

ÖZET

ATIK TNT'DEN FLOROGLİSİNOL ÜRETİMİ

ERDOĞAN, Tuğrul

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Savunma Teknolojileri Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU

Ağustos 2018, 78 sayfa

Trinitrotoluen IUPAC isimlendirmesinde 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) olarak adlandırılan askeri mühimmatlar, sivil madencilik ve taşımacılık sanayisinde kullanılan bir patlayıcıdır. İlk olarak I. Dünya savaşında kullanılan TNT daha sonra günümüze kadar geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Ülkemizde TNT Makine ve Kimya Endüstrisi Kurumu'nun ürettiği temel patlayıcıdır. Silahlı kuvvetlerin depolarında yer alan ve uzun süre kullanılmayan mühimmatlarda bulunan TNT boşaltılarak yakma veya patlatma yöntemleri ile imha edilmektedir. Uygulanan bu yöntem sonucunda çevreye ciddi oranda karbon ve azot içeren gazlar yayılmaktadır. Ayrıca TNT'nin kullanılmadan imha edilmesi ekonomik olarak büyük bir kayıp meydana getirmektedir. Bu açıdan TNT'nin geri kazanılması ve yeniden uygun amaçlar için kullanılması çevresel ve ekonomik açıdan son derece önem arz etmektedir. Bu çalışmada TNT, atık TNT'den geri kazanılarak 1,3,5 trihidroksibenzen (floroglisinol) elde edilmiştir. Ürünün erime noktası, Termogravimetrik Analiz (TGA), Difraksiyonel Taramalı Kalorimetre Cihazı (DSC) ve Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre (FTIR) gibi spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Askeri ve sivil patlayıcılar, 2,4,6-trinitrotoluen, geri dönüşüm, floroglisinol

ABSTRACT

PRODUCTION OF PHLOROGLUCINOL FROM WASTE TNT

ERDOGAN, Tugrul

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Defense Technology, Master Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa YIGİTOĞLU

August 2018, 78 pages

Trinitrotoluene (TNT) is an explosive called 2,4,6-trinitrotoluene TNT and used in the military ammunitions, civil mining and quarrying industry. TNT was firstly used in the World War I, then it has found a wide application area. TNT is main explosive which is produced by Mechanical and Chemical Industry Corporation in our country. TNT including ammunition which stored army storage and unused long time is disposed by which combustion and detonation methods. As a result of this applied method, gases including carbon and nitrogen severely spreads out to the environment. Furthermore, great economic losing is occurred by dispose of non-used TNT. In this respect, the recovery of TNT and re-used for convenient purposes is of utmost importance for environmental end economic point of view. In this study recovery of TNT from waste TNT and production of 1,3,5 trihydroxy benzene has been made.

Product has been characterized with spectroscopic methods such as melting point, TGA, DSC and FTIR.

Key Words: Military and civil explosives, 2,4,6-trinitrotoluene, recovery, phloroglicinol

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması esnasında hiçbir yardımı esirgemeyen ve biz genç araştırmacılara büyük destek olan, bilimsel deney imkanlarını sonuna kadar bizlerin hizmetine veren, tez yöneticisi hocam, Sayın Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU'na, tez çalışmalarım esnasında, bilimsel konularda daima yardımını gördüğüm hocam Sayın Dr. Öğretim Üyesi Murat İNAL'a ve Sayın Doç. Dr Zülfikar TEMOÇİN'e, büyük fedakarlıklarla bana destek olan arkadaşım Ahmet ATASOY'a, tezimin birçok aşamasında yardım gördüğüm Kimya Bölümü hocalarım ile Araştırma Görevlileri ve iş hayatımda çalışmalarımın aksamaması için yardımlarını esirgemeyen iş arkadaşlarım ve yöneticilerime ve son olarak bana birçok konuda olduğu gibi, tezimi hazırlamam esnasında da yardımlarını ve güvenlerini hiçbir zaman esirgemeyen biricik aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Enerjik Madde Tanımı	1
1.2. Patlayıcılar Hakkında Genel Bilgi	2
1.2.1. Patlayıcı Çeşitleri	2
1.2.1.1. Detonasyon.....	3
1.2.1.2. Şok ve Basınç Dalgalarının Yayılması.....	3
1.2.1.3. Gaz Basıncının Yayılması.....	3
1.2.1.4. Kütle Taşınması.....	4
1.2.2. Patlayıcı Yapımında Kullanılan Başlıca Maddeler.....	4
1.2.3. Patlayıcı Maddelerin Günümüze Kadar Olan Gelişimi	5
1.2.4. Patlama Olayının Gerçekleşmesi.....	7
1.3. Patlayıcı Maddelerin Genel Özelliklerine Göre Sınıflandırılması	9
1.3.1. Üretim Şekillerine Göre Sınıflandırma.....	9
1.3.1.1. Fabrikasyon Patlayıcılar.....	10
1.3.1.2. Askerî Patlayıcılar.....	10
1.3.1.2.1. Trinitrotoluen (TNT $C_7H_5N_3O_6$).....	10
1.3.1.2.2. Siklotrimetilen-trinitramin (RDX, $C_3H_6N_6O_6$).....	11
1.3.1.2.3. Trinitrogliserin (NG, $C_3H_5N_3O_9$).....	11
1.3.1.3. Ticarî Patlayıcılar.....	11
1.3.1.3.1. Civa II Fulminat ($Hg(CNO)_2$).....	11
1.3.1.3.2. Kara Barut.....	11

1.3.1.4. El Yapımı Patlayıcılar	12
1.3.1.4.1. Bazı El Yapımı Patlayıcı Karışımları	12
1.4. Patlayıcı Maddelerin Kullanım Alanlarına Göre Sınıflandırılması	12
1.4.1. Tahrip Edici Patlayıcılar	13
1.4.2. Askeri Patlayıcılar	13
1.4.4. Fırlatıcı Yakıt Olarak Kullanılan Patlayıcılar	14
1.4.5. Diğer Amaçlar İçin Kullanılan Patlayıcılar	14
1.5. Patlayıcı Maddelerin Güçlerine (Patlama Hızlarına) Göre Sınıflandırılması	15
1.5.1. Düşük Hızlı Patlayıcılar (Zayıf Patlayıcılar)	15
1.5.2. Yüksek Hızlı Patlayıcılar (Güçlü Patlayıcılar)	16
1.5.3. Hassasiyetlerine Göre Patlayıcılar	17
1.5.3.1. Birincil Patlayıcılar	17
1.5.3.3. Üçüncül Patlayıcılar	188
1.6.1. İnorganik Patlayıcılar	19
1.6.2. Organik Patlayıcılar	19
1.6.2.1. Alifatik Organik Patlayıcılar	19
1.6.2.2. Aromatik Organik Patlayıcılar	20
1.6.3. Patlayıcı Maddelerin Bileşenleri	20
1.7. Patlayıcı Maddelerin Karakteristik Özellikleri	20
1.7.1. Ağırlık Kuvveti	21
1.7.2. Hacim Kuvveti	21
1.7.3. Yoğunluk	21
1.7.4. Detonasyon Hızı	21
1.7.5. Duyarlılık	22
1.7.6. Suya Direnç	22
1.7.7. Duman Karakteri	22
1.7.8. Raf Ömrü (Kimyasal Stabilité)	22
1.7.9. Desensitizasyon Direnci	23
1.7.10. Çevre Sıcaklığına Duyarlılığı	23
1.7.11. Ambalaj ve Kullanma Kolaylığı	23
1.7.12. Patlama Basıncı	23
1.7.13. Patlama Empedansı	24

1.8. Patlayıcı Maddelerin Fiziksel Özellikleri	24
1.8.1. Oksijen Dengesi.....	24
1.8.2. Emniyet Özellikleri	24
1.8.3. Patlama Hızı	25
1.8.4. Patlama Basıncı.....	25
1.8.5. Enerji/Güç	25
1.9. Trinitrotoluen (TNT).....	26
1.9.1. TNT'nin Tarihteki Gelişimi	26
1.9.2. TNT'nin Toksik Etkileri	30
1.9.3. Depolama Ömrünü Tamamlayan Patlayıcı Madde Atıklarının Oluşumu ve Bertarafı.	31
1.9.4. Mühimmat Ayırma ve Ayıklama	31
1.9.4.1. Kompostlama	32
1.9.4.2. Biyoreaktör	32
1.9.4.3. Fitoremediasyon	32
1.10. Floroglisinol.....	34
1.10.1. Kimyasal Özellikleri.....	34
1.10.2. Fiziksel Özellikleri	35
1.10.3. Doğada Bulunma Şekilleri.....	35
1.10.4. Sentez Yöntemleri.....	36
1.10.5. Floroglisinolün Kullanım Alanları	39
1.11. 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzen (TATB).....	40
1.11.1. TATB'nin Kimyasal Özellikleri	41
2. MATERYAL VE YÖNTEM	43
2.1. Kullanılan Cihazlar	43
2.1.1. Kimyasal ve Sarf Malzemeler.....	43
2.1.2. TNT'nin Saflaştırılması için Kristalizasyon Yöntemi	43
2.1.3. TNT'nin Trinitrobenzoikaside (TNBA) Oksidasyonu.....	44
2.1.4. 1,3,5 Trihidroksibenzen'in (THB) (Floroglisinol) Sentezi	44
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	45
3.1. Kristalizasyon Sonuçları.....	45
3.2. Karakterizasyon Yöntemleri	45
3.3. TNT'nin Trinitrobenzoik Asite (TNBA) Dönüşümü.....	50

3.5. Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi	52
3.5.1. Sentezlenen TNBA ve Floroglisinol'ün FTIR Spektrumları.....	52
3.5.1.1. Floroglisinol'ün Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	55
3.5.2. Yapılan Çalışmalarda Elde Edilen TNT, TNBA ve THB'nin SEM Fotoğrafları	56
3.5.2.1. TNT'nin SEM Fotoğrafı	56
3.5.2.2. TNBA'nın SEM Görüntüleri.....	57
3.5.2.3. Floroglisinol'ün SEM Görüntüleri	58
3.5.3. Yapılan Çalışmalarda Elde Edilen TNT, TNBA, Floroglisinol'ün DSC- TGA Termogramları	59
3.5.3.1. TNT'nin DSC-TGA Termogramı	59
3.5.3.2. TNBA'nın DSC-TGA Termogramı.....	61
3.5.3.3. Floroglisinol'ün DSC-TGA Termogramı	64
3.5.4. Yapılan Çalışmalarda Elde Edilen TNT, TNBA ve Floroglisinol'ün HPLC Görüntüleri	67
4.SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	72
KAYNAKLAR.....	74

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sekil

Sayfa

1.1. Patlayıcı Maddelerin Üretim Şekillerine Göre Sınıflandırılması	9
1.2. Patlayıcı Maddelerin Kullanım Alanlarına Göre Sınıflandırılması	12
1.3. Patlayıcı Maddelerin Güçlerine Göre Sınıflandırılması	15
1.4. Patlayıcı Maddelerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması	18
1.5. Patlayıcı Maddelerin Fiziksel Özelliklerine Göre Sınıflandırılması	24
1.6. TNT'nin Moleküler Yapı Formülü İle Gösterimi	26
1.7. Toluenden Yola Çıkararak TNT Üretimi	29
1.8. Floroglisinolün Moleküler Formülü İle Gösterimi	34
1.9. Benzenden Floroglisinol Eldesi	36
1.10. Trinitrobenzoik Asitten İndirgeme Yöntemi ile Floroglisinol Eldesi.....	37
1.11. TNT'den Floroglisinol Eldesi	38
1.12. TATB'nin Moleküler Yapı Formülü ile Gösterimi	40
3.1. Ticari TNT'nin FTIR Spekturumu	47
3.2. Ticari TNBA'in FTIR Spekturumu	48
3.3. Ticari THB'in FTIR Spektrumu	49
3.4. Sentezlenen TNBA'nın FTIR Spektrumu.....	53
3.5. Sentezlenen Floroglisinol'ün FTIR Spektrumu	54
3.6. TNT'nin SEM Fotoğrafı	56
3.7. TNBA'nin SEM Fotoğrafı.....	57
3.8. Floroglisinol'ün SEM Fotoğrafları	58

3.9. TNT'nin DSC Termogramı	59
3.10. TNT'nin TGA Termogramı.....	61
3.11. TNBA'nın DSC Tremogramı.....	62
3.12. TNBA'nın TGA Termogramı	63
3.13. Floroglisinol'ün DSC Termogramı	65
3.14. Floroglisinol'ün TGA Termogramı	67
3.15. TNT'nin HPLC grafiği	68
3.16. TNBA'nın HPLC grafiği	69
3.17. Ticari Floroglisinol'ün HPLC grafiği	69
3.18. Sentezlenen Floroglisinol'ün HPLC grafiği	70

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge

Sayfa

3.1. 50g TNT'den TNBA Sentezinde Elde Edilen Madde Miktarı ve

% Verim.....52

3.2. 20 g TNBA'dan Floroglisinol Sentezinde Elde Edilen Madde Miktarı ve

% Verim.....53



1. GİRİŞ

1.1. Enerjik Madde Tanımı

Enerjik madde; ani bir reaksiyon sonunda, enerji ve gaz açığa çıkarmak üzere hızla tepkime veren bileşik ya da maddelere denir. Enerjik maddelere; birincil patlayıcılar, ikincil patlayıcılar, itici gazlar, roket yakıtları ve havai fişekler örnek verilebilir.

Enerjik maddelerde reaksiyon termal, mekanik veya elektrostatik ateşleme yöntemleri ile başlatılabilir.

Enerjik maddeler, yapılarında genellikle nitro ($-\text{NO}_2$), hidrazin ($-\text{N}_2\text{H}_4$), amino ($-\text{NH}_2$) gibi azot oranı yüksek grupları içeren organik bileşiklerdir. Parçalandıkları zaman oksidasyon olarak adlandırılan bir işlemle enerji üretirler. Oksidasyon tepkimesi boyunca enerjik madde ani enerji salınımı ile ya da yakıtın yanması ile patlar. Enerjik maddelerin yapısında bulunan enerji, reaksiyon sonunda (infilak etmesi ya da yanmasından sonra) meydana gelen etki ile orantılı olacak şekilde enerjik maddenin gücünü ortaya koyar.

Reaksiyon sonunda; N_xO_y , H_2O , CO , CO_2 gibi maddelerin yanı sıra enerji açığa çıkmaktadır. Enerjik maddeler; katı, toz, jel, gaz ve sıvı formlarda bulunabilir. Son yıllarda enerjik madde terimi; askeri ve sivil amaçlı kullanılan enerji verici maddeler ve iticiler olarak adlandırılmaya başlanmıştır. Günümüz teknolojisi ve kullanım şartları bakımından da ele alınırsa roket motorları ve nükleer başlıkların sevk edilmesi için enerjik maddelerin kullanımı yaygınlaşmıştır [1].

Bu çalışmada enerjik malzemeler sınıfı içerisinde yer alan patlayıcılar kısmını inceleyecek ve bu sınıfa dâhil olan raf ömrü tamamlanmış olan TNT'nin ve imha edilmesi gereken atık TNT'nin bertaraf yöntemleri ele alınacaktır.

1.2. Patlayıcılar Hakkında Genel Bilgi

Patlayıcılar; hızlı reaksiyon sonunda ısı, ışık, ses, basınç ve aynı zamanda miktar olarak çok fazla gaz açığa çıkmasını sağlayan potansiyel enerji içeren reaktif maddelerdir. Patlayıcı madde içerisinde bulunan potansiyel enerjiye örnek olarak kimyasal ve nükleer enerjiler verebilir.

Kimyasal olarak hızlı reaksiyon neticesinde oluşan gaz halde bulunan moleküllerin bulunduğu kaba uygulamış olduğu basınç ve radyoaktif maddelerin bozunması nedeniyle oluşan nükleer enerji sonucu patlayıcı maddelerden istenilen enerji elde edilmiş olunur.

Patlayıcı maddeler genel olarak;

- Nükleer
- Kimyasal
- Fiziksel

olmak üzere üç ana grupta değerlendirilebilir [2].

1.2.1. Patlayıcı Çeşitleri

Patlayıcılar askeri ve sivil amaçlı kullanımlar için sınıflandırılmaktadır. Bazı durumlarda aynı patlayıcılar hem askeri hem de sivil amaçlı kullanılabilir. Patlayıcı maddeler TNT gibi bileşik ya da Amonyum Nitrat-Fuel Oil (ANFO) gibi karışım halinde bulunabilir.

Genel olarak (Kullanım Amacına Göre Patlayıcılar)

- Tahrip edici patlayıcılar,
- Askeri patlayıcılar,
- Ateşlemeye yarayan patlayıcılar (Detonatörler),
- Fırlatıcı yakıt olarak kullanılan patlayıcılar olarak sınıflandırılır [2].

Patlayıcı madde; şok veya ısı etkisi altında aniden yanarak veya patlayarak ayrılan ve gaz haline dönüşerek yüksek basınç oluşturan kimyasal bileşim veya karışımlardır.

Patlayıcıların ana özelliği, ateşlendiklerinde yüksek sıcaklıkta ve büyük hacimde gaz halindeki bileşenlere dönüşmeleridir.

Patlama olayı aşağıda belirtilen dört ana basamakta ilerleyerek cereyan etmektedir.

1.2.1.1. Detonasyon

Detonasyon; patlatma olayının başlangıcıdır ve patlayıcı maddenin yanma hızı olarak ifade edilir. Bu aşamada patlayıcı maddenin bileşenleri çok hızlı bir şekilde yüksek basınç ve sıcaklıkta gaza dönüşerek ortaya çıkan basıncın etkisi değerlendirilir.

1.2.1.2. Şok ve Basınç Dalgalarının Yayılması

Normal şartlar altında (sabit sıcaklık ve basınç) bulunan maddenin çok kısa bir zaman diliminde büyük bir basınç veya sıcaklıkla etkileşime sokulması sonucunda oluşan şok dalgasına (patlama dalgası) denir. Basınç dalgalarının birbirine etki ederek ilerlemesi ile oluşan son hali ise toplam dalga olarak adlandırılır.

1.2.1.3. Gaz Basıncının Yayılması

Patlama sonucunda oluşan yüksek sıcaklık ve basıncın etkisi ile ortam içerisinde oluşturmuş olduğu tesirin belirlenmesine yarayan etkidir.

1.2.1.4. Kütle Taşınması

Patlama sonunda elde edilen itki kuvveti ve parçalama etkisi ile değerlendirilip gerekli hesaplamaların yapılması işlemini içerir. Yapılacak olan hesaplamalar kapsamında, parçalanmış maddenin ilk hali, son hali ve oluşturulacak itki kuvveti için kullanılacak patlayıcı maddenin özellikleri gibi parametreler dikkate alınarak hesaplama yapılmalıdır [3].

1.2.2. Patlayıcı Yapımında Kullanılan Başlıca Maddeler

Patlayıcılar; yakıt, oksitleyici, ateşleyici, enerji verici vb. özellikler taşıyan etken madde olarak ifade edilen, patlayıcının karakteristik özelliklerini belirleyen maddelerden ve yardımcı maddelerden belirli oranlarda kullanılarak hazırlanır.

Patlayıcılarda kullanılan maddeler özelliklerine göre değerlendirilip şu şekilde sınıflandırılır.

- Patlayıcı içeriği; yakıtlar, oksitleyiciler ve enerji verici maddeler,

Yakıtlar; mühimmat içerisinde hedefe ulaştırılmak istenilen tahrip edici özelliği olan materyalin sevki için kullanılmaktadır.

Oksitleyiciler; mühimmat içerisinde bulunan patlayıcı özellikli maddenin hızlı bir şekilde yanarak oluşturması beklenen enerjinin en üst seviyeye çıkmasını sağlamaktadır. Yanma (oksidasyon) hızlı olduğu zaman oluşturduğu etki fazla olacaktır.

Enerji verici maddeler; mühimmat içerisindeki maddenin bileşiminde, oransal olarak ne kadar fazla ise istenilen verim o kadar yüksek olacaktır. Isı, basınç gibi etkileri normalin üstünde bir verimle oluşturmalıdırlar.

- Kullanılan yakıtlar; mazot, karbon, alüminyum vb.

- Oksijen taşıyıcı maddeler; sodyum nitrat, kalsiyum karbonat vb.
- Hassaslaştırıcı maddeler; nitrogliserin (NG), TNT vb.
- Enerji verici maddeler; metalik tozlar vb.
- Diğer bileşenler; kıvamlaştırıcı, jelleştirici, emülgatör, stabilize edici vb. maddelerdir [4].

1.2.3. Patlayıcı Maddelerin Günümüze Kadar Olan Gelişimi

Tarihte bilinen en eski patlayıcı kara baruttur. Mağaralarda yarasa dışkıları (güherçile-potasyum nitrat) ile oluşturulan, tamamen tesadüf olarak bulunan ve patlayıcı amacıyla kullanılan yanıcı, sıkıştırıldığı zaman patlama özelliği gösteren güherçile adı verilen maddedir. Günümüzde askeri amaçlar için ve sivil kullanımlar için fabrikalarda üretilen ihtiyaç doğrultusunda piyasaya sunulabilen maddelerdir. Tarihte Çinliler tarafından bilinmesine karşın İngiliz rahip Roger Bacon'un 1249 yılında tanımlaması ile yapısı anlaşılır hale gelmiştir. Kara barut olarak kullanıma başlanan madde içerisinde bulunan güherçile; kükürt ve odun kömürü karışımı ile ortak bir reaksiyon vermektedir. Reaksiyonda güherçileden çıkan oksijenle kükürt ve odun kömürü hızlı tepkime vererek yanar. Yanma sonucunda oluşan duman miktarı reaksiyona giren toplam madde miktarının yaklaşık 4000 katı kadar hacim kaplamaktadır. Bu özelliği ile sıkıştırılan gaz patlatma ve itki amacıyla kullanılmaktadır.

İlerleyen yıllarda arayış içerisinde giren zamanın kimyacıları pamuğa nitrik asit emdirilmesi ile nitrogliserinin bulunmasında ve daha sonraki yıllarda da dinamit ve TNT'nin keşfine önayak olmuşlardır.

1846 yılında Alman kimyacı Christian Schönbein'in yapmış olduğu çalışma ile çeşitli yöntemlerle pamuğa emdirilen nitrik asit içerikli sert yapılı lif şeklinde patlayıcı özellikli "nitroselüloz" adı verilen patlayıcı türü bulunmuştur.

Nitroselüloz yanması, yavaş ve dumansız olmasına karşın sert bir darbe ile karşılaşmasında şiddetli bir patlama ile reaksiyon veren patlayıcıdır.

1847 yılında İtalyan kimyacı Ascanio Sobrero'in çalışmaları neticesinde "nitrogliserin" elde edilmiştir. Sıvı olarak kullanılmakta olup çok hassas olması sebebiyle kolayca patlama özelliği göstermektedir. Patlama sonrasında hacminin 12 bin katı gaz çıkışı olmaktadır.

1863 yılında ise Alman kimyager J.Wilbrand TNT'nin 1,3,5 izomerlerini bulmuştur. Almanlar 1902 yılında patlayıcı olarak askeri amaçlarla kullanmaya başlamıştır.

1866 yılında patlayıcı üzerine çalışmalara devam eden İsveçli kimyacı Alfred Nobel, nitrogliserinin diatomit (kizelgur) denilen kumlu bir toprakla karıştırıldığında sıvı fazdan katı faza geçen bir maddeye dönüştüğünü çok güçlü bir patlayıcı meydana geldiğini tesadüf olarak bulmuştur. Taşınması problemlili ve tehlikeli olan nitrogliserin bu haliyle hem daha güvenli hem de daha güçlü hale gelmiştir. Bu maddeye dinamit adı verilmiştir [5].

Günümüzde askeri amaçlar için kullanılmak üzere güçlü etki oluşturan ve ham madde erişimi kolay olan patlayıcılar tercih edilmektedir. Bu patlayıcı türlerine; plastik patlayıcılar, siklotrimetilen-trinitramin (RDX), siklotetrametilen-tetramin (HMX), hekzanitrostilben (HNS), trinitroamin trinitrobenzen (TATB) vb. örnek verilebilir.

Octanitrocubane 1999 yılında California Üniversitesi'nde yapılan çalışma ile sentezlenerek yapısı belirlenmiş, nükleer patlayıcılardan sonra en güçlü patlayıcı olarak literatüre geçmiştir. $C_8(NO_2)_8$ olarak formüle edilen bu patlayıcı; karbonca zengin olup patlayıcı içerisinde yanmanın daha hızlı gerçekleşmesini sağlayan oksitleyiciler mevcuttur. Nitrogliserinden farkı ise,

nitro gruplarının halka şeklinde olmayıp karbon atomlarından oluşmuş bir küpün köşelerine bağlanmasıdır.

Günümüzde kullanılan patlayıcılar üzerinde çalışmalar devam etmektedir. Bu çalışmalar sırasında tesadüfen, yeni patlayıcılar da bulunmaktadır. 2001 yılında Almanya'da bir fizik laboratuvarında silisyum türevi patlayıcı bulunmuştur. TNT'den yedi kat daha güçlü ve bir milyon kat daha hızlı patlama gerçekleştirdiği tespit edilmiştir [6].

Patlayıcı maddelerin askeri amaçlar dışında kullanım alanları da vardır. 1913 yılında ilk defa yanan bir petrol kuyusunu söndürmek için patlatma yapılmıştır. 1914 yılında 77 km'lik Panama Kanalını açmak için 31 milyon kg dinamit kullanılmıştır. Panama Kanalı dinamitin kullanıldığı ilk büyük projedir. Günümüzde yapılan bilimsel araştırmalar ile birçok patlayıcı maddenin üretimi kolayca yapılabilmektedir. Çalışmalar sonucunda elektronik kapsüller, lazer silahları, nükleer enerjiden oluşan silahlar yapılabilmektedir ve gün geçtikçe yaygınlaşmaktadır.

Bu tür silahlar maliyetinin yüksek olması ve çok büyük çapta kitlesel zararlar vermesi sebebiyle tercih edilmemektedir [1].

1.2.4. Patlama Olayının Gerçekleşmesi

Patlayıcı özellik gösteren maddelerde patlama denilen olayın gerçekleşebilmesi için yapısı haricinde (bileşimi veya karışımı) içerisinde bulunan maddeler dışında bir etkiye maruz kalması gerekmektedir. Patlayıcının infilak etmesi için stabil şekilde iken kıvılcım, darbe, başka bir patlamanın dalga etkisi gibi etkiler olması gerekmektedir.

Patlayıcı özellikte olan kimyasal maddeler reaksiyonun oluşması ile ekzotermik özelliği nedeniyle enerji ortaya çıkarır. Ekzotermik özelliğinden dolayı yoğun sıcaklık, basınç ve tahrip gücü ortaya çıkar.

Oluşan reaksiyon kapsamında patlayıcı madde içerisinde yeterli oksijen var ise tam verimle gerçekleşen bir patlamaya şahit olunur. Yetersiz oksijen ortamında ise reaksiyonun gerçekleştiği ortamda bir hava akımı görülebilir.

1.2.5. Patlayıcıların Termokimyası

Patlayıcı kimyasallar için termokimya oldukça önemlidir. Gerçekleşecek olan tepkime, patlama mekanizması, enerji değişimi ve patlama kinetiği ile yakından ilgilidir. Çünkü patlayıcı özellikli molekülleri, kendilerini oluşturan daha küçük moleküllere ayrılır ve bu atomlar küçük, kararlı moleküller oluşturur.

Patlama sonucu oluşan moleküller genellikle; su (H_2O), karbon dioksit (CO_2), karbon monoksit (CO) ve azot oksit (N_xO_y)'dir. Reaksiyon sonunda oluşan ürünler ve beklenen hal değişiklikleri (patlama, yanma vb.) madde termokimyası kriterlerini belirlemektedir [2].

Patlayıcılar uygun bir şekilde başlatıldığı zaman kendi kendine devam eden bir ekzotermik reaksiyonla büyük basınçta gaz ve ısı açığa çıkarır. Üretilen sıcaklık 3000-5000 °C arasındadır. Gaz hacmi ise maddenin orijinal hacminin 12000-15000 katı kadar genişlemektedir. Patlama süresi, kuvvetli gürültü ve şok ile birlikte birkaç mikro saniyede gerçekleşir.

Patlayıcılar, içeriğinde çok büyük miktarlarda kimyasal enerji bulunduran enerjik maddelerdir. Bu enerji detonasyon prosesi ile ortaya çıkar. Detonasyon, ekzotermik kimyasal reaksiyon ile meydana gelen şok dalgasıdır.

Her patlayıcı kendisini diğer patlayıcılardan ayıran özel karaktere sahiptir. Patlayıcıların tipik özelliği detonasyon hızı, detonasyon basıncı, açığa çıkan enerji ve üretilen gaz miktarlarıdır.

Kuvvetli patlayıcıların hızlı reaksiyona girmesi detonasyon olarak adlandırılırken, patlayıcıların yavaş reaksiyona girmesi deflagration ve yanma olarak adlandırılır [4].

1.3. Patlayıcı Maddelerin Genel Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

1.3.1. Üretim Şekillerine Göre Sınıflandırma



Şekil 1.1. Patlayıcı Maddelerin Üretim Şekillerine Göre Sınıflandırılması

Patlayıcıları üretim yöntemlerine göre sınıflandıracak olursak; iki ana başlık altında ele alınır. Fabrikasyon ve el yapımı patlayıcılar olarak sınıflandırılır.

1.3.1.1. Fabrikasyon Patlayıcılar

Fabrikasyon patlayıcılar; RDX, TNT, C4 gibi askeri amaçla kullanılmak için ve ANFO, dinamit ve havai fişek gibi patlayıcılar sivil amaçlı kullanılan patlayıcılardır.

Fabrikasyon patlayıcılar; katı, sıvı ve gaz fazlarında bulunabilir.

- Sıvı patlayıcılar; trinitrogliserin (NG)
- Katı patlayıcılar; Dinamit, TNT
- Gaz patlayıcılar; Likit gazları

1.3.1.2. Askerî Patlayıcılar

Trinitrotoluen (TNT, $C_7H_5N_3O_6$), Siklotrimetilen-trinitramin (RDX, $C_3H_6N_6O_6$), Trinitrogliserin (NG $C_3H_5N_3O_9$), trinitrofenil-metilnitramin, (Tetritol, $C_7H_5N_5O_8$), pentaeritrol-tetranitrat (PETN, $C_5H_8N_4O_{12}$), Amonyum Nitrat (AN, NH_4NO_3), Amatol, A3 bileşiği, B bileşiği, B4 bileşiği, C2 bileşiği (Plastik Patlayıcı), C3 bileşiği (Plastik Patlayıcı), C4 bileşiği (Plastik Patlayıcı), Tetritol, Pentolit, Pikrik Asit ($(NO_2)_3C_6H_2OH$) başlıkları altında ele alınır.

1.3.1.2.1. Trinitrotoluen (TNT $C_7H_5N_3O_6$)

Askeri amaçlı kullanılan patlayıcılar arasında en çok kullanılanıdır. 6900 m/s patlama hızına sahiptir.

1.3.1.2.2. Siklotrimetilen-trinitramin (RDX, C₃H₆N₆O₆)

Duyarlılığı yüksek olması sebebiyle tek başına kullanılmamalıdır. A, B, C tipi plastik patlayıcılarda ve TNT ile belli oranlarda karıştırılarak kullanılmaktadır.

1.3.1.2.3. Trinitrogliserin (NG, C₃H₅N₃O₉)

Sıvı olarak depolanması ve taşınmasında patlama riski çok yüksektir. Aşırı ısıya ve sürtünmeye karşı duyarlıdır.

1.3.1.3. Ticarî Patlayıcılar

Civa II Fulminat (Hg(CNO)₂), kara barut, dumansız barut, kurşun azotür (Pb(N₃)₂), kurşun nitrit (Pb(NO₂)₂) başlıkları altında ele alınır [2].

1.3.1.3.1. Civa II Fulminat (Hg(CNO)₂)

Ateşleme ve patlatma işlemleri için kullanılır. En hafif rüzgar esintisinde bile patlayabilme özelliğine sahip hassas bir patlayıcıdır. Patlama hızı, 8000 m/s'dir.

1.3.1.3.2. Kara Barut

Fitil ve füyelerde kullanılır. Patlayıcı maddelerin en eskisi olarak bilinmektedir. Potasyum nitrat, karbon ve kükürt başlıca bileşenleridir.

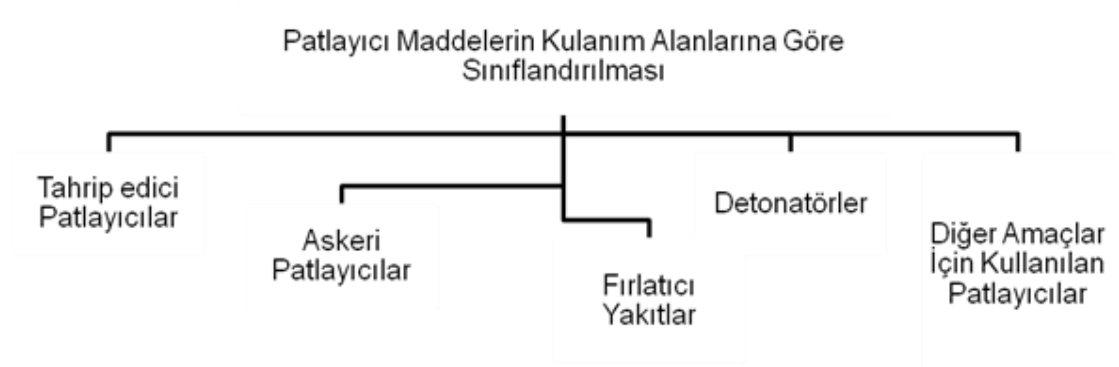
1.3.1.4. El Yapımı Patlayıcılar

Reaksiyon sonunda ekzotermik enerji oluşturma potansiyeli olan kimyasal maddelerin belli oranlarda karıştırılması sonucu elde edilen patlayıcılardır. Amonyum nitrat (gübre), kükürt, şeker vb. temini kolay maddelerin kullanılması ile elde edilir [5].

1.3.1.4.1. Bazı El Yapımı Patlayıcı Karışımları

Klorat ve perkloratlı patlayıcılar, havai fişek üretiminde kullanılır. Tuzlu tuzak; benzin, şeker, nişasta benzeri yanıcı maddeler içine TNT tozu ve magnezyum tozu karıştırılarak uygulanan bir patlayıcıdır. Ayrıca nitrobenzen karışımı patlayıcılar da bu sınıfa girmektedir [2].

1.4. Patlayıcı Maddelerin Kullanım Alanlarına Göre Sınıflandırılması



Şekil 1.2. Patlayıcı Maddelerin Kullanım Alanlarına Göre Sınıflandırılması

1.4.1. Tahrip Edici Patlayıcılar

Tünel açmak amacıyla yol yapım çalışmalarında, maden çıkarmak amacıyla maden ocaklarında ve yıkım amacıyla inşaatlarda kullanılır. Genel olarak bu amaçlar için kullanılan patlayıcılar dinamit, ANFO, vb.dir. Muhafaza edilme kolaylığı olduğu için ve kolay ulaşılabilir olduğu için tercih edilir.

1.4.2. Askeri Patlayıcılar

Askeri kullanım amacıyla tasarlanan patlayıcılar uzun yıllar boyunca kimyasal ve fiziksel etkilere karşı dayanabilmelidir. Savaş koşullarında hammadde ve bileşen kaynaklarına kolayca ulaşılmalıdır.

Askeri patlayıcıların başında TNT gelir ve kullanım yerlerine göre çeşitli alanlarda (patlatma, itki kuvveti vb.) belirli oranlarla kullanılmaktadır [6].

1.4.3. Detonatörler

Ateşleyici anlamına gelen ve düşük hassasiyette olan patlayıcıları ateşlemek amacıyla kullanılan, hızlı bir şekilde ateş alabilen ve hızlı bir şekilde enerjisini ortaya çıkarabilen patlayıcı özellikli maddelerdir.

Çalışma prensibi olarak; yüksek ısı, yüksek enerji ya da basınç etkisi gerektiren ana ateşleyici maddeye tesir edebilmesi için kullanılır. Ana ateşlemede itki kuvveti oluşturacak olan maddeye tesir etmesi ile patlatma yapılacaksa patlatma etkisi, itki kuvveti uygulanacaksa itki etkisi gözlemlenir. Civa II fulminat ve kurşun azodür detonatörlerde kullanım için ideal maddelere örnek verilebilir. İkinci bölge ateşleyicisi olarak ise RDX, tetril gibi maddeler örnek verilebilir.

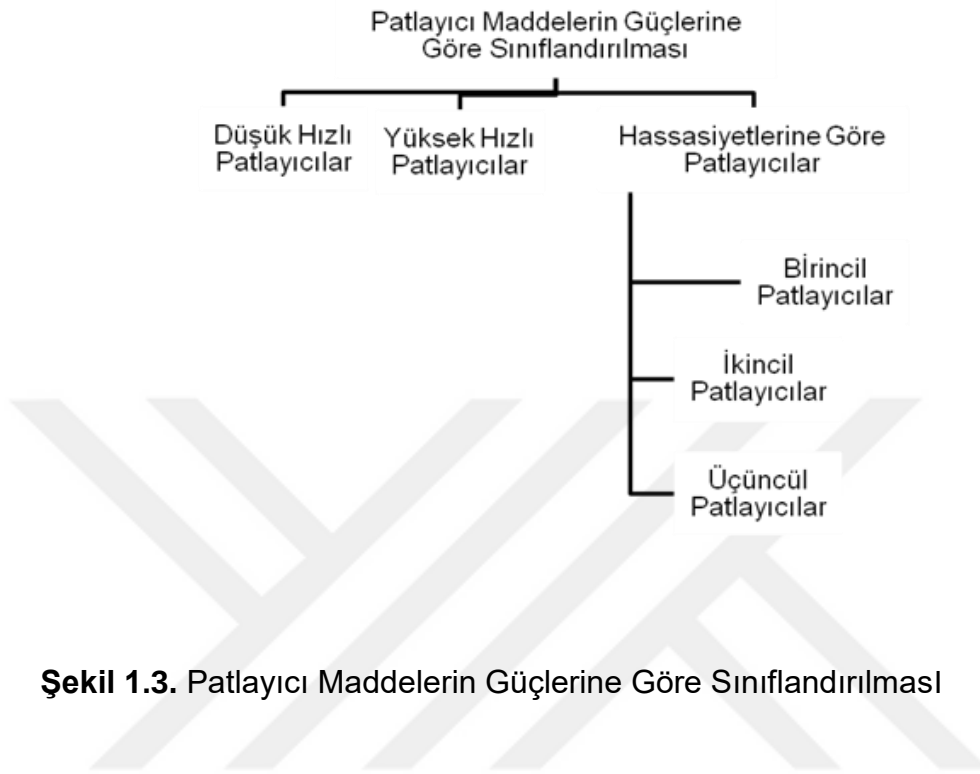
1.4.4. Fırlatıcı Yakıt Olarak Kullanılan Patlayıcılar

Reaksiyon sırasında aşırı miktarda gaz çıkışı ile fayda sağlayan patlayıcılar roket başlıklarının ve mermi çekirdeklerinin hedefe sevk edilmesi amacıyla kullanılır. Anormal bir durum olmadığı sürece (enerji birikmesi, yoğun basınç vb.) patlama özelliği yoktur. Günümüz koşullarında dumansız olanı tercih edilmeye çalışılmaktadır. Duman oluşumu atım yapılan mekanizma üzerinde tortu bırakacağı için bertaraf edilmeye çalışılır. Mekanizma için korozyon ve tutukluk, atıcı için olumsuz koşullara sebep olması dolayısıyla tercih edilmemektedir.

1.4.5. Diğer Amaçlar İçin Kullanılan Patlayıcılar

Petrol kuyularında çıkan yangının söndürülmesi ve taşocağı, inşaat gibi tahrip etme etkisinden faydalanmak amacıyla çeşitli sektörlerde kullanılmaktadır [2,7].

1.5. Patlayıcı Maddelerin Güçlerine (Patlama Hızlarına) Göre Sınıflandırılması



Şekil 1.3. Patlayıcı Maddelerin Güçlerine Göre Sınıflandırılması

Patlayıcı maddeler özellikleri bakımından değerlendirildiğinde, patlama hızı karakteristik olarak belirleyici etkenlerden biridir. Patlayıcı maddeler güçlerine göre ayrılacak olursa; yüksek hızlı ve düşük hızlı veya güçlü-zayıf olmak üzere iki sınıfta ele alınır.

Güçlü ve zayıf patlayıcıların çevreye etkisi; patlama hızı ve oluşturmuş olduğu basınç gibi parametreler değerlendirilerek sınıflandırılabilir.

1.5.1. Düşük Hızlı Patlayıcılar (Zayıf Patlayıcılar)

Reaksiyonun başlaması ile bir dizi şeklinde birbirini takip eden yanma şeklidir. Bu tür patlayıcılarda patlama değil yanma gerçekleşir. Genel olarak itki kuvvetinden yararlanılan sistemlerde kullanılmaktadır. Vermiş olduğu

reaksiyon itibari ile ses hızından yavaş ilerleyen bir mekanizmaya sahiptir. Havai fişek ve işaret fişeklerinde kullanılır. Amaç daha uzun sürecek olan reaksiyondan daha fazla istifade etmektir [7].

1.5.2. Yüksek Hızlı Patlayıcılar (Güçlü Patlayıcılar)

Reaksiyonun başlaması ile bitmesi arasında çok kısa bir zaman dilimi olmalıdır. Ses hızından daha büyük hızlarda meydana gelen patlama şok oluşturup infilak etmesiyle ve imha özelliğini anında göstermesiyle ön plana çıkmalıdır.

Maden ocaklarında, askeri alanlarda ve yıkım işlemlerinde yaygın olarak kullanılır. Sistem içerisinde aniden meydana gelen patlama söz konusudur. Bu maddelere ise; TNT, C3 ve C4 örnek gösterilebilir [2].

Güçlü patlayıcılar da kendi içinde başlatıcılar (hassas) ve başlatıcı olmayan (ana imla hakkı) olarak ikiye ayrılır.

Başlatıcılar, tahrip kapsülleri ve fünyelerde kullanılır.

Başlatıcı olmayanlar ise, patlamanın asıl olduğu sistemde kullanılır.

Yüksek hızlı (güçlü) patlayıcılar hassasiyetlerine göre; birincil, ikincil ve üçüncül patlayıcılar olarak kendi içinde sınıflandırılırlar.

1.5.3. Hassasiyetlerine Göre Patlayıcılar

1.5.3.1. Birincil Patlayıcılar

Bu tür patlayıcıların hassasiyetlerinin belirlenmesi için yine bir patlayıcı olan pentaeritrol-tetranitrat (PENT)'in hassasiyeti temel alınır. Yapılan ölçüm, aynı basınç altında göstermiş olduğu reaksiyon ile değerlendirilir.

Çok az bir enerji (darbe, sürtünme, ısı, statik elektrik vb.) uygulandığında reaksiyon başlamış ve çok kısa bir zaman diliminde bitmiş olur.

Birincil patlayıcılar ateşleyici amacıyla veya daha az hassas olan ikincil patlayıcıların daha şiddetli şekilde patlamalarını sağlamak için kullanılır.

1.5.3.2. İkincil Patlayıcılar

Küçük miktarlarda birincil patlayıcılarla ateşlemesi yapılan bu maddeler hassasiyet bakımından daha az hassas olduklarından dolayı patlamaları için daha yüksek enerjiye ihtiyaç duyarlar.

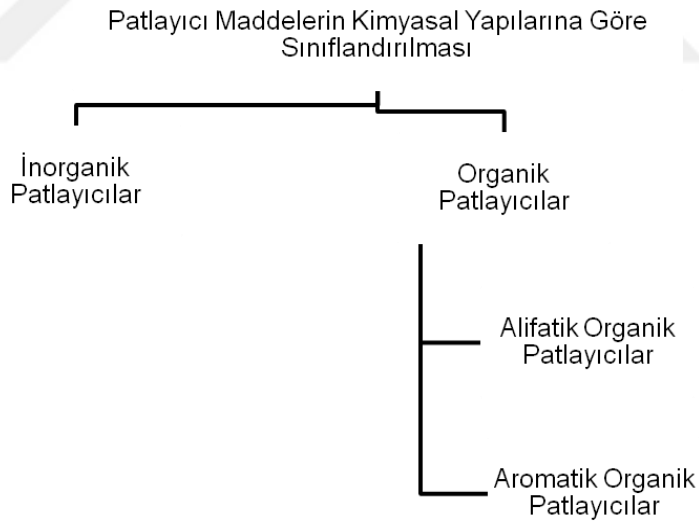
Hassasiyetleri daha az olduğundan depolama ve kullanım için daha güvenli ve miktar olarak daha fazlası tercih edilebilir. Bu tür patlayıcılara TNT örnek olarak verilebilir.

1.5.3.3. Üçüncül Patlayıcılar

Darbelere karşı duyarsız olan bu tür patlayıcıları ateşlemek için birincil patlayıcılar kullanılır. Plastik patlayıcılar olarak da bilinmektedir.

Saklama ve elde edilmesi için fazla maliyet gerektirmemekle birlikte hacimsel veya kütsel olarak miktarları çok fazla olan maddeler kolaylıkla muhafaza edilebilir. Uygun maliyet ve muhafaza şartlarını sağladığı için madencilikte ve inşaat işlerinde yıkım amacıyla kullanılmaktadırlar. ANFO (Amonyum Nitrat-Fuel Oil), bilinen en basit yapılı üçüncül patlayıcıdır [6].

1.6. Patlayıcı Maddelerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması



Şekil 1.4. Patlayıcı Maddelerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması

Patlayıcılar kimyasal yapılarına göre; “İnorganik Patlayıcılar” ve “Organik Patlayıcılar” olarak iki sınıfta incelenir. Organik patlayıcılar “Aromatik Patlayıcılar” ve “Alifatik Patlayıcılar” olarak ikiye ayrılır.

1.6.1. İnorganik Patlayıcılar

İnorganik patlayıcılar, yanıcı maddeler (kömür) ve oksitleyici (potasyum nitrat) maddelerin karıştırılması ile hazırlanan karışımlardır. Patlama özelliğinden ziyade itki için kullanılmak amacı ile tasarlanmıştır.

Yanıcı maddenin yanması sonucunda yeterli gaz çıkışı olmalıdır ki itki kuvveti istenilen düzeye ulaşabilsin. Bunun için yüksek enerji verecek karbon içerikli maddeler ve bu yanmanın tam gerçekleşebilmesi için yüksek oksijen içerikli maddeler kullanılmalıdır.

1.6.2. Organik Patlayıcılar

Karbon temelli moleküller veya bileşikler olmalıdır. Aynı zamanda yapı içerisinde azot, kükürt gibi elementler olmalıdır.

1.6.2.1. Alifatik Organik Patlayıcılar

Düz zincirli yapıda, yanıcı ve yakıcıyı bileşiminde bulunduran patlayıcılardır. Nitrogliserin, nitroselüloz vb. patlayıcılar örnek verilir.

1.6.2.2. Aromatik Organik Patlayıcılar

Bileşik yapısında benzen halkası bulunan patlayıcılardır. Bu tür patlayıcılar yanıcı ve yakıcı maddeleri yapısında bulundurlar. TNT, Dinitrotoluen (DNT) vb. patlayıcılar örnek olarak verilir [5].

1.6.3. Patlayıcı Maddelerin Bileşenleri

- Azotürler ve Fulminatlar
- Nitrolu patlayıcılar (Nitrik asit esterleri ya da nitrolu türevler); TNT
- Nitratlı patlayıcılar (Ana bileşeni amonyum nitrat olanlar); PENT
- Nitraminli patlayıcılar (Amin gurubu olanlar); RDX, HMX [8]
- Kloratlı patlayıcılar (Ana bileşeni sodyum klorat olanlar)
- Perkloratlı patlayıcılar (Ana bileşeni amonyum perklorat olanlar)
- Dinamitler (Ana bileşeni nitrogliserin olanlar)
- Kara barutlar ve benzeri karışımlar

Patlayıcı madde bileşiminde bulunan;

- Plastikleştiriciler: Ftalatlar
- Stabilizatörler: Difenilamin (DPA)

maddeler yanmaya veya yanıcılığına direkt etki etmese de içeriğinde bulunması gereken bütünlük sağlayıcılarıdır [9].

1.7. Patlayıcı Maddelerin Karakteristik Özellikleri

Günümüzde kullanılan patlayıcıların özellikleri değerlendirildiğinde, patlayıcı maddelerin sınıflandırılmasında işe yarayacak olan özellikler aşağıdadır.

1.7.1. Ağırlık Kuvveti

Patlayıcı maddenin birim ağırlığının iş yapabilme yeteneğidir.

1.7.2. Hacim Kuvveti

Patlayıcı maddenin birim hacminin iş yapabilme yeteneğidir. Patlayıcı maddenin ağırlık kuvveti ile yoğunluğunun çarpımıdır.

1.7.3. Yoğunluk

Patlayıcı maddenin birim hacminin kütlesidir. Detonasyon sürecinde birim zamanda devreye giren kütleyi belirlediği için önem arz etmektedir. Patlayıcının duyarlılığının ve detonasyon basıncının oluşmasında da önemli rol oynar.

1.7.4. Detonasyon Hızı

Detonasyon reaksiyonunun hızıdır. Yoğunlukla beraber birim zamanda devreye giren kütleyi belirlemektedir. Pratikte patlayıcı maddenin kuvvetinin belirlenmesinde kullanılır.

1.7.5. Duyarlılık

Patlayıcı maddenin detonasyona girebilmesi için gerekli olan fiziksel etki demektir.

1.7.6. Suya Direnç

Patlayıcı maddenin sulu deliklerde kullanılıp kullanılamayacağını tanımlar. Suya dirençli olarak tanımlanan bir patlayıcının sulu delik içinde en az 24 saat patlama özelliklerini bozmadan kalabilmesi gerekmektedir.

1.7.7. Duman Karakteri

Patlama sonunda çıkan karbonmonoksit ve azot oksitlerin (N_xO_y) belirli bir düzeyde olması gerekmektedir. Kapalı maden ocakları için dikkat edilmesi gereken bir özelliktir.

1.7.8. Raf Ömrü (Kimyasal Stabilite)

Patlayıcı maddenin depo edilme ömrüdür. Patlayıcı maddenin kullanım ömrü ve bekletme ömrünün belirlenmesi için gerekmektedir. Raf ömrü bilinmelidir ki güvenli depolanma ve kullanım bilgisine sahip olunmalıdır.

1.7.9. Desensitizasyon Direnci

Patlayıcı maddenin duyarlılığını kaybetmesi demektir. Aynı anda yapılacak olan seri patlatmalar için geçerli olan kriter, bir sonraki patlama için maddenin hassasiyetinin bozulmadığı varsayılarak yapılmalıdır. Hassasiyetin bozulması her zaman tehlike oluşturmaktadır.

1.7.10. Çevre Sıcaklığına Duyarlılığı

Katı veya sıvı fazda olan patlayıcı maddelerin etkilendiği sıcaklık eşik değerleri belirlenmelidir. Ani sıcaklık değişimlerine karşı hassasiyetleri tespit edilip gerekli önlemler alınmalıdır.

1.7.11. Ambalaj ve Kullanma Kolaylığı

Kullanılacak olan patlayıcı maddenin ihtiyaç doğrultusunda istenilen niteliklerde (hacim, şekil, form vb) hazırlanıp servis edilmesi gerekmektedir. İstenilen nitelikte olmayan patlayıcı kullanıma hazır hale getirilmek için ikinci bir form değişikliği gerektirir. Bu durumda tehlikelidir [2].

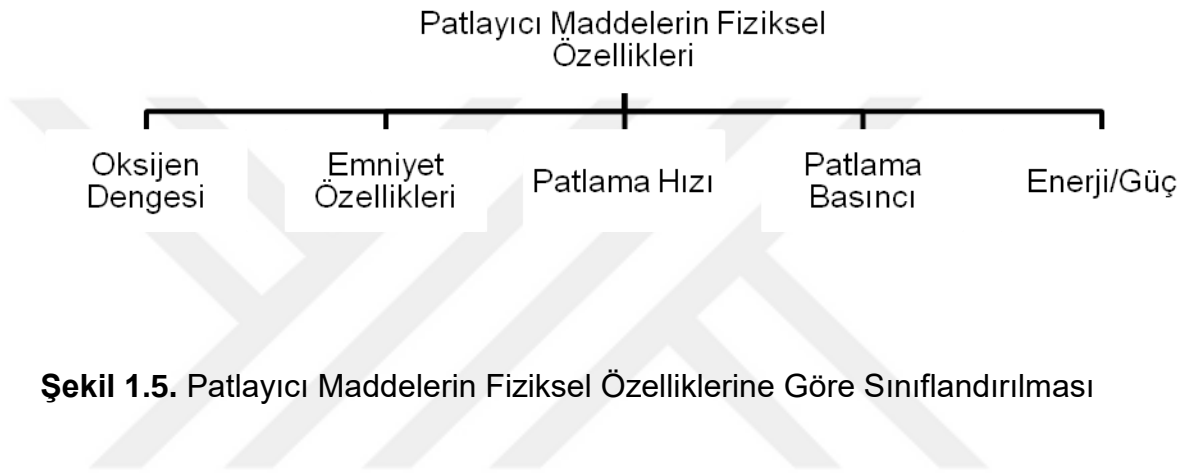
1.7.12. Patlama Basıncı

Yoğunluk ile patlama hızının karesinin çarpımına eşittir.

1.7.13. Patlama Empedansı

Patlama empedansı, yoğunluk ile patlama hızının çarpımına eşittir [10].

1.8. Patlayıcı Maddelerin Fiziksel Özellikleri



Şekil 1.5. Patlayıcı Maddelerin Fiziksel Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

1.8.1. Oksijen Dengesi

Patlayıcı maddenin tam verimle reaksiyonunu tamamlaması için gerekli bir parametredir.

1.8.2. Emniyet Özellikleri

Patlayıcı maddelerin güvenli bir şekilde transfer ve depo edilmesi için önemli bir kriterdir. Darbe testleri ile belirlenen ve darbeye karşı göstermiş olduğu direnç ile ölçülen bir parametredir.

1.8.3. Patlama Hızı

Patlama hızı, m/s cinsinden ölçeklendirilir. Patlama kolonu içinde ilerleme hızı analiz edilerek belirlenir.

Patlayıcı maddenin kırma ve parçalama özelliği patlama hızı ile doğru orantılı olarak değişmektedir.

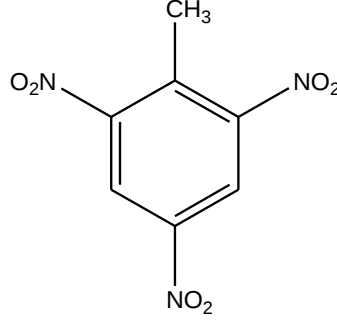
1.8.4. Patlama Basıncı

Patlama basıncı kilo bar cinsinden ölçeklendirilir. Patlamanın gerçekleştirileceği yüzeyde göstermiş olduğu etki ile belirlenir.

1.8.5. Enerji/Güç

Patlayıcı maddenin özelliğini belirleyecek olan temel kriterlerden biridir. Patlama sırasında açığa çıkan enerji, çevreye vermiş olduğu kırıcılık ya da parçalama etkisi, oluşturmuş olduğu kinetik enerji, meydana gelen ses dalgaları gibi sismik enerji ve meydana gelen ısı-ışık, patlayıcının gücünün ölçülmesinde etkilidir [3].

1.9. Trinitrotoluen (TNT)



Şekil 1.6. TNT'nin Moleküler Yapı Formülü İle Gösterimi

Güçlü patlama özelliğine sahip üst düzeyde kimyasal kararlılığı ile hassasiyeti az olması sebebiyle askeri ve sivil amaçlı kullanımlar için tercih edilmektedir. Çevresel etkilere karşı az duyarlı olmasından dolayı tercih edilen nitroaromatik bir patlayıcıdır. Kararlı kimyasal yapısı sebebiyle diğer patlayıcı maddeler ile kolayca ikili faz oluşturulup tahrip gücü daha yüksek patlayıcılar elde edilebilir [9].

1.9.1. TNT'nin Tarihteki Gelişimi

1863 yılında Alman kimyager Wilbrand tarafından sentezlenen TNT ilk zamanlarda sanayide boyar madde olarak kullanılmıştır. TNT için ilk detaylı çalışma 1870 yılında Beilstein ve Kuhlberh tarafından 2,4,5-trinitrotoluen izomerini bulmaları ile başlamıştır. 2,4,6-trinitrotoluen yapısına 1880 yılında Hepp tarafından ulaşılmıştır. TNT'nin yapısı 1883 yılında Claus ve Becker tarafından yayınlanmıştır.

1902 yılında patlayıcı madde özelliğinin belirlenmesiyle pikrik asidin yerine kullanılarak Alman ordusunda el bombalarında ve patlayıcı maddelerin ana bileşeni olarak askeri patlayıcılar sanayisinde yoğun bir şekilde yerini almıştır. Aynı yıllarda İngilizlerin de çeşitli çalışmaları olmuştur. Fakat ilk olarak Almanlar askeri amaçlı kullanmaya başlamıştır. 1912 yılında ise Amerika tarafından kullanılmaya başlanmıştır.

Benzen halkasında 2,4,6 konumlarında olan 3 tane -NO₂ ve 1. karbona bağlı olan metil gurubu ile polinitroaromatik bileşik yapısına ulaşan aromatik organik bir bileşiktir.

Yüksek infilaklı bir patlayıcı olan TNT oda sıcaklığında katı bir kristal olan tek halkalı nitroaromatik bir bileşiktir. Oda şartlarında katı kristal yapılı olup doğal olarak doğada bulunmamaktadır. Kokusuz açık sarı kösele renkli suda çözünürlüğü çok çok az olan bir bileşiktir. Alkol, aseton, benzin ve tolüen gibi çözücülerde gayet iyi çözünür. Saf TNT 80,2 - 80,6 °C'de erir ve soğumaya bırakıldığında eski formuna kolayca ulaşır [11].

Saf TNT 230°C'de yanar veya patlar. 6900 m/s yanma hızı ile güçlü patlayıcı maddeler arasında yer almaktadır. Muhafaza kabından çıkartıldığı zaman parlak sarı renklidir. Fakat güneş ışığının etkisiyle yavaş yavaş açık kahverengine döner. Gevşek halde 5200 m/s, sıkışık halde 700 m/s hızındaki darbelere dayanıklıdır. Patlamadan sonra oksijen yetersizliğinden dolayı siyah bir duman bırakır. Oksijen eksikliğini gidermek amacıyla amonyum nitrat veya sodyum nitrat karıştırılır. Tek tüfek mermisi isabetiyle patlamasa da makinalı tüfek ateşiyle patlayabilir.

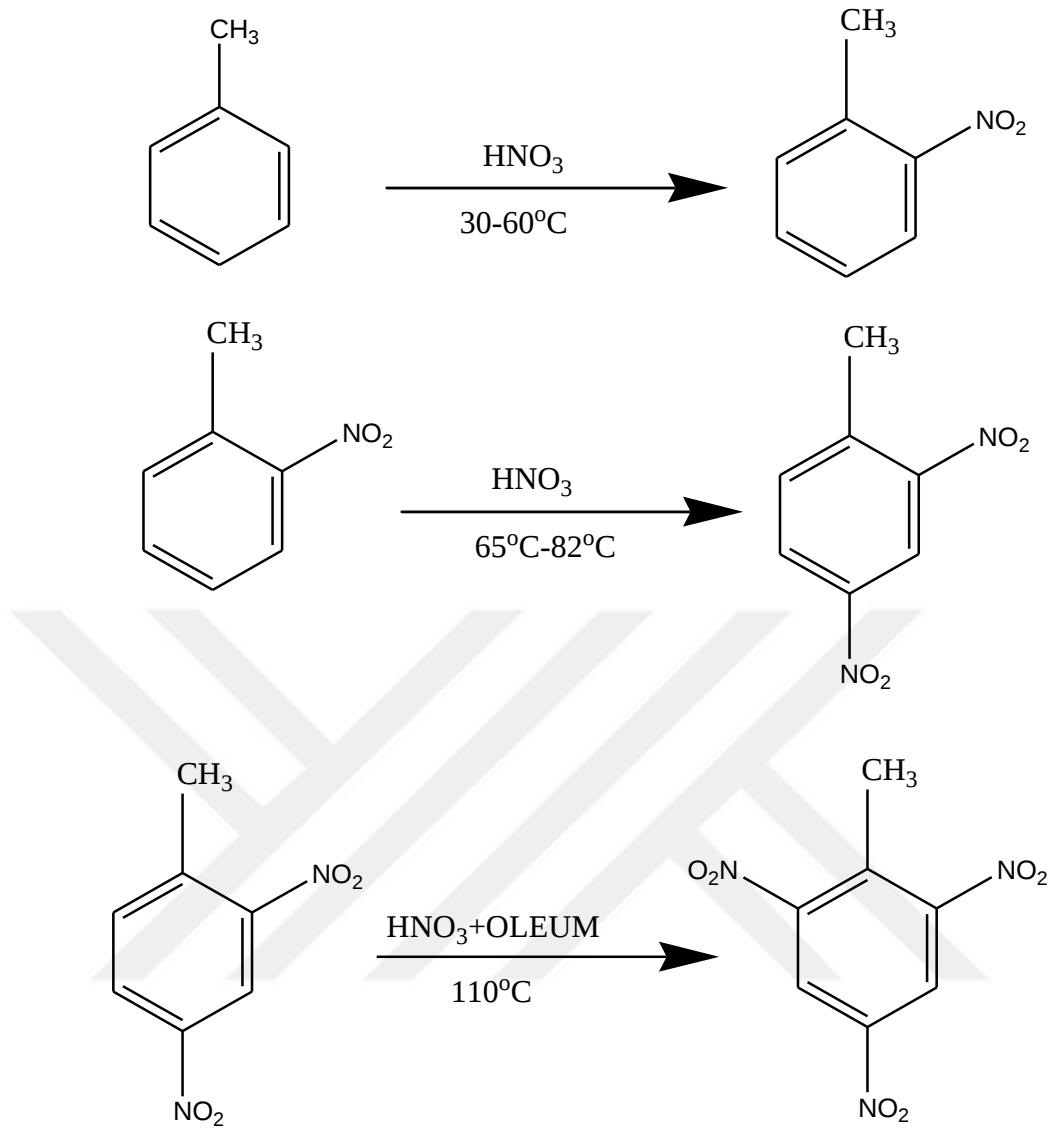
1912 yılında Amerikan ordusu tarafından TNT kullanılmaya başlanmıştır. 1914 yılına kadar TNT 1. Dünya savaşı boyunca tüm ordular tarafından patlayıcı madde olarak kullanılmıştır.

Askeri amaçla günümüzde de yaygın olarak kullanılmakta olan TNT genellikle el bombası, mayın, uçak bombası dolumunda kullanılmaktadır.

TNT eldesinde ana madde olarak toluen kullanılmaktadır. Toluen ise kömür katranının çeşitli işlemleri sonunda elde edilir.

TNT, Toluenin birkaç basamakta nitrolanması ile elde edilmektedir. Toluen'in ilk nitrolanmasından mononitrotoluen (MNT) ikinci nitrolamasından dinitrotoluen (DNT) ve son nitrolamasından trinitrotoluene (TNT) elde edilir.

Toluenden TNT eldesi aşağıdaki basamaklarla gösterilebilir.



Şekil 1.7. Toluenden Yola Çıkararak TNT Üretimi

TNT, tolueenin kuvvetli nitrik asitle karıştırıldığında meydana gelen oksidasyon, yan reaksiyonlarını uzaklaştırmak için birkaç adımda nitrolanır. Geleneksel yöntem üç nitrolama basamağı ile yürütülür.

Ham TNT yan reaksiyonlardan kaynaklanan nitrolanmış fenolik bileşikleri ve TNT'nin çeşitli izomerlerini içerir. Safılaştırmanın genel metodu simetrik olmayan trinitro bileşiklerinin sülfonik asit türevlerine dönüştürülmesi ve pH 8-

9 arasında %16'lık sodyum sülfid çözeltisi ile izomerler uzaklaştırılmaktadır. Sevk amacı ile kullanılan veya bünyesinde barındırılan su ortamdan uzaklaştırılır fleyk (pul-pul) olarak ayrılır ve depolanır. Simetrik olmayan trinitrotoluenler ve diğer ürünlerin eser miktarı TNT'nin erime noktasını düşüreceklerdir [6].

TNT, diğer patlayıcılar ile kıyaslandığında kolay ve ekonomik üretim, kimyasal ve termal kararlılık özellikleri daha üst seviyededir. Kalıplar halinde döküm alınarak istenilen şekil verilebildiği için diğer patlayıcılara göre öncelikli tercih edilmektedir [12].

TNT referans patlayıcı olarak kullanılır. Örneğin Japonya 'ya atılan bir atom bombasının gücü 100 megatonluk bir TNT patlamasına eşdeğer büyüklüktedir.

1.9.2. TNT'nin Toksik Etkileri

Tüm patlayıcılar gibi TNT'de kimyasal olarak toksik özelliktedir. TNT'nin üretimi sırasında elde edilen ara geçiş formu Dinitrotoluen (DNT) kanserojen madde olarak sınıflandırılmaktadır [11].

Askeri amaçla üretim yapan birçok tesiste patlayıcıların ve mühimmatların üretimi, toprak ve sediment kontaminasyonuna sebep olmuştur.19. yüzyılda Amerika'da, sadece askeri birimler, yaklaşık 1,2 milyon ton toprağı patlayıcılar ile kirletmiştir. Patlayıcı madde olarak üretilen kimyasalların başında TNT, en sık karşılaşılan patlayıcıdır [13].

1.9.3. Depolama Ömrünü Tamamlayan Patlayıcı Madde Atıklarının Oluşumu ve Bertarafı

- a. Mühimmatın raf ömrünü tamamlayarak kullanılamaz hale gelmesi.
- b. Mühimmat veya patlayıcı maddenin fiziksel veya kimyasal deformasyona uğraması sonucu kullanılamaz hale gelmesi.
- c. Patlayıcı maddenin raf ömrünü tamamlaması sonucu kullanılamaz hale gelmesi.
- d. Kullanım sonucu patlamaması vb. sebeplerden dolayı kullanılamaz halde olan patlayıcılar bu sınıfta değerlendirilebilir.

Depolama ömrünü tamamlamış olan mühimmatlarda bulunan patlayıcı maddelerin, mühimmat gövdesinden sökülerek ayrıştırılıp yakılması işlemidir. Makine ve Kimya Endüstrisi Kurumu (MKEK) bünyesinde çalışan sisteme ilaveten Mühimmat Ayırma ve Ayıklama Tesisi kurularak otomasyon sistemi ile çalışmalar yürütülmektedir.

1.9.4. Mühimmat Ayırma ve Ayıklama

Milli Savunma Bakanlığı ve NATO lojistik organizasyonu olarak faydalı ömrünü tamamlamış olan mühimmatların ayrıştırılması amacıyla imar edilen tesis otomasyon sistemi ile çalışmaktadır. Yıllık ortalama 6 bin ton kapasiteye sahip olmakla beraber tesiste 52 farklı tip ve çapta klasik mühimmat başta olmak üzere roket, füze ve mayınların ayıklama işlemleri yapılmaktadır. İnsan güvenliği ve çevre güvenliği göz önünde bulundurularak çalışmalar yürütülmektedir. Ayırma işlemleri sonrasında yakma veya patlatma yöntemi ile imha gerçekleştirilmektedir [13].

Atık olarak ya da depolama ömrünü tamamlamış olan mühimmatların geri kazanım veya bertaraf edilmesi için biyolojik ve kimyasal yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemler sayesinde çevreye yayılacak olan kontrolsüz

gaz salınımları engellenmiş olur. Ayrıca geri kazanımı sayesinde faydasını yitirmiş olan mühimmatlardan çeşitli faydalar elde edilebilir.

Kullanım ömrünü tamamlamış ya da atık halde bulunan patlayıcıların bertarafı için kullanılan kimyasal yöntemler şöyledir.

1.9.4.1. Kompostlama

Askeri alanlarda kullanılan biyolojik olarak yapılan bir arıtma yöntemidir. Gübre ve organik maddelerin biyobozunabilen kısımları, yeteri kadar havalandırma sağlamak amacıyla kirlenmiş olmuş toprakla karıştırılır. Organik madde ilavesi kirlenmiş olmuş toprağın derişimini seyreltir ve mikrobiyal aktiviteye yönlendirir. Mikrobiyal aktivitenin artması mikrobiyal solunum etkisiyle adsorbe olmuş kirleticilerin parçalanmasını sağlamaktadır.

1.9.4.2. Biyoreaktör

Biyoreaktörler, özel bir tank kullanılarak mikroorganizma, besi ortamı ve toprak ilavesi ile TNT gibi patlayıcıların ve diğer kirleticilerin parçalanması işleminin gerçekleştiği kaplardır [12].

1.9.4.3. Fitoremediasyon

Fitoremediasyon tekniğinde çevresel kirleticileri absorbe eden, dokularında yüksek seviyelerde biriktiren (hiperakümülatör) ve fiziksel, kimyasal ve biyolojik süreçler aracılığıyla detoksifiye eden bitkilerin kullanımı tercih edilmektedir.

Fitoremediasyon teknolojisi temel süreç ve uygulanabilirliği temelinde;

- a. Fitoekstraksiyon**
- b. Rizofiltrasyon**
- c. Fitostabilizasyon**
- d. Fitovolatilizasyon**
- e. Fitodegradasyon (Fitotransformasyon)**

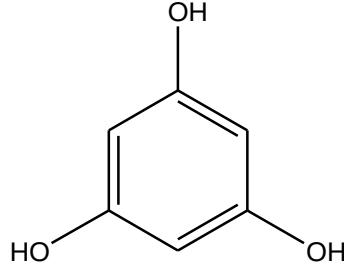
şeklinde farklı gruplara ayrılabilir [14].

Tehlikeli maddeleri, zararsız veya daha az zararlı maddelere parçalamak için mikroorganizmaların kullanıldığı uzun süreçli arıtım prosesleri biyoremediasyon olarak bilinmektedir.

Biyoremediasyonun tam verimle gerçekleşebilmesi için uygun kimyasal ve biyolojik faktörler söz konusudur. Uygun pH, mikroorganizma çeşitliliği, uygun elektron alıcı vb. gibi niteliklerden söz edilebilir. Verimliliğin tam olabilmesi için bu kriterlere dikkat edilerek işleme tabi tutulmalıdır [15].

Floroglisinolün atık TNT'den kimyasal yöntemlerle eldesinde üzerinde çalışılan önemli proseslerden bir tanesidir. Floroglisinolün kimyasal formülü Şekil 1.8'de gösterilmiştir.

1.10. Floroglisinol



Şekil 1.8. Floroglisinolün Moleküler Formülü İle Gösterimi

1.10.1. Kimyasal Özellikleri

IUPAC ismi: Benzen-1,3,5-triol

Diğer İsimler: Floroglisinol, 1,3,5-trihidroksibenzen, 1,3,5-benzentriol, sikloheksan-1,3,5-trion

Molekül Kütlesi: 126.11g/mol

Görünüm: Beyaz katı

Erime noktası: 219 °C (426 °F, 492 K)

Çözünürlük: 1 g/100 mL (Suda)

Çözücüleri: dietil eter, etanol, piridin

Asitlik (pK_a): 8.45

1.10.2. Fiziksel Özellikleri

Floroglisinol (1,3,5-trihidroksibenzen) renksiz ve kokusuz katı bir bileşiktir. Floroglisinolün bilinen endüstriyel sentezi 1,3,5-trinitrobenzenden başlar. 1,3,5-triaminobenzenin indirgemesi ve bunu takiben hidrolizi, floroglisinolün oluşmasını sağlar.

Simetrik yapıda olmak üzere 3 adet –OH grubu bulunan bir benzen bileşiğidir. Merkezi bir benzen halkası bulunmaktadır. Fenolik hidroksil grupları, floroglisinolün asidik bölgelerini temsil eder.

Moleküller arası hidrojen bağları, potansiyele sahip doğal ve sentetik kimyada önemli roller oynamaktadır [16].

Floroglisinol organik bir bileşik olup ilaç ve patlayıcı sentezinde kullanılır. Aynı zamanda bir fenol türevi olup antispazmodik özellikleri ile Avusturyalı kimyacı Heinrich Hlasiwetz'in 1825-1875 yılları arasında floroglisinol üzerinde yaptığı çalışmalarla bilinmektedir.

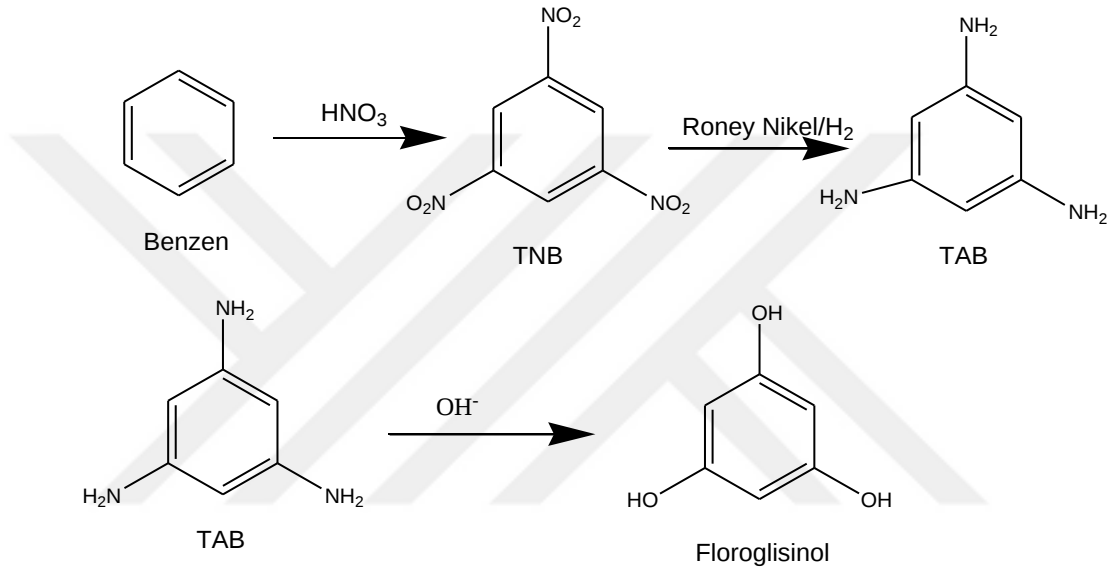
Floroglisinol ve benzentriol izomerleri, IUPAC isimlendirme kurallarına göre monofenolikler olarak adlandırılır.

1.10.3. Doğada Bulunma Şekilleri

- Bazı bitki türlerinde doğal olarak meydana gelir.
- Floroglisinol, kahverengi alglerde bol miktarda bulunan bir floretannin monomeridir [17].
- Okalıptüs türlerinde bulunur.
- Sarı kantaron türlerinde bulunur.
- Şerbetçiotu türlerinde bulunur.

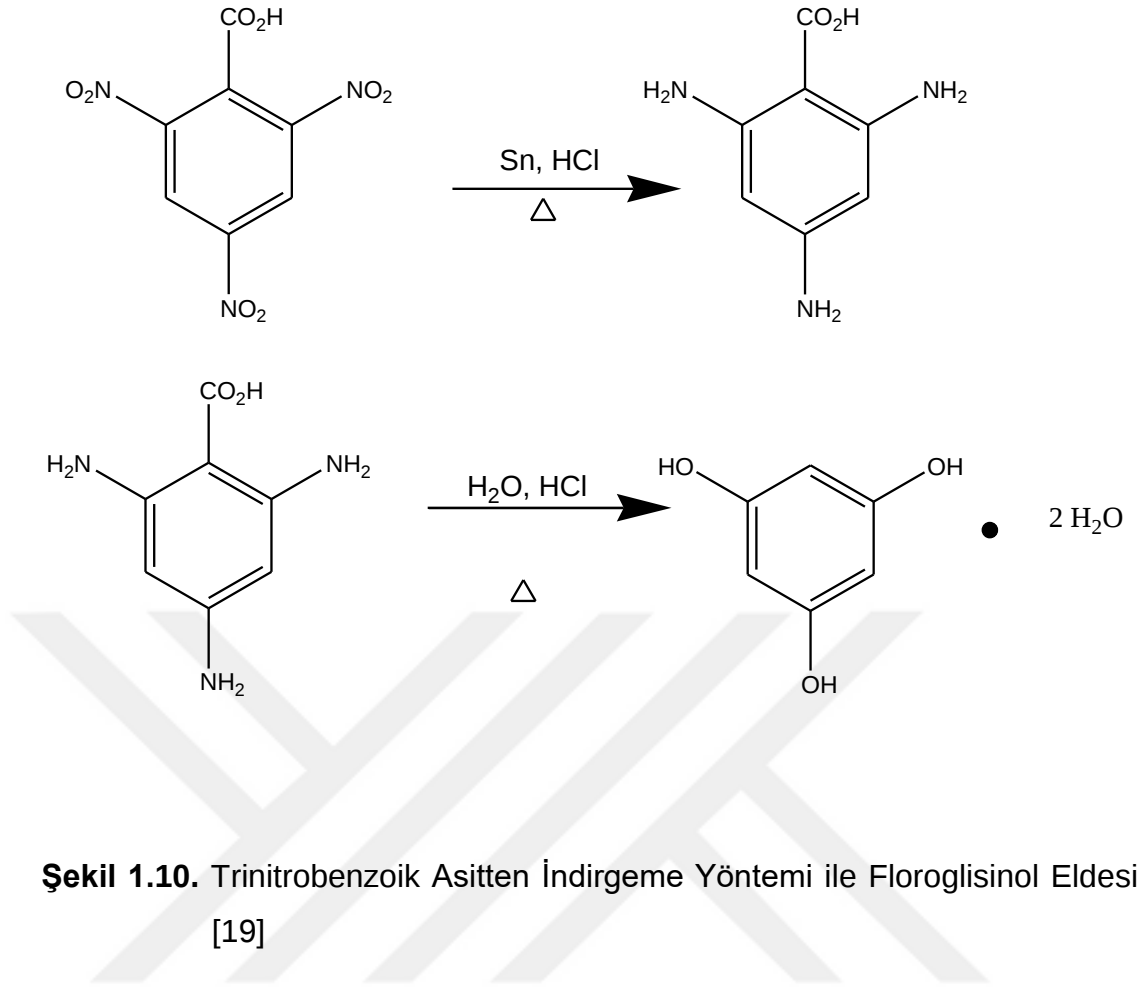
1.10.4. Sentez Yöntemleri

Floroglisinolün benzenden yola çıkılarak sentezlenmesi Şekil 1.9'da gösterilmiştir. Bu yöntemle göre trinitrobenzenin Roney Nikel ile indirgenmesinde triaminobenzen elde edilmektedir. Triaminobenzenin hidrolizinde floroglisinol elde edilmektedir.

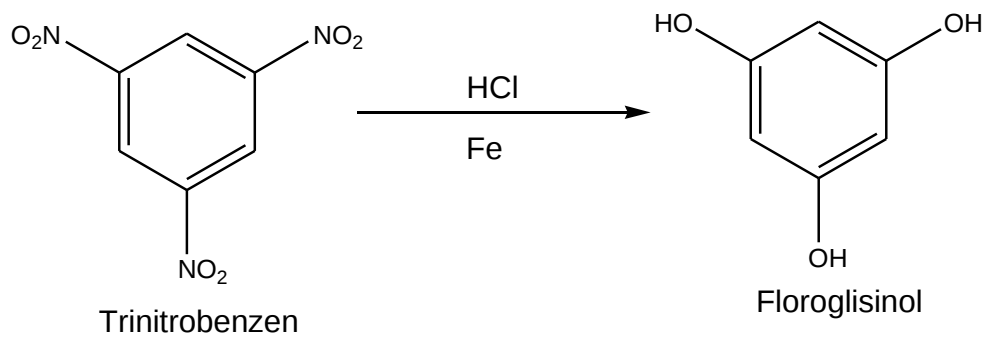
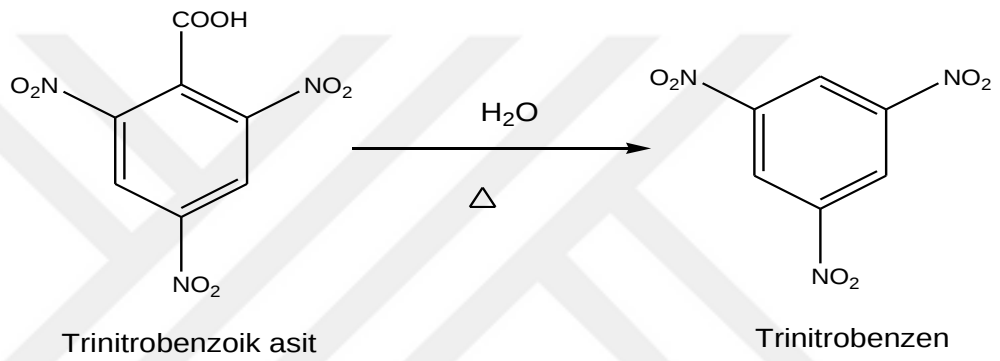
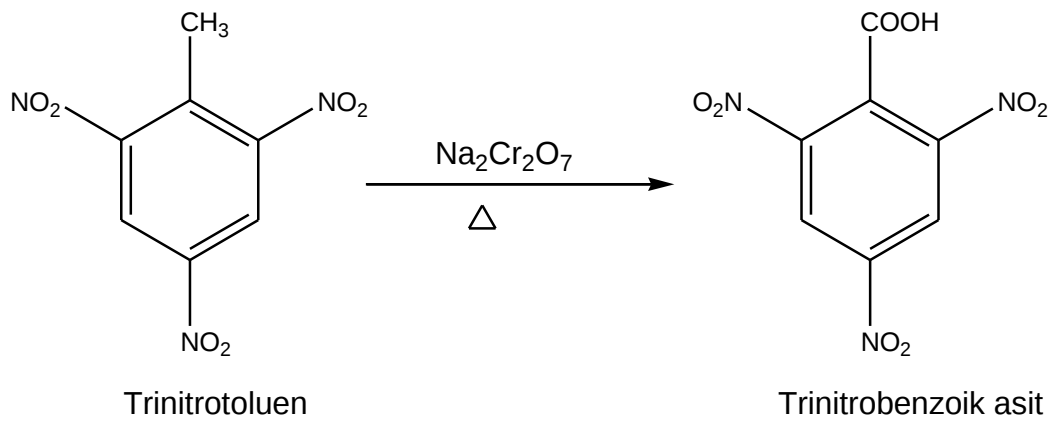


Şekil 1.9. Benzenden Floroglisinol Eldesi [18]

Şekil 1.10 kalayın asidik ortamda katalizlenmesi ile triaminbenzoik asitin floroglisinole dönüşüm reaksiyonları gösterilmektedir.



Araştırma laboratuvarımızda uygulanan yöntem ise Şekil 1.11’de gösterilmiştir.



Şekil 1.11. TNT'den Floroglisinol Eldesi

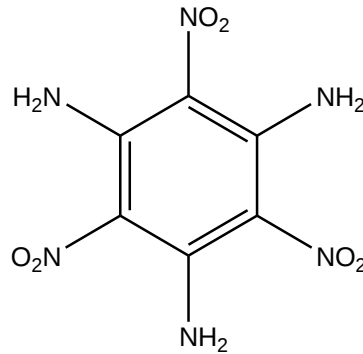
Trinitrotoluenden trinitrobenzoik asit elde edilir. Bir sonraki basamakta trinitrobenzen elde edilir. Trinitrobenzendende floroglisinol elde edilir [20].

1.10.5. Floroglisinolün Kullanım Alanları

- Sindirim kanalı bozukluklarında, safra taşı tedavisinde, kasılma ve ağrılara karşı safra kesesi üzerinde non-spesifik spazmolitik etkiye sahiptir.
- Fonksiyonel bağırsak bozuklukları için kullanılır.
- Hipertansiyon tedavisinde kullanılır.
- Anti kanser tedavisinde uygulanmıştır.
- Kolon kanseri tedavisinde kullanılır.
- Kas gevşetici olarak kullanılır [21].
- Floroglisinol, son biyomedikal araştırmalara göre anti kanserojenik özelliklere sahip bir antienflamatuar olarak çeşitli uygulamalara sahip çok amaçlı bir bileşiktir.
- Floroglisinolün hücre döngüsü ile ilgili proteinler üzerindeki etkileri bulunmaktadır.
- Ağrı, kırık tedavisinde aktif madde olarak kullanılabilir.
- İnsan Bağışıklık Yetmezliği Virüsü (HIV) ters transkriptazın spesifik inhibitörleri olarak kullanılarak Edinilmiş Bağışıklık Yetmezliği Sendromu (AIDS) tedavisi için potansiyel olarak yararlı olabileceği görülmüştür.

- İnsan meme kanseri proliferasyonunu inhibe etmek için yüksek biyoaktivite göstermiştir. Meme kanseri tedavisinde kullanılabilir.
- Kolon kanseri, yumurtalık kanseri ve prostat kanseri tedavileri için aktivite gösterdiği tespit edilmiştir. Tedavi amaçlı kullanılabilir olduğu belirlenmiştir.
- Çok güçlü anti-bakteriyel özellik göstermiştir. Mikroplara karşı antibiyotik tedavisi amacıyla kullanılabilir [16].
- Floroglisinol farmasötikler, boyalar ve patlayıcılar gibi çeşitli endüstriyel ürünlerin sentezi için bir öncü olarak kullanılır [22].
- 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzen (TATB) sentezinde hammadde olarak kullanılır. TATB'nin kimyasal formülü şekil 1.12'de gösterilmiştir.

1.11. 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzen (TATB)



Şekil 1.12. TATB'nin Moleküler Yapı Formülü ile Gösterimi

1.11.1. TATB'nin Kimyasal Özellikleri

Formül: $C_{16}H_6N_6O_6$

Molekül Kütlesi: 258.1g/mol

IUPAC ismi: 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzen

Görünüm: Sarı renkli katı toz

Erime noktası: 300 °C

Günümüzde kullanılan mühimmatlar da aranan özellikler arasında termal kararlılığa (sıcaklık değişimlerinden etkilenmeme) sahip olması ve şoklara karşı hassasiyeti önemli yer tutmaktadır. TATB (1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzen) diğer patlayıcılarla karşılaştırıldığında, hassas olmayan patlayıcı bir maddedir.

TATB termal etkiler, çarpma veya şok etkileri altında güçlü bir stabiliteye sahiptir [23].

TATB, yüksek duyarsızlık, termal kararlılık (> 350 °C) ve yüksek performanslı patlayıcı özellik gösteren aromatik organik bir bileşiktir. TATB, uzun menzilli füze, katı roketlerde itici ve nükleer füzelerde kullanılmaktadır. Patlama sırasında oluşturmuş olduğu güçlü basınç etkisi nedeniyle ve yüksek termal kararlılık ve duyarlılığının yüksek olması sebebiyle nükleer silahın güvenle muhafaza edilebilmesi için tercih sebebidir.

TATB, 1960'lı yıllarda nükleer savaş başlıklarında kullanılmıştır. Ayrıca derin petrol kuyularında da kullanılmıştır. Son dönemlerde ABD'de nükleer silahlarda ikincil patlayıcı olarak kullanılmıştır.

Dobratz Jackson ve Wing'in 1888'de yapmış olduğu çalışmalarda TATB'yi elde ettikleri bilinmektedir [24].

TATB'nin bilinen en belirgin üretim yöntemi Benziger metodu ile yapılmaktadır. Bu metot kapsamında 1,3,5-triklorobenzenden (TCB) yola çıkılarak sentez yapılmaktadır. Bu metot kapsamında klor gazı çevreye zararlı görüldüğü için tercih edilmemektedir.

Benziger yönteminde ilk basamak olarak TCB, 1,3,5-trikloro-2,4,6-trinitrobenzene (TCTNB) dönüştürülmek için nitrolanır. TATB ikinci basamakta amonyak gazı ile organik bir çözücü içinde ara madde ile sentezlenir.

Bu yöntemle elde edilen TATB'de bulunan klor, klorür kirliliğine sebep olduğu için depolama ömrü açısından zararlı olduğundan dolayı tercih edilmemektedir.

TATB'nin sentez yöntemleri; nitrasyon ve aminasyon olmak üzere iki şekilde yapılmaktadır. Bu sentez yöntemlerinde TCTNB nitratlama ile Bellamy yöntemi olarak bilinen sentezde 1,3,5-trihidroksibenzen (THB) sırasıyla nitrasyon, alkinasyon ve aminleme ile TATB'ye ulaşılmaktadır [25].

Benziger yönteminden elde edilen TATB'nin tercih edilmemesi için alternatif yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden biride şekil 1.14'te gösterildiği üzere; TNT'nin floroglisinole dönüştürülmesi ve floroglisinolden TATB'ye geçiştir. Bu yöntem kapsamında kullanıma hazır veya atık halde (kullanım ömrünü tamamlamış) TNT kullanılmaktadır. Bu sayede atık TNT değerlendirilmiş olup çevreye vermiş olduğu zararlar ortadan kaldırılmış olur [26].

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Cihazlar

Manyetik karıştırıcı: IKA RH Basic sıcaklık ve karıştırma ayarlı.

pH Metre: Orion pH metre.

Terazi: Sartorius CP224S

Etüv: Mikrotest sıcaklık kontrollü etüv.

Reaktör: 3L özel olarak tasarlanıp imal edilen 4 boyunlu cam reaktör.

2.1.1 Kimyasal ve Sarf Malzemeler

Tez çalışmasında kullanılan atık TNT, MKE Kurumundan temin edilmiştir. Kullanılan çözücüler analitik saflıktadır.

Laboratuvarda kullanılan kimyasallar. Aseton, Sülfürik asit, Hidroklorik asit, Sodyumdikromat. Kullanılan kimyasallar ve çözücüler analitik saflıktadır.

2.1.2. TNT'nin Saflaştırılması için Kristalizasyon Yöntemi

Atık TNT; asetonda oda sıcaklığında çözülerek, safsızlıklar filtre edilerek ayrılmıştır. Çözelti içerisindeki TNT farklı iki yöntem uygulanarak kristallendirilmiştir. Birinci yöntemde çözelti içerisine aşırı miktarda su eklenerek (aseton derişiminin yok denecek kadar az seviyeye düşürerek) geri

kazanım gerçekleştirilmiştir. İkinci yöntemde ise çözelti içerisindeki aseton oda sıcaklığında buharlaşmaya bırakılmıştır [27].

$$\% \text{ TNT} = m_k / m_A \times 100$$

Bu eşitlikte;

m_k = Kristallenen TNT kütlesi

m_A = Atık TNT kütlesi

2.1.3. TNT'nin Trinitrobenzoikaside (TNBA) Oksidasyonu

30 g TNT'nin 300 mL sülfürik asit içerisinde çözeltisi hazırlanmıştır. Çözelti buz banyosuna yerleştirilerek üzerine 45 g $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ parça parça eklenmiştir. Daha sonra çözelti 2 saat süre ile 40 °C'de karıştırılmıştır. Oda sıcaklığına soğutulan çözelti 12 saat bu ortamda inkübe edilmiştir. Oluşan trinitro benzoik asit (TNBA) kristalleri gooch krozesi ile süzülerek ayrılmıştır. Kristaller soğuk su ile yıkanmıştır.

2.1.4. 1,3,5 Trihidroksibenzen'in (THB) (Floroglisinol) Sentezi

20 g TNBA ve 60 g demir tozu 20 eşit parçaya bölünerek 75 °C sıcaklığa sahip 220 mL HCl içerisine kısım kısım eklenmiştir. Katıların beşinci, onuncu ve on beşinci eklenmelerinde ortama 55 mL HCl ayrıca eklenmiştir. Bu indirgeme işleminin ardından ortam sıcaklığı 90 °C'ye çıkarılmıştır. Daha sonra ortama 5 mL HCl ve 7 g demir tozu eklenmiştir. Bu sıcaklıkta çözelti bir saat karıştırılmıştır. Daha sonra çözelti üzerine 130 mL su eklenerek çözelti 17 saat geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Bu süre sonunda çözelti 0 °C'ye soğutulmuş ve oluşan kristaller filtre edilerek ayrılmıştır.

TNBA üzerine saf su eklememiz gerekmektedir. Nedeni ise sentezde kullanacak olduğumuz TNBA katısının kütlece %30 nemli olması gerektiğidir.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

3.1. Kristalizasyon Sonuçları

Kristalizasyon işlemi sırasında 5 g atık TNT'den %10 civarında safsızlığın ayrıldığı gözlemlenmiştir. Bu çalışma sonunda TNT karakterizasyonu için erime noktasına bakılmıştır. Elde edilen katının TNT'nin erime noktası olan 80°C de eridiği gözlemlenmiştir. Bu işlem sonucunda atık TNT'nin %80 verimle TNT ye dönüşümü gerçekleştirilmiştir.

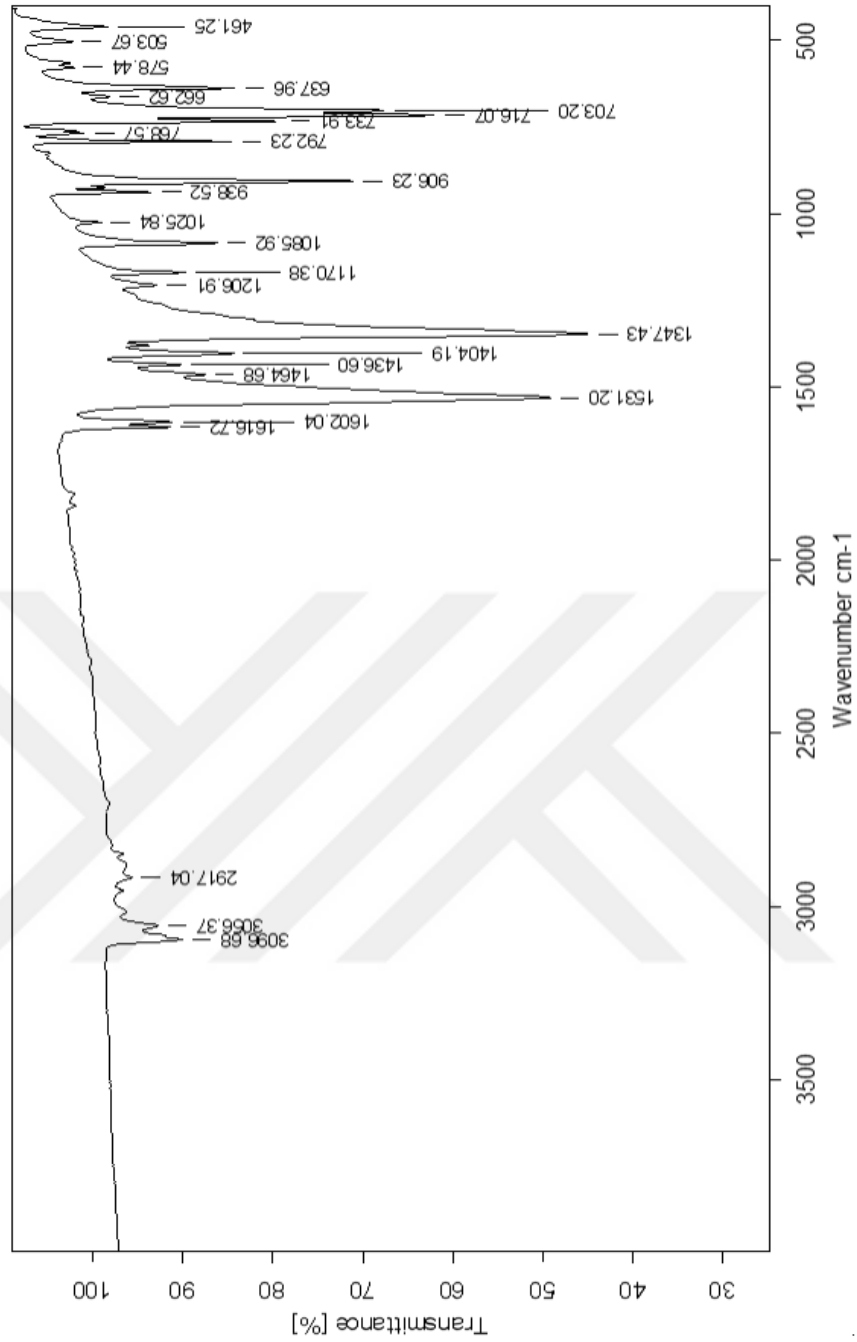
3.2. Karakterizasyon Yöntemleri

Şekil 3.1'de ticari TNT'nin FTIR spektrumu verilmiştir. 1616 cm^{-1} dalga boyunda gözükten keskin pik aromatik halkadaki C=C bağlarının gerilme grubunun varlığını göstermektedir. 1531 cm^{-1} ile 1347 cm^{-1} dalga boyunda gözükten keskin pikler ise nitro grubunun varlığını göstermektedir. 3096 cm^{-1} dalga boyunda gözükten pik ise benzen grubuna bağlı halkadaki C-H gerilme gruplarının varlığını göstermektedir [28]. Ticari TNT ile sentezden elde edilen TNT'nin FTIR spektrumlarının uyumlu olduğu gözlenmiştir.

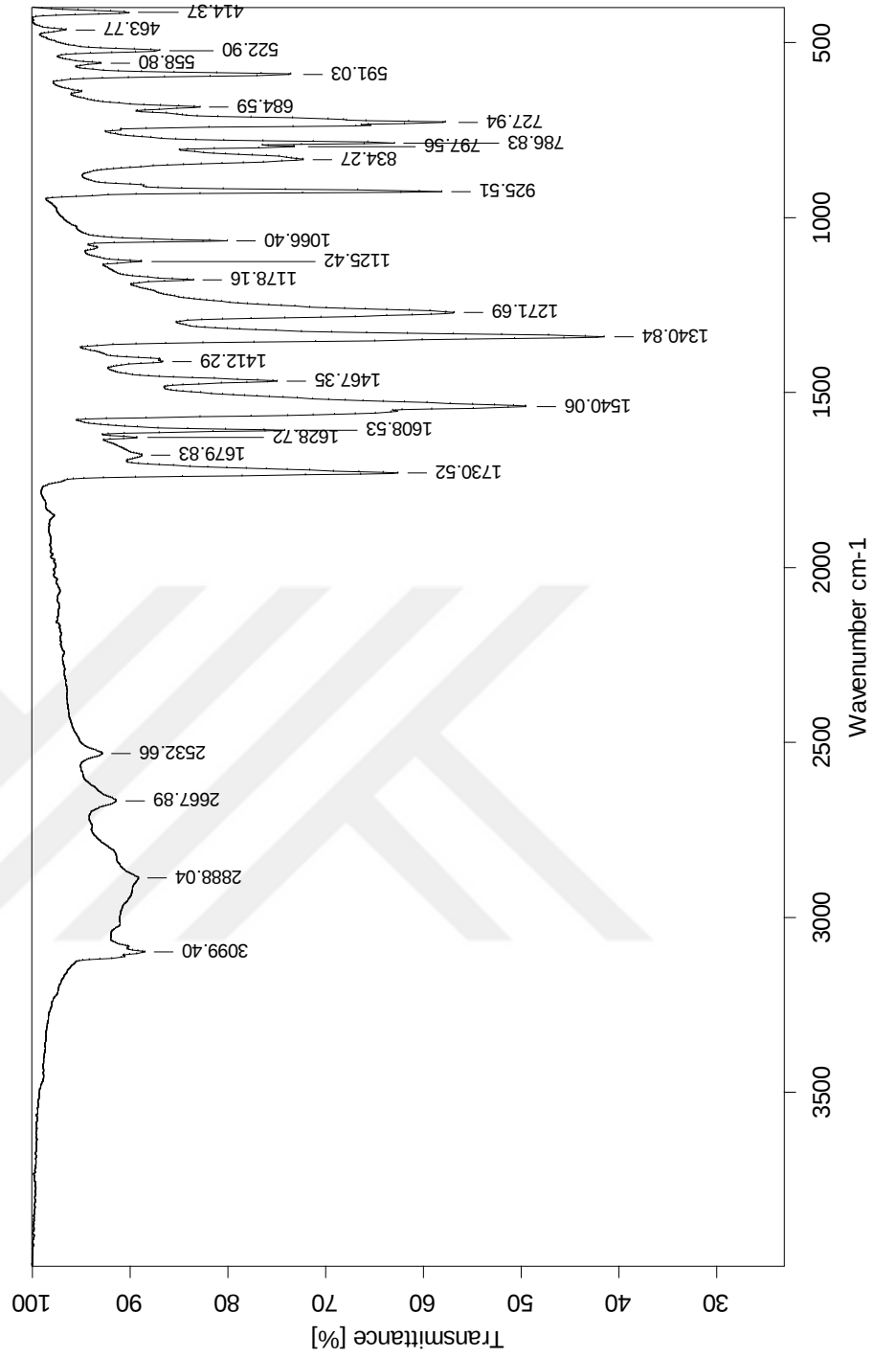
Şekil 3.2'de ticari TNBA' nın FTIR spektrumu verilmiştir. 1540 cm^{-1} ile 1340 cm^{-1} dalga boyunda gözükten keskin pikler nitro grubunun varlığını göstermektedir. 1628 cm^{-1} aromatik halka içindeki C=C grubunun varlığını göstermektedir. 1730 cm^{-1} dalga boyunda gözükten pik ise karboksilik asitlerin C=O gerilmesinin varlığını göstermektedir. 3099 cm^{-1} dalga boyunda gözükten pik ise aromatik halkadaki C-H gruplarının varlığını göstermektedir [29]. Ticari TNBA ile sentezden elde edilen TNBA'nın FTIR spektrumlarının uyumlu olduğu gözlenmiştir.

Şekil 3.3’de ticari floroglisinolün FTIR spektrumu görülmektedir. 1621 cm^{-1} dalga boyunda gözükten pik aromatik halkadaki C=C grubunun varlığını göstermektedir. 3070 cm^{-1} dalga boyunda gözükten pik aromatik halkadaki C-H grubunun varlığını göstermektedir. 3232 cm^{-1} dalga boyunda gözükten pik ise OH grubunun varlığını göstermektedir [29]. Ticari floroglisinol ile sentezden elde edilen floroglisinolün FTIR spektrumlarının uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.

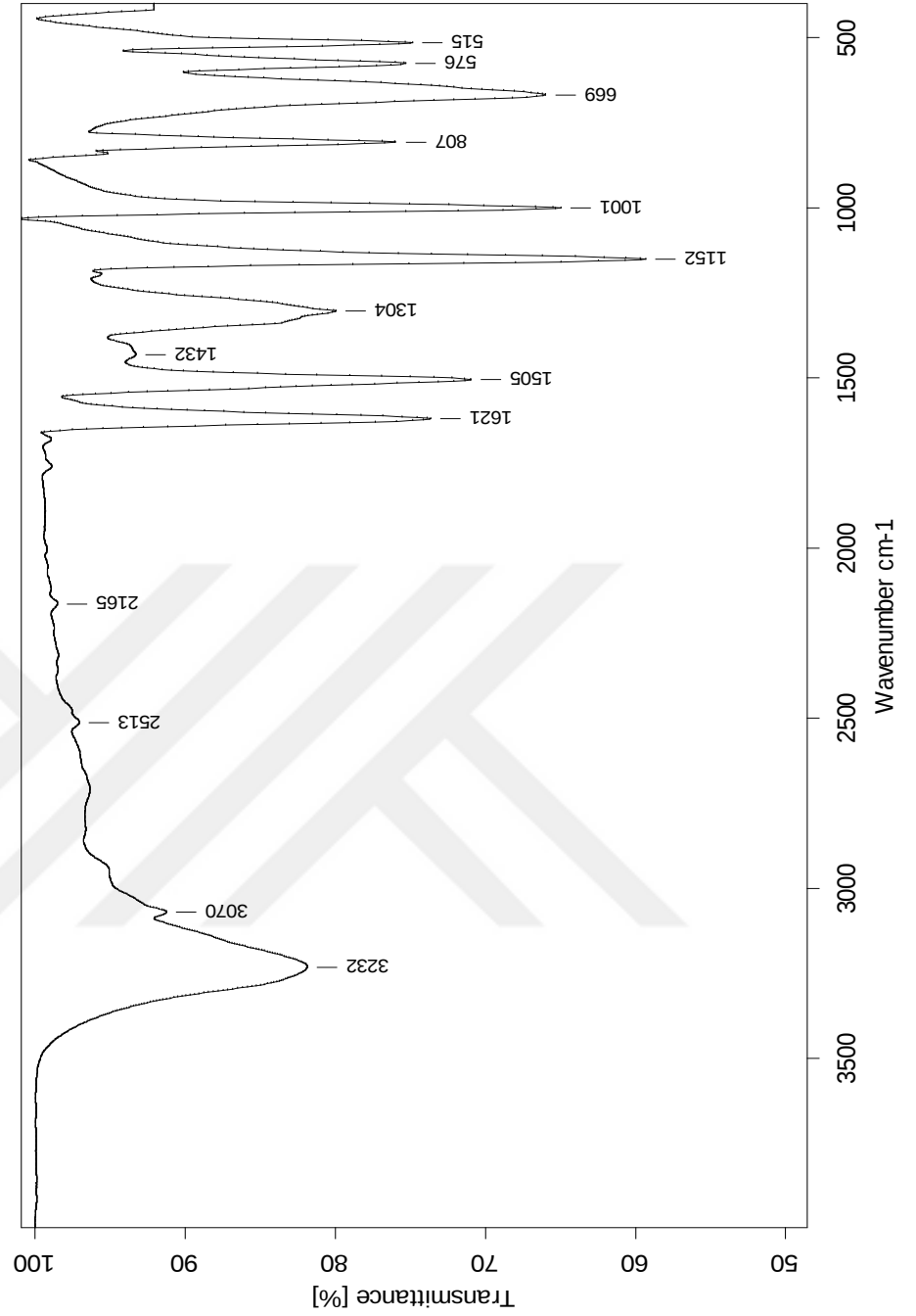




Şekil 3.13 Ticari TNT'nin FTIR Spekturumu



Şekil 3.14 Ticari TNBA'in FTIR Spekturumu



Şekil 3.15 Ticari THB'in FTIR Spektrumu

3.3. TNT'nin Trinitrobenzoik Asite (TNBA) Dönüşümü

Tepkimede TNT 'nin trinitrobenzoikaside (TNBA) oksidasyonu gerçekleştirilmiştir.

TNT'nin TNBA'ya dönüşmesi deney sonuçları Çizelge 3.1'de gösterilmiştir. Deneylerde 50 g TNT'den çıkılarak TNBA verimi % 51.36'dan %91.60'a kadar çıktığı görülmüştür.

Yapılan çalışmada verimi etkileyen en önemli etken indirgeme işleminin optimum seviyeye ulaşmasını sağlamaktadır. İndirgeme sırasında kullanılan kromik asit derişimi ve eklenen miktarla orantılı olarak en yüksek verime aşama-aşama ulaşılmıştır. Sırası ile; deney 1'de elde edilen verim için 45 g sodyumdikromat 150 mL sülfürik asitte çözeltisi hazırlanarak çözelti şeklinde eklenmiştir. Deney 2'de 50 g sodyumdikromat katı şekilde parça parça eklenmiştir. Deney 3'te 20 g kromik asit 30 mL saf suda çözeltisi hazırlanarak çözelti şeklinde ilave edilmiştir. Deney 4'te 32 g kromik asit 20 mL saf suda çözeltisi hazırlanarak çözelti şeklinde ilave edilmiştir.

Yapılan çalışmalar sonunda TNBA'nın erime noktası analizi yapıldığında; TNBA: 223-228°C aralığında eridiği gözlenmiştir [30]. Yapılan erime noktası analizinde ulaşılan sonuçlar literatür verileri ile uyumluluk göstermektedir.

Çizelge 3.1. 50g TNT'den TNBA Sentezinde Elde Edilen Madde Miktarı ve % Verim

DENEY NO	SENTEZLENEN TNBA (g)	% VERİM
1	25.6810	51.36
2	34.9860	69.97
3	37.7305	75.26
4	45.8044	91.60

3.4. TNBA'nın Floroglisinol'e (THB) Dönüşümü

Tepkime ortamında nitro gruplarının amin gruplarına dönüşmesi ve sonrasında amin gruplarının hidrolizi ile hidroksit grupların elde edilmesi ve dekarboksilasyon reaksiyonları gerçekleştirilmektedir.

TNBA'nın floroglisinol'e dönüşmesi deney sonuçları çizelge 3.2'de gösterilmiştir. Deneylerde 20 g TNBA'dan yola çıkarak floroglisinol verimi %61.25'ten % 72.60'a kadar çıktığı görülmüştür. Yapılan çalışmada ideal sıcaklık ve ideal pH belirlenmek üzere en yüksek verime ulaşılmıştır. Sırası ile; deney 1'de ölçülen pH 2.12 olarak belirlenmiştir. Deney 2'de ölçülen pH 0.93 olarak belirlenmiştir. deney 3 ve deney 4'te pH seviyesi aynı aralıkta tutulmaya çalışılmış sıcaklık değerleri optimum aralıkta ayarlanmıştır.

Yapılan çalışmalar sonunda THB'nin erime noktası analizi yapıldığında;

THB: 210-218°C aralığında eridiği gözlenmiştir [31]. Yapılan erime noktası analizinde ulaşılan sonuçlar literatür verileri ile uyumluluk göstermektedir.

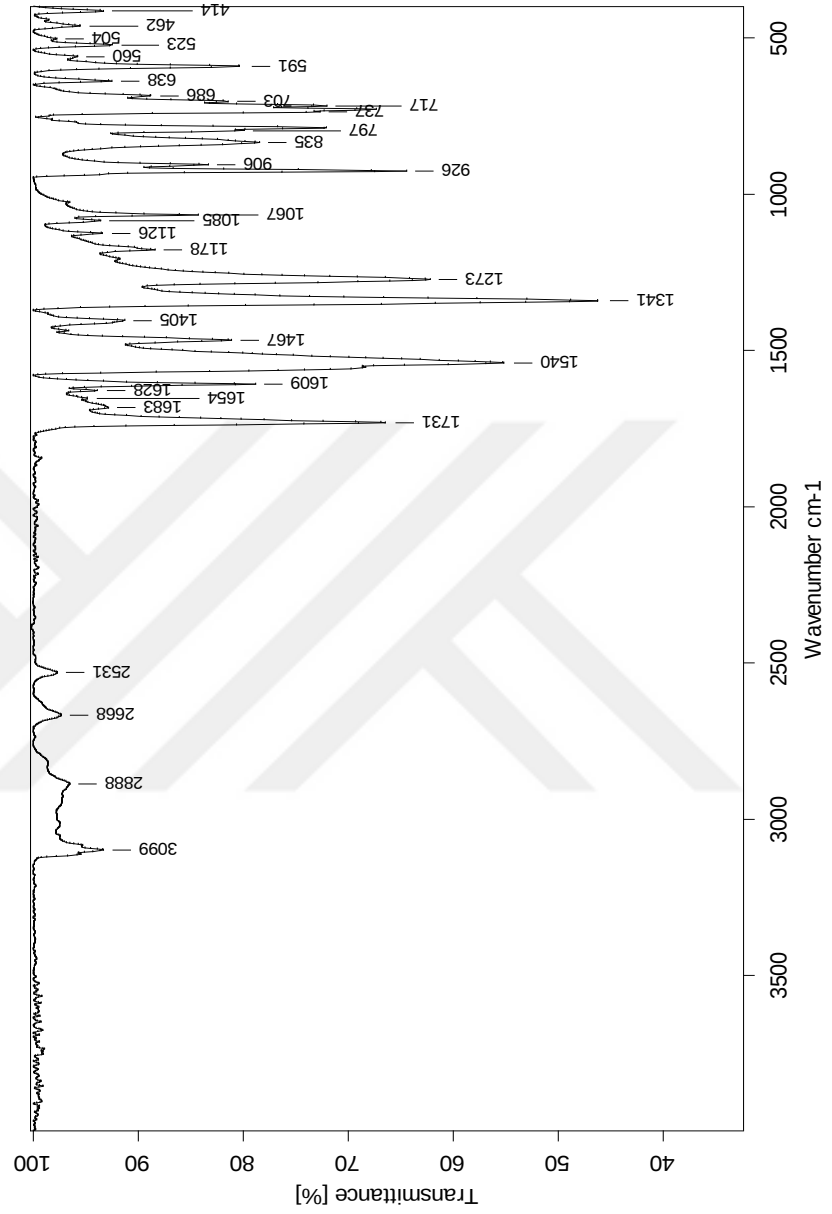
Çizelge 3.2. 20 g TNBA'dan Floroglisinol Sentezinde Elde Edilen Madde Miktarı ve % Verim

DENEY NO	SENTEZLENEN THB (g)	% VERİM
1	12.2503	61.25
2	13.1205	65.60
3	14.0210	70.10
4	14.5205	72.60

3.5. Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

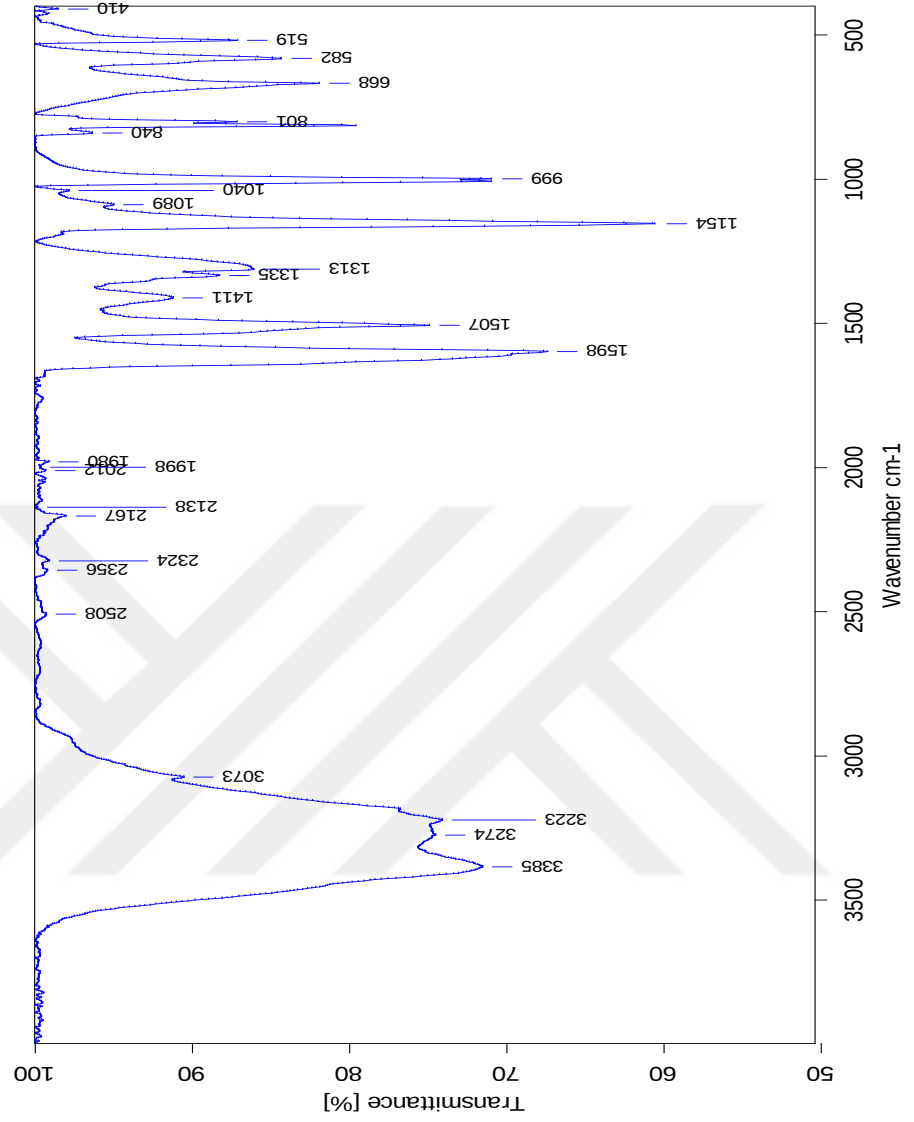
3.5.1. Sentezlenen TNBA ve Floroglisinol'ün FTIR Spektrumları

Yapılan alışmalar sonucunda elde edilen TNBA'nın FTIR spektrumu;



şekil 3.16 Sentezlenen TNBA'nın FTIR Spektrumu

Yapılan alışmalar sonucunda elde edilen floroglisinol'ün FTIR spektrumu;



şekil 3.17 Sentezlenen Floroglisinol'ün FTIR Spektrumu

3.5.1.1. Floroglisinol'ün Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Yapılan çalışma sonucunda FTIR spektrumlarında OH gruplarının olduğu 3200 cm^{-1} dalga boyunda vermiş olduğu pik ile görülmüştür. Bu dalga boyunda gözüken pik belirleyici özellikte olup THB'in varlığı belirlenmiştir.

Yapılan çalışmada oluşabilecek olan safsızlıklar maddenin erime noktası, kaynama noktası, renk gibi fiziksel özelliklerini etkilemektedir.

THB'in sentezinde %60-70 aralığında bir verim gözlenmiştir.

TNT'den yola çıkılarak yapılan bu sentezde ilk baştan sona gelindiğinde elde edilen madde miktarının verimi hesaplanacak olursa, yaklaşık olarak %50'lik bir verimle çalışma sonlandırılır.

3.5.2. Yapılan Çalışmalarda Elde Edilen TNT, TNBA ve THB'nin SEM Fotoğrafları

3.5.2.1. TNT'nin SEM Fotoğrafları

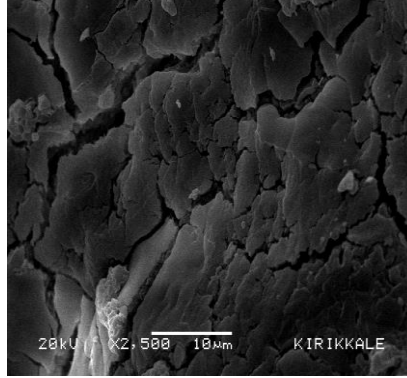


Şekil 3.18 TNT'nin SEM Fotoğrafları

Elde edilen görüntüler 10 µm gösterecek şekilde 2500 kez büyütülerek çekilmiştir.

Atık TNT'nin geri kazanımı ile elde edilen TNT'nin SEM fotoğrafları incelendiğinde, homojen olmayan kümelerden oluştuğu küresel veya oval bir görüntüsünün olmadığı görülmektedir. Gözlemlenen amorf yapı literatürle de uyumludur [32].

3.5.2.2. TNBA'nın SEM Görüntüleri



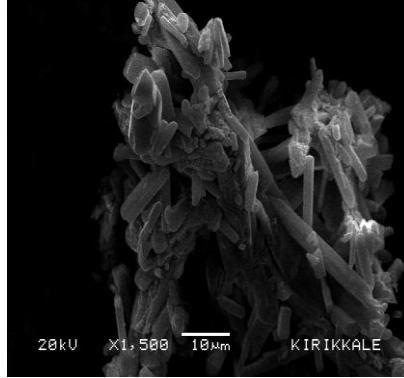
Şekil 3.19 TNBA'nın SEM Fotoğrafı

Elde edilen görüntüler 10 µm gösterecek şekilde 2500 kez büyütülerek çekilmiştir.

Elde edilen TNBA yer-yer kristal yapı ve amorf yapı oluşturarak homojen olmayan bir görüntü yakalanmıştır. Kristal örgünün tam olarak gerçekleşmediği gözlemlenmiştir.

Sentezlenen TNBA yapısında bulunan ve ısı yolu ile uzaklaştırılabilen CO₂ moleküllerinin varlığı örgünün tam olarak oluşmasını engellediği düşünülmektedir.

3.5.2.3. Floroglisinol'ün SEM Görüntüleri



Şekil 3.20 Floroglisinol'ün SEM Fotoğrafları

Elde edilen görüntüler 10 µm gösterecek şekilde 1500 kez büyütülerek çekilmiştir.

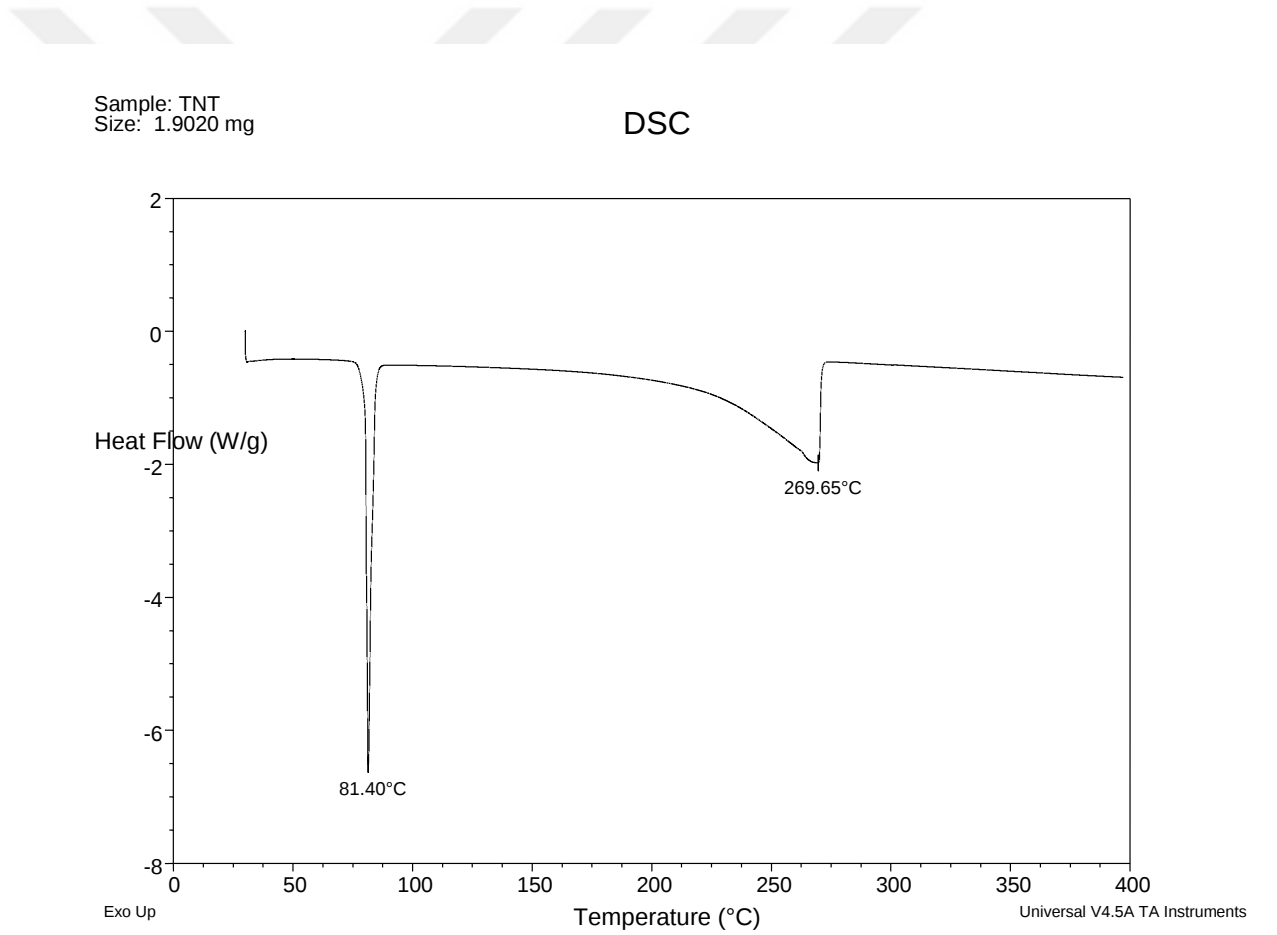
Elde edilen Floroglisinol'ün kristal örgüsü daha belirgin şekilde görüntüsü yakalanmıştır. Oluşan kristallerde belli bir simetrik yapı gözlenmemekle beraber tam olarak kristal formda da değildir. Oval veya küresellik ile kristal arasında bir görünüm yakalanmıştır. Elde edilen maddenin kristallerinin homojen olmadığı gözlenmiştir.

Yapılan analiz dizisi çerçevesinde; sentezlenen maddelerde homojen olmayan parçacık boyutları gözlenmiştir. Amorf yapılar ve kristale yakın yapılar gözlenmiştir. Yapılar içinde farklı boyut ve şekillerdeki tanecikler dikkat çekmektedir.

3.5.3. Yapılan Çalışmalarda Elde Edilen TNT, TNBA, Floroglisinol'ün DSC-TGA Termogramları

3.5.3.1. TNT'nin DSC-TGA Termogramı

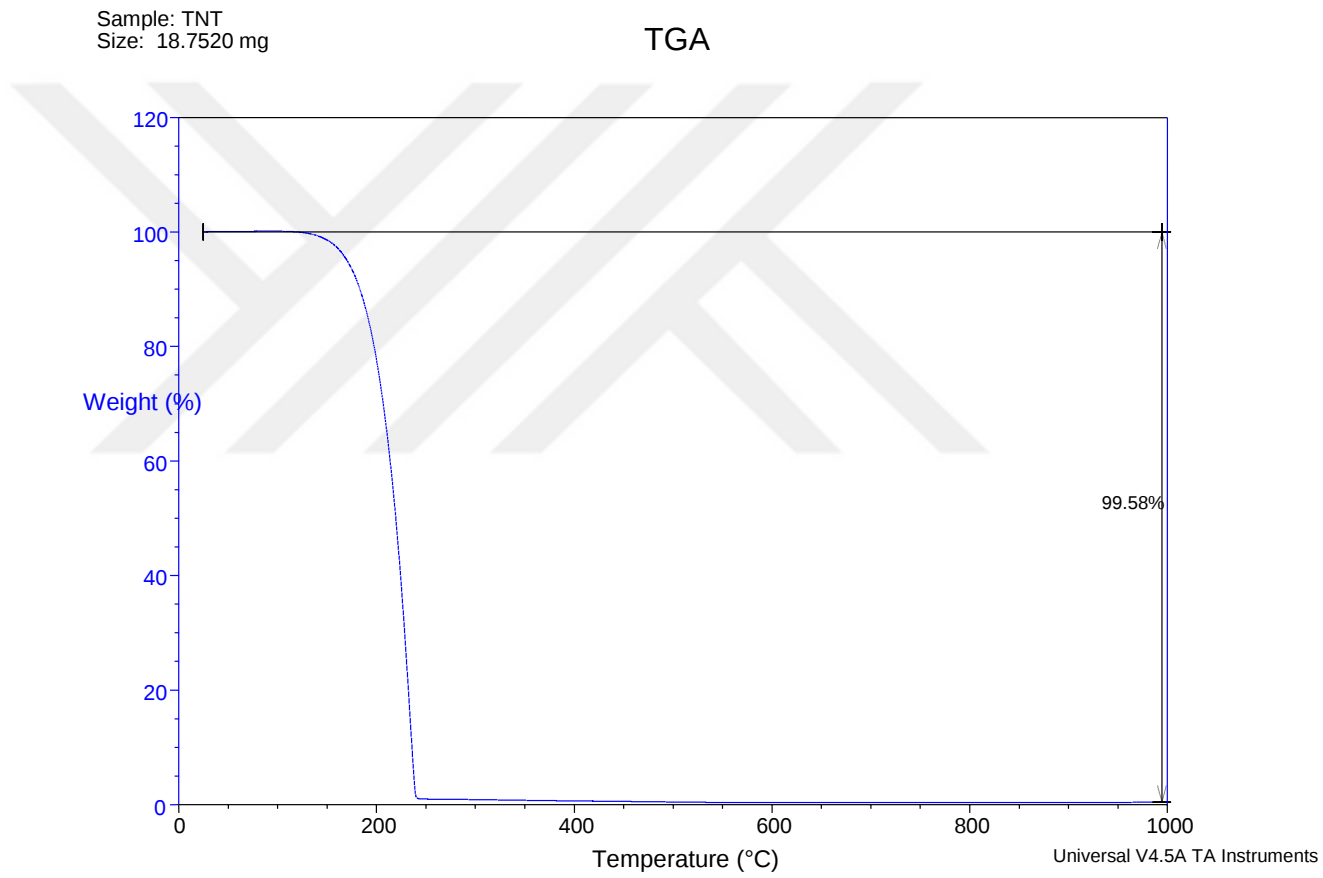
Şekil 3.19'da TNT'nin DSC termogramı incelendiğinde, 81.40 °C erime piki 269.65 °C de bozunma piki görülmüştür.



Şekil 3.21 TNT'nin DSC Termogramı

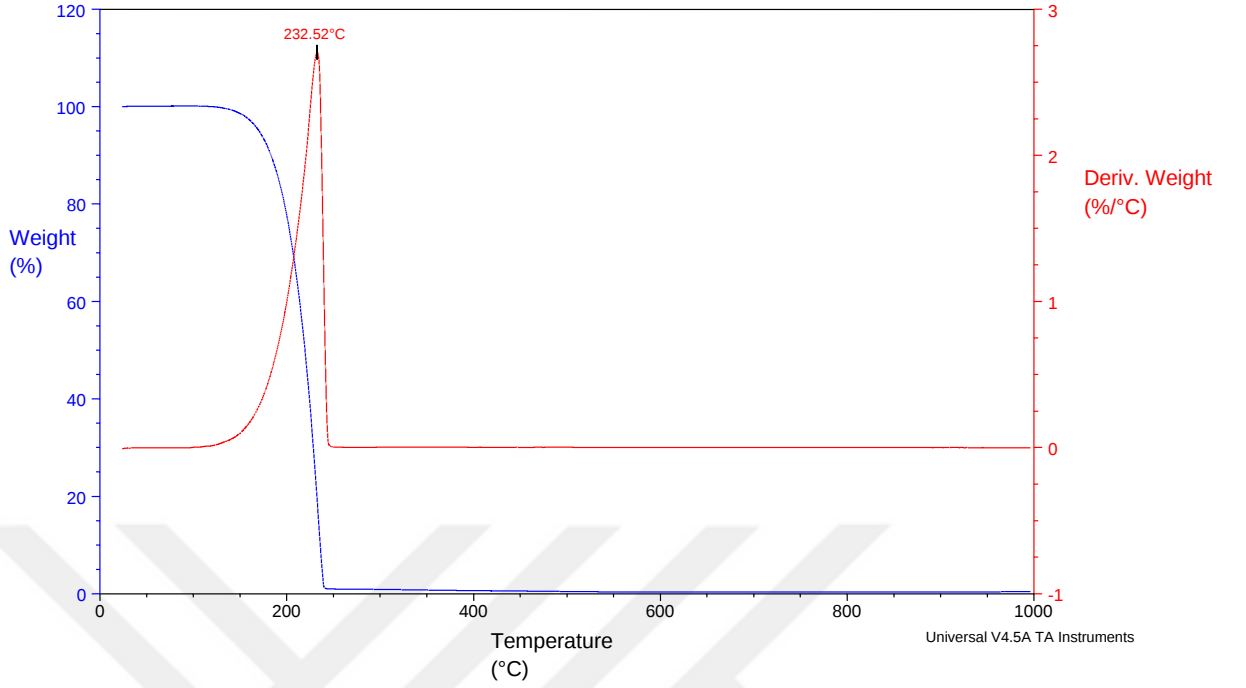
Şekil 3.10'da TNT'nin TGA termogramı incelendiğinde, TNT tek basamakta bozunmaktadır. Maksimum bozunma sıcaklığının 232.52 °C'de olduğu tek basamakta bozunmaktadır.

Bulunana sonuçlar DSC termogramı ile uyum içerisindedir.



Sample: TNT
Size: 18.7520 mg

TGA



Şekil 3.22 TNT'nin TGA Termogramı

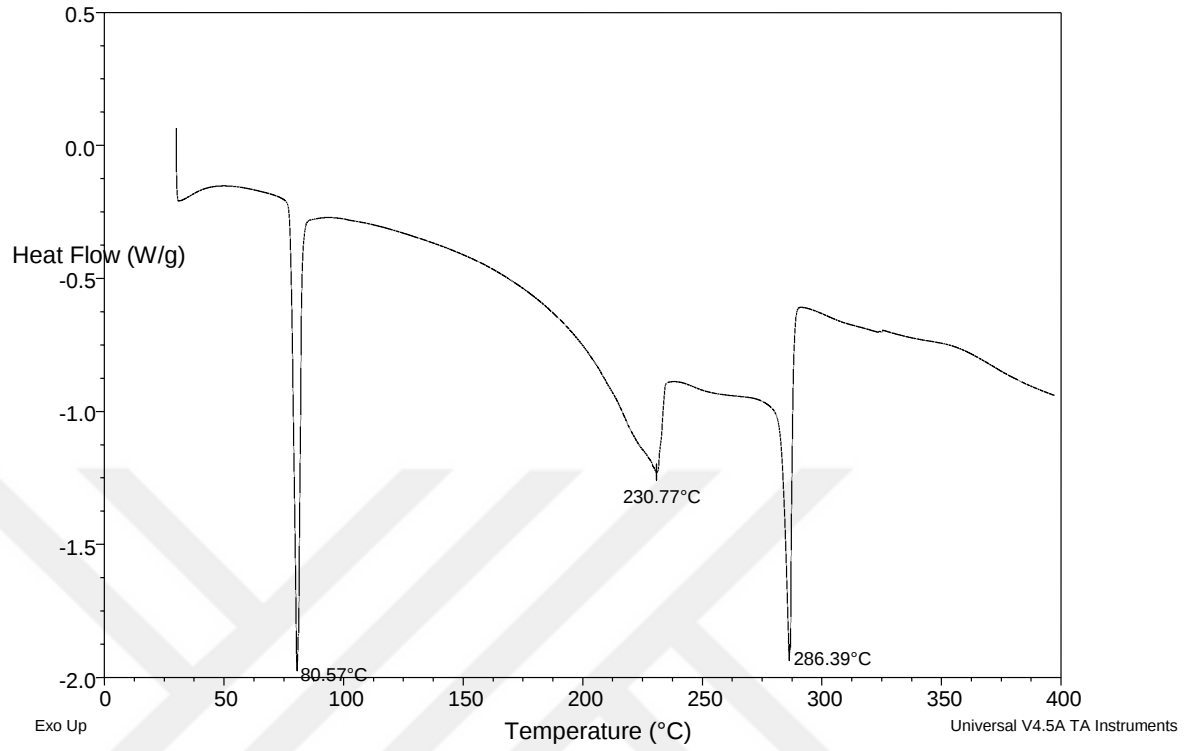
3.5.3.2. TNBA'nın DSC-TGA Termogramı

Şekil 3.11'de TNBA'nın DSC termogramı incelendiğinde 80 °C TNT'den TNBA'ya dönüştürülemeyen TNT'nin erime pikidir.

230.70 °C ve 286.39 °C'de çıkan pikler TNBA'nın bozunma pikleridir.

Sample: TNBA
Size: 1.0950 mg

DSC



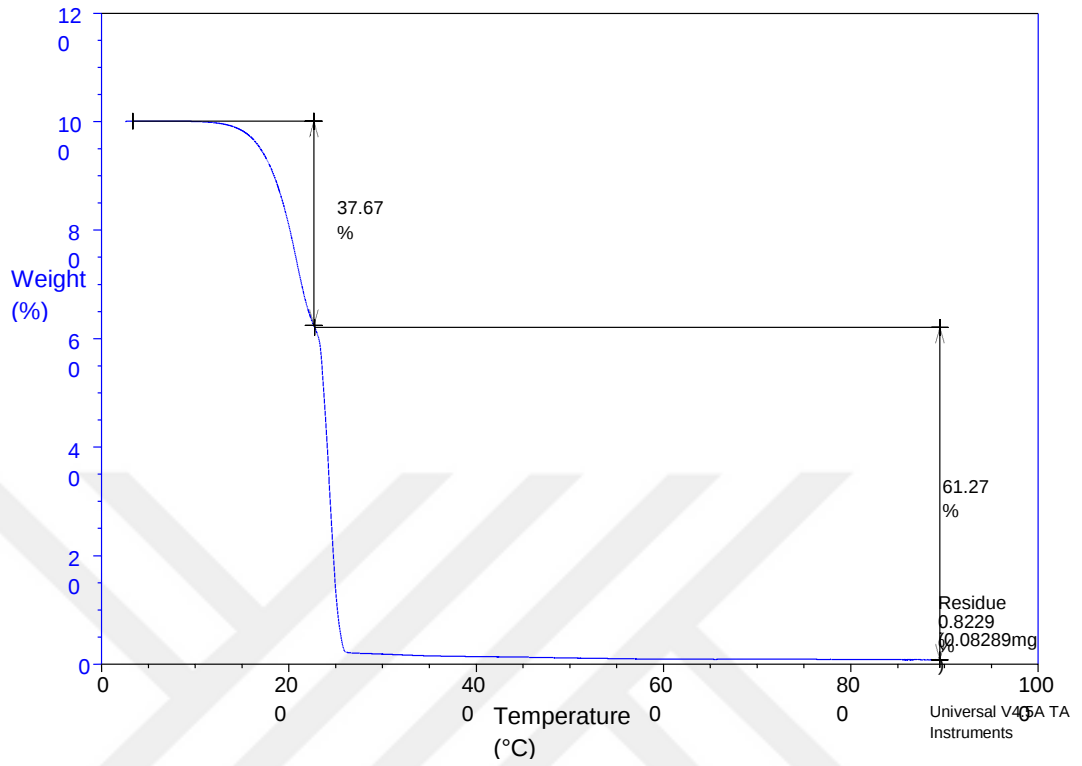
Şekil 3.23 TNBA'nın DSC Termogramı

Şekil 3.12'de TNBA'nın TGA termogramı incelendiğinde, iki basamakta bozunma piki gözlenmiştir. Maksimum sıcaklık 208.81 °C ve diğer bozunma sıcaklığı 243.62 °C olduğu gözlenmiştir.

Bulunan sonuçlar DSC termogramı ile desteklenmektedir [34].

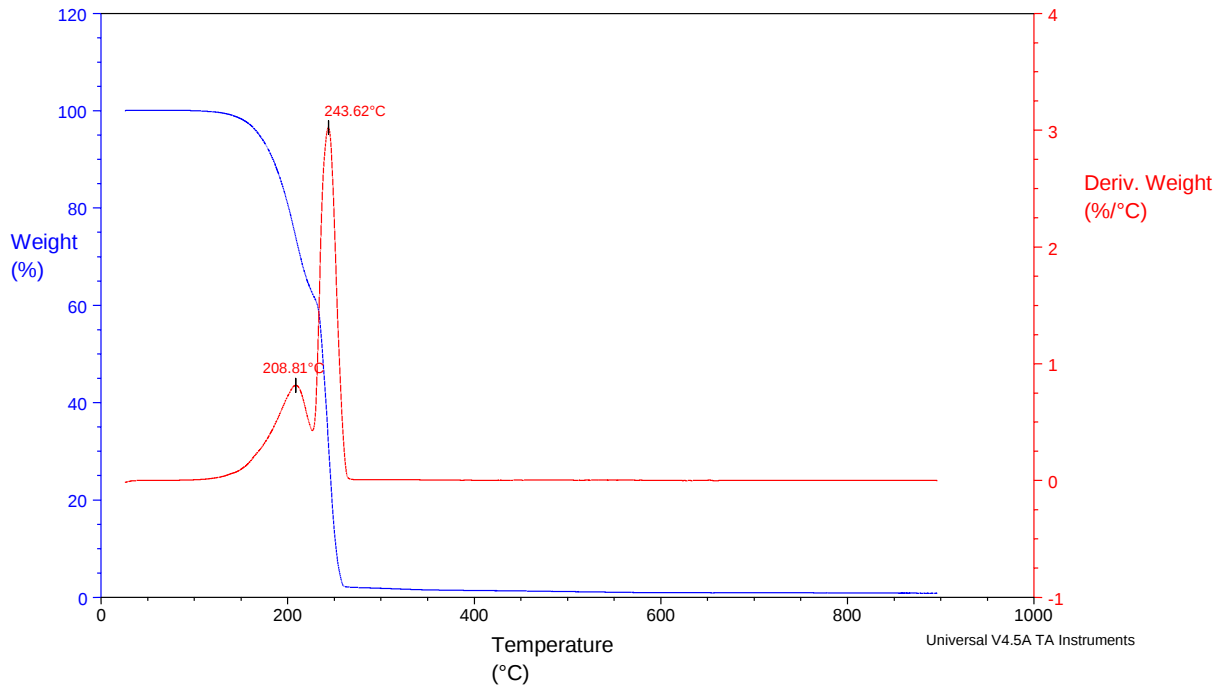
Size: 10.0730 mg
Sample:
TNBA

TGA



Sample: TNBA
Size: 10.0730 mg

TGA



Şekil 3.24 TNBA'nın TGA Termogramı

3.5.3.3. Floroglisinol'ün DSC-TGA Termogramı

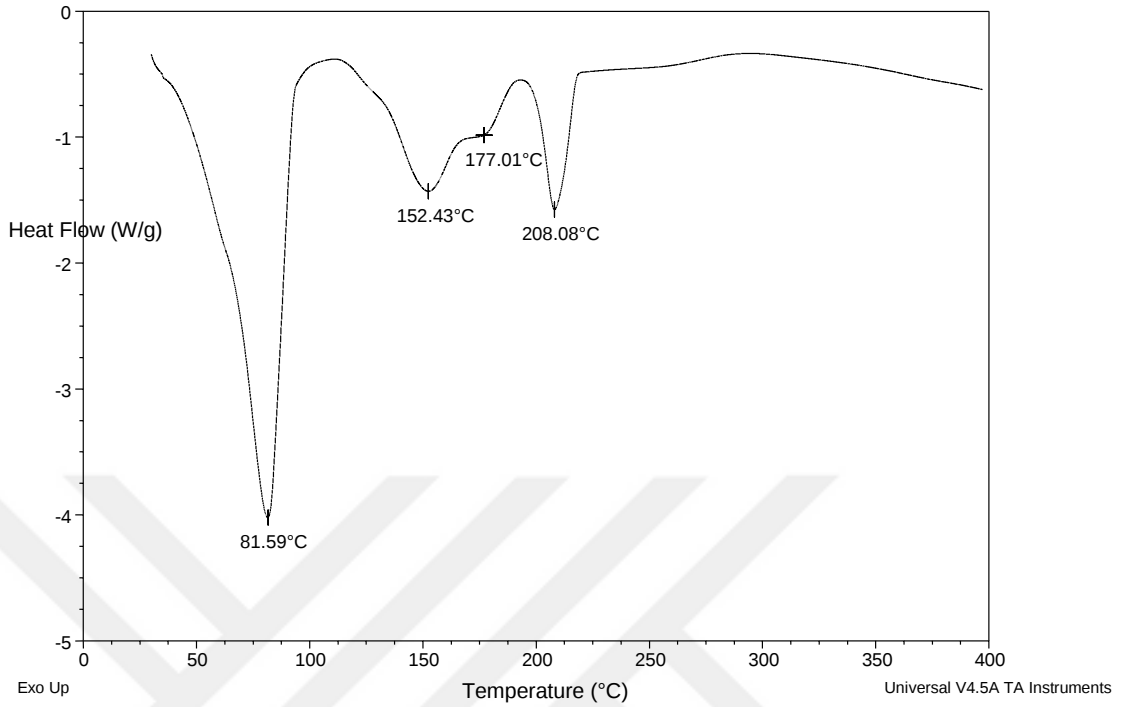
Şekil 3.13'te floroglisinolün DSC termogramı incelendiğinde, 81.59 °C'deki pik yapıdaki suyun uzaklaşması ve safsızlık olarak yapıda bulunan TNT'nin erime piki olarak görülmektedir.

152 °C ve 177 °C'deki pikler floroglisinol'ün yapısındaki hidrate su ile oluşturduğu peritektik karışımdan kaynaklanan bozunma piklerinden ya da Floroglisinol'ün yapısının fenolik olmasından dolayı bu sıcaklıklarda maddenin polimerleşerek polifenolik bileşikler oluşturması sırasında yapıdan ayrılan su moleküllerinden kaynaklanabileceği düşünülmüştür.

208 °C'deki pikin ise Floroglisinolün yapısında safsızlık olarak kalan TNT'nin bozunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Sample: FLOROGLİSİNOL
Size: 1.5070 mg

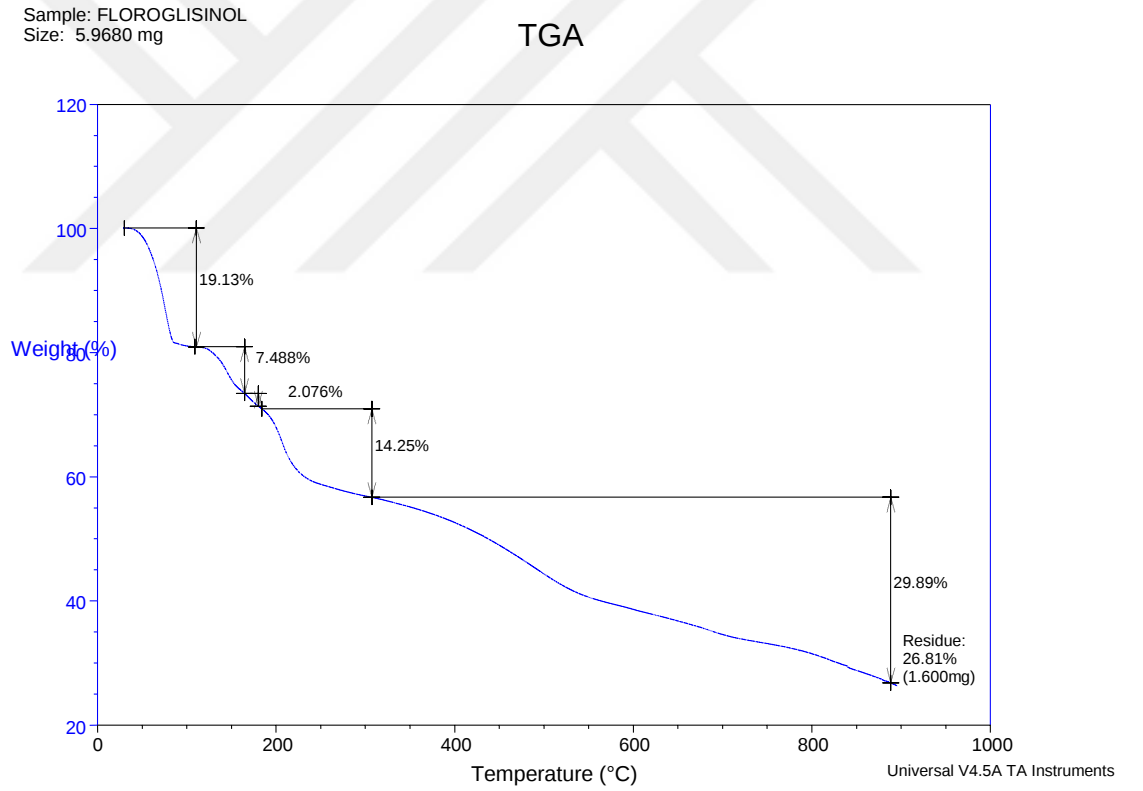
DSC



Şekil 3.25 Floroglisinol'ün DSC Termogramı

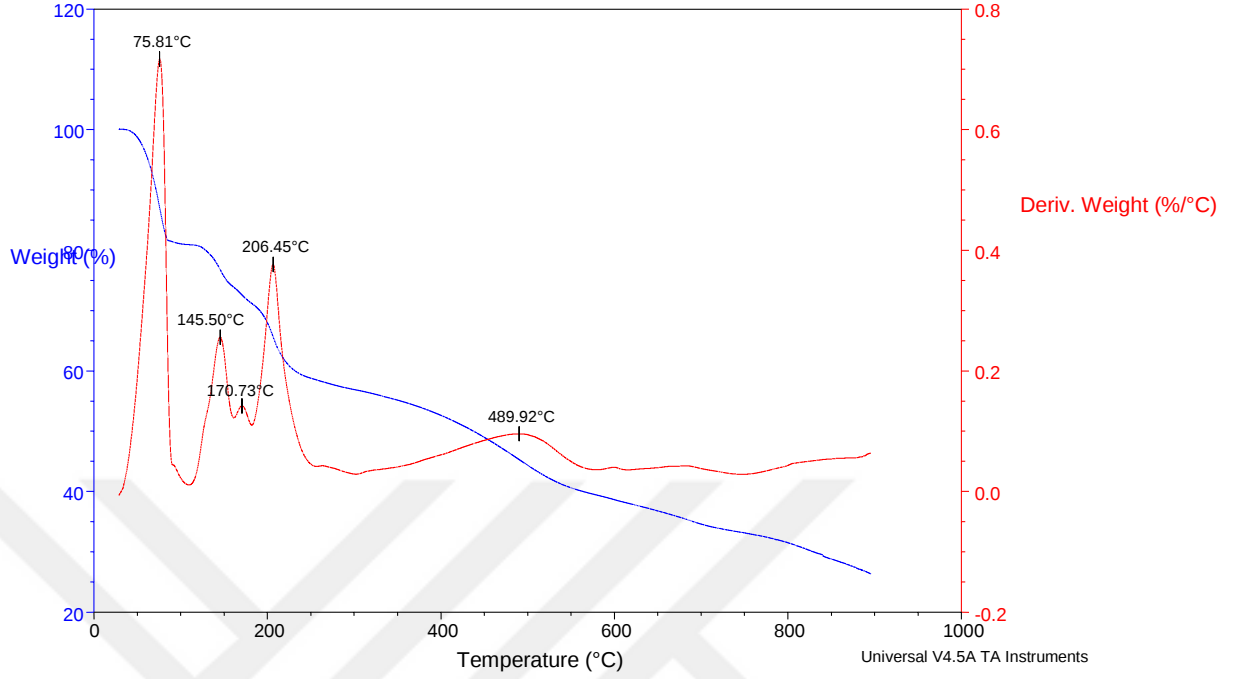
Şekil 3.14'te floroglisinolün TGA termogramı incelendiğinde, bozulmanın beş basamakta gerçekleştiği görülmektedir. Bozulmanın ilk basamağının 25-125 °C arasında gerçekleştiği, Floroglisinol kütlesinin %19.13'ünü kaybettiğini ve bu kaybın yapıdaki hidrate suyun uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bozulmanın ikinci ve üçüncü basamağının ise 125-165 °C ve 165-185 °C arasında gerçekleştiği, maksimum bozunma sıcaklığının 145.50 ve 170.73 °C olduğu ve Floroglisinol kütlesinin yaklaşık toplamda %9.5'ini kaybettiği görülmektedir. Bu iki basamaktaki kütle kaybının nedeninin Floroglisinol'ün su ile oluşturduğu peritektik karışımın bozunmasından ya da Floroglisinol yapısının fenolik olmasından dolayı bu sıcaklıklarda maddenin polimerleşerek polifenolik bileşikler oluşturması sırasında yapıdan ayrılan su moleküllerinden kaynaklanabileceği

düşünülmüştür. Bozulmanın dördüncü basamağının 185-300 °C arasında gerçekleştiği, maksimum bozunma sıcaklığının 206.45 °C olduğu, Floroglisinol kütesinin %14.25'ini kaybettiği ve bu kaybın yapıda safsızlık olarak bulunan TNT'nin bozulmasından ileri geldiği belirlenmiştir. Bu basamaktan sonra TNBA ve TNT ile karşılaştırdığımızda Floroglisinol'ün çok yavaş bozulmaya uğradığı hatta 900 °C'de bile hala %26.81'lik bir kısmın bozulmadan kaldığı görülmektedir. Bunun sebebinin fenolik yapıdaki Floroglisinol'ün polifenolik polimerlere dönüşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Buna kanıt olarak da erime noktası tayininde yaklaşık 230 °C'den sonra kahverengi bir yapının oluşması gösterilebilir.



Sample: FLOROGLISINOL
Size: 5.9680 mg

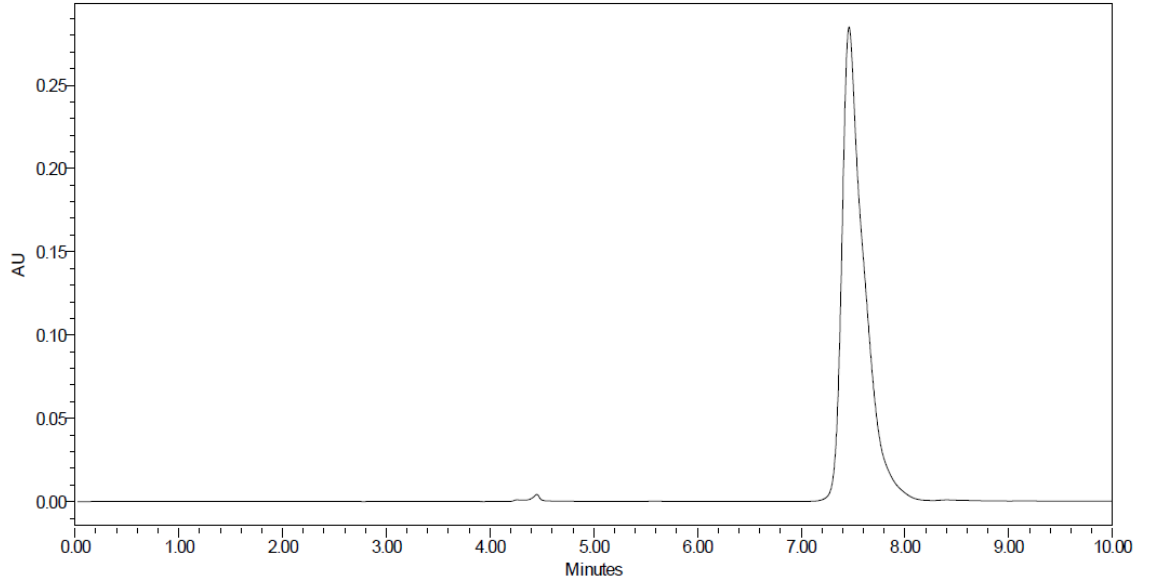
TGA



Şekil 3.26 Floroglisinol'ün TGA Termogramı

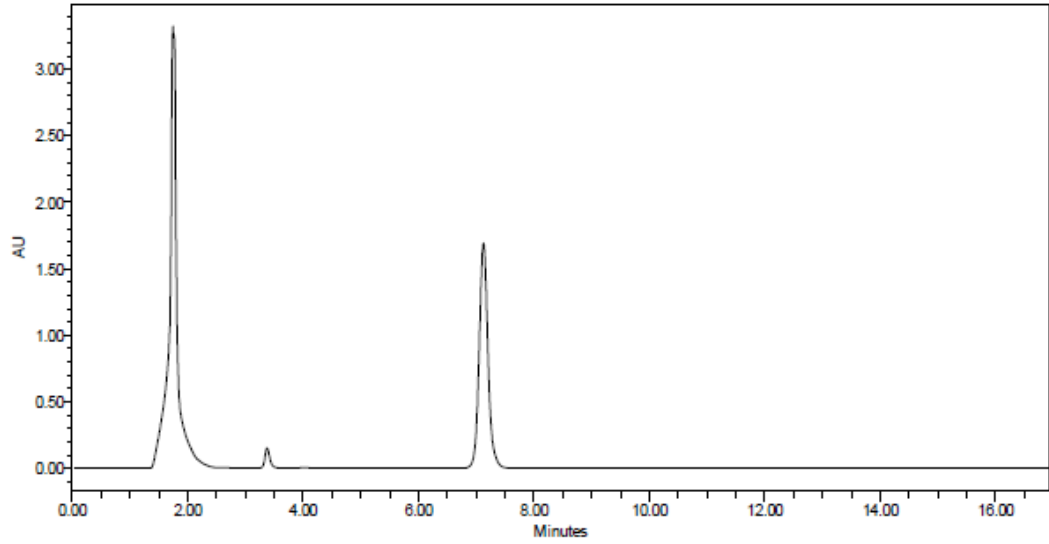
3.5.4. Yapılan Çalışmalarda Elde Edilen TNT, TNBA ve Floroglisinol'ün HPLC Görüntüleri

Şekil 3.15'te TNT'nin HPLC grafiği incelendiğinde, TNT'nin 7,5. dakikada pik verdiği gözlenmiştir.



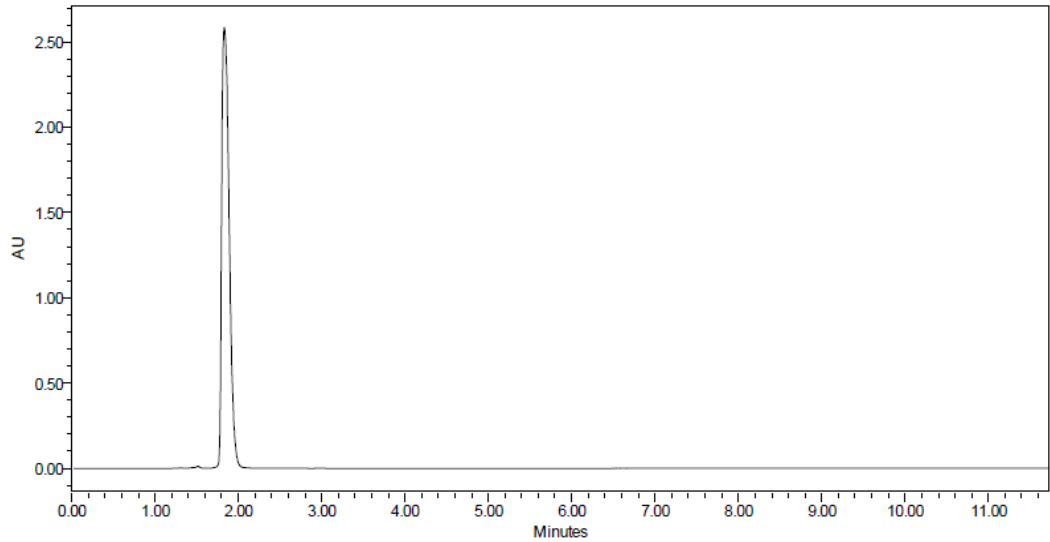
Şekil 3.27 TNT'nin HPLC grafiği

Şekil 3.16'da TNBA'nın HPLC grafiği incelendiğinde, üç ayrı pik gözlenmiştir. Bu piklerden 1,70. dakika civarında gözüken pik TNBA'ya aittir. 3,5. dakikada gözüken pik safsızlıktan geldiği düşünülmektedir. 7,5. dakikada gözüken pik TNT'den gelen piktir.



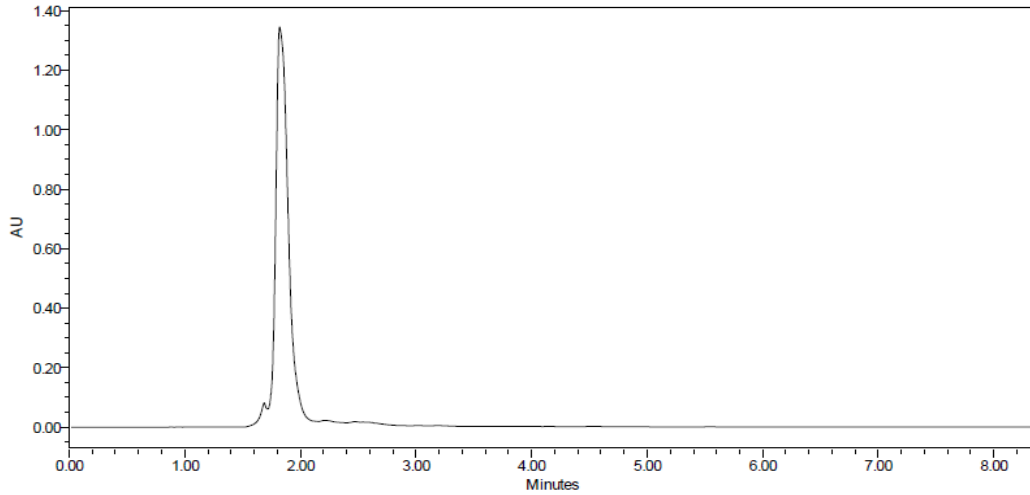
Şekil 3.28 TNBA'nın HPLC grafiği

Şekil 3.17'de ticari floroglisinol'ün HPLC'deki referans spekturum görüntüsü. Yaklaşık olarak 1,80. dakikada pik vermektedir [35].



Şekil 3.29 Ticari Floroglisinol'ün HPLC grafiği

Şekil 3.18’de sentezlenen floroglisinol’ün HPLC grafiği incelendiğinde, Yaklaşık olarak 1,70. dakika civarında pik vermektedir. Yaklaşık 1,60. dakika civarında gözüken düşük şiddetli pik ise safsızlık olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.30 Sentezlenen Floroglisinol’ün HPLC grafiği

Yapılan HPLC analizlerinde aynı skala ile çalışılmadığı için pik şiddetleri konusunda farklılıklar oluşmuştur.

HPLC analizleri genel olarak değerlendirilecek olursa; yapılan çalışmada az bir safsızlıkla istenilen maddeye ulaşılmıştır. Oluşan safsızlıkların giderilmesi ve verimin üst düzeylere çıkarılması için stokiyometrik oranlara, sıcaklık değerlerine azami dikkat gösterilmelidir. Safsızlıkların giderilmesi için kullanılan materyallerin hijyenine dikkat edilmelidir. Ayrıca süzme, yıkama ve kristallendirme işlemleri esnasında hijyen kurallarına uyulmalıdır.

Yapılan tüm analizler sonucunda; TNT'den yola çıkılarak elde edilen Floroglisinol maddesi yaklaşık olarak %70 verimle elde edilmiştir. Bu verim, atık olarak imha edilmek üzere gözden çıkarılan TNT için geçerli bir değer olarak kabul görmüştür. Ayrıca bir sonraki aşama olan TATB sentezi için kullanılabilirliği belirlenmiştir.



4.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- Kromik asit ilavesinde çözelti sürekli karışır vaziyette olmalıdır. Kromik asit çözeltisinin veya katı ile indirgeme yapılacaksa katısının tam olarak çözelti içine girmesi sağlanmalıdır. Karıştırma işleminin süreli olmasının sebebi; homojen olarak ve reaksiyonun sürekli devam etmesini istediğimiz için yapılmalıdır. Ayrıca yüksek enerji verimi olduğu için alevlenmelerin önüne geçmek için karıştırılmalıdır.
- THB sentezine başlarken katı halde bulunan TNBA'nın %30 civarında nemli olması gerektiği için reaktif olarak tartılan miktarın %30'u kadar saf su ilave edilerek homojen bir şekilde karışması sağlanmalıdır.
- THB sentezi sırasında HCl sıcaklığı sürekli kontrol edilmelidir. İstenilen dereceden yüksek veya düşük olması reaksiyon verimini etkileyeceği için ideal sıcaklıkta kalması sağlanmalıdır. Bu verimin 80 °C olduğu tespit edilmiştir.
- TNBA'nın HCl içinde çözünmesinden sonra eklenecek olan demir miktarı çok az ve periyodik olmalıdır. Eklenecek olan bu demir miktarının kritik olduğu belirlenmiştir. Yavaş olarak ilerleyen reaksiyonda demir miktarının artması tepkime verimini olumsuz etkilemektedir.
- Yapılan sentez sırasında optimum pH aralığının 0,8-1 olması gerektiği gözlemlenmiştir.
- İndirgeme işlemi sonunda sıcaklık dengesi kurulacak şekilde ısıtıcı ayarlanmalıdır. Sıcaklık değişimi tepkimenin ilerlemesi için gerekli olan eşik enerjisini belirleyeceği için sıcaklık değişimlerinde tepkime verimi

olumsuz etkilenmektedir. Kritik sıcaklık 80 °C olarak belirlenmiş ve gözlemlenmiştir.

- Atık TNT'den %80 oranında verim sağlanmıştır. TNT'den TNBA sentezinde %90 verim sağlanmıştır. TNBA'nın Floroglisinol'e sentezinde %70 civarı verim elde edilmiştir.
- Atık TNT'den yola çıkılarak önce TNBA ve daha sonrasında, TNBA'dan Floroglisinol sentezinde %50 verime ulaşılmıştır.
- Genel olarak değerlendirildiğinde sayısal olarak ifade edecek olursak 10g atık TNT'den yaklaşık olarak 5 g Floroglisinol elde edebileceğimiz gözlemlenmiştir.
- Floroglisinol'ün sentezlenmesi ekonomik olarak fayda sağlayacağı gibi atık durumda olan TNT'nin geri dönüşümü açısından son derece önemlidir. Böylelikle ara ürünü ve son ürünü değerlendirilebilir ve ekonomik olarak fayda sağlayacak olan madde sentezlenmiş olur.
- Floroglisinol sentezlendikten sonra özellikle sağlık alanında farmakolojik olarak kullanılabilir hale getirilebilir.
- Floroglisinolden TATB elde edilebilir. TATB yüksek enerji verme ve yüksek duyarlılık özelliği ile enerjik malzeme alanında geçerli bir kullanım yerine sahiptir.

KAYNAKLAR

- [1] Şen, N., Azıt ve Nitrat Grubu içeren Organik Patlayıcı Maddelerin Termal Analiz Yöntemleri İle İncelenmesi ve Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi (HPLC) Kullanılarak Analiz Olanaklarının Araştırılması. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi, Ankara, 2013.
- [2] Öz, S., Bazı Yeni Patlayıcı Maddelerin Termal Analiz Yöntemleriyle İncelenmesi. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi, Ankara, 2010.
- [3] Özyurt, M. C., Patlayıcı Madde Kullanılarak Yapıların Kontrollü Yıkılması ve Verimliliğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 2013.
- [4] Köse, A., Ticari Patlayıcı Maddeler ve Patlayıcı Madde Seçimi. Yüksek Lisans Tezi. Okan Üniversitesi, İstanbul, 2015.
- [5] Abdullahoğlu, A. E., Ticari Patlayıcı Maddeler Özellikleri ve Seçimi. Türkiye XIII. Madencilik Kongresi, s.137-144. 1993.
- [6] Alkan, A., Kimyasal Patlayıcıların İnfilakı Sonucunda Oluşan Ses Şiddetinin Ölçeklendirme Yasaları Kullanılarak Tahmin Edilmesi. Yüksek Lisans Tezi. Ege Üniversitesi, İzmir, 2006.
- [7] Hışır, A., TNT'nin Duyarsızlaştırılmasında Nano Vanadyum Pentaoksit (V_2O_5)'in Etkisinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2013.
- [8] Soumya Chatterjee, Utsab Deb, Sibnarayan Walther, Dharmendra K.Gupta. Common explosives (TNT, RDX, HMX) and their fate in the environment: Emphasizing bioremediation. Chemosphere, Volume 184, October 2017, Pages 438-451.

- [9] Şen, N., Üzek, U., Aksoy, Ç., Bora, T., Atakol, O., Farklı Yapıdaki Organik Patlayıcı Maddelerin LC-MS-MS ile Belirlenmesi. SDU Journal of Science (E-Journal), 2015, 10 (1): 95-106.
- [10] Mamurekli, D., Tekin, F., Hafızoğlu, E., Açıkkocak Madencilğinde Patlatma. İNFİLAK Türkiye Maden ve Delme Patlatma Sendikası Dergisi, Yıl 1, Sayı 1, s. 14-22, Ağustos 2013.
- [11] Gök, G., Z., İnal, M., Yiğitoğlu, M., 2,4,6-Trinitrotoluen (TNT)'in Mikrobiyal Degradasyonu ve TNT ile Kirlenmiş Bölgelerin Biyoremediasyonu. European Journal of Science and Technology.Vol. 4, No. 7, pp. 38-50, June 2016.
- [12] Özcan, G., Türkdoğan, F.,İ., Askeri Alanlardaki Kirliliklerin Gideriminde Biyoremediasyon Teknikleri. KSU. Journal of Engineering Sciences, 17(1), s. 31-36. 2014.
- [13] Tehlikeler ve Riskleri (Atıklar, Toksikoloji) patlayıcı ve mühimmat atıkları Askeri Alanların (Patlayıcılarla Kirlenmiş) Biyoremediasyonu için arıtım Teknikleri. Süleyman Polat (Kim. Müh.) www.kmo.org.tr/resimler/ekler/8b7aa542379337e_ek.pdf (Erişim tarihi: 05.03.2018)
- [14] Terzi, H., Yıldız, M., Ağır Metaller ve Fitoremediasyon: Fizyolojik ve Moleküler Mekanizmalar. AKÜ-FEBİD 11 (2011) 011001 (1-22).
- [15] Dindar, E., Şağban Topaç, F., O., Başkaya, S., H., Kirlenmiş Toprakların Biyoremediasyonu İle Islahı. Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 15, Sayı 2, s. 123-137. 2010.
- [16] Yan L., functional Synthetic Architectures Derived From Phloroglicinol. Univcity of Florida. 2010.

- [17] Moom-Momkim, Se-Kwonkim. Effect of phloroglucinol on oxidative stress and inflammation. Food and Chemical Toxicology: an International Journal Published for the British Industrial Biological Research Association. 48(10):2625-2933. 2010.
- [18] Phloroglucinol. Org. Synth. 1929, 9, 74.
<http://orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv1p0455> (Erişim tarihi:01.04.2018)
- [19] Organic Syntheses An Annual Publication Of Satisfactory Methods For The Preparation Of Organic Chemicals.
https://archive.org/stream/OrganicSynthesesVolume9/OrganicSynthesesVolume9_djvu.txt. (Erişim tarihi:03.01.2018)
- [20] Phloroglucinol. <https://en.wikipedia.org/wiki/Phloroglucinol>. (Erişim tarihi: 03.04.2017)
- [21] Lopes-Costa E., Abreu, M., Gardgiulo D., Rocha, E., Ramos, AA. Anticancer effects of seaweed compounds fucoxanthin and phloroglucinol, alone and in combination with 5-fluorouracil in colon cells. J Toxicol Environ Health A. 2017;80 (13-15):776-787.
- [22] Doris E. Derek A. Tocher, Sarah L. Price, Ulrich J. Griesser. The Complexity of Hydration of Phloroglucinol: A Comprehensive Structural and Thermodynamic Characterization. J Phys Chem B. 2012 Apr 5; 116(13):3961-3972.
- [23] A. David Stephen, P. Srinivasan, P. Kumaradhas. Bond charge depletion, bond strength and the impact sensitivity of high energetic

1,3,5-triamino 2,4,6-trinitrobenzene (TATB) molecule: A theoretical charge density analysis. Computational and Theoretical Chemistry 2011 (250-256).

[24] Veera M. Boddua, Dabir S. Viswanathb, Tushar K. Ghoshb, R. Damavarapuc. 2,4,6-Triamino-1,3,5-trinitrobenzene (TATB) and TATB-based formulations A. Journal of Hazardous Materials. p.1–8. 181 (2010).

[25] Dr Raj Kishore Pandey, Amiya Kumar Nandi, Indigenous Technology For Tatb: A Thermally Stable, Insensitive High Explosive Having Versatile Applications. Offshore World. p. 34-35. October - November 2015.

[26] Prepared by: Nicholas A. Straessler, PhD. Manufacture of TATB and TNT from Biosynthesized Phloroglucinols APPENDIX III. ATK Launch System Final Report. October 13, 2009.

[27] Kırıkkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi Projesi. 2013/39. “2,4,6-trinitrotoluenin atık TNT’den geri kazanılması ve karakterizasyonu”, Proje Yöneticisi: Prof. Dr. Mustafa Yiğitoğlu, 2014.

[28] Xin Zhang, Yu-man Lina, Xiaio-quan Shanb, Zu-liang Chena, Degradation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) from explosive wastewater using nanoscale zero-valent iron Chemical Engineering Journal 158. 566–570. (2010).

[29] http://www.bayar.edu.tr/besergil/IR_4_FTIR.pdf. (Erişim Tarihi: 18.01.2018).

- [30] [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2_4_6trinitrobenzoic_acid#section Physical-Description](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2_4_6trinitrobenzoic_acid#section%20Physical-Description).
- [31] [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/phloroglucinol#section Experimental-Properties](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/phloroglucinol#section%20Experimental-Properties).
- [32] David Doblas, Martin Rosenthal, Manfred Burghammer, Dmitry Chernyshov, Denis Spitzer, and Dimitri A. Ivanov Smart Energetic Nanosized Co-Crystals: Exploring Fast Structure. Formation and Decomposition *Crystal Growth & Design Cryst.* 2016, 16, 432–439.
- [33] S.V. Ingale, P.B. Wagh, P.U. Sastry, C.B. Basak, D. Bandyopadhyay, S.B. Phapale, Satish C. Gupta. Studies on impact sensitivity of nanosized trinitrotoluene (TNT) confined in silica processed by sol-gel method. *ScienceDirect. Defence Technology* 12 (2016) 46–5.
- [34] Ting Huang, Bo Jin, Ru-Fang Peng, Shi-Jin Chu. Synthesis and Characterization of a New Energetic Plasticizer: Acyl-Terminated GAP. *International Journal of Polymer Anal. Charact.*, 19: 522–531, 2014.
- [35] Valentina Ramos, Carlos Bocalandro, Sebastián Riquelme, Verónica Sanhueza, Estrella Aspé, Marlene Roeckel, Katherina Fernández. Effect of the bench scale extraction conditions on *Pinus radiata* bark extract yield, antioxidant properties and composition. *Maderas, Cienc. tecnol.* vol.15 no.1 Concepción mayo 2013 Epub 12-Dic-2012.