T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ATIK TERMOPLASTİKLERİN PİROLİZİNDEN MEYDANA GELEN GAZ ÜRÜNÜN ADSORPSİYON PROSESİ İLE ARITIMI

Bahadır ÖZELER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Şubat-2021
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Bahadır ÖZELER tarafından hazırlanan "Atık Termoplastiklerin Pirolizinden Meydana Gelen Gaz Ürünün Adsorpsiyon Prosesi ile Arıtımı" adlı tez çalışması 05/02/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	**İmza**
Başkan	……..
Danışman	……..
Üye	……..

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Saadettin Erhan KESEN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje (BAP) Koordinatörlüğü tarafından 201001005 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

Bahadır ÖZELER

Tarih: 05.02.2021

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

ATIK TERMOPLASTİKLERİN PİROLİZİNDEN MEYDANA GELEN GAZ ÜRÜNÜN ADSORPSİYON PROSESİ İLE ARITIMI

Bahadır ÖZELER

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Merve KALEM

2021, 78 Sayfa

Bu çalışma kapsamında piroliz yan ürünlerinin değerlendirilmesi için alternatif yaklaşımlar sergilenirken, aynı zamanda ekonomik açıdan önemi olmayan ve toksik özellikler sergileyen gaz ürünler üzerine odaklanılarak çevresel hasarın minimum düzeye indirgenmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda yapılan deneysel çalışmalar ile HDPE, LDPE ve PP türü plastik atıkların sırasıyla 500, 600 ve 700 °C hedef sıcaklıklarında piroliz işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu piroliz işlemlerinden elde edilen katı ürün (kok), aktivasyon prosedürüne uğratılarak, uygulamada en önemli adsorban olan aktif karbon (AC) ile kıyaslanmıştır. Daha sonrasında elde edilen bu adsorbanın, yine ilgili plastik türünün pirolizinden elde edilen gaz ürünü adsorpsiyon verimi analitik metodlarla incelenmiştir.

Çalışma sonucunda piroliz gaz ürününün adsorpsiyonunda; HDPE, LDPE ve PP pirolizinde hedef sıcaklıklar için sırasıyla, %60-80, %40-90, %40-80 oranında verimler elde edilmiştir. Piroliz koklarından oluşturulan adsorpsiyon kolonlarında, yine piroliz gazlarının tutunmasında HDPE türü aktivasyonlu kokların en yüksek verimle adsorbe ettiği bileşenler 500 °C, 600 °C ve 700 °C'de sırasıyla toluen, stiren ve etilbenzen olmuştur. LDPE'de bu bileşenler sırasıyla pentan, oktan ve benzen olurken, PP türü için sırasıyla toluen, stiren ve stiren olmuştur. BET analizi sonuçlarıyla bir değerlendirme yapıldığında aktivasyon metoduyla birlikte kok türlerinde yüzey alanı noktasında aktivasyonsuz hallerine göre HDPE`de 18 kat LDPE`de 70 kat ve PP`de 20 kat artış görülmüştür.

Bu tez çalışmasıyla birlikte plastik atıkların piroliz yöntemiyle bertarafı sonrası ortaya çıkan yan ürünlerden olan kokun kullanımına alternatif bir yol sunulurken, bir diğer piroliz ürünü olan ve toksik özellikleri bilinen pirolitik gazın adsorpsiyon yöntemi ile arıtımı sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, geri dönüşüm, HDPE, LDPE, PP, piroliz.

ABSTRACT

MS THESIS

TREATMENT OF PYROLYSIS GAS PRODUCT OF WASTE THERMOPLASTIC BY ADSORPTION PROCESS

Bahadır ÖZELER

Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Environmental Engineering

Advisor: Asst.Prof.Dr. Merve KALEM

2021, 78 Pages

Within the scope of this study, it is aimed to minimize the environmental damage by focusing on gas products that are economically insignificant and exhibit toxic properties while exhibiting alternative approaches for the evaluation of pyrolysis by-products. With the experimental studies carried out in this direction, pyrolysis processes of HDPE, LDPE and PP type plastic wastes were carried out at target temperatures of 500, 600 and 700 ° C, respectively. The solid product (char) obtained from these pyrolysis processes was subjected to the activation procedure and compared with activated carbon (AC), the most important adsorbent in the literature. Then, the adsorption efficiency of this adsorbent obtained from the pyrolysis of the related plastic type was investigated by analytical methods.

At the end of the study, in the adsorption of the pyrolysis gas product; For HDPE, LDPE and PP pyrolysis, yields of 60-80%, 40-90% and 40-80% were obtained, respectively, for target temperatures. In the adsorption columns formed from pyrolysis char, HDPE-type activated char adsorbed with the highest efficiency in the holding of pyrolysis gases were toluene, styrene and ethylbenzene at 500, 600 and 700 °C, respectively. In LDPE, these components were pentane, octane and benzene, respectively, while for the PP type, they were toluene, styrene and styrene, respectively. When an evaluation was made with the results of the BET analysis, an 18-fold increase in HDPE and a 20-fold increase in LDPE was observed at the surface area of char species compared to their non-activation state with the activation method.

With this thesis study, an alternative way to the use of char, which is one of the by-products emerging after the disposal of plastic wastes by pyrolysis method, was provided, while the treatment of pyrolytic gas, which is another pyrolysis product and known toxic properties, was provided by adsorption method.

Keywords: Adsorption, recycling, HDPE, LDPE, PP, pyrolysis.

ÖNSÖZ

"Atık Termoplastiklerin Pirolizinden Meydana Gelen Gaz Ürünün Adsorpsiyon Prosesi ile Arıtımı" isimli bu tez çalışması Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü tarafından 201001005 nolu proje ile desteklenmiştir ve Dr. Öğ. Üy. Merve KALEM danışmanlığında hazırlanmıştır.

Tez çalışmamın ilk planlama aşamasından başlayıp, araştırılma, deneysel aşamalarının yürütülmesi, proje süreçlerinin yürütülmesi gibi tüm aşamalarında bana yol gösteren ve desteğini esirgemeyen, akademik bilgiye ulaşma, ulaştığım bilgileri sentezleme-analiz etme noktasında doğru yaklaşımı öğretip beni yönlendiren, çalışma sürecinde yaşanan sorunların stresini benimle birlikte yaşadığını bildiğim saygıdeğer danışmanım Dr. Öğr. Üy. Merve KALEM hocama sonsuz teşekkürlerimi ve minnetimi sunarım.

Ayrıca bilgi, birikimleriyle çalışmanın nihayete ermesi için yaptığı yönlendirmeleri ve laboratuvar çalışmalarındaki destekleri sebebiyle Çevre Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Esra YEL hocama teşekkür ederim.

Çalışma sürecinde gösterdiği anlayış ve destekten dolayı meslektaşım Mehtap ZENGİN'e teşekkür ederim.

Ayrıca son olarak, tüm hayatım boyunca olduğu gibi bu çalışma sürecinde de emeklerini ve desteklerini hiçbir noktada esirgemeyen sevgili annem ve babama her şey için çok teşekkür ederim.

Bahadır ÖZELER
KONYA-2021

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iii**

ABSTRACT ..... **iv**

ÖNSÖZ ..... **v**

İÇİNDEKİLER ..... **vi**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **viii**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Plastikler 3

1.1.1. Plastik Türleri 4

1.1.2. Plastik Atıkların Bertarafı Ve Geri Dönüşümü 6

1.2. Piroliz 10

1.3. Çalışmanın Amacı 11

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **13**

2.1. Plastiklerin Pirolizi ile İlgili Çalışmalar 13

2.1.1. HDPE Pirolizi ile İlgili Çalışmalar 14

2.1.2. LDPE Pirolizi ile İlgili Çalışmalar 15

2.1.3. PP Pirolizi ile İlgili Çalışmalar 16

2.2. Piroliz Katı Ürünü (Kok) 18

2.3. Piroliz Gaz Ürünü 19

2.4. Aktif Karbon 21

3. MATERYAL VE METOD **23**

3.1. Materyal 23

3.1.1. Plastik Atıkların Temini 23

3.1.2. Plastik Atıkların Parçalanması 23

3.1.3. Piroliz Sistemi 24

3.1.4. Brunauer - Emmett - Teller (BET) Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Analiz Cihazı 26
3.1.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 27
3.1.6. Gaz Kromatografi/Kütle Spektroskopi Cihazı (GC-MS) 28
3.2. Metod 31
3.2.1. Plastik Atık Pirolizi 31
3.2.2. Piroliz Koklarının Aktivasyonu 32
3.2.3. Adsorpsiyon Deneyleri 33
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 36
4.1. Piroliz Ürün Verimleri ve Değerlendirilmesi 36
4.2. Kok Karakterizasyonu Bulguları 38
4.2.1. Brunauer - Emmett - Teller (BET) Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Analizi 38
4.2.2. SEM Analizi 42
4.3. Adsorpsiyon Denemelerine Ait Bulgular 48
4.3.1. Adsorpsiyon Verimlerinin Belirlenmesi 57
4.3.2. Adsorpsiyon İzotermlerinin Oluşturulması 64
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 71
5.1. Sonuçlar 71
5.2. Öneriler 73
KAYNAKLAR 74
ÖZGEÇMİŞ 78

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

°C : Santigrad, sıcaklık ölçüsü birimi.
K : Kelvin, Uluslararası Birim Sistemi'ne göre temel sıcaklık ölçüsü birimi.

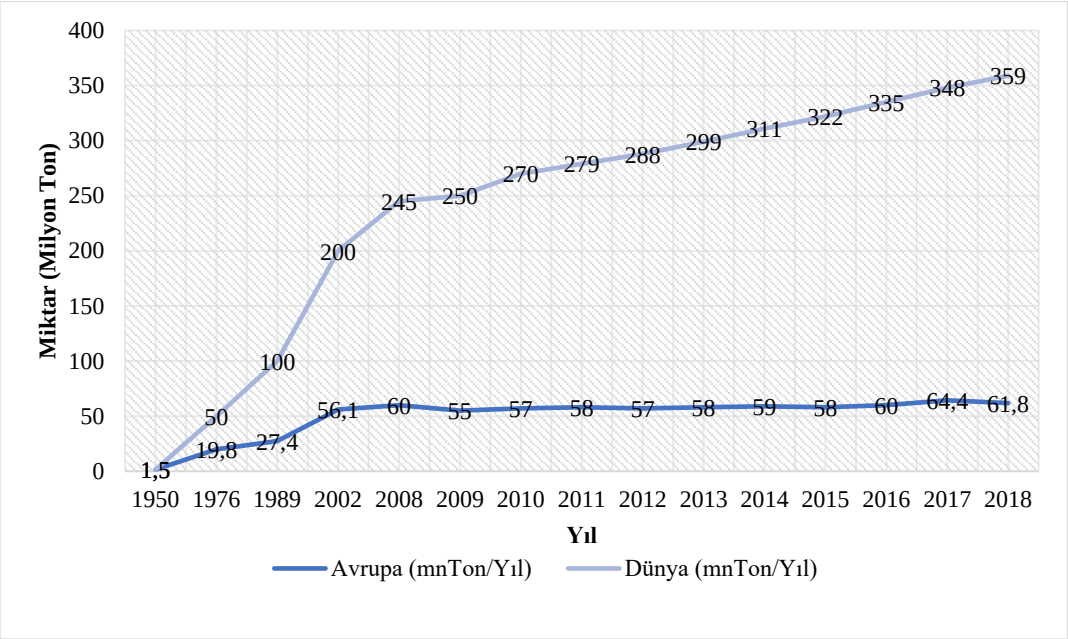
Kısaltmalar

AC	: Aktif Karbon
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
GZFT (SWOT)	: Güçlü Yönler-Zayıf Yönler-Fırsatlar-Tehditler (Strengths-Weaknesses-Opportunities-Threats)
HDPE	: High Density Polyethylene (Yüksek yoğunluklu polietilen)
LDPE	: Low Density Polyethylene (Düşük yoğunluklu polietilen)
PE	: Polyethylene
PS	: Polistiren
PP	: Polipropilen
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu

1. GİRİŞ

Endüstriyel gelişmeler insanlığın faydasına, özellikle malzeme teknolojisi noktasında, birçok yenilik kazandırmıştır. 19. yy sonlarında tesadüf eseri keşfedilen plastikler ise bunlardan biridir. Pek çok sektörde farklı malzemelerin alternatifi olarak kullanılan plastikler yapıları ve üretim biçimleri itibariyle ikiye ayrılmaktadırlar. Termoplastik ve termoset olarak isimlendirilen bu türler, kendi içlerinde de farklı başlıklar altında toplanmışlardır (Ay, 2013). Plastikler, hidrokarbonlardan oluşmaktadır ve petrol ürünleri olarak ortaya çıkarlar. Aynı zamanda, renklendiriciler, mukavemet arttırıcılar gibi çevresel kirletici olarak kabul edilen ve toksik özelliklere sahip katkı maddeleri içerirler (Brems ve ark., 2012).

Plastik türleri, günlük hayatımız içinde oldukça önemli bir yere sahiptir. Diğer klasik malzemelere göre daha ucuz ve kolay üretilmesi, hafifliği gibi sebeplerle gün geçtikçe hayatımızdaki yeri daha da artmaktadır. Plastikler; ambalaj, eğlence, yemek gibi sektörlerden başlayıp, inşaat, otomotiv, elektronik, tıp gibi oldukça önemli sektörlere kadar yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Nüfus artışı göz önüne alındığında bu durum ciddi bir ekonomik değer yaratıldığının da göstergesi olmakla birlikte, plastik üretiminin de hızlı bir şekilde artacağının bir ifadesi olacaktır. Avrupa'nın en önemli istatistik portallarından birisi olan Statista'nın verilerine göre 2018 yılında, Avrupa'nın yıllık plastik üretimi 61.8 milyon ton iken, dünya genelinde bu rakam, 359 milyon ton seviyelerine ulaşmaktadır. Verisel bu değişim Şekil 1.1'de 1950'den 2018'e kadar olacak şekilde aşağıda gösterilmektedir (Statista, 2019).



Şekil 1.1. Yıllara göre Avrupa ve Dünya'daki plastik üretim miktarları. (milyon ton/yıl)

Kalıcılık özellikleri ve yüksek kirletici etkileri sebebiyle, plastik kirliliği "dünyamızın en önemli çevre sorunu" olarak adlandırılmıştır (Environment, 2018). Kentsel katı atık alanlarında en çok birikmekte olan atık türü, plastikler, bahsedilen özellikleri sebebiyle oldukça kirletici ve ekosisteme zarar verme potansiyelleri çok yüksek olmakla birlikte, geri dönüştürülebilir özelliklere de sahiptirler. Uygulanan çeşitli geri kazanım veya geri dönüşüm işlemleri ile plastik atıkların çevresel zararının azaltılmasının yanında, ekonomik olarak tekrar değer yaratması durumu da popülerlik kazanmış bir hadise olarak karşımıza çıkar. Plastik atıkların bertarafı veya geri kazanımında günümüzde en yaygın olarak kullanılan yöntemler; depolama ve yakma işlemleridir. Bu işlemler ise maliyet, teknoloji, alan ihtiyacı, güvenlik ve çevresel konular üzerinde çeşitli dezavantajlara sahiptir. Geri kazanım ve geri dönüşüm noktasında da verimli olmayan bu yöntemler petrol ürünleri olan plastiklerin, dünya üzerindeki en önemli enerji kaynağımız petrol rezervlerinin de azalıyor olması göz önüne alındığında, bertarafı noktasında önemlerini yitirmekte olan klasik metodlar olarak değerlendirilebilir.

Plastik atıkların, ekonomik olarak daha değerli ve kullanışlı kimyasallara dönüştürülmesi, son yıllarda en çok çalışılan konulardan olmuştur ve bunların içerisinde piroliz öne çıkmış olan bir yöntemdir. Basit bir ifadeyle, inert atmosferde, termo parçalanma olarak tanımlayabileceğimiz piroliz, yakma ve depolama gibi metodların içerisinden çevresel ve ekonomik avantajlarıyla öne çıkmaktadır. Üstelik reaksiyon

sonrasında elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünleri çeşitli kullanım alanlarına sahiptir. Bu durum piroliz metodunun, minimum atık, günümüz de popülerleşen ismiyle sıfır atık yaklaşımına uygunluğunun bir göstergesidir.

Piroliz prosesi ile ilgili yapılan çalışmalarda sıklıkla yakıt değeri olan sıvı ürüne odaklanıldığı, benzer şekilde yakıt değeri olmakla birlikte stabillik sergilemeyen ve çevresel olumsuz etkileri bulunan gaz ürünlere ve birçok kullanım alanı olabilecek katı ayrışım materyallerine odaklanılmadığı görülmektedir. Piroliz katı ürünü olan kok, poroz yapılı, karbon açısından zengin içeriğe sahip ve inorganik birçok bileşiği içerisinde bulunduran bir yapıdır (Bernardo ve ark., 2012). Bu durum katı ürünün değerlendirilme olanaklarını elzem kılar. Gaz piroliz ayrışımları da karakteri, ekonomik değeri, çevre ve küresel ısınma üzerine olan negatif etkileri ve tüm bunların haricinde arıtılabilirlikleri incelenmesi önem arz eden piroliz parametreleridir. Piroliz metodunun daha sürdürülebilir ve daha ekonomik olması için gaz ve katı ürünlerinin de özellikle değerlendirilmesi gereklidir.

Çalışma kapsamında, farklı plastik türlerinin, farklı piroliz sıcaklıklarında bertarafı laboratuvar şartlarında gerçekleştirilmiştir. Piroliz denemelerinden ortaya çıkan gaz ürün, yine piroliz işleminden meydana gelen, o sistemin katı ürünü (kok/çar) üzerine adsorplanmıştır. Karşılaştırma amaçlı olarak ticari toz AC ile de aynı gaz adsorplama deneyleri gerçekleştirilmiştir. Adsorplama verileri üzerinde kinetik çalışmaları gerçekleştirilerek, gaz adsorplamada piroliz koklarının etkinliği araştırılmıştır. Çalışma sonucuna göre önemli bir çevresel sorun olan plastik atıkların bertarafı gerçekleştirilerek, piroliz sisteminden meydana gelen ikinci bir atık türü olan katı ürünün yeniden kullanılması ve gaz ürünün bertarafı amaçlanmıştır.

1.1. Plastikler

Polimerler, merkez karbon atomuna, oksijen, azot, hidrojen ve birçok organik veya inorganik elementin bağlanması sonucunda oluşan molekül ağırlığı yüksek bileşiklerdir. Plastikler ise polimerizasyon yöntemleriyle üretilmiş olan ve renklendiriciler, mukavemet arttırıcılar, viskozite düşürücüler gibi birçok ağır metal içerikli katkılar eklenerek hazırlanan malzemelerdir (Basan, 2001).

En çok üretilen ve en çok tüketilen plastik türlerine bakıldığında, ekonomik avantajları sebebiyle termoplastik türleri ile karşılaşılmaktadır. Bu termoplastikleri öznelleştirecek olursak; HDPE (high density polyethylene = yüksek yoğunluklu polietilen), LDPE (low density polyethylene = düşük yoğunluklu polietilen), PP (polipropilen), PS (polistiren) gibi farklı türler karşımıza çıkmaktadır. Plastik atıkların %57'lik bir kısmını HDPE, LDPE ve PP oluşturmaktadır (Sogancioglu ve ark., 2017). Plastik kirliliğini çözümleyebilmek adına bu türlerin teknik özelliklerini bilmek büyük bir önem taşır.

1.1.1. Plastik Türleri

Çeşitli dallanmalar ve düz yapılar sergileyen zincir polimerler, ısıya maruz kaldığında öncelikle yumuşarlar ve ısı artışıyla birlikte akışkan kıvamda seyrederler. Bu polimer türlerini termoplastikler olarak adlandırılır. Isıyla birlikte akışkanlık kazanmaları özellikleri çeşitli plastik malzemelerin yapımında yaygın olarak kullanılmalarına sebebiyet vermiştir. Üstelik yine aynı özellik sayesinde birden fazla kez kalıplanarak kullanılabilirler, bu durum ekonomik anlamda da termoset plastiklere göre daha avantajlı olmalarına sebebiyet verir. Bu çalışma kapsamında üzerinde çalışılmış olan plastik atık türleri termoplastik grubu olan HDPE, LDPE ve PP'dir. Çalışmada kullanılmış olan plastik türlerinin kimyasal formülleri Çizelge 1.1'de gösteriliği gibidir.

Çizelge 1.1. Çalışmada Kullanılan Plastik Atık Türlerinin Kimyasal Formülleri

Plastik Adı	Kimyasal Formülü
HDPE	$[-CH_2-CH_2-]_n$
LDPE	$[-CH_2-CH_2-]_n$
PP	$[-CH_2-CHCH_3]_n$

1.1.1.1. Yüksek Yoğunluklu Polietilen (HDPE)

Polietilen plastikler, farklı basınç aralıklarında organometalik katalizörler ile birlikte etilen polimerler ilave edilerek düşük veya yüksek yoğunluklu PE olarak üretilirler. Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) en yaygın polietilen türlerindendir. Polimer zincirinin az dallanması sonucu 500.000 ile 1.000.000 karbon bağı yapabilen HDPE, LDPE' den daha sert bir yapıdadır. Kullanım alanı oldukça geniş olan HDPE, yiyecek, içecek ve temizlik ürünleri kapları gibi plastik eşyaların üretiminde

kullanılmaktadır. Özellikle yüksek basınçlı boru sistemleri ve kablo üretimleri de diğer kullanım alanlarındandır (Kurbanova ve ark., 1997). HDPE ve diğer plastik türlerine ait önemli özellikler ve kullanım alanları, Çizelge 1.2' de gösterilmektedir.

1.1.1.2. Düşük Yoğunluklu Polietilen (LDPE)

HDPE' nin tersine, LDPE için moleküller arasındaki çekim kuvveti daha düşüktür. Böylelikle sertliği ve gerilme mukavemeti düşürülmüştür. Bununla birlikte, LDPE, HDPE' den daha iyi esnekliğe sahiptir, çünkü yaptığı yan dallanmalar yapının kristal halinin daha az olmasını sağlar ve bu da kalıplanmasının kolaylaşmasına sebebiyet verir. Bu nedenle plastik torbalar, çöp torbaları, folyolar gibi yaygın kullanım alanları mevcuttur ve LDPE atığı en yaygın plastik atıklardan birisi olarak karşımıza çıkmaktadır (Kurbanova ve ark., 1997). Dallanmış bir polietilen zinciri olan LDPE, daha düz zincir yapılı olan HDPE'ye nazaran daha kolay üretilir. LDPE türü plastikler, beyaz eşya, oyuncak, makine parçaları üretimi, ambalaj plastik torbalarının yapımı gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır.

1.1.1.3. Polipropilen (PP)

Polipropilen, HDPE'ye benzer yapı göstermekle birlikte birçok koşul için daha dirençli özellikler sergilemektedir ve bu nedenle önemli bir mühendislik plastiğidir (Yaşar, 2001). Polipropilen, otomotiv sektöründe kullanılan parçalardan, tekstil ürünleri veya yiyecek paketlemesine kadar uzanmakta olan çok geniş kullanım alanına sahip bir termo plastik polimerdir. Monomer propilenin polimer hale getirilmesi ile elde edilen polipropilen kimyasal solventlere (asit ve bazlar) karşı aşırı derecede dirençlidir. Propilen; sert bir malzemedir. Düşük özgül ağırlığa sahiptir ve de bu nedenle suda yüzebilmesi mümkündür. En yaygın şekilde kullanılmakta olan, ticari polipropilenin, kristal yapısı düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ve yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) arasında bir seviyeye sahiptir. Yüksek sıcaklık ve nem koşullarında iyi derecede boyut kararlılığına sahiptir ve iyi elektrik yalıtımı sağlayabilir. Bu durumu sürtünme kuvvetinin düşük oluşuna borçludur. Tüm termoplastik işleme proseslerine uygun olan PP oldukça yaygın üretilen plastiklerden birisidir.

Kozmetik ürünlerinin tüplerinin üretiminde, şişeler, hava filtreleri, plastik raf, bahçe mobilyası ve tıp sektöründe steril malzeme üretiminde yaygın olarak kullanılan PP darbeye karşı direnci yüksek olan bir termoplastiktir.

Çizelge 1.1. İlgili Plastik Türlerinin Özellikleri ve Kullanım Alanları

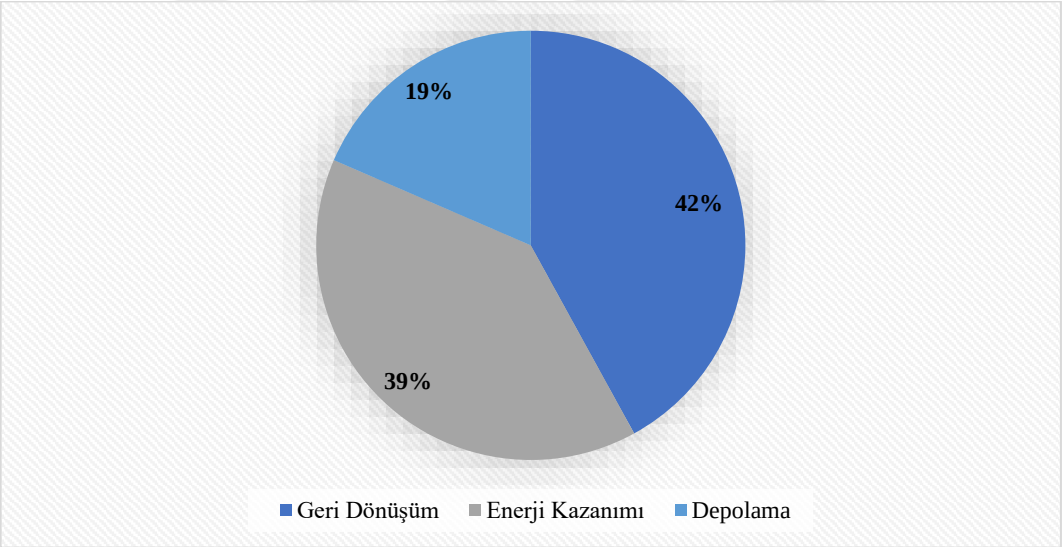
Türler	Özellikler	Kullanım Alanları
HDPE	**Görünüş:** LDPE' ye benzer ancak daha sert yapılı	• Basınçlı borular, gaz dağıtım boruları
		• Beyaz eşya ve makine parçaları
	Erime Noktası: 125 °C	• Şişe, bidon, varil
		• Elektronik parçalar
LDPE	**Görünüş:** Yarısaydam ve esnek yapılı	• Esneklik gereken parçalarda
		• Besin saklama ve laboratuvar kapları
	Erime Noktası: 120 °C	• Beyaz eşya ve makine parçaları
		• Korozyona dirençli çalışma yüzeyleri
Polipropilen (PP)	**Görünüş:** Mum beyazı	• Makine ve beyaz eşya parçaları
	Erime Noktası: 160 °C	• Otomotiv sanayide kopolimer olarak akümülatör gövdesi yapımı
		• Sağlık alanında enjektör
		• Halat, boru, köpük malzeme

1.1.2. Plastik Atıkların Bertarafı Ve Geri Dönüşümü

Plastik atıklar, üretildikleri kaynakları doğrultusunda iki sınıfa ayrılabilmektedir. Bunlar; kullanım sonrası atıklar ve proses atıkları olarak isimlendirilebilir. Proses atıkları, plastik üretim proseslerinde, üretim sırasında oluşan atıklardır. Bu atıklar, toplam plastik atık miktarının yaklaşık %10'luk bir kısmını oluşturmaktadırlar (Altın, 2005). Kullanım sonrası atıklar, yaygın olarak kullandığımız plastiklerin, kullanım ömrünü tamamladıktan sonra atık haline dönüşmesi sonrası elde ettiğimiz atıklardır. Kentsel plastik atıkları, bunlara örnek olarak verilebilirler.

Plastik türlerinin kullanımlarının bu kadar yaygınlaşması hem üretimden kaynaklanan proses atıklarının hem de kullanım sonrası atıkların, depolama alanlarının

büyük bir çoğunluğunu işgal etmesi anlamına gelmektedir. İstatistiksel çalışmalara göre, Avrupa'nın tamamında 17.8 milyon ton plastik ambalaj atığı ortaya çıkmaya devam etmektedir. Bu ambalaj atıklarının bertarafıyla ilgili olarak tercih edilen yöntemler Şekil 1.2'de gösterilmiştir. Son çalışmalar, 2006-2019 yılları arasında plastik atıkların geri kazanımı noktasında %92 ilerleme kaydedilmesine rağmen, hala Avrupa'daki katı atık depolama alanlarının her yıl sadece ambalaj atıklarından kaynaklanan 3.3 milyon ton plastik ile dolduğunu göstermektedir (PE, 2019). Bu durum plastik atıkların bertaraf edilmesiyle ilgili problemleri de doğrudan ortaya çıkarmaktadır ve katı atık yönetimi konusunda zorluklar yaşanmaktadır. Plastik atıklar hacimsel anlamda çok yer işgal ettiğinden dolayı depolama alanlarının kısıtlı bölgeleri için de ayrıca bir sorun teşkil etmektedirler. Kimyasal içerikleri de toprak üzerinde bulunmalarını sakıncalı hale getirmektedir. Buna rağmen, gelişmekte olan dünya ülkelerine bakıldığında ise özellikle plastik atıkların geri dönüşüm sistemlerince değerlendirilip ekonomik bir katkı alınabileceği yaklaşımı sergilenmeden, doğrudan sadece depolama alanına yönelindiği görülebilir (Al-Salem, 2009).



Şekil 1.2. Avrupa'da ambalaj kaynaklı plastik atıkların bertarafında tercih edilen yöntemler (PE, 2019).

Plastik atıklar aşağıda verildiği gibi sınıflandırılmış bir takım bertaraf yöntemleri ile kontrol altında tutulabilirler:

Birincil Yöntemler: Plastik atık geri kazanımını arttırmak için, atığın işleme hattı ısıtma döngüsüne tekrar sokulması şeklinde,

Mekanik geri dönüşüm (ikincil yöntemler): Mekanik geri dönüşüm araçlarıyla, genel olarak maliyeti düşürmeyi amaçlayan, hiç kullanılmamış polimerler ile atık plastiği karıştırarak tekrar işlenmesi şeklinde,

Kimyasal (üçüncül) yöntemler: Polimer yapısındaki kimyasal bir değişikliğin kimyasal ve/veya termo kimyasal yollarla gerçekleştirilmesi şeklindeki yöntemler ile,

Enerji geri kazanımı: Yanma sonucu buhar, ısı ve elektriğin plastik atıklardan geri kazanılmasını sağlamak şeklindedir (Mastellone, 1999). Şekil 1.3'de plastik atıklar için alternatif çeşitli bertaraf türleri özetlenmiştir.

Türkiye için bakıldığında plastik atıkların %43' ü düzenli depolama ile bertaraf edilmeye çalışılırken, %14' ü enerji geri kazanımında ve %35' i ise mekanik geri dönüşümde kullanılmaktadır (Sogancioglu ve ark., 2017).

Şekil 1.3. Plastik atıklar için alternatif bertaraf yöntemleri.

Bahsi geçen yöntemlerin hepsinin kendilerine ait ürünsel kategorileri, avantaj ve dezavantajları vardır. Özellikle biyobozunur plastiklerin üretimi yaygınlaşması, biyolojik bir geri dönüşüm yaşanabilmesi açısından önemlidir. Ancak günümüz plastik teknolojisi kullanımında bu durum yaygın değildir. Tüm bu proseslerin, en çok eleştiriye maruz kaldıkları konu ise, sistemlerin operasyonları sırasında ihtiyaçları olan yüksek enerjidir. Bununla birlikte düzenli olarak plastik üretiminde artış devam etmekteyken, bu bertaraf yöntemlerinin de ihtiyaç duydukları enerjiyi sağlamakta kullanılan kaynaklar (özellikle de fosil yakıtlar) tükenmeye devam etmektedirler. Bu nedenle, katı atık piyasası için plastiklerden kaynaklanan birikmiş atığı, petrol endüstrisine olan bağımlılığı azaltmak

için, kendi kendine yeterli bir şekilde geri dönüştürme çabası; sürdürülebilir bir çevre için oldukça önemlidir. Plastik türlerinin petrol kaynaklı ürünler olduğu düşünüldüğünde, bu durum önemini daha çok arttırmaktadır. Atıkların kendi enerji ihtiyacını karşılayabildiği böylesi bir sistem, oldukça kârlı bir enerji kazanımı metodu olarak görülmektedir.

Temel olarak değerlendirildiğinde, bir çeşit petrol ürünü olan plastikler, termokimyasal işlemlere maruz kaldıklarında; petrol rafine işlemlerinden ve petrokimyasallardan türetilen materyalleri meydana getirirler. Termokimyasal işlemler adından da anlaşılacağı üzere; ısıl yol ile kimyasal bozunma meydana gelmesini amaçlayan reaksiyonlardır. Bu yöntemlere örnek olarak; glikoliz, hidroliz, gazifikasyon, piroliz ve aminoliz verilebilir.

Bu yöntemlerin içinde, piroliz olarak adlandırılan ileri termokimyasal arıtma yöntemi, küresel olarak artan enerji ihtiyacı ve akaryakıt piyasasına karşı sağladığı sayısız operasyonel ve çevresel avantajlar nedeniyle, popülerlik kazanmaktadır. Örneğin, diğer termokimyasal yöntemlere göre kıyaslandığında, atık materyalin ön işleme tabi tutulması konusunda avantajlı bir konumdadır (Al-Salem ve ark., 2017). Üstelik finansal olarak pazarlanması da oldukça kolaydır, çünkü nihai ürünleri elektrik ve ısı üretmekte kullanılabilir yakıtlar niteliğindedir (Demirbaş, 2001). Bu gibi avantajlarını kavrayabilmenin en güzel yolu piroliz sistemlerini bir Güçlü Yönler-Zayıf Yönler-Fırsatlar-Tehditler (GZFT) tablosu ile değerlendirmek olacaktır. Çizelge 1.3’ de bir GZFT değerlendirmesi verilmiştir.

Çizelge 1.2. Piroliz Sistemleri ile İlgili Hazırlanmış GZTF Değerlendirmesi

Güçlü	Zayıf
• Elde edilen sıvı ürünlerin kalorifik değeri yüksektir ve birçok kullanım alanı mevcuttur. Katı ürünler içinde pek çok kullanma yaklaşımı geliştirilmiştir. • Hali hazırda bilgi birikim ve teknoloji gelişimleri mevcut durumdadır. Bu konuda hizmet veren mühendislik firmaları mevcut durumdadır ve çalışmalar halen genişletilmektedir. • Akademik anlamda pek çok çalışma yapılmış durumdadır.	• Elde edilen yakıtların ve diğer ürünlerin kullanımı piyasada yaygın değildir. • Bu şekilde bir pazar oluşması ciddi bir destek programına ihtiyaç duymaktadır. • Pirolitik gaz ürünler çevreye kalıcı ve zararlı etkiler verebiliyorlar. Bu nedenle arıtımları değerlendirilmelidir.
Fırsatlar	**Tehditler**
• Atıktan enerji elde etmek konusunda yeni ve önemli yatırımlar ve desteklemeler mevcut durumda. • Kamu, vergi ve sübvansiyonlarla bu tip yaklaşımları teşvik etmektedir. • Avrupa Birliği çevre yasalarına uyum sağlama zorunluluğu bu yöntemleri zorunlu hale getirmektedir. • Bu tip bir pazarın oluşması atık ticareti konusunda elimizi güçlendirecektir.	• Yatırım maliyetleri yüksektir. • Zaten var olan çevre politikaları henüz tam olarak bu sistemlerin gerekliliğine tam adapte durumda değil. • Yeni bir atık toplama alışkanlığı gerekmekte ve bu zaman alabilecek bir süreç olarak görülmektedir. • İnsan yaşam alanlarına yakın olarak bu tip tesislerin inşası hem hukuki hem sosyal açıdan zordur.

1.2. Piroliz

Piroliz, uzun zincirli organik maddelerin; oksijensiz ortamda termal bozunmasının gerçekleştiği bir süreç olarak ifade edilebilir. Bu proses, pirolize tabi tutulan organik maddelerin nispeten daha uzun olan zincirlerinin, işlemin ısı değerinin ve basıncının kontrol edilmesi sonucunda, daha küçük ve daha az karmaşık hale gelen kısa zincirli moleküllere parçalanmasını sağlar (Qinglan ve ark., 2010).

Piroliz işleminin gerçekleşmesinde birçok önemli parametre mevcuttur. Örneğin sıcaklık bunlardan biridir. Çünkü sıcaklık polimer zincirinin çatlama reaksiyonunu kontrol eder. Moleküller, Van der Waals kuvveti tarafından bir araya getirilir ve bu da moleküllerin çökmesini önler. Sistemdeki sıcaklık arttığında, sistemin içindeki moleküllerin titreşimi artar ve moleküller nesnenin yüzeyinden uzaklaşır. Bu durum, Van der Waals' ın polimer zincirleri boyunca kuvvet uyguladığı enerji, zincirdeki C-C bağının entalitesinden daha büyük olduğunda meydana gelir, böylelikle karbon zincirinin

kırılmasına neden olur. Parçalanma reaksiyonu bu şekilde gerçekleşir ve nispeten daha küçük ve daha az karmaşık hale gelmesini böylelikle sağlamış olur.

Sıcaklık haricinde bu parçalanma işleminin gerçekleşmesini sağlayan farklı faktörler de olabilir. Basınç bunlardan birisidir. Farklı basınçlarda çalışmayı tercih etmiş olan araştırmacılar olmakla birlikte sonuca doğrudan etkisi çok görülmediği ve tehlike yarattığı düşünüldüğü için çoğunlukla plastik pirolizinde atmosferik basınç kullanılarak, basınç değişikliğine gidilmemiştir. Basınç haricinde yakın zamanlarda yapılan bazı çalışmalarda titreşim uygulaması kullanılmaya başlamıştır. Burgu reaktör ve akışkan yataklı reaktörün sırayla kullanılmasını kapsayan çalışmada atık PE pirolizinde özellikle gaz ürün noktasında, daha iyi ürün verimi alınması sağlanmıştır (Park ve ark., 2019).

Piroliz sonunda ürün dağılımını etkileyebilecek diğer parametreler ise reaktör tipi ve akışkanlaştırıcı gaz seçimi olabilir. Kesik ve yarı kesikli reaktör, akışkan ve sabit yataklı reaktör gibi farklı türlerdeki reaktör tiplerinin kendilerine ait avantaj ve dezavantajları vardır. Örneğin, kesikli reaktörde piroliz ürün verimi daha yüksek olmakla birlikte genellikle maliyet konusunda diğer reaktörlerden dezavantajlı durumdadır (Al-Salem ve ark., 2017). Bunun yanısıra, akışkanlaştırma gazı, yalnızca pirolize katılmadan buharlaştırılmış ürünlerin taşınmasıyla meşgul olan inert bir gazdır (taşıyıcı gaz olarak da bilinir). Azot, helyum, argon, etilen, propilen ve hidrojen gibi plastik piroliz için kullanılabilecek birçok akışkanlaştırıcı gaz türü vardır. Her bir akışkanlaştırma gazı türü, molekül ağırlığına bağlı olarak farklı reaktiviteye sahiptir.

Bu doğrultuda bakıldığında üretimi ve doğal olarak atık halinde bulunma oranları oldukça yüksek olan plastik türlerinin yapılarını ve pirolizleri için yapılmış olan çalışmaları incelemek, plastik kirliliği konusuna çözüm bulmak açısından oldukça önemli olacaktır.

1.3. Çalışmanın Amacı

Atık plastiklerin pirolizi sonucunda katı, sıvı ve gaz ürünler meydana gelmektedir. Bu proses ile bir yandan atıkların bertarafı gerçekleştirilirken, diğer yandan proses sonucunda meydana gelen toksik gaz formdaki kirleticiler atmosfere salınmaktadır. Endüstriyel alanda ve laboratuvar ölçekli çalışmalarda piroliz prosesinden meydana gelen bu gazların doğrudan ya da yakılarak atmosfere verildiği açıkça görülmekte ve bu yanma

son işlemlerinden de yüksek emisyon değerlerinde CO_2 gibi sera gazları atmosfere verilmektedir. Bunun haricinde pirolitik gazlar için herhangi bir arıtma çalışması yapılmamaktadır. Aynı zamanda prosesden meydana gelen bir başka ürün olan katı ürün (kok/çar) genel olarak adsorban madde ve toprak düzenleyicisi olarak kullanılmaktadır.

Çalışma kapsamında HDPE, LDPE ve PP plastik atık türlerinin laboratuvar ölçekli sabit yataklı piroliz reaktöründe farklı piroliz sıcaklıklarında pirolizi gerçekleştirilmiştir. Meydana gelen piroliz gazları aynı zamanda sistemden meydana gelen başka bir ürün olan ilgili plastiklerin katı ürünü (kok/çar) ve ticari aktif karbon (AC) üzerinde adsorplanarak arıtılmışlardır. Çalışma sonunda hem çalışmadan elde edilen katı ürünün adsorban olarak kullanılabilirliğini araştırmak, hem de meydana gelen pirolitik gazların arıtılabilirliğini araştırmak amaçlanmıştır. Çalışma bitiminde elde edilen sonuçlar, literatür bilgileri ve kinetik yöntemler ile değerlendirilerek plastik atık bertarafı, kok ürün için yeni bir değerlendirme alanı geliştirilmesi ve meydana gelen gaz ürünün olumsuz özelliklerinin en aza indirgenmesi hedeflenmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Plastiklerin Pirolizi ile İlgili Çalışmalar

Atık plastiklerin piroliz işlemi sonucu elde edilen ürün miktarları ve bileşimleri kullanılan plastiğin türü ve miktarı ile sistem çalışma sıcaklığı ve ısıtma periyodu gibi birçok parametreden etkilenir. Bu parametrelerin, atık plastiklerin dönüşümü üzerine olan etkilerinin incelenmesi için, her plastik türünün ilgili her parametre için denenmesi bir gerekliliktir. Bu çalışmada kullanılan plastik atık türlerinin seçilmesinde ve deney şartlarının belirlenmesinde, daha öncesinde farklı bilim insanları tarafından yapılmış olan bu denemeler referans alınmıştır. Plastik pirolizine ilişkin olarak incelenmiş çalışmaların kısmı Çizelge 2.1'de özet olarak gösterilmektedir.

Çizelge 2.1. Plastik Pirolizine İlişkin İncelenen Çalışmaların Bir Kısmının Özeti

Referans	Plastik Türü	Hedef Sıcaklık (°C)	Not
Bockhorn ve ark. (1999)	HDPE	325	20 mg'lık bir numune kullanılarak, oda sıcaklığı ve 600 °C arasında 10 °C / dk hızlarında ısıtma
Moltó ve ark. (2007)	PET	375	Çeşitli ısıtma hızlarında (5-20) °C/dk'da PET elyaf kumaş pirolizi. İlk kayıp 225 °C civarında başlamıştır.
Çepelioğullar ve Pütün (2013)	PET	350	Çeşitli ısıtma hızlarında (5-20) °C/dk'da PET elyaf kumaş pirolizi. İlk kayıp 200 °C civarında başlamıştır.
Chin ve ark. (2014)	HDPE	378	10 ila 50 °C / dk ısıtma hızları.
Aracil ve ark. (2005)	PVC	275	PVC tozu kullanılmıştır. 5 ile 20 °C / dk arasındaki ısıtma oranlarında kullanılmıştır.
Conesa ve ark. (1996)	HDPE	400	5 ila 100 °C / dk ısıtma hızları.
Çepelioğullar ve Pütün (2013)	PVC	260	385 ile 520 °C arasında ikinci bir bozunma sıcaklık aralığı gözlenmiştir.
Al-Salem ve Khan (2014)	PET	327	5 ila 20 °C/dk arasındaki ısıtma hızları.

Atık plastiklerin piroliz işlemleri gerçekleştirilmeden önce, ilgili plastiklerin temel özelliklerini bilmek önemlidir. Çünkü bu bileşenler termal parçalanma konusunda

bizlere önemli ipuçları vermektedirler. Bu tez çalışması kapsamında kullanılan plastik türlerinin genel özellikleri Çizelge 2.2'de gösterilmiştir.

Bu özellikler doğrultusunda HDPE türü plastik atıkların, piroliz işlemi için oldukça uygun olduğunu söyleyebilmek mümkündür. Ancak tam termal parçalanma için 500 °C ve üzeri sıcaklıkların uygun olduğu görülmektedir. LDPE türü plastik atıklarda ise karbon içeriği azlığı, çalışma verimliliğinin bir katalizör varlığında artacağı şeklinde yorumlanabilir. Karbon içeriği, bu değerlendirmede önemli bir kıstastır. PP türü plastik atıklar için yüksek karbon içeriği bu türün nispeten daha yüksek sıcaklıklarda daha verimli piroliz ürünleri oluşturacağının bir göstergesi olabilir (Al-Salem ve ark., 2017).

Literatür çalışmalarında tek bir plastik türüne özgü spesifik çalışmalar olduğu kadar plastik türlerinin karışımlarının pirolizi üzerine de çalışmalar mevcuttur. Bunun en önemli sebebi saha uygulamalarına yönelik geliştirmeler için yapılmış çalışmalar olmalarıdır. Çünkü pek çok atık birikimi ayrılması zor olan plastik türleri içerir. Buna örnek olabilecek bir çalışmada özellikle elektronik atıklar üzerinde çalışılmış ve elektronik atıkların yapısındaki toksik nitelikli plastik parçaların pirolize uğraması sonrası daha az toksisite sorunu oluşturduğu görülmüştür (Yang ve ark., 2013)

Çizelge 2.2. Çalışma Kapsamında Kullanılan Plastik Atık Türlerinin Temel Bileşenleri (Al-Salem ve ark., 2017)

Plastik Türü	Nem (%)	Karbon (%)	Uçucu Maddeler (%)	Kül İçeriği (%)
HDPE	0	0.01-0.3	98.57-99.81	0.18-1.40
LDPE	0.3	0	99.6-99.7	0-0.4
PP	0.15-0.18	0.16-1.22	95.08-97.85	1.99-3.85

2.1.1. HDPE Pirolizi ile İlgili Çalışmalar

1994 yılında PE türleri üzerine yapılmış olan bir çalışmada 500 °C ile 900 °C sıcaklıkları arasında çeşitli piroliz denemeleri yapan araştırmacılar, akışkan yataklı reaktörde gerçekleştirdikleri HDPE pirolizi çalışmalarında, gaz ürün veriminin 700 °C'nin üzerinde ağırlıkça %95 seviyelerine çıktığını gözlemlemişlerdir. (Conesa ve ark., 1994). Bu durum HDPE'nin molekül yapısının yüksek sıcaklıklarda parçalandığının bir göstergesidir. Sharma ve arkadaşları (2014), HDPE pirolizinde 440 °C'de maksimum sıvı ürün verimine ulaştıklarını ve bu verimin ağırlıkça %74 olduğunu çalışmalarında belirtmişlerdir ancak bununla birlikte başka araştırmalarda Buekens ve arkadaşları

(1998), Beltrame ve arkadaşları (1989) ve Scott ve arkadaşları (1990) sırasıyla; 760 °C'de ağırlıkça %42.2, 400 °C'de ağırlıkça %44 ve 515 °C sıcaklıkta ağırlıkça %88'lik sıvı ürün verimi oranları kaydetmişlerdir. Bir diğer çalışmada ise 640 ila 850 °C sıcaklıkları arasında düşük ısıtma hızlarında çalışan araştırmacılar, piroliz sonrasında ana ürün olarak sıvı elde etseler de ortaya koydukları veriler; sıcaklığın yükselmesiyle gaz ürün veriminin arttığını ve 730 °C'lik sıcaklığın üstünde katı ürün oluşumunun gözlemlenmediğini belirtmektedir (Mastral ve ark., 2002).

İncelenen bu çalışmalar doğrultusunda HDPE türü plastik atıkların 325 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda termal bozunmasının gerçekleştirildiği ve 467 °C üzerindeki sıcaklıklarda tam bozunma sergilediği söylenebilir (Marcilla ve ark., 2005; Chin ve ark., 2014).

PE ve PP türü plastik atıkların PS türü atıklarla birlikte piroliz edildiği bir diğer çalışmada, sıvı ürünlerin PS atıklar için yüksek verim verdiğini ve PE - PP için ise yüksek verimlerin gaz ürünlerde gözlemlendiği belirtilmişti (Demirbas, 2004).

2.1.2. LDPE Pirolizi ile İlgili Çalışmalar

Pilot ölçekli bir çalışmada ve LDPE plastik atıkları üzerinde yapılan deneylerde, 800 °C sıcaklık hedeflenmiş ve dakikada 5 °C sıcaklık artışı sağlanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre ağırlıkça %75'lik ve hafif olefinlerin yoğun bir şekilde bulunduğu gaz ürün eldesi sağlanmıştır (Sodero ve ark., 1996). Maksimum piroliz sıvı ürün verimi elde etmek için yapılan bir diğer çalışmada ise hedef sıcaklıklar 500-700 °C olarak seçilmiş ve ağırlıkça %51'lik sıvı ürün verimine 600 °C'lik sıcaklıkta ulaşılmıştır (Williams ve Williams, 1999a). Bu iki sıcaklık periyodunun arasında yapılan çalışmalara bakılacak olursa, minimum gaz ürün ve maksimum sıvı ürün hedeflendiğinde, 500 ve 550 °C sıcaklıklarda ağırlıkça %93.1 ila %95'e ulaşan sıvı verimleri sabit yataklı reaktör ve 5 °C/dk'lık ısıtma hızlarında elde edilmiştir (Bagri ve Williams, 2002; Marcilla ve ark., 2009). Daha düşük sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda beklemesiz piroliz işleminde LDPE, 450 °C hedef sıcaklığında ağırlıkça %91.1 sıvı ürün ve %8.7 gaz ürün vermiştir (Onwudili ve ark., 2009).

Bu çalışmalardan öncelikli olarak çıkarılabilecek sonuç, sıcaklık yükselmesi ile LDPE pirolizi sonucunda oluşan gaz ürünü verimlerinin arttığı olacaktır. Ancak daha net

bir değerlendirme yapabilmek adına başka bir çalışmada, önemli PE türleri olarak, HDPE ve LDPE'nin piroliz ürünü verimleri birlikte değerlendirilmiştir. Aynı şartlar altında hem HDPE hem LDPE hem de bu iki türün eşit oranlardaki karışımı pirolize tabi tutulmuştur. Sonuç olarak oluşan katı ürün miktarının sisteme giren HDPE ve gaz ürün miktarının ise sisteme giren LDPE miktarıyla doğru orantılı olduğu belirlenmiştir (Singh ve Ruj, 2016). HDPE ve LDPE'nin pirolizi etan, eten ve n-bütan gibi daha gaz halinde bileşenler üretirler ve bu fraksiyonun verimi sıcaklıkla birlikte artar (Williams ve Williams, 1999b; Singh ve Ruj, 2016). Çalışma kapsamında kullanılan plastik atık türlerinin pirolizine ilişkin incelenen çalışmalar hakkında özet bilgiler Çizelge 2.3'de verilmiştir.

PE türü plastikler ve PP'nin 450 °C'lik hedef sıcaklıkta piroliz edildiği bir çalışmada, sıvı ve gaz ürün üzerine karakterizasyon çalışması yapılmıştır. Yapılan bu karakterizasyon sonrası elde edilen sonuçlar bu türlerin piroliz ürünlerinin petrokimya endüstrisinde kullanılabilir olduğunun bir göstergesi olmuştur (Achilias ve ark., 2007).

2.1.3. PP Pirolizi ile İlgili Çalışmalar

Polietilen türü plastiklerde karbon bağı miktarı %83 ile %85 arasında değişmekteyken, PP'nin %85.5 ile %86.1 arasında bir karbon bağı miktarı vardır(Sørum ve ark., 2001). Yüksek karbon bağı miktarları, bu türler için pirolizi, termo kimyasal yöntemler içerisinde oldukça öne çıkarmaktadır.

350-420 °C sıcaklık aralığında, cam ampul bir reaktör kullanarak PP ve PS pirolizi gerçekleştirilen bir çalışmada, %90'lık bir dönüşüm gözlemleyen araştırmacılar, sıcaklık değişiminin verim üzerindeki önemini vurgularken, bekleme süresinin ise nihai sonucu çok etkilemediğini çalışmalarında gözlemlediler (Wong ve Broadbelt, 2001).

Evsel plastik atık türlerinden PE türleri ve PP plastik atıkların her birinin ayrı ayrı pirolizi sonucunda yüksek oranda etan, bütan, propan ve metan bulunduran bir gaz ürün elde edilmektedir. Ancak bu türlerin ve PVC ile karışımlarının pirolizi sonrasında bu gazların yerini alkanlara bıraktığı gözlemlenmiştir (Williams ve Slaney, 2007).

PE türlerine göre daha yüksek bir erime noktasına sahip olan PP, buna rağmen kimyasal parçalanmaya orta sıcaklık aralıklarında uğrayabilmektedir ve bu üçüncül bir karbon atomuna sahip olmasıyla ilişkilendirilmektedir. Orta sıcaklık seviyesi olarak kabul ettiğimiz 250 ile 400 °C'lik sıcaklıklarda piroliz yağının ağırlıkça %69'un üzerinde bir

verimle üretildiği belirlenmiştir (Ahmad ve ark., 2015). Laboratuvar ölçekli olarak gerçekleştirilen bir diğer çalışmada ise 500 °C'lik sıcaklıkta piroliz edilen PP atıklarında %93'lük bir sıvı ürün verimi alınmıştır (Williams ve Slaney, 2007). PP kullanarak çalışan bir başka araştırma grubu (FakhrHoseini ve Dastanian, 2013), 500 °C'lik hedef sıcaklıkta ağırlıkça %82.12'lik bir sıvı ürün verimi elde etmişlerdir. Çalışmalarında atık PP ile temiz PP türlerinin pirolizi sonucunda oluşan verimler hakkında bir kıyaslama yapan araştırmacılar atık plastikleri pirolize tabi tuttuklarında, gaz ürün veriminin arttığını gözlemlemişlerdir. Bu çalışmalardan hareketle PP türü plastiklerin pirolizinde nispeten yüksek hedef sıcaklıklarda termal dönüşümün gerçekleşeceğini ifade edebiliriz.

Tüm bu veriler, çalışma kapsamında yapılan deneyler de yüksek hedef sıcaklıklar ve düşük ısıtma hızlarının kullanılmasının çalışma amacı doğrultusunda odaklanılacak ürünler olan katı ve gaz ürünlerin oluşma verimlerini en üst seviyeye çıkartmak için doğru bir adım olacağının göstergesidir (Williams ve Williams, 1999a; 1999b; Onwudili ve ark., 2009; Singh ve Ruj, 2016). Ancak bunu doğrulayabilmek adına bu noktada, piroliz katı ve gaz ürünleri hakkında yapılmış çalışmaları incelemek gereklidir.

Çizelge 2.3. Plastik Atıkların Pirolizine İlişkin İncelenen Diğer Çalışmaların Özeti

Referans	Plastik Türü	Hedef Sıcaklık (°C)	Isıtma Hızı (°C/dk)	Reaktör Tipi	Verim (%)		
					Katı	Sıvı	Gaz
Ahmad ve ark. (2015)	HDPE	350	20	Yatay Çelik	1.88	80.88	17.24
Miskolczi ve ark. (2004)	HDPE	450	7.5	Kesikli	19.7	74.5	5.8
Marcilla ve ark. (2009)	HDPE	550	5	Kesikli	0	84.7	16.3
Mastral ve ark. (2002)	HDPE	650	5	Akışkan Yatak	0	68.5	31.5
Uddin ve ark. (1997)	LDPE	430	3	Kesikli	7.5	75.6	8.2
Bagri ve Williams (2002)	LDPE	500	10	Sabit Yataklı	0	95	5
Williams ve Williams (1999a)	LDPE	600	5	Akışkan Yatak	24.8	51	24.2
Marcilla ve ark. (2009)	LDPE	550	5	Kesikli	0	93.1	14.6
Ahmad ve ark. (2015)	PP	300	20	Yatay Çelik	1.34	69.82	28.84
Sakata ve ark. (1999)	PP	380	3	Kesikli	13.3	80.1	6.6
Demirbas (2004)	PP	740	-	Kesikli	1.6	48.8	49.6
FakhrHoseini ve Dastanian (2013)	PP	500	6	-	0.12	82.12	17.16

2.2. Piroliz Katı Ürünü (Kok)

Genel olarak, düşük sıcaklıklarda çalışmak, yavaş ısıtma hızları ve uzun bekleme süreleri piroliz katı ürünü kok miktarını maksimuma çıkarır (Sharuddin ve ark., 2016). Hızlı piroliz çalışmalarında bu nedenle kok miktarı daha az gözlenmektedir. Plastik atıkların pirolizi sonrası elde edilen sıvı ürünlerin kullanımı ile alakalı olarak pek çok literatür çalışması yapılmıştır. Ancak sıfır atık yaklaşımına da uygun olarak piroliz sonrasında elde edilen ürünlerin daha verimli kullanılması adına, katı ürün olan kok özelliklerini ve kullanım alanlarını incelemek gereklidir.

HDPE plastik atıklarının pirolizinden elde edilen kokun özelliklerinin incelendiği bir çalışmada, 18.84 MJ/kg olarak ölçülen kalorifik değer ve kükürt içeriğinin düşük bulunması, bu kokun yakıt olarak kullanımıyla alakalı olarak güzel bir alternatif sunmuştur (Jamradloedluk ve Lertsatitthanakorn, 2014).

Bunun yanı sıra, PP pirolizinde kok oluşumunun hedef sıcaklık ile birlikte arttığı da araştırmacılar tarafından tespit edilmiş bir diğer durumdur. Araştırmacıların, PP atıklar üzerinde gerçekleştirdikleri piroliz denemelerinde sıcaklığın 668 °C'den 746 °C'ye çıkardıklarında kok oluşumu ağırlıkça %2'den %4 seviyelerine yükseldiği

gözlemlenmiştir. Ancak bu katı ürünün %98.9'luk bir kısmı inorganik maddelerden oluşmaktaydı ve yakıt olarak kullanılması bu nedenle pek mümkün değildir. Bu tip koklar yol yapı malzemesi olarak değerlendirilebilirler (Hu ve ark., 2008).

Plastik pirolizi sonrası oluşan kokun kullanımı için bir diğer alternatif ise, bir aktivasyon işlemi sonrasında su arıtımında, özellikle ağır metal giderimi amacıyla adsorban olarak kullanılmasıdır (Dias ve ark., 2007; Hu ve ark., 2008; Grieco ve Baldi, 2012). Bununla birlikte sınırlı sayıda çalışmada da olsa toprak ıslahında kullanıldığı bilinmektedir (Harris ve ark., 2006). Bu duruma örnek bir çalışmada araştırmacılar, PE, PP ve PS plastik atıkların pirolizinden kaynaklanan katı ürünü arıtım prosesinde adsorban madde olarak kullanmayı denemişlerdir. Aktivasyon işlemine tabi tutularak aktif edilen kokun, mezo ve makro gözenekli bir materyal özelliği sergilediği gözlemlenmiştir. Metilen mavisi ile yapılan deneylerde 3.59-22.2 mg/g'lık adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu da çalışmanın sonunda rapor edilmiştir ve bu durum bir aktivasyon işlemi sonucunda piroliz katı ürününün adsorban malzeme olarak kullanılabileceğinin ispatı olarak karşımıza çıkar (Bernardo ve ark., 2012). Benzer şekilde başka bir piroliz çalışmasında kok materyali değerlendirilmek istenmiş olup elde edilen katı ürün, sulardan NH_3 giderimi için bir adsorban olarak kullanılmış olup, adsorpsiyon verimliliği noktasında başarılı sonuçlar vermiştir (Kastner ve ark., 2009).

Bu noktada literatüre bakıldığında temel olarak piroliz kokunun çoğunlukla su arıtımında kullanılabildiği görülmekle birlikte sınırlı sayıda başka kullanım alanları olduğu da görülmektedir. Gerçekleştirilen bu tez çalışmasında, daha önce hakkında çalışılmadığı haliyle, plastik pirolizi ile elde edilen kok türlerine farklı bir değerlendirme alanı ortaya konarak katı ürünün, gaz ürün adsorpsiyonunda kullanılması amaçlanmıştır.

2.3. Piroliz Gaz Ürünü

Piroliz işleminde gaz üretiminin maksimuma çıkması için nispeten yüksek sıcaklık ve uzun bekleme sürelerinde çalışmak ideal yöntemdir (Prabir, 2010). Ancak pirolize tabi tutulan plastik türlerinin farklılığı da gaz ürün verimini etkileyen faktörlerden birisidir. Çalışmada kullanılmış olan farklı plastik türlerinin, piroliz sonrası gaz ürünlerine ait bileşen verimleri Çizelge 2.4'de verilmiştir. LDPE, PS ve bu iki tür plastiğin karışımının pirolizini inceleyen bir çalışmada sıcaklık 350 °C'de sabit tutulmuştur. Karışımın pirolizinden elde edilen gaz ürün miktarının, iki plastik türünün

ayrı ayrı pirolizlerinden elde edilen gaz miktarından daha fazla olduğu gözlenmiştir. Sıcaklık şartlarını değiştirip 425 °C'ye getiren araştırmacılar, yeni durumda LDPE pirolizinden kaynaklanan gaz ürün miktarının diğerlerinden daha yüksek seviyelerde olduğunu ve PS kaynaklı gaz ürün miktarının en az seviyede bulunduğunu belirlemişlerdir (Onwudili ve ark., 2009).

PE, PET, PP ve PS atıkların pirolizi sonrasında ürün verimlerinin değerlendirildiği bir çalışmada, aynı zamanda gaz ürün karakterizasyonu da yapılmış ve etan, metan, bütan ve propan grubu bileşenler belirlenmiştir (Williams ve Slaney, 2007).

Piroliz gaz ürünü ile ilgili bir diğer önemli konu ise ürünün bileşimidir. Piroliz işlemi sonucunda ortaya çıkan gaz ürünün bileşimi kullanılan plastik malzemenin bileşimine bağlıdır. HDPE, LDPE, PP, PS, PET ve PVC türü plastiklerin her birinin pirolizinin ayrı ayrı değerlendirildiği oldukça kapsamlı bir çalışmada, tüm bu plastik türlerinin pirolizi sonrası ortaya çıkan gaz ürünlerin hepsinde ana bileşenlerin; hidrojen, metan, etan, eten, propan, propen, bütan ve büten olduğu gözlemlenmiştir (Çizelge 2.4) (Williams ve Williams, 1999b).

Bir başka üzerinde düşünülmesi gereken konu ise oluşan bu gazların değerlendirmesi olacaktır. Yapılan bir çalışmada PE ve PP pirolizinden kaynaklanan gazların 42 ile 50 MJ/kg arasında bir ısıl değere sahip olduğu görülmüştür. Bu durum bu gazların enerji geri kazanımı noktasında kullanılabilir olduğunu göstermekle birlikte uygulama noktasında özellikle işletme ve çevresel faktörler konusunda birçok sorun yaşanabileceği öngörülmektedir. Ek olarak plastik pirolizi kaynaklı ana gaz bileşenlerinden olan eten ve propen, diğer tüm gaz bileşenlerinden ayrılırsa poliolefinlerin üretimi için bir hammadde olabilir ancak bu ayırma süreci de yönetilmesi oldukça zor olan ve verim noktasında stabillik sergilemeyen bir durumdur (Jung ve ark., 2010).

Gerçekleştirilen bu tez çalışmasında, plastik atıkların pirolizi sonucu oluşan gaz ürünlerin yaratabileceği çevre sorunlarına çözüm üretmek ve piroliz sistemlerinin dezavantajlarından biri olarak görülen gaz ürünün arıtılabilirlik sorununa alternatif bir yaklaşım getirmek amaçlanmıştır.

Çizelge 2.4. Çalışmada Kullanılan Plastik Türlerinin Piroliz Sonrası Gaz Ürün Bileşenleri, (Williams ve Williams, 1999a)

Plastik Türü Ve Gaz Bileşeni (%)	HDPE	LDPE	PP
Hidrojen	0.12	0.05	0.05
Metan	1.9	1.14	0.93
Etan	2.21	1.67	1.45
Eten	6.08	4	3.52
Propan	1.31	1.33	1
Propen	4.56	4	3.53
Bütan	0.22	0.32	0.23
Büten	0.36	2	1.29

2.4. Aktif Karbon

Malzeme teknolojisinde adsorpsiyon amacıyla en yaygın olarak kullanılan materyal aktif karbondur (AC). Çalışmanın amacı doğrultusunda yapılacak olan adsorpsiyon işlemlerinde hedeflenen verime ulaşılıp ulaşılmadığı konusunda AC referans alınmış olup, bu doğrultuda AC hakkında temel bilgiler üzerine literatür araştırması yapılmıştır.

AC yapısı itibariyle %90 seviyesinde karbon içeriğine sahip olan bir materyaldir ve bu sebeple yaygın olarak karbon bazlı ham maddelerden üretilmektedir. Üretim prosesi ve ham maddesine göre hidrojen, kükürt, oksijen vb. elementler de teşkil edilebilir (Küçükgül, 2004). Aktif karbonun kullanımı öncesinde bünyesinde bulunan ve tutunma işleminin gerçekleşeceği yüzey alanlarını doldurmuş olması sebebiyle tutunma verimini azaltabilecek çeşitli maddelerin yüzey alanlarından uzaklaştırılması gerekir. Bu süreç kül içeriğini azaltma olarak isimlendirilir ve %20 seviyelerine kadar varabilen bu kontaminasyonlar, %0.2 seviyelerine kadar düşürülür. İdeal bir aktif karbon yapısında gözeneklilik 600-1000 m^2/g seviyelerinde olmakla birlikte, gözenekler 0.7 cm^3/g düzeyindedir (Choma ve ark., 1987; Evans ve ark., 1999).

AC; organik ve inorganik kirleticilerin giderimi gibi konulardan başlayıp koku, tat ve renk gibi alanlara kadar uzanan geniş bir skalada kullanılmaktadır. Gözeneklilik ve buna bağlı olarak adsorpsiyon özellikleri, sıvı ve gaz arıtımında pek çok noktada kullanılmasına imkan tanır. Tüm katı materyaller potansiyel birer adsorbandır ancak aktif karbon verimliliği ile kesinlikle öne çıkar (Choma ve ark., 1987). AC üretimi çok aşamalı proses zincirleri sonucu gerçekleştirilir. Karbon bazlı ham maddeler (kömür, tahta, petrol

artıkları gibi) seçilmiş atmosferde, 1000 °C'leri bulan sıcaklıklarda aktivasyona tabi tutulur ve sonrasında hava veya su ile hızla soğutulur (Küçükgül, 2004).

Çalışma kapsamında elde edilen ve adsorpsiyon verimi araştırılan materyal olan piroliz koku AC üretim aşamalarında elde edilen bir ara ürün olarak tanımlanabilir. Fiziksel görünüşü itibariyle, toz aktif karbona benzer. Bu nokta da toz aktif karbonun özelliklerini değerlendirmek gerekmektedir. Toz aktif karbon en temel haliyle aktif karbonu temsil etmektedir. Çoğunlukla 0.18 mm'den küçük boyutlarda öğütülmüşlerdir. Mikro (yarı çapı 1 nm'den küçük) ve mezo (yarı çapı 1-25 nm aralığında) gözenek miktarları makro gözeneklere göre (yarı çapı 25 nm'den büyük) oldukça fazladır. Adsorplama özelliğinin temel ölçüsü mikro ve mezo gözeneklerin çokluğudur ve bu durum verim anlamında toz AC'yi öne çıkaran bir özelliktir (Allen ve ark., 1983).

Elbette bu önemli malzeme örneğinin, özellikle üretimi noktasında birtakım dezavantajları da mevcuttur. Üretiminde gerekli olan ısı enerjisi, çoğunlukla sıvı ve gaz yakıtlarla sağlanmaktadır. Bu durum üretim için kullanılan gazların da yakılmasıyla birlikte baca gazı ve karbon salınımı problemi oluşturacağı için çevreci bir yaklaşım olarak değerlendirilemeyecek bir sorundur. Üstelik bu sorunun kaynağında yer alan ısınma prosesi, yüksek sıcaklık gerekliliğinden dolayı ciddi bir enerji ihtiyacı doğuracaktır. Bu tez çalışmasının bir diğer amacı da AC'a alternatif bir adsorban geliştirerek, bu adsorbanın tutunma verimliliği noktasında AC'a karşın, en azından piroliz gaz ürünlerinde, avantaj sağlayabilir olup olmadığı noktasında değerlendirme yapabilmek olmuştur.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Plastik Atıkların Temini

Çalışmada kullanılan HDPE, LDPE ve PP türü termoplastik atıklar Belediye Katı Atık Ayrıştırma merkezinden temin edilmiştir. Atıklardan ön incelemeyle safsızlıklar (içlerine karışan kağıt, cam vb.) laboratuvar koşullarında temizlendikten sonra, ilgili atıklar çalışmanın hedefi doğrultusunda laboratuvarda ayrılmış ve atık parçalama işlemine hazır hale getirilmiştir.

3.1.2. Plastik Atıkların Parçalanması

Plastik atıklarının piroliz işlemine tabi tutulması sırasında birçok önemli parametre göz önünde bulundurulmalıdır. Bunların bir kısmı sistemin çalışması ile doğrudan alakalı olmakla birlikte, ilgili plastik türlerine ait atıkların iri boyutlarının çalışmaya elverişli hale gelmesi piroliz işleminin veriminin arttırılması açısından da oldukça önemlidir.

Şekil 3.1. Atık parçalama makinesi.

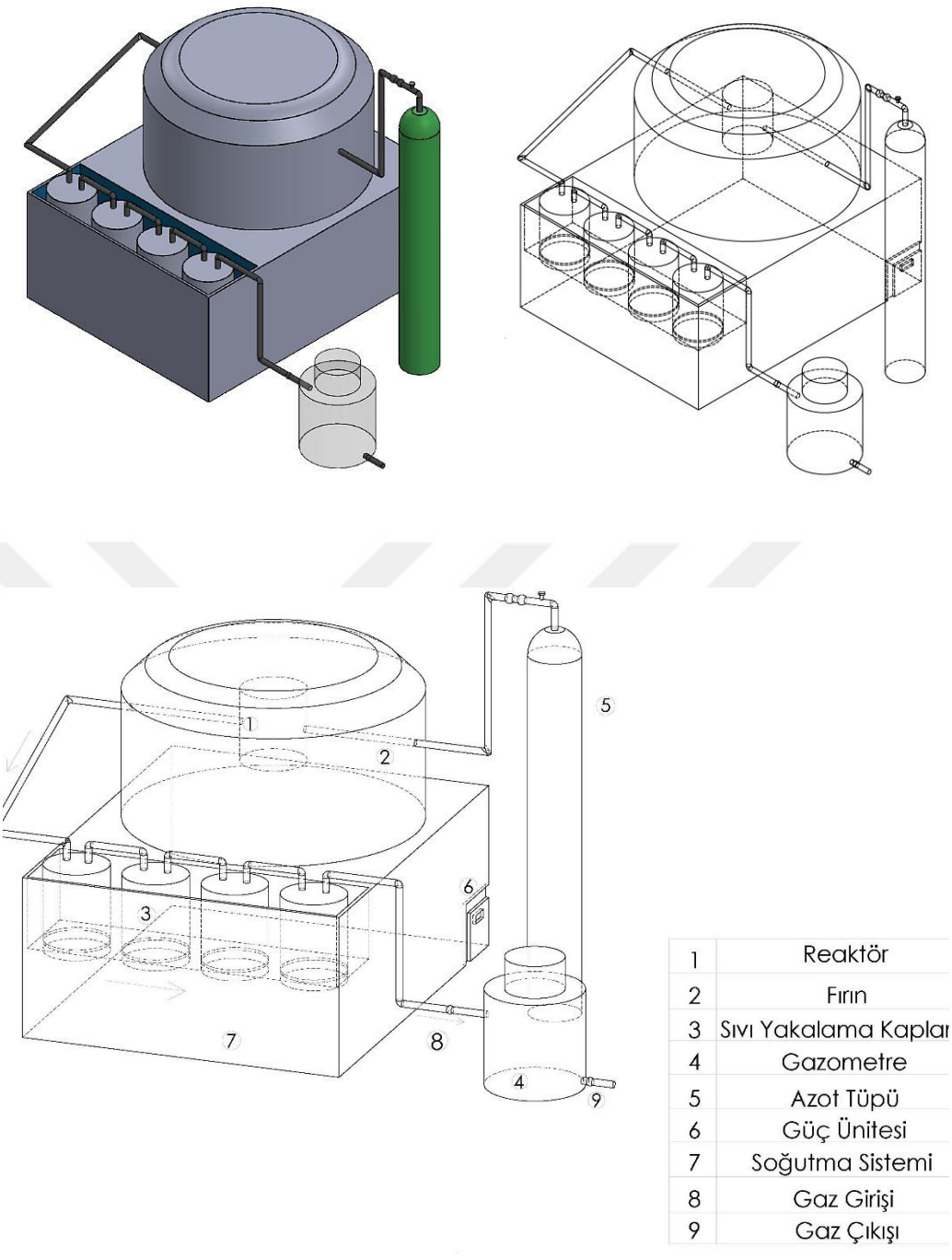
Şekil 3.2. Parçalama sonrası atık görünümü.

Bu doğrultuda temin edilmiş ve tasniflenmiş olan HDPE, LDPE ve PP türü plastik atıkların parçalanmasında laboratuvar ölçekli bir atık parçalama makinesi kullanılmıştır. Bu makineye ait görsel Şekil 3.1'de gösterilmektedir. Kullanılan plastik parçalama makinesi, 60x60x90 cm boyutlarına sahiptir ve 3 döner, 2 sabit bıçaklı tasarımı sayesinde saatte 30 ile 60 kg aralığında plastik atık parçalaması gerçekleştirebilmektedir. Parçalanan plastik atıklar makineye ait olan 8 mm çapında gözeneklere sahip bir elekten geçerek Şekil 3.2'de gösterildiği gibi ayrılmıştır.

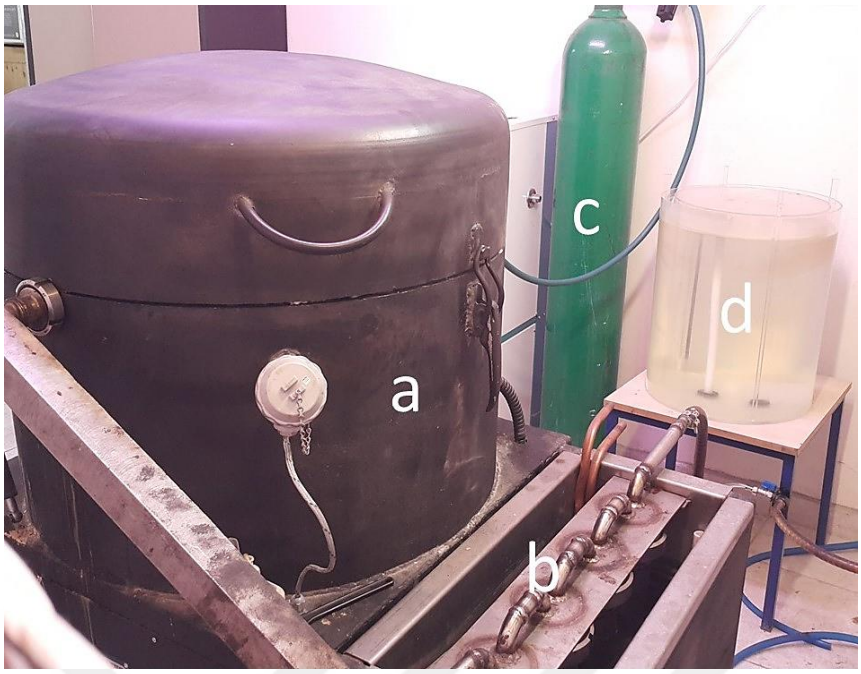
3.1.3. Piroliz Sistemi

Atık parçalama ve pirolize hazır hale getirme işlemi sonrasında, Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'de tasarımı verilmiş, çizimler ve fotoğraf ile gösterilmiş olan laboratuvar ölçekli piroliz sistemi ile piroliz denemelerine başlanmıştır. Piroliz sistemi: Fırın, reaktör sıvı yakalama kapları, azot tüpü ve gazometre kısımlarından meydana gelmektedir ve bu kısımlar Şekil 3.4'de detaylı olarak gösterilmiştir. Reaktör kısmı paslanmaz çelikten yapılmış olup 900 °C sıcaklığa kadar çalışılabilmektedir. Reaktör ısınması, kontrol ünitesi üzerinden yönetilebilen bir fırın ile sağlanmaktadır ve reaktör, çalışma sırasında bu fırına dikey olarak yerleştirilmektedir. Reaktör sıcaklığı yine kontrol ünitesine bağlı olan bir thermocouple ile tayin edilmektedir. Reaktörün bir kısmı sıvı yakalama bölgesine açılırken bir kısmı azot tüpü ile bağlantılıdır. Süpürücü gaz olarak ifade edebileceğimiz azot, piroliz işleminin temel prensibine bağlı olarak sistemdeki oksijen temasının kesilmesi amacıyla kullanılmaktadır.

Reaktör çıkışında, bir soğutma bölgesi içerisine yerleştirilmiş olan sıvı yakalama kapları yer almaktadır. Bu sıvı ürün yakalama kapları, geçiş sırasında yoğunlaşan ürünlerin tutulması ile görevlidir. Bu fazdan sonra yoğunlaşamamış gaz ürünlerin toplanabilmesi için bir gazometre ile sistem döngüsü sona ermektedir.



Şekil 3.3. Laboratuvar ölçekli piroliz sisteminin teknik çizimler ile gösterilmesi.



Şekil 3.4. Piroliz sistemi: a. Fırın, b. Sıvı yakalama kapları, c. Azot tüpü, d. Gazometre

3.1.4. Brunauer - Emmett - Teller (BET) Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Analiz Cihazı

Yüzey özelliklerinin ölçülmesi, malzeme teknolojisi üzerine yapılan birçok araştırma için oldukça önemli bir belirleyici unsurdur. Gaz molekülü adsorpsiyonu için mevcut yüzey alanı bu özelliklerin en önemlilerindendir. Çalışmanın genel tanımı ve amacı doğrultusunda, elde ettiğimiz piroliz koklarının ve bunların aktivasyon işlemine tabi tutulmuş hallerinin yüzey özelliklerinin tespiti; adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi noktasında incelenmesi gereken önemli parametrelerden birisidir.

Yüzey alanı en temel tanımla bir katının çevresiyle etkileşime girdiği bölgedir. Bu nedenle katı bir malzemenin yüzey alanı tipik olarak; bir gazın, katının yüzeyine fiziksel olarak adsorbe edilmesiyle ve yüzey üzerindeki bir monomoleküler tabakaya karşılık gelen adsorbat gazının miktarının hesaplanmasıyla belirlenir (Naderi, 2015).

BET teorisi 1938 yılında Stephen Brunauer, Paul Emmet ve Edward Teller tarafından geliştirilmiştir. İsmini teorisyenlerin soy isminden almaktadır (Rouquerol ve ark., 2013). Web of Science veri tabanına göre, 2009'dan bu yana her yıl BET yönteminden bahseden 1000'den fazla yayın üretilmektedir. Bu durum göz önünde bulundurulduğunda BET yönteminin spesifik yüzey alanı değerlendirilmesinde klasik metod olarak kabul edildiğini söyleyebiliriz. BET analizi, kimya, fizik, toprak bilimi,

jeoloji, inşaat ve benzeri birçok alanlarda gözenekli malzemelerin karakterizasyonu için kullanılmaktadır. Aynı zamanda endüstriyel uygulamalarda da bir kontrol parametresi olarak görülmektedir.

Çalışmada, adsorban olarak kullanılacak olan kok materyallerinin yüzey alanı özelliklerinin belirlenmesinde, BET analizi tercih edilmiştir. Çalışma kapsamında yapılan BET analizi Şekil 3.5'de gösterilmiş olan Quantachrome-Quadrasorb Evo 4 marka ve modeldeki cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Bu cihaz ile Brunauer, Emmett ve Teller (BET) yöntemiyle, 77 K sıcaklıkta sabit tutulan sıvı azot ortamında, N_2 gazı adsorpsiyonu metoduna dayanarak adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey alanı ölçümü yapmaktadır.

Şekil 3.5. Quantachrome - Quadrasorb Evo 4 BET analiz cihazı.

3.1.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

SEM, elektronik ve optik görüntüleme sistemlerinin birlikte kullanımına dayanarak yüksek büyütme oranlarında malzeme karakterizasyonunun görüntülenmesi için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir (Soğancıoğlu, 2016). Çalışma kapsamında elde edilen aktif edilmiş ve aktivasyona uğramamış piroliz koklarının yüksek çözünürlüğe sahip görüntüsü bu yöntem ile alınmıştır. Görüntüleme işleminde elektronların yansıyabilmesi için numuneler ön işlem olarak altın bir tabaka ile kaplanmıştır. Daha sonrasında numune, Zeiss marka EVO-LS10 taramalı elektron mikroskobuna

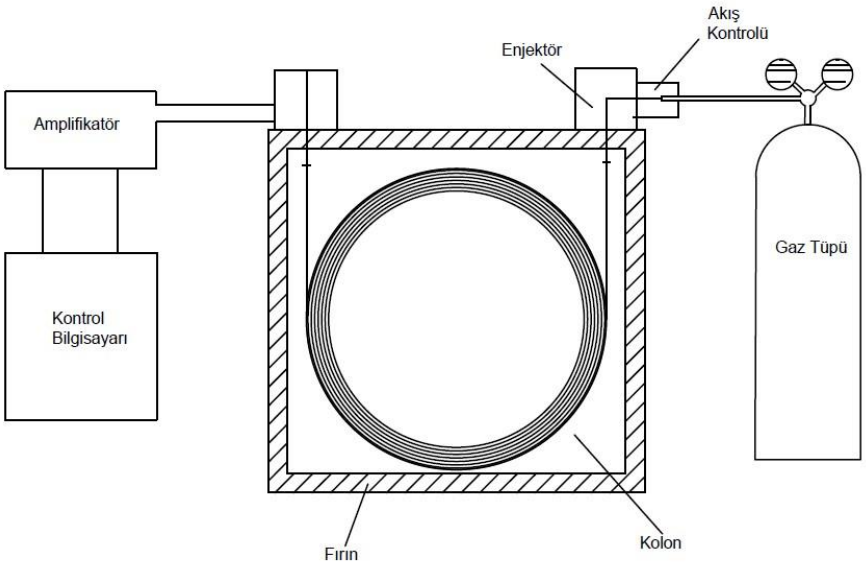
yerleştirilerek görüntüleme işlemi gerçekleştirilmiştir ve bu cihaz Şekil 3.6'da gösterildiği şekildedir.

Şekil 3.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).

3.1.6. Gaz Kromatografi/Kütle Spektroskopi Cihazı (GC-MS)

Bu tez çalışmasının temel amacına uygun olarak piroliz sonrası oluşan gaz ürün karakteri ve bu ürünün adsorplanabilirlik durumunu değerlendirmek amacıyla, kalitatif ve kantitatif sonuçlar elde edilmesi gerekmektedir. Gaz kromatografisi, bu belirlemenin yapılmasında kullanılmakta olan yaygın bir tekniktir. Kromatografik ayrılma, bileşenlerin sabit bir faz ve bir mobil faz arasında farklı bölümlere ayrılmasıyla gerçekleşir. Bu tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen GC-MS Analizlerinin yapıldığı cihaza dair görsel Şekil 3.8'de gösterilmektedir. Gaz ve sıvı kromatografilerinde, mobil faz bir gazdır ve sabit faz, bir katıya adsorbe edilmiş veya kimyasal olarak bağlanmış adsorbat olarak analiz edilir. Tipik bir gaz kromotografının çalışma sistemi Şekil 3.7'de gösterilmiştir. Gaz kromatografisi, diğer kromatogram türlerine kıyasla yüksek ayırma verimlilikleri, oldukça spesifik ve hassas dedektörlerin mevcudiyeti gibi noktalarda pek çok avantaja sahiptir. GC sistemlerinde detektörler büyük önem taşımaktadır. Detektör, belirli bir kütleye (veya daha doğru bir şekilde ifade edilirse kütle / yük oranına) seçici olan bir kromatogram üretebilir, böylece kromatogramı büyük ölçüde basitleştirir ve ön işlem gereksinimlerini bir dereceye kadar azaltır. Hassas kütle spektrometresi ise bu dedektör sistemlerinin en hassas olanı olarak kabul görmekte olup bazı bileşikler için alev iyonizasyon tespitinden 10-100 kat daha hassas sonuçlar vermektedir. Çalışma

kapsamında, tutunması beklenen bileşenler eser miktarlardaki hassas bileşenler olduğu için GC sisteminde MS dedektörü tercihi yapılmıştır (Reeve, 2002).



Şekil 3.7. GC-MS cihazlarının genel çalışma sistemi (Reeve, 2002).

GC-MS sistemlerinde önemli olan bir diğer ölçüm detayı da kolon tipidir. Kolon tipleri fiziksel özelliklerine göre; dar kapiler kolonlar, geniş kapiler kolonlar ve paket kolonlar olarak sınıflandırılabilirler. Paket kolonlar 20 ml/dkHe düzeylerinde çalışılabilen, genellikle 2 m uzunluğunda ve 2 mm çapındaki kolonlardır (Reeve, 2002). Kolon bağlantısı yapılırken şırıngayla enjekte edilen mikro litre hacimleri, kolonun aşırı yüklenmeden kabul edebileceği nano litre hacimlerine düşürmek için bir ayırıcı gerekli olacaktır. Bu işleme split denilmektedir. Bölünmüş enjeksiyonla, şırıngadan alınan numune, yüksek bir sıcaklıkta tutulan ve yanal bir gaz akışına sahip olan bir buharlaştırma odasına verilir. Numunenin sadece küçük bir kısmı kolona girer ve geri kalanı bir çıkış vanası aracılığıyla atmosfere kaçar.

Şekil 3.8. Kullanılan GC-MS cihazı.

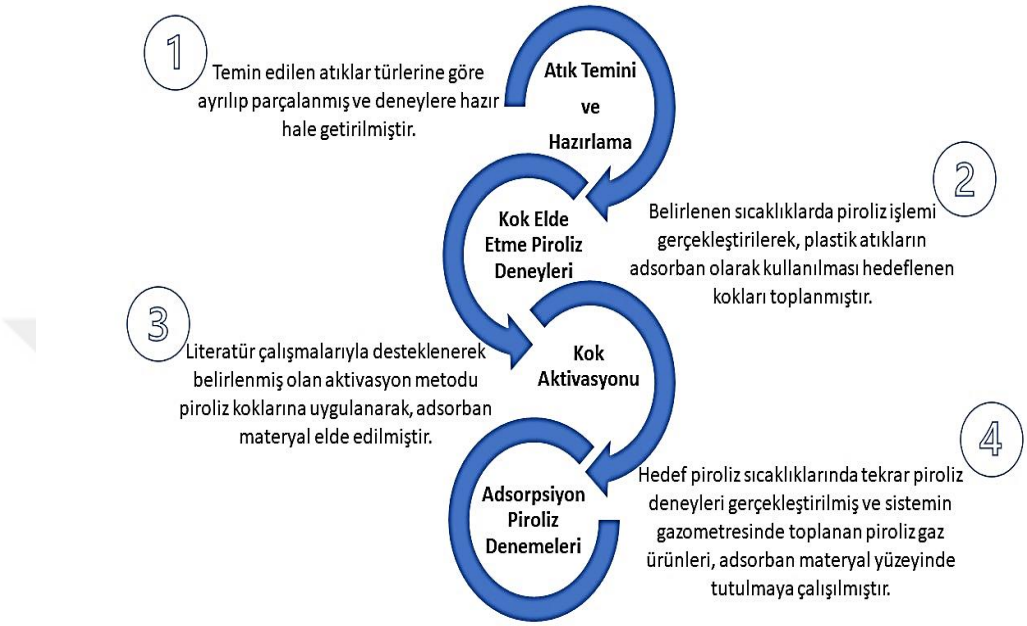
Bu çalışma kapsamında yapılan GC-MS analizleri paket kolon sistemlerinde ve split işlemi uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın GC-MS şartları Çizelge 3.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 3.1. Çalışmada Kullanılan GC-MS Analiz Koşulları

Cihaz	**GC (AGILENT TECHNOLOGIES 6850A)**	
Mod	Split	
PTV		
İlk Sıcaklık	250 °C	
Basınç	24.70 psi	
Split Oranı	10:01	
Split Akışı	15.0 mL/dk	
Toplam Akış	19.1 mL/dk	
Gaz Koruma	Kapalı	
Gaz Tipi	Helyum	
Fırın		
İlk Sıcaklık	50 °C	
Zaman	2 dk	
Rampa		
Oran	Son Sıcaklık	Bekleme (dk)
#1 15	200 °C	4
#2 0 (kapalı)		
Kolon Sıcaklığı	0 °C	
Kolon Bekleme	0 dk	
Yürütme Süresi	16 dk	
Maksimum Sıcaklık	325 °C	
Kolon (AGILENT TECHNOLOGIES DB-VRX)		

3.2. Metod

Tez çalışmasında uygulanmak üzere planlanan deney programının özeti Şekil 3.9'da verilmiştir.



Şekil 3.9. Çalışma deney programı akım şeması.

3.2.1. Plastik Atık Pirolizi

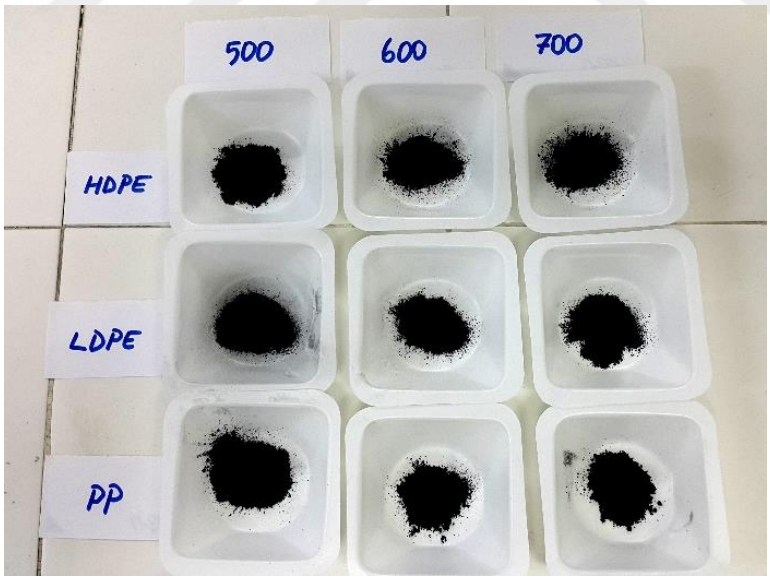
Çalışma kapsamında belirlenmiş olan HDPE, LDPE ve PP türü plastik atıklar her biri için 500,600 ve 700 °C'lik hedef sıcaklıklarda piroliz işlemine uğratılmıştır. Belirli oranlarda tartılan ve tartımları kaydedilen plastik atıklar piroliz reaktörüne yerleştirilmiş ve reaktör kapağı sızıntı oluşmasına izin vermemek amacıyla sıkı şekilde vidalanarak kapatılmıştır. Piroliz sisteminin fırın kısmına dik vaziyette yerleştirilen reaktör çıkış kısmından sıvı yakalama kaplarına, giriş kısmından ise azot tüpüne bağlanarak hava bağlantısı tamamen kesilmiştir. Sonrasında sistemin içerisinde kalmış bulunan oksijen ortamı, inertliği sağlamak amacıyla süpürülmüş ve bu işlem, sisteme azot gazı beslenerek yapılmıştır.

Bu işlem sonrasında yalıtım malzemesi ile donatılmış fırın, sistemin kendi üzerinde yer alan kontrol paneli ile dakikada 5 °C'lik ısıtma sağlayacak şekilde

ayarlanmış ve hedef sıcaklıklara kadar piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. İlgili sıcaklığa ulaştığı noktada ısıtması kesilen sistemin kapağı açılıp reaktör çıkartılmış ve oda sıcaklığına kadar soğuması beklenmiştir. Reaktörün içinden piroliz katı ürünü koklar elde edilirken sıvı yakalama kaplarından yoğunlaşmış piroliz sıvı ürünü ve gazometrede ise piroliz gaz ürünü toplanmıştır. Çalışma kapsamında yapılan deneylerde bu aşamaların hepsi, her bir piroliz denemesinde tekrarlanmıştır ve piroliz sistemi çalışmanın kok üretme ve adsorpsiyon basamaklarında aynı düzende kullanılmıştır.

3.2.2. Piroliz Koklarının Aktivasyonu

Bu tez çalışmasında belirlenmiş olan HDPE, LDPE ve PP türü plastik atıkları için piroliz denemeleri her plastik atık türünde ayrı ayrı olacak şekilde 500, 600 ve 700 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonrasında elde edilen piroliz kokları çalışmanın ilerleyen aşamalarında, adsorpsiyon denemelerinde kullanılmak üzere üç basamaklı bir aktivasyon işlemine tabi tutulmuş ve bu işlemin seçilmesinde yine literatür araştırmaları referans alınmıştır (Dertli, 2004; Karacan ve Karacan, 2014). Piroliz denemelerinden sonra elde edilen piroliz kokları Şekil 3.10'da gösterilmektedir.



Şekil 3.10. Piroliz reaktöründen çıkarılan piroliz kokları (Aktivasyon öncesi).

Aktivasyon yönteminin ilk aşamasında alınan kok örnekleri hazırlanan KOH çözeltisi ile impregnasyon (emdirme) işlemi uygulanmıştır. Bu işlem için kimyasal madde (KOH) (gr) / Kok (gr) oranı 2 seviyesinde tutulmuştur. Oluşturulan çözelti daha sonra 3 saat süreyle 70 °C sıcaklıkta manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda karıştırılmıştır.

Karıştırma işleminden sonra etüvde 10 °C'de 24 saat süreyle kurutulmuş olan koklar bir sonraki aşamaya kadar desikatörde saklanmıştır. Şekil 3.11'de impregnasyon aşaması, karıştırma işlemi gösterilmektedir.

Şekil 3.11. İmpregnasyon aşaması.

Aktivasyonun ikinci aşaması karbonizasyon olarak adlandırılmaktadır. Bu aşamada impregnasyon işlemine tabi tutulmuş olan piroliz kokları 700 °C sıcaklığa kadar dakikada 5 °C'lik bir artışla fırında ısıtılmış ve son karbonizasyon sıcaklığında 1 saat süreyle tutulmuştur. Sonrasında soğumaya bırakılmışlardır. Üçüncü aşamaya gelindiğinde ise, oda şartlarında soğuması gerçekleşen koklar sırasıyla 5N HCl ve saf su ile yıkanarak gözeneklerinin yüklenen kimyasal maddelerden arınması sağlanmıştır. Aktivasyon işleminin tamamlanmasından sonra, koklar uygun şartlar altında, bir sonraki deney basamağı ve analizler için hazır halde saklanmıştır.

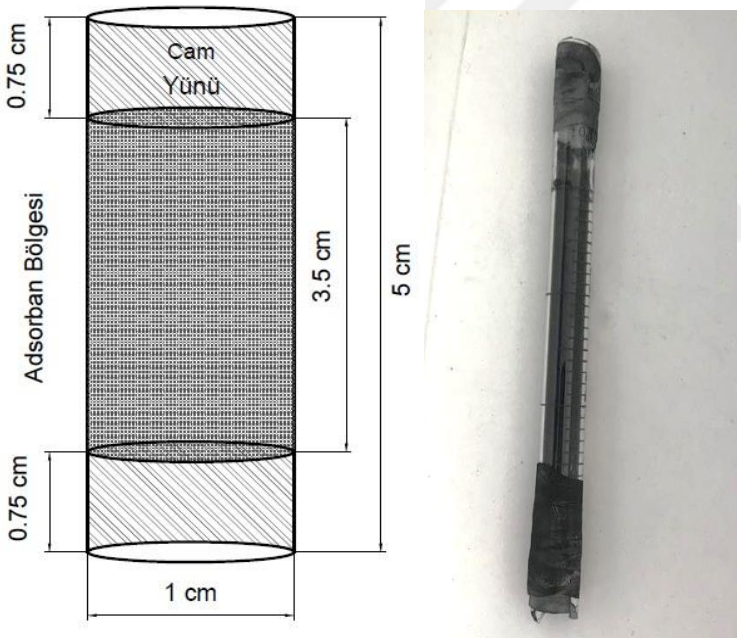
3.2.3. Adsorpsiyon Deneyleri

Tez çalışmasının asıl amacına uygun olarak belirlenmiş olan adsorpsiyon denemelerinde piroliz sisteminin gazometresinde toplanmış olan, her plastik atık türüne ve hedef piroliz sıcaklığına özgü gazlarının; yine aynı tür ve hedef sıcaklığa ait piroliz koklarının aktivasyonlu ve aktivasyonsuz kok adsorban üzerinde adsorplanmasına çalışılmıştır.

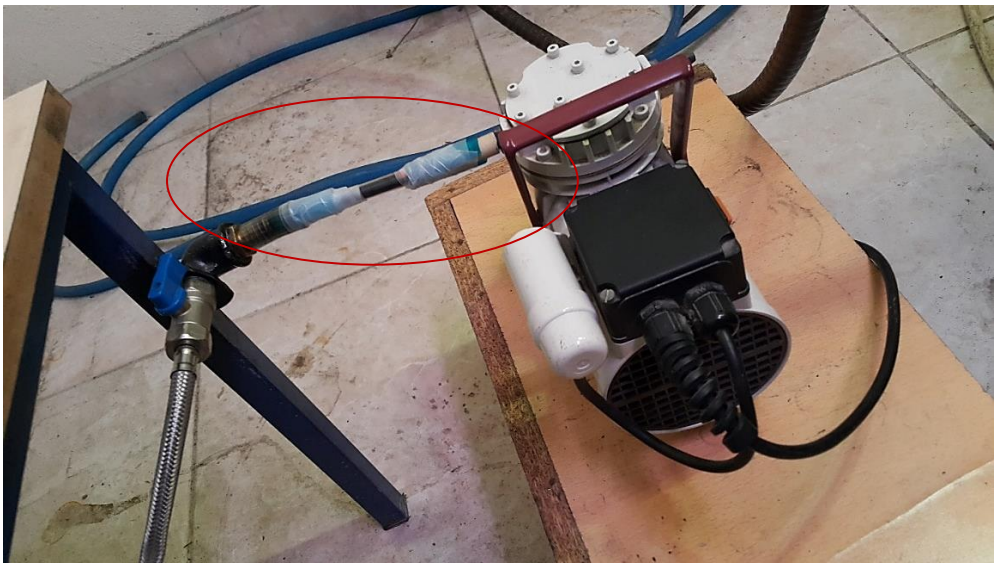
Adsorpsiyon denemesi yapılmak üzere aktivasyonlu ve aktivasyonsuz çarlardan her deneme için 1'er gr kullanılan kolonlar hazırlanmıştır. Kolonların teknik özellikleri

Şekil 3.12'de gösterildiği gibidir. Kolon hazırlamada 1 cm çapında cam malzemeler kullanılmıştır. Kolonların adsorpsiyon bölgesi yüksekliği ortalama 3.5 cm'dir. Adsorban materyallerin sabitlenmesi için cam yünü kullanılmıştır.

Tutunma işleminin hemen öncesinde hazırlanan kolonlar, piroliz sistemine bağlı bulunan gazometrede toplanan, miktarı ve hacmi bilinen gazları çekmek üzere sistem çıkışına parafilmler ve hortumlar vasıtası ile sızdırmazlığı sağlanarak bağlanmıştır. Bağlantı yöntemine dair görsel Şekil 3.13'de gösterilmektedir. Gazometrede bulunan gaz sistemden KNF Neuberger D-79112 Freiburg marka-model bir pompa vasıtasıyla çekilmiş ve zamana bağlı olarak geçen gaz hacmi takibi yapılmıştır. Böylelikle sistemde bulunan gaz miktarının kolondan geçme süresi kaydedilmiş ve hesaplamalarda kullanılabilmiştir. Adsorpsiyon sonrası kolonlar kapatılıp, -18 °C'de ekstraksiyon ve adsorpladıkları bileşiklerin GC-MS analizleri gerçekleşene kadar muhafaza edilmişlerdir.



Şekil 3.12. Adsorpsiyon kolonu tasarımı.



Şekil 3.13. Adsorpsiyon işlemi için kolon bağlantısı.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu tez projesinde HDPE, LDPE ve PP türü plastik atıkların 500, 600 ve 700 °C'lik hedef sıcaklıklarda pirolizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen piroliz katı ürünleri olan koklar bir dizi aktivasyon prosedürüne tabi tutulmuş olup, bir diğer piroliz ürünü olan gaz materyalin adsorpsiyonunda kullanılmış ve verimi değerlendirilmiştir. Bu deneyler periyodunda, hedef sıcaklık değişiminin ilgili plastik türlerinin pirolizinde ürün verimine olan etkisi, aktivasyon için uygulanan yöntemin kok yüzey alanı ve adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi, elde edilen piroliz koklarının, piroliz gazı adsorpsiyonunda kullanılması gibi konuların incelenmesi, analiz sonuçları ile bu bölümde değerlendirilmiştir.

4.1. Piroliz Ürün Verimleri ve Değerlendirilmesi

Çalışma sisteminde yapılan piroliz denemeleri sonrasında elde edilmiş olan piroliz ürün verimleri hakkındaki özet bilgi, Çizelge 4.1'de gösterilmektedir. Verilen ürün verimlerine bakarak plastik türlerinin pirolizi sonucunda elde edilen kok miktarları hakkında çeşitli yorumlar yapmak mümkündür. Piroliz sıcaklığı arttıkça yani 500°C' den 700°C ' ye çıktıkça plastik koku miktarları azalmıştır. Ancak HDPE ve LDPE türü için 600°C sıcaklık için meydana gelen kok miktarı artışının nedeni olarak atığın sahip olduğu safsızlıkların varlığı gösterilebilir. Sıcaklık arttıkça kok miktarının azalması, plastik türlerinin molekülleri arasında bulunan moleküler çekimin sıcaklık artışıyla birlikte daha güçsüzleştiğinin ve nispeten yüksek sıcaklıklarda depolimerizasyon olayının daha verimli gerçekleşerek, daha az kok kalıntısı bıraktığının bir göstergesidir. Bununla birlikte üretilen kok miktarlarının literatür üzerindeki kıyaslamaları yürütülen deney programının sağlıklı şekilde işlediğini doğrulamakla birlikte, seçilen hedef sıcaklıkların hem gaz hem de kok üretimi noktasında yapılan çalışmanın hedefleri için isabetli seçimler olduğu da söylenebilir (Ahmad ve ark. 2015; Marcilla ve ark., 2009; Demirbas ve ark., 2004). LDPE türü plastik atıkların pirolizi sonucunda elde edilen kok miktarları, hedef sıcaklıkların artmasıyla birlikte benzer oranlarda azalmaktadır. Aynı PE grubu olan HDPE ve LDPE türü termoplastikler piroliz sonrası katı ürün miktarları için oluşan farklılıklar (özellikle LDPE türünde daha fazla kok miktarları elde edilmesi) LDPE türü plastiklerin, HDPE türü plastiklere nazaran moleküler çekim kuvvetlerinin daha düşük ve karbon bağı sayılarının daha az olmasıyla açıklanabilir. Çalışma öncesi yapılan araştırmalarda PE türü

bu atıkların pirolizinde 730 °C'nin üzerindeki hedef sıcaklıklarda kok veriminin düştüğü belirtilmiş olduğundan, hedef sıcaklık arttıkça kok ürün veriminde azalma olması durumu beklenmektedir (Beltrame ve ark., 1989; Conesa ve ark., 1996; Buekens ve Huang, 1998; Williams ve Williams, 1999a).

Çizelge 4.1'e bakıldığında gaz ürün üretiminin HDPE türü plastik atıklarda 500-700 °C'lik hedef sıcaklığı aralığında %30 ile %45 aralığında olduğu, aynı aralığın LDPE türü plastik atıklarda %25-30 ve PP türü plastik atıklarda ise %37-54 periyodunda gözlendiği görülebilir. Bu doğrultuda yine Çizelge 4.1'e göre gaz ürün miktarlarında HDPE türü plastik atık pirolizinde hedef sıcaklık artışı ile birlikte önce artıp sonra azalan, LDPE türünde sürekli artan ve PP türünde sürekli azalan bir verim olduğu gözlemlenmektedir. Bu durumun plastik atıkların polimer yapılarının farklı sıcaklıklarda farklı bozunmasından kaynaklandığı yorumu yapılabilir. Gaz ürün veriminin sıcaklıkla birlikte artışı yaşanan türlerde, elde edilen sıvı ürünün, özellikle nispeten yüksek sıcaklık piroliz denemelerinde sıvı yakalama fazında (yoğunlaşma aşamasında) deney sonuna kadar reaksiyonunu sürdürüyor ve gaz fazına geçişlerin hala yaşanıyor olmasının da etkisi gözlemlenmektedir. LDPE türü plastik atıkların gaz ürün verimleri, bir diğer PE türü olan HDPE plastik atıklara oranla daha düşük gaz ürün verimi vermiştir.

PP türü plastik atıklar için değerlendirme yapıldığında 500 °C'lik hedef sıcaklıktan 700 °C'lik hedef sıcaklığa doğru deneyler devam ettirildiğinde, gaz ürün veriminin azaldığı görülmektedir. Bu durum PP grubu plastiklerin yapısal bozunmasının PE türü plastiklere kıyasla daha yüksek sıcaklıklarda başlaması ile de bağlantılı olmakla birlikte yüksek sıcaklıklarda gaz ürün veriminin arttığının bir göstergesidir.

Isıya dayanımı nispeten diğer çalışılan atık türleri olan HDPE ve LDPE'den daha yüksek olan PP türü atıkların pirolizinde termal bozunmanın başlaması diğer türlerden biraz daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmiştir. Karbon bağı miktarı PE türü plastiklere göre %1-2 oranında daha fazla olan PP'nin kok verimlerinin LDPE' ye daha yakın HDPE'ye ise bir miktar farkla oluşması normal gözükmektedir. Elde edilen sonuçlardaki, hedef sıcaklığın artması ile piroliz katı ürünü miktarlarının azalması durumu, PP türü atıkların literatürde yer alan piroliz çalışmalarıyla paralellik göstermektedir (Sørum ve ark., 2001; FakhrHoseini ve Dastanian, 2013; Ahmad ve ark., 2015).

Çizelge 4.1. Piroliz Denemeleri Sonucunda Elde Edilen Ürün Verimleri (100 g atık plastik için)

Atık Türü	Sıcaklık (°C)	Isıtma Hızı (°C/dk)	Kok(g)	Sıvı (g)	Gaz(g)
HDPE	500	5	1.83	65	33.16
HDPE	600	5	2.88	53.1	44.2
HDPE	700	5	0.69	68.15	31.16
LDPE	500	5	6.38	68	25.61
LDPE	600	5	2.11	74.4	26.48
LDPE	700	5	4.03	65.8	30.16
PP	500	5	4.8	64.4	53.8
PP	600	5	4.27	52.3	43.43
PP	700	5	4.17	58.1	37.72

4.2. Kok Karakterizasyonu Bulguları

4.2.1. Brunauer - Emmett - Teller (BET) Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Analizi

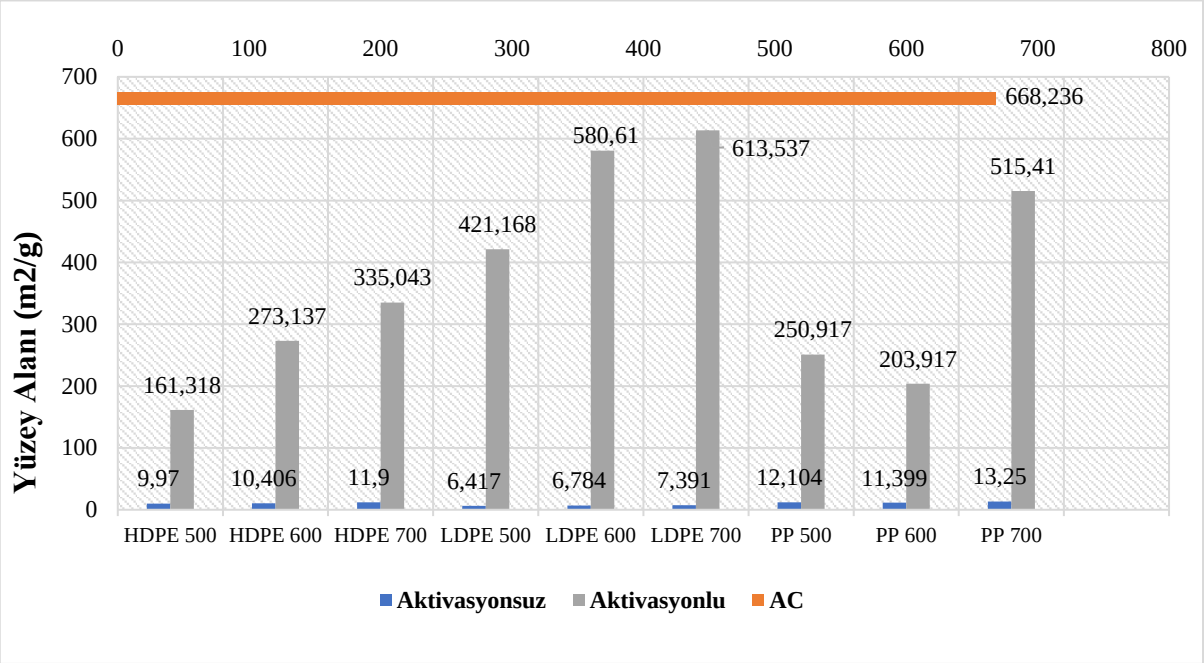
Aktif karbon benzeri materyallerin BET analizleri sonucunda elde edilen izotermler genellikle Tip 1 olarak sınıflandırmış izoterm sonuçları vermektedir. Bu izotermde, artan nispi basınçla bir düzelme eğilimi görülmektedir ve sahte bir Langmuir eğrisi olarak okuyabileceğimiz bu izoterm durumunda gözenek hacminin neredeyse tamamının d<2 nm'den oluştuğu söylenebilir (Freeman ve McLeod, 1983). Çalışmada elde edilen ham piroliz koklarının (aktivasyonsuz), aktivasyonlu piroliz koklarının ve bunlarla karşılaştırma amaçlı kullanılmış ticari toz AC'un BET analizi sonuçları Çizelge 4.2'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.2. BET Aktivasyonlu, Aktivasyonsuz ve Referans AC için BET Analizi Sonuçları

	Numune Adı	Yüzey Alanı (m^2/g)	Mikropor Hacmi (cc/g)	Toplam Por Hacmi (cc/g)
Aktivasyonsuz	**HDPE500**	9.97	0	0.0028
	HDPE600	10.40	0	0.0029
	HDPE700	11.9	0	0.0029
	LDPE500	6.41	0	0.0019
	LDPE600	6.78	0	0.0020
	LDPE700	7.39	0	0.0023
	PP500	12.10	0	0.0028
	PP600	11.39	0	0.0030
	PP700	13.25	0	0.0033
Aktivasyonlu	**HDPE500**	161.31	0.06	0.0419
	HDPE600	273.13	0.13	0.2094
	HDPE700	335.04	0.15	0.2680
	LDPE500	421.16	0.15	0.3242
	LDPE600	580.61	0.30	0.4387
	LDPE700	613.53	0.32	0.4632
	PP500	250.91	0.11	0.2047
	PP600	203.91	0.09	0.1690
	PP700	515.41	0.27	0.3931
Aktif Karbon AC		668.23	0.35	0.5067

HDPE türü plastik atıkların koklarının aktivasyonsuz hallerinde yüzey alanları 9-12 m^2/g seviyelerinden aktivasyon sonrasında 160 ile 335 m^2/g seviyelerine kadar artmıştır. Aynı değerler LDPE için 6-7 m^2/g seviyelerinden aktivasyon sonrasında 420-615 m^2/g düzeylerine çıkarken, PP için 12-13 m^2/g aralığındaki değerler aktivasyon sonrasında 250-515 m^2/g seviyelerine kadar yükselmiştir. Her plastik türü için ayrı ayrı inceleme yapacak olursak, aktivasyonlu ve aktivasyonsuz kokların yüzey alanı değerleri arasında, HDPE, LDPE ve PP türü plastik atıklar için sırasıyla en az 18 , 70 ve 20 kat artış göstererek adsorpsiyon kapasitelerini ciddi ölçüde arttırılması başarılmıştır. Yüzey alanlarındaki bu artış, her plastik türü kokları için benzer oranlarda mikropor ve toplam por hacminde de gözlenmektedir. BET analizi ile elde edilen, yüzey alanı sonuçları Şekil 4.1'de gösterilerek karşılaştırılmıştır. Yüzey alanı ile alakalı olarak Şekil 4.1 üzerinde görebileceğimiz bir diğer sonuç ise, piroliz hedef sıcaklığı arttıkça, çalışmada kullanılan her plastik atık türü için gözenekliliğin aktivasyonsuz hallerde arttığı olacaktır.

Sonuçların değerlendirilmesinde adsorban özelliklerinin yüksekliği ve yeterliliği bilinen aktif karbon (AC)'nun değerleri referans alınacak olursa, aktivasyon işlemi uygulanmayan piroliz koklarının, aktivasyon işlemi öncesinde hem mikro hem toplam gözeneklilik noktasında yetersiz olduğu gözlenmiştir. Aktivasyon işlemi sonrasında özellikle LDPE türünün piroliz kokları gözenek özellikleri bakımından AC' a yakın bir karakterizasyon göstermiştir.



Şekil 4.1. Aktivasyonsuz ve aktivasyonlu piroliz koklarının yüzey alanlarının karşılaştırılması.

HDPE ve PP türleri için, yüzey alanı değerleri 670 m^2/g yüzey alanına sahip olan AC'un altında kalan değerler olmakla beraber, çıkarılabilecek en önemli sonuç, bu kayda değer artışın aktivasyon metodunun bir başarı göstergesi oluşu ve çalışmanın bir sonraki adımında gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminde, aktivasyonsuz kok türlerine göre daha yüksek tutunma verimlerinin beklenebileceği olacaktır. Özellikle LDPE türü plastik atıkların 700 °C'deki kok ürünlerinde bu başarı AC'un yüzey alanına en yakın sonuçları elde ettiği Çizelge 4.2'de görülebilmektedir.

Çizelge 4.2'de aktivasyonsuz koklar için piroliz sıcaklığının yükselmesinin, kokların gözenek alanlarının artmasına sebebiyet verdiği gözlemlenebilmektedir. Literatür çalışmaları piroliz sıcaklık artışının, kok yüzey alanını doğrudan arttırdığını desteklemektedir (Saka, 2012).

Aktivasyon metodu boyunca uygulanan işlemlere sırasıyla giren ve çıkan kok miktarları Çizelge 4.3'de gösterilmiştir. Basamakların her birinde giren kok miktarları başlangıç miktarına göre farklılık göstermektedir. Kimyasal emdirme kok ağırlığını arttırırken, karbonizasyon ve yıkama süreçlerinde işlem sırasında kayıplar verilebilmektedir. Nihai durumda başlangıç kok miktarının minimum %90'ının korunması sağlanmış olup, BET analiz sonuçları ile birlikte bir değerlendirme yapıldığında aktivasyon işlemi sonrasında elde edilen kok miktarının yüksek olduğu türlerde, aktivasyon metodunun daha sağlıklı uygulandığı ve bu durumun BET sonuçlarına da yansıdığı görülebilir. Örnek olarak BET sonuçlarında, aktivasyon öncesi ve sonrasında ciddi bir gözeneklilik artışı gözlemlenmiş olan LDPE türü plastik atıkların 700 °C pirolizinden elde edilen koklar, aktivasyon periyodundan en yüksek impregnasyon verimi ile ayrılabilmiş tür olarak Çizelge 4.3'den görülebilmektedir. Bu durum aktivasyon metodunun verimliliğinin bir göstergesi olarak değerlendirilebilir.

BET analizi sonuçlarına göre aktivasyondan sonra, referans AC' a en yakın gözenek özelliklerini gösteren plastik türü LDPE türü olmuştur. Artan piroliz sıcaklıklarında elde edilen piroliz koklarının aktivasyon işleminin daha başarılı olduğu gözlenmiş ve por hacmi ve yüzey alanı bakımından en yüksek değerlere sahip ve adsorpsiyon açısından daha başarılı olabileceği düşünülen kok numunesinin LDPE 700 numunesi olduğu anlaşılmıştır.

Çizelge 4.3. Aktivasyon Basamağında Kullanılan ve Elde Edilen Kok Miktarları

	İmpregnasyon		**Karbonizasyon**		**Yıkama**
Atık ve Piroliz Sıcaklığı	**Kok Miktarı (g)**	**KOH Miktarı (g)**	**Giren (g)**	**Çıkan (g)**	**Aktif Edilmiş Kok (g)**
HDPE 500	3	6	5.45	3.90	2.45
HDPE 600	3	6	5.61	4.50	2.83
HDPE 700	3	6	5.53	4.10	3.20
LDPE 500	3	6	5.62	4.90	3.71
LDPE 600	3	6	5.29	3.60	2.95
LDPE 700	3	6	5.38	4.82	3.28
PP 500	3	6	5.31	4.44	3.02
PP 600	3	6	5.10	4.71	3.43
PP 700	3	6	4.90	3.80	2.84

4.2.2. SEM Analizi

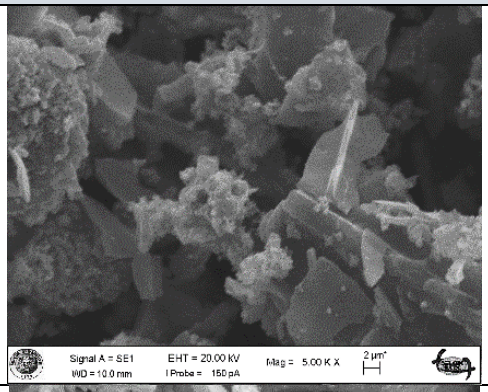
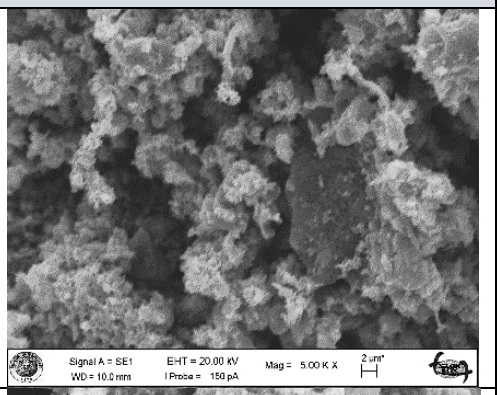
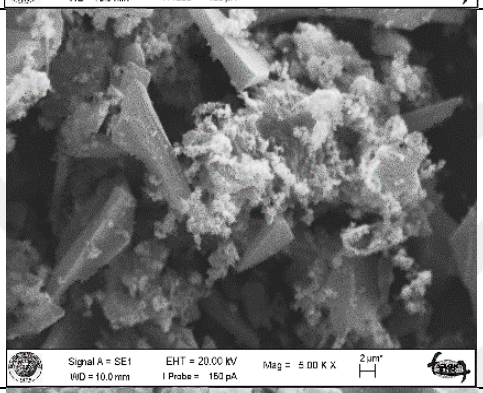
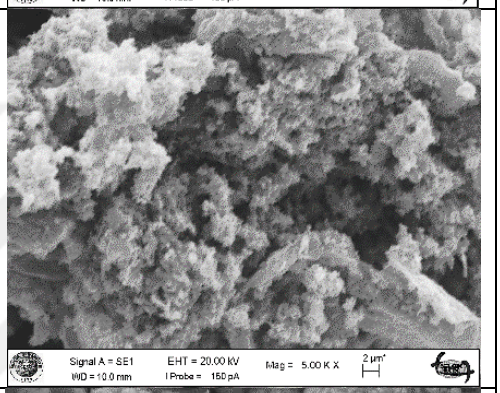
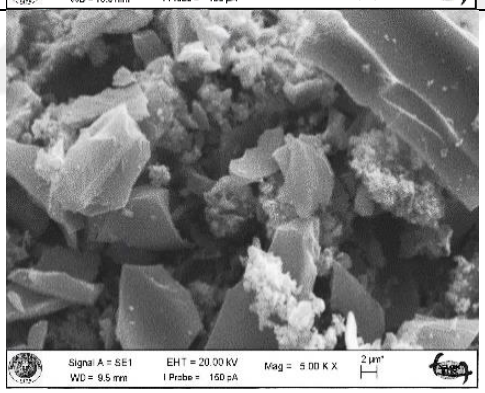
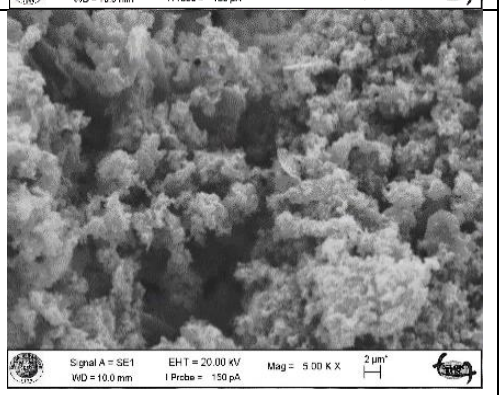
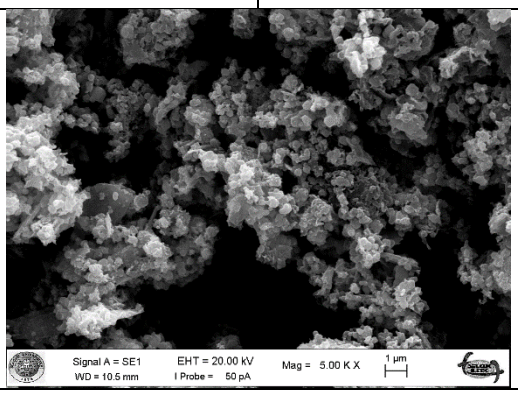
HDPE türü plastik atıkların pirolizinden elde edilen kokların aktivasyonsuz ve aktivasyonlu görüntüleri Çizelge 4.4' de verilmiştir. Her iki grup için de SEM görüntüleri incelendiğinde piroliz sıcaklığının artışına bağlı olarak tanecikli ve gözenekli yapının dağılımının artış gösterdiği tespit edilmiştir. Her üç sıcaklık grubu için de, aktivasyon işlemi sonrasında kok numunelerinin yüzey morfolojisi önemli derecede değişiklik göstererek gözeneklilik artış göstermiştir. Aktivasyonsuz gruplarda görülen gözeneksiz düz yüzeylerin, aktivasyondan sonra gözenekli bir hale geldiği açıkça görülmektedir (Çizelge 4.4). Koklar üzerinde gerçekleştirilen BET analizlerinde, aktivasyonlu grupların aktivasyonsuz gruplara göre daha yüksek por hacmi ve yüzey alanı göstermesi de, SEM analizlerinde görülen bu gözeneklilik artışlarını desteklemektedir. Ayrıca Çizelge 4.4'de verilen aktivasyonlu grupların SEM görüntülerine göre, bu kokların çalışmada referans adsorban olarak çalışılan AC yüzey topoğrafyasına oldukça yakın bir karakter gösterdiği tespit edilmiştir.

LDPE türü plastik atıkların pirolizleri sonrası elde edilen koklar için yapılan SEM görüntülemeleri ve referans AC için SEM görüntülemesi Çizelge 4.5'te gösterilmektedir. BET analizi sonuçlarına göre aktivasyon metodunun en çok verim göstermiş olduğu tür olan LDPE koklarında aktivasyon sonrası SEM görüntülemelerinde de bu durum görülebilmektedir. Çizelge 4.5 de gösterimi yer alan AC morfolojik yapısıyla LDPE türü plastik atıkların kokları, özellikle 700 °C'lik hedef sıcaklıkta elde edilmiş kokların aktivasyonlu hali, büyük benzerlikler göstermektedir. Üç hedef sıcaklıkta da LDPE koklarında aktivasyon öncesine göre düz yüzeylerin gözenekli hale gelmiş olması durumu gözlemlenebilmektedir. Çizelge 4.5 görüldüğü gibi, aktivasyonsuz kokların da sıcaklık artışıyla morfolojilerindeki gözeneklilik artışı şeklindeki değişim dikkat çeken bir diğer durumdur.

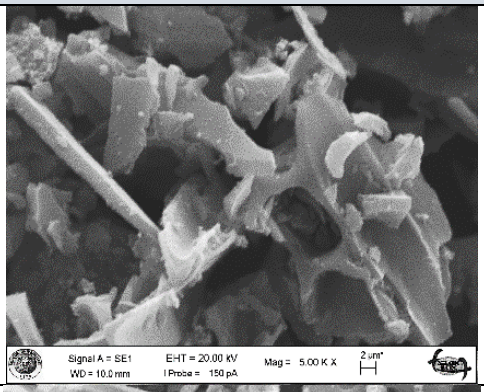
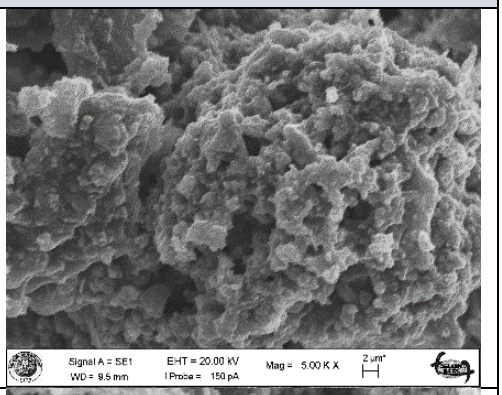
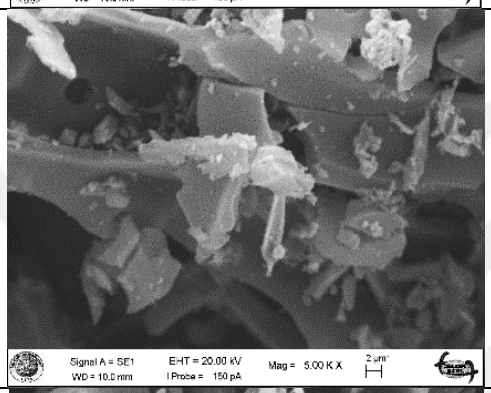
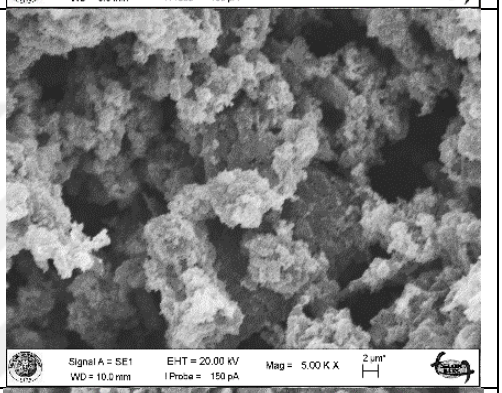
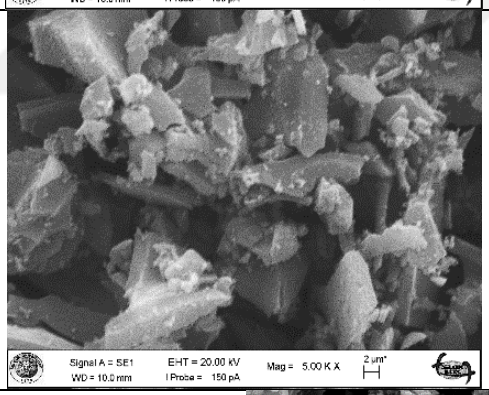
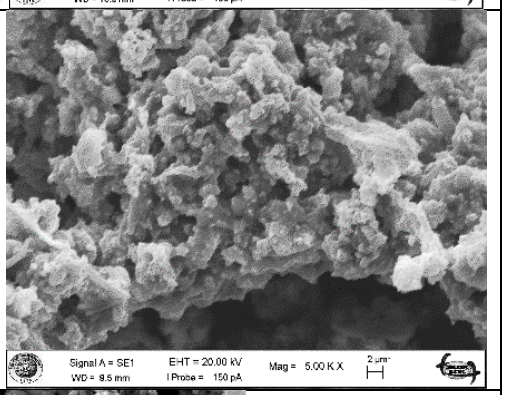
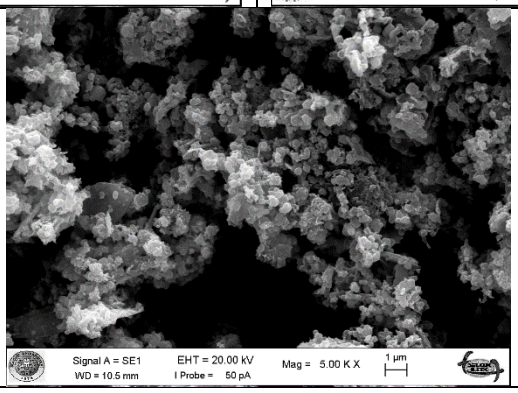
Bu iki tür için, BET ve SEM analizi sonuçlarının birlikte değerlendirildiğinde, çalışmada kullanılan PE türü plastik atık koklarının, aktivasyon metodu ile topoğrafyalarındaki değişimleri gözlemlenmiş olup bu değişimin önemli düzeyde bu kok örneklerini, AC'a yaklaştırdığı ve adsorpsiyon kapasitelerini ciddi oranda arttırdığı görülmüştür. Çizelge 4.2' de verilen BET sonuçlarına bağlı olarak elde edilen yüzey alanları ve por hacimlerinin aktivasyonlu koklarda, aktivasyonsuz koklara göre daha

yüksek sonuçlar vermesi de, Çizelge 4.4, Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6'daki gözeneklilik artışını desteklemektedir.

Çizelge 4.4. HDPE Piroliz Koklarının Aktivasyonsuz ve Aktivasyonlu SEM Görüntüleri (X5000)

Num. Adı	Aktivasyonsuz	Aktivasyonlu
HDPE 500		
HDPE 600		
HDPE 700		
AC		

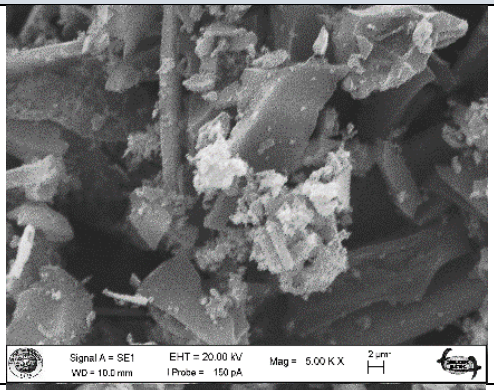
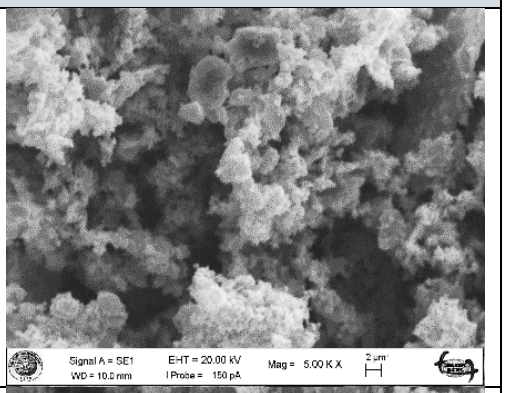
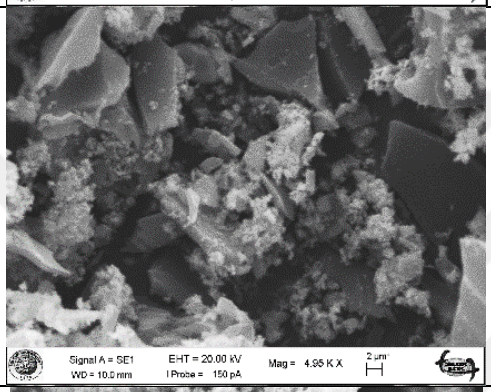
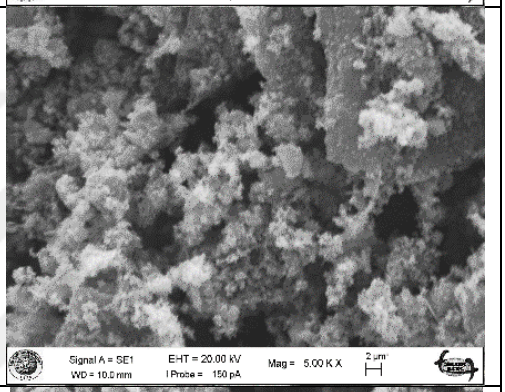
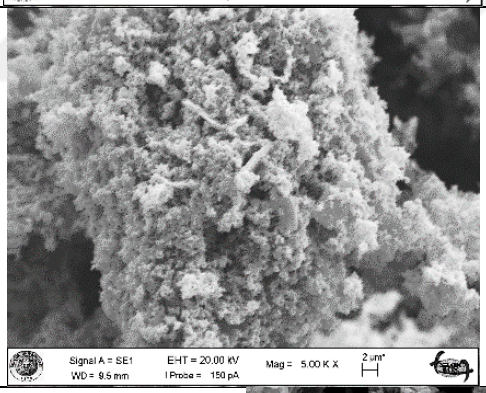
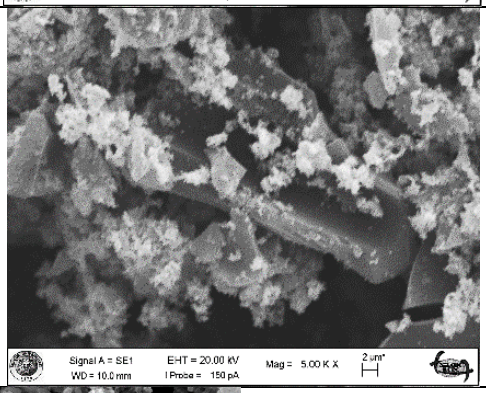
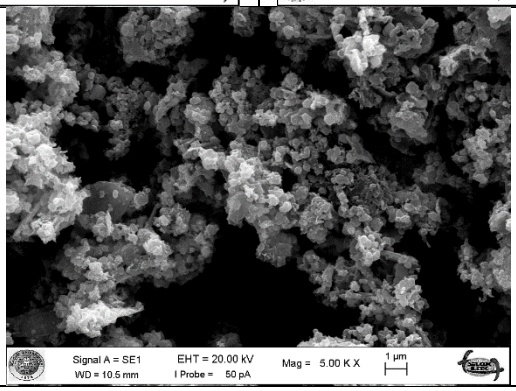
Çizelge 4.5. LDPE Piroliz Koklarının Aktivasyonsuz ve Aktivasyonlu SEM Görüntüleri (X5000)

Num. Adı	Aktivasyonsuz	Aktivasyonlu
LDPE 500		
LDPE 600		
LDPE 700		
AC		

PP türü plastik atıkların pirolizinden elde edilmiş kokların aktivasyonlu ve aktivasyonsuz hallerinin SEM görüntülemeleri Çizelge 4.6'da gösterildiği gibidir. Çalışmada kullanılan diğer atık türleri olan HDPE ve LDPE'den daha farklı bir yapıya sahip olan PP için oluşan koklarda, aktivasyon metodu çalışmanın özellikle alt sıcaklığı olan 500 °C'de en yüksek verimi gösterdiği Çizelge 4.6'da görülebilmektedir. Aktivasyonsuz hali ile aktivasyonlu hali arasındaki en yoğun morfolojik dönüşüm burada görüntülenmiştir. En yüksek aktivasyon veriminin bu sıcaklıkta olmasının nedeni, hedef sıcaklık artışı ile birlikte aktivasyonsuz kok topoğrafyasındaki değişimdir. Piroliz hedef sıcaklığının artması ile aktivasyonsuz kok yapısının gözenekleşme göstermesi, PP türüne ait kokların yüksek ısılarda AC'a aktivasyon metodu haricinde de yapısal anlamda yaklaştığının bir göstergesidir. Ancak bu gözenekleşme aktivasyon metodu ile elde edilen kadar yoğun değildir.

Çizelge 4.4, 4.5 ve 4.6'da da görülebileceği gibi SEM görüntülemelerine göre, çalışma kapsamında kullanılan tüm plastik atık türleri için aktivasyon metodu kokların yapısını AC topoğrafyasına yakın hale getirmiştir. PE türü atıkların koklarının SEM sonuçlarında bu durum daha net gözlemlenebilirken, PP görüntülemelerinde nispeten daha az gözükmektedir. Ancak nihai durumda BET sonuçlarında olduğu gibi SEM görüntülemelerinde de aktivasyon metodu başarısı açık şekilde görülmüştür. Her üç plastik türü kokları için de, aktivasyondan sonra SEM görüntülerinden elde edilen artan gözeneklilik yapısı BET analizleri sonuçları ile de desteklenmiştir.

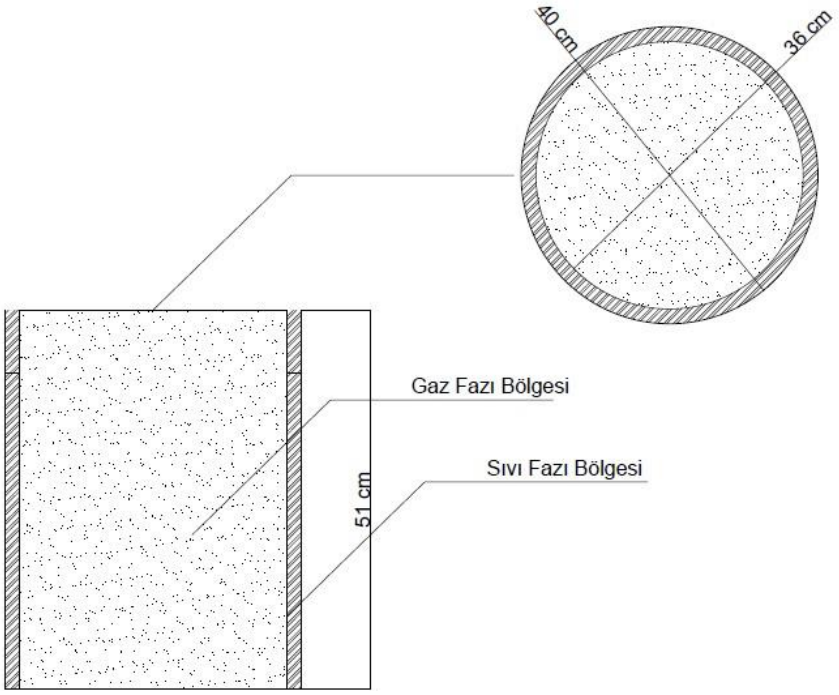
Çizelge 4.6. PP Piroliz Koklarının Aktivasyonsuz ve Aktivasyonlu SEM Görüntüleri (X5000)

Num. Adı	Aktivasyonsuz	Aktivasyonlu
PP 500		
PP 600		
PP 700		
AC		

4.3. Adsorpsiyon Denemelerine Ait Bulgular

Adsorpsiyon denemelerinde piroliz sisteminden meydana gelen tüm gaz ürün daha önce Şekil 3.12' de verilen adsorpsiyon kolonunda adsorplanmıştır. HDPE, LDPE ve PP türü plastik atıkların piroliz gazları oldukça fazla miktarda bileşen çeşitliliğine sahiptir (Soğancıoğlu, 2016). Bu tez çalışması kapsamında adsorpsiyon verimliliğini saptamak üzere bu bileşenlerden pentan, hekzan, benzen, tolüen, oktan, etilbenzen ve stiren olarak seçilen bazı alkan ve alken grubu bileşiklerin adsorpsiyonu takip edilmiştir.

Gaz adsorpsiyonun takibi için yapılan piroliz denemelerinde bilinen miktarlardaki plastik atıklar pirolize tabi tutulmuş, elde edilen gaz ürünler piroliz sistemi çıkışında Şekil 3.4'te gösterilmiş olan gazometrede toplanmıştır. Gazometre boyutları Şekil 4.2'de gösterildiği gibidir.



Şekil 4.2. Gazometre tasarımı.

Şekil 4.2'ye göre gazometrede biriken piroliz gaz ürünlerinin hacmi silindir hacim formülü ile hesaplanabilir. Formülde r, gazometrenin gaz fazının çapını ve h ise deney sonucunda gazometrede meydana gelen yükselmeyi cm cinsinden ifade etmektedir.

$$V_{gaz} = \pi \times r^2 \times h \qquad (4.1)$$

Bu denklemden (4.1) hareketle elde edilmiş gaz ürün hacimleri, adsorpsiyon denemelerinde elde edilen tutunma süreleri ve gaz ürün hacimleri Çizelge 4.7' de verilmiştir. Çizelge 4.7'de verilmiş olan kolondan geçen gaz debisi hesabı; V_{gaz}, gazometrede tutulan ve kolondan geçen tüm gaz hacminin cm^3 cinsinden ifadesi ve t kolondan gazometredeki tüm gazın geçme süresinin dk cinsinden göstergesi olacak şekilde aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır.

$$Q_{kolon} = \frac{V_{gaz}}{t} \tag{4.2}$$

Çizelge 4.7. Adsorpsiyon Amacıyla Yapılan Piroliz Deneyleri Sonrası Elde Edilen Ürün Verimleri ve Adsorpsiyon Süreleri

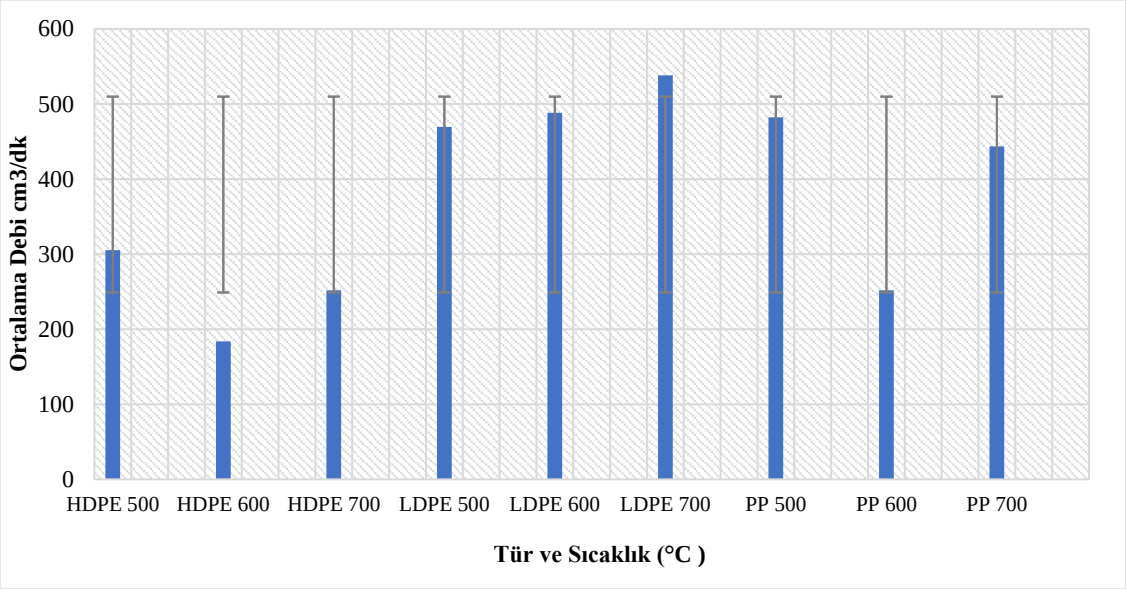
Adsorban Türü	Atık Türü	Sıcaklık (°C)	Miktar (g)	Gaz Ürün (cm^3)	Kolondan geçme süresi (dk)	Kolon Debisi (cm^3/dk)
AC	HDPE	500	300	19237.85	85.06	226.16
Saf Kok	HDPE	500	300	18525.34	66.05	280.47
Aktivasyonlu Kok	HDPE	500	300	18932.49	46.28	409.08
AC	HDPE	600	300	25548.68	142.26	179.59
Saf Kok	HDPE	600	300	21884.33	161.4	135.59
Aktivasyonlu Kok	HDPE	600	200	18627.13	78.95	235.93
AC	HDPE	700	200	17914.61	79.15	226.33
Saf Kok	HDPE	700	200	17711.04	66.033	268.21
Aktivasyonlu Kok	HDPE	700	200	18423.55	70.54	261.17
AC	LDPE	500	150	14860.98	28.53	520.88
Saf Kok	LDPE	500	150	14148.47	26.81	527.73
Aktivasyonlu Kok	LDPE	500	150	16387.80	45.53	359.93
AC	LDPE	600	150	15369.92	38.95	394.60
Saf Kok	LDPE	600	150	15675.29	22.71	690.23
Aktivasyonlu Kok	LDPE	600	150	16998.52	44.75	379.85
AC	LDPE	700	150	17507.46	65.66	266.63
Saf Kok	LDPE	700	150	15675.29	28.8	544.28
Aktivasyonlu Kok	LDPE	700	150	9262.67	11.53	803.35
AC	PP	500	200	19645.00	38.71	507.49
Saf Kok	PP	500	200	22800.42	52.13	437.37
Aktivasyonlu Kok	PP	500	200	14148.47	28.18	502.07
AC	PP	600	200	25243.32	117.73	214.41
Saf Kok	PP	600	200	14860.98	46.78	317.67
Aktivasyonlu Kok	PP	600	200	24836.17	111.25	223.24
AC	PP	700	200	21578.97	62.21	346.87
Saf Kok	PP	700	200	24530.81	58.066	422.46
Aktivasyonlu Kok	PP	700	100	15675.29	27.92	561.23

Adsorpsiyon denemeleri yapılırken çeşitli miktarlardaki plastik atık miktarları piroliz işlemine tabi tutulmuş ve elde edilen gaz ürünün farklı karakterdeki adsorbanlarda tutulması denenmiştir. Her adsorban için yapılan denemelerde aynı atık türü aynı miktarda kullanılmış olup böylelikle AC referansı ile saf ve aktivasyonlu piroliz koklarının birbirlerine göre durumları değerlendirilebilir olacak şekilde deney programı yürütülmüştür.

Deney şartları gereği farklı atık miktarlarıyla yapılmış olan deneyler olmakla birlikte, sıcaklıkla birlikte gaz ürün hacminde olan artış HDPE için; 500 °C'den 700 °C'ye gelindiğinde %18 olmuştur. Aynı oran LDPE'de %14 ve PP'de %10'dur. Genel olarak gaz ürün hacmi en yüksek tür LDPE olmakla birlikte, hedef sıcaklığın artışıyla gaz ürün hacminin en çok arttığı plastik atık türü HDPE olmuştur. Yapısal parçalanması PE türü plastiklere göre nispeten daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen PP, Çizelge 4.7'ye göre nihai parçalanması en çok gerçekleşen türdür. Bununla birlikte LDPE türü plastik atıkların farklı hedef sıcaklıklarında oluşan gaz ürünün kolondan geçen ortalama debiler kıyaslandığında büyük bir farkla öne çıktığı görülmektedir. Her türün farklı sıcaklıklarda ki ortalama kolon debileri Şekil 4.3'te gösterilmektedir. Piroliz sistemine giriş miktarlarına bakıldığında da LDPE türü atıkların, diğer atık türlerine göre daha az olduğu göz önüne alınarak, oluşan gaz ürün verimi daha çok önem kazanmaktadır. Bu sonuçlara göre nispeten yüksek sıcaklıklarda LDPE pirolizi gaz ürün oluşumu için önemli sonuçlar vermektedir.

Bu sonuçlardan çıkarılabilecek bir diğer önemli sonuç, sıcaklık artışının kolondan gaz geçme sürelerinde de artışa sebebiyet verdiği olacaktır. Bu durum gaz ürün miktarlarının artışı ile açıklanabileceği gibi, gaz ürün kompozisyonunun daha yoğun bir hal aldığı ve pompa vasıtasıyla kolondan geçmesinin zor bir hal aldığı şeklinde de yorumlanabilir. Çizelge 4.2'deki BET gözeneklilik analizi sonuçlarında, yüzey alanı en çok çıkan kok türü olan LDPE 700 koklarının, aktivasyonlu hallerinden oluşan kolonlarda, kolondan geçiş süresi düşmüş ve kolondan geçen gaz debisi yükselmiştir. Çizelge 4.7' den görülen bir diğer önemli sonuç ise çoğunlukla AC kullanılan adsorpsiyon deneylerinde, oluşan gazın aktivasyonsuz (saf) ve aktivasyonlu koklara göre kolondan geçiş süresinin daha uzun olmasıdır. AC gözeneklilik açısından daha yüksek verime sahip olduğu için gaz ürünün gözeneklere geçişi ve kolon çıkışına ulaşması, bir

başka deyişle gaz ürünün hareket ettiği ve adsorplandığı alan daha fazla olmaktadır. Bu da teorik anlamda beklenen bir durumdur.



Şekil 4.3. Ortalama kolon debisi değerlendirme grafiği.

Adsorpsiyon deneylerinden elde edilen, kolonlarda tutulan gaz konsantrasyonları Çizelge 4.8, Çizelge 4.9 ve Çizelge 4.10'da verilmiştir. Çizelgelerde görülen piroliz sonucu oluşan gaz konsantrasyonu sonuçları 500 ve 700 °C için bu çalışmanın tez danışmanına ait, doktora tezinden alınmış sonuçlar olup (Soganciogluu, 2016), diğer tüm konsantrasyon değerleri bu tez çalışması kapsamında elde edilen örneklerin GC-MS ile analizi sonucunda elde edilmiştir. Çizelge 4.8'e göre her plastik türünün aktivasyonsuz hallerinden oluşan adsorpsiyon kolonlarında oluşan gaz bileşeni konsantrasyonlarının ortalama HDPE için %48-80'i, LDPE için %10-15'i ve PP için ise %10-25'i tutunabilmektedir. Genel anlamda yüksek piroliz sıcaklıklarında elde edilen piroliz koklarının tabloda belirtilen gaz bileşenlerini daha yüksek verimlerde adsorpladığı gözlenmiştir. Bu durum detaylı olarak Şekil 4.4' de de verilmiştir. Aktivasyonsuz kok örneklerinin SEM görüntülerine bakıldığında artan gözeneklilik yapısı da bu durumun beklenebilir olduğunun bir göstergesidir (Çizelge 4.4-Çizelge 4.6). Tutunan miktarlara bakıldığında özellikle HDPE'nin 700 °C'lik aktivasyonsuz koklarında tüm gaz bileşenleri için diğer plastik türlerine göre yüksek bir verim görülmektedir. Bu durum HDPE koklarının yapısının yüksek hedef sıcaklıklarda pirolizi ile yüzey alanı olarak genişlediğinin bir göstergesidir.

HDPE türü plastik atıkların gaz ürün kompozisyonunun büyük çoğunluğunu pentan bileşeni oluştururken, LDPE'de hekzan ve PP'de HDPE'ye benzer olarak pentan bileşeni gaz kompozisyonun konsantrasyon olarak en çok bulunan gaz türü olmuştur. Bu durum HDPE ve PP'nin karbon sayılarındaki benzerliğinden kaynaklandığı söylenebilir (Ay, 2013). Ayrıca Çizelge 4.7' de verilen kolondan geçen gaz debilerinin PP türü için HDPE ve LDPE' ye göre yüksek olması, Çizelge 4.8' de görülen PP pirolizi sonucu gaz konsantrasyonlarının diğer iki türe göre yüksek olmasının bir sonucu olarak açıklanabilir.

Çizelge 4.8. Adsorpsiyon Deneylerinde Aktivasyonsuz Kolonlarda Tutulan Gaz Konsantrasyonları

Plastik Türü	**Bileşik Adı**	**Piroliz Sonucu Oluşan Gaz Konsantrasyonu (µg/L)**			**Aktivasyonsuz Kolonda Tutulan Gaz Konsantrasyonu (µg/L)**		
		500°C	**600°C**	**700°C**	**500°C**	**600°C**	**700°C**
HDPE	Pentan	205.47	218.96	222.05	15.00	18.00	107.99
	Hekzan	168.95	177.50	181.74	39.00	55.00	45.22
	Benzen	149.66	157.96	164.51	33.00	26.00	80.69
	Toluen	72.62	76.89	79.55	33.00	24.00	65.23
	Oktan	33.79	33.50	37.16	5.92	5.74	16.40
	Etilbenzen	8.31	7.92	9.09	1.78	2.28	8.50
	Stiren	6.39	6.45	6.97	0.18	1.25	5.78
LDPE	**Bileşik Adı**	**500°C**	**600°C**	**700°C**	**500°C**	**600°C**	**700°C**
	Pentan	256.27	489.74	884.39	29.20	85.00	103.00
	Hekzan	206.20	514.96	739.61	126.62	502.00	478.00
	Benzen	170.89	228.45	351.34	129.62	121.00	80.00
	Toluen	85.78	116.45	127.70	74.00	41.00	52.00
	Oktan	45.68	93.47	118.71	11.30	8.20	15.60
	Etilbenzen	9.17	34.23	42.86	8.95	24.90	23.50
	Stiren	6.84	59.45	112.00	1.51	16.50	11.60
PP	**Bileşik Adı**	**500°C**	**600°C**	**700°C**	**500°C**	**600°C**	**700°C**
	Pentan	934.55	987.63	1052.13	121.96	188.42	177.23
	Hekzan	55.08	56.74	59.27	15.23	16.23	13.41
	Benzen	43.01	44.96	47.31	4.01	12.70	11.90
	Toluen	16.29	15.42	17.16	5.56	6.12	5.99
	Oktan	19.71	18.42	20.83	4.78	8.70	36.80
	Etilbenzen	5.27	5.42	5.52	1.54	1.42	2.86
	Stiren	14.10	14.42	14.84	0.79	1.60	3.63

Çizelge 4.9’ a göre, aktivasyonlu kolonlarda piroliz sıcaklığı arttıkça tutulan gaz konsantrasyonları da artmaktadır. Türler arasındaki tutunma verimi farklarını açıklamak için verilen Şekil 4.4-Şekil 4.6 ile bir değerlendirme yapılmıştır. Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9 birlikte incelendiğinde aktivasyonsuz kok kolonlarında tutunan gaz ürünlerin tutunma verimlerinin tüm türler için; %11.5-12 seviyelerinden %40-90 seviyelerine kadar çıktığı görülmektedir. Bu durum aktivasyon metodunun çalışmada kullanılan her plastik türünde başarıyla işlediğinin bir göstergesidir. Çizelge 4.2’de gösterilen BET sonuçlarında aktivasyon sonrası elde edilen yüzey oranı artış oranları benzer şekilde ve yaklaşık oranlarla konsantrasyon cinsinden tutunma miktarlarına da yansımıştır. BET sonuçlarında en yüksek verimin alındığı LDPE 700 °C’lik denemenin kok aktivasyonunda tutunma verimi noktasında da aynı sonuçlar elde edilmiş durumdadır. Ancak stiren türü gaz ayrışımının tutunması noktasında bu kok diğer türlere kıyasla daha başarısız olmuştur. Bu durum LDPE türü plastiklerin diğer türlere kıyasla daha az karbon bağı yapmış olmasından dolayı kok karakterizasyonun da ortaya çıkmış olabilecek bir farklılığa işaret edebilir (Kurbanova ve ark., 1997).

Çizelge 4.9. Adsorpsiyon Deneylerinde Aktivasyonlu Kolonlarda Tutulan Gaz Konsantrasyonları

Plastik Türü	Bileşik Adı	Piroliz Sonucu Oluşan Gaz Konsantrasyonu (µg/L)			Aktivasyonlu Kolonda Tutulan Gaz Konsantrasyonu (µg/L)		
		500°C	600°C	700°C	500°C	600°C	700°C
HDPE	Pentan	205.47	218.96	222.05	51.92	159.65	191.74
	Hekzan	168.95	177.50	181.74	60.82	135.41	118.11
	Benzen	149.66	157.96	164.51	27.10	47.70	82.50
	Toluen	72.62	76.89	79.55	52.63	59.56	71.63
	Oktan	33.79	33.50	37.16	13.53	17.56	22.01
	Etilbenzen	8.31	7.92	9.09	2.82	5.09	8.45
	Stiren	6.39	6.45	6.97	3.25	5.40	6.12
LDPE	**Bileşik Adı**	**500°C**	**600°C**	**700°C**	**500°C**	**600°C**	**700°C**
	Pentan	256.27	489.74	884.39	223.41	443.96	812.41
	Hekzan	206.20	514.96	739.61	142.96	459.23	697.42
	Benzen	170.89	228.45	351.34	145.23	187.23	337.12
	Toluen	85.78	116.45	127.70	71.23	105.23	112.85
	Oktan	45.68	93.47	118.71	36.8	85.00	110.23
	Etilbenzen	9.17	34.23	42.86	7.85	24.53	39.50
	Stiren	6.84	59.45	112.00	4.45	5.41	10.27
PP	**Bileşik Adı**	**500°C**	**600°C**	**700°C**	**500°C**	**600°C**	**700°C**
	Pentan	934.55	987.63	1052.13	394.45	592.23	815.63
	Hekzan	55.08	56.74	59.27	34.88	41.53	42.13
	Benzen	43.01	44.96	47.31	17.45	21.60	29.42
	Toluen	16.29	15.42	17.16	12.23	11.52	14.19
	Oktan	19.71	18.42	20.83	10.50	13.52	14.20
	Etilbenzen	5.27	5.42	5.52	1.56	3.28	5.17
	Stiren	14.10	14.42	14.84	5.07025	12.23	13.92

Çizelge 4.10'da verilen aktif karbona ait tutunma miktarları yaygın olarak kullanılan ve kabul görülen bir adsorban ile aktivasyon sonrası elde edilen piroliz koklarından oluşan üretilmiş adsorbanın kıyaslanmasına olanak vermektedir. Bu kıyaslama ile birlikte özellikle nispeten yüksek sıcaklıklarda elde edilen kokun yine yüksek sıcaklıklarda elde edilen gaz ürünleri adsorplama noktasında AC ile yakın düzeylerde olduğu görülmektedir. Bu durumu değerlendirmek için tüm plastik türlerinin ana gaz ürün bileşeni olan pentana bakıldığında, PP türü atıkların pirolizinde, 700 °C 'lik hedef sıcaklıkta AC kolonunda %76.04'lük bir başarıyla tutunma görülürken, aktivasyonlu koktan oluşan kolonda tutunma verimi %77'dir. HDPE türü atıkların pirolizinde de pentan benzer şekilde AC kolonunda %89.18 veriminde tutunmuşken aktivasyonlu kok kolonunda 700 °C'lik hedef sıcaklıkta %50 başarı ile tutunmuştur. LDPE türünde AC kolonun pentan tutunması %90 düzeyinde olmakla birlikte aynı oran aktivasyonlu kolonlar da %91.85 seviyelerine kadar çıkmıştır. Çizelge 4.2'deki BET

sonuçlarında görülebileceği gibi aktivasyon sonrası en yüksek verim alınmış iki kok olan LDPE 700 ve PP 700 türü koklar için ve tüm gaz bileşenler göz önüne alınarak bir değerlendirme yapıldığında AC ile neredeyse aynı düzeylerde tutunma gösterebilmiş oldukları açık bir şekilde Çizelge 4.9 ve Çizelge 4.10'da görülebilmektedir.

Çizelge 4.10. Adsorpsiyon Deneylerinde AC Kolonlarda Tutulan Gaz Konsantrasyonları

Plastik Türü	**Bileşik Adı**	**Piroliz Sonucu Oluşan Gaz Konsantrasyonu (µg/L)**			**Aktif Karbon (AC) Kolonda Tutulan Gaz Konsantrasyonu (µg/L)**		
		500°C	**600°C**	**700°C**	**500°C**	**600°C**	**700°C**
HDPE	Pentan	205.47	218.96	222.05	164.56	155	197.53
	Hekzan	168.95	177.50	181.74	156.29	146	179.56
	Benzen	149.66	157.96	164.51	135.45	137.88	161.7
	Toluen	72.62	76.89	79.55	52	71.56	74.23
	Oktan	33.79	33.50	37.16	30.23	32.77	31.96
	Etilbenzen	8.31	7.92	9.09	7.45	6.45	8.45
	Stiren	6.39	6.45	6.97	6.12	5.96	6.84
LDPE	**Bileşik Adı**	**500°C**	**600°C**	**700°C**	**500°C**	**600°C**	**700°C**
	Pentan	256.27	489.74	884.39	245.89	452.96	797.45
	Hekzan	206.20	514.96	739.61	203.52	495.23	687.12
	Benzen	170.89	228.45	351.34	158.88	196.45	335.45
	Toluen	85.78	116.45	127.70	79.56	109.52	122.12
	Oktan	45.68	93.47	118.71	37.55	88.74	114.71
	Etilbenzen	9.17	34.23	42.86	8.14	27.53	35.42
	Stiren	6.84	59.45	112.00	5.15	5.63	9.45
PP	**Bileşik Adı**	**500°C**	**600°C**	**700°C**	**500°C**	**600°C**	**700°C**
	Pentan	934.55	987.63	1052.13	779.436	752.73	798.42
	Hekzan	55.08	56.74	59.27	49.85	55.32	57.77
	Benzen	43.01	44.96	47.31	42.41	41.96	42.73
	Toluen	16.29	15.42	17.16	15.45	13.23	13.78
	Oktan	19.71	18.42	20.83	11.83	17.45	17.96
	Etilbenzen	5.27	5.42	5.52	5.01	5.16	4.97
	Stiren	14.10	14.42	14.84	10.7473	40.41	10.98

Tüm bu sonuçlara bakarak kok aktivasyon metodunun HDPE, LDPE ve PP türü plastik atıkların pirolizinden elde edilen kok materyalinin adsorpsiyon potansiyelini arttırma noktasında başarılı olduğu söylenebilir. Bununla birlikte aktivasyonsuz hallerinde bile piroliz koklarının en azından kendi türlerine ait gaz ayrışımların bir kısmında özellikle yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon noktasında olumlu sonuçlar verdiği söylenebilecek bir diğer önemli sonuçtur. Çizelge 4.9'da verilmiş olan ve aktivasyonlu koklardan oluşan kolonlarda tutunan bazı konsantrasyonların Çizelge 4.10'da verilen AC

tutunma konsantrasyonlarına olan yakınlığı bu çalışmanın amacına ulaştığının bir göstergesi olmuştur.

4.3.1. Adsorpsiyon Verimlerinin Belirlenmesi

Adsorpsiyon denemelerinden elde edilen adsorpsiyon verimleri tüm adsorbanlar için hesaplanmıştır. Hesaplamada aşağıda verilen formül kullanılmıştır. Burada, C_{in} (ppm ve C_e (ppm) gaz fazındaki ürünün sırasıyla giriş ve denge durumundaki konsantrasyonlarıdır.

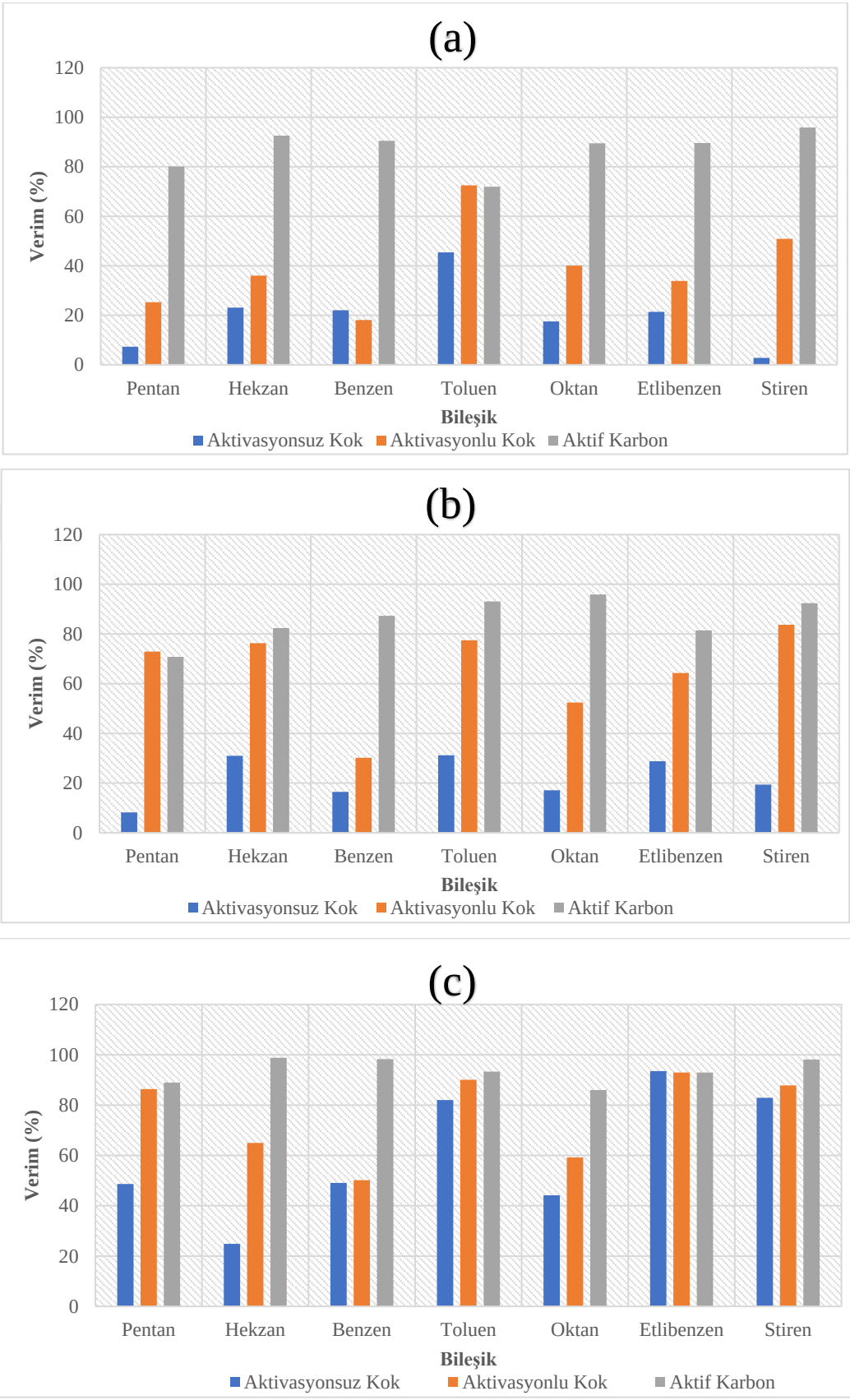
$$Adsorpsiyon\ Verimi\ (\%) = \left(\frac{C_{in} - C_e}{C_{in}}\right) \times 100 \quad (4.3)$$

HDPE türü plastik atıkların pirolizinden elde edilen gaz ürünlerin, adsorpsiyon denemeleri sonrasında aktivasyonlu koklardan, aktivasyonsuz koklardan ve referans olması amacıyla AC dan oluşan kolonlarda tutunma verimleri GC-MS analizleriyle takip edilmiştir. PE türü plastik atıkların termokimyasal prosesler ile parçalanması sonucunda oluşan gaz ürün çoğunlukla C1 ve C4 grubu olefinleri içermektedir. (Achilias ve ark., 2007; Soğancıoğlu, 2016). Ancak bu gruba ek olarak sıcaklık değişimi ile, özellikle bu çalışmada hedef sıcaklık olarak tercih edilmiş yüksek sıcaklıklarda, aromatik bileşikler de gözlemlenebilmektedir. Bu çalışmada kullanılan tüm plastik atık türleri için, gaz ürün kompozisyonunun çoğunlukla pentan, hekzan, benzen, toluen, oktan, etilbenzen ve strien'den oluştuğu literatür çalışmalarında yine GC-MS analizleri ile tespit edilmiştir (Soğancıoğlu, 2016). Bu tespite dayanarak, ilgili gaz bileşenler için yapılan GC-MS analizleri sonrası HDPE türü plastik atıkların gaz ürünlerine dair tutunma verimi Şekil 4.4'de verildiği gibidir. Buna göre, adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan aktivasyonlu ve aktivasyonsuz kok adsorban için, genellikle tüm bileşenler için, piroliz sıcaklığı 500°C' den 700°C' ye arttıkça artan verimlerle adsorplanmışlardır. Bunun nedeni olarak bu sıcaklık gazları için kullanılan kok örneklerinin de elde edildiği sıcaklıklara bağlı olarak gözeneklilik yapıları arttığı söylenebilir. AC adsorbanı ise bu iki gruba göre daha yüksek adsorpsiyon verimi göstermiş ve her üç hedef sıcaklıktan meydana gelen gaz bileşenlerini %70-90 aralığında değişen benzer oranlarda adsorplamıştır.

Şekil 4.4'deki tutunma verimlerinde görülebilecek bir diğer sonuç HDPE türü kokların yüzey alanı ve gözenek hacmi yüksek aktivasyonlu hallerinin, aktivasyonsuz hallerine kıyasla daha yüksek tutunma verimi sergilediği olacaktır. Bununla birlikte 700 °C'lik hedef sıcaklığa ait sonuçlarda görülen, aktivasyonlu koklar ile aktivasyonsuz

koklar arasındaki verimsel yakınlık, kok karakterinin saf halinde bile yüksek sıcaklıkta gözenekliliğin artmış olması anlamına gelmektedir. Özellikle gaz ürün muhtevasında yer alan etilbenzen ve strien tutunma verimleri aktivasyonlu hallerine oldukça yakın olmakla birlikte AC ile de büyük benzerlik göstermektedir. Şekil 4.4'de görülen tutunma verimleri göstermektedir ki aktivasyon metodu özellikle benzen ve toluen gibi aromatiklerin tutunmasındaki verim arttırmaktadır. Özellikle nispeten düşük sıcaklıklarda (500-600 °C) bu verim en üst düzeydedir. Ancak 600 °C'nin geçilmesiyle birlikte aktivasyon verimi yine görülmekle birlikte, kok karakteri saf halde de morfolojik değişim gösterdiği için bu verim sınırlı kalmaktadır. Bu durum Çizelge 4.2'de gösterilen BET analizi sonuçları ve Çizelge 4.4'te gösterilen SEM görüntülemeleri ile paralellik göstermektedir.

HDPE türü aktivasyonsuz kokların en yüksek verimle adsorbe ettiği bileşenler 500, 600 ve 700 °C piroliz sıcaklıkları için sırasıyla toluen, toluen ve etilbenzen olmuştur. Bu plastik türünden elde edilen aktivasyonlu koklarda ise aynı piroliz sıcaklıkları için sırasıyla toluen, stiren ve etilbenzen en yüksek verimle adsorbe edilmiştir.



Şekil 4.4. HDPE türü plastik atıkların piroliz gaz ürünlerinin (a)500 °C, (b)600°C ve (c)700°C hedef sıcaklığında tutunma verimleri.

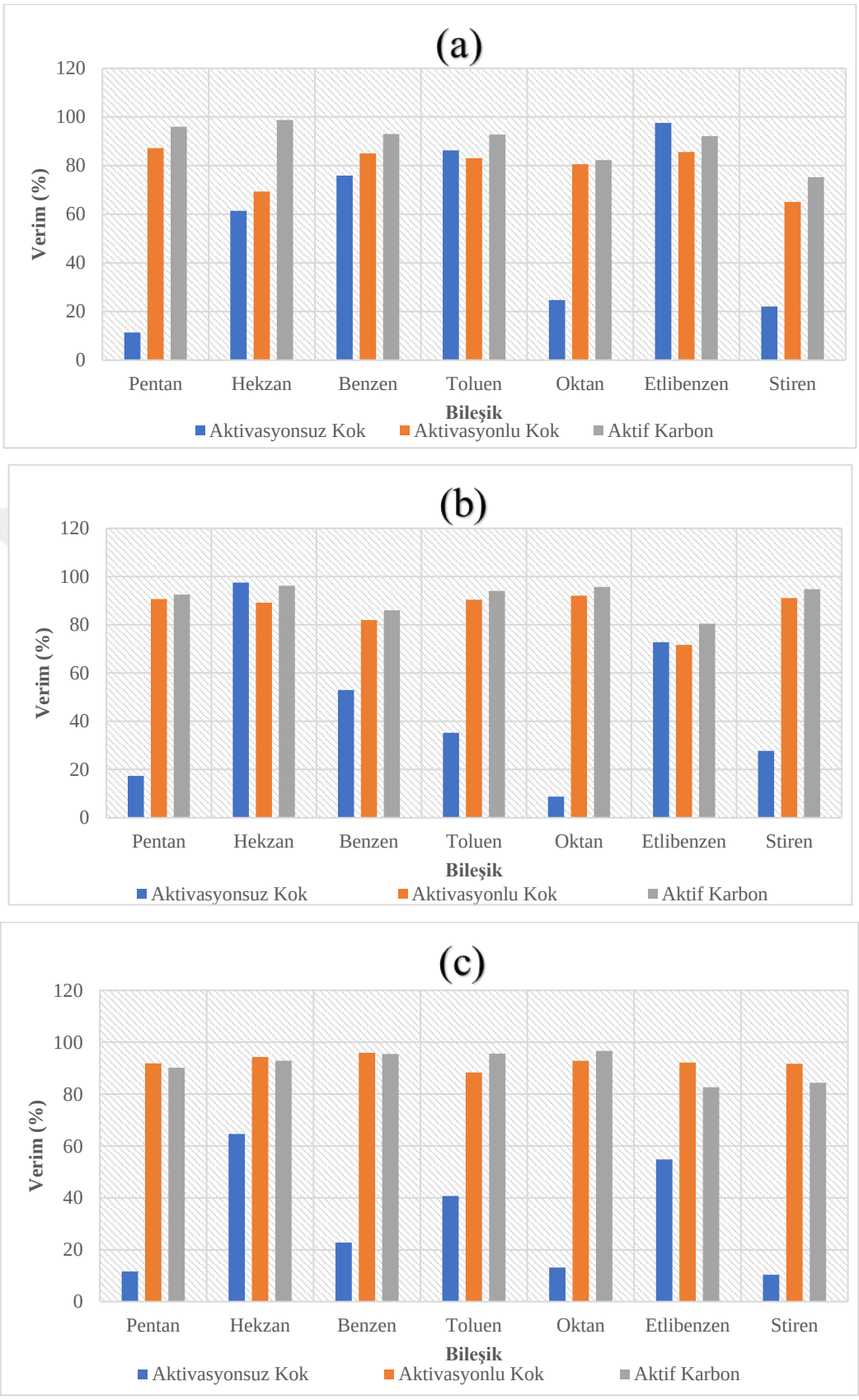
Şekil 4.5'te verilen LDPE türü plastik atıkların pirolizine ait gaz ürün tutunma verimleri incelendiğinde, HDPE türünde olduğu gibi olefin türü gazların, aktivasyon metodunun koklar üzerinde uygulanmasıyla birlikte tutunma veriminde gözle görülen bir artış olduğu dikkat çekmektedir. Bununla birlikte HDPE türünden farklı olarak LDPE kok ürünlerinden oluşturulmuş kolonlarda, aktivasyonsuz hallerinde dahi, aromatiklerin tutunmasında 500 °C'den başlayarak yüksek verim göstermiştir. Bu durum çalışma için seçilen hedef sıcaklık aralığının doğru bir seçim olduğunu ispatlar nitelikte olmakla birlikte, aktivasyon metodunun da başarısının bir göstergesidir.

LDPE pirolitik gazı adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan aktivasyonlu ve aktivasyonsuz kok adsorban için, HDPE' ye benzer olarak genellikle tüm bileşenler için, piroliz sıcaklığı 500°C' den 700°C' ye arttıkça artan verimlerle adsorplanmışlardır. AC adsorbanı ise bu iki gruba göre daha yüksek adsorpsiyon verimi göstermiştir.

Çizelge 4.2'de gösterilmiş olan BET sonuçlarına göre, aktivasyon sonrası morfolojisi en çok değişen bu doğrultuda yüzey alanı en çok artan kok türü olan LDPE türü plastiklerin 700 °C hedef sıcaklığındaki kokları, hem C1-C4 grubu olefinlerin hem de aromatiklerin tutunmasında aktivasyonsuz hallerine oranla yüksek adsorpsiyon verimi Şekil 4.5'de göstermektedirler. Bununla birlikte bir diğer dikkat çeken durum ise aynı tür kokların tutunma verimi noktasında AC ile de oldukça yakın olmasıdır.

LDPE türü aktivasyonsuz kokların en yüksek verimle adsorbe ettiği bileşenler 500, 600 ve 700 °C piroliz sıcaklıkları için sırasıyla etilbenzen, hekzan ve hekzan olmuştur. Bu plastik türünden elde edilen aktivasyonlu koklarda ise aynı piroliz sıcaklıkları için sırasıyla pentan, oktan ve benzen en yüksek verimle adsorbe edilmiştir.

Her iki PE türü plastik atık için de, aktivasyonlu koklardan oluşan kolonlarda tutunma verimlerinin AC'da olduğu gibi her gaz bileşende çok yakın seyrettiği ve bu verimin sıcaklık artışıyla birlikte daha da arttığı görülmektedir. Düz zincirli bir alkan türü olan ve oldukça uçucu özellikte olan hekzanın, LDPE için 600 °C'de aktivasyonsuz halde bile yüksek verimle tutuluyor oluşu ve tüm sıcaklıklarda aktivasyonsuz koklarda gaz bileşen tutunması, istisnai durumlar hariç, %10-20 seviyesindeyken aktivasyonlu koklarda oluşan kolonlarda bu oran %60-100 aralığına kadar artmış oluşu, AC alternatifi bir adsorban arayışında başarılı olunduğunun bir göstergesidir.



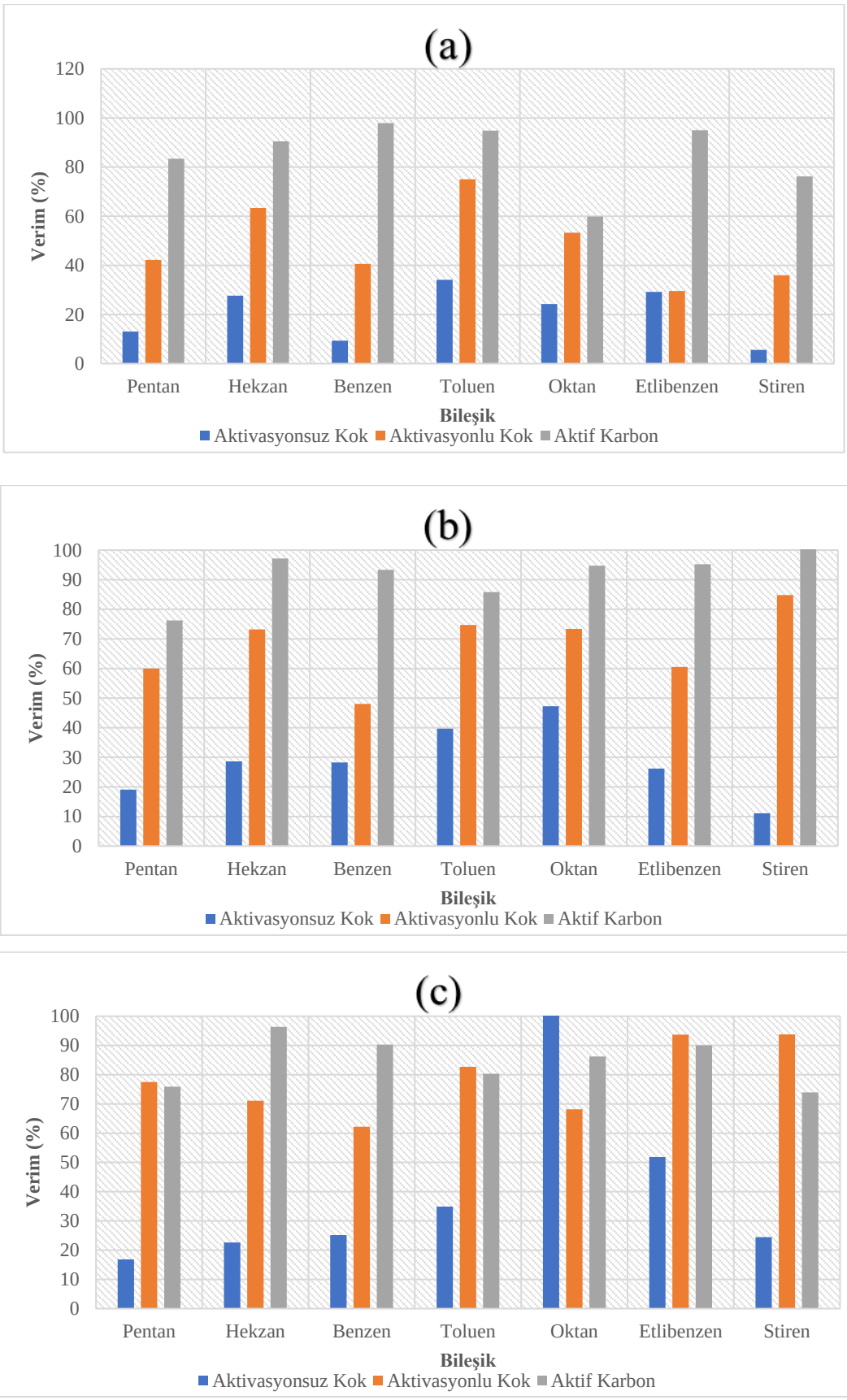
Şekil 4.5. LDPE türü plastik atıkların piroliz gaz ürünlerinin (a)500 °C, (b)600°C ve (c)700°C hedef sıcaklığında tutunma verimleri.

PP türü plastik atıkların piroliz sonrası elde edilen gaz ürünün adsorpsiyon denemeleri sonucu elde edilen tutunma verimleri Şekil 4.6'da gösterilmektedir. PP türü çalışmada kullanılan diğer atık türleri olan PE'lerden yapısal farklılıklarıyla ayrılmaktadır. Bu farklılık gaz ürün karakterizasyonuna da etki etmekle birlikte temel olarak olefin ve aromatiklerin konsantrasyonları değişkenlik göstermemektedir (Achilias ve ark., 2007). PP pirolitik gazı aktivasyonlu ve aktivasyonsuz kok adsorban için, genellikle tüm bileşenler için, piroliz sıcaklığı 500°C' den 700°C' ye arttıkça artan verimlerle adsorplanmışlardır. HDPE ve LDPE türü pirolitik gazlarında olduğu gibi, PP pirolitik gazları da AC tarafından her üç sıcaklık için de kok adsorbanlara göre daha yüksek verimlerle adsorplanırken gaz bileşenlerin tutunma verimleri de birbirine benzer bir durum göstermiştir.

Şekil 4.6'da her sıcaklık ve her gaz bileşen için, aktivasyonlu ve aktivasyonsuz haller arasında tutunma verimlerinin artışı dikkat çekmektedir. 500 °C hedef sıcaklığında tüm gaz bileşenleri için verim %10-20 aralığından, aktivasyonla birlikte %45-80 aralığına kadar yükselmiştir. Aynı artış 600 °C'de %5-10 seviyesinden %45-60 düzeylerine olurken 700 °C'de %10-30 aralığından %60-90 seviyelerine kadar çıkmıştır. Bu durum aktivasyon metodunun PP türü içinde verimli olduğunu ve tutunma yüzdesini arttırdığının bir göstergesidir. Bununla birlikte Çizelge 4.2'deki BET analizi sonuçlarına bakıldığında PP türüne ait koklar gözeneklilik açısından LDPE'ye göre az yüzey alanı ve gözenek hacmi gösterirken gaz tutunma verimleri açısından da LDPE'ye göre daha düşük bir verim göstermiştir.

Çizelge 4.2'deki BET sonuçlarında da AC ile oldukça yakınlık gösteren PP700 koklarının aktivasyonlu halleri, olefinler, alkanlar ve aromatiklerde AC ile yakın verimlerde tutunma gerçekleştirmiştir. PP türü aktivasyonsuz kokların en yüksek verimle adsorbe ettiği bileşenler 500, 600 ve 700 °C piroliz sıcaklıkları için sırasıyla toluen, oktan ve oktan olmuştur. Bu plastik türünden elde edilen aktivasyonlu koklarda ise aynı piroliz sıcaklıkları için sırasıyla toluen, stiren ve stiren en yüksek verimle adsorbe edilmiştir.

Bu sonuçlardan hareketle HDPE, LDPE ve PP türü plastik türleri için, aktivasyonsuz ve aktivasyonlu kokların adsorpsiyon verimleri piroliz sıcaklığı arttıkça artış göstermiştir. BET ve SEM sonuçlarında görülen sıcaklığa bağlı artan gözeneklilik yapısı da bu durumu desteklemiştir. Adsorpsiyon verimleri açısından AC' a en yakın ve diğer iki türden daha yüksek verim gösteren plastik türü ise LDPE türü olmuştur.



Şekil 4.6. PP türü plastik atıkların piroliz gaz ürünlerinin (a)500 °C, (b)600°C ve (c)700°C hedef sıcaklığında tutunma verimleri.

4.3.2. Adsorpsiyon İzotermlerinin Oluşturulması

Adsorpsiyon sistemlerinin tasarımında denge adsorpsiyon izotermleri önemlidir. Genel olarak, adsorpsiyon izotermleri, adsorpsiyonun kapsamını ve mekanizmasını açıklayan ampirik ilişkilerdir. Kok üzerine piroliz gazı bileşenlerinin adsorpsiyon prosesini anlamak ve denge izotermini değerlendirmek için, deneysel adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uydurularak modellenmiştir. Bu modellerin geçerliliği, R^2, regresyon katsayısı ve normalize edilmiş standart sapma olarak tanımlanan Δq (%) ile değerlendirilmiştir. Langmuir izoterm modeli, adsorbent yüzeyindeki aktif bölgelerin dağılımının uniform olduğunu kabul eder (Reynolds ve Richards, 2015).

Langmuir izoterm modelinin lineer olmayan formu aşağıdaki denklem ile ifade edilir (Langmuir, 1918).

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{4.4}$$

Burada, q_e (ppm) denge durumundaki adsorpsiyon kapasitesidir. C_e (ppm) denge durumundaki gaz fazı konsantrasyonudur, q_{max} (mg/g) adsorbentin tek katmanlı adsorpsiyon kapasitesidir, K_L (L/mg) Langmuir adsorpsiyon sabitidir.

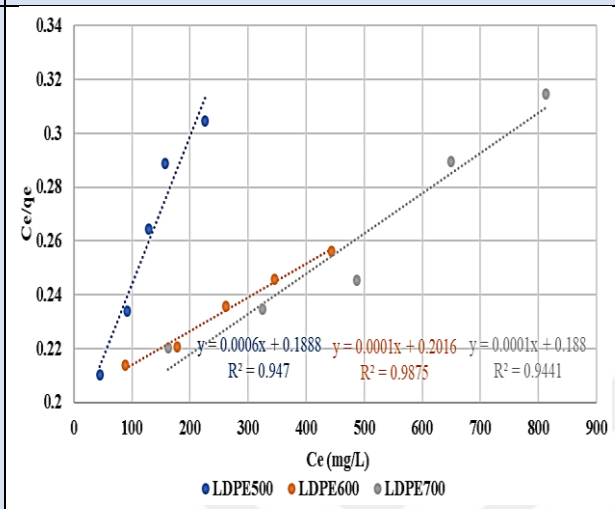
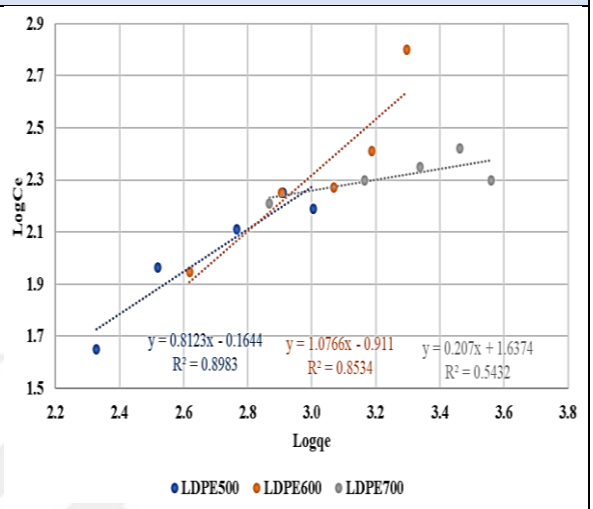
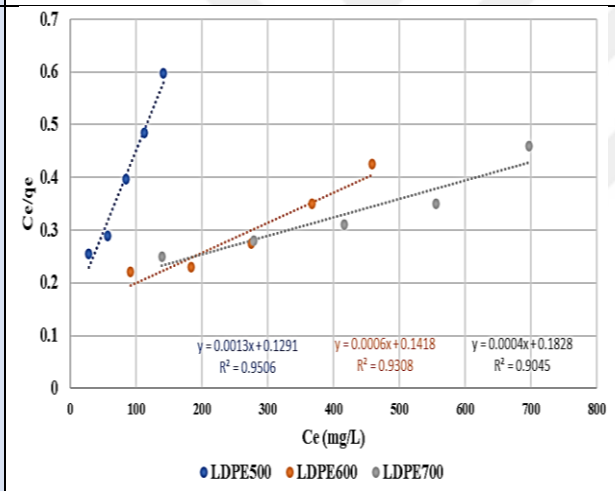
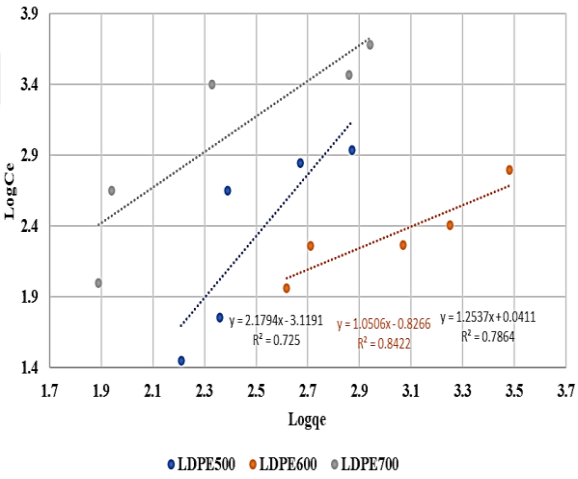
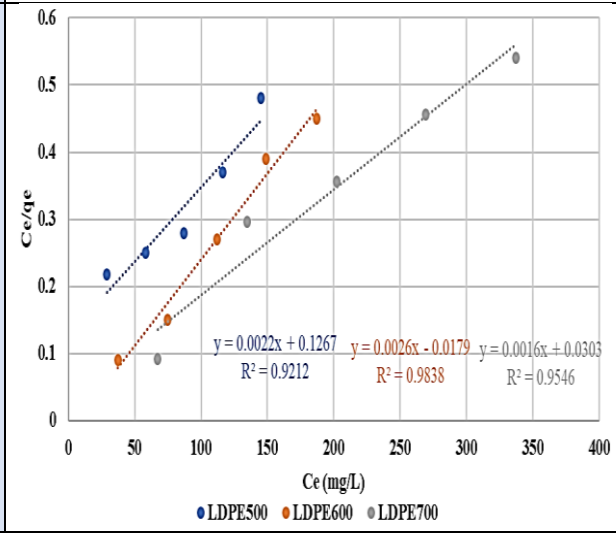
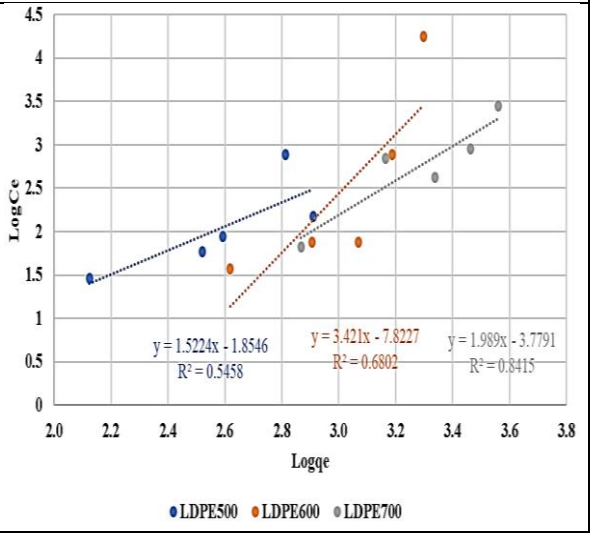
Freundlich izoterm modeli, heterojen yüzeylerde ideal olmayan adsorpsiyon için uygundur. Heterojenite, yüzeydeki farklı fonksiyonel grupların varlığı ve çeşitli adsorbent-adsorbat etkileşimlerinden kaynaklanır. Freundlich izoterm modelinin lineer olmayan formu aşağıdaki denklem ile ifade edilir (Freundlich, 1906).

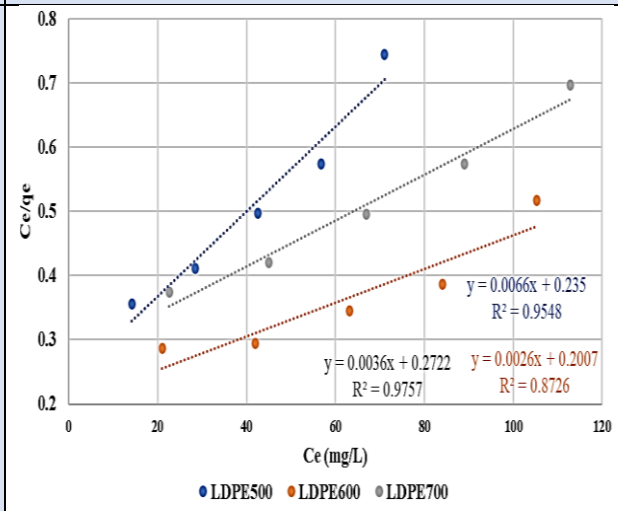
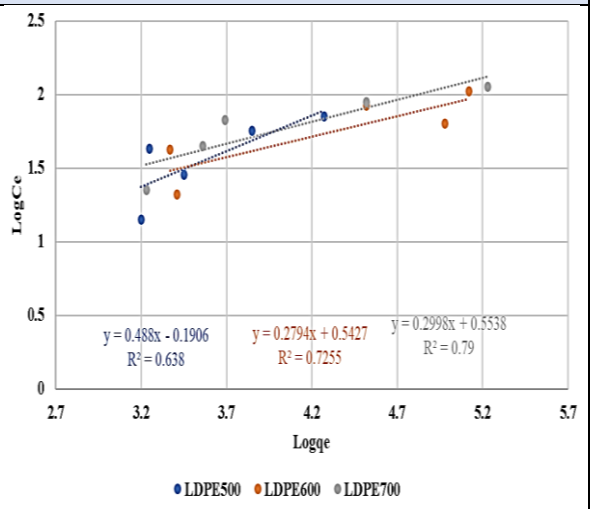
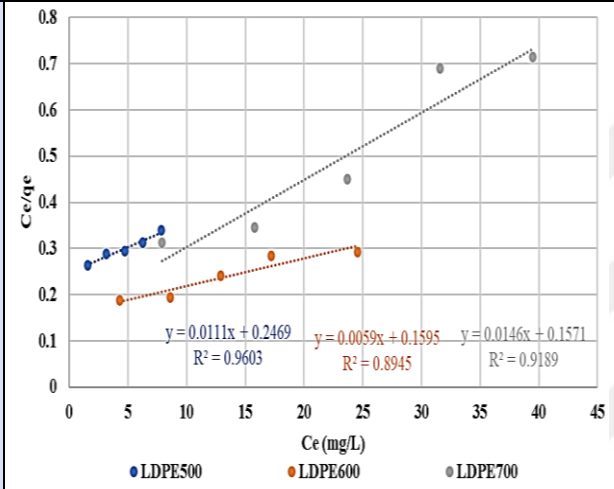
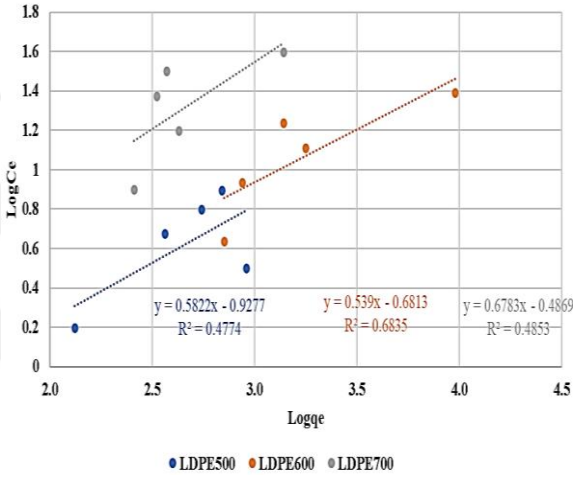
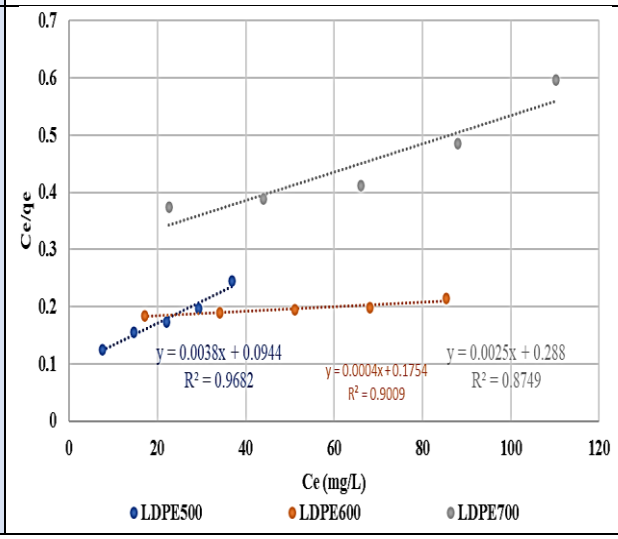
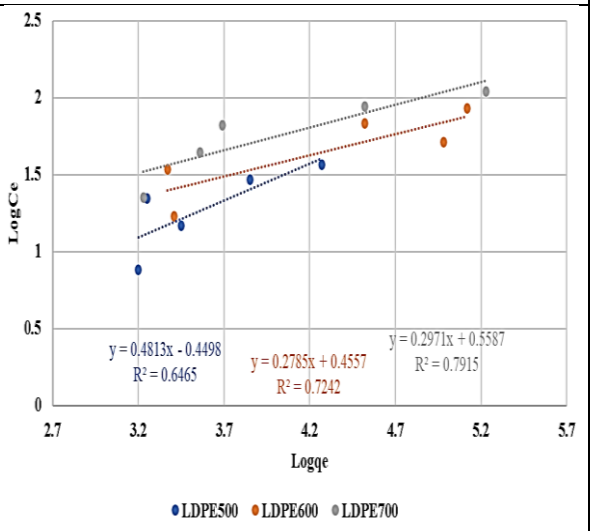
$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \tag{4.5}$$

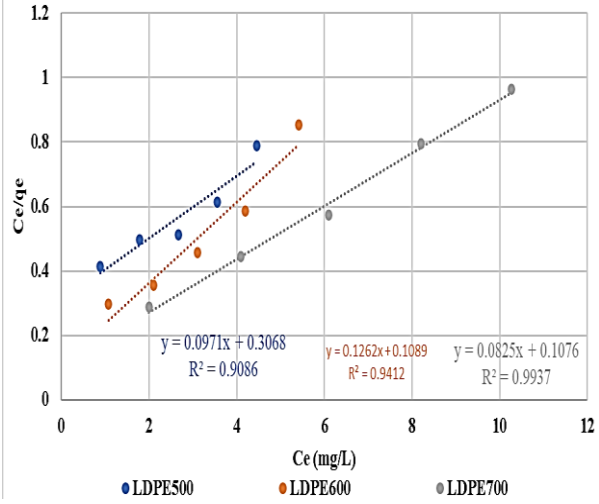
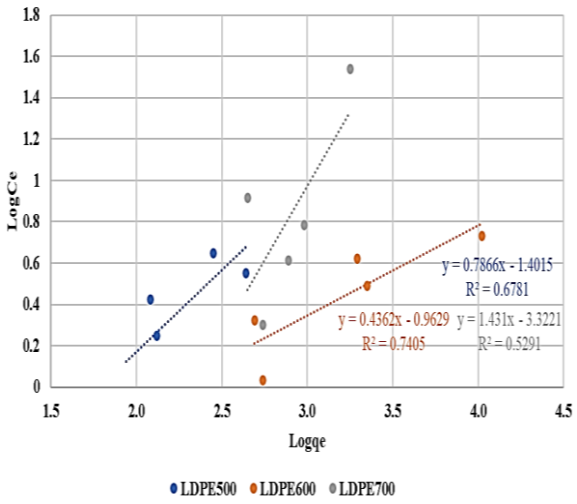
Burada, K_f [(mg/g) $(L/mg)^{1/n}$] Freundlich adsorpsiyon sabitidir. 1/n terimi, aktif merkezlerin veri dağılımının heterojenliğini gösterir ve adsorpsiyon yoğunluğunun bir ölçüsüdür.

Adsorpsiyon izoterm modelleri, excel programı kullanılarak gerçekleştirilen lineer regresyon analizi kullanılarak deneysel verilere uyarlanmıştır. Tahmini izoterm parametreleri, modellerin lineer değerlendirmelerine göre belirlenmiştir.

Çizelge 4.11. Tüm Gaz Bileşenlerinin LDPE Adsorbenti Üzerinde Langmuir ve Freundlich İzoterm Modelleri

GAZ	LANGMUIR	FREUNDLICH
PENTAN		
HEKZAN		
BENZEN		

GAZ	LANGMUIR	FREUNDLICH
TOLUEN		
ETİLBENZEN		
OKTAN		

GAZ	LANGMUIR	FREUNDLICH
STİREN		

Kok üzerine piroliz gazlarının adsorpsiyon prosesini anlamak için farklı sıcaklıklarda elde edilen Langmiur ve Freundlich izoterm modellerinin çizimleri yapılmıştır. Bu izoterm modelleri Çizelge 4.11'de sunulmuştur. Bu izoterm modellerine ait model parametrelerinin hesabı Çizelge 4.12'de gösterilmektedir.

Çizelge 4.12. Tüm Gaz Bileşenlerinin LDPE Adsorbenti Üzerine Gaz Fazı Adsorpsiyonu İçin İzoterm Model Parametreleri

GAZ TÜRÜ	İzoterm Modeller	Parametreler	500 ˚C	600 ˚C	700 ˚C
PENTAN	Langmuir	q_{maks} (mg/g)	16	100	100
		K_L (m^3/mg)	0.003177	0.000496	0.000532
		R^2	0.94	0.98	0.94
	Freundlich	K_f [(mg/g)(L/mg)$^{1/n}$]	0.848	0.402	5.141
		1/n	0.812	1.076	0.207
		R^2	0.89	0.85	0.54
HEKZAN	Langmuir	q_{maks} (mg/g)	7.69	16.66	25
		K_L (m^3/mg)	0.010	0.000423	0.00218
		R^2	0.95	0.93	0.90
	Freundlich	K_f [(mg/g) (L/mg)$^{1/n}$]	0.044	0.437	1.041
		1/n	2.1794	1.0506	1.2537
		R^2	0.72	0.84	0.78
BENZEN	Langmuir	q_{maks} (mg/g)	4.54	38.4	62.5
		K_L (m^3/mg)	0.0173	0.1452	0.0528
		R^2	0.92	0.98	0.95
	Freundlich	K_f [(mg/g) (L/mg)$^{1/n}$]	0.156	0.0004	0.02284
		1/n	1.522	3.421	1.989
		R^2	0.54	0.68	0.84
TOLUEN	Langmuir	q_{maks} (mg/g)	15.51	38.46	27.77
		K_L (m^3/mg)	0.028	0.0129	0.013
		R^2	0.95	0.87	0.97
	Freundlich	K_f [(mg/g) (L/mg)$^{1/n}$]	0.826	1.72	1.739
		1/n	0.488	0.279	0.299
		R^2	0.63	0.72	0.79

GAZ TÜRÜ	İzoterm Modeller	Parametreler	500 ˚C	600 ˚C	700 ˚C
ETİLBENZEN	Langmuir	q_{maks} (mg/g)	90.09	169.491	68.493
		K_L (m^3/mg)	0.0449	0.0369	0.0929
		R^2	0.96	0.89	0.91
	Freundlich	K_f[(mg/g)(L/mg)$^{1/n}$]	0.395	0.505	0.614
		1/n	0.5822	0.539	0.6783
		R^2	0.47	0.68	0.48
OKTAN	Langmuir	q_{maks} (mg/g)	263.15	250	400
		K_L (m^3/mg)	0.0402	0.00228	0.00868
		R^2	0.96	0.90	0.87
	Freundlich	K_f[(mg/g)(L/mg)$^{1/n}$]	0.6370	1.57	1.740
		1/n	0.481	0.278	0.297
		R^2	0.64	0.72	0.79
STİREN	Langmuir	q_{maks} (mg/g)	10.29	7.92	12.12
		K_L (m^3/mg)	0.316	1.159	0.76
		R^2	0.90	0.94	0.99
	Freundlich	K_f[(mg/g)(L/mg)$^{1/n}$]	0.246	0.381	0.036
		1/n	0.786	0.436	1.431
		R^2	0.67	0.74	0.52

Çizelge 4.12'de verilen Langmuir ve Freundlich izoterm verilerine bakıldığında, Freunclich izotermlerinin, Langmuir izotermlerine göre daha düşük korelasyon (R^2) gösterdiği görülmektedir. Lamngmuir izoterm parametrelerinde R^2 değerlerinin her tür ve sıcaklıkta en düşük 0.87 ve en yüksek 0.99 olduğu görülmüştür. Bu durum LDPE adsorbanı üzerinde gaz fazı adsorpsiyonunda Langmuir izotermiyle uyumlu olduğunun göstergesidir. LDPE adsorbanının maksimum tek katmanlı adsorpsiyon kapasitesi (qmax) değeri ise adsorpsiyonun uyumlu olduğu tespit edilen Langmuir izoretmleri için 4.54 mg/g ve 400 mg/g arasında seyretmektedir. Minimum değer olan 4.54 mg/g, benzen türünde ve 500 $^{\circ}$C'de görülmüş olup en yüksek q_{max} değeri 700 $^{\circ}$C'de oktan bileşeninde kaydedilmiştir.

Langmuir izoterminde yüzeyde adsorplanan moleküllerin tek tabaka halinde adsorplandığı, adsorpsiyonda yüzeyin her tarafının örtülmediği yer yer örtülmelerin oluştuğu, yüzeyin her tarafında adsorpsiyon enerjisinin aynı olduğu ve yüzeyde tutunan moleküller arasında etkileşme olmadığı gibi varsayımlar geliştirilmiştir. LDPE 700 koklarında Langmuir izoterminin görülmesi bu noktada adsorpsiyon mekanizmasını anlayabilmemize olanak sağlayacaktır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında, HDPE, LDPE ve PP türü plastik atıkların piroliz edilmesi sonucu elde edilen katı ürünlerin (kok) değerlendirilmesi için farklı bir yaklaşım sergilenmiş olup, aynı zamanda bir diğer piroliz ürünü olan gaz ayrışımların çevreye olan etkilerinin de minimuma indirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla yapılan çalışmada sıfır atık yaklaşımına uyulmuş olup, kok ürün karakterizasyonunun saf halinin ve aktivasyon prosedürüne uğramış halinin adsorpsiyon kapasitesi araştırılmış ve çevreye olumsuz etkileri bilinen gaz ürün bu yeni tip adsorbanda tutunmaya çalışılmıştır. Piroliz koklarından elde edilen bu adsorbanın verimliliğinin değerlendirilmesinde AC referans olarak kabul edilmiş olup, değerlendirmede analitik metotlar kullanılmıştır. Çalışmada elde edilen veriler doğrultursun da elde edilen önemli sonuçlar şu şekildedir;

- Piroliz koklarını elde etmek amacıyla yapılan denemelerde genel olarak yüksek sıcaklıklar tercih edilmiş olup HDPE, LDPE ve PP türü plastik atıklar için piroliz sıcaklığı arttıkça yani 500°C' den 700°C 'ye çıktıkça plastik koku miktarları azalmıştır. Ancak 600°C'de kok miktarlarında artışların gözlemlenmiş olduğu görülmektedir. Gaz ürün üretiminin HDPE türü plastik atıklarda 500-700 °C'lik hedef sıcaklığı aralığında %30 ile %45 aralığında olduğu, aynı aralığın LDPE türü plastik atıklarda %25-35 ve PP türü plastik atıklarda ise %37-54 periyodunda gözlenmiştir.

- BET sonuçlarında kok aktivasyonunun, kok materyalinin yüzey alanını arttığı ve bunun da adsorpsiyon kapasitesini HDPE türünde %75-85 LDPE türünde %75-95 ve PP türünde %80-90'a varan düzeylerde arttırdığı görülmüştür. Bu durum seçilen aktivasyon metodu uygulamasının bir başarı göstergesidir. BET analizi sonuçlarına göre aktivasyondan sonra, referans AC' a en yakın gözenek özelliklerini gösteren plastik türü LDPE türü olmuştur. Artan piroliz sıcaklıklarında elde edilen piroliz koklarının aktivasyon işleminin daha işlevsel olduğu gözlenmiş ve por hacmi ve yüzey alanı bakımından en yüksek değerlere sahip ve adsorpsiyon açısından daha verimli olabileceği düşünülen kok numunesinin aktivasyonlu LDPE 700 numunesi olduğu anlaşılmıştır.

- SEM görüntülemelerine göre, çalışma kapsamında kullanılan tüm plastik atık türleri için aktivasyon metodu kokların yapısını AC topoğrafyasına yakın hale getirmiştir. PE türü atıkların koklarının SEM sonuçlarında bu durum daha net gözlemlenmiştir. Her üç plastik türü kokları için de, aktivasyondan sonra SEM görüntülerinden elde edilen artan gözeneklilik yapısı BET analizleri sonuçları ile de desteklenmiştir.
- HDPE türü aktivasyonsuz kokların en yüksek verimle adsorbe ettiği bileşenler 500, 600 ve 700 °C piroliz sıcaklıkları için sırasıyla toluen, toluen ve etilbenzen olmuştur. Bu plastik türünden elde edilen aktivasyonlu koklarda ise aynı piroliz sıcaklıkları için sırasıyla toluen, stiren ve etilbenzen en yüksek verimle adsorbe edilmiştir. LDPE türü aktivasyonsuz kokların en yüksek verimle adsorbe ettiği bileşenler 500, 600 ve 700 °C piroliz sıcaklıkları için sırasıyla etilbenzen, hekzan ve hekzan olmuştur. Bu plastik türünden elde edilen aktivasyonlu koklarda ise aynı piroliz sıcaklıkları için sırasıyla pentan, oktan ve benzen en yüksek verimle adsorbe edilmiştir. Her iki PE türü plastik atık içinde, aktivasyonlu koklardan oluşan kolonlarda tutunma verimlerinin AC'da olduğu gibi her gaz bileşende çok yakın seyrettiği ve bu verimin sıcaklık artışıyla birlikte daha da arttığı görülmektedir. PP türü aktivasyonsuz kokların en yüksek verimle adsorbe ettiği bileşenler 500, 600 ve 700 °C piroliz sıcaklıkları için sırasıyla toluen, oktan ve oktan olmuştur. Bu plastik türünden elde edilen aktivasyonlu koklarda ise aynı piroliz sıcaklıkları için sırasıyla toluen, stiren ve stiren en yüksek verimle adsorbe edilmiştir.
- HDPE, LDPE ve PP türü plastik türleri için, aktivasyonsuz ve aktivasyonlu kokların adsorpsiyon verimleri piroliz sıcaklığı arttıkça artış göstermiştir. BET ve SEM sonuçlarında görülen sıcaklığa bağlı artan gözeneklilik yapısı da bu durumu desteklemiştir. Adsorpsiyon verimleri açısından AC' a en yakın ve diğer iki türden daha yüksek verim gösteren plastik türü ise aktivasyonlu LDPE türü olmuştur.
- Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları en yüksek adsorpsiyon verimi değerlerinin elde edildiği LDPE türü plastik atıklardan elde edilen aktivasyonlu kokun adsorban olarak kullanıldığı adsorpsiyon deneyleri için gerçekleştirilmiştir. Her bir gaz bileşeni için modelleme çalışmaları ayrı ayrı yapılmıştır. Yapılan çalışmalara göre

tüm gaz bileşenleri için Langmuir izotermi deneysel verileri daha iyi tanımlamıştır. Langmuir izotermi, adsorbent üzerinde aktif bölgelerin dağılımın üniform olduğunun ve yüzeyde adsorplanan moleküllerin tek tabaka halinde adsorplandığı, adsorpsiyonda yüzeyin her tarafının örtülmediği yer yer örtülmelerin oluştuğu, yüzeyin her tarafında adsorpsiyon enerjisinin aynı olduğu ve yüzeyde tutunan moleküller arasında etkileşme olmadığı gibi varsayımlar yapılabileceğinin bir göstergesidir.

- Langmuir izotermi adsorpsiyonun fiziksel özellik gösterdiğinin ve kok materyalin adsorpsiyona uygun olduğunun bir ifadesidir.

5.2. Öneriler

Bu tez çalışması sonucunda elde edilen veriler doğrultusunda HDPE, LDPE ve PP türü plastik atıklardan elde edilen piroliz koklarının, kullanılan üç aşamalı aktivasyon işlemiyle birlikte plastik pirolizinden elde edilen gaz ürünlerin adsorpsiyonunda değerlendirilebileceği ispatlanmıştır. Bu doğrultuda bu çalışma sonrasında yapılabilecek öneriler şöyledir;

- Kullanılmış plastik türlerine dair yapılan analizler genişletilerek, aktivasyonlu ve aktivasyonsuz koklar, termo gravimetrik analiz ve FTIR analizlerine tabi tutulmak suretiyle, elde edilen bulguların arttırılması sağlanabilir ve yöntemin saha uygulamalarına olan uygunluğu noktasında çalışmalar genişletilebilir.
- Adsorpsiyon kolon tasarımı çalışmada elde edilmiş kinetiklere de uygun olacak şekilde standardize edilerek tutunma verileri noktasında daha net sonuçlar elde edilebilir.
- Çalışma prensipleri, kentsel plastik atıkların büyük çoğunluğunu oluşturan HDPE, LDPE ve PP'in haricinde yoğun olarak bulunan PS, PET ve PVC türü atıklarda da denenerek, bu tip plastik atıklar için de bu yöntem incelenebilir.
- Elde edilen adsorbanın, ekonomik olarak AC ile rekabet edebilirliğinin değerlendirilmesi akademik bulguların saha uygulamalarına taşınabilmesi açısından önem taşımaktadır.

KAYNAKLAR

Achilias, D., Roupakias, C., Megalokonomos, P., Lappas, A. ve Antonakou, E., 2007, Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP), *Journal of hazardous materials*, 149 (3), 536-542.

Ahmad, I., Khan, M. I., Khan, H., Ishaq, M., Tariq, R., Gul, K. ve Ahmad, W., 2015, Pyrolysis study of polypropylene and polyethylene into premium oil products, *International journal of green energy*, 12 (7), 663-671.

Al-Salem, S., 2009, Establishing an integrated databank for plastic manufacturers and converters in Kuwait, *Waste Management*, 29 (1), 479-484.

Al-Salem, S. ve Khan, A., 2014, On the degradation kinetics of poly (ethylene terephthalate)(PET)/poly (methyl methacrylate)(PMMA) blends in dynamic thermogravimetry, *Polymer Degradation and Stability*, 104, 28-32.

Al-Salem, S., Antelava, A., Constantinou, A., Manos, G. ve Dutta, A., 2017, A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW), *Journal of Environmental Management*, 197, 177-198.

Allen, H. L., Berry, W. W. ve Leibfried, R. W., 1983, Regeneration of activated carbon, Google Patents.

Altın, S., 2005, Polietilen atıklardan pirolizle elde edilen sıvı ürünün hidrojenasyonu, *Yüksek lisans tezi*.

Aracil, I., Fullana, A., Conesa, J. A. ve Sidhu, S. S., 2005, Influence of chlorine and oxygen on the formation of chlorobenzenes during PVC thermal decomposition.

Ay, İ., 2013, Plastik Çeşitleri, Balıkesir, http://w3.balikesir.edu.tr/~ay/lectures/pm/plastikte.mek2.pdf:

Bagri, R. ve Williams, P. T., 2002, Catalytic pyrolysis of polyethylene, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63 (1), 29-41.

Basan, S., 2001, Polimer Kimyası, Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, p.

Beltrame, P. L., Carniti, P., Audisio, G. ve Bertini, F., 1989, Catalytic degradation of polymers: Part II—Degradation of polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*, 26 (3), 209-220.

Bernardo, M., Lapa, N., Gonçalves, M., Mendes, B., Pinto, F., Fonseca, I. ve Lopes, H., 2012, Physico-chemical properties of chars obtained in the co-pyrolysis of waste mixtures, *Journal of hazardous materials*, 219, 196-202.

Bockhorn, H., Hornung, A. ve Hornung, U., 1999, Mechanisms and kinetics of thermal decomposition of plastics from isothermal and dynamic measurements, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 50 (2), 77-101.

Brems, A., Baeyens, J. ve Dewil, R., 2012, Recycling and recovery of post-consumer plastic solid waste in a European context, *Thermal Science*, 16 (3), 669-685.

Buekens, A. ve Huang, H., 1998, Catalytic plastics cracking for recovery of gasoline-range hydrocarbons from municipal plastic wastes, *Resources, Conservation and Recycling*, 23 (3), 163-181.

Chin, B. L. F., Yusup, S., Al Shoaibi, A., Kannan, P., Srinivasakannan, C. ve Sulaiman, S. A., 2014, Kinetic studies of co-pyrolysis of rubber seed shell with high density polyethylene, *Energy conversion and management*, 87, 746-753.

Choma, J., Jaroniec, M. ve Piotrowska, J., 1987, On the mesopore correction of adsorption data used for characterizing microporous structure of activated carbons, *Materials chemistry and physics*, 18 (4), 409-421.

Conesa, J. A., Marcilla, A. ve Font, R., 1994, Kinetic model of the pyrolysis of polyethylene in a fluidized bed reactor, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 30 (1), 101-120.

Conesa, J. A., Marcilla, A., Font, R. ve Caballero, J. A., 1996, Thermogravimetric studies on the thermal decomposition of polyethylene, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 36 (1), 1-15.

Çepelioğullar, Ö. ve Pütün, A. E., 2013, Utilization of two different types of plastic wastes from daily and industrial life, *Journal of Selcuk University Natural and Applied Science*, 2 (2), 694-706.

Demirbas, A., 2004, Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72 (1), 97-102.

Demirbaş, A., 2001, Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals, *Energy conversion and management*, 42 (11), 1357-1378.

Dertli, H., 2004, Farklı aktivasyon yöntemlerinin aktif karbon özelliklerine etkisi.

Dias, J. M., Alvim-Ferraz, M. C., Almeida, M. F., Rivera-Utrilla, J. ve Sánchez-Polo, M., 2007, Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review, *Journal of Environmental Management*, 85 (4), 833-846.

Environment, U., 2018, World Environment Day Owerview (WEF), https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/25398/WED%20Messaging%20Two-Page%2027April.pdf?sequence=12&isAllowed=y

Evans, M., Halliop, E. ve MacDonald, J., 1999, The production of chemically-activated carbon, *Carbon*, 37 (2), 269-274.

FakhrHoseini, S. M. ve Dastanian, M., 2013, Predicting pyrolysis products of PE, PP, and PET using NRTL activity coefficient model, *Journal of Chemistry*, 2013.

Freeman, J. J. ve McLeod, A. I., 1983, Nitrogen BET surface area measurement as a fingerprint method for the estimation of pore volume in active carbons, *Fuel*, 62 (9), 1090-1091.

Freundlich, H., 1906, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem*, 57 (385471), 1100-1107.

Grieco, E. ve Baldi, G., 2012, Pyrolysis of polyethylene mixed with paper and wood: Interaction effects on tar, char and gas yields, *Waste Management*, 32 (5), 833-839.

Harris, K., Gaskin, J., Sonon, L. ve Das, K., 2006, Characterization of pyrolysis char for use as an agricultural soil amendment, *American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America International Annual Meetings. Nov*, 12-16.

Hu, S., Xiang, J., Sun, L., Xu, M., Qiu, J. ve Fu, P., 2008, Characterization of char from rapid pyrolysis of rice husk, *Fuel processing technology*, 89 (11), 1096-1105.

Jamradloedluk, J. ve Lertsatitthanakorn, C., 2014, Characterization and utilization of char derived from fast pyrolysis of plastic wastes, *Procedia Engineering*, 69, 1437-1442.

Jung, S.-H., Cho, M.-H., Kang, B.-S. ve Kim, J.-S., 2010, Pyrolysis of a fraction of waste polypropylene and polyethylene for the recovery of BTX aromatics using a fluidized bed reactor, *Fuel processing technology*, 91 (3), 277-284.

Karacan, F. ve Karacan, S., 2014, Production And Characterization Of Activated Carbon From Çanakkale-Çan Lignite By Koh And Zncl2 Activation, *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 20 (1), 1-8.

Kastner, J. R., Miller, J. ve Das, K., 2009, Pyrolysis conditions and ozone oxidation effects on ammonia adsorption in biomass generated chars, *Journal of hazardous materials*, 164 (2-3), 1420-1427.

Kurbanova, R., Mirzaoğlu, R., Karataş, İ. ve Uçan, İ., 1997, Polimer ve Plastikler Teknolojisi, *SÜ Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları, KONYA*.

Küçükgül, E. Y., 2004, Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi.

Langmuir, I., 1918, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical society*, 40 (9), 1361-1403.

Marcilla, A., Garcia-Quesada, J., Sanchez, S. ve Ruiz, R., 2005, Study of the catalytic pyrolysis behaviour of polyethylene–polypropylene mixtures, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 74 (1-2), 387-392.

Marcilla, A., Beltrán, M. ve Navarro, R., 2009, Thermal and catalytic pyrolysis of polyethylene over HZSM5 and HUSY zeolites in a batch reactor under dynamic conditions, *Applied catalysis B: environmental*, 86 (1-2), 78-86.

Mastellone, M., 1999, Thermal treatments of plastic wastes by means of fluidized bed reactors, *Italy: Second University of Naples*.

Mastral, F., Esperanza, E., Garcıa, P. ve Juste, M., 2002, Pyrolysis of high-density polyethylene in a fluidised bed reactor. Influence of the temperature and residence time, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63 (1), 1-15.

Miskolczi, N., Bartha, L., Deák, G., Jover, B. ve Kallo, D., 2004, Thermal and thermo-catalytic degradation of high-density polyethylene waste, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72 (2), 235-242.

Moltó, J., Font, R. ve Conesa, J. A., 2007, Kinetic model of the decomposition of a PET fibre cloth in an inert and air environment, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79 (1-2), 289-296.

Naderi, M., 2015, Chapter Fourteen–Surface Area: Brunauer–Emmett–Teller (BET), *Progress in Filtration and Separation, edited by: Tarleton, S., Academic Press, Oxford*, 585-608.

Onwudili, J. A., Insura, N. ve Williams, P. T., 2009, Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86 (2), 293-303.

Park, K.-B., Jeong, Y.-S., Guzelciftci, B. ve Kim, J.-S., 2019, Characteristics of a new type continuous two-stage pyrolysis of waste polyethylene, *Energy*, 166, 343-351.

PE, 2019, Plastics: the Facts 2019, an Analysis of European Plastics Production, Demand and Wastes Data. . PE.

Prabir, B., 2010, Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory, *Published by Else¬ vier Inc*.

Qinglan, H., Chang, W., Dingqiang, L., Yao, W., Dan, L. ve Guiju, L., 2010, Production of hydrogen-rich gas from plant biomass by catalytic pyrolysis at low temperature, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (17), 8884-8890.

Reeve, R. N., 2002, Introduction to environmental analysis, John Wiley & Sons, p.

Reynolds, T. D. ve Richards, P. A., 2015, Çevre Mühendisliğinde Temel İşlemler ve Süreçler, p.

Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G. ve Sing, K. S., 2013, Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications, Academic press, p.

Saka, C., 2012, BET, TG–DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl2, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 95, 21-24.

Sakata, Y., Uddin, M. A. ve Muto, A., 1999, Degradation of polyethylene and polypropylene into fuel oil by using solid acid and non-acid catalysts, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51 (1-2), 135-155.

Scott, D., Czernik, S., Piskorz, J. ve Radlein, D. S. A., 1990, Fast pyrolysis of plastic wastes, *Energy & Fuels*, 4 (4), 407-411.

Sharma, B. K., Moser, B. R., Vermillion, K. E., Doll, K. M. ve Rajagopalan, N., 2014, Production, characterization and fuel properties of alternative diesel fuel from pyrolysis of waste plastic grocery bags, *Fuel processing technology*, 122, 79-90.

Sharuddin, S. D. A., Abnisa, F., Daud, W. M. A. W. ve Aroua, M. K., 2016, A review on pyrolysis of plastic wastes, *Energy conversion and management*, 115, 308-326.

Singh, R. K. ve Ruj, B., 2016, Time and temperature depended fuel gas generation from pyrolysis of real world municipal plastic waste, *Fuel*, 174, 164-171.

Sodero, S. F., Berruti, F. ve Behie, L. A., 1996, Ultrapyrolytic cracking of polyethylene—a high yield recycling method, *Chemical Engineering Science*, 51 (11), 2805-2810.

Sogancioglu, M., Yel, E. ve Ahmetli, G., 2017, Pyrolysis of waste high density polyethylene (HDPE) and low density polyethylene (LDPE) plastics and production of epoxy composites with their pyrolysis chars, *Journal of Cleaner Production*, 165, 369-381.

Soğancıoğlu, M., 2016, Evsel Termoplastik Atıkların Piroliz Ürünleri Ve Yeni Değerlendirme Yaklaşımları, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi*, Konya.

Sørum, L., Grønli, M. ve Hustad, J., 2001, Pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid wastes, *Fuel*, 80 (9), 1217-1227.

Statista, 2019, Global plastic production from 1950 to 2018 (in million metric tons). , www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950:

Uddin, M. A., Koizumi, K., Murata, K. ve Sakata, Y., 1997, Thermal and catalytic degradation of structurally different types of polyethylene into fuel oil, *Polymer Degradation and Stability*, 56 (1), 37-44.

Williams, P. T. ve Williams, E. A., 1999a, Fluidised bed pyrolysis of low density polyethylene to produce petrochemical feedstock, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51 (1-2), 107-126.

Williams, P. T. ve Williams, E. A., 1999b, Interaction of plastics in mixed-plastics pyrolysis, *Energy & Fuels*, 13 (1), 188-196.

Williams, P. T. ve Slaney, E., 2007, Analysis of products from the pyrolysis and liquefaction of single plastics and waste plastic mixtures, *Resources, Conservation and Recycling*, 51 (4), 754-769.

Wong, H.-W. ve Broadbelt, L. J., 2001, Tertiary resource recovery from waste polymers via pyrolysis: neat and binary mixture reactions of polypropylene and polystyrene, *Industrial & engineering chemistry research*, 40 (22), 4716-4723.

Yang, X., Sun, L., Xiang, J., Hu, S. ve Su, S., 2013, Pyrolysis and dehalogenation of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE): A review, *Waste Management*, 33 (2), 462-473.

Yaşar, H., 2001, Plastikler Dünyası, *Ankara*, TMMOB Makine Mühendisleri Odası, p.