



**DÜŞÜK YOĞUNLUKLU POLİETİLEN ATIKLARINDAN
KARBON NANOTÜP ELDESİ**

Yüksek Lisans Tezi

Hasret AKGÜN

Eskişehir 2019

**DÜŞÜK YOĞUNLUKLU POLİETİLEN ATIKLARINDAN
KARBON NANOTÜP ELDESİ**

Hasret AKGÜN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Müfide BANAR**

**Eskişehir
Eskişehir Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Ağustos 2019**

Bu tez çalışması Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 1001 projeleri kapsamında desteklenmiştir (Proje No: 117Y041).

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Hasret AKGÜN'ün “Düşük Yoğunluklu Polietilen Atıklarından Karbon Nanotüp Eldesi” başlıklı Çevre Mühendisliği Anabilim Dalındaki Yüksek Lisans Tezi 21.08.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

<u>Jüri Üyeleri</u>	<u>Unvanı Adı-Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı) :	Prof. Dr. Müfide BANAR	
Üye :	Prof. Dr. Aysun ÖZKAN	
Üye :	Dr. Öğr. Üyesi Göktuğ GÜNKAYA	

Prof. Dr. Murat TANIŞLI
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

ÖZET

DÜŞÜK YOĞUNLUKLU POLİETİLEN ATIKLARINDAN KARBON NANOTÜP ELDESİ

Hasret AKGÜN

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ağustos 2019

Danışman: Prof. Dr. Müfide BANAR

Bu tezde, ülkemizde oldukça yüksek miktarda oluşan plastik atıkların ürüne dönüştürülmesi ve bu ürünün de nanoteknolojik bir ürün olması hipotezinden yola çıkılmış ve plastik atık türü olarak düşük yoğunluklu polietilen atıklar (LDPE), nanoteknolojik ürün olarak da karbon nanotüp (CNT) üzerine yoğunlaşmıştır. Tezin birinci aşamasında, LDPE atıkları piroliz edilmiş, daha sonra kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi ile karbon nanotüp üretimi gerçekleştirilmiştir. Piroliz işlemi; üç farklı ısıtma hızı (5-10-20°C/dk) ve üç farklı sıcaklıkta (400-600-800°C), katkı maddesi olmadan ve zeolit, atık kil ve atık arıtma çamuru olmak üzere üç farklı katkı maddesi varlığında yapılarak, optimum katı, sıvı ve gaz ürün verimleri belirlenmiştir. Belirlenen optimum koşullarda (600°C sıcaklık, 20°C/dk ısıtma hızı) elde edilen piroliz gaz ürününden, CVD yöntemi ile 600-800°C’de ve Fe (demir) ve Ni (nikel) katalizörlüğünde, karbon nanotüp üretimi yapılmaya çalışılmıştır.

Anahtar sözcükler: Karbon Nanotüp (CNT), Kimyasal Buhar Çöktürme (CVD), Katalizör, Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), Piroliz

ABSTRACT

CARBON NANOTUBE PRODUCTION FROM WASTE LOW DENSITY POLYETHYLENE

Hasret AKGÜN

Department of Environmental Engineering Programme in Environmental Sciences

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, August 2019

Supervisor: Prof. Dr. Mufide BANAR

In this thesis, the hypothesis that the plastic wastes produced in our country in high amounts are transformed into products and that this product is a nanotechnological product is focused on. In the first step of the thesis, LDPE wastes were pyrolyzed and then carbon nanotube production was carried out by chemical vapor deposition (CVD) method. Pyrolysis process; three different heating rates (5-10-20°C/min) and three different temperatures (400-600-800°C), without additives and in the presence of three different additives, zeolite, waste clay and waste sludge, optimum solid, liquid and gas product yields were determined. It was tried to produce carbon nanotube from the pyrolysis gas product obtained under determined optimum conditions (600°C temperature, 20°C/min heating rate) at 600-800 ° C by CVD method and catalyzed by Fe (iron) and Ni (nickel).

Keywords: Carbon nanotube (CNT), Chemical vapor deposition (CVD), Catalyst, Low Density Polyethylene (LDPE), Pyrolysis

ÖNSÖZ

Bu tezin hazırlanmasındaki katkılarından dolayı;

Çalışmam süresince tüm bilgi, yardım ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyerek bu çalışmanın ortaya çıkmasını sağlayan başta danışman hocam Prof. Dr. Müfide BANAR olmak üzere, Prof. Dr. Aysun ÖZKAN, Dr. Öğr. Üyesi Zerrin GÜNKAYA ve Dr. Öğr. Üyesi Alp ÖZDEMİR'e;

Taramalı elektron mikroskop analizlerini gerçekleştiren Anadolu Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi'nden Dr. Öğr. Üyesi Göktaş GÜNKAYA'ya;

Çalışmam süresince sabırla konu, kaynak ve yöntem açısından bana sürekli yardımda bulunan çalışma arkadaşım Ece YAPICI'ya

Çalışmam boyunca yardımlarını esirgemeyen, hep yanımda olan, değerli arkadaşlarım Kübra CEBECİ TOPBAŞ ve Müge TAŞ'a

Beni her koşulda destekleyen, maddi ve manevi daima yanımda olan sevgili ailem; annem Rahime AKGÜN ve babam Mesut AKGÜN'e;

Sonsuz sevgi ve en içten teşekkürlerimi sunarım.

Hasret AKGÜN

Ağustos 2019

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Hasret AKGÜN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
ÖNSÖZ	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
GÖRSELLER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. ATIK PLASTİKLERİN YÖNETİMİ.....	4
2.1. Atık Plastiklerden Kaynaklanan Çevresel Problemler.....	6
2.2. Atık Plastiklerin Geri Dönüşümü/ Geri Kazanımı	9
2.2.1. Birincil geri dönüşüm	10
2.2.2. İkincil geri dönüşüm.....	11
2.2.3. Üçüncül geri kazanım.....	11
2.2.4. Enerji geri kazanımı.....	12
2.3. Atık Plastiklerin Piroliz ile Geri Kazanımı	12
2.3.1. LDPE atıklarının pirolizi.....	14
2.3.2. Atık plastiklerin pirolizini etkileyen parametreler.....	16
2.3.2.1. Sıcaklık.....	16
2.3.2.2. Isıtma hızı.....	16
2.3.2.3. Hammadde bileşimi.....	17
2.3.2.4. Katalizör.....	17
2.3.2.5. Partikül boyutu.....	17
3. KARBON NANOTÜPLER, ÜRETİM YÖNTEMLERİ VE KULLANIM ALANLARI	19
3.1. Karbon Nanotüp Üretim Yöntemleri	20
3.1.1. Ark Deşarjı Yöntemi	20
3.1.2. Lazer Aşındırma Yöntemi.....	21

3.1.3 Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD).....	21
3.2. Karbon Nanotüp Kullanım Alanları	23
4. KONUSYLA İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	25
4.1. Atık Plastiklerin Pirolizi ile İlgili Çalışmalar	25
4.2. CNT Üretimi ile İlgili Çalışmalar	29
5. MATERYAL VE METOT	35
5.1. LDPE Atıklarının Başlangıç Analizleri	35
5.1.1. Nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon analizleri	36
5.1.2. Elementel analiz.....	37
5.1.3. TG analizi.....	38
5.2. LDPE Atıklarının Pirolizi	39
5.3. Ürün Karakterizasyonu	41
5.3.1.1. Elementel analiz.....	41
5.3.1.2. SEM analizi.....	41
5.3.2. Sıvı ürünlerin karakterizasyonu	42
5.3.2.1. Elementel analiz.....	42
5.3.2.2. GC-MS analizi.....	42
5.3.2.3 ¹ H-NMR	44
5.3.2.4. FT-IR	45
5.3.3 Gaz ürünlerin karakterizasyonu	46
5.4. Karbon Nanotüp Üretimi.....	47
5.4.1. Katalizörlerin hazırlanması	48
5.4.2. CVD yöntemi ile CNT büyütme	48
5.4.3. CNT'lerin karakterizasyonu	49
5.4.3.1. CNT'lerin XRD analizi.....	49
5.4.3.2. CNT'lerin SEM analizi.....	49
6. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME	50
6.1. Örneklerin Başlangıç Analiz Sonuçları.....	50
6.1.1. Nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon analizi sonuçları.....	50
6.1.2. Elementel analiz sonuçları.....	50
6.1.3. Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları	51

6.2. LDPE Atıklarının Piroliz Ürün Verimleri	51
6.3. Piroliz Ürünlerinin Karakterizasyonu	52
6.3.1. Katı ürünlerin karakterizasyonu	53
6.3.1.1. SEM analizi.....	53
6.3.2. Sıvı ürünlerin karakterizasyonu	53
6.3.2.1. Elementel analiz.....	53
6.3.2.2. GC-MS analizi.....	54
6.3.2.3. FT-IR analizi.....	56
6.3.2.4. ¹ H-NMR analizi.....	57
6.3.3. Gaz ürünlerin karakterizasyonu.....	58
6.4. Karbon Nanotüplerin Karakterizasyonu	58
6.4.1 XRD analiz sonuçları.....	59
6.4.2. SEM analizi sonuçları.....	60
7. SONUÇ	62
KAYNAKÇA	63
EKLER	
ÖZGEÇMİŞ	

TABLÖLER DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1. Polietilenin fiziksel parametreleri.....	6
Tablo 2.2. Bazı plastiklerin nem, sabit karbon, uçucu ve kül içerikleri.....	14
Tablo 2.3. Plastiklerin piroliz için uygunluğu.....	15
Tablo 6.1. LDPE atığı ve katkı maddelerinin başlangıç özellikleri.....	50
Tablo 6.2. LDPE atıklarının elementel analiz sonuçları.....	50
Tablo 6.3. LDPE atıklarının pirolizi sonucu elde edilen ürün verimleri (kuru-külsüz bazda).....	52
Tablo 6.4. LDPE atıklarının katkı maddeleri ile pirolizi sonucu elde edilen ürün verimleri (kuru-külsüz bazda).....	52
Tablo 6.5. LDPE atıklarının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları.....	54
Tablo 6.6. Sıvı ürünlerdeki alkan derişimleri (ppb).....	54
Tablo 6.7. Sıvı ürünlerdeki PAH derişimleri (ppb).....	55
Tablo 6.8. LDPE atıklarının pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin ¹ H-NMR analiz sonuçları.....	58
Tablo 6.9. Gaz ürün bileşenleri.....	58

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Plastik türleri ve numaraları.....	6
Şekil 2.2. Plastiklerin ve geleneksel yakıtların ısı değeri karşılaştırılması.....	10
Şekil 3.1. Kimyasal Buhar Çöktürme Yöntemi (CVD).....	22
Şekil 5.1. Yapılan çalışmaların akış şeması.....	35
Şekil 5.2. Sütun kromatografisi ile sıvı piroliz ürünlerinin fraksiyonlanması.....	44
Şekil 5.3. LDPE atıklarının pirolizi sonucu elde edilen gaz üründen CVD yöntemi ile CNT üretiminin şematik gösterimi.....	47
Şekil 6.1. Atık LDPE'nin TGA-dTGA eğrisi.....	51
Şekil 6.2. LDPE atığının pirolizi sonrası elde edilen katı ürünün SEM görüntüsü.....	53
Şekil 6.3. Sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları (20°C/dk-600°C) a) LDPE b) LDPE + %5 zeolit.....	56
Şekil 6.4. LDPE atıklarının piroliz sıvı ürünlerinin H-NMR spektrumları; a) LDPE b) LDPE + % 5 zeolit.....	57
Şekil 6.5. 800 ° C'de üretilen Ni/Al ₂ O ₃ katalizör üzerinde sentezlenen CNT'lerin XRD modeli.....	59
Şekil 6.6. Fe ₂ O ₃ ve NiO katalizör üzerinde sentezlenen CNT'lerin XRD modellerinin karşılaştırılması.....	60
Şekil 6.7. 800°C'de katalizör üzerinde büyütülen CNT'lerin SEM görüntüleri.....	60
Şekil 6.8. CNT'ye ait EDX sonuçları.....	61

GÖRSELLER DİZİNİ

Sayfa

Görsel 3.1. Tek duvarlı, çift duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüp.....	20
Görsel 5.1. LDPE, atık kil, atıksu arıtma çamuru ve zeolit örnekleri.....	36
Görsel 5.2. Elementel analiz cihazı.....	38
Görsel 5.3. TGA cihazı.....	39
Görsel 5.4. Piroliz reaktörü.....	40
Görsel 5.5. Evaporatör.....	41
Görsel 5.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	42
Görsel 5.7. GC-MS cihazı.....	43
Görsel 5.8. Sütun kromatografisi çalışmaları.....	44
Görsel 5.9. ¹ H-NMR cihazı.....	45
Görsel 5.10. FT-IR cihazı.....	45
Görsel 5.11. GC-TCD Cihazı.....	46
Görsel 5.12. CNT sentezinde kullanılan kimyasal buhar çöktürme fırını.....	48
Görsel 5.13. XRD cihazı.....	49
Görsel 6.1. 800°C sıcaklıkta çöken karbonların görüntüsü.....	59

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

BPA	: Bisphenol A (Bisfenol A)
CNT	: Carbon Nanotube (Karbon Nanotüp)
CO	: Karbonmonoksit
CO ₂	: Karbondioksit
CVD	: Chemical Vapor Decomposition (Kimyasal Buhar Biriktirme)
CCVD	: Catalytic Chemical Vapor Decomposition (Katalitik Kimyasal Buhar Biriktirme)
DEHA	: 2-etilheksil adipat
D _r G	: Gibbs serbest enerjisindeki değişim
DTA	: Differential Thermal Analysis (Termo Gravimetrik Analiz)
DTG	: Differential Thermogravimetry (Diferansiyel Termo Gravimetrik Analiz)
HDPE	: High-density polyethylene (Yüksek Yoğunluklu Polietilen)
LDPE	: Low-density polyethylene (Düşük Yoğunluklu Polietilen)
TÜDAM	: Değerlendirilebilir Atık Malzemeler Sanayicileri Derneği
PBDE	: Polybrominated diphenyl ether (Polibromlu difenil eter)
PCB	: Polychlorinated biphenyl (Poliklorlu bifenil)
PET	: Polyethylene terephthalate (Polietilen Teraftalat)
PP	: Polypropylene (Polipropilen)
PS	: Polystyrene (Polistiren)
PVC	: Polyvinyl chloride (Polivinil Klorür)
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
SPI	: Society of Plastic Industry (Plastik Endüstrisi Ticaret Birliği)

1. GİRİŞ

Son yıllarda ekonomik büyüme ve nüfus artışı, ambalaj, inşaat, sağlık hizmeti, elektronik, otomotiv gibi birçok sektörde artan plastik uygulamalarının yanı sıra plastik ürünler ve bunların üretiminde kullanılan hammadde talebini artırmaktadır. Plastiklere olan talebin son yirmi yılda daha hızlı büyüdüğü gözlemlenmiştir (Al-Salem vd., 2017). Küresel plastik üretimi 2017 yılında 348 milyon ton olarak gerçekleşmiş (Plastics Europe, 2018) ve 2000 yılından bu yana %75 oranında bir artış rapor edilmiştir (Das ve Tiwari, 2018). Türkiye’de ise plastik üretimi 9,6 milyon tona ulaşmıştır (PAGEV, 2018). Plastik üretimindeki yüksek artış, plastik atıklara sebep olmuş ve bu atıklar da birçok çevresel probleme neden olmuştur.

Plastik atıkların petrokimyasal kaynaklardan türetilmiş olması plastiğin hammaddesi olan ve yenilenemeyen fosil yakıtların bir parçası olan petrolün tüketimini de artırmıştır. Atık plastiklerin geri dönüşümü ve enerji geri kazanımı sürecinin yönetimi için birçok alternatif yöntem geliştirilmiştir. Ancak, geri dönüşüm yönteminde elle ayırma prosesinin yüksek işçilik maliyetlerine sebep olması ve su kontaminasyonunun proses sürekliliğini azaltması gibi sorunlarla karşılaşmıştır. Bu sorunların yanı sıra yüksek enerji ihtiyacının karşılanması için araştırmacılar ilgisini enerji geri kazanım yöntemlerine çevirmiştir (Kumar ve Singh 2011; Kılıçkalkan, 2012). Bu sebeple son zamanlarda ısıl dönüşüm proseslerinden olan piroliz, plastik atıkların değerlendirilmesi için ilgi çeken bir yöntem haline gelmiştir.

Piroliz, uzun zincirli polimer moleküllerinin ısı ve basınçla daha küçük ve daha az kompleks yapıdaki moleküllere küçültüldüğü bir ısıl bozunma reaksiyonudur. Piroliz prosesi boyunca, üretim ve rafineri gibi birçok endüstride kullanılabilen piroliz yağı, gaz ve katı ürün olmak üzere üç ürün oluşmaktadır. Piroliz ürün verimini optimize etmek için proses parametreleri değiştirilebilir, bu da piroliz prosesinin çalışma koşullarında esneklik sağlar. Geri dönüşümün tersine piroliz, su tüketimine ve kontaminasyonuna sebep olmaz. Birçok araştırma sonucunda piroliz prosesinin ürün verimi ve kalitesinin, kullanılan plastik türüne ve parametrelere bağlı olarak değiştiği gözlemlenmiştir. Piroliz prosesine etki eden başlıca parametreler; sıcaklık, ısıtma hızı, reaktör tipi, alıkoyma süresi, basınç, farklı katalizörlerin kullanımı ve taşıyıcı gazın türüdür (Papuga vd., 2016 Sharuddin, vd.,2016; Gao, 2010; Zattini vd., 2017). Piroliz sonucu oluşan katı, sıvı ve gaz ürünlerin verimleri ve miktarları bu parametrelere bağlı olarak değişim

göstermektedir.

Plastiklerin temel kaynağı karbondur ve 450°C üzerinde termal pirolizleri sonucunda bozunmaya başlarlar. Bu sıcaklıklarda katı ve sıvı ürünler oluşur. Daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında (600-800 C) özellikle aromatikler, C₂H₄ and CH₄ ürünler oluşur. Bu durumda plastikler, hidrokarbonlar, karbon siyahı/aktif karbon, grafen, karbon fiberler ve karbon nanotüp gibi karbon bazlı ürünler için önemli bir kaynak olarak ortaya çıkmaktadır. Böylece bir atık türünden değerli ürünler üretmenin yanısıra, çoğu zaman geri dönüştürülmesi güç olan atık plastiklerle ilgili atık yönetimi konusunda da önemli bir alternatif olarak gündeme gelmektedirler. Polietilen (PE), polivinil alkol, polipropilen (PP), politetrafloroetilen ve polikarbosilan gibi farklı polimer türlerinden piroliz yoluyla CNT sentezlenebilmektedir (Zhuo ve Levendis, 2014; Özkan vd., 2018).

Japon bilim adamı Iijima tarafından karbon nanotüplerin (CNT) keşfedilmesiyle, nano teknolojide farklı potansiyel uygulama alanlarında günümüze kadar önemli bir ilerleme olmuştur. Olağanüstü mekanik, elektriksel ve optik özellikleri sebebi ile CNT'ler yüksek dayanım gücüne sahip materyallerin geliştirilmesinde kullanılmaktadır. Şimdiye kadar CNT sentezi için farklı yöntemler keşfedilmiş ve denenmiştir ancak CNT üretiminde en yüksek verime ve kaliteye sahip olması, endüstriyel uygulanabilirliği sebepleri ile kimyasal buhar biriktirme (CVD) kullanılan en yaygın yöntemdir. CNT'lerin CVD yöntemi ile sentezinde metan, doğal gaz, asetilen, benzen vb. yaygın olarak kullanılan geleneksel karbon kaynaklarıdır. (Shah vd., 2018; Szabó vd., 2010; Özkan vd., 2018)

Bu tezde, ülkemizde oldukça yüksek miktarda oluşan plastik atıkların ürüne dönüştürülmesi ve bu ürünün de nanoteknolojik bir ürün olması hipotezinden yola çıkılmış ve plastik atık türü olarak düşük yoğunluklu polietilen atıklar (LDPE), nanoteknolojik ürün olarak da karbon nanotüp (CNT) üzerine yoğunlaşmıştır. Tezin birinci aşamasında, LDPE atıkları piroliz edilmiş, daha sonra kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi ile karbon nanotüp üretimi gerçekleştirilmiştir. Piroliz işlemi; üç farklı ısıtma hızı (5-10-20 °C/dk) ve üç farklı sıcaklıkta (400-600-800°C), katkı maddesi olmadan ve zeolit, atık kil ve atık arıtma çamuru olmak üzere üç farklı katkı maddesi varlığında yapılarak, optimum katı, sıvı ve gaz ürün verimleri belirlenmiştir. Belirlenen optimum koşullarda (600°C sıcaklık, 20 °C/dk ısıtma hızı) elde edilen piroliz gaz

ürününden, CVD yöntemi ile 600-800°C’de ve Fe (demir) ve Ni (nikel) katalizörlüğünde, karbon nanotüp üretimi yapılmaya çalışılmıştır.



2. ATIK PLASTİKLERİN YÖNETİMİ

Plastikler hafif, sert ve düşük maliyetli oldukları için günlük hayatta birçok uygulamada kullanılmaktadır. Ambalajlama ve konteyner malzemeleri gibi uygulamalarda plastiklere sıkça rastlanmasının sebebi, bu uygulamalar için başka bir malzemenin kullanılması sonucu, üretim, taşıma ve bertaraf için yüksek enerji gereksinimine bağlı olarak çevresel yükteki artışın üç kat fazla olmasıdır. Plastikler kullanıldıktan sonra çevrede kalıcıdır ve fiziksel, kimyasal ve biyolojik bozunmalara karşı uzun yıllar boyunca direnç gösterir.

Polimer oluşum prosesleri plastiklerin özel uygulamalara göre uyarlanarak gelişmesini sağlamıştır. Karbon, hidrojen, azot, oksijen, flor, silikon, kükürt ve klor gibi elementlerin eklenmesi binlerce çeşit plastik üretimine olanak sağlamıştır. Polimerler, anyonik, katyonik, aşamalı büyüme ve benzerleri gibi polimerizasyon teknikleriyle üretilir ve bu teknikler monomerlerden büyük moleküllerin oluşumu ile sonuçlanır. Bir monomer tipinin kullanılması ile homopolimerler oluşurken iki veya daha fazla farklı monomerin kullanılması kopolimerleri oluşturur (Subramanian, 2016). Monomerler, polimerlere sentezlenmektedir. Sentezlenen bu temel malzeme granül veya toz halde elde edildikten sonra ekstrüzyon ve kalıplama gibi mekanik yolla farklı şekillerde ürünler üretilmektedir. Plastikler termal davranışlarına göre termoplastikler ve termosetler olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Polimerizasyon genellikle bir katalizör veya başlatıcı ilavesiyle kontrol edilir ve bu tekniklerle üretilen polimerler doğada termoplastiktir. Termoplastikler toplam plastik grubunun %80'ini oluşturmaktadır. Termoplastikler, uzun zincirli polimerlerden üretilmekte ve yüksek sıcaklık ve basınç altında yumuşak olduğundan mekanik olarak üzerinde rahatlıkla çalışılabilen maddelerdir. Soğutulduktan sonra ürünler şekillerini korumakta, ancak sıcaklığın artırılmasıyla yeniden şekillendirilebilmektedir. Termoplastikler kimyasal olarak geniş bir sıcaklık aralığında olmaları ve geri dönüşüm için uygun olmaları sebebiyle tercih edilmektedir (Christensen, 2011).

Ahşap, beton ve metal gibi malzemeler ile kıyaslandığında plastikler; ucuz olmaları, uzun ömürlü olmaları, çeşitli kimyasallara ve suya karşı dayanıklı olmaları, hafif olmaları, seri ve kolay üretilebilir olmaları, esnek bir yapılarının olması ve kolay şekillendirilebilmelerinden dolayı gün geçtikçe tüketimlerinde artış olmaktadır. Plastikler inşaat, medikal, otomotiv, elektronik, gıda ve ambalaj sektörlerinde anahtar malzeme olarak kullanılmaktadır (Gao, 2010). Kullanım alanlarıyla birlikte tüketim

miktarları da aynı hızla artan plastikler, beraberlerinde atık plastik problemini meydana getirmiştir. Yıllık kentsel atıklar içerisindeki plastik miktarının artış oranı kentsel atıkların artış oranından daha fazladır (Andrady, 2015). TÜDAM Değerlendirilebilir Atık Malzemeler Sanayicileri Derneği tarafından yapılan 2018 yılındaki çalışmaya göre Türkiye’de toplam 8 milyon 612 bin ton plastik tüketilmektedir. 1.800.000 ton plastik ambalaj piyasa sürülmekte ve bunun sadece 384.000 tonu toplanmaktadır. 2017’de 384 bin ton plastik atık oluşmuştur ve bu tüm atık miktarının %32’sine karşılık gelmektedir.

Plastik atıklar genel olarak proses atıkları ve kullanım sonrası atıklar olarak sınıflandırılırlar. Fabrikalarda, plastik ve plastik malzemelerinin üretimi esnasında veya sonrasında ortaya çıkan atıklar proses atıklarıdır. Proses atıkları toplam plastik atık miktarının yaklaşık %10’unu oluşturur. Evsel atıklar, ambalaj atıkları, zirai atıklar, otomotiv atıkları, inşaat atıkları, elektrik ve elektronik atıklar içerisindeki plastik atıklar da kullanım sonrası atıkları teşkil eder. Ambalaj atıkları, kullanım sonrası oluşan plastik atık miktarının önemli kısmını oluşturmaktadır. Plastiklerin kullanımları sonrasında atık olarak yarattığı çevresel etkinin yanı sıra, üretimleri sırasında da hammadde ve enerji kaynağı olarak fosil yakıtların kullanımı, doğal kaynak tüketimi açısından da önemlidir.

Plastiklerin doğada bozunmaları çok uzun zaman almaktadır. Bozunma sıcaklığının yüksek olması ayrıca ultraviyole ışınlarına ve doğadaki bazı biyolojik olaylara karşı oldukça dayanıklı olmaları sebebiyle kullanım süresini dolduran plastikler, açık alanlarda biriktirildiklerinde 35–40 yıl gibi uzun süreli çevre kirliliği oluştururlar. Enerji geri kazanımı ve hammadde kullanımı gözetmeksizin depolama alanlarında yapılan bertaraf yüzey sularının kirlenmesine, sera gazı emisyonlarının artmasına ve bunun beraberinde insan sağlığı ve çevre problemlerine sebep olmuştur (Gao, 2010). Çevresel sürdürülebilirlik ve döngüsel ekonomi ilkeleri, plastiklerin kullanım sonrası potansiyel bir kaynak veya hammadde olarak kullanımını gerektirmektedir. Tercih edilen yeniden kullanım ve geri kazanım seçenekleri enerji verimliliği, kaynak koruma ve minimum çevre kirliliği ilkelerine uygun olmalıdır (Andrady, 2015).

Atık plastiklerin geri dönüşümünü desteklemek için Society of Plastic Industry (SPI) plastikleri yedi gruba ayıran bir kodlama sistemi tanımlamıştır. Bu sistem kimyasal yapılarına ve uygulama alanlarına göre oluşturulmuştur. PET (Polietilen Teraftalat), HDPE (Yüksek Yoğunluklu Polietilen), LDPE (Düşük Yoğunluklu Polietilen), PVC (Polivinil Klorür), PP (Polipropilen), PS (Polistiren) ve diğerleri olarak gruplandırılan bu

yedi plastik türünün gösterimleri Şekil 2.1’de verilmiştir. PET, PP, HDPE ve LDPE kentsel katı atıklar içinde en fazla bulunan plastik türleridir (Gao, 2010).



Şekil 2.1. Plastik türleri ve numaraları

Bu tezin konusu olan LDPE pazarının yaklaşık %75’ini ambalaj film üretimi oluşturmakta olup, geri kalanı ekstrüzyon kaplama ve kalıplama enjeksiyonları üretimidir. Tek kullanımlık şişe ve paket formlarında üretilen plastik malzemelerin %64’ü LDPE içerir.

LDPE, yüksek dallanmalı bir yapıya sahip olduğundan, moleküller arası bağları zayıf olup, gerilme dayanımı ve sertliği düşüktür. Ayrıca, bozunabilirliğinin düşük olması ve suya karşı mukavemetinin yüksek olmasından dolayı çevrede birikir, kirlilik yaratır ve depolama alanlarında yer kaplar. Buna ilave olarak düşük kütlelerde üretildikleri ve genellikle kontamine oldukları için geri dönüşümleri ekonomik olmadığı gibi, kompostlama tesislerinde de bertaraf edilemezler. Tablo 2.1’de PE plastiklerin bazı fiziksel özellikleri gösterilmiştir (Subramanian, 2016).

Tablo 2.1. Polietilenin fiziksel parametreleri (Subramanian,2016)

Fiziksel parametreler	Değer	Birim
Özgül ağırlık	0,91-0,94	-
Erime noktası	110-135	°C
Gerilme mukavemeti	10-60	Mpa
Elastik modül	550-1000	KPa
Sertlik	45-70	Shore D

2.1. Atık Plastiklerden Kaynaklanan Çevresel Problemler

Kimyasal bağları kırmak için gereken enerji genellikle ultraviyole (UV) ışığı, ısı veya kirleticiler ve oksijenden gelir. Polimer parçalanmasının ana nedeni oksijendir, dolayısıyla oksijensiz bir atmosfer, plastiklerin parçalanması üzerinde oksidasyon meydana gelmeyeceği için zararlı bir etkiye sahip olacaktır. Polimer zincirlerin zayıf

kimyasal bağları, zayıf üretim teknikleri nedeniyle veya malzemenin kullanımı sırasında kopabilir. Birçok polimer alkali ve aside duyarlıdır. Asit, polimer zincirlerinin hidrolizine neden olabilir. Organik buharlar ve fumigantlar plastiği çözebilir veya şişirebilir.

Plastik atıkların önemli bir kısmı karasal ve sucul çevreden deniz ortamlarına taşınır ve bu sebeple plastik atıkların çevresel etkileri özellikle deniz ortamlarında görülmektedir. Su, kayaların veya dalgaların etkisiyle plastiklere zarar veren mekanik bir kuvvet gibi davranmaktadır. Bu eylem plastiği, çok küçük olan parçalara dönüştürebilir (Comăniță vd., 2016). Makrodebris (> 20 mm), mezodebris (2–20 mm) ve mikrodebris (<2 mm) arasında değişen plastik parçalar, okyanusları kirletmektedir. Plankton sayıları plastiklerden 5 kat daha fazla olmasına rağmen, plastik atıkların kütlesi planktonların 6 katını geçmiştir. Plastik atıklar karasal ortamlarda, deniz kıyılarında ve açık denizlerde, yüksek mukavemetlerinden dolayı çevrede binlerce yıl kalarak birikmektedir. Biyolojik olarak bozunamayan plastiklerin kemosferden uzaklaştırılmasında ve enerji kazanımında kullanılan en etkili yöntem olan atık yakma işlemi, küresel ısınmaya ve kansere sebep olan toksik ve tehlikeli poliklorlu dibenzo-p-dioksin / furan emisyonları üretebilir. PVC, PET, PE ve PP yakma sırasında dioksin oluşumuna sebep olurlar. (Halden, 2010; Comăniță vd., 2016). 1970'lerde, biyologlar deniz kuşlarının plastik yediklerini rapor etmiştir. 50 civarında deniz kuşu türünün, normalde yedikleri küçük karides benzeri kabukluları plastik ile karıştırarak yedikleri, ayrıca balıkların, kaplumbağaların, balinaların vb. canlıların plastik tükettiği rapor edilmiştir. Plastik tüketen hayvanların sindirim yolları bloke veya ülser olmalarından dolayı açlıktan ölebilirler. Bazı plastiklerde bulunan toksik kimyasallar yumurta kabuğunun incelmelerinden ölümüne kadar çok çeşitli etkiler gösterir. Balık ağlarından, evsel atıklara kadar plastikler her yerde karşımıza çıkmaktadır. Sadece ticari balıkçılar okyanusa yılda 24.000 ton plastik atık bırakmaktadır. Ayrıca her yıl yaklaşık 135.000 ton plastik ağlar, şamandralar ve benzeri materyaller deniz ortamına atık olarak atılmaktadır. Deniz ortamındaki plastik atıklar görüntü kirliliği sebebiyle turizmi de kötü yönde etkileyen faktörler arasındadır. Özellikle plajlar ve yol kenarlarındaki çöpler gibi plastiklerle genel katı atık akışında çok fazla karşılaşmaktadır. Her yıl okyanuslarda bulunan plastiklerin denizde yaşayan canlılar tarafından yutulması veya vücuduna alması sonucu olarak yaklaşık 1 milyon kuş ve 100.000 deniz hayvanı ölmektedir (Subramanian, 2016).

Depolama alanları ve bertaraf alanlarında da çok miktarda plastik birikmektedir. Kentsel katı atık akışının ağırlıkça %10 u plastiklerden oluşur (Thompson vd., 2009).

Plastiklerin tarımda kullanılması, kırsal alanlarda plastik atık miktarının artmasına neden olur. Bu plastik atıkların bir kısmı özellikle sera filmleri, silaj filmleri ve gübre ambalajları, çuvallar, borular ve diğer plastik ürünler gibi geri dönüştürülebilir niteliktedir. Diğer tarımsal plastik atıkların teknik ve / veya finansal sebeplerden dolayı geri dönüşümü zordur. İnce filmler düşük geri dönüşüm oranına sahiptir ve genellikle toprak ve yabancı maddeler ile çok fazla kirlenir. Ayrıca, tarımda örtü amaçlı plastiklerin kullanılması, kırsal topluluklardaki plastik atık sorununu arttırmıştır. Geri dönüştürülemeyen tarımsal plastik atıklar için en yaygın mevcut bertaraf uygulamaları toprağa gömülme (örtü filmleri), yakma, açık alanlara veya çöplüklere atmaktır. Tüm bu uygulamaların çevre ve çiftçilerin ve tüketicilerin sağlığı için ciddi olumsuz sonuçları vardır ayrıca tarımsal ürünlerin kalitesi ve pazar değeri üzerinde de olumsuz etkisi vardır (Subramanian, 2016).

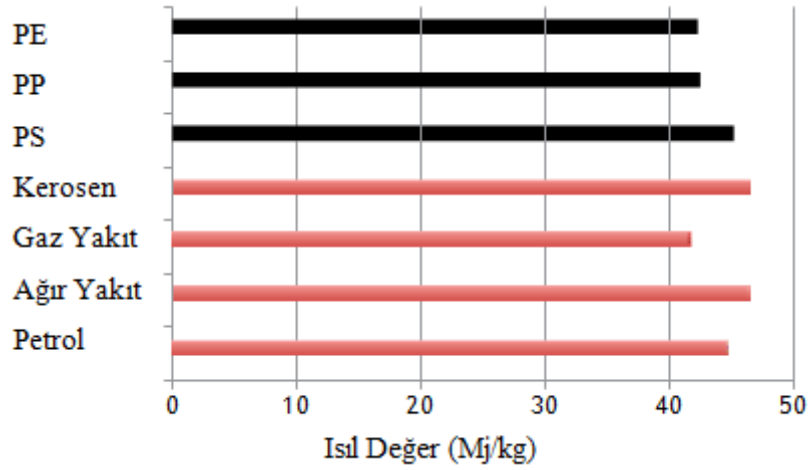
Medikal malzemeler, yiyecek paketlenme, parfüm, kozmetik kapları, oyuncaklar, bilgisayar ve CD'lerin önemli derecede plastiklerden oluşmaktadır. Bu plastikler ise insan sağlığı ve çevre için ciddi bir risk faktörü olan Bisfenol A (BPA), plastikleştirici ftalatlar, antimikrobik ilaçlar, bromlu alev geciktiriciler ve poli-florürlü kimyasallar gibi birçok kimyasal ve tehlikeli madde içeren katkı maddelerine sahiptir. Yapılan çalışmalar, plastiklerin çevrede diğer kaynaklardan ortaya çıkan kalıcı organik kirleticileri biriktirip yoğunlaştırabildiğini de göstermiştir (Thompson vd., 2009). Toksik plastiklerin kullanımı, görme bozukluğu, solunum problemleri, kanser, cilt hastalıkları, üreme gibi birçok insan sağlığı problemlerine neden olur ve toprak kirliliği, su kirliliği ve hava kirliliği gibi ciddi kirlilik problemleri meydana getirir (Halden, 2010; Proshad, 2018).

Polietilen tetraftalat (PET), sentetik elyaf (polyester) ve tek kullanımlık soda ve su şişelerinin üretimi için sıklıkla kullanılmaktadır. Belirgin bir kirletici kaynağı olmamasına rağmen, bazı araştırmalarda plastik bileşenlerinin PET'den içeceklerle ayrışabileceği gözlemlenmiştir. Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), süt, deterjan, yağ şişeleri ve ambalaj üretiminde sıklıkla kullanılır. PVC, gıda ambalajı, bitkisel yağ şişeleri ve tıbbi cihazlar gibi pek çok kullanım alanına sahiptir. PVC üretiminde genellikle ftalatlar kullanılır. Birçok ülkede gıda ambalajlarında ftalat yerine 2-etilheksil adipat (DEHA) gibi diğer plastikleştiricilerin kullanımı zorunlu hale gelmiştir. Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), gıda ve giysi torbaları olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. LDPE içeriğindeki antioksidanların ambalajın içindeki ürüne geçişi söz konusudur fakat limit değerlerin altındadır. Polipropilen için de aynı durum geçerlidir.

2.2. Atık Plastiklerin Geri Dönüşümü/ Geri Kazanımı

“Açık döngü” doğrusal tüketicilik, fosil yakıtın ve diğer kaynakların ürünlere dönüşmesine ve daha sonra sürekli olarak atığa dönüşmesine neden olur. Çevresel sürdürülebilirlik ve döngüsel ekonomi ilkeleri, kullanım sonrası plastiklerin, kullanım ömürlerinin sonunda bir atık bertaraf sorunu yerine, potansiyel bir kaynak veya bir hammadde olarak görülmesini talep etmektedir. Geri kazanım ve yeniden kullanım seçenekleri, enerji verimliliği, kaynakları koruma ve minimum çevresel kirlilik üçlü ayak izi kuralına uygun olmalıdır (Andrady, 2015). Kullanım sonrası atıklar yapısal değerlerini kaybettikleri için atık olarak sınıflandırılırlar ancak kullanımları süresince genellikle işlevselliklerinin tek bir yönünü kaybederler. Günlük hayatta çok fazla kullanılan tek kullanımlık poliolefin kaynaklı plastikler, atık geri kazanımında önem verilen materyallerdir (Al-Salem, 2009). Plastik bir bardak veya şişe, kullanım sonrası temiz ve steril değildir fakat, fiziksel ve mekanik özellikleri, termoplastik yapısı, biyo-inertlik ve atığın etkinlik bariyeri kullanım öncesinden farklı değildir ve fosil yakıt kullanımı, enerji ve su kullanımına bağlı ekolojik ayak izi ve sentezlenmesinin yüksek maliyetli olması açısından değerli bir kaynaktır. Ürünün pazar fiyatı, kullanıcının ürünü tekrar kullanmasına teşvik eden çevresel maliyeti içermez. Tekrar kullanım ve geri kazanım maliyetleri hesaba katıldığında ürünün gerçek maliyeti, pazar fiyatından oldukça yüksektir.

Plastik atığın bir kaynak olarak düşünülmesinin sebebi yüksek enerjiye ve katı yakıt olarak elde edilebilen termal enerjiye sahip olmasıdır. Plastiklerin ısı değerleri geleneksel yakıtlarla karşılaştırmalı olarak Şekil 2.2’de gösterilmiştir. Enerji santrallerinde veya çimento üretiminde yakıt olarak plastik atıkların kullanılması da enerji geri kazanımına yönelik bir yaklaşımdır (Andrady, 2015).



Şekil 2.2. Plastiklerin ve geleneksel yakıtların ısı değerinin karşılaştırılması (Andrady, 2015)

Atık plastiklerin geri dönüşüm süreçleri dört ana kategoriye birincil (ekstrüzyon) , ikincil (mekanik) üçüncül (kimyasal) ve enerji geri kazanımı (kuaterner) olarak ayrılabilir. Her yöntem, gereksinimler, uygulama şekli ve yerine bağlı olarak farklı avantajlar sağlamaktadır. Mekanik geri dönüşüm (malzeme geri dönüşümü) fiziksel arıtımı içerirken, kimyasal geri dönüşüm (diğer bir deyişle hammadde geri kazanımı) kimyasal endüstriler için hammadde üretmektedir. Enerji geri kazanımı ise ısı, güç ve / veya sıvı ve gaz yakıtlar, çarın yanı sıra bertaraf edilmesi gereken kül gibi yan ürünler üreten, malzemenin kısmen ya da tamamen oksidasyonunu içerir. Plastiklerin yeniden kullanımı, küresel petrol ürünlerinin %4-8 korunması, hammadde kullanımında azalma, karbondioksit (CO₂), azot oksitler (NO_x) ve kükürtdioksit (SO₂) emisyonlarında azalma gibi birçok avantaj sağlar (Al-Salem, 2009).

2.2.1. Birincil geri dönüşüm

Yeniden bir ekstrüzyon işlemi ya da kapalı döngü prosesi olarak bilinen birincil geri dönüşüm, hammaddeye benzer özelliklere sahip, kontamine olmamış tek tür polimerlerin ekstrüzyon döngüsüne yeniden katılmasıdır. Bu proseste orijinal ürünlere benzer özelliklere sahip hurda plastikler kullanılır, işlem, hurdaların kirlenmiş parçaları ayrıldıktan sonra sadece temiz ya da yarı temiz hurda ile yapılabilir. Kentsel katı atıklar aşırı kontaminasyon nedeniyle genellikle birincil geri dönüşüm için uygun değildir. Birincil geri dönüşüm plastik atıkların orijinal kalitede ürüne dönüştürülmesi nedeniyle üreticiler için yaygın bir kullanıma sahiptir. (Singh vd., 2017; Al-Salem, 2009).

2.2.2. İkincil geri dönüşüm

İkincil geri dönüşüm (mekanik geri dönüşüm), plastik ürün üretiminde mekanik yollarla atık plastiklerin tekrar kullanılmasıdır. Plastik atıkların mekanik geri dönüşümü PP, PE, PS gibi tek polimer plastiklerde gerçekleştirilebilir. Heterojen ve kontamine olmuş atıkların mekanik geri dönüşümü zordur. Yüksek kalitede, temiz ve homojen ürünler elde edilmesi için atık plastiklerin ayırma, yıkama ve hazırlama prosesleri önem taşır. Kesme / parçalama, kontaminantları ayırma, askıda maddeleri ayırma ikincil geri dönüşüm prosesinin genel aşamalarıdır. Bu aşamalardan sonra polimer plastik materyal işlenir ve granül haline getirilmek için öğütülür. Yapıştırıcı parçaları temizlemek için ön yıkama ve ardından kurutma yapılır. Bazı durumlarda kostik soda kullanılarak kimyasal yıkama yapılarak yapıştırıcı uzaklaştırılır. Daha sonra ürün pigmentleri ve katkı maddeleri eklendikten sonra toplanır, saklanır ve satılır. (Al-Salem, 2009). Kaynakta ayrı toplanabilen veya sokak toplayıcıları tarafından toplanan ve kentsel katı atık depolama alanlarına gelen atık plastikler temizleme ve kurutma işlemleri sonrasında mekanik kıyıcılar ile boyutları küçültülerek orijinal polimerlere karıştırılırlar ve tekrar kullanılırlar. Bu yöntemde esneklik ve dayanıklılık gibi niteliklerin düşmesi sebebi ile geri dönüşümde sürekli aynı kaliteye sahip ürünün elde edilmesi mümkün olmayabilir (Andrady, 2015).

2.2.3. Üçüncül geri kazanım

Üçüncül geri kazanım, atık plastikleri yeni petrokimyasallar ve plastiklerin üretimi için bir hammadde olarak kullanılmak üzere uygun olan daha küçük moleküllere, genellikle sıvılara veya gazlara dönüştüren ileri teknoloji işlemlerini ifade etmek için kullanılan bir terimdir. Üçüncül geri kazanım, birincil ve ikincil geri dönüşüm yöntemlerinin aksine, enerji sürdürülebilirliği ilkesine katkıda bulunmaktadır. Üçüncül geri kazanım, piroliz, gazlaştırma, sıvı-gaz hidrojenasyonu, viskozite kırılması, buhar veya katalitik parçalama ve plastik atıkların yüksek fırınlarda indirgeyici bir madde olarak kullanılması yöntemlerini içerir. Temel olarak üçüncül geri kazanım, yüksek ürün verimi ve minimum atık sağlayan depolimerizasyon prosesi ile atık plastiklerden monomerlerin geri kazanımıdır. Termal bozunma (termoliz) katalizörsüz ortamda kontrollü sıcaklıklarda gerçekleşir. Termoliz prosesi piroliz (inert atmosferde termal bozunma), gazlaştırma (genellikle CO ve CO₂ üretimine yol açan stokiometrik hava varlığında) ve hidrojenasyon (hidrobozunma) olarak ayrılabilir. Termal bozunma, yanabilir gaz veya enerji elde etmeyi sağlar ve depolama alanlarının azaltılmasına fayda sağlar. Hammadde geri kazanımı ile ilgili yaygın olarak yapılan çalışmaların başında

piroliz yöntemi gelmektedir. Piroliz, atık ve biyokütle akışlarından temiz, yüksek ısıl değere sahip gaz üreten gelişmiş bir geri kazanım teknolojisidir. Atıkların hidrokarbon içeriği, elektrik enerjisi üretimi veya baca gazı arıtımı gerektirmeksizin kazan uygulamaları ile ilgili olarak gaz motorlarında kullanıma uygun gazlara çevrilir. Bu işlem, yüksek ısıl değere sahip temiz bir yakıt gazı üretirken, birçok farklı katı hidrokarbon bazlı atığı işleyebilir. Bu gaz, atık malzemeye bağlı olarak genellikle 22-30 MJ/m³ ısıl değere sahiptir. Termal bozunma ve katalitik bozunma ile atık plastiklerden çeşitli yakıt fraksiyonları üretilir. PET ve bazı poliamidler depolimerizasyona uygundur. Özellikle polietilen (PE), yakıt (benzin) üreten teknolojiler için potansiyel bir besleme stoğu olarak hedeflenmiştir. PE'nin termal bozunması sonucu gaz, sıvı, vaks, aromatikler ve çar ürünleri oluşur. Plastikler için çevresel ve ekonomik olarak değerlendirildiğinde hammadde geri kazanımı açısından daha uygundur (Al-Salem, 2009; Singh vd., 2017; Andrady, 2015).

2.2.4. Enerji geri kazanımı

Enerji geri kazanımı, ısı, buhar ve elektrik şeklinde enerji üretmek için atığın yakılmasıdır. Bu, malzeme geri dönüşümü ekonomik problemler ile başarısız olduğu durumlarda, çok hassas bir atık arıtma yöntemi olarak değerlendirilmektedir. Plastik malzemeler yakıldığında özellikle ham petrolden türetildikleri düşünüldüğünde çok yüksek ısıl değere sahip oldukları bilinmelidir. (Al-Salem, 2009).

2.3. Atık Plastiklerin Piroliz ile Geri Kazanımı

Plastik atıkların geri dönüşümü, su kirliliğine sebep olması ve geri dönüşüm öncesi ayırma gereksinimi gibi sebeplerden dolayı maliyeti yüksek ve iş gücü gerektirmektedir. O nedenle, piroliz yöntemiyle kimyasal işlem daha etkin ve ekonomik bir geri kazanım yöntemidir, çünkü plastikte bulunan enerji geri kazanılabilir (Thahir vd., 2019).

Yıkıcı distilasyon olarak da bilinen piroliz, organik maddelerdeki büyük molekül ağırlıklı polimer karbon zincirlerinin inert, vakum, indirgen veya yükseltgen ortamlarda ısıl olarak bozundurulması işlemidir. Bu bozunma sırasında polimerlerin yapısında bağ kopmaları veya zincir kırılmaları olmakta ve çok sayıda reaktif radikaller oluşmaktadır. Bu radikaller kararlı hale geçmek için tepkimeye girerek gaz ve sıvı ürünler ile sabit karbon ve kül içeren katı ürünlere dönüşürler. Piroliz ürünlerinin bileşimi ve miktarı pirolizin yapıldığı sıcaklık ve ısıtma hızına, katalizör kullanımına ve kullanılan plastiğin özelliklerine bağlıdır. (Andrady, 2015; Sharuddin vd., 2016).

Piroliz katı ürünü, temel olarak reaksiyon süresince oluşan biraz hidrojen ve değişken miktarda başka elementler içeren karbonlu ürüne karşılık gelen karbondan oluşur (Lopez vd., 2011). Piroliz sıcaklığındaki artış, sıvı ve gazlar gibi proses ürünlerinde artış gösterirken, katı ürün verimini (1 kg plastikten 1–1,3 gr) düşürür. Genellikle düşük sıcaklıkta yavaş ısıtma hızı ve uzun reaksiyon süresi piroliz prosesinde katı ürün oluşumunu artırır. Katı ürünün yüzey alanı ve karbon içeriği de piroliz sıcaklığına bağlı olarak artma eğilimindedir. Kullanılan plastik türü de katı ürün verimini değiştirmektedir. Katı ürün çeşitli çevre ve enerji uygulamalarında, aktif karbon ve karbon nanotüp üretiminde hammadde olarak kullanılabilme, yanma ve gazlaştırma için yakıt olarak kullanılabilme potansiyelinin yanı sıra, kentsel ve endüstriyel atıksu ve zehirli gazlardan ağır metal adsorpsiyonu gibi çeşitli çevresel uygulamalarda da kullanılabilir (Sharuddin vd., 2016; Jamradloedluk ve Lertsatitthanakorn, 2014; Miandad, 2016)

Piroliz işleminde kullanılan hammadde türüne bağlı olarak farklı fraksiyonlara sahip sıvı ürün elde edilebilir. Sıvı ürünler yağ/katran ve su kalıntılarından oluşur. Su fazı, suda çözünür alifatik ve aromatik bileşiklerin kompleks karışımları halinde bulunur. Katran fazı ise reçineler, orta molekül ağırlığındaki hidrokarbonlar, fenolik bileşikler, aromatik bileşikler, aldehitler ve bu bileşiklerin yoğunlaşma ürünleri olan yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerden oluşur. Pirolitik sıvı üründe; parafin, olefin ve izomerleri dahil olmak üzere yüzlerce hidrokarbon bileşeni bulunabilir. Parafinler, "alkan" olarak da adlandırılan düz veya dallanmış karbon zinciri ile doymuş hidrokarbonlardır. Olefinler, parafinlerle benzer zincire sahiptir, ancak zincirlerindeki karbon atomları arasında bir veya daha fazla çoklu bağ vardır. Naftenler, parafinler gibi doymuş hidrokarbonlardır fakat zincirleri yapılarında bir halka ile birleşir. Aromatikler, yapıda bir benzen halkası içerir. Hidrokarbonları tanımlamanın yaygın bir başka yolu, molekül yapısındaki karbon sayılarına dayanmaktadır. Elde edilen sıvı ürünler, yoğunluk, su içeriği, kül ve kükürt içeriği, karbon bakiye içeriği, viskozite, parlama noktası, ısı değeri, toplam asit değeri gibi özellikleri tespit edilerek değerlendirilir (Demirbaş, 2004; Thahir vd., 2019; Williams ve Slaney, 2007).

Polimer pirolizinin gaz halindeki ürünleri genel olarak hidrokarbonlar C_xH_y (C_1 - C_6) ve hidrojen (H_2) karışımlarından oluşur; bazı durumlarda, ayrıca karbondioksit (CO_2), karbon monoksit (CO) ve potansiyel olarak hidrojen klorür (HCl) içerirler. Piroliz gazı genellikle yüksek kalorifik değere sahiptir ve bu nedenle enerji endüstrisinde kullanım

potansiyeline sahiptir (Honus vd., 2018). Alkan gazları, metan, etan, propan ve bütan, piroliz için temel hidrokarbonlardır (Williams ve Slaney, 2007). C-C bağları arasında parçalanmalar yüksek sıcaklıklarda meydana gelir bu da daha kısa karbon zincirleriyle hafif hidrokarbonlar oluşturur. Proses sıcaklığındaki artış, gaz ürün oluşumunu artırmaktadır. 600 °C sıcaklıkta yürütülen deneylerde C₁-C₃ gazları yüksek miktarda (%70,8) iken C₄-C₆ gazları (%25,8) 460-500 °C sıcaklıkta yapılan piroliz sonrası oluşur (Lopez vd., 2011).

2.3.1. LDPE atıklarının pirolizi

Ambalaj malzemelerinin büyük ölçüde polistiren ve poliolefinlerden (HDPE, PP, LDPE) oluşması ve bu malzemelerin bozunmaları sonucunda istenilen ürünlerin elde edilmesi piroliz prosesini önemli kılmaktadır. Söz konusu malzemelerin bozunma sıcaklıkları 400-850°C aralığındadır. Zeolitler gibi katalizörlerin kullanımı, daha düşük proses sıcaklığında çalışılmasını, bunun sonucunda da enerji tüketiminin düşmesini ve ürün kontrolünü sağlar (Zattini vd., 2017).

Uçucu madde ve kül içeriği, piroliz prosesinde ürün verimini etkileyen önemli faktörlerdir. Farklı plastik türlerinin kısa analiz sonuçları Tablo 2.2’de gösterilmiştir. Tüm plastikler için uçucu madde içeriği yüksek iken, kül içeriğinin oldukça düşük olduğu tabloda görülmektedir. Bu özellikler piroliz prosesi boyunca tüm plastiklerin yüksek sıvı ürün potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir (Sharuddin, vd.,2016).

Tablo 2.2 Bazı plastiklerin nem, sabit karbon, uçucu ve kül içerikleri (Sharuddin, vd.,2016)

Plastik türü	İşaretleme	Nem (%)	Sabit karbon (%)	Uçucu (%)	Kül (%)
Polietilen Tetrafltat		0,46	7,77	91,75	0,02
		0,61	13,17	86,83	0,00
Yüksek Yoğunluklu Polietilen		0,00	0,01	99,81	0,18
		0,00	0,03	98,57	1,40
Polivinil Klorür		0,80	6,30	93,70	0,00
		0,74	5,19	94,82	0,00
Düşük Yoğunluklu Polietilen		0,30	0,00	99,70	0,00
		-	-	99,60	0,40
Polipropilen		0,15	1,22	95,08	3,55
		0,18	0,16	97,85	1,99
Polistiren		0,25	0,12	99,63	0,00
		0,30	0,20	99,50	0,00
Diğer		0,10	0,04	98,87	0,99
		0,00	1,12	97,88	1,01

Son yıllarda PS, PE (HDPE, LDPE) PP, PVC ve PET gibi farklı plastik türleri ile piroliz çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Tablo 2.3’de gerçekleştirilen çalışmalarla ilgili özet bilgiler verilmiştir (Miandad, vd.,2016).

Tablo 2.3 Plastiklerin piroliz için uygunluğu (Miandad, vd.,2016)

Plastik Türü	Uygunluğu	Açıklama	Referans
Polistiren	Çok iyidir, mükemmel yakıt özellikleri verir.	PP ve PE ile karşılaştırıldığında düşük sıcaklık gerektirir. PP ve PE’ye göre daha az vizkoz yağ üretilir.	Lee ve Shin, (2007) Siddiqui ve Redhwi, (2009)
Polietilen (HDPE-LDPE)	Piroliz için çok iyidir.	Dallı zincir yapılarından dolayı 500°C’den daha fazla sıcaklık gerekir. Sıvı ürün yerine vaks üretimi olur.	Miskolczi vd., (2009)
Polipropilen	Çok iyidir.	500°C’den daha fazla sıcaklık gerektirir. Gerekli yüksek sıcaklık. PE’den sonra PP’nin termal pirolizini bozmak zordur. Katalitik pirolizde yüksek aromatik bileşiklerle sıvı verimi üretir.	Miskolczi vd., (2009)
Polivinil Klorür	Uygun değildir. Birkaç araştırmacı tarafından çalışılmıştır.	Tehlikeli klor gazı üretilir. Düşük sıcaklıkta (250- 320°C) kimyasal veya fiziksel adsorpsiyonla klor giderimi yapılır Katalitik pirolizde klorin varlığı ve kokun birikmesi katalizörün katalitik aktivitesini etkiler.	Lopez vd., (2011)
Polietilen Teraftalat	Uygun değildir.	Farklı atomlar içerir.	Thorat vd., (2013)

Pirolizde genellikle belli sıcaklıklara kadar sıvı ve gaz dönüşümleri artarken, belli sıcaklıktan sonra sıvı veriminde azalma olmakta ve gaz ürünlere dönüşüm artmaktadır. Sonuç olarak, seçilen ısıtma hızına ve ısıtma sıcaklığına göre gaz ve sıvı ürünlerin oranları değiştirilebilmekte ve istenilen fraksiyona göre sıcaklığın seçilmesi daha etkili sonuçlar vermektedir (Sezer, 2007).

Kentsel katı atıklar içinde çok fazla miktarlarda bulunan LDPE yüksek enerji gerektirmeyen, düşük maliyetlerle piroliz edilebilir. LDPE'nin pirolizi sonucu elde edilen ürünler değerlendirilebilir niteliktedir. Bu sebeple araştırmacılar, farklı sıcaklıklar farklı ısıtma hızları ve katalizörler ile LDPE atıkların pirolizi üzerine çalışmalar yapmıştır.

2.3.2. Atık plastiklerin pirolizini etkileyen parametreler

Sıcaklık, ısıtma hızı, hammadde bileşimi, katalizör ve partikül boyutu plastik atıkların piroliz prosesini etkileyen temel parametrelerdir (Miandad, 2016).

2.3.2.1. Sıcaklık

Sıcaklık, polimer malzemelerin parçalanma reaksiyonuna yön vermesi sebebi ile piroliz ürünlerinin kalitesini ve miktarını etkileyen en önemli parametrelerden birisidir. Sıcaklığın artmasıyla polimer malzemelerin tümü parçalanmaz. Moleküllerin titreşimi yeterince büyük olduğunda, moleküller nesnenin yüzeyinden buharlaşır. Bununla birlikte, polimer zincirleri boyunca Van der Waals kuvveti tarafından indüklenen enerji, zincirdeki C-C bağının entalpisinden daha büyükse karbon zinciri kırılacaktır. Bu durum, ısıtıldığında yüksek moleküler ağırlıklı polimerin parçalanmasının sebebidir. Teorik olarak, C-C bağlarını kıran sıcaklık, belirli bir plastik tipi için sabit olmalıdır. Ancak bu sıcaklığın farklı çalışmalarda farklı olduğu bulunmuştur (Gao, 2010). Sıcaklık, sıvı ve gaz ürün oluşumunda parçalanma reaksiyonuna etki etmektedir, fakat katı ürüne çok fazla etki etmez. Düşük sıcaklıkta uzun zincir yapıları hidrokarbonlar üretilirken, sıcaklıktaki artış C-C bağları arasında parçalanmaya sebep olur ve kısa karbon zincirli yapılar oluşur. Yüksek sıcaklığın ikincil proses reaksiyonunu tetiklemesi ile aromatik bileşiklerin oluştuğu gözlemlenmiştir (Lopez vd., 2011).

2.3.2.2. Isıtma hızı

Isıtma hızı, birim zamandaki sıcaklık artışını ifade eder. Isıtma hızının plastik piroliz prosesi üzerindeki etkisi ve ürün dağılımı, kullanılan piroliz reaktöründeki farklılıklar ve çalışma koşulları (sıcaklık ve basınç) nedeniyle, farklı çalışmalarda değişiklik göstermektedir. Yapılan çalışmalarda ısıtma hızının 10-100°C/dk aralığında değiştiği gözlemlenmiştir (Gao, 2010). Isıtma hızı, piroliz ürünlerinin kalitesi üzerinde çok az etki göstermektedir. Lee ve Shin, yaptıkları bir piroliz çalışmasında aynı sıcaklıkta, farklı ısıtma hızlarında aynı sıvı ürün oluştuğunu gözlemlemiştir (Lee ve Shin, 2007).

2.3.2.3. Hammadde bileşimi

Piroliz edilecek plastiklerin kimyasal bileşimi ve kimyasal yapısı piroliz ürünleri ile doğrudan ilgilidir. Gerçekte, atık plastikler, geri kazanım sürecinden önce kontaminasyona uğrar ve bu da piroliz prosesi ve ürünler üzerinde etkilere sebep olabilir. Polimerlerin yoğunluğu ve dallanma yapısı arasında önemli bir ilişki vardır. Daha fazla dal içeren PE daha düşük bir yoğunluğa sahiptir. Dallanmış polietilen olarak bilinen düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), doğrusal polietilen olarak adlandırılan yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) farklıdır. Çapraz bağlı bir polimer, tüm polimer zincirlerinin büyük bir molekül oluşturacak şekilde birbirine bağlandığı dallanmış bir polimer olarak tarif edilebilir. Piroliz prosesinde çapraz bağlı polimerler erime ya da buharlaşmadan ziyade kırılır. Bu, piroliz prosesinde doğrusal veya dallanmış polimerlerin farkıdır (Gao, 2010). Yapılan bir çalışmada, kompleks yapılarından dolayı PE ve PP atıklarının, PS plastiklere göre, parçalanmanın tamamlanabilmesi için daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duydukları görülmüştür. (Miskolczi, 2006).

2.3.2.4. Katalizör

Katalizörler, plastik piroliz reaksiyonlarını optimize etmek ve piroliz ürünlerinin dağılımını değiştirmek için, araştırma ve endüstriyel piroliz proseslerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Katalizörlerin kullanılmasının temel amaçlarından birisi, piroliz ürünlerinin karbon zinciri uzunluğunu azaltmak ve böylece ürünlerin kaynama noktasını düşürmektir (Gao, 2010). Katalizörler proses sıcaklığını ve alıkonma süresini düşürürler. Fe_2O_3 (demir oksit), $Ca(OH)_2$ (kalsiyum hidroksit), doğal zeolit ve sentetik zeolit, katalizörlü piroliz proseslerinde kullanılan farklı katalizör türleridir. Katalizör kullanımı, parçalanma reaksiyonlarının oranını artırır. Bu da gaz ürünü artırırken, sıvı üründe azalmaya sebep olur. Ancak, büyük zincirli karbon bileşiklerinin katalizörde adsorbe olması ya da sonrasında daha küçük karbon zincirli bileşenlerine parçalanması sebebi ile sıvı ürün kalitesi artar. Piroliz proseslerinde kullanılan katalizörün katalitik aktivitesini etkileyen BET yüzey alanı, gözenek boyutu, gözenek hacmi ve asidite gibi özellikler de vardır (Miandad, 2016).

2.3.2.5. Partikül boyutu

Partikül boyutu, ısıнын piroliz edilen malzemeye transferini kontrol etmesi sebebiyle dikkat edilmesi gereken bir faktördür. Partikül boyutunun artması ile malzemenin yüzeyi ve çekirdeği arasındaki uzaklık artar böylece sıcaktan soğuğa akış

hızını geciktirir. Bu sıcaklık gradyanı ar verimini yükseltir. Ayrıca partikül boyutunun artması ile malzemenin termal bozunması süresince oluşan buhar, daha fazla ar oluşmasına sebep olan ikincil bir reaksiyona yol açar (Tripathi vd., 2016). Luo ve arkadaşları, 0–5 mm, 5–10 mm ve 10-20 mm boyutlarında hazırladıkları kentsel katı atıklar ile partikül boyutunun piroliz verimi üzerine yaptıkları çalışmada, daha küçük parçacık boyutunun, daha az katı ürün ve daha yüksek gaz verimi ile sonuçlandığını göstermişlerdir. Partikül boyutunun azalmasının, gazdaki H₂ ve CO muhtevasının yanı sıra, katı ürünlerdeki kül ve karbon element içeriğini arttırdığı da tespit edilmiştir (Luo vd., 2010).

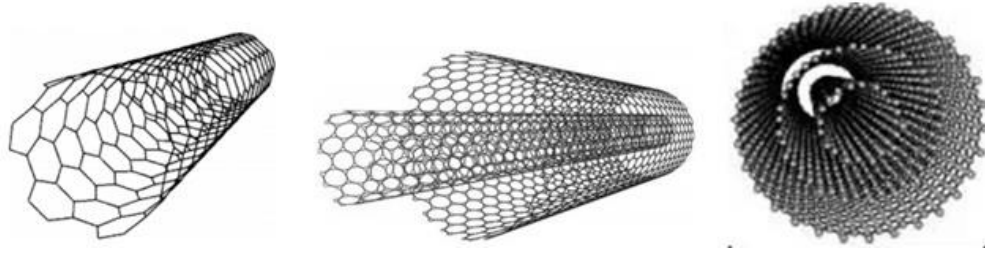


3. KARBON NANOTÜPLER, ÜRETİM YÖNTEMLERİ VE KULLANIM ALANLARI

Teknolojik gelişmelerde, boyutların küçültülmesiyle başlayan ve malzemenin mukavemetini artırmaya yönelik yapılan çalışmalar nanoteknolojiyi ortaya çıkarmıştır. Nanoteknoloji, atomik ölçekte gerçekleştirilen bir işleme teknolojisidir. Atomik seviyede görüntüleme, ölçme ve işleyebilme sayesinde istenilen özellikler verilerek malzemelerin geliştirilmesi de sağlanabilir (İbrahim, 2013; Küçükıyıldırım ve Eker, 2012).

Kimyasal olarak kararlı ve nanometre boyutunda duvar kalınlığına sahip grafen düzleminin örülü bir silindir şeklini alması ile nanotüpler oluşur. Nanotüp adı sadece birkaç nanometre genişliğindeki boyutlarından türetilmiştir. Tanım olarak “karbon nanotüpler”, son derece küçük ölçekli elektronik ve mekanik uygulamalarda fayda sağlayan özelliklere sahip silindirik karbon molekülleridir. Nanotüpler, bir insan saçına göre 10.000 kat daha ince altıgenlerden oluşur. İdeal nanotüpler, sonunda yarım fulleren molekülü ile kaplanmış, karbon atomlarının heksagonal bir bağ ile oluşturduğu silindir olarak tanımlanabilir. Nanotüpler çeliğe göre bir iki kat daha fazla büyüklükte dayanıma sahipken, altı kat daha hafiftir (Paradise ve Goswami, 2007). 1991 yılında Iijima tarafından keşfedilen nanotüpler benzersiz elektronik, kimyasal, fiziksel ve mekanik özelliklere sahiptirler. Yüksek elastisiteye sahip olmaları, hafif olmaları ve en dayanıklı fiber olmaları karbon nanotüplerin en önemli özelliklerindendir (Bozkaya, 2008).

Nanotüpler duvar sayıları ve karbon atomunun düzenine dayanarak farklı kriterlere göre sınıflandırılırlar. Karbon atom düzenine göre chiral, zigzag ve koltuk tipi olmak üzere üç şekilde oluşurlar. Mukavemetlerinin artırılması amacıyla üst üste sarım yapılarak duvar sayıları artırılabilir. Duvar sayılarına göre sınıflandırıldığında ise tek duvarlı, çift duvarlı ve çok duvarlı olmak üzere üç tür karbon nanotüp vardır (Görsel 3.1). Tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT'ler), 1–5 nm çapında kendi üzerine sarmalanmış tek bir grafen plakadan yapılmaktadır. Uzunlukları, hazırlanma yöntemlerine bağlı olarak değişebilir. Çift duvarlı karbon nanotüpler dış taraftaki tüpün iç taraftaki tüpü çevrelediği iki eş merkezli karbon nanotüplerden yapılmaktadır. Çok duvarlı karbon nanotüpler (MWNT'ler) ise, grafen tüplerinin sayısına bağlı olarak dış çapları >30-40nm olan kendi üzerine sarılmış çok sayıda grafen plakadan oluşur. Bu tüpler plakalar arasında yaklaşık 0,34 nm'lik mesafeye sahiptir (İbrahim, 2013; Bozkaya, 2008).



Görsel 3.1. Tek duvarlı, çift duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüp

3.1. Karbon Nanotüp Üretim Yöntemleri

Yüksek kalitede kolay ve uygun maliyetlerle karbon nanotüp üretimiyle ilgili yapılan araştırmalar sonucunda, karbon nanotüp sentezi için farklı uygulama alanlarında kullanılmak üzere çeşitli stratejiler ve yöntemler bulunmuştur. Düşük sıcaklıklarda, yüksek üretim kapasitesinde, yüksek saflıkta üretim isteği üzerine, kullanılan malzemelere göre, katı haldeki karbondan ve gaz haldeki karbondan sentezleme şeklinde bir sınıflandırma yapılmıştır. Katı haldeki karbondan sentezleme yöntemi için katı halde bulunan grafit parça kullanılmaktadır. Bu yöntemde yüksek basınç ve sıcaklıkta çalışılmaktadır. Ark deşarjı ve lazer aşındırma, nanotüplerin katı halde karbondan sentezlendiği yöntemlerdir. Yüksek miktarda karbon nanotüp üretmek için kullanılan kimyasal buhar biriktirme (CVD) yönteminde ise karbonnanotüpler gaz halde karbondan sentezlenmektedir. Yüksek saflıkta ve endüstriyel boyutta karbon nanotüp üretimi için CVD en uygun yöntemdir (Paradise ve Goswami, 2007).

3.1.1. Ark Deşarjı Yöntemi

Elektrik ark deşarjı yöntemi CNT'lerin üretiminde en yaygın kullanılan ve en eski tekniktir. Bu yöntemde, karbon atomlarının buharlaştırılarak plazmaya dönüşmesi için gerekli olan yüksek sıcaklığı üreten geleneksel ve basit bir cihaz kullanılır. Bu yöntemde tek duvarlı ve çift duvarlı nanotüpler sentezlenebilir. Iijima, bu yöntemi ilk kez kullanarak CNT'lerin yapısını incelemiştir. Yöntemin yapılabilmesi için yüksek saflığa sahip iki grafit çubuktan oluşan elektrotlar kullanılır. Arklama sırasında elektrotlar ayrı tutulmaktadır. Elektrik ark deşarjı yöntemi ile nanotüp üretilirken, Fe, Co veya Ni gibi toz haline getirilmiş metaller ve grafit tozu karışımı ile doldurulmuş ince elektrotlar anot olarak kullanılmıştır. Anottan buharlaşan karbonun bir kısmı katotta silindirik olarak tekrar buharlaşır. İki grafit çubuk arasında çok yüksek sıcaklıkta çöken karbon, karbon nanotüp olarak oluşur. İnert gaz akışı 50-600 Torr'da tutulmaktadır. Grafit 2000–3000 °C'de buharlaşır. Akım grafit çubukların arasındaki mesafeye ve gaz basıncına göre

değişmektedir ve yaklaşık 100 amperdir. Nanotüp sentezi sırasında yeterli enerji ve doyumluk sağlanamazsa karbonumsu olarak adlandırılan yapılar da oluşabilir (Mubarak vd., 2014; Yetim, 2011; İbrahim, 2013).

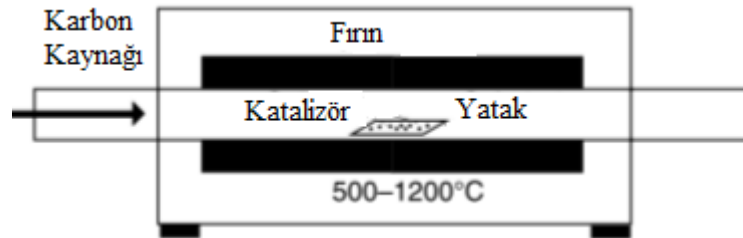
3.1.2. Lazer Aşındırma Yöntemi

Lazer aşındırma yönteminde yüksek sıcaklıkta ve inert bir atmosferde hedef grafit, film içerisinde lazer ışınları ile bombardımana tutulur. Grafitten çıkan karbon kümeleri argon gazı ile taşınarak, bakır kollektör üzerinde birikirler ve karbon nanotüpler ve bir miktar da karbonumsu nano parçacıklar oluşur. İlk tek duvarlı karbon nanotüp üretimi Rice Üniversitesi'nde, 1995 yılında gerçekleştirilmiştir (İbrahim, 2013; Küçükyıldırım ve Eker, 2012). Lazer aşındırma yönteminde ark deşarj yöntemi ile benzer olarak karbon buharlaşır ve daha sonra altlık üzerinde çöker. Lazer aşındırma yöntemi ile en yüksek verim ve saflıkta tek duvarlı karbon nanotüpler üretilir. Karbon nanotüplerin verimi ve kalitesi reaksiyon sıcaklığına bağlıdır ve yapılan çalışmalar sonucunda en iyi kalitenin 1200°C'de elde edildiği görülmüştür. Daha düşük sıcaklıklarda yapı kalitesi düşmüştür ve karbon nanotüplerde hatalar gözlemlenmiştir. Katalizör görevi gören küçük boyutlarda geçiş metalları (Ni, Co) grafit yüzeye dahil olması ile tek duvarlı karbon nanotüpler oluşur (Mubarak vd., 2014). Tek duvarlı nanotüplerin verimi, önemli derecede kullanılan metal katalizörün türüne de bağlı olup, fırın sıcaklığı da verimi artırmaktadır. Bu yöntemde oluşan karbonumsu malzemelerin ortadan kaldırılması için gazlaştırma yoluyla saflaştırma aşamasına ihtiyaç vardır. (Paradise ve Goswami, 2007).

3.1.3 Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)

Kimyasal buhar biriktirme yönteminde, gaz halde karbondan sentezlenen karbon nanotüplerin uzunluğu, çapı, saflığı, yoğunluğu, büyüme yönü ve örtülü alanlar üzerinde büyüme gibi kontrol edilebilir özellikleri vardır. CVD, toz, fiber, monolitik bileşenler ve kaplamaların üretiminde uygulanabilen çok yönlü bir prosestir. CVD ile karbon ve silisyum gibi birçok metalik olmayan elementin yanı sıra karbürler, nitrürler, oksitler, metallerarasını içeren birçok bileşeni üretmek mümkündür. Bu yöntem, aşınmaya dayanıklı parçalarda, parçaların kaplanmasında ve birçok optik, optoelektronik ve korozyon uygulamalarında kullanılan yarı iletken ve diğer elektronik parçaların üretiminde önemli bir faktördür. Günümüzde, katalitik kimyasal buhar biriktirme (Catalytic Chemical Vapor Deposition: CCVD) yöntemi, büyük ölçekli CNT üretimi ve çeşitli cihazlara CNT'lerin entegrasyonu için ekonomik olarak uygulanabilir tek yöntem olarak düşünülmektedir. Karbon nanotüplerin CCVD yöntemi ile sentezlenmesi

hidrokarbon gazlarının adsorpsiyonunu ve ayrışmasını, salınan karbon atomlarının katalizörde çözünmesini ve yayılmasını ve grafit tabakalar halinde çökmesini içerir. CCVD akım şeması Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Katalizörlü kimyasal buhar çöktürme yöntemi, katalizör olarak Fe, Co ve Ni metallerinin kullanıldığı bir termal dehidrojenasyon reaksiyonudur (Mubarak vd., 2014). Metal partikülden çöken karbon, sp^2 yapısına sahip tübüler karbon katılar olarak oluşur (Paradise ve Goswami, 2007). Katalizörler, beslenen hidrokarbon gazının karbon ve hidrojene parçalanması için gerekli düşük sıcaklığı sağlamak için kullanılır (Mubarak vd., 2014). Katalizörün hazırlanma süreci ve boyutu, çalışma sıcaklığı ve basıncı, kullanılan gazın hacim ve konsantrasyonu ve reaksiyon süresi CVD ile üretilen karbon nanotüplerin özelliklerine etki etmektedir. Katalizör eklenmesi prosesi hızlandırmakta, yüksek üretim maliyetini düşürmekte ve ürünün kalitesini artırmaktadır. Üretilen karbon naotüpün türü, gaz faz boyunca kullanılan metal katalizöre bağlıdır. Bazı durumlarda kullanılan katalizörlerin dışında Au gibi diğer metaller, bi-metalik ve tri-metalik katalizörler kullanılabilir (Shah vd., 2018). CVD prosesinde ancak çok yüksek sıcaklıkta ($600-1150^{\circ}C$) metal bir katalizör kullanılarak tek duvarlı nanotüpler üretilirken, çok duvarlı nanotüpler düşük sıcaklıkta ($300-800^{\circ}C$) ve katalizör kullanılmadan da üretilir (Paradise ve Goswami, 2007).



Şekil 3.1. Kimyasal Buhar Çöktürme Yöntemi (CVD)

CVD üretiminde, çeşitli karbon kaynakları kullanılmaktadır. En çok tercih edilen karbon kaynakları metan, etan, etilen, asetilen, ksilen ve bu hidrokarbonları ve karışımları, izobütan ve etanoldür. CCVD için dikkate alınması gereken ilk durum, termodinamik açıdan ortamın uygunluğudur. Katı karbon oluşumunu sağlayan reaksiyon, termodinamik olarak seçilen sıcaklık ve basınç koşulları altında tercih edilmelidir. Bu durum, Gibbs serbest enerjisindeki değişime (D_fG) bağlıdır. Hidrokarbonların bozunması durumunda (piroliz), D_fG , hidrokarbonun reaktivitesine bağlıdır. Metan en kararlı hidrokarbon molekülüdür. Metanın bozunma sıcaklığı termodinamik olarak $600^{\circ}C$ 'nin

üzerinde iken, etilen, asetilen veya benzen için D₁G negatif 200°C'dir. CCVD yönteminde, çok yavaş reaksiyon hızları nedeniyle metan ile genellikle 850°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda CNT büyütülür. Asetilen ve etilenin CCVD'si genellikle yaklaşık 500-750°C ve 650-850°C'de gerçekleştirilir (Tessonier ve Su, 2011). Karbon kaynağının gaz olması durumunda, karbon nanotüplerin büyüme verimi, hidrokarbonun bozunması sonucu oluşan reaktif türler ve serbest radikallerle birlikte üretilen gaz fazı ara maddelerinin konsantrasyonuna ve reaktivitesine bağlıdır. Bu nedenle, CNT büyümesini başlatmak için katalizör yüzeyinde en verimli kimyasal veya fiziksel tutunmaya sahip ara maddelerin gaz fazında üretilmesi beklenebilir (Prasek vd., 2013). Diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında, CVD yöntemi yüksek verim, çok yüksek miktarda saflık, düşük maliyet, kolayca uygulanabilir ve kontrolün sağlanabilir olması gibi potansiyel faydalarından dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır (Kaushik ve Majumder, 2015).

CVD yöntemi ile CNT üretimi için plastik atıklar karbon kaynağı olarak düşünülebilir. Karbon içeriği yüksek plastik atıklar, uygun bir yöntemle CNT gibi yüksek katma değerli ürünlere dönüştürülebilirse, plastik atıkların yönetimi ve CNT üretimindeki eksiklikler aynı anda çözülerek önemli kazançlar elde edilebilir.

3.2. Karbon Nanotüp Kullanım Alanları

Malzeme bilimi, elektronik, tıp ve enerji depolama gibi birçok uygulama alanına sahip olmalarından dolayı, karbon nanotüpler nanoteknoloji çalışmalarının odak konusu olmuştur (Zhao vd., 2006). CNT'ler yüksek iletkenlik ve absorpsiyon kapasitesi gerektiren uygulamalarda ve yüksek mukavemetli kompozitler yaratmak için, yakıt hücrelerinde, enerji dönüşüm cihazlarında, saha emisyon cihazlarında, hidrojen depolama cihazlarında ve yarı iletken cihazlarda etkin kullanılmaktadır.

CNT ile atıksu arıtımı için adsorpsiyon çalışmaları sürdürülmektedir. Nanoteknolojide farklı materyallerden nanokompozit oluşturmak için CNT'lerin dolgu maddesi olarak kullanılması en gelişmiş kullanım alanlarından birisidir. CNT'ler ile farklı polimer materyaller ve diğer materyaller birleştirilerek bu materyallerin mekanik, elektriksel ve termal özellikleri ideal aralığa getirilmektedir.

CNT'ler elektrik cihazlarında alan emisyon kaynağı olarak, düz panel ekranı, yoğun ışık kaynağı, parlak lamba ve X-Ray kaynağı içeren çoklu elektronik cihazların imalatında kullanılırlar. CNT'ler iyi bir yayıcı olmalarına rağmen, nanokompozitleri mükemmel sabit vakumlu elektron emisyon yüzeylerine sahiptir. Bu, CNT'lerin elektron yayıcı olarak kullanılmasında birçok avantaj sağlar.

Lityum, düşük elektronegatifliği sebebi ile etkili ve hafıf pil üretimi sağlayan bir element olmasına rağmen yüksek reaktivitesi uygulanabilirliğini kısıtlamaktadır. Lityum iyonlarının CNT ile birlikte uygulanması ile bu problem ortadan kalkmıştır. Birçok elektronik şirketi lityum pillerinde depolama kapasitesini ve pil ömrünü artırmak için karbon nanofiber ve nanotüpler kullanmaya başlamıştır.

Günümüzde farklı alanlarda sıkça kullanılan sensörlere CNT eklenmesiyle, bunların etkinliğinin arttığı görölmüştür. Nanotüp içeren sensörler ile kimyasal tesislerdeki gaz sızıntıları çok hassas bir şekilde izlenebilir. Gaz sızıntılarını algılamaya ek olarak CNT'ler ve kompozitleri çevresel basınç sensörü olarak da kullanılabilir.

Medikal teknolojide, gen terapisi, kanser tedavileri ve yaşamı tehdit eden hastalıkların yenilikçi tedavi yöntemlerine sağladığı faydalar ile nanotüp bilimi en hızlı büyüyen alan haline gelmiştir. Tek ve çok duvarlı karbon nanotüpler önceki ilaç dağılım metotlarına göre etkili ve güvenli alternatifler sunmuştur. Terapötik ilaçlar, aşılar ve nükleik asitler zarlardan geçerek hücre içindeki substrat hedeflerine taşınırlar. Bazı durumlarda karbon nanotüpler, ilacın çözünürlüğünü arttıran ve daha fazla etkinlik ve güvenlik sağlayan, toksik olmayan araçlar olarak görev yaparlar (İbrahim, 2013; Szabó vd., 2010; Mubarak vd., 2014).

4. KONUYLA İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

Günümüzde atık plastikler ve geri kazanım yöntemleri ile ilgili yapılmış birçok çalışma vardır. Tezde, mevcut durumda bir kısmı geri dönüştürülen, yakılan ya da depolanan plastiklerin hem çevresel hem de sağlık açısından yarattığı olumsuzlukları azaltmak adına bu atıkları ürüne dönüştürebilecek alternatif yöntemlerin başında gelen plastik atıkların pirolizi ve piroliz ürünlerinin karbon nanotüp (CNT) üretiminde kullanımının ele alındığı literatür çalışmaları incelenmiştir.

4.1. Atık Plastiklerin Pirolizi ile İlgili Çalışmalar

Kaminsky vd. (1996), Almanya’da evlerden topladıkları karışık plastikler ile piroliz çalışması yapmışlardır. Plastiklerin bileşenleri %75 poliolefin (PE, PP) ve %25 PS’dir. Ayırma basamağından sonra %1’den daha az miktarda PVC içeriğine rastlanmıştır. Deney 730 °C’de, akışkan yataklı reaktörde gerçekleştirilmiş ve %48,4 sıvı ürün elde edilmiştir.

Sakata vd. (1999), 380 °C sıcaklıkta yaptıkları PP pirolizi çalışmasında en yüksek verimi %80,1 ile sıvı üründe elde etmiş, %6,6 gaz ürün ve %13,3 katı ürün elde etmişlerdir.

Liu vd. (2000), akışkan yataklı reaktör kullanarak yaptıkları PS pirolizinde 600°C’de %98,7 sıvı ürün ile en yüksek verimi elde etmiştir. Sıcaklık 450°C’ye düşürüldüğünde ürün verimi yalnızca %1,1 değişerek %97,6 olmuştur. Enerji maliyetini ve kullanımını düşürmek için düşük sıcaklığın tercih edilebileceğini belirtmişlerdir.

Bagri ve Williams (2002), 500 °C sıcaklıkta 10 °C/dk ısıtma hızında sabit yataklı reaktör ile LDPE pirolizi çalışması yapmıştır. Alıkonma süresi 20 dk olup, süpürücü gaz olarak azot kullanılmıştır. %95 verimle en çok sıvı ürün, düşük miktarda gaz ürün ve yok sayılacak miktarda ise katı ürün elde edilmiştir.

Ballice (2002), LDPE ile polipropilenin (PP) birlikte pirolizini araştırırken, uçucu ürün dağılımı ve bu ürünlerin değerlendirilme potansiyelini belirlemeyi amaçlamıştır. En yüksek sıvı ürün verimi yaklaşık 440 °C’de elde edilmiştir. Ürün özellikleri kılcal gaz kromatografisi ile incelenmiş ve ürün özellikleri, sıcaklık ve zamanın bir fonksiyonu olarak irdelenmiştir. Ürünün alifatik fraksiyonundaki parafinler ve olefinler, karbon sayısına göre sınıflandırılmıştır. Ayrıca toplam organik karbonun uçucu organik ürünler olarak geri kazanım potansiyeli de belirlenmiştir. Uçucu hidrokarbonlara dönüşümün, birlikte pirolizdeki PP oranının artmasıyla birlikte arttığı görülmüştür.

Park vd. (2002), piroliz yoluyla LDPE’nin ısı ayrıştırılması sonucu monomer veya

yakıt geri kazanımı sağlarken, çevre kirliliğini de azaltmayı amaçlamışlardır. LDPE hem katalizör kullanarak hem de kullanmadan, ısıl ayrıştırmaya tabi tutulmuştur. Katalizörlü pirolizde, düşük sıcaklıklı bölgedeki izotermal reaksiyon ile düşük ısıtma hızıyla gerçekleştirilen izotermal olmayan reaksiyonun, neredeyse aynı olduğu görülmüştür. Böylece, ısıl ayrışma hızı kontrol edildiği sürece, her iki reaksiyonla da düşük moleküler ağırlıklı bileşikler elde edilebileceği kanısına varılmıştır. Katalizörlü (%10 NiO/S-A) pirolizde özellikle polistiren (PS) eklendiğinde verim oldukça artmıştır. Böylece sıvı ürünün molekül ağırlığının da eklenecek malzemelerle kontrol edilebileceği görülmüştür.

Na vd. (2006), LDPE'nin katalizörlü pirolizi üzerinde çalışmışlardır. Uçucu külden türetilmiş silika-alumina katalizörü (FSA), uçucu külün NaOH ile füzyonu ve ardından birlikte çöktürülmesi ile kolayca ve ucuza sentezlenmiştir. NaOH/uçucu kül oranı ve aktivasyon süresi gibi parametreler, katalizörden alınan verimi etkilemiştir. FSA sentezinde en iyi koşullar, NaOH/uçucu kül oranı 1,2 ve aktivasyon süresi 8 saat olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak, FSA'nın ticari katalizörlerle kıyaslanabilecek bir performansa sahip olduğu ve atık plastik geri dönüşümünde kullanılabilecek bir alternatif olduğu görülmüştür.

Agullo vd. (2007), yaptıkları çalışmada, LDPE'nin katalitik pirolizinde H- β -25, H- β -150, H- β -300, H-Y-12, H-Mordenit-20 ve H-Feriyerit-20 zeolitlerinin etkisi üzerinde çalışmışlardır. LDPE'nin dönüşümünde katalizörün asiditesinin etkisini incelemek için, SiO₂/Al₂O₃ oranı, değişken β zeolitleri (H- β -25, H- β -150, H- β -300) ile karşılaştırılmıştır. Katalizör yapısının etkisini incelemek için ise zeolitin proton formları (Y, β , Mordenit, Feriyerit) karşılaştırılmıştır. Geniş gözenekli ve en düşük asiditeye sahip H- β -300, LDPE'nin pirolizinde en düşük aktiviteyi göstermiştir. H- β -300'e göre daha asidik olan H- β -25, H- β -300'den daha yüksek bir aktivite sergilemiştir. Küçük gözenekli H-Mordenit-20 ve H-Feriyerit-20, H- β -25 ve H- β -1500'den daha asidik olduğu halde piroliz üzerindeki etkisi en düşük katalizörler olmuştur. Bu da sadece asiditenin değil, zeolitin yapısının ve gözenek çapının da piroliz üzerinde etkili olduğunu göstermiştir. Ancak H-Y zeoliti büyük gözenekler ve çukurlara sahip olsa da kok oluşturmamasından dolayı hızlıca etkisiz hale gelmesi sebebiyle bu reaksiyon için uygun bulunmamıştır.

Marcilla vd. (2007), yaptıkları çalışmada, LDPE'nin piroliz yoluyla katalitik parçalanmasında H-beta ve HZSM-5 zeolitlerinin etkilerini karşılaştırmışlardır. H-beta katalizörü, çok düşük zeolit konsantrasyonunda bile, polimerin ayrışmasında önemli bir etki göstermiştir. Katalizör yüklemesinin arttırılmasının, ayrışmanın ilk adımlarında

büyük oranda etkili olduğu gözlemlenmiştir. Bu önemli katalitik etkinin, H-beta zeolitte bulunan dış asit kümelerinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Gaz üründe yapılan çalışmalar, yapının ve sıcaklığın gazın bileşimine etkisi olduğunu göstermiştir. İzobütan/n-bütan oranı, sıcaklıkla önemli bir değişim göstermiş ve bu oran H-beta ile elde edilen gazda HZSM-5 ile elde edilen gazdan daha yüksek bulunmuştur. Bu farkın, farklı gözenek yapılarından kaynaklandığı belirtilmiştir.

Onwudili vd. (2009), bir basınçlı otoklav reaktörde 1 saat süre ile 300-500°C sıcaklık aralığında çalışma yapmıştır. Isıtma hızı 10°C/dk ve deneysel basınç aralığı 0,31-1,6 MPa'dır. Deney sonucunda optimum sıcaklık 425°C olarak belirlenmiş ve bu sıcaklıkta %97,0 sıvı ürün, %2,5 gaz ürün elde edilmiştir.

Çit vd. (2010), LDPE, PP ve PET'in pirolizini yapmışlardır. Her bir polimer, 673, 773, 873 ve 973 K sıcaklıkta piroliz işlemine tabi tutulmuş, katran, katı kalıntı ve gaz verimleri ile dönüşüm dereceleri hesaplanmıştır. Değerli kimyasallar içeren katran GC-MS, 1H-NMR, FT-IR ve GC analizleri ile karakterize edilmiştir. Piroliz gazları da GC ile analiz edilmiştir. Sonuç olarak PP'nin pirolizinde, düşük sıcaklıklarda, daha yüksek verimde gaz oluşmuştur. PP ve LDPE'nin pirolizinde oluşan katran parafinik ve olefinik yapılar içerirken, PET pirolizinde oluşan katranın aromatik yapılar içerdiği görülmüştür.

Kumar ve Singh (2011), 400-550°C sıcaklık aralığında yarı kesikli reaktör kullanarak HDPE atıkları ile piroliz çalışması yapmışlardır. En yüksek sıvı ve gaz ürünleri verimi sırasıyla %79,08 ve %24,75 ile 550°C'de elde edilmiştir. Sıcaklık 500-550°C aralığında iken vaks oluşmuştur. Piroliz sonucunda elde edilen koyu kahvemsı yağın kaynama noktası 82-352°C aralığında değişmektedir ve gözle görülür bir katı kalıntı olmamıştır.

Donaj vd. (2012), %46 LDPE, %30 HDPE ve %24 PP'den oluşan karışık plastikler ile çalışmışlardır. Deney 650°C ve 730°C'de akışkan yataklı reaktörde gerçekleştirilmiştir. Sonuçlara göre düşük sıcaklıkta (650 °C) yüksek sıvı ürün verimi (%48) elde edilmiş olup, sıvı ürünün %52'si ağıryağ, vakstan meydana gelmektedir. Oluşan katı ürünün %38'i karbon siyahı, kalan kısmı ise kül olmuştur. Buna karşılık 730°C sıcaklıkta çalışıldığında %44 oranında elde edilen piroliz sıvı ürününün %70'i hafif fraksiyondur. Bu yüksek sıcaklıkta düşük hidrokarbonlu sıvı veya gaz ürün elde edildiğinin göstergesidir. Ayrıca sıcaklık artıkça ürün dağılımında büyük değişiklik olduğu gözlenmiştir.

Fakhrhoseini ve Dastanian (2013), 500°C sıcaklıkta PP pirolizi çalışmalarında

%82,12 ile en yüksek verimi sıvı üründe elde etmişlerdir. 500°C'in üzerinde yapılan çalışmalarda sıvı ürün veriminin azaldığı gözlemlenmiştir.

Jamradloedluk ve Lertsatitthanakorn (2014)'un yapmış olduğu bir çalışmada HDPE'nin pirolizi sonucu elde edilen katı ürünün %46,03'ü sabit karbon, %51,40'ı uçucu madde ve %2,41 nem ve çok az miktarda kül içeriğine sahiptir. PS ve HDPE pirolizinden elde edilen üst ısı değerleri (HHV) sırası ile 36,29 ve 23,04 MJ/kg'dır. Çalışmada, HDPE'den elde edilen katı ürün kırılarak toz haline getirildikten sonra briket hazırlanmıştır. Üretilen 1 kg briket, oda sıcaklığındaki 1 lt suyu 13 dakikada kaynama sıcaklığına ısıtmak için kullanılmıştır. Ayrıca piroliz sonucu elde edilen katı ürün kentsel ve endüstriyel atıklar ve toksik gazlardan ağır metallerin adsorpsiyonu gibi çevresel uygulamalarda da kullanılmaktadır.

Ahmad vd. (2015), bir HDPE piroliz çalışmasında mikro çelik reaktör kullanmışlardır. Isıtma hızı 5-10°C/dk, piroliz sıcaklığı 300-400°C olarak seçilmiştir. Süpürücü gaz olarak azot kullanılmıştır. Deney sonucunda en yüksek ürün veriminin 350°C'de %80,88 ile sıvı ürün olduğu görülmüştür. 300 °C'de katı kalıntı miktarı %33,05 iken, 400 °C'de bu miktar %0,54'e azalmıştır.

Marcilla vd. (2009), kesikli reaktör kullanarak 550°C'de polietilen pirolizi çalışması yapmışlardır. Sıvı ürün verimi %84,7 iken, gaz ürün verimi ise %16,3 olarak bulunmuştur. Çalışmalar 400-800°C aralığında gerçekleştirilmiş olup 400-500°C gibi düşük sıcaklıklarda sıvı ürün veriminin yüksek olduğu anlaşılmıştır. Sıcaklık 800°C'ye yaklaştıkça sıvı ürün verimi düşmekte ve gaz ürün miktarı artmaktadır.

Sharuddin vd. (2016), 500°C'nin altındaki düşük sıcaklıklarda LDPE pirolizi çalışmışlardır. Aynı reaktör tipinde farklı sıcaklıklarda yapılan çalışmalar sonucunda 430°C'de %75,6 sıvı ürün elde edilirken, 450°C'de sıvı ürün verimi %74,7 olmuştur. Düşük sıcaklıklara rağmen, sıvı ürün veriminin, proses boyunca reaktöre basınç uygulaması ile artırılabilmesi belirtilmiştir.

Miskolczi vd. (2009)'nin yapmış oldukları çalışmada, tarımsal plastik atıkların pirolizinden elde edilen gaz ürünün 45,9 ve 46,6 MJ/kg, PP ve PE atıklarının pirolizi sonucu elde edilen gazın ise 50 ve 42 MJ/kg ısı değere sahip olduğu görülmüştür. Çalışmada elde edilen gaz ürünlerin, baca gazı arıtımı gerekmeden elektrik üretimi için gaz türbinlerinde veya ısıtıcılarda ve diğer gazlardan ayrıldığında propen ve etanin, poliolefinlerin üretiminde kimyasal hammadde olarak kullanılabileceği belirtilmiştir.

4.2. CNT Üretimi ile İlgili Çalışmalar

Arnaiz vd. (2013), Polietilen pirolizinden elde edilen çıkış gazının bir benzeri olan karbon karışımı ve hidrojeni kullanarak katalitik kimyasal buhar çöktürme yöntemi ile karbon nanotüp elde etmişlerdir. 600-800°C çalışma sıcaklığı aralığında Fe/Al₃O₃ katalizörü kullanarak, 20 nm çapında ve çok duvarlı karbon nanotüp elde etmişlerdir. Katalizör indirgenmesine gerek kalmadan 650°C’de en yüksek verim elde edilmiştir. TEM, X-ışın kırınımı ve Raman spektrometresi sonuçları, ürün kalite dengesi açısından CNT üretiminde ekstra hidrojen kullanımına gerek duyulmaması sebebi ile uygun maliyet için yeterli sıcaklığın 650°C olmasına rağmen, en yüksek kristal kalitenin 750°C’de olduğunu göstermiştir. Buna ek olarak prosten elde edilen çıkış gazı enerji üretiminde de kullanılabilir niteliktedir.

Acomb vd. (2016), demir, nikel, kobalt ve bakır katalizörleri LDPE ham maddesinden CNT ve hidrojen gazı üretiminde kullanmışlardır. İki ürünün verimini artırmak için iki aşamalı katalitik piroliz prosesi gerçekleştirilmiş, birinci aşamada plastikler 600°C’de piroliz edilmiş, ikinci aşamada oluşan gazlar 800°C’de katalizör üzerinde toplanmıştır. Karbon nanotüpler demir, nikel ve kobaltta başarılı bir şekilde üretilirken, bakır katalizörde daha az karbon nanotüp oluşumu gözlemlenmiştir. CNT ve hidrojen gazı üretiminin her ikisi için de en yüksek verim demir ve nikel katalizörlerinde gözlemlenmiştir. Düşük kalsinasyon sıcaklığında daha zayıf etkileşimli olarak hazırlanan nikel katalizörü kullanıldığında nikel partiküllerin sinterlenmesi sebebi ile ürün verimleri düşmüştür. Buna ek olarak, düşük kalsinasyon sıcaklığında hazırlanan katalizör, CNT büyümesi için katalizörü etkisiz hale getiren amorf karbonlar yerine çok büyük metal partiküller üretmiştir.

Zhao vd. (2006), Ni- Cu- Al toz katalizörleri 2:1:1 oranlarında kuvars tüp üzerinde metan gazından kimyasal buhar çöktürme yöntemi ile CNT sentezi yapmışlardır. Reaksiyon süresi, hidrojen ve azot gibi farklı süpürücü gazlar ve taşıyıcı gaz olmadan üretim gibi, CNT büyüme morfolojisi üzerindeki etkili faktörler, SEM ve TEM kullanılarak araştırılmıştır. Sonuçlar reaksiyon süresinin CNT çapında önemli bir etkisinin olmadığını göstermiştir. Süpürücü gaz olarak hidrojen kullanıldığında saf CNT üretimi gözlemlenmiş fakat azot ile kıyaslandığında ürün veriminin düşük olduğu görülmüştür.

Kandaha ve Meunierb (2007), 800°C’de ferrosen katalizörü ile asetilen gazı kullanarak ve sonrasında 150° de konsantre nitrik asit ile oksidasyonu sonucunda

kimyasal buhar çöktürme ile çok duvarlı karbon nanotüpler üretmiştir. Üretilen ve oksidize olan karbon nanotüplerin her ikisinin de TEM, Boehm titrasyonu, N₂ BET ve kation değişim kapasitesi teknikleri ile karakterizasyonu yapılmıştır. Sulu çözeltilerinden nikel iyonlarının adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırıldığında üretilen CNT yüzeylerinde artış gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon süresi, pH, başlangıçtaki nikel iyon konsantrasyonları ve adsorplanan Ni²⁺ her iki karbon nanotüp için de oda sıcaklığında araştırılmıştır. Deney verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinde uygulanmıştır. Langmuir modeline göre, maksimum nikel adsorpsiyonu üretilen CNT için 18.083 mg/g, okside edilmiş CNT için ise 49.261 mg/g' dır. Çalışmada üretilen CNT'lerin yüksek adsorpsiyon kapasiteleri ve kısa sürede dengeye ulaşabilme özelliklerinden dolayı etkili bir Ni²⁺ adsorbanı olarak kullanılabilecekleri belirtilmiştir.

Öncel ve Yürüm (2006), tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda katalizör, reaksiyon süresi, karbon kaynağı ve akış hızı gibi reaksiyon parametrelerinin CVD yöntemi ile CNT üretiminde etkisi ve sentezlenen CNT'lerin saflaştırma prosesi incelenmiştir. Çalışmalar reaksiyon süresinin CNT'nin çapında önemli bir etkisinin olmadığını göstermektedir. Metalik bir katalizörün seçimi nanotüplerin büyümesini ve morfolojisini etkileyebilir. Karbon nanotüp sentezinde yaygın olarak kullanılan katalizör malzemeleri kobalt, demir, titanyum, nikel, birkaç zeolit ve bu metallerin ve / veya oksitlerin kombinasyonlarıdır. En yaygın kullanılan karbon kaynakları asetilen, metan, etanol, 2-propanol, etilen ve toluendir. Sentezlenen karbon nanotüpleri, şekilsiz karbon ve metal parçacıkları gibi büyük miktarda safsızlık içerebilir. Bu safsızlıkların giderilmesi, son ürünün saflığı ve karakterizasyon aşamaları açısından önemlidir. Yaygın olarak kullanıldığı bilinen süpürücü gazlar ise argon ve azot gazlarıdır (Öncel ve Yürüm, 2006)

Paradise ve Goswami, (2007), CNT'lerin üretim yöntemleri, özellikleri ve kullanım alanlarını içeren genel bir literatür çalışması yapmıştır. CVD prosesinde yüksek sıcaklıkta (600-1150°C) metal bir katalizör kullanılarak tek duvarlı nanotüpler üretilirken, çok duvarlı nanotüpler düşük sıcaklıkta (300-800°C) ve katalizör kullanılmadan da üretilir (Paradise ve Goswami, 2007).

Xu ve Huang, (2007), kimyasal buhar çöktürme yöntemi ile CNT üretiminde karbon kaynağı olarak karbondioksit gazının Fe/CaO katalizör üzerinde büyümesini araştırmıştır. Etanol ve Fe(NO₃)₃ ile hazırlanan çözeltiye CaO tozu eklenmiş ve 12 saat boyunca 100 °C'de kurutulmuştur. Fe:CaO katalizörü, 1:10 mol oranında hazırlanmıştır.

Katalizör, CNT üretimi için kuvars tüp reaktöre yerleştirilmiş ve Ar süpürücü gazı ve H₂ ile istenilen sıcaklığa ısıtılmıştır. İstenilen sıcaklığa gelindiğinde karbon kaynağı olarak karbondioksit gazı 750 cm³/dak akış oranında, 1500 cm³/dak H₂ gazı ile 45 dak besleme yapılmıştır. Daha sonra sistem Ar gazı ile soğutulmuştur. Çöken karbonlar %37'lik HCl'e daldırılmış ve katalizörler ayrılmıştır. Ortalama 50 nm çapa sahip CNT'ler elde edilmiştir. CNT üretimi için en iyi çalışma sıcaklığının 790 °C üstü ve 810 °C altında olduğu belirtilmiştir.

Zhuo vd. (2010), atık polietilenin pirolizi ile elde edilen gaz üründen çok duvarlı karbon nanotüp üretmişlerdir. Çalışma üç aşamadan oluşmaktadır. İlk aşama polimer pirolizi, ikinci aşama ventüri sistemi ile karıştırma yakma, son aşama ise CNT sentezidir. Polimer olarak HDPE ve LDPE tozları kullanılmıştır. Numuneler piroliz fırınına porselen yatak üzerinde yerleştirilmiştir. Oksitlenmeyi önlemek amacı ile inert taşıyıcı gaz olarak azot kullanılmıştır. Piroliz gazı oksijenle zenginleştirilmiş hava ile karıştırılmak üzere ventüriden geçirilmiştir. Otomatik yakma ve alev oluşumu CO, CO₂ ve hidrokarbonlar gibi CNT karbon kaynaklarını oluşturmuştur. Yanma gazları katalizörlerin kullanıldığı ve 750 °C'de CNT sentezlenmek üzere prosesin üçüncü aşamasına kanallanmıştır. Yanmada çöken karbon katalizör deaktivasyonunun önlenmesi için, yüksek sıcaklıkta silikon karbür (SiC) filtre kuvars borunun içine, alev ve katalizör arasına yerleştirilmiştir. Gaz halindeki yanma ürünü metal katalizör yüzeyi ile etkileşime girerek, substratların yüzeyinde CNT oluşumu gerçekleşmiştir. 4nm kalınlığında Ni ve Co katalizör ve substrat olarak kullanılmıştır. %10 verimle 30-85 nm çapında CNT'ler üretilmiştir.

Mishra vd. (2012), atık polipropilenin nikel katalizör kullanarak tek kademeli kimyasal buhar çöktürme yöntemi ile çok duvarlı karbon nanotüp büyütülmesi üzerinde çalışmışlardır. . Atık toplama merkezinden toplanan 10 gr atık polipropilen ve 1mg nikel katalizör kuvars bot üzerinde ayrı ayrı yerleştirilmiştir. Paslanmaz çelik fırında H₂ ve Ar gazı kullanılarak 600-800 °C'de pirolitik bozundurma gerçekleştirilmiştir. Nikel katalizörü ürenin parçalanması yöntemi ile nikel nitrattan hazırlanmıştır. Elde edilen karbon, saflaştırılma sonrası XRD, Raman saçılması, SEM, TEM ve HRTEM ile analiz edilmiş ve tüm analizler CNT'nin grafit yapısını ve çok duvarlı morfolojisini doğrulamıştır.

Prasek vd. (2013), CNT üretiminde, çeşitli karbon kaynakları kullanılması ve karbon kaynağının gaz olması durumunda, karbon nanotüplerin büyüme verimi üzerine çalışmalar yapmışlardır. CNT büyüme verimi hidrokarbon parçalanması sonucu oluşan

reaktif türler ve serbest radikallerle birlikte üretilen gaz fazı, ara maddelerin konsantrasyonuna ve reaktivitesine bağlıdır. Bu nedenle, CNT büyümesini başlatmak için katalizör yüzeyinde en verimli kimyasal veya fiziksel tutunmaya sahip ara maddelerin gaz fazında üretilebilme potansiyelini gözlemlenmiştir.

Mubarak vd. (2014), Karbon nanotüplerin üretim yöntemleri ve karşılaştırılması üzerine çalışmalar yapmışlardır. Üretim tekniklerinin karşılaştırılması sonucunda kimyasal buhar çöktürme (CVD) yönteminin, en yüksek verim ve en iyi kalitede CNT üretimini sağladığı gözlemlenmiştir. CNT'lerin CVD ile sentezlenmesi, salınan hidrokarbon atomlarının katalizörde çözünmesini, yayılmasını ve grafit tabakalar halinde çökmesini içerir. Katalizörlü CVD yöntemi, katalizör olarak Fe, Co ve Ni gibi metallerin kullanıldığı bir termal dehidrojenasyon reaksiyonudur. Katalizörler, beslenen hidrokarbon gazının karbon ve hidrojene parçalanması için gerekli düşük sıcaklığı sağlamak için kullanılmıştır.

Borsodi vd. (2016), atık plastiklerin pirolizi sonucu elde edilen gaz üründen, karbon nanotüp üretimi için çalışma yapmışlardır. PE, PP, PS, PVC ve kentsel plastik atıklar hammadde olarak kullanılmış ve piroliz 560-570°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Kullanılan plastiğin hammaddesine bağlı olarak %14-32 gaz ürün, %15-44 piroliz yağı elde edilmiştir. Kentsel plastik atıkların pirolizinden elde edilen gaz ürün en yüksek verime sahip iken, PP en yüksek piroliz yağı verimini sağlamıştır. Elde edilen gaz üründen kimyasal buhar çöktürme reaktörü kullanılarak 700 °C sıcaklıkta 0,5 saat reaksiyon süresinde karbon nanotüp elde edilmiştir (Borsodi, vd.,2016).

Abdullah vd. (2017), CVD yöntemi ile CNT sentezinde farklı hidrokarbon kaynaklarının kullanılması ile ilgili çalışmıştır. Katalizör eklenerek 600-1200 °C sıcaklık aralığında karbon kaynağının dekompozizasyonu prosesine dayanan bu yöntem yüksek verim ve yüksek kaliteye sahip CNT'lerin düşük maliyetle üretilmesini sağlamıştır.

Zattini vd. (2017), ticari düşük yoğunluklu polietileni parçalama ve küçültme gibi herhangi bir ön işlem yapmadan pilot tesiste iki aşamalı bir piroliz gerçekleştirilmiştir. Reaktör, her bir piroliz döngüsü başına 10 kg polietilen atığı işleyebilmektedir. Çalışmada, verim, ürün bileşimleri ve dağılımı üzerinde proses sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Yağ ve vakslar gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi ile analiz edilirken, piroliz gazı mikro-gaz kromatografisi ile proses sırasında incelenmiştir.

Piroliz, 450, 500, 550 ve 600°C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar düşük sıcaklıkların daha fazla miktarda yağ/vaks ve karbon oksitler ve C₃₊ hidrokarbonlarla zenginleştirilmiş gaz oluşturduğunu göstermektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda, metan ve hidrojen bakımından zengin gaz fraksiyonu, sıvı ürünler üzerinde baskındır. Oluşan gazlar; H₂, O₂, N₂, CO ve CH₄'ü ölçmek için taşıyıcı gaz olarak argon, CO₂, C₂H₄, C₂H₆ ve C₃ / C₄'ü ölçmek için taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılarak Termal İletkenlik Dedektörü (TCD) ile analiz edilmiştir. Beklenmeyen karbon oksitlerin varlığının, proses öncesi azotla süpürme sırasında reaktörde oluşan hava ceplerinin tamamen giderilememesinden kaynaklandığı düşünülmüştür.

Yao vd. (2018), karbon nanotüp ve hidrojen üretimi için plastik atıkların katalitik pirolizinde Ni ve Fe katalizörlerinin kullanımı ve kullanılan katalizörün bileşimi ile destek maddesinin etkisini araştırmışlardır. Deneyler, plastiklerin ilk aşamada piroliz edildiği, ikinci aşamada gazların katalizör üzerinde reaksiyona girdiği iki aşamalı bir sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilmiştir. Katalizör üzerinde biriken karbon nanotüplerin verimi ve oluşan hidrojeni optimize etmek için farklı katalizör sıcaklıkları (700, 800, 900°C) ve plastik oranları (0, 0.3, 1, 2.6) incelenmiştir. Sonuçlar, karbon nanotüplerin büyümesinin ve hidrojen oluşumunun, katalizör tipine ve proses parametrelerine büyük ölçüde bağlı olduğunu göstermiştir. Fe/ γ -Al₂O₃ en yüksek karbon nanotüp ve hidrojen verimini sağlamıştır. CNT ve hidrojenin eş zamanlı üretim için optimum ürün veriminin 800°C'de Ni-Fe / γ -Al₂O₃ katalizörü varlığında elde edildiği belirtilmiştir.

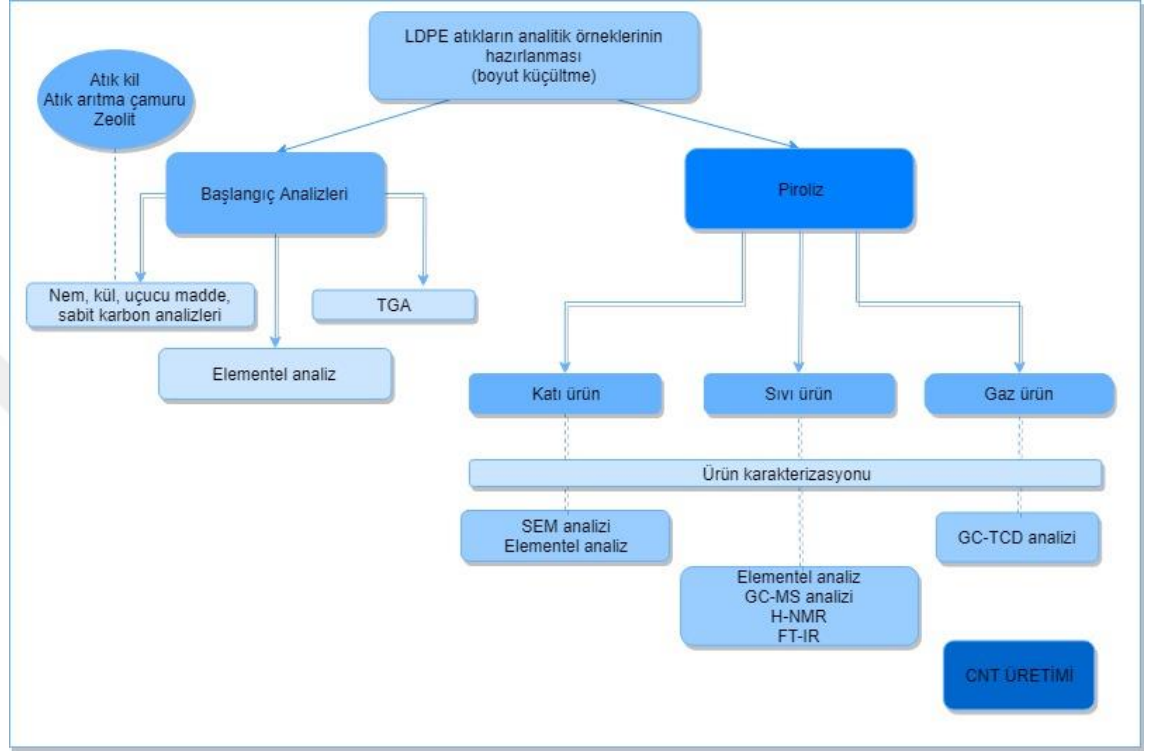
Shah (2018), yapmış olduğu çalışmada ilk olarak MgO destekleyici madde ile tungsten ve platinyumu sonikasyon altında metanolde çözmüş, sonrasında manyetik karıştırıcıda 90°C uçucuların ortamdan uzaklaştırılmasını sağlamıştır. Daha sonra karışım fırında gece boyunca kurutulmuş ve nem uzaklaştırılmış, son olarak karışım öğütülerek kuru emdirme yöntemi ile katalizör hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizör kimyasal buhar çöktürme fırınına kuvars yatak üzerine yerleştirilmiştir. Fırın 800°C'ye gelene kadar argon gazı beslenmiştir. Daha sonra sıcaklık sabit tutularak kuvars tüpe 1 saat boyunca hidrojen gazı verilmiş, yarım saat boyunca karbon kaynağı olarak metan geçirilmiştir. Yüksek sıcaklıkta metanın dekompozisyonu sonucu katalizör üzerinde karbon birikerek çok duvarlı karbon nanotüpler oluşturulmuştur. Hazırlanan katalizörlerin yapısal özelliklerini belirlemek için XRD çalışmaları yapılmıştır.

MWCNT'lerin büyütülmesinde daha az yapısal kusur ve kristal olmayan karbonlu ürünler Raman spektroskopisi çalışmaları ile doğrulanmıştır. Alan taramalı elektron mikroskobu (FESEM) görüntüleri, büyümüş karbon nanotüpler (CNT'ler) ağının daha az safsızlık içerdiğini gösterirken, yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (HRTEM) görüntüleri, büyütülmüş MWCNT'lerin yanall karbon birikimi olmadan iyi kristallığe sahip olduğunu göstermiştir. Saflaştırılmamış CNT ürününün TGA sonuçları, numunede katalizör partiküllerinin eklendiğini göstermiştir.



5. MATERİYAL VE METOT

Bu tezde LDPE atıklarının pirolizi sonucu elde edilen gaz üründen CNT üretimi hedeflenmiş, bu doğrultuda yapılan çalışmalara ait akım şeması Şekil 5.1’ de verilmiştir.



Şekil 5.1. Yapılan çalışmaların akış şeması

5.1. LDPE Atıklarının Başlangıç Analizleri

Gıda ambalajı olarak kullanılmış olan LDPE atıklarından 10 mm x 10 mm boyutlarında analitik örnekler hazırlanarak; nem, kül, uçucu madde, sabit karbon, elementel analiz ve TGA analizleri yapılarak başlangıç özellikleri belirlenmiştir. Piroliz ürün verimlerindeki ve bileşimlerindeki değişimi belirlemek amacıyla Görsel 5.1’de gösterilen üç farklı katalizör seçilmiş (atık arıtma çamuru, atık kil ve zeolit) ve katalizörlerin de nem, kül, uçucu madde, sabit karbon analizleri yapılmıştır.



Görsel 5.1. LDPE, atık kil, atıksu arıtma çamuru ve zeolit örnekleri

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

ASTM D-3173'e göre yapılan **"nem miktarı"** tayininde, 250 µm'lik elekten geçirilen örnekten 1 gr alınmış, sabit tartıma getirilmiş ve darası alınmış kroze konularak, sıcaklığı 110 °C olan etüvde 1 saat bekletilmiştir. Etüvden çıkarılan kroze desikatörde soğutulmuş ve tekrar tartılarak, nem miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır.

$$\text{Nem, \%} = [(A-B) / A] \times 100 \quad (5.1)$$

A: Örneğin ağırlığı, gr.

B: Etüvden çıkan örneğin ağırlığı, gr.

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

$$\text{Kül, \%} = [(A-B) / C] \times 100 \quad (5.2)$$

A: Fırından çıkan kroze+kül ağırlığı, gr.

B: Boş krozenin ağırlığı, gr.

C: Örneğin ağırlığı, gr.

ASTM D-3175'e göre yapılan **“uçucu madde miktarı”** tayininde ise 250 µm'lik elekten geçirilen örnekten 1 gr alınmış, sabit tartıma getirilmiş ve darası alınmış kroze konulmuştur. Kroze, soğuk fırına konulduktan sonra sıcaklık 950 °C'ye ayarlanmıştır. Sıcaklık 950 °C'ye yükseldikten sonra 7 dakika bekletilmiş ve kroze fırından alınmıştır. Fırından çıkarılan kroze desikatörde soğutulmuş ve tekrar tartılmıştır. Uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır.

$$\text{Ağırlık kaybı, \%} = [(A-B) / A] \times 100 \quad (5.3)$$

A: Örneğin ağırlığı, gr.

B: Fırından çıkan örneğin ağırlığı, gr.

$$\text{Uçucu Madde, \%} = C - D \quad (5.4)$$

C: Ağırlık kaybı, %.

D: Nem, %.

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

$$\text{Sabit Karbon, \%} = 100 - (\text{nem, \%} + \text{kül, \%} + \text{uçucu madde, \%}) \quad (5.5)$$

5.1.2. Elementel analiz

Elementel analiz ile örnekte bulunan C, H, O, N ve S miktarları belirlenmektedir. Elementel analiz cihazına verilmek üzere 1-2 mg örnek alınmış ve analizler, Görsel 5.2'de verilen Çevre Mühendisliği Bölümü Katı Atık Yönetimi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan LECO marka elementel analiz cihazı ile yapılmıştır. Bu analizde, örnekler yüksek sıcaklıkta, oksijenli ortamda katalitik yakma prensibi ile yakılmakta ve oluşan yanma gazları ayrı ayrı kolonlarda tutulduktan sonra her birinin örnekteki miktarı termal iletkenlik dedektörü aracılığıyla belirlenmektedir.

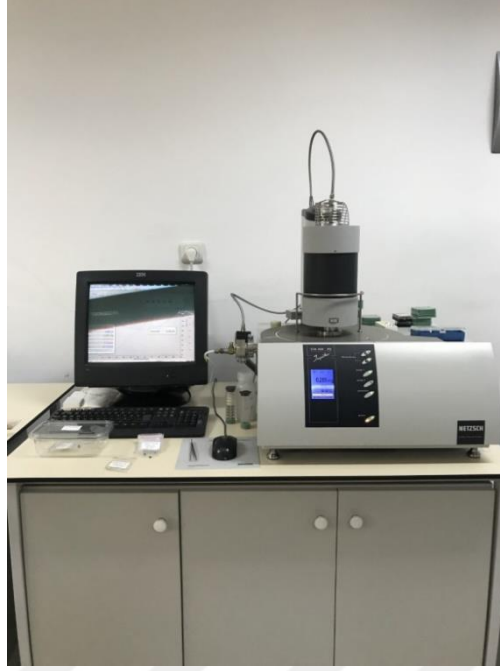


Görsel 5.2. *Elementel analiz cihazı*

5.1.3. TG analizi

DTA-TGA analizleri, ağırlık ve enerji değişimlerini grafiksel olarak belirlemek için kullanılır. Bu analiz sayesinde malzemelerde kristalografik dönüşümler, erime, ayrışma ve su kaybı gibi özellikler belirlenir. Termogravimetrik analiz (TG) ve türev termogravimetrik (dTG) analizleri, Eskişehir Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde bulunan diferansiyel termal analizör (DTA) ile birleştirilmiş SETARAM, Labys TG-DTA/DSC termogravimetrik analiz cihazı (Görsel 5.3) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

25 mg örnek alınarak, fırının reaksiyon haznesine yerleştirilmiş, 100 ml/mm'lik sabit akış hızıyla Ar gazı kullanılarak 10 °C/dak ısıtma hızında, oda sıcaklığından 1200 °C'ye ısıtılmıştır.



Görsel 5.3. TGA cihazı

5.2. LDPE Atıklarının Pirolizi

Başlangıç analizleri tamamlandıktan sonra, piroliz sonucu en yüksek verime sahip gaz ürün elde etmek için optimum koşulların belirlenmesi amacıyla LDPE atıklarının piroliz çalışmaları yapılmıştır. Yapılan literatür çalışmalarına göre, 5, 10 ve 20°C/dk ısıtma hızlarında 400, 600 ve 800°C sıcaklıklarda olmak üzere 9 set piroliz çalışması her biri 3'er kez olmak üzere gerçekleştirilmiştir. Piroliz için analitik örneği hazırlanan LDPE atıkları atmosferik basınçta, azot gazıyla süpürülmüş reaktöre (380 S paslanmaz çelikten yapılmış 240 cm³ hacimli sabit yataklı Heinze tipi) (Görsel 5.4) yerleştirilmiştir. LDPE ile yapılan deneme çalışmalarında toplanan ürün miktarlarına göre en fazla 20°C/dk ısıtma hızında çalışmanın uygun olacağı belirlenmiştir. Ayrıca, piroliz ürün verimleri ve ürün bileşimlerindeki etkileri belirlemek amacıyla, en yüksek gaz ürün veriminin elde edildiği sıcaklık ve ısıtma hızında, üç katkı maddesi (zeolit, atık kil ve arıtma çamuru), üç farklı oranda (ağırlıkça %5-10-15) LDPE atıkları ile birlikte piroliz edilmiştir.



Görsel 5.4. Piroliz reaktörü

Piroliz deneylerinde homojen olarak hazırlanmış 10 g analitik örnek reaktöre yerleştirilmiş, sıvı toplama kapları ile bağlantıları yapılmış, kaçakları önlemek amacıyla bağlantı yerleri teflon bant ile iyice sarılmıştır. Sıvı ürün toplama kapları, HOSHIZAKI marka buz makinesinden elde edilen buzların kullanıldığı buz banyosuna yerleştirilmiştir. Piroliz işlemi tamamlandıktan sonra 30 dk. beklenerek gaz çıkışının sona ermesi sağlanmıştır. Bağlantılar sökülerek sıvı toplama kapları içinde biriken ürün, diklorometan (DCM) çözücüsü ile yıkanarak alınmış ve IKA marka döner evaporatörde (Görsel 5.5) 40 °C sıcaklık ve 40 rpm dönüş hızı ile çözücüsü uzaklaştırılarak kalan miktar belirlenmiştir. Katı ürün miktarı, reaktör haznesinde kalan kalıntı tartılarak bulunmuştur. Toplanan sıvı ürünler tartım yoluyla, gaz ürün verimi ise başlangıç atık miktarı ile katı ve sıvı ürün farkından hesaplanmıştır.

$$\text{OMM (Organik Madde Miktarı)} = 10\text{g} - 10\text{g} \times (\% \text{kül} + \% \text{nem}) \quad (5.6)$$

$$\text{Katı ürün verimi} = [(c - 10\text{g} \times \% \text{kül}) / \text{OMM}] \times 100 \quad (5.7)$$

c: pirolizden sonra reaktörde kalan katı ürün miktarı

$$\text{Sıvı ürün verimi} = (a / \text{OMM}) \times 100 \quad (5.8)$$

a: pirolizden çıkan sıvı ürün miktarı



Görsel 5.5. *Evaporatör*

5.3. Ürün Karakterizasyonu

Piroliz sonucu elde edilen katı üründe elementel analiz ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Sıvı üründe organik bileşiklerin analizleri; elementel analiz (C, H, O ve N %'leri), GC-MS (alkan/alken ve PAH'ların derişimleri), FT-IR (fonksiyonel gruplar) ve H-NMR (kimyasal yapı tayini); gaz üründe ise H₂, CO, CO₂ ve hidrokarbon analizleri (GC-TCD ile) gerçekleştirilmiştir.

5.3.1. Katı ürünlerin karakterizasyonu

Elde edilen katı ürünlerin özellikleri elementel analiz ve SEM ile belirlenmiştir.

5.3.1.1. Elementel analiz

Analiz için LDPE atıklarının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlerden 1-2 mg alınmış ve Çevre Mühendisliği Bölümü Katı Atık Yönetimi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan LECO marka elementel analiz cihazı kullanılarak C, H, O ve N yüzdeleri belirlenmiştir.

5.3.1.2. SEM analizi

SEM analizi, örnek yüzeyinin nanometre boyutuna kadar incelenebilmesine imkan sağlamaktadır. Analiz için Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Zeiss SUPRA 50VP marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır (Görsel 5.6). Piroliz sonrası elde edilen LDPE katı ürünleri Ar gazı akışı olan ortamda 40 sn sürede Au

ve Pd alaşımı ile kaplanmıştır. Kaplamanın amacı elektriksel yüklenmeyi engellemektir. Kaplanan numunelerin SEM analizleri farklı büyütmelerde gerçekleştirilmiştir.



Görsel 5.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

5.3.2. Sıvı  r nlerin karakterizasyonu

5.3.2.1. Elementel analiz

Analiz için LDPE atıklarının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlerden 1-2 mg alınmış ve elementel analiz cihazı kullanılarak C, H, O ve N yüzdeleri belirlenmiştir.

5.3.2.2. GC-MS analizi

Piroliz işlemi sonrası elde edilen sıvı ürünlerin içeriğindeki alifatik ve aromatik yapıların tayini için sütun kromatografisi yöntemi ile ayrılan fraksiyonların analizleri,  evre Mühendisliği Bölümü Katı Atık Yönetimi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Shimadzu GCMS-QP2010 Plus (Kyoto, Japonya) cihazı (Görsel 5.7) ile gerçekleştirilmiştir. Cihazda, 0,25  m kalınlıkta TRB 5-MS, 30 m x 0,25 mm kapiler kolon, taşıyıcı gaz olarak ise dakikada 1,2 ml akış hızında helyum kullanılmıştır. Sıvı  r n analizleri için, alkan ve PAH (Poliaromatik hidrokarbonlar) standartları ile kalibrasyon yapılmıştır. Alkanlar için, başlangıç fırın sıcaklığı 100 C seçilmiş ve bu sıcaklıkta 5 dakika bekletilmiştir. Daha sonra 100 C'den 280 C'ye dakikada 7 C/dak sıcaklık artışı ile ulaşılmış ve bu sıcaklıkta 2 dakika bekletildikten sonra 20 C/dak'lık sıcaklık artışıyla 320 C'ye ulaşılmış, burada da 10 dakika bekletilmiştir. PAH'lar içinse,

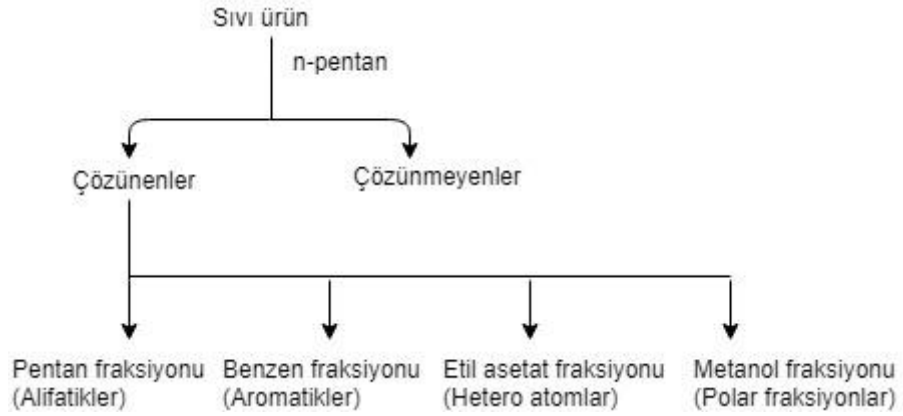
başlangıç fırın sıcaklığı 75°C seçilmiş ve bu sıcaklıkta 0,5 dakika bekletilmiştir. Daha sonra 245°C'ye dakikada 25°C sıcaklık artışı ile ulaşılmış ve bu sıcaklıkta bekleme yapılmadan 4°C/dak sıcaklık artışıyla 320°C'ye ulaşılmış, burada da 3 dakika bekletilmiştir. Sıvı ürün örnekleri hem alkan hem PAH standartları için oluşturulan yöntemlerle analiz edilmiş ve kalibrasyon grafiklerine göre örneklerde mevcut olan bileşiklerin derişimleri belirlenmiştir.



Görsel 5.7. GC-MS cihazı

Sütun kromatografisi çalışmaları

Piroliz sonrası elde edilen sıvı ürünlerin silika jel sütunda, alifatikler için, hekzan ve pentan çözücülerıyla, aromatikler için DCM ve benzen çözücülerıyla fraksiyonlaması yapılmıştır. Sütun kromatografisi deneylerinde 0,2-1 mm parçacık boyutundaki silika jel 600°C'de bir gece aktive edilmiş ve işlem sonunda desikatörde soğutulmuştur. Kromatografi için 50 cm boyunda ve 1 cm çapında cam büret kullanılmış, sütunun en altına cam yünü ve onun üzerine aktive edilmiş silika jel doldurulmuştur. Piroliz sonrası elde edilen sıvı ürünün 1 g'ı alınarak bir miktar silika jel üzerine alınmış, önceden hazırlanan sütunun üst kısmına konulmuştur. Yapısındaki alifatik fraksiyonları ayırmak amacıyla 100 mL n-hekzan ve aromatik fraksiyonları ayırmak için 100 mL DCM geçirilerek alifatik ve aromatik fraksiyonlar sütundan alınmıştır. Aynı işlemler alifatikler için pentan, aromatikler için benzen kullanılarak tekrarlanmıştır. Sütun kromatografisi ile sıvı piroliz ürünlerinin fraksiyonlanması Şekil 5.2'de gösterilmiştir.



Şekil 5.2. Sütun kromatografisi ile sıvı piroliz ürünlerinin fraksiyonlanması

Sütun kromatografisi geri kazanım çalışmalarına ait deney düzeneği Görsel 5.8’de sunulmuştur. Sütun kromatografisi ile n-pentan ve benzen ile ayrılan fraksiyonların analizi GC-MS cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



Görsel 5.8. Sütun kromatografisi çalışmaları

5.3.2.3 ¹H-NMR

Piroliz sonrası elde edilen sıvı ürünlerin yapısında bulunan hidrojenlerin ve bunların birbirlerine göre konumlarının belirlenmesi amacıyla uygulanan ¹H-NMR spektrumları, kloroform-D1 çözücüsü kullanılarak, Anadolu Üniversitesi Bitki İlaç ve

Bilimsel Araştırma Merkezi'nde (BİBAM) bulunan Bruker 500 MHz UltraShield NMR cihazında alınmıştır (Görsel 5.9).



Görsel 5.9. ^1H -NMR cihazı

5.3.2.4. FT-IR

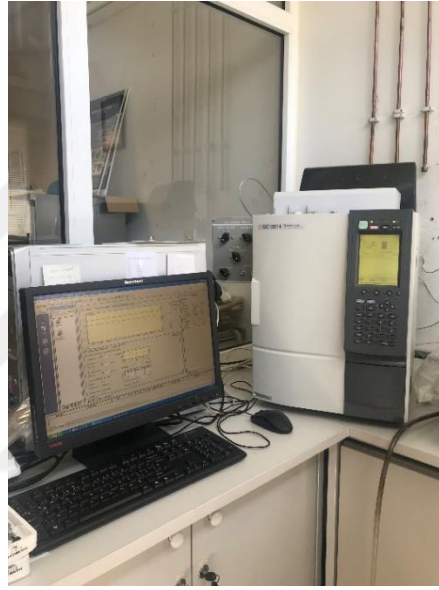
Malzemelerdeki fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla yapılan, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) analizi Çevre Sorunları Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan, Shimadzu IRTracer 100 (Görsel 5.10) cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



Görsel 5.10. FT-IR cihazı

5.3.3 Gaz ürünlerin karakterizasyonu

Piroliz sırasında toplanan gaz ürün H_2 , O_2 , N_2 , CO , CH_4 , CO_2 ve C_2H_6 gibi hidrokarbon karışımları ve gazlardan oluşmaktadır. Bu gazların karakterizasyonu için öncelikle kalibrasyon işlemleri yapılmıştır. Bu amaçla, standart gazlar (N_2 , H_2 , O_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , H_2S), 1 mL'lik şırınga ile 100-200-300-400-500 μL 'lik hacimlerde çekilerek GC-TCD cihazına (Görsel 5.11) verilmiş ve kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Piroliz sırasında çıkan gaz Tedlar Bag torbalarda toplanmıştır.

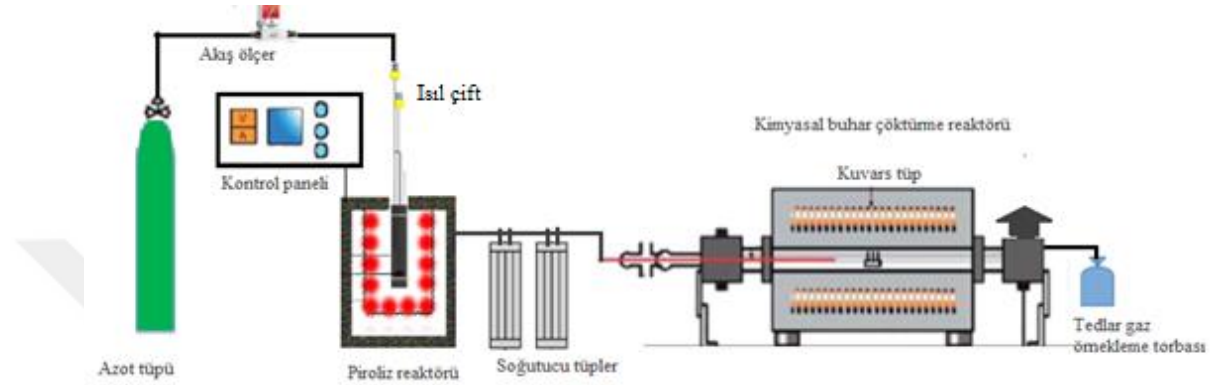


Görsel 5.11. GC-TCD Cihazı

Cihazda, 1 μm kalınlıkta Carboxen, 6 m x 3 mm dolgulu kolon, taşıyıcı gaz olarak ise dakikada 30 mL akış hızında helyum kullanılmıştır. Piroliz sırasında gaz torbalarında toplanan gazlar 1000 μL 'lik hacimlerde cihaza verilerek gaz analizleri gerçekleştirilmiştir. Gaz analizleri piroliz ürünleri verim hesaplamaları sonucunda elde edilen maksimum koşullar (20°C/dk ısıtma hızı-600°C sıcaklık) için sürdürülmüştür. Gaz ürün için, başlangıç fırın sıcaklığı 43 °C seçilmiş ve bu sıcaklıkta 2 dakika bekletilmiştir. Daha sonra dakikada 10 °C sıcaklık artışı ile 200 °C'ye ulaşılmış ve bu sıcaklıkta 20 dakika bekletilmiştir. Elde edilen pikler daha önce oluşturulan kalibrasyon grafikleri ile birlikte değerlendirilmiş ve gaz ürünün hacimce % bileşimi belirlenmiştir.

5.4. Karbon Nanotüp Üretimi

Tezin ana hedefi olan, LDPE pirolizinden elde edilen gaz ürün ile CVD yöntemi ile CNT üretimi doğrultusunda, ürün karakterizasyonunda ve verimlerinde gaz ürüne odaklanılmıştır. CNT üretimi için gaz ürün verimini yükseltecek optimum koşullar dikkate alınmıştır. CNT üretiminin şematik gösterimi Şekil 5.3'te verilmiştir.



Şekil 5.3. LDPE atıklarının pirolizi sonucu elde edilen gaz üründen CVD yöntemi ile CNT üretiminin şematik gösterimi.

CNT üretmek için alınan Protherm marka Kanthal HAS Modüler ısıtıcı elemanlı yatay tasarım fırın (Görsel 5.12); 70 mm çapında 250 mm ısıtma bölgesi uzunluğuna sahip, maksimum çalışma sıcaklığı 1100°C olan kuvars tüp, fırın çıkış gazının kontrolünün sağlandığı nargile sistemi, örnekleme yapmaya imkan veren ikinci bir çıkış noktası ve gaz akış ölçerlerden oluşmaktadır. CVD yöntemiyle CNT üretiminin prensibi, karbon kaynağının kuvars tüpten sürekli akışla geçirilmesiyle, seramik ya da kuvars yatak üzerine yerleştirilen destekleyici katalizör üzerinde CNT olarak büyümesidir. Katalizör partikülleri, CNT büyümesi için tohum görevi görür. Yukarıdaki bölümlerde belirtildiği gibi, CNT üretimini CVD yöntemiyle etkileyen bir dizi büyüme parametresi vardır. Tezin son aşaması olan CNT üretim koşulları, 600-900 °C sıcaklık aralığı ve iki farklı katalizör olarak Fe ve Ni kullanımı şeklinde belirlenmiştir.



Görsel 5.12. CNT sentezinde kullanılan kimyasal buhar çöktürme fırını

5.4.1. Katalizörlerin hazırlanması

Elde edilen piroliz gazı ile CNT üretimi için, ilk olarak NiO ve Fe₂O₃ tozları katalizör olarak kullanılmıştır. Sonrasında bu tozlara Al₂O₃ altlık olarak eklenerek farklı katalizör çalışmalarına devam edilmiştir. Fe₂O₃, NiO ve Al₂O₃ katalizör hazırlığı emprenye (emdirme) yöntemi ile yapılmıştır.

İlk olarak 0,1g Fe₂O₃ ve 0,2g NiO toz haldeki tartılarak seramik altlık üzerinde ön işlemsiz CVD reaktörünün kuvars tüp içine yerleştirilmiştir.

Al₂O₃ tozu manyetik karıştırıcı içerisinde oda sıcaklığında etanolla çözüldükten sonra yavaş yavaş Fe₂O₃ tozu eklenmiş ve karıştırma işlemi 30 dk. devam etmiştir. Karışım 18 saat boyunca 70°C’de etüvde kurutulup, katalizör-altlık karışımı, piroliz gazı ile karışımın yüzeyi arasındaki etkileşimi etkileyebilecek herhangi bir yığılmayı önlemek için öğütülmüştür. Ardından 700°C’de 3 saat boyunca kül fırınında kurutulmuştur. Aynı proses şartları NiO tozu ile sürdürülmüştür.

5.4.2. CVD yöntemi ile CNT büyütme

CVD yöntemi ile CNT üretimi için gerekli karbon kaynağı LDPE atıklarının pirolizi ile elde edilen gaz üründen sağlanmıştır. Önceki deneysel çalışmalardan elde edilen veriler göre en yüksek gaz veriminin elde edildiği 20°C/dak ısıtma hızı ile 600°C sıcaklıkta 10 g LDPE atığı piroliz edilmek üzere, piroliz reaktörü gaz çıkış hattı doğrudan CVD reaktörüne bağlandıktan sonra sistem çalıştırılmıştır. Gazın akışını kolaylaştırmak ve sistemde varsa diğer gazları uzaklaştırmak için 300ml/dak akış hızında N₂ süpürücü gaz olarak kullanılmıştır. CNT üretimi için hazırlanan katalizörler, seramik yatak

üzerinde kuvars tüpe yerleştirilmiştir. CVD Reaktörü, 800°C sıcaklığa 30°C/dak ısıtma hızı ile ısıtılmış 30 dak. sürekli akış ile besleme yapılmıştır. İstenilen sıcaklık ve süre parametreleri sağlandığında fırın kaydırılarak çöken karbonların ani soğuması sağlanmıştır. Elde edilen karbon çöken karbonlar analiz için desikatöre alınmıştır.

5.4.3. CNT'lerin karakterizasyonu

5.4.3.1. CNT'lerin XRD analizi

Sentezlenen katalizörlerin ve karbon nanotüplerin kristal yapısı saflaştırılmasından önce XRD kullanılarak belirlenmiştir.

Çöken karbonların XRD analizi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Rigaku marka Rint 2200 model XRD cihazında (Görsel 5.13) kullanılarak 20-60° Bragg açılı aralığında gerçekleştirilmiştir.



Görsel 5.13. XRD cihazı

5.4.3.2. CNT'lerin SEM analizi

SEM çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibi ile çalışır. CNT'lerin çap dağılımının ve saflığının belirlenmesinde kullanılan önemli bir yöntemdir.

Çöken karbonlar etanolde disperse edilerek karbon bant üzerinde altın grit üzerinde kurutularak SEM analizi için hazırlanmıştır. Çöken karbonlar kaplama yapılmadan Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Zeiss SUPRA 50VP marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (Görsel 5.6) ile 20 kV'de incelenmiştir

6. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

Bu bölümde; LDPE atıklarından hazırlanan analitik örneklerin başlangıç analiz sonuçları, piroliz ürün verimleri, ürün karakterizasyonları ve CNT üretimine ilişkin sonuçlar sunulmuştur.

6.1. Örneklerin Başlangıç Analiz Sonuçları

6.1.1. Nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon analizi sonuçları

Atıkların ve katkı maddelerinin başlangıç analiz sonuçları Tablo 6.1'de gösterilmiştir.

Tablo 6.1. LDPE atığı ve katkı maddelerinin başlangıç özellikleri

Örnek	Atık LDPE	Atık Kil	ASA Çamuru	Zeolit
Nem (%)	0,05	1,99	1,16	1,05
Kül (%)	1,05	68,50	89,85	89,19
Uçucu madde (%)	98,62	29,38	8,95	9,45
Sabit Karbon (%)	0,28	0,13	0,04	0,31

6.1.2. Elementel analiz sonuçları

LDPE atıklarının elementel analiz sonuçları Tablo 6.2'de verilmiştir. Örnekler, polimerik yapıları sebebiyle beklendiği üzere yüksek karbon ve hidrojen içeriğine sahiptirler.

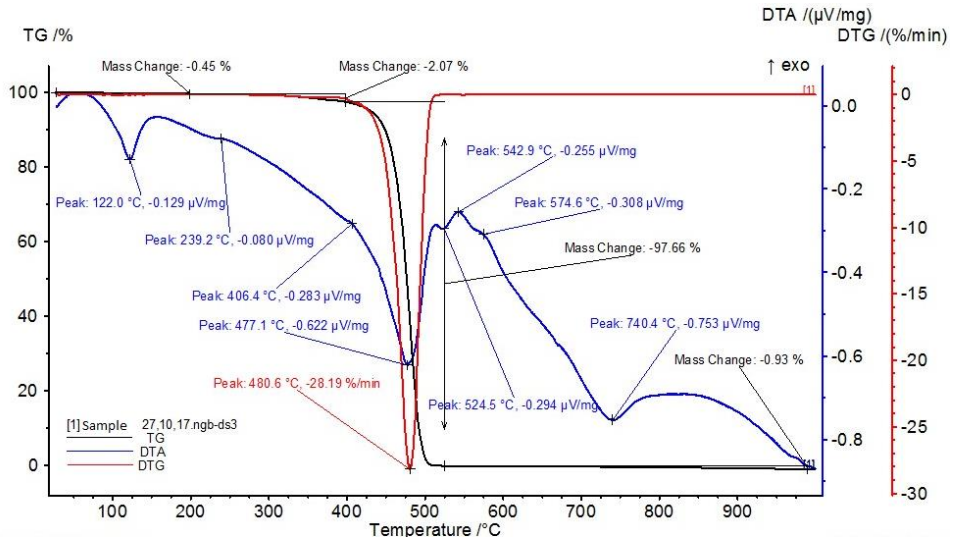
Tablo 6.2. LDPE atıklarının elementel analiz sonuçları

Bileşen	% Ağırlıkça
C	75,69
H	11,25
O ^a	13,05
N	<0,001
S	<0,001

a: farktan hesaplanmıştır.

6.1.3. Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları

LDPE'nin TG-dTG eğrisi Şekil 6.1'de gösterilmiştir. Şekil 6.1'e göre, ısı işlem uygulandığında, LDPE'de bozunmanın 400 °C'de başlayıp, 520 °C'ye kadar devam ettiği ve DTG eğrisine bakıldığında en fazla kütle kaybının 450-500 °C arasında gerçekleştiği, bu aşamada uçucu maddelerin büyük bir kısmının buharlaşarak, %97,66 oranında kütle kaybının meydana geldiği görülmektedir. TGA grafiği incelendiğinde, analiz sonrası kalan kısmın kütlece %1 civarı olduğu görülmektedir ve bu durum kısa analiz sonuçlarını (kül; %1,05) destekler niteliktedir.



Şekil 6.1. Atık LDPE'nin TGA-dTGA eğrisi.

6.2. LDPE Atıklarının Piroliz Ürün Verimleri

LDPE atıklarının pirolizi çalışmaları öncelikle üç farklı sıcaklık (400-600-800°C) ve üç farklı ısıtma hızında (5-10-20°C/dk) gerçekleştirilmiştir. Ürünlerin verimlerine ait tabloda da görüleceği gibi en yüksek gaz ürün verimi %58,2 ile 20°C/dk ısıtma hızı ve 600°C'de elde edilmiştir (Tablo 6.3).

Tablo 6.3. LDPE atıklarının pirolizi sonucu elde edilen ürün verimleri (kuru-külsüz bazda)

	Isıtma hızı, °C/dk	Sıcaklık °C	Katı ürün, %	Sıvı ürün, %	Gaz ürün, %
LDPE	5	400	30,7 ± 0,5	26,9 ± 0,2	42,4 ± 0,7
LDPE	5	600	6,3 ± 0,3	72,2 ± 0,3	21,5 ± 0,2
LDPE	5	800	2,3 ± 0,1	85,9 ± 1,7	11,9 ± 1,6
LDPE	10	400	5,3 ± 0,1	65,6 ± 0,7	29,1 ± 0,9
LDPE	10	600	3,2 ± 0,1	72,6 ± 0,6	24,2 ± 0,5
LDPE	10	800	2,0 ± 0,0	74,4 ± 0,7	23,7 ± 0,6
LDPE	20	400	3,2 ± 0,1	52,4 ± 0,7	44,4 ± 0,6
LDPE	20	600	4,6 ± 0,1	37,1 ± 0,0	58,2 ± 0,2
LDPE	20	800	2,2 ± 0,1	41,0 ± 1,1	56,8 ± 1,1

LDPE atıklarının katkı maddeleri ile pirolizinden elde edilen ürün verimleri Tablo 6.4'te verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında, zeolit eklenmesiyle LDPE'nin gaz ürün veriminde düşük miktarda bir artış olduğu ve en yüksek verimin ağırlıkça %5 zeolit varlığında elde edildiği görülmüştür.

Tablo 6.4. LDPE atıklarının katkı maddeleri ile pirolizi sonucu elde edilen ürün verimleri (kuru-külsüz bazda)

	Katkı maddesi	Katkı maddesi, %	Katı ürün, %	Sıvı ürün, %	Gaz ürün, %
LDPE	Atık kil	5	1,0 ± 0,1	51,6 ± 0,6	47,4 ± 0,6
LDPE	Atık kil	10	1,2 ± 0,0	36,5 ± 0,3	62,2 ± 0,3
LDPE	Atık kil	15	1,1 ± 0,0	47,0 ± 0,2	51,9 ± 0,2
LDPE	Zeolit	5	1,1 ± 0,1	36,4 ± 0,5	62,6 ± 0,4
LDPE	Zeolit	10	0,5 ± 0,1	44,2 ± 0,3	55,2 ± 0,2
LDPE	Zeolit	15	0,7 ± 0,1	43,0 ± 0,3	56,4 ± 0,4
LDPE	Aritma çamuru	5	0,5 ± 0,0	46,1 ± 0,1	53,4 ± 0,1
LDPE	Aritma çamuru	10	1,9 ± 0,0	41,7 ± 0,7	56,4 ± 0,7
LDPE	Aritma çamuru	15	1,3 ± 0,3	54,5 ± 0,2	44,2 ± 0,2

6.3. Piroliz Ürünlerinin Karakterizasyonu

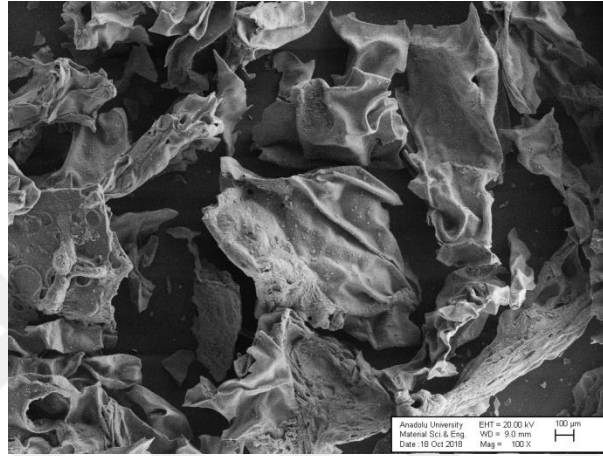
Bu bölümde; piroliz sonucu elde edilen katı üründe gerçekleştirilen SEM ve elementel analiz sonuçları; sıvı üründe gerçekleştirilen elementel analiz, GC-MS, FT-IR

ve H-NMR analiz sonuçları ve gaz üründe gerçekleştirilen GC-TCD analiz sonuçları verilmiştir.

6.3.1. Katı ürünlerin karakterizasyonu

6.3.1.1. SEM analizi

LDPE atığının pirolizi sonrası elde edilen katı ürünlere ait mikroyapı görüntüleri Şekil 6.2’de verilmiştir.



Şekil 6.2. LDPE atığının pirolizi sonrası elde edilen katı ürünün SEM görüntüsü

6.3.2. Sıvı ürünlerin karakterizasyonu

Sıvı ürün analizleri CNT üretimi için gaz ürün kullanılması sebebi ile piroliz sonucu gaz ürün verimlerinin en yüksek olduğu koşullarda uygulanmıştır.

6.3.2.1. Elementel analiz

LDPE atıklarının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları Tablo 6.5’de verilmiştir.

Katkı maddesi olarak zeolit kullanılarak gerçekleştirilen piroliz sıvı ürününün elementel analiz sonuçlarına bakıldığında, C bileşen yüzdesinin azaldığı gözlemlenmiştir. Bu da katkı maddesi kullanıldığında, hammaddedeki karbonun sıvı üründen daha çok gaz ürüne geçtiğinin göstergesi olarak düşünülmüştür.

Tablo 6.5. LDPE atıklarının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları

Bileşen	5°C/dk			10°C/dk			20°C/dk			600°C %5 zeolit katkılı	800°C
	400°C	600°C	800°C	400°C	600°C	800°C	400°C	600°C	800°C		
C(%)	77,36	70,02	69,91	79,96	77,87	77,30	77,01	80,77	69,87		76,54
H(%)	12,32	11,59	11,82	12,48	12,41	12,80	12,20	12,85	10,69		12,35
N(%)	0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001		<0,001
S(%)	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001		<0,001

Karbon ve hidrojen dağılımlarında belirgin bir fark görülmediğinden; GC-MS, H-NMR ve FT-IR analizleri en yüksek gaz ürün veriminin sağlandığı koşullarda elde edilen sıvı ürünlerle sürdürülmüştür.

6.3.2.2. GC-MS analizi

Piroliz işlemi sonrası elde edilen sıvı ürünlerin içeriğindeki alifatik ve aromatik yapıların tayini için gerçekleştirilen sütun kromatografisi yöntemi ile ilgili sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

Sütun kromatografisi çalışmaları

Sıvı ürünün alifatik ve aromatik bileşenlerinin tayini geleneksel çözücü ekstraksiyonu tekniği ile yapılmıştır. Alkan tayini için 0,5 g sıvı ürün ile sütun kromatografisi çalışmaları yapılmıştır. Çözücü olarak hekzan ve pentan kullanılmış olup sonuçlar Tablo 6.6’da verilmiştir. Aynı süreç PAH tayini için DCM ve benzen çözücüleri ile ilerletilmiş ve sonuçlar Tablo 6.7’de verilmiştir.

Tablo 6.6. Sıvı ürünlerdeki alkan derişimleri (ppb)

Bileşen	LDPE + %5 Zeolit
n-Decane	2923
n-Dodecane	-
n-Tridecane	11083
n-Tetradecane	34
n-Pentadecane	17071
n-hexadecane	113

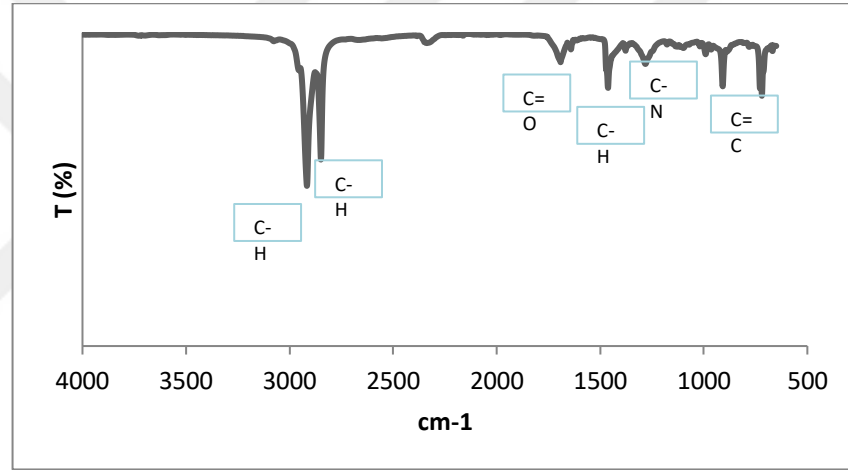
n-Heptadecane	17817
n-Octadecane	190
n-Nonadecane	117
n-Eicosane	469
n-Docosane	35
n-Tricosane	11595
n-Tetracosane	2427
n-Pentacosane	2001
n-Hexacosane	15243
n-Heptacosane	14231
n-Octacosane	13220
n-Triacontane	5599
n-Hentriacontane	4373
n-Dotriacontane	4831
n-Tritriacontane	2717
n-Tetratriacontane	2200
n-Pentatriacontane	1830

Tablo 6.7. Sıvı ürünlerdeki PAH derişimleri (ppb)

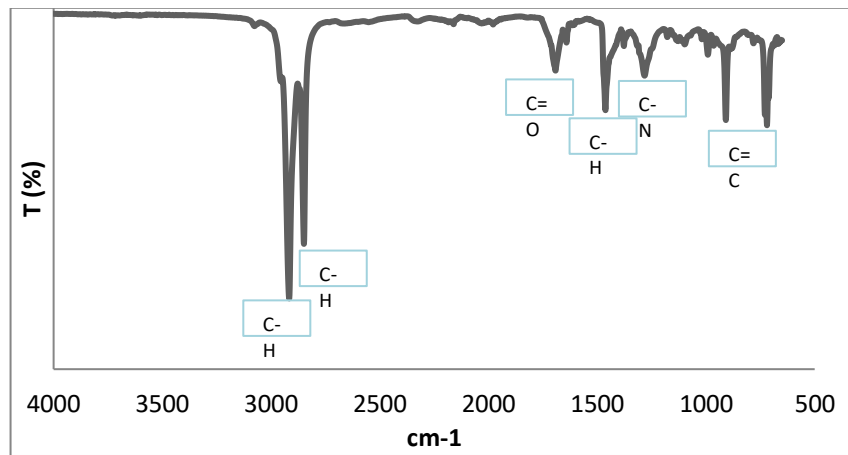
<i>Bileşen</i>	<i>LDPE + %5 Zeolit</i>
Naphthalene	190,73
Acenaphthylene	214,11
Acenaphthane	188,96
Fluorene	22,81
Phenanthrene	13,54
Anthracene	14,51
Fluoranthrene	12,30
Pyrene	11,26
Benzo-anthracene	0,12
Chrysene	10,64
Benzo(b)fluoranthrene	1,41
Benzo(k)fluoranthrene	1,45
BenzoPyrene	1,26
Indenopyrene	3,05
Dibenzo(a,h)Anthracene	2,43
Benzopyrene	1,13

6.3.2.3. FT-IR analizi

LDPE atıklarının 20°C/dk ısıtma hızı ve 600°C sıcaklıkta katkı maddeli ve katkı maddesiz pirolizi ile elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları Şekil 6.3 (a-b)'te gösterilmiştir. 2800-3000 cm^{-1} ve 1400-1500 cm^{-1} arasında görülen pikler C-H bağlarına karşılık gelmekte olup, alkanların varlığına işaret etmektedir. 1600-1700 cm^{-1} arasındaki pikler C = O bağlarına karşılık gelip; ketonları, aldehitleri veya karboksilik asitleri temsil etmektedir. 1180-1360 cm^{-1} arasındaki pikler C-N bağının varlığını, yani aminlerin varlığını göstermektedir. 700-1000 cm^{-1} arasındaki pikler C = C bağlarını temsil eder ve alken ve aromatiklerin göstergesidir (Lee, 1997). Sonuç olarak, LDPE atıklarının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlerin büyük ölçüde alkanlardan oluştuğu anlaşılmıştır.



(a)

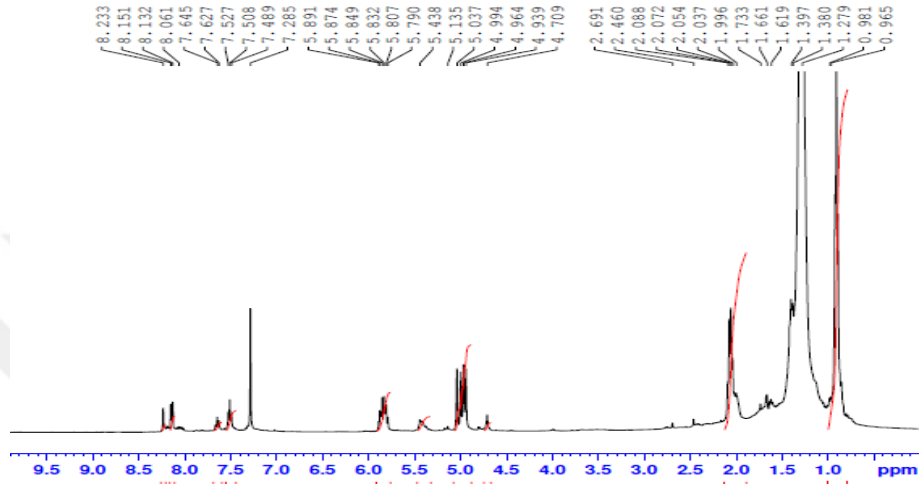


(b)

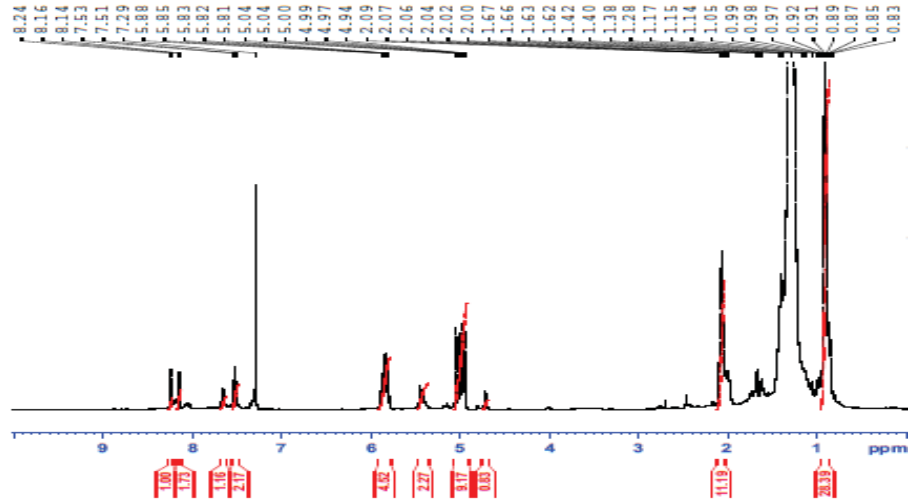
Şekil 6.3. Sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları (20°C/dk-600°C) a) LDPE b) LDPE + %5 zeolit

6.3.2.4. ^1H -NMR analizi

Piroliz sıvı ürünlerinin ^1H -NMR spektrumları Şekil 6.4 (a-b)'te verilmiştir. Tablo 6.8'de verilen ^1H -NMR sonuçlarına göre, sıvı ürünlerin yapısının büyük kısmının alifatiklerden oluştuğu görülmüştür. FT-IR spektrumlarında belirgin farklar gözlenmemiş olup, her ikisinin de büyük ölçüde alkanlardan oluştuğu anlaşılmıştır.



(a)



(b)

Şekil 6.4. LDPE atıklarının piroliz sıvı ürünlerinin ^1H -NMR spektrumları; a) LDPE
b) LDPE + % 5 zeolit

Tablo 6.8. LDPE atıklarının pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin ¹H-NMR analiz sonuçları

Hidrojen türü	Kimyasal kayma, ppm	%	
		LDPE 20°C/dk - 600°C	LDPE + %5 zeolit
Aromatikler	6,3 – 9	6,78	9,71
Fenolik (OH) ya da olefinik proton	4 – 6,3	20,43	26,89
Alken grubuna bağlı alifatik/aromatik bileşikler	1,8 – 3	24,98	17,92
Alifatikler (sadece alifatiklere bağlı)	0,4 – 1,8	47,81	45,47

6.3.3. Gaz ürünlerin karakterizasyonu

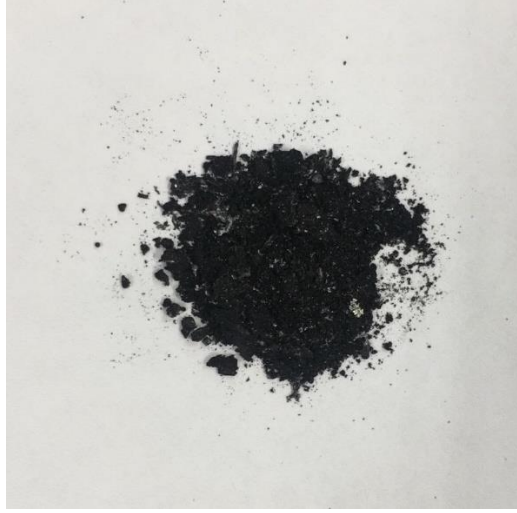
Piroliz gaz ürünlerinin GC-TCD analizi sonucu belirlenen bileşenlerinin yüzdeleri Tablo 6.9’da verilmiştir. Katkı maddesi ilavesiyle bileşimdeki hidrokarbon bileşikleri yerine, katalizörlerdeki oksijen varlığından dolayı karbondioksit ve karbonmonoksit miktarlarının arttığı gözlemlenmiştir.

Tablo 6.9. Gaz ürün bileşenleri

Bileşen	% Hacimce	
	LDPE	LDPE+ %5 zeolit
Etilen	25,18	-
Etan	19,10	20,72
Metan	24,38	7,59
Karbonmonoksit	31,25	12,25
Karbondioksit	0,09	59,44

6.4. Karbon Nanotüplerin Karakterizasyonu

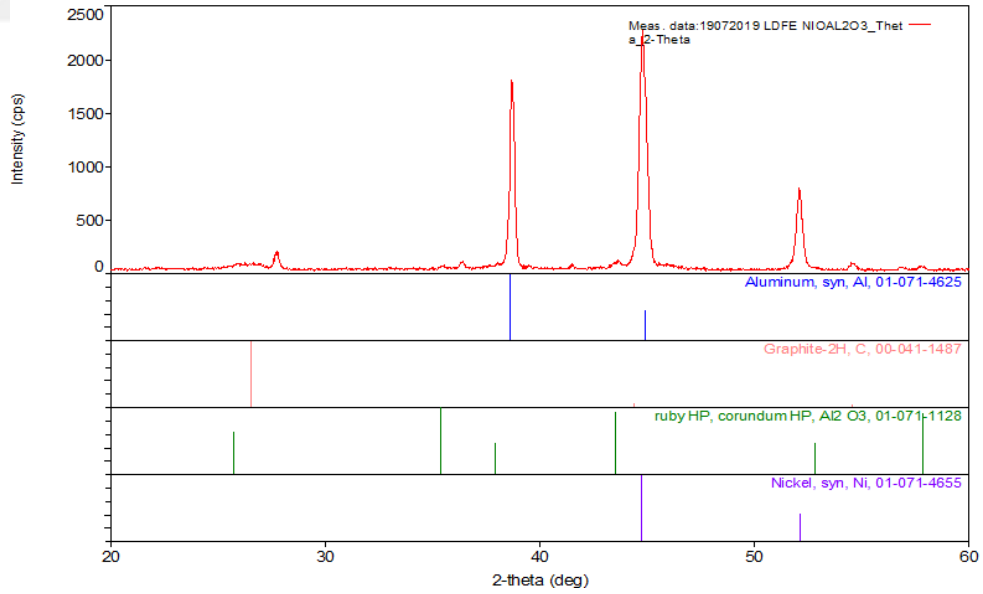
Farklı katalizörler kullanılarak 600°C sıcaklıkta çöken karbonlar (Görsel 6.1) tartıldıktan sonra XRD ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir.



Görsel 6.1. 800°C sıcaklıkta çöken karbonların görüntüsü

6.4.1 XRD analiz sonuçları

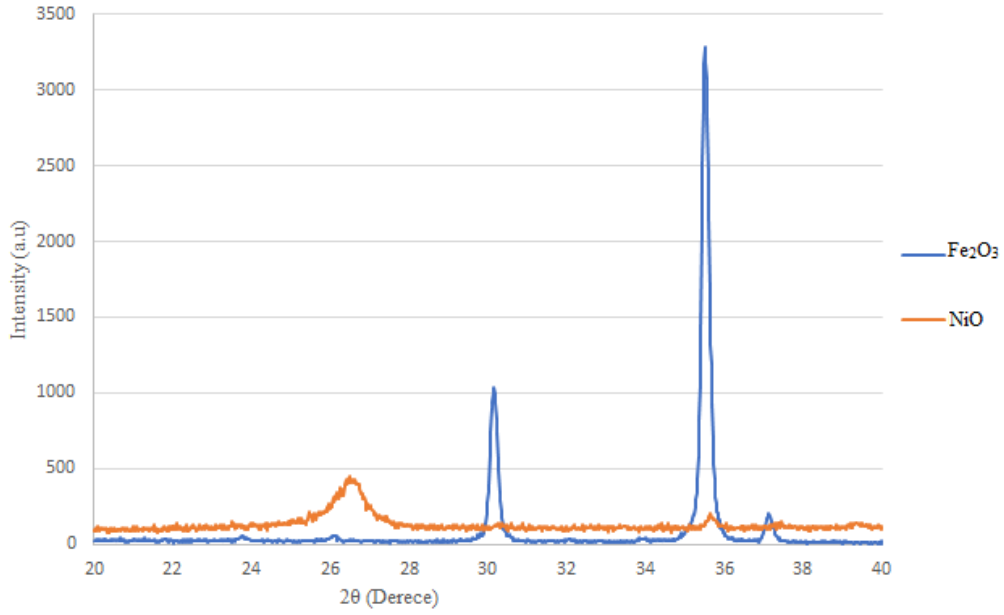
600°C' de Ni/Al₂O₃ katalizörü ile sentezlenen CNT'lerin XRD analiz sonuçları Şekil' 6.5'te verilmiştir. Bu saflaştırılmamış numune için, yaklaşık 25.9° ve 43° 2θ değerinde karbona karşılık gelen piklerin gözlemlendiği şekilden görülmektedir.



Şekil 6.5. 600 ° C'de üretilen Ni/Al₂O₃ katalizör üzerinde sentezlenen CNT'lerin XRD grafiği.

XRD sonuçlarına göre Fe₂O₃ ve NiO üzerinde sentezlenen CNT'ler olduğu görülmektedir. Katalizör olarak NiO kullanıldığında verimin arttığı piklerden

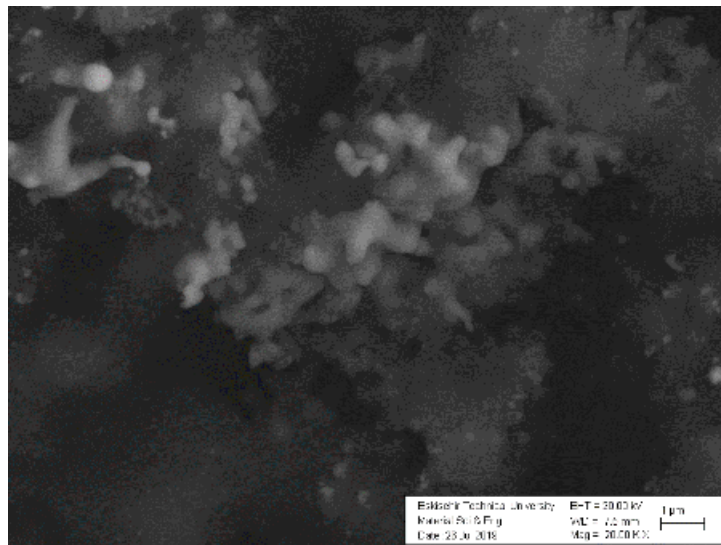
anlaşılmaktadır. Fe_2O_3 ve NiO katalizör üzerinde sentezlenen CNT'lerin karşılaştırılmalı grafiği Şekil 6.6'da verilmiştir.



Şekil 6.6. Fe_2O_3 ve NiO katalizör üzerinde sentezlenen CNT'lerin XRD grafiklerinin karşılaştırılması.

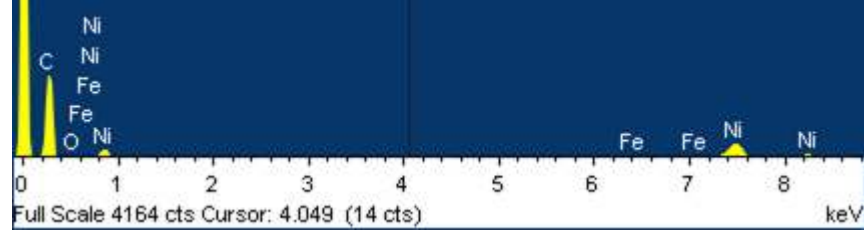
6.4.2. SEM analizi sonuçları

Şekil 6.7'de katalizör üzerinde 600 ° C'de sentezlenen, saflaştırılmamış CNT'lerin SEM görüntüleri gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi, üretilen nanotüpler safsızlıklar/ amorf karbonlar veya diğer karbonlu nanoparçacıklar da içermektedir.



Şekil 6.7. 600°C'de katalizör üzerinde büyütülen CNT'lerin SEM görüntüleri.

EDX sonuçları, ürünlerde C (ağırlıkça% 24,77) ve O (ağırlıkça% 67.97) elementleri göstermektedir (Şekil 6.8).



Şekil 6.8. CNT'ye ait EDX sonuçları

7. SONUÇ

Tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de plastik kullanımı ve buna paralel olarak plastik atık miktarının artması, bu atıkların çevresel ve ekonomik olarak değerlendirilmelerini zorunlu hale getirmektedir. Ambalaj atıkları, yeniden ekonomiye kazandırılması ve atık depolama sahalarına gönderilmemeleri gereken atıklardır. Plastik atık türleri içinde oldukça fazla orana sahip olduğu da düşünülerek bu tez çalışması için LDPE atıkları seçilmiştir.

LDPE atıkları 5, 10 ve 20°C/dk ısıtma hızlarında ve 400, 600 ve 800°C sıcaklıklarda piroliz edilmiş ve en yüksek gaz ürün verimi 20°C/dk ısıtma hızı ve 600°C sıcaklıkta elde edilmiştir. Bu koşullarda farklı oranlarda üç farklı katalizör eklenmesinin ürün verimine etkisinin belirlenmesi için de piroliz çalışmaları yapılmıştır. LDPE atığının ağırlıkça %5, %10 ve %15 oranlarında kil, zeolit ve seramik tesisi arıtma çamuru kullanılarak gerçekleştirilen piroliz deneyleri sonucu ürün verimleri belirlenmiştir. %5 zeolit ile en yüksek gaz ürün verimleri elde edilmiştir. En yüksek gaz ürün verimlerinin sağlandığı koşullarda elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünler için elementel analiz, GC-MS, GC-TCD FT-IR ve ¹H-NMR analizleri gibi çeşitli analizlerle ürün karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

LDPE atıklarının pirolizi sonucu elde edilen gaz ürünün CNT üretiminde karbon kaynağı olarak kullanılması amacıyla CVD yöntemi ile farklı katalizörler kullanılarak çalışmalar yapılmıştır.

Sonuç olarak, geleneksel geri dönüşüm yöntemleri yerine, katma değeri daha yüksek ve inovatif bir malzeme olan CNT gibi bir ürünün elde edilmesinde karbon miktarı yüksek olan LDPE atıklarının kullanılabilirliğini ortaya koymak bu tezin en önemli çıktısı olmuştur. Çalışmalar sonunda LDPE atıklarının pirolizinden elde edilen gaz ürünün karbon kaynağı olarak kullanımıyla CVD ile CNT üretiminin gerçekleştirilebileceği görülmüştür. CNT üretiminde temiz bir hammadde kullanmak yerine döngüsel ekonomi açısından, bu tür atıkların değerlendirilmesinin hem ekonomik hem de çevresel kazançların olacağı muhakkaktır.

KAYNAKÇA

- Abdullah, H. B., Ramli, I., Ismail, I., & Yusof, N. A. (2017). Hydrocarbon Sources for the Carbon Nanotubes Production by Chemical Vapour Deposition: A Review. *Pertanika Journal of Science & Technology*, 25(2).
- Acomb, J. C., Wu, C., & Williams, P. T. (2016). The use of different metal catalysts for the simultaneous production of carbon nanotubes and hydrogen from pyrolysis of plastic feedstocks. *Applied Catalysis B: Environmental*, 180, 497-510.
- Agullo, J., Kumar, N., Berenguer, D., Kubicka, D., Marcilla, A., Gómez, A., ... & Murzin, D. Y. (2007). Catalytic pyrolysis of low density polyethylene over H- β , HY, H-Mordenite, and H-Ferrierite zeolite catalysts: Influence of acidity and structures. *Kinetics and Catalysis*, 48(4), 535-540.
- Ahmad, I., Khan, M. I., Khan, H., Ishaq, M., Tariq, R., Gul, K., & 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. M., Lettieri, P., & Baeyens, J. (2009). Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste management*, 29(10), 2625-2643.
- Al-Salem S.M., Antelava A., Constaninou A., Manos G., Dutta A. (2017). A Review on Thermal and Catalytic Pyrolysis of Plastic Solid Waste, *Journal of Environmental Management*, 197, 177-198.
- Andrady, A.L. (2015). *Plastics and environmental sustainability*. Hoboken, New Jersey, The United States of America (USA): John Wiley & Sons, Incorporated.
- Arnaiz, N., Gomez-Rico, M. F., Martín Gullón, I., & Font, R. (2013). Production of carbon nanotubes from polyethylene pyrolysis gas and effect of temperature. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(42), 14847-14854.
- Avrupa Komisyonu (2011), Science for Environment Policy, In-Depth Reports, Plastic Waste: Ecological and Human Health Impacts.
- Bagri, R., & Williams, P. T. (2002). Catalytic pyrolysis of polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63(1), 29-41.
- Ballice, L. (2002). Classification of volatile products evolved during temperature-programmed co-pyrolysis of low-density polyethylene (LDPE) with polypropylene (PP). *Fuel*, 81(9), 1233-1240.
- Borsodi, N., Szentes, A., Miskolczi, N., Wu, C., Liu, X., Carbon nanotubes synthesized from gaseous products of waste polymer pyrolysis and their application. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 120. pp. 304-313. ISSN 0165-2370, 2016.
- Bozkaya Y. (2008). *Karbon Nanotüp Sentezinde Kullanılmak Üzere Fe-Katkılı Al₂O₃ Seramik Tozlarının ve Altlıkların Üretimi*. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi. YayınYeri: Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Christensen, T. (2011). *Katı Atık Yönetim ve Teknolojileri* (Çev: Demir, A., Akca, L.). Ankara: Nobel Yayın.
- Comăniță, E. D., Hlihor, R. M., Ghinea, C., & Gavrilă, M. (2016). Occurrence of Plastic Waste in the Environment: Ecological and Health Risks. *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)*, 15(3).
- Çit, İ., Sınağ, A., Yumak, T., Uçar, S., Mısırlıoğlu, Z., & Canel, M. (2010). Comparative pyrolysis of polyolefins (PP and LDPE) and PET. *Polymer bulletin*, 64(8), 817-834.

- Das, P., & Tiwari, P. (2018). The effect of slow pyrolysis on the conversion of packaging waste plastics (PE and PP) into fuel. *Waste Management*, 79, 615-624.
- Demirbas, A. (2004). Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72(1), 97-102.
- Donaj, P. J., Kaminsky, W., Buzeto, F., & Yang, W. (2012). Pyrolysis of polyolefins for increasing the yield of monomers' recovery. *Waste management*, 32(5), 840-846.
- Fakhrhoseini, S. M., & Dastanian, M. (2013). Predicting pyrolysis products of PE, PP, and PET using NRTL activity coefficient model. *Journal of Chemistry*.
- Gao, F. (2010). *Pyrolysis of Waste Plastics into Fuels*. Yayınlanmamış Doktora Tezi. Canterbury: University of Canterbury, Chemical and Process Engineering.
- Halden, R. U. (2010). Plastics and health risks. *Annual review of public health*, 31, 179-194.
- Honus, S., Kumagai, S., Fedorko, G., Molnár, V., & Yoshioka, T. (2018). Pyrolysis gases produced from individual and mixed PE, PP, PS, PVC, and PET—Part I: Production and physical properties. *Fuel*, 221, 346-360.
- http-1
<http://inovatifkimyadergisi.com/dunyadaki-plastik-atik-miktari-5-milyar-tona-ulasti>
 (25.12.2018)
- Ibrahim, K. S. (2013). Carbon nanotubes- properties and applications: A review. *Carbon letters*, 14(3), 131-144.
- Jamradloedluk, J., & Lertsatitthanakorn, C. (2014). Characterization and utilization of char derived from fast pyrolysis of plastic wastes. *In Advanced Materials Research* (Vol. 931, pp. 849-853). Trans Tech Publications.
- Kaminsky, W., Schlesselmann, B., & Simon, C. M. (1996). Thermal degradation of mixed plastic waste to aromatics and gas. *Polymer Degradation and Stability*, 53(2), 189-197.
- Kandaha, M. I., & Meunier, J. L. (2007). Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes. *Journal of hazardous materials*, 146(1-2), 283-288.
- Kaushik, B. K., & Majumder, M. K. (2015). Carbon nanotube: Properties and applications. In *Carbon Nanotube Based VLSI Interconnects* (pp. 17-37). Springer, New Delhi.
- Kılıçkalkan S. (2012). *Alçak Yoğunluklu Polietilen Plastik Atıklar ile Önişlemli Limyitlerin Eş Pirolyzi*. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi. Ankara: Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kumar, S., & Singh, R. K. (2011). Recovery of hydrocarbon liquid from waste high density polyethylene by thermal pyrolysis. *Brazilian journal of chemical engineering*, 28(4), 659-667.
- Küçükyıldırım, B. O., & Eker, A. A. (2012). Karbon Nanotüpler, Sentezleme Yöntemleri ve Kullanım Alanları. *Engineer & the Machinery Magazine*, (630).
- Lee, K. H., & Shin, D. H. (2007). Characteristics of liquid product from the pyrolysis of waste plastic mixture at low and high temperatures: Influence of lapse time of reaction. *Waste Management*, 27(2), 168-176.
- Liu, Y., Qian, J., & Wang, J. (2000). Pyrolysis of polystyrene waste in a fluidized-bed reactor to obtain styrene monomer and gasoline fraction. *Fuel Processing Technology*, 63(1), 45-55.

- Lopez, A., De Marco, I., Caballero, B. M., Laresgoiti, M. F., & Adrados, A. (2011). Influence of time and temperature on pyrolysis of plastic wastes in a semi-batch reactor. *Chemical Engineering Journal*, 173(1), 62-71.
- Luo, S., Xiao, B., Hu, Z., Liu, S., Guan, Y., & Cai, L. (2010). Influence of particle size on pyrolysis and gasification performance of municipal solid waste in a fixed bed reactor. *Bioresource technology*, 101(16), 6517-6520.
- Marcilla, A., Gómez-Siurana, A., & Valdés, F. (2007). Catalytic pyrolysis of LDPE over H-beta and HZSM-5 zeolites in dynamic conditions: Study of the evolution of the process. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 79(1-2), 433-442.
- Marcilla, A., Beltrán, M. I., & 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.
- Miandad, R., Barakat, M. A., Aburizaiza, A. S., Rehan, M., & Nizami, A. S. (2016). Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review. *Process Safety and Environmental Protection*, 102, 822-838.
- Mishra, N., Das, G., Ansaldo, A., Genovese, A., Malerba, M., Povia, M., ... & Sharon, M. (2012). Pyrolysis of waste polypropylene for the synthesis of carbon nanotubes. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 94, 91-98.
- Miskolczi, N., Bartha, L., & Deák, G. (2006). Thermal degradation of polyethylene and polystyrene from the packaging industry over different catalysts into fuel-like feed stocks. *Polymer Degradation and Stability*, 91(3), 517-526.
- Miskolczi, N., Angyal, A., Bartha, L., & Valkai, I. (2009). Fuels by pyrolysis of waste plastics from agricultural and packaging sectors in a pilot scale reactor. *Fuel Processing Technology*, 90(7-8), 1032-1040.
- Mubarak, N. M., Abdullah, E. C., Jayakumar, N. S., & Sahu, J. N. (2014). An overview on methods for the production of carbon nanotubes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 1186-1197.
- Na, J. G., Jeong, B. H., Chung, S. H., & Kim, S. S. (2006). Pyrolysis of low-density polyethylene using synthetic catalysts produced from fly ash. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 8(2), 126-132.
- Onwudili, J. A., Insura, N., & 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.
- Öncel, Ç., & Yürüm, Y. (2006). Carbon nanotube synthesis via the catalytic CVD method: a review on the effect of reaction parameters. *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nonstructures*, 14(1), 17-37.
- Özkan A., Yapıcı E., Günkaya Z , Banar M., (2018). Plastik Atıklardan Karbon Nanotüp (CNT) Üretimi Üzerine Bir Değerlendirme, *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi B- Teorik Bilimler*. 6 (1), 98-107.
- PAGEV, Türk Plastik Sanayicileri Araştırma Geliştirme ve Eğitim Vakfı, (2018). Türkiye Plastik Sektör İzleme Raporu -2018/6.
- Papuga, S. V., Gvero, P. M., & Vukić, L. M. (2016). *Temperature and time influence on the waste plastics pyrolysis in the fixed bed reactor*. Thermal Science, 20(2), 731-741.
- Paradise, M., & Goswami, T. (2007). Carbon nanotubes—production and industrial applications. *Materials & design*, 28(5), 1477-1489.

- Park, J. J., Park, K., Park, J. W., & Kim, D. C. (2002). Characteristics of LDPE pyrolysis. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 19(4), 658.
- Plastics the facts. (2018). *An analysis of European plastics production, demand and waste data*, Plastics Europe.
- Prasek, J., Drbohlavova, J., Chomoucka, J., Hubalek, J., Jasek, O., Adam, V., & Kizek, R. (2013). Chemical vapor depositions for carbon nanotubes synthesis. *Nova Science, Hauppauge*.
- Proshad, R., Kormoker, T., Islam, M. S., Haque, M. A., Rahman, M. M., & Mithu, M. M. R. (2018). Toxic effects of plastic on human health and environment: A consequences of health risk assessment in Bangladesh. *International Journal of Health*, 6 (1), 1–5.
- Sakata, Y., Uddin, M. A., & 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.
- Shah, K. A., Najar, F. A., Sharda, T., & Sreenivas, K. (2018). Synthesis of multi-walled carbon nanotubes by thermal CVD technique on Pt–W–MgO catalyst. *Journal of Taibah University for Science*, 12(2), 230-234.
- Sharuddin S.D.A., Abnisa F., Daud W., Aroua M.K. (2016). A Review On Pyrolysis Of Plastic Wastes, *Energy Conversion and Management*, 115, 308–326.
- Siddiqui, M. N., & Redhwi, H. H. (2009). Pyrolysis of mixed plastics for the recovery of useful products. *Fuel Processing Technology*, 90(4), 545-552.
- Simate, G. S., Iyuke, S. E., Ndlovu, S., Yah, C. S., & Walubita, L. F. (2010). The production of carbon nanotubes from carbon dioxide: challenges and opportunities. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 19(5), 453-460.
- Simate, G. S., Moothi, K., Meyyappan, M., Iyuke, S. E., Ndlovu, S., Falcon, R., & Heydenrych, M. (2014). Kinetic model of carbon nanotube production from carbon dioxide in a floating catalytic chemical vapour deposition reactor. *RSC Advances*, 4(19), 9564-9572.
- Singh, N., Hui, D., Singh, R., Ahuja, I. P. S., Feo, L., & Fraternali, F. (2017). Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications. *Composites Part B: Engineering*, 115, 409-422.
- Subramanian, M. N. (2016). *Plastics Waste Management: Processing and Disposal*. Smithers Rapra.
- Szabó, A., Perri, C., Csató, A., Giordano, G., Vuono, D., & Nagy, J. B. (2010). *Synthesis methods of carbon nanotubes and related materials*. *Materials*, 3(5), 3092-3140.
- Tessonnier, J. P., & Su, D. S. (2011). Recent progress on the growth mechanism of carbon nanotubes: a review. *ChemSusChem*, 4(7), 824-847.
- Thahir, R., Altway, A., & Juliastuti, S. R. (2019). Production of liquid fuel from plastic waste using integrated pyrolysis method with refinery distillation bubble cap plate column. *Energy Reports*, 5, 70-77.
- Thompson, R. C., Moore, C. J., Vom Saal, F. S., & Swan, S. H. (2009). Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences*, 364(1526), 2153-2166.
- Thorat, P. V., Warulkar, M. S., & Sathone, M. H. (2013). Thermofuel–“Pyrolysis of waste plastic to produce Liquid Hydrocarbons”. *Advances in Polymer Science and Technology: An International Journal*, 3(1), 14-18.

- Tripathi, M., Sahu, J. N., & Ganesan, P. (2016). Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 55, 467-481.
- Williams, P. T., & 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.
- Xu, X. J., & Huang, S. M. (2007). Carbon dioxide as a carbon source for synthesis of carbon nanotubes by chemical vapor deposition. *Materials Letters*, 61(21), 4235-4237.
- Yao, D., Zhang, Y., Williams, P. T., Yang, H., & Chen, H. (2018). Co-production of hydrogen and carbon nanotubes from real-world waste plastics: Influence of catalyst composition and operational parameters. *Applied Catalysis B: Environmental*, 221, 584-597.
- Yetim A. (2011). *Karbon Nanotüpler*. Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Zattini, G., Leonardi, C., Mazzocchetti, L., Cavazzoni, M., Montanari, I., Tosi, C., Giorgini, L. (2017). Pyrolysis of Low-Density Polyethylene. *In International Conference on Sustainable Design and Manufacturing* (480-490). Springer, Cham.
- Zhao, N., He, C., Jiang, Z., Li, J., & Li, Y. (2006). Fabrication and growth mechanism of carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition. *Materials Letters*, 60(2), 159-163.
- Zhuo, C., Hall, B., Richter, H., & Levendis, Y. (2010). Synthesis of carbon nanotubes by sequential pyrolysis and combustion of polyethylene. *Carbon*, 48(14), 4024-4034.

EKLER

Tez Hazırlama Kontrol Listesi

Evet Hayır

Tez, “Tez Yazım Kılavuzu”na uygun olarak yazıldı.	☐	☐
Dış kapak ve iç kapak sayfası eklerde belirtilen şekilde düzenlendi.	☐	☐
Ön sayfalar i, ii, iii şeklinde Romen rakamları ile numaralandırıldı.	☐	☐
Dizinler, “Tez Yazım Kılavuzu”na göre sıralandı ve metin içindeki yerleşime göre sayfa numaraları verildi.	☐	☐
Özet ve Abstract hazırlandı.	☐	☐
Onay sayfası “Tez Yazım Kılavuzu”na uygun olarak hazırlandı ve imzalatıldı.	☐	☐
Etik İlke ve Kurallara Uygunluk Beyannamesi sayfası imzalandı.	☐	☐
Simgeler, kısaltmalar, tablolar ve şekillerin tamamı kontrol edilerek ilgili dizinde gösterildi.	☐	☐
Ana metinde harf karakteri, harf büyüklüğü ve satır aralıkları “Tez Yazım Kılavuzu”na uygun olacak şekilde düzenlendi.	☐	☐
Görsel öğeler, tablolar (çizelgeler), şekiller ve denklemler metin içine “Tez Yazım Kılavuzu”na uygun şekilde yerleştirildi.	☐	☐
Kaynakça “Tez Yazım Kılavuzu”na göre düzenlendi.	☐	☐
Kaynakların tamamına tez içerisinde atıfta bulunularak kaynakça bölümünde yer verildi.	☐	☐
Etik Kurul onayı gerekli ise teze eklendi. (Etik Kurul onayı gerekmiyorsa yandaki “HAYIR” kutucuğunun altına “YOK” yazılacak).	☐	☐
Anket, görüşme veya veri formları kullanıldıysa ilgili kurumlardan alınan izin yazıları ve formlar teze eklendi. (Bu formlar kullanılmadıysa yandaki “HAYIR” kutucuğunun altına “YOK” yazılacak).	☐	☐
Ekler “Tez Yazım Kılavuzu”nda belirtildiği şekilde sunuldu. (Ek kullanılmadıysa yandaki “HAYIR” kutucuğunun altına “YOK” yazılacak).	☐	☐
Güzel Sanatlar Enstitüsüyle ilgili anasanat dallarında sergi, konser, gösterim vb. sunumları hazırlandı.	☐	☐

“Düşük Yoğunluklu Polietilen Atıklarından Karbon Nanotüp Eldesi” başlıklı Tez, yukarıdaki listede yer alan konularla ilgili olarak tarafımızca kontrol edilmiş ve gerekleri yerine getirilmiştir.

21/08/2019

Hasret AKGÜN

Prof. Dr. Müfide BANAR

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Hasret AKGÜN

Yabancı Dil: İngilizce

Doğum Tarihi: 22.08.1991

E-Posta: hasretakgun@anadolu.edu.tr

Öğrenim Bigileri:

Y. Lisans- Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Çevre Mühendisliği ABD, Çevre Bilimleri Bilim Dalı (Danışman: Prof. Dr. Müfide BANAR)

Lisans- Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü (01.2016)

Lise- Eskişehir Muzaffer Çil Anadolu Lisesi – Fen Bilimleri (06.2009)

Yayınları ve Bilimsel Faaliyetleri:

- TÜBİTAK Projesi, “Kompozit Ambalaj Atıklarının Pirolizi ve Gaz Üründen Karbon Nanotüp (CNT) Eldesi”, (**Bursiyer**), Proje No: 117Y041, Proje Süresi: Kasım 2017-Kasım 2019.
- Eskişehir Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi, “Kompozit Ambalaj Atıklarının Pirolizi ve Ürünlerin Karakterizasyonu”, (**Araştırmacı**), Proje No: 1703F074, Proje Süresi: Mart 2017 Mart 2019.
- TÜBİTAK “2209/B Sanayi Odaklı Lisans Bitirme Tezi Destekleme Programı” Projesi, “Elektronik Atıklardaki Bakır ve Gümüşün Modifiye Edilmiş Biyosorbent Kullanılarak Adsorpsiyonu”, (**Araştırmacı**), Destek Dönemi: 2014/11, Proje Süresi: Aralık 2014-Temmuz 2015.
- Özkan, A., **Akgun, H.**, Günkaya, Z., Yapıcı, E., Topbas, K., Banar, M., “Effect of Different Additive Materials on Waste LDPE Pyrolysis”, 4th Symposium on Urban Mining and Circular Economy (SUM 2018), Bergamo/Italy, Proceeding Book, 66. 21-23 May 2018.
- Özkan, A., Topbas, K., Günkaya, Z., Yapıcı, E., **Akgun, H.**, Banar, M., “Waste Plastic Type Selection to Produce Carbon Nanotube by Using Electre in

Methodology”, 4th Symposium on Urban Mining and Circular Economy (SUM 2018), Bergamo/Italy, Proceeding Book, 41, 21-23 May 2018.

- Özkan, A., Yapıcı, E., Günkaya, Z., **Akgün, H.**, Topbaş, K., and Banar, M., “Pyrolysis of Waste C/Ldpe in the Presence of Waste Clay and Zeolite”, 4th Symposium on Urban Mining and Circular Economy (SUM 2018), Bergamo/Italy, Proceeding Book, 63, 21-23 May 2018.
- **Akgün, H.**, Özkan, A., Günkaya, Z., Yapıcı, E., Topbaş K., and Banar, M., “Characterization of Pyrolysis Product of LDPE Depending on Different Heating Rate and Temperature” 3. International Conference on Civil and Environmental Engineering (ICOCEE 2018), Çesme/Türkiye, Abstarct Book, vol. 1, p.597, 24-27 Nisan 2018.
- Yapıcı, E., Özkan, A., Günkaya, Z., **Akgün, H.**, Topbaş K., and Banar, M., “Effect of Heating Rate and Temperature on the Pyrolysis Products of Waste C/LDPE” 3. International Conference on Civil and Environmental Engineering (ICOCEE 2018), Çesme/Türkiye, Abstarct Book, vol. 1, p.612, 24-27 Nisan 2018.
- Topbaş K., A., Günkaya, Z., Yapıcı, E., **Akgün, H.**, and Banar, M., “Selection of the Appropriate Waste Plastic Type for the Carbon Nanotube Synthesis: An Analytical Hierarchy Process” 3. International Conference on Civil and Environmental Engineering (ICOCEE 2018), Çesme/Türkiye, Abstarct Book, vol. 1, p.448, 24-27 Nisan 2018.