm tane boyutuna sahip W sentezlendiği XRD ve SEM analizleri ile teyit edilmiştir. WO_3 – PE sisteminde ise 1300 K reaksiyon sıcaklığında sonucunda minimum %77,4 ağırlık değişim oranı sonucuna varılmış ve ~4 μm tane boyutuna sahip W elde edilmiştir. WO_3 – EVA sisteminde 1300 K reaksiyon sıcaklığında ~%82 ağırlık değişimi sonucunda ~1,60 μm tane boyutuna sahip W elde edilmiştir. WO_3 – Lastik sisteminde ise 1300 K reaksiyon sıcaklığında minimum ~%85 ağırlık değişimi neticesinde 0,65 μm tane boyutuna sahip ince taneli W elde edilmiştir.

Haziran 2022 , 112 sayfa.

Anahtar kelimeler: Volfram trioksit indirgenmesi, Volfram, Termodinamik analiz, Polimer esaslı endüstriyel katı atıklar, Piroliz.

ABSTRACT

M.Sc. THESIS

EVALUATION OF POLYMER BASED INDUSTRIAL SOLID WASTE IN REDUCTION OF TUNGSTEN TRIOXIDE

Göktuğ TÖRE

İstanbul University-Cerrahpaşa

Institute of Graduate Studies

Department of Metallurgy and Materials Engineering

Metallurgy and Materials Engineering

Supervisor : Assist. Prof. Dr. Melek CUMBUL ALTAY

Co-Supervisor: Prof. Dr. Şerafettin EROĞLU

Waste prevention, reuse, recycling and recovery (materials and energy) enable society to get the maximum value from its resources and adapt consumption according to needs. In this way, the demand for primary resources is optimized and the associated environmental impact and energy use are reduced. In this thesis, two different but complementary approaches are combined; the pyrolysis of the wastes and the reduction of tungsten trioxide with the pyrolytic gas obtained from the wastes were carried out.

In the thesis study, the reduction process of tungsten trioxide powder (WO_3) with high reducing pyrolytic gas containing C_xH_y and H_2, obtained by heat decomposition from polymer-based industrial solid wastes (tires, EVA, PC, PE) in an oxygen-free environment. Reduction studies were carried out in an adjustable split furnace with a double heating zone that could reach 1300 K temperature. The reducibility of metal oxide to metal was investigated and thermodynamic analysis was carried out in W-O-C-H-Ar and W-O-C-H-Ar-S-Zn systems using Gibbs' Free Energy minimization method to guide experimental studies. Based on the calculations, it was concluded that W product can be obtained from WO_3. FTIR, TGA, elemental analysis, calorific value analysis, moisture, ash, volatile matter, and free carbon analyses were performed on polymer-based industrial solid wastes in order to determine the C_xH_y and H_2 contents of the pyrolysis gas to be produced as a result of the pyrolysis process and the optimum pyrolysis conditions. Depending on the conversion percentages, pyrolysis and reduction parameters, the optimum conditions at which the conversion was completed were determined. The weight conversion ratios of the products obtained as a result of the reduction studies were confirmed by XRD and SEM analysis.

Two series of experimental studies were carried out in the WO_3 – PC system and were studied at reaction temperatures of 1100 K and 1300 K. XRD and SEM analyses confirmed that the weight change rate was

approximately 92% in the experiments carried out at 1100 K, and 77.6% in the experiments carried out at 1300 K, and that W was synthesized with ~4 μm grain size. WO_3 – PE system, on the other hand, at the reaction temperature of 1300 K, as a result of, a minimum weight change rate of 77.4% was obtained and W with a grain size of ~4 μm was obtained. WO_3 – EVA system, W with ~1,60 μm grain size was obtained as a result of ~82% weight change at 1300 K reaction temperature. WO_3 – Tire system, fine grained W with 0.65 μm grain size was obtained as a result of a minimum ~85% weight change at 1300 K reaction temperature.

June 2022, 112 pages.

Keywords: Tungsten trioxide reduction, Tungsten, Thermodynamic analysis, Polymer-based industrial solid wastes, Pyrolysis

1. GİRİŞ

Volfram, yüksek yoğunluk, yüksek erime noktası, yüksek elastisite modülü, düşük termal genleşme, düşük buhar basıncı ve iyi korozyon direnci gibi üstün özelliklere sahip olduğundan radyasyon kalkanları, ısıtma elemanları, çelik endüstrisi, kaynak uygulamaları, akıllı pencere sistemleri, yakıt hücresi katalizörü, güneş panelleri, yarı iletken endüstrisi gibi çeşitli alanlar için ana bileşen olarak kullanılmaktadır [1,2]. Ayrıca aşınmaya dayanıklı parçalar olan kesici aletler, kalıplar, nozullar ve matkap uçları için kullanılan volfram karbür üretiminde de kullanılmaktadır [3].

Volfram metali ilk kez 18. Yüzyılda volfram metalinin bir oksit türü olarak keşfedilmiştir ancak volfram metali tam olarak tanımlanamamıştır. 19. Yüzyılda ise her bir metal için bilgi toplayan bilim insanları tarafından volframın özellikle yüksek erime noktası ve mekanik özelliklerinin keşfiyle çeşitli uygulamalarda kullanılmaya başlanmış ve hem kullanımı hem de önemi günümüze kadar artmıştır [4,5].

Volfram geleneksel olarak volfram oksitten üretilmektedir. Volfram oksit için birincil kaynaklar ise Volframit ve Şelit cevherleridir [6]. Volfram oksit içeriğine sahip olan hurda malzemeler ise hidrometalurjik ve pirometalurjik işlemlerle metallik volframa dönüştürülebilen ikincil kaynaklar olarak kullanılmaktadır [7]. Metal oksitlerin metale indirgenmesinde ise gaz, sıvı ve katı fazdan başlayan farklı indirgeyici seçenekleri bulunmaktadır. Elde edilen volfram oksitin metalik volframa indirgenmesinde gaz reaktan olarak ise genellikle hidrojen tercih edilmektedir. Ancak hidrojen nispeten pahalı olmasının yanı sıra ciddi sağlık ve güvenlik hususları gerektiren bir prosese sahiptir [8]. Hidrojen ile indirgeme yöntemi dışında volfram oksit karbon ve karbon içeren indirgeyiciler kullanılarak karbotermik olarak da indirgenmektedir. Ancak karbon kaynağı Ca, Si, Fe, S ve P gibi safsızlıklar içermesinden dolayı üretim sırasında volframın kontaminasyonuna sebep olmaktadır [9].

Son zamanlarda volfram trioksitin metallik volframa indirgenmesinde metan gazı nispeten ucuz ve bol olduğu için indirgeyici ajan olarak kullanılmıştır [10]. Ayrıca, sıvı etanol de yüksek hidrojen içeriği, yenilenebilir olması ve giderek daha fazla erişilebilir olmasından dolayı indirgeyici ajan olarak da tercih edilmiştir [7]. Literatür araştırması sonucunda polimer esaslı katı atıkların volfram trioksitin indirgenmesinde kullanıldığı çalışma bulunmadığı tespit

edilmiştir. Ancak çeşitli metal oksitlerin indirgenmesinde polimer esaslı katı atıkların piroliziyle ilgili olarak yapılan çalışmalar mevcuttur. Örneğin bakır oksitin indirgenmesinde atık lastik, kobalt oksitin indirgenme çalışmalarında atık lastik ve atık polietilen, bizmut oksitin indirgenmesinde ise atık lastik kullanılmıştır [11,12,13]. Böylece tez çalışmasında volfram trioksitin indirgenmesinde polimer esaslı endüstriyel katı atıkların kullanımı ilk kez incelenecektir.

Bu tez çalışmasında volfram trioksit tozunun indirgeme çalışmalarında indirgeyici ajan olarak polimer esaslı endüstriyel katı atıklar (yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), polikarbonat (PC), Etilen Vinil Asetat (EVA) ve lastik) kullanılmıştır. Polimer esaslı endüstriyel katı atıkların tercih edilmesinin sebebi kimyasal yapılarının uygunluğu, kolay temin edilmesi ve ticari olarak satın alınan hidrojen (H_2) ve metan (CH_4) gazlarına göre daha ekonomik olmasıdır. Ayrıca bu atıklar; hidrokarbonca zengin ve kalorifik değerleriyle fosil yakıtlara rakip olmaları, doğada bozunmadan uzun yıllar kalarak ekosistem üzerinde olumsuz etkilere neden olmaları, günümüzde sıklıkla uygulanan yakma prosesi sonucunda sera gazı üretimine katkılarının olmaları, yine yakma sonucunda korozif yanma ürünleri açığa çıkartmaları ve katı atık yönetimi hiyerarşisinin en alt basamağında bulunan "bertaraf/uzaklaştırma/depolama" yöntemiyle kontrol edilmeleri gibi gerekçelerden dolayı tercih edilmişlerdir [14, 15].

Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalarda argon atmosferinde volfram trioksit tozunun polimer esaslı endüstriyel katı atıklar ile farklı bekleme süresi, sıcaklık ve reaktant oranında indirgenmesi araştırılmıştır. Deneysel çalışmalardan önce volfram trioksitin indirgenmesinde kullanılacak polimer esaslı endüstriyel katı atıkların karakterizasyonu (FTIR, TGA, bomba kalorimetre, elementel, nem ve kül analizleri) gerçekleştirilmiştir. W-O-C-H-Ar ve W-O-C-H-Ar-S-Zn sistemlerinde Gibbs Serbest Enerji Minimizasyon Yöntemi ile termodinamik analizler gerçekleştirilerek deneysel çalışmalar sonucunda volfram trioksitin indirgenebilirliği konusunda öngörüler elde edilmiştir. Volfram trioksitin indirgeme çalışmaları çift ısıtma bölgesine sahip split fırında gerçekleştirilmiştir. X-ışınları difraksiyonu (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) teknikleri başlangıç tozu olan volfram trioksitin ve gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen ürünlerin karakterizasyon çalışmalarında kullanılmıştır.

2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

2.1. VOLFRAMIN TARİHÇESİ

Volfram ilk kez 1755 yılında Cronstedt tarafından fark edilmiştir. 1781 yılında ise Carl Wilhelm Scheele volfram metalinin bir oksit türünü bir mineralin parçası olarak keşfetmiştir ancak tam tanımlamamıştır. 1783 yılında İsveç'te bir laboratuvarda çalışan Jose ve Fausto Elhuyar isminde iki İspanyol kardeş wolframit mineralinden volfram metalini elde etmişlerdir. Böylece volframın adı da İsveççeden gelmektedir ve "ağır taş" anlamındadır [1].

1857'de bir demir-tungsten alaşımı üzerine Oxland'ın bir patenti haricinde 19. Yüzyılda volfram ve bileşikleri, her bir elementin özellikleri ve bileşikleri hakkında bilgi toplayan kimyagerlerin ilgisi çekmiştir. Ancak daha sonraki yıllarda en yüksek erime noktasına sahip olma, yüksek sıcaklıkta iyi mekanik özellikler göstermesi ve iyi ısı ve elektrik iletkenliği özelliklerinin keşfiyle beraber birçok teknik uygulamada kullanılmaya başlanmıştır [4, 5].

Volframla ilgili teknolojik gelişmelerin en büyüğü, 19. yüzyılın başlarında volframın süneklik özelliğinin keşfiyle lamba filamanlarında kullanılmasıdır. Volframın yüksek erime noktası sayesinde, filamanın yeterli bir güç ile birlikte verimli bir görünür ışık üretime olanak sağlamıştır. Daha sonra valfler ve deşarj tüpler için volfram elektrotlar geliştirilmiştir. Bu dönemde volfram metaline olan ilgi oldukça artmış ve birçok fiziksel, kimyasal ve metalürjik özelliği incelenmiştir. Bunun sonucunda, 1900'lü yıllarda volfram metali, diğer az yaygın metaller arasında en çok çalışılan metal olmuştur [9].

2.2. DÜNYA VOLFRAM REZERVİ VE ÜRETİMİ

Yerkabuğundaki volfram miktarı yaklaşık bir tonda 1,5 gram olduğu tahmin edilmektedir. Bu miktardan dolayı volfram nadir elementler arasındadır. Dünya Volfram Rezervleri ile Dünya birincil volfram üretimi ile ilgili güncel bilgiler sırasıyla Tablo 2.1. ve Tablo 2.2.' de verilmiştir. Volframın en büyük üreticisi olan ülke Çin'dir. 2020 yılında çıkarılan toplam volframın %80'inden fazlasını üretmiştir ve dünyanın volfram rezervlerinin yaklaşık üçte ikisi Çin'de bulunmaktadır. Kanada 290.000 ton ile dünya rezervlerinin %9'una, Rusya 240.000 ton ile

%7'sine ve ABD 140.000 ton ile %4'üne sahiptir. Volfram üretiminde ise ülkeler bazında Çin'i Vietnam, Rusya ve Bolivya takip etmektedir [16].

Tablo 2.1: Dünya Volfram Rezervi [16].

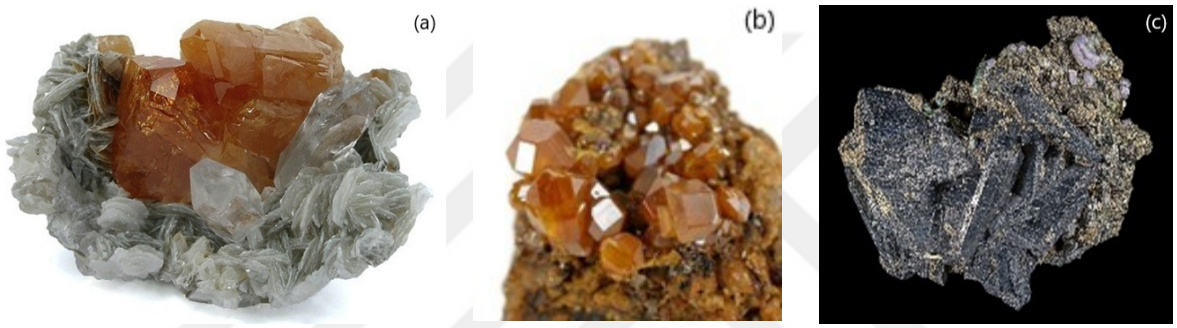
ÜLKELER	REZERV (ton)	DÜNYA PAYI (%)
Çin	1.900.000	58
Kanada	290.000	9
Rusya	240.000	7
ABD	140.000	4
Vietnam	95.000	3
Moğolistan	63.000	2
İspanya	54.000	2
Bolivya	53.000	2
İngiltere	43.000	1
Avusturya	10.000	0,03
Portekiz	3.100	0,0009
Diğer	400.000	12
Toplam	**3.300.000**	**100**

Tablo 2.2: Dünya Birincil Volfram Üretimi [17].

ÜLKELER	ÜRETİM (ton)							DÜNYA PAYI (%)
	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2020
Çin	71.000	73000	72.000	67.000	67.000	70.000	69.000	82,14
Vietnam	4.000	5.600	6.500	6.600	6.000	4.800	4.300	5,11
Rusya	2.800	2.600	3.100	2.090	2.100	1.500	2.200	2,62
Bolivya	1.250	1.460	1.110	994	1.000	1.200	1.400	1,67
Avusturya	870	861	954	975	980	940	890	1,05
İngiltere	0	150	736	1.090	900	0	0	0
Ruanda	1.000	850	820	720	830	1.100	1.000	1,20
Portekiz	671	474	549	724	770	700	680	0,80

İspanya	800	835	650	564	750	500	800	0,95
Kanada	2.300	1.600	0	0	0	0	0	0
Diğer	2.000	1.900	880	1.300	1.400	4.260	7.730	9,20
Toplam	**86.800**	**89.400**	**88.100**	**82.100**	**82.000**	**85.000**	**84.000**	**100**

Volfram doğada serbest metal olarak bulunmamaktadır. Şekil 2.1 (a-c)'de volfram cevherlerine ait görseller verilmiştir. Volfram cevherleri arasında kalsiyum tungstat ($CaWO_4$) veya bilinen adıyla şelit en yaygın doğada bulunan cevherdir. Volframın diğer cevherleri ise kurşun tungstat veya stolzite ($PbWO_4$) ve demir-mangan tungstat veya volframite $(Fe,Mn)WO_4$' dır [6].



Şekil 2.1: Volfram cevherleri a) kalsiyum tungstat ($CaWO_4$), b) kurşun tungstat veya stolzite ($PbWO_4$), c) wolframite $(Fe,Mn)WO_4$ [18, 19, 20].

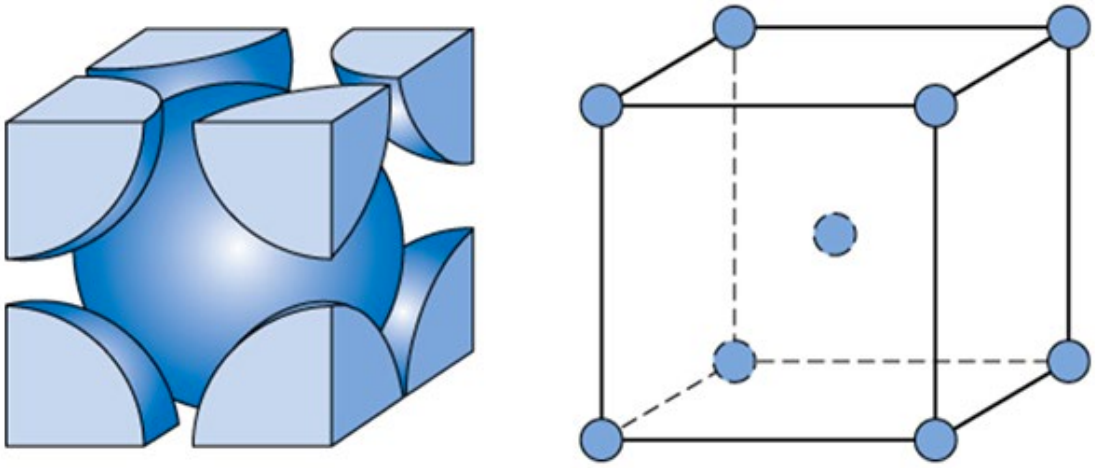
2.3. VOLFRAM ELEMENTİNİN TEMEL ÖZELLİKLERİ

Geçiş metalleri arasında yer alan Volfram (W) oda sıcaklığında gevrek davranış sergilemektedir. Görünüm olarak ise saf metalik halde bulunan volframın parlaklığı çeliğinkine benzemektedir. Yüksek sertliği sayesinde volfram çok sert ve dayanıklı malzemelerin, alaşımların, elektrotların üretiminde, X ışını cihazlarında ve uzay teknolojisinde kullanılmaktadır [1,6]. Tablo 2.3.'de volfram elementinin bazı önemli özellikleri verilmiştir [21].

Tablo 2.3: Volframın Bazı Önemli Özellikleri [21].

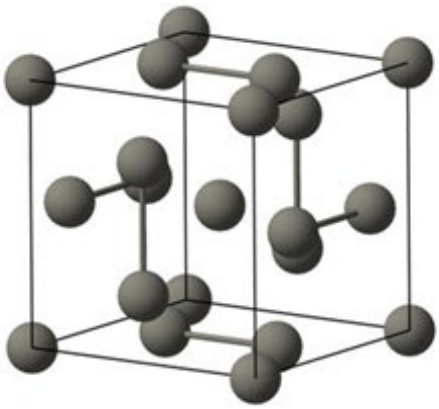
Atom Numarası	74
Atom Ağırlığı	183,84
Elektron Dağılımı	{Xe} $4f^{14}$ $5d^4$ $6s^2$
Atomik Yarıçapı	137 pm
Latis Parametresi	a=3,16524 Å (298 K)
Yoğunluk	19,25 g/cm^3 (298 K)
Erime Noktası	3422±15°C
Kaynama Noktası	5700±200°C
Kristal Yapı	Hacim Merkezli Kübik
Elektriksel Direnç	5,40 μΩ•cm (298 K)
Spesifik Isı Kapasitesi	135 J•kg-1•K-1 (298 K)
Füzyon Entalpisi	46 kJ•mol-1
Termal İletkenlik	1.75 •W•cm-1 •K-1(298 K)
Termal Genleşme Katsayısı	4.32-4.68×10-6•K-1(298K)
Sertlik	294 HB
Elastisite Modülü	390-410 GPa (298 K)

Volframın üç farklı kristal kafes yapısı bulunmaktadır. Bunlar α-Volfram, β- Volfram ve ɣ-Volfram olarak bilinmektedir. Yalnızca α-Volfram stabil haldedir ve hacim merkezli kübik yapıya sahiptir [1]. α-Volfram kristal kafes yapısı Şekil 2.2.'de verilmiştir [22].



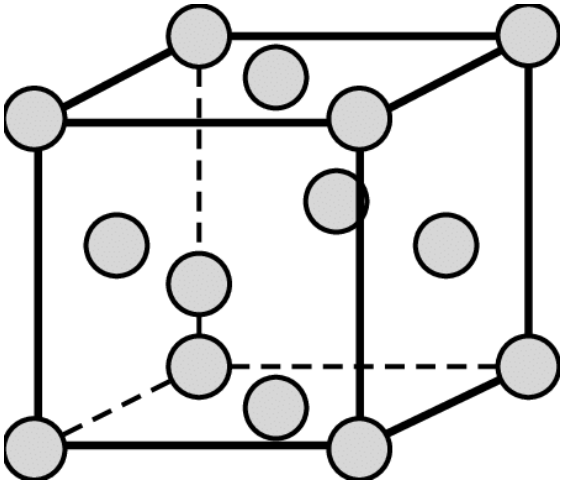
Şekil 2.2: α-Volfram Kristal Kafes Yapısı [22].

β-Volfram kübik bir A15 kafes yapısına sahiptir. Yarı kararlı bir faz olmakla beraber 600-700 °C'nin üzerine ısıtıldığında α-Volfram'a dönüşmektedir. β-Volfram, α-Volframın yanı sıra volfram oksitlerin, volfram bronzların veya amonyum paratungstatın düşük sıcaklıkta hidrojen ile indirgenmesi sırasında da kısmen oluşmaktadır [9]. β-Volfram kristal kafes yapısı Şekil 2.3.'de verilmiştir [23].



Şekil 2.3: β-Volfram Kristal Kafes Yapısı [23].

ɣ-Volfram A1 tipi yüzey merkezli kübik kristal yapıya sahiptir. Yalnızca ince püskürtmeli katmanlarda ve püskürtmenin en başında amorf volframda bulunmaktadır, ɣ-Volfram da 700 °C'nin üzerine ısıtıldığında α dönüşümünü tamamlamaktadır [1]. ɣ-Volfram kristal kafes yapısı Şekil 2.4.'de verilmiştir [24].



Şekil 2.4: ɣ-Volfram Kristal Kafes Yapısı [24].

2.4. VOLFRAM VE BİLEŞİKLERİNİN KULLANIM ALANLARI

Volfram en çok geçmişte lamba üretiminde filaman teli olarak kullanılmıştır. Ancak diğer malzemelerinden üretilen lambaların filamanları daha az enerji tüketiminden dolayı volfram temelli lambalar günümüzde tercih edilmemektedir [6].

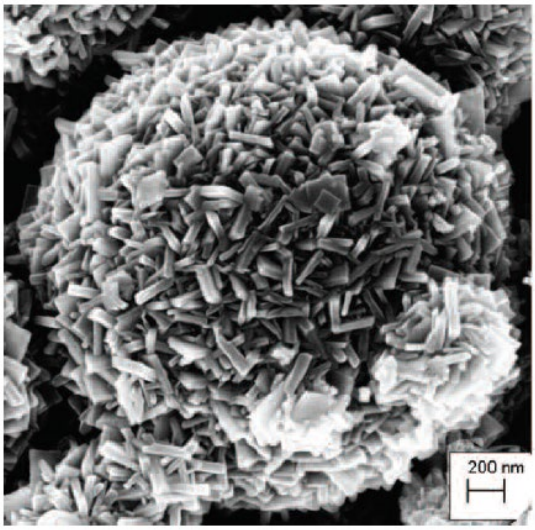
Günümüzde ham petrolün rafinasyonunda hidrokraking, hidrodesülfürizasyon, hidrodenitrojenasyon ve hidrodearomatizasyon reaksiyonları için katalizörlerin hazırlanmasında çeşitli volfram içeren kimyasallar kullanılmaktadır. Volfram ve diğer çeşitli metal bileşikleri seramik taşıyıcı üzerinde desteklenerek kullanılmaktadır. Bu katalizörlerin amacı, benzinde yüksek oranda arzu edilen organik bileşenlerin verimini artırmak ve kükürt ve nitrojen bileşikleri gibi çevreye zararlı yan ürünleri azaltmaktır [25].

Son yıllarda volfram bileşikleri, nitrojen oksit emisyonlarının (NO_X) azaltılması için egzoz gazlarının işlenmesinde katalizör olarak kullanım alanında bir artış söz konusudur. NO_X gazı, asit yağmurlarına neden olan ve ozon tabakasının delinmesine katkıda bulunan önemli bir hava kirliliği sorunudur. "De-NO_X" işlemi NO_X gazını inert nitrojen gazına dönüştürmeyi amaçlamaktadır. Bu dönüşüm zor bir süreç olup dönüşüm gerçekleşmesi için katalizörler gereklidir. Tipik De-NO_X katalizörleri, petek şeklindeki $TiO_2WO_3V_2O_5$ seramikleridir. De-NO_X katalizörleri, enerji santralleri, kimya fabrikaları, çimento fabrikaları ve dizel motorların baca gazlarında kullanılmaktadır. Bu katalizörler ile amonyak veya üre kullanılarak zararsız nitrojen ve su ürünleri elde edilebilmektedir [25].

Volfram kimyasallarının ortaya çıkan bir başka kullanımı, reforme edici katalizörlerin imalatındadır. Reforming katalizörleri, reforming ve su ile gaz değişimi adı verilen iki aşamalı bir süreçle doğal gazı hidrojen gazına dönüştürmektedir. Amonyum metatungstat, bir katalizör desteği üzerinde volfram biriktirmek için kullanılmakta ve daha sonra tungsten, çok yüksek yüzey alanına sahip bir tungsten karbür veya tungsten sülfür oluşturmak için yerinde reaksiyona sokulmaktadır. Verimli reform katalizörlerinin bulunması, hidrojenle çalışan motorlar ve yakıt hücreleri için yakıt tedariği için kritik öneme sahiptir [2].

Volfram bileşikleri, seramik sırlar ve emayeler için inorganik pigmentlerin imalatında kullanılmaktadır. Parlak sarı sırlar için volfram trioksit kullanılırken, baryum ve çinko tungstatlar parlak beyaz pigmentlere örnek verilebilmektedir [2].

Volfram, yüksek yüzey alanlı aktif karbonlar için umut verici bir alternatiftir. Karbon, mevcut yakıt hücresi elektrotları için bir katalizör desteği ve elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Gerçek operasyonda, karbon tozu zamanla aşınmaktadır. Tungsten oksidin yüksek asit direnci nedeniyle, iletken tungsten oksitlerin kullanılması yakıt hücrelerinin dayanıklılığını artırabilmektedir. Şekil 2.5.'de katalizör desteği olarak kullanılan yüksek yüzey alanlı bir tungsten oksittin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) resmi verilmiştir [2].



Şekil 2.5: Katalizör desteği olarak kullanılan yüksek yüzey alanlı bir tungsten oksittin SEM görüntüsü [2].

Volfram içeren katalizörlerin çoğu (petrol rafinasyonunda kullanılanlar dahil) tipik olarak tungsten öncüsü olarak Amonyum Metatungstat (AMT), $(NH_4)_6[H_2W_{12}O_{40}]H_2O$ formundadır. AMT, tungstenin metatungstat iyonu olarak suda yüksek oranda çözünür hale gelmesini

sağlayan bir moleküldür. 298 K'de 1,6 Kg AMT, yaklaşık 2.5 g/mL yoğunluğa sahip bir litre suda çözünmektedir. AMT seramik altlığa emprenye edildiğinde, ayrıştırılabilir veya katalitik reaksiyon için gerekli olan uygun tungsten türlerine dönüştürülebilinmektedir[26].

Tungsten heteropoli bileşikleri veya polioksometalatlar, WO_6 yapısından başlayarak çeşitli polimerize metal formları oluşturmak üzere bir araya gelen tungsten trimerlerden (W_3O_{13}) oluşmaktadır. Örneğin fosfotungstik asit ($H_3PW_{12}O_{40}$), dört trimer, merkezi bir hetero atom (örneğin P) tetrahedron etrafında birleşerek ünlü "J. F. Keggin yapısı" oluşturmaktadır. Günümüzde çeşitli polioksometalat bileşikleri enerji, endüstriyel ve sağlık uygulamaları için kapsamlı araştırmaların konusudur. Katalizör malzemeler, nano ölçekli mıknatıslar, ilaçlar ve ilaç dağıtımı, insülin ve metabolik kontrol, ayırma bilimi ve teknolojisi, kâğıt için lignin ayrımı ve daha yakın zamanda kimyasal savaşta kullanılan kimyasalların dekontaminasyonu gibi konuların araştırılmasında umut vadetmektedir [27].

Volfram disülfür ~0,03 dinamik sürtünme katsayısı ile bilinen en kaygan malzemelerden birisi olup molibden disülfid ve grafitten daha üstün mükemmel kuru kayganlık özellik göstermektedir. Ayrıca günümüzde yağlayıcı olarak tungsten diselenid kaplamaların özellikleri yağlama, sürtünmeyi ve aşınmayı azaltmak için hala araştırmaktadır. Tungsten diselenitler suda daha yüksek aşındırıcı dirence sahiptir ve ortamdaki nem ve basınçtaki değişikliklerin sürtünme katsayıları üzerinde önemsiz bir etkisi olduğundan su buharında kararlı bir şekilde çalışabilmektedir. Bu katı yağlayıcıların oksidasyon ve yorulma kusurlarından kaynaklanan eksiklikleri, diselenid kaplamalara galyum ve indiyum eklenerek tolere edilmektedir [28].

Tungsten heksaflorür, yarı iletken endüstrisinde, kimyasal buhar biriktirme işlemi yoluyla WF_6 moleküllerinin parçalanmasıyla yarı iletken devreler ve devre kartları üzerinde volfram katmanı biriktirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu katman, düşük dirençli metalik ara bağlantı olarak yarı iletken devrelerde görev yapmaktadır [29].

Tungsten silisit (WSi_2), seramik malzeme, refrakter malzeme veya yarı iletken malzeme olarak sınıflandırılabilen elektriksel olarak iletken bir seramik malzemedir ve geleneksel tungsten film kaplamalarının yerini almıştır. WSi_2, mikroelektronikte 60–80 μΩ cm dirençli bir kontak malzemesi olarak kullanılmakta ve 1000°C'de sentezlenmektedir. WSi_2, iletkenlik artırmak ve sinyal hızını artırmak için genellikle polisilikon hatların üzerinde bir şant olarak kullanılmaktadır. Tungsten silisit katmanları, örneğin tungsten heksaflorür gazı ve monosilan veya diklorosilan kullanılarak kimyasal buhar biriktirme ile üretilebilmektedir. Sentezlenen

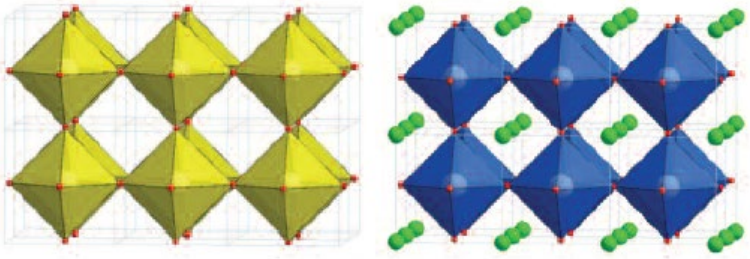
film stokiyometrik değildir ve daha iletken stokiyometrik forma dönüştürmek için tavlama gerekmektedir. Ayrıca Tungsten silisit ayrıca mikroelektromekanik sistemlerde ve oksidasyona dirençli kaplama olarak da kullanılmaktadır. Tungsten silisit filmleri, örneğin nitrojen triflorür gazı kullanılarak plazma aşındırma yöntemiyle üretilebilinmektedir [30].

Sodyum tungstat, potasyum tungstat, manganez tungstat, kalsiyum tungstat, stronsiyum tungstat ve baryum tungstat gibi volfram bileşiklerin, tıp ve dişçilik alanlarında X-ışını koruması ve X-ışını opaklığı için kullanımı mevcuttur. Dental kompozitlerde dolgu malzemesi olarak ve dental röntgenlerde elde edilen görüntünün daha iyi tanımlaması için kullanılmaktadır. Ayrıca, diş röntgen çekimi sırasında hastaların daha küçük dozlarda radyasyon almasına izin vermek için X-ışını yoğunlaştırıcısı olarak fosfor yerine kalsiyum tungstat tercih edilmektedir. X-Işını Koruyucu Tungsten bileşikleri ise kurşunsuz radyasyon giysilerinin imalatı için kullanılmaktadır. Kurşunsuz radyasyon giysilerinin avantajı, kurşun versiyonundan yaklaşık %20 daha hafif olmalarıdır [2].

Fotovoltaik uygulamalarda güneş pilleri için potansiyel ince film malzemeleri arasında, tungsten diselenid malzeme özelliklerinden dolayı umut vaateden malzeme olarak yer almaktadır. WSe_2'nin elektriksel ve optik özelliklerinin araştırmaları, bu bileşiğin, 1,35 ile 1,57 eV arasında değişen bir bant aralığına sahip bir yarı iletken olduğunu kanıtlamıştır. Stokiyometrik olmayan tungsten diselenidler ($W_{1-x}Se_2$), fotovoltaik hücrelerde ince film kaplamalar olarak yer almaktadır. Örneğin bir film fotoseli için yarı iletken taban tabakası olarak indiyum ile katkılanmış tungsten diselenid ($p\text{-}In_{0.5}WSe_2$) kullanılmaktadır [31].

Polimer Değişim Membranı (PEM) Yakıt Hücresi Katodu ve Anot Katalizöründe platin, etkili bir anot ve katot katalizörüdür. Ancak platin fiyatlarının yüksek olması nedeniyle yerine alternatif malzeme arayışlarına gidilmiş olup volfram bileşiklerinin yakıt hücresi katalizör özelliklerine sahip olabileceği keşfedilmiştir. Bu bileşikler, tungsten bronzları, tungsten karbürleri ve indirgenmiş izopolitungstatları içermektedir. Tungsten bronzları ve tungsten karbürler stokiyometrik olmayan bileşikler olduğundan, malzeme sentezi tekrarlanabilir elektrot malzemeleri yapmak için zordur. Platin içermeyen bir ortamda yapılan yakın tarihli bir çalışma, azaltılmış izopolitungstatların platininkine yakın katalizör oranlarına ulaşabileceğini ve hatta platin katalizörü zehirleyen yüksek seviyelerde karbon monoksit içeren yakıtta çalışabileceğini ortaya koymuştur [32].

Volframın diğer bir uygulama alanı ise akıllı pencere sistemleridir. Bu teknoloji sayesinde pencere camları, güneş ışığından doğrudan gelen ısıyı azaltmak için kararabilmekte ve hava koşullarına göre tekrar güneş ışığının içeriye girmesine izin verebilmektedir. Bu teknolojide, pencere camı üzerine ince bir volfram tabakası uygulanmaktadır. Şekil 2.6.'da iyonların WO_3 molekül katmanlarının arasına interkalasyonu şematik olarak verilmiştir. Şekil 2.6.'dan görüldüğü üzere akım uygulandığında volfram tabakası koyulaşmaktadır. Akım kaldırıldığında ise tungsten tabakası tekrar berraklaşmaktadır. Bu etki, interkalasyon adı verilen özelliğe dayanmakta ve bu durum elektrokromizm adı verilen bir etki yaratmaktadır [33].



Şekil 2.6: İyonların WO_3 molekül katmanlarının arasına interkalasyonu [2].

Volfram metali inert gaz altı kaynak (TIG) ve plazma kaynak uygulamalarında kendine yer bulmaktadır. Havacılıkta ateşleme motorlarında, uydularda stabilizer olarak ayrıca savunma sanayinde silah nozullarında, mühimmatlarda hatta özellikle tanklara karşı yüksek kinetik enerjili delici mermi olarak kullanılmaktadır [3].

Volfram karbür (WC), sert metaller endüstrisinde kullanılan delme ve aşınmaya dayanıklı parçalar üretiminde ve kaplama yapımında kullanılmaktadır. Volfram karbürün yüksek mukavemete ve tokluğa sahip olmasından dolayı özellikle metal işleme, madencilik ve petrol endüstrinde tercih edilmektedir. Yüksek sıcaklıklardaki dayanıklılığı volfram karbürün başlıca özelliklerinden olup kesici takımların uçlarında, matkap ve freze uçlarında, fayans ve cam kesicilerde, zırh delici mühimmatlarda kullanılmaktadır. Volfram karbür ve kobalttan oluşan semente karbürler ise hem çok sert hem de aşınmaya dayanıklı olduklarından madencilik ve kesme aletlerinde kullanılmaktadır. Ek olarak, ince taneli Volfram karbür taneleri elektronik devre kartlarındaki deliklerin delinmesinde kullanılan matkap uçlarında kullanılmaktadır. Ayrıca, kuyumculuk sektöründe de çizilmeye karşı gösterdiği direncin yanı sıra altın ve gümüşe ekonomik açıdan alternatif olmaktadır [34].

Volfram, çeliğin özelliklerini geliştirmek için çeliğin bileşimine eklenen alaşım elementlerinden biridir. Yüksek hız çelikleri, ısıya dayanıklı çelikler ve takım çelikleri gibi özel

çelik alaşımları, özellikle geniş bir sıcaklık aralığında, sertlik ve mukavemetin gerekli olduğu metal kesme ve özel mühendislik uygulamalarında büyük ölçüde kullanılmaktadır [35].

Volfram ağır metal alaşımları, bir miktar nikel, demir, bakır ve/veya kobalt karışımı ile birlikte tipik olarak ağırlıkça yüzde 90 ila 98 volfram içeren bir volfram alaşımı kategorisidir. Bu metaller, sinterlemeden sonra volfram partiküllerini yerinde bir arada tutmak için bağlayıcı görevi görmektedirler Volfram ağır metal alaşımları, yüksek yoğunluk, yüksek mukavemet, yüksek süneklik, iyi korozyon direnci, yüksek radyasyon emme özelliği ve yüksek tokluğa sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı X-ışını ve radyasyon kalkanları dahil çeşitli savunma ve ticari uygulamalar için tercih edilmektedir [34, 35].

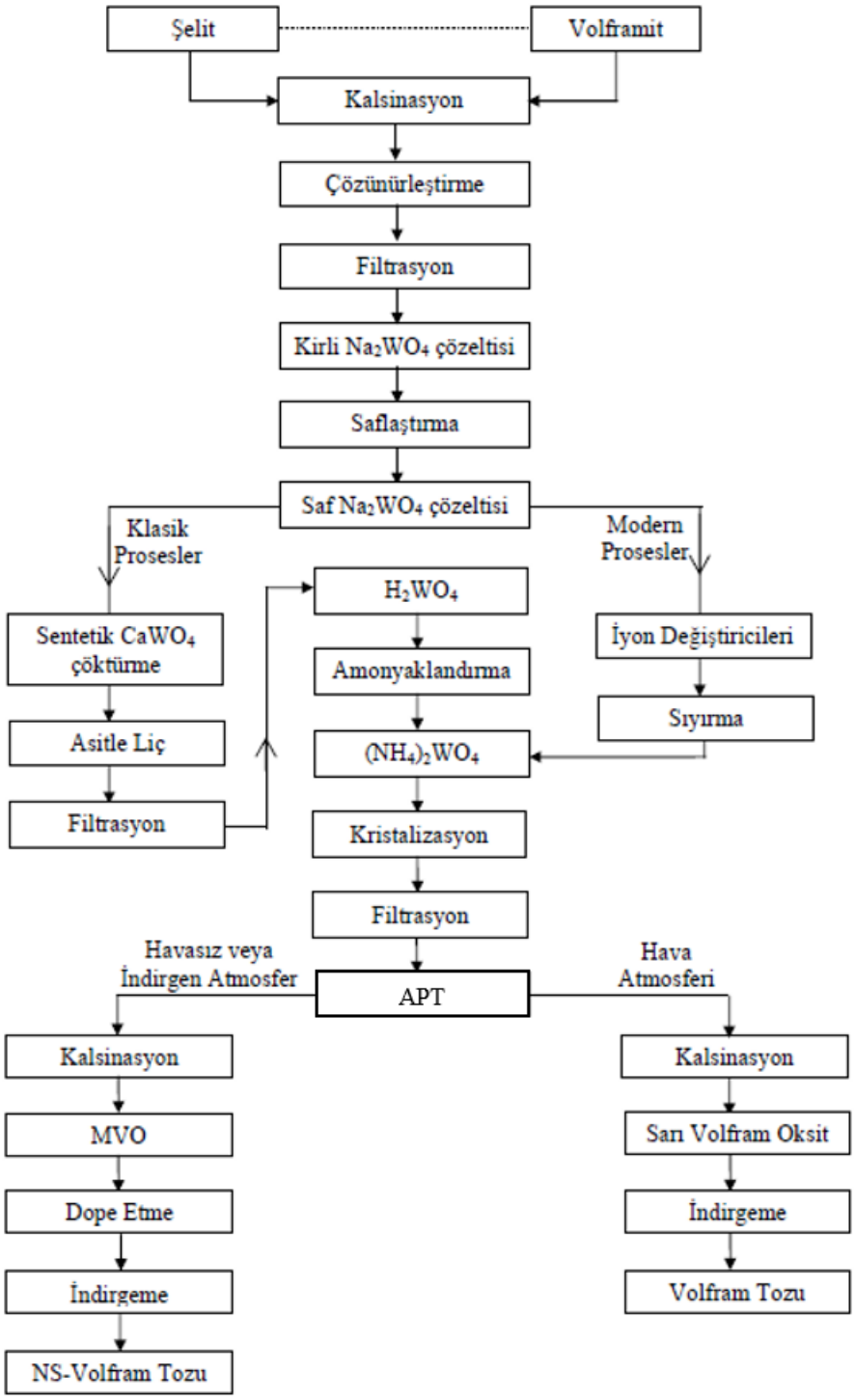
2.5. VOLFRAM TOZ ÜRETİMİ

2.5.1. Cevherden Üretim

Volfram madenciliğinde hem açık ocak hem de yeraltı madenciliği tercih edilmektedir [36]. Madencilik çalışmalarında elde edilen volfram cevheri volframite cevheri için siyah-kahverengi, şelit cevheri için ise sarı renklidir. Volfram içeriği olarak şelit cevheri yaklaşık % 63 volfram içerirken, Volframit cevheri yaklaşık %51 volfram içeriğine sahiptir [37].

Volfram cevherlerinin kırılgan olması sebebiyle mineraller tanelerini çevreleyen atıklardan kurtulmak için kırma ve öğütme işlemlerini içeren aşamalı boyut küçültme işlemleri dikkatli yapılmaktadır. Cevherin boyut küçültme işlemlerinin ardından tenörün miktarını arttırmak amacıyla ön konsantrasyon ve sınıflandırma işlemleri uygulanmaktadır. Bu işlemler büyüklük açısından görsel farklılıklar olması durumunda elle ayırma, parlaklık açısından farklılıklar olduğunda optik ayırma ve X- ışınları ayırma yöntemi gibi daha teknolojik yöntemlerini içermektedir. Şelit mineraline yüksek yoğunluk nedeniyle flotasyon işlemiyle uygulanabilirken, volframit şeliti paramanyetik olması nedeniyle manyetik ayırma işlemi yapılmaktadır [34, 38]. Gerçekleştirilen cevher hazırlama işlemlerinin ardından şelit ve volframit konsantreleri elde edilmektedir. Şelit ve volframit konsantreleri, sodyum tungstat çözeltisi elde etmek için konsantre sodyum hidroksit çözeltisi veya soda kullanılarak çözünme aşamalarına tabi tutulmaktadır. Çözelti daha sonra süzme ve çökeltme ile saflaştırılıp önce solvent ekstraksiyonu veya iyon değişim reçineleri ile amonyum volframata dönüştürülmektedir. Ardından, kristalizasyon adımlarından sonra yüksek saflıkta amonyumparatungsten (APT) elde edilmektedir. Volframın endüstriyel üretimi çoğu zaman önemli ara ürün olan amonyumparatungsten'nin [APT, $(NH_4)_{10}(H_2W_{12}O_{42})4H_2O$] oluşumu ile

başlamaktadır [8, 21, 39, 40]. Minerallerden volfram tozunun üretimi akış şeması Şekil 2.7.'de verilmiştir [41].



Şekil 2.7: Cevherden Volfram üretim akış şeması [41].

2.5.2. Hidrojenle İndirgenme Yöntemi

Volfram tozu üretimi için günümüzün en önemli yöntemi, hidrojen atmosferinde 973-1373 K arasındaki sıcaklıklarda volfram oksitlerin hidrojen ile indirgenmesidir. Bu sebeple APT çoğunlukla önce volfram oksitlere dönüştürülmekte ve daha sonra volfram metaline indirgenmektedir. APT'den volfram tozu üretiminin akış şeması Şekil 2.7.'de de yer almaktadır. Genel indirgeme reaksiyonu ise Denklem 2.1'de verilmiştir [21].

$$WO_{3(k)} + 3H_{2(g)} \rightarrow W_{(k)} + 3H_2O_{(g)} \quad (2.1)$$

Hidrojenle metalik volfram üretiminde başlangıç malzemesi olarak volfram trioksitin yanı sıra mavi renge sahip $WO_{2.9}$ veya bir asit olan H_2WO_4 de kullanılmaktadır. İndirgeme işlemi kontrollü bir şekilde hidrojen atmosferinde 873-1273 K sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. Denklem 2.1.'de verilen genel indirgenme reaksiyonunun yanında Denklem 2.2 - 2.5'te verilmiş olan ara reaksiyonlarda gerçekleşmektedir [8].

$$WO_3 + 0{,}1\ H_2 \rightarrow WO_{2,9} + 0{,}1\ H_2O \quad (2.2)$$

$$WO_{2,9} + 0{,}18\ H_2 \rightarrow WO_{2,72} + 0{,}18\ H_2O \quad (2.3)$$

$$WO_{2,72} + 0{,}72\ H_2 \rightarrow WO + 0{,}72\ H_2O \quad (2.4)$$

$$WO_2 + 2\ H_2 \rightarrow W + 2\ H_2O \quad (2.5)$$

Hidrojenle indirgeme, işleminde hidrojen indirgeyici ajan olarak kullanılmaktadır. Hidrojen, ciddi sağlık ve güvenlik hususları gerektiren ve işlenmesi tehlikeli bir gazdır. Nihai ürün tane boyutu, sıcaklık, hidrojen akış hızı, ısıtma süresi ve oksit miktarı ile kontrol edilmektedir. Ticari volfram tozları 0,1-100 µm boyut aralığındadır. Endüstriyel volfram üretiminde indirgeyici ajan olarak hidrojen tercih edilmesine rağmen bu indirgemenin bazı zorlukları da bulunmaktadır [40]. Bu zorluklardan ilki indirgeme sıcaklıklarında işlem için oldukça düşük itici güce sahip olmasıdır. Gibbs serbest enerji farkı büyük bir negatif değer olmadığı için indirgeme reaksiyonunun itici gücü nispeten düşüktür. İkinci zorluk ise, volfram oksitin volfram metaline hidrojen ile indirgenmesinin endotermik bir işlem olması nedeniyle sürekli bir şekilde harici sisteme ısı beslemesi yapılması gerekmesidir [8].

Volfram üretiminde elde edilen ürünün saflığı oldukça önemlidir. Çünkü üretilen volframın özellikleri büyük ölçüde metalin saflığına bağlıdır. Hidrojenin kullanılmasının sebebi de diğer indirgeyicilere nazaran yan reaksiyonları önleyerek daha saf nihai ürün elde edilebilmesidir. Alaşım ilavesi olarak volframın kullanıldığı bazı durumlarda ise saflık gereksinimi daha azdır

ve indirgeme için diğer indirgeyici ajanlar kullanılabilmektedir. Ancak elde edilen toz genellikle bir miktar silisyum, demir, karbon, kükürt ve fosfor içerebilmektedir [8, 40].

2.5.3. Ergimiş Tuz Elektrolizi Yöntemi

Volfram üretiminde ergimiş tuz elektrolizi yöntemi, pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemleriyle metal üretiminin uygun olmadığı durumlarda tercih edilmektedir. Ergimiş tuz elektrolizi yönteminde, metal içeren başlangıç bileşiği önce elektrolit içinde çözündürülmektedir. Daha sonra, doğru akım uygulanarak çözeltiden metalin elektro kazanımı sağlanmaktadır. İşlem, sıvı halde elde edilebildikleri için düşük erime noktalı metaller için daha uygundur. Aksine, yüksek erime noktalı metallerin elektro kazanımı, indirgeme sıcaklığı erime noktasından daha düşük olduğu için katı halde olacaktır. Genel olarak metallerin elektro kazanımı için ergimiş tuz elektrolizinin bazı ortak sorunları mevcuttur. Dendritik çökelme, havayla temas halinde ürünün oksitlenmesi ve yüksek sıcaklıklardan dolayı ergimiş tuzlarda daha da aktif hale gelen çok değerlikli metal iyonlarının redoks döngüsü reaksiyonları bu ortak sorunlar arasındadır. Volframın elektro kazanım için en önemli sorunu ise elde edilen ürünün tane boyutudur. 1966 yılında ergimiş tuz elektrolizi ile volfram üretimi için alınmış bir patent bulunmaktadır. Başlangıç malzemesinin ($CaWO_4$) elektrolit içinde çözülmesini ve katotta volframın birikmesini içermektedir. Ancak bu işlem, biriken volframın dendritik yapısından dolayı endüstrideki metalik volfram üretimi için pratik olarak uygun değildir [21].

2.5.4. Hurdadan Üretim Yöntemi

Hurda yüksek volfram içeriği nedeniyle cevherlere kıyasla daha değerli bir hammaddedir. Ancak, hurdadan doğrudan volfram geri dönüşümü mümkün değildir. Bu nedenle, volfram hurdaları, oksitlendikten sonra APT'ye dönüştürülmekte ve tekrardan hidrojen ile indirgenebilmesi için volfram oksit haline getirilmektedir [40].

2.6. BAŞLICA POLİMER ESASLI ENDÜSTRİYEL KATI ATIKLAR

2.6.1. Etilen-vinil asetat (EVA)

Etilen-vinil asetat ($(C_6H_{10}O_2)_n$) etilen ve vinil asetatın kopolimeridir. Vinil asetatın ağırlık yüzdesi 10 ile 40 arasında değişirken kalan kısım etilendir. EVA özellikle düşük sıcaklıklarda esneklikleri, toklukları ve yapışma özellikleri ile tanınan etilen ve vinil asetat monomerlerinin rastgele kopolimerizasyonuyla üretilen ve yaygın olarak kullanılan bir termoplastiktir. EVA'nın özelliklerini vinil asetatın yüzde ağırlığı, molekül ağırlığı, dağılımı ve moleküler dallanması etkilemektedir. Vinil asetatın ağırlık yüzdesi 40-50 seviyelerine ulaşana kadar vinil

asetatın içeriğinin artmasıyla kristallik derecesi kademeli olarak azalmaktadır ve bu noktada malzeme tamamen amorf hale gelmektedir [42].

EVA'nın sertliği, erime ve yumuşama noktası, çekme mukavemeti, akma mukavemeti ve kimyasal direnç gibi bazı fiziksel özelliklerinin artan vinil asetat miktarı ile azalmaktadır. Bunun yanı sıra darbe mukavemeti, optik berraklık, gaz geçirgenliği, çatlak direnci, sürtünme katsayısı gibi fiziksel özellikler ise vinil asetat içeriğinin artmasıyla beraber artmaktadır. Ortalama molekül ağırlığı da EVA'nın çeşitli fiziksel özelliklerine etki etmektedir. Ortalama molekül ağırlığının artmasıyla viskozite, yumuşama noktası, çatlama direnci ve işlenebilirlik gibi fiziksel özellikler artmaktadır [43].

EVA'nın görünümü kalın kesitlerde opak iken ince kesitlerde şeffaf olmaktadır. EVA'nın yoğunluğu vinil asetat içeriği ile doğrudan ilişkilidir. Vinil asetat içeriğinin artması ayrıca oksijen, azot, karbondioksit ve nem buharına karşı yüksek geçirgenlik sağlamaktadır. EVA polimerlerinin tümünde yüksek esneklik ömrü ve iyi film berraklığına sahiptir [42].

EVA diğer termoplastikler gibi işlenebilirliğe ve iyi bir parlaklığa sahiptir. UV radyasyonuna ve ozona karşı da direnç göstermektedir. EVA'nın kokusu yoktur ve birçok elektrik uygulamasında kauçuk ve vinil ürünlerle rekabet etmektedir. Ancak EVA 353 K'nin altında tutulmalıdır aksi takdirde bozulmaya başlamaktadır [43].

EVA'nın endüstriyel kullanım alanları arasında kayak botları, bisiklet seleleri, dövüş sanatları eldivenleri ve kaskları, su kayağı botları, oltalar gibi spor ekipmanları bulunmaktadır. EVA, terlik ve sandaletlerde hafif, kolay şekillendirilebilir, kokusuz, parlak ve doğal lastiğe göre daha ucuz olmasından dolayı sıklıkla kullanılmaktadır [44].

2.6.2. Polietilen (PE)

PE ($(C_2H_4)_n$) başlıca ticari termoplastik polimerlerden biridir ve birçok endüstride geniş uygulama alanlarına sahip poliolefin ailesinin üyeleri arasındadır. Başlıca kullanım alanları ise günlük şişeler, arabaların yakıt depoları, paketleme konteyneri, oyuncaklar, taşıma çantaları, kablo izolasyonu ve borulardır [45].

HDPE'nin yoğunluğu yaklaşık 0,930-970 g/cm^3 arasındadır ve 398 K'de erimektedir. Piroliz sıcaklığı ise yaklaşık 723 K'dir. HDPE'nin yoğunluğu, düşük yoğunluklu polietilenden (LDPE) sadece yoğunluğu yüksek olmasına rağmen, HDPE'nin zincir yapısında çok az dallanma bulunmaktadır. Bu özelliğinden dolayı HDPE, LDPE'ye göre daha güçlü moleküller arası kuvvetler ve çekme mukavemetine sahiptir [46].

Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) PE türleri arasında yapı olarak saf PE'ye çok yakın olup daha büyük oranda kristal bölgelere sahiptir. Ancak daha yüksek kristalliğinden dolayı HDPE bükülmeye karşı hassastır ve soğuma sırasında büzülmektedir. Ayrıca HDPE, moleküler ağırlığı 300.000 g/mol'ün altında olan düşük yoğunluklu malzemelere kıyasla daha yüksek sertlik ve yüksek rijitliğe sahip olmakla beraber, aynı zamanda yüksek basınç ve çekme mukavemetlerine de sahiptir. Bununla birlikte HDPE sürtünme, oluk açma, kazımaya ve aşınmaya karşı dayanıklı özellikleri nedeniyle polimer endüstrisinde sıklıkla tüketilmektedir. HDPE, su, nem, asit ve çoğu alkali korozyonuna karşı iyi kimyasal dirence sahiptir. HDPE'nin iyi işlenebilirlik, toksik olmama, geri dönüşüm kolaylığı ve biouyumluluk gibi özelliklerinden dolayı ticari uygulamalarda günümüzde daha çok tercih edilmektedir. HDPE görünüm olarak opaktır ve diğer polimerlere göre daha serttir [45].

2.6.3. Polikarbonat (PC)

Polikarbonat ($(C_{15}H_{16}O_2)_n$), yüksek mukavemet, yüksek tokluk, yüksek ısı sapma sıcaklığı ve şeffaflık gibi karakteristik özelliklere sahip olan bir mühendislik termoplastiğidir. Polikarbonat, 1,20 g/cm^3 yoğunluğa sahiptir. Kullanım sıcaklığı ise 173 K ile 408 K arasındadır. Erime sıcaklığı 543-653 K arasındadır. UV ışınlarına karşı direnci zayıf olmasına rağmen koruyucu kaplamalar sayesinde UV dayanımı arttırılabilmektedir. Çekme mukavemeti yaklaşık olarak 70-80 N/mm^2'dir. Asitlere karşı kimyasal direnci iyi olmasına rağmen alkalilere karşı direnci zayıftır. Polikarbonatın moleküler yapısındaki karbonat, PC'ye yüksek tokluk ve süneklik kazandırmaktadır. Ayrıca, polikarbonat boyutsal olarak kararlı olmasının yanı sıra yüksek sürtünme direnci ve iyi elektriksel özellikler de göstermektedir [47].

Polikarbonat, elektrik elektronik, iş makineleri, cam, aydınlatma uygulamaları, ulaşım ve biberon, mama şişeleri, su şişeleri gibi gıda ile temas uygulamaları dahil olmak üzere çeşitli endüstrilerde kullanılmaktadır. Ayrıca polikarbonatın tıbbi cihazlarda da kullanımı mevcuttur. Optik netlik özelliği, dokuların, kanın ve diğer sıvıların görünürlüğünün gerekli olduğu klinik ve teşhis cihazları için kritik bir öneme sahiptir. Bu özelliğe ek olarak, polikarbonatın biouyumluluk standartlarının gereksinimlerinin karşılamada başarılı olduğu da kanıtlanmıştır. Polikarbonat, kan oksijenatörleri, kan filtreleri, anestezi kapları ve santrifüj filtre kapları gibi tıbbi cihazların üretiminde de kullanılmaktadır [32].

2.6.4. Lastik

Lastik, kauçuktan (ağırlıkça %60-65), katı karbondan (ağırlıkça %25-35) ve geri kalanı üretim sürecinde eklenen dolgu maddelerinden oluşmaktadır. Kauçuksu malzemeler, bazı lifli

malzemelerle C_xH_y formunda bulunmakta ve termoset polimerler olarak kabul edilmektedir. Otomobil lastikleri temel olarak doğal ve sentetik kauçuk, butil kauçuk ve stiren-bütadien kopolimerlerin karışımından üretilmektedir. Doğal kauçuk Hevea ağacından gelirken, sentetik kauçuk petrol bazlı ürünlerden elde edilmektedir. Doğal kauçuk, iyi elastik özelliklere sahiptir ve lastiğin temel unsurudur. Lastik, dış kuvvetlere maruz kaldığında geçici olarak deforme olabilen bir ağ yapısının varlığı ile karakterize edilen elastomerik polimerlerden oluşmaktadır [49].

Lastiğin bileşimindeki katı karbon ise, yarı-grafitik yapıya sahip amorf bir karbondur. Esas olarak fosil hidrokarbonların kısmi yanması ile üretilmektedir. Lastiğe mukavemet kazandırmak ve aşınmaya karşı direnç kazandırmak katı karbonun başlıca görevlerindendir. Lastiği yumuşatmak için yağ katkısına ek olarak organik ve inorganik maddeler ilave edilmektedir. İnorganik bileşikler arasında dolgu maddeleri, kalsiyum ve magnezyum karbonatlar, silikatlar ve çeşitli pigment malzemeleri yer almaktadır [49].

Genel olarak otomotiv lastiğinin ticari markasına ve kullanım alanına göre farklı bileşiklerde lastik üretilmektedir. Lastik üretim süreci, elastomer, kükürt ve diğer kimyasallar arasındaki geri dönüşü olmayan bir reaksiyonun, elastomer moleküler zincirleri arasında çapraz bağlar oluşturduğu ve üç boyutlu bir kimyasal ağ oluşturduğu bir vulkanizasyon sürecini içermektedir. Çapraz bağlı elastomerler katı, çözünmeyen ve erimeyen termoset malzemelerdir. Bu da lastiğin ayrışmasını zorlaştıran yüksek mukavemet ve elastikiyet sağlamaktadır. Genellikle lastiğin bileşimindeki kükürt oranı ise ağırlıkça %1,5'tir. Organik kükürt bileşiği içeren bir katalizör, vulkanizasyon sürecini kontrol etmek ve ayrıca kauçuğun fiziksel özelliklerini geliştirmek için ZnO ve stearik asit ile birlikte eklenmektedir [49].

2.7. HİDROKARBONLARIN PİROLİZİ

Piroliz, oksijensiz atmosfer altında ısıtılarak karbonca zengin malzemelerin ayrışmasına dayanan bir termal bozunma işlemidir. Polimer öncüllerden ileri malzeme üretimi veya polimerlerin geri dönüşüm uygulamaları pirolizin temel amaçlarıdır. Piroliz işleminde oksijen gibi reaktiflerin müdahalesi olmadan kimyasal bileşiklerin ısıyla dönüşümü tamamlanmaktadır. Piroliz sırasında elde edilen ürünler katı, sıvı ve gaz halde bulunmaktadır. Uçucu ürünler (gaz ürünler) piroliz sırasında elde edilirken, katı ürünler (çar) piroliz işleminden sonra kalıntı olarak elde edilmektedir. Hammaddeye bağlı olarak, bu ürünler petrokimya için besleme stokları veya

yakıt olarak kullanılabilmektedir. Piroliz işleminin genel reaksiyonu Denklem 2.6.'da verilmiştir [50, 51].

$$CHNOS + ısı \rightarrow CO + CO_2 + Tar + Çar + Uçucu\ Organikler \qquad (2.6)$$

Hurda lastik ve yağlı atıkların karbon içeriği nedeniyle kalorifik değeri bazı kömür türlerinden daha yüksektir. Ayrıca yüksek kükürt içeriği yanma işlemi sırasında zararlı gaz emisyonlarının açığa çıkmasına sebep olmaktadır. Bu nedenle piroliz, faydalı kimyasalların ve yakıtların üretimi için ana alternatif olarak düşünülmektedir [49].

Piroliz işleminde reaksiyon sıcaklıkları yaklaşık 773-1073 K arasında gerçekleşmektedir. Kimyasal dönüşüm, termal bozunma olarak adlandırılan 373-573 K arasında gerçekleşirken orta piroliz işlemi 573-773 K arasında, kuvvetli piroliz ise 1073 K'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşmektedir [52].

2.8. METAL OKSİTLERİN İNDİRGENME MEKANİZMASI

Metalik malzeme elde etmek amacıyla metal oksitlerin indirgenmesinde gaz, sıvı ve katı fazdan oluşan indirgeyiciler bulunmaktadır. Metal oksitlerin metale indirgenmesinde gaz indirgeyici olarak genellikle hidrojen (H_2) tercih edilmektedir. Metal oksit hidrojen ile reaksiyona girerek metalik malzeme elde edilmektedir (Denklem 2.7.) [53].

$$MeO + H_2 \rightarrow Me + H_2O \qquad (2.7.)$$

Metal oksitin hidrojenle indirgenmesine ilaveten, metal oksitlerin indirgenmesi, metalotermik ve karbotermik olmak üzere iki ayrı grupta incelenmektedir. Metalotermik indirgenme, metal oksitlerin oksijene afinitesi daha fazla olan başka bir metal kullanılarak indirgenmesi işlemidir. Ellingham diyagramına göre kendisinden daha aşağıda yer alan bir metal tarafından daha üstteki metal oksit indirgenebilmektedir. Karbotermik indirgemede ise metal oksitlerin karbon (C) ve karbon içeren indirgeyiciler kullanılmaktadır. Metal oksitlerin indirgenmesinde doğrudan karbon ile indirgenmeleri durumunda oluşan reaksiyonlar direkt indirgenme reaksiyonlarıdır. Direkt indirgenme ile ilgili genel reaksiyon Denklem 2.8.'de verilmiştir [54].

$$MeO + C \rightarrow Me + CO \qquad (2.8.)$$

Metal oksitlerin karbonun gazlaşmasıyla ortaya çıkan karbonmonoksit ile indirgenmesi durumunda oluşan reaksiyonlar ise indirekt indirgenme reaksiyonlarıdır. Denklem 2.9.'da indirekt indirgenme ile ilgili genel reaksiyon eşitliği [54].

$MeO + CO \rightarrow Me + CO_2$ (2.9.)

Metal oksitlerin karbotermal indirgenmesi ise yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Metan gibi yüksek karbon aktivitesine sahip gaz kullanılarak veya azaltılmış CO kısmi basıncı altında düşük sıcaklıkta indirgenme gerçekleştirilebilinmektedir. Standart koşullar altında metan, termodinamik olarak 823 K'nin üzerinde dengesizdir ve termal bozunması sonucu katı karbon ve hidrojen gazı açığa çıkmaktadır. Ancak, parçalanma sonucunda karmaşık seri reaksiyonlar sonucu ara hidrokarbonlar da oluşmaktadır [55].

Birden fazla oksijen içeren metal oksitlerde reaksiyonlar arasında sırasıyla metal oksidin okside ve indirgenmiş formları arasında geçişler mevcuttur. Böyle bir durumda, ilk aşamada reaksiyon, metal oksidin daha düşük bir değerlik durumuna dönüştürüldüğü yüksek sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Ardından, indirgenmiş metal oksit, indirgeyici reaktanlarla reaksiyona girerek metalik forma dönüşmektedir. Reaktan olarak tercih edilen hidrojen gazı ile metal trioksite ait örnek reaksiyonlar Denklem 2.10. ve Denklem 2.11.'de verilmiştir [56].

$MeO_3 + H_2 \rightarrow MeO_2 + H_2O$ (2.10.)

$MeO_2 + 2H_2 \rightarrow Me + 2H_2O$ (2.11.)

2.9. VOLFRAM OKSİT TOZUYLA İLGİLİ LİTERATÜRDE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Çetinkaya ve Eroğlu [7], çalışmalarında 900-1500 K sıcaklık aralığında volfram trioksitin etanol ile pirometalurjik indirgeme davranışını araştırmıştır. Deneysel çalışmalardan önce yapılan termodinamik analiz sonucunda çalışılan sıcaklık aralığında volfram trioksit ve etanolden tek fazlı volfram oluşumun olabileceği öngörülmüştür. Deneyler, çeşitli reaksiyon sürelerinde yatay tüp fırın içerisinde izotermal olarak etanol atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Argon gazı taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır. 900-1200 K sıcaklık aralığında, reaktanlar arasındaki yavaş reaksiyon kinetiği nedeniyle oksit indirgemesinin tamamlanmadığı belirlenmiştir. 1300 K, 1400 K ve 1500 K gibi daha yüksek sıcaklıklarda, sırasıyla 45 dakika, 30 dakika ve 25 dakika reaksiyon sürelerinde oksitin metalik volfram indirgenmesinin tamamlandığı tespit edilmiştir. Bu koşullarda ortalama tane boyutları ise sırasıyla 1,6 μm, 2,1 μm ve 3,3 μm olan volfram tozları sentezlemişlerdir. 1500 K'de ise gaz halindeki $WO_2(OH)_2$ oluşumu yoluyla gaz akışı nedeniyle ortamdan uzaklaşması nedeniyle önemli bir volfram kaybı meydana geldiğini bildirmişlerdir [7].

Çetinkaya ve Eroğlu [10] çalışmasında, saf CH_4 kullanarak volfram trioksitin (WO_3) indirgeme davranışı incelemişlerdir. Deneylerden önce, WO_3-CH_4 sisteminde termodinamik analiz Gibbs serbest enerji minimizasyonu yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Termodinamik analiz, WO_3'ün 1150 K'nin üzerindeki sıcaklıklarda CH_4 ile reaksiyonu sonucu oksittin metalik W' ye dönüşebileceğini öngörmüştür. Deneysel çalışmalar, saf CH_4 atmosferinde 1200, 1250 ve 1300 K'de gerçekleştirilmiştir. WO_3'ün indirgenme derecesinin süre ve sıcaklıkla arttığını tespit etmişlerdir. Ayrıca çalışılan sıcaklıklarda oksit indirgenmesi tamamlandıktan sonra karbürizasyon işleminin de gerçekleştiğini ifade etmişlerdir. Yaptıkları çalışmada 1300 K'de 10 dakika sonunda tek fazlı W ürünü elde etmişlerdir. Bu koşullar altında elde edilen ürünün morfolojik görüntüsü ise ince yuvarlak partiküllerin yanı sıra disk yapısında olan kaba partikülleri içerdiğini belirtmişlerdir. W tane büyümesinin, oksit sinterlemesi ve kimyasal buhar taşıma mekanizmaları ile gerçekleştiğini ve indirgemenin, $WO_3 \rightarrow WO_2 \rightarrow W$ yolunu izlediğini belirtmişlerdir [10].

WO_3-W çifti yüksek reaktivitesi ve seçiciliğinden dolayı güneş yakıtlarının üretimi için alternatif bir seçenek olarak önerilmektedir. Vidales ve diğ. [57] WO_3-W indirgeme aşamasının sıcaklığını düşürmek için karbon bazlı indirgeyici ajanların kullanımı üzerine çalışmışlardır. Karbotermal indirgeme çalışmalarında WO_3-C toz reaktivitesininin, sıcaklık, karbon kaynağı ve reaktan karışımının stokiyometrisine etkisini araştırmışlardır. Katı karbonla yapılan çalışmalarda, 1553 K'de metalik volfram elde etmişlerdir. Metanın kullanıldığı durumda ise indirgemenin 1123 K'de başlayıp 1273 K'de elde edilen ürünün W ve WC olduğunu belirtmişlerdir [57].

Wu ve diğ. [58] volfram oksit tozunun yüksek sıcaklıkta hidrojen ile indirgenmesi sırasında volfram tozunun tane büyümesi incelenmiştir. WO_3'ün hidrojen indirgeme aşamalarının $WO_3 \rightarrow WO_{2,9} \rightarrow W_{18}O_{49} \rightarrow WO_2 \rightarrow W$ olduğu gözlenmiştir. Volfram tozunun tane büyümesi, tane çekirdeklenmesi ve toz homojenliği için kritik adım $WO_2 \rightarrow W$ adımı olduğu ifade etmişlerdir. İndirgeme sürecinde $WO_3 \rightarrow WO_{2,9} \rightarrow W_{18}O_{49} \rightarrow WO_2$ dönüşüm adımlarının çok hızlı ilerlediğini ve volframın çekirdeklenmesi ile tane büyümesinde H_2O'nun kısmi basıncının büyük etkisi olduğunu ifade etmişlerdir. Yaptıkları çalışmada pH_2O/pH_2 oranını artırarak partikül boyutunun 15 μm'nin üzerinde olan iri taneli volfram tozu elde etmişlerdir. Çalışmada tozun kaba taneli sinterlenmiş karbür elde etmek üzere kullanılabileceği belirtilmiştir [58].

J. Ma ve S.G. Zhu [59] yaptıkları çalışmada volfram oksit (WO_3) tozundan hareketle volfram karbür elde etmek için karbotermik indirgeme işlemini WO_3 ve grafit karışımlarıyla vakum

altında gerçekleştirmişlerdir. Termodinamik hesaplamalarla ara fazların, $WO_{2,72}$, WO_2 ve metalik volfram (W) olduğunu, nihai ürünün ise volfram karbür olduğunu (WC) belirtmişlerdir. Deneysel çalışmalar 1015-1488 K sıcaklığı arasında gerçekleşmiş olup 10 saat mekanik öğütme sonunda elde edilen tozun 1488 K sıcaklıkta WC'ye dönüştüğünü ortaya koymuştur. Böylece doğrudan öğütülmüş volfram oksit ve grafit tozlarının karışımlarından WC sentezinin mümkün olduğu gözlemlenmiştir [59].

Wang ve diğ. [60] endüstriyel koşullarda volfram oksit tozundan hidrojen ile indirgenmesi sonucunda ultra ince volfram tozunun elde edilmesini araştırmışlardır. Bu çalışmada, indirgeme sırasında yüzeyde $WO_{2,9} \rightarrow WO_{2,72} \rightarrow WO_2 \rightarrow W$, oksit partiküllerinin içinde ise $WO_{2,9} \rightarrow WO_2 \rightarrow W$ olduğu gözlemlenmiştir. Ürün morfolojilerinde $WO_{2,72}$'nin orman görüntüsünde olduğunu, WO_2 tanelerinin üzerinde ise yıldız şeklinde çatlakların oluştuğunu ve W partiküllerinin ise küresel yapıda olduğunu ifade etmişlerdir [60].

Wang ve diğ. [61] yapmış oldukları bir diğer çalışmada volfram trioksitin (WO_3) karbotermik indirgenmesi yöntemiyle karbonizasyon reaksiyon sonucunda ultra ince ve yüksek saflıkta volfram karbür (WC) elde etmişlerdir. Yapılan çalışmada C/WO_3 molar oranı, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinin faz geçişi ve morfoloji üzerindeki etkileri de araştırılmıştır. İlk aşamada W tozu elde etmek için WO_3 tozu katı karbon ile 1373 K'de 1 saat indigemişlerdir. Karbürizasyon işlemi için W, katı karbon ile karıştırılmıştır. Çalışmada, C/WO_3 oranının yüksek olması partikül boyutundaki azalmada etkili olduğu ifade edilmiştir. 1373 K'de C/WO_3= 3,5'te, 1 saat indirgenme süresi sonucunda elde edilen W tozunun, 1573 K'de 6 saat karbürizasyonu sonucunda yaklaşık 200 nm partikül boyutunda tek faz WC partiküllerine dönüştüğünü tespit etmişlerdir [61].

Wu [62], çalışmasında ultra ince semente karbürlerin üretilebilmesi için gerekli olan 0,5 μm' nin altında tane boyutuna sahip volfram tozu üretmek için geleneksel hidrojen indirgemesi tekniğini kullanmıştır. Çalışmada iğnemsi morfolojiye sahip mor volfram oksit ($WO_{2,72}$) nemsiz hidrojen ile indirgenmiştir. Deneylerden elde edilen sonuçlarda 903 K'de su buharı gözlemlenmediği için bu sıcaklıkta hidrojen ile volframın metalik forma indirgenmesinin gerçekleştiğine karar verilmiştir. Bu çalışma, mor volfram oksittin hidrojen indirgemesi ile 0,2 - 0,3 μm ortalama çapa sahip ultra ince taneli volfram tozu elde edilebileceğini ortaya koymuştur [62].

Shveikin ve Kedin [63], volfram oksitlerin karbotemal indirgenmesine yönelik araştırmasında bu işlemin birkaç adım içerdiğini göstermiştir. Başlangıç malzemesi olarak H_2WO_4 kullanılan çalışmada, 393 K'de kurutmanın ardından WO_3 elde edilmiştir. Ardından karbotermik indirgeme kademelerinin $WO_3 \rightarrow WO_{2,72} \rightarrow WO_2 \rightarrow W$ sıralamasıyla 1223 K'de gerçekleştiğini ifade etmişlerdir. Çalışmada 1223 K'de 15 dakika bekleme süresi sonunda WO_2 ve W fazları elde edildiğini, bekleme süresinin iki katına olduğunda ise oksit fazın tamamen WC ile W_2C'nin dönüştüğünü belirtmişlerdir [63].

Venables ve Brown [64], çalışmasında volfram trioksitin (WO_3) karbonmonoksit ile indirgenmesini araştırmıştır. İndirgeme işlemi sırasında $W_{20}O_{58}$, $W_{18}O_{49}$ ve WO_2 ara fazları tespit etmişlerdir. İzotermal indirgemenin gerçekleştirildiği çalışmada, 1223 K'de 3 dakika sonucunda indirgenme gerçekleşmediğini, 6 ve 8 dakika sürelerde $W_{20}O_{58}$ ve $W_{18}O_{49}$, 16 dakika süre sonunda $W_{18}O_{49}$ ve W, 29 dakika süre sonunda WO_2 ile W, 47 dakika sonunda ise WC fazlarının oluştuğunu ifade etmişlerdir. Ayrıca, volfram trioksitin (WO_3) karbonmonoksit ile indirgenme kinetiğini ve mekanizmasını, 923 – 1173 K sıcaklıkları arasında yapılan izotermal deneylerle incelenmişlerdir. WO3 için indirgenme aktivasyon enerjisini 40 kJ mol^{-1}, WO_2 için ise indirgenme aktivasyon enerjisini 62 kJ mol^{-1} olarak hesaplamışlardır [64].

Venables ve Brown [65], çalışmasında WO_3'ün karbon ile indirgenmesinin kinetiği ve mekanizmasını araştırmışlardır. Çalışmada numunelerin izotermal termogravimetrisi argon atmosferinde 2 °C/dak ısıtma hızında, 1208 – 1373 K sıcaklık aralığında incelenmiştir. İzotermal indirgenin iki aşama olarak 1323 ve 1373 K'de gerçekleştiği ifade edilmiştir. İlk aşamada WO_2'nin, son aşamada ise metalik volfram oluştuğunu belirtmişlerdir. Deneysel çalışmada gaz halindeki ürünlerin CO/CO_2 kısmi basınç oranının meydana gelen reaksiyonlar üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu gözlemlenmiştir [65].

Wang ve diğ. [66], volfram trioksitin (WO_3) karbürizasyon prosesi yoluyla farklı boyutlarda yüksek saflıkta volfram karbür (WC) tozlarının sentezini araştırmıştır. Reaksiyon sıcaklığının, süresinin ve WO_3/C molar oranının ürünlerin faz dönüşümüne ve morfoloji gelişimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. WC'nin partikül boyutunun sıcaklığın artmasıyla arttığını, ancak artan WO_3/C molar oranlarında partikül boyutunun azaldığını ifade etmişlerdir. Yapılan deneylerde 2,7-3,5 WO_3/C molar oran aralığında 1373-1573 K karbotermik indirgeme sıcaklık aralığında W metali elde edildikten sonra 1473 K'de karbürizasyon işlemi sonucunda 178-825 nm partikül boyut aralığına sahip tek fazlı WC elde edilebildiği belirtmişlerdir [66].

Decker ve diğ. [67], çalışmasında volfram oksitin (WO_3) hidrojen ve hidrokarbon gaz (CH_4, C_2H_6 ve C_2H_4) karışımı ile indirgenmesi ile volfram karbür (WC) oluşumunu incelenmiştir. Deneyler, CH_4-H_2 karışımı için 1273 K sıcaklıkta, C_2H_6-H_2 karışımı için 1123 K sıcaklıkta, C_2H_4-H_2 karışımı için 1123 K sıcaklıkta gerçekleşmiştir. CH_4-H_2 karışımının mevcudiyetinde indirgeyici ajanın H_2 olduğunu, karbürizasyon için ise hidrokarbonların önemli rol oynadığını ifade edilmişlerdir. İndirgeme ve karbürizasyon işlemlerinde CH_4 yerine C_2H_6 veya C_2H_4 kullanılarak reaksiyon sıcaklıklarının yaklaşık 150 K daha düşük olabileceğini tespit etmişlerdir. Ayrıca elde edilen karbürün yüzey alanının C_2H_6 ve C_2H_4 ile 25 m^2/g iken, CH_4 ile 10 m^2/g olduğu belirlemişlerdir. Bununla birlikte çalışmada, C_2H_6-H_2 ve C_2H_4-H_2 gaz karışımlarının, CH_4 içeren gaz karışımlarına kıyasla WC yüzeyinde büyük miktarda serbest karbon birikmesine neden olduğu ifade edilmiştir [67].

Wua ve diğ. [68] çalışmasında farklı volfram oksit kaynaklarının WC nanotozlarının faz dönüşümlerine ve ürün özelliklerine etkisini araştırmışlardır. Deneysel çalışmada çubuk benzeri (rods-like) mikroyapıdaki WO_3, nano boyuttaki WO_3, mikro boyutlardaki WO_3 ve $WO_{2,9}$ tozları farklı volfram oksit kaynakları olarak seçilmiştir. Diğer volfram oksit kaynaklarına kıyasla mikro boyuttaki WO_3 toz partikülleriyle gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen ürünlerin düşük partikül boyutuna, daha az aglomerasyona ve homojen dağılım özelliklerine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Uygun volfram oksit kaynağı kullanıldığında ise, bilyalı öğütmeden sonra reaksiyon sıcaklığının azaldığını ve reaksiyon veriminin arttığını ifade etmişlerdir. Deneylerde mikro boyutlu WO_3 tozla hazırlanan 1373 K'de 3 saat reaksiyon süresiyle sonucunda ortalama partikül boyutu 100 nm olan ve tek tip partikül dağılımına sahip tek fazlı WC tozları elde edilmiştir. Diğer üç volfram oksit kaynağıyla elde edilen WC ürünlerinde ise, daha fazla agregasyon, düzgün olmayan ve büyük parçacık boyutu (250 nm) gibi sorunlarla karşılaşıldığını belirtmişlerdir [68].

3. YÖNTEM

Endüstriyel polimer katı atıklar kullanılarak volfram trioksitin metalik volframa indirgenmesinin araştırılması amacıyla, kullanılan hammaddeler ile hammaddelerin karakterizasyonunda, Metal Oksit-C-H-Ar sisteminin termodinamik analizinde, deneylerin gerçekleştirilmesinde ve elde edilen ürünlerin karakterizasyonunda kullanılan teknikler bu bölümde verilmiştir.

3.1. HAMMADDELER

Deneysel çalışmalarda kullanılan volfram trioksit (WO_3) tozuna ait özellikler Tablo 3.1.'de verilmiştir. Volfram trioksit tozu (≥99%) Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

Tablo 3.1: Volfram Trioskitin (WO_3) Özellikleri

Molekül Ağırlığı	231,84 g/mol
Yoğunluk	7,16 g/cm^3
Partikül Boyutu	≤25 μm
Renk	Sarı-yeşil karışımı
Safiyeti	≥99%
Erime Noktası	1473 °C
Kaynama Noktası	1700 °C
Kristal Yapı (Oda Sıcaklığı)	Monoklinik

Volfram trioksitin indirgenmesinde karbon kaynağı olarak deneysel çalışmalarda yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE:$(C_2H_4)_n$), polikarbonat (PC: $(C_{15}H_{16}O_2)_n$), Etilen Vinil Asetat (EVA: $(C_6H_{10}O_2)_n$) ve Lastik ($(C_5H_8)_n$) kullanılmıştır. Polimer malzemeler kullanılmış endüstriyel atıklardan (HDPE: su şişesi kapağı; PC: su damacanası; EVA: ambalaj film; Lastik: otomobil lastiği) temin edilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan yüksek safiyette Ar (%99,999) gazı Seral Gaz A.Ş. firmasından tedarik edilmiştir.

3.1.1. Polimer Esaslı Endüstriyel Katı Atıkların Karakterizasyon Çalışmaları

Polimer esaslı katı atıklara molekül veya bileşik yapısında bulunan bağlar hakkında tanımlayıcı bilgi vermesi amacıyla Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi yapılmıştır. FTIR analizinde özellikle polimer malzemelerde organik bileşiklere ait fonksiyonel alt yapılar tayin edilmektedir [69]. FTIR analizi, Bruker marka Alpha-P ATR model enstrümental analiz cihazında 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gerçekleştirilmiştir.

Katı atıkların sıcaklığa bağlı ağırlık değişimlerinin belirlenmesi amacıyla termogravimetri analizi (TGA) enstrümental analiz Hitachi marka EXSTAR TG/DTA6200 model cihaz kullanılarak yapılmıştır. Numunelerin TGA analizleri inert azot gaz atmosfer altında 10 K/dak ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.

Polimer esaslı endüstriyel katı atıkların kalorifik değerlerini belirlemek için, yanma prensibi ile çalışan bomba kalorimetre cihazı ile kalorifik değer analizleri yapılmıştır. Seçilen kalorifik değer analizleri IKA C200 model bomba kalorimetre cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Bomba kalorimetre cihazı Şekil 3.1.'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1: Bomba Kalorimetre Cihazı

Polimer esaslı katı atıkların karbon, hidrojen, azot, kükürt ve oksijen içerikleri elementel analiz ile tespit edilmiştir. Analiz cihazının temel çalışma prensibi, numunenin yüksek sıcaklıkta (≥1327 K) yakılarak gaz haline getirilmesine dayanmaktadır. Oluşan ürünler kromatografi kolonuna gönderilmekte ve kolonda ayrılarak tayin gerçekleştirilmektedir. Elementel analiz

testleri Thermo 2000 marka elementel analiz (CHNS) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Elementel analiz cihazının fotoğrafı Şekil 3.2.'de verilmiştir.



Şekil 3.2: Elementel Analiz Cihazı

Polimer esaslı katı atıkların nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon gibi kimyasal analizleri standart metotlar (ASTM D-3173, ASTM D-3174, ASTM D-3175, ASTM D-7582) kapsamında gerçekleştirilmiştir. Nem analiz cihazının fotoğrafı Şekil 3.3'te ve kül fırınınki ise Şekil 3.4.'te yer almaktadır.



Şekil 3.3: Nem Analiz Cihazı



Şekil 3.4: Kül Fırını

3.2. VOLFRAM TRİOKSİTİN (WO_3) İNDİRGENME ÇALIŞMALARI

3.2.1. Termodinamik Analiz

Volfram trioksit ve polimer esaslı endüstriyel katı atıkların indirgenmesine yönelik deneysel çalışmalara ışık tutması açısından her bir metal oksit-atık sistemleri için termodinamik analiz yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar deneysel çalışmaların planlanmasında kılavuzluk sağlamıştır.

Termodinamik analiz yöntemi elde edilecek fazların tayinini deneylerden önce yapabilmek açısından büyük bir önem taşımaktadır. Ayrıca, deney parametrelerine bağlı olarak sonuçların nasıl etkileneceğini ve prosesin termokimyasının öngörülebilmesi için yararlı bir yöntemdir [10].

Tüm kimyasal denge hesaplamaları, SOLGASMIX-PV bilgisayar programı kullanılarak yapılmıştır. Program ilk olarak Eriksson [70] tarafından geliştirilmiş ve daha sonra Bessmann [71] tarafından modifiye edilmiştir. Bilgisayar programı, sistemin Gibbs serbest enerjisinin minimizasyonuna dayanmaktadır. Gibbs serbest enerji minimizasyonu yönteminde, girdi (input) sabit basınç ve sıcaklıkta sistemin enerji bakımından dengede olduğu durumda çıktı (output) (katı mol miktarı ve gaz kısmi basıncı) değerleri hesaplanabilmektedir. Termodinamik analiz yönteminde input datası, deneylerin yapılması planlanan sıcaklıklarda sistemde bulunması öngörülen element ve bileşiklere ait Standart Gibbs oluşum serbest enerji (ΔG^0) verileri yayınlanmış tablolardan temin edilmiştir [72, 73].

Termodinamik analiz çalışmalarında, WO_3 – EVA/PE/Lastik/PC (W-O-C-H-Ar) sistemleri için 70 gaz faz (Ar, C, C_2, C_3, C_4, C_5, CH, CH_2, CH_3, CH_4, C_2H, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_4, C_3H_6, C_3H_8, C_4H_6, C_4H_8, C_4H_{10}, C_5H_8, C_5H_{10}, C_5H_{12}, C_6H_6, C_6H_{10}, C_6H_{12}, C_6H_{14}, C_7H_8, C_7H_{14}, C_7H_{16}, C_8H_{10}, C_8H_{14}, C_8H_{16}, C_8H_{18}, C_9H_{16}, C_9H_{20}, $C_{10}H_{22}$, CHO, CH_2O, CH_4O, CH_2O_2, C_2H_2O, C_2H_4O, $C_2H_4O_2$, C_2H_6O, C_3H_6O, C_6H_6O, CO, CO_2, C_3O_2, H, HO, HO_2, H_2 H_2O, H_2O_2, O, O_2, O_3, $WO_2(OH)_2$, W, W_4O_{12}, WO, WO_2, WO_3, W_2O_6,W_3O_8, W_3O_9, WC_6O_6) ve 10 katı faz (C, W, WC, W_2C, $WO_2(OH)_2$, WO_2, WO_3, $W_{18}O_{49}$, $W_{20}O_{58}$, $W_{25}O_{74}$) dikkate alınmıştır.

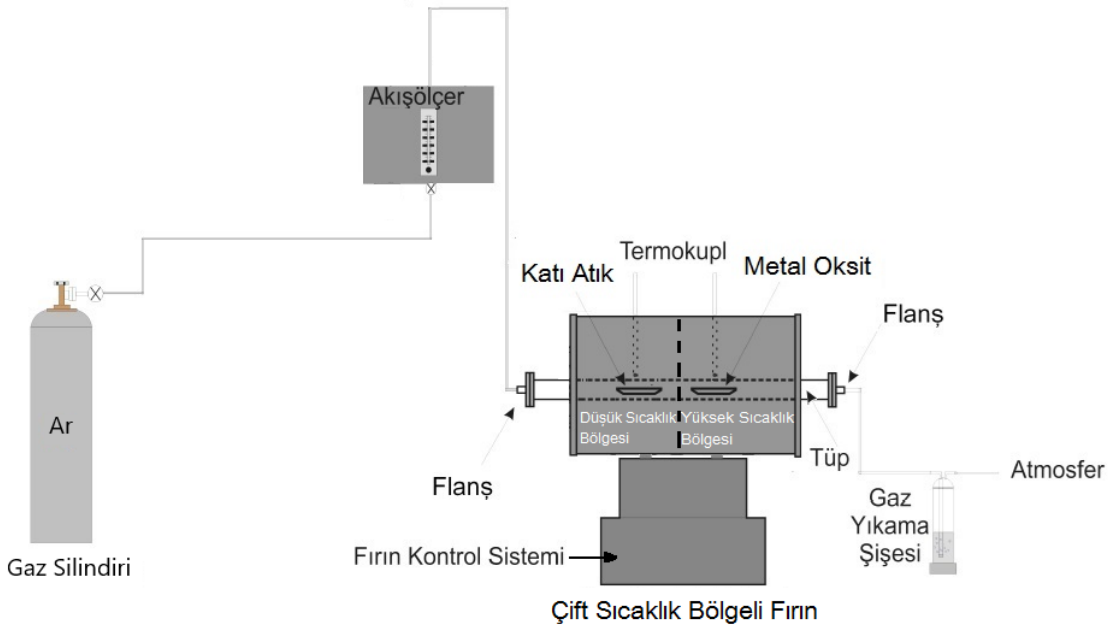
Termodinamik analizde sıcaklık aralığı olarak 900-1300 K ile sistem basınç değeri 1 atm olarak seçilmiş ve sistemin dengeye eriştiği (enerjinin minimum olduğu) durumda gaz ve yoğun faz bileşenlerinin miktarları (mol, kısmi basınç) hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalardan elde edilen verilerle 900 – 1300 K sıcaklık aralığında artan reaktan oranlarında ($m_{Atık}/m_{WO3}$) durum grafikleri ile kısmi basıncı 10^{-10} atm'den büyük gaz ürünlerin kısmi basınçlarının reaktan oranı

($m_{Atık}/m_{WO3}$) ile değişimini gösteren grafikler çizilmiştir. Termodinamik analiz sonucunda elde edilen bulgular deneysel parametrelerin belirlenmesinde önemli rol oynamıştır.

3.2.2. Deney Düzeneği

Deney düzeneğinin şematik resmi Şekil 3.5.'te, fotoğrafı ise Şekil 3.6.'da verilmiştir. Deney düzeneği, gaz silindiri, akış ölçer (Dwyer marka) ve çift ısıtma bölgesine sahip programlanabilir split fırından (Nevola marka) oluşmaktadır. Argon gazı %99,999 safiyete sahip olup, 42.5 cm^3/dak akış debisinde ısıl çevrim kademelerinde inert gaz atmosferi oluşturmak için kullanılmıştır. Ayrıca argon gazı deneysel çalışma öncesi fırın içerisindeki havayı süpürmede ve deney sıcaklığında açığa çıkan piroliz gazının reaksiyon bölgesine taşınmasında önemli bir rol oynamıştır. Nevola marka Thermnevo model fırında birinci sıcaklık bölgesinde polimer esaslı endüstriyel katı atıkların pirolizi gerçekleştirilmiştir. Bu bölge 800 K sıcaklığa kadar ısıtılabilmektedir. İkinci bölge olan volfram trioksitin indirgenmesi için kullanılacak bölge 1300 K sıcaklığa kadar ısıtılabilmektedir. Fırının her iki bölgesi için deneyler 10 K/dak ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Bunun için fırında yer alan, her iki bölgeyi ayrı ayrı programlayabilen ve bu bölgeleri birbirinden bağımsız bir şekilde çalışmasını sağlayan sıcaklık kontrol üniteleri mevcuttur. Deneysel çalışmalarda 21 mm çapa ve 120 cm uzunluğa sahip kuvars tüp kullanılmıştır. Deney öncesi hammaddeler 13,90 mm x 8,53 mm x 80,68 mm boyutlarındaki alümina kayıkçıklar içerisinde fırının ilgili bölgelerinde konumlandırılmıştır. Şekil 3.7.'de ise çift sıcaklık bölgeli fırında deneysel çalışmalardan önce numunelerin yerleştirildiği alümina kayıkçıkların konumlarına ait fotoğraf verilmiştir. Deney düzeneğinde çıkış gazı, gaz yıkama şişesi vasıtasıyla kontrollü olarak dış ortama verilmiştir.

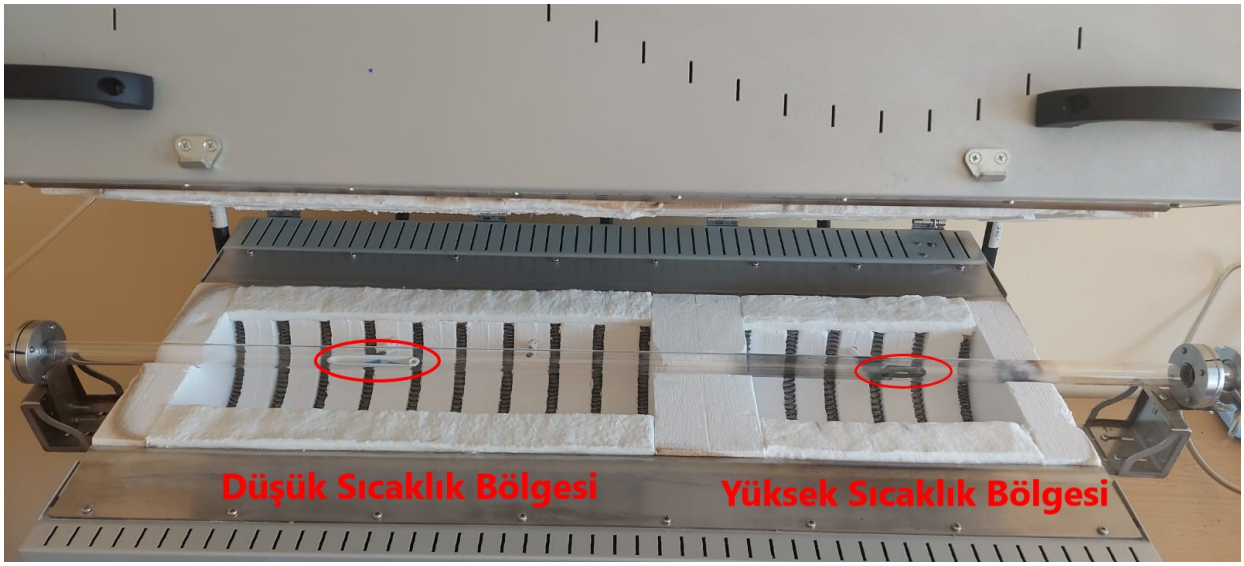
Deneylerde numunelerin deney öncesi ve sonrası ağırlık ölçümleri Radwag marka AS 220.R2 model 0,0001 g hassasiyete sahip hassas terazi kullanılarak yapılmıştır. Ağırlık ölçümleri, reaksiyonların ilerleme derecesini takip etmek için kullanılmaktadır. Örneğin $WO_3 \rightarrow W$ dönüşümünde reaksiyonun tamamlandığı teorik değer %79,3, $WO_3 \rightarrow WC$ dönüşümünde reaksiyonun tamamlandığı teorik değer %84,47'dır. Bu değere ulaşıldığında dönüşüm tamamlanmıştır.



Şekil 3.5: Deney düzeneğinin şematik resmi



Şekil 3.6: Deney düzeneğinin görüntüsü

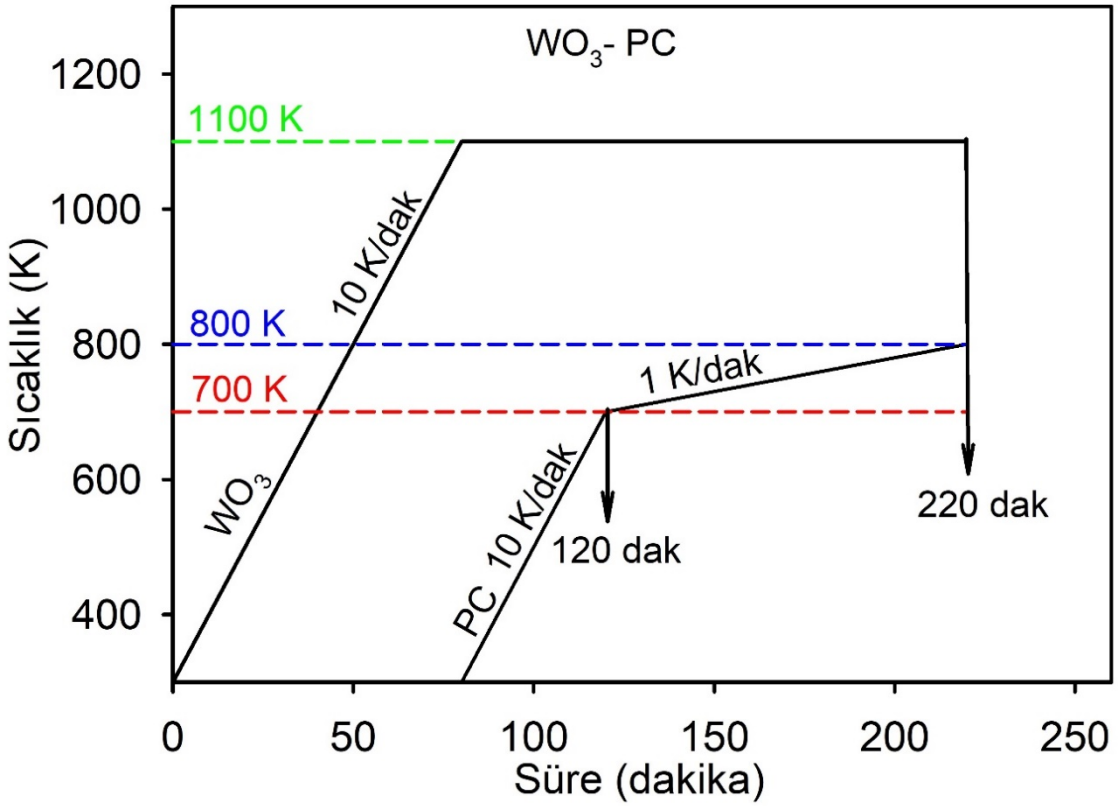


Şekil 3.7: Çift sıcaklık zonlu split fırında deneysel çalışma öncesi numunelerin konumlarının görüntüsü

3.2.3. WO_3-Atık Malzeme Sistemlerinde Proses Parametreleri

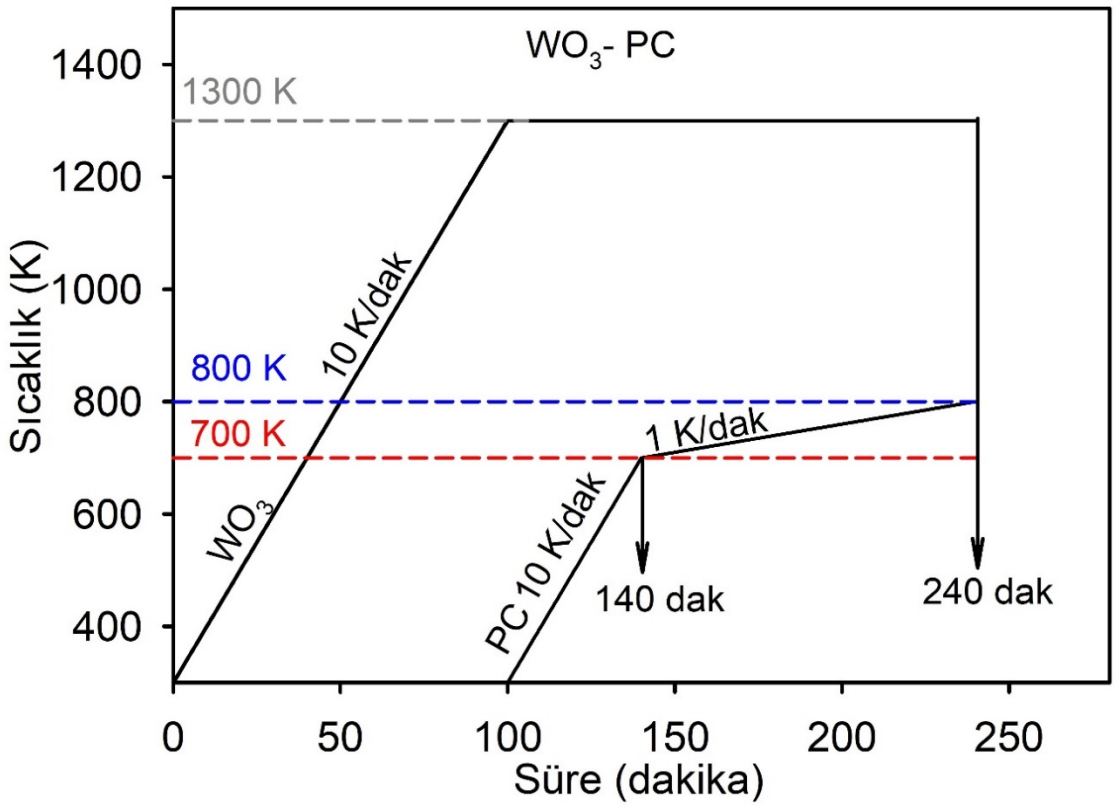
Deneysel çalışmalarda her bir atık sistemi için farklı $m_{Atık}/m_{WO3}$ ağırlık oranlarında deneysel çalışmalar yapılarak indirgenmenin ön görüldüğü teorik $m_{ürün}/m_{WO3}$ oranına yakın sonuçların elde edilmesi hedeflenmiştir. Bu nedenle WO_3 – atık sistemlerinde termodinamik analiz ile atıkların TGA analizinden tespit edilen ısıl bozunma (parçalanma) sıcaklıkları dikkate alınarak proses parametre seçimleri gerçekleştirilmiştir.

WO_3 – PC malzeme sisteminde volfram trioksit tozunun indirgenmesi için 1100 K ve 1300 K reaksiyon sıcaklıkları seçilerek iki seri deneysel çalışma yapılmıştır. 1100 K sıcaklıkta yapılan deneylerde izlenen sıcaklık süre grafiği Şekil 3.8'de verilmiştir. Deneylere başlamadan önce atık polikarbonat fırının düşük sıcaklık bölgesine, volfram trioksit ise fırının yüksek sıcaklık bölgesine yerleştirilmiştir. WO_3 – PC malzeme sistemindeki ilk seri deneylerde volfram trioksit tozu önce 1100 K sıcaklığa 42,5 cm^3/dak gaz akış hızına sahip argon atmosferi altında 10 K/dak ile ısıtılmıştır. Ardından iki fırın bölgesi arasındaki sıcaklık farkı dikkate alınarak 80 dakika sonra polikarbonatın ısıtılmasına başlanmıştır. PC 700 K sıcaklığa 10 K/dak hızla 700 K sıcaklıktan 800 K sıcaklığa 1 K/dak hızla ısıtılmıştır. Buradaki amaç PC'nin pirolizini ve piroliz gazı ile oksit tozu arasındaki reaksiyonu yeterli sürede gerçekleştirmektir.



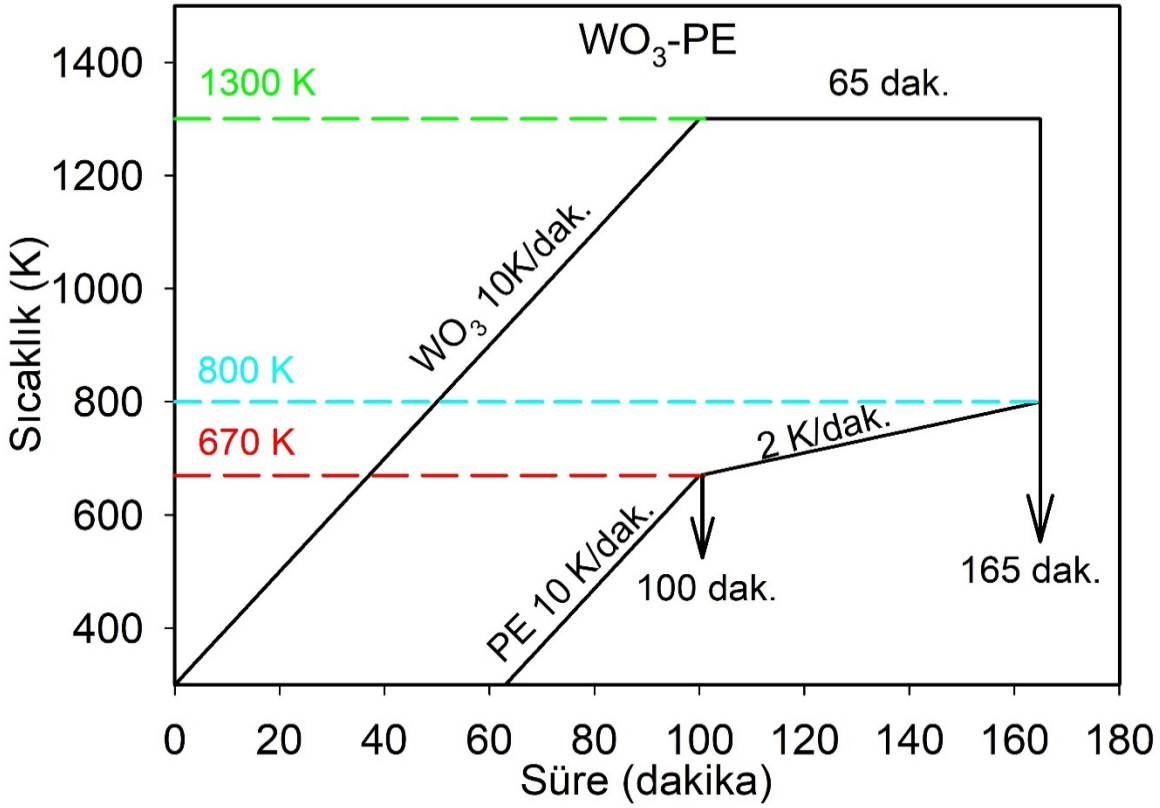
Şekil 3.8: WO_3 – PC malzeme sisteminde 1100 K sıcaklıkta deneysel çalışmalarda izlenen sıcaklık süre grafiği

WO_3 – PC malzeme sistemindeki ikinci seri deneylerde izlenen sıcaklık süre parametrelerini gösteren grafik Şekil 3.9'da verilmiştir. Volfram trioksit tozu çift bölgeli fırının yüksek sıcaklık bölgesinde 1300 K sıcaklığa 42,5 cm^3/dak gaz akış hızına sahip argon atmosferi altında 10 K/dak ile ısıtılmıştır. 80 dakika sonra çift sıcaklık bölgeli fırının düşük sıcaklık bölgesinde polikarbonatın ısıtılmasına başlanmıştır. PC 700 K sıcaklığa 10 K/dak hızla ısıtılmış daha sonra 700 K sıcaklıktan 800 K sıcaklığa 1 K/dak hızla ısıtılmasına devam edilmiştir.



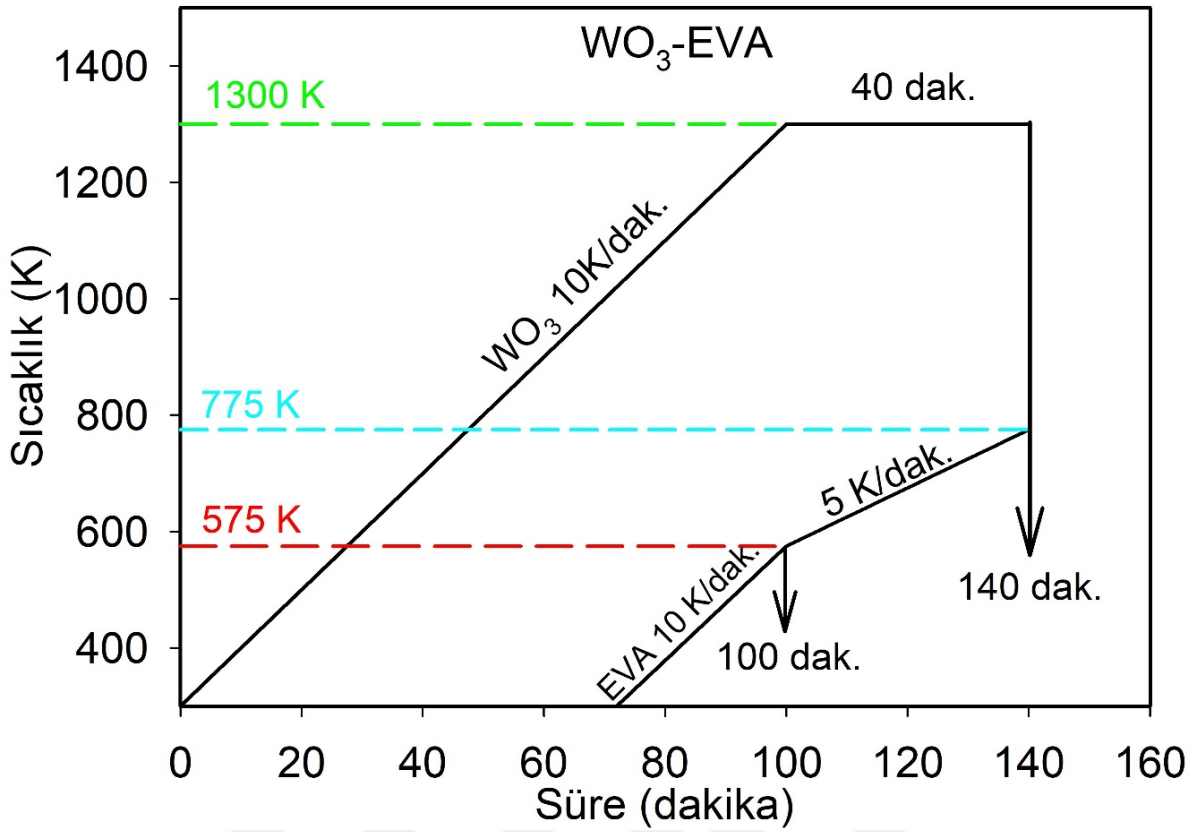
Şekil 3.9: WO_3 – PC malzeme sisteminde deneysel çalışmalarda 1300 K sıcaklıkta izlenen sıcaklık süre grafiği

WO_3 – PE malzeme sisteminde volfram trioksit tozunun indirgenmesi için 1300 K reaksiyon sıcaklığında deneysel çalışma yapılmıştır. 1300 K sıcaklıkta yapılan deneylerde izlenen sıcaklık süre grafiği Şekil 3.10'da verilmiştir. Deneylerde volfram trioksit tozu önce hedef sıcaklık olan 1300 K sıcaklığa 42,5 cm^3/dak gaz akış hızına sahip argon atmosferi altında 10 K/dak ile 103 dakika boyunca ısıtılmıştır. Ardından iki fırın bölgesi arasındaki sıcaklık farkı dikkate alınarak belirli bir süre sonra PE'nin ısıtılmasına başlanmıştır. PE 670 K sıcaklığa 10 K/dak hızla ısıtıldıktan sonra 800 K sıcaklığa 2 K/dak ile ısıtılarak hedef piroliz sıcaklığına ulaşılmıştır.



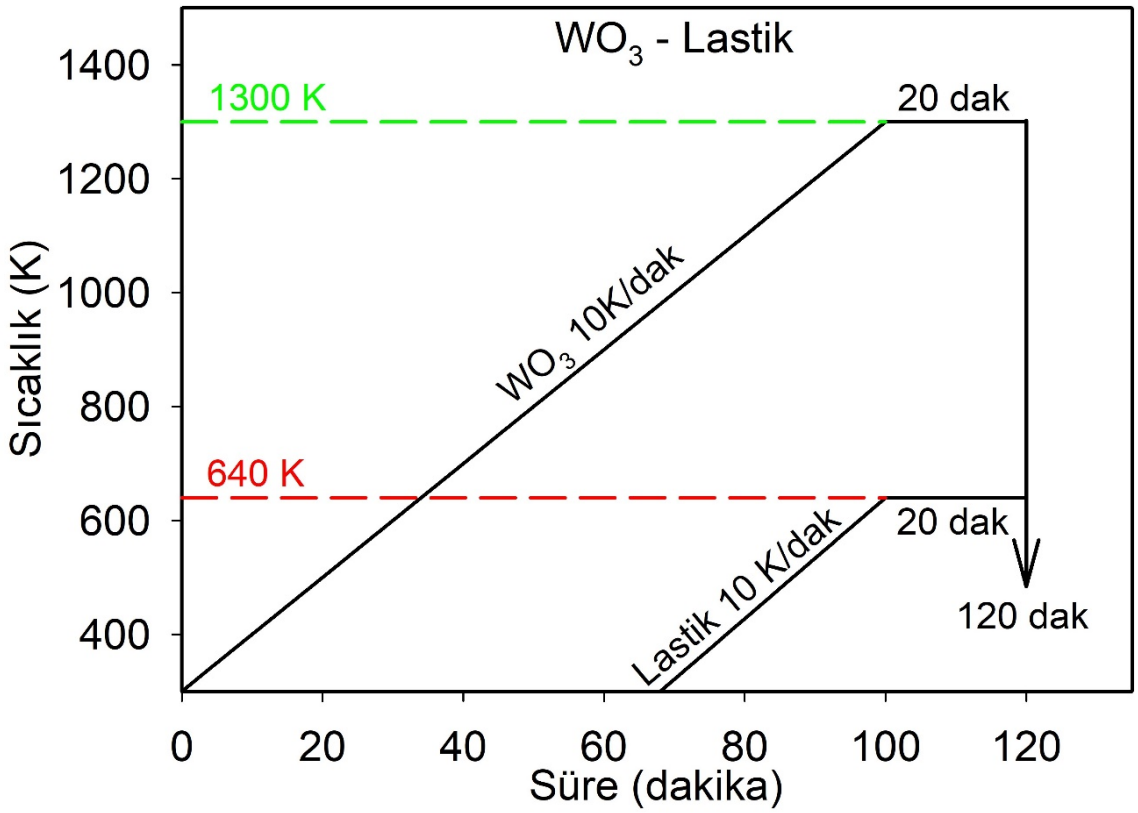
Şekil 3.10: WO_3 – PE malzeme sisteminde m_{PE}/m_{WO3}= 0 - 6 için deneysel çalışmalarda izlenen sıcaklık süre grafiği

WO_3 – EVA malzeme sisteminde volfram trioksitin indirgenmesi için deneysel çalışmalar yüksek sıcaklık bölgesinde 1300 K sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. WO_3 – EVA deneysel çalışmasında izlenen sıcaklık süre grafiği ise Şekil 3.11'de verilmiştir. Deneysel çalışmalarda volfram trioksit tozu 1300 K sıcaklığa 42,5 cm^3/dak gaz akış hızına sahip argon atmosferi altında 10 K/dak ile 103 dakika boyunca ısıtılırken, ısıtma başlangıcından 76 dakika sonra EVA'nın 42,5 cm^3/dak gaz akış hızına sahip argon atmosferi altında 10 K/dak ile ısıtılmasına başlanmıştır. Volfram trioksit tozunun 1300 K sıcaklığa ulaştığı 103. dakikada EVA 575 K sıcaklığa ulaşmıştır. Volfram trioksit tozu 1300 K sıcaklıkta 40 dakika bekletilirken, EVA 575 K sıcaklıktan 775 K sıcaklığa 5 K/dak ısıtılıp hedef piroliz sıcaklığına ulaşmıştır.



Şekil 3.11: WO_3 – EVA malzeme sisteminde m_{EVA}/m_{WO3}= 0 - 5 için deneysel çalışmalarda izlenen sıcaklık süre grafiği

WO_3 – Lastik malzeme sisteminde volfram trioksit tozunun indirgenmesi için 1300 K reaksiyon sıcaklığında deneysel çalışma yapılmıştır. WO_3 – Lastik malzeme sisteminde yapılan deneylerde izlenen sıcaklık süre grafiği Şekil 3.12'de verilmiştir. Volfram trioksit tozu 1300 K sıcaklığa 42,5 cm^3/dak sabit akış hızına sahip argon atmosferi altında 10 K/dak hızda 100 dakikada ısıtılmıştır. Volfram trioksit tozunun hedef sıcaklığa ulaşmasına 34 dakika kala lastiğin 42,5 cm^3/dak akış hızına sahip argon atmosferi altında 10 K/dak ile 640 K sıcaklığa ısıtılmasına başlanmıştır. Volfram trioksit tozu 1300 K sıcaklığa ve lastik 640 K olan hedef piroliz sıcaklığına aynı anda ulaşılmıştır. Volfram trioksit tozu ile lastik hedef sıcaklıklarda izotermal bir şekilde 20 dakika bekletilmiştir. WO_3 – Lastik malzeme sisteminde gerçekleştirilen deneylere ek olarak lastiğin piroliz sıcaklığının 720 K olduğu bir deney gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen deneyde volfram trioksit tozu 1300 K sıcaklığa ve lastik 720 K sıcaklığa aynı anda ulaşmış ve bu sıcaklıkta 20 dakika izotermal bekletilmiştir.



Şekil 3.12: WO_3 – Lastik malzeme sisteminde m_{Lastik}/m_{WO3}= 0 – 5 için deneysel çalışmalarda izlenen sıcaklık süre grafiği

3.2.4. Numune Kodları

WO_3 – Atık malzeme sistemlerinde yapılan deneylere ait numune kodu tablosu PC, PE, EVA ve lastik atıkları için sırasıyla Tablo 3.2 – 3.5'de verilmiştir. Numune kodlamasında WO_3 sıcaklığı, atık piroliz sıcaklığı sıcaklık, $m_{atık}$ toz ağırlığı, m_{WO3} toz ağırlığı ve atık/metal oksit oranı dikkate alınmıştır.

Tablo 3.2: WO_3 –PC malzeme sisteminde 1100 K ve 1300 K sıcaklıkta m_{PC}/m_{WO3}= 0 - 8 için deneysel şartlar

Numune Kodu	**WO_3 Sıcaklık (K)**	**PC Piroliz Sıcaklığı (K)**	**m_{PC} (g)**	**m_{WO3} (g)**	**m_{PC} / m_{WO3} Oranı**
WPC-1100-1	1100	700 – 800	0,05	0,05	1
WPC-1100-2			0,10		2
WPC-1100-3			0,15		3
WPC-1100-5			0,25		5
WPC-1100-6			0,30		6
WPC-1100-8			0,40		8
WPC-1300-1	1300	700 – 800	0,05	0,05	1
WPC-1300-2			0,10		2
WPC-1300-3			0,15		3
WPC-1300-4			0,20		4
WPC-1300-5			0,25		5
WPC-1300-6			0,30		6
WPC-1300-8			0,40		8

Tablo 3.3: WO_3 –PE malzeme sisteminde m_{PE}/m_{WO3}= 0 - 6 için deneysel şartlar

Numune Kodu	WO_3 Sıcaklık (K)	PE Piroliz Sıcaklığı (K)	m_{PE} (g)	m_{WO3} (g)	m_{PE} / m_{WO3} Oranı
WPE-1300-0,25	1300	670 – 800	0,125	0,05	0,25
WPE-1300-0,50			0,25		0,50
WPE-1300-1			0,05		1
WPE-1300-1,50			0,75		1,50
WPE-1300-2			1,0		2
WPE-1300-2,50			1,25		2,50
WPE-1300-3			1,50		3
WPE-1300-3,50			1,75		3,50
WPE-1300-4			2,0		4
WPE-1300-5			2,5		5
WPE-1300-6			3,0		6

Tablo 3.4: WO_3 – EVA malzeme sisteminde 1300 K sıcaklıkta m_{EVA}/m_{WO3}= 0,5 - 5 için deneysel şartlar

Numune Kodu	WO_3 Sıcaklık (K)	EVA Piroliz Sıcaklığı (K)	m_{EVA} (g)	m_{WO3} (g)	m_{EVA} / m_{WO3} Oranı
WEVA-1300-0,50	1300	575 – 775	0,025	0,05	0,5
WEVA-1300-1			0,05		1
WEVA-1300-2			0,10		2
WEVA-1300-3			0,15		3
WEVA-1300-4			0,20		4
WEVA-1300-5			0,25		5

Tablo 3.5: WO_3 – Lastik malzeme sisteminde 1300 K sıcaklıkta m_{Lastik}/m_{WO3}= 0,5 - 5 için deneysel şartlar

Numune Kodu	WO_3 Sıcaklık (K)	Lastik Piroliz Sıcaklığı (K)	m_{Lastik} (g)	m_{WO3} (g)	m_{Lastik} / m_{WO3} Oranı
WL-1300-0,50	1300	640	0,025	0,05	0,5
WL-1300-2			0,10		2
WL-1300-3			0,15		3
WL-1300-4			0,20		4
WL-1300-5			0,25		5
WL-1300-720-5	1300	720	0,25	0,05	5

3.3. KATI ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

İndirgenme ve karbürizasyon çalışmaları gerçekleştirilirken deney öncesi ağırlıklarının ve deney sonrası ağırlıklarının ölçümü yapılmıştır. Bu sayede deneysel reaksiyonlar sonucundaki dönüşümler incelenmiştir. Başlangıç tozu olan WO_3 ve deneylerden sonra elde edilen ürünlerin karakterizasyonu için X-Işınları Difraksiyon analizleri ve morfolojik incelemeleri yapılmıştır.

Katı atıkların piroliz şartlarının belirlenebilmesi için deneysel çalışmalardan önce karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

3.3.1. X-Işınları Difraksiyon Analizleri

WO_3 tozu ve polimer esaslı endüstriyel katı atıkların kullanıldığı deneysel çalışmalarda elde edilen ürünlerin ve başlangıç tozu olan volfram oksitin içerdiği fazları tespit etmek için Cu radyasyon tüpüyle ($\lambda K\alpha$ = 0,15418 nm) donatılmış Rigaku D/Max-2200/PC marka X Işınları Toz Difraktometresi cihazı kullanılarak 2º/dak tarama hızında X-ışınları difraksiyon (XRD) analizi yapılmıştır. X-Işınları difraksiyon analizi sonuçları patternde yer alan piklerin pozisyonları (difraksiyon açıları) ile düzlemler arası mesafe değerleri (d) dikkate alınarak ICDD'nin (International Centre for Diffraction Data) yayınladığı standart JCPDS kartları yardımıyla tanımlanmıştır.

3.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri

Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen ürünlerin morfolojileri FEI marka QUANTA FEG 250 model FEG-SEM cihazı kullanılarak yapılmıştır. Morfolojik incelemeler için elde edilen toz numuneler özel numune tutucusuna (stub) karbon bantla yapıştırılmıştır. Daha sonra hazırlanan toz numunelere 90 saniye süre ile altın kaplama işlemi yapılarak SEM analizi için numune hazırlama işlemi tamamlanmıştır. Numunelerin ortalama partikül boyutları SEM resimlerinden ölçülerek hesaplanmıştır.

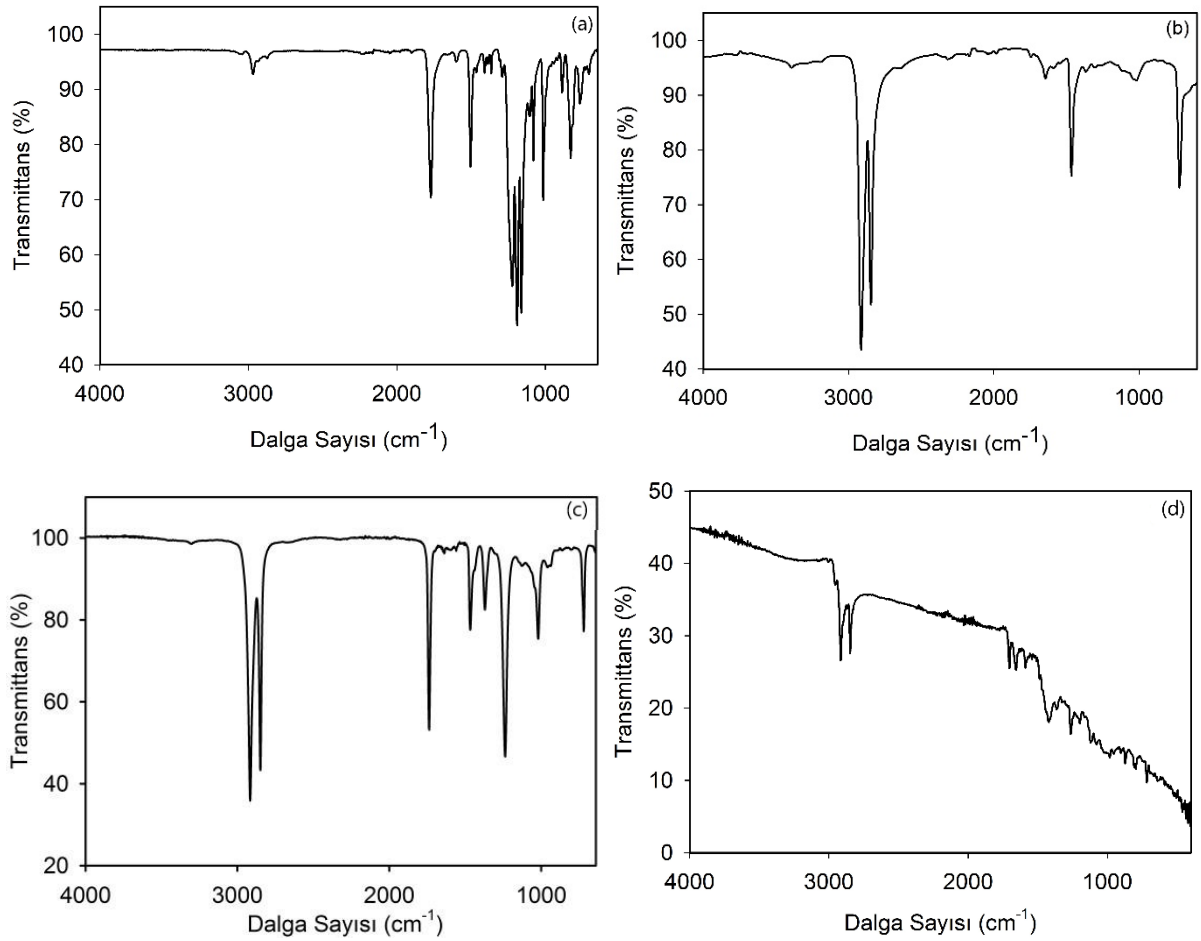
4. BULGULAR

4.1. POLİMER ESASLI ENDÜSTRİYEL KATI ATIKLARIN KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

4.1.1. FTIR Analizleri

Şekil 4.1. (a-d)'de polimer esaslı endüstriyel katı atıkların FTIR analiz spektrumları verilmiştir. Polikarbonatın FTIR spektrumu Şekil 4.1. (a)'da verilmiştir. Spektrumda 3041 cm^{-1}'de C–H aromatik halka deformasyonları; 1770 cm^{-1}'de C=O karbonat grubu deformasyonları; 1506 cm^{-1}'de C=C-titreşimleri; 1225–1162 cm^{-1} aralığında asimetrik O–C–O karbonat grubu deformasyonları; 1082 cm^{-1}'de CH3-titreşimleri; 1013 cm^{-1} civarında simetrik O–C–O karbonat grubu deformasyonlarına, 887 ve 829 cm^{-1}'de C-H aromatik halkaların düzlem dışı bükülme titreşimleri ait pikler görülmektedir [74, 75, 76, 77]. Şekil 4.1. (b)'de verilmiş olan PE'ye ait FTIR spektrumunda, sırasıyla 2913 cm^{-1}, 2848 cm^{-1} ve 1465 cm^{-1}'de C-H germe titreşimi olarak açıkça görülebilen üç pik vardır. Metilen sallanan titreşim pikleri de spektrumda yer almaktadır [78]. FTIR analizinden elde edilen tipik parmak izi görüntüsü, atığın polietilen olduğunu teyit etmektedir. Şekil 4.1.(c)'de verilmiş olan kimyasal formülü $[C_6H_{10}O_2]_n$ olan EVA'ya ait FTIR spektrumunda metil gruplarına ait 2915 cm^{-1} 'deki C-H asimetrik gerilmeleri, 2850 cm^{-1} 'deki C-H simetrik gerilmeleri ile birlikte EVA yapısındaki ester gruplarına karşılık gelen karbonil grubunun karakteristik 1735 cm^{-1}'deki C=O gerilme, 1467 cm^{-1}'de C-H makas titreşimleri, 1370 cm^{-1}'deki C=O simetrik gerilmelerine ait pikler görülmektedir [79, 80]. Şekil 4.1. (d)'de rendelenmiş atık lastiğe ait FTIR spektrumu verilmiştir. Kullanılan diğer polimer bazlı atıkların FTIR analizlerinden farklı olarak lastiğin FTIR analizinde özellikle 1500–800 cm^{-1} dalga sayısı aralığında elastomerik bileşenler ile 800–400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında ise esas olarak kükürt bağlarına ait piklerin görüldüğü literatürde yer almaktadır [77]. Ayrıca spektrumda C-H gerilme titreşim (3000–2800 cm^{-1}) ve -CH_2 deformasyon (1442 cm^{-1} ve 1363 cm^{-1}) pikleri görülmektedir [81, 82, 83]. Spektrumda 2951, 2914, 2857, 2847 cm^{-1} keskin pikler, alifatik hidrokarbonların veya alkenler/aldehitlerin varlığını işaret etmektedir. 1725-1700 cm^{-1} dalga aralığındaki pikler C=O fonksiyonel grubunun (karboksilik asit) varlığını göstermiştir ve 1703 cm^{-1}'deki pik C=O gerilmesini ifade etmektedir [84, 85, 86]. Lastiğin içerdiği C=C grupları 1656 cm^{-1} dalga sayısında yer alan pik ile teyit edilebilmektedir [87]. 1589 cm^{-1}'deki pik, çinko karboksilat (COO-) temsil etmektedir. Delor-Jestin vd. [88] bu bağın lastiklerde çinko oksit ile

stearik asitin reaksiyonu sonrasında meydana geldiğini belirtmişlerdir. 1484 cm^{-1}, 1363 cm^{-1} ve 1263 cm^{-1}'deki pikler C=S gerilme bağı olarak tanımlanmıştır [89]. Sırasıyla metilen -CH_2-, metin -RC=CH_2 ve metil -CH_3 gruplarına ait pikler 1442 cm^{-1}, 1421 cm^{-1} dalga sayılarında yer almaktadır [77]. 1198 ve 1121 cm^{-1} dalga sayısında yer alan piklerin sülfat ile ilişkili olduğu bildirilmiştir [90]. 1081 cm^{-1}' deki pikin esas olarak iki C–S bağındaki simetrik C–S–C grubu germe titreşimlerine atfedildiğini belirtilmiştir. Ayrıca 796 ile 718 cm^{-1}'deki pikler sırasıyla aromatik =C-H ve C=C polistren gruplarının düzlem dışı bükülme titreşimlerine ve 983 ile 907 cm^{-1}'deki pikler vinil gruplarının düzlem dışı bükülme titreşimlerine karşılık gelmektedir [91, 92]. C-O bağına ait titreşim piki 876 cm^{-1}'de yer almaktadır [88]. 462 cm^{-1}'de bulunan pik S–S gerilme titreşimine, 421 cm^{-1}'de bulunan pik ise Zn–O bağının simetrik eğilme titreşimine atfedilmektedir [93, 94].

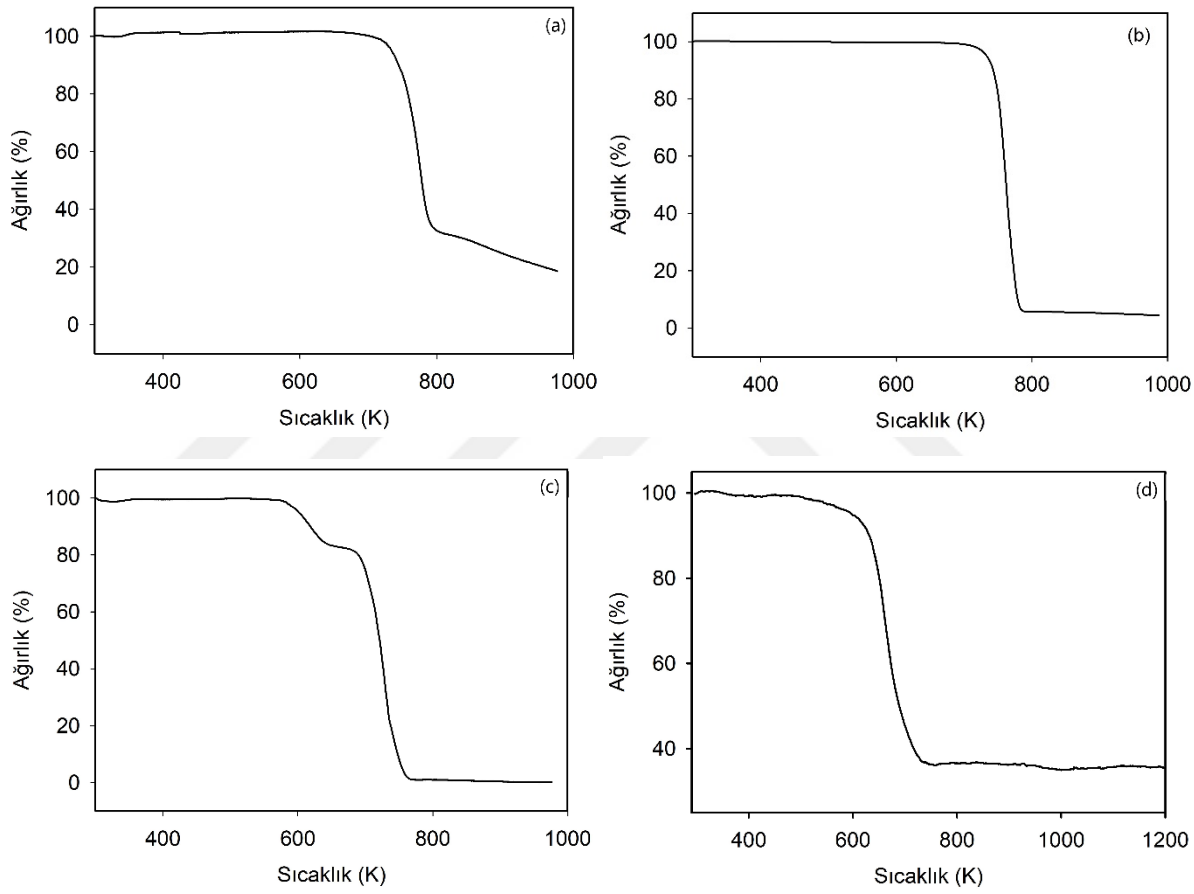


Şekil 4.1: a) Polikarbonat (PC), b) Polietilen (PE), c) Etilen vinil asetat (EVA), d) Lastik atıklarının FTIR spektrumları.

4.1.2. Termogravimetri Analizleri

Termogravimetri, maddelerin ağırlık veya ağırlık değişiminin, sıcaklık, zaman veya her ikisine bağlı olarak ölçülmesinde kullanılmaktadır. Polimer malzemelere uygulanan TGA analizi polimerin degradasyon (parçalanma) mekanizması hakkında bilgi vermektedir [95]. Termogravimetri, bir maddenin sabit veya doğrusal hızda ısıtılmasıyla ağırlığının sürekli olarak belirlendiği bir tekniktir. Bu ölçüm tekniğinde, sıcaklık değişimi, analiz edilen maddenin ağırlığında süblimleşme, buharlaşma, dekompozisyon, kimyasal reaksiyon gibi nedenlerle değişime yol açmakta ve bu ağırlık değişimi cihaz tarafından kayıt altına alınmaktadır [96]. Şekil 4.2. (a-d)' de EVA, PE, Lastik ve PC'a ait sıcaklığa bağlı olarak ağırlık değişim grafikleri verilmiştir. Şekil 4.2. (a)'da verilmiş olan polikarbonat atığına ait TGA eğrisinden termal bozunmanın gerçekleştiği sıcaklık aralığının 722-972 K arasında olduğu ve ağırlık kaybının yaklaşık olarak %18 olduğu belirlenmiştir. 972 K'den sonra ise ağırlık kaybının düşük miktarda olduğu TGA eğrisinden anlaşılmıştır. Şekil 4.2. (b)' de verilen PE ait TGA grafiğinde polimer malzemenin ağırlık değişimin başlangıç sıcaklığının 670 K olduğu görülmektedir. PE pirolizi esasen bu sıcaklıkta başladığı varsayıldığında sıcaklık 778 K'e ulaşıldığında, başlangıçtaki PE ağırlığının yaklaşık %50'sini gaz fazında kaybetmektedir. Sıcaklık 800 K' ye yükseltildiğinde ise ağırlık %6'ya düşmekte ve 1000 K'de kalan ağırlık yaklaşık olarak %4 olmaktadır. Bu değer ise %96 ağırlık kaybına karşılık gelmektedir. PE'nin erime noktasının 403 – 408 K aralığında olduğu bildirilmektedir [97]. EVA, polar bir grup olarak etilen ve vinil asetatın bir kopolimeridir [98]. Şekil 4.2.(c)' da verilmiş olan TGA grafiğinden de görüldüğü üzere EVA'nın termal bozunması iki aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada deasetilasyon reaksiyonu sonucunda asetik asit oluşmaktadır. Deasetilasyon 579 K'de başlamakta 682 K'de sona ermektedir. 579 K' de ağırlık kaybı %1 iken artan sıcaklıkla birlikte 682 K'de ağırlık kaybı %19'a yükselmektedir. Sıcaklık arttıkça ağırlıktaki kayıp miktarı da artmaktadır. Bu adımda $(CH)_n$ fragmentleri polimerik malzemeden buharlaşmaktadır [99]. Asetik asit oluşumu sırasında ester pirolizine bağlı olarak küçük miktarlarda zincir fragmanların, keten, su, karbon monoksit ve karbondioksit oluşumundan dolayı ağırlık kayıplarının oluştuğunu belirtmişlerdir [100, 101]. İkinci aşamada ise 765 K'de termal degradasyon sonucu EVA kopolimerinin ana zincir yapısı tamamen bozulmakta ağırlık kaybı %99'a ulaşmaktadır. Şekil 4.2. (d)' de verilmiş olan atık lastiğe ait TGA eğrisinden piroliz işleminin (ağırlık kaybı) 600 K sıcaklığa yakın sıcaklıklarda gözle görülür şekilde başladığı tespit edilmiştir. Atık lastiğin 600 K' den yüksek sıcaklıklarda pirolize uğradığı belirtilmiştir [11]. Sıcaklık 600 K'den 750 K'e yükseldiğinde ağırlık %94,8'den %41,37'ye düşmektedir. Artan sıcaklıkla beraber ağırlıkta azalma kademeli

olarak devam etmektedir (örneğin, 900 K sıcaklıkta %38,7 ve 1275 K sıcaklıkta ise %31,91). TGA eğrisi, 900 K sıcaklıkta lastiğin %61,3'ünün gaz fazına pirolize olduğunu göstermektedir ve geri kalan yaklaşık %39'luk ağırlık ise atık lastik içerisinde üretim sırasında kullanılan karbon siyahı, aramid lif, vulkanizasyon aktivatörü olarak çinko oksit gibi katkı maddeleridir [13]. Bu nedenle, 600 K'den yüksek sıcaklıklar atık lastikten elde edilen pirolitik gazın metal oksitler için indirgeyici atmosfer oluşturmak için yeterli olacağı belirlenmiştir.



Şekil 4.2: a) Polikarbonat (PC), b) Polietilen (PE), c) Etilen vinil asetat (EVA), d) Lastik atıklarının TGA grafikleri

4.1.3. Bomba Kalorimetre Analizleri

Bomba kalorimetre cihazı ile gerçekleştirilen kalorifik değer analizleri sonuçları Tablo 4.1.'de verilmiştir. Tablo 4.1.'den analizi yapılan atıklar arasından en yüksek kalorifik değere PE, en düşük kalorifik değere ise PC'ın sahip olduğu anlaşılmaktadır.

Tablo 4.1: Polimer esaslı endüstriyel katı atıkların bomba kalometri analiz sonuçları

Polimer Esaslı Endüstriyel Katı Atıklar	**Kalorifik Değer (kcal/kg)**
Lastik	8.847
Polietilen (PE)	10.990
Polikarbonat (PC)	7.415
Etilen Vinil Asetat (EVA)	9.592

4.1.4. Elementel Analizler

Deneysel çalışmalarda kullanılan katı atıkların elementel analiz sonuçları Tablo 4.2'de verilmiştir. Tablo 4.2'den görüldüğü üzere tüm polimer esaslı endüstriyel katı atıkların karbon yüzdeleri yaklaşık %70'in üzerindedir. Hidrojen yüzdeleri ise yaklaşık %6 ile %13 arasında değişmektedir. EVA hariç diğer katı atıklar azot içermektedir. Oksijen içeriği sırasıyla EVA %17,02, PC %12,81, lastik %10,60 ve PE %2,59 şeklindedir.

Tablo 4.2: Katı atıkların elementel analizleri

Polimer Esaslı Endüstriyel Katı Atıklar	**C**	**H**	**N**	**S**	**O**
Lastik	80,40	8,70	0,30	-	10,60
Polietilen (PE)	84,31	12,85	0,25	-	2,59
Polikarbonat (PC)	74,22	5,58	0,12	-	12,81
Etilen Vinil Asetat (EVA)	71,48	11,50	-	-	17,02

*Numunelerde "Kükürt(S)" tespit edilememiştir. "Oksijen(O)" değeri toplamdan kalan fark olarak hesaplanmıştır

4.1.5. Kimyasal Analizler

Endüstriyel polimer atıkların standart metotlarla yapılan kimyasal analiz sonuçları Tablo 4.3'te verilmiştir. Tablo 4.3'te yer alan değerler içerisinde serbest karbon nem, kül ve uçucu madde yüzdesinden kalan fark olarak hesaplanmıştır. Atık lastik ile PC'ın diğer atıklar arasında en yüksek serbest karbon değerlerine sahip olduğu (sırasıyla %23,69 ve %22,52) Tablo 4.3'te görülmektedir. Atıklar arasında en yüksek kül miktarı içerdiği dolgu malzemelerinden (ZnO vs) dolayı atık lastikte tespit edilmiştir. Uçucu madde miktarının en fazla (yaklaşık %98

seviyelerinde) olduğu atıklar ise PE ve EVA'dır. En fazla neme sahip olan atık ise %0,59 ile lastiktir.

Tablo 4.3: Atıkların kimyasal analiz sonuçları

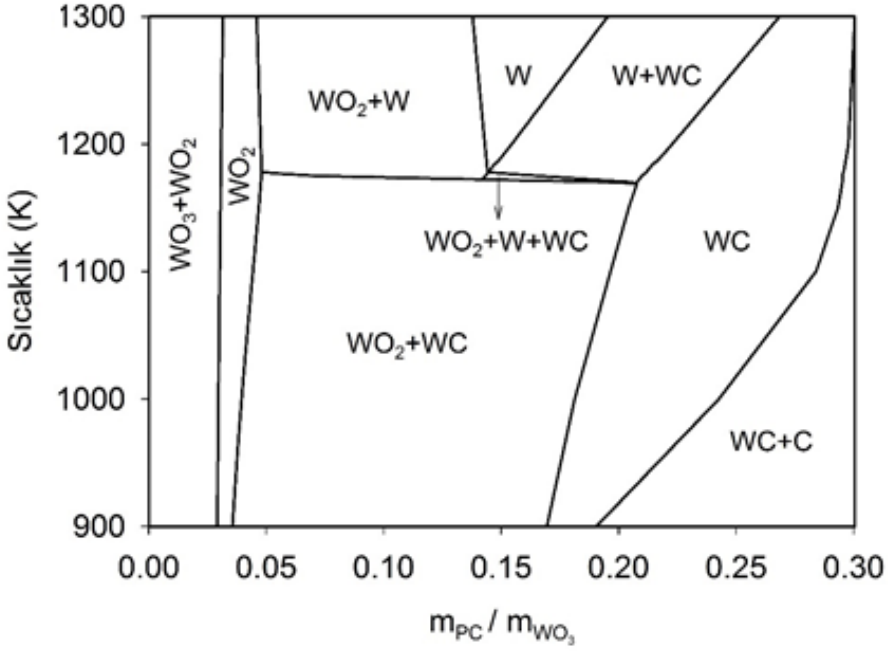
Polimer Esaslı Endüstriyel Katı Atıklar	**Nem**	**Kül**	**Uçucu Madde**	**Serbest Karbon**
Lastik	0,59	9,18	66,54	23,69
Polietilen (PE)	0,41	0,60	98,98	0,01
Polikarbonat (PC)	0,14	0,13	77,21	22,52
Etilen Vinil Asetat (EVA)	0,21	0,18	98,82	0,79

4.2. TERMODİNAMİK ANALİZ HESAPLAMALARI

4.2.1. WO_3-PC Sistemi

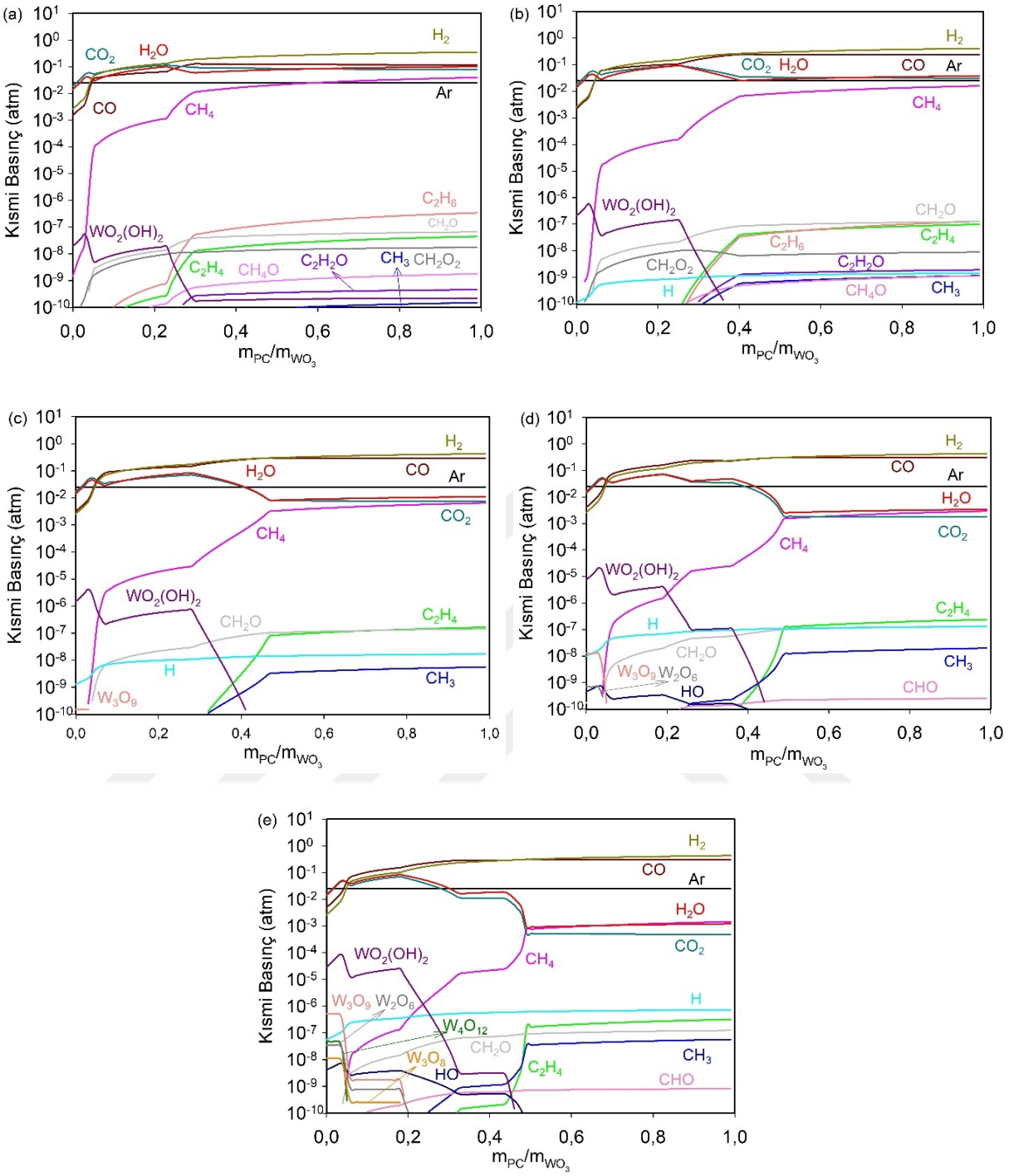
Şekil 4.3'te WO_3 – PC malzeme sistemi için 900 K - 1300 K sıcaklık aralığında elde edilen katı faz alan grafiği verilmiştir. Katı faz grafiğinden görüldüğü üzere 900 K - 1100 K sıcaklık aralığında artan atık malzeme miktarına bağlı olarak sırasıyla WO_3+WO_2 → WO_2 → WO_2+WC → WC → WC+C katı faz dönüşümleri gerçekleşmektedir. Ancak yüksek sıcaklıklarda örneğin 1300 K sıcaklıkta WC, W'ın gaz fazıyla reaksiyonu neticesinde oluşmaktadır.

WO_3 – PC sisteminde termodinamik veriler, 1200 K – 1300 K gibi yüksek sıcaklık aralığında W fazının oluştuğunu, 900 K – 1300 K sıcaklık aralığındaki tüm sıcaklıklarda WC fazının oluştuğunu göstermiştir. Kinetik faktörler ve tüp fırının geometrisi göz önüne alınarak yüksek sıcaklıklarda ve öngörülen yüksek atık miktarlarında deneyler yapılmıştır. Tüp geometrisinden dolayı piroliz sonucu oluşan gazın bir kısmı (yaklaşık %85'i) oksit tozuyla reaksiyona girmeden fırını terk etmektedir. Bu bakımdan atık/oksit oranı öngörülenden daha yüksek tutulmuştur. Bu nedenle deney parametresi kinetik faktörlerde göz önüne alınarak m_{PC}/m_{WO3} oranı maksimum 8 olacak şekilde 0 – 8 aralığında deneyler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.3: WO_3 – PC sisteminde sıcaklığın ve reaktant oranının katı faz alanlarına etkisi

Reaksiyon süreçlerinin termokimyası hakkında daha fazla bilgi edinmek için, girdi PC/WO_3 ağırlık oranının gaz faz bileşimine etkisi incelenmiştir. Şekil 4.4. (a-e)'de WO_3 – PC sisteminde 900 K – 1300 K sıcaklık aralığında kısmi basıncı 10^{-10} atm'den büyük olan gazların kısmi basınçları PC/WO_3 ağırlık oranına bağlı olarak verilmiştir. Şekil 4.4 (a-e)'de verilen grafiklerden kısmi basınçları 10^{-5} atm'den yüksek olan gazların Ar, H_2, CO, CO_2, H_2O ve CH_4 olduğu görülmektedir. Kısmi basıncı düşük (< 10^{-9} atm) olan gaz ürünler ise CHO, HO, W_3O_8, W_2O_6'dır. Bu grafikler sayesinde sistemin denge durumunda oluşan katı ürünlerin mol miktarları ve gaz ürünlerin kısmi basınçları dikkate alınarak W ve WC oluşumuna yol açan olası muhtemel kimyasal reaksiyonların önerilmesi mümkün olmaktadır.

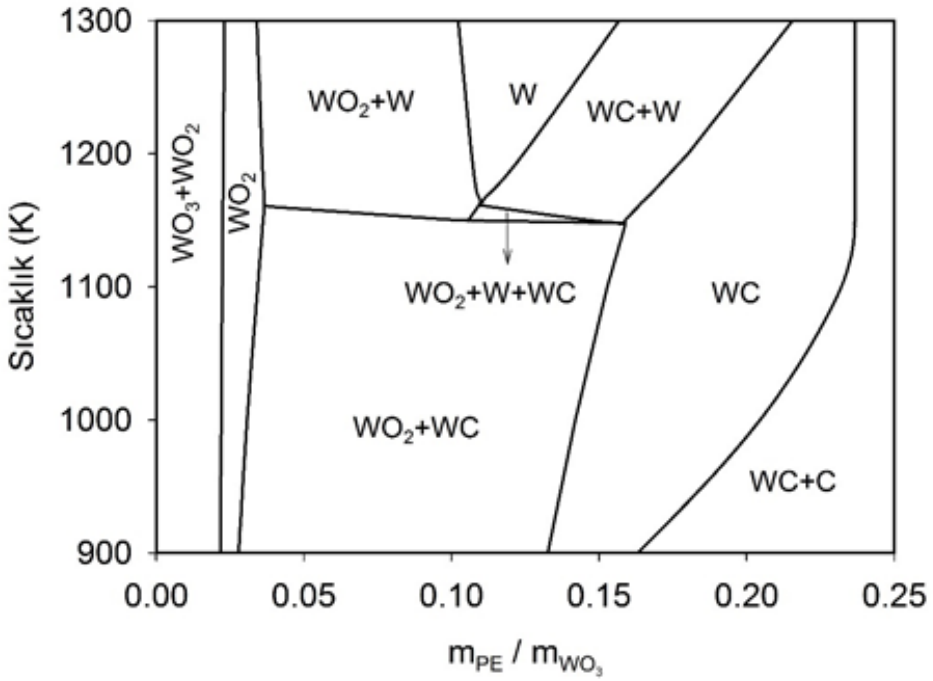


Şekil 4.4(a-e): WO_3 – PC sistemi gaz ürün kısmi basınç grafikleri, a) 900 K, b) 1000 K, c) 1100 K, d) 1200 K, e) 1300 K

4.2.2. WO_3-PE Sistemi

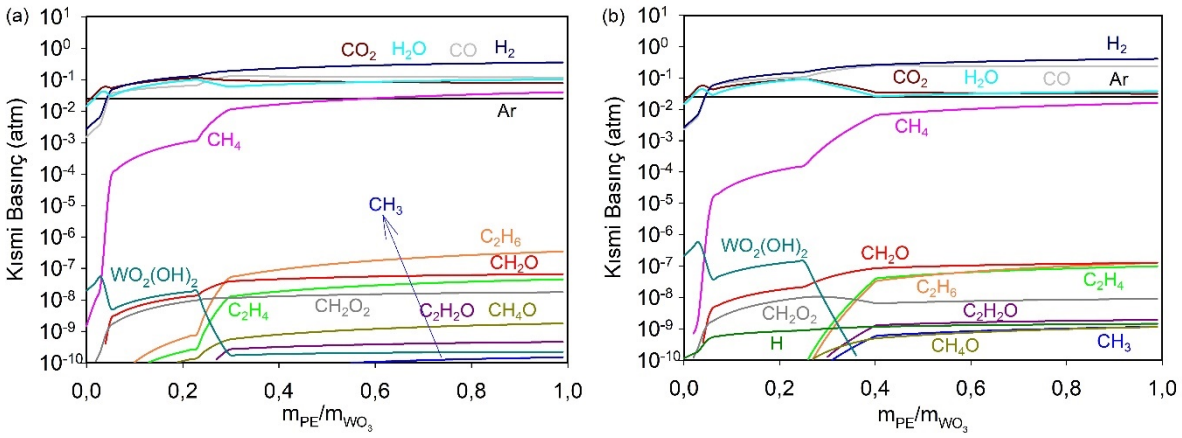
Şekil 4.5.'da WO_3 – PE sistemine ait 900 K – 1300 K sıcaklık aralığındaki katı faz alanları verilmiştir. Reaktant oranının artışıyla beraber WO_3+WO_2 → WO_2 → WO_2+WC → WC → WC+C geçişleri gözlenmektedir. Termodinamik veriler göz önüne alındığında WO_3 – PE

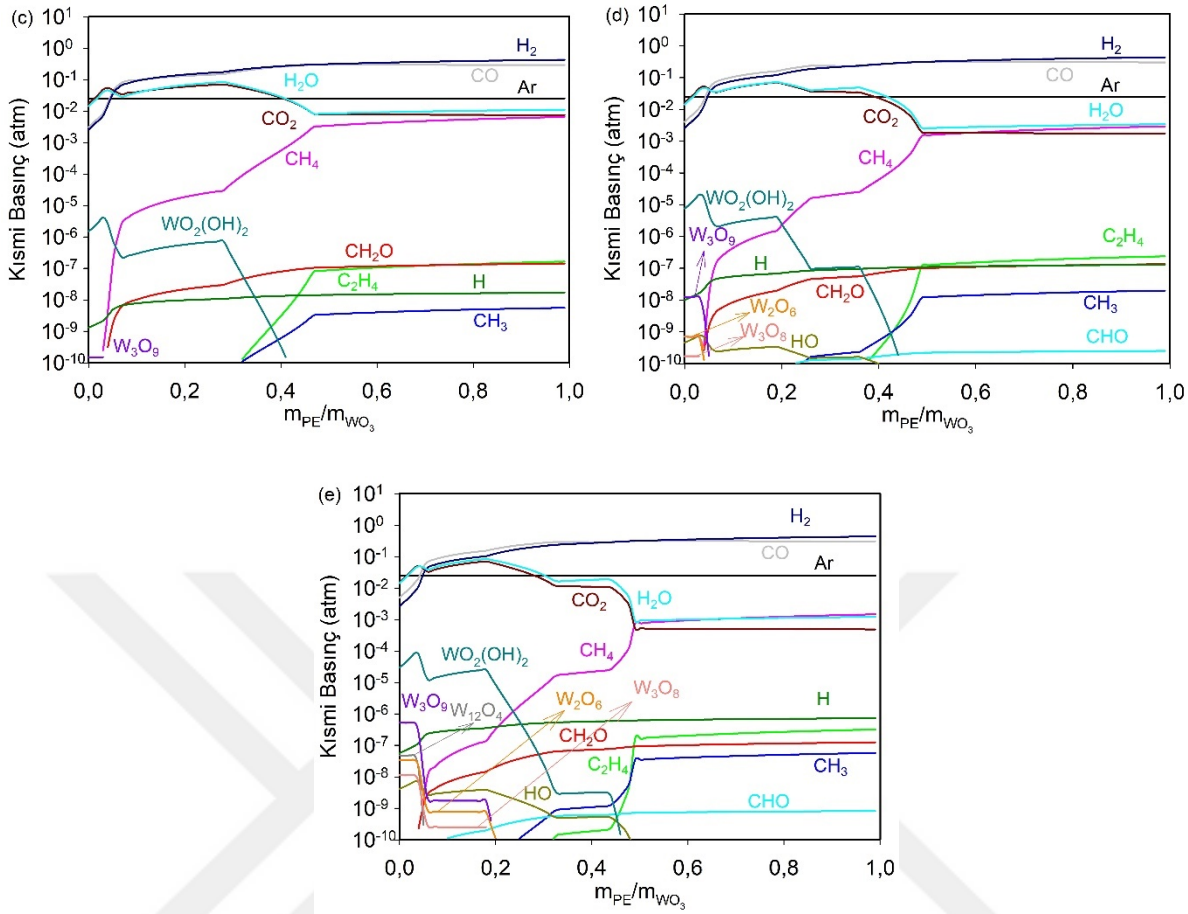
sisteminde, W fazının oluşumu 1200 K – 1300 K gibi yüksek sıcaklık aralığı, WC fazının oluşumunun ise 900 K – 1300 K sıcaklık aralığındaki tüm sıcaklıklarda olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.5: WO_3 - PE sisteminde sıcaklığın ve reaktant oranının katı faz alanlarına etkisi

Şekil 4.6. (a-e)'de WO_3 – PE sistemine ait gaz fazı grafikleri verilmiştir. Grafikler doğrultusunda kısmi basınçları en yüksek gazların Ar, H_2, CO, CO_2, H_2O ve CH_4 olduğu görülmektedir.

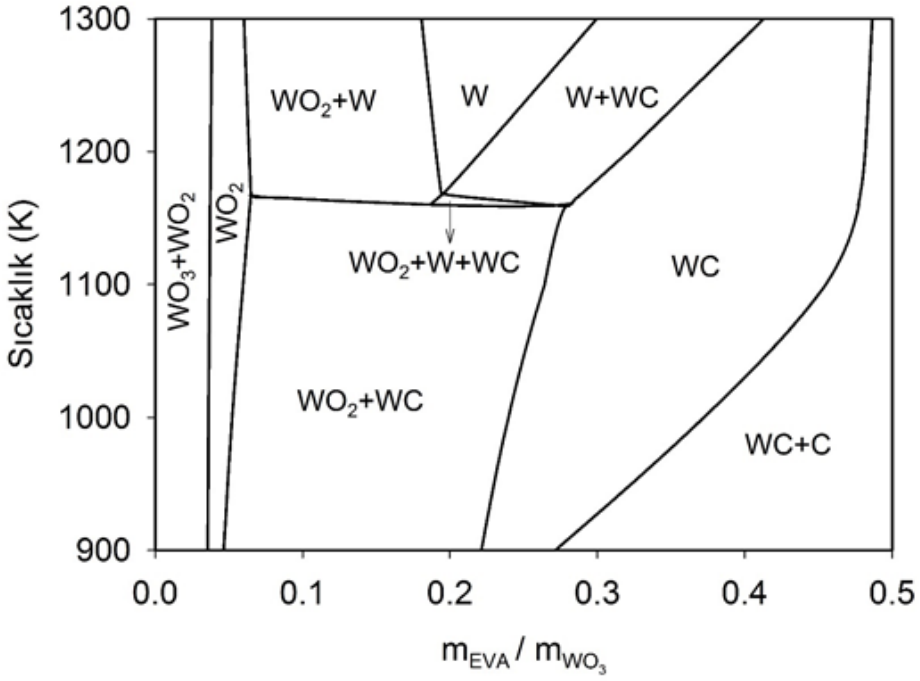




Şekil 4.6 (a-e): WO_3 - PE sistemi gaz ürün kısmi basınç grafikleri, a) 900 K, b) 1000 K, c) 1100 K, d) 1200 K, e) 1300 K

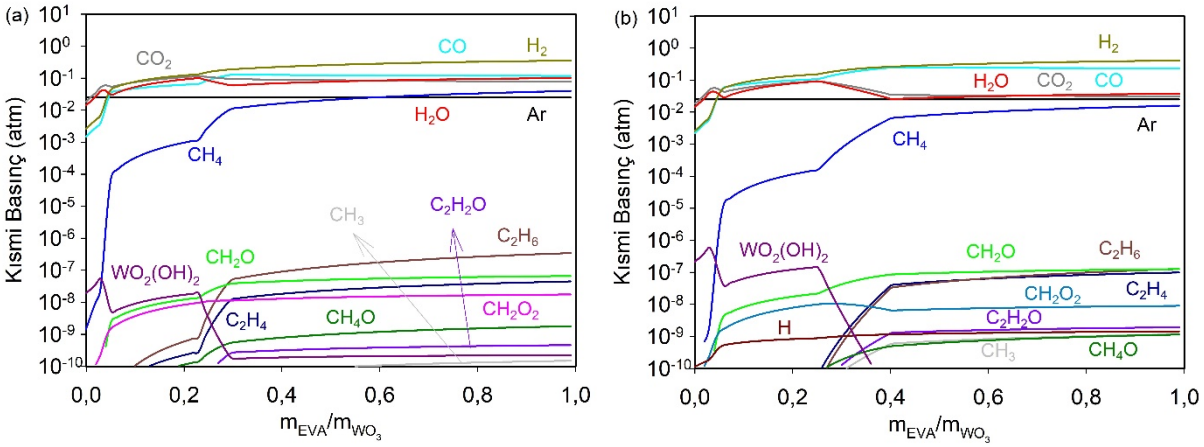
4.2.3. WO_3-EVA Sistemi

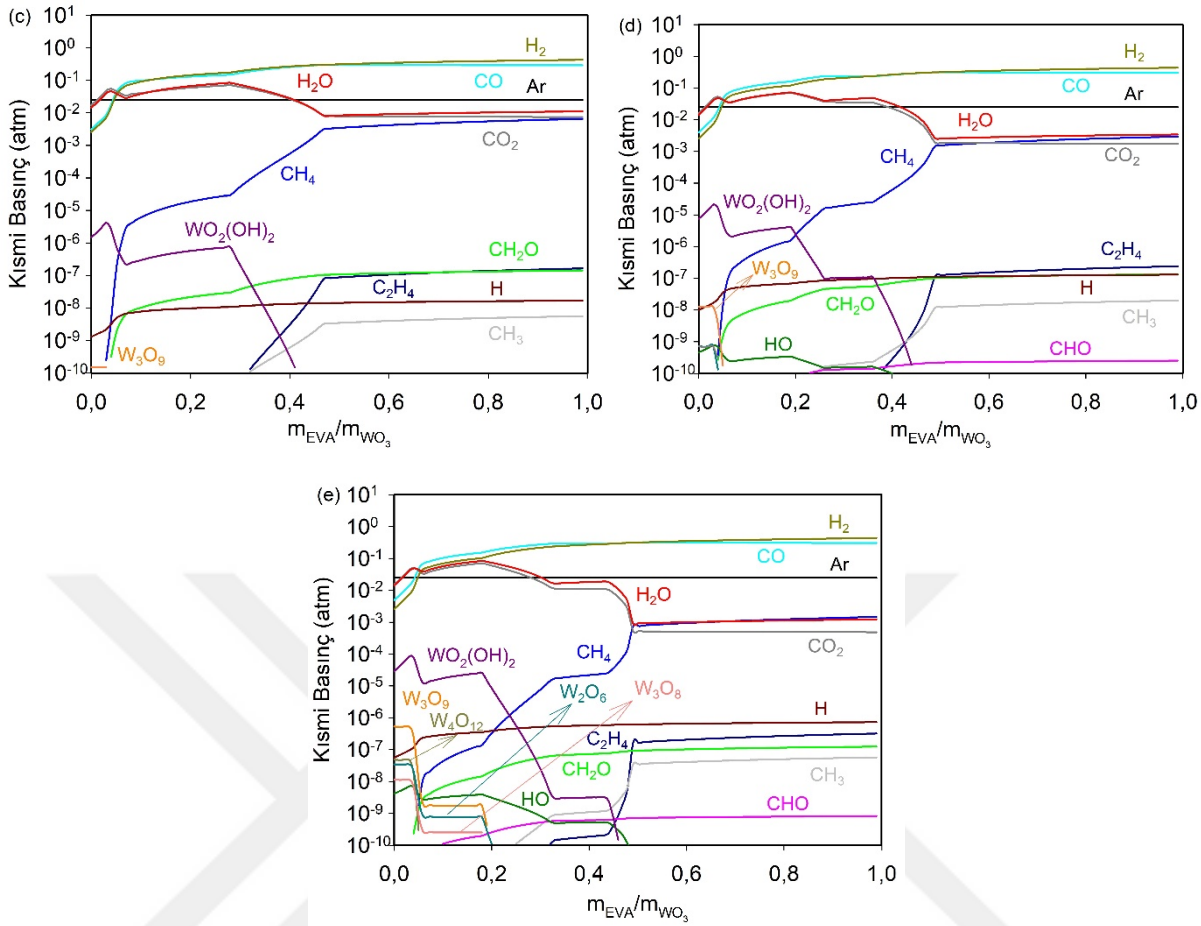
WO_3 – EVA sistemine ait katı fazları içeren grafik Şekil 4.7.'de verilmiştir. 900 – 1100 K sıcaklık aralığında $WO_3+WO_2 \rightarrow WO_2 \rightarrow WO_2+WC \rightarrow WC \rightarrow WC+C$ dönüşümleri gerçekleşmektedir. 1100 K sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda ise $WO_2+W \rightarrow W \rightarrow W+WC$ dönüşümleri gerçekleşmektedir.



Şekil 4.7: WO_3 - EVA sisteminde sıcaklığın ve reaktant oranının katı faz alanlarına etkisi

Şekil 4.8. (a-e)'de WO_3 – EVA sisteminde bulunan kısmi basınçları 10^{-10} atm'den yüksek gaz ürünlere ait gaz grafikleri verilmiştir. Gaz ürün grafiklerinden görüldüğü üzere kısmi basıncı 10^{-5} atm'den yüksek olan ürünler diğer WO_3 atık sistemlerine benzer olarak Ar, H_2, CO, CO_2, H_2O ve CH_4'tür.

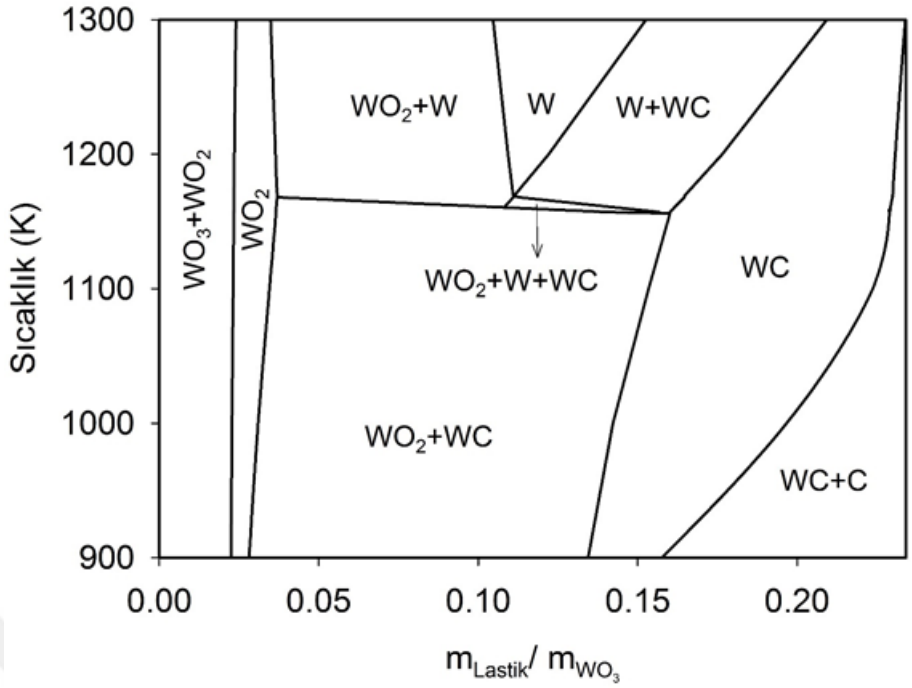




Şekil 4.8 (a-e): WO_3 - EVA sistemi gaz ürün kısmi basınç grafikleri, a) 900 K, b) 1000 K, c) 1100 K, d) 1200 K, e) 1300 K

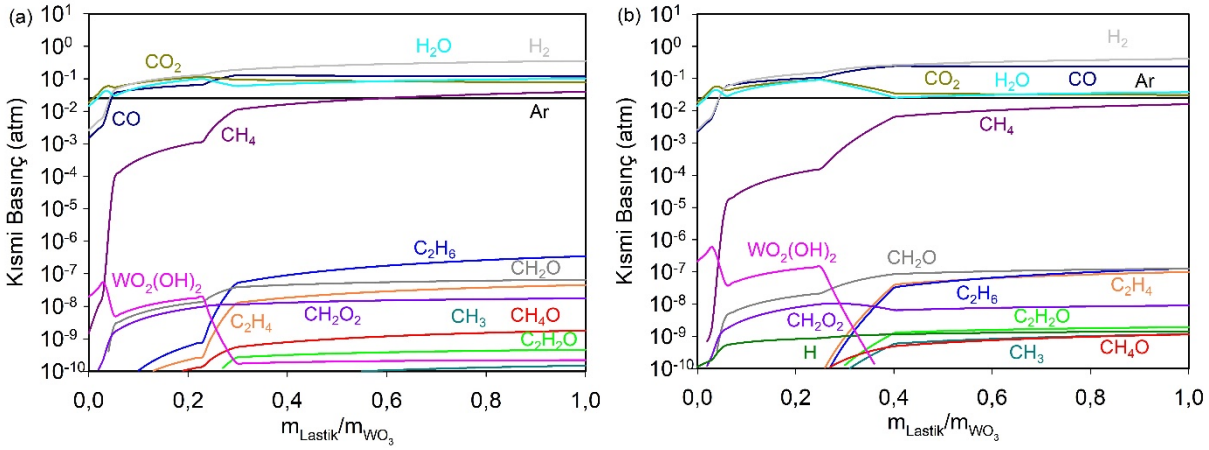
4.2.4. WO_3-Lastik Sistemi

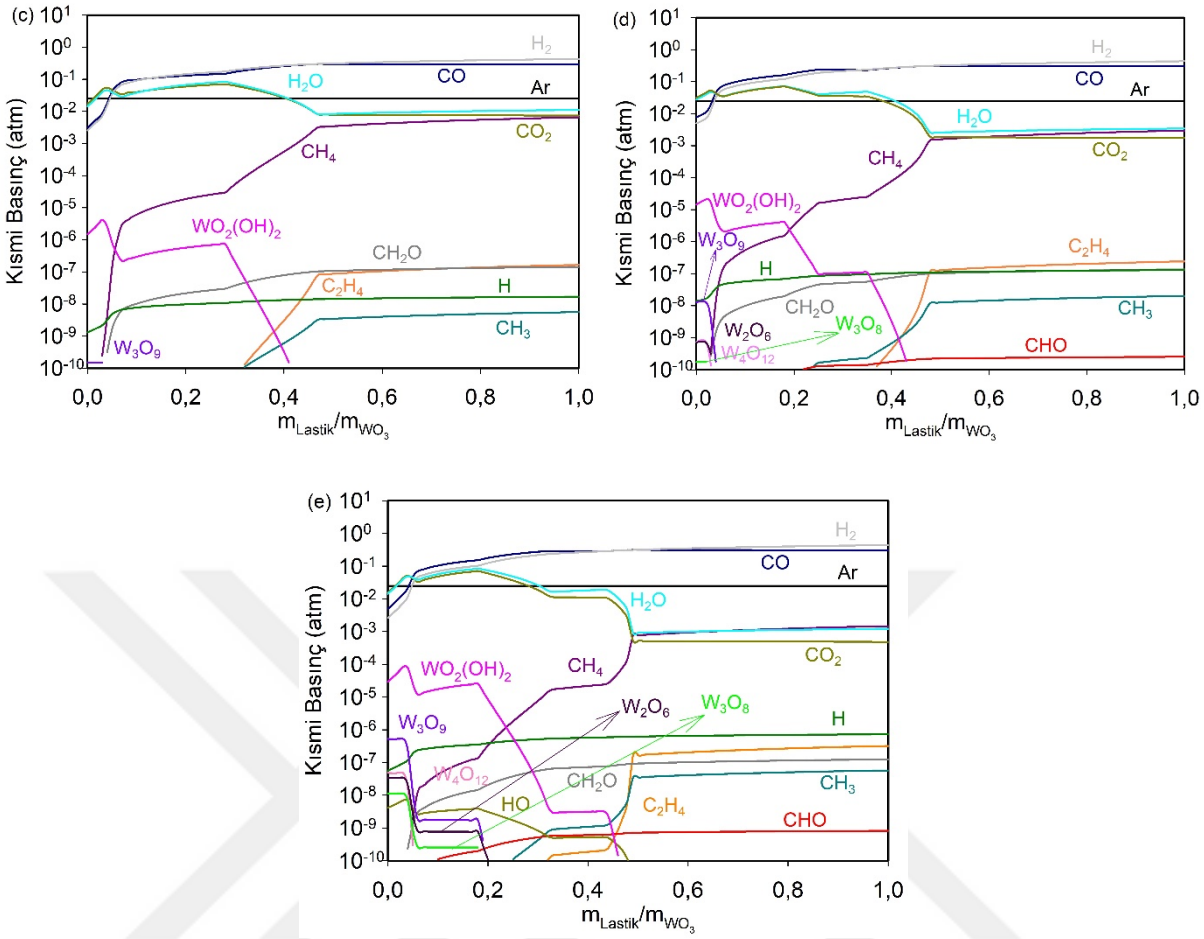
WO_3 – Lastik sisteminde 900 K – 1300 K sıcaklık aralığında reaktant oranının katı faz alanlarına etkisi Şekil 4.9'da verilmiştir. 900 K - 1100 K sıcaklık aralığında artan lastik miktarıyla oksitli ürünlerden karbürlü ürünler elde edilirken W tek fazlı bölgesinin yüksek sıcaklıklarda oluştuğu görülmektedir.



Şekil 4.9: WO_3 - Lastik sisteminde sıcaklığın ve reaktant oranının katı faz alanlarına etkisi

WO_3 – Lastik sisteminde 900 K – 1300 K sıcaklıklarına ait gaz ürün grafikleri ise Şekil 4.10. (a-e)'de verilmiştir. Gaz ürün grafiklerinden görüldüğü üzere kısmi basıncı 10^{-5} atm'den yüksek olan ürünler Ar, H_2, CO, CO_2, H_2O ve CH_4'tür. Sıcaklığın yükselmesiyle CO_2, H_2O ve CH_4 gazlarının kısmi basınçları kısmen azalmasına rağmen en yüksek kısmi basınca sahip gazlar arasındadır.



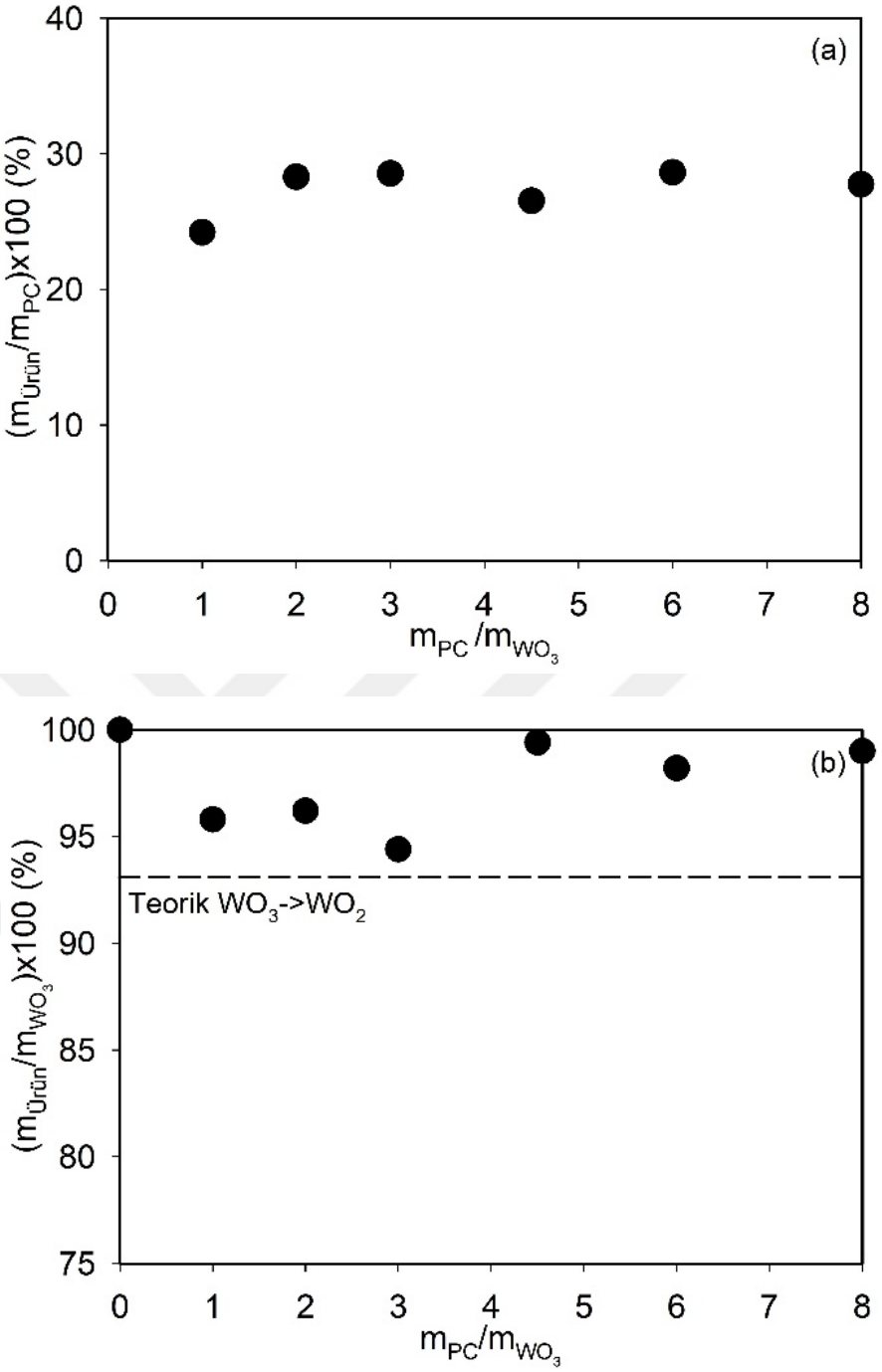


Şekil 4.10 (a-e): WO_3 - Lastik sistemi gaz ürün kısmi basınç grafikleri, a) 900 K, b) 1000 K, c) 1100 K, d) 1200 K, e) 1300 K

4.3. WO_3 – ATIK MALZEME SİSTEMİNDE YAPILAN DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN BULGULAR

4.3.1. WO_3 – PC Sisteminde Ürün Ağırlık Değişimleri

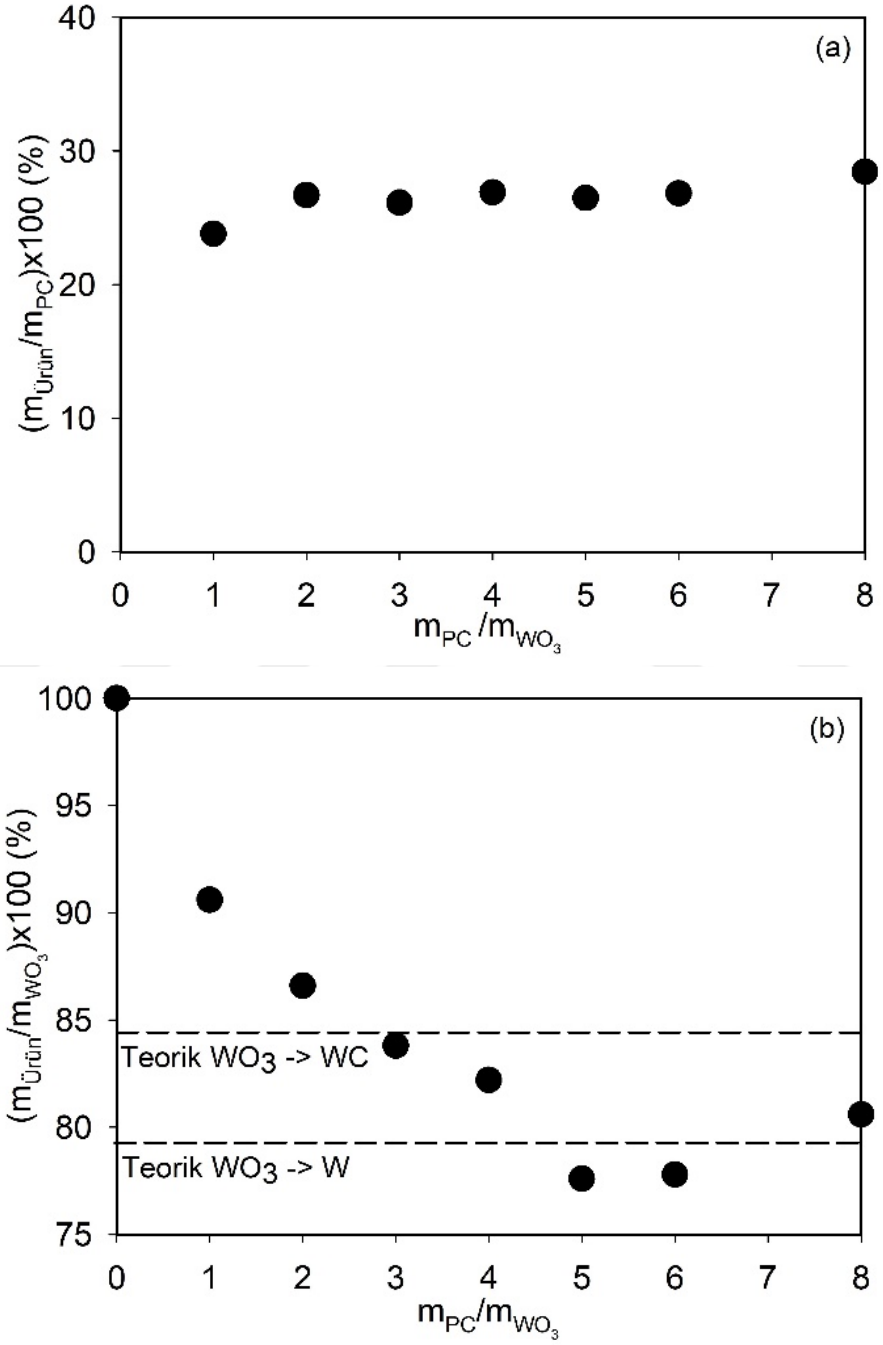
Bölüm 3.2.3'te belirtilen deneysel çalışma şartları doğrultusunda Şekil 4.11. (a)'da endüstriyel PC atığının 800 K sıcaklığa izotermal olmayan şartlarda ısıtıldıktan sonraki atık miktarına bağlı olarak kütle % değerleri verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere çalışılan atık miktarı aralığında kalan atık yüzdesi artan miktarla biraz (yaklaşık %24'ten %28'e) artmaktadır. Bu çalışma piroliz olan atık PC miktarının yaklaşık % 72 - 76 aralığında olduğunu ortaya koymuştur. Elde edilen pirolitik gazın 1100 K sıcaklıkta olan WO_3 tozuyla reaksiyona girmesi sonucu elde edilen ürün toz ağırlık yüzdelerinin atık/WO_3 kütle oranına bağlı olarak değişimi Şekil 4.11.(b)'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi atık miktarı arttıkça oran 3'e kadar tozun ağırlığı azalmaktadır.



Şekil 4.11: a) 1100 K sıcaklıkta PC ağırlık miktarının kütle % değerlerine etkisi, b) 1100 K sıcaklıkta m_{PC}/m_{WO3} ağırlık oranın $m_{ürün}/m_{WO3}$ reaktan oranına etkisi

WO_3 sıcaklığı 1300 K'e çıkarıldığında (2. Seri deneysel çalışma) elde veriler Şekil 4.12 (a-b)'de verilmiştir. Şekil 4.12 (a)' da verilmiş olan grafik; Şekil 4.11 (a)'da verilen grafiğe benzer olarak 800 K e ısıtılmış PC deki kütle yüzdesinin PC miktarına bağlı olarak değişimi göstermektedir. Beklenildiği gibi bu grafikteki veriler Şekil 4.11 (a)' da ki verilerle uyum (artan PC miktarıyla kalan kütle yüzdesi yaklaşık 24'ten 28'e biraz artmaktadır) içindedir. Şekil 4.12 (b) WO_3 tozunun 1300 K' de değişik miktarlarda PC'den elde edilen piroliz gazıyla reaksiyonu

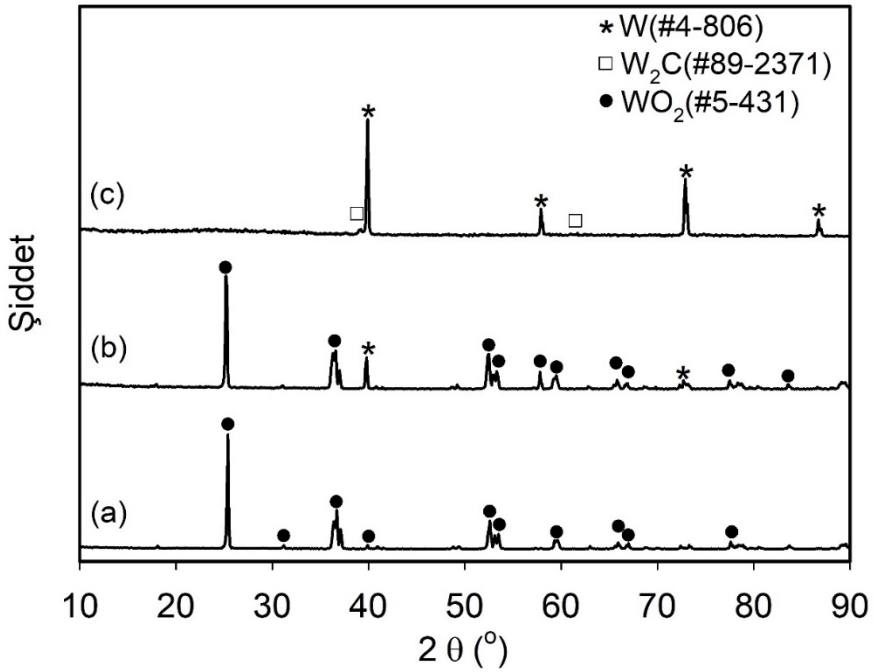
sonucu elde edilen ürünlerdeki kütle yüzdesini reaktan oranına bağlı olarak göstermektedir. Şekilden görüldüğü gibi PC miktarı (PC/WO_3 oranı) arttıkça tozun kütlesi azalmaktadır. Oran 5 olduğunda tozda kütle yüzdesi %77,6'dır. Oran 5'in üstünde olduğunda kütlede biraz artış (maks. %80,6) görülmektedir.



Şekil 4.12: a) 1300 K sıcaklıkta PC ağırlık miktarının kütle % değerlerine etkisi, b) 1300 K sıcaklıkta mPC/mWO3 ağırlık oranın mürün/mWO3 yüzdesine etkisi

4.3.2. WO_3 – PC Atık Malzeme Sisteminde Elde Edilen Katı Ürünlerin Karakterizasyonu

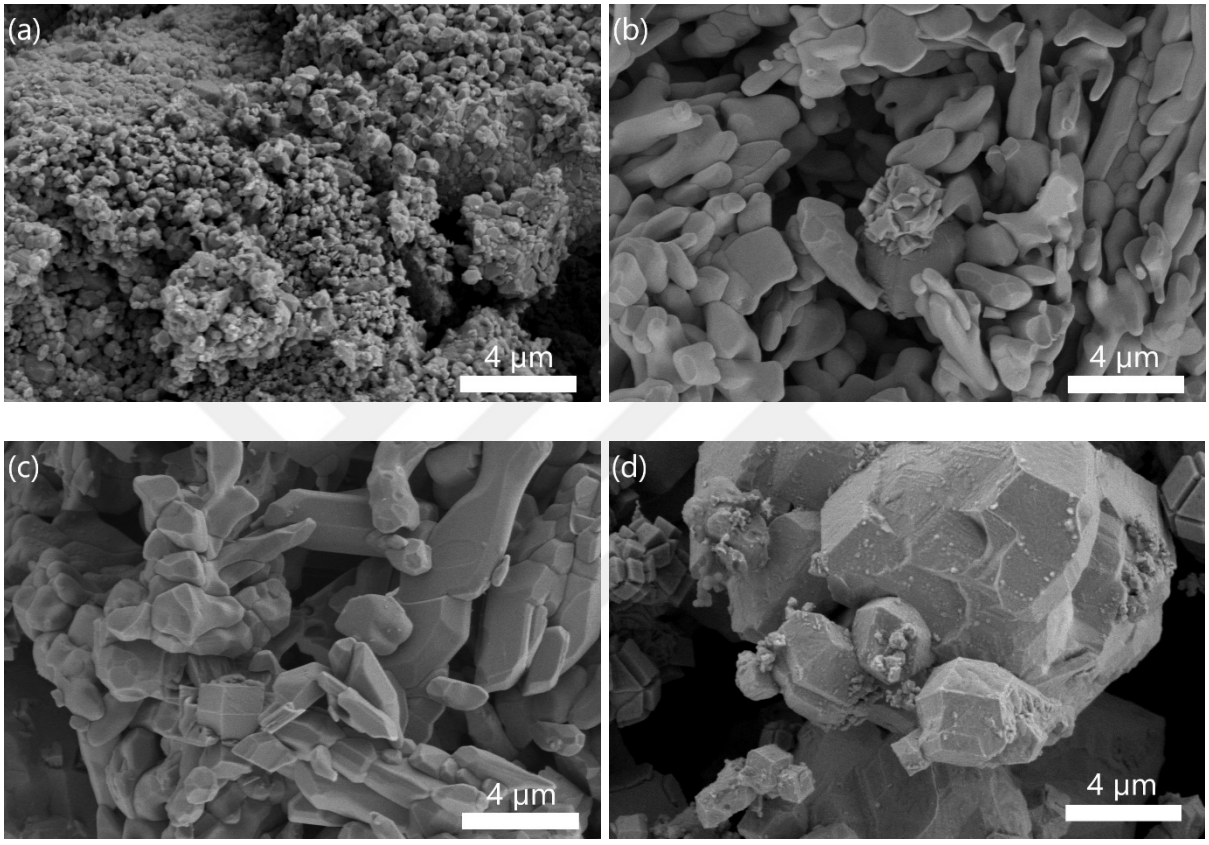
Şekil 4.13'de WO_3 - PC deney sisteminde 1300 K sıcaklıkta elde edilen bazı toz ürünlerin XRD patternleri verilmiştir. Pattern (a), (b) ve (c) sırasıyla WPC-1300-1, WPC-1300-2 ve WPC-1300-6 kodlu numunelere aittir. Pattern (a), PC/WO_3 oranı 1 olan 1300 K' de elde edilen toza aittir. Pattern (a)' dan görüldüğü üzere XRD patterni şiddetli WO_2 piklerinden oluşmaktadır. Ancak oran 2'ye çıkarıldığında WO_2 piklerinin yanı sıra daha az şiddetli W pikleri de görülmektedir (Pattern b). Oran 6 olduğunda ise XRD patterni (Pattern c) esas itibariyle tamamen metalik W piklerinden oluşmaktadır. Ayrıca düşük şiddetli W_2C pikleri de patternde yer almaktadır.



Şekil 4.13: WO_3 - PC sisteminde elde edilen ürünlerin XRD patternleri. Numune Kodları: a) WPC-1300-1; (b) WPC-1300-2; (c) WPC-1300-6.

WO_3 başlangıç tozunun SEM görüntüsü Şekil 4.14 (a)'da verilmiştir. Partiküller hemen hemen küresel olup, ortalama partikül boyutu yaklaşık 0,30 ± 0,13 μm'dir. PC atıktan çıkan gazlarla 1300 K sıcaklıkta m_{PC}/m_{WO3} oranı 1 olan numuneye (WPC-1300-1) ait SEM görüntüsü Şekil 4.14.(b)'de görülmektedir. Toz morfolojisine çubuksu partiküller hâkim olup uzunluk/kalınlık oranı yaklaşık 2 civarındadır. Şekil 4.14.(c)'de verilmiş olan aynı deneysel şartlarda m_{PC}/m_{WO3} oranı 2 olan numunenin (WPC-1300-2) SEM görüntüsünde çubuksu (uzunluk/kalınlık oranı yaklaşık 3,7) ve nispeten eş eksenli (ortalama partikül boyutu 1,37 ± 0,65 μm olan) partiküllerin

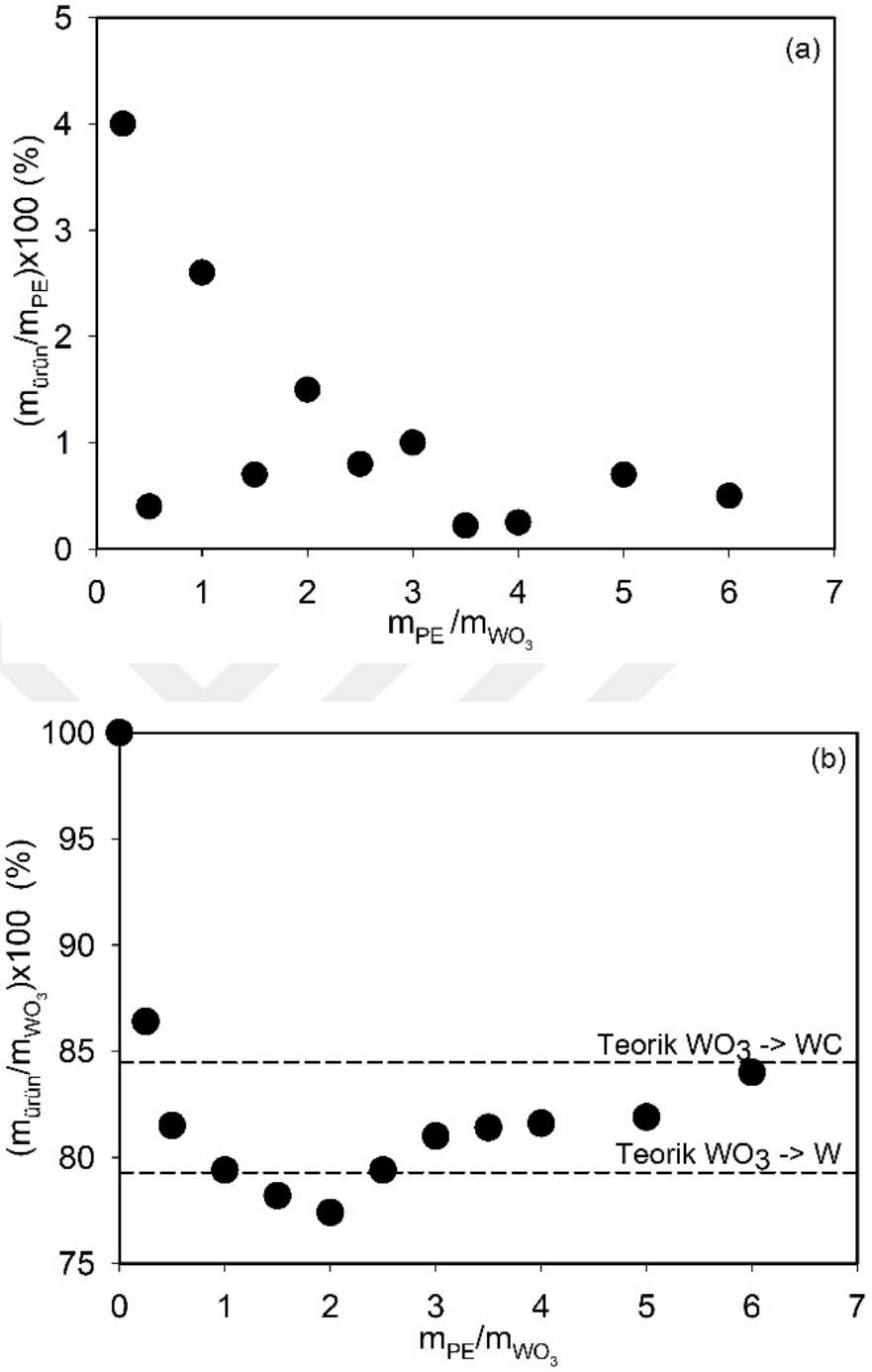
yer aldığı belirlenmiştir. Şekil 4.14.(d)'de ise 1300 K' de m_{PC}/m_{WO3} oranı 6 olan numuneye (WPC-1300-6) ait toz ürünün SEM görüntüsü verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere ürün morfolojisi tipik olan poligonal partiküllerden (ortalama partikül boyutu 4,47 ± 2,78 μm) oluşmaktadır.



Şekil 4.14: WO_3 – PC sisteminde elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri. (a) WO_3 orijinal tozu, (b) WPC-1300-1 (c) WPC-1300-2 (d) WPC-1300-6.

4.3.3. WO_3 – PE Sisteminde Ürün Ağırlık Değişimleri

Şekil 4.15.(a)'da atık PE'nin Bölüm 3.2.3.'de Şekil 3.10.'da grafik halinde verilen proses parametrelerinde 800 K sıcaklığa izotermal olmayan şartlarda ısıtıldıktan sonraki atık miktarına bağlı olarak kütle yüzde değerleri verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere çalışılan atık miktarı aralığında kalan atık yüzdesi artan miktarla yaklaşık %4'ten %0,25'e azalmaktadır. Şekil 4.15. (b)'de 1300 K sıcaklıkta m_{PE}/m_{WO3} ağırlık oranın $m_{ürün}/m_{WO3}$ reaktant oranına etkisi grafik halinde verilmiştir. Şekil 4.15.(b)'den görüldüğü gibi PE miktarı (PE/WO_3 oranı) arttıkça tozun kütlesi azalmaktadır. Oran 2 olduğunda tozda kütle yüzdesi %77,4'tür. Oran 3 ile 6 arasında kütlede artış (%81' den %.84'e) görülmektedir.

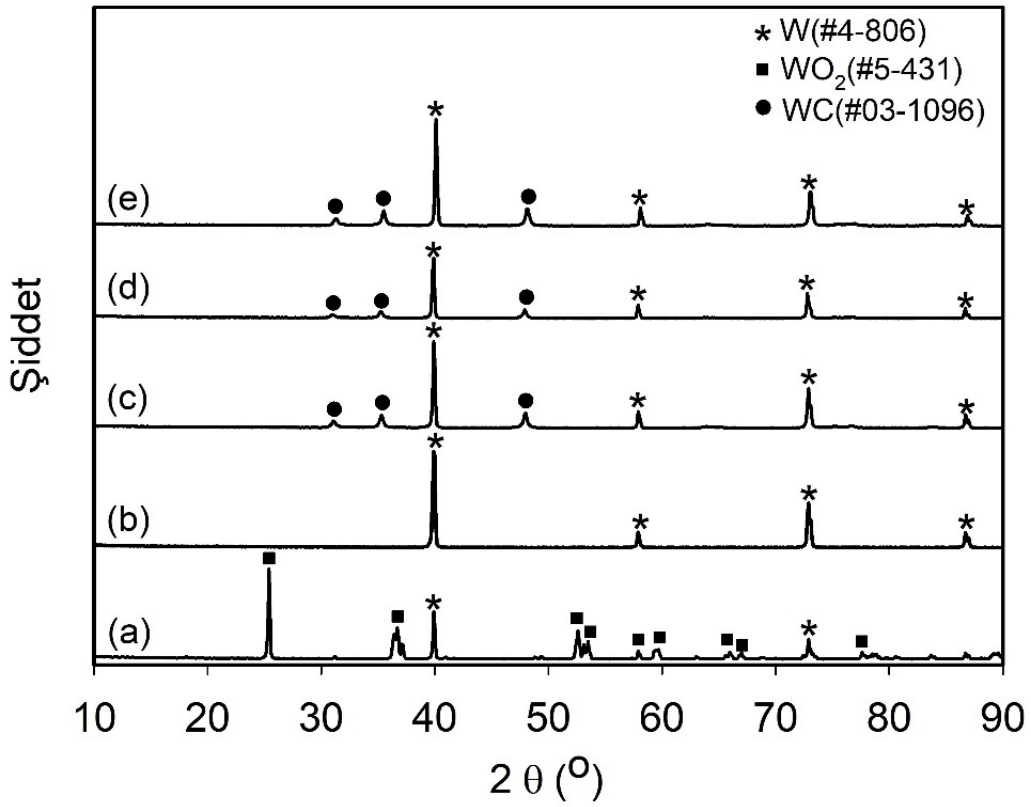


Şekil 4.15: a) 1300 K sıcaklıkta PE ağırlık miktarının kütle % değerlerine etkisi, b) 1300 K sıcaklıkta m_{PE}/m_{WO3} ağırlık oranın $m_{ürün}/m_{WO3}$ reaktant oranına etkisi

4.3.4. WO_3 – PE Atık Malzeme Sisteminde Elde Edilen Katı Ürünlerin Karakterizasyonu

Şekil 4.16.'da WO_3-PE deney sisteminde 1300 K sıcaklıkta elde edilen bazı toz ürünlerin XRD patternleri verilmiştir. Şekil 4.12' de yer alan pattern (a), (b), (c), (d) ve (e) sırasıyla WPE-1300-0,25, WPE-1300-1, WPE-1300-3, WPE-1300-5, WPE-1300-6 numunelerine aittir. Pattern (a)'

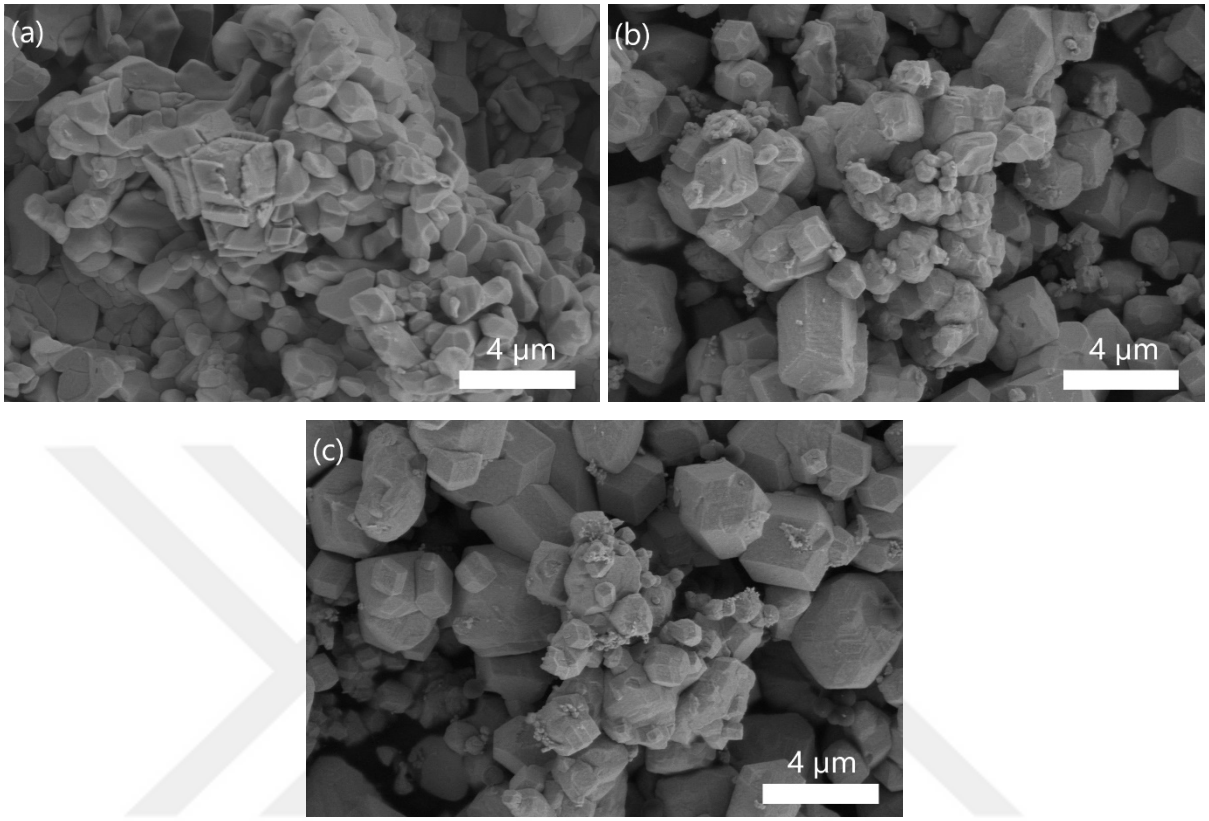
dan görüldüğü üzere XRD patterni şiddetli WO_2 piklerinin yanı sıra daha az şiddetli W piklerinden oluşmaktadır. Ancak oran 1'e çıkarıldığında (WPE-1300-1) pattern sadece metalik W piklerinden oluşmaktadır (Pattern b). Oran 3 (WPE-1300-3) olduğunda ise XRD patterninde (pattern c) şiddetli W piklerinin yanı sıra daha az şiddetli WC'e ait pikler yer almaktadır. PE/WO_3 oranı 5 (WPE-1300-5) (pattern (d)) ve 6 (WPE-1300-6) (pattern (e)) olduğunda elde edilen toz ürünlerin XRD patternlerinde, pattern (c)'ye benzer olarak hem W pikleri hem de WC pikleri görülmektedir.



Şekil 4.16: WO_3-PE sisteminde elde edilen ürünlerin XRD patternleri. (a) WPE-1300-0,25; (b) WPE-1300-1; (c) WPE-1300-3; (d) WPE-1300-5; (e) WPE-1300-6.

Şekil 4.17.(a-c)'de WO_3 – PE sisteminde gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen WPE-1300-0,25, WPE-1300-1, WPE-1300-3 numunelerine ait SEM görüntüleri verilmektedir. WPE-1300-0,25 numunesinin SEM görüntüsünde (Şekil 4.17 (a)) partiküllerin morfolojisinin nispeten eş eksenli ve ortalama tane boyutunun 1,50 ± 0,55 μm olduğu belirlenmiştir. WPE-1300-1 numunesi incelendiğinde (Şekil 4.17 (b)) bazı partiküllerin formlarının tane büyümesi ile poligonal forma dönüştüğü, uzunluk/kalınlık oranının yaklaşık 2 olduğu belirlenmiştir. Ortalama partikül boyutu ise 2,20 ± 0,80 μm'dir. Şekil 4.17.(c)'de ise aynı deneysel şartlarda kütle oranının 3 olduğu numunenin (WPE-1300-3) SEM görüntüsü verilmiştir. Ürün

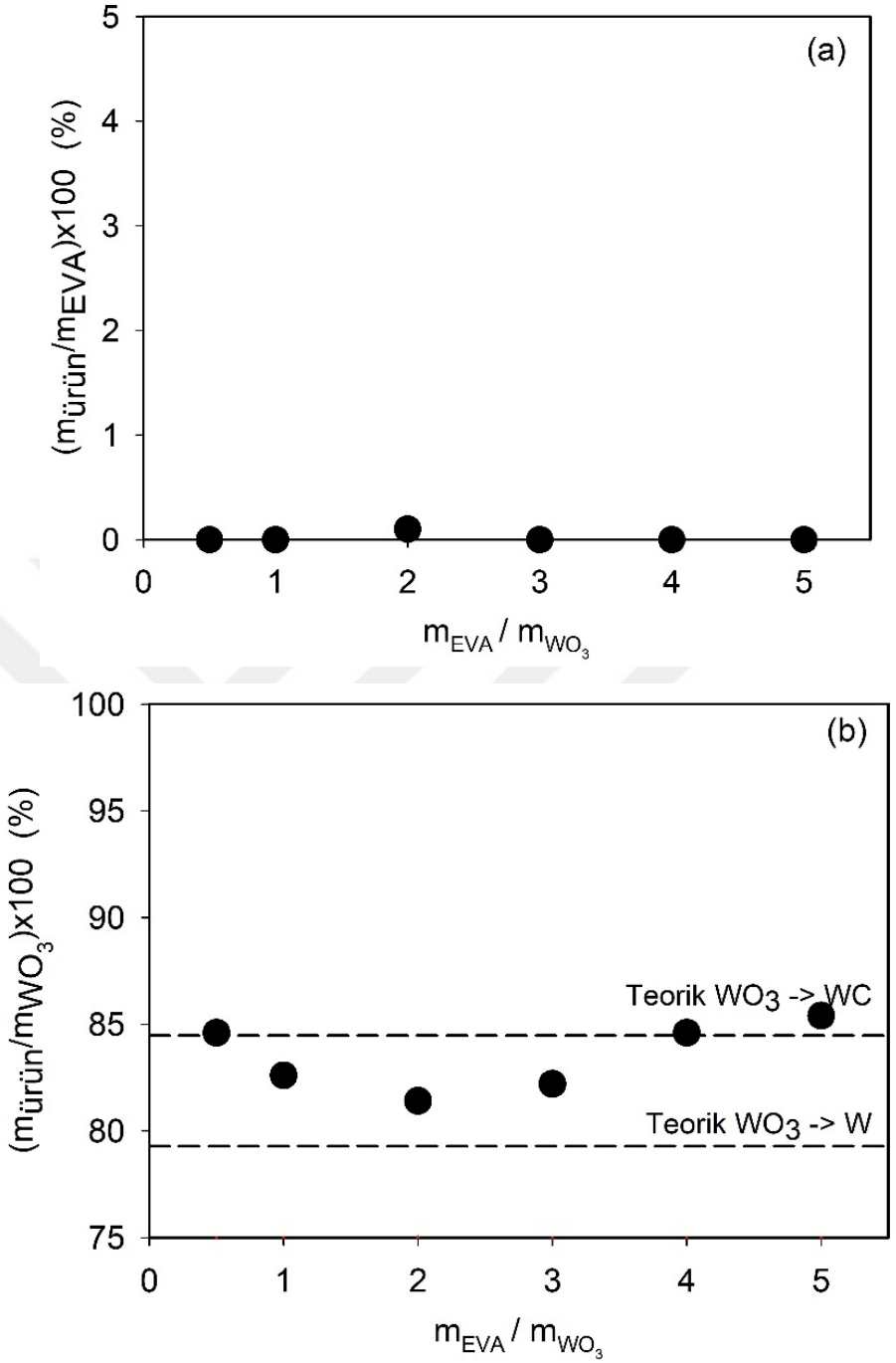
morfolojisinde iri taneler hâkimdir ve morfoloji ortalama 4,33 ± 1,72 µm tane boyutuna sahip partiküllerden oluşmaktadır.



Şekil 4.17: WO_3-PE sisteminde elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri. (a) WPE-1300-0,25; (b) WPE-1300-1; (c) WPE-1300-3

4.3.5. WO_3 – EVA Sisteminde Ürün Ağırlık Değişimleri

Bölüm 3.2.3.'de Şekil 3.11.'de grafik halinde verilen atık EVA'nın proses parametrelerinde önce 575 K sıcaklığa 10 K/dak ile ardından 775 K sıcaklığa 5 K/dak ile izotermal olmayan şartlarda ısıtıldıktan sonra atık miktarına bağlı olarak kütle yüzde değerleri Şekil 4.18.(a)'da verilmiştir. Kütle değişim grafiğinden görüldüğü üzere çalışılan atık miktarı aralığında kalan atık ağırlık yüzdesi %0 olmaktadır. Çalışılan sıcaklıklarda EVA tamamen piroliz olmaktadır. Şekil 4.18.(b)'de EVA/WO_3 ağırlık yüzdesinin 1300 K sıcaklıkta $m_{ürün}/m_{WO3}$ oranına etkisi grafik halinde verilmiştir. WEVA-1300-0,50 numunesinin ağırlık yüzde değişiminin %84,6 olduğu ve artan EVA miktarıyla oran WEVA-1300-2 numunesine kadar azaldığı verilen grafikten görülmektedir. Ancak m_{EVA}/m_{WO3} oranı 2'den sonra artan EVA/WO_3 ağırlık oranlarında ürün ağırlık yüzdesi artmakta ve oran 5 olduğunda ise ağırlık yüzdesi %85,4 olmaktadır.

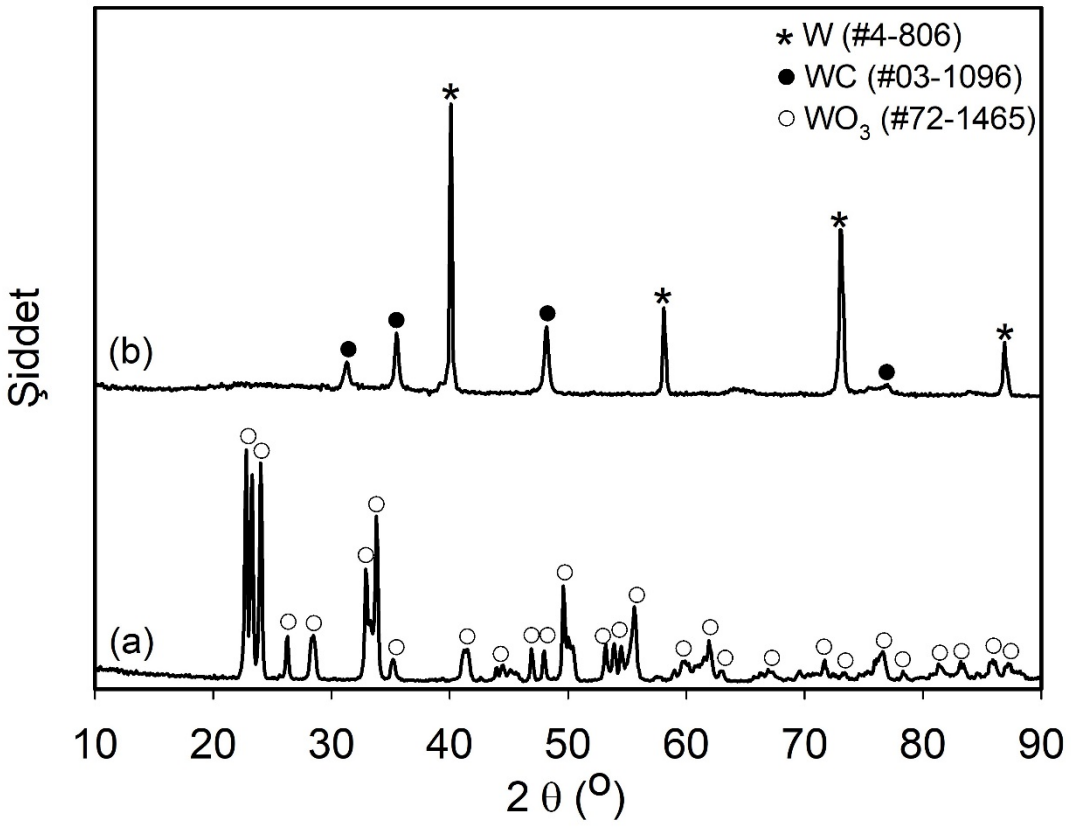


Şekil 4.18: a) 1300 K sıcaklıkta EVA ağırlık miktarının kütle % değerlerine etkisi, b) 1300 K sıcaklıkta m_{EVA}/m_{WO3} ağırlık oranın $m_{ürün}/m_{WO3}$ reaktant oranına etkisi

4.3.6. WO_3 – EVA Atık Malzeme Sisteminde Elde Edilen Katı Ürünlerin Karakterizasyonu

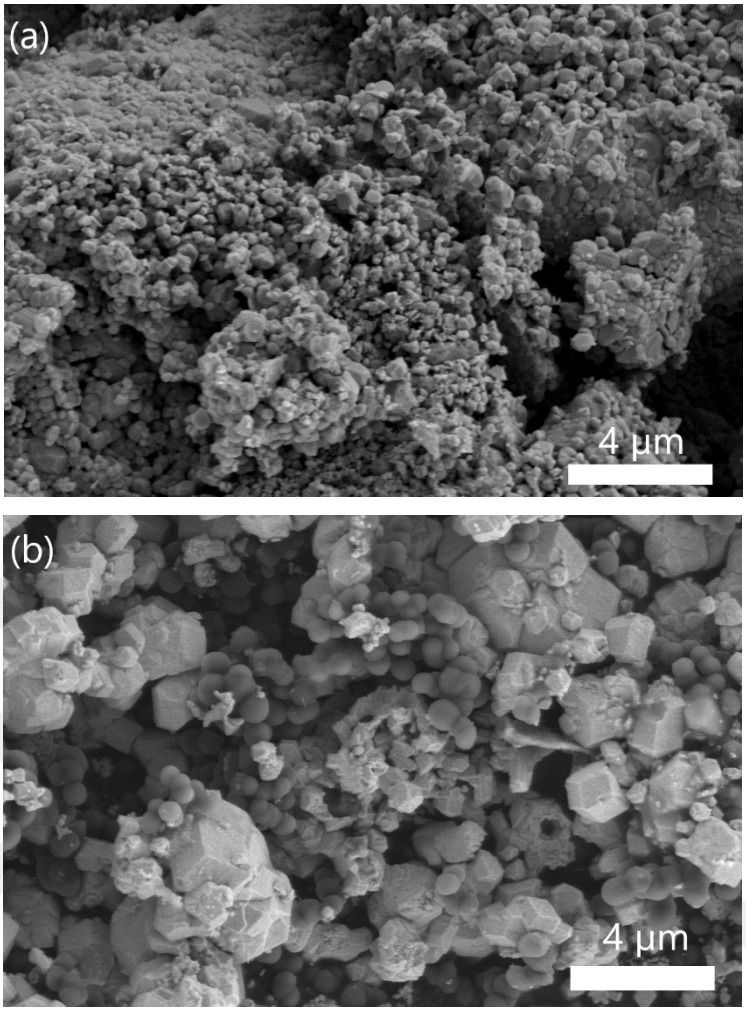
WO_3-EVA deney sisteminde 1300 K sıcaklıkta elde edilen toz ürüne ve başlangıç tozuna ait XRD patternleri Şekil 4.19.'da verilmiştir. Şekil 4.19. pattern (a)'da WO_3 başlangıç tozunun ve pattern (b)'de ise WEVA-1300-5 numunesine ait kırınım deseni görülmektedir. Başlangıç tozuna ait pattern ile WEVA-1300-5 ait pattern karşılaştırıldığında başlangıç numunesine ait

WO_3 piklerinin pattern (b)'de tamamen kaybolmuş olduğu onun yerine şiddetli W pikleri nispeten daha az şiddetli WC pikleri de görülmektedir.



Şekil 4.19: WO_3-EVA sisteminde elde edilen ürünlerin XRD patternleri. (a) WO_3 orijinal tozu; (b) WEVA-1300-5

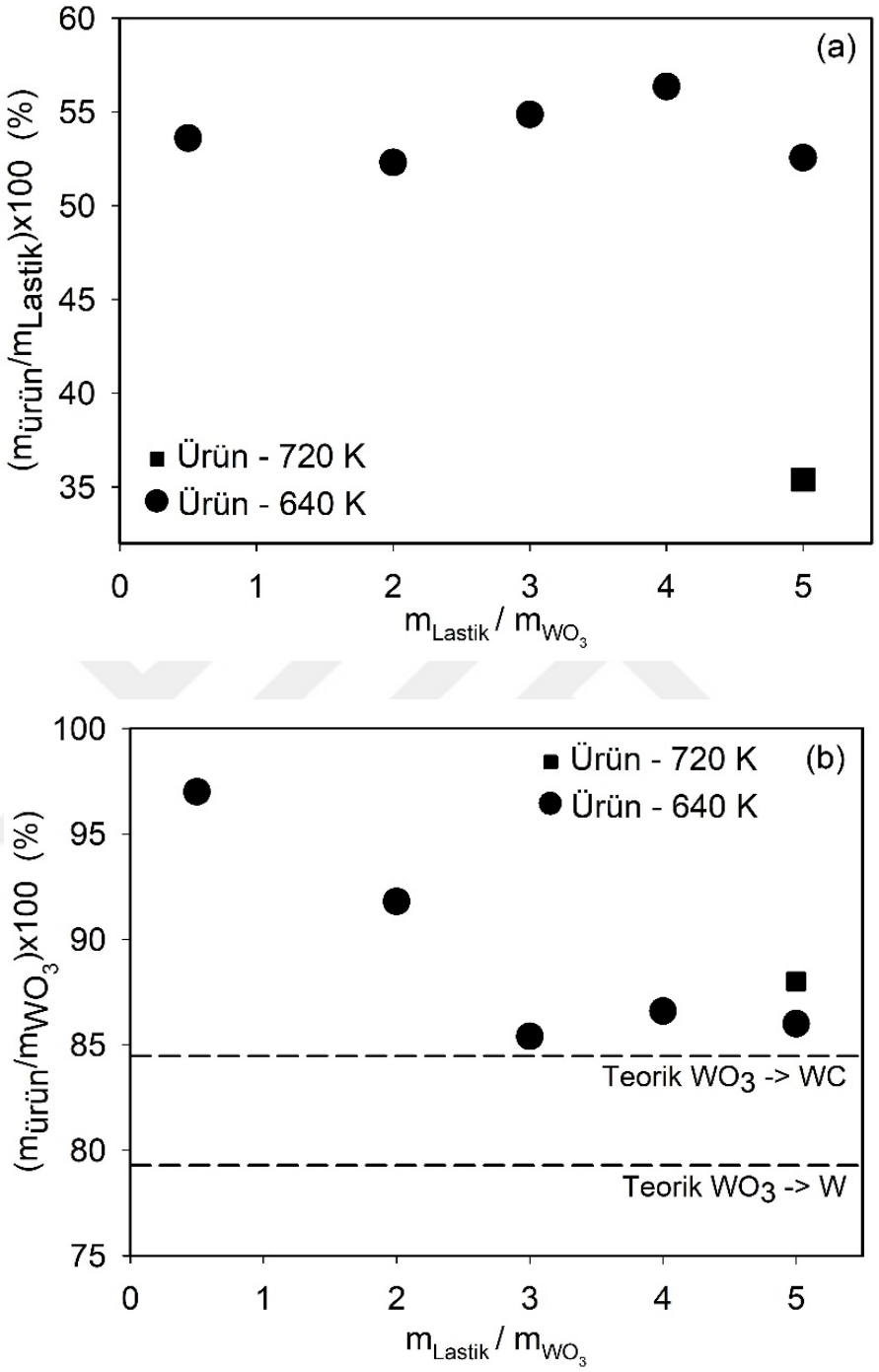
Şekil 4.20.(a-b)'de sırasıyla WO_3 başlangıç tozuna ve WEVA-1300-5 kodlu numuneye ait SEM görüntüsü verilmiştir. Toz partiküllerinin hemen hemen eş eksenli ve homojen tane boyutu dağılımı gösterdiği Şekil 4.20'da görülmektedir. Şekil 4.20 (b)'de 1300 K sıcaklıkta EVA/WO_3 oranının 5 olduğu deney sonucunda elde edilen ürüne (WEVA-1300-5) ait SEM görüntüsü incelendiğinde poligonal partüküllerin (ortalama tane boyutu 1,60 ± 0,40 μm) yanı sıra nispeten eş eksenli partiküllerin (ortalama tane boyutu 0,50±10 μm) morfolojide yer aldığı belirlenmiştir.



Şekil 4.20: WO_3-EVA sisteminde elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri. (a) WO_3 başlangıç tozu; (b) WEVA-1300-5

4.3.7. WO_3 – Lastik sisteminde ürün ağırlık değişimleri

Şekil 4.21.(a)'da atık lastiğin Bölüm 3.2.3.'de Şekil 3.12.'de verilen proses parametrelerinde 640 K sıcaklığa ve bu deney serisine ek olarak 720 K sıcaklığa 20 dakika izotermal şartlarda ısıtıldıktan sonraki atık miktarına bağlı olarak kütle yüzde değerleri verilmiştir. Şekil 4.21.(a)'dan görüldüğü üzere 640 K sıcaklıkta çalışılan atık miktarı artmasına rağmen kalan atık yüzdesi %56,35'ten %52,56'ya azalmaktadır. Lastiğin çalışma sıcaklığı 720 K'e çıkarıldığında ise kalan atık oranı %35,4 olmaktadır. Şekil 4.21.(b)'de 1300 K sıcaklıkta Lastik/WO_3 ağırlık oranının ürün/WO_3 oranına etkisi verilmiştir. Lastik miktarı arttıkça tozun kütlesi azalmakta ve oran 3 olduğunda minimum değere (%85,4) sahip olmaktadır. Oran 4 ve 5'te ise sırasıyla %86,6 ve %86 değerlerine sahiptir. Bu deneylere ilaveten yapılan 640K' den farklı olarak lastik piroliz sıcaklığı 720 K'ne artırıldığında, tozun kütlesinin %88 olduğu tespit edilmiştir.

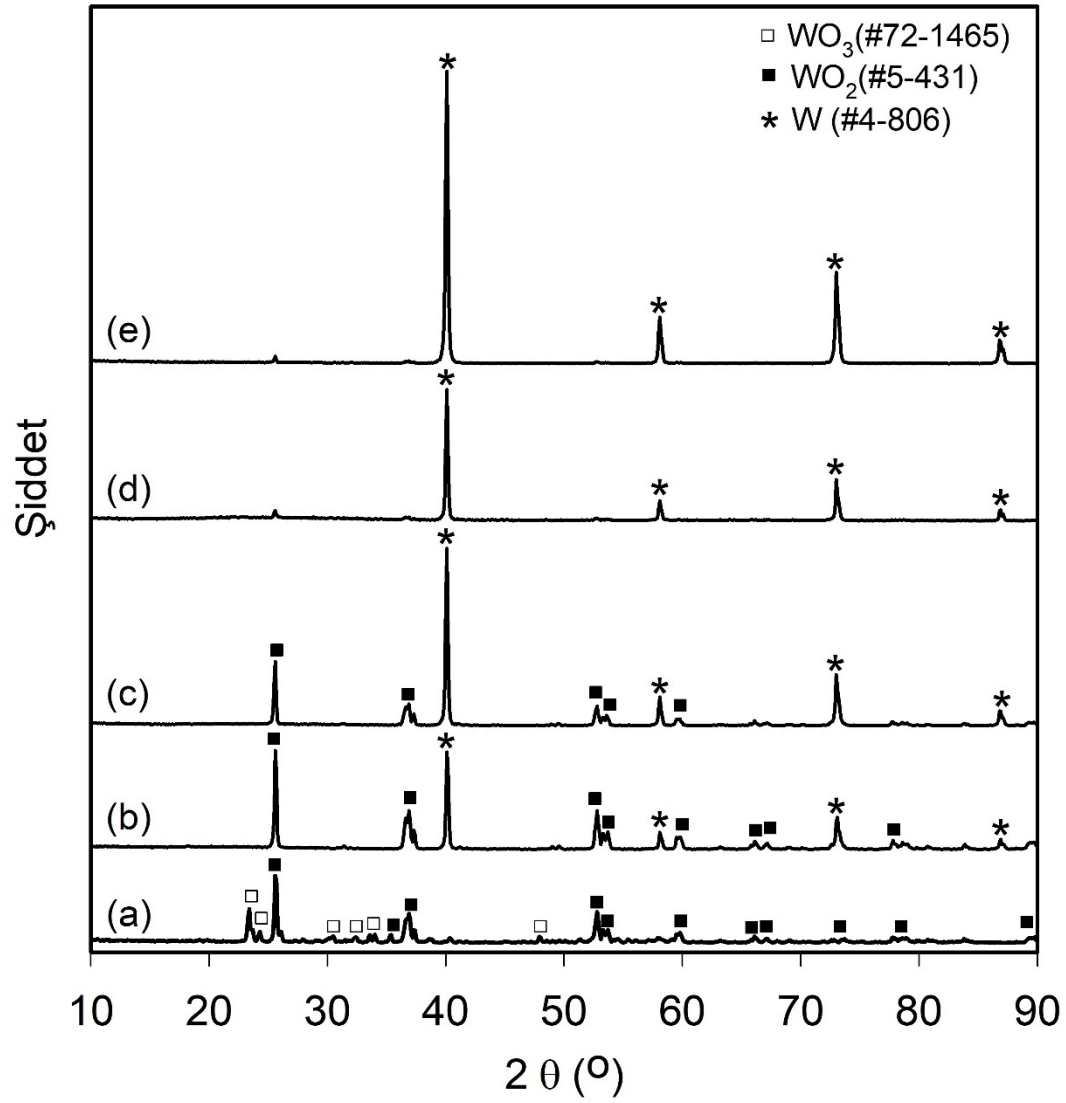


Şekil 4.21: a) 1300 K sıcaklıkta Lastik ağırlık miktarının kütle % değerlerine etkisi, b) 1300 K sıcaklıkta m_{Lastik}/m_{WO3} ağırlık oranın $m_{ürün}/m_{WO3}$ reaktant oranına etkisi

4.3.8. WO_3 – Lastik Atık Malzeme Sisteminde Elde Edilen Katı Ürünlerin Karakterizasyonu

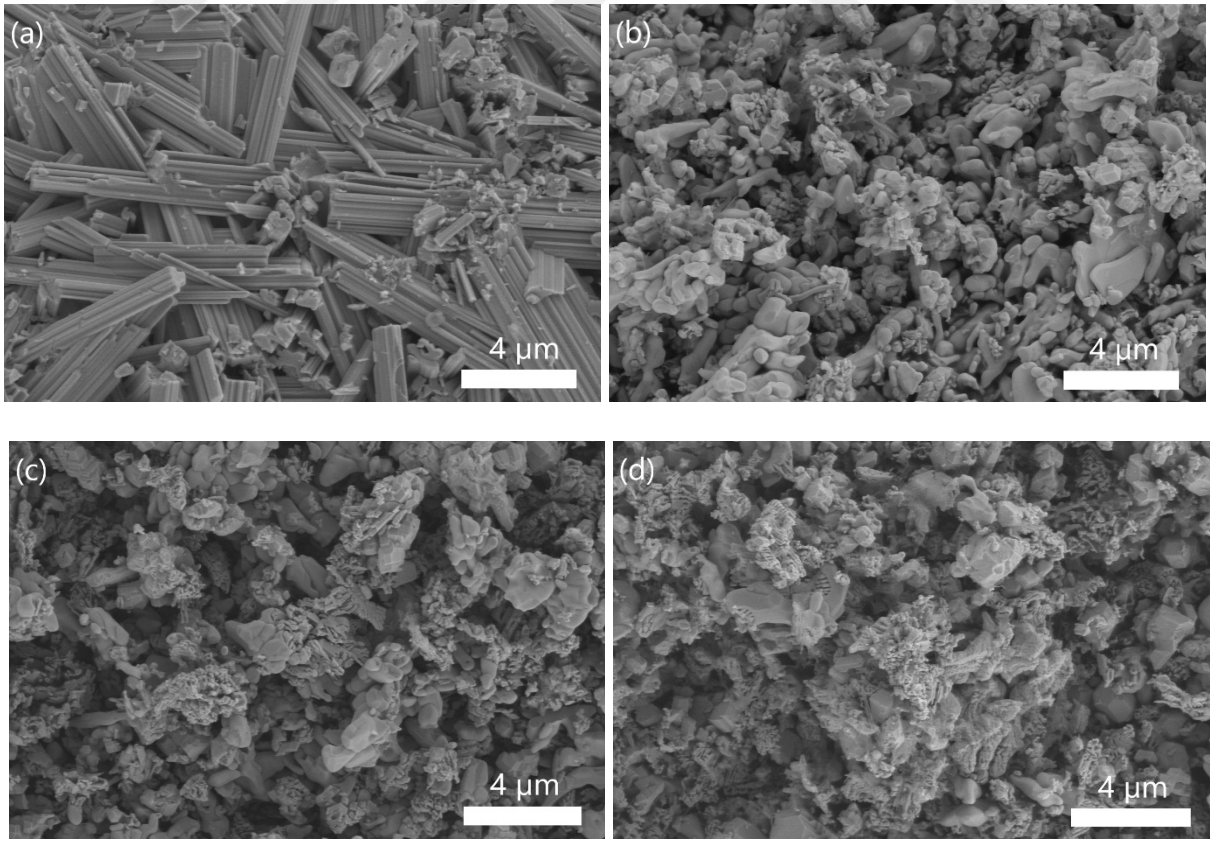
Şekil 4.22.'de WO_3-Lastik deney sisteminde 1300 K sıcaklıkta elde edilen bazı toz ürünlerin XRD patternleri verilmiştir. Şekil 4.22.'de yer alan pattern (a), (b), (c), (d) ve (e) sırasıyla WL-

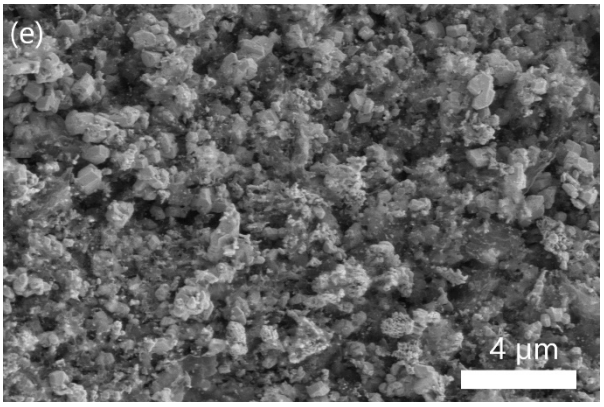
1300-0,50, WL-1300-2, WL-1300-3, WL-1300-5 ve WL-1300-720-5 numunelerine aittir. Pattern (a)' da şiddetli WO_2 piklerinin yanı sıra WO_3 pikleri de bulunmaktadır. Pattern (b)'de ise WO_3 pikleri tamamen kaybolmuş ve çoğunlukla WO_2 pikleri görülmektedir. Az şiddetli W pikleri de oluşmuştur. Pattern (c)'de WO_2 piklerinin şiddeti azalmış ve W piklerinin şiddeti artmıştır. Lastik/WO_3 oranı 5 olduğunda (WL-1300-5) ise WO_2 pikleri tamamen kaybolmuş ve sadece W pikleri yer almaktadır. Lastik sıcaklığı 720 K'e çıkarıldığı numune olan Pattern (e)'de ise W piklerinin şiddeti artmıştır.



Şekil 4.22: WO_3-Lastik sisteminde elde edilen ürünlerin XRD patternleri. (a) WL-1300-0,50; (b) WL-1300-2; (c) WL-1300-3; (d) WL-1300-5; (e) WL-1300-720-5.

WO_3 – Lastik sisteminde gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri Şekil 4.23.(a-e)'de verilmiştir. 1300 K sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylerde Lastik/ WO_3 oranının 0,50 olduğu numunenin (WL-1300-0,50) SEM görüntüsünde (Şekil 4.23 (a)) morfolojide hâkim çubuksu partiküllerin (uzunluk/kalınlık oranı yaklaşık 6) yer aldığı tespit edilmiştir. Şekil 4.23.(b)'de WL-1300-2 numunesinin SEM görüntüsünde ise partiküller nispeten eş eksenli taneler (ortalama tane boyutu 0,80 ± 0,20 μm) mikroyapıya hâkim olup eş eksenli tanlerin yanı sıra poligonal tanelerde (ortalama tane boyutu 2,20 ± 0,80 μm) mikroyapıda yer almaktadır. Lastik/WO_3 oranı 3 olduğunda (WL-1300-3) ise SEM görüntüsünde (Şekil 4.23.(c)) mevcut hemen hemen eş eksenli partiküllerin (tane boyutu 0,60 ± 0,10 μm) yanı sıra poligonal partiküller (ortalama tane boyutu 1,25 ± 0,25 μm) de morfolojide bulunmaktadır. Lastik/WO_3 oranının 5 olan numunenin morfolojisinde (Şekil 4.23.(d)) boyutu 1,00 ± 0,20 μm olan nispeten eş eksenli partiküllerin yanı sıra poligonal partiküller görülmektedir. Ortalama tane boyutu hesaplanmasında her iki morfoloji dikkate alınmıştır. Lastiğin piroliz sıcaklığının 720 K sıcaklığına arttırılarak elde edilen ürüne (WL-1300-720-5) ait SEM morfolojisinde (Şekil 4.23.(e)) ise homojen olarak dağılmış nispeten eş eksenli partiküller 0,65 ± 0,25 μm ortalama tane boyutuna sahiptir.





Şekil 4.23: WO_3-Lastik sisteminde elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri. (a) WL-1300-0,50; (b) WL-1300-2; (c) WL-1300-3; (d) WL-1300-5; (e) WL-1300-720-5.

5. TARTIŞMA

5.1. WO_3 – POLİMER ESASLI ENDÜSTRİYEL KATI ATIKLARIN TERMODİNAMİK ANALİZİ

WO_3 – Polimer esaslı endüstriyel katı atıklara ait WO_3 – EVA, WO_3 – PC, WO_3 – PE ve WO_3 – Lastik sistemleri için gerçekleştirilen termodinamik hesaplamalar sonucunda elde edilen katı faz denge diyagramları Şekil 4.3, 4.5., 4.7. ve 4.9.'da sırasıyla Bölüm 4.2'de verilmiştir. Bu diyagramlarda faz alanları ağırlık kesrine ($m_{atık}$ / m_{WO3}) ve sıcaklığa (900 K – 1300 K) bağlı olarak gösterilmektedir. WO_3 – Polimer esaslı endüstriyel katı atıklara ait katı faz denge diyagramlarında oluşan katı faz alanları benzer olup faz alanlarına ait ağırlık kesirleri ($m_{atık}$ / m_{WO3}) değişkenlik göstermektedir. Örneğin; $WO_2 + WC \rightarrow WC$ fazının üst sınırı PE sisteminde ~0,135 iken EVA sisteminde ~0,215 olmaktadır. Diyagramlardan görüldüğü üzere 900 K – ~1150 K sıcaklıkları arasında artan atık miktarına bağlı olarak $WO_3 + WO_2 \rightarrow WO_2 \rightarrow WO_2 + WC \rightarrow WC \rightarrow WC + C$ katı faz alanları görülmektedir. ~1150 K – 1300 K sıcaklıkları arasında ise $WO_3 + WO_2 \rightarrow WO_2 \rightarrow WO_2 + W \rightarrow W \rightarrow W + WC \rightarrow WC \rightarrow WC + C$ faz alanları görülmektedir. Ayrıca ~1150 K – ~1170 K sıcaklıkları arasında ve her bir sistem için farklı olmakla beraber ~0,10 – 0,20 ağırlık kesri aralığında $WO_2 + W + WC$ üçlü faz bölgesi oluşmaktadır. Her bir polimer esaslı endüstriyel katı atık sisteminde 1300 K sıcaklıkta WO_3'ün W'a indirgenmesi sırasıyla $WO_3 + WO_2 \rightarrow WO_2 \rightarrow WO_2 + W \rightarrow W$ adımlarından geçtiği belirlenmiştir. Atık miktarının arttığı durumda ise dönüşüm adımları $W \rightarrow W + WC \rightarrow WC \rightarrow WC + C$ şeklinde gerçekleşmekte ve son adımda ise C birikiminin oluştuğu belirlenmiştir. Vidales ve diğ. [57] çalışmasında WO_3 – C ve WO_3-CH_4 sistemlerine ait termodinamik analizlerin sonucunda 1300 K' de W sentezinin gerçekleşeceği ve özellikle WO_3 – CH_4 sistemine ait termodinamik analiz sonucunda ise WO_3'ün W'a (1300 K' de) tamamen indirgeneceği sonucuna varılmıştır. Wang ve diğ. [60] çalışmasında WO_3 – C sistemine ait termodinamik analiz sonucunda, düşük C/WO_3 oranında WO_3 ve WO_2 gibi oksitli fazların oluştuğunu, C/WO_3 oranın artmasıyla beraber indirgenmenin gerçekleşmesi neticesinde W ve WC fazlarının oluşacağını belirtmişlerdir. Çetinkaya ve Eroğlu [7, 10] çalışmalarında WO_3 – Etanol sisteminde 1200 K – 1500 K sıcaklıkları arasında ve WO_3 – Metan sisteminde ise 1000 K – 1500 K sıcaklıkları arasında $WO_3 + WO_2 \rightarrow WO_2 \rightarrow WO_2 + W \rightarrow W \rightarrow W + WC \rightarrow WC \rightarrow WC + C$ geçişinin gerçekleşeceği sonucu elde edilmişlerdir. Tez çalışması kapsamında yapılan termodinamik analiz sonuçları literatür çalışmaları ile uyum içerisindedir.

WO_3 – Polimer esaslı endüstriyel katı atıklara ait WO_3 – EVA, WO_3 – PC, WO_3 – PE ve WO_3 – Lastik sistemleri için gerçekleştirilen termodinamik hesaplamalar sonucunda elde gaz ürün kısmi basınç grafikleri Şekil 4.4., 4.6, 4.8. ve 4.10.' da Bölüm 4.2' de verilmiştir. Kısmi basıncı 10^{-10} atm'den düşük olan gaz ürünler bileşen sayılarının çok olması nedeniyle grafikte verilememiştir. Her bir atık – volfram trioksit sisteminde elde edilen gaz ürün grafikleri incelendiğinde, H_2, H_2O, CO, CO_2, CH_4 ve Ar gazlarının yüksek kısmi basınçlara sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca CH_4 gazının düşük kütle oranlarında diğer gaz ürünlere nazaran daha düşük kısmi basınca sahip iken 0,5 kütle oranından itibaren kısmi basıncı artmakta yüksek olan diğer gaz ürünlerin (H_2, H_2O, CO, CO_2 ve Ar) kısmi basınçlarına yakın bir değere sahip olmaktadır. Her bir atık sisteminde CH_4 gazının yüksek sıcaklıklarda (1300 K' de) kısmi basıncı nispeten azalmaktadır. 900-1100 K sıcaklık aralığında H_2, H_2O, CO ve CO_2 gazları ~10^{-1} atm kısmi basınca sahipken, yüksek sıcaklıklarda (1200 K ve 1300 K) ~10^{-3} atm kısmi basınçlara sahip oldukları saptanmıştır. Kısmi basınçları yüksek olan gazların dışında $WO_2(OH)_2$ gazının düşük kütle oranlarında ve yüksek sıcaklıkta (1300 K) düşük kısmi basınca sahip olduğu tespit edilmiştir. Kısmi basıncı < 10^{-9} atm kısmi basıncı olan gaz ürünler ise CHO, HO, W_3O_8, W_2O_6'dır. Gaz ürün kısmi basınç grafiklerinden görüldüğü üzere artan WO_3 miktarlarında (düşük $m_{Atık}/m_{WO3}$ oranlarında) CO, H_2, H_2O, CO_2 gibi gaz ürünlerin kısmi basıncı birbirlerine yakındır. Artan $m_{Atık}/m_{WO3}$ kütle oranında ise H_2 ve CO gazlarının kısmi basıncı CO_2 ve H_2O gazlarının kısmi basıncından oldukça yüksektir. Yapılan termodinamik analizinde tüm sistemler için 900 K, 1000 K ve 1100 K sıcaklıklarda W_3O_9, W_4O_{12}, W_2O_6 ve W_3O_8 gibi gaz ürünleri oluşmamaktadır. Artan sıcaklıklarda (1200 K ve 1300 K) bu gaz ürünler oluşmaktadır. Ancak belirtilen sıcaklıkta bu gaz ürünler düşük kısmi basınçlara sahip olduklarından ve düşük kısmi basınca sahip birçok diğer gaz bileşeni de grafikte yer aldığından, belirtilen gaz ürünler anlaşılırlık açısından grafik içerisinde ok ile gösterilmiştir.

Vidales [57] çalışmasında gerçekleştirdiği termodinamik analiz sonucunda WO_3-C sisteminde 1300 K sıcaklıkta oluşması muhtemel gaz ürünün CO, WO_3-CH_4 sisteminde ise CO ve H_2 olduğu sonucuna varmıştır. Wang ve diğ. [60] ise çalışmasında WO_3 – C sistemine ait termodinamik analiz sonucunda CO gazının yüksek kısmi basınçlarda oluştuğunu ve muhtemel sadece CO' nun gaz ürün olabileceğini belirtmiştir. Çetinkaya ve Eroğlu [7, 10] çalışmalarında WO_3 – Etanol sistemi için 1200 K ve üzeri sıcaklıklarda ve WO_3 – Metan sistemi için 1000 K ve 1500 K sıcaklıklarda yaptıkları termodinamik analizler sonucunda oluşması muhtemel görülen gaz ürünlerin H_2, CO, CH_4, C_6H_6, C_2H_4 olduğunu ifade etmişlerdir. Tez kapsamında

yapılan termodinamik analizlerden elde edilen gaz ürün grafiklerinin sonuçları W sentezi için literatürde yer alan için mevcut termodinamik çalışmalar ile uyum içerisindedir.

Termodinamik hesaplamalardan elde edilen sonuçlardan yararlanılarak WO_3'ten WO_2'ye dönüşümün tamamlandığı indirgenme adımında çeşitli reaksiyonlar öngörülebilinmektedir. Bu reaksiyonlar 1000 K sıcaklıktaki ΔG^0 değerleri referans alınarak hesaplanıp Denklem 5.1 – 5.6 verilmiştir.

$$WO_{3(k)} + H_{2(g)} \rightarrow WO_{2\,(k)} + H_2O_{\,(g)} \qquad (\Delta G^0_r = -\,14330\ J) \qquad (5.1)$$

$$4WO_{3(k)} + CH_{4\,(g)} \rightarrow 4WO_{2\,(k)} + 2H_2O_{\,(g)} + CO_{2\,(g)} \qquad (\Delta G^0_r = -\,87518\ J) \qquad (5.2)$$

$$5WO_{3(k)} + H_{2\,(g)} + CH_{4\,(g)} \rightarrow 5WO_{2\,(k)} + 3H_2O_{\,(g)} + CO_{2\,(g)} \qquad (\Delta G^0_r = -\,101848\ J) \qquad (5.3)$$

$$3WO_{3(k)} + CH_{4\,(g)} \rightarrow 3WO_{2\,(k)} + 2H_2O_{\,(g)} + CO_{\,(g)} \qquad (\Delta G^0_r = -\,70167\ J) \qquad (5.4)$$

$$4WO_{3(k)} + H_{2\,(g)} + CH_{4\,(g)} \rightarrow 4WO_{2\,(k)} + 3H_2O_{\,(g)} + CO_{\,(g)} \qquad (\Delta G^0_r = -\,84497\ J) \qquad (5.5)$$

$$5WO_{3(k)} + CH_{4\,(g)} \rightarrow 3WO_{2\,(k)} + 2\ WO_2(OH)_{2\,(g)} + CO_{\,(g)} \qquad (\Delta G^0_r = -\,114631\ J) \qquad (5.6)$$

$WO_2 \rightarrow W$ indirgenme adımında ise 1000 K sıcaklık için öngörülen reaksiyonlar ise Denklem 5.7 – 5.9 ile ifade edilmiştir.

$$3WO_{2\,(k)} + CH_{4\,(g)} \rightarrow 2W_{\,(k)} + WO_2(OH)_{2\,(g)} + H_2O_{\,(g)} + CO_{\,(g)} \qquad (\Delta G^0_r = -\,71789\ J) \qquad (5.7)$$

$$2WO_{2\,(k)} + H_{2\,(g)} + CH_{4\,(g)} \rightarrow 2W_{(k)} + 3H_2O_{\,(g)} + CO_{\,(g)} \qquad (\Delta G^0_r = -\,17093\ J) \qquad (5.8)$$

$$2WO_{2\,(k)} + CH_{4\,(g)} \rightarrow 2W_{\,(k)} + 2H_2O_{\,(g)} + CO_{2\,(g)} \qquad (\Delta G^0_r = -\,14072\ J) \qquad (5.9)$$

Bu reaksiyonlar sırasında oluşan $WO_2(OH)_2$, H_2O, CH_4 ve CO_2'nin gazlarına ait öngörülen reaksiyonlar da Denklem 5.10 – 5.14' te sunulmuştur.

$$CH_{4\,(g)} + H_2O_{\,(g)} \rightarrow CO_{\,(g)} + 3H_{2\,(g)} \qquad (\Delta G^0_r = -27177\ J) \qquad (5.10)$$

$$CH_{4\,(g)} + CO_{2\,(g)} \rightarrow 2CO_{\,(g)} + 2H_{2\,(g)} \qquad (\Delta G^0_r = -24156\ J) \qquad (5.11)$$

$$H_{2\,(g)} + CO_{2\,(g)} \rightarrow CO_{\,(g)} + H_2O_{\,(g)} \qquad (\Delta G^0_r = -\,6105\ J) \qquad (5.12)$$

$$CO_{2(g)} + C_{(g)} \rightarrow 2CO_{(g)} \qquad (\Delta G^0_r = -\,565318\ J) \qquad (5.13)$$

$$2CH_{4\,(g)} + WO_2(OH)_{2\,(g)} \rightarrow WO_{2\,(k)} + 2CO_{\,(g)} + 5H_{2\,(g)} \qquad (\Delta G^0_r = -\,339343\ J) \qquad (5.14)$$

Ayrıca, $WO_2(OH)_2$ gazının CH_4 gazı ile parçalanarak W oluşturduğu reaksiyonlar 1000 K için Denklem 5.15 – 5.16'da verilmiştir.

$$WO_2(OH)_{2\,(g)} + 4CH_{4\,(g)} \rightarrow W_{(k)} + 9H_{2\,(g)} + 4\,CO_{(g)} \qquad (\Delta G^0_r = -199302\ J) \quad (5.15)$$

$$4WO_2(OH)_{2\,(g)} + 3CH_{4\,(g)} \rightarrow 4W_{(k)} + 10H_2O_{(g)} + 3CO_{2\,(g)} \quad (\Delta G^0_r = -428970\ J) \quad (5.16)$$

Ara reaksiyonlar dikkate alındığında WO_3'ün W'a indirgenmesi 2 kademede gerçekleşmektedir. Birinci kademede WO_3 kısmi indirgenerek WO_2 oluşmaktadır. İkinci kademede ise kısmi indirgenmiş ürün olan WO_2 indirgenerek W elde edilmektedir. Bu sonuçlardan hareketle WO_3'ten W oluşumuna ait genel reaksiyonlar ise Denklem 5.17 – 5.19'da belirtilmiştir.

$$WO_{3(k)} + 3CO_{(g)} \rightarrow W_{(k)} + 3CO_{2(g)} \qquad (\Delta G^0_r = -349025\ J) \quad (5.17)$$

$$WO_{3(k)} + 3CH_{4\,(g)} \rightarrow W_{(k)} + 6H_{2\,(g)} + 3CO_{(g)} \qquad (\Delta G^0_r = -73726J) \quad (5.18)$$

$$4WO_{3(k)} + 3CH_{4\,(g)} \rightarrow 4W_{(k)} + 6H_2O_{(g)} + 3CO_{2(g)} \qquad (\Delta G^0_r = -59374\ J) \quad (5.19)$$

5.2. WO_3 – PC DENEYLERİ AĞIRLIK DEĞİŞİM SONUÇLARI

Bölüm 4.3.1. Şekil 4.11. (b)'de verilmiş olan grafikte yer alan 1100 K sıcaklıkta ağırlıktaki azalmanın WO_3'ün indirgenmesinden dolayı (oksijen kaybından dolayı) olduğu sonucuna varılmıştır. Ancak deneysel olarak $WO_3 \rightarrow W$ teorik değerine erişilmemiş olup WPC-1100-1 numunesinde %94,4 ağırlık değişim değerine ulaşılmıştır. Bu durum indirgenme reaksiyonunun tamamlanmadığını göstermektedir. Ancak ölçülen değer $WO_3 \rightarrow WO_2$ %93,09 teorik indirgenme değerine yakın olup WO_3'ün WO_2'ye dönüşümünün hemen hemen tamamlandığına işaret etmektedir. m_{PC}/m_{WO3} oranı 3'ün üstüne çıkarıldığında kütlede bir artış görülmektedir. Kütledeki bu artışın C birikiminden kaynaklandığı kanaatine varılmıştır [102].

Aynı atık sisteminde Bölüm 4.3.1. Şekil 4.12. (b)'de sıcaklığın 1300 K sıcaklığa arttırıldığında gerçekleştirilen deneylere ait kütle değişim grafiği verilmiştir. Sıcaklık arttıkça (1300 K) m_{PC}/m_{WO3} oranı 5 olduğunda elde edilen WPC-1300-5 numunesindeki kütle yüzdesi %77,6 olup $WO_3 \rightarrow W$ teorik değerine yakın bulunmuştur. Bu durum WO_3'ün tamamen W'a dönüştüğünü göstermektedir. Oran 5'in üstünde olduğunda kütlede biraz artış (maks. %80,6) görülmektedir. Bu artışın karbür oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Venables ve Brown [64] çalışmasında WO_3'ün indirgenme deneyleri sonucunda 1200 K sıcaklıkta elde

edilen son üründeki ağırlığın yaklaşık %80 olduğu sonucuna varmıştır. WO_3'ten W sentezi çalışmalarında ağırlık değişimindeki elde edilen bu sonuçlar literatürdeki deneysel çalışmalarla bir uyum içerisindedir. Ayrıca Bölüm 5.3'te verilen ürünlere yapılan X-ışınları karakterizasyonundan elde edilen sonuçlar ağırlık değişiminden elde edilen sonuçları teyit etmektedir.

5.3. WO_3 – PC DENEYLERİNDEN ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYON SONUÇLARI

Bölüm 4.3.2. Şekil 4.13.'de gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen WPC-1300-1, WPC-1300-2 ve WPC-1300-6 numunelerine ait XRD patternleri verilmiştir. WPC-1300-1 numunesinin ağırlığındaki değişiminin oksijen kaybından olduğu (%90,5) ve $WO_3 \rightarrow WO_2$ geçişinin tamamlanarak tamamen WO_2'den oluştuğu patternden anlaşılmaktadır. WPC-1300-2 (ağırlık değişimi %86) numunesinin XRD patterni, WO_2 piklerinin yanı sıra az şiddetli W piklerinin bulunduğunu, WO_2'nin kısmen W'a indirgendiğini göstermektedir. WPC-1300-6 numunesinin XRD patterninden WO_2 tamamen W'a indirgenmiş olduğu ve bir miktar W_2C fazının oluştuğu kanaatine varılmıştır. Böylece XRD patternleri ağırlık değişimi grafikleriyle doğru orantılı olup deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar birbirleriyle uyum içerisindedir.

Bölüm 4.3.2. Şekil 4.14.'de gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen WPC-1300-1, WPC-1300-2 ve WPC-1300-6 numunelerinin ve başlangıç tozu olan WO_3'ün SEM görüntüleri verilmiştir. Başlangıç tozu incelendiğinde ~0,30 μm tane boyutuna sahip olduğu görülmektedir. Ancak, WPC-1300-1 numunesinin ~1 μm tane boyutuna, WPC-1300-2 numunesinin ~1,37 μm tane boyutuna ve son ürün olan WPC-1300-6 numunesinin ise ~4,47 μm tane boyutuna sahip olduğu SEM morfolojilerinden anlaşılmıştır. Başlangıç volfram oksit tozuyla karşılaştırıldığında artan reaktan oranına bağlı olarak indirgenen ürünlerin morfolojisinde tane büyümesi gerçekleşmiştir. Tane büyümesi, kısmen WO_3'ün (T_{erime} = 1746 K) W' ye (T_{erime} = 3695 K) kıyasla daha az refrakter doğasına sahip olması nedeniyle indirgeme sıcaklığına ısıtma sırasında oksit parçacıklarının sinterlenmesinden kaynaklandığı ifade edilmiştir [7]. Volfram refrakter bir metal olduğundan volfram tanelerinin sinterleme ile büyümesinin 1300 K sıcaklıkta meydana gelme olasılığı daha düşüktür [9, 10]. Ayrıca kısmen kimyasal buhar taşıma mekanizması ile tane büyümesi gerçekleşmektedir [10]. Yapılan termodinamik analizler sonucunda WO_3, WO_2 ve W tanelerinin H_2O ile reaksiyonları sonucu uçucu olan $WO_2(OH)_2$ gazının oluşmasının muhtemel olduğu bilinmektedir. Çetinkaya ve Eroğlu [7] oluşan

$WO_2(OH)_2$ gazının, hidrojen ile indirgenmiş W partiküllerinin üzerine taşınması sonucu tane büyümesine neden olduğunu ifade edilmiştir [7]. Bu tez çalışmasında WO_3'ün indirgenmesi sonucunda elde edilen metalik W partiküllerinin tane büyüme mekanizmasının WO_3 – polimer esaslı endüstriyel katı atıkların indirgenmesinde ortaya çıkan W esaslı gaz ürünlerin de etkili olduğu göstermektedir [7, 9, 10, 58].

5.4. WO_3 – PE DENEYLERİ AĞIRLIK DEĞİŞİM SONUÇLARI

Bölüm 4.3.3. Şekil 4.15.(b)'de 1300 K sıcaklıkta gerçekleştirilen WO_3 – PE sisteminin deneylerinden elde edilen ağırlık değişimi grafiği incelendiğinde PE miktarı düşük olmasına rağmen WPE-1300-0,25 numunesinde ağırlık yüzdesinin (%86,4) düşük olduğu görülmektedir. Bu ağırlık kaybı WO_3'ün oksijen kaybettiğine işaret etmektedir. Kütle oranının 1 olduğu numune olan WPE-1300-1'in ağırlık kaybı incelendiğinde ise tozun ağırlık yüzdesi %79,4 olup $WO_3 \rightarrow W$ teorik değerinin tam üzerindedir. Bu durum WO_3'ün tamamen W'a dönüştüğünü göstermektedir. WPE-1300-2,50 numunesinden itibaren ağırlık yüzdelerinde artış görülmektedir. Bu artışın karbür oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir. PE/WO_3 kütle oranı 6 olduğunda ise tozdaki kütle yüzdesi %84 olup teorik WC dönüşüm yüzde değerinin (%84,47) biraz altında kalmaktadır. Böylece WPE-1300-6 numunesinin $W \rightarrow WC$ dönüşümünü tamamlayamadığı düşünülmektedir.

5.5. WO_3 – PE DENEYLERİNDEN ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYON SONUÇLARI

Bölüm 4.3.4. Şekil 4.16.'da WO_3 – PE sisteminde gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen ürünlerin XRD patternleri verilmiştir. Pattern a (WPE-1300-0,25) incelendiğinde ürün çoğunlukla WO_2 piklerini içermesine rağmen az miktarlarda W pikleri de patternde görülmektedir. WPE-1300-0,25 kodlu numunenin ağırlık ölçümlerinde oksijen kaybından dolayı ağırlık kaybının (%14,6) olduğu WO_3'ün tamamen WO_2'ye dönüştüğü bir miktarda W dönüşümü gerçekleştiği düşünülmüştür. Pattern (a)' da yer alan W fazına ait pikler bu düşünceyi desteklemektedir. WPE-1300-1 numunesinin XRD patterni incelendiğinde ise (pattern (b)) ağırlık değişiminde öngörülen $WO_2 \rightarrow W$ dönüşümünün tamamen gerçekleştiği görülmektedir. Ağırlık değişimlerinin arttığı numunelerin (WPE-1300-3, WPE-1300-5, WPE-1300-6) XRD patternleri incelendiğinde ise (pattern (c), pattern (d), pattern (e)) W piklerinin yanı sıra WC pikleri de patternde yer aldığı görülmektedir. WC fazına ait piklerin patternlerde

tek faz olarak yer almaması, W → WC dönüşümünün tamamen (%100) tamamlanmadığını göstermektedir. WO_3 – PE sistemindeki deneysel çalışmalarda elde edilen ağırlık yüzde değişimleri de bu duruma işaret etmektedir. Vidales ve diğ. [57] çalışmasında WO_3'ün indirgenmesi için gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen ürünlerin XRD patternlerinde artan reaktan oranına bağlı olarak W fazının pik şiddetlerinin arttığını ve WO_2 fazının pik şiddetlerinin azaldığını belirtmişlerdir. X-ışınları analiz sonuçları literatürü deneysel çalışmaları desteklemektedir.

Bölüm 4.3.4. Şekil 4.17. (a-c)'de WO_3 – PE sisteminde gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen sırasıyla WPE-1300-0,25, WPE-1300-1 ve WPE-1300-3 numunelerine ait SEM görüntüleri verilmiştir. Elde edilen bulgular doğrultusunda düşük reaktan oranlarından itibaren toz morfolojilerinde tane büyümesi gerçekleşmektedir. Ağırlık değişim ölçümleri ve X- ışınları karakterizasyonundan elde edilen bilgiler ışığında, WPE-1300-0,25 numunesinin morfolojisinde yer alan nispeten eş eksenli WO_2 ve W partikülleri yer almaktayken, WPE-1300-1 numunesinin morfolojisinde ise iri W (ortalama partikül boyutu ise 2,20 ± 0,80 μm) partikülleri bulunmaktadır. WPE-1300-3 numunesinin X ışınları analizi numunenin W ve WC fazlarını içerdiğini göstermektedir. Şekil 4.17 (c)' de yer alan morfolojide yer alan iri partiküllerin Şekil 4.17 (b)' de verilmiş olan W partiküllerinin morfolojisine benzerlik göstermesi dikkate alındığında muhtemelen W partiküllerini temsil edebileceği, morfolojide yer alan küçük taneli partiküllerin ise muhtemelen WC partiküllerini ifade edebileceği düşünülmüştür. Şekil 4.17.(c)'de kütle oranının 3 olduğu numunenin (WPE-1300-3) SEM görüntüsünde partiküllerin tane büyümesi sonucunda ortalama tane boyutunun 4,33 ± 1,72 μm olması tane büyümesinin gerçekleştiğini göstermektedir. Wu ve diğ. [58] çalışmasında WO_3'ün hidrojen ile indirgenmesi sonucu elde edilen ürünlerin SEM görüntülerinde tane büyümesi gerçekleştiğini gözlemlediklerini ve son ürün olan W partiküllerinin ortalama 15 μm partikül boyutuna sahip olduğunu belirtmişlerdir. Bu durumun ise toz yüzeyindeki p_{H2O}/p_{H2} kısmi basınç artışının bu duruma yol açtığı belirtilmiştir [58].

5.6. WO_3 – EVA DENEYLERİ AĞIRLIK DEĞİŞİM SONUÇLARI

Bölüm 4.3.5. Şekil 4.18.(b)'de 1300 K sıcaklıkta gerçekleştirilen WO_3 – EVA sistemine deneysel çalışmalara ait bulgular incelendiğinde artan EVA miktarına bağlı olarak ağırlık yüzdesinde azalma meydana geldiği görülmektedir. WEVA-1300-0,50 numunesinin ağırlık yüzdesinin %84,6 olduğu WO_3 → WO_2 dönüşümünün çok altında olduğu böylece WO_2'nin de

bir miktar W'a indirgendiği düşünülmektedir. Ağırlık değişimi ölçüm değerleri arasında en düşük ağırlık değişimine sahip WEVA-1300-2 numunesinin teorik $WO_3 \rightarrow W$ dönüşüm teorik çizgisinin yaklaşık %2 üzerinde olduğu Şekil 4.18 (b)' de görülmektedir. Numunede muhtemelen serbest C birikiminden dolayı ağırlık ölçüm değerinin teorik değerin üzerinde kaldığı düşünülmektedir. Artan kütle oranıyla birlikte WEVA-1300-4 numunesi ağırlık ölçümü değeri teorik $WO_3 \rightarrow WC$ (%84,47) çizgisi ile çakışmaktadır. WEVA-1300-5 numunesinin ağırlık yüzde dönüşüm değeri (%85,4), teorik ağırlık değişim yüzde değerinin biraz üzerindedir.

5.7. WO_3 – EVA DENEYLERİNDEN ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYON SONUÇLARI

Bölüm 4.3.6. Şekil 4.19.'da WO_3 başlangıç tozu ve WO_3 – EVA sisteminde gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen WEVA-1300-5 numunesine ait XRD patternleri verilmiştir. WEVA-1300-5 numunesine ait pattern (b) incelendiğinde orijinal tozun sahip olduğu WO_3 piklerinin patternde yer almadığı görülmektedir. Pattern (b)'de şiddetli W fazına ait piklerinin yanı sıra W fazını temsil eden piklerin şiddetlerine göre daha düşük şiddette sahip WC fazının pikleri yer almaktadır. Bu durum tozun bir miktar karbürlendiğini, ancak W→WC dönüşümünün tamamlanmadığını göstermektedir.

Bölüm 4.3.6. Şekil 4.20.'de verilen WO_3 başlangıç tozu ve WO_3 – EVA sisteminde gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen WEVA-1300-5 numunesine ait SEM görüntüleri incelendiğinde, başlangıç tozunun nispeten eş eksenli partikül morfolojisine kıyasla WEVA-1300-5 numunesinin morfolojisinde poligonal ile nispeten eş eksenli iki farklı morfolojiye sahip partiküllerin yer aldığı tespit edilmiştir. Poligonal morfolojideki partiküllerin ortalama tane boyutu 1,60 ± 0,40 μm, nispeten eş eksenli olan partiküllerin tane boyutu ise 0,50 ± 0,10 μm' dur. Başlangıç WO_3 tozunun ortalama tane boyutuna (0,30 ± 0,13 μm) kıyasla tane büyümesi sonucu WEVA-1300-5 numunesinin tane boyutunda artış gerçekleşmiştir. Çetinkaya ve Eroğlu [7] çalışmalarında WO_3'ün etanol ile indirgenmesi incelenmiş olup 1300 K sıcaklıkta 45 dakika isotermal koşullarda gerçekleştirilen deneylerin sonucunda 1,63 μm ortalama partikül boyutuna sahip W toz partikülleri elde etmişlerdir.

5.8. WO_3 – LASTİK DENEYLERİ AĞIRLIK DEĞİŞİM SONUÇLARI

WO_3 – Lastik sisteminde gerçekleştirilen 1300 K sıcaklıktaki deneysel çalışmalara ait Bölüm 4.3.7. Şekil 4.21.(b)'deki grafiğinden görüldüğü üzere artan lastik miktarına bağlı olarak ürün/WO_3 ağırlık yüzdesinde azalma görülmektedir. Düşük lastik miktarına sahip WL-1300-0,50 numunesi incelendiğinde diğer atık polimerlere kıyasla daha az ağırlık azalması meydana gelmiştir. Ancak kütle oranının (m_{Lastik}/m_{WO3}) artmasıyla WL-1300-3 numunesinde %85,4 ağırlık yüzdesi elde edilmiştir. Ağırlık değişimindeki bu azalmanın WO_3 bünyesindeki oksijenini kaybedip W'a dönüşmeye başladığına işaret etmektedir. WL-1300-5 numunesinin ağırlık değişim değeri (%86) WL-1300-3 numunesinin ağırlık değişimine kıyasla biraz daha yüksektir. Daha yüksek piroliz sıcaklığında (720 K)' de ise elde edilen ağırlık değişimi yüksek sıcaklıktan kaynaklı olarak ağırlık değişim değeri %88'dir. WL-1300-3, WL-1300-5 ve WL-1300-720-5 kodlu numunelerin ağırlık ölçümleri teorik WO_3 →WC ağırlık ölçüm değerinin (%84,47) üzerinde olup WO_3 →WC dönüşümünün gerçekleştiği XRD analiz sonuçlarıyla teyit edilmelidir.

5.9. WO_3 – LASTİK DENEYLERİNDEN ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYON SONUÇLARI

Bölüm 4.3.8. Şekil 4.22.'de WO_3 – Lastik sisteminde gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda elde edilen ürünlerin XRD patternleri verilmiştir. WL-1300-0,50 numunesi (Pattern (a)) incelendiğinde şiddetli WO_2 piklerinin yanı sıra daha az şiddetli WO_3 pikleri görülmekte olup ağırlık değişimi göz önüne alındığında WO_3'ün kısmen WO_2'ye indirgendiği ama sürecin tamamlanmadığı görülmektedir. m_{Lastik}/m_{WO3} oranı 2 olan numunenin (WL-1300-2) patterninde (Pattern (b)) WO_2 fazına ait piklerin yanı sıra W fazına ait piklerin de yer aldığı görülmektedir. Bu durum WO_2'nin W' a indirgenmesinin gerçekleştiğini ama faz dönüşümünün tamamlanmadığını göstermektedir. m_{Lastik}/m_{WO3} oranı 3 olduğunda ise WO_2 piklerinin şiddetlerinin azaldığı ve W piklerinin şiddetlerinin arttığı görülmektedir. m_{Lastik}/m_{WO3} oranı 5 olduğunda (Pattern (d) ise WO_2 fazının tamamen (%100) W dönüştüğü patternde yer alan tek faz W ait piklerden anlaşılmaktadır. Aynı kütle oranında fakat daha yüksek piroliz sıcaklığında elde edilen numunenin (WL-1300-720-5) XRD patterninde (pattern (e))' de benzer şekilde tek faz W' a ait pikler bulunmaktadır. WL-1300-0,5, WL-1300-2 ve WL-1300-3 için ölçülen ağırlık değişim değerleri XRD patternlerinden (Pattern(a-c)) elde edilen sonuçlarla uyum içerisindedir. m_{Lastik}/m_{WO3} oran 5 olduğunda ise ağırlık ölçümleri WO_3 →WC dönüşümünü öngörmektedir. Ancak XRD analiz sonuçları numunelerin W tek fazından oluştuğunu göstermiştir. Yüksek

kütle oranlarında yapılan deneylerin sonrasında kayıkçıkların üzerinde gözle görülür karakma (serbest karbon birikimi) gözlemlenmiştir. Deney sonucu ağırlık artışının karbür oluşumundan ziyade elde edilen tozun üst kısmında ve kayıkçıkta C birikiminin artmasıyla karbürizasyon gerçekleşmemiş olduğu düşülmektedir [102].

Bölüm 4.3.8. Şekil 4.23 (a-e).'de WO_3 – Lastik sisteminde gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen WL-1300-0,50, WL-1300-2, WL-1300-3, WL-1300-5 ve WL-1300-720-5 numunelerinin SEM görüntüleri verilmiştir. X- ışınları karakterizasyonundan elde edilen bilgiler ışığında, WL-1300-0,50 numunesinin SEM görüntüsünde Şekil 4.23 (a)) incelendiğinde çubuksu partiküller ile birlikte poligonal morfolojide partiküller mevcuttur. Şekil 4.23 (b)' de WL-1300-2 numunesinin morfolojisinde ise iri poligonal partiküller ile birlikte daha küçük nispeten eş eksenli partiküller görülmektedir. X-ışınları karakterizasyonundan elde edilen bilgiler ışığında numunelerin morfolojik değişimlerinden, çubuksu partiküllerin WO_3, poligonal partiküllerin WO_2, daha küçük nispeten eş eksenli partiküllerin ise W olduğu düşünülmektedir. Lastik/WO_3 oranı 3 olduğunda WL-1300-2 numunesinin morfolojisine benzer bir morfoloji gözlemlenmiş olup yapılan SEM analizinde nispeten eş eksenli partikül formlarının morfolojide (Şekil 4.23 (c)) daha fazla yer aldığı tespit edilmiştir. Oran 5'e çıktığında ise ürünün morfolojisinden (Şekil 4.23 (d)) partiküllerin boyutlarının tane büyümesi sonucunda arttığı tespit edilmiştir. 720 K piroliz sıcaklığında m_{Lastik}/m_{WO3} 5 oranında elde edilen ürünün morfolojisinde homojen olarak dağılmış nispeten eş eksenli partiküller (0,65± 0,1 μm) bulunmaktadır. WL-1300-720-5 kodlu numunelerin morfolojisinde yer alan tanelerin WL-1300-5 numunesine (ortalama tane boyutu 1,0 ± 0,2 μm) kıyasla ortalama tane boyutu daha düşüktür. Piroliz sıcaklığının yüksek olması, termal bozunmayla indirgeyici piroliz gazların oluşmasını teşvik etmekte ve randımanlı indirgeyici gaz ortamı sağlayarak piroliz verimini arttırmaktadır. Oksit tozlarından daha küçük tane boyutuna sahip metalik partiküllerin sentezlenmesinde piroliz sıcaklığının yüksek olmasıyla sağlanan daha fazla indirgeyici gaz ortamının etkin rol oynadığı düşünülmektedir. En etkili indirgeyici gaz ortamı hidrojendir. Wu [62] çalışmasında hidrojen indirgemesi metoduyla WO_3'ü indirgeyerek ultra ince taneli volfram elde etmiştir. Elde edilen metalik W morfolojisi eş eksenli ve partikül boyutu yaklaşık 0,25 μm' dur [62]. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen ürünlerin morfoloji ve ortalama tane boyutları literatürle benzerlik göstermektedir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan bu tez çalışmasında endüstriyel katı atıklar kullanılarak WO_3'ün metalik W'a indirgenebildiği ve katı endüstriyel atıkların pirolizi sonrası ortaya çıkan hidrokarbon gazların kısmi gaz basınçlarına bağlı olarak ise karbürizasyonun da gerçekleştiği ortaya konumuş olup elde edilen genel sonuçlar aşağıda verilmiştir.

- Gibbs serbest enerji minimizasyon yöntemi proses termokimyasının anlaşılmasına yardımcı olmuştur. Yapılan termodinamik analizler deneysel çalışmada kullanılacak olan parametrelerin (sıcaklık, reaktan mol miktarı) belirlenmesine kılavuzluk sağlamıştır.
- WO_3 – PC sistemi için WO_3'ten metalik W indirgeme proses parametreleri; PC piroliz sıcaklığı: 800 K, metal oksit indirgenme sıcaklığı:1300 K, m_{PC}/m_{WO3} oranı: 6'dır. Elde edilen metalik W morfolojisi poligonal ve ortalama partikül boyutu 4,47 ± 2,78 μm'dir.
- WO_3 – PE sistemi için metalik W fazı elde edilmesi için proses parametreleri; PE piroliz sıcaklığı: 800 K, metal oksit indirgenme sıcaklığı:1300 K, m_{PE}/m_{WO3} oranı: 1'dir. Elde edilen metalik W morfolojisinde bazı partiküllerin formlarının tane büyümesi ile poligonal forma dönüştüğü, uzunluk/kalınlık oranının yaklaşık 2 olduğu belirlenmiştir. Ortalama partikül boyutu ise 2,20 ± 0,80 μm'dir.
- WO_3 – PE sistemi için W fazının yanı sıra WC fazının oluştuğu proses parametreleri; PE piroliz sıcaklığı: 800 K, metal oksit indirgenme sıcaklığı:1300 K, m_{PE}/m_{WO3} oranı: 3-6'dır. Bu proses parametrelerinde elde edilen ürünlerin XRD patternlerinde W fazının yanı sıra WC fazının olduğu tespit edilmiştir. Volfram oksit tozu metalik W'a indirgenmiş, artan reaktan oranı nedeniyle indirgenmenin yanı sıra ürünlerde karbürizasyon da gerçekleşmiştir.
- WO_3 – EVA sistemi için metalik W ile birlikte WC fazının elde edildiği proses parametreleri; EVA piroliz sıcaklığı: 775 K, metal oksit indirgenme sıcaklığı:1300 K, m_{EVA}/m_{WO3} oranı: 5'tir. Ürünün XRD patterninde W fazına ait piklerinin yanı sıra daha düşük şiddette sahip WC fazının pikleri yer almaktadır. Bu durum indirgenmenin yanı sıra karbürlenmeninde gerçekleşmeye başladığını ancak W→WC dönüşümünün tamamlanmadığını göstermektedir. Elde edilen üründe yer alan poligonal morfolojideki partiküllerin ortalama tane boyutu 1,60 ± 0,40 μm, nispeten eş eksenli olan partiküllerin tane boyutu ise 0,50 ± 0,10 μm' dur.

- WO_3 – Lastik sistemi için WO_3'ün W'a tamamen dönüşüm gerçekleştiği proses parametreleri; Lastik piroliz sıcaklığı: 640 K, metal oksit indirgenme sıcaklığı:1300 K, m_{Lastik}/m_{WO3} oranı: 5'tir. XRD patterni elde edilen ürünün tek faz W oluştuğunu göstermiştir. SEM analizinden ortalama partikül boyutu 1,00 ± 0,20 μm olarak belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

[1] Rieck, G. D., 1967, *Tungsten and its compounds*, Pergamon Press, Great Britain.

[2] Christian, J., Singh Gaur, R.P., Wolfe, T., Trasorras, J. R. L., 2011, *Tungsten Chemicals and their Applications*, International Tungsten Industry Association, London.

[3] Pitfield, P., Brown, T., 2011, *Tungsten*, British Geological Survey, Minerals UK.

[4] İtia, 2005, *Newsletter: Part I*, International Tungsten Industry Association, London.

[5] İtia, 2005, *Newsletter: Part II*, International Tungsten Industry Association, London.

[6] Eroğlu, G. ve Şahiner, M., 2019, *Dünyada ve Türkiye'de Tungsten (Volfram)*, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü.

[7] Çetinkaya, S., Eroğlu, S., 2017, Reduction of tungsten trioxide with ethanol, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 64, 184–189.

[8] Erdoğan, M., 2007, *Tungsten Production By Electrodeoxidation*, Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[9] Lassner, E. ve Schubert, W. D., 1998, *Tungsten Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, ISBN: 0-306-45053-4.

[10] Çetinkaya, S., Eroğlu, S., 2015, Thermodynamic Analysis and Reduction of Tungsten Trioxide Using Methane, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 51, 137–140.

[11] Cumbul Altay, M., Eroglu, S., 2021, Thermodynamics and Synthesis of Cu Powder from CuO in Waste Tire-Derived Pyrolytic Gas Atmosphere, *JOM*, 73, 1004–1012.

[12] Altay, M.C., Eroglu, S., 2021, Thermodynamic Analysis and Reaction of Co_3O_4 Powder with Pyrolytic Gas Derived from Waste Tires With and Without Waste Polyethylene, *JOM*, 73, 1947–1956.

[13] Altay, M.C., Eroglu, S., 2021, Thermodynamics and Reduction of Bi_2O_3 in Waste Tire-Derived Atmosphere, *JOM*, 73, 865–872.

[14] Panda, A. K., Singh, R.K., Mishra, D.K. 2011. "Thermolysis of waste plastics to liquid fuel a suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products—a world prospective", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 14, 233–248.

[15] Lüy, E, Varınca, K. B., Kemirtlek, A. 2007. Katı Atık Geri Kazanım Çalışmaları: İstanbul Örneği, AB Sürecinde Türkiye'de Katı Atık Yönetimi ve Çevre Sorunları Sempozyumu (TÜRKAY 2007). İstanbul Lütfi Kırdar Uluslararası Kongre ve Sergi Sarayı, İstanbul, 28-31 Mayıs 2007.

[16] U.S. Geological Survey, 2019, *Mineral commodity summaries 2019,* U.S. Geological Survey, Reston.

[17] U.S. Geological Survey, 2021, *Mineral commodity summaries 2021,* U.S. Geological Survey, Reston.

[18] Scheelite, 2022, https://en.wikipedia.org/wiki/Scheelite, [Ziyaret Tarihi: 29.03.2022].

[19] Stolzite, 2022, https://en.wikipedia.org/wiki/Stolzite, [Ziyaret Tarihi: 30.03.2022].

[20] Volframite, https://stringfixer.com/tr/Wolframite, [Ziyaret Tarihi: 31.03.2022].

[21] Özdemir, F., 2017, *Electrochemical Productıon of Tungsten Refractory Metal Powders*, Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[22] Callister ve Rethwisch, *Body Centered Cubic Structure (BCC)*, https://www.e-education.psu.edu/matse81/node/2132, [Ziyaret Tarihi: 01.04.2022].

[23] Li, J., Ullah, S., Li, R., Liu, M., Cao, H., Li, D., Li, Y., Chen, X., 2019, Topological massive Dirac fermions in β-tungsten, Physical Review B, 99, 1-7.

[24] Leidermark, D., 2008, *Mechanical Behaviour of Single-Crystal Nickel-Based Superalloys,* Yüksek Lisans, Department of Management and Engineering.

[25] INTERNATIONAL TUNGSTEN INDUSTRY ASSOCIATION, 2011, https://www.itia.info/catalysts.html, [Ziyaret Tarihi: 10.04.2022].

[26] Global Tungsten & Powders Corp., https://www.globaltungsten.com/fileadmin/user_upload/home/Technologies/AMT_web_TIB.pdf, [Ziyaret Tarihi: 11.04.2022].

[27] Karenkan, A. E., Do, T., Kaliaguine, S., 2018, Heterogeneous catalysis by tungsten-based heteropoly compounds, *Catal. Sci. Technol.*, 8, 2257-2284.

[28] Husnu Emrah, U., v.d., 2007, Modified Solid Lubricating Coatings Based on Tungsten Selenide, *J. Friction & Wear*, 28, 193-199.

[29] Tungsten hexafluoride, https://en.wikipedia.org/wiki/Tungsten_hexafluoride#:~:text=It%20is%20one%20of%20the,of%20seventeen%20known%20binary%20hexafluorides, [Ziyaret Tarihi: 13.04.2022].

[30] Tungsten disilicide, https://en.wikipedia.org/wiki/Tungsten_disilicide, [Ziyaret Tarihi: 13.04.2022].

[31] Li, H., Wu, J., Yin, Z., Zhang, H., 2014, Preparation and Applications of Mechanically Exfoliated Single-Layer and Multilayer MoS_2 and WSe_2 Nanosheets, *Accounts of Chemical Research*, 47(4), 1067–1075.

[32] Nikolic, V.M., v.d., 2014, On The Tungsten Carbide Synthesis For PEM Fuel Cell Application – Problems, Challenges And Advantages, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(21), 11175-11185.

[33] Niklasson, G.A., Berggren, L., Larsson, A.L., 2004, Electrochromic Tungsten Oxide: The Role Of Defects, *Solar Energy Materials and Solar Cells,* 84(1-4), 315-328.

[34] MSP Refram, *Tungsten*, Europe.

[35] Tungco, 2022, *5 Tungsten Carbide Applications*, https://www.tungco.com/insights/blog/5-tungsten-carbide-applications/, [Ziyaret Tarihi: 02.04.2022].

[36] Great Mining, *Tungsten*, https://www.greatmining.com/tungsten.html, [Ziyaret Tarihi: 10.04.2022].

[37] 911 Metallurgist, 2016, Tungsten Metallurgy, https://www.911metallurgist.com/blog/tungsten-metallurgy, [Ziyaret Tarihi: 11.04.2022].

[38] Alexander, S., 2012, Tungsten Processing, https://www.britannica.com/technology/tungsten-processing, [Ziyaret Tarihi: 11.04.2022].

[39] Erol, M., 2017, *Liquid Phase Sintering Characterıstics Of Tungsten Powder Obtained By Electrochemical Reduction Technique*, Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[40] Erdoğan, M., 2013, *Recovery Of Tungsten From Tungsten Bearıng Compounds*, Doktora, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[41] Kalpaklı, A. O., 2005, *Volframın Oksitlenmesi Sırasında Oluşan Ara Ürünün Oksitlenme Kinetiği*, Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[42] Henderson, A. M., 1993, Ethylene-Vinyl Acetate (EVA) Copolymers: A General Review. Electrical Insulation Magazine, IEEE, 9(1), 30-38.

[43] Tlili, R., Cecen, V., Krupa, I., Boudenne, A., Ibos, L., Candau, Y., & Novák, I., 2011, Mechanical and Thermophysical Properties of EVA Copolymer Filled with Nickel Particles, *Polymer Composites*, 32(5), 727-736.

[44] Ethylene-vinyl acetate, 2015, https://en.wikipedia.org/wiki/Ethylene-vinyl_acetate#:~:text=In%20addition%2C%20because%20of%20its,the%20manufacture%20of%20photovoltaic%20modules, [Ziyaret Tarihi: 01.03.2022].

[45] Peacock, A., 2000, *Handbook of Polyethylene*, New York Marcel Dekker Inc.

[46] Öztürk Şen, B., 2018, *Preparatıon And Characterızatıon Of Some Sıde Chaın Lıquıd Crystallıne Polymer Graft Copolymers Of Hıgh Densıt Polyethylene And Isotactıc Polypropylene*, Doktora, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[47] Harper, C. A., 2002, *Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites*, 4th Edition, McGraw Hill Professional.

[48] Watson, D., Thomas, L., 1987, *Modern Plastics Encyclopedia*, McGraw Hill Professional.

[49] Martinez, J. D., Puy, N., Murillo, R., Garcia, T., Navarro, M. V., Mastral, A. M., 2012, Waste Tyre Pyrolysis – A Review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 23, 179–213.

[50] Akyıldız, V., 2011, *Lastikten Türetilmiş Yakıt Pirolizi*, Doktora, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[51] Blazsó, M., 1997, Recent Trends in Analytical and Applied Pyrolysis of Polymers, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 39, 1-25.

[52] Williams, P. T., 2013, Pyrolysis of Waste Tyres: A Review, *Waste Management*, 33, 1714–1728.

[53] Taylor, G. B., Starkweather, H. W. 1930. Reduction of metal oxides by hydrogen, J. Am. Chem. Soc., 52 (6), 2314–2325.

[54] Aydın, S. 2014. Metalurji ve Malzeme Mühendisleri için Termodinamik (1. Baskı). İstanbul: Literatür Yayıncılık.

[55] Bokros, J.C., 1969, Deposition, Structure and Properties of Pyrolytic Carbon, *Chemistry and Physics of Carbon*, 5, 1-110.

[56] Muradov, N., Smith, F., Raissi, A., 2005, Catalytic dissociation of hydrocarbons: a route to CO2 –Free Hydrogen, *15th Annual Saudi-Japanese Symposium Catalyst in Petroleum Refining & Petrochemicals*, November 27-28 Saudi Arabia, KFUPM Research Institute.

[57] Vidales, H.I., Abanades, S., Gonzalez, M., Rubio, H. R., 2017, Carbo- and Methanothermal Reduction of Tungsten Trioxide into Metallic Tungsten for Thermochemical Production of Solar Fuels, *Energy Technol*., 5, 692 – 702.

[58] Wu, X., Luo, J. Lu, B., Xie, C., Pi, Z., Hu, M., Xu, T., Wu, G., Yu, Z., Yi, D., 2009, Crystal Growth Of Tungsten During Hydrogen Reduction Of Tungsten Oxide At High Temperature, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 19, 785 – 789.

[59] Ma, J., Zhu, S.G., Direct Solid-State Synthesis of Tungsten Carbide Nanoparticles From Mechanically Activated Tungsten Oxide and Graphite, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 28, 623–627.

[60] Wang, K.F., Sun, G.D., Wu, Y.D., Zhang, G.H., 2019, Fabrication of Ultrafine and High-Purity Tungsten Carbide Powders Via a Carbothermic Reduction-Carburization Process, *Journal of Alloys and Compounds*, 784, 362 – 369.

[61] Wang, Y., Long, B.F., Liu, C.Y., Lin, G.A., 2021, Evolution of Reduction Process From Tungsten Oxide to Ultrafine Tungsten Powder Via Hydrogen, *High Temperature Materials and Processes*, 40, 171–177.

[62] Wu, C., 2011, Preparation Of Ultrafine Tungsten Powders By İn-Situ Hydrogen Reduction Of Nano-Needle Violet Tungsten Oxide, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 29, 686–691.

[63] Shveikin, G. P., Kedin, N.A., 2014, Products of Carbothermal Reduction of Tungsten Oxides in Argon Flow, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 59(3), 153–158.

[64] Venables, D.S., Brown, M.E., 1997, Reduction of Tungsten Oxides with Carbon Monoxide, *Thermochimica Acta*, 291, 131-140.

[65] Venables, D.S., Brown, M.E., 1996, Reduction of Tungsten Oxides with Carbon. Part 1: Thermal Analyses, *Thermochimica Acta*, 282/283, 25l-264.

[66] Wang, K.F., Sun, G.D., Wu, Y.D., Zhang, G.H., Chou, K.C., 2019, Size-Controlled Synthesis of High-Purity Tungsten Carbide Powders Via A Carbothermic Reduction–Carburization Process, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 84, 104975.

[67] Decker, S., Löfberg, A., Bastin, J.M., Frennet, A., 1997, Study of The Preparation of Bulk Tungsten Carbide Catalysts with C_2H_6/H_2 andC_2H_4/H_2 Carburizing Mixtures, *Catalysis Letters*, 44, 229-239.

[68] Wua, H., Wanga, Q., Qina, M., Yina, R., Zhanga, Z., Jiaa, B., Qu, Q., 2020, Synthesis of Tungsten Carbide Nanopowders By Direct Carbonization of Tungsten Oxide and Carbon: Effects of Tungsten Oxide Source on Phase Structure and Morphology Evolution, *Ceramics International*, 46(7), 8787–8795.

[69] Mohamed, M.A., Jaafar, J., Ismail, A.F., Othman, M.H.D., Rahman, M.A., 2017, Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy, *Membrane Characterization*.

[70] Eriksson, G., 1975, Thermodynamic studies of high temperature equilibrium, Chem Scripta, 8, 100–103.

[71] Besmann, T.M., 1977, SOLGASMIX-PV, A computer program to calculate equilibrium relationships in complex chemical systems. Report No: ORNL/TM-5775, Oak Ridge National Laboratory.

[72] Chase, M.W., Davies, C.A., Downey, J.R., Frurip, D.J., McDonald, R.A., Syverud, A.N., 1985, JANAF thermochemical tables, 3rd ed, J. Phys. Chem. Ref. Data 14 (Suppl. 1).

[73] Barin, I., 1993, Thermochemical data of pure substances. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft

[74] DesLauriers, P.J., Rohlfing, D.C. ve Hsieh, E.T., 2002, Quantifying short chain branching microstructures in Ethylene 1-Olefin copolymers using Size Eclusion Chromatography and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (SEC–FTIR), *Polymer*, 43, 159-170.

[75] Adelnia, H., Bidsorkhi H.C., Ismail, A.F., Matsuura, T., 2015, Gas permeability and permselectivity properties of ethylene vinyl acetate/sepiolite mixed matrix membranes, *Separation and Purification Technology*, 146, 351-357.

[76] Melissa, J., v.d., 2018, Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms, Marine Pollution Bulletin, 127, 704 – 716.

[77] Colom X., Faliq, A., Formela, K,. Cañavate, J., 2016, FTIR spectroscopic and thermogravimetric characterization of ground tyre rubber devulcanized by microwave treatment, *Polymer Testing*, 52, 200-208.

[78] Islam, M.R., Haniu, H., Beg, M.R.A. 2018, Liquid fuels and chemicals from pyrolysis of motorcycle tire waste: product yields, compositions and related properties, *Fuel*, 87, 3112-3122

[79] Karabork, F., Pehlivan, E., Akdemir, A., 2014, Characterization of styrene butadiene rubber and microwave devulcanized ground tire rubber composites, Jo*urnal of Polymer Engineering*, 34, 543-554.

[80] Singh, R.K., Mondal, S., Ruj,B., Sadhukhan, A.K., Gupta, P., 2019, Interaction of three categories of tyre waste during co-pyrolysis: Effect on product yield and quality, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 141.

[81] Acevedo, B., Fernández, A.M., Barriocanal, C., 2015, Identification of polymers in waste tyre reinforcing fibre by thermal analysis and pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 111, 224-232.

[82] Shanmugharaj, A.M., Kim, J.K., Ryu, S.H., 2015, UV surface modification of waste tire powder: Characterization and its influence on the properties of polypropylene/waste powder composites, *Polymer Testing*, 739-745.

[83] Delor-Jestin, F., Lacoste, J., Barrois-Oudin, N., Cardinet, C., Lemaire, J., 2000, Photo, thermal and natural ageing of ethylene–propylene–diene monomer (EPDM) rubber used in automotive applications. Influence of carbon black, crosslinking and stabilizing agents, *Polymer Degrad Stab*, 67, 469–477.

[84] Liu, L.N., Dai, J.G., Zhao, T.J., Guo, S.Y., Hou, D.S., Zhang, P. Shang, J., Wang, S., Han, S., 2017, A novel Zn(ii) dithiocarbamate/ZnS nanocomposite for highly efficient Cr+6 removal from aqueous solutions, *RSC Adv*., 7, 35075-35085.

[85] Siriwardane, R. W., Woodruff, S., 1995, FTIR characterization of the interaction of oxygen with Zinc Sulfide, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34, 699-702.

[86] Gunasekaran, S., Natarajan, R.K., Kala, A., 2007, FTIR spectra and mechanical strength analysis of some selected rubber derivatives, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 68, 323-330.

[87] Fernández-Berridi, M.J., González, N., Mugica, A., Bernicot, C., 2006, Pyrolysis-FTIR and TGA techniques as tools in the characterization of blends of natural rubber and SBR, *Thermochimica Acta*, 444, 65-70.

[88] Aoudia, K.S.A., Hocine, N.A., Gratton, M., Pettarin, V., Seghar, S., 2017, Recycling of waste tire rubber: microwave devulcanization and incorporation in a thermoset resin, *Waste Management*, 60, 471-481.

[89] Biswas, N., Waring, A.J., Walther, F.J., Dluhy, R. A., 2007, Structure and conformation of the disulfide bond in dimeric lung surfactant peptides SP-B1–25 and SP-B8–25, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*, 1768, 1070-1082.

[90] Wei, X.Q., Zhang, Z.G., Liu, M., Chen, C.S., Sun, G., Xue, C.S., Zhuang, H.Z., Man, B.Y. 2007, Annealing effect on the microstructure and photoluminescence of ZnO thin films, *Materials Chemistry and Physics*, 101, 285-290.

[91] Shekhawat, N., Sharma, A., Aggarwal, S., Nair, K. G. M., 2011, Refractive index engineering in polycarbonate implanted by 100 keV N+ ions, *Optical Engineering*, 50, 044601.

[92] Parshin, A.M., Gunyakov, V.A., Zyryanov, V.Y., Shabanov, V.F., 2013, Domain Structures in Nematic Liquid Crystals on a Polycarbonate Surface, *Int. J. Mol. Sci.,* 14(8), 16303-16320.

[93] Apaydin-Varol, E., Sevgi, P., Putun, A.E., 2014, Pyrolysis kinetics and thermal decomposition behavior of polycarbonate - a TGA-FTIR study, *Thermal Science*, 18(3), 833-842.

[94] Hacioglu, F., 2017, Degradation of polycarbonate, bentonite, barite, carbon fiber and glass fiber filled polycarbonate via gamma irradiation and possible use of polycarbonate in radioactive waste management, Middle East Technical University, Ph.D. - Doctoral Program, Ankara.

[95] Skoog, D.A., Leary, J.J., 1992, *Principles of Instrumental Analysis*, (4. Basım). New York: Saunders College Publishing.

[96] Ehrenstein, G.W., Riedel, G., Trawiel, P., 2004, *Thermal Analysis Of Plastics; Theory And Practice*, München: Hanser Verlag.

[97] Marín, M.L., Jiménez, A., López, J. Vilaplana,J., 1996, Thermal degradation of ethylene (vinyl acetate), *Journal of Thermal Analysis*, 47, 247–258.

[98] Rimez, B., Rahier, H., Van Assche, G., Artoos, T., Biesemans, M., Van Mele, B., 2008, The thermal degradation of poly(vinyl acetate) and poly(ethylene-co-vinyl acetate), Part I:

Experimental study of the degradation mechanism, *Polymer Degradation and Stability*, 93, 800-810.

[99] Sultan, B.Å., Sörvik, E., 1991, Thermal degradation of EVA and EBA—A comparison. I. Volatile decomposition products, *J. Appl. Polym. Sci*., 43, 1737-1745.

[100] Marín, M.L., Jiménez, A., López, J. Vilaplana,J., 1996, Thermal degradation of ethylene (vinyl acetate), *Journal of Thermal Analysis*, 47, 247–258.

[101] Beyler, C.L., Hirschler, M.M., 2002, *Thermal decomposition of polymers.SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, (2. Basım). Editör: P.J. DiNenno. Massachusetts: National Fire Protection Association.

[102] Çetinkaya, Şenol, 2011, *Kimyasal Buhar Reaksiyon Yöntemi ile Nanokristal Malzemelerin Sentezi*, Doktora, Fen Bilimleri Enstitüsü.

İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI

UYARI: Bu bölümde intihal programında çıkan benzerlik yüzdesinin bulunduğu detaylı raporun ilk sayfasının yer alması tüm öğrenciler için zorunludur! Bu uyarıyı okuduktan sonra siliniz!

ETİK KURUL İZİN YAZISI

Uyarı: Canlı denekler üzerinde yapılan tüm araştırmalar için Etik Kurul Belgesi alınması zorunludur.

☐ **Etik Kurul izni gerekmektedir.**

☒ **Etik Kurul izni gerekmemektedir.**

Öğrenci Adı SOYADI
(İmza)

KURUM İZNİ YAZILARI

Uyarı: Canlı ve cansız deneklerle yapılan tüm çalışmalar için kurum izin belgelerinin eklenmesi zorunludur. Gizlilik ve mahremiyet içeren durumlarda kurum adı kapatılmalıdır.

☐ **Kurum izni gerekmektedir.**

☒ **Kurum izni gerekmemektedir.**

Öğrenci Adı SOYADI
(İmza)

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	
Doğum Tarihi	
Uyruğu	☑ T.C. ❒ Diğer:
E-Posta Adresi	

Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	
Fakülte	
Bölümü	
Mezuniyet Yılı	
Yüksek Lisans	
Üniversite	
Enstitü Adı	
Anabilim Dalı	
Programı	