



**T.C.
KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ**

**KULLANIM ÖMRÜNÜ TAMAMLAMIŞ MÜHİMMATLARDAN
RDX GERİ KAZANIMI**

SONER ALTIN

SAVUNMA TEKNOLOJİLERİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Mehmet TÜRKER
ORTAK DANIŞMAN
Prof. Dr. Ayşegül Ülkü METİN**

KIRIKKALE-2024



**T.C.
KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ**

**KULLANIM ÖMRÜNÜ TAMAMLAMIŞ MÜHİMMATLARDAN
RDX GERİ KAZANIMI**

SONER ALTIN

SAVUNMA TEKNOLOJİLERİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Mehmet TÜRKER
ORTAK DANIŞMAN
Prof. Dr. Ayşegül Ülkü METİN**

KIRIKKALE-2024

KABUL VE ONAY

Soner ALTIN tarafından hazırlanan “KULLANIM ÖMRÜNÜ TAMAMLAMIŞ MÜHİMMATLARDAN RDX GERİ KAZANIMI” adlı tez çalışması, aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Savunma Teknolojileri Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof.Dr. Mehmet TÜRKER
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı,
Gazi Üniversitesi
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum. İmza

Ortak Danışman: Prof. Dr. Ayşegül Ülkü METİN
Kimya Anabilim Dalı,
Kırıkkale Üniversitesi,
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum. İmza

Başkan: Prof.Dr. Metin GÜRÜ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı,
Gazi Üniversitesi
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum. İmza

Üye; Prof.Dr. Recep ÇALIN
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı,
Kırıkkale Üniversitesi,
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum. İmza

Üye: Doç.Dr. Hanifi ÇİNİCİ
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı,
Gazi Üniversitesi
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum. İmza

Üye: Doç.Dr. İbrahim BİLİCİ
Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı
Hitit Üniversitesi
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum. İmza

Tez Savunma Tarihi: 02/07/2024
Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Doktora Tezi olması gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

Prof. Dr. Recep ÇALIN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYANI

Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

Bildirir aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Soner ALTIN

02.07.2024

Merhum Babam, Kıymetli Annem ve Sevgili Eşime...

ÖZET

KULLANIM ÖMRÜNÜ TAMAMLAMIŞ MÜHİMMATLARDAN RDX GERİ KAZANIMI

Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Savunma Teknolojileri Anabilim Dalı, Doktora Tezi
Danışman: Prof.Dr. Mehmet TÜRKER
Ortak Danışman: Prof. Dr. Ayşegül Ülkü METİN
Temmuz 2024, 67 sayfa

Mühimmatlar, raf ömürlerinin dolması, depolama esnasında uygun olmayan koşullarda muhafaza edilmesi, harekât ve taktik ihtiyaçlar sebebiyle silahının kullanılmaması veya kullanım esnasında oluşan hasar, arıza vb. sebeplerle kullanım dışı kalmaktadır. Kullanım dışı kalan mühimmatlar, çoğunlukla açık havada patlatma yöntemi, açık veya kapalı ortamda yakma yöntemi, derin yeraltı toprak gömme yöntemi ve derin deniz boşaltma yöntemi gibi geleneksel işleme yöntemleri kullanılarak bertaraf edilmektedir. Bu işlemler sırasında oluşan büyük miktarda atık gaz ve katı kalıntı çevresel sorunlara neden olmaktadır. Çevrenin korunması ve kaynak geri dönüşümü konuları birlikte değerlendirildiğinde, kullanım dışı kalmış mühimmatın bertaraf edilmesi için çevre dostu bir yöntemin geliştirilmesi önemli ve gereklidir.

Bu çalışmada, askeri mühimmatlarda ana patlayıcı maddesi olarak en fazla kullanılan ve 2, 4, 6-trinitrotoluen (TNT) ve heksahidro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazin (RDX) karışımı olan atık Kompozisyon-B (Komp-B) patlayıcısından RDX'in geri kazanımı ve saflaştırılması amaçlanmıştır. Bu kapsamda, atık Komp-B numuneleri, mühimmattan iki farklı yol ile ayrıştırılmıştır. İlk olarak, mühimmat bileşenlerine ayrılmış ve ana imla maddesi olan Komp-B mekanik yolla, ikinci yöntemde ise, sıcak su/buhar ile patlayıcının kısmen eritilmesi sonrasında elde edilmiştir. Elde edilen numuneler yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) ile analiz edilerek içerikleri tespit edilmiştir. Daha sonra, her iki yöntem ile alınan numunelerden TNT ve RDX'in toluen içerisindeki çözünürlük farklılıklarından yararlanılarak, TNT uzaklaştırılmış ve RDX elde edilmiştir (rRDX). Sıvı ekstraksiyonu sonucunda farklı RDX geri kazanım yüzdelere ve saflığına ulaşılmıştır. Geri kazanım verimi, mekanik yöntemle elde edilen Komp-B için % 94 iken, sıcak su/buhar ile eritme yöntemi için % 77 olarak

hesaplanmıştır. Daha sonra uygulanan saflaştırma işlemi sonucunda, her iki yöntem için RDX saflığı % 99'dan daha fazla olduğu belirlenmiştir.

Son olarak, optimum koşullarda elde edilen rRDX'in fonksiyonel karakterizasyonu askeri standartlar çerçevesinde yapılmış ve standart RDX ile karşılaştırılmıştır. Buna göre, rRDX'in darbe ve sürtünme hassasiyeti dışındaki testler dışında standartlarla kendisinden beklenen özellikleri karşıladığı tespit edilmiştir. rRDX hassasiyetinin standart RDX'e göre, 2-2.5 kat arttığı belirlenmiştir. rRDX'in yeniden kullanımı öncesinde yeniden kristallendirilmesi veya üretim esnasında ana imla maddesine hassasiyet azaltıcı katkıların ilave edilmesiyle hedeflenen kullanım alanına uygun olarak ayarlanabileceği değerlendirilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Atık, Geri Dönüşüm, Kompozisyon-B, Ekstraksiyon, RDX

ABSTRACT

RECOVERY OF RDX FROM WASTE AMMUNITION

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Defense Technologies, PhD. Thesis

Supervisor: Prof.Dr. Mehmet TÜRKER,

Co-supervisor: Prof. Dr. Ayşegül Ülkü METİN

Jul 2024, 67 pages

Ammunition becomes obsolete for reasons such as expiration of its shelf life, storage under inappropriate conditions, obsolescence of the weapon due to operational and tactical requirements, or damage or malfunction during use. The obsolete ammunition is mostly disposed of by traditional processing methods such as open-air blasting, open or closed incineration, deep underground burial, and deep-sea disposal. These processes' large quantities of waste gases and solid residues cause environmental problems. When environmental protection and resource recycling issues are considered together, it is important and necessary to develop an environmentally sound method for disposing obsolete ammunition.

The aim of this study was to recover and purify RDX from waste Composition-B (Komp-B) explosives, a mixture of 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT) and hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine (RDX), the most commonly used primary explosive in military munitions. The Komp-B waste samples were separated from the munitions in two different ways. Firstly, the ammunition was separated into its constituent parts, and Komp-B, which is the main component, was recovered mechanically; in the second method, it was recovered after partial melting of the explosive with hot water/steam. The samples obtained were analyzed and their contents determined. The TNT was then removed from the samples obtained by both methods, using the differences in solubility of TNT and RDX in toluene, and RDX was obtained (rRDX). As a result of the liquid extraction, different recoveries and purities of RDX were obtained. The recovery efficiency was 94% for Komp-B obtained by the mechanical method and 77% for the hot water/steam melting method. As a result of the subsequent purification process, RDX purity was determined to be greater than 99% for both methods.

Finally, the functional characterization of rRDX obtained under optimum conditions was performed against standards and compared with standard RDX. It was found that rRDX meets the expected properties with the standards, except for tests other than impact and friction sensitivity. rRDX sensitivity was 2-2.5 times higher than standard RDX. It is estimated that rRDX can be adjusted to suit the intended application by recrystallisation before reuse or by adding sensitivity reducing additives to the main formulation during production. Finally, the functional characterization of rRDX obtained under optimum conditions was carried out against standards and compared with standard RDX. It was found that rRDX meets the expected properties with the standards, except for tests other than impact and friction sensitivity. rRDX sensitivity was found to be 2-2.5 times higher than standard RDX. It is estimated that rRDX can be adjusted to suit the intended application by recrystallisation prior to reuse or by adding sensitivity reducing additives to the main formulation during production.

Keywords: Waste, Recycling, Composition B, Extraction, RDX

TEŞEKKÜR

Çalışmalarında bana yön gösteren, destek ve emeklerini esirgemeyen, bilgileriyle bana ışık tutan, yüreklendirici sözleriyle bana akademik yolda yürüme şevki kazandıran tez danışmanım Prof. Dr. Mehmet TÜRKER ve Prof. Dr. Ayşegül Ülkü METİN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, tez çalışmalarım boyunca değerli katkıları ile tezime yön veren Tez İzleme Komitesi üyesi değerli hocalarım Prof.Dr. Metin GÜRÜ ve Doç.Dr. Hanifi ÇİNİCİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarımın bir bölümünü MIGYEM Md. lüğü Laboratuvarında yapma imkânı sunarak destek veren Komutanlarım Tuğg. Mehmet Ali DURMUŞ, Müht.Alb. Lütfi Önder BALKAN ve Müht.Alb. Şaip ŞAHİN'e ve MIGYEM Md. lüğü Laboratuvarının değerli personeline en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yoğun çalışmalarım sırasında sabır gösterdiği ve bana destek olduğu için sevgili eşim Cemile ALTIN'a, oğullarım Altay Tuna ALTIN ve Fatih Mehmet ALTIN'a ve aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Literatür Taraması ve Genel Bilgi	1
1.2. Patlayıcı Madde	5
1.3. Patlayıcı Maddelerin Tarihsel Gelişimi	5
1.4. Patlayıcı Maddelerin Sınıflandırılması	6
1.4.1. Birincil Patlayıcılar	8
1.4.2. İkincil Patlayıcılar	9
1.4.2.1. Pentaeritrol tetranitrat (PETN).....	11
1.4.2.2. Trinitro toluen (TNT)	11
1.4.2.3. 2, 4, 6-Trinitro fenil metil nitramin (Tetritl).....	11
1.4.2.4. Nitrogliserin (TNG).....	11
1.4.2.5. Pikrik Asit.....	11
1.4.3. Sevk Yakıtları.....	11
1.4.3.1. Katı Yakıtlar	12
1.5. Önemli Patlayıcı Parametreleri	13
1.5.1. Oksijen Balans Değeri.....	13
1.5.2. Patlama Hızı ve Patlama Basıncı	13
1.5.3. Hassasiyet.....	14
1.6. RDX	15
1.6.1. RDX'in Kullanım Yerleri.....	15
1.6.1.1. Kompozisyon Patlayıcılar	16
1.6.1.2. Torpido Patlayıcılar	17
1.6.1.3. Hekzahidro-1,3,5 Trinitro-8-Triazin (HBX)	18
1.6.2. RDX Üretimi	18
1.7. Atık Mühimmatların Geri Kazanım Yöntemleri.....	20

1.7.1. Patlayıcıların yeniden kullanıldığı alanlar.....	22
1.7.1.1. Madencilik.....	22
1.7.1.2. 1, 3, 5-Triamino-2, 4, 6-trinitrobenzen (TATB) sentezi	23
1.7.2. Patlayıcı olmayan ürünler.....	23
1.7.2.1. Gübre Üretimi.....	24
1.7.2.2. Etanol üretimi	24
1.7.2.3. Kaplama Endüstrisinde kullanımı	24
1.7.2.4. Floroglisinol üretimi.....	25
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	26
2.1. Kimyasal Maddeler ve Cihazlar	26
2.1.1. Kimyasallar	26
2.1.2. Cihazlar	26
2.2. Metot.....	27
2.2.1. HPLC Referans Kalibrasyonu	28
2.2.2. Komp-B Terkibi Numune İçeriğinin Belirlenmesi	29
2.2.3. Çözücü Ekstraksiyonu ile RDX Geri Kazanımı.....	29
2.2.4. Geri Kazanılan RDX'in Fonksiyonel Testleri.....	30
2.2.4.1. Patlama Hızı (Detenasyon) Analizi	30
2.2.4.2. Erime Noktası Tayini	30
2.2.4.3. Hassasiyet Analizleri.....	30
2.2.4.4. Elekte Kalan Madde Tayini.....	33
2.2.4.5. Asetonda Çözünmeyen Madde Tayini	33
2.2.4.6. Asitlik Derecesi Tayini.....	33
2.2.4.7. Kalorifik Değer Tayini	33
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	35
3.1. Ekstraksiyon Prosesinin Optimizasyon ve Karakterizasyonu	35
3.2. Fonksiyonel Karakterizasyon Sonuçları	48
4. DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER.....	54
KAYNAKLAR	56
EKLER.....	65
EK 1 TEZDEN TÜRETİLMİŞ YAYINLAR	65
EK2 TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU	66
ÖZGEÇMİŞ.....	67

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

1.1. Patlayıcı maddelerin moleküler gruplarına göre sınıflandırılması	8
1.2. Bazı Önemli Birincil Patlayıcılar.....	9
1.3. Bazı Önemli İkinci Patlayıcılar.....	10
1.4. Yaygın kullanılan bazı patlayıcıların patlama hızları	14
1.5. Torpex Türlerinin Çeşitli Karışımları	17
1.6. 100 lb'lik Üretim İçin Reaktiflerin Miktarı	19
2.1. HPLC Analiz Koşulları.....	28
3.1. TNT ve RDX'in 20 °C'deki Farklı Çözücülerdeki Çözünürlüğü	44
3.2. rRDX Detonasyon Hızının Karşılaştırılması	49
3.3. RDX Numunelerinin Darbe ve Sürtünme Hassasiyet Değerleri	50
3.4. Geri Dönüşüm RDX'in Analiz Özet Tablosu.....	53

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>ŞEKİL</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Patlayıcı maddelerin sınıflandırılması.	7
1.2. Bazı Kimyasal Patlayıcıların Kullanım Yerleri.	16
1.3. RDX ve HMX Üretim Süreci Akış Diyagramı.....	19
2.1. Komp-B numunelerinin dijital fotoğrafları a) Y-1 yöntemi ve b) Y-2 yöntemi	27
2.2. Deneilerde Kullanılan Ekstraksiyon İşlem Basamaklarının Şematik Gösterimi	28
2.3. Darbe Hassasiyet Test Cihazı (a), Sürtünme Hassasiyet Test Cihazı (b)	30
2.4. Darbe Testi Numuneleri.....	31
2.5. Test Aparatları (a), Numunenin Test Plakasına Yerleşimi (b)	32
3.1. Y-1 yöntemi ile elde edilen Komp-B'nin HPLC Kromatogramı	35
3.2. RDX geri kazanımına ekstraksiyon süresinin etkisi (Numune: Y-1)	36
3.3. HPLC kromatogramları: Y-1-rRDX (a) TNT fazı (b).....	38
3.4. Y-2 prosesinden elde edilen Komp-B numunesinin SEM mikrografı (200x büyütme), yüzey haritalama ve enerji dağılım spektrumu.....	40
3.5. Y-2-rRDX SEM mikrografı (200x büyütme), yüzey haritalama ve enerji dağılım spektrumu	41
3.6. Y-2-rRDX dijital fotoğrafları (a) ön saflaştırma işlemleri öncesi, (b) kloroform (50 °C) (c) kloroform (oda sıcaklığı) (d) diklorometan (oda sıcaklığı) ve (e) piridin (oda sıcaklığı).....	43
3.7. Y-1 ve Y-2 Komp-B numunelerinden elde edilen rRDX dijital fotoğrafları (a) Piridin ile saflaştırma işlemi sonucu örneklerin dijital fotoğrafları (Y-2-rRDX ₁) (b)	43
3.8. Y-2-rRDX ₂ 'e ait HPLC kromatogramı.....	44
3.9. SEM mikrografları(500x büyütme): Y-2-Komp-B (a),Y-2-rRDX (b),Y-2-rRDX ₁ (c),Y-2-rRDX ₂ (d).....	45
3.10. Y-2-rRDX ₁ , Y-2-rRDX ₂ ve standart RDX'in FTIR spektrumları.....	46
3.11. rRDX örneklerinin X-Işını Kırınım Deseni	48

KISALTMALAR DİZİNİ

ADN	Amonyum Dinitrat
Amatol	Amonyum Nitrat ve TNT Karışımı Patlayıcı
AN	Amonyum Nitrat
ANFO	Amonyum Nitrat-Fuel Oil
AP	Amonyum Perklorat
DNG	Dinitro Etilen Glikol
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
Floroglisinol	1, 3, 5-Trihidroksibenzene
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektrometre
FWHM	Maksimum Yarı Genişlikte Tam Genişliğin Tanımı
HBX	Hekzahidro-1,3,5 Trinitro-8-Triazin
HEK	Hurda Eski Köhne
HMX	Oktagen
HPLC	Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi
Komp-B	RDX ve TNT Karışımı Patlayıcı
KP	Potasyum Perklorat
MAAT	TSK Mühimmat Ayırma ve Ayıklama Tesisi
MIGYEM	Mühimmat Islah Geliştirme ve Yenileştirme Merkezi
NATO	Kuzey Atlantik Antlaşması Örgütü
NC	Nitroselüloz
NG	Nitrogliserin
NQ	Nitro Guanidin
NSPA	NATO Destek ve Tedarik Ajansı
PBX	Plastik Bağlı Patlayıcılar
PETN	Pentaeritrol Tetranitrat
RDX	Siklotrimetilen Trinitramin
rRDX	Geri Kazanım Prosesinden Elde Edilen RDX
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
STANAG	NATO Standardizasyon Anlaşması
TATB	Triamino-2,4,6-trinitrobenzen
Tetril	Trinitro Fenil Metil Nitramin

TNT	Trinitro Toluen
TORPEX	Torpedo Patlayıcısı
XRD	X-ışını Difraktometre Cihazı
Y-1-rRDX	Y-1 Yöntemi ile Elde Edilen Geri Dönüşüm Eldesi RDX
Y-2-rRDX	Y-2 Yöntemi ile Elde Edilen Geri Dönüşüm Eldesi RDX



1. GİRİŞ

1.1. Litreratür Taraması ve Genel Bilgi

Mühimmatlar, raf ömürlerinin dolması, depolama veya kullanım esnasında uygun olmayan koşullarda muhafaza edilmesi ya da kaza kırırma uğraması sebebi ile kendisinden beklenen fonksiyonu yerine getiremeyerek HEK (Hurda Eski Köhne) mühimmat haline gelmektedir. Diğer taraftan teknolojinin de sürekli gelişmesiyle birlikte birçok mühimmat taktik gereksinimlere uyum sağlayamamakta ve kullanım dışı kalmaktadır (Wang vd., 2015). Mühimmatın gerek raf ömrünü tamamlaması gerekse teknolojik ve harekât ihtiyaçlarını karşılayamayarak kullanım dışı kalması sebebiyle; depolanması ve imhası hem uzun zaman almakta hem de çevreyi olumsuz yönde etkilemektedir. Çok sayıda hurda mühimmatın mevcudiyeti, yalnızca büyük miktarda insan ve malzeme kaynağı tüketmekle kalmayacak, aynı zamanda mühimmatın depolanması, tahsisi, nakliyesi, kullanımı vb. işlemlerde emniyet açısından da risk oluşturmaktadır.

Ömrünü tamamlayan mühimmatlar için çoğunlukla uygulanan; açık havada patlatma yöntemi, açık veya kapalı ortamda yakma yöntemi, derin yeraltı toprak gömme yöntemi ve derin deniz boşaltma yöntemi gibi geleneksel bertaraf yöntemleri, basit, düşük maliyet ve kısa işletme özelliklerine sahiptir, ancak bahsedilen işlemler sırasında çevreye büyük miktarlarda atık gaz ve mühimmat kalıntılarını içeren katı atık salınmaktadır. Bu işlemler çevreye ciddi zararlar vermekte ve zaman içerisinde birçok kaynak israfına neden olmaktadır. Çevrenin korunması ve kaynak geri dönüşümü konuları açısından değerlendirildiğinde, hurda haline gelmiş karışık patlayıcılarla başa çıkmak için çevre dostu bir prosesin geliştirilmesi özellikle gereklidir (Agart CP-559, 1995). Mühimmatın imhasının güvenli koşullar altında ve minimum çevresel etki ile gerçekleştirilmesi gereklidir, bu koşullar da imha işlemi, bir ton mühimmat başına yaklaşık olarak 1600 USD tahmin edilen maliyetli ve zahmetli bir süreçtir. Halihazırda, mühimmattan boşaltılan enerjik malzemenin çoğu, gaz arıtma sistemli yakma fırınlarında bertaraf edilmektedir. Ancak bu tür birleşik eleme sistemlerinin

kullanımı, tesis kapasitelerinin düşük olması, enerji gereksinimleri ile işletme ve bakım maliyetlerinin yüksek olması sebepleriyle sınırlıdır (RTO Eimpd, 2010).

Dünya ordularında ömürlerinin sonuna geldikleri veya harekât konsepti değiştiği için ihtiyacı karşılamayan ve imha edilmesi/geri dönüşümü gereken önemli miktarda mühimmat bulundurmaktadır. İmha edilmesi gereken mühimmatın kesin miktarını tespit etmek zordur. NSPA (NATO Destek ve Tedarik Ajansı) 2008 – 2020 yılları arasında mühimmatların bertarafı için toplamda yaklaşık 400 milyon avro tutarında 39 mühimmattan arındırma sözleşmesi imzalamıştır (Ferreira vd., 2019). Amerika Birleşik Devletleri'nde 2010 yılında hizmet dışı bırakılacak mühimmat stokunun 450,000 ton olduğu bildirilmiştir (The Small Arms Survey, 2013). Dünyanın diğer bölgelerinde de güvenlik tehlikelerinin yanı sıra terörist faaliyetlerde kullanılma potansiyeli nedeniyle bir güvenlik sorunu teşkil eden önemli miktarda imha edilecek mühimmat bulunmaktadır (Wilkinson ve Watt, 2006).

Karmaşık ve pahalı kimyasal maddeler olan sevk yakıtları ve patlayıcılar gibi enerjik maddeler, düzenli olarak bünyesinde buldukları mühimmat kullanım dışı bırakıldığından, askeri birimlerin bünyesindeki faklı imha bölgelerinde açık alanda imha edilerek veya mühimmata yönelik özel geri dönüşüm tesislerin tarafından metal ve elektronik aksamından ayrılmış vaziyette yakılarak bertaraf edilmektedir (Ferreira vd., 2019). Yakılarak veya patlatarak imhanın dışında daha az zararlı yöntemlerle de patlayıcıların yok edilmesi konusunda çalışmalar da mevcuttur. NC ve NG içerikli olan çift bileşenli sevk yakıtlarının bertaraf edilmesinin bir yöntemi de baz hidrolizi ile hızlı kimyasal yıkımın ardından karışımın biyolojik olarak parçalanmasına dayanmaktadır. Eş zamanlı gerçekleşen kimyasal ve biyolojik imha işlemi, ana bileşen olarak NC içeren tüm patlayıcılar için uygundur. Bununla birlikte, birçok enerjik malzeme, sadece sodyum hidroksit, potasyum hidroksit, amonyum hidroksit, sodyum karbonat gibi yüksek konsantrasyonlu bazlarla ve 80°-150°C arası sıcaklıklarda, basınçlı reaktörlerde etkisiz hale getirilebilir. Yüksek sıcaklık ve basınç altında gerçekleşen hidroliz reaksiyonu oda sıcaklığı ve atmosferik basınçta gerçekleşen reaksiyonlara göre yaklaşık 10 kat daha hızlıdır (Krause, 1994, Bunte, 1994, Dahn, 1994).

Yücel ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, mühimmat içinde kullanılan enerjik maddelerden 2,4,6-trinitrotoluen, 2,4,6-trinitrofenol ve 1,3,5-siklotrimetilen trinitramin bileşiklerinin redoks tepkimesi ile tehlikesiz hale getirilmiştir. Karışım,

metalik demir, metalik çinko, sodyum ditiyonit, Pd-aktif kömür/hidrazin ve sodyum-civa amalgamı katalizörü kullanılarak metanol/su karışımında indirgenmiştir. Reaksiyon ile nitro gruplarının hemen hemen tamamının amino gruplarına indirgenmiş olduğu tespit edildiği belirtilmiştir. Özellikle Fe/HCl ve sodyum-civa amalgamı ile indirgenmiş enerjik maddelerin, patlama tehlikelerinin ortadan kalktığını bildirmişlerdir (Yücel ve Atakol, 2020).

Başka bir bertaraf yöntemi olarak da süperkritik su oksidasyonundan bahsedilmiştir. Süperkritik durumda, yani 374°C sıcaklık ve 218 bar basınçta suyun yoğunluğu standart koşullardaki su buharı ile sıvı arasında bir yoğunluğa sahiptir ve yüksek sıvı benzeri çarpışma oranlarının yanı sıra yüksek gaz benzeri difüzyon oranları sergiler (SCWO, 2007). Süperkritik su oksidasyonu süreci, süperkritik durumda çözünürlük davranışının tersine çevrilmesi ve böylece hidrokarbonların suda çözünür hale gelmesi prensibine dayanır. Proseste organik atıklar süperkritik sudaki oksidant kullanılarak yok edilir. Bu koşullarda, organik materyaller ve gazlar oldukça çözünür hale gelir ve bu, taşıyıcı ortam olarak su kullanılarak hızlı ve tam oksidasyonun gerçekleştirilmesini mümkün kılar (Scwo, 2007). Ters çözünürlük aynı zamanda tuzların çökmesine de neden olur, bu aşamadan sonra da elde edilen çökelti katı atık kalıntısı için uygulanan geleneksel yöntemler kullanılarak işlenebileceği anlamına gelir. Çünkü süperkritik suyun oksidasyon sıcaklığı çok daha düşüktür (400- 650°C), NO_x veya SO_x üretimi yoktur ve sistemi çalıştırmak için az enerji gerekir (Poulin vd., 2010). Bu teknik, normal patlayıcılardan, kanserojen/toksik duman ve boya bileşikleri de dahil olmak üzere piroteknik mühimmatın toksik ve tehlikeli bileşiklerine kadar bir dizi maddenin yok edilmesinde etkilidir. Özellikle kloro-organik bileşikler bu yöntemle çevresel açıdan güvenli bir şekilde yok edilebilir (Krause, 1997). Organiklerin çoğu, SO_x, dioksin veya furan üretimi olmaksızın CO₂, H₂O ve inorganik asitlere veya tuzlara oksitlenir (Rising, 2008).

Yakma prosesine bir başka alternatif yöntem de erimiş tuz prosesidir. Bu yöntemde, patlayıcı atıklar su ile birleştirilerek bir karışım oluşturulur ve bu karışım, içinde sodyum, potasyum ve lityum karbonatların 600-900°C sıcaklıkta eritildiği bir potaya hava ile verilir. Oksidasyon termal olmasına rağmen alevsiz gerçekleşir. Atık patlayıcılardaki organik bileşenler havadaki oksijenle reaksiyona girerek CO₂, H₂O ve N₂ üretir. Oksidasyon ile oluşan inorganik kül, ıslanma ve çözünme sonucunda erimiş tuzların içerisinde tutulur. Karışımda halojenli bileşikler varsa, oluşan asit gazları

alkali karbonatlar tarafından temizlenerek CO₂ ve buna karşılık gelen gazlar üretilir. Yakmaya göre avantajları arasında açık alevin olmaması ve daha düşük sıcaklıklarda çalışılması yer almaktadır (Faylor, 1996; Upadhye, 1994).

Oksidasyonla bertaraf tekniklerine alternatif başka bir proses ise çözülmüş elektron teknolojisi ile enerjik maddelerin indirgenmesidir. Solvatlı elektron teknolojisi, egzotermik olmayan bir işlemdir (ortam sıcaklığında). İşlem, organik bileşikleri metal tuzlarına ve ana (halojensizleştirilmiş) moleküle indirgemek için solvatlanmış elektron çözeltileri kullanır (Poulin vd., 2010). Güçlü indirgeyici maddeler olan solvatlanmış elektron çözeltileri, sodyum veya kalsiyum gibi alkali veya alkalın toprak metallerinin susuz sıvı amonyak içinde çözülmesiyle oluşturulur. Prosesin çalışma basıncı 110 ila 167 psi civarındadır. İşlemden elde edilen katı ve sıvı kalıntılar ilk olarak fazla sodyumun yok edilmesi için su ile hidrolize edilir. Hidrolizat daha sonra çevreye daha zararsız atıklar oluşturmak için sodyum persülfat veya hidrojen peroksit ile oksitlenir (Poulin vd., 2010). Bu teknik, enerjik maddeler (TNT, RDX, tetril, M28 sevk yakıtları ve Komp-B) açısından değerlendirilmiş ve tüm enerjik maddeler için rutin olarak %99'un üzerinde imha verimliliğine ulaşılabileceği görülmüştür (Poulin, 2010).

Enerjik materyallerin biyolojik yollarla da bertaraf edilmesi mümkündür. Biyobozunma, bir oksidasyon indirgeme reaksiyonunu ve organik enerjik malzemelerdeki bağların kırılmasını içerir. Bu yöntemin kimyasal oksidasyondan farkı indirgenmenin mikrobakteriler vasıtasıyla meydana gelmesidir (Wilkinson ve Watt, 2006). Biyoremediasyon olarak da adlandırılan bu yöntemin avantajları, yakma, patlatma ve diğer kimyasal tekniklerle meydana gelen çevre kirliliğinin oluşmaması, elde edilen ürünlerin farklı amaçlarla kullanılabilir olması, ortam sıcaklığı ve basıncındaki proses koşulları ve yan ürünlerin daha az ve genellikle toksik olmamasıdır. Prosesdeki süreçler belirli biyolojik bozunma reaksiyonlarına göre özelleştirilmelidir. (Örneğin, NQ anaerobik olarak bozunurken, NG aerobik olarak bozunur) ve bunların tamamlanmasını kontrol etmek genellikle kimyasal yöntemlere göre daha zordur (Wilkinson ve Watt, 2006).

Konuya çevre mevzuatı yönünden de bakılacak olursa, 2872 sayılı Çevre Kanununun 3-f maddesinde "Atık oluşumunu kaynağında azaltan ve atıkların geri kazanılmasını sağlayan çevre ile uyumlu teknolojilerin kullanılması esastır" hükmü yer almaktadır. Aynı kanununun 12. maddesinin "Askeri işyerleri, askeri bölgeler ve tatbikatların bu

kanun çerçevesindeki denetimi ve neticelerine ait işlemler” bendinde ise uygulanacak işlemlerin, Genelkurmay Başkanlığı, Millî Savunma Bakanlığı ve Çevre Bakanlığı tarafından hazırlanacak yönetmeliğe göre yürütüleceği (2872 Sayılı Çevre Kanunu) hükmü yer almaktadır. Bu kanun maddelerinden de yola çıkarak, mühimmat atıklarının yerinde ve çevreye en az zararla geri dönüştürülmesi veya bertaraf edilmesinin yasal bir zorunluluk olduğunu değerlendirilebilir. Ayrıca, tehlikeli atıkların sınırlar ötesi taşınımı ve bertarafının kontrolüne ilişkin BASEL sözleşmesi EK-1 de Y-15’te Patlayıcı özellikteki atıkları tanımlamaktadır. Y-15 grup atıklara geri dönüşüm için uygulanabilecek muhtemel prosesler olarak “Kimyasal proses” ve Biyolojik proses” önerilmektedir (Brinck, 2014). Ekonomik yönüyle birlikte, çevresel mevzuat açısından da mühimmat geri kazanımının veya dönüşümünün önemli ve gerekli olduğu düşünülmektedir.

1.2. Patlayıcı Madde

Patlayıcı maddeler, ısı, sürtünme, darbe veya statik elektrik etkisi ile çok hızlı bir şekilde reaksiyon vererek, yüksek derecede ısı ve çok fazla hacimde gaz ürün oluşturan kimyasallardır (Şen, 2013). Aktivasyon enerji değeri düşük olan patlayıcı maddelerin (yaygın olarak enerjik madde olarak da tanımlanır) genellikle yapılarındaki elektron dağılımı dengesiz konumdadır ve depolandıkları sıcaklıkta kararlılıklarını korurlar (Yücel & Atakol, 2020). Yapılarında genellikle nitro (-NO₂), hidrazin (-N₂H₄), amino (-NH₂) gibi azot oranı yüksek grupları içeren bu maddeler, oksidasyon tepkimesi süresince ani enerji salınımı yanında N_xO_y, H₂O, CO, CO₂ gibi gaz ürünler oluşturur (Şen, 2013).

1.3. Patlayıcı Maddelerin Tarihsel Gelişimi

Kara barut insanoğlu tarafından uygarlık tarihi boyunca ilk keşfedilen patlayıcı maddedir. X. yüzyıl başında Çin’de martı dışkılarından üretilerek kullanıldığına yönelik yazılı kayıtlar bulunan kara barutun, Marko Polo’nun gezileri ve Haçlı Seferleri sonucunda Avrupa’da tanındığı bilinmektedir (Arslan ve Baş, 2020; Yücel ve Atakol, 2020). 20. yüzyılın başlarında nitrik asit ve nitrat tuzları üretimi ile, bu tarihte başlayan birinci dünya savaşı’nda önemli hale gelmiştir. İlk keşfedilen patlayıcılar arasında Hg (OCN)₂ ve Pb(N₃)₂ gibi bazı anorganik tuzlar yer almaktadır (Rüdorff ve Hofmann, 1938).

Modern patlayıcı teknolojisi, 1832'de Fransız kimyager Henri Braconnot'un nişasta, talaş ve pamuğu nitrik asitle işleme tabi tutarak bir ksiloidin'i elde etmesiyle başlamış, 1846 yılında pamuk ile nitrik asit ile muamele sonucunda lif şeklinde bir patlayıcı olan nitroselüloz bulunmuştur (Erdoğan, 2018). 1847 yılında ise nitrogliserin elde edilmiştir (Erdoğan, 2018).

Nobel ve Sobrero'nun geliştirdiği yöntemler bilim insanları arasında bugün bilinen geleneksel patlayıcılar olarak nitelendirilen, TNT ($C_7H_5N_3O_6$), Tetril ($C_7H_5N_5O_8$), Pikrik asit ($(NO_2)_3C_6H_2OH$) gibi patlayıcıların üretilmesi ve askeri amaçlarla kullanımı için itici güç olmuştur. II. Dünya Savaşı'nın başladığı 1939 yılına kadar geçen kısa sürede de Dinitro etilen glikol (DNG, $C_2H_4N_2O_6$), Pentaeritrol tetranitrat (PETN, $C_5H_8N_4O_{12}$), Nitro guanidin (NQ) gibi patlayıcı maddeler keşfedilmiş, II. Dünya Savaşı'ndan sonra ise, Siklotrimetilen trinitramin (RDX, $C_3H_6N_6O_6$), Oktagen (HMX, $C_4H_8N_8O_8$) gibi güvenli depolanabilme özelliğine sahip patlayıcı maddeler geliştirilmiştir (Agrawal, 2010).

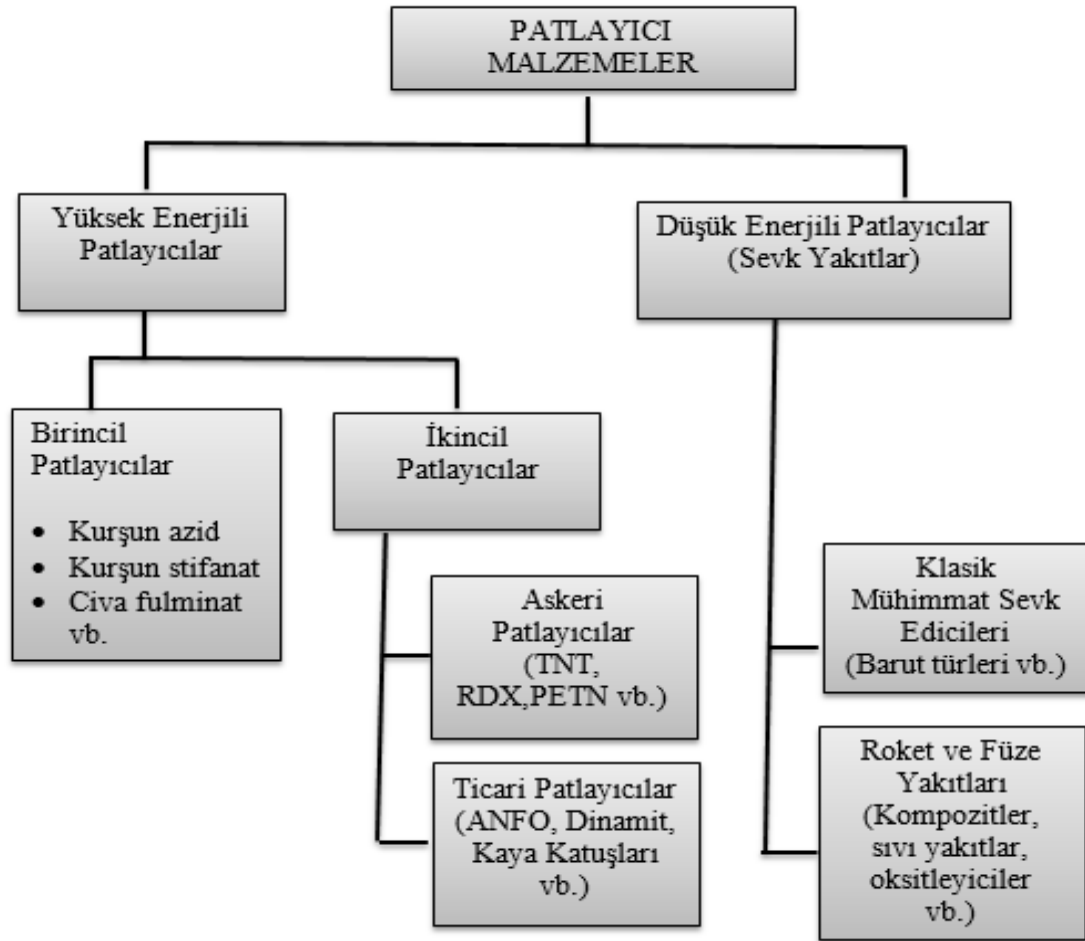
Sonraki yıllarda, Dünyanın en güçlü nükleer olmayan patlayıcısı olma potansiyeli olan oktanitrokubanın ($C_8(NO_2)_8$) sentelenmesinin imkânsız olduğunu düşünülmüş, ancak 2000 yılında Philip E. Eaton tarafından oktanitrokuban sentezlenmiştir (Zhang vd., 2000). $C_8(NO_2)_8$, nitrogliserin gibi karbonca zengin ve yanmayı sağlayan oksitleyiciler içeren bir patlayıcıdır (Zhang vd., 2000). Bu yeni tür patlayıcının kg başına 2.38 kg TNT'ye eşdeğer olduğu ve 10.100 m/s patlama hızına sahip olduğu bilinmektedir (Klapötke, 2017).

1.4. Patlayıcı Maddelerin Sınıflandırılması

Patlayıcı maddeler, kimyasal yapı, fonksiyonel grup, kullanım amacı ve patlama reaksiyon hızlarına göre çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir (Davis, 2012). Şekil 1.1'de literatürde yaygın olarak verilen patlama reaksiyon hızına dayalı sınıflandırma verilmiştir (Thurman, 2017).

Patlayıcılar patlama reaksiyon hızlarına göre, yüksek enerjili patlayıcılar ve düşük enerjili patlayıcılar olarak iki ana sınıfa ayrılabilir (Akhavan, 2022). Yüksek enerjili patlayıcılar, genellikle 4000 m/s'yi aşan reaksiyon hızına sahiptir ve süpersonik bir şok dalgası oluşturarak patlar ve kendi içinde birincil ve ikincil patlayıcılar olarak iki sınıfa ayrılır (Fedoroff ve Sheffield, 1969).

Düşük enerjili patlayıcılar ise ses hızına ulaşmayan ses altı bir dalga cephesi oluşturarak, hızlı yanmadan kaynaklanan gazların kapalı bir sistem içinde yüksek sıcaklığın da etkisiyle genişmesi sonucunda oluşan aşırı basıncın bir sonucu olarak patlar (Manelis, 2003). Bu gaz ürünlerinin, ses altı yanma reaksiyonu sırasında aşamalı olarak üretilmesi nedeniyle, düşük patlayıcılar çoğunlukla piroteknik malzemelerde, füze ve roketlerin motor yakıtlarında veya ateşli silahların mühimmatında sevk yakıtı olarak kullanılmaktadır (Ginsburg, 1964).



Şekil 1.1. Patlayıcı maddelerin sınıflandırılması (Thurman, 2017).

Bir molekülün patlayıcı özellikleri ile yapısı arasındaki ilişkiye sistematik bir yaklaşım 1909 yılında Van't Hoff ve 1953'te Plets tarafından yapılmıştır. Plets'e göre, herhangi bir maddenin patlayıcı özellikleri belirli yapısal grupların mevcut olmasına bağlıdır. Plets patlayıcıları Çizelge 1.1'de gösterildiği gibi sekiz sınıfa ayırmış ve moleküler

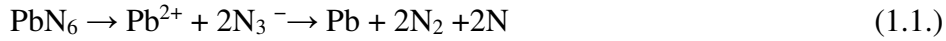
gruplarına göre nitro bileşikleri, nitrik esterler; nitraminler, klorik ve perklorik asit türevleri ve azidler olarak sınıflandırmıştır(Kıran, 2017).

Çizelge 1.1. Patlayıcı maddelerin moleküler gruplarına göre sınıflandırılması (Akhavan, 2022).

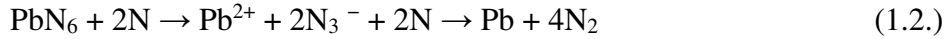
Fonksiyonel Grup	Patlayıcı Bileşik
—O—O—O—ve—O—O—	Organik/ inorganik ozonitler ve peroksitler
—OCIO ₃ ve —OCIO ₂	Organik/ inorganik perkloratlar ve kloratlar
—N—R ₂	R'in halojen olduğu durum
NO ₂ ve —ONO ₂	Organik/ inorganik nitrat ve nitritler
—N=N=N—	Organik/ inorganik azitler
—N=C	Fulminatlar
—C≡C—	Metal asetilit ve Asetilenler
M—C	Organometalik bileşiklerde karbona bağlanmış metal

1.4.1. Birincil Patlayıcılar

Birincil patlayıcılar, ısı ve darbe etkisi ile çabuk detone olur ve ısı enerjisi ve/veya şok üretilir. Kurşun azitin Eşitlik 1.1. ve Eşitlik 1.2'deki ayrışması birincil patlayıcılara örnek olarak verilebilir (Akhavan, 2022).



Bu reaksiyon endotermiktir ve reaksiyon ısısı 213 kJ'dür. Reaksiyonda, bir azot atomu N₃⁻ iyonundan ve iki azot molekülü oluşturmak üzere başka bir N₃⁻ iyonuyla reaksiyona girer.



Birincil patlayıcıların patlama hızları 3500 – 5500 m/s aralığındadır ve kapalı (örneğin bomba içi) ya da atmosfere açık ortamlarda aktive olabilirler. Çizelge 1.2.'de verilen en çok bilinen birincil patlayıcılar kurşun azit, kurşun stifnat, kurşun mononitrorezorsinat ve baryum stifnattır. Günümüzde, civa azid ve civa fulminat yüksek toksisite ve çevre kirliliğine sebep olmaları nedeniyle kullanılmamaktadır(Kıran, 2017).

Diğer önemli birincil patlayıcı olan kurşun azotür, basınca karşı duyarlı inorganik bir

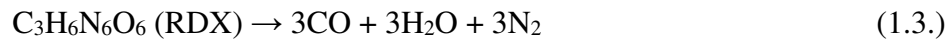
patlayıcı bileşigidir. Patlayıcılarda ikincil patlayıcıları başlatmak üzere kullanılırlar. Patlama hızı 8000 m/s'dir (Yücel ve Atakol, 2020).

Çizelge 1.2. Bazı Önemli Birincil Patlayıcılar (Kıran, 2017).

Kimyasal Şekli	Kimyasal Formülü	Patlayıcı Adı
$\ominus \text{O} - \overset{\oplus}{\text{N}} \equiv \text{C} - \text{Hg} - \text{C} \equiv \overset{\oplus}{\text{N}} - \ominus \text{O}$	$\text{Hg}(\text{OCN})_2$	Civa Fulminat
$\text{N}^{\ominus} = \text{N}^{\oplus} = \text{N}^{\ominus} \quad \text{Pb}^{2+} \quad \text{N}^{\ominus} = \text{N}^{\oplus} = \text{N}^{\ominus}$	$\text{Pb}(\text{N}_3)_2$	Kurşun Azotür
$\text{Pb}^{2+} \left[\begin{array}{c} \text{O}^{\ominus} \\ \\ \text{O}_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_2 - \text{NO}_2 \\ \\ \text{NO}_2 \\ \\ \text{O}^{\ominus} \end{array} \right]^{2-}$	$\text{C}_6\text{HN}_3\text{O}_8\text{Pb}$	Kurşun Stifinat
$\text{Ba}^{2+} \left[\begin{array}{c} \text{O}^{\ominus} \\ \\ \text{O}_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_2 - \text{NO}_2 \\ \\ \text{NO}_2 \\ \\ \text{O}^{\ominus} \end{array} \right]^{2-}$	$\text{C}_6\text{HN}_3\text{O}_8\text{Ba}$	Baryum Stifinat

1.4.2. İkincil Patlayıcılar

Birincil patlayıcılara göre daha duyarsız yani kararlı olan ikincil patlayıcıların patlama reaksiyonu sonucunda oluşan moleküller daha kararlıdır (Eşitlik 1.3).

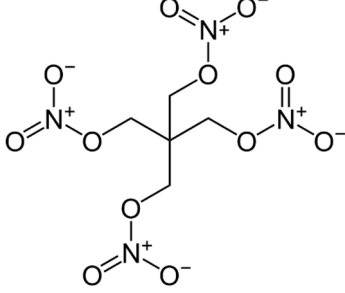
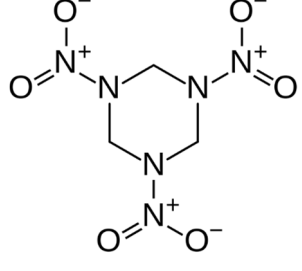
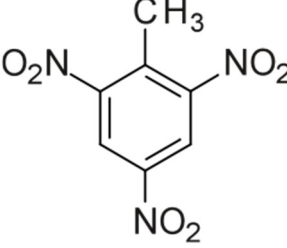
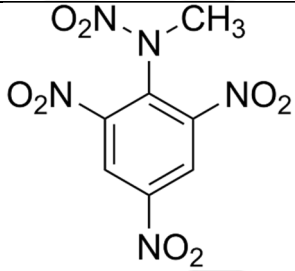
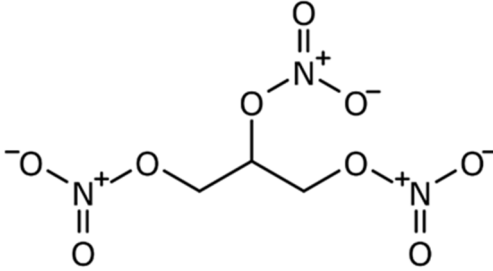
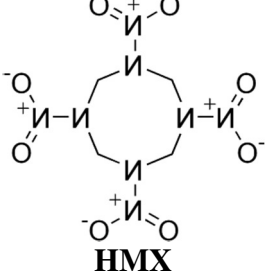
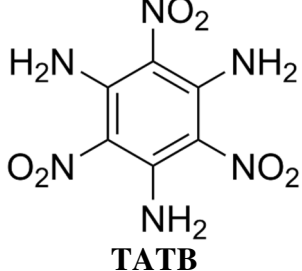
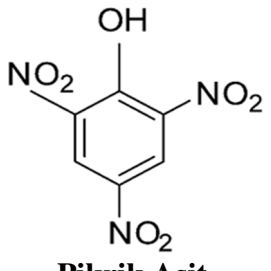
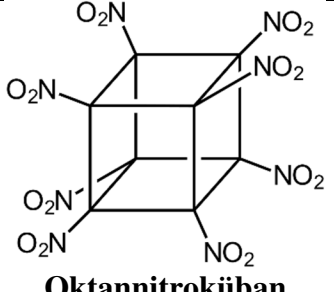
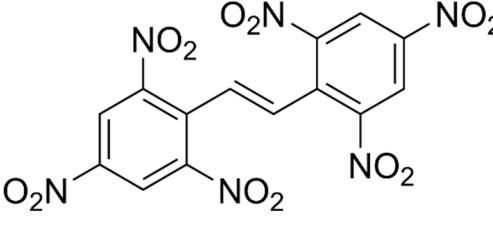


RDX, birincil patlayıcıyla uyarıldığında şiddetle patlar, patlama esnasında şok dalgası üretir. İkincil patlayıcıların patlama hızları oldukça yüksek olup 5500 – 9000 m/s aralığındadır. Çizelge 1.3'te sık kullanılan ikincil patlayıcıların kimyasal yapıları verilmiştir (Akhavan, 2022).

İkincil patlayıcılar tek bileşen halinde kullanılmakla birlikte, TNT ve amonyum nitrat karışımından elde edilen amatol, tetril ve TNT'nin karışımından oluşan tetritol, PETN

ve TNT karışımından oluşan pentolit ve RDX'in farklı oranlarda kullanıldığı C terkibi (C₂, C₃, C₄) olarak karışım halinde de kullanılmaktadır.

Çizelge 1.3. Bazı Önemli İkinci Patlayıcılar (Akhavan, 2022).

 <p style="text-align: center;">PETN</p>	 <p style="text-align: center;">RDX</p>	 <p style="text-align: center;">TNT</p>
 <p style="text-align: center;">Tetryl</p>	 <p style="text-align: center;">TNG (Nitrogliserin)</p>	
 <p style="text-align: center;">HMX</p>	 <p style="text-align: center;">TATB</p>	 <p style="text-align: center;">Pikrik Asit</p>
 <p style="text-align: center;">Oktannitroküban</p>	 <p style="text-align: center;">HSN</p>	

1.4.2.1. Pentaeritritol tetranitrat (PETN)

PETN, nitrogliserin ve nitroselüloz ile aynı kimyasal aileye ait olup oldukça duyarlı ve en güçlü askeri patlayıcılardan biridir. 8300 m/s'lik bir patlama hızına sahip olan PETN, nitrogliserin ve nitroselüloza göre daha uzun bir süre için depolanabilir ve suda çözünmediğinden sualtı tahriplerinde kullanılabilir (Boileau vd., 2009).

1.4.2.2. Trinitro toluen (TNT)

En çok bilinen askeri patlayıcı maddedir. Toluenin adım adım nitrolanması ile elde edilen TNT 83°C erir ve 240°C'de patlar. 6900 m/s patlama hızı ile yüksek tahrip etkisine sahip maddelerden biridir ve darbelere karşı nispeten duyarsızdır (Ginsburg, 1964).

1.4.2.3. 2,4,6-Trinitro fenil metil nitramin (Tetrit)

Yaygın olarak tetrit olarak adlandırılan 2,4,6-Trinitro fenil metil nitramin detonatörlerde ve şiddetlendiricilerde kullanılırlar. Tetrit, TNT ve Pikrik asitten daha duyarlı ve güçlü olmasına rağmen yerini daha güçlü ve yıkıcı olan RDX'e bırakmıştır (Cady, 1967).

1.4.2.4. Nitrogliserin (TNG)

Gliseril trinitrat olarak da adlandırılan nitrogliserin, güçlü bir patlayıcı ve çoğu dinamit formunun önemli bir bileşenidir. Roket ve füzeler için itici gazlar üretmek üzere nitroselüloz ile kullanılırlar. Nitrogliserin oldukça duyarlıdır (Mary, 2009).

1.4.2.5. Pikrik Asit

2,4,6-trinitrofenol adı ile de bilinen pikrik asit, fenolün nitrolanması ile elde edilir. 1886 yılında melinit adı altındaki mermiler için şiddetlendirici olarak kullanmaya başlanan pikrik asitin mermi gövdelerinin üzerindeki aşındırıcı etkisi önemli bir dezavantajdır (Boileau vd., 2009).

1.4.3. Sevk Yakıtları

Yanıcı ve patlayıcı özellikleri olmayan sevk yakıtları, kimyasal yapılarında yanma için gerekli olan oksijeni taşır. Diğer patlayıcılarda olduğu gibi yüksek ses dalgası oluşmaz. Alev ya da kıvılcımla tutuşabilir ve katıdan gaza dönüşüm hızı oldukça yavaştır. Kara barut, dumansız barutlar (tek bileşen, çift bileşen ve üç bileşenli

nitroselüloz içerikli) ve amonyum nitrat içeren enerjik malzemeler sevk yakıtlarına örnek olarak verilebilir (Kıran, 2017).

1.4.3.1. Katı Yakıtlar

Kimyasal yapıları bakımından katı roket yakıtları homojen ve heterojen olmak üzere iki temel sınıfa ayrılır (Agrawal, 2010).

Homojen yakıtlar; Tek Bazlı, Çift Bazlı ve Üç Bazlı Yakıt olmak üzere kendi içinde üçe ayrılırken, Heterojen yakıtlar; Kompozit Modifiye Edilmiş Çift Bazlı ve Kompozit Katı Yakıt olarak ikiye ayrılmaktadır. Bu yakıtlar temel olarak nitroselüloz (NC) ve nitrogliserinden (NG) oluşmaktadır. Bunun yanı sıra belirli oranlarda (kütlece) yanma hızı artırıcı, stabilize edici, yağlayıcı veya katılaştırıcı özellikte farklı takviyeler içermektedir (Thakre ve Yang, 2010).

Tek Bazlı Katı Yakıtlar

NC temelli olan tek bazlı yakıtlar kütlece %90'dan daha fazla NC (azot içeriği %12-13) ve geriye kalan oranda ise plastikleştirici ve stabilize edici takviyeler ile jelleştirilerek elde edilir. Tek bazlı yakıtların yanma enerjileri 3100-3700 J/g arasındadır. Bu yakıtlar, tabanca mermilerinden ağır top ve obüs mermilerine kadar sevk edici olarak geniş kullanım alanına sahiptir (Yaman, 2013).

Çift Bazlı Yakıtlar

NG ve NC oluşan homojen plastik esaslı bir yakıt türüdür. Çift bazlı yakıtlar tek bazlı yakıtlardan çok daha fazla enerjiye sahip olmakla birlikte, yanma enerjileri 3330 J/g ile 5200 J/g arasında değişmektedir. Bu yakıtlar, tabancalarda, havanlarda ve roket motorlarında yoğun olarak kullanılmaktadır (Reese vd., 2014).

Üç Bazlı Katı Yakıtlar

Üç bazlı katı yakıt, NC NG'ne Nitroguanidin (NQ)'nin kütlece %50-55 oranında eklenmesi ile üretilir. Bu yakıtın en önemli avantajı, alev sıcaklığını ve namlu sıcaklığını azaltmasıdır. TB yakıtların yanma enerjisi 3200- 3700 J/g arasında değişmektedir. Üç bazlı yakıtlar tank ve büyük çaplı silahlarda kullanılmaktadırlar (Yaman, 2013).

Kompozit Yakıtlar

Kompozit yakıtlar temelde yanıcı madde, yakıcı (oksitleyici) ve bağlayıcıdan oluşmaktadır. Kompozit yakıtlarda oksitleyici olarak, amonyum perklorat (AP), amonyum nitrat (AN), amonyum dinitrat (ADN), potasyum perklorat (KP) sıklıkla kullanılmaktadır. Yanıcı yakıt olarak, kütlece %18-22 oranında mikro ve nano boyutunda alüminyum tozu kullanılmaktadır. Bağlayıcı olarak, polipropilen glikol, karboksil uçlu polibütadien gibi maddeler kullanılmaktadır. Kompozit yakıtların özgül itki değeri yüksek olması nedeniyle, büyük roketlerde kullanılmaktadır. Dumanlı yakıt olmaları dezavantajları olarak ifade edilebilir (De Luca vd., 2017).

1.5. Önemli Patlayıcı Parametreleri

1.5.1. Oksijen Balans Değeri

Bir patlayıcının oksidasyon derecesini belirlemek için oksijen balans (Ω) değeri kullanılır. Bu değer, moleküldeki oksijenin, tam oksidasyon için gereken oksijene oranını gösterir. Eğer bir patlayıcı molekülü, tüm karbon atomlarını karbondioksit (CO_2) ve tüm hidrojen atomlarını suya (H_2O) dönüştürmek için yeterli oksijene sahipse, oksijen balans değeri sıfırdır. Oksijen balans değeri sıfıra yaklaştıkça, patlayıcının istenen özellikleri en optimum düzeye ulaşır (Altgilbers vd., 2010). Oksijen balans değeri 0'dan büyükse, molekülde fazla oksijen; 0'dan küçükse yetersiz oksijen bulunur.

Oksijen balansı, bir $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d$ tipi patlayıcı için Eşitlik 1.4.'te verilen formülle belirlenebilir:

$$\% \Omega = \frac{M_{\text{WO}_2}}{M_{\text{W patlayıcı}}} \left(c - 2a - \frac{b}{2} \right) \times 100 \quad (1.4.)$$

Burada M_{WO_2} ve $M_{\text{W patlayıcı}}$ sırasıyla O_2 ve patlayıcının molekül kütleleridir. Burada; a, b, c ve d sırasıyla patlayıcıdaki karbon, hidrojen, oksijen ve azot atomu sayısını göstermektedir (Kıran, 2017).

1.5.2. Patlama Hızı ve Patlama Basıncı

Bir enerjik maddenin patlayıcı performansını değerlendirmek için iki önemli parametre vardır: patlama hızı ve patlama basıncı. Birincil patlayıcıların patlama hızı 3500-5500 m/s, ikincil patlayıcıların ise 5500-9000 m/s arasındadır (Boileau vd., 2009). Çizelge 1.4'te bazı önemli patlayıcıların patlama hızları gösterilmektedir.

Çizelge 1.4. Yaygın kullanılan bazı patlayıcıların patlama hızları(Alas vd., 2017).

Patlayıcı Patlama	Hızı (m/s)
Nitrogliserin	7700
Pikrik Asit	7350
Tetrit	7570
TNT	6900
PETN	7720
RDX	8750
HMX	9100

Patlama, kimya ve hidrodinamik arasındaki karmaşık etkileşim sonucu infilak dalgasının hemen ardından büyük basınç ve sıcaklık oluşturur. Chapman-Jouguet (C-J) teorisi, patlayıcı maddelerin patlama davranışını anlamak için kullanılır (Altgilbers vd., 2010). Patlama enerjisi, mikro saniye içinde kinetik enerji ve ısı olarak yayılır. Patlama, ateşleme noktasının yakınında oluşan süpersonik dalga ve ekzotermik reaksiyon sonucu yayılan ısıyla gerçekleşir. Patlama dalgası, ortamda şiddetli bir mekanik darbe oluşturarak yüksek basınç uygular (Fried vd., 2003). Katı bir ortamda, bu darbe kaya veya taş gibi malzemelerde çatlaklar oluşturur ve bu etki 'tahrip gücü' olarak adlandırılır (Dremin, 1995). Şok dalgası uzaklaştıktan sonra, gaz halindeki ürünler yüksek sıcaklık nedeniyle yayılır ve genişleşerek çevreyi etkiler (Kıran, 2017). Balistik özellikler olan patlama hızı ve patlama basıncı değerleri patlama hücresi enerjik malzemenin detonatörler vasıtasıyla deneysel olarak tayin edilebilir.

1.5.3. Hassasiyet

Patlayıcıların hassasiyeti, enerjik bir maddenin sürtünme, şok, kıvılcım, ısı ve darbe gibi farklı etkilere karşı gösterdiği tepki olarak tanımlanır (Macek, 1962). Patlayıcı maddelerin hassasiyeti deneysel yollarla belirlenebilir, örneğin darbe hassasiyeti, kütlesi bilinen bir maddenin (m, aksi belirtilmedikçe STANAG 4489'a göre 2.5 kg alınır) belirli bir yükseklikten (h, cm) enerjik malzemenin üzerine düşürülmesi ve patlamanın meydana geldiği yüksekliğin belirlenmesi temeline dayanır (Varış, 2013). Potansiyel enerji ($E = mgh$) değeri malzemenin darbe hassasiyeti olarak kaydedilir.

Bir çalışmada, moleküldeki bağ ayrışma enerjisi ne kadar yüksekse, patlayıcıların darbe hassasiyetinin o kadar düşük olduğu belirtilmiştir (Kıran, 2017). Nitroalifatikler,

nitratlar ve nitrat esterlerinde, nitro gruplarının bağları zayıftır ve bu bağın koparılması, enerjik maddelerin ayrışmasında önemli bir adımdır (Varış, 2013).

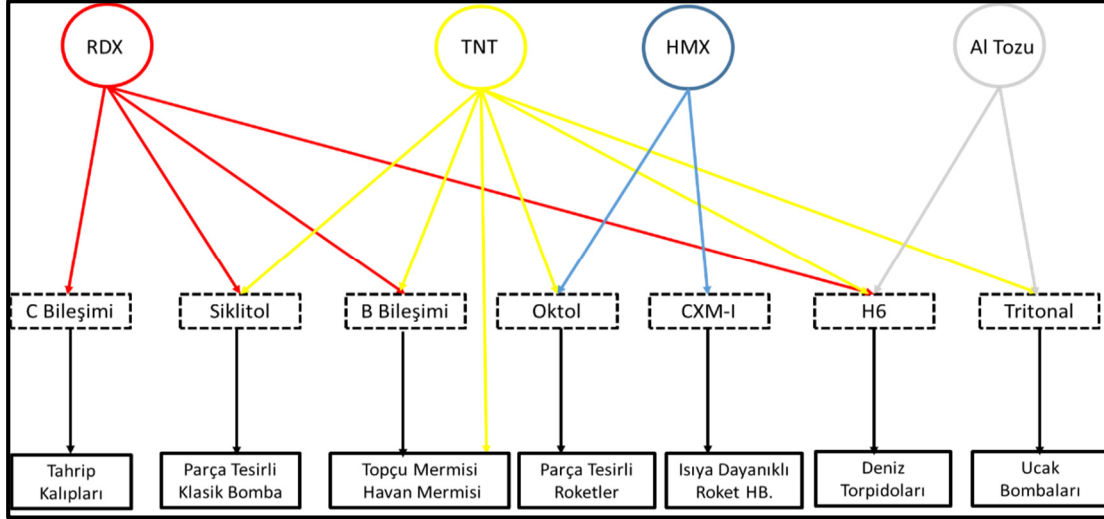
1.6. RDX

Organik nitratlı patlayıcılar sınıfının en bilinen üyelerinden biri olan RDX, oldukça duyarlı ve yüksek tahrip etkisine sahip en güçlü askeri patlayıcılardan biridir. Duyarlılığını azaltmak için genellikle diğer maddelerle karıştırılırlar. RDX sert, beyaz kristal bir katıdır, suda çözünmez ve sadece bazı diğer çözücülerde az miktarda çözünür. PETN ile hemen hemen aynı güce sahiptir (Field, 2017). RDX, Siklonit, Hekzojen, T4 ve Siklotrimetilen trinitramin olarak da bilinir. IUPAC ismi ise 1,3,5-Trinitroperhidro-1,3,5-triazin'dir.

RDX, ilk olarak 1899'da fare zehri olarak üretilmiş ve patlayıcı özellikleri 1920'de keşfedilmiş olan ve TNT'den sonra en yaygın ve yüksek parçalama etkisine sahip ikinci askeri patlayıcıdır (EPA, 2017). RDX, TNT bazlı ikili ve plastik-bağlı patlayıcılarda ana bileşen olarak kullanılır. Kompozisyon A ve C gibi mühimmatlarda, ayrıca Torpex, Siklotoller, HBX gibi kompozit ve Semtex-H, PVA-4 gibi plastik patlayıcıların bileşenidir (Zapata, 2020; Yücel ve Atakol, 2020).

1.6.1. RDX'in Kullanım Yerleri

RDX hem tek ana bileşen olarak hem de diğer patlayıcı bileşenler ve alüminyum tozu ile karışım halinde askeri patlayıcı kompozisyonlarında ve sevk yakıtlarında kullanılmaktadır. Şekil 1.2 RDX'in en çok kullanıldığı askeri patlayıcı kompozisyonları verilmiştir.



Şekil 1.2. Bazı Kimyasal Patlayıcıların Kullanım Yerleri (Zajtchuuk vd., 1993).

1.6.1.1. Kompozisyon Patlayıcılar

RDX karışımı plastik patlayıcılardır. Kompozisyon A, B ve C gibi türleri vardır. Bu türler içeriğindeki patlayıcı oranı ve cinsi, karışım oranı, hassasiyeti, detonasyon hızı, kullanım açısından plastik şekil verme, dökme, presleme vb. gibi üretim ve kullanım özelliklerine göre sınıflandırılmaktadır.

Kompozisyon A: RDX'den oluşan bir plastik patlayıcıdır. Kompozisyon A, NATO'ya üye ülke orduları tarafından kara mayınlarında, 2.75 ve 5 inç roketlerde patlayıcı olarak kullanılır. Kompozisyon A3 patlayıcısı %91 RDX ve %9 duyarsızlaştırıcı olarak balmumu içerir. Kompozisyon A3 mermi gövdelerine doğrudan dökülüp sıkıştırılarak kullanılır. Kompozisyon A3 hidrofobik yapıda ve TNT'den çok daha duyarlı ve güçlüdür. Orta kalibreli mermiler için ana imla maddesi olarak kullanılmaktadır (Rodriguez ve Piraino, 2013).

Kompozisyon B: %59.5 RDX, %39.5 TNT ve %1 balmumundan oluşur. NATO orduları tarafından kara mayınlarında, roketlerde ve birçok mühimmatta ana imla maddesi olarak kullanılır. Ayrıca detanator ve fünyelerde de yer alır. TNT, RDX'in hassasiyetini düşürür ve malzemenin karışımını kolaylaştırır. Kompozisyon B, tüfek bombaları ve bazı harp başlıklarının doldurulmasında TNT'ye alternatif olarak da kullanılmıştır (Zapata ve Ruiz, 2020). Kompozisyon B3, %60 RDX ve %40 TNT içerir. HRDX ile yapılan B3 kompozisyonunun patlama reaksiyonu oldukça şiddetlidir (Yücel ve Atakol, 2020).

Kompozisyon C: Patlayıcılarının ana bileşeni RDX'dir Kompozisyon B'de olduğu gibi silah mermisi ana imlası olarak kullanılmaktadır. C1 kompozisyonunda, %88,3 RDX ve %1,7 plastikleştirici bulunurken, kompozisyon C3'te %77 RDX, %3 Tetril, %4 TNT, %1 NC, %5 MNT ve %10 DNT bulunur. MNT ve DTN, patlayıcı özelliklerinin yanı sıra, karışım içinde yağlayıcı ve plastikleştirici olarak da görev alır. Kompozisyon C3 ve C2 arasındaki temel fark, plastik nitelikleri artıran %3 Tetril yerine C2'de %3 Tetrilin kullanılmasıdır (Zapata ve Ruiz, 2020).

Kompozisyon C4, kütlece %91 RDX, %2.1 poli (izobütilen), %1,6 motor yağı ve 2- etilheksil sebakat'dan (%5.3) oluşmaktadır. Kolaylıkla şekil verilebilen ve daha geniş bir sıcaklık aralığında kullanılabilme imkânı sağlayan bir patlayıcıdır. Şekillendirilebilme özelliğinin yanı sıra, istenen büyüklükte parçalara ayrılabilmesi de özellikle tahrip işlemleri için idealdir. Geniş sıcaklık aralığında kararlılığını koruması ve sarsıntıya karşı duyarsız olması sebebiyle reaktif zırh üretimlerinde patlayıcı bileşen olarak kullanımı yaygındır (Öz, 2010).

1.6.1.2. Torpido Patlayıcılar

RDX'in kullanıldığı patlayıcı türlerinden biri de kompozit yapıda Torpido patlayıcılarıdır. Harp başlıklarında, deniz mayınlarında, su bombalarında yaygın olarak çeşitli torpido ve kara mayınlarında kullanılmıştır (Tekdemir, 2011).

Bu tür patlayıcılar, patlama hızı yüksek ancak daha hassas olan bir patlayıcıdır. Torpex adıyla bilinen bu tür patlayıcıların içeriğinde RDX, TNT, alüminyum ve vaks gibi duyarsızlaştırıcılar vardır (Çizelge 1.5).

Çizelge 1.5. Torpex Türlerinin Çeşitli Karışımları (Tekdemir, 2011).

Karışım Yüzdesi (%)	Torpex	Torpex-1	Torpex-2	Torpex-3
RDX	45,0	42,0	41,3	41,4
TNT	37,0	40,0	39,7	39,5
Alüminyum	18,0	18,0	18,8	17,9
Parafin	-	-	0,7	0,7
Kalsiyum Klorür	-	-	-	0,5

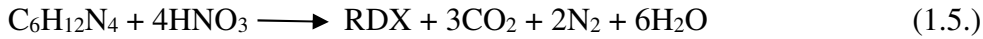
1.6.1.3. Hekzahidro-1,3,5 Trinitro-8-Triazin (HBX)

HBX; TNT, RDX, alüminyum, lesitin ve balmumundan (%40 RDX, %38 TNT, %7 alüminyum tozu ve %5 duyarsızlaştırıcı) yapılmış bir patlayıcı karışımıdır. İkinci Dünya Savaşı sonrasında HBX, bombalarda ve torpidolarda kullanılan TORPEX'in yerini almıştır. Deniz mühimmatlarındaki kullanımı dışında 2,75 inç roket harp başlıklarında da kullanımı yaygındır (Fedoroff ve Sheffield, 1969; Vadhe vd., 2008).

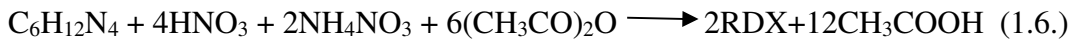
1.6.2. RDX Üretimi

RDX, KA (Woolwich) ve K (Bachmann) prosesi olarak adlandırılan iki yöntem ile sentezlenmektedir. İngilizlerin üretimi olan KA prosesinde, heksametilen tetramin doğrudan nitratlanır (nitrik asit, amonyum nitrat, asetik anhidrit ve asetik asit karışımı ile) (Bachmann ve Sheehan, 1949). Bu proseste, kütlece %10 civarında HMX oluşurken oldukça saf RDX elde edilmektedir. K prosesinde ise asetik anhidrit kullanılmadan, heksamin dinitrat, amonyum nitrat ve nitrik asitten RDX sentezi yapılmaktadır. Elde edilen RDX, su ve aseton kullanılarak saflaştırılarak yeniden kristallendirilir (Tekdemir, 2011).

Woolwich prosesinde heksamin (C₆H₁₂N₄) Eşitlik 1.5'te gösterildiği gibi doğrudan nitratlanır (Bachmann ve Sheehan, 1949).



Bachmann prosesinde (K prosesi) ise heksamin, Eşitlik 1.6.'de özetlendiği gibi 75°C'de asetik asit ve asetik anhidrit varlığında bir amonyum nitratidrik asit karışımı ile dolaylı olarak nitratlanır (Bachmann ve Sheehan, 1949).



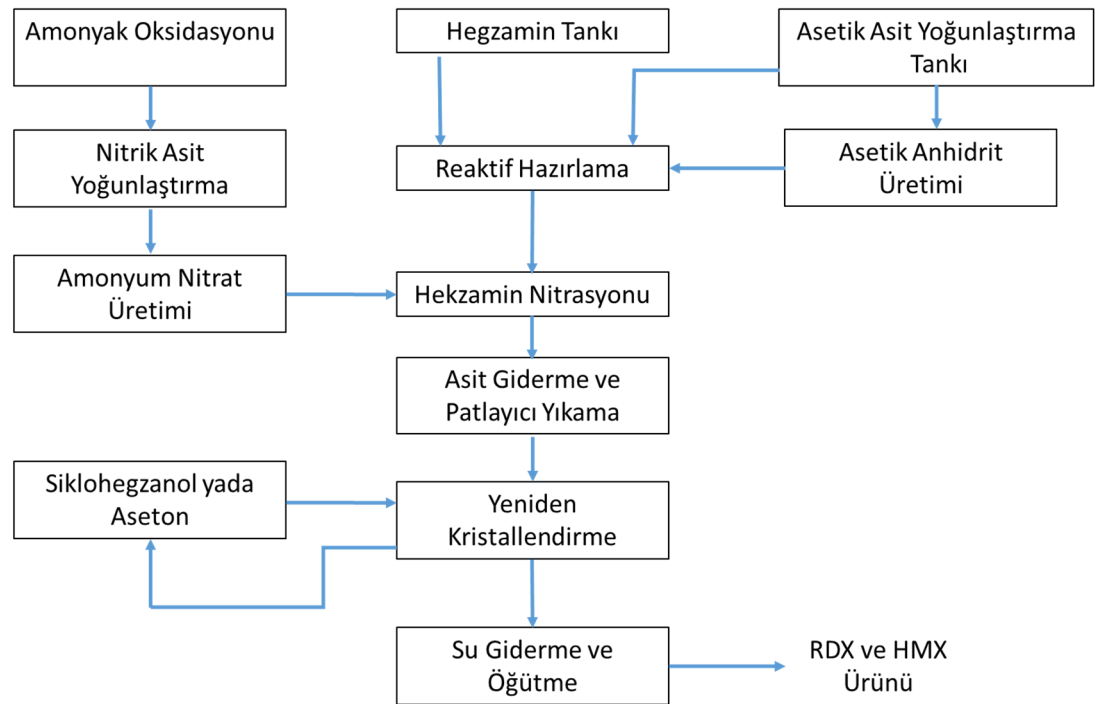
Elde edilen sonuçlara göre Bachmann, prosesinin doğrudan nitratasyona oranla büyük ölçekli üretime daha uygun olduğu kanıtlanmıştır. Bu proseslerden ayrıca, HMX RDX'in yan ürün olduğu modifiye bir Bachmann süreci ile üretilmektedir (Yinon, 1990). ABD'de Bachmann prosesi ile HMX ve RDX üretim süreci aynı olmakla birlikte üretiminde kullanılan temel girdiler oranları farklıdır (Çizelge 1.6) (Card ve Autenrieth, 1998). Proseste ilk olarak, heksamin buzlu asetik asit içinde çözülür. Heksamin/asetik asit çözeltisi nitrik asit/amonyum nitrat, asetik asit ve asetik anhidrit ile reaktöre pompalanır. Elde edilen reaksiyon bulamacı, ara maddelerin RDX ve HMX üretmek üzere bir yaşlandırma tankına aktarılır. Bulamaç daha sonra 50°C'ye

soğutularak asetik asit %65'e seyreltilir (Kitchens vd., 1978).

Çizelge 1.6. 100 lb'lik Üretim İçin Reaktiflerin Miktarı (Kitchens vd., 1978).

Reaktif	RDX üretimi (lb)	HMX üretimi (lb)
Amonyum Nitrat	17,2	11,0
% 98'lik Nitrik Asit	13,6	11,0
Hegzamin	9,2	17,0
Asetik Asit	15,0	18,0
Asetik Anhidrit	45,0	54,0

Son reaksiyon çamurundaki asit bir vakum sistemi ile uzaklaştırılır; daha sonra patlayıcılar saf su ile yıkanır. Elde edilen seyreltik asit suyu vakum sistemi ile uzaklaştırılır ve yıkanan patlayıcılar filtrelenmiş su ile bulamaç haline getirilir. Patlayıcılar daha sonra, genellikle RDX için sikloheksanol ve HMX için aseton içeren bir çözücü içinde yeniden kristallendirilir. Çözücü daha sonra damıtılır ve yeniden kristalize edilen patlayıcı bulamacı taşıma alanına pompalanır, burada vakum sondaları karışımın içine yerleştirilerek tüm su uzaklaştırılır. Patlayıcılar daha sonra öğütülür kristal toz halinde elde edilir. Sürecin akış diyagramı Şekil 1.3'te gösterilmektedir.



Şekil 1.3. RDX ve HMX Üretim Süreci Akış Diyagramı (Kitchens vd., 1978).

1.7. Atık Mühimmatların Geri Kazanım Yöntemleri

Mühimmat Geri Kazanım ve Geri Dönüşüm yöntemlerinde atık patlayıcı/sevk yakıtlarının R1 (Enerji üretimi amacıyla başlıca yakıt olarak veya başka şekillerde kullanma) geri kazanım yöntemine uygun yakılarak imha işlemlerinden ısı enerjisi geri kazanılabilirken, ayıklama sonrası elde edilen hurda metaller ise R4 (Metallerin ve metal bileşiklerinin ıslahı/geri dönüşümü) geri kazanım yöntemine göre yeniden eritilip kullanılabilir veya satılabilir. Patlayıcıların gübre benzeri nitro grubu organik maddelere ve ticari kimyasallara dönüştürülmesi, R3 (Solvent olarak kullanılmayan organik maddelerin ıslahı/ geri dönüşümü (Kompost ve diğer biyolojik dönüşüm süreçleri dahil) teknolojilerinin kullanımına bir örnektir. Ateşleme sistemleri, sevk sistemleri ve tapan sistemlerinin birinde veya birden fazlasında sorun olması sebebiyle kullanım dışı kalmış mühimmatların geri dönüşümü, ana imla malzemelerinin atmosferik koşullar ile temas etmedikçe kararlı olması ve ticari patlayıcılar, askeri patlayıcılar veya yakıt takviyeleri olarak yeniden kullanılabilme potansiyelleri sebebiyle oldukça değerlidir (Kang vd., 2017).

Kullanım ömrünü tamamlamış mühimmatlardan elde edilen patlayıcıların mühimmat bünyesinden ayrılması ve geri kazanılması için çoğunlukla, eriterek ayırma, solvent ekstraksiyonu ile ayırma ve süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu ayırma yöntemleri kullanılmaktadır.

Eriterek ayırma işlemi, karışım içindeki bileşenlerin erime noktasındaki farklılığa göre, en düşük erime noktalı bileşenin eriyik hale getirilerek filtrasyon ile diğer katı maddelerden ayrılmasına dayanmaktadır (Kang vd., 2017). Bu yöntemin patlayıcı karışımlarına uygulanabilmesi için bileşenlerin erime sıcaklıkları arasında belirgin bir farkın olması beklenir. Çalışma konusu olan Kompozisyon-B patlayıcısının içeriğinde bulunan, TNT'nin erime noktası 80,4°C iken RDX'in erime noktası 204,5° C'dir. Eriterek ayırma yöntemi bu patlayıcıda kullanılmak istendiğinde, TNT'nin eriyik halde, buna karşın RDX'in katı halde olmasını sağlayacak bir sıcaklık değeri belirlenir ve bileşenlerin farklı fazlarda olması sağlanır. Ardından fazları birbirinden ayıracak bir filtrasyon işlemi uygulanır. Çok fazla işlem adımının olmaması ve ilave bir kimyasal gerektirmemesi söz konusu yöntemin avantajları olarak sıralanabilir. Patlayıcı maddelerin ısıya duyarlı olması ve erime sıcaklıklarına ulaşmak için ısıtma işleminin uygulanması bu yöntemin güvenlik açısından dezavantajı olarak

değerlendirilir (Kang vd., 2017).

Solvent ekstraksiyonu ile ayırma yönteminde ise, temel olarak bir çözücü içerisinde aynı sıcaklıkta, karışımı oluşturan bileşenlerin çözünürlüklerindeki farktan faydalanılmaktadır. Patlayıcıdaki bileşenlerden birinin tamamen çözünür olduğu, ancak diğer bileşenin çok az çözünür olduğu veya hiç çözünmediği uygun bir çözücü seçilerek yapılan ayırma işleminden sonra, çözücü fazdaki bileşenin kristallendirilmesi veya çözünmeyen bileşenin filtrasyonu ile ayırma gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemin avantajı, düşük sıcaklıklarda çalışma imkânı ve dolayısıyla sıcaklığa bağlı güvenlik sorunlarının düşük olmasıdır. Ancak, fazla miktarda çözücü kullanımı ayırma maliyetini artırmakla birlikte proses, ikincil bir kirliliğe neden olacağından hem maliyet hem de çevre kirliliğinin artması bu prosesin dezavantajıdır (Chen vd., 2018).

Chen ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, kullanım dışı kalmış TNT-RDX-Al karışımı patlayıcının üç farklı yöntemle geri dönüşümü çalışılmıştır. TNT-RDX-Al karışımında üç ana bileşenin organik çözücülerdeki çözünürlükleri ve erime noktaları farkından yararlanılarak; erime, farklı organik çözücülerle çözme ve süper kritik çözücülerde çözünme yöntemi ile ayırma işlemlerinin yapılabildiği ve bu yöntemler arasında en güvenli ve maliyet etkin olan yöntemin solvent ekstraksiyonu olduğu bildirilmiştir (Chen ve Ding, 2017).

Benzer bir çalışma ise çeşitli mühimmatlarda ana imla maddesi olarak kullanılan TNT, RDX ve parafin mumundan oluşan B bileşimi patlayıcının, asetonitril içinde TNT ve RDX'in farklı çözünürlüklerinden yararlanılarak TNT ekstrakte edildiği, Hekzan ile parafin uzaklaştırılarak RDX'in %99'dan daha yüksek bir saflık ve %84 verimle geri kazanıldığı bildirilmiştir (Kang vd., 2017).

Süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu ile ayırma yönteminde, ekstraksiyon için solvent olarak süper kritik CO₂ kullanılmaktadır. CO₂ inerttir, yanıcı ve patlayıcı değildir. CO₂'nin nispeten düşük kritik sıcaklığı ve basıncı (31.1° C ve 72.9 atm) proses koşullarının patlayıcılara zarar verme endişesini ortadan kaldırmaktadır (Kang vd., 2017). Bununla birlikte, düşük toksisite, çevresel etki ve güvenlik sorunlarına yönelik endişe, moleküler patlayıcıların ekstraksiyonu için süper kritik CO₂ kullanımını ilgiyi arttırmıştır. Bu yöntemde, patlayıcı bileşenleri ekstraksiyon sonunda yeniden kristalizasyondan sonra elde edilebilirler. Bununla birlikte, bazı patlayıcıların (örneğin TNT) süperkritik CO₂ içindeki çözünürlüğü, yaygın organik

çözücülerdekinden çok daha düşük olması, işletme maliyetinin, eritme ve solvent ekstraksiyonlarına göre çok daha yüksek olması gibi dezavantajlar atık patlayıcıların geri dönüşümü için bu yöntemin pratikte uygulanabilirliğini azaltmaktadır (Kang vd., 2017).

Raf ömrü, mühimmat içindeki nitro gruplarının bozunması ve mühimmatın özelliğini kaybetmesi üzerine belirlenmiş değerlerdir. Nitro grubu içeren organik moleküller ışık altında oldukça hızlı bir şekilde bozunma tepkimelerine girebilmektedirler. Bu nedenle, raf ömrünü tamamlamış olan mühimmatın geri dönüşüm veya bertaraf edilmesi gerekmektedir (Yücel ve Atakol, 2020). Mühimmatın içindeki enerjik maddelerin geri kazanımı üzerine sınırlı sayıda çalışma yapılması, enerjik maddelerin potansiyel patlama tehlikesinin olması ve askeri gizliliklerden dolayı araştırmacıların bu maddelerle çalışmayı çok tercih etmemesi kaynaklı olduğu değerlendirilebilir.

1.7.1. Patlayıcıların yeniden kullanıldığı alanlar

Enerjik malzemelerin patlayıcı ürünlerde yeniden kullanılması seçeneği oldukça ilgi çekicidir. Ancak, başarı potansiyel pazarın büyüklüğüne bağlıdır. Sivil patlayıcılar genellikle ucuzdur ve eğer askeri patlayıcılar ile sevk yakıtları bu pazarda rekabetçi olacaksa, o zaman maliyetin, yerine kullanılacak malzemelerden çok daha düşük olması gerekir (Cumming, 1994). Patlayıcıların mühimmattan geri kazanılması ve yeniden kullanılması hem imha edilmesi sürecinde sarf edilecek kaynak kullanımını, hem çevreye verilecek zararın engellenmesi, aynı zamanda birçoğu ithalata tabi patlayıcıların ikamesi konusunda bağımlılığı azaltacağı değerlendirilmektedir.

1.7.1.1. Madencilik

Geri kazanım prosesinin uygulanabilir ve çevre açısından güvenli bir şekilde işletilmesi, geri kazanılmış patlayıcıları ise kullanmanın olası bir yolu da ticari patlayıcılara belli oranlarda karıştırılarak kullanılmasıdır (Maranda, 1993). Bu konuda fizibilite çalışmaları yapan birçok şirket, geri kazanılan patlayıcıların madencilik endüstrisi için kullanımına yönelik pazar potansiyelini incelemiştir (Burch vd., 1998). Madenlerde ANFO kullanımı, düşük fiyatı ve göreceli duyarsızlığı nedeniyle tercih edilmektedir. Geri kazanılmış patlayıcıların kullanımı patlatma operasyonlarıyla ilgili maliyetleri azaltabileceğinden madencilik endüstrisine önemli bir potansiyel sunduğu belirtilmiştir. Missouri'deki bir madende yeniden formüle edilmiş PBX türü

patlayıcılarla patlatma testlerinin gerçekleştirdiği ve sonuçların ANFO'dan daha iyi veya eşit performans sunduğu belirtilmiştir. Yeniden formüle edilen patlayıcıların, ANFO'ya güçlendirici bir ilave olarak veya tek başına ticari madencilik patlayıcısı olarak kullanılabilir olduğu belirtilmiştir (Burch vd., 1998). Başka bir çalışmada ise, geri kazanılan TNT ve RDX'in kaya patlatmalarında doğrudan kullanılabilceği gibi güçlendirici olarak da katkılanabileceğini bildirilmiştir (Maranda, 2004).

Gürcistan'da, çeşitli kalibre mühimmatlardan geri kazanılan askeri patlayıcılar (NC ve NG) kullanılarak düşük maliyetli ve ekolojik endüstriyel bir patlayıcı geliştirilmiştir (Khomeriki vd., 2005). Belarus, Ukrayna ve Polonya gibi ülkelerin de madencilik endüstrisinde geri kazanılmış sevk yakıtları ve yüksek patlayıcıların kullanıldığı bildirilmiştir (Morgan vd., 1996, Maranda vd., 1993). NC içeren sevk yakıtları aynı zamanda yol yapımında sivil patlayıcılarda katkı maddesi olarak da kullanılabilir (Brogle vd., 1994).

1.7.1.2. 1,3,5-Triamino-2,4,6-trinitrobenzen (TATB) sentezi

1,3,5-Triamino-2,4,6-trinitrobenzen (TATB), bilinen diğer patlayıcılardan çok daha yüksek termal ve şok kararlılığına sahip, güçlü, ikincil bir patlayıcıdır. Termal ve şok ortamlarına karşı önemli derecede duyarsızlığı nedeniyle askeri uygulamalarda kullanılır. Sivil amaçlı olarak, ısıya duyarlı olmayan patlayıcıların gerekli olduğu derin petrol kuyusu aramaları için de kullanılmaktadır. Mitchell ve arkadaşları, TATB üretiminde geri kazanılmış TNT kullanıldığı daha düşük maliyetli bir proses önermiştir (Mitchell vd., 2002). Yöntemde, TNT'yi kısmen 4-amino-2, 6'ya indirgeyen hidrojen sülfid kullanıldığı, elde edilen DNT'in daha sonra bir oksidatif nitrasyon yoluyla pentanitroanilin (PNA) sağlamak üzere sülfürik asit içerisinde nitrik asit ile muamele edilmiştir. PNA'nın amonyakla reaksiyonu sonucu polinitrofenol yan ürünlerine ek olarak TATB elde edilmiştir. Çalışmada TNT'nin %44 verimle TATB'ye dönüştürülmüştür.

1.7.2. Patlayıcı olmayan ürünler

Enerjik maddelerin, gübre ve diğer kimyasallar gibi patlayıcı olmayan ürünlere dönüştürülmesi teorik ve teknik olarak mümkündür, ancak yerini aldığı malzemeyle rekabet etmesi veya ona tercih edilebilmesi için hem üretim maliyetinin düşük olması hem de proses kolaylığı sağlaması gerekmektedir. Bununla birlikte, çevre kirliliğinin

önlenmesi, daha yaşanılabilir bir dünya sağlamak adına, atıkları kaynağında maliyeti ikinci planda düşünerek bertaraf etmenin oldukça önemli bir konu olduğu düşüncesi ile çalışmanın bu bölümünde, geri kazanılmış patlayıcı bileşenlerin patlayıcı olmayan ürünlere dönüştürülmesi konusunda kaydedilmiş çalışmalara değinilmiştir.

1.7.2.1. Gübre Üretimi

Sevk yakıtları ve enerjik maddeler gübreye dönüştürülerek enerjisiz hale getirilebilirler (Giltner, 1993). NC temelli barutlardan elde edilen bileşenlerin tarım uygulamaları için özel bir gübre olarak kullanılabileceğini gösterilmiştir (Burch vd., 1998). Başka bir çalışmada, Azerbaycan'da roket yakıtının gübreye dönüştürüldüğü bir roket yakıtı geri dönüşüm tesisi kurulduğu bilinmektedir (Karp, 2014).

Arctech adında bir Amerikan şirketinin sevk yakıtlarını, enerjik malzemeleri ve patlayıcı atıklarını hümik asit açısından zengin organik gübreye dönüştüren Actodemil™ adında patentli ve yerleşik bir teknolojiye sahip olduğu bildirilmiştir. Prosesin, kömürden doğal olarak türetilen hümik asitin indirgeme reaksiyonuna dayandığı belirtilmiştir (Kaushik, 2007). Prosesin, tek, çift ve üçlü bazlı barutların yanı sıra amonyum pikrat ve amonyum perklorat içeren patlayıcılar dışındaki patlayıcılara da uygulanabilir olduğu, herhangi bir atık veya toksik gaz üretmediği ve enerji verimliliği sayesinde daha uygun maliyetli olduğu belirtilmiştir (Poulin vd., 2010).

1.7.2.2. Etanol üretimi

Kim ve arkadaşlarına ait bir çalışmada, atık NC'un glikoza ve daha sonra etanole dönüştürülerek bertaraf edilmesine yönelik bir yöntem önerilmiştir. Yöntemde, NC'un asidik koşullarda hidroliz reaksiyonu sonucunda %60'tan fazlası glikoz veya diğer oligomerlere dönüştüğü, reaksiyonun yüksek asit konsantrasyonlarında daha hızlı gerçekleştiği belirtilerek, yaklaşık 5/1 ila 30/1 oranları dahil olmak üzere çeşitli asit/nitroselüloz oranlarının hidroliz reaksiyonunu etkilediği bildirilmiştir (Kim vd., 1998).

1.7.2.3. Kaplama Endüstrisinde kullanımı

Krause yapmış olduğu bir çalışmada, NC sevk yakıtının vernik veya lake gibi bileşikler üretmek için kaplama endüstrisinde yeniden işlenebilir olduğunu belirtmiştir (Krause, 1997). Proseste barutların öğütüldüğü, aseton içinde çözüldüğü, ardından NC

çökeltip ayrıldığı açıklanmıştır. NC'ün vernik yapmak için yeniden kullanılmasıyla ilgili sorunlardan birinin, son ürünün difenilamin ve ayrışma ürünlerinin safsızlık içermesi olduğu, diğerinin ise saf NC'ün renksiz olmasına karşın geri kazanılmış NC'nin hafif sarı renkte olması olduğu belirtilmiştir (Krause, 1997).

1.7.2.4. Floroglisinol üretimi

TNT'yi floroglisinol'e (1,3,5-trihidroksibenzene) dönüştürme işlemi II. Dünya Savaşı'nın sonunda geliştirildi. Floroglisinol, farmasötik (örneğin, sindirim sistemi bozukluklarının tedavisi), kozmetik, tekstil, boyama ve fotoğraf endüstrisinde kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan proste, ilk önce TNT konsantre sülfürik asit (50°-60°C) içindeki sodyum dikromat varlığında 2,4,6-trinitrobenzoikasite (TNBA, %82) oksitlenir.

TNBA, termal olarak 1,3,5-trinitrobenzene (TNB) dekarboksile edilir ve TNB izolasyonu olmadan hidroklorik asit (90°C) içerisinde demir ile 1,3,5-triaminobenzene (TAB, %95) indirgenir. TAB'ın hidroklorik asit (105°C) içerisinde hidrolizi sonrasında floroglüsino (75) üretilmiş olur. TNT'nin floroglüsino ile dönüştürülmesi yaklaşık %58 genel verimle sonuçlanır (Mitchell vd., 2002).

Benzer bir çalışmada, ana bileşeni TNT olan atık patlayıcıdan TNT oda sıcaklığında asetonda çözülmüş ve bir dizi kimyasal reaksiyon sonucunda floroglisinol elde edilmiştir. Atık patlayıcıdan % 80 oranında TNT verimi sağlandığı, TNT'den ise %90 verim ile TNBA, TNBA'in TNB'ye sentezinde %70 civarı ve TNB'den Floroglisinol sentezinde ise %50 verimle ulaşıldığı bildirilmiştir (Erdoğan, 2018).

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

2.1.1. Kimyasallar

Standart RDX (Emsure>%99), TNT (Emsure >%99) ve ömrünü tamamlamış mühimmat Mühimmat Ayırma ve Ayıklama Tesisi (MAAT) Müdürlüğü'nden temin edilmiştir. Asetonitril, Aseton, Diklorometan, Kloroform, Toluen, n-Hekzan ve Piridin HPLC saflıkta olup Merck firmasından temin edilmiştir.

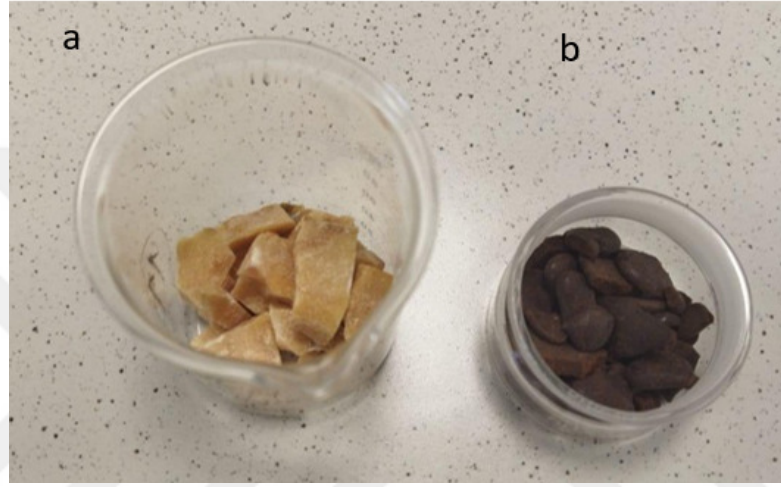
2.1.2. Cihazlar

Kompozisyon B (Komp-B), RDX ve TNT'nin karakterizasyonu için Fourier Transform Infrared Spektrometre (FTIR, Perkin Elmer Spectrum 100) ve Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM, Carl Zeiss EVO LS 15) kullanılmıştır. RDX saflığı ve kristal yapısı sırasıyla Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi (HPLC, Agilent Tech. 1200 Series) ve X-ışını Kırınımı (XRD, Rigaku Ultima-IV) kullanılarak belirlenmiştir. Geri kazanılan RDX'in fiziksel ve fonksiyonel özelliklerinin belirlenmesi için askeri standartlar çerçevesinde belirlenen analizler yapılmıştır. Bu amaçla, patlama hızları MIL-STD-331C standardına göre Patlatma Kabini Test Cihazı (OZM), darbe hassasiyeti STANAG 4489 standardına göre Darbe Hassasiyeti Test Cihazı (BAM Fall Hummer, OZM BFH-10) ve sürtünme hassasiyeti ise STANAG 4487 standardına göre Sürtünme Hassasiyeti Test Cihazı (BAM Friotion Apparatus, OZM FSKM-10) kullanılarak belirlenmiştir. Numunelerin erime noktası STANAG 4515 standardına göre Diferansiyel Termal Analiz (DTA, OZM 551-Ex) ve kalorifik değeri Bombalı Kalorimetre (Parr) cihazı ile belirlenmiştir.

Analizler Mühimmat Islah Geliştirme ve Yenileştirme Merkezi (MIGYEM) Müdürlüğü (Kırıkkale) laboratuvarında yapılmıştır.

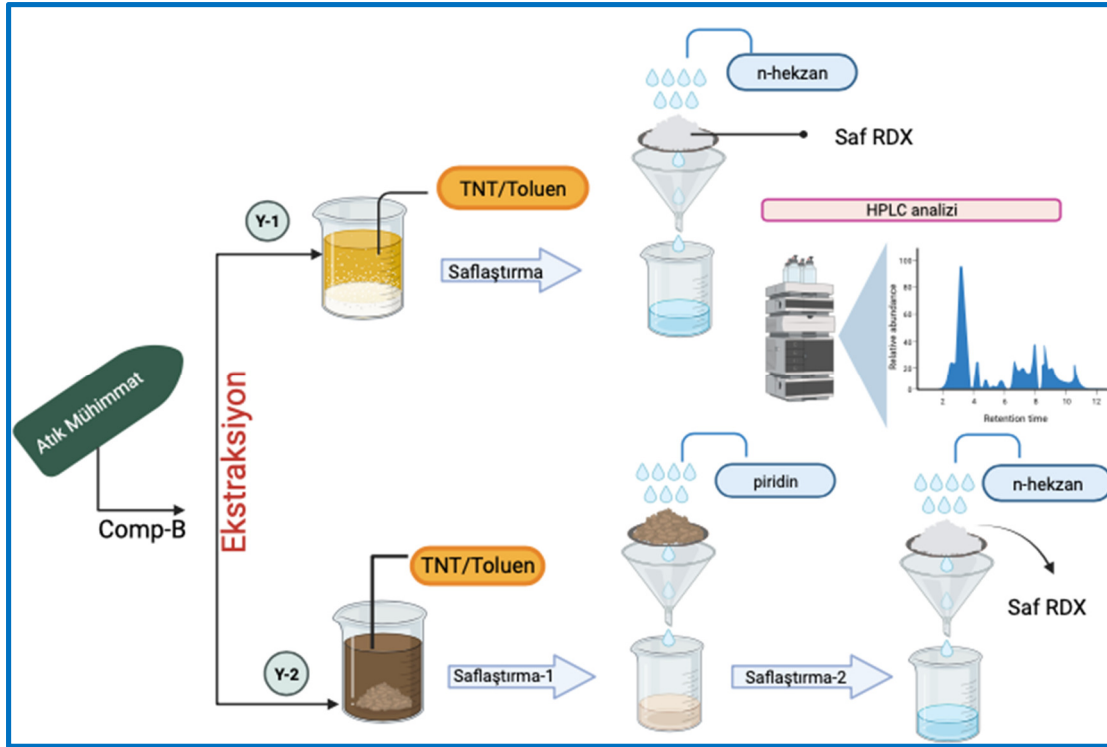
2.2. Metot

Komp-B terkiibi patlayıcı numuneleri, atık mühimmattan iki farklı yol izlenerek elde edilmiştir. İlk yöntem, mühimmatın bileşenlerine ayrılması sonucunda patlayıcı maddenin mekanik olarak elde edilmesi (Y-1), diğeri ise yine bileşenlerine ayrılmış olan mühimmatın sıcaklığı yaklaşık 90 °C olan su ve buhar karışımı uygulanması sonucunda patlayıcının kısmen eritilerek (TNT bileşenin erimesi) mühimmat gövdesinden ayrılması ile elde edilmesi (Y-2) şeklinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.1).



Şekil-2.1. Komp-B numunelerinin dijital fotoğrafları a) Y-1 yöntemi ve b) Y-2 yöntemi

Her iki patlayıcı örneğinden RDX, çözücü ekstraksiyonu yöntemi ile Şekil 2.2’de şematik olarak gösterilen işlem basamakları kullanılarak geri kazanılmıştır. Y-1 yöntemi kullanılarak geri kazanılmış RDX’ e Y-1-rRDX, Y-2 yöntemi kullanılarak geri kazanılmış RDX’ e ise Y-2-rRDX tanımlaması yapılmıştır.



Şekil 2.2. Deneylerde Kullanılan Ekstraksiyon İşlem Basamaklarının Şematik Gösterimi

2.2.1. HPLC Referans Kalibrasyonu

Komp-B patlayıcı bileşenleri olan RDX ve TNT miktarı, Çizelge 2.1’de verilen koşullarda HPLC analizi ile belirlenmiştir.

Çizelge 2.1. HPLC Analiz Koşulları

Parametre	Değer
Kolon Cinsi	SB-C18 4,6mm ID x 25 cm
Kolon Sıcaklığı	35 °C
Kolon Basıncı	90 bar
Numune Hacmi	10µl
Besleme Debisi	1,0 ml/dakika
Detektör	UV
Taşıyıcı Faz	Asetonitril/Su (50:50)

RDX kalibrasyon grafiği, asetonitril içinde 0.1-0.5 mg/ml aralığında hazırlanan çözeltiler yardımıyla elde edilmiştir. Benzer şekilde, belirlenen derişimde RDX (0,2 mg/ml) ve TNT (0,15 mg/ml) olacak şekilde hazırlanan karışımların da HPLC ile

analiz yapılmış, alıkonma zamanı ve kalibrasyon grafiği elde edilmiştir.

2.2.2. Komp-B Terkibi Numune İçeriğinin Belirlenmesi

Komp-B terkibi patlayıcı (102,3 mg), asetonitril (300 ml) ile manyetik karıştırıcı vasıtasıyla 25° C sıcaklıkta 24 saat çözülmüştür. Elde edilen çözeltiden enjektör ile alınan 2 ml'lik numuneler 0,45 µm filtre ile filtrelendikten sonra HPLC'de analiz edilmiş, Bölüm 2.1'de elde edilen kalibrasyon grafiği kullanılarak bileşim belirlenmiştir.

2.2.3. Çözücü Ekstraksiyonu ile RDX Geri Kazanımı

RDX geri kazanım işlemi çözücü ekstraksiyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon işlemi, zamana bağlı olarak, yaklaşık 2 g Komp-B örneği kullanılarak 5, 10, 30 ve 60 dakika boyunca, çözücü olarak Toluen'nin (10 ml) iki basamakta kullanılması ile oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon işlemi sonunda süzülerek ortamdaki ayrılan örnekler, Komp-B mühimmat karışımında bulunan vaksın uzaklaştırılması için 3 kez n-Hekzan (5 ml) ile yıkanmış, ekstraksiyon sonunda elde edilen Y-1- rRDX'in saflığı HPLC analizi ile belirlenmiştir.

Y-2 yöntemi ile elde edilen Komp-B'den RDX geri kazanım prosesinde, Komp-B numunesinde RDX, TNT ve vaks dışındaki safsızlıkların uzaklaştırılması için, ekstraksiyon prosesinde küçük değişiklikler yapılarak, piridin, kerosen, dizel ve polivinilpirolidin çözeltilerinin kullanıldığı ön saflaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.2'de gösterilen prosese göre, 10 g kirli Y-2-rRDX örnekleri belirlenen çözücüler (10 ml) ile 30 dakika boyunca manyetik olarak karıştırılmak suretiyle numunenin rengi beyaz olana kadar muamele edilmiştir.

Tüm çalışmalar boyunca ortam sıcaklığı 25 °C'de ve karıştırma hızı 100 rpm'de sabit tutulmuştur. Çözücü buharlaşmasını önlemek için ekstraksiyon işlemi kapalı sistemde gerçekleştirilmiştir. Öte yandan, toluende çözülmüş olan TNT miktarı, toluenin 75°C sıcaklıkta etüvde 24 saat bekletilerek uzaklaştırılması sonucu belirlenmiştir.

Ekstraksiyon işlemleri sonunda geri kazanılan RDX'deki vaks, hekzan (5 ml) ile yıkanarak uzaklaştırılmıştır. Yıkama işlemi sonrasında elde edilen RDX bileşimi 80° C sıcaklıkta etüvde 24 saat kurumaya bırakılmıştır. Kuruma sonrasında numune tartımları yapılmış ve arkasından saflık derecelerinin tayini için HPLC ve FTIR analizi yapılmıştır.

2.2.4. Geri Kazanılan RDX'in Fonksiyonel Testleri

2.2.4.1. Patlama Hızı (Detenasyon) Analizi

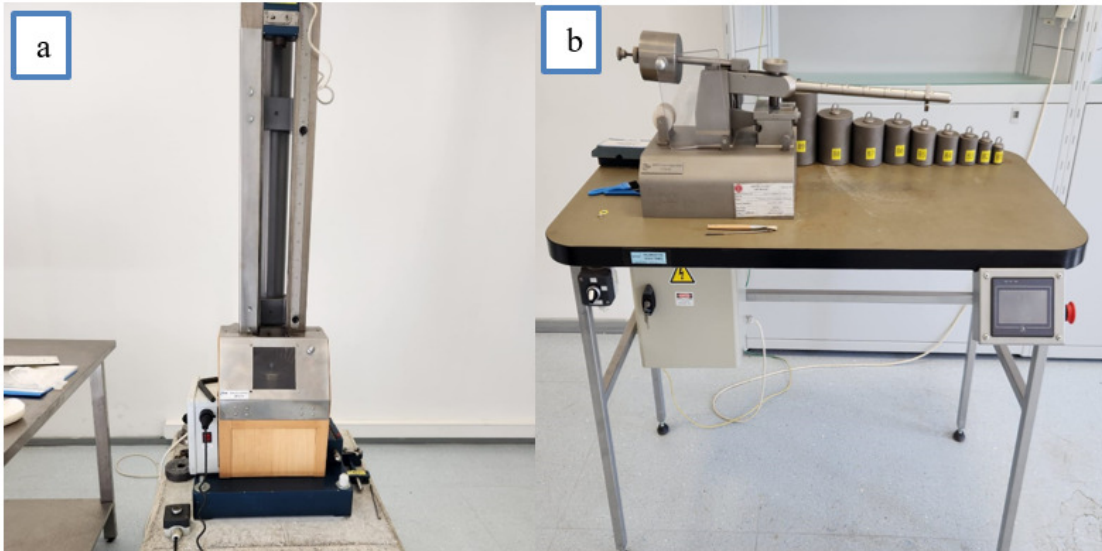
rRDX'in detenasyon hızı MIL-SDT-331 standartına göre Patlatma Kabini Test Cihazında belirlenmiştir. Bu amaçla, numune, hacmi 42 ml olan plastik bir numune kabına doldurulduktan sonra, kap üzerinde 100 mm aralıkla açılan iki deliğe fotosensörler ve elektrikle inflak edebilen füyeye yerleştirilmiştir. Plastik numune kabı, kabine yerleştirildikten sonra kablo füyeye ile uzaktan 30 volt, 7 Amper elektrik akımı verilerek inflak ettirilmiştir.

2.2.4.2. Erime Noktası Tayini

Erime noktası Diferansiyel Terman Analiz (DTA) cihazı kullanılarak N₂ gazı ortamında toz halindeki (3 mg) numune ile 5° C/dakika ısıtma hızında belirlenmiştir.

2.2.4.3. Hassasiyet Analizleri

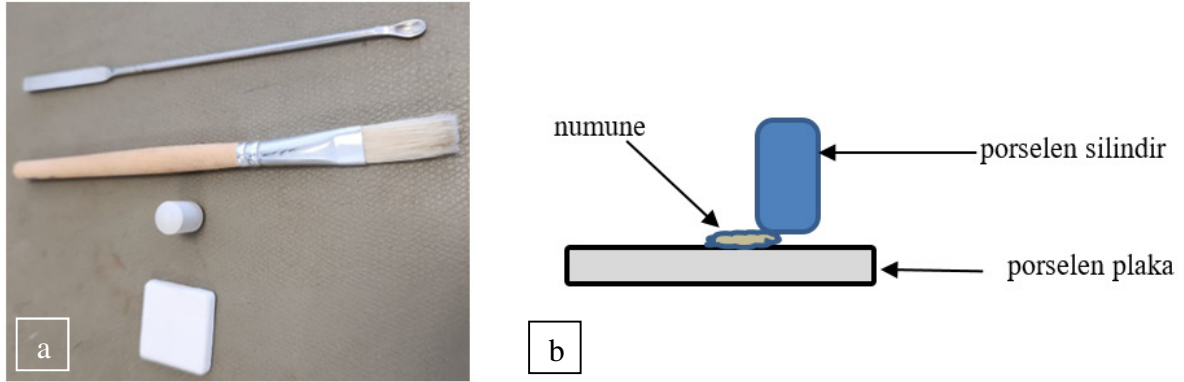
rRDX örneklerine STANAG 4489'e göre Şekil 2.3.a' da verilen BAM test cihazı ile darbe hassasiyet testi ve STANAG 4487'ye göre Şekil 2.3.b' de verilen Sürtünme Hassasiyeti Test Cihazı ile sürtünme hassasiyet testi uygulanmıştır.



Şekil 2.3. Darbe Hassasiyet Test Cihazı (a), Sürtünme Hassasiyet Test Cihazı (b)

Sürtünme Hassasiyet Testi

Tanecik boyutu 0,5 mm'den küçük olan toz numuneden 10 mm³ alınır ve cihaz üzerinde sabitlenen porselen plaka üzerine konur. Silindirik porselen uç yükleme kolu vasıtasıyla numune üzerine indirilir ve numune üzerine istenen kuvveti sağlamak için ağırlık yüklemesi yapılır. Cihazın çalışmasıyla numune ile üzerindeki porselen arasında bir sürtünme hareketi oluşur, bu hareketle test numunesinde; parlama, koku veya ses oluşumu gözlemlenir. Testin sonucu ışık şiddeti 20 lüks altında olan karanlık bir ortamda izlenir (Şekil 2.5.)



Şekil 2.5. Test Aparatları (a), Numunenin Test Plakasına Yerleşimi (b)

Patlamanın beklendiği ortalama bir kuvvetten başlayarak ve sabit bir kuvvet kolu kullanarak her defasında ağırlık eşit aralıkla patlama olursa azaltarak, olmazsa artırarak on ayrı numune ile on tekrar ön deneme yapılır. Bu seviye % 50 noktasının belirlenmesi için başlangıç noktası olarak alınır. Eğer ön denemede elde edilen sonuçlar artma veya azalma eğiliminde ise yeni bir başlangıç ağırlığı belirlenir ve ön deneme tekrarlanır. Bruceton % 50 ortalamasını bulmak için en az 30 tekrar yapılması gereklidir. Eğer test edilen malzemenin başlangıçta 6'da 1 değeri 360 N veya üzerinde bir değer ise Bruceton yöntemi uygulanmaz ve malzemenin sürtünme hassasiyetinin 360 N'dan büyük olduğu belirtilir.

Bruceton Yöntemi

Bruceton Test Yöntemi pozitif test sonucu elde etme olasılığının % 50 olduğu uyarıcı etki seviyesini belirlemek için kullanılan bir yöntemdir. Yöntem, farklı seviyelerde uyarıcı etki uygulanarak pozitif tepkimenin olup olmadığını içerir. Denemelerde pozitif sonuç alındığında uyarıcı etki bir basamak düşürülür, negatif sonuç alındığında ise etki bir basamak artırılarak kritik bölge tespit edilmeye çalışılır. Başlangıç

kuvvetinin belirlenmesi için belirlenen kriterlerde 10 tekrar ön deneme yapılır ve başlangıç kriterlerinin doğru belirlendiğinin kontrol edilmesi ile en az 30 tekrar yapılarak veriler elde edilir.

Pozitif sonuç elde etme olasılığının %50 olduğu seviye (H_{50}) ve standart sapma (S) sırasıyla Eşitlik 2.1 ve Eşitlik 2.2’de verilen bağıntılar kullanılarak hesaplanır:

$$H_{50} = c + d \times \left\{ \frac{A}{N_s} + 0,5 \right\} \quad (2.1.)$$

Burada $N_s = \sum ni$, $A = \sum (ixni)$, $c = \text{en düşük kuvvet}$, $d = \text{kuvvet aralığı}$

$$S = 1,62 \times d \times \left(\frac{N_s \times B \times A^2}{N_s^2} + 0,029 \right), B = \sum (i^2 x ni) \quad (2.2.)$$

Bulunan sonucun geçerli olması için normal dağılım varsayılmalı ve standart sapmanın kuvvet aralığına bölümününün (s/d) 0,5’ten büyük, 2,0’ dan küçük olması gerekmektedir. Eğer bu değer 0,5’ten küçük ise kuvvet artış aralığı azaltılarak, 2,0’ dan büyük ise de kuvvet artış aralığı artırılarak testin tekrarlanması gerekmektedir.

2.2.4.4. Elekte Kalan Madde Tayini

rRDX’in asetondaki çözeltisi (0,05 g/ml) 50 °C’de 10 dakika boyunca karıştırılır ve çözelti US. Standart 60 no’lu elekten geçirilerek çözünmeyen madde miktarı bulunur.

2.2.4.5. Asetonda Çözünmeyen Madde Tayini

rRDX’in asetondaki çözeltisi (0,05 g/ml) 50 °C’de 10 dakika boyunca karıştırılır ve çözelti Whatman 40 filtre kâğıdında kalan çözünmeyen madde miktarı bulunur.

2.2.4.6. Asitlik Derecesi Tayini

rRDX’in asetondaki çözeltisi (0,05 g/ml) 50 °C’deki çözeltisi, primer standarta (potasyum hidrojen ftalat) göre ayarlı 0,05 N NaOH ile fenolftalein indikatörü eşliğinde titre edilerek, RDX ’in asitliği CH_3COOH ’e göre hesaplanır.

2.2.4.7. Kalorifik Değer Tayini

Isıl değer, kalibre edilmiş ve belirli şartlar altında bulunan Bombalı Kalorimetre cihazında, oksijen gazı ile ağırlığı ölçülmüş numunenin yanmasıyla belirlendi. Bu amaçla, yaklaşık 1 g numune hassas terazide tartılarak kroze içine konuldu ve ateşleme için uzunluğu ölçülmüş yakma teli ile temas etmesi sağlandı. Deney, 2,5 bar basınçlı Ar atmosferinde gerçekleştirildi. rRDX’in enerjik değeri Eşitlik 2.4.’de verilen eşitlik yardımıyla hesaplandı:

$$\text{Kalorifik değer (Cal/g)} = \frac{(\text{Kalorimetrenin Kalori Değeri} - \text{Kullanılan Telin Kalorisi})(\text{cal})}{\text{Numune ağırlığı (g)}} \quad (2.4.)$$

Telin Enerjik Değeri (cal) = Tel Uzunluğu (cm) x Telin Kalori Değeri

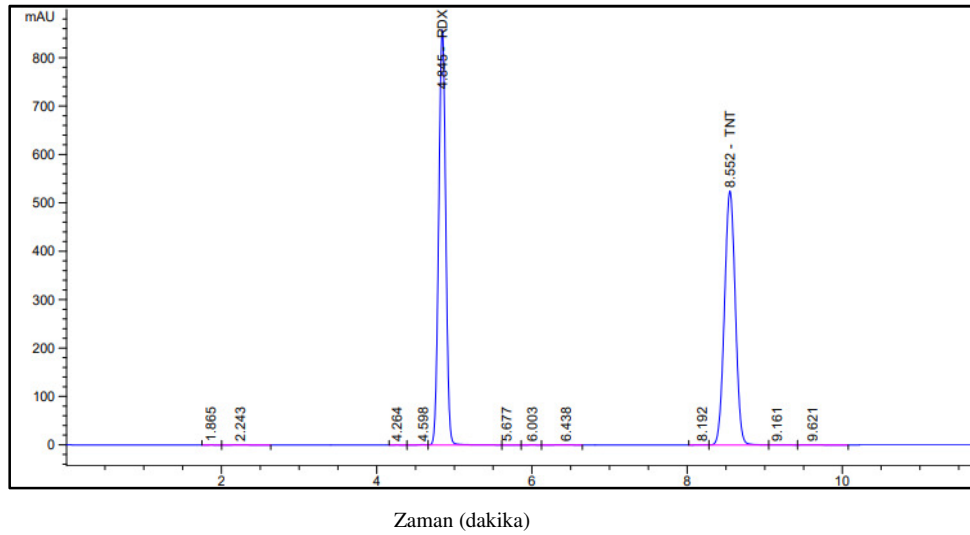
Kalorimetrenin Enerjik Değeri (cal) = ΔT ($^{\circ}\text{C}$) x Enerji Eşdeğeri (cal/ $^{\circ}\text{C}$)



3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Ekstraksiyon Prosesinin Optimizasyon ve Karakterizasyonu

Kullanım ömrünü tamamlamış ve ayırma ayıklamaya tabi tutulmuş topçu mühimmatından elde edilen Komp-B patlayıcısının içeriği HPLC analizi ile belirlenerek elde edilen kromatogram Şekil 3.1.'te gösterilmiştir. RDX ve TNT'nin alıkonma zamanı sırasıyla 4.845 ve 8.552 dakika olarak belirlenmiştir. Kalibrasyon eğrisi kullanılarak Y-1 yöntemi ile elde edilen Komp-B örneğinin kütlece %62.60 RDX ve %35.76 TNT'den oluştuğu, geriye kalan %1.64'lük kısmın ise vaks ve diğer safsızlıkların oluşturduğu tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar literatürde Komp-B bileşimine (kütlece % 63 RDX, % 36TNT ve % 1 vaks) yakın olup (Hobbs vd., 2020), aradaki farkın üretim ve ayırma esnasında eritme işleminde katı halde bulunan RDX'in eriyik TNT içerisinde heterojen dağılması sebebiyle meydana gelmiş olabileceği değerlendirilmiştir.

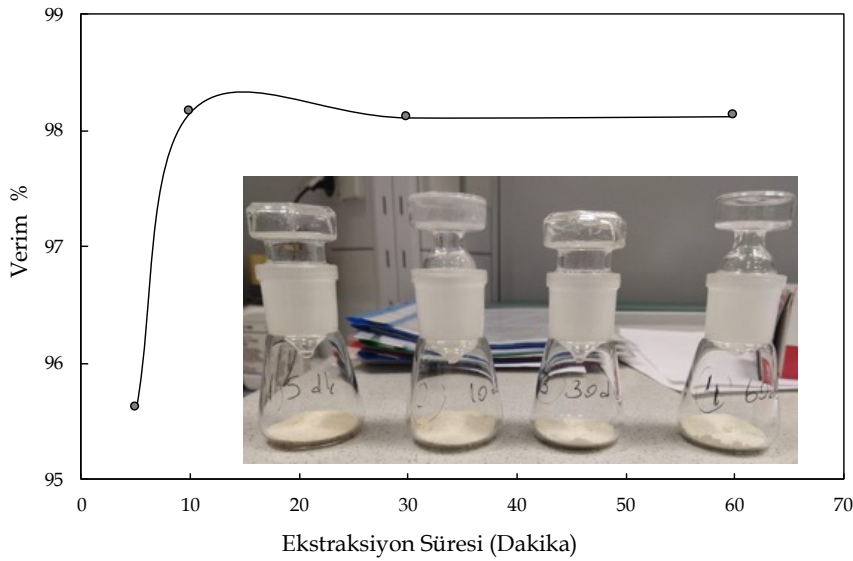


Şekil 3.1. Y-1 yöntemi ile elde edilen Komp-B'nin HPLC Kromatogramı

Ekstraksiyon işleminin etkinliği, zaman ve ekstraksiyon basamak sayısı parametreleri çalışılarak belirlenmiştir. Şekil 3.2'de ekstraksiyon etkinliğinin zamanla değişimi

gösterilmektedir. Ekstraksiyon veriminin zamanla arttığı, özellikle 10 dakika ve üzerindeki ekstraksiyon işlem süresinde verimin %98'in üzerinde olduğu ve bundan sonra zamanın önemli bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Benzer bir çalışma yapan Kang ve arkadaşları, B terkihi patlayıcı karışımı içerinden TNT'yi asetonitril kullanarak ekstrakte etmiş ve optimum ekstraksiyon süresini 5 dakika olarak belirlemiştir. Ayrıca, 5 dakika üzerinde zamanın ekstraksiyon verimine etkisinin olmadığı rapor edilmiştir (Kang vd., 2017).

Çalışmanın bu aşamasında, Y-1 numunesi ile optimum belirlenen 10 dakika ekstraksiyon işlem süresi, diğer numune türü (Y-2) için de optimum olarak kabul edilmiştir. Ekstraksiyon veriminin ekstraksiyon basamağı sayısına bağlılığını tespit etmek için bir ve iki basamaklı ekstraksiyon işlemi yapıldı. Y-1 numunesi RDX geri kazanım verimi, tek basamaklı ekstraksiyon işleminde %94.79 iken iki basamaklı ekstraksiyon işleminde % 98.19 olarak belirlendi.



Şekil 3.2. RDX geri kazanımına ekstraksiyon süresinin etkisi (Numune: Y-1)

Katı-sıvı ekstraksiyonunda kütle transferi üç aşamada gerçekleşir. Birincisi katı partikül içindeki ekstraktın solvent tarafından çözülmesi, ikinci aşamada partikül içindeki çözeltinin katı dış yüzeye doğru difüzyon (iç difüzyon), son aşama ise katı partikül yüzeyinden ekstraktın türbülans veya laminer akıştaki solvent fazına transferidir (dış difüzyon). Bu aşamalarda basit difüzyon olarak adlandırılan maddelerin moleküler taşınımı Eşitlik 3.1'de verilen Fick Eşitliği ile ifade edilir (Bird, 2002).

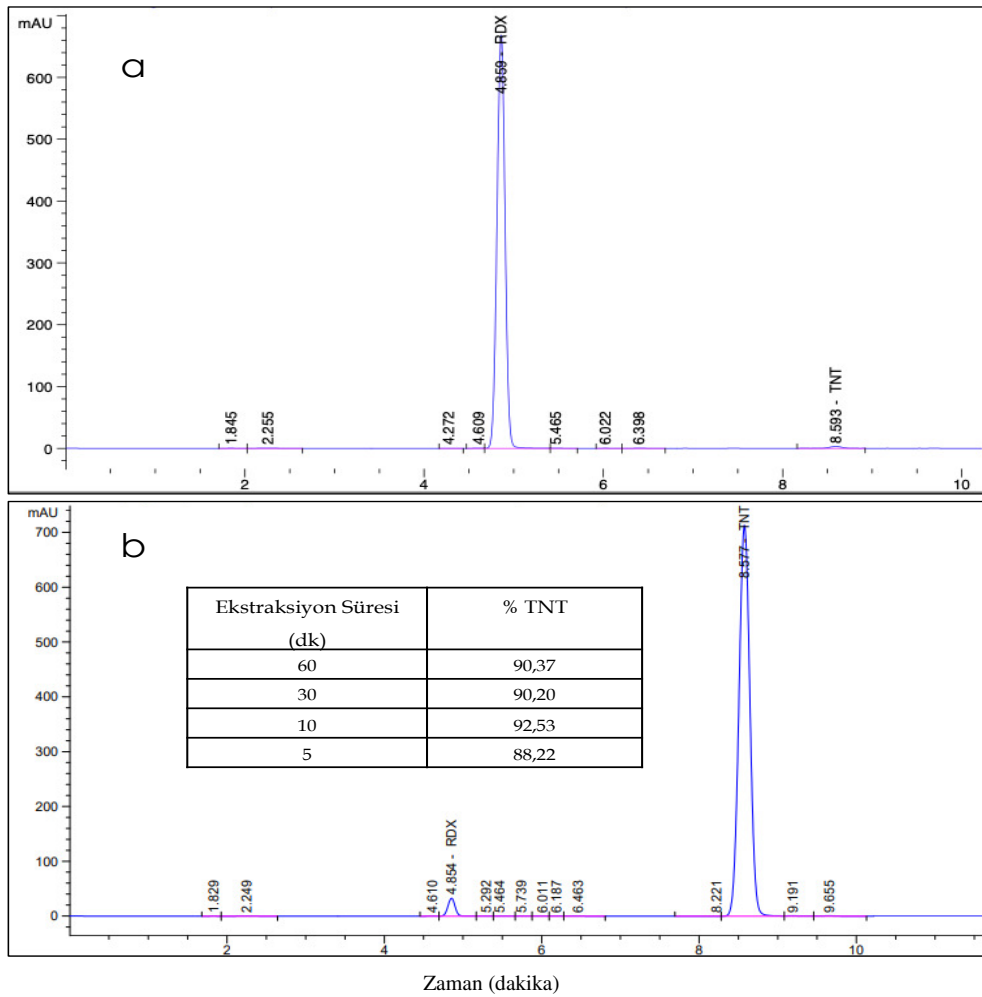
$$J = \frac{D \Delta c}{\delta} \text{ Denkliği ile ifade edilir} \quad (3.1.)$$

Bu denklikte J ; difüze edilmek istenen bileşenin molar akısı, D ; difüze edilmek istenen bileşenin difüzyon katsayısı, Δc ; itici güç olan difüze edilen bileşenin molar konsantrasyon farkı, δ ise katı ile çözücü arasındaki laminer film tabakası kalınlığıdır. Kademeli ekstraksiyon prosesinde difüzyon katsayısı ve laminer film kalınlığı değişmediği için değişken olarak difüze edilen bileşenin molar konsantrasyon farkından söz edebiliriz. Kademe sayısı arttıkça prosese konsantrasyonu düşük solvent ilave edildiğinden katı dış yüzeyi ile solvent arasındaki konsantrasyon farkı arttığından ekstraksiyon veriminin artması beklenen bir durumdur (Bird, 2002).

Y-1 yöntemi için iki kademeli ekstraksiyon işleminde elde edilen % 98.19 verim, bu konuda benzer çalışma olan ve çözücü olarak asetonitril kullanılarak tek basamakta % 84 verim elde edilen ekstraksiyon prosesi ile karşılaştırıldığında (Kang vd., 2017), verimin RDX çözünlüğünün çok daha düşük olan toluen kullanılmasıyla ve ekstraksiyon prosesinin iki kademe yapılmasıyla arttığı değerlendirilmiştir. Her iki sistemde elde edilen RDX saflığı % 99 seviyesindedir. Öte yandan farklı sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemlerinde, ekstraksiyon veriminin ekstraksiyon basamağına bağlı olduğu birçok çalışmada kaydedilmiştir (şahin, 2019; şahin, 2019; şenol, 2003). Afyon bitkisinden morfin geri kazanımında, proses atıklarında bulunan kodeinin ekstraksiyon verimine kademe etkisi incelenmiş ve tek kademe verim % 82.5 iken iki kademedeki verimin % 95.1'e arttığı belirtilmiştir (şahin, 2019). Çay üretim atıkları içinde bulunan kafeinin suyla ekstraksiyon işleminde ise tek basamaklı ekstraksiyon veriminin düşük olduğu, optimum verimin üç basamaklı sistemde elde edildiği bildirilmiştir (şenol, 2003).

Y-1 yönteminden elde edilen veriler değerlendirilerek, Y-2 numunesine iki basamaklı ekstraksiyon işleminde uygulandı ve verimin %71.05 olduğu belirlendi. Y-2 yönteminde verimin Y-1 yöntemine göre düşük olmasının nedeni, Komp-B patlayıcısının, mühimmat gövdesinden ayrılırken kullanılan su buharı/sıcak su ile eritme prosesi sırasında mühimmatın mekanik aksamı ile mühimmat arasında bulunan ve zift/asfalt olduğu düşünölen yağlı organik bileşiğin patlayıcı bileşenlere kirlilik olarak girişim yapmasından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, söz konusu kirliliğin yapıdan uzaklaştırılması amacıyla yapılan giderim işlem basamaklarında RDX'in az da olsa çözünenek uzaklaşması nedeniyle verimin azaldığı düşünölmektedir.

Şekil 3.3.a, Y-1 yöntemi ile geri kazanılmış RDX (Y-1-rRDX)'e ait HPLC kromatogramını göstermektedir. Buna göre, iki basamaklı ekstraksiyon işleminin sonunda geri kazanılan RDX saflığının yüksek olduğu belirlenmiş ve pik yüksekliği kullanılarak saflık %99.6 olarak hesaplanmıştır. Öte yandan, ekstraksiyon işlemi sonunda toluen ile uzaklaştırılan TNT miktarı da analiz edilmiş, TNT miktarının zamanla toluen fazı içinde arttığı, ancak 10 dakika.'dan sonra zamanın TNT miktarına da etkisinin olmadığı, bununla birlikte, RDX'in az da olsa çözünürlüğünden dolayı toluen fazı içinde varlığı sebebiyle ekstrakte edilen TNT içinde çok az miktarda RDX görülmektedir (Şekil-3.3.b).

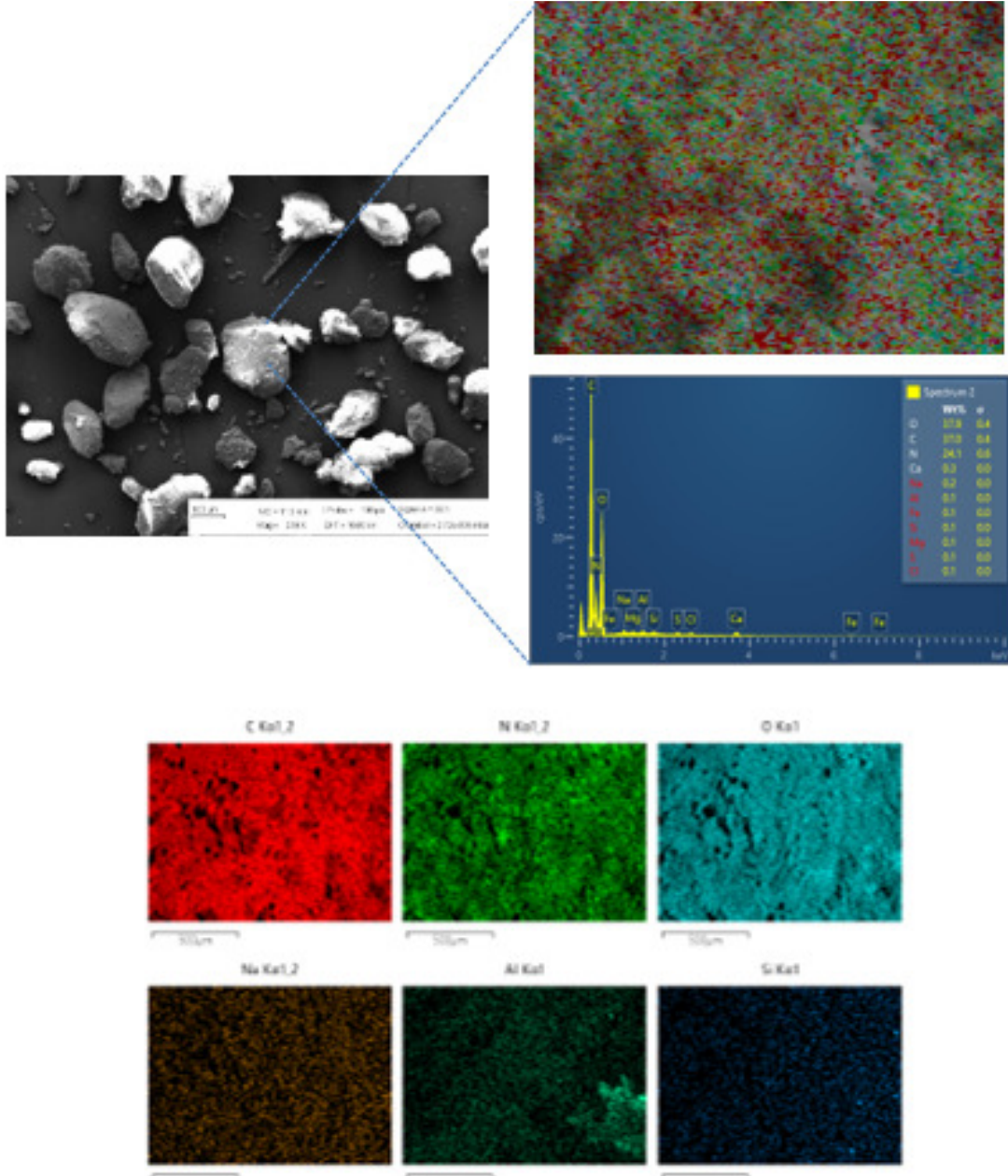


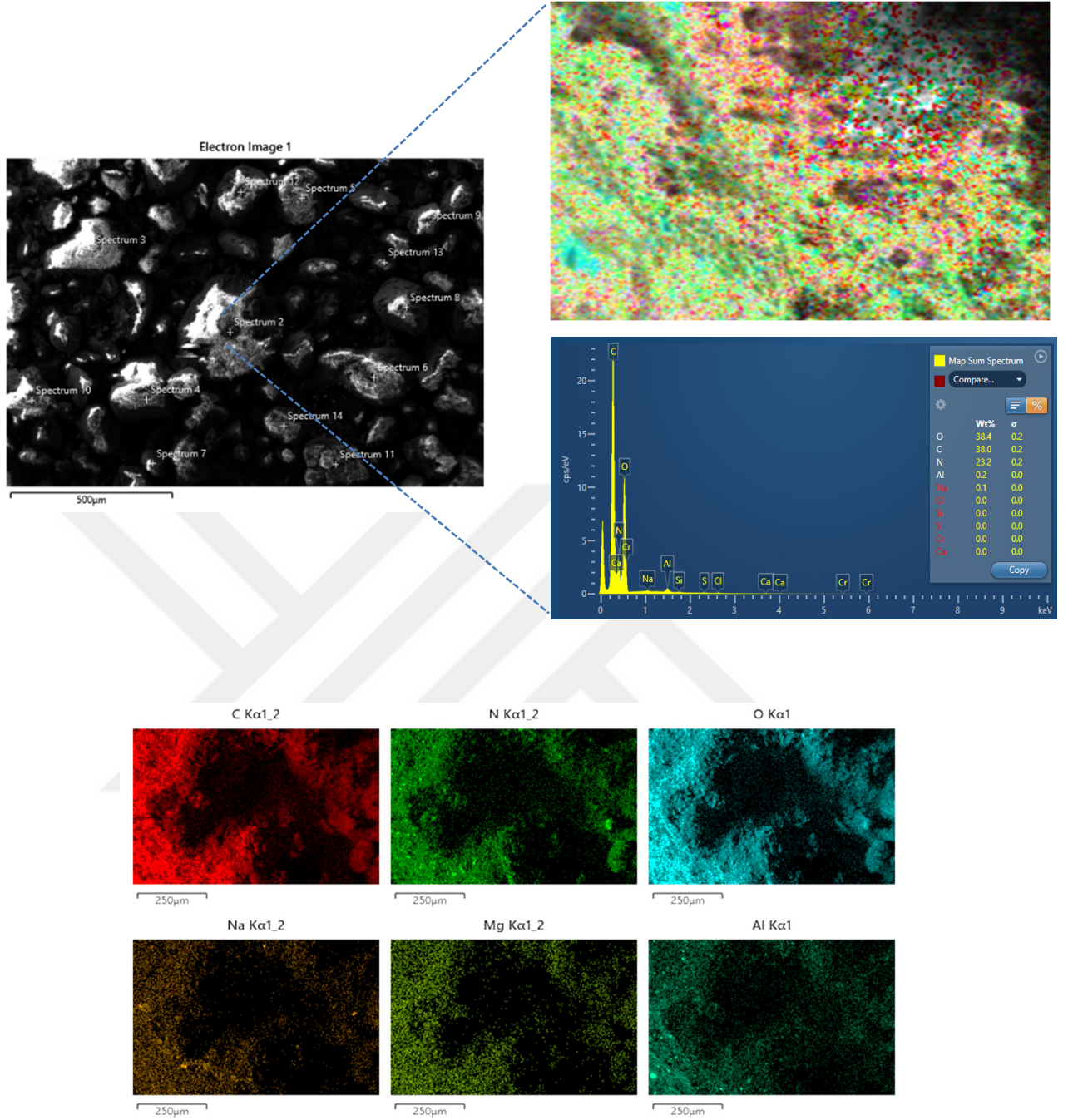
Şekil 3.3. HPLC kromatogramları: Y-1-rRDX (a) TNT fazı (b)

Y-2 yöntemi ile elde edilen Komp-B örneğine, Y-1 örneğinde optimize edilen ekstraksiyon prosesi uygulanmış ancak geri kazanılan RDX örneğinin, standart RDX örneğinden uzak bir fiziksel görüntüye sahip olduğu belirlenmiştir (Y-2-rRDX) (Şekil

3.7.a). Y-2 prosesi ile elde edilen numunelerdeki kirliliğin sebebinin, ayırma ayıklama prosesinden gelen organik/inorganik kaynaklı veya üretimden gelen organik/inorganik kaynaklı olabileceği değerlendirilmiştir. Ayrıca parlak sarı renkli olan saf TNT'nin koruma kabından çıkarıldığı zaman güneş ışığı ve yaşlanma etkisiyle yavaş yavaş kahverengiye döndüğü de bilinmektedir (Ginsburg, 1964).

Y-2 prosesinden elde edilen Komp-B ve ekstraksiyon işlemi ile geri kazanılan RDX (Y-2-rRDX) numunelerinin SEM-EDS analizleri yapılarak sırasıyla Şekil 3.4. ve Şekil 3.5. gösterilmiştir. Buna göre, Y-2 numunesinin EDS spektrumunda görülen eser miktarlarda Ca, Na, Si, Cl, Mg gibi elementlerin patlayıcıların, mühimmat gövdesinden ayırma/ayıklama prosesinde kullanılan sudaki elementlerden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Al ve Fe gibi elementlerin ise yine ayırma/ayıklama prosesinde bulunan hareketli metal bileşenlerin aşınmasından kaynaklanabileceği değerlendirilmiştir.





Şekil 3.5. Y-2-rRDX SEM mikrografı (200x büyütme), yüzey haritalama ve enerji dağılım spektrumu

Eser miktarda da olsa Komp-B yapısında metallere rastlanması, patlayıcıların mühimmatin metalik kısmı üzerinde korozif bir etkiye sahip olduğu düşüncesini doğurmuştur. Bu kapsamda, literatürde kaydedilmiş bir çalışmada; bakır, pirinç, alüminyum, paslanmaz çelik, yumuşak çelik, aside dayanıklı siyah boya ile kaplanmış yumuşak çelik ve bakır, kadmiyum, nikel ve çinko ile kaplanmış yumuşak çelikten

oluşan metal şeritlerin PETN, Pentolite, Ednatol, Tetrytol ve RDX içeren kompozisyon patlayıcılar ile temaslı olduğu halde oda sıcaklığında ve 50°C sıcaklıkta iki yıl saklanması ardından patlayıcıların, kuru olması durumunda metallerin üzerinde çok az korozyon etkisi olduğu, patlayıcıların kütlece % 0.5 nemli olması durumunda ise, paslanmaz çelik dışındaki tüm metaller üzerinde daha ağır bir aşındırıcı etkiye sahip olduğunu bildirmiştir (Eriksen, 1945).

Bu doğrultuda, mühimmat gövdelerinin iç kısımlarına patlayıcıların korozif etkilerinden metali korumak için zift/asfalt bazlı yalıtım malzemesi kullanıldığı düşünülmüş ve üreticiden de alınan bilgi ile bu görüş doğrulanmıştır. Asfalt/zift yalıtım malzemesinin patlayıcının mühimmattan ayrılması esnasında uygulanan sıcak su ve buharın etkisiyle eriyerek patlayıcıya karıştığı düşünülerek Y-2-rDX'den zift/asfalt safsızlığının uzaklaştırılması için banzer benzeri çözer ilkesinden yola çıkılarak organik çözücüler olan; kerosen, heksametilen diamin, motorin, piridin, polivinilpirolidin diklorometan, kloroform ve klorobenzen gibi, zift/asfalt çözünürlüğünün yüksek olabileceği çözücü ve çözelti sistemleri kullanılmıştır. Aynı miktarda Komp-B ile eşit koşullarda çözücü ve çözeltiler (%10'luk) belirli sürede muamele edilmiş, kerosen, motorin, polivinilpirolidin zift/asfaltı uzaklaştırmada istenilen seviyede olmadığı (sonuçlar gösterilmemiştir), piridin, kloroform ve dikloroetan'ın ise daha başarılı olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.6.). Kloroform ve etilendiklorür düşük polar yapıda olması sebebiyle yine organik hidrokarbon karışımından oluşan ve polar yapıya sahip asfalt/zifti diğer çözücülerden daha iyi çözdüğü, piridin ise kloroform ve dikloroetan'a nazaran daha polar ve aromatik yapıda organik bir çözücü olması, aynı zamanda kömür katranından üretiliyor olması sebebiyle benzer yapıda olan zift/asfaltı çözmede en iyi performansı gösterdiği değerlendirilmiştir.

Li ve arkadaşları kömür katranı ziftinin çözünürlüğü üzerine yaptığı bir çalışmada, piridin ve N-metil-2-pirolidon'un katran ziftini çözme konusunda büyük oranda başarılı olduğu rapor etmişlerdir (Li vd., 2004).

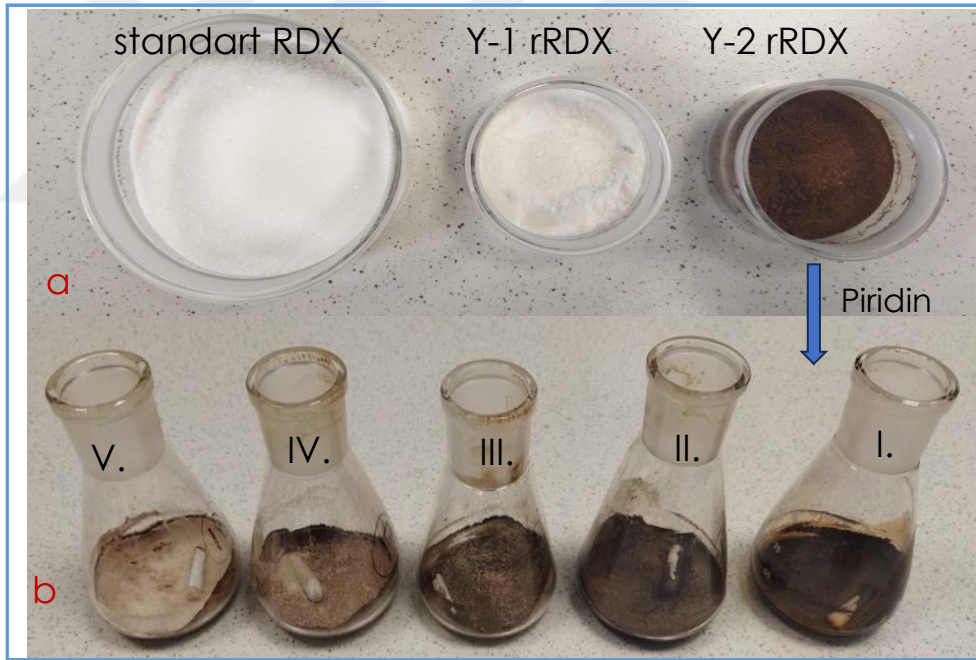
Başka bir çalışmada, kerosen ve naftalinin bütimenli (asfaltlı) kum ekstraksiyonu için uygun çözücüler olduğunu bildirilmiştir (Meadus vd., 1982). Gamboa ve arkadaşları, Venezuela'da bulunan Naricual kömür sahasındaki bitümlü kömürün depolimerizasyon/ekstraksiyon verimi üzerindeki solvent bileşimi ve yapısının etkilerini araştırdıkları çalışmada; çözücülerin sabit sıcaklıkta

ekstraksiyon/depolimerizasyon yeteneklerinin benzen <toluen <kloroform < DMF < m-kresol < piperidin şeklinde olduğunu bildirmiştir (Gamboa vd., 2019).



Şekil-3.6. Y-2-rRDX dijital fotoğrafları (a) ön saflaştırma işlemleri öncesi, (b) kloroform (50 °C) (c) kloroform (oda sıcaklığı) (d) diklorometan (oda sıcaklığı) ve (e) piritin (oda sıcaklığı)

Şekil 3-6'ya göre ön saflaştırma işlemlerinde en başarılı çözgenin piritin olduğu belirlenerek, toluen ekstraksiyonundan sonra piritin ile 5 kez saflaştırma işlemi yapıldığında ziftin yüksek oranda uzaklaştırılabileceği ve elde edilen geri kazanılmış RDX'in (Y-2-rRDX₁) %98,58 saflığa sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.7.b). Bununla birlikte, ara basamaklardaki örneklerin analizi yapıda hala yüksek oranda bulunan ziftin HPLC kolonunu tıkaması sebebiyle belirlenememiştir.



Şekil 3.7. Y-1 ve Y-2 Komp-B numunelerinden elde edilen rRDX dijital fotoğrafları (a) Piritin ile saflaştırma işlemi sonucu örneklerin dijital fotoğrafları (Y-2-rRDX₁) (b)

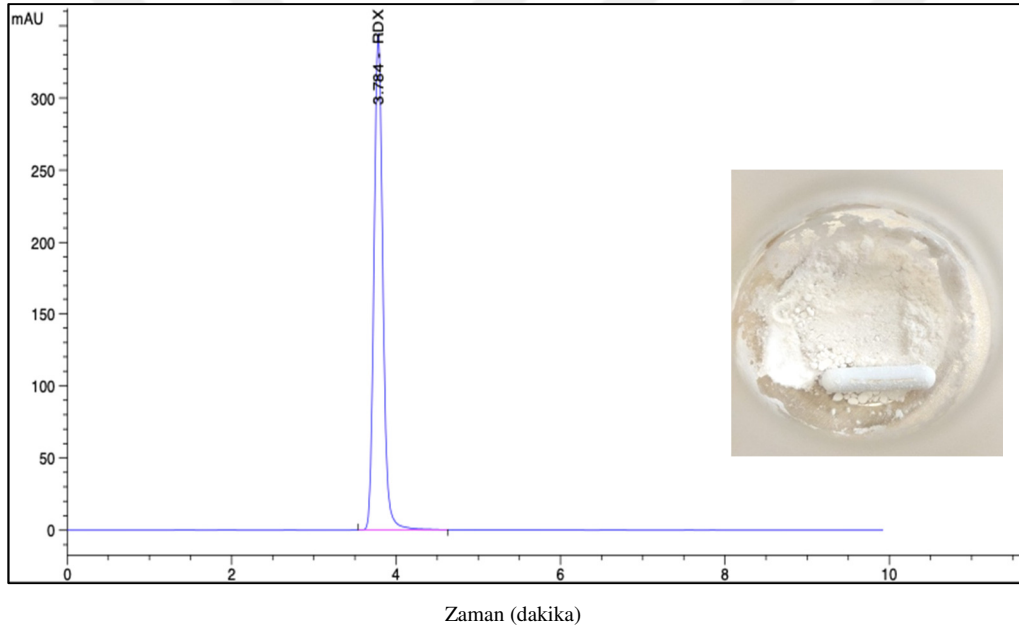
Yapılan deneysel çalışmalar sırasında, piritinde, ziftin yanı sıra TNT çözünürlüğünün yüksek olduğu ve RDX'e karşı ise çözünürlüğünün az olduğu belirlenmiştir (Çizelge 3.1). Bu nedenle, Y-2 Komp-B numunesine uygulanan ekstraksiyon yönteminde, toluen ekstraksiyon basamakları atlanarak, sadece piritin ile RDX geri kazanımına

çalışılmış ve daha önce belirlenen optimum koşullar kullanılarak (Çözücü hacmi: 10 ml, ekstraksiyon süresi: 10 dakika., yıkama ve ekstraksiyon basamağı: 5) piridin ile ekstraksiyon yapıldığında %77 verim ile %99,9 saflıkta RDX elde edilmiştir (Y-2-rRDX₂) (Şekil 3.8.).

Çizelge 3.1. TNT ve RDX'in 20 °C'deki Farklı Çözücülerdeki Çözünürlüğü (g/100 g solvent) (Sitzmann vd., 1973; Taylor ve Rinckenbach, 1923)

Çözücü	Aseton	Asetonitril	Su	Metanol	Etanol	Benzen	Toluen	Pridin
TNT	109	100	0,007	0,354	1,23	67	55	137
RDX	8,2	5,5	0,013	0,025	Çözünmez	0,03	0,02	2,95*

* Bu çalışmada hesaplanmıştır.



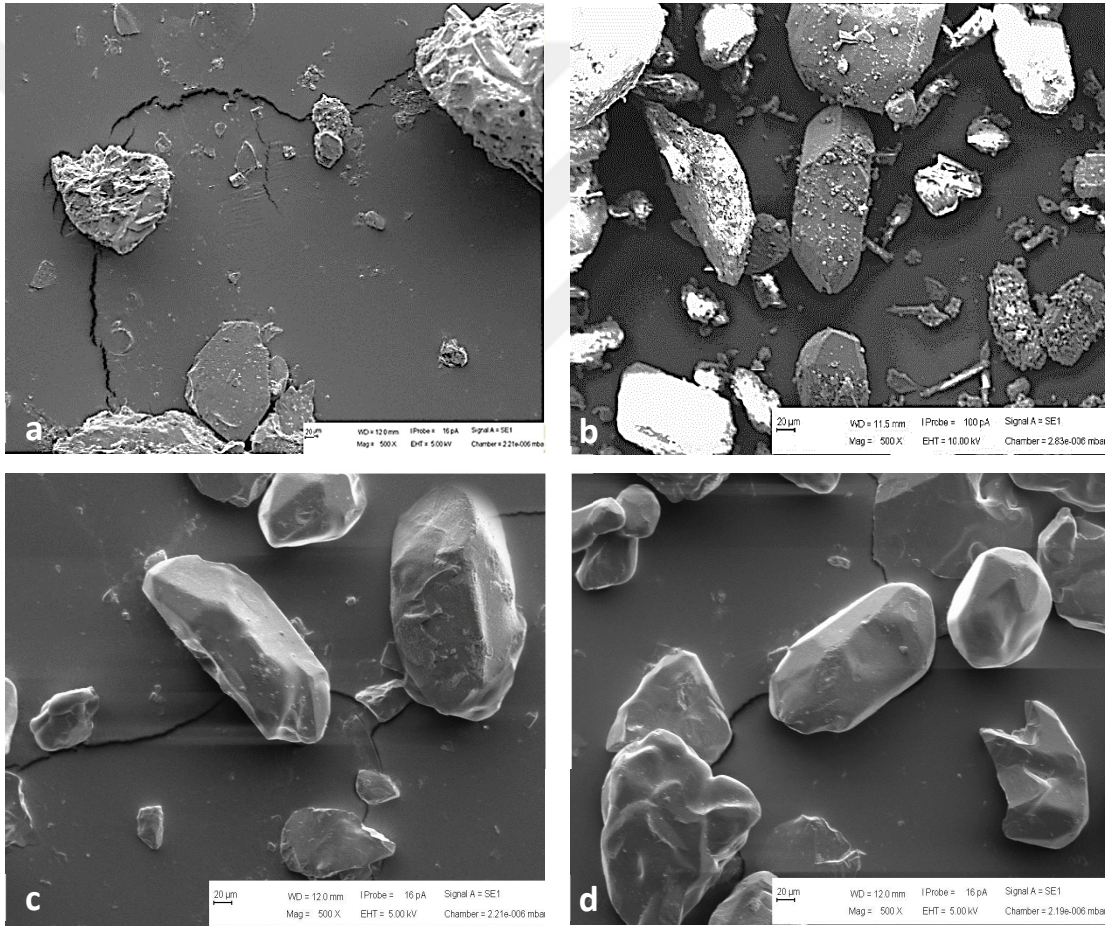
Şekil 3.8. Y-2-rRDX₂'e ait HPLC kromatogramı

Bundan sonraki çalışmalarda, geri dönüşüm proseslerinde mühimmattan patlayıcı ayırma ve ayıklama prosesinde yaygın olarak kullanılan Y-2 yöntemi ile elde edilen atık Komp-B'den geri kazanılan Y-2-rRDX₁ ve Y-2-rRDX₂ örneklerinin yapısal ve fonksiyonel özellikleri aydınlatılmıştır.

Y-2 Komp-B numunesinden RDX geri kazanım sürecinde elde edilen ara ürünlerin morfolojik özellikleri SEM analizi ile belirlendi. Komp-B'nin SEM fotoğraflarına bakıldığında yüzeyindeki kirlilikler açıkça görülmektedir (Şekil 3.9.a). Toluen ile ekstraksiyon işlemi sonrasında ise katran/zift olduğu düşünülen kirliliklerin tamamen

olmasa da hala patlayıcı yüzeyinde bulunduğu görülmektedir (Şekil 3.9.b). Bununla birlikte, partikül geometrik özelliğinde herhangi bir değişiklik olmamakla birlikte, ekstraksiyon işlemi ile partikül çapının da küçüldüğü söylenebilir.

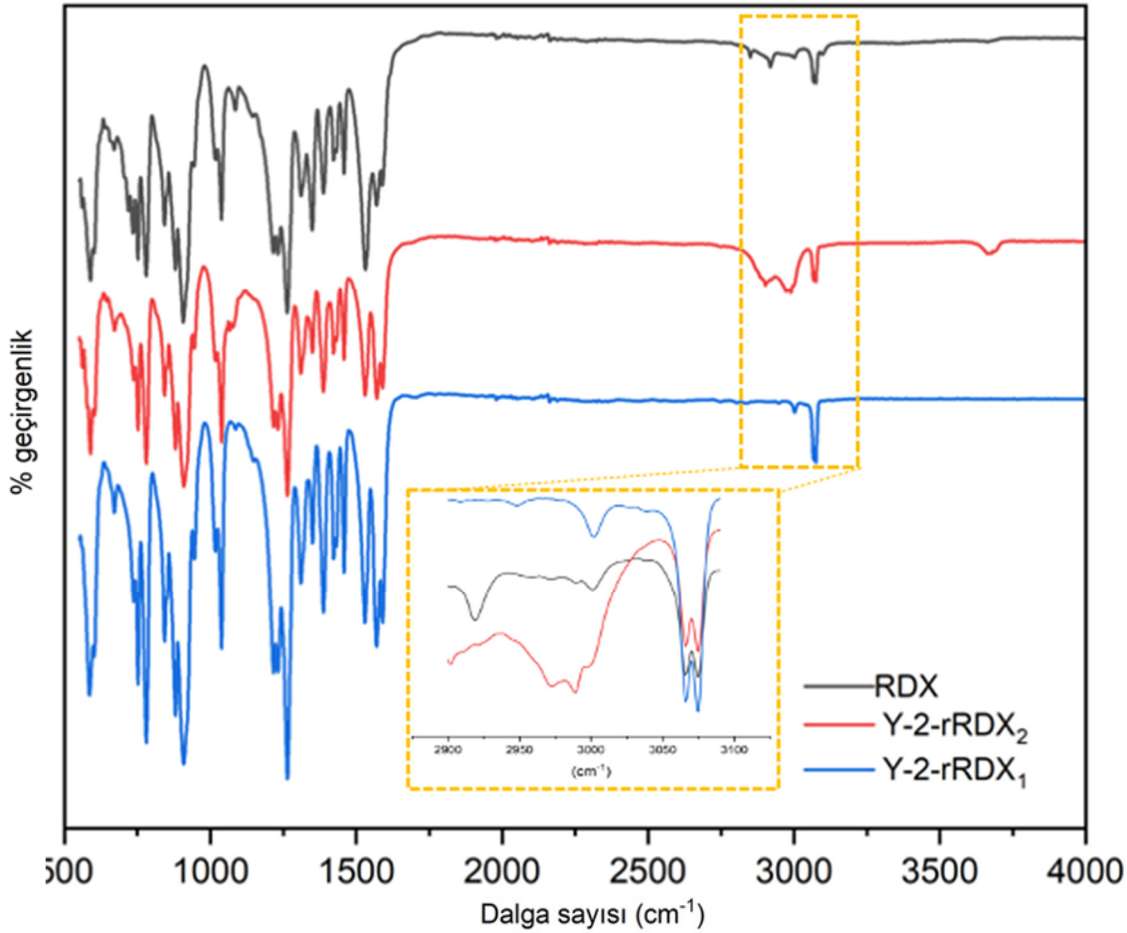
Toluen ekstraksiyonu sonrasında yapılan piridin saflaştırma basamağından elde edilen Y-2-rRDX₁ örneğinde, kirliliklerin uzaklaştığı ve dijital fotoğrafı Şekil 3.9.b.'de verilen beyaz Y-2-rRDX₁ kristallerinin elde edildiği söylenebilir (Şekil 3.9.c). Öte yandan, Y-2-rRDX₂ partiküllerinin ise HPLC analizi ile uyumlu olarak (Şekil 3.8.) tüm safsızlıkların uzaklaştırıldığı ve elipsoid benzeri bir geometriye ve pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğu (Şekil 3.9.d), ancak kristal morfolojisinin düzensiz ve partikül iç bükeyliğine sahip olduğu değerlendirilmiştir (Jia vd., 2019; Yu vd., 2023).



Şekil 3.9. SEM mikrografları (500x büyütme): Y-2-Komp-B (a), Y-2-rRDX (b), Y-2-rRDX1(c), Y-2-rRDX2 (d)

Ekstraksiyon sonucunda elde edilen geri kazanılmış RDX partiküllerinin fonksiyonel gruplarının varlığı FTIR analizi ile belirlenmiş ve ticari RDX ile karşılaştırılmıştır (Şekil 3.10.). Ticari RDX örneğinde 2900-3080 cm⁻¹ arasında -CH asimetrik gerilimine ait bantlar görülmektedir (Ma vd., 2020; Wu vd., 2022). Bu bantlar, Y-2-

RDX₂'de küçük kaymalar gösterse de açıkça görülmektedir. Ayrıca, tüm FTIR spektrumlarında 1592 cm⁻¹, 1570 cm⁻¹ ve 1380 cm⁻¹'de RDX'in -NO₂ grubuna ait asimetrik gerilme (Chen vd., 2018; Mattos vd., 2008) ve 1264 cm⁻¹ de nitramin grubuna atfedilebilen bantlar görülmektedir (Wu vd., 2022). Öte yandan, Y-2-rRDX₂'in FTIR spektrumundan görülebileceği gibi, 3500 cm⁻¹ civarında belirgin bir gerilme titreşim piki vardır. Bu pikin ekstraksiyon da kullanılan ve kurutma prosesi sırasında yeterince uzaklaştırılmadığı muhtemel olan piridinin N-H grubuna ait olabileceği değerlendirilmektedir. Y-2-rRDX₂'in FTIR spektrumunda gözlenen bantların standart RDX ile benzer olduğu gerek mühimmatın yaşlanmış olmasının gerekse de ekstraksiyon işleminin RDX fonksiyonel yapısında önemli bir değişikliğe sebep olmadığı değerlendirilmektedir. Bununla birlikte, Y-2-rRDX₁ örneğinin FTIR spektrumunda yaklaşık 1000-1100 cm⁻¹ arasında gözlenen, Y-2-rRDX₂ ve standart RDX'in FTIR spektrumunda gözlenmeyen absorpsiyon bantlarının ise, zift/asfalten yapısındaki RSO₃H ve RSO₃⁻ gruplarından kaynaklanan sülfonil grubuna ait olduğu değerlendirilmektedir (Andriamitantsoa vd., 2016).



Şekil 3.10. Y-2-rRDX₁, Y-2-rRDX₂ ve standart RDX'in FTIR spektrumları

Y-2-rRDX₁ ve Y-2-rRDX₂ örneklerinin kristal özellikleri XRD kullanılarak belirlendi ve ticari RDX ile karşılaştırıldı (Şekil 3.11.). Y-2-rRDX₂ ve Y-2-rRDX₁'in kırınım deseni, numunelerin kristal yapısını gösteren çok sayıda farklı pikin varlığını göstermektedir. Kumar ve arkadaşları tarafından daha önce yayınlanmış bir çalışmada, RDX'in α , β , γ , δ , ve ϵ olmak üzere en az 5 farklı polimorfu içeren bir kristal yapıya sahip olduğu bildirilmiştir Kumar vd., 2014). Bunlar arasında α fazı, oda sıcaklığında en kararlı formu olarak tanımlanmaktadır (Dreger ve Gupta, 2010; Kumar vd., 2014). Hem Y-2-rRDX₂ hem de Y-2-rRDX₁ örneklerinde, standart RDX'in kırınım desenine benzer olarak $2\theta = 13.3^\circ, 18.1^\circ, 22.2^\circ$ ve $15.2^\circ, 28.2^\circ$ değerlerinde karakteristik kırınım pikleri olduğu belirlenmiştir (Yu vd., 2023).

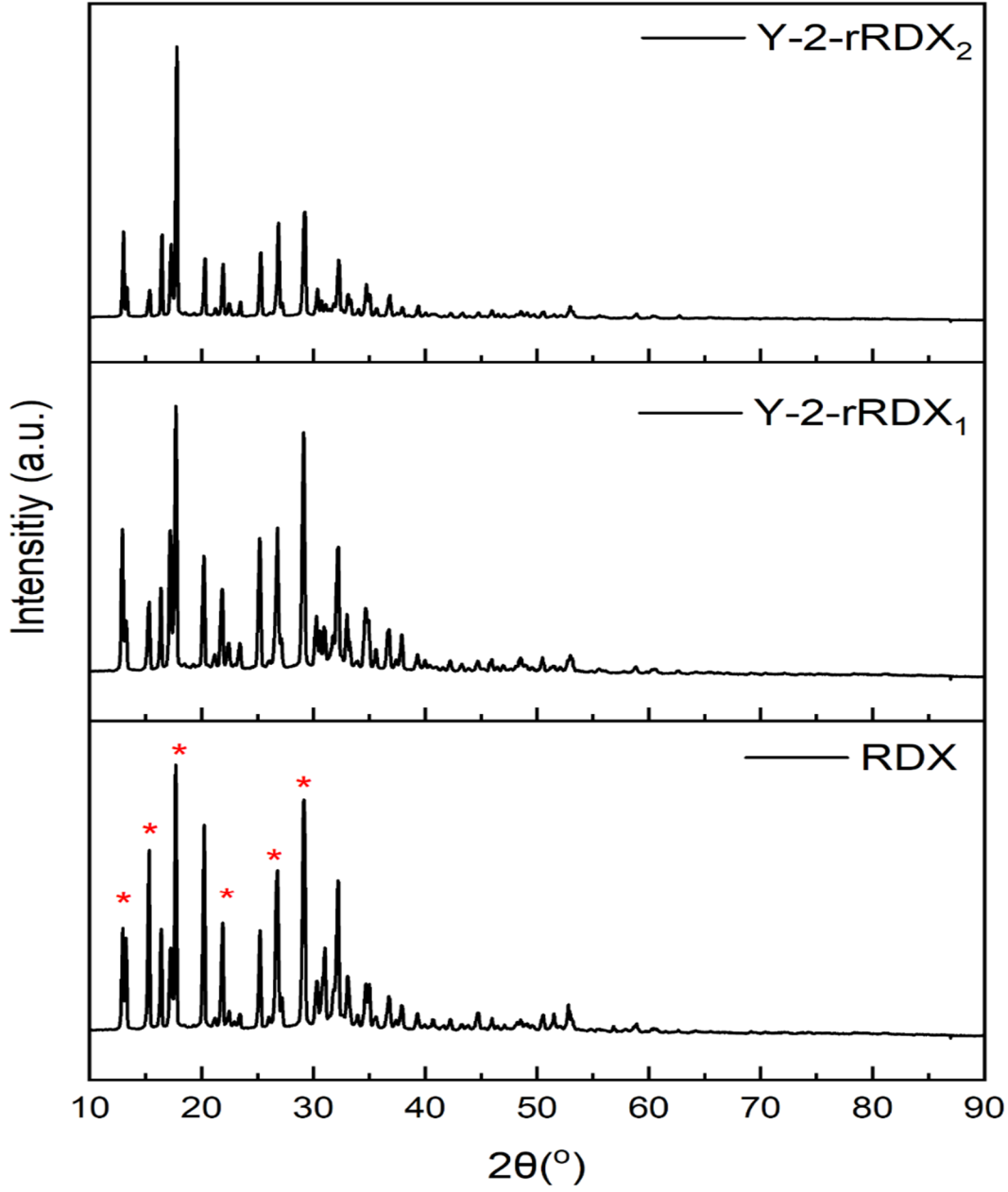
Y-2-rRDX₁ ve Y-2-rRDX₂ partiküllerinin standart RDX'e benzer bir kırınım deseni göstermesi, solvent ekstraksiyonu ile geri kazanım prosesinde uygulanan çözücü etkileşimi gibi deneysel değişkenlerin numunelerinin kristalitesi üzerinde herhangi bir etkisi olmadığı söylenebilir.

Enerjik maddelerin önemli özelliklerinden ikisi hassasiyetleri ve performanslarıdır. Bu iki özellik genellikle birbiri ile doğru orantılıdır (Politzer ve Murray, 2015). Enerjik malzemenin tanecik yapısı ne kadar dairesel ve yüzeyi pürüzsüz olursa, tanecikler arasında sıcak noktaların azalması sebebiyle hassasiyetleri de ona bağlı olarak azalmaktadır (Armstrong vd., 2002). Ayrıca nitramin gurubu enerjik malzemelerde yoğunluk artışı doğru orantılı olarak detenasyon hızını da artırmaktadır (Lin vd, 2017). Tanecik boyutunun azalması hem reaksiyon yüzey alanını artıracığı hem de beraberinde yoğunluğu arttıracığından detenasyon hızını artırmaktadır. Aynı zamandan tanecik boyutunun azalması tanecikler arası temas yüzeyini arttıracığından sıcak noktaların oluşmasını azaltır ve bu durumda hassasiyet de azalacaktır.

Ticari RDX ve Y-2-rRDX₂ numunenin kristal boyutu karşılaştırmalı olarak incelenmesi amacıyla XRD analizinden elde edilen θ ve FWHM değerleri Eşitlik 3.2.'de verilen Scherrer denkliğinde yerine yazılarak kristal boyutu hesaplanmıştır (Monshi vd. 2012).

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos\theta} \quad \left[\begin{array}{l} \lambda = 0,15418 \text{ nm (x-ray kaynağının dalga boyu)} \\ K = \text{Şekil faktörü (tipik değeri yaklaşık 0,94'dür)} \end{array} \right] \quad (3.2.)$$

Geri dönüşüm RDX'in kristal boyutunun ortalama 42,92 nm olduğu ve ticari RDX kristal boyutu olan 44,85 nm değerine çok yakın olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.11. rRDX örneklerinin X-Işını Kırınım Deseni

3.2. Fonksiyonel Karakterizasyon Sonuçları

Yapısal karakterizasyon çalışmaları sonucunda Y-2-rRDX₂ örneğinin, yüksek saflığa sahip olduğu belirlenmiş ve fonksiyonel testler sadece Y-2-rRDX₂ örneklerine uygulanarak standart RDX ile karşılaştırılmıştır. Fonksiyonel özellikler askeri standartlar çerçevesinde patlama hızı, darbe ve sürtünme hassasiyeti ile erime noktası gibi testler aracılığıyla değerlendirilmiştir.

Y-2-rRDX₂'in patlama özelliği, detonasyon hızı ölçülerek 7200 m/s (d=1.1 g/cm³) olarak belirlendi ve literatürde kaydedilmiş diğer örnekler ile karşılaştırılması Çizelge 3.2'de gösterildi. Y-2-rRDX₂'in detonasyon hızı, farklı yoğunluktaki RDX örnekleri ile kıyaslandığında uyumlu olduğu ve patlayıcı yoğunluğunun detonasyon hızını önemli ölçüde etkilediği belirlendi. Bu çalışmada geri kazanılmış RDX örneklerinin düşük yoğunluğa rağmen önemli bir detonasyon hızına sahip olduğu değerlendirilmektedir.

Çizelge 3.2. rRDX Detonasyon Hızının Karşılaştırılması (Ekermen, 2023).

Patlayıcı Türü	Yoğunluk (g/cm ³)	Detonasyon Hızı (m/s)	Kaynak
Y-2-rRDX ₂	1,1	7200	Bu çalışma
Standart RDX	1,5	7650	
	1,71	8400	
	1,76	8750	

Erime Noktası: Y-2-RDX₂ örneğinin termal analiz yöntemi ile elde edilen erime sıcaklığı, literatürde yer alan RDX erime sıcaklık değerleri ile karşılaştırıldı. Y-2-rRDX₂'in erime noktası 204,8 °C olarak belirlenmiştir. MIL-DTL-398D Standartına göre RDX'in erime noktası ise 200 °C olarak kaydedilirken, Boileau ve arkadaşları tarafından RDX'in erime noktası 204,5 °C olarak verilmiştir (Boileau et al., 2009). Y-2-rRDX₂ örneğinin erime sıcaklığının saf RDX ile uyumlu olduğu görülmüştür. Buna göre, Y-2-rRDX₂ örneğinin XRD analizleri ile desteklendiği gibi saf RDX ile benzer kristal yapıya sahip olduğu söylenebilir.

Darbe ve Sürtünme Hassasiyeti: Y-2-rRDX₂'in darbe ve sürtünme hassasiyeti, askeri standartlar çerçevesinde belirlenmiş ve ticari RDX ile karşılaştırılmıştır (Çizelge 3.3. Geri kazanılan RDX'in hem darbe hassasiyetinin hem de sürtünme hassasiyetinin arttığı belirlendi. Buna sebep olarak, geri dönüşüme giren mühimmatta duyarsızlaştırıcı olarak kullanılan maddelerin zamanla derişimin azalması, geri dönüşüm prosesinin tanecik morfolojisinde değişim ve patlayıcılarda meydana gelen yaşlanma olduğu düşünülmektedir.

2023 yılında yapılan bir çalışmada, ikinci dünya savaşı kalıntıları arasında bulunan ve ana dolgusu amatol olan (Amonyum nitrat+TNT) mühimmattan elde edilen amatol

numunelerinin darbe hassasiyetinin, yaşlanmanın etkisiyle yalnızca 7,52 J olduğu, olması gereken değer olan 30 J'nin neredeyse dörtte biri olduğu tespit edilmiştir (Novik ve Christensen, 2024).

Çizelge 3.3. RDX Numunelerinin Darbe ve Sürtünme Hassasiyet Değerleri (Pant vd., 2013).

Numune Türü	Darbe (h_{50})(J)	Darbe S.S.*	Sürtünme (N)	Sürtünme S.S.*
<i>Standart RDX</i>	7,5	-	>300	-
<i>Y-2-rRDX₂</i>	2,87	0.32	150,9	17,68

* S.S. standart sapma değeri

Patlayıcıların morfolojik özellikleri güvenlik performansı, yani sürtünme ve darbe gibi mekanik hassasiyetleri etkilemesi açısından çok önemlidir (Yu vd., 2023). Dışarıdan uyarıldığında, düzensiz parçacıkların köşelerinde kolaylıkla sıcak noktalar oluşur ve mekanik uyarıların etkisiyle detonasyon olasılığı yükselir. Küresel benzeri kristal yapıda olan, kenarları ve açıları olmayan pürüzsüz bir yüzeye sahip patlayıcılar da ise, sıcak noktaların daha az oluşması nedeniyle mekanik hassasiyet daha azdır (Yu vd., 2023). Geri kazanılan RDX numunelerinin morfolojik görüntülerine bakıldığında, elipsoid benzeri köşeli ve düzenli olmayan bir geometriye sahip olmalarının mekanik hassasiyetlerini artırdığı söylenebilir. Bu nedenle, geri kazanılmış RDX'in darbe ve sürtünme hassasiyetinde sırasıyla yaklaşık 2.5 ve 2 kat artış olduğu değerlendirilmiştir.

RDX ve HMX gibi nitroamin patlayıcıların darbe ve sürtünme hassasiyetleri yüksektir (An vd., 2009). Bu nedenle, birçok uygulamada kullanılmadan önce, RDX ve HMX'in hassasiyetini azaltmak için bir ön işlem uygulanır (Johansen vd., 2008). Nitroamin patlayıcıların hassasiyeti kristal boyutu, kristal şekli, kristal boyutu dağılımı, kristal yüzeyi ve kristal kusurlarından çok etkilenir (Doherty ve Watt, 2008; Kröber & Teipel, 2008). Küresel parçacıkların olduğu kristal morfolojisini kontrol etmek, mekanik uyarılara karşı hassasiyeti azaltmak için kullanılacak bir yöntem olarak çoğunlukla tercih edilir (Svenson vd., 1986). Ayrıca patlayıcı kristallerin hassasiyetini azaltmak için başka bir yöntem de yüzey kaplamasıdır. Geçmişten günümüze nitroamin patlayıcılarını kaplamak için vaks (Cowey vd. 1985), grafit (Manning ve Strauss, 2003), stearik asit (Zhang vd., 2004) ve yüksek polimerler (Simpson vd., 1997; Wen vd., 1996) gibi birçok malzeme kullanılmıştır. Bununla birlikte, kaplanmış numunelerin patlama performansı, enerjik olmayan malzemelerin eklenmesi nedeniyle

düşme eğilimi gösterdiği bildirilmiştir. Patlama performansını düşmesi sorununu çözmek için 2,4,6-trinitrotoluen (TNT), 3-nitro-1,2,4-triazol-5-on (NTO) (Kim ve Kim, 2008) ve 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzen (TATB) gibi duyarsız patlayıcıları kaplama malzemesi olarak kullanımı araştırmacılar tarafından önerilmiştir (Sun vd., 2006).

Düşük erime noktalı bir patlayıcı olan TNT, eriyik patlayıcılarda (Komp-B, siklitol, oktol, torpex vb.) yaygın olarak kullanılmıştır (Lee ve Hsu, 2001). Son zamanlarda, RDX'i kaplamak için bir kaplama malzemesi olarak da kullanılmaya başlanmıştır. Lu ve Zhou, RDX'i TNT ve bir plastikleştirici ile kaplayarak bir tür çift katlı kompozit patlayıcı hazırlamış ve kaplamadan sonra mekanik hassasiyetin azaldığını ve patlama enerjisinin düşmediğini rapor etmiştir (Sun vd., 2006).

Bowers ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, patlayıcı numuneden ısı iletimine yardımcı olan koşulların darbe hassasiyetini azalttığı tespit edilmiştir. Söz konusu çalışmada katkı olarak kullanılan duyarsızlaştırıcıların etkinliğinin, özgül ısıları ile doğru orantılı olduğu, bu maddelerinin öncelikle, kendiliğinden hızlanan reaksiyonları önlemek için herhangi bir lokalize sıcak noktadan yeterli ısıyı emerek işlev gördüğü bildirilmiştir. Bununla birlikte, duyarlılığın katı duyarsızlaştırıcıların sertliği ve erime noktaları ile arttığı da belirtilmiştir (Bowers vd, 1973).

An ve arkadaşlarının çalışmasında, RDX'in güvenliğini artırmak için, yüzeyi 2, 4, 6-trinitrotoluen (TNT) ile kaplanarak RDX'in darbe ve sürtünme hassasiyetinin sırasıyla yaklaşık olarak % 57 ve % 41 oranında azaldığı belirlenmiştir.

Bu çalışmalar ışığında, Y-2-rRDX₂ örneğinin hem darbe hem de sürtünme hassasiyetinin düşürülmesi için taneciklerin yüzeyinin özgül ısı yüksek enerjilik malzemelerle kaplanması veya yeniden kristallendirme, tanecik boyutu düzenlemesi ya da karışıma duyarsızlığı arttıran katkı maddeleri ilave ederek çözülebileceği değerlendirilmektedir.

Elekte Kalan Madde: Bölüm 2.2.4.4'de belirtilen yöntem sonucunda, geri kazanılan RDX örneğinde çözünmeyen gözle görünür partikül olmadığı belirlenmiştir. RDX'in US. Standart 60 no'lu elekte kalan çözünmeyen madde miktarı mevcut olmamakla beraber Whatman 40 filtre kağıdında kalan kalıntıların ağırlığı 0,015 g olarak bulunmuştur. MIL-DTL-398D şartnamesinde kabul kriteri en fazla 5 adet olarak

belirtildiğinden elde edilen sonucun standartta uygun olduğu değerlendirilmiştir.

Asetonda Çözünmeyen Madde: Bölüm 2.2.4.5'te belirtilen yöntemin uygulanması sonucunda, RDX'in Whatman 40 filtre kâğıdında kalan çözünmeyen madde miktarı 1,5 mg olarak bulundu. Bulunan bu değer kütlece % 0,03 olup MIL-DTL-398D şartnamesinin kabul kriteri olan en fazla kütlece % 0,05'in altında olduğu için kabul kriterlerini sağladığı belirlenmiştir.

Asitlik: Bölüm 2.2.4.6'da belirtilen yöntem uygulanarak asitlik değeri, % 0,136 olarak hesaplanmıştır. Bulunan değer ticari RDX için verilen % 0,05 üst limitinden yüksektir. Elde edilen asit değerinin yüksek olmasının sebebinin yaşlanma ile patlayıcı bünyesinden ayrılan hidrojenin asitliği arttırdığı değerlendirilmiştir.

Kalorimetrik Değer: Y-2-rRDX₂ numunesinin kalori değeri 1360,2 cal/g olarak bulunmuştur. Literatürde daha önce kaydedilmiş çalışmada, RDX enerjik değerinin 1370 cal/g (Atasoy, 2019) göz önünde bulundurulursa geri dönüşümle elde edilen rRDX'lerin kalori değerlerinin literatür ile uyumlu olduğu değerlendirilmiştir.

Nem Değeri: Y-2-rRDX₂ numunesinin nem miktarı Karl Fischer cihazı ile analiz edilmiş ve numunenin nem değeri sıfır bulunmuştur.

Elde edilen analiz sonuçlarından bazıları Çizelge 3.4'te MIL-DTL-398D standartında ticari RDX için belirtilen özellikler ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Geri kazanılan RDX'in yapısal ve fonksiyonel karakterizasyonu sonucunda, standart RDX'e benzer özellikler gösterdiği, doğal yaşlanmanın, ayıklama ve ekstraksiyon prosesinin RDX'in yapısal özelliklerini olumsuz etkilemediği belirlenmiştir. Fonksiyonel testler sonucunda, elde edilen geri dönüşüm RDX'in detonasyon hızının düşük yoğunluğa rağmen literatürde yer alan RDX detonasyon hızı ile uyumlu olduğu, bununla birlikte darbe ve sürtünme hassasiyetinin, yaşlanma etkisiyle kristal yapıda artan dislokasyonlar ve/veya tanecik yapısının değişmesiyle arttığı değerlendirilmiştir. Geri dönüşüm RDX hassasiyetinin yukarıda belirtilen işlemler uygulanarak azaltılması sonrasında yeniden mühimmat üretiminde belirli oranlarda ticari RDX ile karıştırılarak kullanılabilmesi ön görülmektedir.

Çizelge 3.4. Geri Dönüşüm RDX'in Analiz Özet Tablosu

Test	Tip 1 RDX	Tip 2 RDX	Geri Dönüşüm RDX
Görünüş	Beyaz Kristal Toz		Beyaz Kristal Toz
Erime Noktası (°C)	200	190	204,8
Elekte Kalan Madde Miktarı (%)	5		0,015g
Asetonda Çözünemeyen Madde Miktarı Tayini (%)	0,05		0,03
Kimyasal Bileşen Analizi/HMX İçeriği (ağırlıkça %) maksimum	5	17	0
Kimyasal Bileşen Analizi / RDX İçeriği (%)	Geri kalan	Geri kalan	99,9
Nem	-	-	0
Darbe testi (J)	7,5		2,87
Sürtünme Testi (N)	>300		150,9
Kalori (cal/g)	1370		1360,2
Asitlik (%)	0,05	0,02	0,136

Diğer taraftan enerjik malzemelerin sivil amaçlı patlayıcı ürünlerde yeniden kullanılması seçeneği de oldukça ilgi çekicidir. Ancak sivil patlayıcılar genellikle ucuzdur ve eğer askeri patlayıcılar ile sevk yakıtlarının geri dönüşümü ile elde edilen enerjik malzemeler bu pazarda rekabetçi olacaksa, o zaman geri dönüşüm maliyetinin, yerine kullanılacak malzemelerden çok daha düşük olması gerekir (Cumming, 1994). Dolayısıyla bu çalışma ile geliştirilen prosesin uygulandığı pilot ölçekli sistemin tasarlanması ve fizibilitesinin yapılması da önemlidir.

4. DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

Kullanım ömrünü tamamlamış mühimmattaki enerjik malzeme, özellikle ikincil patlayıcı malzemeler sıklıkla kullanılabilir durumdadır ve önemli bir değere sahiptir. Askeri amaçlarla doğrudan yeniden kullanım, son derece zorlu güvenlik standartları ve bunun sonucunda ortaya çıkan yüksek yeniden kullanım maliyetleri nedeniyle tercih edilmemektedir. Ancak gerek kaynakların etkin kullanımı gerekse gelecek nesillere yaşanabilir bir dünya bırakmak için tüm atıklarda olduğu gibi patlayıcıların da geri dönüşümü kaçınılmazdır.

Bu çalışmada, askeri mühimmatlarda ana imla maddesi olarak en fazla kullanılan TNT ve RDX karışımı olan atık Komp-B patlayıcısından RDX'in geri kazanımı ve saflaştırılması amaçlanmıştır. Patlayıcı madde ile çalışmanın hem tehlikeli olması hem de özellikle askeri patlayıcılara güvenlik ve gizlilik gerekçeleri ile erişimin zor olması sebebiyle konuyla ilgili literatürde çok fazla çalışmaya rastlanılmamıştır.

Erişilen kaynaklarda ise mühimmat üretiminde kullanılan patlayıcı hammaddeler üzerinde çalışmalar yapıldığı, gerçek koşullarda (askeri depolarda bekletilen, muharebe sahasında bekletilen, sahrada depolanan vb.) doğal yaşlanmış mühimmat üzerine bir çalışma yapılmadığı ve yaşlanma etkilerinin mühimmatın fonksiyonelliğine etkilerinin incelenmediği görülmüştür. Bu çalışmayı özgün kılan tarafın, hem askeri koşullarda doğal yaşlanmaya (50-70 yıl) maruz kalmış mühimmat ile çalışılmış olması, hem de bu mühimmattın endüstriyel olarak ayırma/ayıklama prosesi sonucunda elde edilmesidir. Bu nedenle, elde edilen sonuçların doğal yaşlanma sürecinin ve endüstriyel ayırma prosesinin patlayıcıya etkisini de göstermesi açısından önemli olduğu değerlendirilmektedir.

Tez çalışmasında kullanılan atık Komp-B numuneleri mühimmattan iki farklı yol ile elde edilmiş TNT ve RDX'in toluen ve piridin içerisindeki çözünürlük farklılıklarından yararlanılarak TNT karışımından uzaklaştırılmış ve RDX elde edilmiştir. Geri kazanım verimi, mekanik yöntemle elde edilen Komp-B için % 94 iken, sıcak su/buhar ile eritme yöntemi ile elde edilen Y-2-rRDX₁ ve Y-2-rRDX₂

numuneleri için sırasıyla % 71 ve % 77 olarak hesaplanmıştır. Daha sonra uygulanan saflaştırma işlemi sonucunda, her iki yöntem için RDX saflığı % 99'dan daha fazla olduğu belirlenmiştir.

Geri kazanılan RDX'in yapısal ve fonksiyonel karakterizasyonu sonucunda, standart RDX'e benzer özellikler gösterdiği, doğal yaşlanmanın, ayıklama ve ekstraksiyon prosesinin RDX'in yapısal özelliklerini olumsuz etkilemediği belirlenmiştir. Fonksiyonel testler sonucunda, elde edilen geri dönüşüm RDX'in detonasyon hızının literatürde yer alan RDX detonasyon hızı ile uyumlu olduğu, bununla birlikte darbe ve sürtünme hassasiyetinin, yaşlanma etkisiyle kristal yapı kusurlarının artması ve/veya tanecik yapısının değişmesiyle arttığı değerlendirilmiştir.

Bu çalışmanın devamı olarak geri dönüşüm ile elde edilen RDX'in hassasiyetinin azaltılmasına yönelik morfolojik özelliklerinin değiştirilmesi veya duyarsızlaştırmaya yönelik katkı maddeleri etkilerinin araştırılabileceği değerlendirilmektedir. Geri dönüşümle elde edilen RDX'in, yeniden mühimmat veya patlayıcı üretiminde kullanılabileceği değerlendirilmiştir.

Geri dönüşümü yapılan enerjik malzemelerin askeri mühimmatlarda kullanılmasına alternatif olarak sivil amaçlı patlayıcılarda da kullanılması söz konudur. Sivil patlayıcılarda uzun süreli depolama ve ağır askeri standartlara uygunluk söz konusu olmadığından, bu amaçla kullanımın daha yararlı olacağı değerlendirilmektedir. Ancak bu amaçla kullanımın ön görülmesi durumunda ise geri dönüşüm maliyetinin, yeniden üretim maliyetinden daha düşük olması gerektiği gözardı edilmemelidir.

Geri dönüşümle elde edilen enerjik malzemelerin patlayıcı olarak benzer amaçlarla kullanımı ekonomik ve/veya güvenlik gerekçeleriyle tercih edilmediği durumda, farklı bileşiklere dönüştürülerek gübre, floroglisinol gibi ilaç kimyasında kullanılabileceği de düşünülmektedir.

Bu çalışma ile, atık mühimmatlardan RDX ve TNT vb. patlayıcıların geri kazanılabileceği, geri kazanımla elde edilen enerjik malzemelerin benzer veya ikincil ürünlerde kullanılabileceği belirlenmiştir. Geliştirilen yöntem ile elde edilen ürünlerin yerli ve milli imkanlarla üretim kabiliyeti kazanılana kadar ara bir çözüm olarak hem ülke ekonomisine katkı sağlayacağı hem de atık mühimmatların patlatılarak veya yakılarak bertaraf edilmesi sırasında oluşan çevresel etkilerin azaltılabileceği değerlendirilmektedir.

KAYNAKLAR

- Agart Cp-559. (1995). Environmental Aspects of Rocket and Gun Propulsion. Em Advisory Group For Aerospace Research & Development (Org.), *Recent Publications of the Propulsion and Energetics Panel*. North Atlantic Treaty Organization.
- Agrawal, J.P. (2010). *High Energy Materials: Propellants, Explosives and Pyrotechnics*.
- Atasoy, A. (2019). Laboratuvar Ölçekte Siklotrimetilen Trinitramin (RDX) Üretimi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. *Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kırıkkale.
- Akhavan, J. (2022). *The Chemistry of Explosives*. The Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/9781839168802>
- Alas, B. Bağdatlı, S. ve. Türe, H. C (2017). Sualtı Patlatmalarından Kaynaklı Titreşimlerin Yayılımında Derinlik Etkisinin Araştırılması. *Yer Bilimleri*, 38(1), 87–100.
- Altgilbers, L. L., Baird, J., Freeman, B. L., Lynch, C. S., & Shkuratov, S. I. (2010). *Explosive Pulsed Power*. Imperial College Press. <https://doi.org/10.1142/p611>
- An, C., Li, F., Song, X., Wang, Y. ve Guo, X. (2009). Surface Coating of RDX with a Composite of TNT and an Energetic-Polymer and its Safety Investigation. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 34(5), 400–405. <https://doi.org/10.1002/prop.200700286>
- Andriamitantsoa, R. S., Wang, J., Dong, W., Gao, H. ve Wang, G. (2016). SO₃ H-functionalized metal organic frameworks: an efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of quinoxaline and derivatives. *RSC Advances*, 6(41), 35135–35143. <https://doi.org/10.1039/C6RA02575G>
- Armstrong, R. W., Ammon, H. L., Elban, W. L. ve Tsai, D. H. (2002). Investigation of hot spot characteristics in energetic crystals. *Thermochimica Acta*, 384(1–2), 303–313. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(01\)00786-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(01)00786-9)
- Arslan, A., ve Baş, M. (2020). Yarasa Gübresi (Guano). *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 9(1), 478–486. <https://doi.org/10.17798/bitlisfen.672835>
- Bachmann, W. E., & Sheehan, J. C. (1949). A New Method of Preparing the High Explosive RDX. *Journal of the American Chemical Society*, 71(5), 1842–1845. <https://doi.org/10.1021/ja01173a092>
- Bird, R. B. (2002). Transport phenomena. *Applied Mechanics Reviews*, 55(1), R1–R4. <https://doi.org/10.1115/1.1424298>
- Boileau, J., Fauquignon, C., Hueber, B., & Meyer, H. H. (2009). Explosives. Em *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley. https://doi.org/10.1002/14356007.a10_143.pub2

- Bowers, R. C., Romans, J. B., & Zisman, W. A. (1973). Mechanisms Involved in Impact Sensitivity and Desensitization of RDX. *Product R&D*, 12(1), 2–13. <https://doi.org/10.1021/i360045a002>
- Brinck, T. (2014). Introduction to Green Energetic Materials. *Em Green Energetic Materials* (p. 1–14). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781118676448.ch01>
- Brogle, R., Rys, P., Rochat, E. and Heller, W.E., (1994) “Recycling of explosives from obsolete medium caliber ammunition”, 3rd International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics: Theory and Practice of Energetic Materials, Chengdu, China, proceedings published by Sichuan Kexue Jishu Chubanshe, , p. 45-59.
- Bunte, G. and Krause, H.H. (1994). “Disposal of energetic materials by alkaline pressure hydrolysis and combined techniques”, NATO Advances Research Workshop on Conversion Concepts for Commercial Applications and Disposal Technologies of Energetic Systems, Moscow, Russia, proceedings published by Kluwer Academic Publishers, Disarmament Technologies – vol. 14, 1994, p. 259-269.
- Burch, D., Johnson, M. ve Sims, K. (1998). Value added products from reclamation of military munitions. *Waste Management*, 17(2–3), 159–163. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(97\)10016-2](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(97)10016-2)
- Cady, H. H. (1967). The crystal structure of N-methyl-N-2,4,6-tetranitroaniline (tetryl). *Acta Crystallographica*, 23(4), 601–609. <https://doi.org/10.1107/S0365110X67003263>
- Card, R. E. Jr. ve Autenrieth, R. (1998). *Treatment of HMX and RDX contamination*. <https://doi.org/10.2172/587711>
- Chen, S., & Ding, Y. (2017). *Resource recycling technique of abandoned TNT-RDX-AL mixed explosive*. 020113. <https://doi.org/10.1063/1.4992930>
- Chen, T., Li, W., Jiang, W., Hao, G., Xiao, L., Ke, X., Liu, J., & Gao, H. (2018). Preparation and characterization of RDX/BAMO-THF energetic nanocomposites. *Journal of Energetic Materials*, 36(4), 424–434. <https://doi.org/10.1080/07370652.2018.1473900>
- Cowey, K., Day, S., & Fryer, R. (1985). Examination of Wax-Coated RDX by scanning electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 10(3), 61–64. <https://doi.org/10.1002/prop.19850100302>
- Cumming, A.S. (1994). “Demilitarisation and disposal- United Kingdom studies and applications”, NATO Advances Research Workshop on Conversion Concepts for Commercial Applications and Disposal Technologies of Energetic Systems, Moscow, Russia, proceedings published by Kluwer Academic Publishers, Disarmament Technologies – vol. 14, p. 41-46.
- Dahn, A. (1994). “Chemical and biological processes for decomposition of nitrocellulose-based propellants”, NATO Advances Research Workshop on Conversion Concepts for Commercial Applications and Disposal Technologies of Energetic Systems, Moscow, Russia, proceedings published by Kluwer Academic Publishers, Disarmament Technologies – vol. 14., p. 191-212.
- Davis, T. L. (2012). *The Chemistry of Powder and Explosives*. Angriff Press.

- De Luca, L. T., Shimada, T., Sinditskii, V. P., & Calabro, M. (Orgs.). (2017). *Chemical Rocket Propulsion*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-27748-6>
- Doherty, R. M. ve Watt, D. S. (2008). Relationship Between RDX Properties and Sensitivity. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 33(1), 4–13. <https://doi.org/10.1002/prep.200800201>
- Dreger, Z. A. ve Gupta, Y. M. (2010). Raman Spectroscopy of High-Pressure–High-Temperature Polymorph of Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (ϵ -RDX). *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(26), 7038–7047. <https://doi.org/10.1021/jp102668d>
- Dremin, A. N. (1995). Towards Detonation Theory. *Le Journal de Physique IV*, 05(C4), C4-259-C4-276. <https://doi.org/10.1051/jp4:1995420>
- Ekermen N. (2020). "Patlayıcı ve Yüksek Patlayıcı Maddelerin Özellikleri, Sınıflandırılması ve Patlama Etkileri" Kimya Mühendisleri Odası. 18 Ağustos 2020 tarihinde kaynağından arşivlendi (PDF). Erişim tarihi: 18 Ağustos 2023.
- EPA. (2017). Technical Fact Sheet – Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX). *United States Environmental Protection Agency*.
- Erdoğan, T. (2018). Atık TNT'den Floroglisinol Üretimi. Yüksek Lisans Tezi. Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale. <https://acikerisim.kku.edu.tr/xmlui/bitstream/handle/20.500.12587/16077/526860.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Eriksen, L. H. (1945). *Action Of Explosives On Metals Used In Ammunition*.
- Faylor, B. (1996). "Molten Salt Takes the Bang out of High Explosives", *Science & Technology Review*, p. 16-17.
- Fedoroff, B.T. ve Sheffield, O.E. (1969). *Encyclopedia of Explosives and Related Items* (Patr 2700, Vol. 4). Picatinny Arsenal.
- Ferreira, C., Ribeiro, J., Clift, R., & Freire, F. (2019). A Circular Economy Approach to Military Munitions: Valorization of Energetic Material from Ammunition Disposal through Incorporation in Civil Explosives. *Sustainability*, 11(1), 255. <https://doi.org/10.3390/su11010255>
- Fried, L. E., Howard, W. M. ve Zaug, J. M. (2003). *The equation of state and chemistry of detonation products* (p. 193–224). [https://doi.org/10.1016/S1380-7323\(03\)80028-6](https://doi.org/10.1016/S1380-7323(03)80028-6)
- Gamboa, A. C., Martínez, M., Garbán, G., Esteves, I., Escobar, M., Quintero, K., & Lorenzo, É. (2019). Effect of solvent structure and amine addition on the depolymerization of a bituminous Venezuelan coal. *Fuel*, 235, 908–912. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.095>
- Giltner, S.G., Meschberger, J. ve Worsey, P.N. (1993) "Overview of the demilitarization program for Class 1.1 warheads and rocket motors using high pressure waterjets at the University of Missouri-Rolla", 24th International annual conference of ICT: Energetic materials - insensitivity and environmental awareness, Karlsruhe, Federal Republic of Germany, proceedings published by Fraunhofer - Institut für Chemische Technologie, p. 34-1 – 34-6.
- Ginsburg, D. (1964). *Chemistry and Technology of Explosives*, Vol. L By T.

- Urbański, Pergamon Press, Oxford and Polish Scientific Publishers, Warsaw, 1964. XV + 635 pp. 140s. *Israel Journal of Chemistry*, 2(6), 367–367. <https://doi.org/10.1002/ijch.196400070>
- Hobbs, M. L., Kaneshige, M. J., Erikson, W. W., Brown, J. A., Anderson, M. U., Todd, S. N., ve Moore, D. G. (2020). Cookoff experiments of a melt cast explosive (Komp-B3). *Combustion and Flame*, 213, 268–278. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.12.004>
- Jia, X., Cao, Q., Guo, W., Li, C., Shen, J., Geng, X., Wang, J., & Hou, C. (2019). Synthesis, thermolysis, and solid spherical of RDX/PMMA energetic composite materials. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(22), 20166–20173. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02399-2>
- Johansen, H., Digre Kristiansen, J., Gjersøe, R., Berg, A., Halvorsen, T., Smith, K. ve Nevstad, G. O. (2008). RDX and HMX with Reduced Sensitivity Towards Shock Initiation–RS-RDX and RS-HMX. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 33(1), 20–24. <https://doi.org/10.1002/prop.200800203>
- Kang, H., Kim, H., Lee, C.-H., Ahn, I.-S. ve Lee, K. D. (2017). Extraction-based recovery of RDX from obsolete Composition B. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 56, 394–398. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.07.036>
- Karp, A. (Org.). (2014). *The Politics of Destroying Surplus Small Arms*. Routledge. <https://doi.org/10.4324/9781315879307>
- Kastens, M. L., & Kaplan, J. F. (1950). TNT Into Phloroglucinol. *Industrial & Engineering Chemistry*, 42(3), 402–413. <https://doi.org/10.1021/ie50483a009>
- Kaushik, N., “Actodemil technology for recycling of propellants and energetic wastes—an overview of various applications”, 15th Global Demilitarization Symposium & Exhibition, Reno, Nevada, May 14-17, 2007.
- Khomeriki, S., Mikhelson, R. and Tudeshki, H., “Development of a technology and industrial explosives based on utilized ammunition”, World of mining- Surface & underground, 57(4), 2005, p. 264-269.
- Kıran, M. (2017). Enerjik Malzemelerden RDX’in ve Yeni Türevlerinin Duyarsızlık ve Patlayıcı Performans Analizleri. Yüksek Lisans Tezi. *Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Zonguldak.
- Kim, B. J. Hsin-Neng Hsieh, ve Fong-Jung Tai. (1998). *Method And System For Treating Waste Nitrocellulose* (Patent 5,849,984). United States Patent.
- Kim, K. ve Kim, H. (2008). Agglomeration of NTO on the surface of HMX particles in water-NMP solvent. *Crystal Research and Technology*, 43(1), 87–92. <https://doi.org/10.1002/crat.200710946>
- Kitchens, J.F., Harward, W.E., Lauter, D.M., Wentsel, R.S. ve Valentine, R.S. (1978). *Preliminary Problem Definition Study of 48 Munitions-Related Chemicals. Volume II. Propellant-Related Chemicals*. Defense Technical Information Center.
- Klapötke, T. M. (2017). *Chemistry of High-Energy Materials*. De Gruyter. <https://doi.org/10.1515/9783110536515>

- Krause, H. (1997). Recycling and Disposal Techniques for Energetic Materials. Em *Demilitarisation of Munitions* (p. 73–80). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-011-5604-2_6
- Kröber, H. ve Teipel, U. (2008). Crystallization of Insensitive HMX. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 33(1), 33–36. <https://doi.org/10.1002/prop.200800205>
- Kumar, R., Siril, P. F. ve Soni, P. (2014). Preparation of Nano-RDX by Evaporation Assisted Solvent–Antisolvent Interaction. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 39(3), 383–389. <https://doi.org/10.1002/prop.201300104>
- Lee, J.-S. ve Hsu, C.-K. (2001). The thermal behaviors and safety characteristics of composition B explosive. *Thermochimica Acta*, 367–368, 371–374. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00686-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00686-9)
- Li, W., Morgan, T. J., Herod, A. A. ve Kandiyoti, R. (2004). Thin-layer chromatography of pitch and a petroleum vacuum residue. *Journal of Chromatography A*, 1024(1–2), 227–243. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2003.10.020>
- Lin, C., Liu, J., He, G., Yang, Z., Pan, L., Liu, S., Li, J. ve Guo, S. (2017). Effect of Crystal Quality and Particle Size of HMX on the Creep Resistance for TATB/HMX Composites. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 42(12), 1410–1417. <https://doi.org/10.1002/prop.201700153>
- Ma, X. L., Chen, S. S., Chen, K., Li, L. J., Zhao, J. J., Yang, X. B., Shang, F. Q., Lv, X. J. ve Shu, Q. H. (2020). A novel energetic composite with a special sandwich microstructure: RDX/expanded graphite intercalation composite. *Journal of Physics: Conference Series*, 1507(2), 022013. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1507/2/022013>
- Macek, Andrej. (1962). Sensitivity of Explosives. *Chemical Reviews*, 62(1), 41–63. <https://doi.org/10.1021/cr60215a003>
- Manelis, G. B. (2003). *Thermal Decomposition and Combustion of Explosives and Propellants*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781482288261>
- Manning, T.G. ve Strauss, B. (2003). *Reduction of Energetic Filler Sensitivity in Propellants Through Coating* (Patent US 6,524,706 B1).
- Maranda, A., Nowaczewski, J. ve Miszczak, M. (1993). “Application of the explosives withdrawn from military stocks in the coal-mining industry”, 24th International annual conference of ICT: Energetic materials- insensitivity and environmental awareness, Karlsruhe, Federal Republic of Germany, proceedings published by Fraunhofer – Institut für Chemische Technologie, p. 72-1 – 72-13.
- Maranda, A., Nowaczewski, J. ve Paplinski, A. (2004). “Dismantling of conventional munitions and reuse of energetic materials for industrial purposes”, Defense Industries: Science and Technology Related to Security: Impact of Conventional Munitions on Environment and Population, NATO Science Series vol. 44, Kluwer Academic Publishers, 2004, P. 361-372.
- Mary B. (2009). "Alfred Nobel and the History of Dynamite". About.com Money. Archived from the original on 28 August 2021. Retrieved 10 November.
- Mattos, C. Moreira, E., Diniz, E. D., Dutra, M. F., da Silva, R. C. L., G., Iha, K., ve Teipel, U. (2008). Characterization of Polymer-Coated RDX and HMX

- Particles. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 33(1), 44–50. <https://doi.org/10.1002/prop.200800207>
- Meadus, F. W., Chevrier, P. J. ve Sparks, B. D. (1982). Solvent extraction of athabasca oil-sand in a rotating mill Part 1. Dissolution of bitumen. *Fuel Processing Technology*, 6(3), 277–287. [https://doi.org/10.1016/0378-3820\(82\)90007-8](https://doi.org/10.1016/0378-3820(82)90007-8)
- Michael E. Sitzmann, Stephen Foti, & Carroll C. Misener. (1973). *Solubilities Of High -Explosives: Removal Of High Explosive Fillers From Munitions By Chemical Dissolution*.
- Mitchell, A. R., Coburn, M. D., Schmidt, R. D., Pagoria, P. F. ve Lee, G. S. (2002). Advances in the chemical conversion of surplus energetic materials to higher value products. *Thermochimica Acta*, 384(1–2), 205–217. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(01\)00806-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(01)00806-1)
- Monshi, A., Foroughi, M. R., & Monshi, M. R. (2012). Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 02(03), 154–160. <https://doi.org/10.4236/wjnse.2012.23020>
- Morgan, M.E. and Miller, P.L. (1996). “Recycling propellants and explosives into the commercial explosive industry”, International Symposium on Special Topics in Chemical Propulsion Challenges, Propellants and Combustion: 100 Years after Nobel, Stockholm, symposium proceedings published by Begell House, New York, p.199-204.
- Novik, G. P., & Christensen, D. (2024). Increased impact sensitivity in ageing high explosives; analysis of Amatol extracted from explosive remnants of war. *Royal Society Open Science*, 11(3). <https://doi.org/10.1098/rsos.231344>
- Öz, S., (2010). Bazı Yeni Patlayıcı Maddelerin Termal Analiz Yöntemleriyle İncelenmesi. Doktora Tezi. *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Pant, A. Nandi, A. K. Newale, S. P. Prakash, V. Prasanth, H. ve Pandey, R. K. (2013). Preparation and Characterization of Ultrafine RDX. *Central European Journal of Energetic Materials*, 10(3), 393–407.
- Politzer, P., & Murray, J. S. (2015). Some molecular/crystalline factors that affect the sensitivities of energetic materials: molecular surface electrostatic potentials, lattice free space and maximum heat of detonation per unit volume. *Journal of Molecular Modeling*, 21(2), 25. <https://doi.org/10.1007/s00894-015-2578-4>
- Poulin, İ. Pierre Lessard ve Christian Carrier. (2010). *Literature review on demilitarization of Munitions*.
- Reese, D. A., Groven, L. J., & Son, S. F. (2014). Formulation and Characterization of a New Nitroglycerin-Free Double Base Propellant. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 39(2), 205–210. <https://doi.org/10.1002/prop.201300105>
- Rising, S. and Elliott, J., “Update on demil technology programs at General Atomics”, 16th Global Demilitarization Symposium & Exhibition, Salt Lake City, Utah, May 5-9, 2008.
- Rose A. Pesce-Rodriguez, & Stephanie M. Piraino. (2013). *Chemical and Physical Characterization of Comp A-3 Type II Prills*.

- RTO (Research and Technology Organization). Environmental Impact of Munition and Propellant Disposal: Final Report of Task Group AVT-115; North Atlantic Treaty Organization: Brussels, Belgium, 2010. [Google Scholar].
- Rüdorff, W. ve Hofmann, U. (1938). Über Graphitsalze. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 238(1), 1–50. <https://doi.org/10.1002/zaac.19382380102>
- Simon Quellen Field. (2017). *Boom!: The Chemistry and History of Explosives*. Chicago Review Press.
- Simpson, R. L., Urtiew, P. A., Ornellas, D. L., Moody, G. L., Scribner, K. J., & Hoffman, D. M. (1997). CL-20 performance exceeds that of HMX and its sensitivity is moderate. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 22(5), 249–255. <https://doi.org/10.1002/prop.19970220502>
- Sun Jie, Huang Hui, Zhang Yong, Zheng Ming-xia ve Liu Jun-ling. (2006). In-situ Coating of TATB on HMX. *Chinese Journal Of Energetic Materials*, 14(5).
- Svensson, L., Nyqvist, J.-O. ve Westling, L. (1986). Crystallization of HMX from γ -butyrolactone. *Journal of Hazardous Materials*, 13(1), 103–108. [https://doi.org/10.1016/0304-3894\(86\)80011-5](https://doi.org/10.1016/0304-3894(86)80011-5)
- Şahin, G. (2019). Afyon Alkaloidleri Fabrikası Sıvı – Sıvı Ekstraksiyonu Sırasında Atık Olarak Çıkan Kodeinin Geri Kazanımı. Yüksek Lisans Tezi. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar.
- Şen N. (2013). Azit ve Nitro Grubu İçeren Organik Patlayıcı Maddelerin Termal Analiz Yöntemleri ile İncelenmesi ve Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi (HPLC) Kullanılarak Analiz Olanaklarının Araştırılması. Doktora Tezi. *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Şenol, A. (2003). Batarya Tipi Katı-Sıvı Ekstraksiyon Sisteminde Sıcak Su ile Çay Artıklarından Kafein Ekstraksiyonu: Proses Optimizasyonu Ve Modellenmesi. Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 5(3), 1-10
- Taylor, C. A. ve Rinkenbach, W. H. (1923). The Solubility Of Trinitrotoluene In Organic Solvents ¹. *Journal of the American Chemical Society*, 45(1), 44–59. <https://doi.org/10.1021/ja01654a006>
- Tekdemir, Y. (2011). Nitro-Aromatik ve Nitramin Sınıfı Enerjetik Maddelerin Tayini İçin Sensörlerin Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi. *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Thakre, P. ve Yang, V. (2010). Solid Propellants. Em *Encyclopedia of Aerospace Engineering*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/9780470686652.eae102>
- The Small Arms Survey (2013): Everyday Dangers.
- Thurman, J. T. (2017). *Practical Bomb Scene Investigation*, 3rd ed.; CRC Press: Boca Raton, Taylor&Francis: Boca Raton.
- Upadhye, R.S., Watkins, B.E., Pruneda, C.O. and Brummond, W.A., “Molten salt destruction as an alternative to open burning of energetic material wastes”, Submittal to the I&EC Special Symposium American Chemical Society, Laurence Livermore National Laboratory, document no UCRL-JC117575, 1994.

- Vadhe, P. P., Pawar, R. B., Sinha, R. K., Asthana, S. N. ve Subhananda Rao, A. (2008). Cast aluminized explosives (review). *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 44(4), 461–477. <https://doi.org/10.1007/s10573-008-0073-2>
- Varış, S. (2013). Molecular Modelling Of Some Explosives And Propellants. Doktora Tezi. *Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Wang, J., Wang, Y. ve Lei, J. (2015). The Principle Research of Ammunition Weapon Scrap Destruction. *3rd International Conference on Mechanical Engineering and Intelligent Systems*, 191–195.
- Wen, L., Quancai, S., Wenbin, W. ve Yongke, C. (1996). The Influence of DDT-Preventing Agents upon the Impact Sensitivity of the polyurethane-bonded RDX. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 21(5), 247–250. <https://doi.org/10.1002/prop.19960210507>
- Wilkinson, J. ve Watt, D. (2006). *Review of Demilitarisation and Disposal Techniques for Munitions and Related Materials*.
- Wu, H., Jiang, A., Li, M., Wang, Y., Zhao, F., & Li, Y. (2022). Preparation of Core-Shell-Structured RDX@PVDF Microspheres with Improved Thermal Stability and Decreased Mechanical Sensitivity. *Polymers*, 14(20), 4262. <https://doi.org/10.3390/polym14204262>
- Yaman, H. (2013). Yüksek Enerjili Maddelerin Çift Bazlı (Db) Roket Yakıtlarında Kullanımı ve Performans Etkilerinin Araştırılması. Doktora Tezi. *Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kırıkkale.
- Yinon, J. (1990). *Toxicity and Metabolism of Explosives*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781439805299>
- Yu, J., Jiang, H., Xu, S., Li, H., Wang, Y., Yao, E., Pei, Q., Li, M., Zhang, Y., & Zhao, F. (2023). Preparation and Properties of RDX@FOX-7 Composites by Microfluidic Technology. *Crystals*, 13(2), 167. <https://doi.org/10.3390/cryst13020167>
- Yücel, A. ve Atakol, O. (2020). Nitro Grupları İçeren Klasik Patlayıcı Maddelerin İndirgeme Tepkimeleri ile Kimyasal Bertaraf Yöntemlerinin Araştırılması. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*, 15(1), 45–62. <https://doi.org/10.29233/sdufeffd.612469>
- Yücel A (2020), Enerjik Maddelerin Kimyasal Yöntemlerle Bertaraf Edilmesi. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Zajtchuuk R. ve Jenkins D.P. (1993). “Textbook Of Military Medicine”, Office of The Surgeon General U.S. Department of the Army
- Zapata, F., & García-Ruiz, C. (2020). Chemical Classification of Explosives. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 1–18. <https://doi.org/10.1080/10408347.2020.1760783>
- Zhang L. ve Wu, Y. (2009). The Principle and Application of Supercritical Fluid Extraction Technology Research Briefly [J]. *Journal of Fujian Analysis Test*, 18 (2): 45-49.
- Zhang, Mao-Xi, Eaton, P.E. ve Gilardi, R. (2000). Hepta- and Octanitrocubanes. *Angewandte Chemie International Edition*, 39(2), 401–404.



EKLER

EK 1. TEZDEN TÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Kullanım Ömrünü Tamamlamış Mühimmatlardan RDX Geri Kazanımının Araştırılması

Araştırma Makalesi / Research Article

Soner ALTIN¹, Özgü KÖSE¹, Ayşegül Ünlü METİN^{1,2}, Mehmet TÜRKER^{3*}

¹ Savunma Teknolojileri Ana Bilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale Üniversitesi, Türkiye

² Kimya Bölümü, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kırıkkale Üniversitesi, Türkiye

³ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Teknoloji Fakültesi, Ankara Gazi Üniversitesi, Türkiye

(Geliş/Received : 25.11.2023 ; Kabul/Accepted : 29.12.2023 ; Erken Görünüm/Early View : 08.02.2024)

ÖZ

Mühimmatlar, raf ömürlerinin dolması ve depolama veya kullanım esnasında uygun olmayan koşullarda tutulması sebebiyle kullanım dışı kalmaktadır. Bu çalışmada, askeri mühimmatlarda ana imha maddesi olarak en çok kullanılan ve 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) ve heksahidro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin (RDX) karışımı olan atık Kompozisyon B (Comp-B) patlayıcısından RDX'ın geri kazanımı ve saflaştırılması amaçlanmıştır. Atık Comp-B münahatları, mühimmatın iki farklı yolla elde edilmiş ve farklı RDX geri kazanım yöntemlerine ve saflığına ulaştırılmıştır. Comp-B, hem mekanik yolla (mevuhlama) doğrudan, hem de mühimmatın ana dolgusunu sıcak su ve buhar yöntemi ile eritildiği geri dönüşüm sürecinden elde edilmiştir. Her iki yöntem ile alınan münahatlerden TNT ve RDX'ın toluen içerisindeki çözünürlük farklılıklarından yararlanılarak, TNT uzaklaştırılmış ve RDX elde edilmiştir (rRDX). Geri kazanım verimi, mekanik yöntemle elde edilen Comp-B için %84'ken, sıcak buhar ile eritme yöntemi için %77 olarak hesaplanmıştır. Daha sonra uygulanan saflaştırma işlemi sonrasında, her iki yöntem için RDX saflığı %99'dan daha fazla olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Atık mühimmat, geri dönüşüm, kompozisyon B, ekstraksiyon, RDX, TNT, patlayıcı.

Recovery Studies on RDX from Decommissioned Munitions

ABSTRACT

Munitions become obsolete due to the expiration of their shelf life, storage, or inappropriate conditions during use. In this study, it was aimed to recover and purify RDX from waste Composition-B (Comp-B) explosive, which is a mixture of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT), hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX), which is the most commonly used as the main fusing agent in military munitions. Waste Comp-B samples were obtained from the munition in two different ways, and different RDX recovery percentages and purity were achieved. Comp-B was obtained both mechanically directly from the ammunition and through the recycling process by melting the main filling of the ammunition with hot water and steam method. TNT was removed from the samples obtained by both methods by utilizing the solubility differences of TNT and RDX in Toluene and RDX was obtained (rRDX). The recovery efficiency was 84% for Comp-B obtained by the mechanical method and 77% for the hot water/steam melting method. As a result of the subsequent purification process, RDX purity for both methods was calculated and determined to be more than 99%.

Keywords: Waste ammunition, recycling, composition B, extraction, RDX, TNT, explosive.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Mühimmatlar, raf ömürlerinin dolması, uzun süre depolama veya kullanım esnasında uygun olmayan koşullarda tutulması sebebiyle ya da hasara uğraması sebebiyle kullanım dışı olarak gereksinimlerini karşılayamaması gerekçe kendilerinden beklenen fonksiyonun yerine getiremeyecek olması nedeniyle hurda mühimmat haline gelmektedir. Diğer taraftan teknolojinin de sürekli gelişmesiyle birlikte birçok mühimmat çeşidi taktik gereksinimlere uygun sağlanamamakta ve kullanım dışı kalmaktadır [1].

Ayrıca, mühimmatların depolanması ve imha uzun zaman alan maliyetli bir proses olmasının yanı sıra çevreyi de olumsuz yönde etkilemektedir.

Ömrünü tamamlayan mühimmatlar, çoğunlukla Açık Havada Parlatma Yöntemi, Açık veya Kapalı Ortamda Yakma Yöntemi, Derin Yeraltı Toprak Gömme Yöntemi ve Derin Deniz Boşaltma Yöntemi gibi geleneksel işleme yöntemleri kullanılarak bertaraf edilmektedir [2]. Bu işlemler arasında oluşan büyük miktarda atık gaz ve katı kalıntı çevresel sorunlara neden olmaktadır. Çevre koruma ve kaynak geri dönüşümünün iki yönlü görüldüğünde, kullanım dışı kalmış mühimmatların bertaraf edilmesi için çevre dostu bir yöntemin geliştirilmesi önemli ve gereklidir [2]. Mühimmatın güvenli koşullarda ve minimum çevresel etki ile imha edilmesi, maliyeti yaklaşık 1600 USD/ton olan zahmetli bir süreç haline gelmektedir. Öte yandan, mühimmattan boşaltılan azotlu malzemenin çoğu, gaz artışı sistemli yakma

*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)

e-posta : mntker1961@gmail.com.tr

EK 2. TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

The screenshot displays the Turnitin plagiarism report interface. The main area shows a large red '14' indicating the overall similarity score. Below this, a list of 10 sources is provided, each with a percentage of similarity. The sources are:

Sıra	Kaynak	Oran
1	acikbilim.yok.gov.tr İnternet Kaynağı	%6
2	dspace.ankara.edu.tr İnternet Kaynağı	%2
3	ouci.dntb.gov.ua İnternet Kaynağı	%2
4	dergipark.org.tr İnternet Kaynağı	%1
5	docplayer.biz.tr İnternet Kaynağı	%<1
6	Erciyes Üniversitesi' ne ... Öğrenci Yazılı Ödevi	%<1
7	Afyon Kocatepe Univer... Öğrenci Yazılı Ödevi	%<1
8	Hacettepe University' n... Öğrenci Yazılı Ödevi	%<1
9	c.ymdn.com İnternet Kaynağı	%<1
10	dspace.balikesir.edu.tr İnternet Kaynağı	%<1

The interface also includes a navigation bar at the top with the Turnitin logo, a search bar, and a page number '1 / 1'. On the right side, there is a sidebar with various icons and a search bar. At the bottom, there is a footer with the text 'Sayfa: 4 / 64', 'Kelime Sayısı: 13246', 'Salt-Metin Raporu', and 'Yüksek Çözünürlük'.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Soner ALTIN

Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu

Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü-2002
Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi- Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği A.B.D- 2005

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl/Yıllar :

Yayınları (SCI indeks kapsamında yayınlanmış çalışmalar)

1. Altın, S., Köse, Ö., Metin, A. U., Türker, M. (2024). Kullanım Ömrünü Tamamlamış Mühimmatlardan RDX Geri Kazanımının Araştırılması. Politeknik Dergisi1-1. <https://doi.org/10.2339/politeknik.1395745>

Projeler

1. Kullanım Ömrünü Tamamlamış Mühimmatlardan Patlayıcı Maddelerin Yeniden Kullanıma Kazandırılmasının Araştırılması Projesi, Araştırmacı: Soner ALTIN, Özge KÖSE, Mehmet ÇAĞLAYAN, Yürütücü: Ayşegül Ülkü Metin, 03//2022-27/04/2024 (ULUSAL)