



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Bi₂O₃ TOZUNUN METAN VE ETANOL
ATMOSFERLERİNDE İNDİRGENME DAVRANIŞI**

Fatih KORKMAZ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

Danışman

Prof. Dr. Şerafettin EROĞLU

II. Danışman

Yard. Doç. Dr. Şenol ÇETİNKAYA

Haziran, 2016

İSTANBUL

Bu çalışma 21/06/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Metalurji ve Malzeme Mühendisliği programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi:



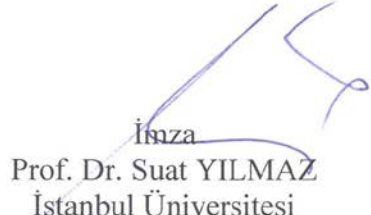
İmza

Prof. Dr. Şerafettin EROĞLU (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



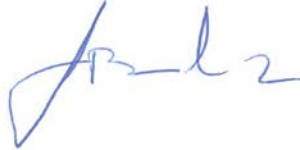
İmza

Prof. Dr. İbrahim YUSUFOĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



İmza

Prof. Dr. Suat YILMAZ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



İmza

Prof. Dr. Halil İ. BAKAN
Kocaeli Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



İmza

Yard. Doç. Dr. Aliye ARABACI
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca her zaman bana destek olan, ilgi ve hoşgörülerini hiçbir zaman eksik etmeyen, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım danışman hocalarım Sayın Prof. Dr. Şerafettin EROĞLU ve Sayın Yard. Doç. Dr. Şenol ÇETİNKAYA'ya,

Lisansüstü eğitimim boyunca güzel bir çalışma ortamı sağladıkları için başta bölüm başkanımız Sayın Prof. Dr. İbrahim YUSUFOĞLU olmak üzere bölümümüzün tüm değerli öğretim üyeleri ve elemanlarına,

Bugüne kadar attığım her adımda, iyi ve kötü günlerimde her zaman yanımda olan, maddi ve manevi hiçbir desteği esirgemeyen beni yetiştirip bugünlere getiren anneme, babama, ağabeyime ve kardeşlerime en içten dileklerle teşekkür ederim.

Haziran, 2016

Fatih KORKMAZ

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	vi
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	vii
ÖZET.....	ix
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. BİZMUT	3
2.1.1. Fiziksel Özellikleri.....	3
2.1.2. Kimyasal Özellikleri	4
2.2. YERYÜZÜNDE BULUNMASI	6
2.3. BİZMUT ÜRETİMİ	7
2.3.1. Cevherden Metalik Bizmut Üretimi.....	9
2.3.2. Yan Ürün Olarak Metalik Bizmut Üretimi	9
2.3.2.1. Bakır ve Kurşun Konsantrelerinden Metalik Bizmut Üretimi.....	9
2.3.2.2. Kalay Konsantrelerinden Metalik Bizmut Üretimi.....	9
2.3.2.3. Volfram Konsantrelerinden Metalik Bizmut Üretimi	10
2.4. BİZMUT VE BİLEŞİKLERİNİN KULLANIM ALANLARI.....	10
2.4.1. Metalurjik Kullanımı	10
2.4.2. Elektronik ve Seramiklerde Kullanımı	11
2.4.3. Tıbbi İlaçlarda ve Kozmetikte Kullanımı	12
2.5. BİZMUTUN TOKSİKOLOJİSİ.....	12
2.6. BİZMUT OKSİTİN METALİK BİZMUTA İNDİRGENMESİ İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR.....	13
2.7. KULLANILAN İNDİRGEYİCİ KAYNAKLAR HAKKINDA GENEL BİLGİLER	14
2.7.1. Metan (CH ₄).....	14
2.7.2. Etanol (C ₂ H ₅ OH)	15
3. MALZEME VE YÖNTEM	17

3.1. KULLANILAN KİMYASALLAR	17
3.2. DENEY DÜZENİĞİ.....	18
3.3. BİZMUT OKSİTİ METALİK BİZMUTA İNDİRGEME ÇALIŞMALARI.....	20
3.3.1 Termodinamik Analiz Yöntemi	20
3.3.2. Deneysel Çalışmalar	21
3.3.2.1. Metan (CH_4) Atmosferinde Yapılan İndirgeme Çalışmaları.....	21
3.3.2.2. Etanol (C_2H_5OH) Atmosferinde Yapılan İndirgeme Çalışmaları	21
3.4. KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI.....	22
3.4.1. Fraksiyonel Dönüşümün Belirlenmesi.....	22
3.4.2. XRD Analizleri	23
3.4.2.1. Faz Tanımlamaları.....	23
3.4.2.2. Kristal Boyutlarının Belirlenmesi	23
3.4.3. Morfolojik İncelemeler	23
4. BULGULAR	25
4.1. BAŞLANGIÇ OKSİT TOZUNUN KARAKTERİZASYONU	25
4.2. Bi_2O_3 TOZUNUN METAN (CH_4) ATMOSFERİNDE İNDİRGEME DAVRANIŞI.....	27
4.3. Bi_2O_3 TOZUNUN ETANOL (C_2H_5OH) ATMOSFERİNDE İNDİRGEME DAVRANIŞI.....	28
4.3.1. Termodinamik Analiz Sonuçları.....	28
4.3.2. Sıcaklık ve Sürenin İndirgenmeye Etkileri	29
4.3.2.1. Fraksiyonel Dönüşümün İncelenmesi	29
4.3.2.2. XRD Analizleri	30
4.3.2.3. Morfolojik İncelemeler	33
4.3.3. Gaz Akış Hızının İndirgenmeye Etkisi	37
4.3.3.1. Fraksiyonel Dönüşümün İncelenmesi	37
4.3.3.2. XRD Analizleri	38
4.3.3.3. Morfolojik İncelemeler	40
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	42
5.1. METAN ATMOSFERİ	42
5.2. ETANOL ATMOSFERİ.....	42
5.2.1. İndirgenme Reaksiyonları	43
5.2.2. İndirgenmenin Kinetik Modellenmesi	45
5.3. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	50
KAYNAKLAR	52

ÖZGEÇMİŞ.....55



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Rombohedral kristal yapı.	3
Şekil 2.2: Dünya üzerinde ülkelere göre Bi rezervlerinin dağılımı.	6
Şekil 3.1: İndirgeme çalışmaları için hazırlanan deney düzeneğinin şematik resmi.	19
Şekil 3.2: İndirgeme çalışmalarının gerçekleştirildiği fırına ait mesafe-sıcaklık profilleri.	20
Şekil 4.1: Başlangıç oksit tozuna (Bi_2O_3) ait XRD paterni.	25
Şekil 4.2: Başlangıç oksit (Bi_2O_3) tozuna ait (a) düşük ve (b) yüksek büyütmedeki SEM görüntüleri.	26
Şekil 4.3: Metan atmosferinde elde edilen fraksiyonel dönüşümün-süre diyagramları.	27
Şekil 4.4: $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-Ar}$ sisteminde denge durumundaki kararlı yoğun faz alanlarının etanol mol kesri ve sıcaklıkla değişimi.	28
Şekil 4.5: 600-800 K'de sabit Ar akış hızında ($85 \text{ cm}^3/\text{dk}$) ve Ar/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (10,5) mol kesrinde Bi_2O_3 'in Bi'a fraksiyonel dönüşümüne izotermal bekleme süresinin etkisi.	30
Şekil 4.6: Bi_2O_3 tozunun etanol atmosferinde farklı izotermal bekleme sürelerinde redüklenmesi ile elde edilen ürünlere ait XRD paternleri (a) 600 K, (b) 650 K, (c) 700 K, (d) 800 K.	31
Şekil 4.7 : Bi_2O_3 'in 600 K'de etanol atmosferinde (a) 10 dk, (b) 60 dk ve (c) 180 dk'lık izotermal bekleme sonrası elde edilen ürünleri morfolojileri (Ar gaz akışı: $85 \text{ cm}^3/\text{dk}$). (a) ve (b) SEM görüntüsü, (c) makro resim.	34
Şekil 4.8: Bi_2O_3 'in 800 K'de etanol atmosferinde (a) 5 dk, (b) 10 dk ve (c) 60 dk'lık izotermal bekleme sonrası elde edilen ürünlerin morfolojileri (Ar gaz akışı: $85 \text{ cm}^3/\text{dk}$). (a) SEM görüntüsü, (b) ve (c) makro resim.	36
Şekil 4.9: Toplam gaz akış hızının fraksiyonel dönüşüme etkisi.	38
Şekil 4.10: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ atmosferinde 600 ve 800 K'de 10 dk'lık izotermal bekleme sürelerinde farklı Ar gaz akış hızlarında elde edilen ürünlere ait XRD paternleri.	39
Şekil 4.11: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ atmosferinde (a) 600 K ve (b) 800 K'de $425 \text{ cm}^3/\text{dk}$ 'lık Ar gaz akış hızında 10 dk'lık izotermal bekleme sonunda elde edilen ürünlerin morfolojisi. (a) SEM görüntüsü, (b) makro resim.	41
Şekil 5.1: $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{Ar}$ sisteminde 800 K'de denge durumundaki yoğun faz (a) ve gaz fazı (b) bileşiminin etanol mol kesrine bağlı değişimi ($n^{\circ}_{\text{Ar}} / n^{\circ}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 10,5$ ve $P=1\text{atm}$).	44
Şekil 5.2: $\ln[-\ln(1-X)]$ 'in $\ln t$ ile değişimi.	46
Şekil 5.3: Görünür reaksiyon hız sabitinin $1/T$ ile değişimi.	47

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1: Bizmutun fiziksel özellikleri.....	4
Tablo 2.2: Bizmutun kimyasal özellikleri.....	5
Tablo 2.3: 2007-2011 yılları arasında madenden ve rafineriden yapılan Bi üretiminin ülkelere göre dağılımı (ton).....	8
Tablo 3.1: Deneysel çalışmalarda kullanılan Bi ₂ O ₃ tozunun özellikleri.....	17
Tablo 3.2: Deneysel çalışmalarda kullanılan sıvı ve gazların özellikleri.....	18



SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
C_b	: Ana gaz fazındaki indirgeyici madde konsantrasyonu
C_s	: Toz partikülleri yüzeyindeki indirgeyici madde konsantrasyonu
D_g	: Difüzyon katsayısı
F^0_{argon}	: Argon gaz akış hızı
F^0_{etanol}	: Etanol gaz akış hızı
h_g	: Kütle taşınım katsayısı
k	: Sıcaklığa bağlı görünür hız sabiti
L	: Kristal boyutu (nm)
m_0	: Oksit tozunun başlangıç kütlesi
m_t	: t anındaki ürünün kütlesi
m_{son}	: Tam indirgenme sonucu elde edilen ürün kütlesi
$n^0_{\text{Bi}_2\text{O}_3}$: Bizmut oksit (Bi_2O_3)'in başlangıç mol miktarı
$n^0_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$: Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)'ün başlangıç mol miktarı
P_{etanol}	: Etanolün buhar basını (300 K'de 0,087 atm)
P_{toplam}	: Sistemin toplam basını
T	: Sıcaklık
t	: Süre
$X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$: Etanolün mol fraksiyonu (mol kesri)
$^\circ$: Derece
ΔG^0	: Bileşenlere ait standart serbest oluşum enerjisi
Δm_d	: Deneysel kütle değişimi
Δm_t	: Teorik kütle değişimi
β	: Yarı yükseklikteki pik genişliği (radyan)
δ	: Sınır tabakası kalınlığı
θ	: Difraksiyon açısı ($^\circ$)
λ	: Cu K_α radyasyonunun dalga boyu (0,15418 nm)
μ	: Kinematik viskozite
v	: Lineer gaz hızı (gaz akış hızı)
τ	: Pürüzlülük
ω	: Boşluk oranı

Kısaltmalar	Açıklama
atm	: Atmosfer
cm	: Santimetre
cm³	: Santimetreküp
dk	: Dakika
g	: Gram
J	: Joule
K	: Kelvin
kJ	: Kilo joule
M	: Molar
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
m³	: Metreküp
nm	: Nanometre
ppm	: Milyonda bir (Parts per million)
psi	: İnç kareye uygulanan basınç (pounds per square inch)
s	: Saniye
sccm	: Santimetreküp / Dakika (Standart cubic centimeters per min)
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
V	: Volt
XRD	: X-ışınları difraksiyonu

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bi₂O₃ TOZUNUN METAN VE ETANOL ATMOSFERLERİNDE İNDİRGENME DAVRANIŞI

Fatih KORKMAZ

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Şerafettin EROĞLU

II. Danışman : Yard. Doç. Dr. Şenol ÇETİNKAYA

Bizmut (Bi), yüksek yoğunluğa (9,79 g/cm³), düşük ergime noktasına (544,5 K), düşük ısıl iletkenliğe ve düşük toksikliğe sahip kırılğan bir metaldir. Bu özelliklerinden dolayı, Bi ve alaşımları son yıllarda diş protezleri, otomatik yangın söndürme sistemleri, kurşunsuz lehim ve mühimmat gibi değişik uygulamalar için önem kazanmıştır.

Bizmut ekseri kurşun ve bakır gibi metallerin rafinasyonunda ve madenciliğinde yan ürün olarak elde edilmektedir. Bizmut, bizmutinit ve bizmit gibi minerallerinden de elde edilebilmektedir. Katı karbon, Bi₂O₃'ten metalik Bi elde etmek için redükleyici kaynak olarak kullanılmaktadır. Ancak, katı redükleyici kaynak kullanımı, reaktanlar arasındaki yavaş reaksiyon hızlarından dolayı yüksek sıcaklıklar ve uzun reaksiyon süreleri gerektirir. Ayrıca, metalik ürün katı karbonun içerdiği Ca, Si, Fe, S ve P gibi empüritelerle kirlenebilir.

Gazla redüksiyon, reaktanlar arasındaki yakın temas nedeniyle düşük sıcaklıklarda redüksiyon hızını artırmak için etkin bir yöntem olup büyük önem taşımaktadır. Bu tez çalışmasının amacı, metan (CH₄) ve etanol (C₂H₅OH) atmosferlerinde Bi₂O₃'in redüksiyon davranışını incelemektir. Metan ve etanol, yenilenebilir olması, bol miktarda bulunması ve kolay taşınabilir olması nedeniyle Bi₂O₃ için alternatif redükleyici kaynak olarak kullanılmıştır. Ayrıca, etanol düşük toksikliğe sahip biyobozunabilir bir kaynak olup, çeşitli bitkiler gibi biyokütlesel kaynaklardan büyük miktarlarda üretilebilmektedir.

Saf metan gazı atmosferinde 900-1100 K sıcaklık aralığında yapılan redükleme çalışmalarının sonuçları, artan sıcaklıkla redüklenmenin bir miktar arttığını, fakat sıvı oksit film oluşması ve metanın yeterli derecede parçalanmaması nedeniyle, redüklenmenin tam olarak gerçekleşmediğini göstermiştir.

Bi_2O_3 tozunun etanol atmosferindeki indirgenme davranışı, Ar- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ gaz akışında 10,5 sabit Ar / $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ mol oranında incelenmiştir. Deneysel çalışmalar öncesinde, Bi_2O_3 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -Ar sisteminde Bi oluşumu için gerekli deneysel şartları öngörmek ve indirgeme prosesini daha iyi anlayabilmek amacıyla termodinamik analiz yapılmıştır. Bi_2O_3 'ün indirgenme kinetiği 600, 650, 700 ve 800 K'de sabit $85 \text{ cm}^3/\text{dk}$ Ar akışında farklı izotermal bekleme sürelerinde araştırılmıştır. İndirgenme kontrol mekanizmasını netleştirmek için 600 ve 800 K'de 10 dk'lık sabit izotermal bekleme sürelerinde farklı gaz akış hızlarında deneyler yapılmıştır. İndirgenme derecesinin anlaşılması ve ürünlerin tanımlanması için ağırlık ölçümleri, XRD ve morfoloji analizleri yapılmıştır. Bi_2O_3 tozunun Bi'a indirgenmesinin reaksiyon süresi ve sıcaklıkla arttığı görülmüştür. Tam indirgenme süresi 600 K'de ~180 dk'dan, 700 ve 800 K'de ~30 dk'ya düşmüştür. İndirgenme prosesinin 700 K'in üzerinde kütle taşınımı, 700 K'in altında ise kimyasal reaksiyon kinetiği ile kontrol edildiği saptanmıştır. Aktivasyon enerjileri, kütle taşınım kontrollü ve kimyasal kinetik kontrollü rejimler için sırasıyla 7,2 kJ/mol ve 54,7 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. 600 K'de Ar akış hızı redüksiyona etki etmemektedir. Diğer yandan 800 K'de indirgenmenin kütle taşınımı ile kontrol edildiği rejimde ise, indirgenme derecesi kütle taşınım teorisinin öngördüğü şekilde artan gaz akış hızı ile arttığı gözlenmiştir. Bi_2O_3 tozunun indirgenmesindeki artışla beraber sıvı metal oluşumu nedeniyle Bi boncuklarının oluştuğu ve bu boncukların oksit tozundan ayrıldığı tespit edilmiştir. Bu olay 600-800 K arasında Bi_2O_3 'ün tam indirgenmesini kolaylaştırmaktadır. XRD faz analizleri indirgenme prosesinin β - Bi_2O_3 (tetragonal) \rightarrow α - Bi_2O_3 (monoklinik) \rightarrow metalik Bi yolunu takip ettiğini göstermektedir. Metalik Bi oluşumuna giden olası reaksiyon adımları önerilmiştir.

Haziran 2016, 67 Sayfa.

Anahtar kelimeler: Bi_2O_3 redüksiyonu; Etanol; Metan; Bizmut; Kinetik; Termodinamik analizler.

SUMMARY

M. Sc. THESIS

**REDUCTION BEHAVIOR OF Bi_2O_3 POWDER IN METHANE AND ETHANOL
ATMOSPHERES**

Fatih KORKMAZ

Istanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Serafettin EROGLU

Co-Supervisor : Asst. Prof. Dr. Senol CETINKAYA

Bismuth (Bi) is a brittle metal with high density (9.79 g/cm^3), low melting point (544.5 K), low thermal conductivity and low toxicity. Because of these properties, Bi and its alloys have gained substantial attention in recent years for various applications such as dental prosthesis, automatic fire-extinguishing systems, lead-free solders and ammunitions.

Bismuth is usually obtained as a by-product of mining and refining of metals such lead and copper. Bismuth can also be produced from its minerals such as bismuthinite (Bi_2S_3) and bismite (Bi_2O_3). Solid C is used as a reducing agent to obtain metallic Bi from Bi_2O_3 . The use of solid reducing agent, however, requires high temperatures and long reaction times owing to sluggish reaction rates between the reactants. Furthermore, the metallic product can be contaminated by solid carbon having impurities like Ca, Si, Fe, S and P.

Gas-phase reduction has received considerable attention because it is an efficient way to increase reduction rate at low temperatures owing to close contact between the reactants. This thesis aims to investigate reduction behavior of Bi_2O_3 in a flowing atmospheres containing ethanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ and methane CH_4 . Ethanol and methane were used as alternative reducing agents for Bi_2O_3 because they are renewable, increasingly available and easy to transport. Also, ethanol is biodegradable, low in toxicity and produced in large quantities from various sources such as biomass, plants.

The results of the reduction studies carried out in pure CH_4 atmosphere at a temperature range of 900-1100 K showed that despite of increased reduction with increasing temperature, significant reduction was not obtained owing to the formation of the liquid oxide film and insufficient decomposition of CH_4 .

Reduction behavior of β - Bi_2O_3 was investigated in a flowing Ar- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ atmosphere at a constant Ar/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ molar ratio of 10.5. Prior to the experiments, thermodynamic analysis was performed to predict the experimental conditions for Bi formation in the Bi_2O_3 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -Ar system and to better understand the reduction process. The kinetics of the Bi_2O_3 reduction was investigated at 600, 650, 700 and 800 K as a function of isothermal holding time at Ar flow rate of 85 sccm. The gas flow rate was also varied at 600 and 800 K for 10 min in order to clarify the mechanism controlling the reduction process. Mass measurements, XRD and morphological analyses were carried out to determine the extent of the reduction and to characterize the products. It was observed that the conversion of Bi_2O_3 to Bi increased with the reaction time and temperature. Full reduction time decreased from ~180 min at 600 K to ~30 min at 700 and 800 K. It was determined that the reduction process was external mass transfer limited above 700 K, while it was controlled by intrinsic chemical kinetics at temperatures below 700 K. The activation energies were calculated to be 7.2 kJ/mole and 54.7 kJ/mole in mass-transfer limited regime and kinetically controlled regime, respectively. Ar flow rate did not affect the extent of the reduction at 600 K. Whereas in the mass-transport controlled regime at 800 K, it increased with increasing flow rate as predicted by a mass-transport theory. The increase in Bi_2O_3 reduction was accompanied by Bi beads segregated from the oxide phase as a result of liquid metal formation during the process. This facilitated complete bismuth oxide reduction at the temperature range of 600–800 K. XRD phase analyses indicated that the reduction process followed the path of β - Bi_2O_3 (tetragonal) \rightarrow α - Bi_2O_3 (monoclinic) \rightarrow metallic Bi (rhombohedral). Possible reaction pathways leading to metallic Bi were suggested.

June 2016, 67 Pages.

Keywords: Bi_2O_3 reduction; Ethanol; Methane; Bismuth; Kinetics; Thermodynamic analysis.

1. GİRİŞ

Bizmut (Bi) yüksek yoğunluğa ($9,79 \text{ g/cm}^3$), düşük ergime noktasına (544,5 K), düşük ısıl iletkenliğe, düşük zehirlilik derecesine sahip, radyoaktif olmayan, parlak ve kırılğan bir metaldir. İlk keşfedildiği yıllarda ayrı bir metalik element olarak görülmeyen Bi, bazı özel metalurjik proseslerde üretilen metallerde bulunan bir bileşen olarak görülüyordu. Ancak 18. yüzyılın ortalarında ayrı bir metalik element olarak literatürde yerini almıştır [1,2]. Sahip olduğu bu özellikler nedeniyle bizmut ve alaşımları, son yıllarda diş protezi, otomatik yangın söndürme sistemleri, kurşunsuz lehim alaşımları, otomat çelikleri, galvanizleme gibi birçok potansiyel uygulama alanı bulmuştur.

Bizmut genellikle kurşun, bakır ve kalay gibi metal cevherlerinin çıkarılması ve saflaştırılması sırasında yan ürün olarak elde edilmektedir. Bi ayrıca yeryüzünde bizmutinit (Bi_2S_3) ve bizmit (Bi_2O_3) cevherleri şeklinde de bulunmaktadır. Metalik Bi bu cevherlerin indirgenmesiyle de üretilmektedir ve dünya üzerinde cevherden üretimin büyük kısmı Çin ile Bolivya'da yapılmaktadır [1,3].

Oksit bileşiklerinden metalik ürün elde etmek için indirgeyici madde olarak genellikle katı karbon (C) kullanılır (örneğin: Bi_2O_3 'ten Bi, SnO_2 'ten Sn, ZnO 'ten Zn). Katı redükleyici kullanımı yüksek reaksiyon sıcaklığı, uzun reaksiyon süresi ve katı reaktanlar arasında reaksiyon hızının düşük olması gibi olumsuz sonuçlar ortaya çıkarır. Bununla birlikte elde edilen metalik üründe katı karbondan gelen Ca, Si, Fe, S ve P gibi safsızlıklar bulunabilir. Bu olumsuzlukları en aza indirmek için reaktanların birbirleriyle temas yüzeyinin artırılması sonucu düşük sıcaklıklarda indirgenme hızı artırılabilir. Bu durum ise katı-gaz reaksiyonları (gaz fazı redüksiyonu) ile sağlanabilir. Gaz halindeki indirgeyici kaynaklar arasında H_2 en yaygın olarak kullanılmaktadır. Örneğin, NiO ve Fe_2O_3 gibi metal oksitleri indirgemede kullanılır [4,5]. Çevre dostu olarak kabul edilen hidrojenin üretiminin yüksek enerji gereksinimi, karışık ve hacimli ekipman dizaynı ve bu sebeplerden dolayı üretiminin pahalı olması gibi dezavantajları bulunmaktadır [6].

Bu tez çalışmasında Bi_2O_3 tozunu indirgeme çalışmalarında indirgeyici madde olarak metan (CH_4) ve etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) kullanılmıştır. Metan renksiz, kokusuz, doğada çok

miktarda bulunan ve doğalgazın ana bileşeni olan gazdır. Metan nispeten ucuz, bol miktarda bulunan ve çevre dostu olan bir gaz olması sebebi ile bu çalışmada indirgeyici kaynaklardan biri olarak tercih edilmiştir [7]. Mevcut çalışmada diğer bir indirgeyici kaynak olan etanol; berrak, renksiz, karakteristik kokulu bir sıvıdır. Etanol biyolojik hammadde olan tarım ürünlerinin (şeker pancarı, mısır, buğday) fermantasyonu ile ya da bazı petrol ürünlerinden (Asetilen, Etilen) elde edilmektedir [8,9]. Günümüzde etanolün büyük bir kısmı alternatif çevre dostu enerji kaynağı olarak yaygın bir şekilde başta ABD ve Brezilya'da olmak üzere birçok ülkede kullanılmaktadır [9].

Tez kapsamında deneysel çalışmalar, metan ve etanol atmosferlerinde, değişen sıcaklık, bekleme süresi ve gaz akış hızlarında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan toz ve elde edilen ürünlerin karakterizasyonu için X-ışınları difraksiyonu, elektron mikroskopu (SEM) ve dijital kamera kullanılmıştır. Ayrıca Gibbs Serbest Enerji Minimizasyon yöntemi ile ilgili sistemde (etanol atmosferi) proses termokimyasının daha iyi anlaşılması ve Bi sentezi için deneysel parametrelerin öngörülmesi amacıyla termodinamik analizler yapılmıştır.

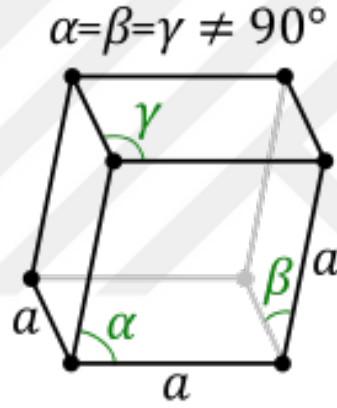
Yapılan literatür taraması sonucu bizmut oksitten metalik Bi elde etmek için propilen (C_3H_6) [10] ve hidrojenin [11] redükleyici kaynak olarak kullanıldığı tespit edilmiştir. Metan ve etanol atmosferlerinde bizmut oksit tozundan metalik bizmut sentezine ait yayınlanmış bir çalışmaya literatürde rastlanmamıştır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. BİZMUT

Bizmuttan ilk olarak Wismuttan ya da Bisemutum adıyla 1450'li yıllarda bahsedilmiştir. Bizmut kelimesinin Alman kökenli olan ve beyaz cisim anlamına gelen Wiessmuth ya da Wismut kelimelerinden türettiği düşünülmektedir.

Bi, Şekil 2.1'de gösterilen rombohedral kristal yapıya sahiptir. Periyodik cetvelin 83. elementi olan Bi, 5A grubunun az bulunan en metalik elementidir. Atom ağırlığı 208,98 g/mol olan bizmut bileşiklerinin çoğunda 3+ değerlik alırken, 5+ değerlik aldığı organik bizmut bileşikleri de mevcuttur [1,2].



Şekil 2.1: Rombohedral kristal yapı.

2.1.1. Fiziksel Özellikleri

Bizmut yüksek yoğunluğa, gevrek yapıya ve parlak görünümüne sahip gümüş renginde bir metaldir [2]. Yüzeyinin oksijenle teması halinde sarıdan maviye birçok renkli formu gözlenir. Tablo 2.1'de bizmuta ait bazı fiziksel özellikler verilmektedir. Oda sıcaklığında katı halde bulunan bizmutun katı hal yoğunluğu $9,79 \text{ g/cm}^3$ ve sıvı hal yoğunluğu $10,05 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Ergime sıcaklığı $544,5 \text{ K}$ ve buharlaşma sıcaklığı 1837 K 'dir [1].

Tablo 2.1: Bizmutun fiziksel özellikleri [1,12].

Özgül Isı Kapasitesi	0,123 J /g K
Ergime Isısı	11,3 kJ / mol
Buharlaşma Isısı	178,6 kJ / mol
Atom Ağırlığı	209,98 g / mol
Yoğunluk	9,79 g / cm ³
Oda Sıcaklığında Fazı	Katı
Ergime Noktası	544,5 K
Kaynama Noktası	1837 K
Isıl İletkenliği	8,2 J / s m K (273 K)

Ergimiş bizmut yavaşça soğumaya bırakıldığında çok renkli, karmaşık ve kırılğan kristallerden oluşan bir forma bürünür. Oluşan bu renkli kristaller hediyelik eşya ve mücevher mağazalarında satılabilmektedir [2]. Metal yüzeyindeki farklı kalınlıktaki oksit tabakaları farklı dalga boylarındaki ışığı soğurarak gökkuşağı gibi renkli görünüme yol açar. Metaller arasında civadan sonra ısıl iletkenliği en düşük olan metaldir. Yüksek elektrik direncine sahiptir. Katı bizmutun elektrik direnci sıvı bizmuttan daha yüksektir. Çoğu metalde sıvı/katı elektrik direnci oranı 2 iken bu oran bizmutta 0,5-0,8'dir [1,2].

Bizmut katılaşma sırasında hacimsel büyüme gösteren bir metaldir. İçeriğinde % 55'ten daha fazla bizmut olan alaşımlar katılaşma sırasında hacimsel büyüme gösterirken, % 48'den daha az bizmut içeren alaşımlar hacimsel olarak küçülürler.% 55-48 arasında bizmut içeren alaşımlar hacimsel olarak kararlıdır. Bu özellik bizmut alaşımlarının karmaşık şekilli parça dökümünde kullanılmasına imkan sağlamaktadır [2].

2.1.2. Kimyasal Özellikleri

Toz halindeyken yüksek yanıcılığa sahip olan Bi, ağır metaller grubunda yer alıyor olsa da zehirli bir metal olarak görülmemektedir. Aşağıdaki tablo 2.2'de bizmuta ait bazı kimyasal özellikler verilmektedir.

Tablo 2.2: Bizmutun kimyasal özellikleri [1,12].

Valans Elektronları	5
Elektron Konfigürasyonu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³
İzotopları	Bizmut-209 doğal izotopudur. 32 adet stabil olmayan izotopu bulunmaktadır
Elektronegatifliği	2,02
Yanıcılığı	Çok yüksek(toz halinde)
Zehirliliği	Ağır metal olmasına rağmen düşük
Açık Hava Reaksiyonu	Normal sıcaklıklarda kararlı
Suda Reaksiyonu	Yüksek sıcaklıkta suda bizmut(III) okside dönüşür
Halojenler ile Reaksiyonu	Bizmut(III) halojenürleri oluşturur
Asitle Reaksiyonu	Sülfürik, nitrik ve hidroklorik asit ile reaksiyon verir
Diyamanyetizma	Metaller arasında en diyamanyetik

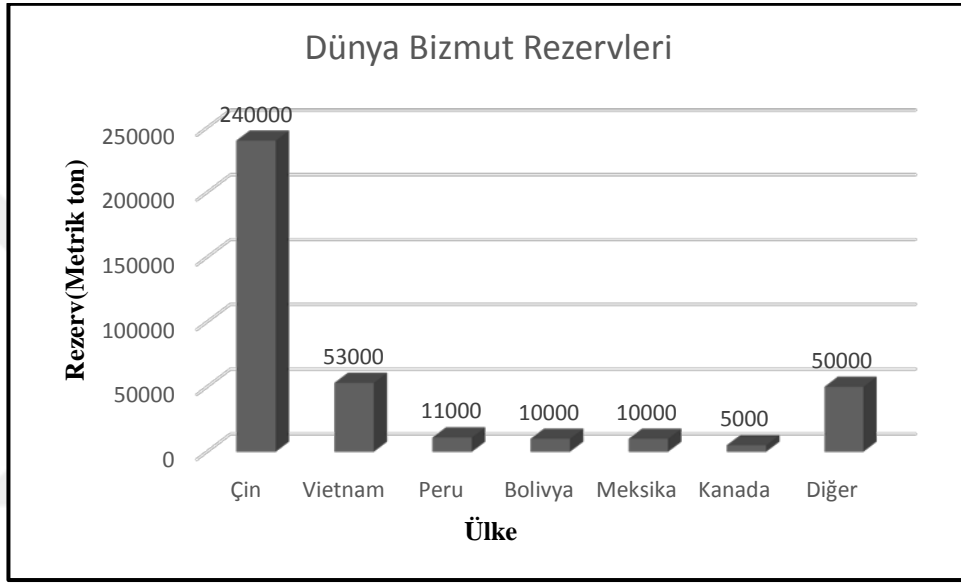
Elementel bizmutun yüzeyi oda sıcaklığında yavaşça ona renkli görünüm veren ince bir oksit tabakası ile kaplanır. Ergime noktasının üzerindeki sıcaklıklarda oksitlenme hızlı bir şekilde gerçekleşir. Açık havada mavimsi renkli bir alevle yanarak sarı duman (Bi₂O₃) çıkartır. Metaller arasında doğal diyamanyetikliği en yüksek olan elementtir [2].

Yüksek ısı su buharı ile etkileşimi sonucunda sarı renkli bir oksit elde edilir. Sülfür ile ısıtıldığında koyu kahve renkli bizmut sülfür (Bi₂S₃) elde edilir. Bizmut, oksit içermeyen asitlerde çözünmez, fakat nitrik asitte azot oksitlerin değişimi ile bizmut nitrat şeklinde çözünür (Bi(NO₃)₃.5H₂O). Yoğun hidroklorik asit çözeltisinde hava varlığında uzun süreli ısıtma sonucu BiCl₃ elde edilir. Süblimleşme sonucu bir kısmı da bizmutoksiklorüre (BiOCl) dönüşür.

Elementel bizmut yüksek sıcaklıklarda moleküler halojenlerle reaksiyona girdiği halojene uygun 3 değerlikli bizmut halojenürleri oluşturur. 373 K'in üzerinde BiF₃ BiF₅'e dönüşür. Neme duyarlı bu kristaller 393 K'de süblimleşir ve son derece zararlıdır. 4 değerlikli bizmut florür güçlü bir oksidasyon ve florinasyon kaynağıdır.

2.2. YERYÜZÜNDE BULUNMASI

Bizmut yeryüzünde nadir bulunan elementlerdendir. Yeryüzünde bulunma miktarı açısından diğer elementler ile kıyaslandığında 64. sırada yer almaktadır. Dünyada altının iki katı kadar bizmut cevheri bulunmaktadır. Yer kabuğunda yaklaşık olarak 0,17-0,2 ppm bizmut bulunduğu tahmin edilmektedir. Şekil 2.2 dünya üzerindeki Bi rezervlerinin ülkelere göre dağılımını göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi dünya üzerinde en fazla Bi rezervine sahip olan ülke 240.000 ton ile Çin'dir.



Şekil 2.2: Dünya üzerinde ülkelere göre Bi rezervlerinin dağılımı [13,14].

Doğal bizmut doğada genellikle bileşikleri şeklinde bulunmaktadır. Bu doğal bizmut bileşikleri çoğunlukla mineral olarak Çin, Vietnam, Meksika, Bolivya, Kanada ve Peru'da bulunmaktadır [2,13]. Kobalt ve gümüş cevherlerinde nadiren bizmuta rastlanırken, çoğunlukla sülfürlü bileşiği (Bi_2S_3) kompleks mineralleri eşliğinde kurşun, bakır, kalay, antimon, molibden, volfram ve altın cevherlerinde bulunmaktadır. Diğer bizmut minerallerinden bazıları, $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)\text{O}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (bismuthite), Bi_2Se_3 (guanajuatite), $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ (tetradymite), $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (eulytite), PbBi_2S_4 (galenobismutite) ve $\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ (pucherite)'tir.

2.3. BİZMUT ÜRETİMİ

Bizmutun büyük bir bölümü bazı metal üretim proseslerinden çıkan mat, cüruf, baca tozları-gazları ve anot çamuru gibi atık maddelerden geri kazanılarak yan ürün olarak üretilmektedir. Batı ülkelerinde kurşun, bakır, kalay ve çinko üretimi sırasında, Çin ve Bolivya'da volfram ve molibden üretimi sırasında Bi elde edilmektedir [2]. Bizmutun cevherden üretimi sülfürlü ve oksitli cevherlerinden yapılmaktadır. Tablo 2.3'te bizmutun 2007-2011 yılları arasında cevherden ve yan ürün olarak üretiminin hangi ülkelerde ne kadar yapıldığını gösteren veriler bulunmaktadır. Tablodan da görüldüğü üzere cevherden ve yan ürün olarak dünya üzerinde bizmut üretimi en fazla Çin'de yapılmaktadır. 2007-2011 yılları arasında Belçika'da Bi'un cevherden üretimi yapılmazken, yan ürün olarak yıllık 800 ton'luk üretim rapor edilmiştir.

Tablo 2.3: 2007-2011 yılları arasında madenden ve rafineriden yapılan Bi üretiminin ülkelere göre dağılımı (ton) [14].

Ülke	Maden (Ton)					Rafineri (Ton)				
	2007	2008	2009	2010	2011	2007	2008	2009	2010	2011
Belçika	--	--	--	--	--	800	800	800	800	800
Bolivya	147	28	54	87	100	--	92	73	--	--
Bulgaristan	45	45	45	45	45	4	6	--	3	3
Kanada	137	71	86	91	92	200	150	150	150	150
Çin	3500	5000	6000	6500	7000	12100	13100	12300	1300	12500
İtalya	--	--	--	--	--	5	5	5	5	5
Japonya	20	24	21	23	23	408	480	423	454	450
Kazakistan	145	150	--	--	--	--	--	90	150	150
Meksika	1200	1170	854	982	980	1200	1170	854	982	980
Peru	1114	1061	423	--	--	600	600	600	600	600
Romanya	40	40	40	40	40	30	30	30	30	30
Rusya	55	70	65	50	45	12	13	12	10	9
Toplam	6400	7700	7800	8300	8300	15000	16000	15000	16000	16000

2.3.1. Cevherden Metalik Bizmut Üretimi

Cevherden bizmut üretimi için kullanılan en önemli bizmut mineralleri bizmit (Bi_2O_3), bizmutit ($(\text{BiO})_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), bizmutinit (Bi_2S_3)'tir. Cevherden üretimin büyük bir kısmı Çin ve Bolivya'da yapılmaktadır [3]. Bi_2O_3 , endüstriyel olarak kullanılan bizmut bileşiklerinden en önemlisidir.

Oksitli bileşiklerinden metalik bizmut üretimi Bi_2O_3 'in direkt karbonla indirgemesi ile gerçekleşir. Sülfürlü cevherlerinden metalik bizmut üretimi ise oksitleyici kavurma işlemiyle elde edilen bizmut oksitin karbonla indirgenmesi ile yapılmaktadır [3]. Reaksiyon (2.1)'de bizmutun sülfürlü cevherlerinden oksitleyici kavurma ile bizmut oksite dönüşüm reaksiyonu gösterilmektedir. Elde edilen oksit reaksiyon (2.2) uyarınca karbonla metalik bizmuta indirgenir.



2.3.2. Yan Ürün Olarak Metalik Bizmut Üretimi

2.3.2.1. Bakır ve Kurşun Konsantrelerinden Metalik Bizmut Üretimi

Bizmutun büyük bir kısmı konsantrelerin ergitilmesi sırasında uçucu hale gelmektedir ve baca tozlarında toplanmaktadır. Pb, Sb ve As ile birlikte Bi içeren bu baca tozları HCl ile liç işlemine tabi tutularak bakır uzaklaştırılır ve kalan baca tozları diğer metal ayırım proseslerine gönderilir. Diğer bir yöntemde baca tozlarından bakırın ayrıştırılmasından sonra, sülfürik asit ve NaCl ile seçici ayrıştırma yapılarak BiOCl elde edilebilir [1]. Blister bakır içerisinde bulunan bizmut, bakırın elektrolitik rafinasyonu sonucu oluşan anot çamuruna geçmektedir. Pb ve Bi içeriği bakımından zengin olan bu atıklar kurşun ayrıştırma prosesine gönderilir. Bizmut içeren kurşun külçelerinden bizmut üretimi iki yöntemle yapılabilmektedir. Bunlardan biri Betterton-Kroll prosesi ve diğeri Elektrolitik Betts prosesidir. Bu proseslerden uygulanan adımlar neticesinde yüksek saflıkta ham bizmut üretilmektedir [1,15].

2.3.2.2. Kalay Konsantrelerinden Metalik Bizmut Üretimi

Bizmutun kavrulmuş kalay konsantreleri ve diğer bizmut içerikli bileşiklerden ayrılma işlemi hidroklorik asitte liçi ile gerçekleşmektedir. Bi barındıran bileşikler ve hidroklorik

asit karıştırılarak asit liçi elde edilir. Asit liçi daha sonra bol miktarda su ile arıtılarak seyreltilir. Bizmut, bizmutoksiklorür olarak çöktürülür. Saflaştırma işlemi için bizmutoksiklorür tekrar hidroklorik asit çözeltisinde çözülerek tekrar çöktürülür. Islak bizmutoksiklorür kurutulur soda külü ve karbon ile karıştırılarak ya da hidroklorik asit ortamında demir ve çinko ile indirgenebilir [15].

2.3.2.3. Volfram Konsantrelerinden Metalik Bizmut Üretimi

Bizmutun volfram cevherlerinden ayrımı, bizmut içeriğinin en az % 0,006 olduğu cevherlerde gerçekleştirilir. İşlem konsantrenin hidroklorik asitle liçi ile bizmutun demir talaşı üzerine çöktürülüp ayrılması ile başlar. Sementasyon ürünleri kurutulunca sünger metal elde edilir [3].

2.4. BİZMUT VE BİLEŞİKLERİNİN KULLANIM ALANLARI

Günümüzde bizmut ve bileşikleri metalürjide, tıbbi ilaç üretiminde, kozmetikte, düşük ergime sıcaklıklı alaşımlarda, elektronik ve seramikler gibi birçok alanda kullanılmaktadır [2].

2.4.1. Metalurjik Kullanımı

Metalürjide bizmut bazı alaşımlarda katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Antimon, kadmiyum, indiyum, galyum, kurşun ve kalay gibi elementlerden bir veya birkaçı ile birleşerek ergime noktası 320-535 K arasında değişen düşük sıcaklıkta ergiyebilen ötektik alaşımlar oluşturmaktadır. Farklı ihtiyaçları için değişik kompozisyonlarda birçok alaşım üretilmektedir. Üretilen bu alaşımlar bazı özel lehimlerde, ısı transfer aracı olarak ve birçok güvenlik ekipmanlarında (elektrik sigortası, güvenlik vanası, yangın söndürme sistemi tıpası) kullanılmaktadır.

Çelik ve dökme demir alaşımlarına az miktarda bizmut ilavesi aşınma direncini ve kullanım ömrünü arttırarak karakteristik özelliklerini geliştirmektedir [2]. Bizmut otomat çeliklerinde kesme hızının ve ısı yayılımının arttırılmasını sağlayarak işlenebilirliği arttırmaktadır. Düşük ergime sıcaklığı sayesinde otomat çeliklerinin işlenmesi sırasında yağlayıcı madde olarak davranma özelliği gösterdiğinden kurşun ve tellüre alternatif olarak kullanılmaktadır. Dövülebilir dökme demirlere bizmut ilavesi karbürleri stabilize ederek kırılma direnci olan grafit pulu oluşumunu engellemektedir.

Galvanizlemede, çözünmüş kurşunun sebep olduğu yüksek akışkanlığı önleyerek metalin iyi ıslanmasını ve çinkonun iyi kaplanmasını sağlamaktadır. Ayrıca elde edilen kaplama kalınlığı kurşun kullanıldığında elde edilenden çok daha ince olmaktadır [3].

2.4.2. Elektronik ve Seramiklerde Kullanımı

Termoelektrik aygıtlardan soğutucularda, hassas sıcaklıkları ölçmek için kullanılan termokupllarda bizmut selenür (Bi_2Se_3) ve bizmut tellür (Bi_2Te_3) gibi bizmut içerikli intermetalik bileşikler kullanılmaktadır. Çalışma sıcaklıkları 273-573 K arasında olan Bi_2Te_3 (p-tipi iletken) ve $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ (n-tipi iletken) soğutma ya da doğru akım üretimi ilişkisi içinde çalışan ticari termo elektronik malzemelerin temelini oluşturmaktadır. Bazı bizmut temelli termo elementler uzay gemilerinde güneş enerjisini elektrik enerjisine çevirmede kullanılmaktadır.

Toz halindeki Mn-Bi alaşımının manyetik bir alanda 573 K'de, 100-200 psi basınç altında preslenmesi sonucu kalıcı manyetikliğe sahip bir mıknatıs üretilmektedir. Üretilen bu malzeme ultrasonik alıcı ve üreticilerde kullanılabildiği gibi ince filmler üzerine termo manyetik yazılım ile depolama uygulamalarında da kullanılmaktadır.

Bizmut-gümüş alaşımları, yüksek gerilim altında kaynak yapmaması ve kıvılcım oluşturmaması sebebi ile otomobil sektöründe yeni nesil elektrik kontak malzemesi olarak kullanılmaktadır.

Bizmut bileşikleri, özellikle Bi_2O_3 , seramik malzemelerde de kullanılmaktadır. Elektro seramik malzemelere az miktarda ilaveleri performanslarında kayda değer bir etkiye sahiptir. Bizmut içerikli elektro seramik malzemelerden birkaçı sinterlenen $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SnO}_2$ ya da $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ 'den elde edilmektedir. Elde edilen bu elektro seramik malzemelerin birçoğu sıvı ve gazların gözlenmesinde sensör olarak kullanılmaktadır.

Bizmut bileşikleri camların optik özelliklerini de geliştirmektedir. Bi_2O_3 ilavesi camın özgül ağırlığını ve kırılma indisini artırır. Bizmut fosfat kristal cam üretiminde kullanılmaktadır. Bizmut esaslı seramiklerin diğer uygulama alanları ise züccaciye cilası, diş dolgu maddesi, kemik implantları ve X-ışınları incelemeleridir [2].

2.4.3. Tıbbi İlaçlarda ve Kozmetikte Kullanımı

Bizmut bileşiklerinin tıbbi ilaçlar ve aygıtlarda, pigmentlerde ve kozmetik ürünlerinde kullanımını bu başlık altında incelenebilir.

Bizmut bileşikleri mide rahatsızlıklarında, cilt yanıkları için üretilen ilaçlarda, bandaj malzemelerinde ve veterinerlik ilaçlarında ve göz yanması tedavisinde kullanılmaktadır [3].

Bazı Bi bileşikleri X-ışınları ile algılanabilmeye yardımcı olmaktadır. Bu sayede sonda, implant ve diş tedavisinde kullanılabilir. Kozmetikte inci parlaklığında bir parlıltı elde etmek için titanyum kaplı mika pullar ve zehirli kurşun karbonat yerine kullanılmaktadır. Kozmetik alanında rujlarda, saç boyası yapımında, göz farlarında, ojelerde ve metalik boyalar gibi birçok üründe renk pigmenti bizmut bileşikleri kullanılmaktadır [2,3].

2.5. BİZMUTUN TOKSİKOLOJİSİ

Bizmut, zehirlilik derecesinin az olması ile dikkat çeken bir elementtir. Bu sayede tıp ve veterinerlik uygulamalarında çokça kullanılmaktadır. Periyodik tablodaki yakın komşuları arsenik ve antimon son derece zararlıdır.

Bizmut ve bizmut bileşiklerinden kaynaklanan tesadüfi zehirlenmelerin sebebinin çalışma sahalarında bizmuta maruz kalmaktan değil de medikal uygulamalarda yüksek dozda alınmasından ötürü ortaya çıktığı yapılan incelemelerde rapor edilmiştir. Baş ağrısı, sindirim sistemi bozukluğu ve iştahsızlık aşırı doz bizmut içeren ilaç kullanımı sonucu oluşan geçici zehirlenmenin belirtilerindendir. Laboratuvar çalışmalarında ve endüstriyel çalışmalarda bizmut tozu ve gazına daha fazla dikkat edilmesine sebep olacak herhangi bir zehirlenme olayına rastlanmamıştır. Bizmut endüstride kullanılan toksikliği en düşük olan elementtir [1,2].

Suda çözünmeyen inorganik bizmut tuzlarının oral yolla emilimi zordur ve aşırı doz zehirlenme görülmesi olasılığı çok düşüktür. $\text{BiO}(\text{NO}_3)$ ' ün daha çok çocuklarda görülen zararının bizmuttan ziyade içerdiği nitratın bağırsak bakterileri tarafından nitrite indirgenmesi sebebiyle ortaya çıktığı görülmüştür. Bizmutun sebep olduğu rahatsızlıklar 10 gün ile 2 ay içinde bizmutun idrar yolu ile vücuttan atılması ile ortadan kalkmaktadır.

Se ya da SnTe içeren bizmut tellür ve içermeyen bizmut tellürün zararlı etkilerinin görülmesinin sebebinin içerdiği tellür ya da antimondan olduğu bilinmektedir [2].

Yapılan çalışmalarda bizmut ve bileşiklerinin zehirlenmelere yol açmadığı görülmektedir. Bizmut ve bizmut oksit kanda çok az miktarda çözünmekte ve idrar yolu ile hızlı bir şekilde vücuttan dışarı atılmaktadır.

Bizmutun çevreye olan etkileri çok iyi bilinmemekle birlikte, bileşiklerinin çözünürlüğünün düşük olması sebebi ile çevresel etkisinin küçük olduğu düşünülmektedir. Çevresel etkisi hakkındaki bilgilerin çok fazla olmaması sebebi ile bu alanda incelemelerin yapılmasının fayda sağlayacağı açıktır.

2.6. BİZMUT OKSİTİN METALİK BİZMUTA İNDİRGENMESİ İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Massoth ve Scorpiello [10], 1970 yılında yaptıkları çalışmalarda Bi_2O_3 'ün propilen ile metalik bizmuta indirgenmesini incelemişlerdir. Çalışmalar 723-823 K'de N_2 ile 0,1-1,0 atm arasında değişen propilen kısmı basınçlarında gerçekleştirilmiştir. Bi_2O_3 verilen deney koşullarında metalik bizmuta indirgenmiştir. Redüksiyon hızının sıcaklık ve propilen kısmı basıncı ile arttığı tespit edilmiştir. Yapılan analiz sonuçları reaksiyon kinetiğinin tanımlanmasında kimyasal reaksiyon ve ürün-oksit ara yüzeyine hacimsel difüzyonun etkili olduğunu göstermiştir. Başlangıçta indirgenmenin yüzey reaksiyonu ile devamında ise indirgeyici ajanların sıvı metal içerisinden sıvı-katı oksit ara yüzeyine difüzyonu ile kontrol edildiğini rapor etmişlerdir.

Chernogorenko ve Lynchak [11], saf $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ başlangıç tozunda moleküler (H_2) ve atomik (H) hidrojenin $200\text{H}_2\text{-1H}$ oranındaki karışımında, 100-600 mL/dk akış hızlarında, 523-723 K aralığında metalik Bi tozu redüklemek için çalışmalar yapmışlardır. Başlangıç olarak indirgenmenin H_2 ve H atmosferlerinde termodinamik olarak mümkün olup olmadığını incelemişlerdir. Bunun mümkün olduğunu ve tercihen H kullanıldığını görmüşlerdir. İndirgenme kinetiğini dinamik ve statik olarak iki farklı yöntemle incelemişlerdir. Dinamik olarak; termogravimetrik olarak 523-723 K arasında 0,5 g oksit tozun 600 mL/dk H_2 akışı altında deneyler yapılmıştır. Tam indirgenme 523 K'de 18 saatte, 723 K'de ise 2 saatte elde edilmiştir. Statik olarak fırın içinde; 10 g $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ tozuyla hidrojenin 100 mL/dk akışında indirgenme çalışmaları yapılmıştır. $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 'ün atomik H

içeren H_2+H atmosferlerinde 10 saatte tam indirgenirken sadece H_2 atmosferinde ise 30 saatte indirgenmenin tamamlandığını rapor etmişlerdir. İndirgenme hızının atomik hidrojen mevcudiyetinde arttığı belirtilmiştir.

Hwang ve diğerleri [16], 2009 yılında yaptıkları çalışmalarda 0,1 M KOH çözeltisinde -1,0 V'tan düşük potansiyelde bizmut oksit nanopartiküllerinden elektrokimyasal yolla metalik bizmut nanopartikülleri sentezlemeye çalışmışlardır. Bu çalışmada ilk adım olarak bizmut hidroksit sentezlenmiştir. Bizmut hidroksit sentezi için başlangıç maddesi olarak bizmut nitrat ($Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$) ve çöktürücü madde olarak da amonyum hidroksit (NH_4OH) kullanılmıştır. Çökelti bizmut hidroksit 353 K'de 24 saat kurutulduktan sonra 1073 K'de ve 2 saatte parçalanarak 200 nm boyutlu küresel yapılı Bi_2O_3 nanopartikülleri elde edilmiştir. Bi_2O_3 nanopartikülleri 0,1 M KOH çözeltisinde -1,0 V'tan düşük potansiyelde elektrokimyasal olarak Bi nanopartiküllerine redüklenmiştir.

Yapılan araştırmalarda literatürde metan ve etanol kullanılarak bizmut oksitten metalik Bi eldesi üzerine bir çalışmaya rastlanmamıştır. Tez çalışmasında metan ve etanol redükleyici ajanlar olarak kullanıldığından bunlar hakkında genel bilgilerin verilmesine ihtiyaç duyulmuştur.

2.7. KULLANILAN İNDİRGEYİCİ KAYNAKLAR HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.7.1. Metan (CH_4)

Metan renksiz, kokusuz, doğada çok miktarda bulunan ve doğalgazın ana bileşeni olan gazdır. Oda sıcaklığında yoğunluğu (gaz haldeki yoğunluğu $0,717 \text{ kg/m}^3$) havadan daha az olan metanın molekül ağırlığı 16,04 g/mol, ergime noktası 90,5 K, kaynama noktası ise 112 K olup suda çözünme özelliğine sahip yanıcı bir gazdır. Havada % 5-15 oranında metan bulunması patlama riskini ortaya çıkarmaktadır.

Bitki kalıntıları ve hayvan dışkılarının oksijensiz solunum yapan bakteriler tarafından ayrıştırılması sonucu metan gazı açığa çıkmaktadır. Metan gazı, taş kömürünün destilasyonu ya da karbon ve hidrojen karışımının ısıtılmasıyla da elde edilmektedir [17,18].

Dünya genelinde bilimsel çalışmalarda ve genel kullanımda, çevre kirliliğine sebep olmayan, NO_x ve CO_x emisyonu çok düşük olan çevre dostu alternatif yakıt arayışları hüküm sürmektedir. Hidrojen de bu alternatif yakıt ve deneysel çalışmalarda kullanılacak indirgeyicilerden en önemlisidir. Fakat hidrojen üretiminin yüksek enerji gereksinimi, karışık ve hacimli ekipman dizaynı gibi bir çok dezavantajları bulunmaktadır [6]. Bu sebeple bu tez çalışmasında nispeten ucuz, bol miktarda bulunan ve çevre dostu olan metan (doğal gazın ana bileşeni) indirgeyici kaynaklardan biri olarak kullanılmıştır.

2.7.2. Etanol (C₂H₅OH)

Etanol, alkoller sınıfında yer alan organik bileşiklerin en önemli üyesidir ve etil alkol olarak da isimlendirilir. Moleküler formülü C₂H₅OH olan etanol, etanın (C₂H₆) hidrojenlerinden birinin yerine hidroksil (-OH) bağlanmış şeklidir [19].

Saf etanol berrak, renksiz, karakteristik kokulu bir sıvıdır. Molekül ağırlığı 46,06 g/mol, ergime noktası 158,9 K, kaynama noktası 351,2 K, 293 K'de özgül ağırlığı 0,789 g/cm³'tür [19,20].

Etanol biyolojik hammadde olan tarım ürünlerinin (şeker pancarı, mısır, buğday) fermantasyonu ile ya da bazı petrol ürünlerinden (Asetilen, Etilen) elde edilmektedir [8]. Şeker içeriği fazla olan tarım ürünlerinden elde edilen etanol biyoetanol olarak adlandırılmaktadır ve fermantasyon reaksiyon (2.3)'e göre gerçekleşir.



Petrol ürünlerinden elde edilen etanol sentetik ya da teknik etanol olarak adlandırılır. Asetaldehitin hidrojenle indirgenmesi ile ya da etilene hidroksil grubunun katılması ile elde edilir [19].

Etil alkol, alkollü içeceklerde, yakıtlarda, boyalarda, deterjanlarda, patlayıcı maddelerde, yüzey kaplama malzemelerinde, kozmetikte ve sentetik liflerin yapımında kullanılmaktadır. 2. Dünya Savaşı'ndan sonra lastik üretiminde de kullanılmaya başlanmıştır [6]. Fosil yakıtların sınırlı oluşu ve kullanılmaları sonucu ortaya çıkan CO₂ gazının çevreye ve ekosisteme zarar veriyor oluşu, ozon tabakası ve iklimler üzerindeki olumsuz etkileri sebebi ile bilim insanlarını etanol, hidrojen ve metan gibi alternatif çevre dostu yakıt arayışına itmiştir. Petrol yerine biyoetanol kullanımı araçların CO₂ salınımını

% 90 azaltabilir. 1975 yılından bu yana Brezilya'da etil alkol enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır ve 1996 yılından bu yana Brezilya'daki yakıtların % 30'unu şeker pancarından elde edilen etil alkol oluşturmaktadır [9].

Günümüzde etanolün alternatif çevre dostu enerji kaynağı olarak yaygın bir şekilde kullanılıyor olmasına ek olarak bu tez çalışmasında da etanolün indirgeyici özelliğinden yararlanılarak deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.



3. MALZEME VE YÖNTEM

Bu tez çalışmasında, metan (CH₄) ve etanol (C₂H₅OH) atmosferlerinde Bi₂O₃ tozunun indirgenme davranışının incelenmesi amaçlanmıştır.

3.1.KULLANILAN KİMYASALLAR

Yapılan deneysel çalışmalarda Sigma-Aldrich firması tarafından üretilmiş sertifikalı Bi₂O₃ tozu kullanılmıştır. Kullanılan toza ait özellikler Tablo 3.1’de verilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan oksit tozunun yüksek safiyette ve 90-210 nm aralığında partikül boyutuna sahip olduğu Tablo 3.1’den görülmektedir.

Tablo 3.1: Deneysel çalışmalarda kullanılan Bi₂O₃ tozunun özellikleri.

Molekül Ağırlığı	465,96 g / mol
Yoğunluk	8,90 g / cm ³
Renk	Sarı
Ergime Noktası	1098 K
Kaynama Noktası	2163 K
Kristal Yapı (Oda sıcaklığı)	β (tetragonal)
Çözünürlüğü	Suda çözünmez, asitte çözünür
Safiyeti (%)	99,8
Partikül Boyutu (nm)	90-210

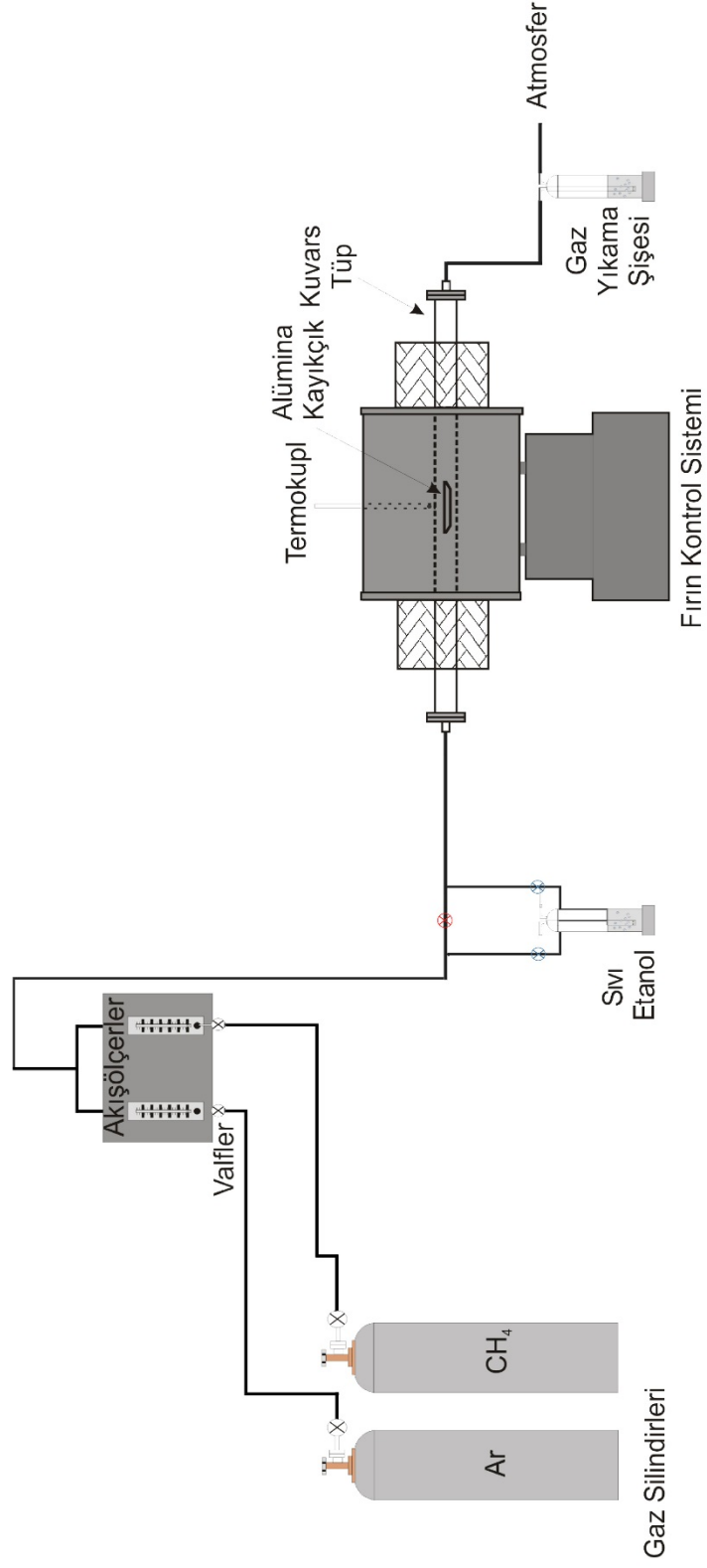
Deneysel çalışmalarda kullanılan yüksek saflıktaki argon (Ar) ve metan (CH₄) gazları Linde Gaz firmasından temin edilmiştir. Çalışmalarda kullanılan etanol ise teknik safiyetteki etanoldür. Kullanılan gazların ve etanolün safiyeti Tablo 3.2’de verilmektedir.

Tablo 3.2: Deneysel çalışmalarda kullanılan sıvı ve gazların özellikleri.

	Molekül Ağırlığı (g / mol)	Safiyeti (%)
Metan (CH₄)	16,043	99,5
Argon (Ar)	39,948	99,999
Etanol (C₂H₅OH)	46,068	≥ 95

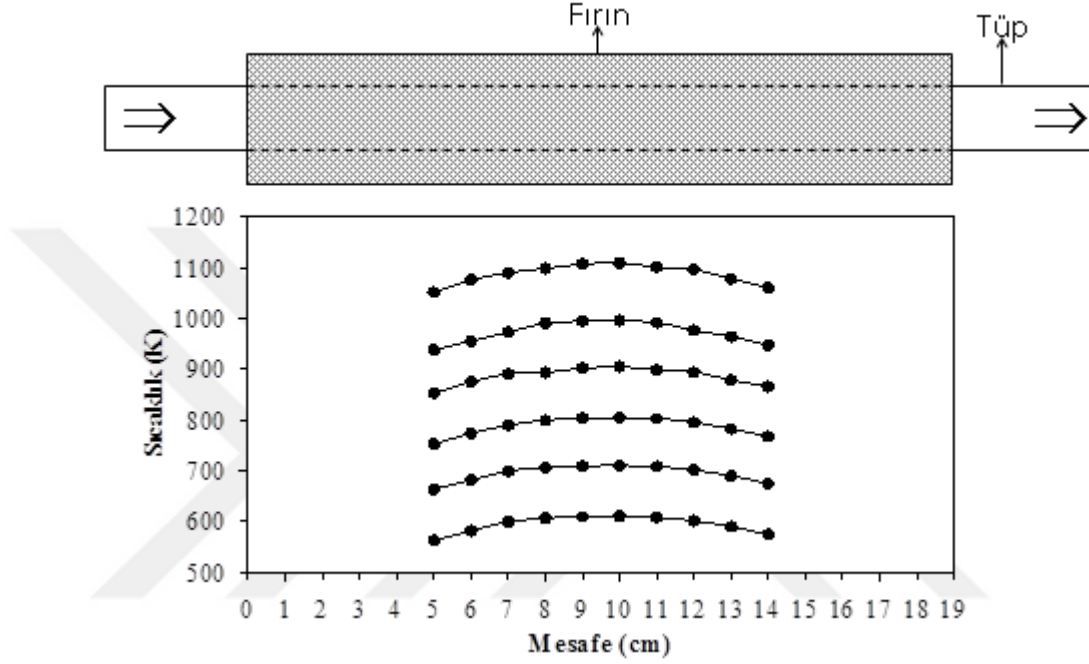
3.2. DENEY DÜZENEĞİ

Deneysel çalışmaların gerçekleştirildiği deney düzeneğinin şematik resmi Şekil 3.1’de görülmektedir. Deney düzeneği, ana hatlarıyla Ar ve CH₄ gazlarının bulunduğu gaz silindirlere, gazların akış hızlarının kontrol edildiği akış ölçerlerden (Dwyer), içerisinde gaz akışının sağlanabildiği ve sıvı etanol bulunan gaz yıkama şişesinden, içerisinde kuvars tüp (İç çap:20 mm, uzunluk:500 mm) bulunan SiC ısıtıcı elemanlara sahip fırın sisteminden (Ströhlein) oluşmaktadır.



Şekil 3.1: İndirgeme çalışmaları için hazırlanan deney düzenineşinin şematik resmi.

Fırındaki sıcaklıklar, 600-1100 K merkez sıcaklıkları için R-tipi termokupl ile değişik mesafelerde ölçülmüştür. Sıcaklık profilleri Şekil 3.2’de verilmiştir. Sıcaklık profillerinden, izoterm bölgenin fırın merkezinde yaklaşık 3-4 cm olduğu anlaşılmaktadır. Deneysel çalışmalarda oksit tozu alümina kayıkçık içerisinde ilgili sıcaklıktaki izoterm bölgelere yerleştirilmiştir.



Şekil 3.2: İndirgeme çalışmalarının gerçekleştirildiği fırına ait mesafe-sıcaklık profilleri.

3.3. BİZMUT OKSİTİ METALİK BİZMUTA İNDİRGEME ÇALIŞMALARI

Yapılacak olan indirgeme çalışmalarına kılavuzluk etmesi ve deneysel sonuçların yorumlanması amacıyla öncelikle ilgili sistemlerde termodinamik analizler yapılmış ve daha sonra deneysel çalışmalara geçilmiştir.

3.3.1 Termodinamik Analiz Yöntemi

Termodinamik analiz, istenilen fazların sentezlenmesi için gerekli proses parametrelerini öngörmek ve proses termokimyasını anlamak için kullanılan yararlı bir yöntemdir [21]. Bu amaçla yapılan termodinamik analizlerde Gibbs Serbest Enerji Minimizasyon yönteminden [22] yararlanılmıştır. Termodinamik hesaplar için, Eriksson tarafından hazırlanan Solgas-Mix adlı bilgisayar programının Besmann tarafından geliştirilmiş versiyonu kullanılmıştır [23]. Bu yöntemle sabit sıcaklık ve basınçta, verilen girdi

kompozisyonu için denge halindeki (sistemin enerjisinin minimum olduğu durumdaki) gaz ve yoğun faz bileşimleri hesaplanmaktadır. Hesapların yapılabilmesi için gerekli sıcaklık aralığındaki mevcut olan tüm element ve bileşiklerin termodinamik verilerinin (ΔG^0 , bileşenlere ait standart serbest oluşum enerjilerinin) bilinmesi gerekmektedir. Bu çalışmada kullanılan termodinamik veriler, termokimyasal tablolardan [24-26] temin edilmiştir.

Hesaplamalarda reaktan (girdi) bileşimi ve sıcaklık değiştirilmiş, basınç (1 atm) ise sabit tutulmuştur. Hesaplama sonuçları, sıcaklık ve girdi bileşimine bağlı olarak kararlı durumdaki katı fazları gösteren hal diyagramları şeklinde gösterilmiştir. Ayrıca, indirgeme prosesinin termokimyasının açıklanması amacıyla yoğun faz ve gaz fazı bileşimlerindeki değişimler de grafik halinde gösterilmiştir.

3.3.2. Deneysel Çalışmalar

Bi_2O_3 'ün indirgeme çalışmaları, metan (CH_4) ve etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) atmosferleri olmak üzere iki farklı atmosferde gerçekleştirilmiştir.

3.3.2.1. Metan (CH_4) Atmosferinde Yapılan İndirgeme Çalışmaları

Metan atmosferi altında yapılan indirgeme çalışmalarında her bir deney için ~500 mg ($\sim 10^{-3}$ mol) Bi_2O_3 tozu kullanılmıştır. Çalışmalar 0-120 dk arasında değişen izotermal bekleme sürelerinde ve 900-1100 K arasında değişen deney sıcaklıklarında yapılmıştır.

Bu indirgeme çalışmalarında fırın merkezine yerleştirilmiş oksit tozu $85 \text{ cm}^3/\text{dk}$ akış hızındaki Ar atmosferinde $\sim 25 \text{ K}/\text{dk}$ ısıtma hızıyla istenilen deney sıcaklığına kadar ısıtılmıştır. Deney sıcaklığına ulaşılmasının ardından Ar gazı beslemesi kesilmiş ve sisteme değişik bekleme sürelerinde $40 \text{ cm}^3/\text{dk}$ akış hızında CH_4 gazı verilmiştir. Bekleme süresi bitiminde sisteme yapılan CH_4 gazı beslemesi durdurularak soğutma süresince sistemden $85 \text{ cm}^3/\text{dk}$ akış hızında Ar gazı geçirilmiştir.

3.3.2.2. Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) Atmosferinde Yapılan İndirgeme Çalışmaları

Etanol atmosferinde Bi_2O_3 tozunun indirgenme davranışının incelenmesi için yapılan deneylerde de ~500 mg ($\sim 10^{-3}$ mol) oksit tozu kullanılmıştır. Öncelikle sıcaklık ve sürenin oksit tozunun indirgenme davranışına etkisi incelenmiştir. Bunun için fırın merkezine yerleştirilen Bi_2O_3 tozu, $85 \text{ cm}^3/\text{dk}$ akış hızındaki Ar atmosferinde $\sim 25 \text{ K}/\text{dk}$ ısıtma hızıyla 600, 650, 700 ve 800 K'e kadar ısıtılmıştır. İstenilen deney sıcaklığına ulaşıldıktan

sonra değişik bekleme sürelerinde (0-180 dk) sisteme etanol buharı Ar gazı vasıtasıyla taşınmıştır. Bunun için bekleme süresince Ar gazı (85 cm³/dk), içerisinde sıvı etanol bulunan ~300 K sıcaklıktaki gaz yıkama şişesi içerisinde geçirilmiştir. Ayrıca, Ar gaz akış hızının oksit tozunun indirgenme davranışına etkisini incelemek amacıyla düşük (600 K) ve yüksek (800 K) sıcaklıkta sabit bekleme süresi (10 dk) için değişik Ar gaz akış hızlarında (42,5-425 cm³/dk) deneyler gerçekleştirilmiştir. Bekleme süreleri bitiminde 85 cm³/dk akış hızındaki Ar tekrardan sisteme doğrudan verilmiş ve bu şekilde soğutma yapılmıştır.

Ar gazı vasıtasıyla taşınan gaz halindeki etanolün akış hızı (F°_{etanol}) Eşitlik (3.1) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$F^{\circ}_{etanol} = \frac{F^{\circ}_{argon} \cdot P_{etanol}}{P_{toplam} - P_{etanol}} \quad (3.1)$$

Eşitlikteki F°_{argon} taşıyıcı gaz olan Ar'un akış hızını, P_{etanol} etanolün buhar basıncını (300 K'de 0,087 atm) ve P_{toplam} sistemin toplam basıncını (1 atm) ifade etmektedir. Tüm deneylerde Ar/C₂H₅OH molar oranı 10,5 olarak sabit tutulmuştur. 42,5-425 cm³/dk aralığındaki Ar akış hızında yapılan deneylerde toplam gaz akış hızının ($F^{\circ}_{argon} + F^{\circ}_{etanol}$) 46,5-465,5 cm³/dk aralığında olduğu hesaplanmıştır.

3.4. KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

İndirgeme prosesinin ilerlemesini tespit etmek amacıyla ağırlık değişimleri kullanılarak fraksiyonel dönüşümler hesaplanmıştır. Ayrıca, başlangıç oksit tozu ve reaksiyon ürünlerinin karakterizasyonu için X-ışınları difraksiyon (XRD) analizleri ve morfolojik incelemeler yapılmıştır.

3.4.1. Fraksiyonel Dönüşümün Belirlenmesi

Deney öncesi ve sonrası ağırlık ölçümleri oda sıcaklığında, $\pm 10^{-4}$ hassasiyete sahip Sartorius BP 110S marka elektronik terazi ile yapılmıştır. Deney öncesi ağırlık ölçümleri etüvde (Heraeus) nem giderme (373 K, 10 dk) işleminden sonra yapılmıştır. Fraksiyonel dönüşüm Eşitlik (3.2)'de verilen $\Delta m_d / \Delta m_t$ formülü ile hesaplanmıştır.

$$X_{Bi_2O_3 \rightarrow Bi}(t) = \frac{\Delta m_d}{\Delta m_t} = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_{son}} \quad (3.2)$$

Burada Δm_t , Bi_2O_3 tozunun Bi'a tam indirgenmesi için gerekli olan teorik ağırlık değişimini, Δm_d deneysel olarak gerçekleşen ağırlık değişimini, m_o oksit tozunun kütlesini, m_t t anında elde edilen ürünün kütlesini ve m_{son} ise tam indirgeme gerçekleşmesi durumunda elde edilecek ürünün kütlesini ifade etmektedir.

3.4.2. XRD Analizleri

3.4.2.1. Faz Tanımlamaları

XRD analizleri, Rigaku D/Max-2200/PC cihazında $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.15418$ nm) radyasyonu ile $2^\circ/\text{dk}$ tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

XRD paternlerindeki pikler, standart PDF kartları [27] ile karşılaştırılarak faz tanımlamaları yapılmıştır. Ayrıca, pik şiddetlerindeki değişimler incelenerek çok fazlı ürünlerdeki faz miktarları hakkında yorumlar yapılmıştır.

3.4.2.2. Kristal Boyutlarının Belirlenmesi

Başlangıç oksit tozunun kristal büyüklüğü, (3.3) no'lu eşitlikte verilen Scherrer formülü ile hesaplanmıştır.

$$L = \frac{\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.3)$$

Burada;

β : yarı yükseklikteki pik genişliği (radyan)

θ : difraksiyon açısı ($^\circ$)

λ : $\text{Cu K}\alpha$ radyasyonunun dalga boyu (0,15418 nm)

L: kristal boyutu (nm)

XRD paternlerinde cihazdan kaynaklanan pik genişlemesinin $\sim 0,2^\circ$ olduğu tespit edilmiştir. Ölçülen yarı yükseklikteki pik genişliğinden bu değer çıkarılmıştır. Kristal boyut hesaplarında düzeltilmiş değerler kullanılmıştır.

3.4.3. Morfolojik İncelemeler

Morfoloji incelemelerinde, FEI Quanta 450 FEG-SEM marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve dijital fotoğraf makinası kullanılmıştır. SEM analizleri sırasında yüksek çözünürlüğe ve kontrasta sahip görüntüler elde etmek amacıyla numuneler vakum

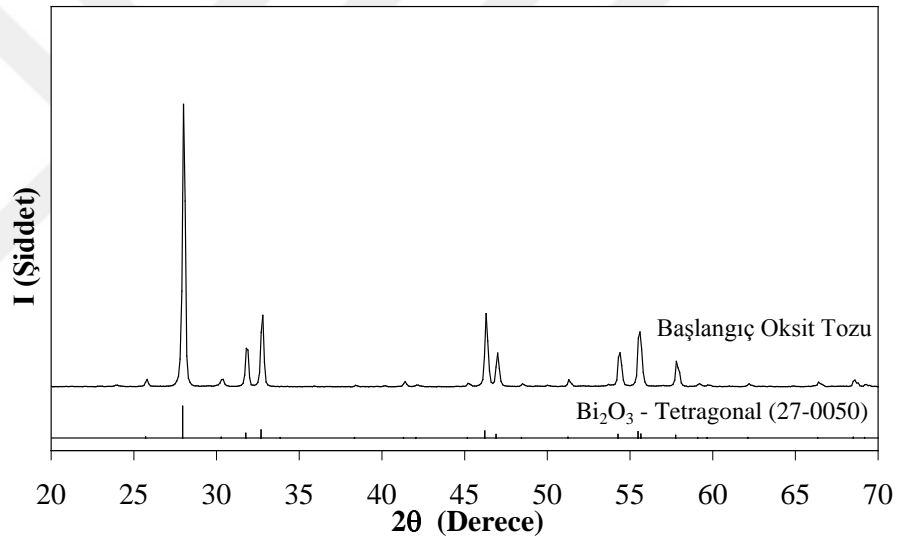
altında 90 s süre ile altın kaplanmıştır. Dijital fotoğraf makinası ise numunelerin makro resimlerini çekmek için kullanılmıştır.



4. BULGULAR

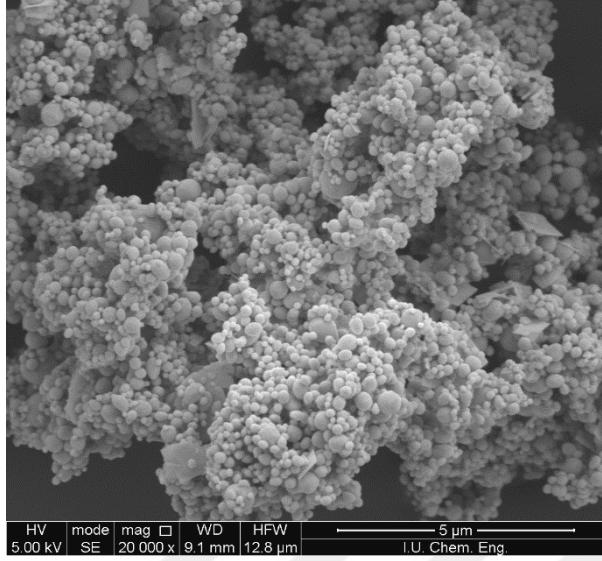
4.1. BAŞLANGIÇ OKSİT TOZUNUN KARAKTERİZASYONU

Başlangıç oksit tozunun karakterizasyonu, indirgeme davranışının anlaşılması için oldukça önemlidir. Şekil 4.1’de oksit tozunun X-ışınları difraksiyon paterni ve tetragonal kristal yapıdaki stokiyometrik β - Bi_2O_3 ’in (PDF No: 27-0050) standart çizgi paterni verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere, difraksiyon açıları ve pik şiddetleri birbirleriyle uyum içerisindedir. Bu sonuç, başlangıç oksit tozunun stokiyometrik β - Bi_2O_3 olduğunu göstermektedir. Bi_2O_3 ’in $2\theta=28,0^\circ$ ’deki en şiddetli piki kullanılarak Eşitlik (3.3)’te gösterilen Scherrer formülünden başlangıç oksit tozunun kristal boyutunun ~ 180 nm olduğu hesaplanmıştır.

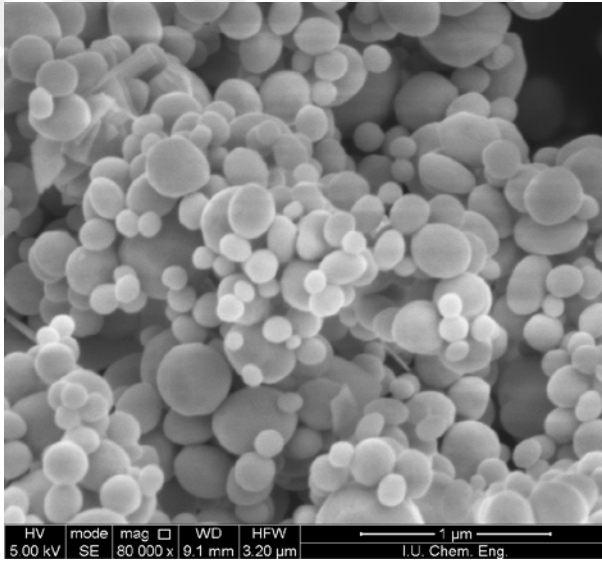


Şekil 4.1: Başlangıç oksit tozuna (Bi_2O_3) ait XRD paterni.

Şekil 4.2’te başlangıç tozuna ait SEM resimleri verilmiştir. SEM görüntülerinden başlangıç tozunun küresel şekilli partiküllerden oluştuğu anlaşılmaktadır. İlgili morfoloji görüntüsü üzerinde yapılan 160 farklı ölçüm sonucunda başlangıç tozunun ortalama partikül boyutunun 190 ± 80 nm olduğu hesaplanmıştır. Bu sonucun XRD ile elde edilen değere yakın olması, başlangıç oksit tozundaki partiküllerin çoğunlukla monokristal yapıda olduğuna işaret etmektedir.



(a)

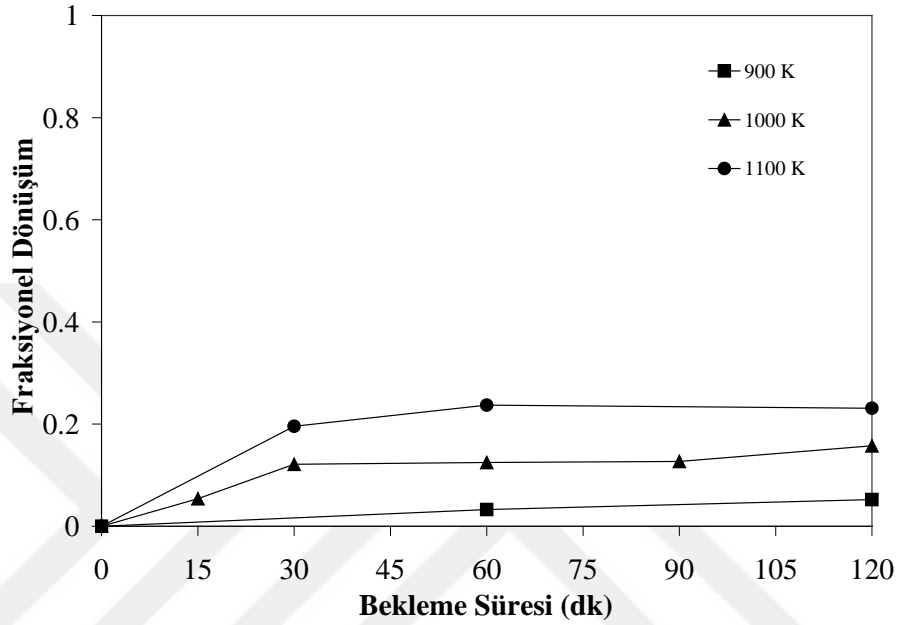


(b)

Şekil 4.2: Başlangıç oksit (Bi₂O₃) tozuna ait (a) düşük ve (b) yüksek büyütmedeki SEM görüntüleri.

4.2. Bi₂O₃ TOZUNUN METAN (CH₄) ATMOSFERİNDE İNDİRGENME DAVRANIŞI

Şekil 4.3'te Bi₂O₃ tozunun metan atmosferinde 900, 1000 ve 1100 K'e ait fraksiyonel dönüşüm-süre diyagramları görülmektedir.



Şekil 4.3: Metan atmosferinde elde edilen fraksiyonel dönüşüm-süre diyagramları.

Şekil 4.3'ten, çalışılan tüm deney sıcaklıklarında (900-1100 K) Bi₂O₃ tozunda önemli derecede redüksiyonun olmadığı görülmektedir. Reaksiyon başında gerçekleşen redüksiyon sonrası fraksiyonel dönüşümün süreyle esas itibari ile değişmediği gözlenmiştir. 120 dk'lık reaksiyon süresi sonrası elde edilen fraksiyonel dönüşüm değerlerinin 900 K, 1000 K ve 1100 K'de sırasıyla 0,05, 0,16 ve 0,23 olduğu tespit edilmiştir.

Tüm sıcaklıklarda elde edilen ürünlerin hacimlerinde başlangıç oksit tozuna kıyasla azalma olduğu görülmüştür. 900 K'deki ürünlerin kekleşmiş tozumsu karakterde olduğu tespit edilmiştir. Deney sıcaklığı 1000 K'e çıkarıldığında ise ürünlerde kekleşmiş tozumsu yapıyla beraber az miktarda metalik parlaklıkta küresel parçacıklar ve bir miktar da kayıkçık yüzeyine yapışmış parlak tabaka görülmüştür. 1100 K'deki ürünlerde ise sadece az miktarda küresel parçacıklar ve kayıkçık yüzeyinde yayılmış parlak bir

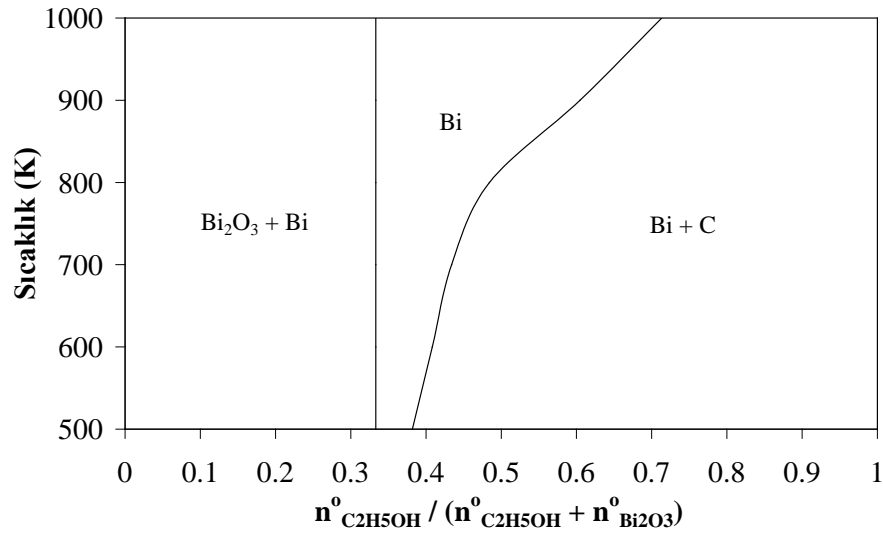
kaplama tabakası gözlenmiştir. Artan reaksiyon süresiyle ürünlerin görüntüsünde her üç sıcaklıkta belirgin bir değişim gözlenmemiştir.

Elde edilen veriler Bi_2O_3 tozunun CH_4 atmosferinde tam indirgenmediğini gösterdiğinden bu atmosferdeki çalışmalara devam edilmemiştir.

4.3. Bi_2O_3 TOZUNUN ETANOL ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) ATMOSFERİNDE İNDİRGENME DAVRANIŞI

4.3.1. Termodinamik Analiz Sonuçları

Bi_2O_3 tozunun etanol atmosferinde indirgenme çalışmaları için $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-Ar}$ sisteminde 500-1000 K aralığında yapılan termodinamik analizde gaz fazında toplam 70 bileşen dikkate alınmıştır. Bunlar arasında H_2 , H_2O , CO , CO_2 , CH_3 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , CH_2O , CH_4O , $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$, Bi , Bi_2 ve BiH_3 bulunmaktadır. Hesaplamalarda kullanılan yoğun fazlar ise Bi_2O_3 , Bi ve C 'den oluşmaktadır. Yapılan tüm hesaplamalarda Bi_2O_3 miktarı 0,001 mol ve $\text{Ar/C}_2\text{H}_5\text{OH}$ mol oranı 10,5 olacak şekilde sabit tutulmuştur. $n^{\circ}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}/(n^{\circ}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}+n^{\circ}_{\text{Bi}_2\text{O}_3})$ oranı $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 'ün mol kesrini ($X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$) temsil etmekte olup burada n° başlangıç mol miktarını ifade etmektedir. Sıcaklık ve $X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ 'e bağlı olarak yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen verilerle, Şekil 4.4'de gösterilen yoğun faz denge diyagramı elde edilmiştir.



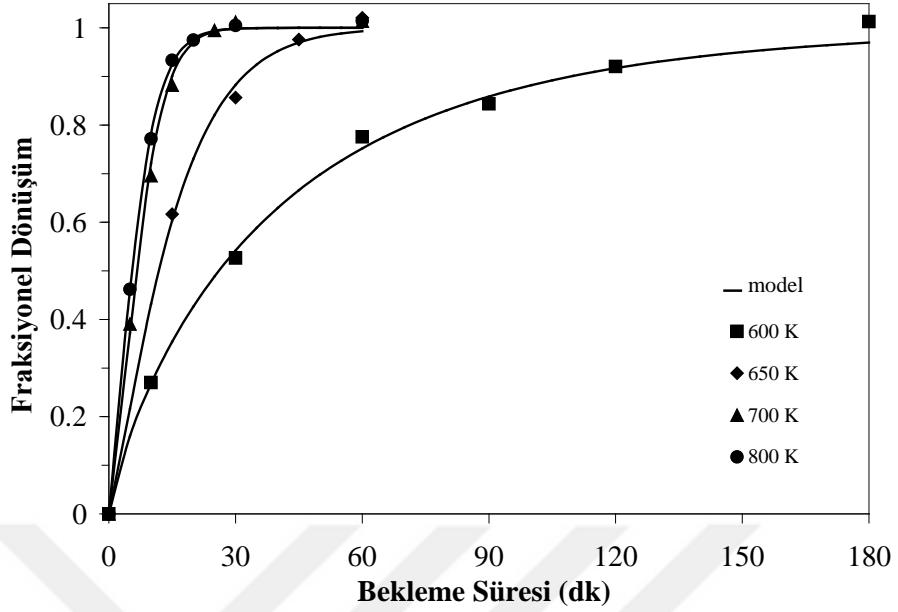
Şekil 4.4: $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-Ar}$ sisteminde denge durumundaki kararlı yoğun faz alanlarının etanol mol kesri ve sıcaklıkla değişimi.

Yukarıdaki katı hal denge diyagramı, 500-1000 K aralığında etanol mol kesrinin ($X_{C_2H_5OH}$) artması ile sırasıyla Bi_2O_3+Bi , Bi ve $Bi+C$ kararlı yoğun faz alanlarının oluşacağını göstermektedir. Tek faz Bi bölgesi 500-1000 K aralığında 0,333 mol kesrinde başlarken; 500 K'de 0,3819 mol kesrinde, 1000 K'de ise 0,7134 mol kesrinde sona ermektedir. Bu sınırların üzerindeki değerlerde ise Bi serbest C ile beraber bulunmaktadır. $Bi_2O_3-C_2H_5OH-Ar$ sisteminde yapılan termodinamik analiz sonucunda uygun sıcaklık ve mol kesirlerinde Bi_2O_3 'ün C_2H_5OH atmosferinde metalik Bi 'a redüklenebilirliği görülmüştür.

4.3.2. Sıcaklık ve Sürenin İndirgenmeye Etkileri

4.3.2.1. Fraksiyonel Dönüşümün İncelenmesi

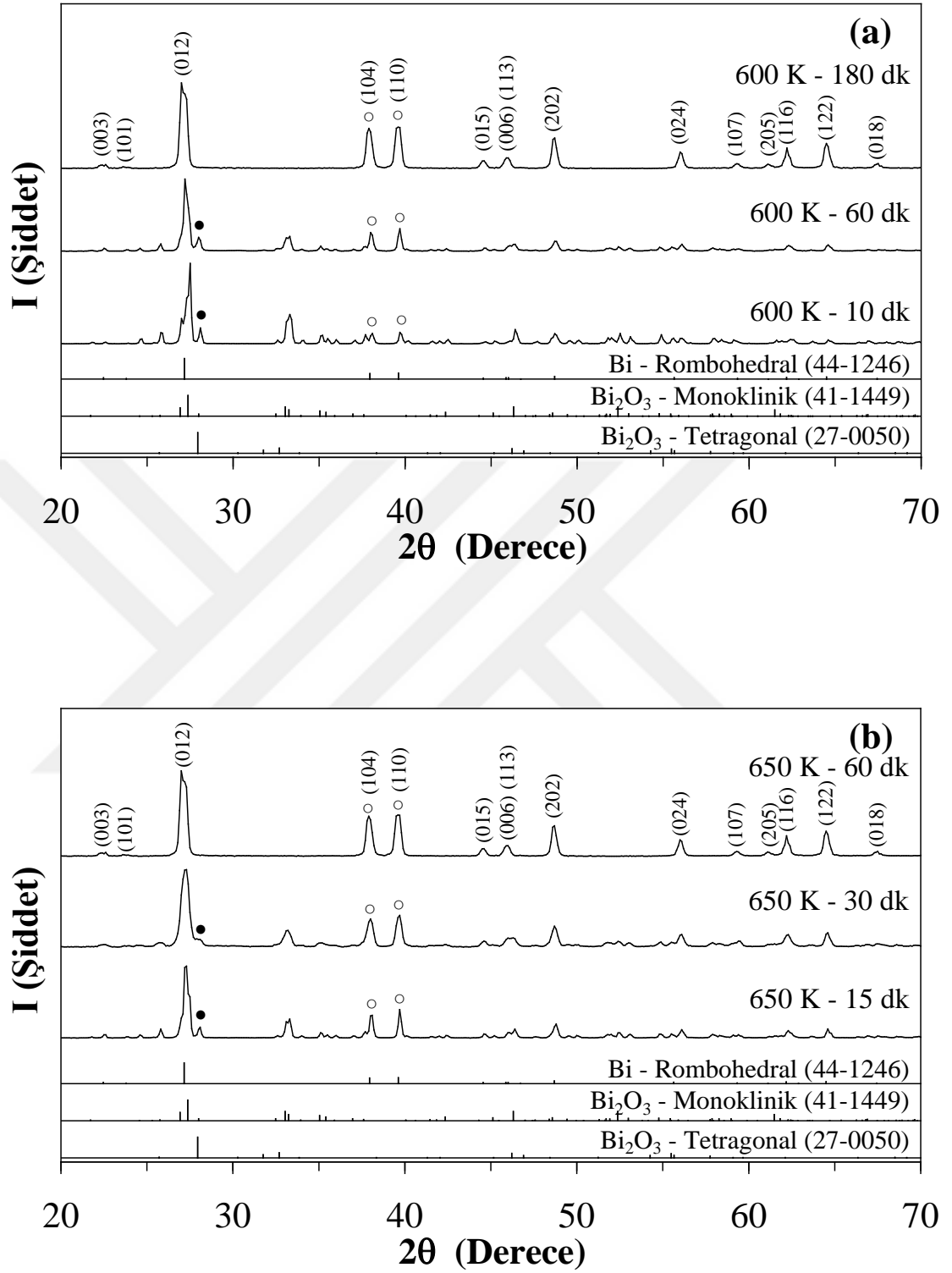
Etanol atmosferinde 600, 650, 700 ve 800 K'de 0-180 dk arasında değişen izotermal bekleme süreleri sonucu elde edilen fraksiyonel dönüşüm değerleri ve bunlara uygun model eğrileri Şekil 4.5'te görülmektedir. Fraksiyonel dönüşüm değerinin 1 olması dönüşümün % 100 olduğu anlamına gelmektedir. Şekilden çalışılan tüm sıcaklıklarda artan süre ile dönüşüm miktarının arttığı görülmektedir. Oksit tozunun tam redüksiyonu 600 K'de 180 dk'da, 650 K'de 60 dk'da gerçekleşmektedir. 700 ve 800 K'de ise redüksiyon hemen hemen aynı sürede (~30 dk) tamamlanmaktadır. Ayrıca, Şekil 4.5'ten 600-700 K aralığında indirgenmenin sıcaklık değişiminden daha çok etkilendiği, 700-800 K arasında ise sıcaklık değişiminin indirgenmeye etkisinin nispeten zayıf olduğu görülmektedir. Bi_2O_3 tozunun etanol atmosferinde redüksiyonun modellenmesi ve sıcaklığın dönüşüme etkisi Bölüm 5'te detaylı bir şekilde irdelenecektir.



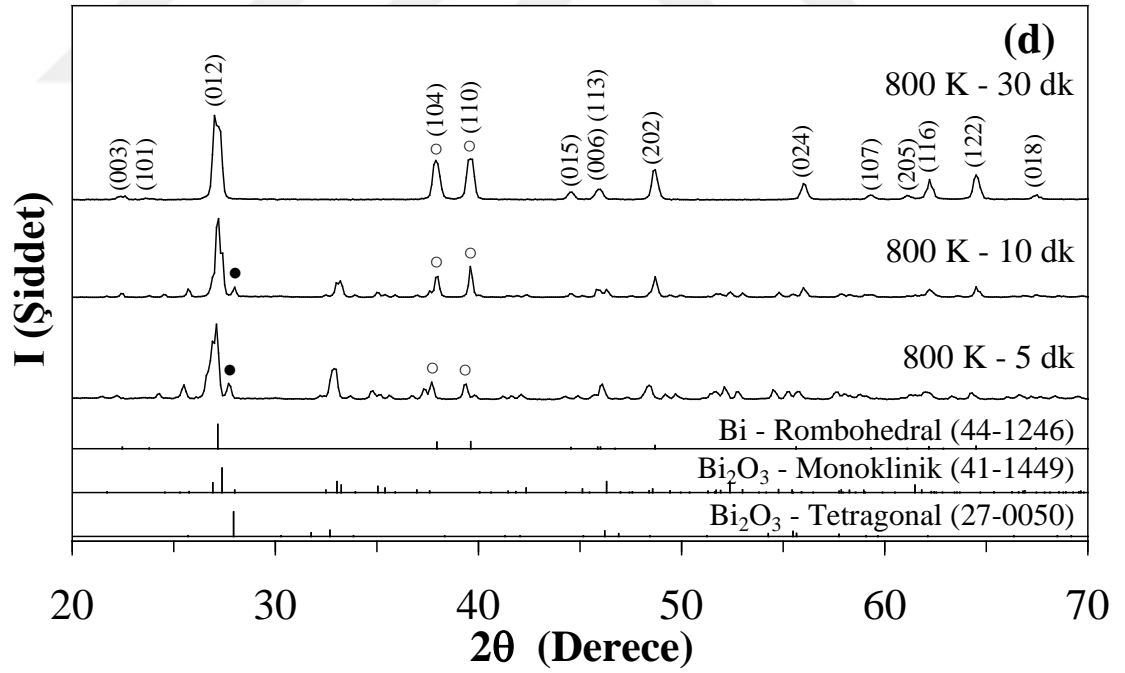
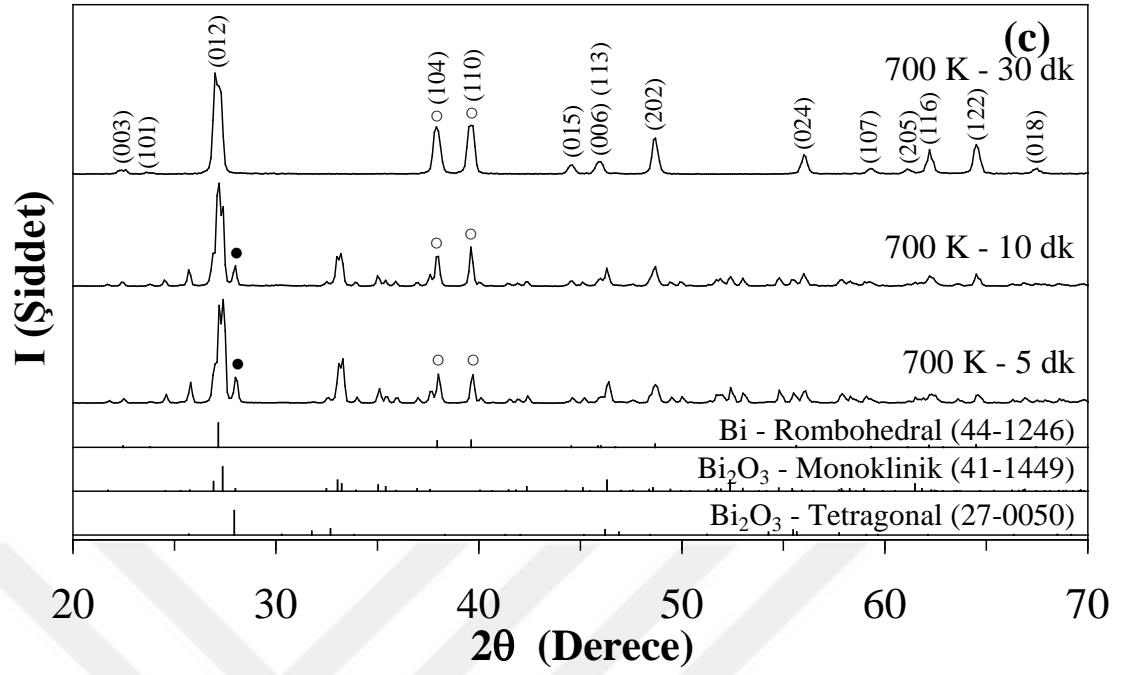
Şekil 4.5: 600-800 K’de sabit Ar akış hızında ($85 \text{ cm}^3/\text{dk}$) ve Ar/C₂H₅OH (10,5) mol kesrinde Bi₂O₃’in Bi’a fraksiyonel dönüşümüne izotermal bekleme süresinin etkisi.

4.3.2.2. XRD Analizleri

Şekil 4.6a-d’de, sırasıyla 600, 650, 700 ve 800 K’de Bi₂O₃ tozunun etanol atmosferinde farklı izotermal bekleme sürelerinde redüklenmesi ile elde edilen ürünlere ait XRD paternleri verilmektedir. İlgili şekillerde tetragonal Bi₂O₃ (PDF No 27-0050), monoklinik Bi₂O₃ (PDF No 41-1449) ve rombohedral Bi’a (PDF No 44-1245) ait standart çizgi paternleri de gösterilmiştir. Ayrıca, ilgili şekillerde metalik Bi’a ait Miller indisleri de verilmiştir.



Şekil 4.6: Bi₂O₃ tozunun etanol atmosferinde farklı izotermal bekleme sürelerinde redüklenmesi ile elde edilen ürünlere ait XRD paternleri (a) 600 K, (b) 650 K, (c) 700 K, (d) 800 K.



Şekil 4.6 (devam): Bi_2O_3 tozunun etanol atmosferinde farklı izotermal bekleme sürelerinde redüklenmesi ile elde edilen ürünlere ait XRD paternleri (a) 600 K, (b) 650 K, (c) 700 K, (d) 800 K.

Şekil 4.6a'dan görüldüğü gibi 600 K'de 10 dk'lık izotermal bekleme sonucu elde edilen ürüne ait paternde monoklinik α -Bi₂O₃'e ait şiddetli piklerle beraber metalik bizmuta ait zayıf pikler bulunmaktadır. Ayrıca tetragonal β -Bi₂O₃ fazına ait en şiddetli pik olan \bullet sembolü ile gösterilen $2\theta_{(201)}=28,0^\circ$ 'deki pikin artan süre ile yok olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar göstermektedir ki ısıtmadan sonra, reaksiyona girmemiş oksit tetragonal fazdan monoklinik faza dönüşmektedir. Artan süre ile metalik Bi piklerinin şiddeti artarken, oksit piklerinin şiddeti azalmaktadır. Bu durum, \circ sembolü $2\theta_{(104)}=37,9^\circ$ ve $2\theta_{(110)}=39,6^\circ$ 'deki Bi piklerinden de açıkça görülmektedir. Aynı eğilim 650 K (Şekil 4.6b), 700 K (Şekil 4.6c) ve 800 K (Şekil 4.6d)'de de gözlemlenmektedir. Çalışılan her sıcaklıktaki en uzun süreli deneylerde elde edilen ürünlere ait paternler incelendiğinde pik şiddetlerinin ve açılarının sadece standart Bi çizgi paterni (PDF No:44-1246) ile uyumlu olduğu görülmektedir. Şekil 4.6a-d'den XRD analiz sonuçları ile fraksiyonel dönüşüm değerlerinin birbirleriyle uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

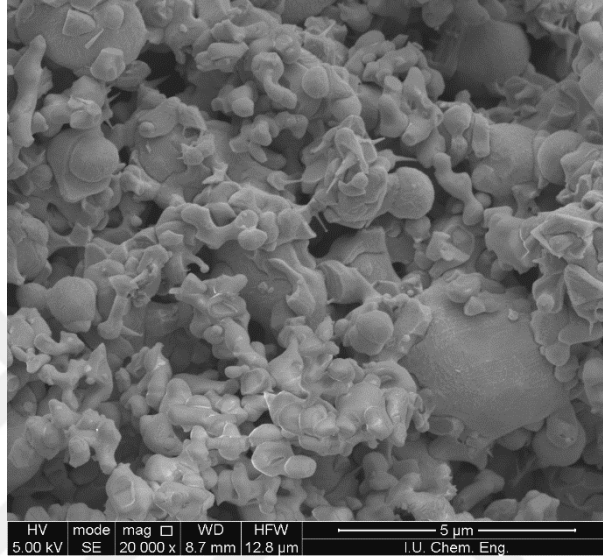
4.3.2.3. Morfolojik İncelemeler

Şekil 4.7a-c'de 600 K'de, 85 cm³/dk'lık Ar gaz akışında değişik izotermal bekleme süresi (10 dk, 60 dk, 180 dk) sonunda elde edilen ürünlere ait morfoloji görüntüleri verilmiştir. 10 dk'lık bekleme süresi sonrası elde edilen ürüne ait SEM görüntüsü (Şekil 4.7a) incelendiğinde, ilgili tozun morfolojisinin yer yer büyük küresel yapılar (> 1 μ m) ile birlikte birbirleriyle boyun oluşturmuş mikron altı daha küçük küresel partiküllerden oluştuğu görülmektedir. Şekil 4.7b'den anlaşıldığı üzere 60 dk'lık redüksiyon süresi sonrası elde edilen tozun morfolojisi daha kaba yapılardan oluşmaktadır. 180 dk'lık deney sonrası elde edilen ürünün milimetrik boyutlarda olması sebebiyle ilgili ürünün morfolojisinin incelenmesi için SEM yerine dijital kamera kullanılmıştır. Şekil 4.7c'den elde edilen ürünün çapları 1,5-4 mm arasında değişen metalik Bi kürelerinden oluştuğu görülmektedir.

Şekil 4.8a-c'de 800 K'de sırasıyla 5 dk, 10 dk ve 60 dk'lık reaksiyon süreleri sonrası elde edilen ürünlerin morfolojileri görülmektedir. Bu sıcaklıkta elde edilen ürünlerin morfolojileri de 600 K'de elde edilen ürünlerinkine benzerlik göstermektedir. Şekilden de görüldüğü üzere kaba yapılar daha kısa zamanda ortaya çıkmakta (Şekil 4.8a) ve artan redüksiyon süresi ile kabalaşma devam ederek gri renkli toz ile beraber milimetrik

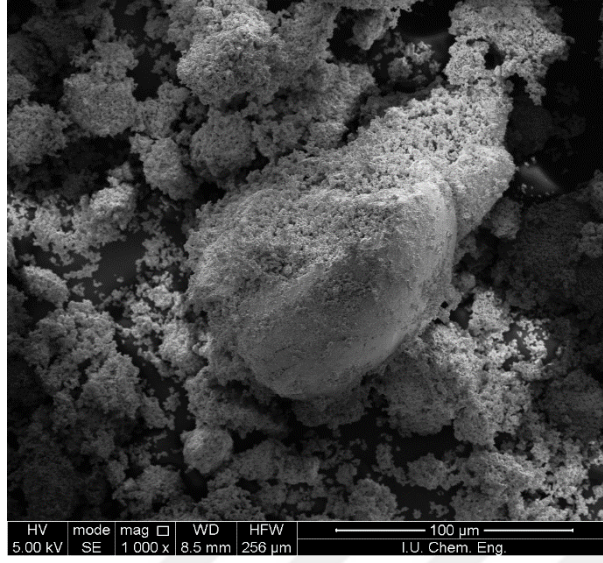
boyutlarda küreler (Şekil 4.8b) oluşmaktadır. 60 dk'lık indirgeme süresi sonrasında elde edilen ürünün ise ~5 mm çaplı tek bir küreden oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.8c).

Morfolojik analizler, artan sıcaklık ve süre ile oksit tozunun metalik Bi'a indirgenme miktarının arttığına işaret etmektedir. Bu sonuç, fraksiyonel dönüşüm değerleri ve XRD analiz sonuçları ile uyumludur.

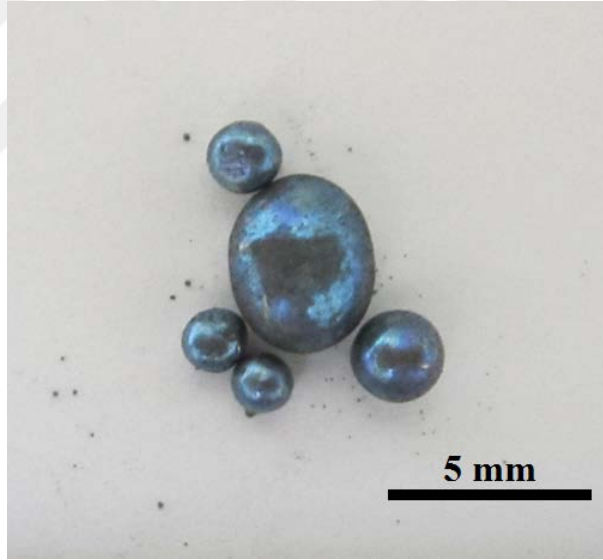


(a)

Şekil 4.7 : Bi₂O₃'in 600 K'de etanol atmosferinde (a) 10 dk, (b) 60 dk ve (c) 180 dk'lık izotermal bekleme sonrası elde edilen ürünleri morfolojileri (Ar gaz akışı: 85 cm³/dk). (a) ve (b) SEM görüntüsü, (c) makro resim.

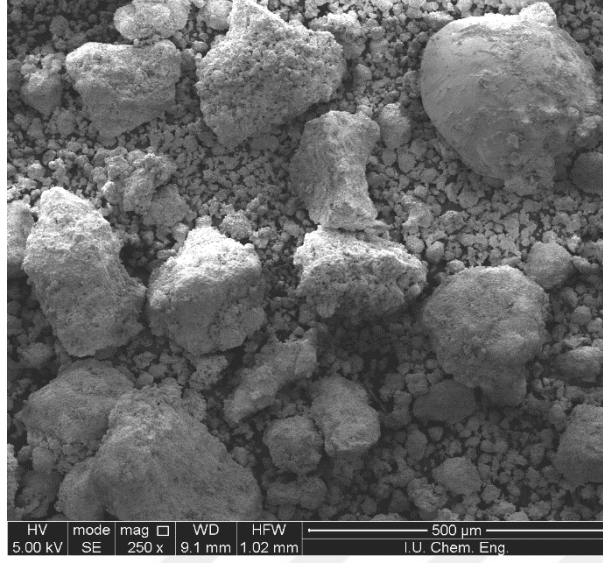


(b)

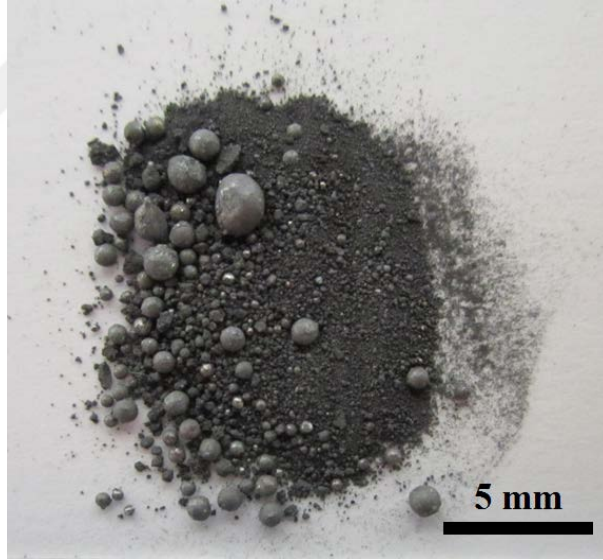


(c)

Şekil 4.7 (devam): Bi_2O_3 'in 600 K'de etanol atmosferinde (a) 10 dk, (b) 60 dk ve (c) 180 dk'lık izotermal bekleme sonrası elde edilen ürünlerin morfolojileri (Ar gaz akışı: 85 cm^3/dk).
(a) ve (b) SEM görüntüsü, (c) makro resim.



(a)



(b)

Şekil 4.8: Bi_2O_3 'in 800 K'de etanol atmosferinde (a) 5 dk, (b) 10 dk ve (c) 60 dk'lık izotermal bekleme sonrası elde edilen ürünlerin morfolojileri (Ar gaz akışı: $85 \text{ cm}^3/\text{dk}$). (a) SEM görüntüsü, (b) ve (c) makro resim.



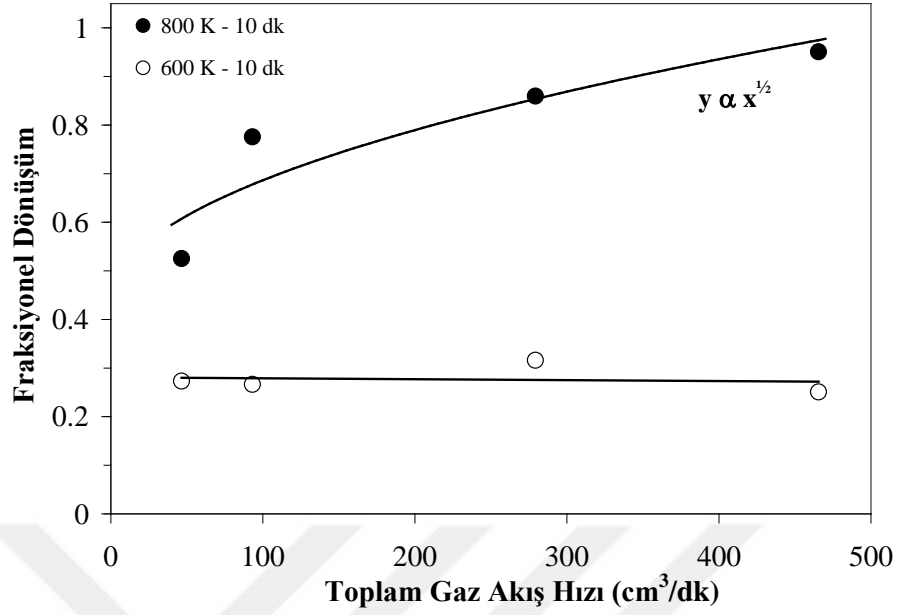
(c)

Şekil 4.8 (devam): Bi_2O_3 'in 800 K'de etanol atmosferinde (a) 5 dk, (b) 10 dk ve (c) 60 dk'lık izotermal bekleme sonrası elde edilen ürünlerin morfolojileri (Ar gaz akışı: $85 \text{ cm}^3/\text{dk}$).
(a) SEM görüntüsü, (b) ve (c) makro resim.

4.3.3. Gaz Akış Hızının İndirgenmeye Etkisi

4.3.3.1. Fraksiyonel Dönüşümün İncelenmesi

Bi_2O_3 tozunun indirgenme davranışının daha iyi anlaşılabilmesi amacıyla toplam gaz akış hızının ($F_{\text{Ar}}^{\circ} + F_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^{\circ}$) dönüşüme etkisi 600 ve 800 K'de 10 dk'lık sabit bekleme süresinde incelenmiştir. Bu amaçla Ar gaz akış hızı $42,5\text{-}425 \text{ cm}^3/\text{dk}$ aralığında değiştirilmiştir. Şekil 4.9'da 600 ve 800 K'de $46,5\text{-}465,5 \text{ cm}^3/\text{dk}$ aralığında toplam gaz akış hızının fraksiyonel dönüşüme etkileri görülmektedir.



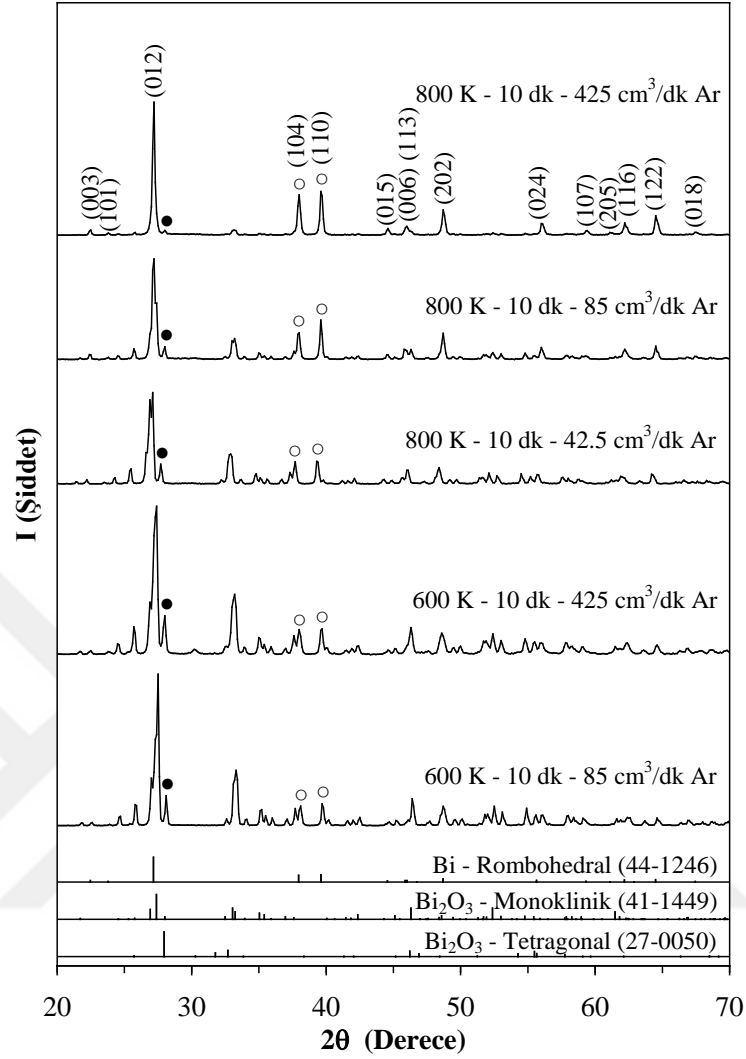
Şekil 4.9: Toplam gaz akış hızının fraksiyonel dönüşüme etkisi.

Şekil 4.9'dan 600 K'de toplam gaz akış hızının fraksiyonel dönüşüme belirgin bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Fraksiyonel dönüşümler, çalışılan tüm akış hızları için ~0,28 civarında kalmaktadır. 800 K'de ise toplam gaz akış hızı ile fraksiyonel dönüşümün arttığı Şekil 4.9'dan anlaşılmaktadır. Örneğin 46,5 cm³/dk'da dönüşüm ~0,53 iken 465,5 cm³/dk'da ~0,95'tir.

600 ve 800 K'de gaz akış hızının farklı etki göstermesi, indirgenme prosesinin düşük ve yüksek sıcaklıklarda farklı mekanizmalar tarafından kontrol edildiğine işaret etmektedir. Bu konu da Bölüm 5'te detaylı bir şekilde irdelenecektir.

4.3.3.2. XRD Analizleri

Şekil 4.10'da 600 ve 800 K'de, 42,5-425 cm³/dk Ar akış hızlarında, 10 dk'lık izotermal bekleme süresi sonunda elde edilen ürünlere ait XRD verilmiştir.



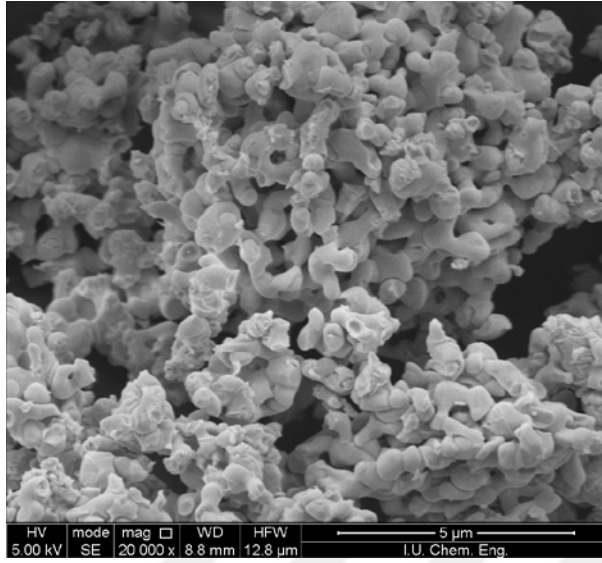
Şekil 4.10: C₂H₅OH atmosferinde 600 ve 800 K'de 10 dk'lık izotermal bekleme sürelerinde farklı Ar gaz akış hızlarında elde edilen ürünlere ait XRD paternleri.

800 K'de yapılan deneylerde elde edilen ürünlerin XRD paternleri, artan argon gaz akış hızı ile Bi₂O₃ pik şiddetlerinin azalırken Bi pik şiddetlerinin arttığını göstermektedir. Bu durum, ● sembolü ile işaretlenen başlangıç oksit tozuna ait en şiddetli pik olan $2\theta_{(201)}=28,0^\circ$ 'deki pikinden ve ○ sembolü ile işaretlenen metalik Bi'a ait olan $2\theta_{(104)}=37,9^\circ$ ve $2\theta_{(110)}=39,6^\circ$ 'deki piklerden açıkça anlaşılmaktadır. Çalışılan en yüksek gaz akış hızında elde edilen ürünün esasen metalik Bi fazından oluştuğunu ilgili patern göstermektedir. 600 K'de düşük ve yüksek gaz akış hızlarında elde edilen ürünlerin XRD paternlerinde Bi₂O₃ ve Bi fazına ait pikler bulunmaktadır. Artan gaz akış hızıyla bu piklerin şiddetlerinde belirgin bir değişimin olmamaktadır. Bu durum, gaz akış hızının

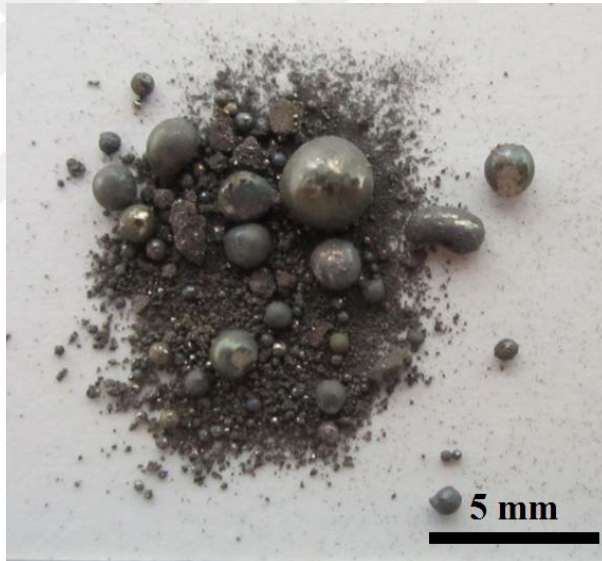
dönüşüm üzerine 600 K'de kayda değer bir etkisinin olmadığına işaret etmektedir. Böylece, XRD analiz sonuçlarının fraksiyonel dönüşüm sonuçları ile uyum içerisinde olduğu anlaşılmaktadır.

4.3.3.3. Morfolojik İncelemeler

Şekil 4.11a ve b, 600 ve 800 K'de çalışılan en yüksek gaz akış hızı olan 425 cm³/dk'lık Ar gaz akış hızında 10 dk'lık bekleme süresi sonrası elde edilen ürünlerin morfolojilerini göstermektedir. 600 K'de elde edilen ürün tozumsu karakterde olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.11a'daki SEM görüntüsünden bu tozun morfolojisinin mikron altı küçük küresel partiküllerden oluştuğu anlaşılmaktadır. Bu morfoloji, Şekil 4.7a verilmiş olan daha düşük Ar gaz akış hızında (85 cm³/dk) elde edilen ürünün morfolojisi ile benzerlik göstermektedir. Şekil 4.11b'deki makro fotoğraftan 800 K'de elde edilen ürünün gri renkli tozumsu yapı ile beraber milimetrik boyutlarda kürelerden oluştuğu görülmektedir. Bu morfoloji, Şekil 4.8b'de verilmiş olan daha düşük Ar gaz akış hızında (85 cm³/dk) elde edilen ürünün morfolojisi ile kıyaslandığında, artan gaz akış hızı ile tozumsu yapının miktarı azalırken milimetrik boyutlardaki kürelerin çaplarında artış olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca, artan gaz akış hızı ile metalik bizmut kürelerinin sayılarında azalma meydana geldiği saptanmıştır. Morfolojik analiz sonuçlarının fraksiyonel dönüşüm değerleri ve XRD analiz sonuçları ile uyumlu olduğu anlaşılmıştır.



(a)



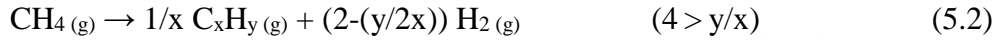
(b)

Şekil 4.11: C_2H_5OH atmosferinde (a) 600 K ve (b) 800 K'de $425 \text{ cm}^3/\text{dk}$ 'lık Ar gaz akış hızında 10 dk'lık izotermal bekleme sonunda elde edilen ürünlerin morfolojisi. (a) SEM görüntüsü, (b) makro resim.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1. METAN ATMOSFERİ

Saf CH₄ gazı kullanılarak 900-1100 K aralığında yapılan çalışmalarda Bi₂O₃ tozunun indirgenmesinin sıcaklıkla bir miktar arttığı, fakat tam indirgenmenin gerçekleşmediği tespit edilmiştir. Bi₂O₃'in tam redüklenebilmesi için ilk olarak CH₄'nın aşağıda verilen (5.1) ve (5.2) reaksiyonları uyarınca yeteri derecede parçalanması gerekmektedir.



Çünkü indirgemede esas itibari ile etkili olan kaynaklar (H₂, C ve diğer yüksek molekül ağırlıklı hidrokarbonlar) metan gazının parçalanması neticesinde ortaya çıkmaktadır. Bu bileşenler arasında H₂ gazı en iyi redükleyici kaynak olarak bilinmektedir. Daha önce yapılan çalışmalarda [7,28] metanın 900 K'de çok az miktarda parçalandığı, parçalanma derecesinin sıcaklıkla arttığı ve 1200 K'in üzerindeki sıcaklıklarda önemli derecede parçalandığı rapor edilmiştir. Mevcut tez çalışmasında 900 K'de metanın yeteri kadar parçalanmaması sonucu çok az miktarda H₂ gazı açığa çıkmaktadır. Bu yüzden ilgili sıcaklıkta redüklenme çok fazla olmamaktadır. 1000 K'de ise metanın daha fazla parçalanması sonucu daha fazla H₂ gazı açığa çıkmakta ve redüksiyon bir miktar artmaktadır. 1100 K'de açığa çıkan H₂ miktarının daha da fazla olması nedeniyle indirgenme diğer sıcaklıklara kıyasla daha da fazla olmaktadır. Fakat bu sıcaklıkta da Bi₂O₃ tozu tam olarak redüklenmemiştir. Bu sıcaklıkta, reaksiyona girmemiş Bi₂O₃ tozu ergimekte (T_{ergime} = 1098 K) ve sıvı film oluşturmaktadır. Oluşan bu sıvı film, oksit-gaz temas yüzeyini azalttığından dolayı redüksiyon reaksiyonu temas yüzeylerine yakın yerlerle sınırlı kalmaktadır. Bu bakımdan 1100 K'de tam redüklenme olmamış ve daha yüksek sıcaklıklarda çalışma yapılmamıştır.

5.2. ETANOL ATMOSFERİ

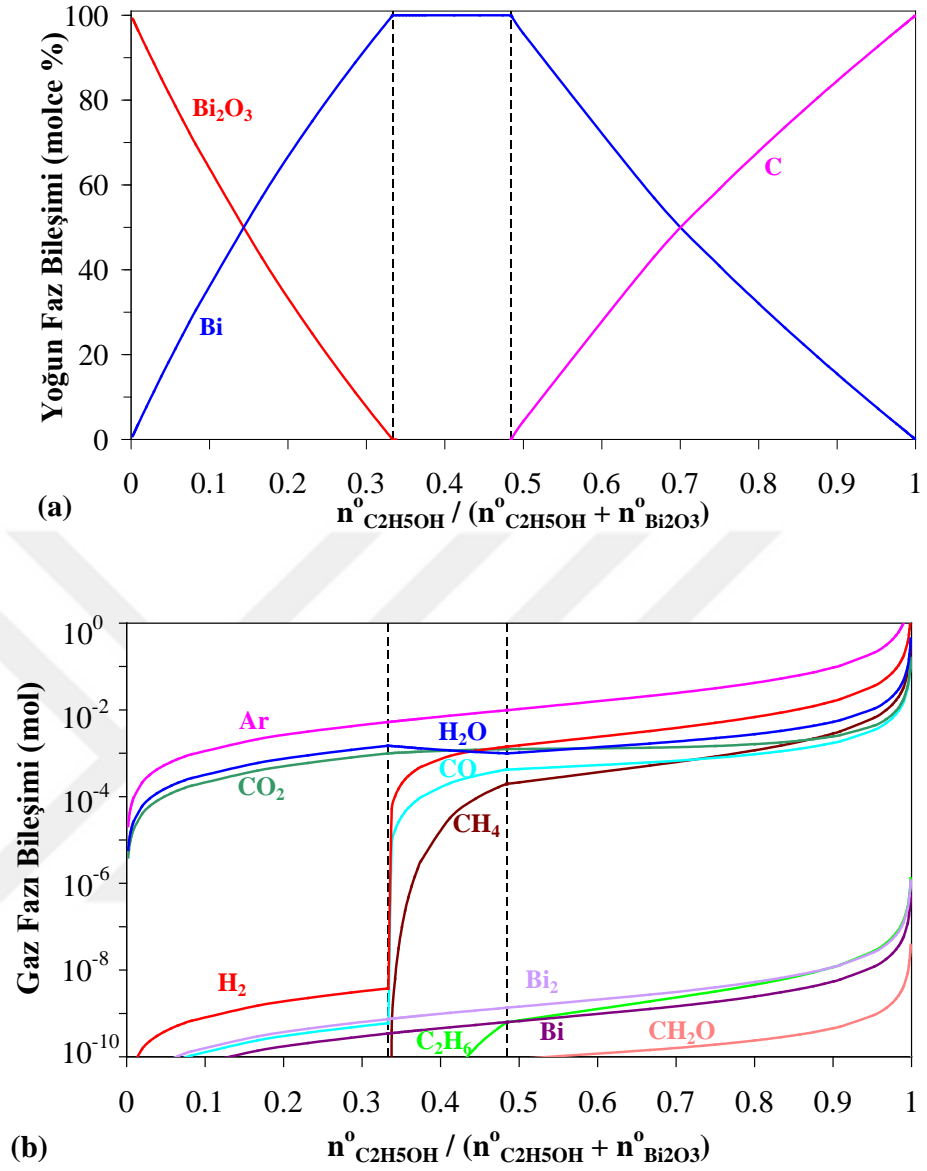
Etanol gazı kullanılarak 600-800 K aralığında yapılan çalışmalarda Bi₂O₃ tozunun tam olarak indirgendiği tespit edilmiştir. İndirgenme prosesini iyi bir şekilde anlamak için metalik Bi oluşumuna giden olası reaksiyon adımları, termodinamik analiz ve deneysel

sonuçlar kullanılarak önerilmiştir. İndirgenmenin birbirini takip eden aşağıdaki reaksiyon adımları uyarınca gerçekleştiğini varsaymak mümkündür:

- i. Etanolun parçalanması
- ii. Gaz halindeki indirgeyici ürünlerin oksit tozu yatağına transferi
- iii. İndirgeyici gazların gözeneklerden (partiküller arası boşluklardan) difüzyonu
- vi. Partikül yüzeyinde indirgeyici gaz adsorpsiyonu ve kimyasal reaksiyon
- v. İndirgenme reaksiyonu sonucu ortaya çıkan sıvı metal fazı içinden metal/ oksit ara fazı yüzeyine indirgeyici madde difüzyonu
- iv. Gaz reaksiyon ürünlerinin desorpsiyonu ve atmosfere transferi

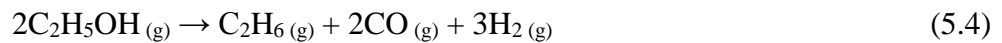
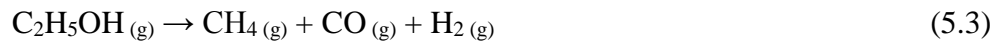
5.2.1. İndirgenme Reaksiyonları

Etanol parçalanması sonucu ortaya çıkan ürünlerin öngörülmesi ve redüksiyon reaksiyonlarının anlaşılması için $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-Ar}$ sisteminde termodinamik analizlere devam edilmiştir. Şekil 5.1a ve b'de 800 K'de denge durumundaki yoğun faz ve gaz fazı bileşimlerindeki değişimler etanol mol fraksiyonuna bağlı olarak verilmiştir. Şekil 5.1a'dan $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{+Bi}$ faz alanında (0-0,33 etanol mol fraksiyonu aralığı) artan etanol mol kesri ile Bi_2O_3 yüzdesi azalırken Bi yüzdesinin arttığı görülmektedir. 0,33-0,5 mol kesri aralığında ise yoğun faz sadece sıvı Bi fazından oluşmaktadır. 0,5 etanol mol fraksiyonunun üstündeki değerlerde yoğun fazda serbest C'da ortaya çıkmakta ve yüzdesi artan etanol mol kesri ile artmaktadır. Şekil 5.1b'deki gaz fazı bileşimi-etanol mol kesri grafiğinden gaz fazındaki ana bileşenlerin H_2O , CO_2 , H_2 , CO ve CH_4 , tali bileşenlerin ise Bi, Bi_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CH_2O , CH_2O_2 ve CH_4O oldukları anlaşılmaktadır. Daha düşük sıcaklıklarda da bahsi geçen bileşenlerin mevcut oldukları saptanmıştır.

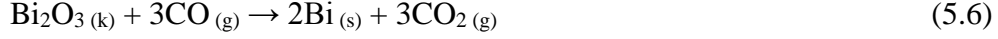
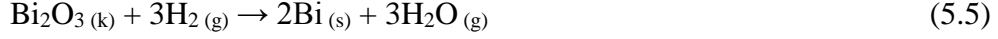


Şekil 5.1: $Bi_2O_3 - C_2H_5OH - Ar$ sisteminde 800 K’de denge durumundaki yoğun faz (a) ve gaz fazı (b) bileşiminin etanol mol kesirine bağlı değişimi ($n^{\circ}_{Ar} / n^{\circ}_{C_2H_5OH} = 10,5$ ve $P=1atm$).

Termodinamik analiz verileri doğrultusunda etanolün parçalanması için olası ana reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



Etanolün parçalanması sonucu ortaya çıkan H₂ ve CO gazları Bi₂O₃ tozunu (5.5) ve (5.6) numaralı reaksiyonlar uyarınca indirgemektedir.



Yukarıda verilen reaksiyonlar göz önüne alındığında ilgili sıcaklık aralığında ana indirgenme reaksiyonları;



şeklinde ifade edilebilir. Bu sonuçlar, indirgenme için etkili bileşenlerin etanolün parçalanması sonucu ortaya çıkan H₂ ve CO gazları olduğuna işaret etmektedir.

5.2.2. İndirgenmenin Kinetik Modellenmesi

Deneysel çalışmalar ve termodinamik analiz sonuçlarından Bi₂O₃'in etanol ile redüksiyonu sonucunda sıvı Bi oluşumunda katı-gaz reaksiyonlarının etkili olduğu anlaşılmıştır. Literatürde katı-gaz reaksiyonları için dönüşüm-süre-sıcaklık ilişkileri genel olarak aşağıdaki denklemle gösterilmektedir [29].

$$g(x) = k(T) t \quad (5.9)$$

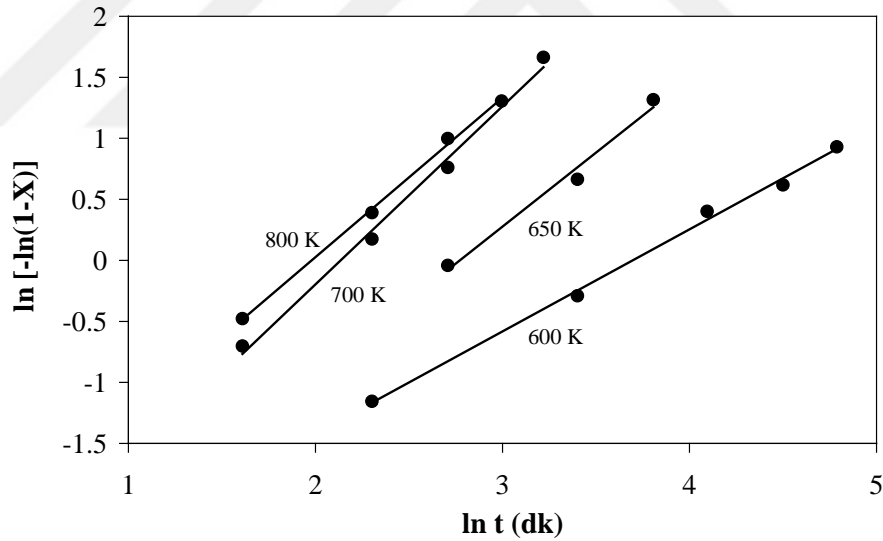
Bu denklemde, g(x) dönüşüm (x) fonksiyonunu veya integral reaksiyon modelini, k(T) sıcaklığa (T) bağlı görünür reaksiyon hız sabitini ve t reaksiyon süresini göstermektedir. Şekil 4.5'teki kinetik verilere en uygun modelin bulunması için literatürde verilmiş olan değişik fonksiyonlar denenmiştir. Bu tez çalışmasındaki kinetik verilere en uygun fonksiyonun (5.10) ile gösterilen denklem olduğu tespit edilmiştir. Bahsi geçen fonksiyonun, farklı katı-gaz sistemlerinde yapılan kinetik modelleme çalışmalarında da kullanıldığı literatürde [30-32] rapor edilmiştir.

$$[-\ln(1-X)]^{1/m} = k(T) t \quad (5.10)$$

Yukarıda belirtilen matematiksel ifadenin her iki tarafının logaritması alındıktan sonra $\ln[-\ln(1-X)]$ ile $\ln t$ arasındaki grafiğin eğiminden m sabiti ve $\ln t = 0$ 'daki $\ln k$ değerinden

ise k sabiti hesaplanmaktadır. Bu işlemi $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ sisteminde elde edilen kinetik verilere uygulayarak çalışılan her bir sıcaklık için en küçük kareler yöntemi ile R^2 değeri 0,98'den büyük olan doğrusal grafikler (Şekil 5.2) elde edilmiştir. 600, 650, 700, 800 K için k sabitleri sırasıyla 0,0248, 0,0625, 0,1183, 0,1381 s^{-1} iken, m sabitleri sırasıyla 0,8367, 1,2128, 1,4588, 1,3058 olarak bulunmuştur. Bulunan m ve k değerleri, (5.10)'da belirtilen model fonksiyonda kullanılarak gösterilen her bir sıcaklık için fraksiyonel dönüşüm-süre eğrileri elde edilmiştir. Şekil 4.5'ten deneysel veriler ile kinetik model eğrileri arasında iyi bir uyum olduğu görülmektedir.

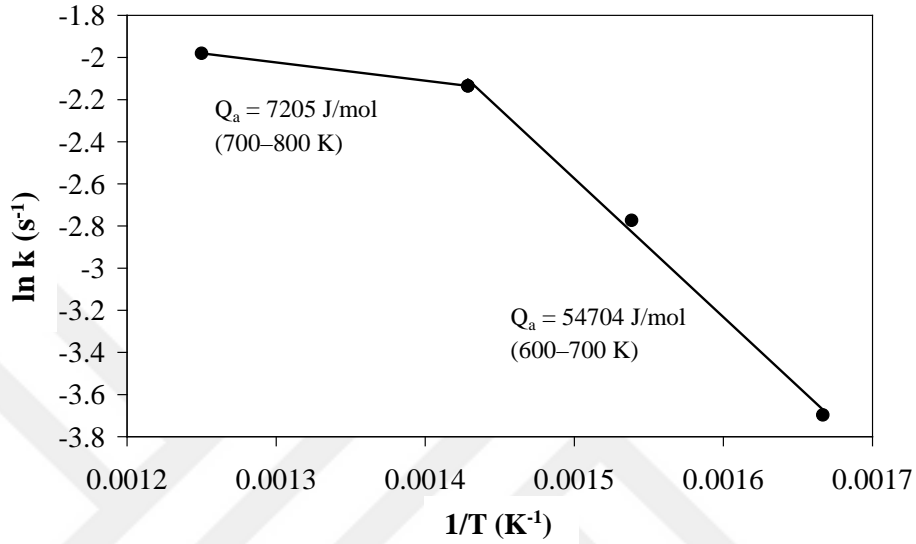
Eşitlik (5.10), Avrami ve Erofeev tarafından önerilen çekirdeklenme ve büyüme kinetiği ile ilişkilidir [33]. Bu tez çalışması da, Bi_2O_3 tozu yüzeyinde katı-gaz reaksiyonları sonrası gerçekleşen indirgenme sonucu sıvı Bi çekirdeklerinin oluştuğunu ve büyüdüğünü göstermektedir. Eşitlik (5.10)'un H_2 gazı kullanılarak SnO_2 'in sıvı Sn'a [30] ve Cu_2S 'ün Cu'a indirgenmesinde [34] kullanıldığı da literatürde rapor edilmiştir.



Şekil 5.2: $\ln[-\ln(1-X)]$ 'in $\ln t$ ile değişimi.

Şekil 5.2'den elde edilen hız sabitleri kullanılarak Bi_2O_3 tozunun indirgenme prosesi için görünür aktivasyon enerjisi tespit edilmiştir. Bunun için Şekil 5.3'te gösterilen $\ln k$ ile $1/T$ arasında Arrhenius grafiği çizilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 700 K'in üzerinde ve altında iki farklı eğime sahip doğrular bulunmaktadır. Aktivasyon enerjilerinin 600-700 K aralığında 54,7 kJ/mol ve 700-800 K aralığında ise 7,2 kJ/mol olduğu hesaplanmıştır.

Düşük sıcaklıklarda (<700 K) nispeten yüksek aktivasyon enerjisinin olması kimyasal kinetiklerin indirgenme prosesini kontrol ettiğine; yüksek sıcaklıklarda (>700 K) ise düşük aktivasyon enerjisine sahip olması indirgeyici gazların kütle taşınımının indirgenme prosesini kontrol ettiğine işaret etmektedir.



Şekil 5.3: Görünür reaksiyon hız sabitinin 1/T ile değişimi.

Prosesin kimyasal kinetikle kontrol edildiği sıcaklıklarda (< 700 K), indirgeyici gaz tüketiminin yavaş olması nedeniyle indirgeyici gaz konsantrasyonunun toz yatağındaki parçacıklar arasında eşit olduğu varsayılmaktadır [32]. Bu bakımdan metalik faz çekirdeklerinin, oksit parçacık yüzeylerinde eş zamanlı ve homojen bir şekilde oluştuğu ifade edilebilir. Çekirdeklerin büyümesiyle parçacıkların yüzeylerinde ince filmler oluşur. Büyüme devam ederken kısmen reaksiyona giren parçacıkların birleşmesiyle gözenekli kütleler (Şekil 4.7a-4.7b) ortaya çıkar. Bu durum indirgenme hızının düşmesine neden olmaktadır. Büyümenin ilerlemesi sonucunda önemli miktarda sıvı kütle oluşmakta ve yüzey geriliminin etkisiyle küresel geometride (boncuk şeklinde) sıvı yapılar zamanla ortaya çıkmaktadır. Sıvı metalin yüksek yoğunluğu ve düşük ıslatma özelliği nedeniyle oluşan küreler, oksit toz parçacıklarından ayrılmaktadır. Böylece reaksiyona girmemiş olan toz parçalarının indirgeyici gazla teması devam ettiğinden redüksiyon tamamlanmaktadır.

Yüksek sıcaklıklarda (>700 K) reaksiyon hızının sıcaklık değişimine bağımlılığının az olması, redükleme prosesinin gaz kütle taşınım kontrollü olduğunu göstermektedir. Kütle transfer kontrollü rejimde, toz yatağı içinde gaz konsantrasyon gradyanı olduğu rapor edilmiştir [32]. Redükleyici gaz konsantrasyonu, gaz akışına doğrudan maruz kalan toz yatağı yüzeyinde iç kısımlara kıyasla daha yüksektir. Bu bakımdan metalik sıvı Bi fazı ilk olarak yatak yüzeyine yakın parçacıklarda oluşmakta ve ilgili sıcaklık aralığında yüksek akışkanlık nedeniyle sıvı küresel yapılar hızla ortaya çıkmaktadır. Bu yapılar, artan süreyle büyümekte ve tozumsu kısımdan ayrılmaktadır. Böylece tam redüklenmemiş iç kısımdaki parçacıklar, daha fazla indirgeyici gaza maruz kalmaktadır. Böylece, kütle transfer kontrollü rejimde oksit parçacıkların tam indirgenmesi kısa zamanda tamamlanmaktadır.

Değişik argon gaz akışlarında yapılan deney sonuçları (Şekil 4.9), toplam gaz akış hızının 600 K'de dönüşümü etkilemediğini; 800 K'de ise gaz akışı ile dönüşümü arttırdığını göstermektedir. Bu sonuçlar toz partikülleri üzerinde sınır tabakası boyunca gazların difüzyonunu varsayan kütle taşınımı teorisi ile açıklanabilir [35]. Reaksiyon hızı, gaz fazındaki indirgeyici maddelerin reaksiyon yüzeyine taşınımıyla veya redükleyici gazların akışı ile orantılı olup aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir:

$$F = h_g (C_b - C_s) \quad (5.11)$$

Burada F indirgeyici maddelerin akışı, h_g kütle taşınım katsayısı, C_b ana gaz fazındaki konsantrasyon, C_s toz partikülleri yüzeyindeki indirgeyici madde konsantrasyonu olarak verilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda, sistemin kütle taşınımı ile kontrol edildiği rejimde indirgeyici maddeler indirgenme reaksiyonu ile hızlı bir şekilde harcanmaktadır. Bu sebeple C_s ihmal edilebilir. (5.11) numaralı denklemde yer alan kütle taşınım katsayısı (h_g) aşağıda verilmiştir:

$$h_g = D_g / \delta \quad (5.12)$$

Burada D_g difüzyon katsayısını ve δ oksit toz partikülleri üzerindeki sınır tabaka kalınlığını ifade etmektedir. Difüzyon katsayısı ise

$$D_g \propto T^{3/2} / P \quad (5.13)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Burada α , T ve P sırasıyla orantı, reaksiyon sıcaklığı ve toplam basıncı temsil etmektedir. İndirgeyici gazların toz yatağında parçacıklar arasında yayılması gerekmektedir. Toz yatağındaki etkin difüzyon (D_{ef}), difüzyon katsayısı (D_g) ile ilişkili olup

$$D_{eff} = D_g \omega / \tau \quad (5.14)$$

eşitliğince gösterilir. Burada ω boşluk oranını ve τ ise parçacık pürüzlülüğünü ifade etmektedir. Gevşek partiküller için τ değeri 1,5–2,0 şeklinde rapor edilmiştir [16]. Bizmut oksit tozunun görünür yoğunluk ($1,1 \text{ g/cm}^3$) ve teorik yoğunluk ($9,17 \text{ g/cm}^3$) değerleri kullanılarak ($1 - \rho_{Görünür} / \rho_{Teorik}$) eşitliğinden ω değeri 0,88 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, toz yatağındaki difüzyonunun gevşek partiküllerden az etkilendiğini (D_{eff} , D_g den çok küçük değil) göstermektedir. Eşitlik (5.12)'deki kütle taşınım katsayısının etkileyen bir başka terim olan yüzey tabakası kalınlığı (δ) ise

$$\delta \propto (\mu/\nu)^{1/2} \quad (5.15)$$

şeklinde verilebilir. Burada μ kinematik viskoziteyi ve ν lineer gaz hızını (gaz akış hızı) ifade etmektedir. Kinematik viskozite (viskozite/yoğunluk), $T^{3/2}$ ile orantılıdır. İlgili tüm terimler, eşitlik (5.11)'de yerine konulursa ise reaksiyon hızı aşağıdaki şekilde gösterilebilir:

$$\text{Redüksiyon Hızı} \propto T^{3/4} \nu^{1/2} C_b / P \quad (5.16)$$

Eşitlik (5.16), sıcaklık, basınç (1 atm) ve gaz kompozisyonu (Ar/Etanol=10,5) sabit olduğunda, reaksiyon hızının gaz akış hızının karekökü ile orantılı şekilde arttığını göstermektedir. Bu durum 800 K'de elde edilen deneysel verilerle uyum içindedir; Şekil 4.9'dan görüldüğü üzere, 800 K'de reaksiyon hızı gaz akış hızının karekökü ile orantılı şekilde artmaktadır. 600 K'de ise dönüşümün gaz akış hızından etkilenmediği görülmektedir. Bu sonuçlar, Bi_2O_3 redüksiyon prosesinin esas itibari ile düşük sıcaklıklarda kimyasal reaksiyon hızıyla; yüksek sıcaklıklarda ise gaz fazındaki indirgeyici kaynakların kütle transferiyle kontrol edildiğini teyit etmektedir.

5.3. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Metan atmosferi altında Bi_2O_3 tozunun indirgenme davranışı üzerine yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir:

- 900-1100 K aralığında saf CH_4 atmosferinde yapılan çalışmalarda Bi_2O_3 tozunun metalik Bi'a dönüşümü çok düşük seviyelerde kalmıştır.
- 900-1100 K aralığında CH_4 'ın yeterli derecede parçalanmaması sonucu yeterli düzeyde redükleyici maddeler oluşmamış (H_2 , C ve diğer yüksek molekül ağırlıklı hidrokarbonlar) ve tam indirgenme olmamıştır.
- Metanın daha fazla parçalandığı Bi_2O_3 'in ergime sıcaklığından (1098 K) daha yüksek sıcaklıklarda indirgeme çalışmalarına, oluşan sıvı oksit filmi redükleme reaksiyonunu yavaşlattığından devam edilmemiştir.

Etanol atmosferi altında Bi_2O_3 tozunun indirgenme davranışı üzerine yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar ise aşağıda özetlenmiştir:

- Termodinamik analiz, C-H-O-Bi-Ar sisteminde 600-800 K aralığında Bi oluşumunu öngörmektedir.
- Termodinamik analiz, etanol parçalanma ürünlerinin esas itibarıyla H_2 ve CO'den oluştuğunu ve Bi_2O_3 'in bu gazlarla reaksiyonu sonucu metalik Bi'a indirgendiğini göstermiştir.
- Çalışılan bütün sıcaklıklarda (600-800 K) Bi_2O_3 'in metalik Bi'a indirgenme miktarı zamanla artmaktadır.
- Tam indirgenme 600 K'de ~180 dk'da, 650 K'de ~60 dk'da, 700 ve 800 K'de ise ~30 dk'da elde edilmiştir.
- Bi_2O_3 tozunun indirgenmesinde görünür aktivasyon enerjilerinin 700 K'nin üzerinde ve altında sırasıyla 7,2 kJ/mol ve 54,7 kJ/mol olması esas itibarıyla iki farklı indirgenme rejiminin olduğunu göstermiştir. Bu verilerden prosesin, 600-700 K'de kimyasal reaksiyon kinetikği ile kontrol edildiği, 700-800 K'de ise gaz fazında kütle taşınımı ile kontrol edildiği anlaşılmıştır.
- 600 K'de Ar akış hızı indirgenme miktarına etki etmezken, 800 K'de indirgenme kütle taşınım teorisinin öngördüğü şekilde gaz akış hızının karekökü ile orantılı olarak artmaktadır.

- Deneysel alışmalar indirgenme prosesinin sırasıyla tetragonal $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow$ monoklinik $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow$ rombohedral Bi adımlarından geçtiğini göstermiştir.
- Gibbs Serbest Enerji Minimizasyon yöntemiyle yapılan termodinamik analizlerin sentez proseslerinin termokimyasını açıklamada yararlı olduğu anlaşılmıştır. Bu yöntem, çok daha karmaşık sistemlere de başarı ile uygulanabilir.



KAYNAKLAR

- [1]. Kroger, J., Lock, M., Loderitz, E., Winkler, P., 1977, *Bismuth*, Handbook of extractive metallurgy - Volume: II, In: Habashi F, (ed), Part 4, VCH Verlagsgesellschaft- A Wiley company, Weinheim, Germany, ISBN 3-527-28792-2, 845–862.
- [2]. Suzuki, H., Ogawa, T., Komatsu, N., Matano, Y., Murafuji, T., Ikegami, T., 2001, *Introduction*, Organobismuth chemistry, In: Suzuki H. , Matano Y. (ed), Chapter 1, Elsevier Science B.V. ,Amsterdam, The Netherlands, ISBN:978-0-444-20528-5, 1-20.
- [3]. Raja, B.V.R., September 2009, *Global bismuth metal market*, Metalworld, 21–26.
- [4]. Manukyan, K.V., Avetisyan, A.G., Shuck, C.E., Chatilyan, H.A., Rouvimov, S., Kharatyan S.L., Mukasyan, A.S., 2015, Nickel oxide reduction by hydrogen: kinetics and structural transformations, *The journal of physical chemistry*, 119, 16131–16138.
- [5]. Chen, F., Mohassab, Y., Jiang, T., Sohn, H.Y., 2015, Hydrogen reduction kinetics of hematite concentrate particles relevant to a novel flash ironmaking process, *Metallurgical and materials transactions B*, 46B, 1133–1145.
- [6]. Özdemir, H., 2009, *Metanın kısmi oksidasyon reaksiyonu için nikel esaslı katalizörlerin sentezlenmesi*, Yüksek lisans, İstanbul Üniversitesi.
- [7]. Çetinkaya Ş., 2011, *Kimyasal buhar reaksiyon yöntemi ile nanokristal malzemelerin sentezi*, Doktora, İstanbul Üniversitesi.
- [8]. Ar, F. F., 2012, *Biyoetanol kullanım zorunluluğunun Türk ekonomisinde yaratacağı etkiler*, <http://www.dektmk.org.tr/upresimler/enerjikongresi12/89-DrFigenAr.pdf> [Ziyaret Tarihi: 10 Haziran 2015].
- [9]. Dilmaç, M., 2011, *Farklı ortamlardan izole edilen mikroorganizmalar kullanılarak pinus sylvester, carpinus betulus ve populus canadensis ağaçlarının talaşlarından etil alkol üretimi*, Yüksek Lisans, Gaziosmanpaşa Üniversitesi.
- [10]. Massoth, F. E., Scarpiello, D. A., 1971, Kinetics of bismuth oxide reduction with propylene, *Journal of catalysis*, 21, 225-238.
- [11]. Chernogorenko, V. B. ve Lynchak, K. A., 1973, Production of bismuth powder by the reduction of bismuth oxide with a mixture of molecular and atomic hydrogen, translated from *Poroshkovaya Metallurgiya*, 5 (125), 7-10.
- [12]. Terrado, N.A., 2012, *The bismuth metal*, http://www.slideshare.net/angelica_terrado/bismuth-metal [Ziyaret Tarihi: 10 Mayıs 2015].

- [13]. *The Statistics Portal*, 2015, <http://www.statista.com/statistics/264978/reserves-of-bismuth-by-major-countries/> [Ziyaret Tarihi: 10 Mayıs 2015].
- [14]. Edelstain D. L., 2015, *Bismut statistics and information*, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/bismuth/> [Ziyaret Tarihi: 10 Mayıs 2015].
- [15]. Maxwell, D. K., 1988, *Metal industries*, Final summary report of mineral industry processing wastes, chapter 3, 53-64.
- [16]. Hwang, G.H., Han, W. K., Kim, S. J., Hong, S. J., Park, J. S., Park, H. J., Kang, S. G., 2009, An electrochemical preparation of bismuth nanoparticles by reduction of bismuth oxide nanoparticles and their application as an environmental sensor, *Journal of ceramic processing research*, 10(2), 190-194.
- [17]. Shakhashiri, B. Z., 2011, *Chemical of the week*, <http://www.scifun.org/CHEMWEEK/PDF/Methane.pdf> [Ziyaret Tarihi: 20 Haziran 2015].
- [18]. Haynes, W.M. (ed.), 2013-2014, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 94th Edition, CRC Press Inc. , Boca Raton: FL, 3-344.
- [19]. Shakhashiri, B. Z., 2011, *Chemical of the week*, <http://www.scifun.org/CHEMWEEK/PDF/Ethanol.pdf> [Ziyaret Tarihi: 20 Haziran 2015].
- [20]. Haynes, W.M. (ed.), 2010-2011, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 91st ed., CRC Press Inc. , Boca Raton: FL, 3-232.
- [21]. Eroğlu, S., Zhang, S.C., Messing, G. L., 1996, Synthesis of nanocrystalline Ni-Fe alloy powders by spray pyrolysis, *Journal of Materials Research*, 11 (9), 2131-2134.
- [22]. Eriksson, G., 1975, Thermodynamic studies of high temperature equilibrium, *Chem Scripta*, 8, 100–103.
- [23]. 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.
- [24]. 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).
- [25]. Barin, I., 1993, *Thermochemical data of pure substances*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft
- [26]. Knacke, O., Kubaschewski, O., Hesselmann, K., 1991, *Thermochemical properties of inorganic substances*, 2nd ed. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin.
- [27]. JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), 2008, *International Center for Diffraction Data*, Swartmore PA.

- [28]. Cumbul Altay, M., 2011, *Kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle nanoyapılı karbon büyüülmesi*, Doktora, İstanbul Üniversitesi.
- [29]. Criado, J.M., Ortega, A., Real, C., Torres, De Torres, E., 1984, Re-examination of the kinetics of the thermal dehydroxylation of kaolinite, *Clay miner*, 19, 653–661.
- [30]. Kim, B.S., Lee, J.C., Yoon, H.S., Kim, S.K., 2011, Reduction of SnO₂ with hydrogen, *Materials transactions*, 52, 1814–1817.
- [31]. Kim, B.S., Kim, E.Y., Jeon, H.S., Lee, H.I., Lee, J.C., 2008, Study on the reduction of molybdenum dioxide by hydrogen, *Materials transactions*, 49, 2147–2152.
- [32]. Szekely, J., Evans, J.W., Sohn, H.Y., 1976, *Gas-solid reactions*, Academic Press, New York.
- [33]. House, J. E., 2007, *Principles of chemical kinetics*, 2nd ed, Academic Press, Burlington.
- [34]. Sohn, H.Y., Won, S., 1985, Intrinsic kinetics of the hydrogen reduction of Cu₂S, *Metallurgical and materials transactions B*, 16B, 831–839.
- [35]. Geiger, G.H., Poirier, D.R., 1973, *Transport phenomena in metallurgy*, Reading, Addison- Wesley Publishing Company.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler



Adı Soyadı	Fatih Korkmaz
Uyruğu	TC
Doğum tarihi, Yeri	04.03.1988, İstanbul / Bakırköy
Telefon	0555 436 93 43
E-mail	fatihkrkmaz@gmail.com

Eğitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Lisans	İ.Ü Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	2011
Lise	Hüseyin Bürge Lisesi YDA	2006

Makaleler / Bildiriler

Korkmaz, F. , Cetinkaya, S. , Eroglu, S. , 2016,
Thermodynamic Analysis and Reduction of Bismuth Oxide by Ethanol,
Metalurgical and Materials Transactions B, DOI :10.1007/s11663-016-0686-x.