



Reduction of WO_3 by pyrolytic gas derived from waste polycarbonate

Melek Cumbul Altay*, Goktug Tore, Serafettin Eroglu

Department of Metallurgical and Materials Engineering, Faculty of Engineering, Istanbul University, Cerrahpaşa, 34320, İstanbul, Türkiye

Highlights:

- Investigation of the reduction behavior of WO_3 using waste polycarbonate
- Pyrolytic gas contains components such as H_2 and CH_4
- Use of waste polycarbonate as a reducing agent precursor

Keywords:

- Polymer
- Pyrolysis
- Reduction
- Tungsten oxide
- Waste polycarbonate

Article Info:

Research Article

Received: 13.12.2024

Accepted: 29.03.2025

DOI:

10.17341/gazimmfd.1601107

Acknowledgement:

This study is based on a master's thesis conducted by G.T. The study was partially supported by TUBITAK (Project No. 219M377) and Istanbul University-Cerrahpaşa Scientific Research Projects Coordination Unit (Project No. 36219). The authors would like to thank Prof. Atakan Öngen and Cemre Belit Çobanoğlu Kayıkcı for their help in measuring the H_2 and CH_4 contents of the pyrolytic gas and in the elemental analysis of the waste.

Correspondence:

Author: Melek Cumbul Altay
e-mail: mcumbul@iuc.edu.tr
phone: +90 212 173 7070 /20817

Graphical/Tabular Abstract

The study aims to explore, for the first time, the reduction of WO_3 powder by the pyrolytic gas derived from waste PC. The reduction of WO_3 by pyrolytic gas at 1300 K is summarized in Figure A.

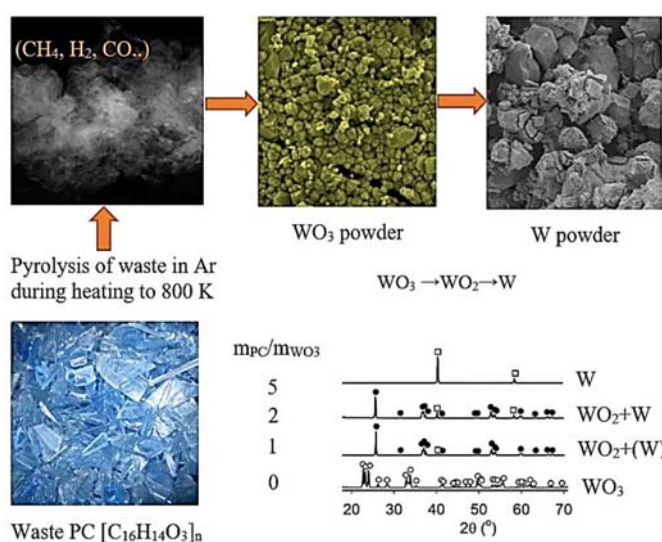


Figure A. Reduction of WO_3 by pyrolytic gas at 1300 K

Purpose: The objective of this study is to examine the reduction of WO_3 powder by pyrolytic gases obtained from waste polycarbonate (PC) within the context of pyrolysis conditions of PC, the influence of reactant ratios, and the thermodynamic feasibility of the processes involved.

Theory and Methods: Thermodynamic feasibility study was carried out using SOLGAS-MIX based on Gibbs' free energy minimization program for the reduction of WO_3 . In the two-heating zone furnace, the PC waste was situated in the low temperature zone (800 K), while the WO_3 powder was positioned in the high temperature zone (1300 K). Ar flowed 42.5 (cm^3/min) to carry the pyrolytic gas evolved from the waste to the oxide powder bed. The elemental, gas and TGA analysis of the waste, XRD, SEM analysis of the products obtained in the experimental study were used as characterization techniques. The reduction of tungsten oxide and pyrolysis of waste PC were also monitored by mass measurements.

Results: Elemental analysis of the waste revealed the C, H and O contents of 74.22 %, 5.58 % and 20.08 % (in wt. %), respectively. TGA analysis indicates that a significant amount of the waste is pyrolyzed in the temperature range 700 K to 800 K. The pyrolytic gas composition was measured to contain 3% H_2 and 2% CH_4 at 720 K, increasing to 15% H_2 and 5% CH_4 at 760 K (in vol.%). The SEM analysis revealed that the products obtained at reactant ratios ($m_{\text{PC}}/m_{\text{WO}_3}$) of 5 and 6, where XRD results confirmed the complete conversion of WO_3 to W, exhibited more cracked particles in their morphology.

Conclusion: The thermodynamic analysis predicted complete WO_3 reduction to W by the pyrolytic gases derived from PC at 1300 K. Waste PC was pyrolyzed significantly during heating to 800 K. The extent of WO_3 reduction increased as the reactant mass ratio was raised at 1300 K. At the ratios of 1 and 2, the products consisted of a major WO_2 phase and a minor W phase. The pyrolytic gas containing H_2 and CH_4 reduced WO_3 completely to W at the ratios of 5 and 6. W particle coarsening was attributed to the deposition of W from the gas phase during the oxide reduction process. This preliminary study demonstrates that waste PC can be recycled as a reducing agent precursor for the reduction of WO_3 .



Atık polikarbonattan elde edilen pirolitik gaz ile WO₃'ün indirgenmesi

Melek Cumbul Altay*, Goktug Tore, Serafettin Eroglu

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 34320, İstanbul, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- WO₃'ün indirgenme davranışı atık polikarbonat kullanılarak incelenmesi
- Pirolitik gazın H₂ ve CH₄ gibi bileşenler içermesi
- Atık polikarbonat, bir indirgeme ajan öncüsü olarak kullanılması

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 13.12.2024

Kabul: 29.03.2025

DOI:

10.17341/gazimmfd.1601107

Anahtar Kelimeler:

Atık Polikarbonat,
İndirgeme,
Polimer,
Piroliz,
Tungsten oksit.

ÖZ

Bu çalışma, atık polikarbonatın (PC) indirgeme ajanı öncüsü olarak kullanıldığı WO₃ indirgeme davranışını rapor etmektedir. Çalışmanın amacı, bu atığın pirometalurjide geri dönüştürülebilir olup olmadığını belirlemektir. Burada sunulan yöntem, iki bölgeye sahip bir fırında neredeyse eşzamanlı gerçekleşen iki süreçten oluşmaktadır: Argon (Ar) gazı akışı altında 800 K'ye kadar ısıtma sırasında atığın pirolizi ve ardından 1300 K'de H₂ ve CH₄ gibi pirolitik gaz türleriyle WO₃'ün indirgenmesi. W-O-C-H-Ar sistemine ait termodinamik analizler, WO₃'ün 1300 K'de tamamen metalik W'ye indirgenmesinin mümkün olduğunu öngörmüştür. Reaktan kütle oranı (m_{PC}/m_{WO3}) 8'e kadar değiştirilmiştir. XRD desenleri ve kütle ölçümleri, ürünlerdeki WO₂ içeriğinin oran 5'e yükseltildiğinde azaldığını göstermiştir. Bu oranda hazırlanan ürün, yalnızca tek fazlı metalik W içermektedir. Daha yüksek oranlarda, W fazı birlikte küçük bir miktarda W₂C fazı da gözlenmiştir. Oksit indirgeme miktarının artmasıyla birlikte W tanecik boyutunun da arttığı belirlenmiştir; bu durum, gaz fazından önceden indirgenmiş tanecikler üzerine W'ın birikimine atfedilmiştir. Bu ön çalışma, atık PC'nin pirometalurjik uygulamalarda indirgeme ajanı öncüsü olarak geri dönüştürülebilir olduğunu göstermektedir.

Reduction of WO₃ by pyrolytic gas derived from waste polycarbonate

H I G H L I G H T S

- Investigation of the reduction behavior of WO₃ using waste polycarbonate
- Pyrolytic gas contains components such as H₂ and CH₄
- Use of waste polycarbonate as a reducing agent precursor

Article Info

Research Article

Received: 13.12.2024

Accepted: 29.03.2025

DOI:

10.17341/gazimmfd.1601107

Keywords:

Polymer,
Pyrolysis,
Reduction,
Tungsten oxide, Waste
polycarbonate

ABSTRACT

This study reports the reduction behavior of WO₃ using waste polycarbonate (PC) as a reducing agent precursor. It aims to determine if the waste is recyclable in pyrometallurgy. The methodology presented here consisted of almost two simultaneous processes taking place in a two-zone furnace: Pyrolysis of the waste during heating to 800 K in Ar flow and the reduction of WO₃ at 1300 K by the pyrolytic gas species such as H₂ and CH₄. The thermodynamic analysis of the W-O-C-H-Ar system predicted that complete WO₃ reduction to W was possible at 1300 K. The reactant mass ratio (m_{PC}/m_{WO3}) was varied up to 8. XRD patterns and mass measurements indicated that the WO₂ content of the products decreased as the ratio was raised to 5. The product prepared at this ratio contained a single phase W. A minor W₂C phase coexisted with W at higher ratios. W particle size increased with the extent of the oxide reduction possibly due to the deposition of W species from the gas phase on pre-reduced particles. This preliminary study demonstrates that waste PC is recyclable as a reducing agent precursor in pyrometallurgical applications.

1. Giriş (Introduction)

Tungsten (W), yüksek erime noktası (3683 K), düşük termal genleşme katsayısı ($4.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$), yüksek elastikiyet modülü (407 GPa) ve yüksek yoğunluk (19.3 g/cm^3) gibi dikkat çekici özelliklere sahiptir [1]. Bu özellikleri nedeniyle, kinetik enerji delicileri, radyasyon kalkanları ve ısıtma elemanları gibi birçok bileşenin üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca, W, tungsten karbür (WC) üretiminde en yaygın kullanılan kaynaktır. WC, kalıp, kesici takımlar ve nozül gibi aşınmaya dayanıklı parçaların üretiminde geniş bir şekilde kullanılmaktadır. W içeren parçalar, tozların karıştırılması, preslenmesi ve sinterlenmesi yoluyla üretilmektedir [2].

W tozları genellikle, tungsten cevherleri ve konsantreleri (örneğin, tungstik asit (H_2WO_4), şelit (CaWO_4) ve amonyum paratungstat ($(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) işlenmesi sırasında oluşan bir ara bileşik olan WO_3 ’ ten elde edilmektedir. WO_3 genellikle yüksek sıcaklıklarda, örneğin 900 K’ de, H_2 gazı ile metalik W’ ye indirgenir. H_2 gazı genellikle doğal gazın veya metanın pirolizi ya da suyun elektrolizi yoluyla üretilir. Bu çalışmada sunulan atık plastik pirolizi yaklaşımı, H_2 ve CH_4 gibi indirgeme ajanlarının elde edilmesi için alternatif bir yol olarak seçilmiştir. Her yıl yaklaşık 430 milyon ton plastik atık üretilmekte ve bu atığın %20’sinden azı uygun şekilde yönetilmektedir [3]. Çoğu yakılmakta, depolama alanlarına atılmakta veya doğal çevreye salınmaktadır [4]. Polikarbonat (PC), yüksek darbe direnci, iyi tokluk, yüksek ışık geçirgenliği, kimyasal ve ısı direnci ile elektriksel yalıtım özelliklerine sahip olduğu için otomobil far kapakları, kompakt diskler ve kurşun geçirmez camlar gibi birçok uygulamada yaygın olarak kullanılan bir plastiktir [5]. PC’ nin yaygın kullanımı, bu plastiğin atığının bol miktarda bulunmasına yol açmaktadır.

Plastiklerin gaz ve sıvı ürünlere pirolizi, bunları geri dönüştürmek için çekici bir yöntemdir. Örneğin, pirolitik gazlar ve yağlar ısıtma ve motor uygulamalarında kullanılabilir [6]. Yazarlar, yakın zamanda, yüksek H_2 ve CH_4 içeriği nedeniyle, atık polietilen ve lastiklerden üretilen pirolitik gazları NiO [7] ve Co_3O_4 [8] indirgemek için kullanmıştır. Atık PC’ de yüksek H_2 ve C içeriği ve bol miktarda bulunabilirliği nedeniyle sürdürülebilir bir indirgeme ajanı öncüsü olarak yüksek bir potansiyele sahiptir [9].

Bu çalışma, ilk kez atık PC’ den üretilen pirolitik gaz ile WO_3 tozunun indirgenmesini incelemeyi amaçlamaktadır. İlk olarak, PC piroliz koşulları termogravimetrik analiz (TGA) ile incelenmiştir. Daha sonra, WO_3 tozunun indirgenme davranışı, PC içeriği veya reaktan oranı fonksiyonu olarak araştırılmıştır. Ayrıca, WO_3 ’ ün PC kökenli türlerle indirgenmesinin fizibilitesini incelemek ve piroliz ile oksit indirgeme süreçlerine ışık tutmak için bir termodinamik analiz gerçekleştirilmiştir.

2. Deneysel ve Teorik Metotlar (Experimental and Theoretical Methods)

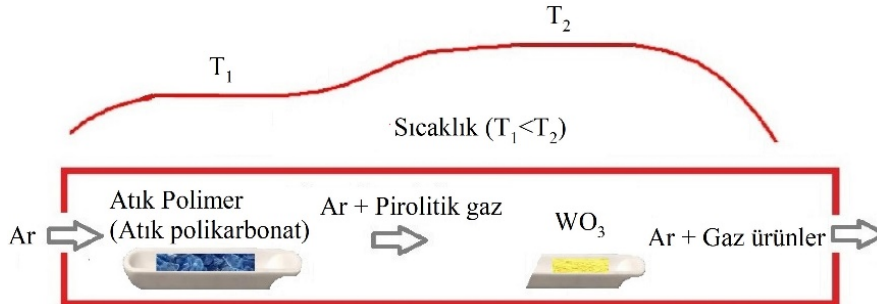
2.1. Deneysel Metot (Experimental Method)

Şekil 1, atık PC ve WO_3 tozunun ısıtılmasında kullanılan sıcak duvarlı fırını göstermektedir. Fırın, esas olarak yatay bir kuvars tüpten (1150 mm uzunluk x 21 mm çap) ve bağımsız olarak kontrol edilen iki ısıtma bölgesinden oluşmaktadır. Atık, düşük sıcaklık bölgesine (şekilde T_1 ile işaretlenmiştir), Sigma Aldrich tarafından sağlanan WO_3 tozu ise yüksek sıcaklık bölgesine (T_2) yerleştirilmiştir. Pirolitik gaz elde etmek için PC’ den yapılmış bir damacana şişesi kullanılmıştır. Şişe, 2-3 mm uzunluğunda parçalar halinde kesilmiştir. Atık materyali fırına yerleştirmek için 80 mm uzunluğunda ve yaklaşık 10 mm genişliğinde bir alümina (Al_2O_3) kayıkçık kullanılmıştır. WO_3 tozu (0,05 g) için ise ön kısmı kesilmiş, 30 mm uzunluğunda ayrı bir alümina kayıkçık kullanılmıştır. Tozun nem içeriği % 0,1 olarak ölçülmüştür. Kayıkçıklar arasındaki mesafe yaklaşık 500 mm’dir. Atıktan çıkan pirolitik gazı oksit tozu yatağına taşımak için 42,5 standart cm^3/dak hızında argon (Ar) gazı akışı sağlanmıştır.

Atık malzemenin elementel analizi, bir CHNS analiz cihazı (Elementar Vario El Cube CHNSO) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Atık PC’ nin termogravimetrik analizi, 10 K/dak ısıtma hızıyla bir TGA cihazı (Hitachi model EXSTAR TG/DTA6200) kullanılarak Ar gaz akışında yapılmıştır. Pirolitik gazın 720 K ve 760 K’ deki H_2 ve CH_4 içeriğini belirlemek için ise 80 mm çapında ve 500 mm uzunluğunda çelik tüpten yapılmış, ABB çevrimiçi gaz analiz cihazı ile donatılmış ayrı bir fırın kullanılmıştır. Ancak, cihazın sınırlı kapasitesi nedeniyle yalnızca bu türler (H_2 , CH_4) tespit edilebilmiştir. Polikarbonatın ana termal bozunma mekanizmasının iki aşamada (i) izopropiliden bağlarının zincir parçalanması ve (ii) karbonat bağlarının hidrolizi/alkolizi şeklinde gerçekleştiği ve ana gaz ürünlerinin (örneğin CO_2 , CO ve CH_4) dekarboksilasyon ve CH_3 -bozunma reaksiyonlarının sonucunda ortaya çıktığı ifade edilmiştir [10].

Şekil 2, atık PC ve WO_3 için sıcaklık-zaman diyagramlarını göstermektedir. İlk olarak, oksit tozu 10 K/dak ısıtma hızıyla 1300 K’ ye kadar ısıtılmıştır. Daha sonra atık PC, oda sıcaklığından 700 K’ ye kadar 10 K/dak hızla, 700 K’ den 800 K’ ye kadar ise 1 K/dak hızla ısıtılmıştır. Oksit, 1300 K’ de izotermal olarak 140 dakika bekletilirken, atık PC ısıtmaya devam edilmiştir. Atık/ WO_3 kütle oranı ($m_{\text{PC}}/m_{\text{WO}_3}$) 8’e kadar değiştirilmiştir. Piroliz ve oksit indirgenme derecesi, kütle ölçümleri kullanılarak izlenmiştir (Eş. 1). Kütle ölçümleri, deney öncesi ve sonrası oda sıcaklığında $\pm 10^{-4}$ g hassasiyetli bir elektronik terazi (Radwag model AS 220.R2) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

$$\% \text{ Kütle} = (m_p/m_o) \times 100 \quad (1)$$

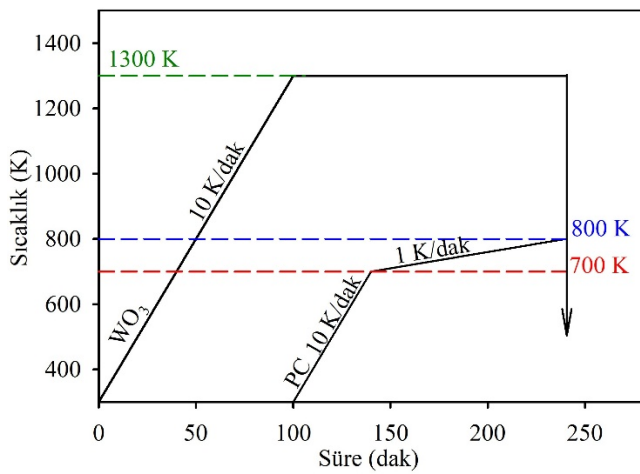


Şekil 1. Atık PC pirolizi ve WO_3 tozu indirgenmesi için kullanılan deney düzeneğinin şematik gösterimi (Schematic of the experimental set-up used for waste PC pyrolysis and WO_3 powder reduction)

Ürünlerin ve WO_3 tozunun morfolojik özelliklerini incelemek için 5 kV çalışma geriliminde geniş alan dedektörüyle donatılmış bir alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FEI QUANTA FEG 250) kullanılmıştır. X-ışını kırınımı (XRD) desenleri, bakır radyasyon tüpüyle donatılmış bir parafokus X-ışını difraktometresi (Phillips, PB1050) kullanılarak $2^\circ/\text{dak}$ tarama hızında kaydedilmiştir. Faz analizi, ürünlerin kristalografik düzlemlerine ait pik yoğunluklarının ve düzlemlerarası mesafe, toz difraksiyon dosyalarında (PDF kartlarında) listelenen verilerle karşılaştırılması yoluyla yapılmıştır [11].

Düzlemler arası mesafe, Eş. 2 ile ifade edilen Bragg yasası kullanılarak hesaplanmıştır. Göreceli tepe yoğunlukları, arka planın üzerindeki tepe alanlarından ölçülmüştür.

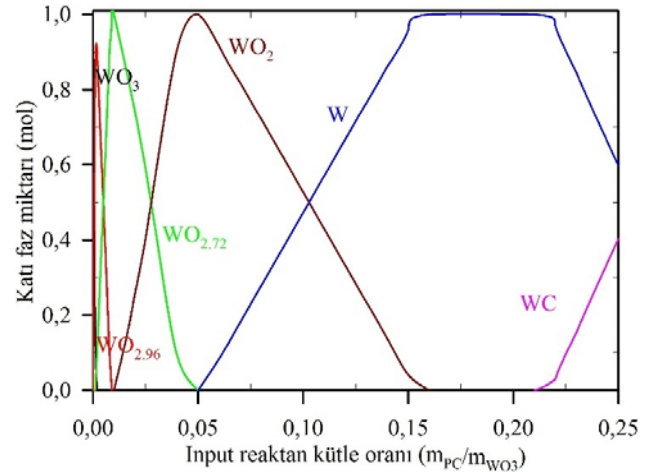
$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (2)$$



Şekil 2. Atık PC'nin pirolizi ve WO_3 indirgenmesi için argon akışında sıcaklık-zaman diyagramları
(Temperature-time diagrams for the waste PC pyrolysis and WO_3 reduction in Ar flow)

2.2. Termodinamik Fizibilite (Thermodynamic Feasibility)

Termodinamik fizibilite çalışması, Gibbs serbest enerji minimizasyon yöntemine dayanan SOLGAS-MIX yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir [12, 13]. Hesaplamadan önce bir veri dosyası hazırlanmıştır. Bu dosya, W-O-C-H-Ar sisteminde bilinen tüm olası türleri ve bunlara ait termodinamik verileri içermektedir. Sistem, 70 gaz türü (örneğin, H_2 , CO , H_2O , CH_4 , CO_2 , $WO_2(OH)_2$) ve 10 katı fazdan (WO_3 , $WO_{2.96}$, $WO_{2.90}$, $WO_{2.72}$, W, WC, W_2C , C) oluşmaktadır. Gibbs serbest oluşum enerjisi verileri, termokimyasal tablolar üzerinden elde edilmiştir [14, 15]. Yazılım, belirli bir başlangıç element bileşimi, sıcaklık (1300 K) ve basınç (1 atm) için sistemin enerjisinin minimize edildiği katı ve gaz bileşimlerini hesaplamıştır. Hesaplamalar, reaktant kütle oranı ($m_{PC}/m_{WO_3} = 0 - 1$) fonksiyonu olarak yapılmıştır. Şekil 3, W-C-O-H-Ar sisteminde öngörülen katı fazları göstermektedir. Şekilden görüldüğü üzere, WO_3 , reaktant oranının $\sim 0,05$ 'e yükseltilmesiyle sırasıyla $WO_{2.96}$, $WO_{2.72}$ ve WO_2 fazlarına indirgenmektedir. WO_2 'nin W'ye indirgenmesi $\sim 0,16$ oranında tamamlanmaktadır. Tek fazlı W, $\sim 0,16$ ile $\sim 0,21$ oranları arasında bulunmaktadır. Oranın daha da artırılması durumunda WC ve serbest C (oran $> 0,34$ 'te) oluşmaktadır. Sonuçlar, PC kaynaklı gaz türleriyle WO_3 indirgenmesinin oldukça uygun olduğunu göstermektedir. Ancak, deneysel olarak WO_3 indirgenmesinin tam anlamıyla sağlanabilmesi için çok daha yüksek reaktant oranlarına veya PC miktarına ihtiyaç duyulmaktadır; bu durum daha sonra açıklanacaktır.



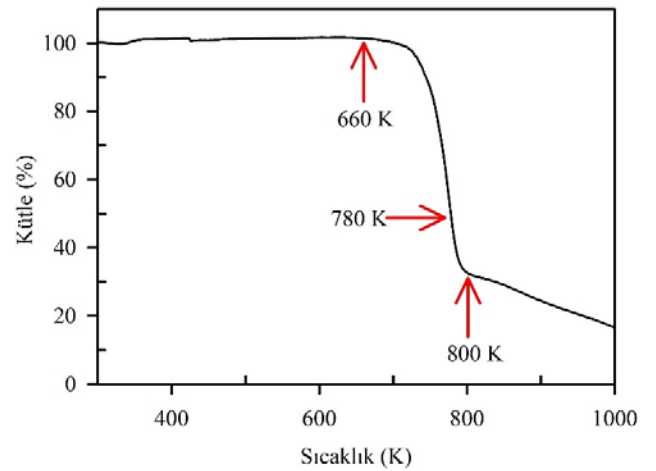
Şekil 3. Reaktant oranı (m_{PC}/m_{WO_3}) ile katı bileşimdeki değişimleri göstermektedir. Burada m, kütleyi ifade etmektedir. Veriler, W-O-C-H-Ar sisteminde 1 atm ve 1300 K koşullarında gerçekleştirilen termodinamik hesaplamalardan elde edilmiştir

(Variations of the solid composition with the reactant ratio m_{PC}/m_{WO_3} , where m is the mass. The data were obtained from the thermodynamic computations carried out in the W-O-C-H-Ar system at 1 atm and 1300 K)

3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

3.1. Atık PC'nin Karakterizasyonu (Characterization of Waste PC)

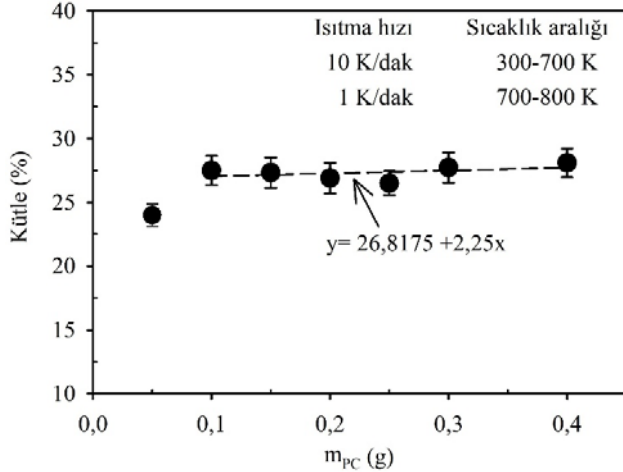
Atık PC'nin element analizi, kütlece % 74,22 C, % 5,58 H ve % 20,08 O içerdiğini ortaya koymuştur. Ayrıca % 0,12 N içerdiği belirlenmiştir. Şekil 4, atığın Argon (Ar) akışı altında 1000 K'ye kadar ısıtılması sırasında elde edilen TGA eğrisini göstermektedir. Eğri, atığın pirolizinin veya kütle azalmasının yaklaşık 660 K'de başladığını (şekilde kırmızı ok ile işaretlenmiştir) göstermektedir. Atığın %50' sinin gaz fazına geçtiği sıcaklık yaklaşık 780 K olarak belirlenmiştir. Isıtmanın 800 K'ye kadar devam etmesiyle, kütle % 32,67'ye düşmektedir. Sıcaklık 800 K'den 1000 K'ye çıkarıldığında ise kütle hafifçe azalarak yaklaşık %18'e ulaşmaktadır. TGA eğrisi, atığın önemli bir kısmının 700 K ile 800 K arasındaki sıcaklık aralığında piroliz edildiğini göstermektedir. Bu sıcaklık aralığı, WO_3 indirgenmesi çalışmaları için atıktan pirolitik gaz elde edilmesi açısından uygun görünmektedir.



Şekil 4. Atık PC'nin argon atmosferinde 10 K/dak ısıtma hızıyla 1000 K'ye ısıtılması sırasında elde edilen TGA eğrisi
(A TGA curve of the waste PC heated at a rate of 10 K/min to 1000 K in an Ar atmosphere)

3.2. Piroolitik Gaz ve WO₃ İndirgenmesi (Pyrolytic gas and WO₃ reduction)

Şekil 5, iki ısıtma bölgesine sahip fırında 800 K'ye ısıtılan PC'nin kütle yüzdesini (%) başlangıç PC kütlelerinin bir fonksiyonu olarak göstermektedir. Başlangıç kütlesi 0,05 g olan PC için nihai kütle yaklaşık % 24,0 ± 0,9 olarak ölçülmüştür. Başlangıç kütlesi 0,05 g'den daha yüksek olduğunda nihai kütle yüzde değerlerinin biraz daha büyük olduğu gözlemlenmiştir. 0,1-0,4 g aralığındaki verilere doğrusal en küçük kareler yöntemi uygulandığında kütle değerinin % 26,8' den % 27,7' ye hafif bir artış gösterdiği elde edilen kesikli çizgiden görülmektedir. Piroolitik gazdaki H₂ içeriği hacimce % 3 olarak 720 K' de, % 15 olarak ise 760 K' de ölçülmüştür. CH₄ için değerler sırasıyla % 2 ve % 5 olarak belirlenmiştir. PC piroliz ürünleri, 700-800 K sıcaklık aralığında O-C-H-Ar sisteminde de öngörülmüştür. Bu analiz için değerlendirilen bileşenler arasında H₂, hidrokarbonlar (ör. CH₄, C₂H₄), C₂H₄O₂, H₂O, CO ve CO₂ bulunmaktadır. Termodinamik analiz, bu sıcaklıklarda H₂ ve CH₄ oluşumunu öngörmüştür. Ayrıca termodinamik analizde, CO, CO₂ ve H₂O gibi ek bileşenlerin de pirolitik gazda bulunduğunu göstermiştir. 720 K' de gazdaki türlerin hacimce konsantrasyonları, CO, CO₂, CH₄, H₂O ve H₂ için sırasıyla % 0,2, % 0,2, % 6,67, % 8,5 ve % 8,68' dir. 760 K' de gazdaki türlerin hacimce konsantrasyonları ise CO, CO₂, CH₄, H₂O ve H₂ için sırasıyla % 0,9, % 1,3, % 5, % 7,25 ve % 12,3' dür. Bu veriler, piroliz gazının sıcaklığa bağlı bileşimindeki değişimleri ve PC' nin hidrojen içeriği ile indirgenme potansiyelini açıkça göstermektedir.

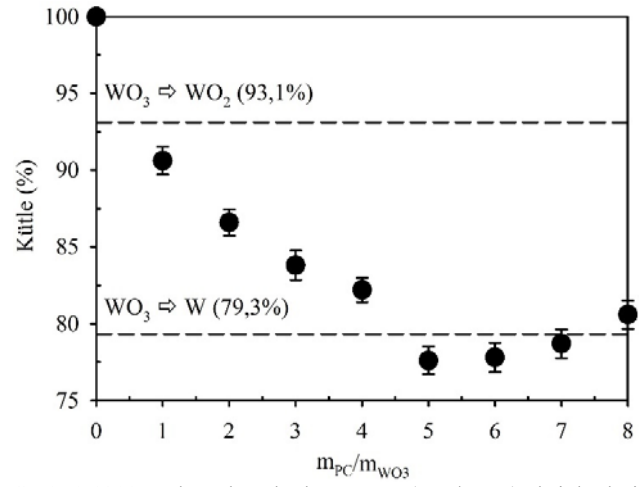


Şekil 5. 800 K'ye ısıtıldıktan sonra atık miktarının PC kütlelerine göre değişimi. Kesikli çizgi, 0.1-0.4 g aralığındaki PC kütle verilerine en küçük kareler yöntemiyle uyarlanan doğrusal denklemi temsil etmektedir

(Variation of PC mass with the amount of waste after heated to 800 K. The linear equation indicated above is obtained by a least-square fit to the data in the PC mass range 0.1 to 0.4 g.)

Argon akışıyla taşınan pirolitik gaz WO₃ tozuyla reaksiyon tüpünde gaz akış yönünde reaksiyona sokulmuştur. Şekil 6, oksit kütlelerinin reaktan oranına (m_{PC}/m_{WO_3}) bağlı olarak değişimini göstermektedir. Reaktan oranı 1'de, oksit kütlesi %90,6 olarak ölçülmüştür. Bu değer, WO₃' ün WO₂' ye tam indirgenmesini temsil eden kesikli çizgi (%93,1) seviyesinden düşüktür. Kütledeki bu azalma, gaz fazındaki bileşenler ile oksit arasındaki reaksiyon sonucu oluşan O₂ kaybına bağlanmaktadır. Oran 5'e yükseldiğinde, kütle %77,6' ya düşmektedir. Bu değer, WO₃' ün W' ye tam indirgenmesini temsil eden çizginin (% 79,3) altındadır. Bu durum, bazı W-türlerinin gaz fazında kaybını işaret etmektedir. Oran 8'e yükseldiğinde, kütlede hafif bir artış gözlemlenmektedir; örneğin, oran 8' de kütle % 80,6 olarak ölçülmüştür. Bu kütle artışı, XRD deseni (Şekil 7) ile

gösterileceği üzere, önceden indirgenmiş partiküller tarafından C' un alınımına atfedilmektedir.

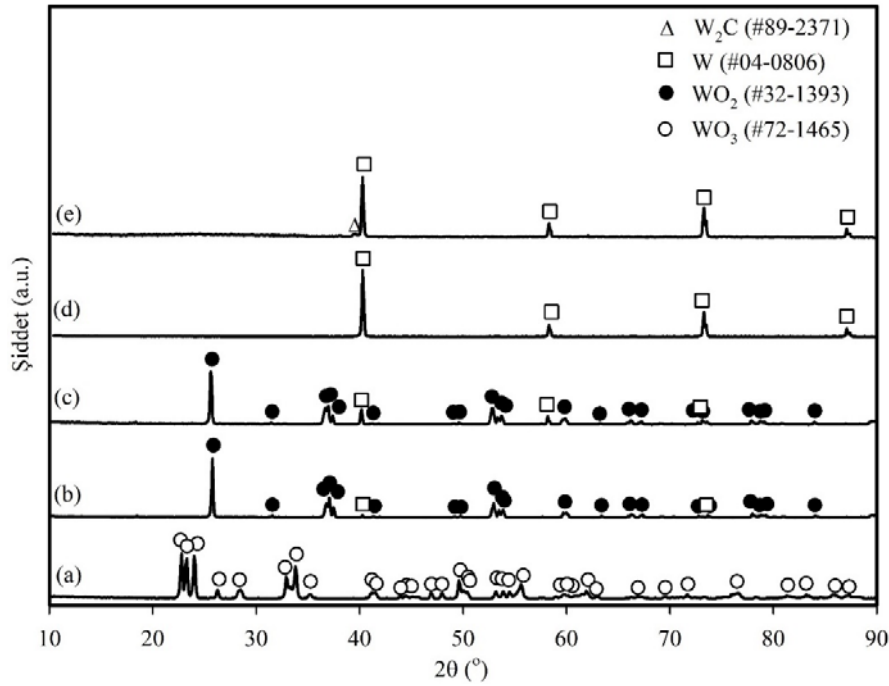


Şekil 6. 1300 K' de reaktan kütle oranının (m_{PC}/m_{WO_3}) oksit kütlelerine etkisi

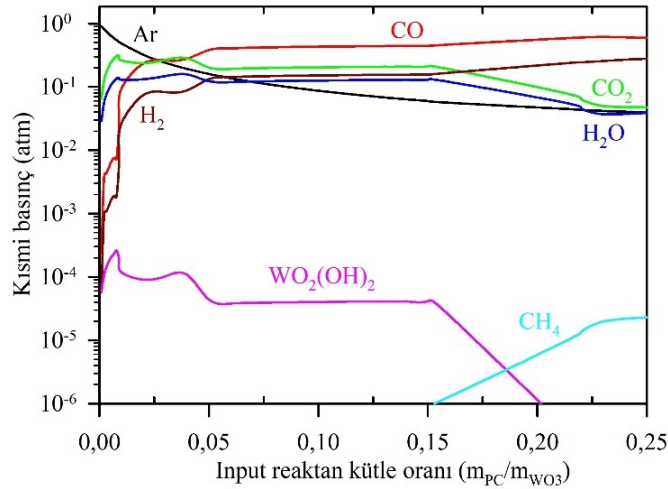
(Effect of the reactant mass ratio (m_{PC}/m_{WO_3}) on the oxide mass at 1300 K.)

Şekil 7, başlangıç oksit tozunun ve çeşitli reaktan oranlarında elde edilen ürünlerin XRD desenlerini göstermektedir. Başlangıç tozu, beklenildiği gibi standart dosya kartında (PDF # 72-1465) belirtilen monoklinik WO₃ difraksiyon piklerini sergilemektedir. Reaktan oranı 1'de elde edilen ürünün XRD deseninde WO₂' ye (PDF # 32-1393) ait pikler görülmektedir (desen b). Ayrıca XRD deseninde yaklaşık $2\theta=40,2^\circ$ ve $2\theta=73,12^\circ$ de açık kare sembollerle işaretlenmiş, hacim merkezli kübik (HMK) W fazının (110) ve (211) kristalografik düzlemlerine atfedilen en güçlü ve ikinci güçlü pikler yer aldığı belirlenmiştir. Oran 2' de, bu W ait pikler daha belirgin hale gelmektedir (desen c). Yaklaşık $2\theta=58,2^\circ$ de (200) kristalografik düzlemine ait üçüncü bir W piki de görünmektedir. Ancak, WO₂ pikleri hâlâ kırınım deseninde daha yoğun faz olarak görülmektedir. Oran 5' de, $2\theta=40,25^\circ$, $2\theta=58,23^\circ$, $2\theta=73,10^\circ$ ve $2\theta=87,00^\circ$ de yalnızca tek faz W ait pikler gözlemlenmektedir (desen d). Bu pikler sırasıyla HMK W fazının (110), (200), (211) ve (220) kristalografik düzlemlerine karşılık gelmektedir. W' in kristalografik düzlemler arası mesafesi sırasıyla 0,2240 nm, 0,1584 nm, 0,1294 nm ve 0,1120 nm olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, PDF kart # 04-0806'da bildirilen standart değerlerle (0,2238 nm, 0,1582 nm, 0,1292 nm ve 0,1119 nm) oldukça uyumludur. Pik şiddetleri (100; 14,7; 22,1; 7,6) standart W difraksiyon Pdf dosyasında listelenen değerlerine (100; 15; 23; 8) yakındır. Ayrıca, toz partikül boyutunun mikron boyutunda olduğunu ve mikro gerilme olmadığını desendeki piklerin keskinliğinden anlaşılmaktadır. Örneğin, (110) zirvesinin yarı maksimum yoğunlukta tam genişliği yaklaşık 25° dir. Oran 6' da, W₂C (110) fazına ait zayıf bir pik $2\theta=39,6^\circ$ pozisyonunda güçlü W fazına ait piklerin yanında görülmektedir (desen e). Bu sonuçlar, Şekil 6'daki kütle verileriyle uyumlu bir şekilde, WO₃'ün oran 5 ve 6'da tamamen W' a dönüştüğünü göstermektedir.

WO₃' ün W' a indirgenmesi, reaktan oran 5'te tamamlanmıştır. Ancak bu oran, termodinamik analizle öngörülen oranlardan daha yüksektir. Bu tutarsızlık, kısmen reaktör özelliklerine ve termodinamik varsayımlara bağlanabilir. Termodinamik analiz, kapalı bir sistem varsayarak reaksiyonların kinetik sınırlamalar olmaksızın gerçekleşeceğini öngörmektedir. Ancak, deneyler açık tüp reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Bu durum, Argon tarafından taşınan bazı pirolitik gazların oksit yatağının üzerinden geçerek oksit partikülleriyle reaksiyona girmeden sistemden çıkmasına neden olmuştur.



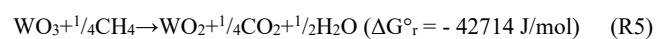
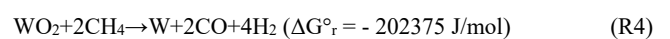
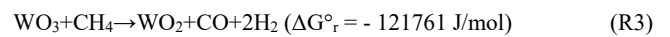
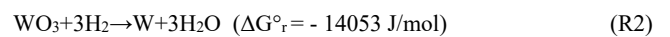
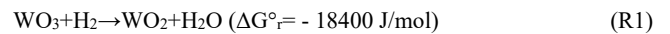
Şekil 7. (a) Orijinal tozun ve sırasıyla (b) kütle oranı: 1, (c) kütle oranı: 2, (d) kütle oranı: 5 ve (e) kütle oranı: 6’ da elde edilen ürünlerin XRD desenleri
(XRD patterns of (a) original powder and (b-e) the products obtained at the reactant mass ratios (m_{PC}/m_{WO_3}) of (b) 1, (c) 2, (d) 5, and (e) 6.)

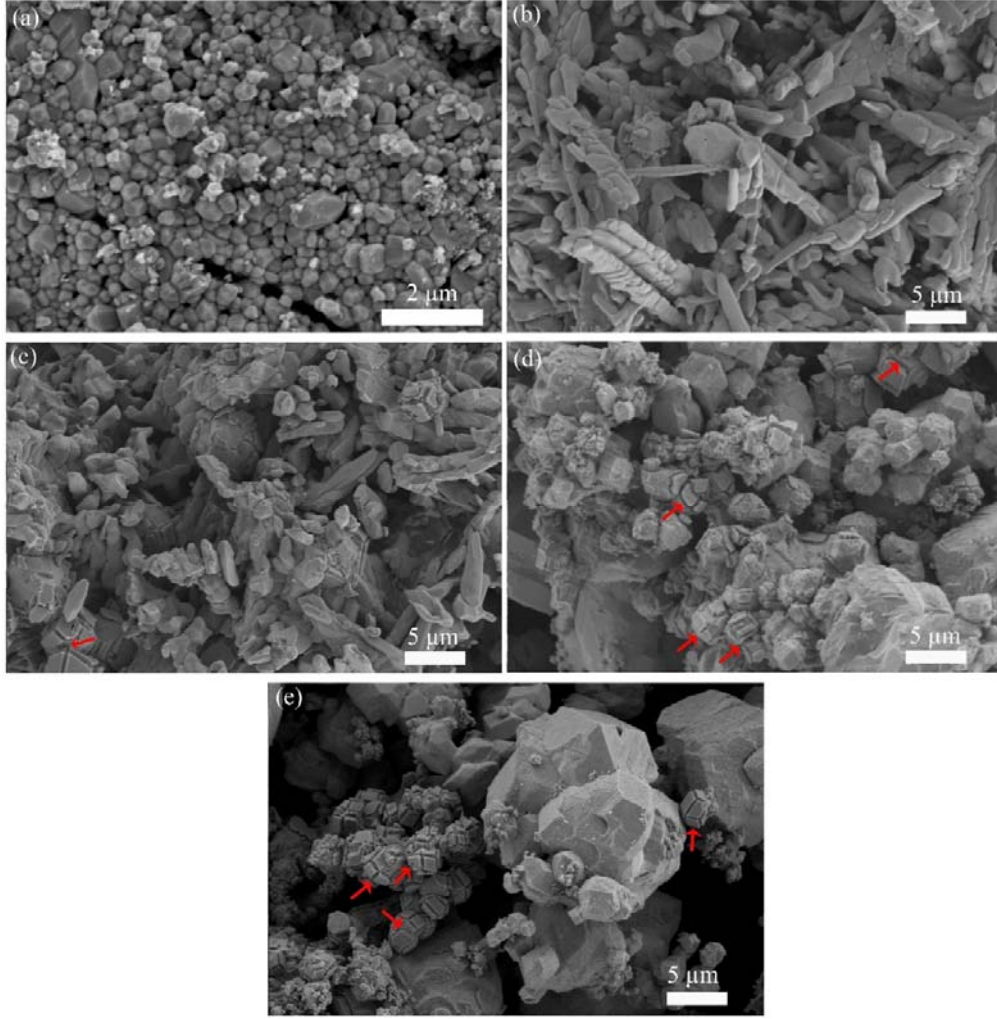


Şekil 8. Reaktan oranı (m_{PC}/m_{WO_3}) ile gaz türlerinin kısmi basınçlarındaki değişim. Veriler, W-O-C-H-Ar sisteminde 1 atm ve 1300 K’de yapılan termodinamik hesaplamalardan elde edilmiştir
(Variations of the partial pressures of gaseous species with the reactant ratio m_{PC}/m_{WO_3} , where m is the mass. The data were obtained from the thermodynamic computations carried out in the W-O-C-H-Ar system at 1 atm and 1300 K)

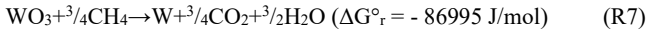
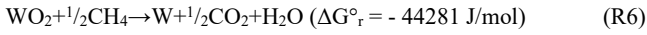
Ayrıca, tutarsızlık kısmen yavaş kütle transferi ve reaksiyon kinetiklerinden kaynaklanabilir. Bu süreçler, fırında denge durumunun tam olarak sağlanması için yeterince hızlı gerçekleşmemiş olabilir. PC’nin pirolizi, (i) Pirolitik gaz bileşenlerinin (örneğin, H_2 , CH_4 , CO) atıktan sınır tabakası boyunca ana akışa difüzyonu, (ii) Gaz türlerinin Argon tarafından oksit yatağına taşınması, (iii) Bileşenlerin sınır tabakasından oksit partiküllerine difüzyonu, (iv) Bileşenlerin oksit partikül yüzeyine adsorpsiyonu, (v) Oksitlerin indirgenmesi, (vi) İndirgenmiş türlerin katmanlardan $W/WO_2/WO_3$ arayüzeylerine difüzyonu, (vii) Gaz fazına reaksiyon ürünlerinin transferi olmak üzere fırın içerisinde aynı anda birden fazla işlemin gerçekleştiğinin de göz ardı edilmemesi

gerekmektedir. Oluşan indirgenmiş katı ve gaz ürünlerine yol açan olası kimyasal reaksiyonlar şu denklemlerle ifade edilebilir (R1)-(R7).



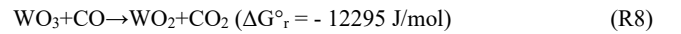


Şekil 9. (a) Kullanılan WO₃ tozunun ve m_{PC}/m_{WO₃} oranlarının (b) 1, (c) 2, (d) 5 ve (e) 6 olduğu durumlarda elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri. Çatlaklara sahip partiküller kırmızı oklarla işaretlenmiştir (SEM images of (a) the WO₃ powder used, and the products obtained at the m_{PC}/m_{WO₃} ratios of (b) 1, (c) 2, (d) 5 and (e) 6. Particles with cracks are marked with red arrows)



1300 K' de yapılan hesaplamalar reaksiyonların Gibbs Serbest Enerji Değişim (ΔG°_r) değerlerinin negatif olduğunu göstermektedir. Bu, reaksiyonların termodinamik olarak gerçekleşme olasılığını desteklemektedir. Gaz bileşenlerin difüzyon hızları, moleküler ağırlık ve boyutlarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Bu durum, toz yatağı içinde ana akıştan farklı, kendiliğinden oluşan bir lokal atmosfer yaratabilir. H₂, gaz fazında en yüksek difüzyon hızına sahip bileşendir. Bunun nedeni, en küçük atomik boyuta ve en düşük kütleyle sahip olmasıdır. Örneğin, H₂' nin difüzyon hızı CH₄' e göre 2,83 kat daha yüksektir [7]. Ayrıca, H₂, katı fazların içinde arayüzlere doğru nispeten kolay difüze olarak oksit indirgeme süreçlerini hızlandırabilir. Dolayısıyla, kendiliğinden oluşan lokal atmosferin, deneysel sonuçlarla termodinamik tahminler arasındaki sapmaya katkıda bulunabileceği ön görülmektedir. H₂' nin gazı bileşenleri içerisinde önemli miktarda var olması yukarıda bahsedilen nedenlerden ötürü metal oksitlerin indirgenme hızını kinetik açıdan artırır. Ayrıca CH₄ gazının 1300 K' de termal parçalanması sonucu ortaya çıkan H₂' de bu etkiye katkıda bulunmaktadır.

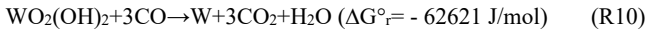
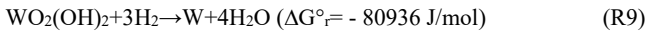
Şekil 8, reaktan oranının, Şekil 3' te gösterilen katı fazlarla dengede bulunan gaz ürünlerinin kısmi basınçları üzerindeki etkisini göstermektedir. Düşük reaktan oranlarında, başlıca gaz ürünler CO₂ ve H₂O' dur. Bu oranlarda WO_{2.96} ve WO_{2.72} fazları bulunmaktadır. Reaktan oranı 0,15' in üzerine çıktığında, CO₂ ve H₂O konsantrasyonları azalırken, CO ve H₂ konsantrasyonları artmaktadır. Yüksek PC kullanımına bağlı olarak, W ve WC fazlarıyla dengede bulunan CH₄' ün kısmi basıncında artış gerçekleşmektedir. Şekil 8' in daha anlaşılır olması adına 10⁻⁶ atm' den daha düşük basınca sahip diğer türler (örneğin C₂H₆, CH₂O, C₂H₄) grafikte gösterilmemiştir. Termodinamik analiz ayrıca, WO₃' ün CO ile indirgenmesinin de mümkün olduğunu öngörmektedir (R8).



Şekil 8, özellikle reaktan oranları 0,2' den düşük olduğunda gaz fazında WO₂(OH)₂' nin varlığını göstermektedir. W kaybı, toz yatağından ana gaz akışına Ar akışı ile taşınması sırasında muhtemel olan WO₂(OH)₂ oluşumuyla ilişkili olduğu düşünülmektedir. 5 oranında, bu kayıp yaklaşık %1,7 olarak tahmin edilmektedir. Bu kayıp, termodinamik olarak tahmin edilenden (maksimum ~ 0,01%)

çok daha büyüktür ve gaz akışının toz yatağı üzerindeki süpürme etkisinden kaynaklandığı öngörülmektedir. Bu fenomen, $\text{GeO}_2 - \text{H}_2$ [16] ve $\text{GeO}_2 - \text{CH}_3\text{OH}$ [17] sistemlerinde Ge kaybı için de rapor edilmiştir.

Şekil 9 (a-e)'de, kullanılan WO_3 tozunun ve elde edilen ürünlerin SEM görüntülerini göstermektedir. Şekil 9 (a)'dan anlaşılabileceği üzere, WO_3 tozu yaklaşık $0,30 \pm 0,13 \mu\text{m}$ boyutunda, neredeyse eş boyutlu partiküller içermektedir. 1300 K sıcaklıkta, $m_{\text{PC}}/m_{\text{WO}_3}$ oranının 1 olduğu durumda pirolitik gaz ile reaksiyona girdiğinde, bazı eş boyutlu partiküllerin 5-6 μm uzunluğa kadar uzayan partiküllere dönüştüğü Şekil 9 (b)'den görülebilmektedir. Reaktant oranı 2 olduğunda, uzamış partiküllerin sayısının azaldığı Şekil 9 (c)'den anlaşılmaktadır. Ayrıca, geniş çatlaklarla ayrılmış, çokgen yüzeylere sahip birkaç partikül de (şekilde kırmızı oklarla işaretlenmiştir) bulunmaktadır. Bu çatlaklar, daha düşük yoğunluklu WO_2 'nin ($10,8 \text{ g/cm}^3$) yüksek yoğunluklu W 'ye ($19,3 \text{ g/cm}^3$) dönüşümü sırasında oluşan hacimsel büzülme sonucunda meydana gelmiş olduğuna işaret etmektedir. W tabakasındaki hacim büzülmesi, çekme gerilmeleri oluşturarak çatlaklara neden olabilir. Reaktant oranlarının 5 ve 6 olduğu durumlarda elde edilen ürünler, daha fazla çatlak içeren partiküller (kırmızı oklarla işaretlenmiştir) sergilemektedir (Şekil 9 (d) ve 9 (e)). Bu durum aynı zamanda 15 μm büyüklüğe sahip kaba, çokgen W partikülleriyle de karakterize edilmektedir. Partiküllerin, kimyasal buhar taşınım mekanizması aracılığıyla irileştiği düşünülmektedir [18]. WO_3 indirgenmesi sırasında yüksek sıcaklıklarda oluşan uçucu bileşik $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ 'nin, W partiküllerinin irileşmesinde önemli bir rol oynadığı kabul edilmektedir [18, 19]. Şekil 8' den görüldüğü üzere, PC içeriği veya reaktant oranı arttıkça, başlangıçta W oksitlerinin bulunduğu düşük oranlarda $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ konsantrasyonu artmaktadır. Ancak, reaktant oranının, oksit dışı fazların kararlı olduğu seviyelere kadar artmasıyla bu konsantrasyon azalmaktadır. $\text{WO}_2(\text{OH})_2$, lokal nemin yüksek olduğu WO_2 gibi oksit katı fazları üzerinde oluşabilir ve lokal nemin düşük olduğu önceden indirgenmiş W partiküllerine taşınabilir [18]. Bu partiküller üzerinde W 'a indirgenebilir ve böylece W partiküllerinin irileşmesine yol açabilir. Şekiller 9(d) ve 9(e)'deki kaba partiküller üzerinde çatlak görülmediği fark edilmektedir. Bu durum, W 'ın, başlangıçta çatlaklara sahip olabilecek önceden indirgenmiş W partiküllerinin üzerine birikmesinden kaynaklanıyor olabilir. $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ içeren W birikim reaksiyonları R9 ve R10 ile ifade edilebilir.



Yavaş ısıtma hızı, uzun reaksiyon süreleri, yüksek nem ve yüksek sıcaklıkların W partiküllerinin büyümesini teşvik ettiği de unutulmamalıdır [16, 17]. WO_3 ve PC' den ince W partiküllerinin sentezine yol açacak optimal koşulların belirlenmesi için ileri çalışmalara da ihtiyaç vardır. Ayrıca büyük ölçekli sürekli beslemeli fırınlarda PC atıklarının piroliz edilmesiyle ortaya çıkan gazların seri halde monte edilmiş metal oksitten bulunduğu diğer reaktöre beslenmesiyle endüstriyel ölçekte WO_3 'ün indirgenmesi mümkün görülmektedir.

4. Simgeler (Symbols)

ΔG°_r :	Gibbs Serbest Enerji Değişimi
λ :	X-ışınlarının dalga boyu (0.15418 nm)
θ :	XRD kırınım açısı
Ar:	Argon
CaWO_4 :	Şelit
d:	Düzlemlerarası mesafe
HMK:	Hacim merkezli kübik
H_2WO_4 :	Tungstik asit

2054

m_o :	Başlangıç kütle
m_p :	Ürün kütle
$m_{\text{PC}}/m_{\text{WO}_3}$:	Reaktan kütle oranı
$(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$:	Amonyum paratungstat
PC :	Polikarbonat
SEM:	Taramalı Elektron Mikroskobu
T_1 :	Düşük sıcaklık bölgesi
T_2 :	Yüksek sıcaklık bölgesi
TGA:	Termogravimetrik analiz
W:	Tungsten
WC:	Tungsten karbür
W_2C :	Tungsten karbür
WO_3 :	Tungsten trioksit
XRD:	X-Işını Kırınım yöntemi

5. Sonuçlar (Conclusions)

Termodinamik analiz, 1300 K' de PC' den türetilen pirolitik gazlarla WO_3 'ün tamamen W 'a indirgenmesini öngörmüştür. Atık PC, 800 K' ya kadar ısınırken önemli ölçüde pirolize olmuştur. WO_3 indirgenme derecesi, reaktör kütle oranı 1300 K'de arttıkça yükselmiştir. 1 ve 2 oranlarında, ürünler çoğunlukla WO_2 fazı ve az miktarda W fazı içermektedir. H_2 ve CH_4 içeren pirolitik gazlar, 5 ve 6 oranlarında WO_3 'ü tamamen W 'a indirgemıştır. W partikül büyümesi, oksit indirgeme süreci sırasında gaz fazından W 'ın çökmesiyle ilişkilendirilmiştir. Bu ön çalışmada, atık PC'nin WO_3 indirgenmesi için bir indirgeme ajanı öncüsü olarak geri dönüştürülebileceği gösterilmiştir.

Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışma, G.T.'nin yürüttüğü bir yüksek lisans tezine dayanmaktadır. Çalışma, kısmi olarak TÜBİTAK (Proje No. 219M377) ve İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (Proje No. 36219) tarafından desteklenmiştir. Yazarlar Pirolitik gazın H_2 ve CH_4 içeriklerinin ölçülmesi ve atığın elementel analizinde yardımcı olan Prof. Atakan Öngen ve Cemre Belit Çobanoğlu Kayıkcı'ya teşekkür eder.

Kaynaklar (References)

- Callister W. D. Jr, Rethwisch D. G., Materials Science And Engineering: An Introduction, 8th ed., Wiley, New York, A.B.D., 2009.
- Zhao Z., Ni X., Hu Z., Yang W., Deng X., Wu S., Li Y., Nie G, Wu H., Liu J. Huang Y. A short review of advancements in additive manufacturing of cemented carbides, Crystals, 15, 146, 2025.
- United Nations Department of Global Communications. What is plastic pollution? <https://www.un.org/sustainabledevelopment/wp-content/uploads/2023/08/SDG-Explainers-Plastic-Pollution.pdf>. Yayın tarihi Ağustos, 2023. Erişim tarihi Ekim 8, 2024.
- Lampitt R. S., Fletcher S., Cole M., Kloker A., Krause S., O'Hara F., Ryde P., Saha M., Voronkova A., Whyte A., Stakeholder alliances are essential to reduce the scourge of plastic pollution, Nat. Commun., 14, 2849, 2023.
- Moulinié P., Polycarbonates, Handbook of Thermoplastics, 2. Baskı, Editör: Olabisi O., Adewale K., CRC Press, Boca Raton, FL, A.B.D., 347-368, 2016.
- Sharuddin S. D. A., Abnisa F., Daud W. M. A. W., Aroua M. K., A review on pyrolysis of plastic wastes, Energy Convers. Manage., 115, 308-326, 2016.
- Cumbul Altay M., Eroglu S., A novel way of using pyrolytic gas derived from waste rubber: pyrometallurgical reduction of NiO, J. Hazard. Mater., 367, 77-82, 2019.
- Cumbul Altay M., Eroglu S., Thermodynamic analysis and reaction of Co_3O_4 powder with pyrolytic gas derived from waste tires with and without waste polyethylene, JOM, 73, 1947-1956, 2021.
- Zhang L., Bao Z., Xia S., Lu Q., Walters K. B. (2018). Catalytic pyrolysis of biomass and polymer wastes, Catalysts, 8, 659, 2018.

10. Siddiqui M. N., Redhwi H. H., Antonakou E. V., Achilias D. S., Pyrolysis mechanism and thermal degradation kinetics of poly(bisphenol A carbonate)-based polymers originating in waste electric and electronic equipment, JAAP, 132, 123-133, 2018.
11. Swartmore P. A., Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Center for Diffraction Data, 2008.
12. Eriksson G., Thermodynamic studies of high temperature equilibrium, Chem. Scr., 8, 100-103, 1975.
13. Besmann T. M., SOLGASMIX-PV, a computer program to calculate equilibrium relationships in complex chemical systems, Oak Ridge National Laboratory, Report No. ORNL/TM-5775, 1977.
14. Chase M. W., Davies C. A., Downey J. R., Frurip D. J., McDonald R. A., Syverud A. N., JANAF Thermochemical Tables, third ed., J. Phys. Chem. Ref. Data, 14: Suppl. 1, 1985.
15. Barin I., Thermochemical Data of Pure Substances, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Almany, 1993.
16. Cumbul Altay M., Eroglu S., H₂-mediated reduction of GeO₂ and chemical vapor deposition of polycrystalline Ge porous films, Thin Solid Films, 783, 140049, 2023.
17. Cumbul Altay M., Eroglu S., Methanol pyrolysis-mediated reduction of GeO₂ and chemical vapor deposition of polycrystalline Ge films, Metall. Mater. Trans. B, 55, 589-599, 2024.
18. Lassner E., Schubert W. D., Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of The Element, Alloys and Chemical Compounds, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, A.B.D., 1999.
19. Habashi F., Handbook Of Extractive Metallurgy, Vol III: Precious Metals, Refractory Metals, Scattered Metals, Radioactive Metals, Rare Earth Metals, Weinheim, Wiley-VCH, Almany, 1997.

