

**BASKILI DEVRE KARTI ATIKLARININ
PİROLİZİ SONUCU OLUŞAN ÜRÜNLERİN
KARAKTERİZASYONU**

Alper MERGEN

Yüksek Lisans Tezi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Mart 2015

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 1401F010**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Alper Mergen'in "Baskılı Devre Kartı Atıklarının Pirolizi Sonucu Oluşan Ürünlerin Karakterizasyonu" başlıklı **Çevre Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 06.03.2015 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	<u>Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı) :	Doç. Dr. MÜFİDE BANAR
Üye :	Doç. Dr. ÇAĞLAYAN AÇIKGÖZ
Üye :	Doç. Dr. AYSUN ÖZKAN

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BASKILI DEVRE KARTI ATIKLARININ PİROLİZİ SONUCU OLUŞAN ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYONU

Alper MERGEN

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Müfide BANAR

2015, 103 Sayfa

Son yıllarda dikkatleri üzerine çeken en önemli atık türlerinden birisi olan elektronik atıklar ve bu atıkların içinde yer alan baskılı devre kartları (BDK) bu tezin çalışma konusunu oluşturmaktadır. Atık BDK'lar, cam elyaf, alev geciktirici sentetik katkı maddeleri, kurşun ve civa gibi ağır metaller ve Br⁻ içeriği nedeniyle uygun olmayan bertaraf yöntemleri söz konusu olduğunda, ciddi çevre sorunlarına yol açabilirler.

Bu tezde, atık BDK'ların geri dönüşüm yöntemlerinden birisi olan piroliz ile değerli malzeme eldesi ve alev geciktiricilerin yapısında bulunan bir element olan Br⁻'nin katı üründe tutulması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda atık BDK'lar, bor türevleri tesisinde oluşan atık kil, hafriyat atığı (C&DW) ve zeolit ile birlikte piroliz edilmişlerdir. Piroliz deneyleri 500°C sıcaklık ve 30°C/dak. ısıtma hızında sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilmiştir.

Piroliz sonuçlarına göre, en yüksek sıvı ürün verimi PCB'de (%19,17), katı üründe en yüksek Br⁻ tutma oranı PD5 (%65,88) ve PZ5'te (%56,10) sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Baskılı devre kartı, Bor Türevleri Atığı, Brom, Elektronik atık, Hafriyat Atığı, Piroliz, Zeolit

ABSTRACT

Master of Science Thesis

CHARACTERIZATION of PRODUCTS from PYROLYSIS of WASTE PRINTED CIRCUIT BOARDS

**Anadolu University
Graduate School of Sciences**

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Müfide BANAR

2015, 103 pages

The subject of this thesis is one of the popular waste type in recent years, waste printed circuit boards (PCB) which are contained in electronic wastes. Improper disposal of waste PCBs may cause serious environmental pollution due to their glass fiber, flame retardant synthetic additives, heavy metals such as lead and mercury and bromine (Br^-) content.

In this thesis, it was aimed to produce valuable products from waste PCB by pyrolysis which is one of the recycling method for PCB, while capturing the bromine in the solid products. For this aim, waste PCBs were pyrolyzed with waste clay (from boron derivatives products), construction and demolition waste (C&DW) and zeolite. Pyrolysis experiments were carried out at 500°C and $30^\circ\text{C}/\text{min}$ heating rate in a fixed bed reactor.

According to pyrolysis results, the highest yield of liquid product is obtained on the PCB (%19,17) and the maximum capturing ratios of Br^- in solid products were provided as to be PD5 (%65,88) and PZ5 (%56,10).

Keywords: Boron derivatives waste, Bromine, Construction and demolition waste, Electronic wastes, Printed Circuit Boards, Pyrolysis, Zeolite

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam boyunca bilgi ve yardımlarını benden esirgemeyen, her konuda maddi ve manevi destek olan danışman hocam Doç. Dr. Müfide BANAR'a, bana her zaman vakit ayıran ve her konuda yardımcı olan sevgili hocalarım Doç. Dr. Aysun ÖZKAN ve Yard. Doç. Dr. Zerrin ÇOKAYGİL'e,

Çalışmamda bana yardımcı olan hocalarım Prof. Dr. İbrahim KANİ, Doç Dr. Çağlayan AÇIKGÖZ, Yard. Doç. Dr. Erhan AYAS ve Araş. Gör. Akif ARI'ya,

Tezimin deneysel kısımlarında desteklerini esirgemeyen, Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Ülker ÖĞÜTVEREN, Prof Dr. Yücel GÜNEY, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Servet TURAN, BİBAM Müdürü Prof Dr. Lütfi GENÇ ve EXITCOM Genel Müdürü Murat ILGAR'a,

Desteklerini her zaman hissettiğim arkadaşlarım Derya ULUTAŞ, Halil İbrahim HACIOĞLU, Enis HASANOĞLU ve Narin POLAT'a,

Eskişehir'deki hayatım boyunca, yaşamımın her döneminde yanımda olan, manevi ailemin sevgili bireyleri Ali Rıza SOLMAZ ve eşi Dilek YALIZ SOLMAZ'a, Okan ÖZBAY ve Eray KUBAŞ'a,

Yaşamım boyunca her zaman beni destekleyen, hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan aileme, biricik annem Nadire MERGEN, babam Muharrem MERGEN ve ablam Gizem MERGEN'e en derin duygularıyla teşekkür ederim.

Alper MERGEN

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. ATIK ELEKTRİKLİ VE ELEKTRONİK EŞYALARIN YÖNETİMİ	5
2.1. Uluslararası Yasal Mevzuat	6
2.2. Ulusal Mevzuat	10
3. BASKILI DEVRE KARTLARI (BDK)	14
3.1. BDK Üretiminde Kullanılan Malzemeler	15
3.1.1. BDK malzemelerinin geri dönüşümü	19
3.1.1.1. Mekanik geri dönüşüm	20
3.1.1.2. Kimyasal geri dönüşüm	22
4. KONUYLA İLGİLİ ÖNCEDEN YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR	26
5. MATERYAL VE METOD	39
5.1. Atık BDK'ların ve Diğer Malzemelerin Karakterizasyonu	40
5.1.1. Nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon tayinleri	42
5.1.2. Isıl değer tayini	43
5.1.3. Elementel analiz	44
5.1.4. TGA analizi	44
5.1.5. SEM analizi	45
5.1.6. BET analizi	46
5.1.7. FT-IR analizi	47
5.1.8. ICP-MS analizi	47
5.1.9. XRD analizi	48
5.1.10. XRF analizi	49
5.2. Piroliz Çalışmaları	49

5.3. Piroliz Sonrası Katı (Kalıntı) ve Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu	50
5.3.1. pH analizi.....	52
5.3.2. GC-MS analizi.....	52
5.3.3. ¹ H-NMR analizi.....	54
5.3.4. IC (Brom) analizi.....	55
6. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME	57
6.1. Piroliz Hammaddelerinin Karakterizasyonu.....	57
6.2. Piroliz Deneyleri	68
6.3. Katı Ürün (Kalıntı) Karakterizasyonu	70
6.4. Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu	78
7. SONUÇ	84
KAYNAKLAR	86

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. Atık yönetimi hiyerarşisi.....	1
1.2. 2011 yılında Türkiye’de toplanan AEEE miktarları	3
1.3. AEEE bileşimi.....	3
3.1. Küresel pazarda BDK kullanımının artışı.....	14
3.2. Baskılı Devre Kartı (BDK)	16
3.3. EEE’lerde alev geciktirici (FR)’lerin kullanımı.....	18
3.4. Atık BDK yönetim sistemi.....	19
3.5. Atık BDK’ların mekanik geri dönüşüm işlemleri.....	21
3.6. Bir e-atık geri dönüşüm sisteminin sökme aşaması	22
3.7. AEEE plastiklerinin piroliz ile geri dönüşümü	23
3.8. Piroliz prosesinin şematik gösterimi	25
5.1. Deneysel çalışmaların akış şeması	40
5.2. Parçalanmış BDK örneği.....	41
5.3. Kalorimetre cihazı.....	43
5.4 Elementel analiz cihazı	44
5.5. Termogravimetrik analiz cihazı	45
5.6. Taramalı elektron mikroskobu	45
5.7. BET cihazı.....	46
5.8. FT-IR cihazı	47
5.9. ICP-MS/MS cihazı	48
5.10. XRD cihazı.....	48
5.11. XRF Cihazı	49
5.12. Piroliz reaktörü.....	50
5.13. Piroliz sıvı ürünü	51
5.14. Piroliz sonrası katı ürün ve katı üründen elde edilen bakır,kalıntı, cam elyaf.....	51
5.15. Sütun kromatografisi ile sıvı piroliz ürünlerinin fraksiyonlanması	52
5.16. GC-MS cihazı	53
5.17. NMR cihazı	54
5.18. İyon kromatografi cihazı	55
6.1. Atık BDK’nın TGA analizi sonucu	59

6.2 (a) Atık BDK'nın SEM görüntüsü, 250x (b) Atık kilin SEM görüntüsü, 250x	60
6.3(a) . Atık BDK SEM görüntüsü ve EDX spektrumu	60
6.3(b) . Atık BDK SEM görüntüsü ve EDX spektrumu.....	61
6.3(c) . Atık BDK SEM görüntüsü ve EDX spektrumu.....	61
6.4 . Atık BDK'nın FT-IR spektrumu	62
6.5 . Atık kilin FT-IR spektrumu	63
6.6 . Atık BDK'nın XRD spektrumu	65
6.7 . Atık kilin XRD spektrumu	65
6.8 . Hafriyat atığının XRD spektrumu	66
6.9 . Zeolitin XRD spektrumu.....	66
6.10 . Piroлиз ürünlerindeki brom miktarları	70
6.11(a) . PCB kalıntısının EDX spektrumu	71
6.11(b) . PCB kalıntısının EDX spektrumu.....	71
6.12(a) . PD5 kalıntısının EDX spektrumu	72
6.12(b) . PD5 kalıntısının EDX spektrumu.....	72
6.12(c) . PD5 kalıntısının EDX spektrumu.....	73
6.13(a) . PZ5 kalıntısının EDX spektrumu	73
6.13(b) . PZ5 kalıntısının EDX spektrumu.....	74
6.13(c) . PZ5 kalıntısının EDX spektrumu.....	74
6.14 . PCB kalıntısının XRD spektrumu	76
6.15 . PD5 kalıntısının XRD spektrumu	76
6.16 . PZ5 kalıntısının XRD spektrumu.....	76
6.17 . Sıvı ürünlerin (PCB, PD5, PZ5) FT-IR spektrumları	79
6.18 . Sıvı ürünlerin (PCB, PD5, PZ5) ¹ H-NMR spektrumları.....	83

ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1. 2011 yılında Türkiye’de piyasaya sürülen EEE miktarı	2
1.2. AEEE’lerde bulunan zararlı bileşenler.....	4
2.1. Gelişmekte olan ülkelerde e-atıklar için politikalar / kanunlar / yönetmelikler / kurumsal roller	9
2.2. Elektrikli ve elektronik eşya kategorileri	11
2.3. EEE’lerde yasaklı maddelerin sınır değerleri	12
2.4. EEE Üreticileri için yıllara göre toplama hedefi.....	12
2.5. EEE Üreticileri için yıllara göre geri dönüşüm ve geri kazanım hedefleri	13
3.1. BDK bileşimi	15
3.2. BDK’ların bileşimi	16
3.3. Dört BRF’nin özellikleri	18
3.4. BFR kaynaklı sağlık riskleri.....	19
3.5. AEEE’lerden elde edilen demir ve çelik kullanımının faydaları	20
4.1. Literatür özeti	27
5.1. Atık BDK ve pirolizde kullanılan diğer malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlendiği analizler.....	41
5.2. Pirolizde kullanılan örneklerin açıklaması.....	50
5.3. İyon kromatografi metod parametreleri	56
6.1. Atık BDK ve pirolizde kullanılan malzemelerin başlangıç analiz sonuçları .	57
6.2. Atık BDK’nın kısa analiz ve elementel sonuçlarının literatür değerleriyle karşılaştırılması.....	58
6.3. PD5 ve PZ5 ürünlerinin Si/Al oranları	59
6.4. PCB, PD5 ve PZ5’in piroliz öncesi ICP-MS analiz sonuçları.....	64
6.5. XRF analiz sonuçları.....	68
6.6. Piroliz ürün verimleri	69
6.7. Brom analizi sonuçları	69
6.8. Katı ürünlerin kısa ve elementel analiz sonuçları	70
6.9. Kalıntıların (PCB, PD5, PZ5) ICP-MS analiz sonuçları.....	75
6.10. Kalıntıların (PCB, PD5, PZ5) XRF analiz sonuçları	78
6.11. Sıvı ürünlerin (PCB, PD5, PZ5) son analiz sonuçları.....	79
6.12. Sıvı ürünlerin (PCB, PD5, PZ5) ICP-MS analizi sonuçları	80

6.13. Sıvı ürünlerin kolon kromatografisi sonuçları	80
6.14. Sıvı ürünlerdeki (PCB, PD5, PZ5) alkan derişimleri.....	81
6.15. Sıvı ürünlerdeki (PCB, PD5, PZ5) PAH derişimleri	82
6.16. Sıvı ürünlerin (PCB, PD5, PZ5) ¹ H-NMR analizi sonuçları.....	82

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

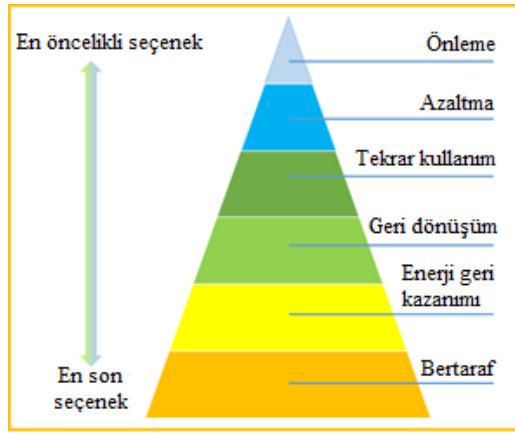
AB	:Avrupa Birliği
AEEE	:Atık Elektrikli ve Elektronik Eşyalar
BDK	: Baskılı Devre Kartları (Printed Circuit Boards)
BET	: Brunauer Emmett Teller
BFR	: Bromlu Alev Geciktirici (Brominated Flame Retardant)
CFC	: Kloroflorokarbon
CRT	: Katot Işın Tüpü (Cathode Ray Tube)
E-atık	: Elektronik Atık
EOL	: Kullanım ömrünü tamamlamış (End of Life)
DCM	: Diklorometan
DDO	: Dekabromdifenil oksit
DDE	: Dekabromodifenil etan
EEE	: Elektrikli ve Elektronik Eşya
FR4	: Alev Geciktirici (Flame Resistant)
FT-IR	: Fourier Transform İnfared Spektrometresi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
HBCD	: Hegzabromosiklodekan
HCFC	: Hidrokloroflorokarbon
HFC	: Hidroflorokarbon
IC	: İyon Kromatografi
LCD	: Sıvı Kristal Ekran (Liquid Crystal Display)
OHC	: Oksijenlenmiş Hidrokarbonlar (Oxygenated Hydrocarbons)
PAH	: Polisiklik aromatik hidrokarbon
PBB	: Polibromürlü bifeniller
PBDE	: Polibromürlü difenil eterler
RAM	: Random Access Memory
RoHS	: Tehlikeli Maddelerin Kısıtlanması Direktifi (Restriction of Hazardous Substances Directive)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
TBBPA	: Tetrabromobisfenol A
T _g	: Cam Geçiş Sıcaklığı

TGA	: Termogravimetrik Analiz
TÜİK	: Türkiye İstatistik Kurumu
UNEP	: Birleşmiş Milletler Çevre Programı (United Nations Environment Programme)
WEEE	: Atık Elektrikli ve Elektronik Eşyalar (Waste Electrical and Electronic Equipment)
XRD	: X-ışını Kırınım (X-ray Diffraction)
XRF	: X-ışını Floresans (X-ray Fluorescence)

1. GİRİŞ

Atık, kullanılmış, artık istenmeyen ve çevre için zarar oluşturan her türlü maddedir. Endüstriyel gelişme ve kullanılan malzemelerde meydana gelen değişmelere bağlı olarak zaman içinde atıkların ortaya çıkışı değişkenlik gösterebilir. Atıklar; fiziksel durumuna (katı, sıvı, gaz veya yanabilir, kompostlaşabilir, geri kazanılabilir, vb.), orijinal kullanımına (ambalaj atığı, mutfak atığı, vb.), madde grubuna (cam, kağıt, metal, plastik, vb.), kaynağına (kentsel, ticari, kurumsal, tarımsal, madencilik, arıtma tesisi çamurları, hafriyat atığı, tıbbi atık, atık elektrikli ve elektronik eşyalar (AEEE), endüstriyel, vb.) ve tehlike seviyesine göre (tehlikeli, tehlikesiz, inert) gruplandırılırlar (Banar, 2012).

Teknik, çevresel, ekonomik ve sosyal faktörlerin birlikte ele alınması gereken atık yönetimi; atığın toplanması, taşınması, geri kazanılması, bertaraf edilmesi, gözetim, denetim ve izlenmesi işlemlerini kapsayan bir faaliyetler bütünü olup, Şekil 1.1’de verildiği şekilde hiyerarşik bir düzen içinde ele alınmalıdır.



Şekil 1.1 Atık yönetimi hiyerarşisi

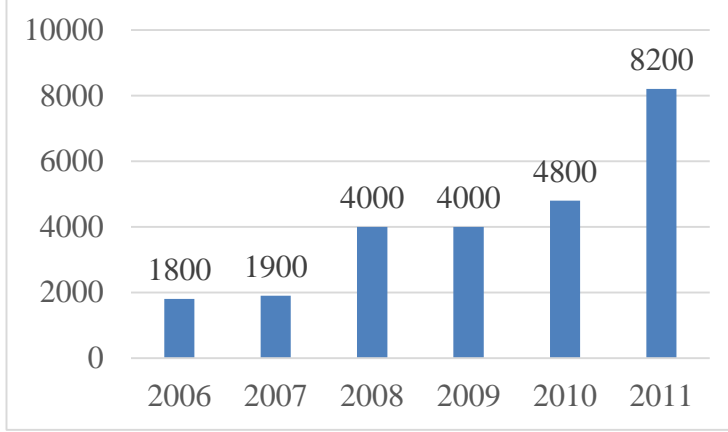
Yukarıda bahsedilen atık türleri içerisinde, son yıllarda en dikkat çeken atık gruplarından birisi de elektronik atıklardır. Elektrikli ve elektronik eşyaların (EEE) üretim hızına paralel olarak, atık elektrikli ve elektronik ekipmanlar da (AEEE) her geçen gün artmaktadır.

Büyük ev eşyaları, küçük ev aletleri, bilişim ve telekomünikasyon ekipmanları, aydınlatma ekipmanları, elektrikli ve elektronik

aletler (büyük ve sabit sanayi aletleri hariç olmak üzere), oyuncaklar, eğlence ve spor ekipmanları, tıbbi cihazlar, izleme ve kontrol aletleri ve otomatlar şeklinde kategorize edilen; bu kategorilerde yer alan ürünlerin kullanım ömrü dolduğu andaki bütün bileşenleri ve içerdiği sarf malzemeler **elektronik atık (e-atık)** olarak tanımlanır. Avrupa’da her yıl 8,7 milyon ton e-atık oluşmakta ve bunun sadece 2,1 milyon tonu geri dönüştürülebilmektedir. ABD’de ise e-atıkların ancak %20’ye kadarı geri dönüşüme tabi tutulabilmektedir. Bu oran, kişisel bilgisayar ekipmanlarında %10, televizyonlarda ise %14’e kadar düşmektedir. Japonya’da etkili yasal düzenlemelerle birlikte %53 oranında e-atık geri dönüşümü gerçekleştirilebilmektedir (Çiftlik ve ark., 2009). Türkiye’de ise Çevre ve Şehircilik Bakanlığı verilerine göre yılda 539 bin ton AEEE ortaya çıkmaktadır. 2011 yılı itibariyle, Türkiye’de piyasaya sürülen EEE ve toplanan AEEE miktarı Çizelge 1.1 ve Şekil 1.2’de verilmiştir.

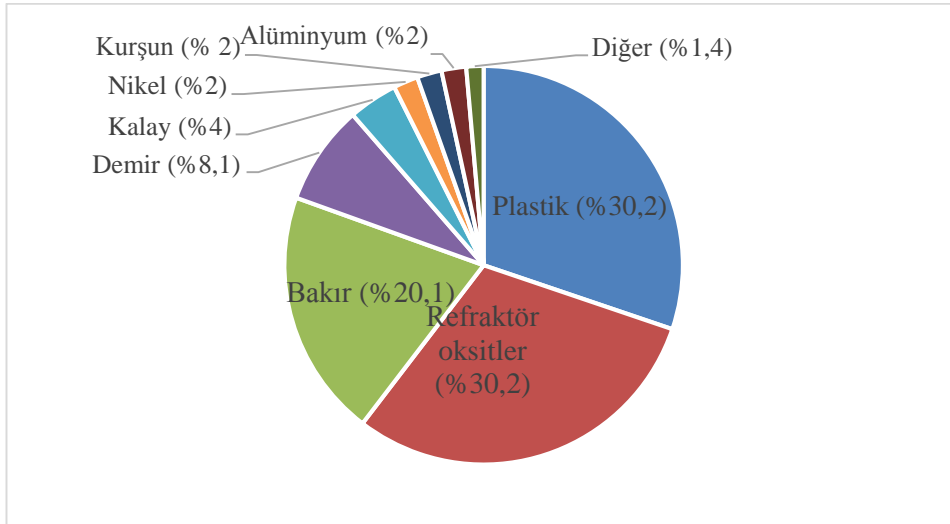
Çizelge 1.1 2011 yılında Türkiye’de piyasaya sürülen EEE miktarı (Toksoy, 2013)

	Ürün Adı	Piyasaya Sürülen Ürün Ağırlığı (ton)
1.Kategori	Soğutucu	212.833
	Dondurucu	24.076
	Klima (ev tipi)	120.176
	Çamaşır Mak.	149.009
	Bulaşık Mak.	80.289
2.Kategori	Kurutucu	3.749
	Pişiriciler	32.608
	Fırın	59.782
3.Kategori	Isıtıcılar	40.080
	Monitör	33.849
4.Kategori	Televizyon	46.506
	PC ve Non-Tv	3.696
5.Kategori	Diğer (yazarkasa)	562
	Küçük Ev Aletleri	66.635
	Toplam	873.856



Şekil 1.2 2011 yılında Türkiye’de toplanan AEEE miktarları (Toksoy, 2013)

Elektrikli ve elektronik ürünler pek çok farklı malzemeden üretildiğinden (Şekil 1.3), doğal olarak AEEE’lerde de bu malzemeler atık olarak ortaya çıkmakta ve bazıları, kullanım ömrünü tamamlamış ürünlerin arıtımında çalışan işçiler için potansiyel sağlık ve güvenlik sorunları oluşturmaktadır. AEEE’lerde bulunan klorlu ve bromlu maddeler, toksik metaller, biyolojik olarak aktif maddeler, asitler, plastik ve plastik katkı maddeleri gibi birçok malzeme son derece zehirlidir (Çizelge 1.2).



Şekil 1.3 AEEE bileşimi (Yang ve ark., 2013)

Çizelge 1.2 AEEE'lerde bulunan zararlı bileşenler (Cui ve Forssberg, 2003)

Malzeme ve bileşenler	Açıklama
Piller	Kurşun, civa ve kadmiyum gibi pillerde yer alan ağır metaller.
Katot ışın tüpü (CRT)	Koni şeklindeki cam ve floresanda bulunan kurşun.
Civa içeren bileşenler (anahtarlar)	Civa termostatlar, sensörler, röleler ve anahtarlarda kullanılır. Aynı zamanda tıbbi malzeme, veri iletimi, telekomünikasyon ve cep telefonlarında kullanılmaktadır.
Asbestli atık	Asbestli atıklar dikkatli arıtılmalıdır.
Toner kartuşları	Toner ve toner kartuşları, toplanan AEEE'lerden ayrılmalıdır.
Baskılı devre kartları	Baskılı devre kartlarında, SMD çip dirençler, kızılötesi dedektörler ve yarı iletkenler gibi bazı bileşenlerde kadmiyum bulunur.
Poliklorlu bifeniller (PCB) içeren kapasitörler	PCB içeren kapasitörlerin güvenli bir biçimde arıtımı sağlanmalıdır.
Sıvı kristal ekranlar (LCDs)	100 cm ² 'den fazla yüzeye sahip LCD'ler AEEE'lerden ayrılmalıdır.
Halojenli alev geciktirici içeren plastikler	Halojenli alev geciktiricili plastiklerin insinerasyonu sırasında toksik bileşenler üretilebilir.
CFC, HCFC ya da HFC içeren ekipmanlar	Soğutucu devre ve köpük içinde bulunan CFC'ler mutlaka ayrılmalı ve yok edilmelidir; HCFC veya CFC'ler ise yine aynı şekilde ayrılmalı ve yok edilmeli veya geri dönüştürülmelidir.
Gaz deşarj lambaları	Civa uzaklaştırılmalıdır.

Söz konusu tüm elektronik eşyalarda BDK bulunması nedeniyle, atık yönetimi açısından bu malzemelerin pirolizi sonucu elde edilen katı ve sıvı ürünlerin karakterizasyonu yapılmaya çalışılmış ve çalışmalar bu doğrultuda yürütülmüştür. Bunun yanı sıra, BDK'larda kullanılan alev geciktiricilerin yapısında bulunan Br'nin piroliz sonrası oluşan sıvı ve gaz ürünlere geçmesi istenmeyen bir durumdur. Buradan yola çıkılarak, kullanılan yardımcı malzemelerin, Br'nin son ürünlere geçmesi üzerindeki etkisi IC analizi ile araştırılmış, katı üründe (kalıntı) kütlece yüzde olarak en çok Br'yi tutan ürünlerin PD5 (%65,88) ve PZ5 (%56,10) olduğu görülmüştür. Bu sebeple, katı ve sıvı ürün karakterizasyonları, PCB, PD5 ve PZ5 son ürünlerinde gerçekleştirilmiştir.

2. ATIK ELEKTRİKLİ VE ELEKTRONİK EŞYALARIN YÖNETİMİ

Teknolojide yaşanan sürekli gelişme, elektrikli-elektronik eşya tüketimindeki sirkülasyonu da arttırmakta ve bunun sonucunda elektrikli ve elektronik eşyaların kullanım ömürleri de kısaldığından, büyük miktarlarda atık elektrikli ve elektronik eşya (AEEE) kütleleri oluşmaktadır. Bu nedenle, son yıllarda AEEE yönetimi oldukça önemli hale gelmiştir. Avrupa Birliği'nin Atık Elektrikli ve Elektronik Eşyalar Direktifi ve ülkemizde 22 Mayıs 2012 tarihinde yürürlüğe giren Atık Elektrikli Elektronik Eşyaların Kontrolü (AEEE) Yönetmeliği'nde, elektrikli ve elektronik atıkların oluşumunun ve bertaraf edilecek atık miktarının azaltılması için yeniden kullanım, geri dönüşüm, geri kazanım yöntem ve hedeflerine ilişkin hukuki ve teknik esaslar tanımlanmıştır. Entegre ve sürdürülebilir bir AEEE yönetimi için tanımlanan hiyerarşik yaklaşım; yenileme ve yeniden kullanım (refurbish and reuse), yeni bir amaçla kullanım (repurpose), işlevsel modüllerin geri kazanımı ve yeniden kullanımı (recover and reuse functional modules), bileşenlerin geri kazanımı ve yeniden kullanımı (recover and reuse components), materyallerin geri kazanımı (recover materials), hammadde üretimi (produce raw material feedstocks) ve enerji geri kazanımı (energy recovery) şeklindedir. Bu nedenle, yeniden kullanım, geri kazanım ve geri dönüşüm hiyerarşisinde temel bileşen, işlevsel kısımların yeniden kullanımıdır (Hester ve Harrison, 2009).

Elektronik ürünlerin yenilenmesinin ve yeniden kullanımının mümkün olmadığı durumlarda, yeni bir kavram olan “yeni bir amaçla kullanma” ortaya çıkmaktadır. Yeni bir amaç için kullanım yaklaşımı AEEE yönetiminde etkili bir yöntem olarak gözükse de elektronik atıkların toplam hacmi düşünüldüğünde sadece küçük bir kısmına uygulanabilir. Su ısıtıcıları, tost makinesi, radyo, CD çalar gibi düşük maliyetli elektronik ürünler düşünüldüğünde bu tür AEEE'ler için geri kazanma ve yeniden kullanma gibi seçenekler geçerli olmayacaktır. Bu ürünler önemli bir elektronik düzeneğe sahip değildirler. Gündelik hayatta kullanılan küçük elektronik eşyalar, metal fraksiyonun plastik kısımdan ayrılabilmesi için bir dizi parçalama ve ayırma teknikleri gerektirir. Daha ileri teknikler, metal ile metal olmayan kısmın ayrılmasını sağlayacaktır. Asıl dikkat edilmesi gereken nokta, bu

ürünlerin geri kazanılıp alternatif koşullarda yeniden kullanımının mı, yoksa geri dönüştürülmesinin mi daha uygun olacağına karar verilmesidir (Hester ve Harrison, 2009).

Tüm dünyada olduğu gibi ülkemizdeki miktarları da her geçen gün artan AEEE'lerin, sürdürülebilir atık yönetimi esasları çerçevesinde katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülmesi gereklidir. Hemen hemen bütün elektronik eşyalarda BDK bulunduğu için, AEEE yönetiminde BDK'ların geri kazanım ve bertarafı önemli bir parametre olarak ön plana çıkmaktadır.

2.1. Uluslararası Yasal Mevzuat

Günlük yaşamın bir parçası haline gelen teknolojik gelişmeler, EEE miktarı ile bağlantılı olarak AEEE miktarında da hızlı bir büyüme meydana getirmiştir. AEEE artımı ve bertarafı ile ilgili çevresel sorunlar göz önünde bulundurularak, bu sürecin işleyişini sağlamak amacıyla Avrupa Birliği (AB), WEEE Direktifi'ni 2003 yılında yürürlüğe koymuştur (Mella ve ark., 2014).

WEEE direktifinin genel amacı, düzenli depolama alanına gönderilen EEE'nin hacmini azaltmak, geri dönüşüm ve geri kazanım miktarlarını yükseltmek, elektrikli ve elektronik eşya sektörünün yaşam döngüsünün çevresel etkilerini minimize etmektir. WEEE direktifinin temel amaçları;

- WEEE'nin ayrı olarak toplanması
- Kabul edilen standartlara göre giderim yapılması
- Hedeflenen seviyede geri kazanım ve geri dönüşüm yapılması
- Toplama aşamasından itibaren üretici sorumluluğu
- Kurumsal kullanıcılar için masrafların bir kısmının ya da tamamının ödenmesi seçeneği
- Perakendeciler için yaşam ömrünü tamamlamış ürünlerin geri toplanması
- AEEE'lerin bedelsiz geri toplanması

şeklindedir.

WEEE direktifinin kapsamında bulunan, "Elektrikli ve Elektronik

Eşyalarda Bazı Tehlikeli Maddelerin Kullanımının Sınırlandırılması (RoHS, 2002/95/EC)” konusu daha sonra WEEE direktifinin kapsamından çıkartılarak ayrı bir direktif haline getirilmiş ve WEEE direktifini tamamlayıcı bir hal almıştır. RoHS direktifinin rolü insan ve çevre sağlığının, tehlikeli maddelerin (kurşun, civa, kadmiyum, krom, polibromlu bifeniller ve bazı polibromlu difenil eterler) kullanımının kısıtlanması ile korunmasıdır. Direktifin üreticiler, satıcılar, distribütörler ve geri dönüşüm sektöründekiler için önemli derecede yaptırımları vardır. Avrupa pazarında, direktife uymayan ürünlerin satışa sunulması halinde, ürünlerin piyasadan geri çekilmesi sözkonusudur. RoHS direktifi, WEEE direktifindeki sağlık, izleme ve kontrol kategorileri dışındaki tüm ürün kategorilerini kapsar.

WEEE direktifi (2012/19/EU), kullanım ömrünü tamamlamış elektrikli ve elektronik ekipmanların bertarafını, geri kazanılacak, geri dönüştürülecek ve düzenli depolamaya gidecek kısmın yüzdesini belirler. WEEE direktifi, elektrikli ve elektronik eşyaları 10 kategoride sınıflandırır ve her kategorinin geri dönüşüm ve geri kazanım hedefleri vardır. Bu hedefler toplam ürün ağırlığı yüzdelere baz alır. Direktifin uygulanması sırasında bazı eksiklikler ve belirsizlikler ortaya çıkmış, örneğin, geri dönüşüm prosesi sırasında BDK ve LCD’lerin atık akımından hangi aşamada çıkarılacağı tam olarak belirlenememiştir. Bu yüzden AEEE’lerin on farklı kategoriye ayrılmasının pratik olmadığı sonucuna varılmış ve bu on AEEE kategorisi uygulamada beş kategoriye indirgenerek şu şekilde gruplandırılmıştır (Hester ve Harrison, 2009):

- **Soğutma ekipmanları** – ozon delici maddelerin yönetimine göre özel arıtma gerektirir.
- **Diğer büyük ev aletleri** – metal açısından zengindir, birlikte kolayca işlenebilir.
- **CRT içeren ekipmanlar** – kırık monitör camı ile ilgili sağlık ve güvenlik kaygıları nedeniyle bu grupta ayrı olarak ele alınır.
- **Doğrusal ve kompakt floresan tüpler** - kontaminasyonu önlemek ve daha kolay geri dönüşüm sağlamak için ayrılır.
- **Diğer AEEE** – birlikte gruplandırılması teknik açıdan sorun yaratmayan

diğer AEEE'lerdir.

Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (EPA) Kaynak Koruma ve Geri Kazanımı Bölümü tarafından hazırlanan, Birleşik Devletlerde Elektronik Atık Yönetimi (EPA 530-R-11-002) raporunda, elektrikli ve elektronik ürünlerin kullanımının artarak yaygınlaştığı, bunun sonucunda kullanım ömrünü tamamlamış (EOL) ürünlerin bertarafının ve geri dönüşümünün çevresel ve ekonomik açıdan önemli olduğu vurgulanmıştır. Raporda, 2009 yılında 438 milyon yeni ürün satıldığı, 5 milyon ton satışa hazır yeni ürünün depolandığı, 2,37 milyon ton EOL ürünün atık yönetim sistemine dahil olduğu ve %25'inin geri dönüşüm için toplandığı belirtilmiştir.

Raporda, elektronik atıkların, evsel katı atık miktarının %1-2'lik küçük bir kısmını oluşturduğu; fakat, elektronik sektöründeki hızlı büyüme ve değişimle bağlantılı olarak entegre bir e-atık yönetiminin gerekli olduğu, EEE'lerde bulunan kısıtlı kaynakların geri kazanılması ve korunması gerekliliğinden dolayı genel atık hacmi gözönünde bulundurulduğunda küçük bir miktar olmasına rağmen e-atıkların büyük bir öneme sahip olduğuna dikkat çekilmiştir.

Etkin bir e-atık yönetimi sistemi için federal, eyalet ve yerel düzeylerde elektronik ürünler 6 kategoriye ayrılmıştır. Bunlar, **bilgisayarlar**; masaüstü ve taşınabilir, **bilgisayar görüntüleme cihazları**; katot ışın tüplü (CRT) ve ince panelli monitörler, **klavye ve fare, sabit kopya cihazları**; yazıcılar, faks cihazları, tarayıcılar, dijital kopya cihazları, çok fonksiyonlu cihazlar, **televizyonlar** (TVs); siyah-beyaz, CRT ve ince panel televizyonlarla projeksiyon cihazları, **mobil aygıtlar**; cep telefonları, tabletler ve akıllı telefonlardır.

Gelişmekte olan ülkelere bakıldığında ise kanunların ve yönetmeliklerin eksik, yetersiz olduğu ya da uygulanmadığı görülmektedir. Çizelge 2.1'de gelişmekte olan ülkelerde e-atıklar için yasal durum ve uygulamalar gösterilmiştir (E-Waste Management Manual, 2007).

Çizelge 2.1 Gelişmekte olan ülkelerde e-atıklar için politikalar / kanunlar / yönetmelikler / kurumsal roller

Uygulamalar	Seviye				
	1 (Düşük)	2	3	4	5 (Yüksek)
Yasal Durum	Yasal çerçeve, strateji bulunmamaktadır.	Yasal durumu geliştirmek için planlama vardır.	Yasal çerçeve hazırlanmakta ve yakın zamanda yürürlüğe girecek.	Yürürlükte, iyi bir uygulama yok.	İyi uygulama ve diğer ülkelere örnek olacak model
	<u>Kamboçya, Filipinler</u>	<u>Güney Afrika, Arjantin, Endonezya</u>	<u>Sri Lanka, Hindistan</u>	<u>Çin, Malezya, Tayland</u>	-
Envanter	Envanter bulunmamaktadır.	Evsel katı atıklar için envanter bulunmakta fakat e-atıklar için bulunmamakta.	e-atık envanteri hazırlanmakta.	e- atık envanteri mevcut fakat bilgi ve veri eksikliği bulunmaktadır.	e-atık envanteri mevcut ve erişilebilir.
		<u>Malezya, Sri Lanka, Güney Afrika</u>	<u>Çin, Tayland, Endonezya, Arjantin, Filipinler</u>	<u>Kamboçya</u>	<u>Hindistan (Ulusal düzeyde)</u>
Ayrı Toplama	Ayrı toplama yapılmamaktadır.	Geri dönüştürülebilir e-atıklar toplanmakta. Diğerleri yasal mevzuat gözönünde bulundurulmayarak bölgesel olarak toplanmakta.	Bölgesel toplama sistemleri ile iyi bir toplama sistemi mevcut. Pilot ayırma ve toplama sistemleri kuruldu.	e-atık toplama sistemleri işlevsel ve çevreye duyarlı bertaraf yapılmakta.	e-atık toplama sistemleri işlevsel ve diğer ülkelere model oluşturmakta.
	<u>Endonezya, Filipinler, Arjantin</u>	<u>Kamboçya, Çin, Malezya, Sri Lanka, Tayland, Hindistan</u>	<u>Malezya, Güney Afrika</u>	-	-
Geri Dönüşüm/Yeniden Kullanım Teknolojileri	Geri Dönüşüm/Yeniden Kullanım mekanizması bulunmamakta.	Sadece geri dönüşebilir ve yeniden kullanılabilir e-atıklar bölgesel olarak değerlendirilmekte.	e-atık teknolojilerinin yapımı planlanmakta.	e-atık geri dönüşüm teknolojileri mevcut fakat ülke genelinde aktif değil.	e-atık geri dönüşüm teknolojileri aktif ve diğer ülkelere model oluşturmakta.
	<u>Kamboçya</u>	<u>Sri Lanka, Arjantin, Endonezya, Filipinler</u>	<u>Malezya, Güney Afrika</u>	<u>Çin, Tayland, Hindistan</u>	-

2.2.Ulusal Mevzuat

Avrupa Birliği'nin WEEE direktifine paralel olarak ÷lkemizde de y÷r÷rl÷đe giren 22 Mayıs 2012 tarihli 28300 sayılı Resmi Gazete'de yayınlanan "Atık Elektrikli ve Elektronik Eşyaların Kontrol÷ Yönetmeliği" ile, AEEE üretiminden, nihai bertarafına kadar olan yaşam döngüsü süresinde uygulanması gereken yasal zorunluluklar belirtilmiştir. Bu yönetmeliğin amacı; elektrikli ve elektronik eşyaların üretiminden nihai bertarafına kadar çevre ve insan sağlığı'nın korunması amacıyla elektrikli ve elektronik eşyalarda bazı zararlı maddelerin kullanımının sınırlandırılması, bu sınırlandırmalardan muaf tutulacak uygulamaların belirlenmesi, elektrikli ve elektronik eşyaların ithalatının kontrol altına alınması, elektrikli ve elektronik atıkların oluşumunun ve bertaraf edilecek atık miktarının azaltılması için yeniden kullanım, geri dönüşüm, geri kazanım yöntem ve hedeflerine ilişkin hukuki ve teknik esasları düzenlemektir. Yönetmelikte, AEEE'lerin bir bütün olarak yeniden kullanımına öncelik verilmektedir. Yönetmeliğin Ek-1/A'sında yer alan kategorilere dahil olan EEE'ler Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Elektrikli ve elektronik eşya kategorileri

Kategoriler	Kategori Ayrıntısı
Büyük ev eşyaları	Büyük soğutucu cihazlar, buzdolapları, çamaşır ve bulaşık makineleri, pişirme cihazları, ocak ve fırınlar, ısıtıcılar, iklimlendirme cihaz ve ekipmanları, vb.
Küçük ev aletleri	Elektrikli süpürgeler, halı yıkama ve temizleme makineleri, örgü, dokuma gibi kumaş işleme makineleri, ütüleme ve giysi bakım aletleri, kızartma makineleri, saç kurutucu ve tıraş makineleri gibi vücut bakım aletleri, saatler, tartılar, vb.
Bilişim ve telekomünikasyon ekipmanları	Bilgisayarlar, yazıcılar, hesap makineleri, bilgi toplama ve muhafaza etme cihazları, telefonlar, faks makineleri, vb.
Tüketici ekipmanları	Radyo ve tv alıcıları, video kameraları ve kaydediciler, müzik enstrümanları, görüntü ve ses dağıtımını amacıyla kullanılan ekipmanlar, vb.
Aydınlatma ekipmanları	Tüm floresan türleri, yüksek güçlü deşarj lambaları düşük basınçlı sodyum lambalar, akkor flamanlı ampuller hariç ışık verme veya ışık kontrolü için kullanılan diğer ekipmanlar
Elektrikli ve elektronik aletler (büyük ve sabit sanayi aletleri hariç olmak üzere)	Matkaplar, testereler, delme, parçalama, zımpara gibi işleme aletleri, perçinleme, vidalama ve sökme aletleri, kaynak, lehim aletleri, sprey ve püskürtme ekipmanları, bahçivanelik ekipmanları, vb.
Oyuncaklar, eğlence ve spor ekipmanları	Tren ve yarış arabası takımları, video oyun konsolları, bisiklet, koşma vb. sporlar için kullanılan bilgisayarlar, elektrikli spor aletleri, vb.
Tıbbi cihazlar	Radyoterapi, kardiyooloji, nükleer tıp ve analiz ekipmanları, suni teneffüs tertibatı, tespit-izleme-önleme cihazları, vb.
İzleme ve kontrol aletleri	Duman dedektörü, ısı ayarlayıcıları, termostatlar, kontrol panelleri, vb.
Otomatlar	İçecek, katı ürün ve para otomatları, vb.

Yönetmeliğin beşinci maddesine göre Çizelge 2.2’de belirtilen EEE kategorilerinde tıbbi cihazlar ile izleme ve kontrol aletleri haricinde, kurşun (Pb), civa (Hg), artı altı değerlikli krom (Cr6⁺), polibromürlü bifeniller (PBB) ve polibromürlü difenil eterler (PBDE) ile kadmiyumun (Cd) bulunması yasaklanmıştır. Bu maddelerin, homojen bir malzemede ağırlık olarak kabul edilebilir azami düzeydeki konsantrasyon değerleri belirtilmiştir (Çizelge 2.3).

Çizelge 2.3 EEE’lerde yasaklı maddelerin sınır değerleri

Madde	Miktar (Homojen bir malzemede ağırlık olarak)
Civa (Hg)	%0,1
Artı altı değerlikli krom (Cr6 ⁺)	% 0,1
Polibromürlü bifenil (PBB)	% 0,1
Polibromürlü difenil eter (PBDE)	% 0,1
Kurşun (Pb)	% 0,1
Kadmiyum (Cd)	% 0,01

Ayrıca yönetmelikle yeni tasarım ürünlerde, teknik açıdan uygun olması durumunda geri dönüştürülebilir malzeme kullanımı teşvik edilmekte, AEEE’lerin bir bütün olarak yeniden kullanımına öncelik verilmektedir. Toplama hedefleri doğrultusunda (Çizelge 2.4) AEEE’lerin işlenmesi sağlanarak Çizelge 2.5’te belirtilen, geri kazanım ve geri dönüşüm oranlarının tutturulması beklenmektedir.

Çizelge 2.4 EEE Üreticileri için yıllara göre toplama hedefi (kg/kişi-yıl)

EEE Kategorileri	Yıllara Göre Toplama Hedefi (kg/kişi-yıl)				
	2013	2014	2015	2016	2018
1. Buzdolabı/Soğutucular/İklimlendirme cihazları	0,05	0,09	0,17	0,34	0,68
2. Büyük beyaz eşyalar (Buzdolabı/ soğutucular/iklimlendirme cihazları hariç)	0,1	0,15	0,32	0,64	1,3
3. Televizyon ve monitörler	0,06	0,10	0,22	0,44	0,86
4. Bilişim ve telekomünikasyon ve tüketici ekipmanları (Televizyon ve monitörler hariç)	0,05	0,08	0,16	0,32	0,64
5. Aydınlatma ekipmanları	0,01	0,02	0,02	0,04	0,08
6. Küçük ev aletleri, elektrikli ve elektronik aletler, oyuncaklar, spor ve eğlence ekipmanları, izleme ve kontrol aletleri	0,03	0,06	0,11	0,22	0,44
TOPLAM EVSEL AEEE (kg/kişi-yıl)	0,3	0,5	1	2	4

Çizelge 2.5 EEE Üreticileri için yıllara göre geri dönüşüm ve geri kazanım hedefleri

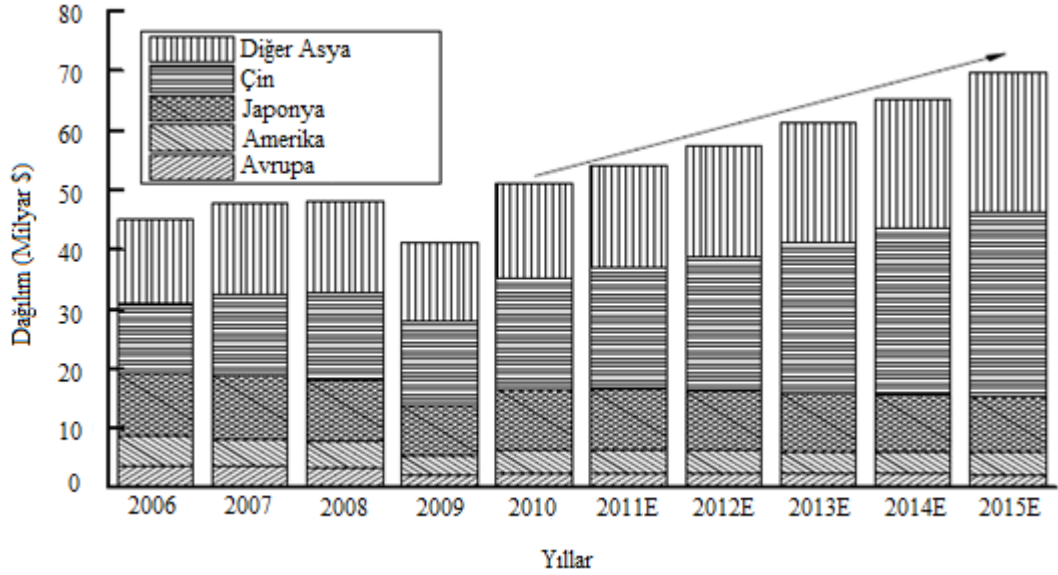
Elektrikli ve Elektronik Eşya Kategorileri	Geri Dönüşüm Hedefleri		Geri Kazanım Hedefleri	
	Yıllar		Yıllar	
	2013	2018	2013	2018
	Ağırlıkça (%) olarak		Ağırlıkça (%) olarak	
Büyük ev eşyaları	65	75	75	80
Küçük ev aletleri	40	50	55	70
Bilişim ve telekomünikasyon ekipmanları	50	65	60	75
Tüketici ekipmanları	50	65	60	75
Işıklıdırma cihaz ve aletleri	20	50	50	70
Gaz deşarj lambaları	55	80	70	80
Elektrikli ve elektronik aletler	40	50	50	70
Oyuncaklar, eğlence, spor aletleri	40	50	50	70
Tıbbi cihazlar	---	---	---	---
İzleme ve kontrol cihaz ve aletleri	40	50	50	70
Otomatlar	65	75	70	80

Yönetmelikle, Bakanlığın, Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüklerinin, Belediyelerin, görev ve sorumlulukları, elektrikli ve elektronik eşya üreticilerinin, EEE dağıtıcılarının, tüketicilerin, AEEE işleme tesislerinin yükümlülükleri, işleme tesisleri ile tesis içi geçici depolama yerleri ve aktarma merkezlerinin teknik özelliklerinin ne olması gerektiği ile ilgili konular da belirlenmiştir.

AEEE Yönetmeliği ile işleme tesislerinde, AEEE'lerde BDK'lar gibi bazı zararlı maddeleri içeren parça ve malzemelerin çevre ve insan sağlığına olumsuz etkilerinin azaltılması amacıyla; poliklorlu bifeniller (PCB/PCT) içeren kapasitörlerin, şalter veya arka ışık lambaları gibi civa içeren bileşenlerin, pillerin, cep telefonlarının BDK'larının ve diğer cihazlarda bulunan, alanı 10 cm²'den büyük devre kartlarının, renkli tonerler dahil olmak üzere sıvı ve katı akışkan toner kartuşların, polibromürlü bifenil (PBB), polibromürlü difenileter (PBDE) gibi bromlu alev geciktirici içeren plastiklerin, asbetli atıkların ve asbest içeren bileşenlerin, katod ışın tüplerinin (CRT), kloroflorokarbonların (CFC), hidroflorokarbonların (HCFC), hidroflorokarbonların (HFC) ve hidrokarbonların (HC), gaz deşarj lambalarının, alanı 100 cm²'den büyük olan LCD ekranların, dış elektrik kablolarının, yanmaz seramik içeren bileşenlerin, radyoaktif maddeleri içeren bileşenlerin, yüksekliği ve çapı 25 mm'yi geçen veya benzer bir hacme sahip olan elektrolit kapasitörlerinin sökülerek, diğer parçalardan ayrı depolanması ve çevre mevzuatına uygun şekilde geri kazanılması veya bertaraf edilmesi gerekliliği de belirtilen diğer hususlar arasındadır.

3. BASKILI DEVRE KARTLARI (BDK)

Tüm elektrikli ve elektronik ekipmanlar için en önemli koşullardan birisi, bileşenler, ekranlar ve diğer cihazlar ile verimli ve düşük maliyetli bir bağlantı sağlanması gerekliliğidir. Yarı iletken çağın başlangıcından beri elektronik ürünlerde bu koşul, baskılı devre kartlarıyla (BDK) sağlanmıştır. O nedenle bu gereksinimleri karşılamak ve elektriksel fonksiyonları sağlamak için gerekli olan baskılı devre kartı üretimi ve kullanımı küresel pazarda her geçen yıl artmaktadır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Küresel pazarda BDK kullanımının artışı (E:Tahmini değer) (Zeng ve ark., 2012)

BDK'lar, iletken olmayan lamine yüzeye kazınmış bakır levhalar ile iletken yollar, parça veya sinyal izleri kullanarak, mekanik ve elektriksel ekipmanlardaki elektronik bileşenleri birbirlerine bağlamak için kullanılırlar. İletken devre genellikle bakırdan oluşur, bunun yanında alüminyum, nikel, krom ve diğer metaller de kullanılabilir. BDK'lar, yarı iletken çip ve kapasitörler gibi mikroelektronik bileşenlerin monte edildiği platformlardır. Genellikle epoksi reçine, cam elyafi, bakır, nikel, demir, alüminyum, altın ve gümüş gibi değerli metalleri içerir (Çizelge 3.1); elektronik parçalar ile bu malzemeler kurşun ve kalay içeren lehim tarafından BDK'lara tutturulur (Zeng ve ark., 2012).

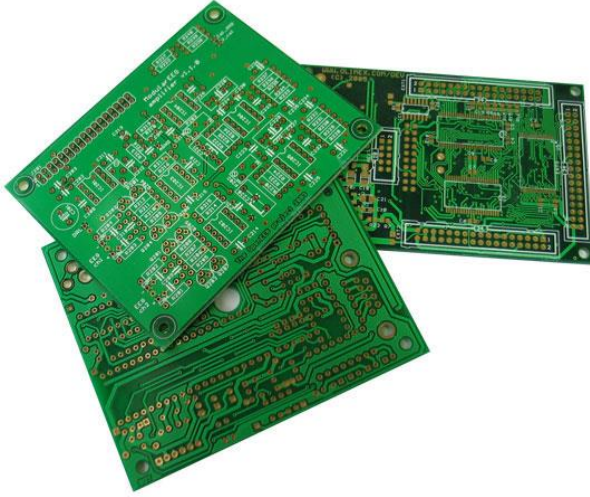
Çizelge 3.1 BDK bileşimi (g/m²) (Terakado, 2013)

Bakır	Cam elyaf	Epoksi reçine	Alev geciktirici
315	1730	820	365

Elektronik sektörü, BDK’lar ve malzemelerin gelişmesi çalışmalarında düşük maliyet, gelişmiş performans ve daha az hacimde yüksek işlevsellik üzerinde yoğunlaşmıştır. Çalışmaların odak noktası, baskılı devre kartı üretiminin ucuz olması, birim alanda daha fazla bağlantı ve yüksek frekanslarda çalışmadır. Üreticiler BDK endüstrisinde yeni malzeme ve proseslerin geliştirilmesi konusunda oldukça başarılı olurken, kullanım ömrünü tamamlamış BDK’ların geri dönüşümü de gözönünde bulundurulmalıdır. Bu bağlamda “Üretici Sorumluluğu ve Elektrikli ve Elektronik Eşyalarda Bazı Tehlikeli Maddelerin Sınırlandırılması Direktifi (RoHS, 2002/95/EC)” gibi uluslararası yasal düzenlemeler, BDK endüstrisinin üzerinde önemli oranda etkilidir.

3.1. BDK Üretiminde Kullanılan Malzemeler

BDK’lar (Şekil 3.2) genellikle bakır kaplı cam elyaf takviyeli laminant malzemeler kullanılarak üretilmektedir. Burada iletkenler arasındaki destekleyici yalıtkan, takviyeli polimer malzemelerdir. Sadece tek bir kat bakır ara bağlantı gereken elektronik ürünler için destekleyici dielektrik malzeme, genellikle, kağıt ile takviye edilmiş fenolik reçineler gibi düşük maliyetli malzemelerden yapılır. Bu tür laminantlar radyo, hesap makinesi ve televizyon kartlarının üretiminde sıkça kullanılırken, bu tür düşük maliyetli malzemelerden elde edilemeyecek, daha iyi performans gerektiren, karmaşık, çok katmanlı uygulamalar da vardır.



Şekil 3.2 Baskılı Devre Kartı (BDK)

Üreticiler BDK endüstrisinde yeni malzeme ve proseslerin geliştirilmesi konusunda oldukça önemli çalışmalar yapmakta ve tasarım ve üretim sırasında kullanım ömrünü tamamlamış BDK'ların geri dönüşümünü de gözönünde bulundurmaktadırlar. Diğer katı atıkların aksine, atık BDK'lar, uygun bir biçimde bertaraf edilmediği takdirde çevreyi kirletecek kurşun, kadmiyum ve bromlu alev geciktirici gibi birçok tehlikeli madde içerir (Cui ve Zhang, 2008). Atık BDK'lar yaklaşık % 28 metal, % 23 plastik ve % 49 seramik malzemeler içermekte olup bu içerik, kullanım amacı ve yeri doğrultusunda değişiklik gösterebilir (Çizelge 3.2) (Chehade ve ark., 2012).

Çizelge 3.2 BDK'ların bileşimi (Chehade ve ark., 2012).

Bileşen	%
Altın	0,04
Gümüş	0,16
Palladyum	0,01
Bakır	18,45
Diğer metaller	9,35
Metal olmayanlar	72
Toplam	100,00

BDK üretiminde bir diğer önemli nokta da, alev geciktirici malzemelerin kullanımınıdır. Sentetik katkı maddesi olan bromlu alev geciktiriciler (BFR) alevlenebilirliği azaltmak için plastiklerde, tekstil kaplamalarda ve elektronik

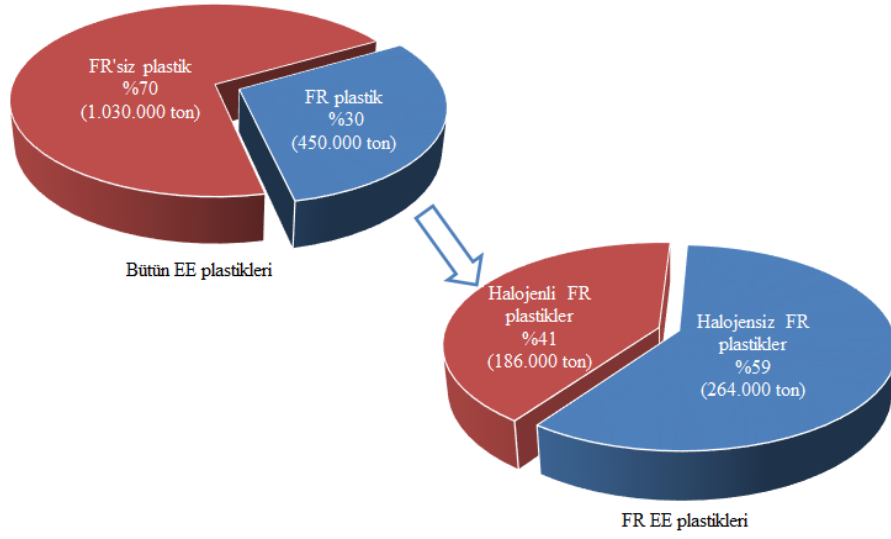
cihazlarda kullanılmaktadır. Ancak BFR kullanımı, insan ve çevre sağlığı üzerindeki olası olumsuz etkilerinden dolayı dikkat edilmesi gereken bir parametredir (Kajiwara ve ark., 2014).

Alev geciktirici kimyasalların dört ana grubu vardır (Lassen ve Lokke, 1999):

- İnorganik alev geciktiriciler: Alüminyum trioksit, magnezyum hidroksit, amonyum polifosfat ve kırmızı fosfor bu gruba dahildir. Alev geciktirici kimyasalların hacimce %50'lik kısmını oluşturmaktadır.
- Halojenli alev geciktiriciler: Esas olarak klor ve bromlu alev geciktiricilerdir. Bromlu alev geciktiriciler bu gruba dahildir. Küresel retim hacimce %25'lik kısmını oluşturmaktadır.
- Organofosforlu alev geciktiriciler: Toplam retim hacminin %20'lik kısmını oluşturan fosfat esterli alev geciktiricilerdir. Organofosforlu alev geciktiriciler bromür ya da klorür içerebilirler.
- Azotlu organik alev geciktiriciler: Bazı polimerlerde kullanılır.

Kağıt takviyeli fenolik laminantlar gibi, Flame Resistant (FR4) tipi lamine de birçok uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Genellikle bisfenol bazı reçine kullanılarak üretilen FR4 laminantlar 130 °C cam geçiş sıcaklığına (T_g) sahiptir. Son yıllarda bu değer 150 °C ve üzeri sıcaklıklara doğru artmıştır. Fakat, mevzuat doğrultusunda, kurşun içermeyen ve yüksek ergime noktasına sahip lehimler, laminant malzemelerin termal performansını arttırmak için daha geliştirilmiş olmalıdırlar. Laminantların 260 °C gibi yüksek lehim sıcaklıklarına dayanıklı olmaları gerektiğinden, 200 °C üzerinde hatta bazı özel durumlarda 300 °C'ye kadar çıkabilen yüksek T_g malzemeleri geliştirilmiştir.

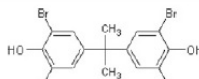
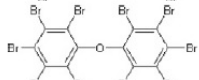
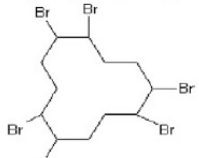
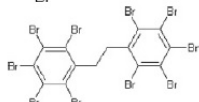
Cep telefonu ve kişisel bilgisayarlar da bulunan çok katmanlı kartlar, FR4 olarak bilinen epoksi kimyasal bazlı laminantlardan üretilir. FR4 diglisidil eteri temelli bisfenol A'nın kullanıldığı, cam elyaf takviyeli bir epoksi reçine laminantıdır. FR4 laminantları çeşitli alev geciktirici performans standartlarını karşılamak ve gerekli alev geciktiricilik derecesi vermek için önemli miktarda bromlu reçineler içerir (şekil 3.3).



Şekil 3.3 EEE'lerde alev geciktirici (FR)'lerin kullanımı (Yang ve ark., 2013).

Bromlu alev geciktiricilerin (BFR) en yaygın türleri, Tetrabrombisfenol- A (TBBPA), Dekabromdifenil oksit (DDO), 1,2,5,6,9,10-Hexabromosiklodekan (HBCD) ve Dekabromodifenil etan (DDE)'dir (Çizelge 3.3).

Çizelge 3.3 Dört BRF'nin özellikleri, (TBBPA, DDO, HBCD ve DDE) (Yang ve ark., 2013).

Bromlu Alev Geciktiriciler	Kimyasal Yapı	Bromür (%)	Erime Noktası (°C)	TGA %5 Kayıp Sıcaklığı (°C)
Tetrabrombisfenol- A (TBBPA)		58.5	181	305
Dekabromdifenil oksit (DDO)		83	303-307	353.10-362
1,2,5,6,9,10-Hexabromosiklodekan (HBCD)		74.71	178-188	280
Dekabromodifenil etan (DDE)		82.3	345	332

Elektronik ürünlerde BFR kullanılması birçok açıdan fayda sağlarken, çevre ve insan sağlığı açısından olumsuz etkileri nedeniyle dikkat edilmesi gereken bir durumdur. Çizelge 3.4'te BFR'lerden kaynaklanabilecek sağlık sorunları gösterilmiştir.

Çizelge 3.4 BFR kaynaklı sağlık riskleri (Yang ve ark., 2013)

BRF	Sağlık Riskleri (ağırlıkça)
PBDE	PBDE yapısındaki organohalojen bileşikler (OHC) hamilelikte bebeklere geçebilir.
PBDE	Diyabet.
PBDE	Çok yüksek maruziyet IQ seviyesinde 5 puan azalmaya yol açar.
TBBPA	Kullanımı insan sağlığı için olumsuzluklara yol açar.
TBBPA	Neonatal beyin gelişiminde önemli olan 3 farklı proteini olumsuz etkiler.
HBCD	Beyin gelişimini bozar.
HBCD	Balıkların tiroid sistemini etkiler.

3.1.1. BDK malzemelerinin geri dönüşümü

Mevcut geri dönüşüm teknolojileri göz önünde bulundurulduğunda, tüm AEEE geri dönüşümünde sınıflandırma/sökme aşamasının başlangıç noktası olduğu görülmektedir. AEEE yönetiminde, diğer atık yönetim sistemlerinde olduğu gibi bileşenlerin yeniden kullanımı önceliklidir (Luda, 2011).

Çizelge 3.2'den de görüleceği üzere önemli miktarda altın (Au), palladyum (Pd), gümüş (Ag), bakır (Cu) gibi değerli metaller ve zararlı bileşenler içeren BDK'ların geri dönüşümü, hem doğal kaynakların korunumu hem de ekonomik açıdan oldukça önemlidir.

O nedenle, sürdürülebilir ve bütünsel bir AEEE yönetimi için Şekil 3.4'teki gibi bir sistem kurulmalıdır (Zeng ve ark., 2012).,



Şekil 3.4 Atık BDK yönetim sistemi

Cui ve Forssberg (2003) yaptıkları çalışmada, AEEE'lerin geri dönüşümünün sadece atık yönetimi açısından değil, değerli metallerin geri kazanımı açısından da önemli olduğunu belirtmişlerdir. EPA, AEEE'lerin geri dönüşümüyle, saf malzemeler yerine geri dönüştürülmüş malzemelerin kullanımının 7 ana faydasını şu şekilde sıralamıştır (Çizelge 3.5).

Çizelge 3.5 AEEE'lerden elde edilen demir ve çelik kullanımının faydaları

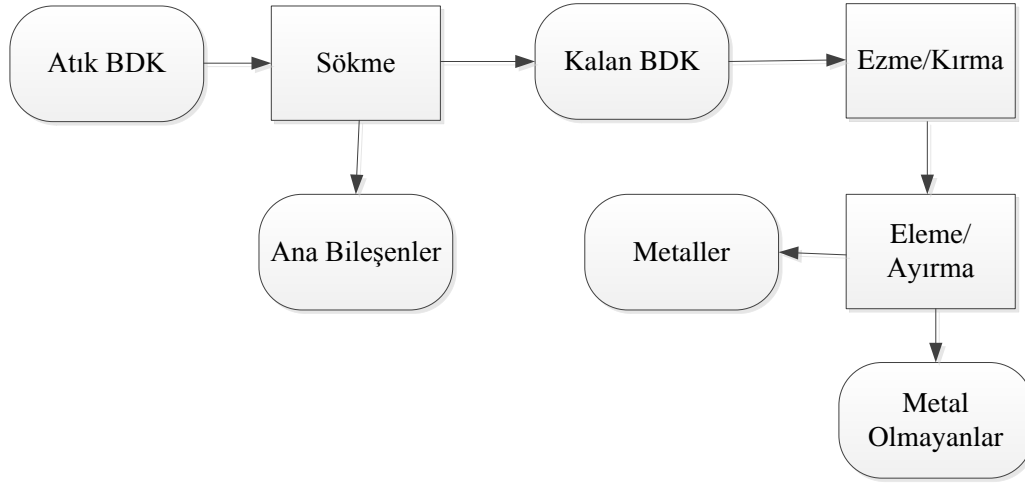
Faydalar	%
Enerji tasarrufu	74
Hammadde tasarrufu	90
Hava kirliliğinin azalması	86
Su kullanımının azalması	40
Su kirliliğinin azalması	76
Maden atıklarının azalması	97
Tüketici atıklarının azalması	105

BDK malzemelerinin geri dönüşüm/geri kazanım yöntem ve metodları, geri dönüşümü/geri kazanımı hedeflenen bileşen ve malzemeler doğrultusunda değişiklik gösterebilir. Örneğin, sadece işlevsel bileşenlerin geri dönüşümü/geri kazanımı hedefleniyorsa, mekanik işlemler yeterli olurken; altın (Au), gümüş (Ag), bakır (Cu) gibi elementlerin geri dönüşüm/geri kazanım hedefleniyorsa, mekanik yöntemlerle birlikte kimyasal yöntemler de uygulanmalıdır. Bunun yanında, kurşun (Pb), civa (Hg), artı altı değerlikli krom (Cr^{6+}), polibromürlü bifenil (PBB) ve polibromürlü difenil eter (PBDE) ve kadmiyum (Cd) gibi ulusal ve uluslararası yönetmeliklerle kullanımı sınırlandırılmış maddeler içeren bileşenler bulunduran kısımların geri dönüşümü/geri kazanımı ele alındığında ise mutlaka bu bileşenler mekanik yöntemlerle ayrılmalı, elde edilmek istenen bileşen ve/veya malzeme doğrultusunda bu yöntemi takiben mekanik ya da kimyasal yöntemler uygulanmalıdır.

3.1.1.1. Mekanik geri dönüşüm

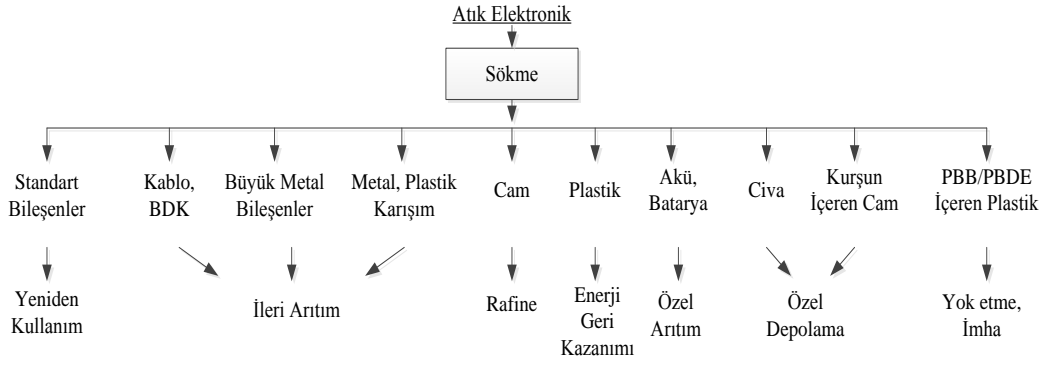
Dünya genelinde BDK'lar için en popüler geri dönüşüm süreci, içerdiği değerli metallerin mekanik geri dönüşümüdür. BDK mekanik geri dönüşümü genel

olarak Şekil 3.5'te gösterilen iki önemli aşamayla gerçekleştirilir. İlk aşama, hedeflenen malzeme içeriğini arttırmak için, genellikle mekanik ve metalürjik işlem kullanarak, sökme ve / veya farklı bileşen ve malzemelerin ayrılmasıdır. Parçalama, elektrostatik ayırma, süperkritik ekstraksiyon ve piroliz bu adımda kullanılan ana teknolojilerdir. İkinci aşama, metal akımlarının daha detaylı ayrılması, elenmesi ve işlenmesi basamaklarıdır. Ekonomik ve çevresel açılarından bu kısım en önemli aşamadır. BDK'lerden metal eldesi için pek çok yöntem kullanılabilir. Bu teknolojiler, ekonomik fizibilite, geri kazanım verimliliği ve çevresel etki açısından farklılık göstermektedir (Zeng ve ark., 2012).



Şekil 3.5 Atık BDK'ların mekanik geri dönüşüm işlemleri (Zeng, 2012).

Bu proseste sökme (demontaj), bir bileşenin, parçanın ya da bir bölümün atık üründen çıkarılmasını sağlayan sistematik bir yaklaşımdır. AEEE geri dönüşümünde, bileşenlerin yeniden kullanımı, zararlı bileşenlerin ayrılması ve BDK, kablo ve plastik parçaların geri kazanımı önemli birer parametre olduğu için seçici sökme uygulamaları vazgeçilmez bir süreçtir. Şekil 3.6'da Ragn-Sells Elektronikâtervinning AB tarafından geliştirilen bir e-atık geri dönüşüm sisteminin “sökme” aşaması detaylı olarak verilmiştir.



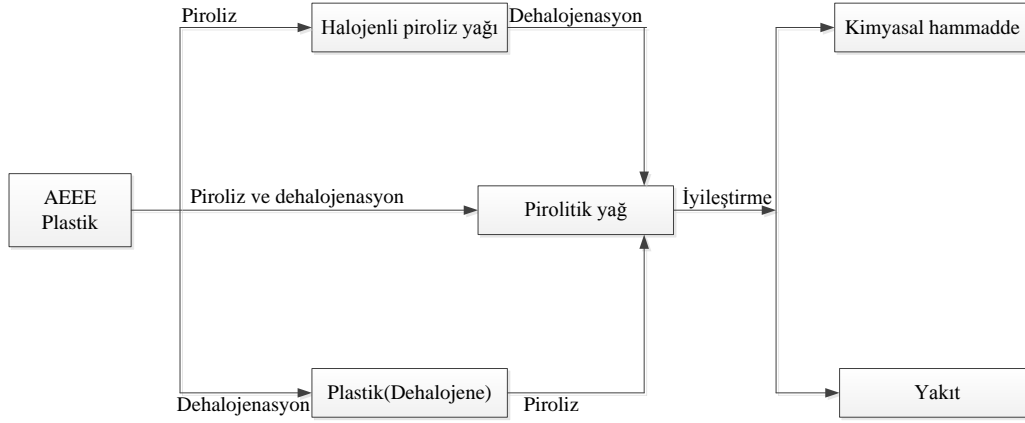
Şekil 3.6 Bir e-atık geri dönüşüm sisteminin sökme aşaması (Cui ve Rossberg, 2003)

Mekanik geri dönüşüm/geri kazanım süreçlerinden birisi olan eleme, mekanik işlemlerin sonraki aşamalarına eşit büyüklükte besleme hazırlamanın yanı sıra, değerli malzeme içeriğini de arttırdığı için önemli bir süreçtir. Metallerin parçacık boyutu plastik ve seramikten farklı olduğu için eleme gerekli bir aşamadır.

Atık BDK'ların mekanik geri dönüşüm işlemlerinde önemli bir basamak da manyetik ayırmadır. Bu aşamada kullanılan manyetik ayırıcılar, bakır gibi demir olmayan metaller ve diğer non-manyetik kısımlardan, ferromanyetik metallerin geri kazanımı için kullanılır (Cui ve Forsberg, 2003).

3.1.1.2. Kimyasal geri dönüşüm

Kimyasal geri dönüşüm, kimyasal reaksiyonlar aracılığıyla, AEEE'de bulunan polimerlerin monomerlerine ve bazı faydalı kimyasallara dönüşmesi anlamına gelir. Buna göre kimyasal geri dönüşüm, piroliz ve gazlaştırma işlemleri gibi ayrıştırma sürecidir ve üç farklı proses ile yararlı ürünler elde edilebilir (Luda, 2011).



Şekil 3.7 AEEE plastiklerinin piroliz ile geri dönüşümü

Tipik kimyasal geri dönüşüm işlemlerinden en yaygını pirolizdir. BDK'ların geri dönüşümü göz önünde bulundurulduğunda piroliz, BDK'nın organik bileşen miktarını azaltarak, organik, metalik ve cam elyaf bileşenlerin daha kolay ayrılmasını ve geri dönüştürülmesine olanak sağlar (Sohaili ve ark., 2012).

Piroliz: Havasız ortamda hammaddelerin, 300-800 °C arasında ısıl parçalanması ve sıvı ürüne (bio-oil veya bio-crude), katıya (char) ve yoğunlaştırılmayan gazlara dönüşmesi işlemidir. Piroliz prosesi, biyokütle, katı fosil yakıt, katı atık, atık lastik/plastik gibi kompleks malzemeleri, istenen ve daha az zararlı maddelere dönüştürmek için kullanılmaktadır. Bu proses, atıkların bertarafı veya minimize edilmesine yönelik yarar sağlamasının yanı sıra değerli ürünlerin elde edilmesine de olanak tanımaktadır.

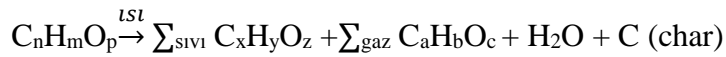
Piroliz prosesleri (karbonizasyon); düşük, orta ve yüksek sıcaklık uygulamaları olmak üzere üçe ayrılır. Düşük sıcaklık uygulaması 600 °C' den az, orta sıcaklık uygulaması 600-800 °C arası ve yüksek sıcaklıktaki piroliz uygulaması ise 800 °C' den yüksek sıcaklıkları kapsamaktadır. Sıvı ve katran çıkışı 300 °C' den başlayıp, 550-600 °C'ye kadar, gaz çıkışı ise 900-1000 °C'ye kadar devam etmektedir.

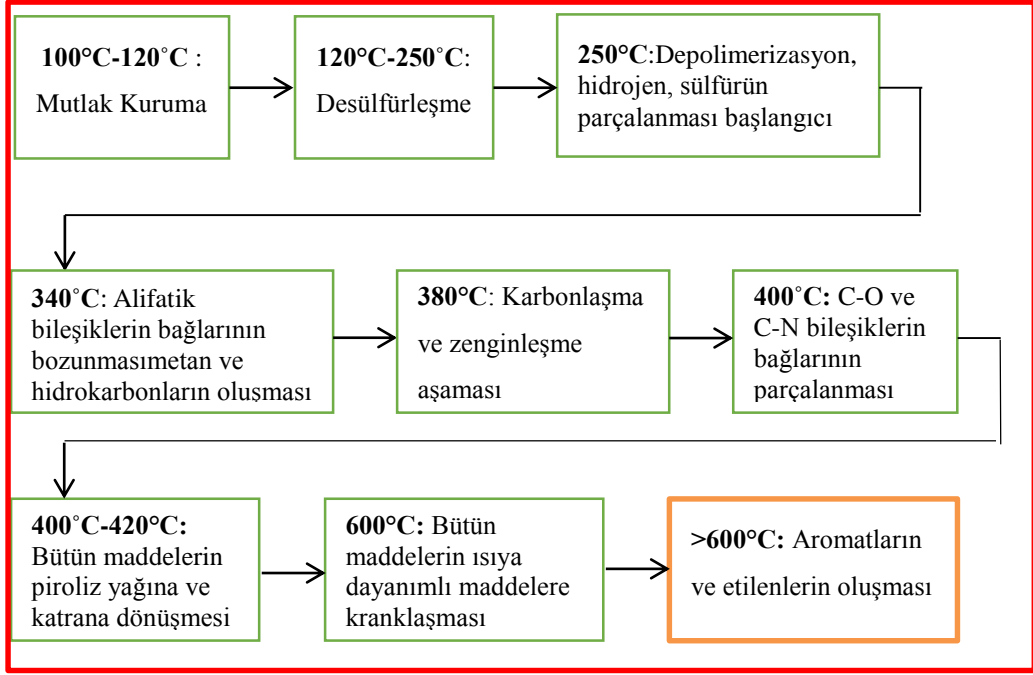
Piroliz prosesi, gazlaştırma ve yakma proseslerinden farklı olarak, endotermik bir süreçtir. Bu nedenle piroliz reaksiyonunun gerçekleşebilmesi için sisteme dışarıdan bir ısı enerjisi verilmesi gerekmektedir. Termokimyasal işlemlerin hepsi temel piroliz proseslerini içermektedirler. Bir piroliz veya gazlaştırma işleminde ısıl verim, yanma ısısının; orijinal yakıttaki ürünlerin en

yüksek yanma ısılarına oranı olarak tanımlanır. Bu oran da sistemin karmaşıklığına bağlı olarak 0,6-0,85 arasında değişmektedir (Ceren ve ark., 2013).

Atıklar piroliz ile değerlendirildiğinde katı, sıvı ve gaz fazında olmak üzere ticari açıdan değerli olabilecek hammadde ve ürün eldesi mümkün olmaktadır. Orman atıkları, atık lastikler, elektronik atıklar, evsel atıklar, atıksu arıtma çamuru gibi birçok atık türü piroliz işlemi ile değerlendirilebilir. Şekil 3.8’de verilmiş olan piroliz prosesinde ilk olarak birincil piroliz tepkimeleri oluşur. Ardından değişik teknolojilerin uygulanması ile ikincil piroliz tepkimeleri gerçekleşir. Birincil pirolizde birbirine paralel ve ardışık tepkimeler oluşurken ilk olarak aromatik yapılar arasındaki kimyasal bağlar ısıl olarak parçalanır ve sonucunda serbest radikaller oluşur. Oluşan bu radikaller daha sonra atomların yeniden düzenlenmesi ile ya da farklı cins atomlarla birleşerek, kararlı bir yapı oluştururlar. Bu kararlı bileşenlerin hafif fraksiyonları katranı, daha ağır bileşenleri ise char diye adlandırılan katı kısmın bir bölümünü oluşturmaktadır. Kararsız, uçucu bileşikler, ikinci tepkimelere girebilirler. İkincil tepkimeler, kraking ve buharlaştırma şeklinde gelişir. Bu durum sonucunda molekül yapıların küçülmesi ya da büyümesi meydana gelir ve bu değişim de katı-sıvı ürün dağılımını etkiler. Uçucu bileşiklerin taşınımı, üç aşamada gerçekleşir:

- Uçucu bileşiklerin, hammadde (atık, kömür vb.) taneciklerinin yüzeyine ulaşması,
- Uçucu bileşiklerin, hammadde yüzeyinden gaz faza taşınımı,
- Uçucu bileşiklerin, gazı faz içinde, reaktörün sıcak bölgelerinden soğuk bölgelerine taşınımı. Bu durum aşağıdaki denklik ile ifade edilebilir:





Şekil 3.8 Piroliz prosesinin şematik gösterimi

4. KONUYLA İLGİLİ ÖNCEDEDEN YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışmasının konusuyla ilgili olarak yapılan detaylı literatür taraması sonucunda incelenen makalelerin özetleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Bu çizelgede, çeşitli e-atıkların (sabit telefon, kablo, CRT tüp, soğutma ekipmanları, vb.) ve BDK’ların içerdiği değerli metaller ile, hammaddenin geri kazanılması ve son ürünlerin (katı, sıvı, gaz) fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan piroliz çalışmaları sunulmuştur. Bu çalışmalarda, piroliz sıcaklığının 200 °C ile 900 °C arasında değiştiği, genelde 500 °C olduğu, pirolizi yapılan malzemelerin parça boyutunun en az 354µm, en fazla 14-16 cm² olduğu, reaksiyon süresinin 30 dk ile 120 dk arasında değiştiği, genelde 30 dk olduğu görülmüştür. Isıtma hızının, piroliz sonrası hedeflenen ürün verimlerine göre değişkenlik göstermekte olduğu, incelenen makalelerde genel olarak 10 °C/dk’nın tercih edildiği ve taşıyıcı gaz olarak N₂ kullanıldığı gözlemlenmiştir.

İncelenen makalelerde, yönetmeliklerce belirlenmiş sınırlamalar dikkate alınarak, çevre ve insan sağlığına olumsuz etkileri olan bileşen ve bileşiklerin, yeniden kullanımı, geri dönüşümü ve geri kazanımının hedeflendiği görülmüştür. Çalışmalardaki en önemli parametreler, piroliz sonrası oluşan katı, sıvı ve gaz ürünlerin verimleri ile bu ürünlerde bulunan istenmeyen bileşiklerin miktarı ya da başlangıç miktarlarına göre hangi oranlarda giderim sağlandığıdır.

BDK ve diğer e-atıkların pirolizinde, bu tez çalışmasında da olduğu gibi farklı atık türleri ve katalizörler kullanılmış, bu malzemelerin piroliz ürün verimlerine ve son ürünlerdeki bileşiklerin miktarları üzerindeki etkisinin incelendiği gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.1 Literatür özeti

Piroliz Koşulları						Açıklama
Yazar adı ve yılı	Sıcaklık (°C)	Isıtma hızı (°C/dk)	Reaksiyon süresi (dk)	Taşıyıcı gaz	Parça boyutu	
Chiang ve ark., 2007	200-500	-	30	N ₂	0,71-4,4 mm	Çevreye daha az zarar verecek piroliz koşullarını belirlemek ve metaller ile bromlu bileşikleri geri kazanmak amacıyla, entegre devre kartlarının farklı parçacık boyutu ve farklı sıcaklıklarda pirolizi gerçekleştirilmiştir. Pirolitik sıvının metal içeriğinin az olmasının yakıt olarak kullanılabilirlik açısından avantaj sağladığı belirtilmiştir. Piroliz gazının suda çözünür kısmında brom ve amonyum içeriği belirlenmiştir.
Hall ve Williams , 2007b	600	10	30	N ₂	-	Çalışmada üç farklı plastik malzemenin (CRT tüp, soğutma donanımları, AEEE karışımı) piroliz ile geri dönüşümü araştırılmıştır. FT-IR ile bağlantılı bir şekilde TGA analizi ile bozunma miktarları tayin edilmiştir. Piroliz sıvı ürününde halojen içeriğinin az, katı üründe ise yüksek olduğu saptanmıştır. CRT pirolizinde %14,5 katı ürün, %83,9 sıvı ürün ve %1,4 gaz ürün verimi; soğutma donanımı pirolizinde % 20,4 katı ürün, %76,5 sıvı ürün ve %3 gaz ürün verimi; AEEE karışımı pirolizinde ise % 21,1 katı ürün, % 70,6 sıvı ürün ve 7,8% gaz ürün verimi elde edilmiştir.

Çizelge 4.1.(devam) Literatür özeti

Piroliz Koşulları						Açıklama
Yazar adı ve yılı	Sıcaklık (°C)	Isıtma hızı (°C/dk)	Reaksiyon süresi (dk)	Taşıyıcı gaz	Parça boyutu	
Marco ve ark., 2008	500	15	30	N ₂	0,5 mm	Polietilen kablo, sabit telefon, cep telefonu ve BDK'nın pirolizinin yapıldığı çalışmada, 100 g örnek kullanılmıştır. 30. dk'dan sonra piroliz ürünlerinin oluşmadığı gözlemlenmiştir. Polietilen kablo için katı ürün verimi % 32,9 ±0,9, sıvı ürün verimi % 44,1±1,9, gaz ürün verimi ise %23±0,3 olarak bulunmuştur. Sabit telefon için katı ürün verimi % 34,4 ±4,9, sıvı ürün verimi % 53,5±3,7, gaz ürün verimi %12,2±3,1 iken cep telefonu için katı ürün verimi % 30,3 ±3,2, sıvı ürün verimi % 57,4±4,4, gaz ürün verimi %12,3±1,6 olmuştur, BDK için katı ürün verimi % 76,5 ±1,4, sıvı ürün verimi % 16,2±1,1 ve gaz ürün verimi ise %7,3±0,7 olarak bulunmuştur.
Guan ve ark., 2008	300-400-500-600-700	10	30	N ₂ , 200 mL/dk	2cm x 2cm	1,2 x 0,06 m boyutlarında boru tipi reaktörün kullanıldığı çalışmada deneyler, 50 g hammadde kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sıvı ürünün toplanması için su-buz karışımı içeren trapler kullanılmıştır. En yüksek katı ürün (~%80-84), sıvı ürün (~%9,06-9,13), gaz ürün (~ %13,18-13,9) verimleri sırasıyla 300-400 °C, 500-600 °C ve 600-700 °C sıcaklık aralıklarında elde edilmiştir.

Çizelge 4.1.(devam) Literatür özeti

Piriliz Koşulları						Açıklama
Yazar adı ve yılı	Sıcaklık (°C)	Isıtma hızı (°C/dk)	Reaksiyon süresi (dk)	Taşıyıcı gaz	Parça boyutu	
Molto ve ark., 2009	500	-	30	N ₂ , 100 mL/dk	-	Çalışmada, cep telefonundan çıkan BDK ve cep telefonu kabı + BDK karışımı kullanılmış ve 100 mg örnek ile yakma ve piriliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Gaz üründe, yarı uçucu fraksiyonun (poliklorlu bifenil (PCB), dioksin ve furan) analizleri yapılmıştır. Termal bozunmayı takip edebilmek için TG-MS analizleri gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda, 100'den fazla bromlu yarı uçucu bileşik tespit edilmiştir. PCDD/Fs ve dioksin benzeri PCB düzeyleri değerlendirilmiş ve hammadde seviyeleri ile karşılaştırılmıştır. Bu tür atıkların termal arıtımında meydana gelen emisyonların insan ve çevre sağlığı açısından tehlike arz etmemesi için kontrol altında tutulması gerektiği sonucuna varılmıştır.
Moltó ve ark., 2011	850	-	-	N ₂ , 300 mL/dk	-	Üç çeşit hammadde (BDK, telefon kabı, BDK+telefon kabı) ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Hammadde ağırlıkları, 350-130-130 mg olarak belirtilmiştir. Karbon oksit, hidrokarbon, PAH, PCDD/Fs ve dioksin benzeri PCB analizleri gerçekleştirilmiştir. Yarı uçucu bileşiklerde fenollerin, stiren ve türevlerinin yüksek oranda olduğu belirtilmiştir. Fazla bakır içeriğinden dolayı, BDK'ların yakılmasında PCDD/Fs emisyonunun yüksek olduğu ifade edilmiştir.

Çizelge 4.1.(devam) Literatür özeti

Piroliz Koşulları						Açıklama
Yazar adı ve yılı	Sıcaklık (°C)	Isıtma hızı (°C/dk)	Reaksiyon süresi (dk)	Taşıyıcı gaz	Parça boyutu	
Guo ve ark., 2010	20-900	10	-	N ₂	354µm	Bu çalışmada, akışkan yataklı TG-FTIR analiz sistemi kullanılarak BDK plastik parçacıklarının piroliz davranışları incelenmiştir. Plastik BDK parçalarının pirolizi ilki 280-330 °C arasında, ikincisi ise 330-900 °C arasında oluşan iki aşamada gerçekleşmiştir. İkinci aşama için gerekli aktivasyon enerjisinin birinci aşama için gerekli aktivasyon enerjisinden daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Piroliz sıcaklığının ve akışkan yataklı reaktörün gaz akış hızının artmasıyla sıvı ürün veriminin arttığı belirlenmiştir. Ayrıca 550-600 °C sıcaklık aralığında ve 0,38-0,48 m/sn gaz akış hızında akışkan yataklı reaktörde, sabit yataklı reaktörde elde edilen sıvı veriminden daha yüksek bir sıvı verimi elde edilmiştir. Yüksek ısıtma hızının da sıvı verimini arttıracığı belirtilmiştir. Sıvı üründeki ana bileşenlerin aromatik hidrokarbon fonksiyonel grupları olduğu, katı üründe ise karbon ve cam fiber bulunduğu gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.1.(devam) Literatür özeti

Piroliz Koşulları						Açıklama
Yazar adı ve yılı	Sıcaklık (°C)	Isıtma hızı (°C/dk)	Reaksiyon süresi (dk)	Taşıyıcı gaz	Parça boyutu	
Zhou ve ark., 2011	600	20	30	-	10-15 cm ²	Yazarların bir önceki çalışmanın (Zhou Y. ve ark., 2010) ikinci aşaması olarak gerçekleştirilen deneylerde, piroliz-vakum-santrifüj sisteminden değerli hammadde geri kazanımı işlemine odaklanılmıştır. Farklı santrifüj hızlarında lehim geri kazanımı üzerinde çalışılmış, en uygun lehim geri kazanım koşulunun, 400-600 °C'de 10 dk boyunca 1000 rpm dönüş hızında elde edildiği belirtilmiştir. Sıvı ürünlerde fenol bulunduğu tespit edilmiştir. Tip-A BDK'larının sıvı ürünlerinde yağlı asit esterlerinin, Tip-B BDK'larının sıvı ürünlerinde ise bromlu bileşiklerin, organoazot bileşiklerinin, organik fosfor bileşiklerinin ve organokükürt bileşiklerinin bulunduğu tespit edilmiştir. Tip-A BDK'larda %67,91 katı ürün verimi, %27,84 sıvı ürün verimi, %4,25 gaz ürün verimi elde edilirken, Tip-B BDK'larda %72,22 katı ürün verimi, %21,57 sıvı ürün verimi ve %6,1 gaz ürün verimi elde edilmiştir.

Çizelge 4.1.(devam) Literatür özeti

Piroliz Koşulları						Açıklama
Yazar adı ve yılı	Sıcaklık (°C)	Isıtma hızı (°C/dk)	Reaksiyon süresi (dk)	Taşıyıcı gaz	Parça boyutu	
Guan ve ark., 2012	500	10	30	-	5cm ×5cm	Çalışmada, kalsiyum bazlı atıklar ilave edilerek BDK pirolizi araştırılmıştır. Deneyler, 20 g BDK- 10 g kalsiyum bazlı atık oranındaki hammadde ile 1,2m×0,06m boyutlarında borusal reaktörde gerçekleştirilmiştir. En yüksek sıvı ürün verimi %10,51 ile BDK pirolizinde elde edilmiştir. Kalsiyum bazlı atıklar HBr'yi adsorbe ettiği için bakır folyolar korozyona uğramamıştır. Atıkların eklenmesi gaz verimini etkilememiştir. Sentez gazında %67-70 oranında CH ₄ ve geri kalan kısımda da C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , C ₃ H ₈ ve C ₃ H ₆ varlığı belirlenmiştir. Sıvı ürün verimleri BDK-sinterlenmiş kırmızı çamur pirolizinde %3,53, BDK-Bayer kırmızı çamur pirolizinde %6,86, BDK-kalsiyum karbit tozu pirolizinde %8,72, BDK-CaO pirolizinde %6,48 ve BDK pirolizinde %10,51 olarak belirlenmiştir. Katı ürün verimleri ise BDK-sinterlenmiş kırmızı çamur pirolizinde %72,73, BDK-Bayer kırmızı çamur pirolizinde %77,63, BDK-kalsiyum karbit tozu pirolizinde %78,07, BDK-CaO pirolizinde %84,38 ve BDK pirolizinde %70,14 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.1.(devam) Literatür özeti

Piroliz Koşulları						Açıklama
Yazar adı ve yılı	Sıcaklık (°C)	Isıtma hızı (°C/dk)	Reaksiyon süresi (dk)	Taşıyıcı gaz	Parça boyutu	
Wu ve Qiu, 2014	500	40	30	-	2 mm x 5 mm	Bu çalışmada, Çin köknar talaşı (CFS) ve atık BDK'ların farklı oranlarda karıştırılarak (CFS:BDK= 1:0, 4:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:4, 0:1) pirolizleri yapılmıştır. Pirolizlerde taşıyıcı gaz kullanılmamıştır. Bunun yerine, piroliz öncesinde ve sırasında vakum pompası ile reaktör içindeki hava boşaltılmıştır. Piroliz reaksiyonları başladığında oluşan aerosoller ve gazlar vakum pompası yardımıyla çekilerek düşük sıcaklıklı (-40 ° C) yoğunlaştırma tüpünde toplanmıştır. Sonuçlar, vakum piroliz prosesinin, toplam uçucuların oluşmasında antagonistik bir etki oluşturduğunu ve alev geciktirici olarak kullanılan bromlu bileşiklerin oluşmasında arttırıcı bir etken olduğunu göstermektedir. Uçucu bileşiklerin genelde, 300-450 °C arasında ve 450 °C'den sonra oluştuğu, yoğunlaşmayan gazların CO ₂ , CO ve CH ₄ olduğu belirtilmiştir.

Çizelge 4.1.(devam) Literatür özeti

Pirroliz Koşulları						Açıklama
Yazar adı ve yılı	Sıcaklık (°C)	Isıtma hızı (°C/dk)	Reaksiyon süresi (dk)	Taşıyıcı gaz	Parça boyutu	
Zhou ve Qiu, 2010a	600	40	30	-	10-15 cm ²	Çalışmada iki çeşit atık BDK (Tip-A, Tip-B) pirolizi yapılmıştır. Tip-A'nın içeriğini, radyo, TV üniteleri ve elektronik oyuncaklarda bulunan fenolik reçine bazlı selüloz içeren BDK'lar oluştururken, Tip-B'yi ise bilgisayar ve televizyonlarda bulunan epoksi reçine bazlı cam fiber içeren BDK'lar oluşturmuştur. Çalışma iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada, atık BDK'larda bulunan lehimin ayrılması için 240 °C'de santrifüj işlemi yapılmıştır. İkinci aşamada ise vakum piroliz uygulanmıştır. Tip-A BDK'larda %69,5 katı ürün verimi, %27,8 sıvı ürün verimi ve %2,7 gaz ürün verimi elde edilmiştir. Tip-B BDK'lar için katı, sıvı ve gaz ürün verimleri sırasıyla %75,7, %20 , %4,3 olarak bulunmuştur.
Quan ve ark., 2013	700	10	-	N ₂ , 30 mL/dk	-	Klavye, telefon kablosu ve BDK üzerinde çalışılmıştır. Yanma ve piroliz proseslerinde elektronik atıkların termal bozunmasını araştırmak için TGA analizi yapılmıştır. Sonuçlar, çalışılan üç malzemenin termal dayanımının klavye>BDK>telefon kablosu şeklinde göstermiştir.

Çizelge 4.1.(devam) Literatür özeti

Piroliz Koşulları						Açıklama
Yazar adı ve yılı	Sıcaklık (°C)	Isıtma hızı (°C/dk)	Reaksiyon süresi (dk)	Taşıyıcı gaz	Parça boyutu	
Zhou ve ark., 2010b	600	40	30	-	10-15 cm ²	Piroliz prosesi vakum uygulanarak yapılmış, fenolik reçine bazlı ve cam elyaf bazlı BDK'ların (Tip-A ve Tip-B) ayrı ayrı pirolizi gerçekleştirilmiştir. Piroliz ürünleri vakum altında lehimler eriyene kadar ısıtılmış, santrifüj ile piroliz ürünleri ve lehim birbirinden ayrılmıştır. Sıvı ürün eldesi için -40 °C'de yoğunlaşma yapılmıştır. Tip-A BDK'larda %67,97 katı ürün verimi, %27,73 sıvı ürün verimi ve %4,3 gaz ürün verimi elde edilirken, Tip-B BDK'larda %72,2 katı ürün verimi, %21,45 sıvı ürün verimi, %6,35 gaz ürün verimi elde edilmiştir. Pirolitik yağ ve sentez gazının, arıtma işleminden sonra, yakıt veya kimyasal hammadde olarak kullanılabilmesi ve santrifüj işlemi ile geri kazanılan lehimin doğrudan yeniden kullanıma uygun olduğu belirtilmiştir.

Çizelge 4.1.(devam) Literatür özeti

Piroliz Koşulları						Açıklama
Yazar adı ve yılı	Sıcaklık (°C)	Isıtma hızı (°C/dk)	Reaksiyon süresi (dk)	Taşıyıcı gaz	Parça boyutu	
Guo ve ark., 2014	500	10	60	-	16-20 cm ²	Düşük sıcaklık ve büyük parça boyutu (16-20 cm ²) ile FR4 tipi BDK'ların pirolizinin yapıldığı bu çalışmada, pirolitik gaz ve sıvı özellikleri ile, yüksek sıcaklık (800 °C) ve düşük parça boyutu (1,5-2 cm ²) ile gerçekleştirilen piroliz sonucu elde edilen ürünlerin özelliklerinin karşılaştırılması yapılmıştır. Yapılan piroliz çalışmaları sonucunda, ağırlıkça %10,17 gaz, %18,23 sıvı, %71,60 katı ürün elde edilmiştir. Diğer piroliz çalışmalarına benzer şekilde, piroliz gazında CO, CO ₂ ve 2-metil propen içeriği, piroliz sıvısında ise fenol ve alkali aromatiklerin olduğu gözlemlenmiştir. Fakat, piroliz gazında propilen, bromometan ve brom içeriğinin diğer çalışmalara göre farklı olduğu belirtilmiştir. Metallerin ve cam fiber malzemenin, yüksek sıcaklık ve düşük parça boyutlu piroliz proseslerine oranla daha kolay ayrıştığı belirtilmiştir.

Çizelge 4.1.(devam) Literatür özeti

Piroliz Koşulları						Açıklama
Yazar adı ve yılı	Sıcaklık (°C)	Isıtma hızı (°C/dk)	Reaksiyon süresi (dk)	Taşıyıcı gaz	Parça boyutu	
Chiang ve Lin, 2014	200-500	-	30	-	-	Atık BDK bileşimlerinin ve piroliz ürünlerinin karakterizasyonunun yapıldığı bu çalışmada, uçucu organik bileşiklerin (VOC) kontrolü için katalizör olarak Fe emdirilmiş Al ₂ O ₃ kullanılmıştır. Piroliz proseslerinde reaktördeki oksijen içeriğinin düşürülmesi için taşıyıcı gaz olarak kullanılan N ₂ , pirolizden önce 10 dakika boyunca ortama beslenilmiştir. 5 gramlık atık BDK'ler ile piroliz prosesleri gerçekleştirilmiştir. Piroliz sonrası oluşan gaz, 3 L'lik cam tüplerde toplanılmıştır. 200-500 °C arasında çıkış gazı bileşimindeki CO, H ₂ , CH ₄ , CO ₂ ve NO _x içeriği; 60-115, 0,4-4,0, 1,1-10, 30-95 ve 0-0,7 mg/g olarak belirlenmiştir. Piroliz sıcaklığının 300 °C'den düşük olduğu durumlarda aromatik ve parafinlerin ana bileşen olduğu ve piroliz sıcaklığının artmasıyla aromatiklerin emisyon faktörünün azaldığı belirtilmiştir.

Çizelge 4.1.(devam) Literatür özeti

Piroliz Koşulları						Açıklama
Yazar adı ve yılı	Sıcaklık (°C)	Isıtma hızı (°C/dk)	Reaksiyon süresi (dk)	Taşıyıcı gaz	Parça boyutu	
Hao ve ark., 2013	-	-	-	N ₂	2-25 mm	Bu çalışmada, bilgisayar anakartı kaynaklı atık BDK, toz kömür ile bu iki malzemenin karışımlarının, TGA ve infrared spektroskopisi analizleri ile piroliz karakteristikleri belirlenmiştir. Deneysel çalışmalar, piroliz prosesinde atık BDK'lar ile toz kömür arasında büyük farklar olduğunu göstermiştir. Ayrıca karışım oranının da piroliz karakteristiği üzerinde etkili olduğu gözlemlenmiştir. BDK ve toz kömür karışımının, tek bir bileşen (BDK veya toz kömür) pirolizine göre derece ve özellikler bakımından daha iyi olduğu belirlenmiştir. BDK ve toz kömür karışımının TG ve diferansiyel TG (DTG) eğrilerinin, toz kömür miktarı arttıkça yüksek sıcaklık bölgesine kaydığı gözlemlenmiştir.
Long ve ark., 2010b	550	10	120	-	5cm × 5 cm	Bu çalışmada, atık BDK'ların vakum pirolizi yapılmıştır. Vakum sayesinde organik maddelerin gaz ve sıvı fazda, inorganik kısımların ise katı fazda kalması sağlanmıştır. Katı üründen bakırı geri kazanmak için kırma işlemi uygulanmış, ağırlık farkından yararlanılarak bakır ve cam elyaf elde edilmiştir. Metalik olmayan kısımlara 600°C'de 10 dk kalsinasyon işlemi uygulanarak cam elyaf elde edilmiştir. Vakum pirolizi sonucunda katı ürün veriminin %74,7, sıvı ürün veriminin %15 ve gaz ürün veriminin %10,3 olduğu belirtilmiştir.

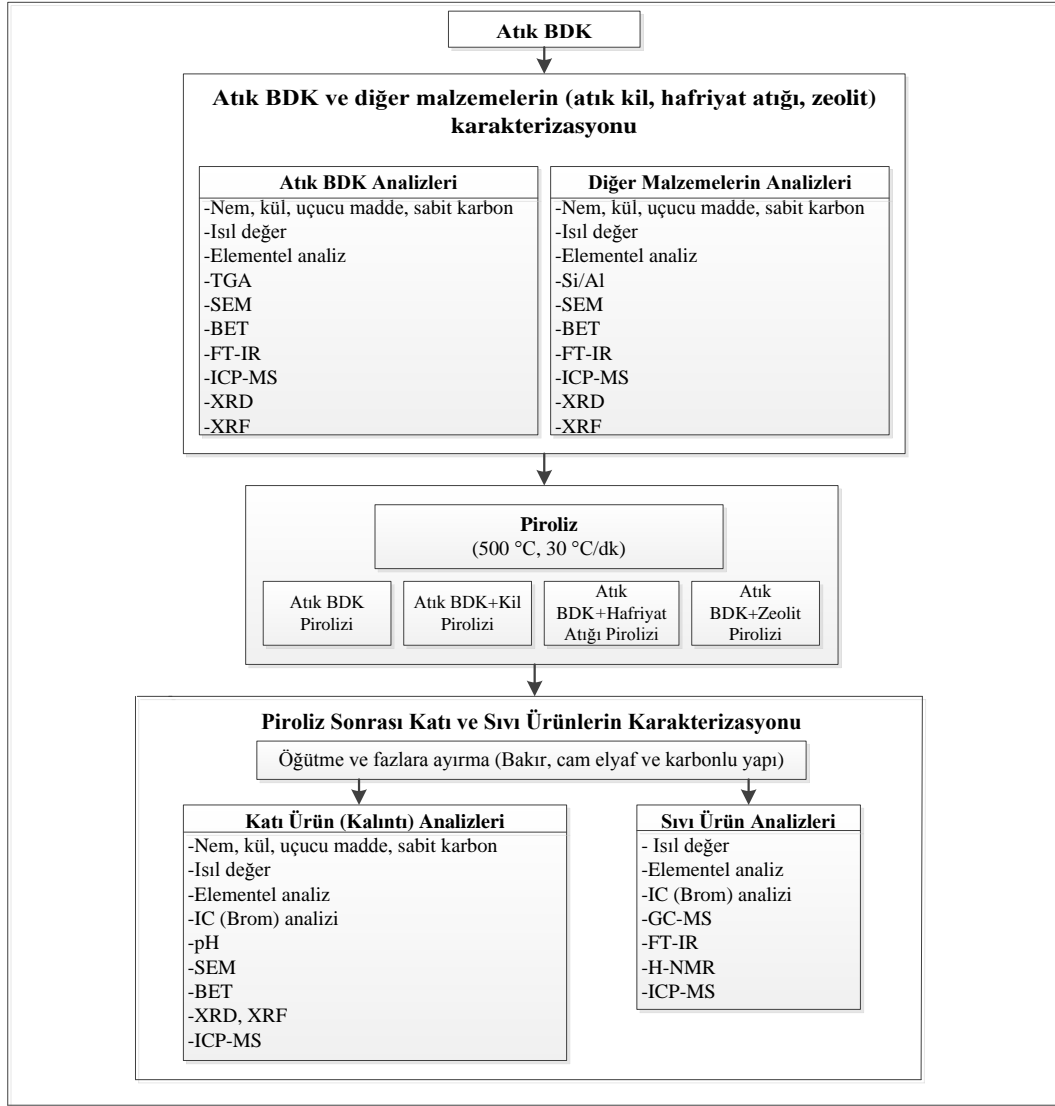
5. MATERYAL VE METOD

Bu tezde, önemli bir elektrikli ve elektronik atık türü olan baskılı devre kartlarının (BDK) pirolizi sonucu elde edilen katı ve sıvı ürünlerin karakterizasyonlarının yapılması ve katı ve sıvı ürünün değerlendirilmesi amaçlandığından, ilk olarak temin edilen BDK'lardan homojen bir örnek hazırlama amacıyla, bir elektronik atık geri dönüşüm firmasında parçalanmaları sağlanmıştır. Bu örnekte elementel analiz, nem, kül, uçucu madde tayini, sabit karbon, ısı değeri, brom, XRD, XRF, TGA, SEM, BET ve FT-IR analizleri yapılmıştır. Tezdeki deneysel akış şeması Şekil 5.1'de gösterilmiştir. Daha sonra, 500 °C'de ve 30 °C/dk ısıtma hızında sabit yatak reaktörde piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Pirolizi etkin hale getirmek için 3 farklı malzeme kullanılmıştır. Bunlardan ilki olan **bor türevleri tesisinde oluşan atık kil**, Türkiye'nin en büyük bor rezervine sahip bir işletme olan Eskişehir Kırka Bor Tesisleri'nden, boraks penta hidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) üretimi sırasında açığa çıkan ve miktarı 900.000 ton/yıl olan bir atık türüdür. İnşaat çalışmaları sonucunda ülkemizde yılda yaklaşık 4-5 milyon ton olarak açığa çıkan **hafriyat atığı** ikinci malzeme olarak kullanılmış olup, belediyeler tarafından ayrılan depolama sahalarında depolanmakta ve bu durum arazi kayıplarına neden olmaktadır. Son olarak da, literatürde birçok farklı hammaddenin pirolizinde kullanılan ve etkin bir katalizör türü olarak bilinen **zeolit** kullanılmıştır.

Piroliz sonrası elde edilen katı ürün öğütülerek fazlara ayrılmış (bakır, cam elyaf, kalıntı), bu fazlardan biri olan kalıntıda ve sıvı ürünlerde, yine Şekil 5.1'de gösterilen analizler gerçekleştirilmiştir.

BDK'ların içerdiği alev geciktirici sentetik katkı maddelerindeki Br^- 'nin, pirolitik sıvı ve gaz üründe bulunması istenmeyen bir durumdur. Piroliz edilmemiş atık BDK'daki ve son ürünlerdeki Br^- derişimi derişimi brom (IC) analizi ile belirlenerek atık BDK'dan son ürünlere transfer yüzdeleri belirlenmiştir.



Şekil 5.1. Deneysel çalışmaların akış şeması

5.1. Atık BDK'ların ve Diğer Malzemelerin Karakterizasyonu

Bu aşamada, parçalanmış atık BDK (Şekil 5.2) ve diğer malzemelerin fiziksel ve kimyasal analizleri yapılarak karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.2 Parçalanmış BDK örneği

Yapılan analizlerin isimleri ve yöntemleri Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Atık BDK ve pirolizde kullanılan diğer malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlendiği analizler

Analiz Adı
Nem miktarı (ASTM D-3173)
Kül miktarı (ASTM D-3174)
Uçucu madde miktarı (ASTM D-3175)
Sabit karbon tayini (ASTM D-3172)
Isıl değer tayini (ASTM D-5865)
Elementel analiz (C, H, N, S)
TGA
SEM
Spesifik yüzey alanı (BET)
FT-IR
ICP-MS (EPA 3051-EPA 200.8)
XRD, XRF
IC (brom) analizi

5.1.1. Nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon tayinleri

ASTM D-3173'e göre yapılan "nem miktarı" tayininde, örnekten 1 g alınmış, sabit tartıma getirilmiş ve darası alınmış krozeye konularak, sıcaklığı 110°C olan etüvde 1 saat bekletilmiştir. Etüvden çıkarılan kroze desikatörde soğutulmuş ve tekrar tartılarak, nem miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır.

$$\text{Nem, \%} = [(A-B)/A] \times 100$$

A: Örneğin ağırlığı (g),

B: Etüvden çıkan örneğin ağırlığı (g).

ASTM D-3174'e göre yapılan "kül miktarı" tayininde, nem analizinden çıkan kroze ve örnekler soğuk kül fırınına konulmuş ve sıcaklık 1 saat içerisinde 450-500°C olana kadar dereceli olarak ısıtılmıştır. Isıtmaya, sıcaklık ikinci saatin sonunda 700-750°C olacak şekilde devam edilmiş, sıcaklık 750°C'de iken 2 saat daha bekletilmiştir. Dördüncü saatin sonunda kül fırınından çıkarılan kroze desikatörde soğutulmuş ve tekrar tartılmıştır. Kül miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır.

$$\text{Kül, \%} = [(A-B) / C] \times 100$$

A: Fırından çıkan kroze+kül ağırlığı (g),

B: Boş krozenin ağırlığı (g),

C: Örneğin ağırlığı (g).

ASTM D-3175'e göre yapılan "uçucu madde miktarı" tayininde ise örnekten 1 g alınmış, sabit tartıma getirilmiş ve darası alınmış krozeye konulmuştur. Kroze, soğuk fırına konulduktan sonra sıcaklık 950°C'ye ayarlanmıştır. Sıcaklık 950°C'ye yükseldikten sonra 7 dakika bekletilmiş ve kroze fırından alınmıştır. Fırından çıkarılan kroze desikatörde soğutulmuş ve tekrar tartılmıştır. Uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır.

$$\text{Ağırlık kaybı, \%} = [(A-B) / A] \times 100$$

A: Örneğin ağırlığı (g),

B: Fırından çıkan örneğin ağırlığı (g).

Uçucu Madde, % = C-D

C: Ağırlık kaybı, %.

D: Nem, %.

Uçucu madde miktarı belirlendikten sonra, “**sabit karbon miktarı**” ASTM **D-3172**'ye göre aşağıdaki bağıntıya göre hesaplanmıştır.

Sabit Karbon, % = $100 - (\text{nem, \%} + \text{kül, \%} + \text{uçucu madde, \%})$

5.1.2. Isıl değer tayini

Kalorimetre, kapalı bir sistem içinde ağırlığı bilinen örneğin yanması sonucunda açığa çıkan ısının, ısı sensörleri yardımıyla belirlenmesi prensibine göre çalışmaktadır. Bu analiz, ASTM D-5865 metoduna göre, Çevre Mühendisliği Bölümü Katı Atık Yönetimi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan, IKA C200 marka kalorimetre cihazı (Şekil 5.2) ile ön işlem gerektirmeden yapılmıştır.



Şekil 5.3 Kalorimetre cihazı

5.1.3. Elementel analiz

Organik bileşiklerdeki C, H, O, N, S elementlerinin miktar tayini elementel analiz cihazı ile yapılmaktadır. Örnekler yüksek sıcaklıkta, oksijenli ortamda katalitik yakma prensibi ile yakılmakta ve oluşan yanma gazları ayrı ayrı kolonlarda tutulduktan sonra her birinin örnekteki miktarı termal iletkenlik dedektörü aracılığıyla belirlenmektedir. Analizler, Çevre Mühendisliği Bölümü Katı Atık Yönetimi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan LECO marka elementel analiz cihazı ile yapılmıştır (Şekil 5.4).



Şekil 5.4 Elementel analiz cihazı

5.1.4. TGA analizi

Termogravimetrik (TGA) analizi, katıların ısı artışı karşısında göstermiş oldukları ağırlık ve enerji değişimlerini, ayrışma reaksiyonunu incelemek için kullanılan tekniklerden biridir. Deneysel verilerin yorumlanmasını, numunenin bileşimini, tepkimenin derecesini, reaksiyonda yer alan farklı proseslerin ve bunlara karşılık gelen kinetik sabitlerin belirlenmesini sağlar (Quan ve ark., 2009).

Bu tez çalışmasında, TGA Analizi için, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde bulunan termogravimetrik analiz cihazı kullanılmıştır (Şekil 5.5).



Şekil 5.5 Termogravimetrik analiz cihazı

5.1.5. SEM analizi

SEM analizi, örnek yüzeyinin nanometre boyutuna kadar incelenebilmesine imkan sağlamaktadır. Bu analiz için, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Zeiss SUPRA 50VP marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır (Şekil 5.6). Alınan bir miktar örnek, elektriksel yüklenmeyi engelleyebilmek için Ar gazı akışı olan ortamda 40 saniye boyunca altın ile kaplanarak cihaza verilmiş ve 250X büyütmede yüzey incelemesi yapılmıştır.



Şekil 5.6 Taramalı elektron mikroskobu

5.1.6. BET analizi

Katı malzemelerin yüzey alanlarının belirlenmesinde kullanılan analiz yöntemleri porözite, yoğunluk ve gaz adsorpsiyonuna dayanmaktadır. Bu yöntemler arasında en çok kullanılan yöntem olan BET (Brunauer-Emmett-Teller) ile yüzey alanı ölçümü, katı maddelerin yüzey enerjileri nedeni ile atmosferdeki gaz moleküllerini adsorplama prensibi üzerine kuruludur. Yöntemde, numune yüzeyindeki tek bir moleküler tabakayı kaplamak için gerekli gaz miktarı (N_2) tayin edilmekte ve BET teorisine göre yüzey alanı hesaplanmaktadır (Donnet ve ark., 1993).

Bu tez çalışmasında BET analizi için Fen Fakültesi, Kimya Bölümü'nde bulunan Nova 2200E marka BET cihazı kullanılmıştır (Şekil 5.7). Ölçüm için 9 mm'lik BET hücresinin darası alınarak üzerine bir miktar örnek eklenmiş ve tartımı yapılmıştır. Tartımı yapılan örnek, cihaza yerleştirilerek $300^{\circ}C$ 'de 17 saat gaz giderimine bırakılmış ve daha sonra örneğin yüzey alanı (cm^2/g) cihazda doğrudan ölçülmüştür.



Şekil 5.7 BET cihazı

5.1.7. FT-IR analizi

Malzemelerdeki fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla yapılan, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) analizi Fen Fakültesi, Kimya Bölümü'nde bulunan, Perkin Elmer Spektrum 100 (Şekil 5.8) cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.8. FT-IR cihazı

5.1.8. ICP-MS analizi

Malzemelerin ICP-MS analizini yapmak için örnekler önce EN 13657 standardına göre (Wienold ve ark., 2011) ekstrakte edilmiş, daha sonra Çevre Mühendisliği Bölümü Temel İşlemler ve Süreçler Laboratuvarı'nda bulunan ICP-MS/MS (Agilent 8800) (Şekil 5.9) cihazı ile analiz edilmiştir.



Şekil 5.9. ICP-MS/MS cihazı

5.1.9. XRD analizi

XRD ile malzeme yapısı (kristalin/amorf) ve kalitatif minerolojik analiz yapılabilmektedir. XRD analizi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü X Işınları Laboratuvarı'nda bulunan Rigaku marka Rint 2200 model XRD cihazında (Şekil 5.10), 5° - 80° aralığında, $0.2^{\circ}/dk$ ile örneklerin doğrudan cihaza verilmesiyle yapılmıştır.



Şekil 5.10 XRD cihazı

5.1.10. XRF analizi

X-ışınları ile bombardımana tabi tutulan numuneden elde edilen karakteristik X-ışınlarının analiz edilerek kimyasal yapısının belirlendiği analizdir. XRF analizleri, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, X Işınları Laboratuvarı'nda bulunan Rigaku marka ZSX Primus model XRF cihazı (Şekil 5.11) ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.11 XRF Cihazı

5.2. Piroliz Çalışmaları

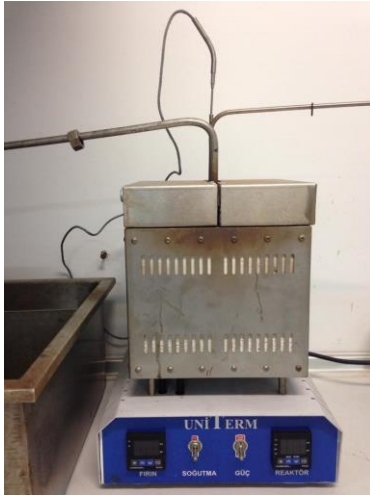
Bu aşamada, fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmiş atık BDK ve diğer malzemelerden farklı oranlarda karıştırılarak hazırlanan 20 g'lık numunelerin piroliz deneyleri yapılmış olup, kullanılan örneklerin kodları ve miktarları Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Pirolizde kullanılan örneklerin açıklaması

Örnekler	Açıklama*
PCB	%100 atık BDK
PB5	%25 kil ile %75 atık BDK
PB10	%50 kil ile %50 atık BDK
PD5	%25 hafriyat atığı ile %75 atık BDK
PD10	%50 hafriyat atığı ile %50 atık BDK
PZ5	%25 zeolit ile %75 atık BDK
PZ10	%50 zeolit ile %50 atık BDK

*: 20 gram temelinde ağırlıkça yüzde

Piroliz deneyleri, atmosferik basınç altında 500 °C sıcaklık ve 30 °C/dk ısıtma hızında sabit yataklı paslanmaz çelik 240 cm³ hacimli, Çevre Mühendisliği Bölümü Katı Atık Yönetimi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Uniterm marka reaktörde (Şekil 5.12) 30 dk boyunca gerçekleştirilmiştir. Her piroliz işleminden önce sistem içindeki hava, azot gazı ile süpürülmüştür.



Şekil 5.12 Piroliz reaktörü

5.3. Piroliz Sonrası Katı (Kalıntı) ve Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu

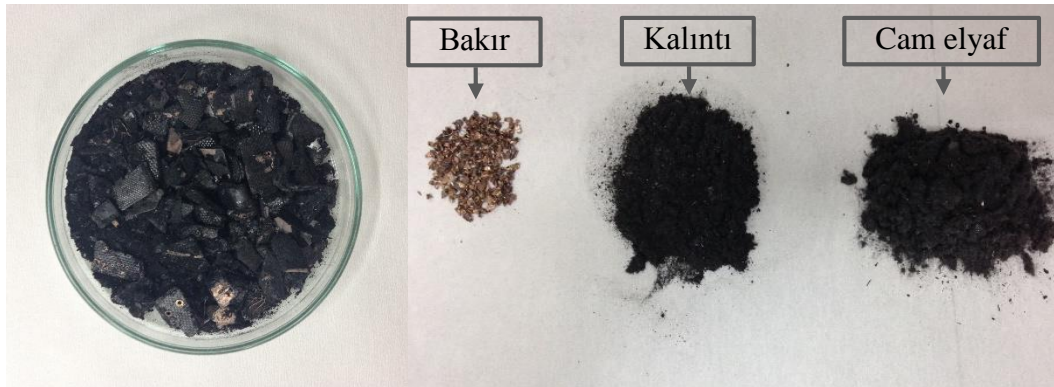
Piroliz çalışmalarında, reaktör çıkışında bulunan yoğunlaştırıcılarda sıvı ürün, reaktör haznesinin dibinde ise katı ürün oluşmuştur. Sıvı ürün, diklorometan (DCM) yardımıyla yoğunlaştırma tüplerinden yıkandıktan sonra DCM, 40°C

sıcaklık, 90 rpm dönüş hızı ve 800 mbar vakum koşullarında döner evaporatörde uzaklaştırılarak, elde edilen ürün cam viallerde koruma altına alınmıştır (Şekil 5.13).



Şekil 5.13. Piroliz sıvı ürünü

Oluşan katı ürüne ise eleme ve öğütme işlemleri uygulanmıştır. Katı ürün, ilk önce 710 mikron boyutlu elekten geçirilerek “kalıntı” elde edilmiştir. Eleğin üstünde kalan kısmı 8000 rpm dönüş hızında 30 saniye boyunca bıçaklı öğütücüde parçalanmış; malzemelerin yoğunluk farkından yararlanılarak öğütme kabının dibinde bakır, üst kısmında ise cam elyaf elde edilmiştir (Şekil 5.14).



Şekil 5.14. Piroliz sonrası katı ürün ve katı üründen elde edilen bakır,kalıntı, cam elyaf

Elde edilen kalıntıda nem, kül, uçucu madde, sabit karbon, kalorifik değer, elementel analiz, pH, SEM, BET, XRD, XRF, ICP-MS analizleri yapılmıştır. Sıvı

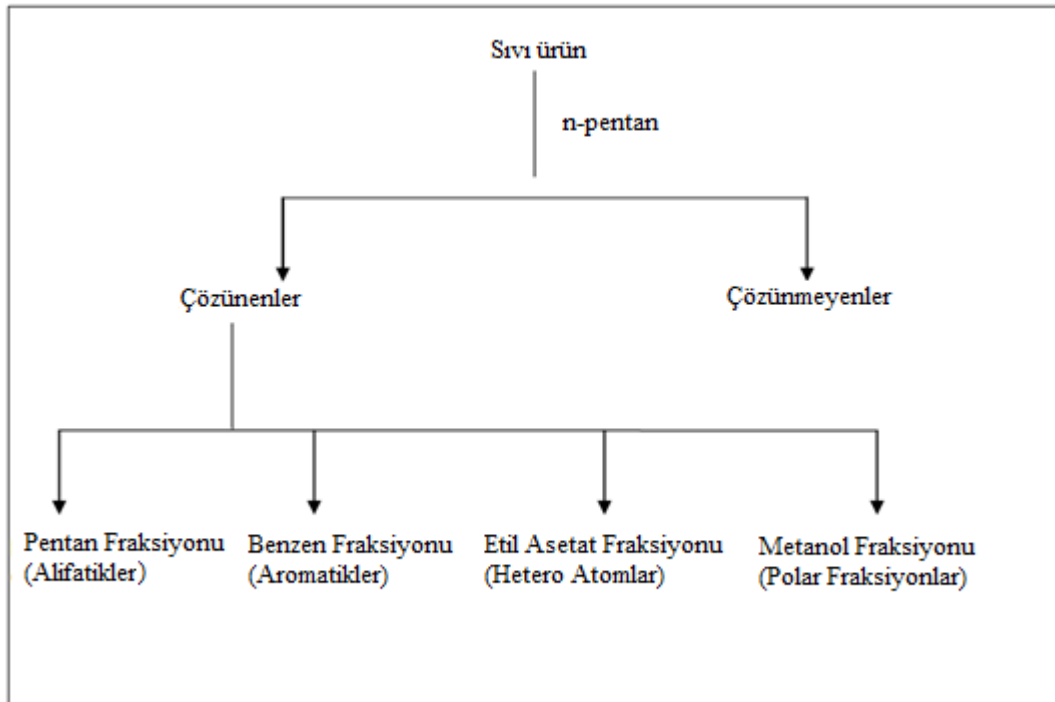
üründe ise kalorifik değer, elementel analiz, GC-MS, FT-IR, H-NMR, ICP-MS, IC (brom) tayini analizleri gerçekleştirilmiştir.

5.3.1. pH analizi

ASTM D-1512'e göre yapılan pH tayininde, 1,5 gr katı ürün alınmış ve 50 mL'lik behere konulmuştur. 20 ml saf su ve birkaç damla aseton ilave edildikten sonra ultrasonik banyoda üç dakika karıştırılmış ve daha sonra pH metre ile ölçüm yapılmıştır.

5.3.2. GC-MS analizi

Piroliz sonrası elde edilen sıvı ürünlerin pentanda çözünen ve çözünmeyen kısımlarının ayrılması ve pentanda çözünen kısmın n-pentan alt fraksiyonu, sütun kromatografisi yöntemi ile yapılmıştır (Şekil 5.15).



Şekil 5.15. Sütun kromatografisi ile sıvı piroliz ürünlerinin fraksiyonlanması

Bu yöntemde, sıvı ürün öncelikle n-pentanda çözünen ve çözünmeyen şeklinde ayrılmış, daha sonra n-pentanda çözünenlerin, artan polariteye bağlı olarak

farklı çözücüler kullanılarak, silikajel sütunda alt fraksiyonlaması yapılmıştır. Sütun kromatografisi deneylerinde 70-230 mesh parçacık boyutundaki silikajel 600°C'de bir gece aktive edilmiş ve işlem sonunda desikatörde soğutulmuştur. Kromatografi için 50 cm boyunda ve 1cm çapında cam büret kullanılmış, sütunun en altına cam yünü ve onun üzerine aktive edilmiş silikajel doldurulmuştur. Piroliz sonrası elde edilen sıvı üründen 1 gr alınarak bir gece 100ml n-pentanda bekletilmiş ve çözücüsü uzaklaştırılarak pentanda çözünen ve çözünmeyen kısımların (asfaltanlar) verimleri hesaplanmıştır. Daha sonra bir miktar silika jel, çözücüsü uzaklaştırılan kısım ile karıştırılarak çözünen kısım silikajel üzerine alınmış, önceden hazırlanan sütunun üst kısmına konulmuştur. Pentanda çözünen kısımdan, yapısındaki alifatik fraksiyonları ayırmak amacıyla, 200 ml n-pentan çözücüsü geçirilmiştir. Daha sonra sırası ile 200 ml benzen, etil asetat ve metanol geçirilerek aromatikler, hetero atom ve polar fraksiyonlar sütundan alınmıştır. Sütun kromatografisi ile n-pentan ve benzen ile ayrılan fraksiyonların GC-MS analizleri, Çevre Mühendisliği Bölümü Katı Atık Yönetimi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Shimadzu marka GCMS-QP2010 Plus Sisteminde yapılmıştır (Şekil 5.16).



Şekil 5.16. GC-MS cihazı

Cihazda, 0,25 µm kalınlıkta TRB 5-MS, 30 m x 0,25 mm kapiler kolon, taşıyıcı gaz olarak ise dakikada 1,2 ml akış hızında helyum kullanılmıştır. Sıvı ürün analizleri için, bu proje kapsamında temin edilen alkan ve PAH (Poliaromatik

hidrokarbonlar) standartları ile kalibrasyon yapılmıştır. Standart çözeltilerde bulunan maddelerin en iyi şekilde tanımlanabilmesi amacıyla literatürden de yararlanarak farklı çalışma koşulları denenmiş ve her iki standart çözelti için iki farklı çalışma koşulu optimum olarak belirlenmiştir. Alkanlar için, başlangıç fırın sıcaklığı 100°C seçilmiş ve bu sıcaklıkta 5 dakika bekletilmiştir. Daha sonra 100°C'den 280°C'ye dakikada 7°C/dak sıcaklık artışı ile ulaşılmış ve bu sıcaklıkta 2 dakika bekletildikten sonra 20°C/dak'lık sıcaklık artışıyla 320°C'ye ulaşılmış, burada da 10 dakika bekletilmiştir. PAH'lar içinse, başlangıç fırın sıcaklığı 75°C seçilmiş ve bu sıcaklıkta 0,5 dakika bekletilmiştir. Daha sonra 245°C'ye dakikada 25°C sıcaklık artışı ile ulaşılmış ve bu sıcaklıkta bekleme yapılmadan 4°C/dak sıcaklık artışıyla 320°C'ye ulaşılmış, burada da 3 dakika bekletilmiştir. Sıvı ürün örnekleri, hem alkan hem PAH standartları için oluşturulan yöntemlerle analiz edilmiş ve kalibrasyon grafiklerine göre örneklerde mevcut olan bileşiklerin derişimleri belirlenmiştir.

5.3.3. ¹H-NMR analizi

Piroliz sonrası elde edilen sıvı ürünlerin yapısında bulunan hidrojenlerin ve bunların birbirlerine göre konumlarının belirlenmesi amacıyla uygulanan H¹-NMR spektrumları, kloroform-D1 çözücüsü kullanılarak, Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırma Merkezi'nde (BİBAM) bulunan Bruker 500 MHz UltraShield NMR cihazında alınmıştır (Şekil 5.17).



Şekil 5.17. NMR cihazı

5.3.4. IC (Brom) analizi

Numunelerdeki (atık BDK, piroliz sonrası oluşan sıvı ürün, cam elyaf, kalıntı) Br⁻ miktarını ölçmek için, IKA C 200 marka kalorimetre cihazı kullanılarak EPA Method 5050'ye göre iyon kromatografisinde okunmak üzere ön hazırlığı yapılmış ve Çevre Mühendisliği Bölümü Hava Kirliliği Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Dionex marka 2500 İyon Kromatografi (IC) (Şekil 5.18) cihazı kullanılmıştır. Numunenin analizine başlamadan önce iyon kromatografide anyon analizleri için uygulanan standart bir metod olan 4410 B metodundan yararlanılarak, 8 farklı noktada kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Bromür iyonunun kalibrasyon aralığı 0,005-10 mg/L'dir. Kalibrasyon grafiğinin regresyon katsayısı 0,99'dur.



Şekil 5.18. İyon kromatografi cihazı

Örneklerdeki Br⁻ miktarını belirleyebilmek için anyon değiştirici bir kolon kullanılmış olup metod parametreleri Çizelge 5.3'te verilmiştir.

Çizelge 5.3. İyon kromatografi metod parametreleri

Kolon	AS-HC (250 × 4 mm)
Ön kolon	AS-HC (50 × 4 mm)
Fırın sıcaklığı	30 °C
Akış hızı	0,9 mL/dak
Supressor akımı	55 mA
Analiz süresi	16 dakika
Örnek hacmi	5 mL

6. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

Tez çalışmasının bu bölümünde, atık BDK, bor türevleri tesisinde oluşan atık kil, hafriyat atığı ve zeolit örneklerinin özellikleri, piroliz verimleri, piroliz sonrası elde edilen katı (kalıntı) ve sıvı ürünlerde yapılan analizlerin sonuçları sunulmuştur.

6.1. Piroliz Hammaddelerinin Karakterizasyonu

Piroliz çalışmalarında kullanılan atık BDK, atık kil, hafriyat atığı ve zeolitin, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan nem, kül, uçucu madde miktarı, sabit karbon miktarı, ısı değeri ve elementel analiz sonuçları Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Atık BDK ve pirolizde kullanılan malzemelerin başlangıç analiz sonuçları

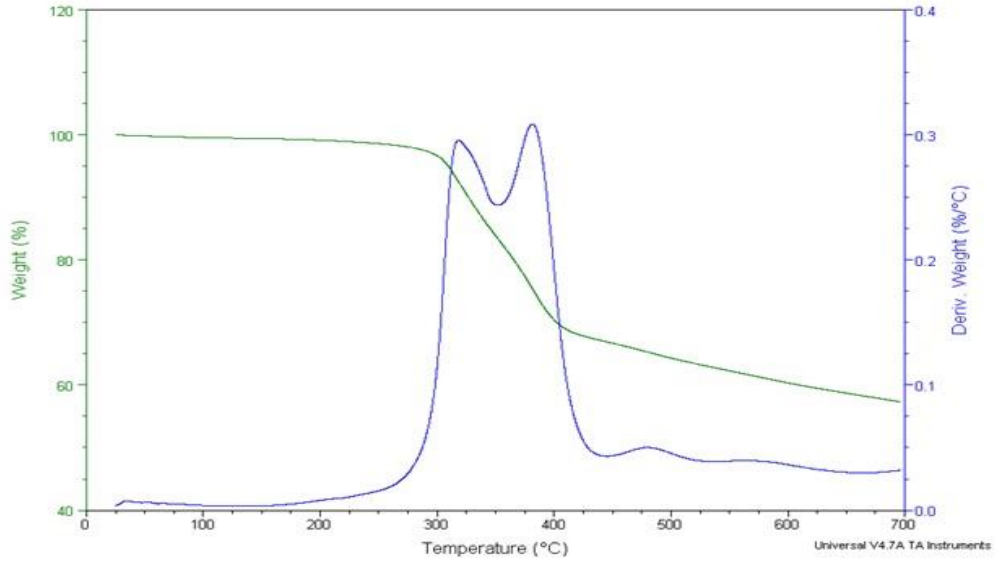
	Atık BDK	Kil	Hafriyat Atığı	Zeolit	
Nem (%)	0,92	2,49	2,12	4,24	
Kül (%)	63,36	67,20	81,68	86,12	
Uçucu Madde (%)	34,49	27,82	13,79	6,47	
Sabit Karbon (%)	1,23	2,49	2,41	3,17	
pH	7,99	9,52	8,96	11,74	
Isıl Değer (MJ kg ⁻¹)	59,09	<0,001	<0,001	<0,001	
Elementel Analiz (%)	C	22,33	7,68	4,88	1,47
	H	0,98	<0,001	<0,001	<0,001
	N	0,77	<0,001	0,15	<0,001
	S	<0,001	<0,001	0,51	0,09

Atık BDK’nın analiz sonuçlarının, literatürde benzer çalışmaların sonuçlarıyla karşılaştırıldığında (Çizelge 6.2) benzerlik gösterdiği belirlenmiştir.

Çizelge 6.2. Atık BDK'nın kısa analiz ve elementel sonuçlarının literatür değerleriyle karşılaştırılması

	Atık BDK	Quan ve ark. (2013)	Guan ve ark. (2008)	Hao ve ark. (2013)	Wu ve ark. (2014)	
Nem (%)	0,92	0,30	0,28	0,20	0,81	
Kül (%)	63,36	55,31	68,83	68,31	61,10	
Uçucu Madde (%)	34,49	35,52	27,47	27,79	33,98	
Sabit Karbon (%)	1,23	8,87	3,42	3,70	4,11	
Elementel Analiz (%)	C	22,33	26,25	18,62	38,44	22,11
	H	0,98	2,46	1,75	4,36	2,18
	N	0,77	0,97	0,61	0,46	0,98
	S	<0,001	-	0,0472	0,24	0,24

Büyük bir kısmı plastik malzemeden oluşan atık BDK'daki, sıcaklık değişimiyle meydana gelecek değişimlerin belirlendiği TGA analizi sonucu Şekil 6.1'de verilmiştir. Bu grafiğe göre ısıl işlem uygulandığında, atık BDK'da bozunmanın 300 °C'de başlayıp, 400 °C'ye kadar devam ettiği ve DTG eğrisine bakıldığında en fazla kütle kaybının 300-400 °C aralığında olduğu, bu aşamada uçucu maddelerin büyük bir kısmının buharlaşarak, %30 oranında kütle kaybının meydana geldiği görülmektedir. TGA grafiği incelendiğinde, analiz sonrası kalan kısmın kütlece %60 olduğu görülmektedir ve kısa analiz sonuçlarını (kül; %63,36) destekler niteliktedir.



Şekil 6.1. Atık BDK'nın TGA analizi sonucu

Si/Al oranı, malzemelerin katalitik özelliklerini etkileyen bir parametredir. Aydemir B. (2010) yaptığı çalışmada, Si/Al oranı yüksek zeolit kullanımının pirolitik sıvı ürün veriminde düşüğe, gaz ürün veriminde artışa yol açtığını belirtmiştir. Çizelge 6.3'te, piroliz öncesi PD5 ve PZ5 örneklerinin Si/Al oranları verilmiştir.

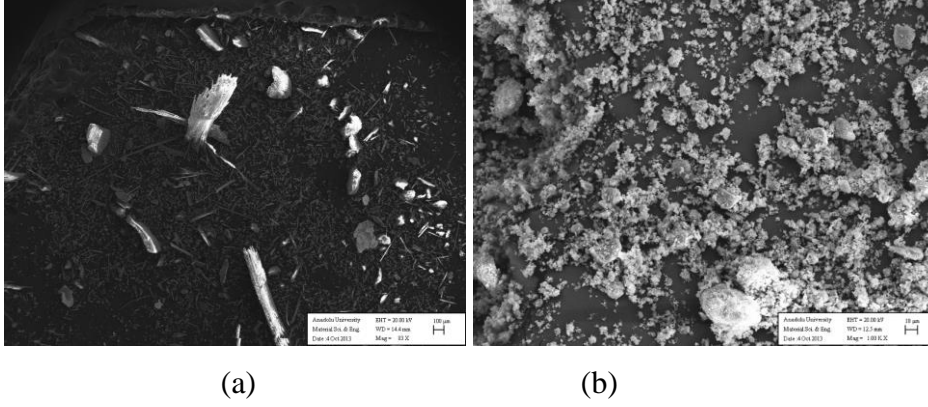
Çizelge 6.3. PD5 ve PZ5 ürünlerinin Si/Al oranları

Örnek	Si/Al oranı
PD5	2,95
PZ5	3,26

Bu iki örneğin piroliz sonrası ürün verimlerine (Çizelge 6.6) bakıldığında sıvı ürün verimlerinin PCB sıvı ürün veriminden düşük; Si/Al oranı yüksek olan PZ5'in gaz ürün veriminin PCB gaz ürün veriminden yüksek olduğu görülmektedir.

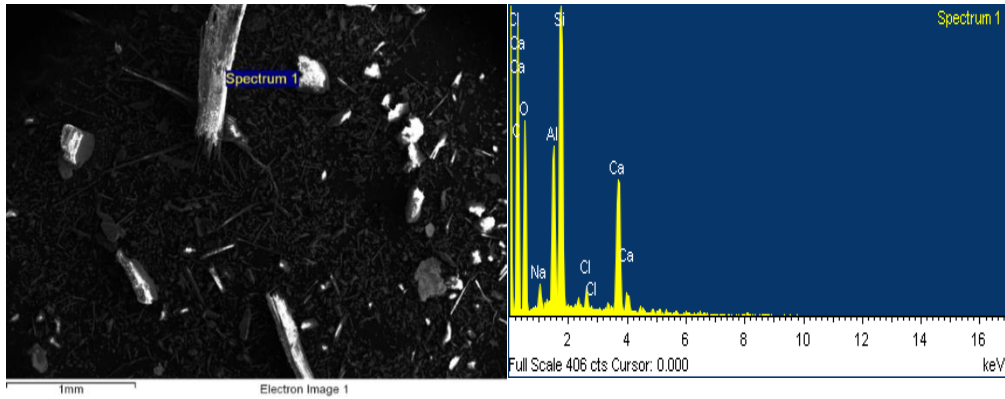
Atık BDK ve atık kilin alınan SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 6.2 a ve b'de verilmiştir. Her iki şekilden de görüleceği üzere atıkların plakalar ile birlikte daha küçük taneciklerden oluştuğu görülmektedir. Ancak, atıkların içeriğinde birbirinden boyut ve şekil olarak farklı birçok bileşenin bulunması nedeniyle, SEM görüntülerinden yola çıkarak, ortalama parçacık boyut ve yapısını tespit etmek

mümkün olamamıştır. O nedenle SEM görüntülerinin yanında, seçilen farklı bölgelerin SEM görüntüleri alınmış ve EDX spektrumları çekilmiştir.

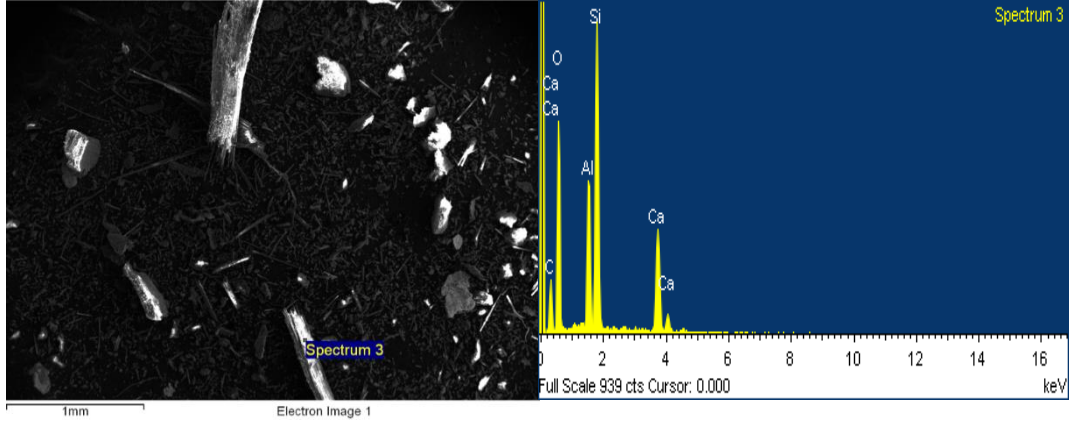


Şekil 6.2 (a) Atık BDK'nın SEM görüntüsü, 250x (b) Atık kilin SEM görüntüsü, 250x

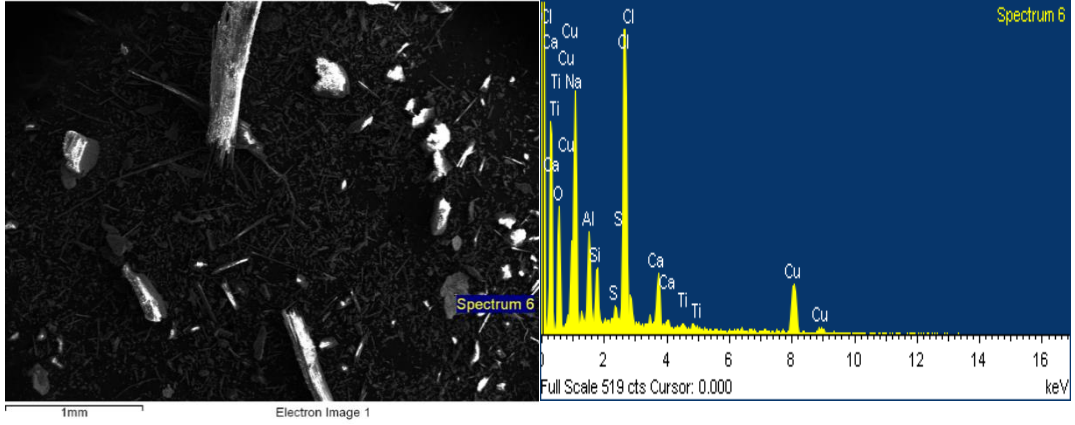
Şekil 6.3 (a,b, ve c)'te görüleceği üzere (a) bölgesindeki yapının 0-2 keV arasında Si, O, Ca ve Al'den; 4 keV'de Ca'dan oluştuğu; (b) bölgesindeki yapının 0-2 keV arasında K, Cl, O, Si, Ca, Na ve Al'den; 2-4 keV arasında Cl ve Ca'dan oluştuğu; (c) bölgesindeki yapının ise yapının 0-2 keV arasında Ti, Cu, Cl, O, Si, Ca, Na ve Al'den; 2-4 keV arasında Si, Cl ve Ca'dan; 4-9 keV arasında Ca, Ti ve Cu'dan oluştuğu görülmektedir.



Şekil 6.3(a). Atık BDK SEM görüntüsü ve EDX spektrumu



Şekil 6.3(b). Atık BDK SEM görüntüsü ve EDX spektrumu



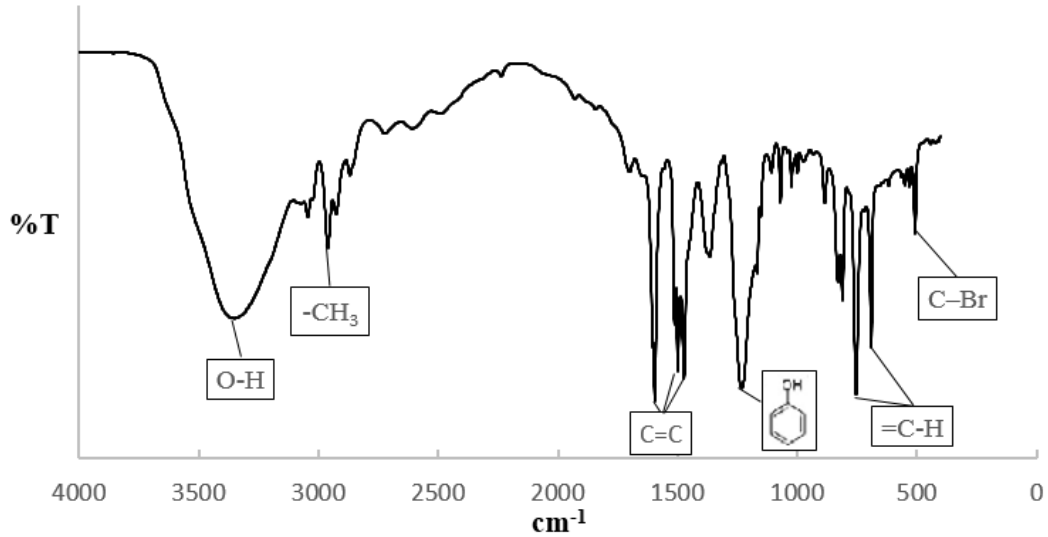
Şekil 6.3(c)Atık BDK SEM görüntüsü ve EDX spektrumu

Pirolizde kullanılacak malzemelerin yüzey alanının tayin edildiği BET analizi sonucunda atık BDK'nın spesifik yüzey alanı $9,365 \text{ m}^2/\text{g}$, hafriyat atığı ile hazırlanan PD5'in (kütlece %25 hafriyat aığı, %75 atık BDK) yüzey alanının $0.3491 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu görülmüştür. Hafriyat atığı ile karıştırıldığında, atık BDK'nın yüzey alanında düşüş meydana geldiği görülmektedir. PD5'e göre daha yüksek bir spesifik yüzey alanına sahip olan atık BDK'nın, hafriyat atığı ile karıştırıldığında; hafriyat atığının atık BDK'nın boşluklu yapısını doldurarak spesifik yüzey alanı değerini düşürdüğü sonucuna varılmıştır.

FT-IR analizi $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ arasında gerçekleştirilmiş ve sonuç grafiği Şekil 6.4'te verilmiştir. Analiz için, %0,01 oranında atık içeren atık-KBr peletleri hazırlanmış, sadece KBr'den oluşan bir pelete karşı spektrumları alınmıştır.

Literatür taramasında FT-IR analizinin çoğunlukla son ürünlere (pirolitik yağ, pirolitik gaz) yapıldığı görülmüştür. Atık BDK'nın FT-IR spekturumunda (Şekil 6.4), 500 cm^{-1} pikler C-Br bağıını temsil etmektedir. 650-900 cm^{-1} dalga boyu arasındaki pikler benzen halkasındaki C-H bağlarının deformasyonunu (Hall ve Williams, 2007); 1420-1650 cm^{-1} dalga boyları arasındaki pikler aromatik C=C gerilme salınımini (Grause ve ark., 2015, Zhou ve ark., 2011); 3400 cm^{-1} etrafındaki geniş pik ise O-H gerilme salınımini (Guo ve ark., 2010, Hall ve Williams, 2007); 2800-3000 cm^{-1} dalga boyları arasındaki pikler metil ve metilen gruplarını (Hall ve Williams, 2007, Zhou ve ark., 2011); 1220-1390 cm^{-1} dalga boyları arasındaki pikler ise fenollerini temsil etmektedir (Zhou ve ark., 2010, Zhou ve ark., 2011).

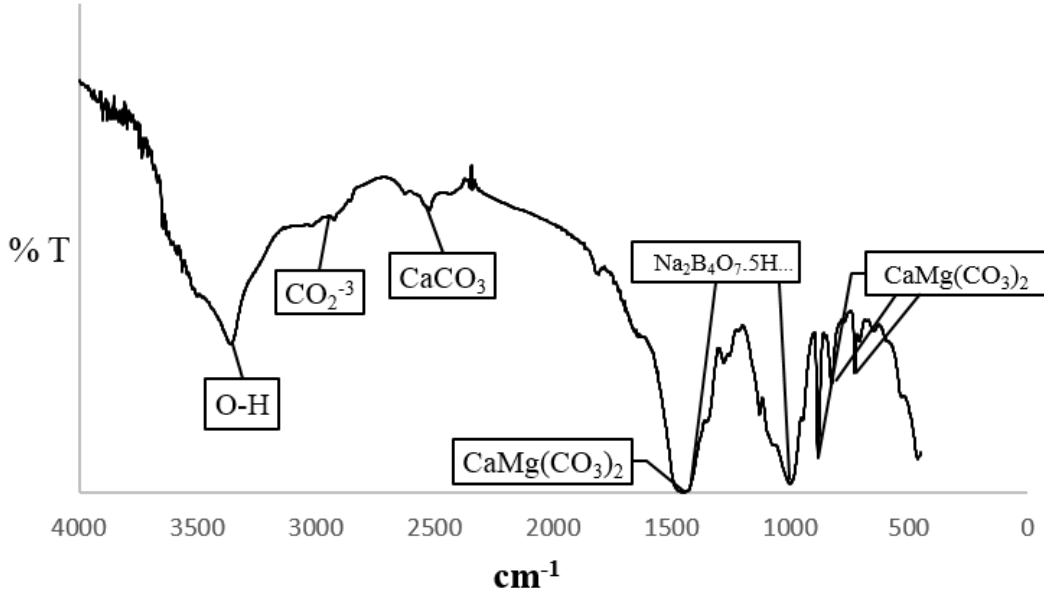
Marco ve ark. (2008) yaptıkları çalışmada, ham atık BDK'nın FT-IR analizini gerçekleştirmiş ve 1600 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} ve 833 cm^{-1} piklerinin BDK'nın yapısını oluşturan epoksi reçineyi temsil ettiğini belirtmişlerdir.



Şekil 6.4. Atık BDK'nın FT-IR spekturumu

Atık kilin FT-IR spekturumu incelendiğinde, 3362 cm^{-1} dalga boyunda absorplanmış suyun O-H gerilimi görülmektedir (Şekil 6.5). 2526 cm^{-1} dalga boyu değerindeki O-H (gerilme) bağı, kilin kalsit içerdiğini gösterir (Davarcıoğlu ve ark., 2005). 1482-1426 cm^{-1} aralığında ve 1130 ile 1000 cm^{-1} dalga boyu değerlerindeki pikler, B-O bağıının varlığını göstermektedir. 1450 cm^{-1} dalga boyundaki derin pik, dolomitin varlığı ile O-H bağlarının eğilme titreşimini göstermektedir. 883 ve 728 cm^{-1} dalga boylarında gözlemlenen pikler, dolomitin

yapısındaki magnezyum ve kalsiyumun karbon ile aralarındaki bağların (Ca-C ve Mg-C) geriliminin sebep olduğu titreşimden kaynaklanmaktadır (Jarrahian ve ark., 2012). 1058 cm^{-1} dalga boyunda görülen Si-O gerilimi, atığın kuvars içerdiğini gösterir (Yalçın ve ark., 2001).



Şekil 6.5. Atık kilin FT-IR spektrumu

Piroliz edilmemiş PCB, PD5 ve PZ5 örneklerinin ICP-MS analizi sonuçları Çizelge 6.4'te, mg/kg olarak verilmiştir. Sonuç tablosuna bakıldığında, yapılan diğer analiz sonuçlarını ve önceden yapılmış literatür çalışmalarını destekler biçimde Cu, Ag, Fe ve Pb içeriğinin diğer elementlere göre yüksek olduğu görülmektedir.

Örneklerin, ICP-MS analizi sonuç değerleri birbirleriyle karşılaştırıldığında; PCB'deki (BDK) Cu, Fe, Al, Pb, Ag gibi BDK kaynaklı element miktarlarının, kütlece, atık BDK bakımından daha az içeriğe sahip PD5 ve PZ5 örneklerindeki miktarlarından daha fazla olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra, XRF analizi sonuçları da dikkate alındığında, hafriyat atığında BDK'dan daha fazla miktarda bulunan Mg ve Ca içeriğinin PD5'te; zeolitte BDK'dan daha fazla miktarda bulunan K ve Si içeriğinin PZ5'te PCB örneğine oranla yüksek olduğu görülmüştür.

Çizelge 6.4. PCB, PD5 ve PZ5'in piroliz öncesi ICP-MS analiz sonuçları (mg/kg)

	PCB	PD5	PZ5
Fe	3344,17	2610,37	1952,42
Co	1,47	1,28	0,77
Ni	135,09	85,31	64,16
Cu	237607,57	198275,15	178879,17
Zn	435,91	1349,00	48,47
Ga	81,55	39,66	41,13
Pb	6511,65	5653,44	4223,20
Sn	17220,69	12421,76	11435,39
Cd	0,24	0,34	0,08
Ag	3572,74	1279,42	2463,70
Sb	798,02	657,80	509,93
Au	0,49	0,71	0,42
Pd	2,38	2,32	2,24
Ti	48,16	57,50	13,54

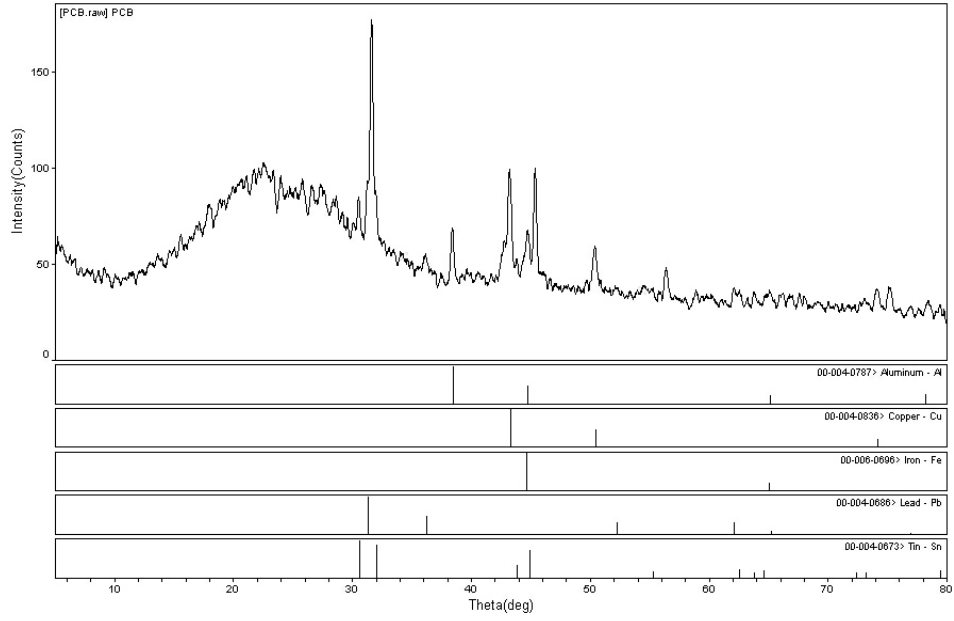
Piroliz malzemelerinin mineralojik karakterlerinin belirlenmesi için gerçekleştirilen XRD analizi sonucunda elde edilen spektrumlar Şekil 6.8-6.9-6.10 ve 6.11'de verilmiştir.

XRD spektrumları incelendiğinde, atık BDK'da baskın olarak gözlemlenen piklerin ait olduğu fazlar, bakır (Cu), alüminyum (Al), demir (Fe), kurşun (Pb) ve kalay (Sn) şeklindedir (Şekil 6.6).

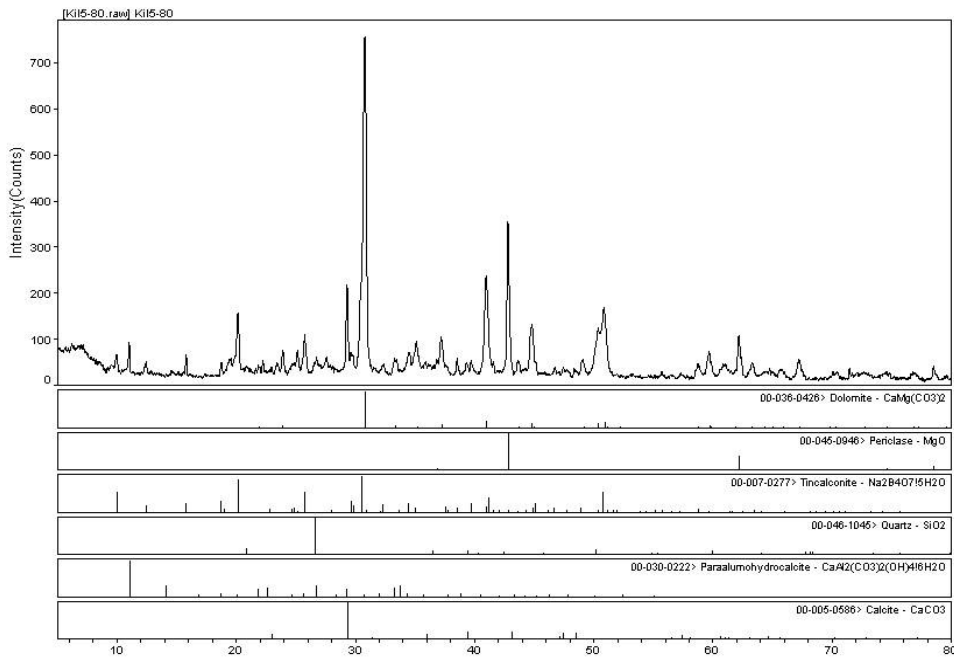
Atık kildeki yapı (Şekil 6.7) dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), magnezyum oksit (MgO), tinkal ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), kuartz (SiO_2), para alümin hidroksit ($\text{CaAl}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve kalsit (CaCO_3) şeklindedir. En yüksek pik dolomite ait olduğu için atığın yapısını yüksek oranda dolomit oluşturmaktadır.

Hafriyat atığının XRD spektrumu (Şekil 6.10) incelendiğinde, genel yapının; kuartz (SiO_2), kalsiyum silikat (Ca_2SiO_4), ferrosilit (FeSiO_3) ve kalsiyum silikattan (CaSi_2O_5) oluştuğu görülmektedir.

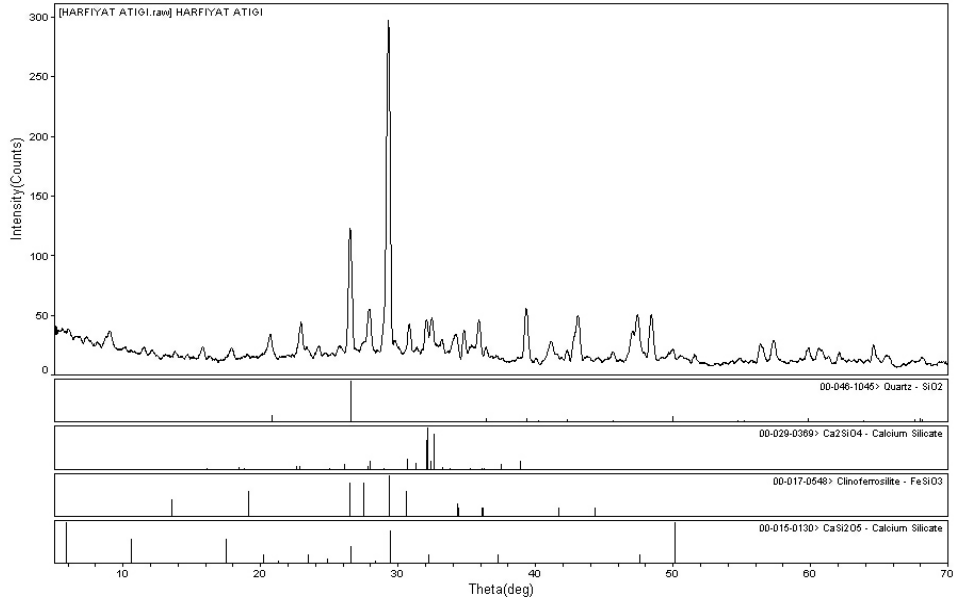
Zeolitin XRD spektrumu (Şekil 6.9) incelendiğinde, belirgin piklerin kuartz (SiO_2), zeolit hidrojen Nu-3 ($\text{Al}_2\text{Si}_{50}\text{O}_{103}$) ve potasyum kalsiyum silikatu (KCaSi_2O_5) temsil ettiği görülmektedir.



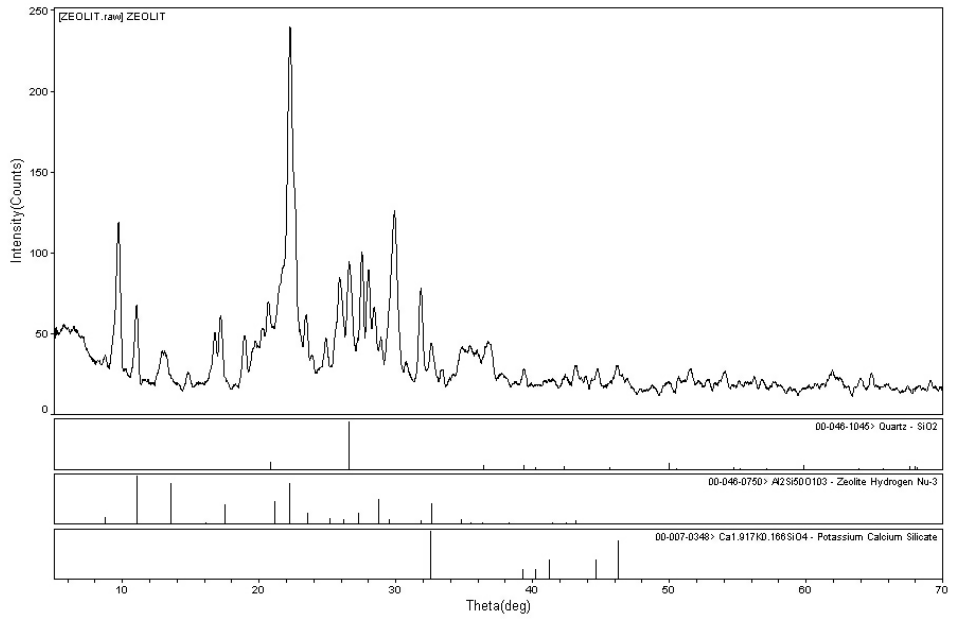
Şekil 6.6 Atık BDK'nın XRD spektrumu



Şekil 6.7 Atık kilin XRD spektrumu



Şekil 6.8 Hafriyat atığının XRD spektrumu



Şekil 6.9 Zeolitin XRD spektrumu

Malzemelerin kimyasal özelliğinin belirlendiği XRF analizinde (Çizelge 6.5), atık BDK'nın yapısının büyük çoğunlukla plastikten oluşması nedeniyle ateş zayılatı (A.Z.) yapılmamıştır. Atık BDK'da en yüksek orana sahip bileşik %50,60 ile kuartz (SiO_2) olarak belirlenmiştir. Kütlece yüzdesi yüksek olan diğer bileşikler sırasıyla kalsiyum oksit (CaO ; %20,48) ve alüminyum oksit (Al_2O_3 ; %14,40)'tir.

Atık kil için ateş zayıflığının %30,06 olarak belirlendiği analizde, %23,29 ile en yüksek orana sahip olan bileşimin magnezyum oksit (MgO) olduğu saptanmıştır. Atık kilde kütlece yüzdesi yüksek olan diğer bileşikler sırasıyla kuartz (SiO₂; %16,88), kalsiyum oksit (CaO; %16,82), sodyum oksit (Na₂O; %7,76) ve alüminyum oksit (Al₂O₃; %1,99) olarak belirlenmiştir.

A.Z.'nin %12,12 olarak belirlendiği zeolit'in XRF analiz sonuçlarına bakıldığında; yapısında büyük oranda kuartz (SiO₂; %65,17) içerdiği ve kütlece yüzdesi yüksek olan diğer bileşiklerin alüminyum oksit (Al₂O₃; %12,10), potasyum oksit (K₂O; %3,89), demir oksit (Fe₂O₃; %2,26) ve kalsiyum oksit (CaO; %2,46) olduğu görülmektedir.

Hafriyat atığının A.Z.sinin %23,42 olarak belirlendiği XRF analizinde, XRD analizini destekler şekilde en yüksek orana sahip bileşik kalsiyum oksittir (CaO; %34,67). Diğer yüksek yüzdeye sahip bileşikler; kuartz (SiO₂; %26,21), alüminyum oksit (Al₂O₃; %6,63) ve demir oksit (Fe₂O₃; %2,69) olarak bulunmuştur.

Çizelge 6.5. XRF analiz sonuçları

Örnek	Bileşen	Kütle, %	Bileşen	Kütle, %	Bileşen	Kütle, %
Atık BDK	MgO	0,74	SiO ₂	50,60	CaO	20,48
	Na ₂ O	4,82	Al ₂ O ₃	14,40	SrO	0,14
	K ₂ O	0,06	Fe ₂ O ₃	1,77	SO ₃	0,14
	Cr ₂ O ₃	0,26	MnO	0,09	Cl	0,96
	CuO	2,10	P ₂ O ₅	0,28	TiO ₂	0,43
	ZnO	0,03	ZrO ₂	0,01	CdO	0,38
	NiO	0,06	BaO	0,64	PbO	0,38
	SnO ₂	1,19	A.Z.	-		
Atık Kil	MgO	23,29	SiO ₂	16,89	CaO	16,82
	Na ₂ O	7,76	Al ₂ O ₃	1,99	SrO	1,00
	K ₂ O	0,88	Fe ₂ O ₃	0,68	SO ₃	0,44
	Cr ₂ O ₃	0,11	MnO	0,03	Cl	0,03
	CuO	0,02	P ₂ O ₅	0,01	A.Z.	30,06
Zeolit	Na ₂ O	0,49	K ₂ O	3,89	Fe ₂ O ₃	2,26
	MgO	0,96	CaO	2,46	CuO	0,16
	Al ₂ O ₃	12,10	TiO ₂	0,12	ZrO ₂	0,09
	SiO ₂	65,17	Cr ₂ O ₃	0,04	A.Z.	12,12
	SO ₃	0,06	MnO	0,07		
Hafriyat Atığı	Na ₂ O	0,63	SO ₃	1,94	MnO	0,06
	MgO	2,27	K ₂ O	0,85	Fe ₂ O ₃	2,69
	Al ₂ O ₃	6,63	CaO	34,67	BaO	0,17
	SiO ₂	26,21	TiO ₂	0,31	A.Z.	23,42
	P ₂ O ₅	0,08	Cr ₂ O ₃	0,06		

6.2. Piroliz Deneyleri

Bu tez çalışmasında, değerli ve zararlı bileşenler içeren atık BDK'ların diğer malzemelerle (bor türevi atık kil, hafriyat atığı, zeolit) birlikte pirolizi yapılmıştır. Sadece atık BDK'nın kullanıldığı pirolizin yanı sıra, önceki bölümlerde Çizelge 5.2'de verilmiş olan oranlarda ve belirlenmiş yedi farklı bileşimde piroliz deneyleri yapılmış ve piroliz sonrası oluşan ürünler üzerindeki fiziksel ve kimyasal etkileri incelenmiştir. Bu bağlamda, kullanılan diğer malzemelerin katı ve sıvı ürünlerin verim yüzdelerinde katalitik bir etki oluşturmadığı belirlenmiştir. Piroliz deneyleri

sonrasında elde edilen ürünlerin verim yüzdeleri ve katı üründen geri kazanılan ürünlerin geri kazanım verimleri de Çizelge 6.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 6.6. Piroliz ürün verimleri

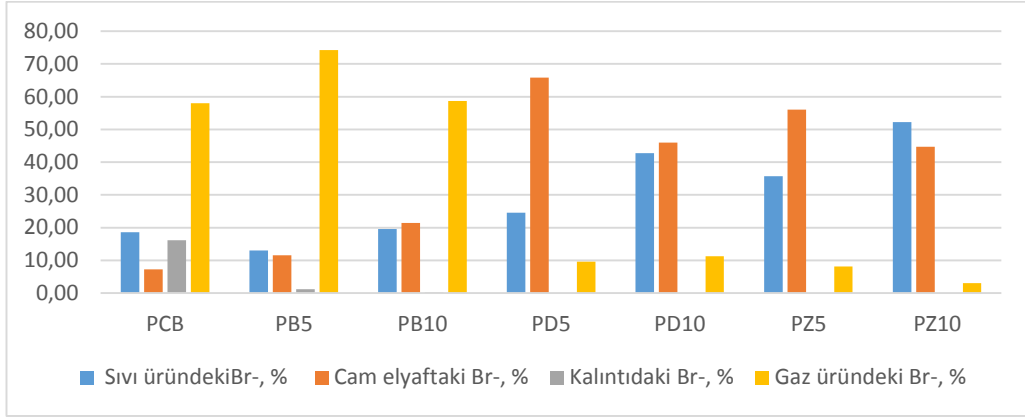
Piroliz Ürünleri, %	PB			PD		PZ	
	PCB	PB5	PB10	PD5	PD10	PZ5	PZ10
Katı Ürün	68,44	67,13	66,74	67,02	63,42	68,53	71,50
Sıvı Ürün	19,17	14,28	12,26	16,28	11,57	18,85	14,85
Gaz Ürün	35,13	18,59	21,00	16,70	25,01	35,47	13,65
Katı Ürünler, %							
Cam elyaf	70,2	58,4	39,1	56,9	36,1	56,6	39,75
Bakır	15,9	10,1	5,9	9,9	5,8	12,2	6,04
Kalıntı	7,6	26,1	51	28,7	53,7	29,4	55,1

Brom içeriği BDK'larda önemli bir parametre olduğu için, hem piroliz öncesi atık BDK'da, hem de pirolitik sıvı ürün, cam elyaf ve kalıntıda brom analizleri yapılmıştır. Bu bağlamda, literatürde incelenen çalışmalardan çıkarılan sonuçlara göre Br⁻'nin sıvı ürüne ve gaz ürüne (HBr) geçmesi istenilen bir durum değildir. Numunelerdeki (atık BDK, piroliz sonrası oluşan sıvı ürün, cam elyaf, kalıntı) Br⁻ miktarını belirlemek amacıyla, iyon kromatografide (IC) gerçekleştirilen brom analizi sonuçları Çizelge 6.7'de ve piroliz ürünlerindeki brom miktarı dağılımları Şekil 6.10'da verilmiştir. Bu sonuçlar değerlendirilmiş ve katı ve sıvı ürün karakterizasyonu için yapılan analizlerin PCB, PD5 ve PZ5 ürün gruplarında gerçekleştirilmesine karar verilmiştir.

Çizelge 6.7. Brom analizi sonuçları

Br ⁻ derişimleri*	PB			PD		PZ	
	PCB	PB5	PB10	PD5	PD10	PZ5	PZ10
Atık BDK (mg/L)	64,18	67,96	45,04	43,97	17,99	37,05	17,49
Sıvı ürün (%)	18,62	13,00	19,62	24,53	42,74	35,77	52,25
Cam elyaf (%)	7,23	11,56	21,40	65,88	45,95	56,10	44,72
Kalıntı (%)	16,17	1,19	0,26	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Gaz ürün (%)	57,98	74,24	58,72	9,60	11,32	8,13	3,03

*:Hammadde başlangıç miktarına göre



Şekil 6.10. Piroliz ürünlerindeki brom miktarları (Başlangıçta atık BDK'daki Br⁻ miktarına göre)

Katı üründelerdeki (cam elyaf ve kalıntı) en yüksek Br⁻ yüzdelерinin PD5 (%65,88) ve PZ5 (%56,10) son ürünlerinde olduğu görülmüştür (Çizelge 6.6 ve Şekil 6.10).

6.3. Katı Ürün (Kalıntı) Karakterizasyonu

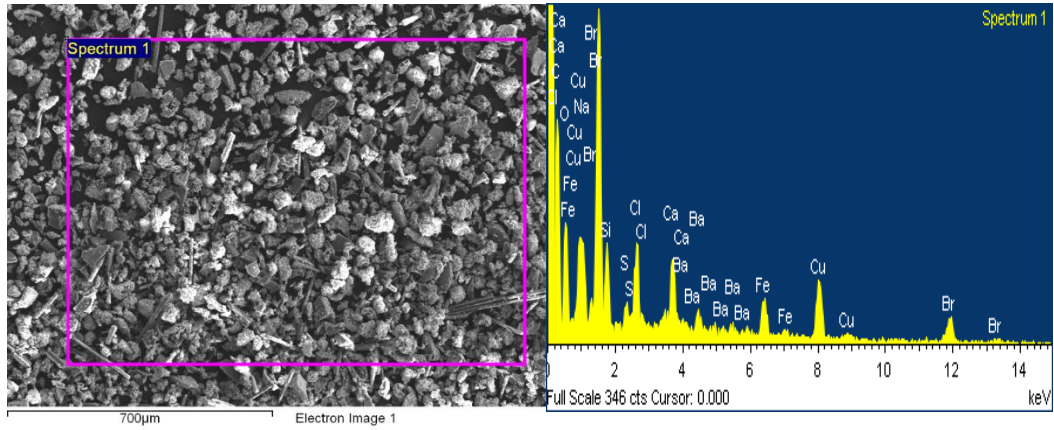
Katı ürün (kalıntı) için gerçekleştirilen nem, kül, uçucu madde miktarı, sabit karbon tayini, ısıl değer, elementel analiz sonuçları Çizelge 6.8'de verilmiştir.

Çizelge 6.8. Katı ürünlerin kısa ve elementel analiz sonuçları

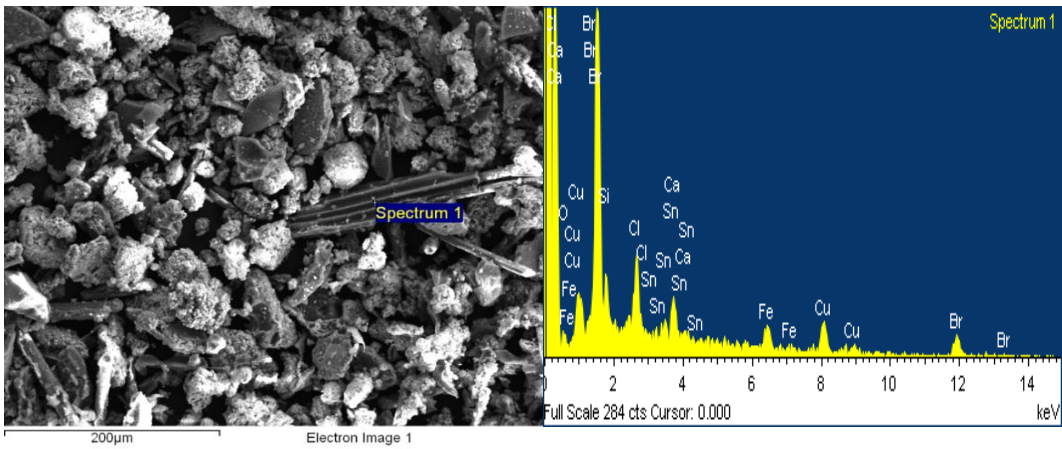
		PCB	PD5	PZ5
Nem (%)		3,16	6,00	2,74
Kül (%)		48,86	71,47	84,56
Uçucu Madde (%)		47,47	20,90	12,57
Sabit Karbon (%)		0,51	1,62	0,12
pH		6,93	9,40	8,25
Isıl Değer (MJ kg⁻¹)		<0,001	<0,001	<0,001
Elementel Analiz (%)	C	27,59	7,32	6,41
	H	<0,001	<0,001	<0,001
	N	0,59	<0,001	0,22
	S	<0,001	<0,001	<0,001
PCB: %100 atık BDK, PD5: %75 atık BDK-%25 C&DW, PZ5: %75 atık BDK-%25 zeolit				

Piroliz sonrası elde edilen PCB kalıntısının 250x yakınlaştırmalı SEM görüntüleri incelendiğinde, ortalama parçacık boyutunun 50 µm olduğu, ortalama parça boyutundan büyük uzun, ince yapıların da bulunduğu gözlemlenmiştir.

Atık BDK'nın piroliz öncesi SEM görüntülerinde izlenen yöntem burada da takip edilmiş ve piroliz sonrası elde edilen katı ürünün iki farklı SEM ve EDX görüntüleri alınarak Şekil 6.11 (a ve b)'de sunulmuştur. Bu görüntülere göre (a) bölgesindeki yapının; 0-2 keV aralığında Ca, C, Cl, Cu, O, Na, Br ve Si'den, 2-4 keV aralığında S, Cl, Ca, Ba, Fe ve Cu'dan, 6-14 keV aralığında ise Fe, Cu ve Br'den oluştuğu; (b) bölgesindeki ortalama tane boyutundan farklı bir yapıya sahip kısmın EDX spektrumu incelendiğinde; 0-2 keV aralığında C, Ca, Cu, Br, Fe, Si ve O'dan, 2-4 keV aralığında Cl, Sn ve Ca'dan, 4-14 keV aralığında ise Sn, Fe, Cu ve Br'den oluştuğu görülmüştür.



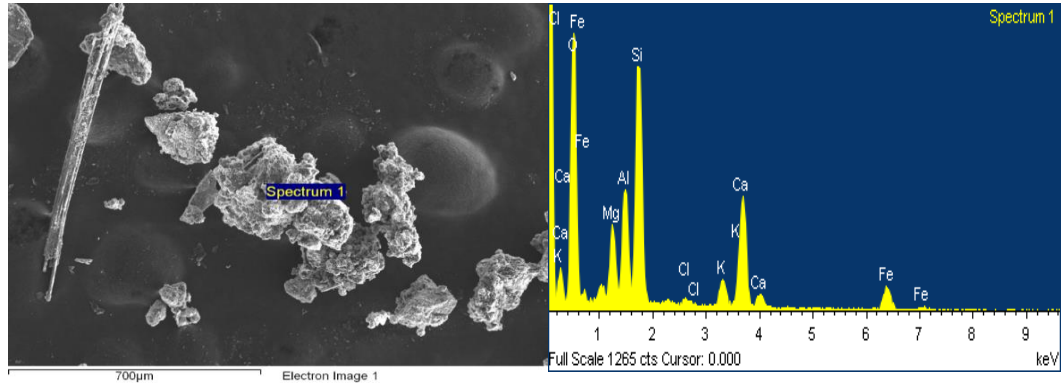
Şekil 6.11(a). PCB kalıntısının EDX spektrumu



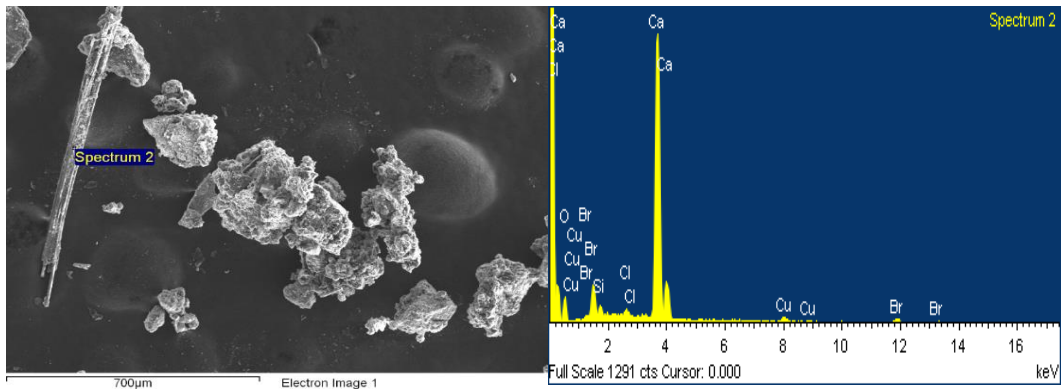
Şekil 6.11(b). PCB kalıntısının EDX spektrumu

Piroliz sonrası elde edilen PD5 kalıntısının 250x yakınlaştırmalı SEM görüntüsü incelendiğinde, ortalama parçacık boyutunun 150-200 µm olduğu, ortalama parça boyutundan büyük, daha uzun ve ince yapıların bulunduğu gözlemlenmiştir.

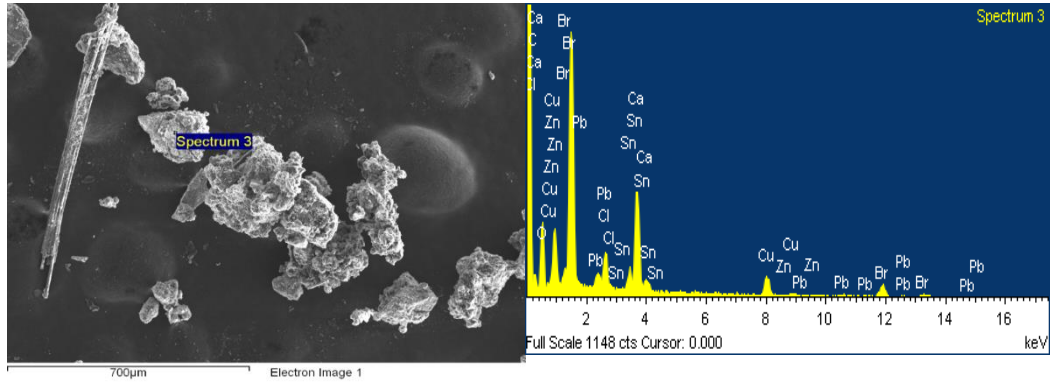
PD5 kalıntısından alınan üç farklı SEM ve EDX görüntüleri Şekil 6.12 (a, b ve c)'te sunulmuştur. (a) bölgesindeki yapının EDX spektrumu incelendiğinde; 0-2 keV aralığında K, Ca, Cl, Fe, Mg, Al ve Si'den, 2-4 keV aralığında Cl, K ve Ca'dan, 4-7 keV aralığında ise Fe'den oluştuğu; (b) bölgesindeki ortalama tane boyutundan daha uzun olan yapının EDX spektrumu incelendiğinde; 0-2 keV aralığında Cl, Ca, Cu, O, Br ve Si'den, 2-4 keV aralığında Cl, K ve Ca'dan, 8-14 keV aralığında ise Cu ve Br'den oluştuğu; (c) bölgesindeki yapının ise 0-2 keV aralığında Ca, C, Cl, Br, Cu, Z, O ve Pb'den; 2-4 keV aralığında Pb, Cl, Sn ve Ca'dan; 4-15 keV aralığında ise Sn, Cu, Zn, Pb ve Br'den oluştuğu görülmüştür.



Şekil 6.12(a). PD5 kalıntısının EDX spektrumu



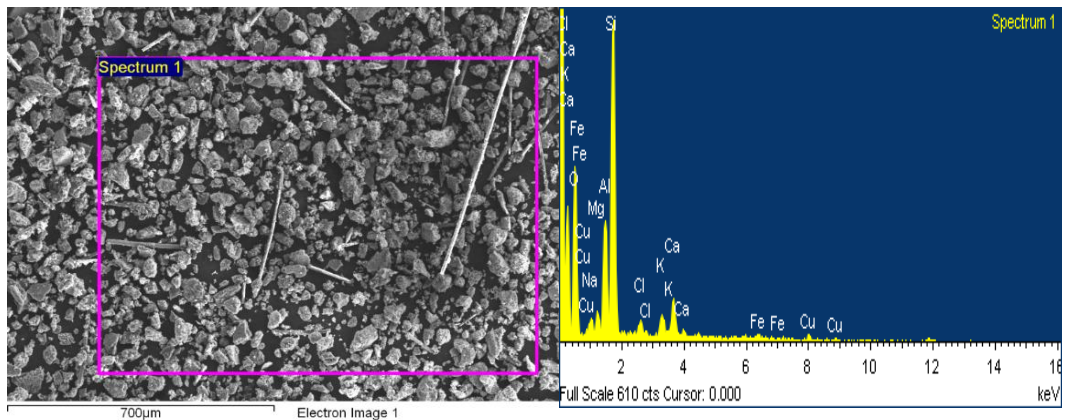
Şekil 6.12(b). PD5 kalıntısının EDX spektrumu



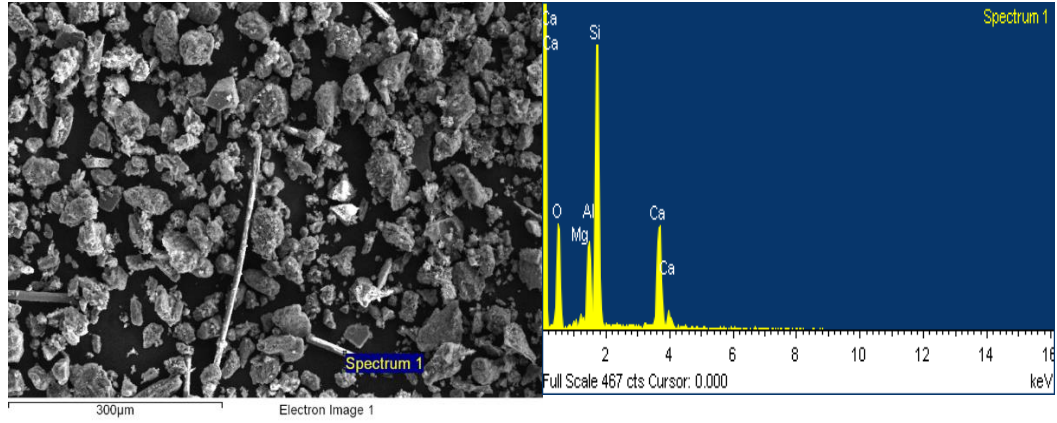
Şekil 6.12(c). PD5 kalıntısının EDX spektrumu

Piroliz sonrası elde edilen PZ5 kalıntısının 250x yakınlaştırmalı SEM görüntüsü incelendiğinde, ortalama parçacık boyutunun 50 µm olduğu, ortalama parça boyutundan büyük, daha uzun ve ince yapıların bulunduğu gözlemlenmiştir.

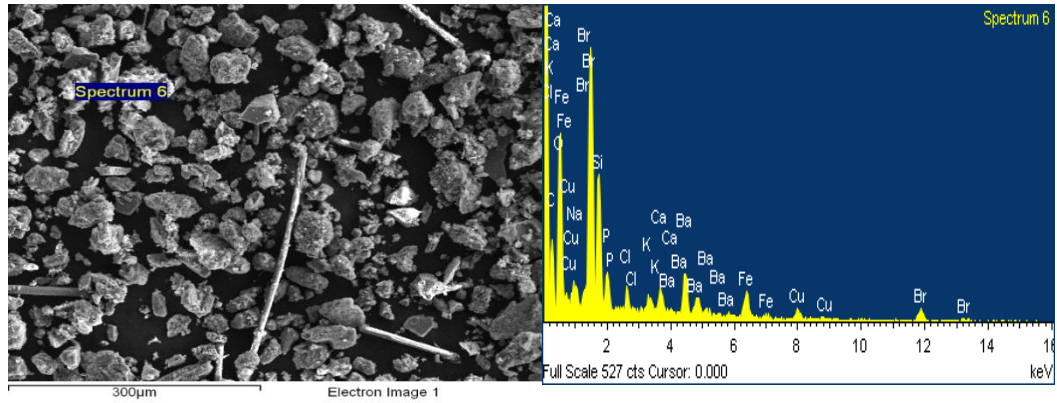
PZ5 kalıntısından alınan üç farklı SEM ve EDX görüntüleri Şekil 6.13 (a, b ve c)'da sunulmuştur. (a) bölgesi incelendiğinde; 0-2 keV aralığında Ca, K, Cl, O, C, Na, Br, Fe, Si ve P'den; 2-4 keV aralığında P, Cl, K, Ca ve Ba'dan; 4-6 keV aralığında Ba ve Fe'den, 6-14 keV aralığında ise Fe, Cu ve Br'den oluştuğu; (b) bölgesi incelendiğinde; 0-2 keV aralığında Ca, O, Mg ve Si'den; 2-4 keV aralığında Ca'dan oluştuğu; (c) bölgesinde ise 0-2 keV aralığında Ca, K, Cl, Cu, C, Na, Fe, Br, Si ve P'den; 2-4 keV aralığında P, Cl, K, Ca ve Ba'dan; 4-6 keV aralığında sadece Ba'dan; 6-14 keV aralığında ise Fe, Cu ve Br'den oluştuğu gözlemlenmiştir.



Şekil 6.13(a). PZ5 kalıntısının EDX spektrumu



Şekil 6.13(b). PZ5 kalıntısının EDX spektrumu



Şekil 6.13(c). PZ5 kalıntısının EDX spektrumu

En yüksek Br⁻ yüzdesine sahip katı ürün olan PD5'te yapılan BET analizi sonucunda ürünün spesifik yüzey alanı 8.1998 m²/g olarak belirlenmiştir. Ticari aktif karbonların yüzey alanının 400-1500 m²/g olduğu düşünüldüğünde, piroliz sonrası elde edilen PD5 katı ürününün (kalıntısının) yüzey alanının oldukça düşük olduğu görülmektedir. PD5 katı ürününün yüzey alanı, piroliz edilmemiş PD5'in yüzey alanı (0.3491 m²/g) ile karşılaştırıldığında; piroliz işleminin yüzey alanının artmasını sağladığı sonucuna varılmıştır.

PCB, PD5 ve PZ5 katı ürünlerinin (kalıntıların) ICP-MS analizi sonuçları Çizelge 6.9'da verilmiştir.

Kalıntıların kendi aralarında ICP-MS analiz değerleri incelendiğinde, PD5 ve PZ5 kalıntılarına göre metal fraksiyon içeriğinin PCB kalıntısında daha fazla olduğu görülmektedir. Malzemelerin piroliz öncesi ICP-MS analizi sonuç değerleriyle (Çizelge 6.4) piroliz sonrası değerleri karşılaştırıldığında; beklenenin

aksine, Si ve Cd elementlerinin başlangıç değerlerinden daha yüksek miktarda bulunduğu görülmektedir. Bu durum Si ve Cd'nin katı üründe ekstrakte olduğunu göstermektedir.

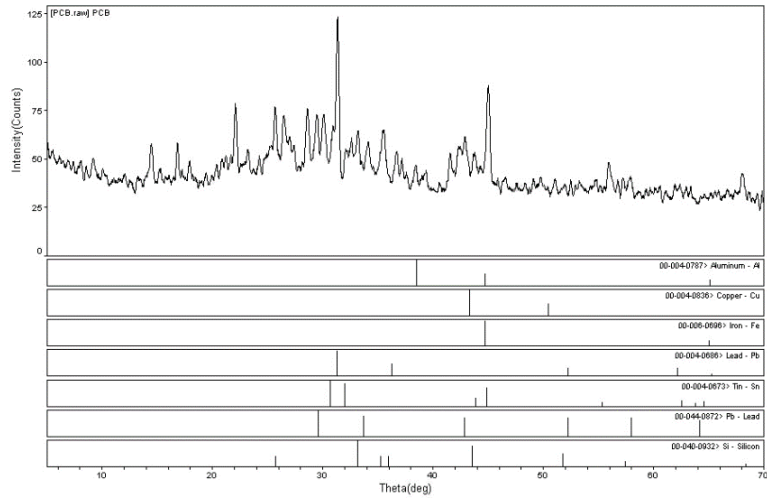
Çizelge 6.9. Kalıntıların (PCB, PD5, PZ5) ICP-MS analiz sonuçları (mg/kg)

	PCB	PD5	PZ5
Fe	2705	1185	6945
Co	4,86	0,62	2,68
Ni	259,91	9,70	114,67
Cu	17607	732,11	6055
Zn	62,58	13,55	0,62
Ga	440,42	112,64	317,43
Pb	3604	209,46	3628
Sn	502,21	127,08	278,03
Cd	0,37	0,13	0,29
Ag	4,21	<0,001	2,80
Sb	2,45	5,99	3,94
Au	0,37	<0,001	0,20
Pd	0,64	0,12	1,77
Ti	5,08	60,08	178,76

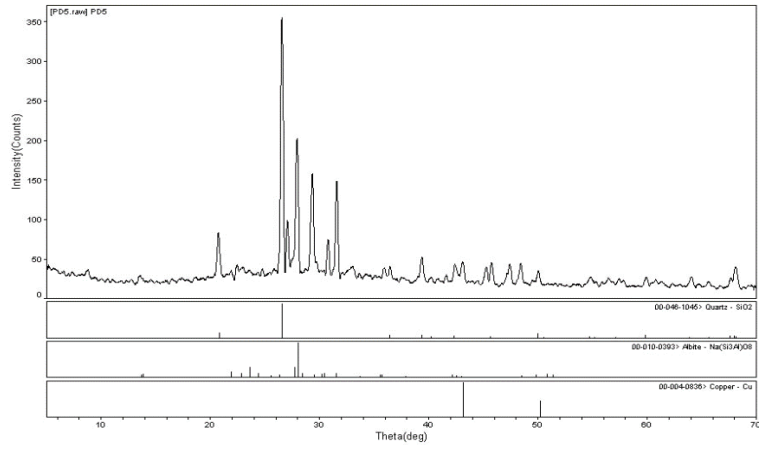
Kalıntıların XRD spektrumları incelendiğinde; atık BDK'nın XRD spektrumunda da gözlemlenen bakır (Cu), alüminyum (Al), demir (Fe), kurşun (Pb) ve kalay (Sn) piklerinin, PCB'nin piroliz sonrası elde edilen XRD spektrumunda da (Şekil 6.14) mevcut olduğu fakat pik şiddetlerinin daha düşük olduğu görülmektedir.

PD5 kalıntısının XRD spektrumunda (Şekil 6.15), kuartz (SiO₂), albit (Na(Si₃Al)O₈) ve bakır (Cu) piklerinin olduğu, en fazla kuartz bulunduğu görülmektedir.

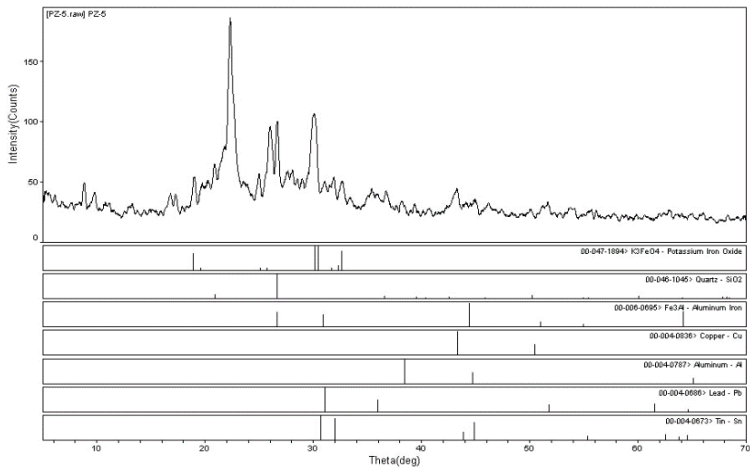
PZ5 kalıntısının XRD spektrumunda (Şekil 6.16) ise, piroliz edilmemiş atık BDK'nın yapısına benzer bakır (Cu), alüminyum (Al), demir (Fe), kurşun (Pb) ve kalay (Sn) piklerinin yanı sıra, zeolitten kaynaklı potasyum demir oksit (K₃FeO₄), alüminyum demir (Fe₃Al) ve kuartz (SiO₂) piklerinin bulunduğu görülmektedir.



Şekil 6.14. PCB kalıntısının XRD spektrumu



Şekil 6.15. PD5 kalıntısının XRD spektrumu



Şekil 6.16. PZ5 kalıntısının XRD spektrumu

PCB, PD5 ve PZ5 katı ürünlerinin (kalıntıların) XRF analizi sonuçları Çizelge 6.10'da verilmiştir. PCB kalıntısının XRF sonuçlarına bakıldığında, XRD sonuçlarını destekler nitelikte olduğu, kütlece yüksek yüzdeli bileşiklerin kuartz (SiO_2 ; %11,78), sodyum oksit (Na_2O ; %6,82), alüminyum oksit (Al_2O_3 ; %6,03), kalsiyum oksit (CaO ; %5,58), kalay dioksit (SnO_2 ; %1,19), bakır oksit (CuO ; %1,08) ve A.Z. %58,33 olarak bulunduğu görülmektedir.

PD5 kalıntısının XRF sonucu incelendiğinde, A.Z. %30,38 olarak bulunmuş, kütlece yüksek yüzdeli bileşenler; kuartz (SiO_2 ; %35,54), kalsiyum oksit (CaO ; %14,38), alüminyum oksit (Al_2O_3 ; %6,03), bromür (Br ; %3,76) sodyum oksit (Na_2O ; %2,27), demir oksit (Fe_2O_3 ; %2,01), magnezyum oksit (MgO ; %1,48) ve bakır oksit (CuO ; %1,11) olduğu görülmüştür. IC analizinde kütlece Br^- yüzdesi en fazla olan PD5 kalıntısında, XRF analizinde de Br^- bulunması IC analizini destekler nitelikte olduğunu göstermektedir.

Çizelge 6.10. Kalıntıların (PCB, PD5, PZ5) XRF analiz sonuçları

Örnek	Bileşen	Kütle, %	Bileşen	Kütle, %	Bileşen	Kütle, %
PCB	MgO	0,75	SiO ₂	11,78	CaO	5,58
	Na ₂ O	6,82	Al ₂ O ₃	6,46	SrO	0,04
	K ₂ O	0,10	Fe ₂ O ₃	3,87	SO ₃	0,04
	Cr ₂ O ₃	0,57	MnO	0,11	Cl	1,18
	CuO	1,08	P ₂ O ₅	0,17	TiO ₂	0,17
	ZnO	0,06	Sb ₂ O ₃	0,09	A.Z.	58,33
	NiO	0,24	BaO	2,23		
	SnO ₂	1,19	PbO	0,09		
PD5	MgO	1,48	SiO ₂	35,54	CaO	14,38
	Na ₂ O	2,27	Al ₂ O ₃	6,03	SrO	0,05
	K ₂ O	0,89	Fe ₂ O ₃	2,01	SO ₃	0,11
	Cr ₂ O ₃	0,67	MnO	0,06	Cl	0,70
	CuO	1,11	P ₂ O ₅	0,13	TiO ₂	0,25
	ZnO	0,12	ZrO ₂	0,06	A.Z.	30,38
	Br	3,76	BaO	0,42		
	SnO ₂	0,19	PbO	0,07		
PZ5	MgO	3,22	SiO ₂	51,27		
	Na ₂ O	1,42	Al ₂ O ₃	13,07		
	K ₂ O	2,58	Fe ₂ O ₃	1,79		
	Cr ₂ O ₃	0,06	MnO	0,08		
	CaO	4,06	P ₂ O ₅	0,24		
	Cl	0,52	BaO	0,43		
	TiO ₂	0,10	A.Z.	20,72		
	SnO ₂	0,28				

6.4. Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu

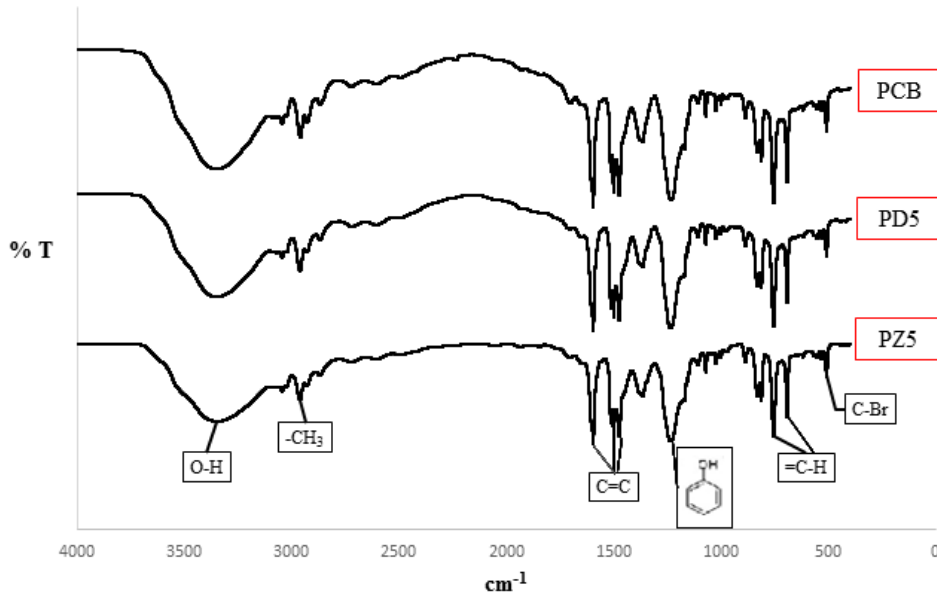
Sıvı ürünlerde gerçekleştirilen ısıtıl değer, elementel analiz sonuçları Çizelge 6.11’de verilmiştir.

Çizelge 6.11. Sıvı ürünlerin (PCB, PD5, PZ5) son analiz sonuçları

		PCB	PD5	PZ5
Isıl Değer (MJ kg⁻¹)		135,69	134,99	134,22
Elementel Analiz (%)	C	75,15	74,16	73,41
	H	6,09	6,08	6,01
	N	0,47	0,62	0,62
	S	<0,001	<0,001	<0,001

Son analiz sonuçları incelendiğinde, pirolizde kullanılan diğer malzemelerin piroliz sonrası oluşan sıvı ürünlerin ısı değeri ile C,H,N ve S içeriği üzerinde etkisinin olmadığı görülmüştür.

Piroliz sonrası sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları Şekil 6.17’de verilmiştir.



Şekil 6.17. Sıvı ürünlerin (PCB, PD5, PZ5) FT-IR spektrumları

Piroliz edilmemiş atık BDK'nın FT-IR spektrumundaki piklerle (500 cm⁻¹; C-Br, 650-900 cm⁻¹; C-H, 1420-1650 cm⁻¹; C=C, 3400 cm⁻¹; O-H, 2800-3000 cm⁻¹; metil ve metilen grupları, 1220-1390cm⁻¹; fenoller) benzerlik göstermekle birlikte, örneğin 3400 cm⁻¹ etrafındaki O-H gerilme salınımlarını temsil eden pik genişleyerek şiddeti azalmıştır.

Pirolitik sıvı ürünlerin ICP-MS analiz sonuçları Çizelge 6.12’de verilmiştir.

Çizelge 6.12. Sıvı ürünlerin (PCB, PD5, PZ5) ICP-MS analizi sonuçları (mg/kg)

	PCB	PD5	PZ5
Fe	264,97	10,12	49,71
Co	0,07	0,01	0,05
Ni	7,39	0,25	3,46
Cu	116,28	16,35	2,93
Zn	22,86	28,15	9,05
Ga	0,06	0,07	0,02
Pb	14,37	10,67	2,08
Sn	153,64	32,05	149,39
Cd	0,59	0,38	0,15
Ag	<0,001	5,96	<0,001
Sb	111,30	3,53	22,84
Au	0,12	0,01	0,01
Pd	<0,001	<0,001	<0,001
Ti	0,22	0,13	0,29

Çizelge 6.12’deki ICP-MS analizi sonuçları incelendiğinde, sıvı ürünlerde başlangıç miktarına göre Si dışında tüm değerlerde düşüş olduğu görülmektedir. Sıvı ürünlerdeki Si miktarının başlangıç miktarına göre daha yüksek olması ise, Si’nin sıvı ürünlerde ekstrakte olduğunun göstergesidir. Başlangıç değerleri ve birbirleri arasında kıyaslama yapıldığında en çok Si, PD5 sıvı ürününde tutulmuştur.

Ayrıntılı bir analiz için, piroliz sonrası elde edilen sıvı ürünler, n-pentan’da çözünen ve çözünmeyenler olmak üzere iki fraksiyona ayrılmış, n-pentan’da çözünen fraksiyonlar kolon kromatografisi ile ayrılarak Çizelge 6.13’teki sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 6.13. Sıvı ürünlerin kolon kromatografisi sonuçları

Örnek	Asfalten, %	Pentan, %	Benzen, %	Etil asetat, %	Metanol, %	Diğer, %
PCB	49,89	15,64	11,09	5,63	7,91	9,83
PD5	66,12	9,80	8,52	3,83	4,55	7,17
PZ5	60,54	10,07	8,40	3,57	5,93	11,49

Sıvı ürünlerde bulunan alkanları ve polisiklik aromatik hidrokarbonları (PAH) belirlemek için, alkanlarda n-pentan, PAH’larda benzen fraksiyonları üzerinde GC-MS analizi gerçekleştirilmiştir. GC-MS analizi sonrasında elde edilen verilere göre sıvı ürünlerde bulunan alkan derişimleri Çizelge 6.14’te ppb biriminde verilmiştir. Atık BDK i çeriği, PCB örneğine göre %25 daha az olan PD5 ve PZ5

sıvı ürünlerinde bu durumla bağlantılı olarak bileşik miktarları daha düşük seviyede bulunmaktadır. Sıvı ürünlerde ağırlıklı olarak bulunan alifatik bileşikler; n-Undecane, n-Tetradecane, n-Pentadecane, n-hexadecane, n-Heptadecane olarak belirlenmiştir.

Çizelge 6.14. Sıvı ürünlerdeki (PCB, PD5, PZ5) alkan derişimleri (ppb)

Bileşik	PCB	PD5	PZ5
n-Decane	174,83	74,60	73,47
n-Undecane	949,63	482,93	521,31
n-Dodecane	228,14	109,40	125,74
n-Tridecane	376,73	167,90	202,76
n-Tetradecane	900,14	353,58	433,03
n-Pentadecane	973,64	340,74	427,98
n-hexadecane	900,72	286,77	363,52
n-Heptadecane	602,95	176,90	224,92
n-Octadecane	288,11	69,47	82,99
n-Nonadecane	145,64	24,42	25,83
n-Eicosane	124,06	14,91	16,27
n-Henicosane	66,00	9,73	8,80
n-Docosane	80,14	10,21	11,71
n-Tricosane	166,63	37,93	35,76
n-Tetracosane	82,30	19,27	16,46
n-Pentacosane	74,21	21,64	18,09
n-Hexacosane	112,31	25,34	22,39
n-Heptacosane	91,62	23,99	21,72
n-Octacosane	68,01	19,83	15,96

GC-MS analizi sonrasında elde edilen verilere göre sıvı ürünlerde bulunan PAH derişimleri Çizelge 6.15'te ppb biriminde verilmiştir. Atık BDK'ların pirolizinde kullanılan diğer malzemelerin, piroliz sonrasında oluşan sıvı ürünlerdeki PAH derişimleri üzerinde herhangi bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır.

Çizelge 6.15. Sıvı ürünlerdeki (PCB, PD5, PZ5) PAH derişimleri (ppb)

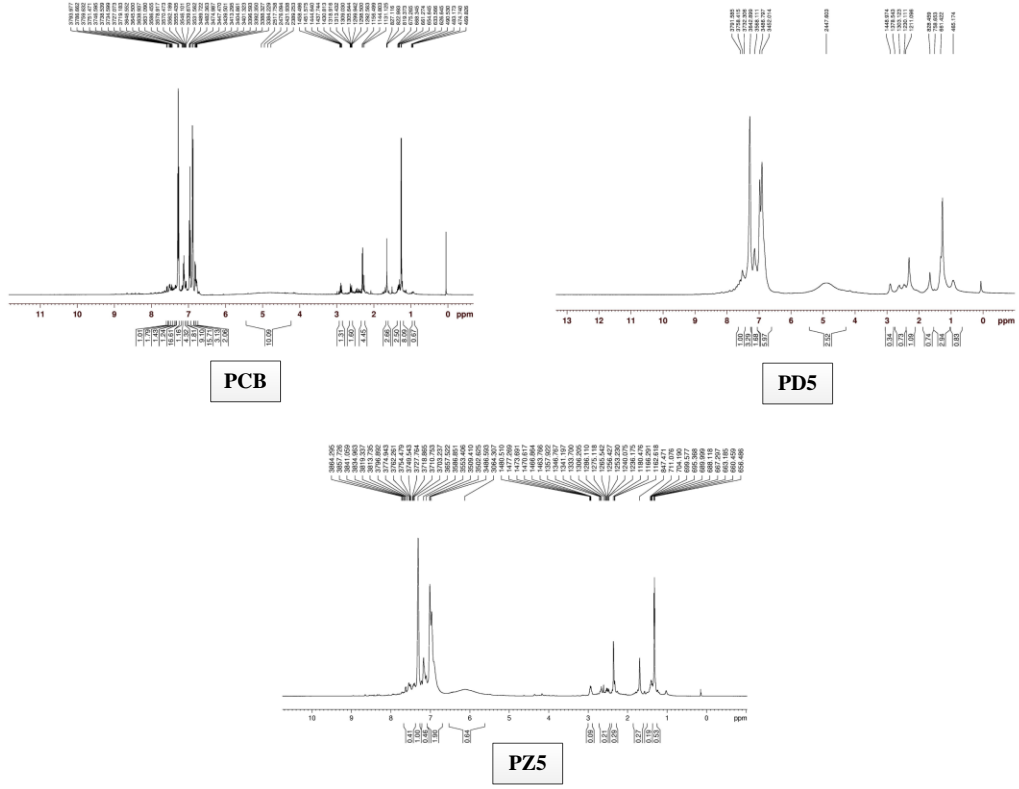
Birleşik	PCB	PD5	PZ5
Phenanthrene	10,25	10,28	10,28
Anthracene	11,28	11,30	11,31
Fluoranthrene	10,86	10,87	10,87
Pyrene	11,32	11,34	11,34
benzo-anthracene	1,18	0,50	0,65
chrysene	11,20	10,84	10,90
Benzo(b)fluoranthrene	0,29	0,26	0,29
Benzo(k)fluoranthrene	0,36	0,26	0,29
BenzoPyrene	1,38	1,52	1,40

Pirolitik sıvı ürünlerin ¹H-NMR analizi sonuçları Çizelge 6.16'da verilmiştir. 3,3-4,0 ppm kimyasal aralığında üç sıvı üründe de oksijen/hidroksil grubuna bağlı alifatik karbon bulunmamaktadır. 6,3-9,0 ppm kimyasal aralığında sıvı ürünlerde aromatik bağ olduğu görülmektedir.

Çizelge 6.16. Sıvı ürünlerin (PCB, PD5, PZ5) ¹H-NMR analizi sonuçları

Hidrojen Türü	Kimyasal aralığı (ppm)	% Toplam Hidrojen (mol %)		
		PCB	PD5	PZ5
Aromatik Fenolik (OH) veya olefnik proton	6,3-9,0	56,51	65,43	65,08
Oksijen/Hidroksil grubuna bağlı alifatik bileşikler	4,0-6,3	11,93	11,12	8,55
Aromatik/Alken grubuna bağlı alifatik bileşikler	3,3-4,0	-	-	-
Diğer alifatikler (sadece alifatlara bağlı)	1,8-3,3	10,22	8,11	10,88
	0,4-1,8	21,34	15,34	15,49

Sıvı ürünlerin ¹H-NMR spektrumları ve hidrojen dağılımları Şekil 6.18'de verilmiştir.



Şekil 6.18 Sıvı ürünlerin (PCB, PD5, PZ5) $^1\text{H-NMR}$ spektrumları

7. SONUÇ

Atık türleri içerisinde, son yıllarda en dikkat çeken atık gruplarından birisi de elektronik atıklardır. Elektrikli ve elektronik eşyaların (EEE) üretim hızına paralel olarak, atık elektrikli ve elektronik ekipmanlar da (AEEE) her geçen gün artmaktadır. AEEE'lerin önemli bir kısmını oluşturan atık baskılı devre kartlarının da (BDK) miktarı buna bağlı olarak artış göstermektedir.

İçerdiği birçok değerli ve zararlı malzeme göz önünde bulundurulduğunda atık BDK'ların, entegre bir atık yönetim sistemine uygun olarak yeniden kullanım, geri dönüşüm ve geri kazanım işlemlerine tabi tutulması gerekmektedir. Hem ulusal hem de uluslararası düzeyde yasa ve yönetmeliklerle de bu durum açıkça belirtilmiştir.

Atık BDK'ların geri dönüştürülmesi ve içerdiği bileşenlerin geri kazanılması için uygulanan birçok fiziksel ve kimyasal yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemlerden biri olan piroliz; metal olmayan kısımların kütesinin azaltılmasına ve sonrasında oluşan katı, sıvı, gaz ürünlerin bir takım iyileştirme çalışmalarıyla hammadde olarak kullanılabilir olmasına olanak sağladığı için son zamanlarda oldukça sık kullanılan bir yöntemdir.

Bu tez çalışmasında atık BDK'ların farklı malzemelerle (bor türevleri tesisinde oluşan atık kil, hafriyat atığı, zeolit) belirli oranlarda karışımı hazırlanarak pirolizi yapılmıştır. Sabit sıcaklık (500°C) ve ısıtma hızı (30 °C/dk) koşullarda, kullanılan yardımcı malzemelerin piroliz ürünlerinin (katı, sıvı, gaz) verimi ve fiziksel-kimyasal özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

PCB, PD5 ve PZ5 katı ürünlerinde (kalıntılarda) fiziksel ve kimyasal yapılarının belirlenmesi için gerçekleştirilen analizler sonucunda, piroliz işleminin PCB ısı değerinde düşüşe sebep olduğu; piroliz sonrası oluşan katı ürünlerin SEM görüntüleri incelendiğinde, örneklerin başlangıç parça boyutundan daha küçük ve homojen bir yapıya sahip olduğu; ICP-MS analizi sonuçları göz önünde bulundurulduğunda, Cd ve Si'nin katı ürünlerde ekstrakte olduğu gözlemlenmiştir.

PCB, PD5 ve PZ5 sıvı ürünlerinde fiziksel ve kimyasal yapılarının belirlenmesi için gerçekleştirilen analizler sonucunda, pirolizde kullanılan diğer malzemelerin piroliz sonrası oluşan sıvı ürünlerin ısı değeri ile C,H,N ve S içeriği

üzerinde etkisinin olmadığı; ICP-MS analizi sonuçları incelendiğinde, sıvı ürünlerde başlangıç miktarına göre Si dışında tüm değerlerde düşüş olduğu ve Si'nin sıvı ürünlerde ekstrakte olduğu, başlangıç değerleri ve birbirleri arasında kıyaslama yapıldığında Si'nin en çok PD5 sıvı ürününde ekstrakte olduğu; GC-MS analiz sonuçları incelendiğinde, atık BDK içeriği, PCB örneğine göre %25 daha az olan PD5 ve PZ5 sıvı ürünlerinde alkan derişimlerini daha düşük seviyede olduğu ve sıvı ürünlerde ağırlıklı olarak bulunan alifatik bileşiklerin; n-Undecane, n-Tetradecane, n-Pentadecane, n-hexadecane, n-Heptadecane olarak belirlendiği; atık BDK'ların pirolizinde kullanılan diğer malzemelerin, piroliz sonrasında oluşan sıvı ürünlerdeki PAH derişimleri üzerinde herhangi bir etkisinin olmadığı; ¹H-NMR analizi sonuçları incelendiğinde; 3,3-4,0 ppm kimyasal aralığında üç sıvı üründe de oksijen/hidroksil grubuna bağlı alifatik karbonun bulunmadığı ve 6,3-9,0 ppm kimyasal aralığında sıvı ürünlerde aromatik bağ olduğu sonucuna varılmıştır.

Sonuç olarak, atık BDK ile birlikte kullanılan diğer malzemelerin, piroliz sonrası oluşan katı, sıvı ve gaz ürünlerin verimleri üzerinde arttırıcı ya da düşürücü bir etkisinin olmadığı, Br'nin katı üründe tutulmasını sağlayan en iyi yardımcı malzemenin hafriyat atığı olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Aydemir B. (2010), *Synthesis of Mesoporous Catalysts and Their Performance in Pyrolysis of Polyethylene*, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Banar M. (2012), Katı Atık Yönetimi, Lisans Ders Notu, Anadolu Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü.
- Bazargan A., Bwegendaho D., Barford J., McKay G. (2014), “Printed circuit board waste as a source for high purity porous silica”, *Separation and Purification Technology*, **136**, 88-93.
- Ceren O., Gökçe G., Küçükaçıl G. (2013), *Atıktan türetilmiş yakıt ve sterilize edilmiş tıbbi atıkların piroliz yoluyla değerlendirilmesi*, Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Eskişehir.
- Cehade Y., Siddique A., Alayan H., Sadasivam N., Nusri S., Ibrahim T. (2012), “Recovery of Gold, Silver, Palladium, and Copper from Waste Printed Circuit Boards”, *International Conference on Chemical, Civil and Environment engineering (ICCEE'2012)*, Dubai.
- Chiang H. L., Lin K. H., Lai M. H., Chen T. C., Ma, S. Y., (2007), “Pyrolysis characteristics of integrated circuit boards at various particle sizes and temperatures”. *Journal of Hazardous Materials*, **149**, 151–159.
- Chiang H., Lin K. (2014), “Exhaust constituent emission factors of printed circuit board pyrolysis processes and its exhaust control”, *Journal of Hazardous Materials*, **264**, 545-551.
- Conesa J.A., Font R., Fullana A., Martín-Gullon I., Aracil I., Galvez A., Molto J., Gomez-Rico M.F. (2009), “Comparison between emissions from the pyrolysis and combustion of different wastes”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **84**, 95–102.
- Cui J., Forssberg E. (2003), “Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review”, *Journal of Hazardous Materials*, **B99**, 243–263.
- Cui J., Zhang L. (2008), “Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review”, *Journal of Hazardous Materials*, **158**, 228–256.
- Çiftlik S., Handırı İ., Beyhan M., Akçıl A. U., Ilgar M., Gönüllü M. T. (2009), “Elektrikli ve Elektronik Atıkların Yönetimi, Ekonomisi ve Metal Geri

Kazanım Potansiyeli Bakımından Değerlendirilmesi, 3. Türkiye’de Katı Atık Yönetimi Sempozyumu.

Davarcioğlu, B., Gürel, A. ve Kayalı, R. (2005), “Orta Anadolu Bölgesi Niğde-Dikilitaş Killerinin FT-IR Spektroskopisi ile İncelenmesi,” *12. Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler Kitabı* (Ed: Yakupoğlu, T., Açlan, M., Köse, O.), Van, 63-72.

Donnet, J.B., Bansal, R.P. ve Wang, M.J. (1993), “Carbon Black,” *Science and Technology 2nd Ed.*, Marcel Dekker Inc., New York, A.B.D.

E-waste Management Manual, UNEP Report, E-waste Volume II, 2007.

Grause G., Fonseca J. D., Tanaka H., Bhaskar T., Kameda T., Yoshioka T. (2015), “A novel process for the removal of bromine from styrene polymers containing brominated flame retardant”, *Polymer Degradation and Stability*, **112**, 86-93.

Guan J., Li Y. S., Lu M. X. (2008), “Product characterization of waste printed circuit board by pyrolysis”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **83**, 185–189.

Guan J., Wang J., Min X., Wu W. (2012), “The products characteristics of calcium-basic compounds pyrolysis with waste printed circuit boards (PCB)”, *Procedia Environmental Sciences*, **16**, 461–468.

Guo Q., Yue X., Wang M., Liu Y. (2010a), “Pyrolysis of scrap printed circuit board plastic particles in a fluidized bed”, *Powder Technology*, **198**, 422–428.

Guo X., Qin G.F., Yang X., Jiang R. (2014b), “Study on low-temperature pyrolysis of large-size printed circuit boards”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **105**, 151–156.

Hall W. J. ve Williams P. T. (2007), “Analysis of products from the pyrolysis of plastics recovered from the commercial scale recycling of waste electrical and electronic equipment”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **79**, 375–386.

Hall W. J. ve Williams P. T. (2007), “Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **51**, 691–709.

Hao J., Wang H., Chen S., Cai B., Ge L., Xia W. (2013), “Pyrolysis characteristics of the mixture of printed circuit board scraps and coal powder”, *Waste Management*.

- Hester R.E. ve Harrison R.M. (2009), *Electronic Waste Management*, RSC Publishing, A.B.D.
- Jarrahan, Kh., Seiedi, O., Sheykhani, M., Vafaie Sefti, M. ve Ayotallahi, Sh. (2012), “Wettability Alteration of Carbonate Rocks by Surfactants: A Mechanistic Study,” *Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects* **410**, 1-10.
- Kajiwaru N., Hirata O., Takigami H., Noma Y., Tachifuji A., Matsufuji Y. (2014), “Leaching of brominated flame retardants from mixed wastes in lysimeters under conditions simulating landfills in developing countries”, *Chemosphere*.
- Kim E., Kim M., Lee J., Pandey B.D. (2011), “Selective recovery of gold from waste mobile phone PCBs by hydrometallurgical process”, *Journal of Hazardous Materials*, **198**, 206– 215.
- Lassen C., Lokke S., (1999), “Brominated flame retardants substance flow analysis and assessment of alternatives.”, Copenhagen, Denmark: Danish Environmental Protection Agency.
- Long L., Sun S., Zhong S., Dai W., Liu J., Song W. (2010), “Using vacuum pyrolysis and mechanical processing for recycling waste printed circuit boards”, *Journal of Hazardous Materials*, **177**, 626–632.
- Luda M. P. (2011). Recycling of Printed Circuit Boards, *Integrated Waste Management - Volume II*.
- Marco I., Caballero B.M., Chomon M.J., Laresgoiti M.F., Torres A., Fernandez G., Arnaiz S. (2008), “Pyrolysis of electrical and electronic wastes”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **82**, 179–183.
- Mella J. Y., Poikela K., Lehtinen U., Keiski R. L., Pongracz E. (2014), “Implementation of Waste Electrical and Electronic Equipment Directive in Finland: Evaluation of the collection network and challenges of the effective WEEE management”, *Resources, Conservation and Recycling*, **86**, 38-46.
- Moltó J., Egea S., Conesa J. A., Font R. (2011), “Thermal decomposition of electronic wastes: Mobile phone case and other parts”, *Waste Management*, **31**, 2546–2552.
- Moltó J., Font R., Galvez A. , Conesa J. A. (2009), “Pyrolysis and combustion of

- electronic wastes”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **84**, 68–78.
- Quan C., Li A., Gao N. (2009), “Thermogravimetric analysis and kinetic study on large particles of printed circuit board wastes”, *Waste Management*, **29**,) 2353–2360.
- Quan C., Li A., Gao N. (2013), “Combustion and Pyrolysis of Electronic Waste: Thermogravimetric Analysis and Kinetic Model”, *Procedia Environmental Sciences*, **18**, 776 – 782.
- Sohaili J., Muniyandi S. K., Mohamad S. S. (2012), “A Review on Printed Circuit Boards Waste Recycling Technologies and Reuse of Recovered Nonmetallic Materials”, *International Journal of Scientific & Engineering Research*, **3**.
- Terakado O., Ohhashi R., Hirasawa M. (2013), “Bromine fixation by metal oxide in pyrolysis of printed circuit board containing brominated flame retardant”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **103**, 216–221.
- Toksoy M., (2013), “Geri Dönüşüm Ekonomileri ve e-atıklar”, *EKOIQ*, **26**, 28-32.
- Ubal dini S., Fornari P., Massidda R., Abbruzzese C. (1998), “An innovative thiourea gold leaching process”, *Hydrometallurgy*, **48**, 113–124.
- Wienold J., Recknagel S., Scharf H., Hoppe M., Michaelis M. (2011), “Elemental analysis of printed circuit boards considering the ROHS regulations”, *Waste Management*, **31**, 530-535.
- Wu C. ve Williams P. T. (2013), *Waste as a Resource*, RSC Publishing, A.B.D.
- Wu W., Qiu K., (2014), “Vacuum co-pyrolysis of Chinese fir sawdust and waste printed circuit boards. Part I: Influence of mass ratio of reactants”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **105**, 252–261.
- Yalçın, T., İşçi, S., Ünlü, C.H., Atıcı, O. ve Güngör, N. (2001), “Bentonit-Su Sistemleri ile İyonik Yüzey Aktiflerin Etkileşimi,” *10. Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler Kitabı* (Ed:Karakaya, M.Ç., ve Karakaya, N.), Konya, 201-206.
- Yang X., Sun L., Xiang J., Hu S., Su S. (2013), “Pyrolysis and dehalogenation of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE): A review”, *Waste Management*, **33**, 462-473.

- Zeng X., Zheng L., Xie H., Lu B., Xia K., Chao K., Li W., Yang J., Lin S., Li J. (2012), “Current status and future perspective of waste printed circuit boards recycling”, *Procedia Environmental Sciences*, **16**, 590-597.
- Zhang Y., Liu S., Xie H., Zeng X., Li J. (2012), “Current status on leaching precious metals from waste printed circuit boards”, *Procedia Environmental Sciences*, **16**, 560 – 568.
- Zhou Y. ve Qiu K. (2010a), “A new technology for recycling materials from waste printed circuit boards” *Journal of Hazardous Materials*, **175**, 823–828.
- Zhou Y., Wu W., Qiu K. (2010b), “Recovery of materials from waste printed circuit boards by vacuum pyrolysis and vacuum centrifugal separation”, *Waste Management*, **30**, 2299–2304.
- Zhou Y., Wu W., Qiu K., (2011), “Recycling of organic materials and solder from waste printed circuit boards by vacuum pyrolysis-centrifugation coupling technology.”, *Waste Management*, **31**, 2569–2576.

