T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ATIK BASKILI DEVRE KARTLARININ TERMAL BOZUNMA SÜREÇLERİNİN İNCELENMESİ

Havva Hande CEBECİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Prof. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN

Eş Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Korkut AÇIKALIN

Temmuz, 2021

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ATIK BASKILI DEVRE KARTLARININ TERMAL BOZUNMA SÜREÇLERİNİN İNCELENMESİ

Havva Hande CEBECİ tarafından hazırlanan tez çalışması 06.07.2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN	Dr. Öğr. Üyesi Korkut AÇIKALIN
Yıldız Teknik Üniversitesi	Yalova Üniversitesi
Danışman	Eş-Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Özlem DOĞAN AYDENİZ, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Serkan EMİK, Üye
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa _____

Danışmanım Prof. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN ve eş danışmanım Dr. Öğretim Üyesi Korkut AÇIKALIN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Atık Baskılı Devre Kartlarının Termal Bozunma Süreçlerinin İncelenmesi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Havva Hande CEBECİ

İmza

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün FBA-2021-4087 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Sevgili Aileme

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışmasında, elektronik atık türü olan baskılı devre kartlarının farklı fraksiyon aralıklarında azot ortamında termal bozunma süreçleri incelenerek ana termal bozunma basamağının kinetik parametreleri hesaplanmıştır. Yüksek lisans eğitimim boyunca danışmanlığımı üstlenen, bilgi ve tecrübesiyle beni yönlendiren, desteklerini esirgemeyen tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN'e ve eş danışmanım Dr. Öğretim Üyesi Korkut AÇIKALIN'a çok teşekkür eder ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmam "Elektronik Atıklardan Pirolitik Sıvı Yakıt Eldesinin İncelenmesi ve Proses Parametrelerinin Optimizasyonu" adlı proje kapsamında gerçekleştirilmiş olup, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimine FBA-2021-4087 numaralı projeye destekleri için teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca benden desteğini esirgemeyen Proses Rafinasyon ve Metal Geri Kazanım Makina Sistemleri firmasına, deneylerimde gerekli olan hammadde teminini sağladıklarından dolayı çok teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca bana her konuda güvenen ve bugünlere gelmemi sağlayan, destek ve anlayışlarını benden esirgemeyen sevgili annem Gülten CEBECİ'ye, babam Faruk CEBECİ'ye ve abim İlker CEBECİ ve ailesine sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Havva Hande CEBECİ

İÇİNDEKİLER

ŞEKİL LİSTESİ ix
TABLO LİSTESİ x
ÖZET xi
ABSTRACT xiii
1 GİRİŞ 15
1.1 Literatür Özeti 15
1.2 Tezin Amacı 17
1.3 Hipotez 17
2 BASKILI DEVRE KARTLARI 18
2.1 Elektronik Atıkların Sınıflandırılması 18
2.2 Elektronik Atıkların Yönetimi ve Sürdürebilirliği 18
2.3 Baskılı Devre Kartlarının Yapısı 21
2.4 Baskılı Devre Kartlarının Metal Bileşenleri 21
2.5 Baskılı Devre Kartlarının Metal Olmayan Bileşenleri 22
3 DAHA ÖNCEDEN YAPILAN ÇALIŞMALAR 23
4 DENEYSEL ÇALIŞMALAR 28
4.1 Baskılı Devre Kartı Atıkları 28
4.2 Enstrümental Analiz Cihazları 28
4.3 Yöntem 29
5 DENEYSEL SONUÇ 34
5.1 Fizikokimyasal Analiz 34
5.2 BDK Atıklarının Termal Bozunma Sonuçları 38
5.3 Kinetik Hesaplamalar 42
5.4 Açığa Çıkan Gazların Niteliği 65
6 SONUÇ VE ÖNERİLER 68
KAYNAKÇA 70
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR 78

SİMGE LİSTESİ

kJ/mol	Aktivasyon enerjisi birimi
^{o}C	Celcius derecesi
cm^{-1}	Dalga sayısı birimi
a	Dönüşüm oranı
Ea	Görünür aktivasyon enerjisi
^{o}C/dk	Isıtma hızı birimi
R	İdeal gaz sabiti
K	Kelvin derecesi
kg	Kilogram
Mt	Milyon ton
µ	Mikron
A	Ön eksponansiyel faktör
n	Reaksiyon mertebesi
%	Yüzde

KISALTMA LİSTESİ

AB	Avrupa birliği
ABS	Akrilo bütadien stiren
BDK	Baskılı devre kartları
dak	Dakika
E-atık	Elektronik atık
EGA	Açığa çıkan uçucu gazların analizi
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
ICP-OES	İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometre
m_f	Son kütle miktarı
m_t	t zamanındaki kütle miktarı
Ort.	Ortalama
PC	Polikarbonat
PP	Polipropilen
PÜ	Poliüretan
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SKA	Sürdürülebilir kalkınma amaçları
Tf	Bitiş sıcaklığı
TG/DTA	Termogravimetri/diferansiyel termal analiz
Ti	Başlangıç sıcaklığı
Tmax	Maksimum kütle kaybı hızının oluştuğu sıcaklık
TBBA	Tetrabromobifenol-A
vd.	Ve diğerleri
Wmax	Maksimum kütle kaybı hızı

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Elektronik atıkların sınıflandırılması 18

Şekil 2.2 E-atık yönetiminin sürdürülebilir kalkınma amaçları 20

Şekil 4.1 Çalışmada kullanılan BDK atığı 28

Şekil 5.1 BDK atıklarının farklı fraksiyon aralıklarındaki SEM görüntüleri; SEM-Mapping ve SEM- EDS dağılımları: (a) BDK-1 (b) BDK-2 (c) BDK -3 (d) BDK -4 36

Şekil 5.2 Farklı fraksiyon aralıklarındaki BDK atıklarının karşılaştırmalı FTIR-ATR spektrumları 37

Şekil 5.3 TG ve DTG eğrileri (a) BDK-2 (b) BDK-3 (c) BDK-4 39

Şekil 5.4 CR yöntemi ile hesaplanan R^2-n grafikleri; (a) BDK-2, (b) BDK-3, (c) BDK-4 48

Şekil 5.5 Modelden bağımsız kinetik yöntemlerin grafikleri (a) FR yöntemi, BDK-2 (b) FR yöntemi, BDK-3 (c) FR yöntemi, BDK-4 (d) FWO yöntemi, BDK-2 (e) FWO yöntemi, BDK-3 (f) FWO yöntemi , BDK-4 (g) KAS yöntemi, BDK-2 (h) KAS yöntemi, KAS yöntemi, BDK-3 (i) KAS yöntemi, BDK-4 (j) ST yöntemi, BDK-2 (k) ST yöntemi, BDK-3 (l) ST yöntemi, BDK-4 52

Şekil 5.6 FWO, KAS ve ST yöntemleri ile elde edilen Ea – α grafikleri; (a) BDK-2 (b) BDK-3 (c) BDK-4 62

Şekil5.7 FR, FWO, KAS, ST ve CR yöntemleri elde edilen ortalama Ea - fraksiyon aralığı grafiği 64

Şekil 5.8 İki boyutlu (2D) kızılötesi TG-FTIR spektrumlarından elde edilen grafikler (5^oC / dk) a) Belirli dalga boylarına karşılık gelen normalize edilmiş absorbans değerleri b) Termal bozunma sırasında açığa çıkan gazların niteliği 66

TABLO LİSTESİ

Tablo 4.1 Temin edilen BDK atıklarının fraksiyonlarının sınıflandırılması 30

Tablo 5. 1 Kısa ve elementel analiz sonuçları 38

Tablo 5.2 Ana termal bozunma basamaklarının farklı ısıtma hızlarında (5, 10, 20 °C dk^{-1}) karakteristik özellikleri 41

Tablo 5.3 Katı hal termal bozunması reaksiyon mekanizmaları 43

Tablo 5.4 Farklı fraksiyon aralığındaki BDK atıklarının incelenen ısıtma hızlarında CR yöntemi ile elde edilen R^2 değerleri 45

Tablo 5.5 Farklı fraksiyon aralığındaki BDK atıklarının incelenen ısıtma hızlarında CR yöntemi ile hesaplanan Ea değerleri 48

Tablo 5.6 CRyöntemi için elde edilen doğrusal regresyon eşitlikleri, bu eşitliklerin R^2 değerleri, hesaplanan Ea, A ve n değerleri 50

Tablo 5.7 FR ve FWO yöntemi için elde edilen doğrusal regresyon eşitlikleri, bu eşitliklerin R^2 değerleri, hesaplanan Ea değerleri 53

Tablo 5.8 KAS ve ST yöntemi için elde edilen doğrusal regresyon eşitlikleri, bu eşitliklerin R^2 değerleri, hesaplanan $\boldsymbol{Ea}$ değerleri 59

ÖZET

Atık Baskılı Devre Kartlarının Termal Bozunma Süreçlerinin İncelenmesi

Havva Hande CEBECİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN

Eş-Danışman: Dr. Öğretim Üyesi Korkut AÇIKALIN

Bu çalışma, elektronik atık türü olan baskılı devre kartlarının (BDK) termal bozunma süreçlerinin incelenmesi ve termal ana reaksiyonunun kinetik parametrelerinin hesaplanması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda öncelikle bilgisayar kasasından çıkarılan BDK atıkları çeneli kırıcıdan geçirilerek 4 farklı fraksiyona ayrılmış ve yapısal karakterizasyonu için hazır hale getirilmişlerdir. Farklı fraksiyon aralıklarının BDK atıklarının termal bozunma karakteristiği termogravimetrik analiz kullanılarak incelenmiştir. Analizler N_2 atmosferi altında 800°C'ye kadar izotermal olmayan ısıtma modunda gerçekleştirilmiştir. Bozunma esnasında açığa çıkan uçucu bileşikler eş zamanlı olarak FT-IR cihazına kalitatif gaz analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları değerlendirildiğinde BDK atıklarının termal bozunma süreçlerinin dört basamakta gerçekleştiği, ikinci basamakta en yüksek kütle kaybının gerçekleşmesi nedeniyle ana termal bozunma basamağı 250°C-390°C sıcaklık aralığı olarak belirlenmiştir. Ana termal bozunma reaksiyonunun aktivasyon enerjisi (E_a), reaksiyon mertebesi (n) ve pre-eksponansiyel faktör (A) Coats-Redfern, Friedman, Flynn-Wall-Ozawa, Kissenger-

Akahira-Sunose ve Starink yöntemleri kullanılarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak , Coats-Redfern yönteminin atık BDK'ların termal bozunma reaksiyonlarını temsil eden en iyi model olduğu belirlenmiş ve ikinci dereceden F2 reaksiyon mekanizmasına uyduğu tespit edilmiştir. İncelenen fraksiyon aralığına bağlı olarak değiştiği tespit edilen E_a değerleri, 260-340 kJ/mol aralığında hesaplanmıştır. Açığa çıkan gaz analiz sonuçlarına göre, BDK atıklarının yapısında yaygın olarak bulunan plastikler, bromlu bileşikler, polikarbonat ve epoksi reçinelerin bozunması sonucu CO_2, CO, H_2O, fenol ve fenol türevi gazlar açığa çıkmıştır. Açığa çıkan gaz ürünlerin karbonca zengin olması nedeniyle, BDK atıklarının geri dönüşümünde piroliz temelli değerlendirme yöntemine gidilerek değerli kimyasal ürünlerin elde edilmesi önerilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Baskılı devre kartları, termal bozunma karakterizasyonu, termal bozunma kinetiği, çıkan gazların analizi, TG/FT-IR

ABSTRACT

Investigation of Thermal Degradation Processes of Waste Printed Circuit Board

Havva Hande CEBECİ

Department of Chemical Engineering

Master of Science Thesis

Advisor: Prof. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN

Co-advisor: Assist. Prof. Dr. Korkut AÇIKALIN

This study aims to examine the thermal degradation processes of printed circuit boards (BDK), which is a type of electronic waste, and to calculate the kinetic parameters of the thermal main reaction. For this purpose, BDK wastes, which were first removed from the computer case, were passed through a jaw crusher and separated into 4 different fractions, and made ready for structural characterization. The thermal degradation characteristics of BDK wastes of different fraction ranges were investigated using thermogravimetric analysis. The analyzes were carried out in non-isothermal thermogravimetric mode conditions up to 800°C under N_2 atmosphere. Qualitative gas analysis of the volatile compounds released during the decomposition was carried out simultaneously with the FT-IR device. When the analysis results were evaluated, it was determined that the thermal decomposition processes of BDK wastes took place in four steps, and the main thermal decomposition step was determined as 250°C-390°C since the second step had the highest mass loss. The activation energy (Ea), reaction order (n) and pre-exponential factor (A) of the main thermal reaction were calculated using Coats-Redfern, Friedman, Flynn-Wall-Ozawa, Kissinger-Akahira-Sunose and Starink

methods. As a result, it was determined that the Coats-Redfern method is the best model representing the thermal decomposition reactions of waste BDKs and it fits the second-order F2 reaction mechanism. It was calculated that E_a values changed depending on the fraction range studied and were in the range of 260-340 kJ/mol. According to the released gas analysis, CO_2, CO, H_2O, phenol and phenol derivative gases were released as a result of the decomposition of plastic, brominated compounds, polycarbonate and epoxy resins, which are common in the structure of BDK wastes. Due to the evolved gas products are rich in carbon, it has been suggested to obtain valuable chemical products by using the pyrolysis-based evaluation method for recycling BDK wastes.

Keywords: Printed circuit board, pyrolysis characteristics, pyrolysis kinetics, evolved gas analysis, TG-FTIR

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Günümüzde elektronik cihazlar insan hayatının vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir. StEP'e (Solving the E-Waste Problem) göre, 20. yüzyıldan itibaren gelişen teknoloji ile birlikte elektrikli ve elektronik araçların üretim ve tüketim çeşitliliği artmakta olup, devamlı bir onarım yapılamaması nedeniyle hizmet ömrü kısalmaktadır. Son kullanma tarihi geçen elektrikli ve elektronik ekipmanların tüm bileşenleri elektronik atık (e-atık) olarak sınıflandırılmaktadır [1]. Global E-atık Monitörü 2020 verilerine göre, 2019 yılında dünyada 53.6 Mt e-atık üretilmiş ve 2014'ten bu yana 9.2 Mt artış sağlanmıştır [2]. 2050'ye kadar, e-atık miktarının 120 Mt'ı bulacağı tahmin edilmektedir. Dünyadaki e-atık üretimi en fazla sırasıyla Avustralya, Çin, AB, Japonya, Kuzey Amerika ve Kore Cumhuriyeti gibi ülkeler yer almaktadır . Amerika Birleşik Devletleri ve Kanada'da kişi başına yılda ortalama 20 kg e-atık üretilirken, Avrupa'da bu değer yılda 17.7 kg, Afrika kıtasında ise 1.9 kg değerindedir [3]. Karmaşık yapısı ile bilinen e-atık, çoğu toksik olan farklı yapılardaki bileşiklerden oluşmaktadır [4]. E-atıkta bulunan bu toksik bileşikler, cihazın tipine, modeline, teknolojisine ve ekipmanın yaşına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Plastiklerin fiziksel özelliğini arttıran pigment, stabilizatör, plastifiyan ve alev geciktirici gibi katkı maddelerinin kimyasal dönüşümü insan ve çevre sağlığı açısından zararlı etkileri bulunmaktadır[2]. Toksik yapısının yanı sıra zengin içeriğe sahip olan e-atık genellikle demir ve demir içermeyen metaller, plastikler ve diğer malzemelerden oluşur [6]. E-atıkların yaklaşık % 3'ünü baskılı devre kartları (BDK) oluşturur [7]. BDK'lar bakır, gümüş, altın, paladyum gibi değerli metalleri içerir [8]. Atık BDK'lar tipik olarak yaklaşık % 28 metal, % 23 plastik ve % 49 seramik malzemeler yapılmış olup bu içerik amaca ve kullanım alanına göre değişiklik gösterebilir. Aynı miktarda baskılı devre kartı ve altın cevheri karşılaştırıldığında, baskılı devre kartından geri kazanılacak altın miktarının, cevhere kazanılacak altın miktarından yaklaşık olarak 100 katı olduğu

bilinmektedir[9].Doğal madenciliğe kıyasla BDK'larda değerli metal konsantrasyonlarının daha yüksek olması, bu malzemelerin geri dönüşümünü ekonomik ve çevresel açıdan önemli hale getirmektedir. İkincil kaynakların geri dönüştürülmesinde diğer etkin faktör, ağırlıkça elektrikli ve elektronik ekipmanın %20 ile %25'ini oluşturdukları tahmin edilen plastik malzemelerdir. Bu plastikler; PP, PÜ ve genellikle yüksek etkili PS, ABS, PC , PC / ABS karışımları, polifenilen oksit karışımları ve diğerleri gibi mühendislik termoplastik karışımlardan oluşmaktadır [10]. Bu malzemeler termal geri dönüşüm yöntemlerinden biri olan piroliz yöntemi ile her bir malzemenin bozunması ve yeni ürüne dönüştürülmesini mümkün kılmaktadır. Piroliz yöntemi yakıt veya kimyasal olarak kullanılabilen katı (çar), sıvı (pirolitik yağ) ve gaz halindeki ürünlerin azot atmosferi altında organik bileşenlerin termal bozunması olarak tanımlanabilir. BDK atıklarının yapısında bulunan organik bileşenlerin geri dönüşümü ve değerli malzemelerin geri kazanımı açısından termal geri dönüşüm yöntemleri son yıllarda dikkat çeken geri dönüşüm seçenekleri arasında yer almaktadır. Pirolizin sıvı ve gaz halindeki ürünler enerji amaçlı konularda değerlendirilirken, katı ürünleri ise metal geri kazanımı ve cam elyafın yeniden kullanımı için değerlendirilebilir [11]. Bu atıkların ekonomiye geri kazandırılmasının yanısıra geri dönüşümü ile çevre kirliliğinin yarattığı olumsuz sonuçların önlenebileceği düşünülmektedir[12].Piroliz reaktörlerinin termokimyasal dönüşüm birimlerinin tasarlanması, işletilmesi ve optimize edilmesi için BDK atıklarının termal bozunma yöntemi ile belirlenen karakteristik özellikleri ve kinetiğinin hesaplanması termogravimetrik analiz (TGA) yöntemi ile yapılabilmektedir. Termal ana reaksiyonun kinetik parametreleri ve kütle kaybı verilerinin hesaplanmasıyla, termal davranışını belirleyebilmek nispeten kolay ve basit bir teknik olması sayesinde tercih edilmektedir [13]. Model yaklaşımlı ve modelden bağımsız kinetik yöntemler, TGA tarafından sağlanan verilerden kinetik parametreleri hesaplamak için yaygın olarak kullanılan araçlardır. Araştırmalara göre, modelden bağımsız yöntemler ile hesaplanan kinetik parametrelerin, model yaklaşımlı yöntemlere göre daha tutarlı ve güvenilir olduğu düşünülmektedir [14].

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada, farklı fraskiyonlardaki atık baskılı devre kartlarının termal bozunma süreçleri incelenerek, izotermal olmayan koşullarda, inert atmosferde ve farklı ısıtma hızlarında termogravimetrik analizleri gerçekleştirilmesi ve ana termal bozunma reaksiyonunun kinetik parametrelerinin hesaplanması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, BDK'nın piroliz yöntemi ile geri dönüşüm süreçlerinin tasarlanması, işletilmesi ve optimize edilmesi hedeflenmektedir.

1.3 Hipotez

Atık baskılı devre kartlarının termal bozunma süreçlerinin incelendiği bu tez çalışmasında aşağıdaki sorulara cevap aranmıştır:

- İncelenen BDK atıklarının ana termal bozunma basamağına ait karakteristik özellikleri; Ti (başlangıç sıcaklığı), Tf (bitiş sıcaklığı), Tmax (maksimum kütle kaybı hızının oluştuğu sıcaklık) ve Wmax (maksimum kütle kaybı hızı) değerleri incelenen fraksiyon aralıkları ile ısıtma hızlarına bağlı olarak nasıl bir değişim göstermektedir?
- Model yaklaşımlı ve modelden bağımsız kinetik yöntemler ile hesaplanacak olan ana termal bozunma basamağına ait kinetik parametreler (aktivasyon enerjisi (E_a), reaksiyon mertebesi (n) ve pre-eksponansiyel faktör (A)), incelenen fraksiyon aralıklarında ve ısıtma hızlarına bağlı olarak nasıl bir değişim göstermektedir?
- Açığa çıkan uçucu gazların niteliği, incelenen BDK atıklarının fraksiyon aralıklarına bağlı olarak nasıl bir değişim göstermektedir?

2
BASKILI DEVRE KARTLARI

2.1 Elektronik Atıkların Sınıflandırılması

Elektrikli ve elektronik eşyalar; büyük ev eşyaları, küçük ev aletleri, bilişim ve telekomünikasyon ekipmanları, aydınlatma ekipmanları, elektrikli ve elektronik aletler, oyuncaklar, spor ekipmanları, tıbbi cihazlar ve bu kategorilerde yer alan ürünlerin kullanım ömrü dolduğu andaki bütün bileşenler ve içerdiği sarf malzemeler elektronik atık (e-atık) olarak tanımlanmaktadır. Avrupa Birliği (AB) Atık Elektrikli ve Elektronik Eşyalar (AEEE) kapsamına giren e-atıklar geri dönüşüm ve geri kazanım hedeflerine göre Şekil 2.1'de gösterildiği gibi 6 alt ana başlıkta incelenmiştir [1].



Şekil 2.1 Elektronik atıkların sınıflandırılması [15]

2.2 Elektronik Atıkların Yönetimi ve Sürdürebilirliği

Son yıllarda üretimi ve tüketimi artış gösteren atıkların neden olduğu çevresel etkilerden dolayı, atık yönetimi üzerine ülkeler evrensel genelgeler yayınlamışlardır. Bu genelgelerden biri olan Avrupa Komisyonu'nun 2020 yılında

yayımladığı “Yeni Döngüsel Ekonomi Planı” ve 2019 yılında Madrid’de düzenlenen 25. Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Taraflar Konferansıdır. Bildirgede yayımlanan “yeşil düzen” başlığı altında, sera gazlarının yarısı hammadde çıkarma ve üretim esnasında oluştuğu belirtilmiştir. Bu sorunun önlenebilmesi için Avrupa'nın karbon nötr hedefine 2050'de ulaşması ve döngüsel bir ekonomiye geçmesiyle mümkün olduğu belirtilmiştir. Döngüsel ekonomi planı; sürdürülebilir ürün, hizmet ve iş modellerinin oluşturulması ve tüketim kalıplarınının atık üretmeyecek şekilde dönüştürülmesini kapsamaktadır.

Bildirgede yayımlanan diğer bir başlık ise, “Elektronikler ve Bilgi ve İletişim Teknolojileri ” ile, tüketicilere bilgisayarlar ve akıllı telefonlar için yeni bir onarım hakkı verilmesi ve şirketlere ise ürünün yaşam döngüsü boyunca sahipliğini ve sorumluluğunu sürdürmeleri için “hizmet olarak ürün” adlı finansal kiralamaya yönelik teşvikleri içermektedir [16].

Ömrü dolan elektronik atıkların üretimi ve kullanımı sırasında bile karbon salımları devam etmektedir. Yapılan bir araştırmaya göre, küresel elektrik gücü talebi her yıl %20 oranında arttığı ve bilişim sektöründe 2025’e kadar toplam karbon salımlarının %5.5’ini oluşturduğu, 2040 yılına kadar bu değerin yaklaşık %15’e kadar çıkabileceğini çalışmalarında yer vermişlerdir [17].

Aynı şekilde bir cep telefonu üretimi sırasında karbon salımı 55 kg olarak ölçülmüştür. Tahmini olarak 2020 yılında satışa çıkarılan 1.56 milyar cihaz için toplam karbon salımı, Kolombiya gibi bir ülkenin yıllık toplam karbon salımından daha yüksek olacağı öngörülmektedir [18],[19],[20].

Karbon salımına sebep olan e-atıkların geri dönüştürülmesi, içeriğinde barındırdığı metallerden dolayı ikincil hammadde ve ürün pazarı için önemli bir kaynak haline gelmiştir. Döngüsel ekonomide önemli bir role sahip olan e-atıklar, madenlere kıyasla cevherin çıkarılmasında daha az enerjiye ihtiyaç duyar ve dolayısıyla daha az sera gazı salımı üretir. Döngüsel ekonomi verilerine göre, 1 ton akıllı telefonda 1 ton altın cevherinden 100 kat daha fazla altın olması geri dönüşüm açısından önemli hale gelmiştir [3].

Ayrıca e-atıkların uygun şekilde bertaraf edilmediği durumlarda, içerdikleri zararlı kimyasallar ve ağır metaller (kurşun, kadmiyum, cıva, arsenik vb.) su, hava ve toprak kirliliğine sebep olmaktadır. Bu durum, toplum sağlığını tehdit etmektedir. Ortamda oluşan sera gazları, ozon tabakasının incelmesine ve iklim değişikliğini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu nedenle son yıllarda artan e-atıkların, kontrollü bir şekilde yönetilmesi hem ekolojik hem de insan sağlığı açısından önemli hale gelmiştir [21].

Küresel ölçekte hızla artan e-atıkların meydana getirdiği ekonomik, çevresel ve sosyal etkiler, Birleşmiş Milletlerin birden fazla sürdürülebilir kalkınma amacına (SKA) ulaşma yolunda ciddi engeller oluşturmaktadır. E-atıkların etkin bir şekilde yönetilmesi, başta çevre ve insan sağlığı ile ilgili olanlar olmak üzere birçok SKA'ya katkıda bulunacağı düşünülmektedir. Şekil 2.2 de renklendirilen 17 SKA'dan 10'u e-atıkların yönetimi ile doğrudan ilişkili olduğu görülmüştür.



Şekil 2.2 E-atık yönetiminin sürdürülebilir kalkınma amaçları [15]

Ancak, elektrikli ve elektronik eşyaların tüm yaşam döngüsü düşünüldüğünde ise 17 SKA'nın tamamına doğrudan ya da dolaylı olarak etki etmektedir. E-atık sektöründe küresel anlamda yaşanan sorunları SKA kapsamında incelediğimizde; e-atık sektöründe ağır metal ve kimyasala maruz kalan işçilerin ciddi sağlık sorunu yaşaması (SKA-3), e-atıkların içerdiği toksik maddelerin su kirliliğine yol açması ve toplum sağlığını etkilemesi (SKA-6), başta kadın ve çocuk çalışanlar olmak üzere çalışanların güvenlik tedbiri olmadan atıkları işlemesi (SKA-8), az gelişmiş ülkelerde e-atıklar yetersiz alt yapı nedeniyle tehlikeli ve etkin olmayan yöntemlerle geri

dönüştürülür iken gelişmiş ülkelerde ise sürdürebilirliği sağlayacak teknolojinin yetersiz olması (SKA-9), evsel e-atıkların toplama ve geri dönüşümünün yetersiz olması nedeniyle çevre ve insan sağlığını tehdit etmesi (SKA-11), hammadde çıkarma-üretim-tüketim ve atık yönetiminin döngüselleşebilmesi için çok fazla verime ihtiyaç duyulması (SKA-12), e-atıkların uygun olmayan şekilde bertaraf edilmesi sera gazı oluşumuna ve iklim değişikliğine sebep olması, bireylerin ve kurumların bu konudaki farkındalık eylemlerinin yetersiz kalması (SKA-13), kimyasal ve ağır metalden dolayı deniz ve tatlı sulardaki biyolojik çeşitliliğin bozulması ve ekosistemi tehdit etmesi (SKA-14) ve depolama alanlarından sızan kimyasallar ile ağır metallerin karada yaşayan canlıları ve bitki popülasyonunu tehdit etmesi (SKA-15), kapsamında incelenmiştir. Bu nedenle elektronik atıkların etkin yönetimi konusunun bütüncül ve sistematik bir yaklaşım ile ekonomik sistemin döngüsellik kazanmaya başlaması için çalışmalara hız verilmesi gerekmektedir [15].

2.3 Baskılı Devre Kartlarının Yapısı

Elektronik atıkların % 3'ünü oluşturan BDK, yazılım ve donanım arasında bağlantıyı sağlamaktadır. Bakır film katmanları ile kaplanmış epoksi reçine ve cam elyaftan yapılmış ince bir levha olup üzerinde direnç, röle, kapasitör, transistör, ısı emici, yonga hatları ve işlemciler gibi yapısında birçok elektronik bileşeni barındırır. Yapı ve hizalamaya bağlı olarak, BDK'lar tek taraflı, çift taraflı veya çok katmanlı olarak sınıflandırılabilir. Tek ve çift taraflı BDK'lar, laminatların bir veya her iki tarafında kaplanmış olarak delikli veya deliksiz iletken katmana sahiptir. BDK kalınlıkları 0.2 ile 7.0 mm arasında değişmekte olup, devre kartının üzerindeki bakır kalınlığı 17.5 ile 175 μm arasında olabilmektedir. BDK atıkları genel olarak ağırlıkça % 33 yarı iletkenler, % 24 kapasitörler, % 23 devre kartları, % 12 dirençler, % 8 anahtarlar ve % 11.9 diğer malzemelerden oluşmaktadır [22], [23].

2.4 Baskılı Devre Kartlarının Metal Bileşenleri

Metal bileşimi açısından devrede en yüksek içerikte bulunan metaller sırasıyla; bakır, lehimleme ve kurşun çerçevelerde demir , alüminyum , kalay ve kurşun metali kullanılmaktadır. Yonga hatları üzerinde; galyum, indiyum, titanyum ve silisyum

gibi metaller kullanılırken, yüzeyinde bulunan kalay ve gümüş filmleri, oksidasyonu önlemek amacıyla kullanılmaktadır. seramik kapasitörlerde tantalum ve diğer kapasitörlerde ise alüminyum metali kullanılmaktadır [24]. Yüksek iletkenlikleri ve kimyasal stabiliteleri sayesinde temas malzemesi veya kaplama malzemesi olarak altın, gümüş ve paladyum gibi değerli metalleri içeriğinde barındırmaktadır [25], [26]. 250 ppm Au, 1000 ppm Ag, 110 ppm Pd ve eser miktarda As, Sb, Ba, Br, Bi ve %3 Sn içermektedir [27].

Lehim türleri kurşunlu veya kurşunsuz olabilmektedir. Yüzey kaplaması genellikle sıcak hava lehim tesviye, sıcak hava lehim tesviyesi kurşun içermeyen, kimyasal kalay, kimyasal altın, altın ile kaplanan nikel tabakalı elektrotlar, organik lehimleme, altın ve gümüş'e daldırılmış veya sadece altın ile kaplanmış çeşitleri bulunmaktadır. Lehim maskesinin rengi yeşil, mavi, kırmızı, beyaz veya sarı renkte olabilmektedir [28].

2.5 Baskılı Devre Kartlarının Metal Olmayan Bileşenleri

BDK atıkları, dış katman malzemesi olarak epoksi reçine ile önceden emprenye edilmiş fiberglass tabakalarından oluşmaktadır. Bu tabakalar FR-4 ve FR-2 olmak üzere iki türde olup, alev geciktirici özelliği bulunan brom bazlı reçineler gibi termoplastik davranış göstermektedir. FR-4 tipi, çok katmanlı epoksi reçineler ve bakır tabakası ile kaplanmış fiberglass malzemeden oluşmaktadır. Cep telefonu gibi küçük cihazlarda kullanılır. FR-4 epoksi reçineleri yeşil ve mavi renkte üretilmektedir. FR-2 tipi ise selülozik kağıt tabakasında ve bakır ile kaplanmış fenolik yapılardan oluşmaktadır. Televizyon ve ev eşyalarında kullanılmaktadır. FR-2 fenolik reçineler ise sarı ve kahverengi renkte üretilmektedir [29], [30], [31] . Bileşenlerinden ayrılmış BDK'lar yaklaşık %30 metal ve %70 metal olmayan kısımdan oluşur. Metal olmayan kısım, kürlenmiş ısıyla sertleşen reçineler, cam elyaf, seramikler, bromlu alev geciktiriciler, artık metaller (Cu ve lehim) ve diğer katkı maddelerinden oluşmaktadır. Bu bileşenler ağırlıkça %65 cam elyaf, %32 epoksi reçine ve safsızlıklar (Cu, <%3; lehim, <%0.1) içermektedir [32]

3
DAHA ÖNCEDEN YAPILAN ÇALIŞMALAR

Yapılan çalışmalardan önce, termal geri dönüşüm yöntemlerinden biri olan yakma, piroliz ve gazlaştırma işlemlerini birbirinden ayıran temel özellikleri hakkında bilgi verilmiştir.

Yüksek sıcaklıkta gerçekleşen termal işlemler; yakma, piroliz ve gazlaştırma gibi yöntemleri içeren, karmaşık e-atıkları işlemek için kullanılan alternatif yöntemlerdir. E-atığın termokimyasal işleminin amacı, organik bileşenlerin (yani plastiklerin) ortadan kaldırılması ve uçucu olmayan mineral ve metalik fazların orijinal formlarda geri kazanılmasını mümkün kılmaktadır [33]. Yakma, reaktör boyunca sürekli bir gaz akışı olan açık bir sistemdir. BDK atıkların yakılması ile kısmi ısının geri kazanımı sağlanabilmektedir. Değerli metal oranı yüksek olan e-atıklar, döner fırında yakılması için yaklaşık % 6 oranında oksijen atmosferi ve 850^{o}C koşulları altında kimyasal ve mekanik olarak işlenebilir. E-atıkların yakılması sırasında, cıva uçucu madde olarak salınırken; nikel, mangan ve kadmiyum ise kapalı gaz arıtma sistemi ile salınımı önlenebilir [33]. Gazlaştırma işlemi, sisteme düşük oksijen besleyerek organik fraksiyonların gaz fazında bertaraf edilmesini sağlayan termokimyasal işlemdir. Gazlaştırma sırasında buhar, oksijenle zenginleştirilmiş hava veya CO_2 gibi reaktifler kullanılmaktadır. Yakma ve piroliz'den farkı, piroliz sırasında reaktöre Ar / N_2, yakma işlemi sırasında hava, gazlaştırma işleminde ise buhar için damıtılmış su kullanılmaktadır. BDK atığının termal bozunma sonrası kütle azalması; yanma sırasında %8; piroliz ve gazlaştırma esnasında yaklaşık %18 değerlerinde hesaplanmıştır. Buharla gazlaştırma ile BDK atığının iç yüzeyine gazın nüfuz etmesinden dolayı, piroliz ve yakma işlemine kıyasla neredeyse birçok organik materyalin ortamdan uzaklaşması sağlanabilir [33]. Piroliz işlemi, organik materyalin (plastik ve reçine) oksijen ve hava yokluğunda ortama azot gazı beslenerek yüksek sıcaklıkta termokimyasal olarak bozunması olarak tanımlanmaktadır. Piroliz, tüm ürünlerin bir şekilde geri kazanılması ve yeniden kullanılması avantajına sahiptir. Piroliz'den çıkan gazlar, potansiyel bir

enerji kaynağı veya kimyasal ürün olarak kullanılabilir. Organik malzemenin pirolizi ile zengin içerikli yanıcı gazlardan (CO, CO_2, CH_4, H_2, sentez gazı vb.) ve sıvıdan (yağ vb.) piroliz ürünü oluşurken; kalıntı olarak karbonca zengin katı (kömür, cam elyaf, metal, inorganik malzeme vb.) bir yapı oluşmaktadır. Piroliz işlemin'den sonra, BDK atıkları kırılgan hale gelir, kompoziti oluşturan tabakalar birbirinden kolaylıkla ayrılabilir. Kalıntıda inorganik/cam elyaf gibi malzemelerin bozunmadan kalmasından dolayı, bu yapılar kompozitlere veya başka malzemelere geri dönüştürülebilir. Piroliz işleminin kendi kendine devam eden bir süreç haline gelebilmesi için, ortamda açığa çıkan uçucu gazların kullanılması ile enerjinin geri kazanımı mümkün olabilmektedir [33].

Tez çalışması kapsamında, BDK atıklarının termal bozunma süreçlerine dair çeşitli araştırmalar incelenmiş olup bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Quan vd. (2013) yılında, deneylerinde klavye, telefon kablosu ve baskılı devre kartların termal bozunmasını incelemek için termogravimetrik analizleri piroliz ve yanma koşullarında gerçekleştirmişlerdir. TG deneyleri 10°C /dk ısıtma hızında, 700°C'de ve 30 ml/dk debide piroliz için azot atmosferi, yanma için oksidatif atmosfer (hava) kullanılarak yapılmıştır. Deneylerde her bir örnekten 10 mg kullanılmıştır. Örneklerin elemental analizi yapılmıştır. Analiz sonuçlarına göre, örnekler arasında en yüksek karbon miktarının klavyede, en düşük karbon miktarının ise baskılı devre kartında olduğu görülmüştür. Klavyenin TG eğrileri incelendiğinde kütle azalışı 318°C-491°C arasında gerçekleşmiştir. 700°C'de; ~ % 2.7 oranında kalıntı elde edilmiştir. Baskılı devre kartlarına ait TG verilerinde, kütle azalışı 247°C-405°C sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. Maksimum kütle azalışı 314°C 'de gerçekleşmiştir. 700°C 'de ~ % 64'lik bir kalıntı elde edilmiştir. Telefon kablosunda ise, ilk basamak 175°C-362°C sıcaklık aralığında gerçekleşmiş ve maksimum bozunma sıcaklığı 293°C olduğu tespit edilmiştir. İkinci basamakda, 362°C-512°C sıcaklık aralığında ve 466°C'da maksimum bozunma gerçekleşmiştir. TG eğrisinden elde edilen verilere göre, telefon kablosunun pirolizi sonucu ~ % 37.27'lik bir kalıntı elde edilmiştir. Elde edilen kinetik parametreler Arrhenius eşitliğinde kullanılmıştır. Aktivasyon enerjisi, pre-eksponansiyel faktör ve Arrhenius parametreleri, piroliz ve yanma deneylerindeki her bir basamak için

hesaplanmıştır. Sonuçlar çalışılan üç örnek için, termal kararlılık sıralamasının: klavye> baskılı devre kartı >telefon kablosu olduğunu göstermiştir. Yanmadaki ilk basamağın aktivasyon enerjisi, pirolizin ilk basamağının aktivasyon enerjisinin büyüklüğü ile uyumlu çıkmıştır [34].

Evangelopoulos 2014 yılında yaptığı çalışmada, baskılı devre kartlarını kırıcıdan geçirerek <60 µ parçacık boyutuna getirilmiştir. Boyutu küçülen parçalar 50°C' dan 900°C sıcaklık aralığında , 4 farklı ısıtma hızında (5°C / dk , 10°C / dk , 20°C / dk ve 40°C/dk) termogravimetrik analiz deneyleri incelenmiştir. Yapılan deney sonuçlarına göre 100°C 'den 120°C 'ye kadar nemin uzaklaştığı göz önüne alınırsa ciddi bir kütle kaybı 250°C'ye kadar gerçekleşmemiştir. 250°C ile 370°C sıcaklık aralığında maksimum kütle kaybı gerçekleşmiştir. Isıtma hızı arttırıldığında, numunenin bozunması ve sistemin denge sıcaklığına ulaşması için daha uzun bir kalış süresi gerektiği sonucuna varılmıştır. Toplam kütlenin neredeyse % 80'inin külden oluşması nedeniyle enerji geri kazanımının yüksek seviyelere ulaşamayacağı görülmüştür. Piroliz ile oluşan fenol ve fenolik bileşiklerin miktarının fazla olmasından dolayı, hammadde geri dönüşümünün yakıt üretmekten daha iyi bir seçenek olduğu sonucuna varılmıştır. Brom içeren bileşiklerin neredeyse tüm sıcaklık aralığında var olması nedeniyle, kataliz veya diğer alternatifler yoluyla uzaklaştırılması önerilmiştir [35].

Jie vd. (2008) yılında baskılı devre kartlarını geri dönüştürmek için piroliz deneyleri yapmışlardır. Deneyler 300°C, 400°C, 500°C, 600°C ve 700°C sıcaklıkta azot atmosferi ortamında kuars reaktör kullanarak deneyler yapılmıştır. Piroliz sırasında elde edilen ürünlerin kütlece dağılımı yaklaşık %80 katı, %9 sıvı ve %14 gaz olarak belirlenmiştir. Elde edilen verilere göre 500°C, 600°C, 700°C sıcaklıkta katı ürün miktarları yaklaşık aynı büyüklükte iken, 300°C ve 400°C sıcaklıkta katı ürün miktarlarının diğer sıcaklıklardaki katı ürün miktarından fazla olması piroliz reaksiyonunun tamamlanmadığını göstermiştir. Her bir sıcaklık için piroliz sonrasında elde edilen katılar elemental analiz cihazıyla analiz edilmiştir. Analiz sonucuna göre, 300°C ve 400°C sıcaklıkta karbon ve hidrojen miktarının diğer sıcaklıklardan daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu nedenle 500°C' nin altındaki

sıcaklıklarda baskılı devre kartlarının yapısında bulunan organik ve inorganik materyalin bozunmasının tamamlanmadığı sonucuna varılmıştır [36].

Molto vd. (2009) yılında, deneylerde cep telefonlarının kasası ve baskılı devre kartlarını kullanmışlardır. Piroliz ve yanma deneyleri her bir örnekten 5 mg kullanılarak 5 ve 20 K/dk ısıtma hızlarında 500°C'de yatay bir fırında gerçekleştirilmiştir. Piroliz deneyleri N_2 atmosferinde, yanma deneyleri ise N_2+ O_2 4: 1 ve N_2+ O_2 9:1 atmosferinde yapılmıştır. Piroliz bozunma sıcaklıkları ve ortama yayılan bileşenlerin tespiti için TG-MS deneyleri yapılmıştır. Örneklerin termal bozunmasının kinetik incelenmesi, azot ve azot-oksijen atmosferinde farklı ısıtma hızlarında yapılmıştır. Piroliz deneylerinden elde edilen, uçucu ve yarı uçucu bileşikler, dioksin ve furan gibi toksik yapılar analiz edilmiştir. Cep telefonu kasasının pirolizi sonucu oluşan uçucu bileşenlerin miktarı, baskılı devre kartlarındaki uçucu bileşen miktarından fazla olduğu görülmüştür. Uçucu bileşen miktarının örneğin yapısındaki polimer miktarı ile ilişkili olduğu sonucuna varılmıştır. Benzen, ksilen gibi toksik bileşenlerin her iki örnek için benzer dağılım göstermiştir. TG-MS analiz sonuçlarına göre, brom bazlı bileşiklerden olan bromometan bileşiği ve çok düşük konsantrasyonlarda hidrojen bromür bileşiği tespit edilmiştir [37] .

Baskılı devre kartları, TBBA gibi bromlu yapıların yanı sıra epoksi veya fenol reçine içeren alev geciktiriciler içermektedir. Grause vd. (2008) yılında yaptıkları çalışmada, 270°C ile 400°C sıcaklık aralığında TBBA içeren baskılı devre kartlarının pirolizi sonucu bromlu aromatik bileşiklerin oluştuğunu ve daha yüksek sıcaklıklarda HBr şeklinde bromun salındığını göstermiştir [38] .

Kim vd. (2013) yılında, bakırından ayrılmış baskılı devre kartlarının pirolizini, izotermal olmayan koşullarda termogravimetrik analiz deneyleri gerçekleştirilmiştir. 3 adımda bozunmanın gerçekleştiği tespit edilmiştir. 250°C sıcaklığa kadar olan ilk aşamada, bromlu epoksi reçine ve bromlu olmayan epoksi reçinelerin çapraz bağlarının bozunması gerçekleşmiştir. İkinci aşamada, farklı termal stabiliteye sahip bu yapıların bozunması birbirinden bağımsız olduğu görülmüştür. Bromlu epoksi reçineler daha hızlı ve 250°C –350°C sıcaklık aralığında ayrışmıştır. Bromlu olmayan epoksi reçinelerin bozunma hızı daha yavaş

ve daha yüksek sıcaklık bölgelerinde 250°C –500°C gerçekleşmiştir. İkinci aşamanın daha düşük sıcaklık bölgelerinde, bromlu fenol ve bromlu bisfenol A üretilirken, daha yüksek sıcaklık bölgelerinde fenol ve dallı fenollerin üretildiği gözlenmiştir. Üçüncü aşamada ise ilk basamakta oluşan uçucu maddeler ve termal olarak kararlı ara maddeler kömür ürünlerinden oluştuğu görülmüştür [39] .

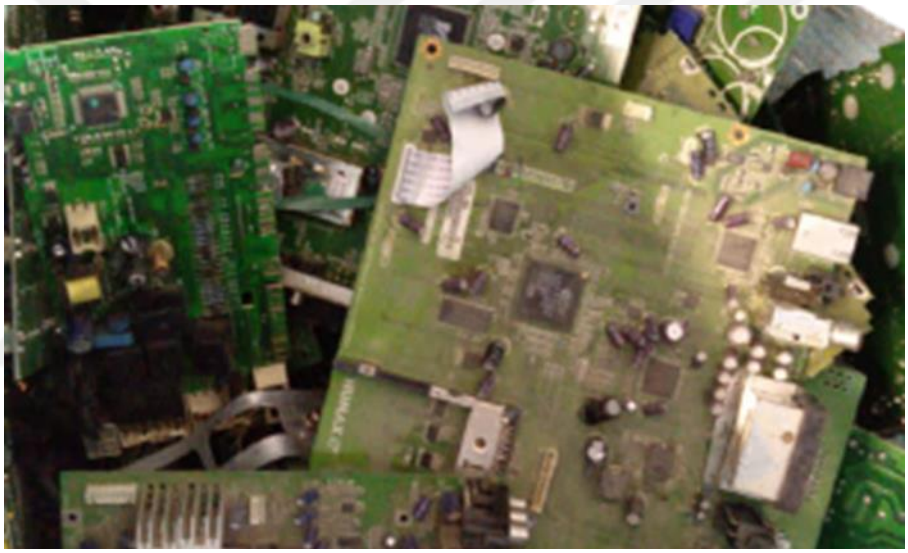
Araştırmalara göre, daha yüksek sıcaklıklarda karbondioksit ve hidrokarbon yapıları artarken, fenolik yapılar azalmaktadır. Bromlu yapılar neredeyse tüm sıcaklık aralığında sabit kalmaktadır. Bu nedenle alternatif yöntemler olarak katalizörler veya katkı maddeleri geliştirilmesi önerilmiştir [35]. Piroliz yağının ticari olarak uygulanabilmesi için bromun giderilmesi gereklidir [40] .

Literatürdeki çalışmalarda, elektronik bileşenlerinden ayrılan BDK atıkları fraksiyonlarına ayrılmadan inert bir ortamda termal bozunma süreçleri incelenmiştir. Bu tez çalışmasında, literatürdeki mevcut çalışmalardan farklı olarak bilgisayar kasasından çıkarılan BDK atıkları elektronik bileşenlerinden ayrılmadan çeneli kırıcıdan geçirilmiş ve 4 farklı fraksiyona ayrılarak fraksiyon aralığının termal bozunma sürecine etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre ana termal bozunma reaksiyonununa ait E_a, n ve A değerleri model yaklaşımlı ve modelden bağımsız kinetik yöntemler ile hesaplanarak fraksiyon aralığının ve ısıtma hızının kinetik parametrelere etkisi incelenmiştir.

4
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Baskılı Devre Kartı Atıkları

Bu çalışmada, BDK atıklarının termal bozunma süreçlerinin incelenmesi ve ana bozunma reaksiyonunun kinetik parametrelerinin hesaplanması amaçlanmıştır. Bilgisayar kasasından çıkarılan baskılı devre kartları, üzerinde bulunan elektronik bileşenleri ile birlikte parçalanarak toz formunda Proses Rafinasyon ve Metal Geri Kazanım Makina Sistemleri Firmasın'dan temin edilmiştir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1 Çalışmada kullanılan BDK atığı

4.2 Enstrümental Analiz Cihazları

4.2.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

Örneklerin FTIR spektrumları, Perkin Elmer Spectrum One marka Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR/ATR) ile oda sıcaklığında, 4000 ila 650 cm^{-1} dalga sayısı aralığında incelenmiştir.

4.2.2 Taramalı Elektron Mikroskobu

Örneklerin morfolojileri, temel analizi ve haritalanması, ZEISS EVO LS10 marka enerji dağıtıcı spektroskopi (EDS) ile donatılmış taramalı elektron mikroskobu

(SEM) ile incelenmiştir. Numuneler, yapışkan karbon bant yardımıyla cihazın örnek kabına sabitlenmiş ve altın ile kaplanarak iletken hale getirildikten sonra analiz edilmiştir.

4.2.3 İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometre

Shimadzu ICPE 9000 marka spektroskopi ile numunelerin elementel analizi minör ve majör konsantrasyon düzeylerinde yapılmıştır.

4.2.4 Elementel Analiz Cihazı

LECO, CHNS-932 element analizörü ile yaklaşık 2 mg numune kullanılarak karbon, hidrojen ve nitrojen elementleri aynı anda analiz edilmiştir. Kısmi analiz ile nem, sabit karbon, kül ve uçucu madde yüzdeleri belirlenmiştir. Numunelerin nihai ve kısmi analizleri ASTM E1131-03 standardına göre yapılmıştır.

4.2.5 Termogravimetri/ Diferansiyel Termal Analiz

BDK atıklarının termal özelliklerinin belirlenmesi ve kinetik parametrelerin hesaplanması amacıyla, SII6000 EXSTAR TG / DTA 6300 marka termogravimetrik (TG) ve diferansiyel termal analiz (DTA) cihazı ile oksidatif (O_2) ve inert (N_2) atmosfer altında incelenmiştir.

4.2.6 Termogravimetri/ Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

Açığa çıkan termal gazı ürünleri, SII6000 Exstar TG / DTA 6300 marka termogravimetrik (TG) ve Perkin Elmer Spectrum 100 marka Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ile transfer hattı 200°C sıcaklıkta tutularak ölçüm yapılmıştır. FT-IR gerçek zamanlı spektrumları, spektrum başına 16 tarama yapılarak 4 cm^{-1} çözünürlükte toplanmıştır.

4.3 Yöntem

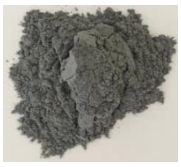
Deneysel yöntem üç adımda planlanmıştır.

4.3.1 BDK atıklarının karakterizasyonu

Temin edilen BDK atıkları öncelikle çeneli kırıcıda kırıldıktan sonra -1.18 mm, -180 µm /+1.18 mm, -90/+180µm ve -63/+90 µm çaplara karşılık gelen 16, 80, 170 ve 230 numaralı elekler kullanılarak Fritsch, Analysette 3 Spartan marka titreşimli elek

makinası ile 4 ayrı fraksiyona ayrılmıştır. BDK-1, BDK-2, BDK-3 ve BDK-4 olmak üzere dört farklı fraksiyon aralığında sınıflandırılan numunelerin kısa analizi kapsamında nem, uçucu madde ve kül değerleri ASTM E1131-03 standart yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. Sabit karbon yüzdesi ise kısa analiz yüzdelerinin toplamının 100'den farkı alınarak hesaplanmıştır. Elementel ve parçacık büyüklüğü dağılımı SEM-EDS ve SEM-Mapping tekniği ile belirlenirken, bakır elementinin tespiti için ICP-OES tekniği kullanılmıştır.

Tablo 4.1 Temin edilen BDK atıklarının fraksiyonlarının sınıflandırılması

Numune Kodu	Numune	Fraksiyon Aralığı	% Elekten Geçen
BDK-1		-1.18 mm	11
BDK-2		-180 µm /+1.18 mm	82
BDK-3		-90/+180µm	1
BDK-4		-63/+90 µm	6

4.3.2 BDK Atıklarının Termal Bozunma Süreçlerinin İncelenmesi

Atıkların termal bozunma süreci izotermal olmayan termogravimetrik analiz tekniği kullanılarak incelenmiştir. Her analiz için platin krozelerde 4 mg ± 0.01 mg numune, çevre sıcaklığından 800°C sıcaklığa kadar, 200 ml/dk debideki azot atmosferi altında, üç farklı ısıtma hızında (5, 10 ve 20 °C/dk) ısıtılmıştır. TG/DTG eğrileri ile BDK atıklarının anabozunma aşamasının karakteristik özellikleri olan Ti , Tf, Tm ve Wmax değerleri ölçülerek ana termal bozunma basamağı belirlenmiştir. Anlık olarak açığa çıkan gazlar FT-IR cihazına göderilerek, gaz analizi gerçekleştirilmiştir.

4.3.3 BDK Atıklarının Termal Bozunma Kinetiğinin İncelenmesi

BDK atıklarının geri dönüşüm sistemlerinin tasarlanması aşamasında termal bozunma kinetiğinin belirlenmesi önem arz etmektedir. Termal bozunma reaksiyonunun kinetik parametreleri bu çalışmada, model bazlı olmayan yaklaşımlardan Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Friedman (FR), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) ve Starink yöntemleri ile hesaplanırken; model yaklaşımlı olarak Coats-Redfern yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır.

4.3.3.1 Kinetik Yöntemler

Azot atmosferi altında BDK atığının termal bozunma reaksiyonu, (4.1) eşitliğinde verilen basit bir reaksiyon eşitliği ile ifade edilebilir. Piroliz esnasında karmaşık yapılı BDK atıkları, çar uçucu madde ve gazlara dönüşmektedir:

$$\text{A(BDK atık)} \rightarrow \text{B(çar)} + \text{C(uçucu madde+gaz)} \qquad (4.1)$$

İzotermal olmayan koşullar altında katı hal kinetik reaksiyonu (4.2) eşitliğinde verilen α dönüşüm oranı olup $f(\alpha)$ reaksiyon modelini (mekanizması), $k(T)$ sıcaklığa bağlı reaksiyon hız sabitini ifade eden matematiksel denklem ile belirtilmiştir:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \qquad (4.2)$$

Dönüşüm oranı (α) termal olarak bozunan biyokütle oranını ifade eder. Farklı fraksiyon aralığındaki BDK atıklarının başlangıç kütlesi (m_o), t zamanındaki kütlesi (m_t) ve son kütle (m_f) değeri hesaplanarak eşitlik (4.3) elde edilmiştir:

$$\alpha = \frac{(m_0 - m_t)}{(m_0 - m_f)} \quad (4.3)$$

Reaksiyon hızı sabiti; ($k(T)=Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$) Arrhenius denklemi ile ifade edilmektedir. İzotermal olmayan koşullarda dt = dT / β ile birleştirilerek, sırasıyla A pre-eksponansiyel faktör (1 / zaman), β ısıtma hızı (K / zaman), E_a görünen aktivasyon enerjisi (J / mol), R gaz sabiti (8.314 J / (mol.K)) ve T mutlak sıcaklık (K) ile ifade edilen eşitlik (6.4) türetilmiştir [41]:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (4.4)$$

Eşitlik (4.4), izotermal olmayan TGA verilerinden kinetik parametreleri hesaplamak için kullanılabilen temel denklemin diferansiyel formudur. Aşağıdaki (4.5) eşitliğine uyarlandığında , $x = -\frac{E_a}{RT}$ için $g(\alpha)$reaksiyon modelini, $P(x)$ sıcaklık integralini ifade etmektedir. CR, FR, FWO, KAS ve ST modelleri ile sıcaklık integralinin yaklaşık değerleri hesaplanmıştır.

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^{T} e^{-\frac{E_a}{RT}} dT = \frac{AE_a}{\beta R} P(x) \quad (4.5)$$

- **Coats-Redfern (CR) Yöntemi**

CR yöntemi, model yaklaşımlı integral yöntemi olup (4.6) eşitliği ile ifade edilmiştir [42].CR yönteminde, 1/T'ye karşı $\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right)$ grafiği çizildiği zaman düz bir doğru elde edilir. Elde edilen doğrunun eğiminden ($-\frac{E_a}{RT}$) ve kayımından ($\ln\left(\frac{AR}{\beta E_a}\right)$), aktivasyon enerjisi ($E_a$) ve pre-eksponansiyel faktör (A) hesaplanabilir.

$$ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{\beta E_a}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (4.6)$$

Bu denklem ile g (α) reaksiyon modelinin kinetik mekanizmasının seçimine bağlı olduğu anlaşılmaktadır. Katı hal termal bozunmasını açıklamak için gerekli bazı reaksiyon mekanizmaları ve bunlara karşılık gelen g (α) reaksiyon modelleri Tablo 5.1'de gösterilmiştir.

- **Friedman (FR) Yöntemi**

FR yöntemi, (4.4) eşitliğinin doğal logaritmanın alınmasıyla elde edilen, modelden bağımsız diferansiyel bir yöntem olup eşitlik (4.7) ile ifade edilmektedir. Bu denkleme göre 1/T'ye karşı $\ln\left(\beta\frac{d\alpha}{dT}\right)$ grafiği çizildiği zaman, farklı ısıtma hızlarında ve sabit dönüşüm değerleri için düz doğrular elde edilir. Düz doğrunun eğiminden $(-\frac{E_a}{RT})$, görünür aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanabilir.

$$ln\left(\beta\frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln(Af(\alpha)) - \frac{E_a}{RT} \quad (4.7)$$

- **Flynn-Wall-Ozawa (FWO) Yöntemi**

FWO yöntemi, modelden bağımsız integral yöntemi olup, (4.8) eşitliği ile ifade edilmektedir [50]. Bu denkleme göre, 1/T'ye karşı $ln(\beta)$ grafiği çizildiği zaman, farklı ısıtma hızlarında ve sabit dönüşüm değerleri için düz doğrular elde edilir. Düz doğrunun eğiminden $(1.052\frac{E_a}{RT})$, görünür aktivasyon enerjisi (Ea) hesaplanabilir.

$$ln(\beta) = \ln\left(\frac{AE_a}{Rg(\alpha)}\right) - 5.331 - 1.052\frac{E_a}{RT} \quad (4.8)$$

- **Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) Yöntemi**

KAS yöntemi, modelden bağımsız integral yöntemi olup, (4.9) eşitliği ile ifade edilmektedir [51]. Bu denkleme göre, 1/T'ye karşı $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$grafiği çizildiği zaman, farklı ısıtma hızlarında ve sabit dönüşüm değerleri için düz doğrular elde edilir. Düz doğrunun eğiminden $(-\frac{E_a}{RT})$ görünür aktivasyon enerjisi (Ea) hesaplanabilir.

$$ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a g(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (4.9)$$

- **Starink (ST) Yöntemi**

Starink yöntemi modelden bağımsız integral yöntemi olup, (4.10) eşitliği ile ifade edilmektedir [52].Bu denkleme göre, 1/T'ye karşı $\ln\left(\frac{\beta}{T^{1.92}}\right)$ grafiği çizildiği zaman, farklı ısıtma hızlarında ve sabit dönüşüm değerleri için düz doğrular elde edilir. Düz doğrunun eğimi $1.0008\frac{E_a}{RT}$ ile görünür aktivasyon enerjisi (Ea) hesaplanabilir.

$$ln\left(\frac{\beta}{T^{1.92}}\right) = C_s - 1.0008\frac{E_a}{RT} \quad (4.10)$$

5
DENEYSEL SONUÇ

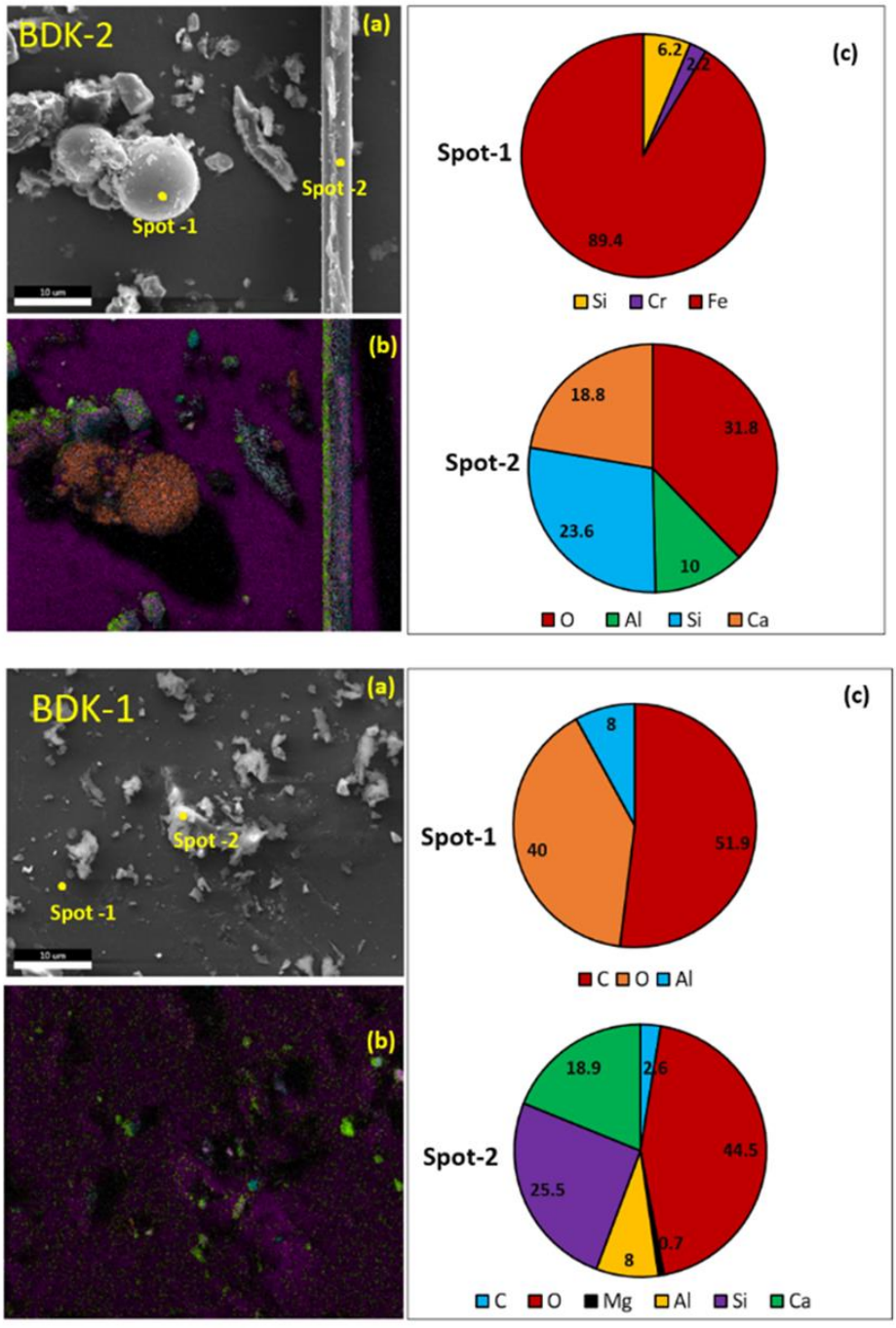
BDK atıklarının organik, metal ve metal olmayan heterojen fraksiyonlarının karakterize edilmesi ile termal bozunma davranışları farklılık göstereceğinden dolayı bu tez çalışmasında farklı fraksiyonlardaki BDK atıklarının termal davranışlarının incelenmiştir.

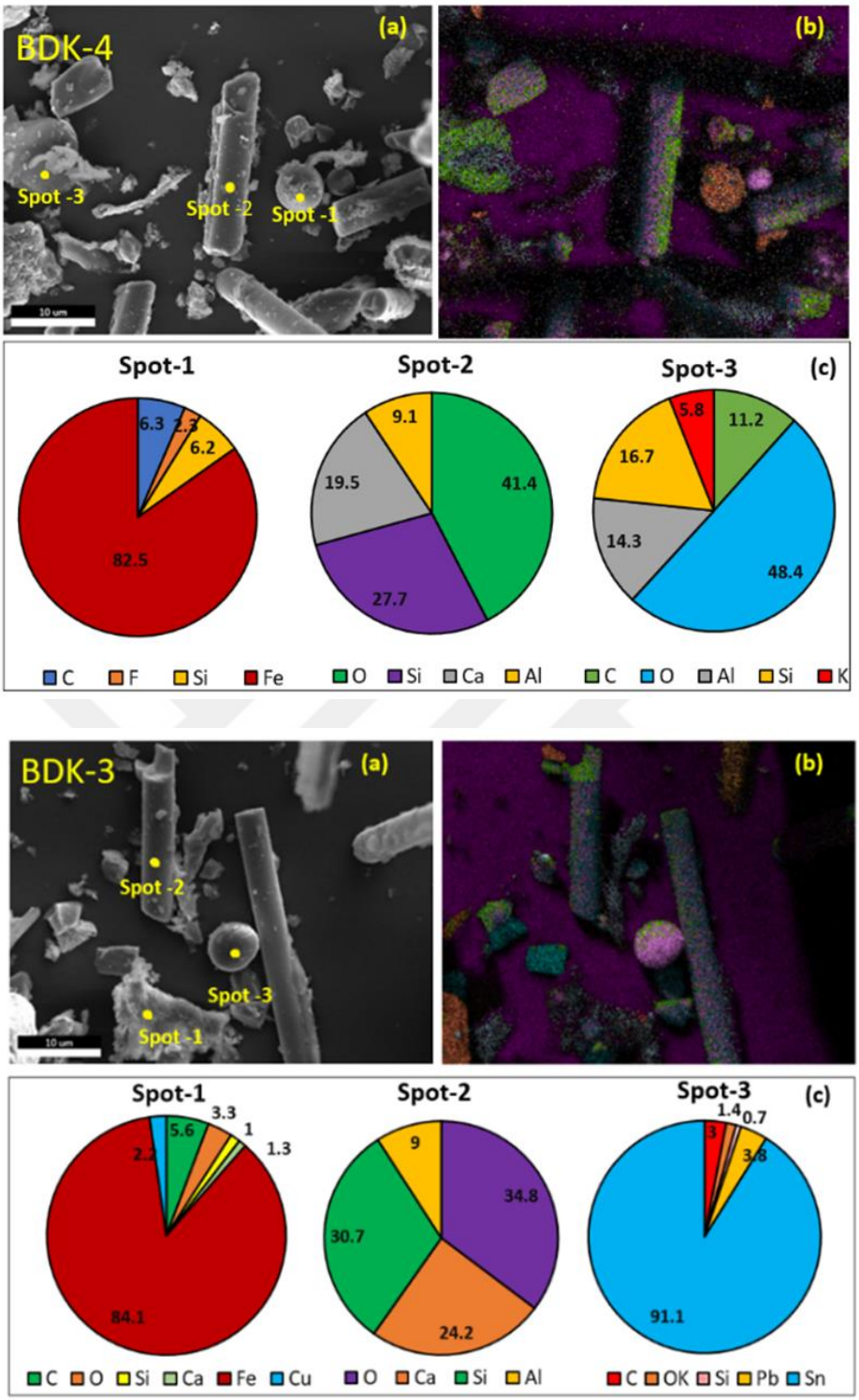
5.1 Fizikokimyasal Analiz

Dört farklı fraksiyonun BDK atıklarına ait farklı fraksiyonların Şekil 5.1'de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde, numunelerin genel olarak düzensiz yapılardan oluştukları gözlenmiştir. SEM analizleri ile spot-1, spot-2 ve spot-3 olmak üzere üç noktanın görüntüleri incelenmiştir. Spot-1 ve spot-3 ile gösterilen küre şeklindeki yapılarda demir ve kalay metali tespit edilirken, spot-2 ile gösterilen şeritli yapıların silisyumun içermesinden dolayı baskılı devre kartlarında destek malzemesi olarak kullanılan cam elyaf malzemesinin varlığını göstermektedir [55]. BDK atıklarının her bir fraksiyon aralığında, ana element olarak oksijen, silisyum ve kalsiyum metallerinin varlığı gözlenmiştir. Oksijen miktarının yüksek olması oksitlenmenin olduğunu göstermektedir. Şekil 5.1'de (b ve d) gösterildiği gibi küresel yapıların BDK-2ve BDK-4 fraksiyonunun ana bileşeni olarak demirin varlığı tespit edilirken, Şekil 5.1'de (c) ise demir ile birlikte kalayında BDK-3 fraksiyonunun diğer bir ana bileşeni olduğu gözlenmiştir. ICP-OES analiz sonuçlarına göre bakır (% 10.52), alüminyum (% 1.5), demir (% 2.23), kalay (% 3.34) ve çinko (% 3.72) metalleri majör konsantrasyon düzeyinde ana elementler olarak belirlenmiştir. BDK-2 fraksiyon aralığındaki kurşun (% 0.2) ve paladyum (% 0.0073) gibi elementlerin ise minör konsantrasyon düzeyinde olduğu sonucuna varılmıştır.

Buna göre organik fraksiyonda, yanıcılığı azaltmak için bromlu alev geciktiriciler ile doldurulmuş epoksi reçinelerden yapıldığı, metal fraksiyonun ise iletkenliği sağlamak adına ana metal olarak bakır içerdiği görülmüştür. Metal olmayan fraksiyonda ise cam elyaf (SiO_2, CaO), doldurulmuş epoksi reçine, seramik ve yalıtkan malzemelerden oluşmaktadır [55]. BDK'nın bileşenleri göz önüne alınırsa

organik fraksiyonun termal bozunma sırasında ayrıştığı, metal ve cam elyaf gibi malzemelerin yapısının genellikle bozunmadan kaldığı sonucuna ulaşılmıştır [56].

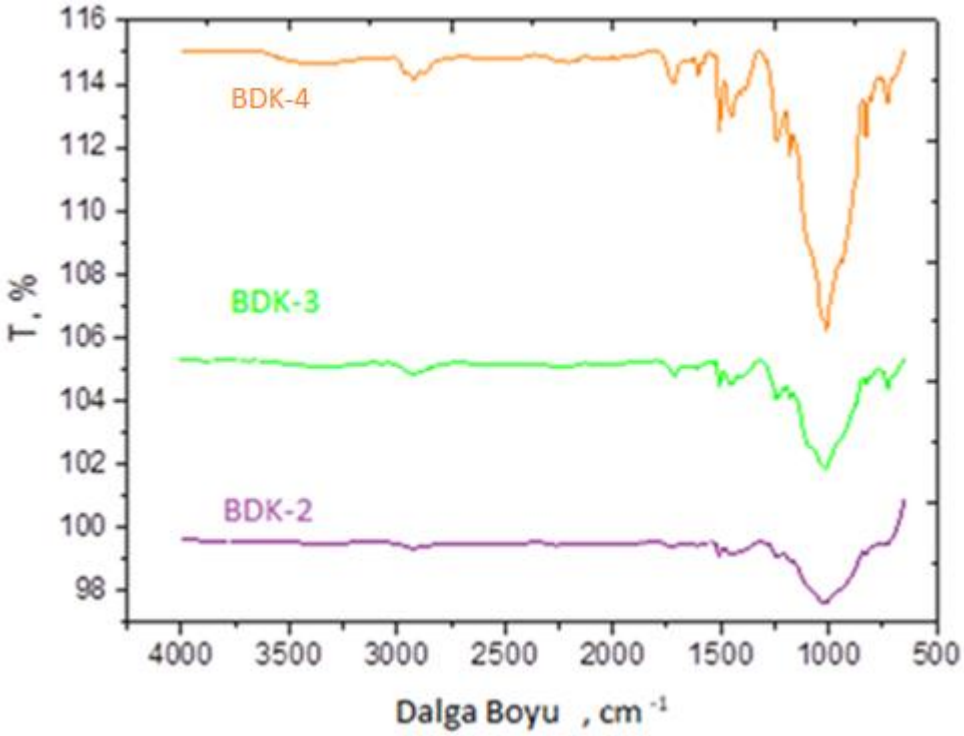




Şekil 5.1 BDK atıklarının farklı fraksiyon aralıklarındaki SEM görüntüleri; SEM-Mapping ve SEM- EDS dağılımları: (a) BDK-1 (b) BDK-2 (c) BDK -3 (d) BDK -4

Farklı fraksiyon aralıklarındaki BDK atıklarının yapısında bulunan polimer türevi malzemelerin FTIR-ATR spektrumları incelenerek, fonksiyonel gruplar yorumlanmıştır. Şekil 5.2'deki spektruma göre 3500-3600 cm^{-1} spektral aralık, su

içeriğinden dolayı O-H bandına karşılık gelirken, 2900 cm^{-1}'deki zayıf pik aromatik C-H gerilim titreşimlerini göstermektedir. 1720 cm^{-1}'deki pik, karboksilik asit esterlerin karbonil gerilme titreşimlerinden kaynaklanıyor olabilir. 1228 cm^{-1}'deki pik alifatik C-O veya C-H eğilme titreşimlerine karşılık gelirken, 1166 cm^{-1} ile 838 cm^{-1} bant aralığındaki çoklu pikler epoksi grubunun varlığına işaret etmektedir. FT-IR spektrum verilerine göre, BDK atıklarının polimer fraksiyonlarını ester reçinelerin varlığı ile ilişkilendirilmiştir [53].



Şekil 5.2 Farklı fraksiyon aralıklarındaki BDK atıklarının karşılaştırmalı FTIR-ATR spektrumları

Tablo 5.1'de elementel analiz ve kısa analiz sonuçları verilmiştir. Elementel analiz ile karbon, hidrojen ve azot içerikleri belirlenmiştir. En yüksek karbon içeriği sırası ile BDK-2, BDK-3 ve BDK-4 için %24.60, %20.00, %12.90 olarak hesaplanmıştır. Bu verilere göre, termal bozunma sonucunda gaz ürünlerinin karbon bileşikleri açısından zengin olacağı sonucuna varılmıştır. Kısa analiz sonuçlarına göre en yüksek fraksiyon aralığındaki BDK-2 için uçucu madde, sabit karbon ve hidrojen içerikleri sırası ile %32.29, %6.80 ve %2.36 olarak hesaplanmıştır. Nem içeriği BDK-2, BDK-3 ve BDK-4 için sırası ile %0.45, %0.39 ve %0.27 oranlarında ölçülmüştür. Nem içerikleri, yakıt kalitesiyle ilişkili olarak piroliz ve yanma

özelliklerini etkileyecek kadar yüksek olmaması nedeniyle ilgili işlemlerden önce numunelerin ön kurutulmasına gerek olmadığı sonucuna varılmıştır. Bu sonuçlar, Evangelopoulos vd. (2017) yılında yaptığı çalışmadaki elementel ve kısa analiz sonuçları ile uyumludur [54].

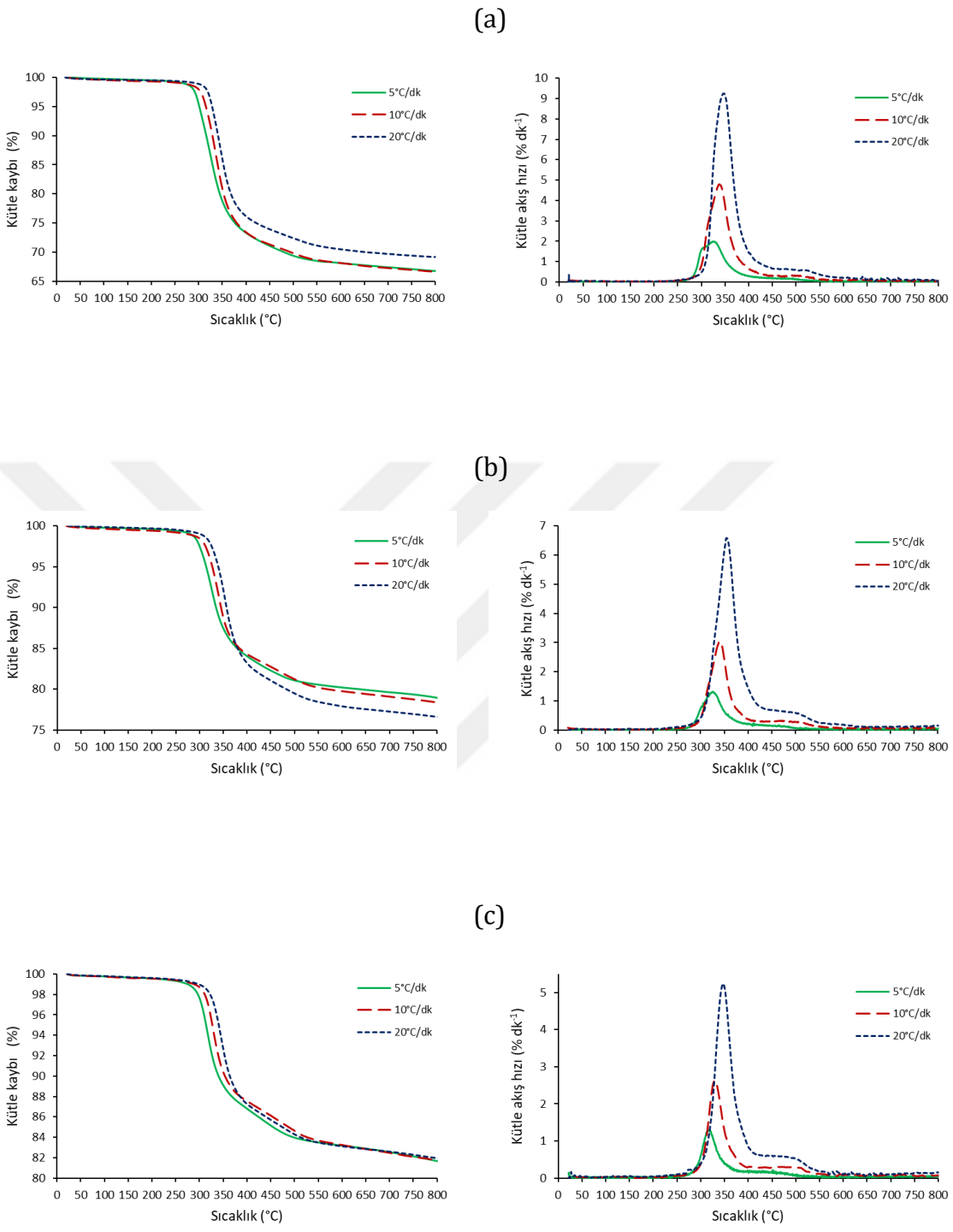
Tablo 5. 1 Kısa ve elementel analiz sonuçları

Numune	C %	H %	N %	Nem %	Uçucu Madde %	Sabit Karbon %	Kül %
BDK-2	24.60	2.36	0.74	0.45	32.29	6.80	60.46
BDK-3	20.00	1.91	0.5	0.39	20.52	3.63	75.46
BDK-4	12.90	1.29	<0.1	0.27	17.25	1.95	80.53

5.2 BDK Atıklarının Termal Bozunma Sonuçları

Genel olarak malzemelerin termogravimetrik analizi gerçekleştirildiğinde yapılarındaki bileşenler farklı sıcaklık ve farklı bozunma oranlarında ayrıştıkları için farklı ısıtma hızlarında karakteristik TG /DTG eğrileri elde edilmektedir.

Şekil 5.3 'de farklı fraksiyon ve ısıtma hızlarındaki BDK atıklarına ait TG /DTG eğrileri gösterilmiştir. BDK atıklarının termal bozunma süreçlerinin ayrıntılı olarak incelenebilmesi için en çok uçucu madde içeriğine sahip olan BDK-2 atığı seçilmiştir. Bu eğrilere göre, BDK atığı termal bozunması dört basamakta gerçekleştiği görülmektedir. İlk basamakta, 25°C-295°C sıcaklık aralığında ilk kütle kaybı yaklaşık %0.84 iken, bu basamağın maksimum kütle kaybı hızı 0.39%dak^{-1} olarak ölçülmüştür. İlk basamakta gerçekleşen bu kütle kaybı, H_2O ve CO_2 gibi bazı düşük molekül ağırlığına sahip uçucu gazların uzaklaştırıldığını göstermektedir [57].H_2O ve CO_2 içeriği, BDK numunelerinin FTIR spektrumları ile doğrulanmıştır (Şekil 5.8).



Şekil 5.3 TG ve DTG eğrileri (a) BDK-2 (b) BDK-3 (c) BDK-4

İlk basamaktan sonra, termal bozunma hızının artmasından dolayı BDK-2 atığının ana termal bozunma basamağı 295°C sıcaklıkta başlamıştır. İkinci basamağın termal

bozunması ise 295°C-383°C sıcaklık aralığında, kütle kaybı ve kütle kaybı hızı sırasıyla %23.47 ve 4.8%dak^{-1} olmak üzere, diğer üç bozunma basamağına göre en yüksek değerde ölçülmüştür. Bu nedenle, ikinci basamak ana termal basamağı olarak belirlenmiştir. Üçüncü basamağın termal bozunması 383°C-564°C sıcaklık aralığında, kütle kaybı %6.03 ve en yüksek kütle kaybı hızı 0.33%dak^{-1} olarak ölçülmüştür. Son basamak olan dördüncü basamağın termal bozunması, 564°C-800°C sıcaklık aralığında olup kütle kaybı %1.78 olarak ölçülmüştür. Çar stabilizasyon aşaması olarak da ifade edilen dördüncü basamakta gözlemlenen kütle kaybı hızları, önceki aşamalara göre çok düşük olmuş ve en yüksek kütle kaybı hızı başlangıç sıcaklığında 0.16%dak^{-1} olarak ölçülmüştür. Termal bozunma işleminin sonunda kalan kalıntı miktarı %66.60 olarak okunmuştur.

DTG eğrisi verilerine göre, 295°C-564°C sıcaklık aralığında iki bozunma reaksiyonu gerçekleşmektedir. Ana bozunma reaksiyonunu takip eden reaksiyonun maksimum pik sıcaklık noktası 382°C sıcaklık olarak belirlenmiştir. Sun vd. (2012) yılında yaptığı çalışmalarda benzer DTG eğrilerini gözlemlemiştirler. Bu verilere göre ana bozunma reaksiyonu ve onu takip eden reaksiyon 430°C sıcaklık civarında ayrılmıştır [58].

Bromlu epoksi reçinelerin termal bozunması, bromlu ve bromsuz bileşiklerin termal bozunması olarak iki bağımsız reaksiyondan oluştuğu ve bunların genellikle bazı sıcaklık aralıklarında çakıştığı gözlenmiştir. Bromlu epoksi reçinelerinde bulunan bromlu bileşiklerin, bromlu olmayan bileşiklerden termal olarak daha az kararlı olduğu doğrulanmıştır [11]. Kim vd. (2013) yılında yaptıkları çalışmada, bromlu epoksi reçinenin 250°C-350°C sıcaklık aralığında, bromlu olmayan epoksi reçinenin ise bromlu epoksi reçineye kıyasla daha yavaş bozunma hızlarında ve 250°C-500°C sıcaklık aralığında bozunduğunu bildirmişlerdir [39]. Bu önemli bilgilere dayanarak, BDK atıklarının ikinci ve üçüncü basamaklarında, sırasıyla bromlu ve bromsuz epoksi reçinenin ayrıştığı sonucuna varılmıştır.

Tablo 5.2'de, BDK atıklarının ana termal bozunma basamaklarının karakteristik özellikleri olan Ti , Tf , Tmax ve Wmax değerleri verilmiştir. Bu verilere göre, ısıtma hızı arttırıldığında incelenen tüm fraksiyon aralıkları için karakteristik sıcaklıklarda (Ti, Tf ve Tmax) bir artış gözlenmiştir.

Tablo 5.2 Ana termal bozunma basamaklarının farklı ısıtma hızlarında (5, 10, 20 °C dk^{-1}) karakteristik özellikleri

Özellikler	Isıtma Hızı (°C dk-1)								
	5			10			20		
	BDK-2	BDK-3	BDK-4	BDK-2	BDK-3	BDK-4	BDK-2	BDK-3	BDK-4
Ti (°C)	289	285	288	295	298	298	308	311	315
Tf (°C)	374	368	366	383	382	381	388	397	391
Tmax (°C)	324	326	317	338	341	330	347	355	347
Wmax (%dk^{-1})	1.99	1.32	1.3	4.8	3.03	2.63	9.25	6.59	5.24
Kütle Kaybı(%)	22.66	13.12	10.49	23.47	13.4	10.6	21.49	15.27	10.82
Kalıntı Miktarı	77.34	86.88	89.51	76.53	86.6	89.4	78.51	84.73	89.18

Termal bozunma işlemi esnasında BDK numunesi ısıtılırken BDK partikülünün yüzeyi ile iç tarafı arasında bir sıcaklık farkı oluşur. Isıtma hızı arttırıldığında, BDK partiküllerinin yüzeyi ve iç tarafı arasındaki sıcaklık farkı artmaktadır. Böylece partikül içinde gerçekleşen termal bozunma reaksiyonları, partikül yüzeyindeki termal bozunma reaksiyonlarına göre daha geç tamamlanır. Artan karakteristik sıcaklıklar ile birlikte, TG/DTG eğrileri daha yüksek sıcaklıklara doğru kaymaktadır. Gao vd. (2020) yılında yaptıkları çalışmada, piroliz ürünlerinin uzaklaşmasını, daha yüksek yüzey sıcaklığı ve daha düşük iç sıcaklık ile sınırlanarak termal bozunma reaksiyonunun derecesinde bir azalmaya neden olabileceğini bildirmişlerdir [59]. Başka bir yorum Alenezi ve Al-Fadhli (2018) tarafından yapılan çalışmada, daha yüksek ısıtma hızlarında büyük miktarda anlık termal enerji sağlandığından dolayı, ısı transfer kısıtlamaları nedeniyle nitrojen gazının numune ile termal dengeye

ulaşması için daha uzun sürenin gerekli olduğunu bildirmişlerdir [12]. Isıtma hızının artmasıyla birlikte TG / DTG eğrilerinin daha yüksek sıcaklıklara kayması da diğer birçok araştırmacı tarafından gözlenmiştir [11], [12], [56], [59], [60],[61],[62],[63] .

Wmax değeri, incelenen tüm fraksiyon aralığı için artan ısıtma hızıyla birlikte önemli ölçüde artmıştır. Wmax değerinde en yüksek artış, incelenen en yüksek fraksiyon aralığında (BDK-2) ve en yüksek ısıtma hızında (20°C/dk) gözlenmiştir. Isıtma hızından bağımsız olarak en düşük fraksiyon aralığında (BDK-4), Wmax değerindeki artış azalmıştır.

Bu sonuçlara göre, incelenen fraksiyon aralıkları termal davranışını etkilemektedir. Bu durum kütle transferini destekleyerek, incelenen aralıklarda daha yüksek fraksiyon aralığının kütle kaybı üzerindeki olumlu etkisi olduğu sonucuna varılmıştır. Fraksiyon aralığından bağımsız olarak Wmax değeri ısıtma hızının artmasıyla artmıştır. Isıtma hızının artmasıyla birlikte termal sistemine birim zamanda giren enerji miktarı arttığı için Wmax değerleri artış göstermiştir. Kütle kaybı, incelenen tüm ısıtma hızlarında fraksiyon aralığının artmasıyla birlikte artmıştır. Tablo 5.2'de incelenen tüm ısıtma hızları için artan fraksiyon aralığı ile Ti değeri neredeyse sabit kalmıştır. Quan vd. (2009) aynı bulguyu; yani fraksiyon aralığının, reaksiyon başlangıç sıcaklığı değeri üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığını belirtmişlerdir [56]. İncelenen tüm ısıtma hızlarının, Tf değeri üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Tmax değeri başlangıçta artan fraksiyon aralığı ile birlikte artış göstermiş, daha sonra sabit kalmıştır. Tüm bu bulgular, ısıtma hızının aksine fraksiyon aralığının karakteristik sıcaklıklar üzerinde önemli bir etkisinin olmadığını göstermiştir.

5.3 Kinetik Hesaplamalar

BDK atıklarının termal basamakları için, çalışılan ısıtma hızlarında (5, 10 ve 20 ° C /dak) ve denenen reaksiyon mekanizmalarına oturtulan regresyon eşitliklerinin R^2 değerleri ve regresyon eşitliklerinin eğimlerinden hesaplanan E_a değerleri CR, FR, FWO, KAS ve ST yöntemleri ile hesaplanmıştır.

5.3.1 Model Yaklaşımlı Kinetik Yöntem

- **Coats-Redfern (CR) Yöntemi**

Denklem (4.6)'ya göre 1/T'ye karşılık çizilen $\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right)$grafiklerinde elde edilen doğrudan sırasıyla, eğiminden Ea ve kayımından A değerleri hesaplanabilir. Hesaplanacak değerler reaksiyon mekanizmasının g(α) seçimine bağlıdır. Bu nedenle, Tablo 5.3' deki 27 farklı reaksiyon mekanizmasına ait g(α) değerleri verilmiştir. Bu değerler kullanılarak ana termal bozunma basamakları için, çalışılan ısıtma hızlarında 1/T–$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right)$grafikleri çizilmiş

Tablo 5.3 Katı hal termal bozunması reaksiyon mekanizmaları

No	Reaksiyon mekanizması	g(α)	Kaynak
n. dereceden kimyasal reaksiyon modelleri			
1	n=0 (F0)	α	[43]
2	n=0,5 (F0,5)	$2[1-(1-\alpha)^{1/2}]$	[44]
3	n=1 (F1)	$-\ln(1-\alpha)$	[45]
4	n=1,5 (F1,5)	$2[(1-\alpha)^{-1/2}-1]$	[44]
5	n=2 (F2)	$(1-\alpha)^{-1}-1$	[46]
6	n=2,5 (F2,5)	$2/3[(1-\alpha)^{-3/2}-1]$	[44]
7	n=3 (F3)	$[(1-\alpha)^{-2}-1]/2$	[46]
8	n=3,5 (F3,5)	$2/5\left[(1-\alpha)^{-5/2}-1\right]$	[44]
9	n=4 (F4)	$[(1-\alpha)^{-3}-1]/3$	[46]
Dif. (difüzyon) modelleri			
10	1-B dif. (D1)	α^2	

Tablo 5.3 Katı hal termal bozunması reaksiyon mekanizmaları (devamı)

11	2-B dif. (D2)	$\big((1-\alpha)\ln(1-\alpha)\big)+\alpha$	
12	3-B dif. (Jander – D3)	$(1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}})^2$	[46]
13	3-B dif. (Ginstling-Brounshtein – D4)	$1-\frac{2}{3}\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$	
14	3-B dif. (Zhuravlev-Lesokhin-Tempelman – D5)	$[(1-\alpha)^{-\frac{1}{3}}-1]^2$	
15	Avrami-Erofeev(A1,5)	$[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	[48]
16	Avrami-Erofeev (A2)	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	[46]
17	Avrami-Erofeev (A3)	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	[46]
18	Avrami-Erofeev (A4)	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	[47]
19	Prout-Tompkins (B1)	$\ln[\alpha/(1-\alpha)]$	[49]
20	Üs kanunu (P2/3)	$\alpha^{3/2}$	[47]
21	Üs kanunu (P2)	$\alpha^{1/2}$	[47]
22	Üs kanunu (P3)	$\alpha^{1/3}$	[47]
23	Üs kanunu (P4)	$\alpha^{1/4}$	[47]
24	Eksponent üssü – 1. dereceden (E1)	$ln\alpha$	[46]
25	Eksponent üssü – 2. dereceden (E2)	$ln(\alpha^2)$	[46]

Etkileşim geometrisi modelleri

Tablo 5.3 Katı hal termal bozunması reaksiyon mekanizmaları (devamı)

26	Silindirik sistemde (R2)	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	[46]
27	Küresel sistemde (R3)	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	[45]

Bu grafiklere doğrusal regresyon eşitlikleri oturtularak ve bu eşitliklerin R^2 değerleri hesaplanmıştır. $1/T$–ln $\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right)$ grafiklerinin doğru çıkması gerektiğinden denenen reaksiyon mekanizmalarından en yüksek R^2 değerini sağlayanının belirlenmesi yöntemi izlenmiştir. Farklı reaksiyon mekanizmaları ile elde edilen $1/T$–ln $\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right)$grafiklerine oturtulan doğrusal regresyon eşitliklerinin R^2 değerleri ve bu eşitliklerin eğimlerinden hesaplanan Ea değerleri sırasıyla Tablo 5.4 ve Tablo 5.5'de verilmiştir.

Tablo 5.4 Farklı fraksiyon aralığındaki BDK atıklarının incelenen ısıtma hızlarında CR yöntemi ile elde edilen R^2 değerleri

No	Kod	R^2								
		Fraksiyon Aralığı								
		BDK-2			BDK-3			BDK-4		
		Isıtma Hızı (°C dk^{-1})								
		5	10	20	5	10	20	5	10	20
1	F0	0.6979	0.7615	0.7618	0.7645	0.7828	0.7944	0.7271	0.7438	0.7556
2	F0.5	0.7842	0.829	0.8284	0.8322	0.8472	0.8584	0.802	0.814	0.828
3	F1	0.8699	0.8984	0.8967	0.8986	0.9119	0.9196	0.8797	0.8891	0.9012
4	F1.5	0.9202	0.9392	0.9459	0.9424	0.9552	0.9592	0.935	0.9404	0.9496
5	F2	0.9401	0.9609	0.9633	0.9529	0.967	0.9678	0.9534	0.9635	0.9654

Tablo 5.4 Farklı fraksiyon aralığındaki BDK atıklarının incelenen ısıtma hızlarında CR yöntemi ile elde edilen R^2 değerleri (devamı)

6	**F2.5**	0.9317	0.9539	0.9587	0.9426	0.9582	0.957	0.9489	0.9609	0.9598
7	**F3**	0.9166	0.9387	0.9452	0.9252	0.9422	0.9396	0.9362	0.9494	0.9467
8	**F3.5**	0.9015	0.9224	0.9299	0.9074	0.9253	0.9219	0.9224	0.9362	0.9326
9	**F4**	0.8884	0.9076	0.9156	0.8916	0.9101	0.9061	0.9099	0.9239	0.9199
10	**D1**	0.7161	0.7738	0.7727	0.7772	0.7938	0.8054	0.7409	0.7566	0.7677
11	**D2**	0.7633	0.811	0.8182	0.8149	0.8294	0.8413	0.782	0.7946	0.8073
12	**D3**	0.8245	0.86	0.8586	0.8627	0.8758	0.8861	0.8367	0.8469	0.8602
13	**D4**	0.7846	0.8279	0.8263	0.8316	0.8455	0.8569	0.8008	0.8126	0.8256
14	**D5**	0.9136	0.9365	0.9355	0.9346	0.9465	0.9516	0.9239	0.9308	0.9394
15	**A1.5**	0.8626	0.8935	0.8923	0.8936	0.9078	0.9156	0.8741	0.884	0.8968
16	**A2**	0.8548	0.8883	0.8877	0.8881	0.9034	0.9114	0.8681	0.8785	0.8921
17	**A3**	0.837	0.8766	0.8775	0.876	0.8937	0.9019	0.8548	0.8664	0.8817
18	**A4**	0.8162	0.8631	0.8659	0.8619	0.8825	0.891	0.8397	0.8526	0.8699
19	**B1***	0.6553	0.6783	0.6743	0.6806	0.6838	0.6817	0.6541	0.6591	0.6556
20	**P2/3**	0.7102	0.7698	0.7691	0.7731	0.7902	0.8018	0.7364	0.7524	0.7637
21	**P2**	0.6567	0.7339	0.7378	0.7361	0.7583	0.7697	0.6964	0.7154	0.7287
22	**P3**	0.6086	0.7022	0.7106	0.7032	0.73	0.741	0.6613	0.6828	0.698
23	**P4**	0.5526	0.6655	0.6797	0.6649	0.6974	0.7075	0.6211	0.6456	0.6628

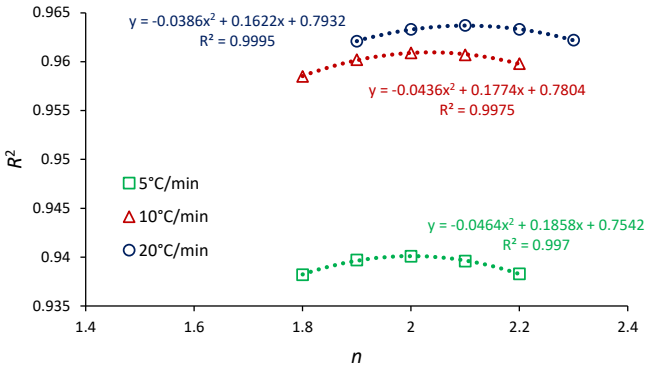
Tablo 5.4 Farklı fraksiyon aralığındaki BDK atıklarının incelenen ısıtma hızlarında CR yöntemi ile elde edilen R^2 değerleri (devamı)

24	**E1****	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
25	**E2****	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
26	**R2**	0.7842	0.829	0.8284	0.8322	0.8472	0.8584	0.802	0.814	0.828
27	**R3**	0.8141	0.8529	0.8523	0.8555	0.8679	0.8802	0.8286	0.8394	0.8535

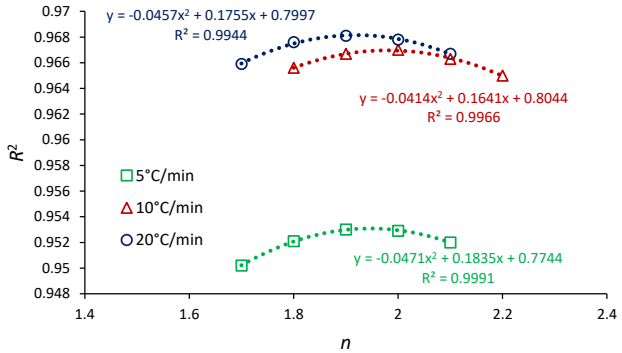
* B1 sonuçları α<0,5 için "tanımsız" olan ln $(g(\alpha)/T^2)$ değerlerinden etkilenmiştir.

** E1, E2 yöntemleri 0,1≤α≤0,9 için ln $(g(\alpha)/T^2)$ değerleri "tanımsız" olduğundan uygulanmamıştır.

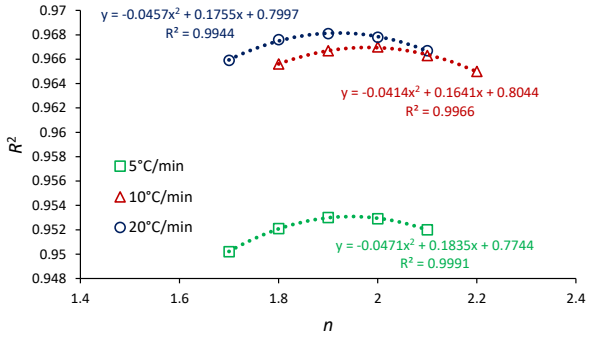
(a)



(b)



(c)



Şekil 5.4 CR yöntemi ile hesaplanan R^2-n grafikleri; (a) BDK-2, (b) BDK-3, (c) BDK-4

Tablo 5.5 Farklı fraksiyon aralığındaki BDK atıklarının incelenen ısıtma hızlarında CR yöntemi ile hesaplanan E_a değerleri

No	Kod	E_a (kJ mol^{-1})								
		Fraksiyon Aralığı								
		BDK-2			BDK-3			BDK-4		
		Isıtma Hızı (°C dk^{-1})								
		5	10	20	5	10	20	5	10	20
1	F0	113.83	148.12	170.51	139.76	156.02	153.29	141.23	149.96	157.08
2	F0.5	135.83	170.95	196.37	161.82	179.91	177.82	165.92	174.7	184.6
3	F1	166.96	203.1	232.8	191.79	213.56	210.49	200.36	209.95	224.16
4	F1.5	209.17	246.83	280.18	231.25	257.19	253.54	246.63	258.06	274.21
5	F2	258.58	296.26	337.53	278.81	310.34	305.49	302.84	313.91	335.73
6	F2.5	314.99	353.48	401.72	332.01	369.82	363.62	365.78	377.85	404.68

Tablo 5.5 Farklı fraksiyon aralığındaki BDK atıklarının incelenen ısıtma hızlarında CR yöntemi ile hesaplanan Ea değerleri (devamı)

7	**F3**	375.37	414.67	470.41	388.98	433.46	425.88	433.12	446.2	478.5
8	**F3.5**	438.41	478.54	542.11	448.52	499.88	490.92	503.37	517.48	555.58
9	**F4**	503.29	544.27	615.91	509.89	568.25	557.91	575.64	590.76	634.93
10	**D1**	237.68	306.4	351.32	289.47	322.2	316.99	292.42	310.08	324.55
11	**D2**	262.92	332.69	392.84	315.23	349.75	346.05	320.95	338.4	356.11
12	**D3**	300.11	371.07	424.69	351.36	389.85	384.78	361.99	380.34	402.7
13	**D4**	274.81	344.96	394.96	326.89	362.57	358.75	334.16	351.77	370.95
14	**D5**	397.88	470.03	536.57	444.11	492.94	486.56	469.83	491.49	522.27
15	**A1.5**	107.97	132.02	151.76	124.54	138.99	138.86	130.26	136.58	145.98
16	**A2**	78.46	96.48	111.25	90.92	101.7	100.04	95.2	99.89	106.88
17	**A3**	48.97	60.93	70.73	57.3	64.41	63.23	60.15	63.21	67.79
18	**A4**	34.22	43.16	50.47	40.49	45.77	44.82	42.62	44.86	48.24
19	**B1***	-626	-641.3	-729.9	-651.5	-668.9	-693.2	-666.3	-654.8	-757
20	**P2/3**	175.76	227.25	260.92	214.62	239.11	235.14	216.83	230.02	240.82
21	**P2**	51.9	68.98	80.1	64.91	72.93	71.44	65.64	69.9	73.34
22	**P3**	31.26	42.6	49.96	39.96	45.23	44.16	40.44	43.21	45.43

Tablo 5.5 Farklı fraksiyon aralığındaki BDK atıklarının incelenen ısıtma hızlarında CR yöntemi ile hesaplanan Ea değerleri (devamı)

23	**P4**	20.93	29.41	34.9	27.48	31.38	30.52	27.84	29.87	31.47
24	**E1****	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
25	**E2****	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
26	**R2**	135.83	170.95	196.37	161.82	179.91	177.82	165.92	174.7	184.6
27	**R3**	145.04	180.46	207.18	170.7	189.84	187.19	176.02	185.09	196.15

* B1 sonuçları $\alpha<0,5$ için "tanımsız" olan $\ln(g(\alpha)/T^2)$ değerlerinden etkilenmiştir.

** E1, E2 yöntemleri $0,1\leq\alpha\leq0$ için $\ln(g(\alpha)/T^2)$ değerleri "tanımsız" olduğundan uygulanmamıştır.

İkinci dereceden polinomun tepe noktası olan En yüksek R^2 değerine sahip n değeri, polinom eşitliğinin diferansiyeli alınarak sıfıra eşitlenmesiyle bulunmuştur. CR yöntemi kullanılarak hesaplanan tüm kinetik parametreler Tablo 5.6'da özetlenmiştir

Tablo 5.6 CRyöntemi için elde edilen doğrusal regresyon eşitlikleri, bu eşitliklerin R^2 değerleri, hesaplanan Ea, A ve n değerleri

β (°C dk^{-1})	**E_a (kJ mol^{-1})**	**A (1 dk^{-1})**	**Regresyon Eşitliği**	**R^2**	**n**
BDK-2					
5	258.82	1.54E+25	y = -31131x + 39.132	0.9401	2.0022
10	300.04	4.56E+28	y = -36088x + 46.286	0.9609	2.0344
20	350.04	7.36E+32	y = -42102x + 55.128	0.9637	2.1010
Ort.	302.97	7.36E+32			2.0459

Tablo 5.6 CRyöntemi için elde edilen doğrusal regresyon eşitlikleri, bu eşitliklerin R^2 değerleri, hesaplanan Ea, A ve n değerleri (devamı)

BDK-3					
5	273.56	3.24E+26	y = -32904x + 42.125	0.9531	1.9480
10	308.29	2.01E+29	y = -37081x + 47.743	0.967	1.9819
20	296.71	9.40E+27	y = -35688x + 44.024	0.9681	1.9201
Ort.	292.85	2.11E+29			1.9500
BDK-4					
5	315.1	2.29E+30	y = -37900x + 50.844	0.9538	2.1010
10	334.31	5.74E+31	y = -40211x + 53.316	0.9644	2.1643
20	344.83	1.80E+32	y = -41476x + 53.732	0.9655	2.0687
Ort.	331.41	2.39E+32			2.1113

5.3.2 Modelden Bağımsız Kinetik Yöntem

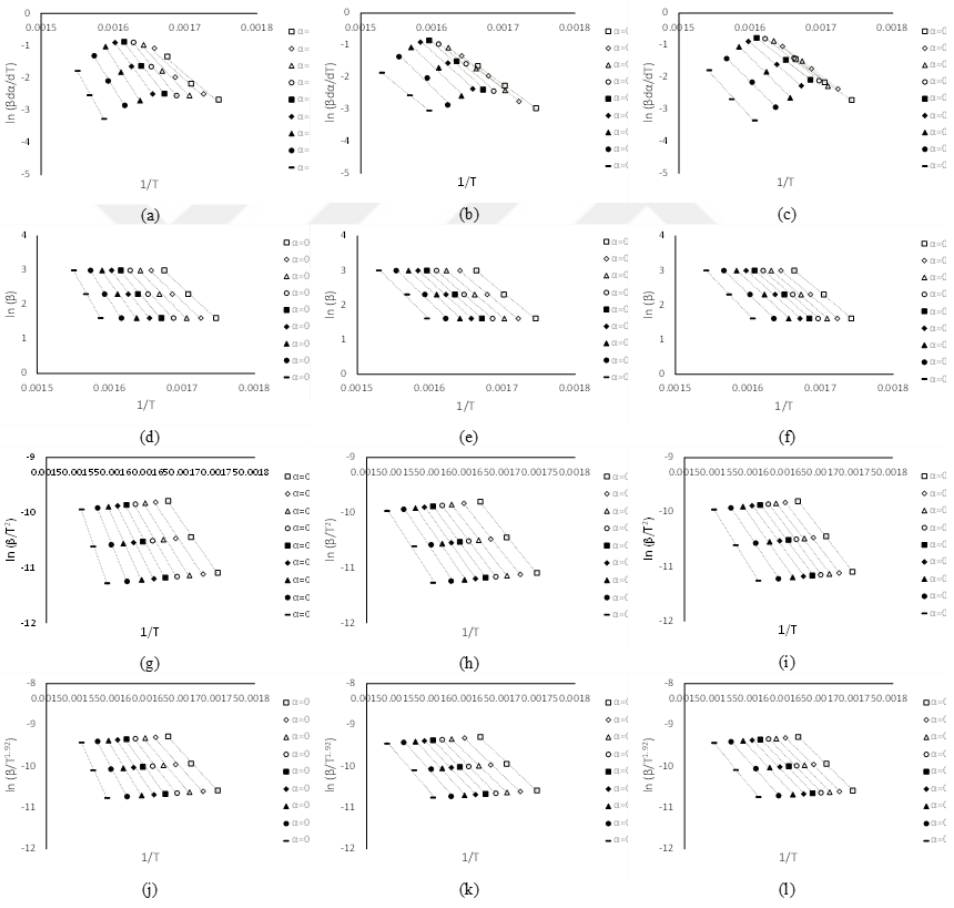
- **Friedman (FR) Yöntemi**

Denklem (4.7) temel alındığında, 1/T'ye karşı çizilen $\ln\left(\beta\frac{d\alpha}{dT}\right)$grafiğinden elde edilen düz doğrunun eğiminden $(-\frac{E_a}{RT}$)hesaplanmaktadır. Çizilen grafiklere doğrusal regresyon eşitliği oturtularak ve bu regresyon eşitliklerinin eğimlerinden Ea değerleri hesaplanmıştır. Şekil 5.5 (d), (e) ve (f)'de verilen 1/T-$\ln\left(\beta\frac{d\alpha}{dT}\right)$ grafiklerinden her bir fraksiyon aralığı (BDK-2, BDK-3, BDK-4) ve her bir dönüşüm değeri (0,1- 0,9) için çalışılan farklı ısıtma hızlarında (5, 10 ve 20 ° C / dak) doğrusal regresyon eşitlikleri elde edilmiştir. Bu eşitliklerin korelasyon katsayıları (R^2) ve eğimlerden hesaplanan Ea değerleri Tablo 5.7'de verilmiştir. İkinci

dereceden polinom eşitliklerine oturtulan R^2 değerleri ≥0.9863 olması iyi bir doğrusallığın ve güvenilirliğin işareti olarak yorumlanmıştır.

- **Flynn-Wall-Ozawa (FWO) Yöntemi**

  Denklem (4.8) temel alındığında, 1/T'ye karşı çizilen ln(β) grafiğinden elde edilen düz doğrunun eğiminden, $(1.052\frac{E_a}{RT})$ aktivasyon enerjisi (E_a)hesaplanmıştır. Şekil 5.5 (d), (e) ve (f)' de verilen 1/T-ln β grafiklerinden doğrusal regresyon eşitlikleri elde edilmiştir. Bu eşitliklerin R^2 ve eğimlerden hesaplanan Ea değerleri Tablo 5.7'de verilmiştir. İkinci dereceden polinom eşitliklerine oturtulan R^2 değerleri ≥0.9941 olması iyi bir doğrusallığın ve güvenilirliğin işareti olarak yorumlanmıştır.



Şekil 5.5 Modelden bağımsız kinetik yöntemlerin grafikleri (a) FR yöntemi, BDK-2 (b) FR yöntemi, BDK-3 (c) FR yöntemi, BDK-4 (d) FWO yöntemi, BDK-2 (e) FWO yöntemi, BDK-3 (f) FWO yöntemi , BDK-4 (g) KAS yöntemi, BDK-2 (h) KAS yöntemi, KAS yöntemi, BDK-3 (i) KAS yöntemi, BDK-4 (j) ST yöntemi, BDK-2 (k) ST yöntemi, BDK-3 (l) ST yöntemi, BDK-4

Tablo 5.7 FR ve FWO yöntemi için elde edilen doğrusal regresyon eşitlikleri, bu eşitliklerin R^2 değerleri, hesaplanan E_a değerleri

α	BDK-2			BDK-3			BDK-4		
	R^2	**Regresyon Eşitliği**	**E_a (kJ/mol)**	**R^2**	**Regresyon Eşitliği**	**Ea (kJ/mol)**	**R^2**	**Regresyon Eşitliği**	**E_a (kJ/mol)**
FR yöntem									
0.1	0.9643	y = -18574x + 29.701	154.42	1.000	y = -16156x + 25.232	134.32	0.9964	y = -16232x + 25.547	134.95
0.2	0.9435	y = -20243x + 32.354	168.3	0.9989	y = -17748x + 27.807	147.56	1.000	y = -17110x + 27.113	142.25
0.3	0.9837	y = -24222x + 38.736	201.38	1.000	y = -16713x + 26.041	138.95	0.9916	y = -18533x + 29.431	154.08
0.4	0.9974	y = -27317x + 43.552	227.11	0.9918	y = -19063x + 29.745	158.49	0.992	y = -17283x + 27.250	143.69
0.5	0.9976	y = -28603x + 45.297	237.81	0.99	y = -20257x + 31.513	168.42	0.9994	y = -17338x + 27.132	144.15

Tablo 5.7 FR ve FWO yöntemi için elde edilen doğrusal regresyon eşitlikleri, bu eşitliklerin R^2 değerleri, hesaplanan E_a değerleri(devamı)

0.6	0.9991	y = -30339x + 47.703	252.24	0.9922	y = -19789x + 30.463	164.53	0.9996	y = -18635x + 28.891	154.93
0.7	0.999	y = -34739x + 54.168	288.82	0.979	y = -21288x + 32.420	176.99	0.997	y = -22161x + 34.079	184.25
0.8	0.9961	y = -35996x + 55.303	299.27	0.9748	y = -21793x + 32.555	181.19	0.9983	y = -22087x + 33.208	183.63
0.9	0.9959	y = -40238x + 60.589	334.54	0.9999	y = -17865x + 25.462	148.53	0.9908	y = -24527x + 36.010	203.92
Ort.	0.9863		240.43	0.9918		157.66	0.9961		160.65
α	**BDK-2**			**BDK-3**			**BDK-4**		
	R^2	**Regresyon Eşitliği**	**E_a (kJ/mol)**	**R^2**	**Regresyon Eşitliği**	**Ea (kJ/mol)**	**R^2**	**Regresyon Eşitliği**	**E_a (kJ/mol)**

Tablo 5.7 FR ve FWO yöntemi için elde edilen doğrusal regresyon eşitlikleri, bu eşitliklerin R^2 değerleri, hesaplanan E_a değerleri(devamı)

FWO yöntem									
0.1	0.9982	y = -19403x + 35.484	153.34	0.9982	y = -16982x + 31.233	134.21	0.9996	y = -17629x + 32.330	139.32
0.2	0.9923	y = -20098x + 36.263	158.84	0.9986	y = -17249x + 31.288	136.32	0.9992	y = -17834x + 32.347	140.94
0.3	0.9897	y = -21517x + 38.286	170.05	0.9998	y = -17395x + 31.214	137.47	0.9987	y = -18003x + 32.388	142.28
0.4	0.99	y = -22899x + 40.232	180.97	0.9999	y = -17974x + 31.910	142.05	0.9983	y = -18294x + 32.661	144.58
0.5	0.9919	y = -24600x + 42.692	194.42	0.9998	y = -18313x + 32.220	144.73	0.9974	y = -18378x + 32.584	145.24

Tablo 5.7 FR ve FWO yöntemi için elde edilen doğrusal regresyon eşitlikleri, bu eşitliklerin R^2 değerleri, hesaplanan $\boldsymbol{E_a}$değerleri(devamı)

0.6	0.995	y = -26391x + 45.259	208.57	0.9991	y = -18871x + 32.885	149.14	0.9981	y = -18656x + 32.811	147.44
0.7	0.9963	y = -28950x + 48.984	228.79	0.9971	y = -19565x + 33.737	154.62	0.9983	y = -19323x + 33.623	152.71
0.8	0.997	y = -32504x + 54.123	256.88	0.9917	y = -20150x + 34.326	159.25	0.9994	y = -20176x + 34.616	159.45
0.9	0.9968	y = -37511x + 61.141	296.45	0.9895	y = -20717x + 34.716	163.73	0.9999	y = -21690x + 36.450	171.42
Ort.	0.9941		205.37	0.9971		146.84	0.9988		149.26

- **Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) Yöntemi**

  Denklem (4.9) temel alındığında, 1/T'ye karşı $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$grafiğinden elde edilen düz doğrunun eğiminden, $(-\frac{E_a}{RT})$ görünür aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanabilir. Şekil 5.5 (g), (h) ve (i)'de verilen 1/T-$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$ grafiklerinden doğrusal regresyon eşitlikleri elde edilmiştir. Bu eşitliklerin korelasyon katsayıları (R^2) ve eğimlerden hesaplanan E_a değerleri Tablo 5.8'de verilmiştir. İkinci dereceden polinom eşitliklerine oturtulan R^2 değerleri ≥0.9937 olması iyi bir doğrusallığın ve güvenilirliğin işareti olarak yorumlanmıştır.

- **Starink (ST) Yöntemi**

  Denklem (4.10) temel alındığında, 1/T'ye karşı ı $\ln\left(\frac{\beta}{T^{1.92}}\right)$grafiğinden elde edilen düz doğrunun eğiminden, $(1.0008\frac{E_a}{RT})$) ile görünür aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanmıştır. Şekil 5.5 (j), (k) ve (l)'de verilen 1/T-$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1.92}}\right)$grafiklerinden doğrusal regresyon eşitlikleri elde edilmiştir. Bu eşitliklerin korelasyon katsayıları (R^2) ve eğimlerden hesaplanan E_a değerleri Tablo 5.8'de verilmiştir. İkinci dereceden polinom eşitliklerine oturtulan R^2 değerleri ≥0.9935 olması iyi bir doğrusallığın ve güvenilirliğin işareti olarak yorumlanmıştır. Tablo 5.7 ve 5.8 verilerini incelediğimizde, modelden bağımsız yöntemler (FWO, KAS ve ST) kullanılarak ortalama Ea değerleri BDK-2, BDK-3 ve BDK-4 fraksiyon aralıkları için sırasıyla 0.41, 1.46 ve 1.29 kJ / mol olarak hesaplanmıştır. FWO, KAS ve ST yöntemleri aynı genel forma sahip olup, ln (β/TB = Sabit – C(E/(RT)) eşitliği şeklinde ifade edilmektedir. Belirtilen üç yöntem için B ve C katsayıları değişmektedir [66]. Ayrıca, FR yöntemi kullanılarak hesaplanan ortalama Eα değerleri, BDK-3 ve BDK-4 fraksiyon aralıklarının birkaç noktası hariç, α değeri artış göstermiştir. Bununla birlikte, CR yöntemi kullanılarak hesaplanan ortalama Ea değerleri, FWO, KAS ve ST yöntemlerine göre daha yüksek değerde çıkmıştır. Tüm yöntemler kullanılarak hesaplanan sonuçlar, Eα 'nın dönüşüm oranına (α) bağımlılığını ortaya çıkarmıştır. Mevcut çalışmada elde edilen Eα- α ilişkisi,

polimerler ve karmaşık organik maddeler için gözlemlenen eğilim ile örtüşmektedir ve bu durum artık materyalin termal işleme dayanıklılığını kanıtlamaktadır [64].

Tablo 5.8 KAS ve ST yöntemi için elde edilen doğrusal regresyon eşitlikleri, bu eşitliklerin R^2 değerleri, hesaplanan E_a değerleri

α	BDK-2			BDK-3			BDK-4		
	R^2	**Regresyon Eşitliği**	**E_a (kJ/mol)**	**R^2**	**Regresyon Eşitliği**	**E_a (kJ/mol)**	**R^2**	**Regresyon Eşitliği**	**E_a (kJ/mol)**
KAS yöntem									
0.1	0.998	y = -18234x + 20.743	151.6	0.998	y = -15809x + 16.484	131.44	0.9995	y = -16454x + 17.578	136.8
0.2	0.9914	y = -18916x + 21.499	157.27	0.999	y = -15867x + 16.181	131.92	0.9991	y = -16646x + 17.572	138.39
0.3	0.9885	y = -20323x + 23.502	168.97	0.9998	y = -16192x + 16.414	134.62	0.9985	y = -16805x + 17.597	139.72
0.4	0.9889	y = -21693x + 25.429	180.36	0.9999	y = -16760x + 17.092	139.34	0.998	y = -17087x + 17.856	142.06

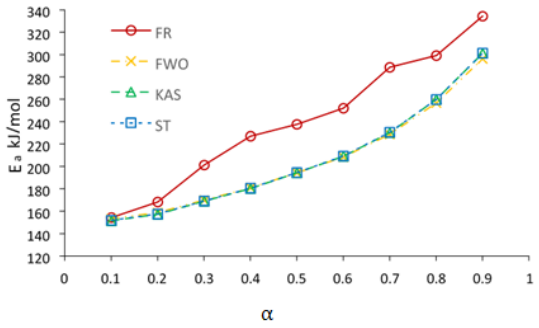
Tablo 5.8 KAS ve ST yöntemi için elde edilen doğrusal regresyon eşitlikleri, bu eşitliklerin R^2 değerleri, hesaplanan E_a değerleri (devamı)

0.5	0.9911	y = -23383x + 27.870	194.41	0.9998	y = -17089x + 17.385	142.08	0.997	y = -17163x + 17.765	142.69
0.6	0.9945	y = -25163x + 30.420	209.21	0.999	y = -17636x + 18.033	146.63	0.9977	y = -17431x + 17.977	144.92
0.7	0.996	y = -27710x + 34.125	230.38	0.9966	y = -18318x + 18.867	152.3	0.998	y = -18088x + 18.771	150.38
0.8	0.998	y = -31287x + 39.304	260.12	0.9905	y = -18889x + 19.433	157.04	0.9993	y = -18926x + 19.741	157.35
0.9	0.9966	y = -36237x + 46.227	301.27	0.988	y = -19436x + 19.791	161.59	0.9999	y = -20420x + 21.542	169.77
Ort.	0.9937		205.95	0.9967		144.11	0.9986		146.9

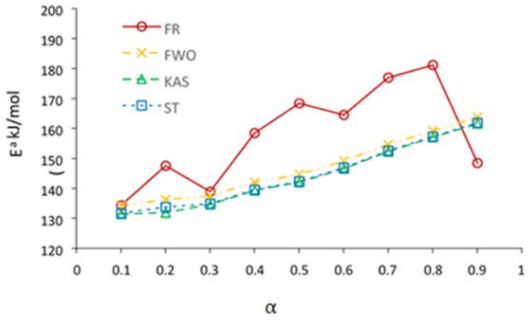
Tablo 5.8 KAS ve ST yöntemi için elde edilen doğrusal regresyon eşitlikleri, bu eşitliklerin R^2 değerleri, hesaplanan E_a değerleri (devamı)

α	BDK-2			BDK-3			BDK-4		
	R^2	**Regresyon Eşitliği**	**E_a (kJ/mol)**	**R^2**	**Regresyon Eşitliği**	**E_a (kJ/mol)**	**R^2**	**Regresyon Eşitliği**	**E_a (kJ/mol)**
ST yöntem									
0.1	0.998	y = -18281x + 21.333	151.87	0.998	y = -15856x + 17.074	131.72	0.9995	y = -16501x + 18.169	137.08
0.2	0.9914	y = -18963x + 22.090	157.53	0.9984	y = -16107x + 17.102	133.81	0.9991	y = -16693x + 18.163	138.68
0.3	0.9885	y = -20371x + 24.094	169.23	0.9998	y = -16240x + 17.006	134.91	0.9985	y = -16853x + 18.189	140
0.4	0.9889	y = -21741x + 26.021	180.61	0.9999	y = -16809x + 17.685	139.64	0.998	y = -17136x + 18.449	142.36

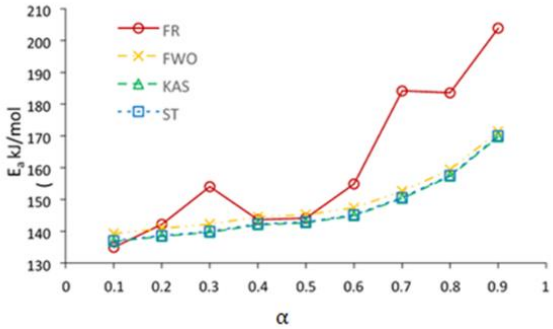
(a)



(b)



(c)



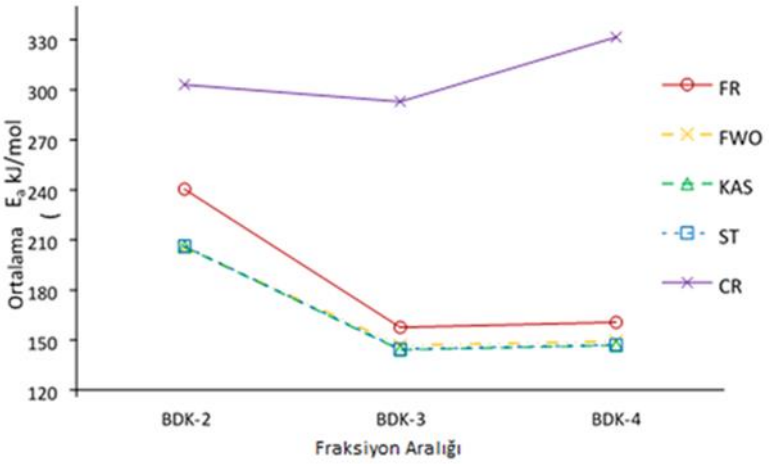
Şekil 5.6 FWO, KAS ve ST yöntemleri ile elde edilen $\boldsymbol{E_a}$ – α grafikleri; (a) BDK-2 (b) BDK-3 (c) BDK-4

Bu bilgilere göre; Şekil 5.6'daki E_a – α ilişkisi incelendiğinde FWO, KAS ve ST yöntemlerinin tümünde, α değerinin artmasıyla E_a değerleri artışlar göstermiştir.

Tüm bu yöntemlerle elde edilen E_a – α ilişkisi grafiklerinin üst üste çakışmasıdır. Bu durum, modelden bağımsız yöntemler kullanılarak hesaplanan E_a sonuçlarının birbiriyle uyumlu olmasının nedenini açıklamaktadır. FR kinetik yönteminde ise modelden bağımsız diferansiyel bir yöntem olup, integral yöntemlerinden olan FWO, KAS ve ST 'den farklı bir denklem şekline sahiptir. FR'nin diğer integral yöntemlerle karşılaştırılması, hesaplanan ortalama Ea sonuçlarının güvenilirliğini anlamak adına önemlidir. Şekil 5.6'da ortalama Ea -fraksiyon aralığı (BDK-2, BDK-3, BDK-4) ilişkisi verilmiştir. FWO, KAS ve ST yöntemlerinden elde edilen ortalama değerler birbirine çok yakın değerlerde olduğundan, bu üç yöntemin ortalama değeri ile FR yönteminden elde edilen ortalama Ea değeri karşılaştırılmıştır. Karşılaştırmaya göre, FR yöntemi ile BDK-2, BDK-3 ve BDK-4 fraksiyon aralıkları için integral yöntemlerinden sırasıyla % 16.8, % 8.6 ve % 8.7 daha yüksek sonuçlar vermiştir. Bu farkın sebebi çeşitli yaklaşımlardan ve FR yönteminin anlık reaksiyon hızı (dα / dt) değerinden kaynaklı içsel hatasına atfedilebilir[12].

Şekil 5.7'de, incelenen tüm kinetik yöntemler için ortalama Ea - fraksiyon aralığı (BDK-2, BDK-3, BDK-4) ilişkisi incelenmiştir. Ortalama Ea, incelenen eş-dönüşümlü modelden bağımsız kinetik yöntemler (FR, FWO, KAS ve ST) için fraksiyon aralığının BDK-2'den BDK-3'e düşürülmesiyle önemli ölçüde azalmıştır. En küçük fraksiyon aralığındaki BDK-4'de ise ortalama Ea, sabit değerde kalmıştır. Bununla birlikte, CR yöntemi kullanılarak hesaplanan sonuçlar, incelenen kinetik yöntemler arasında ortalama Ea fraksiyon aralığı düştükçe artış göstermiştir. Bu nedenle, bu çalışma kapsamında kullanılan kinetik yöntemlerin ortalama Ea - fraksiyon aralığı ilişkisinin tutarlı sonuçlandığı kanıtlanmıştır. Fraksiyon aralığı küçüldükçe, termal bozunmaya uğrayan BDK partiküllerinin içindeki sıcaklık gradyanı düşmesiyle partikül yüzeyi ile iç kısım arasındaki sıcaklık farkı azalmaktadır. Bu, hem BDK partiküllerinin yüzeyinde hem de BDK partiküllerinin içinde termal reaksiyonlarının aynı sıcaklıklarda veya zamanlarda gerçekleşeceği anlamına gelmektedir. Başka bir deyişle, partikül içinde meydana gelen termal bozunma reaksiyonlarını tamamlamak için belirgin şekilde daha yüksek sıcaklıklar veya süreler gerekli olmayacaktır. Bu durum, termal bozunma reaksiyonlarını

tamamlamak için enerji tüketiminin azalmasına yol açar. Fraksiyon aralığının BDK-2'den BDK-3'e düşürülmesi ile ortalama E_a değerindeki azalma bu şekilde açıklanabilir. Öte yandan, fraksiyon aralığının BDK-3'ten BDK-4'e düşürerek ortalama Ea değerlerinde önemli bir değişiklik gözlenmemiş ve ortalama E_a değeri neredeyse sabit kalmıştır. Bu nedenle, ortalama E_a değerlerinin, incelenen en düşük fraksiyon aralığında bile önemli ölçüde değişmeyeceği öngörülebilir.



Şekil5.7 FR, FWO, KAS, ST ve CR yöntemleri elde edilen ortalama Ea - fraksiyon aralığı grafiği

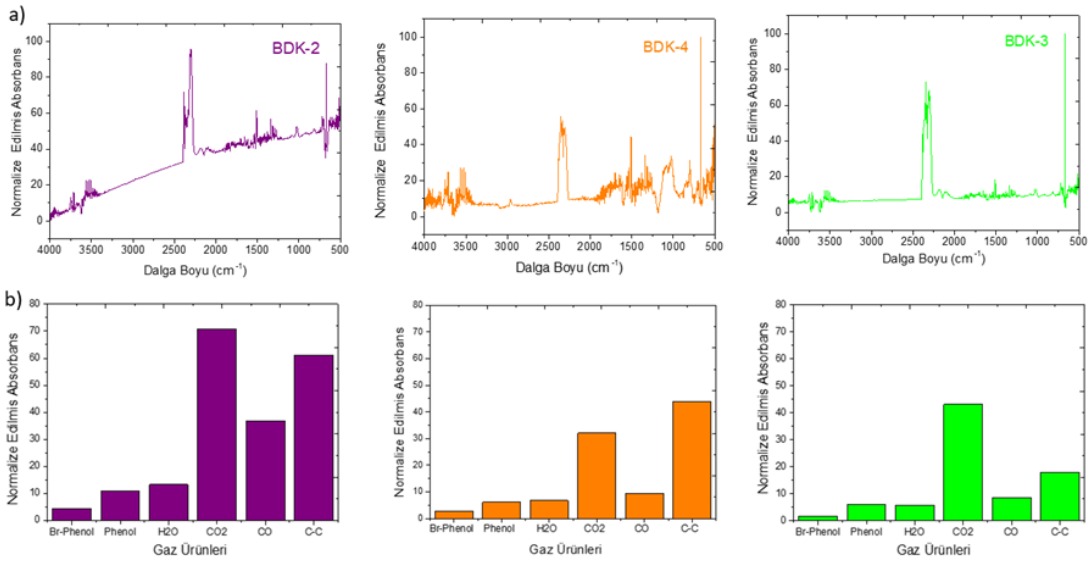
Mevcut çalışmanın yukarıda belirtilen sonucunun Chiang vd. (2007) yılında yaptıkları çalışmada, entegre devre kartlarının termal işlemini dört farklı fraksiyon aralığında (4.0–4.8, 2.0–4.0, 1.0–2.0 ve 0.42–1.0 mm) termogravimetrik bir sistem ile gerçekleştirmişlerdir. Farklı fraksiyon aralıklarının, ana termal reaksiyonuna ait aktivasyon enerjisini önemli ölçüde etkilemediği sonucuna varmışlardır. Bu çalışmanın kinetik parametre hesaplamaları, literatürdeki önceki benzer çalışmaların sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır. Baskılı devre kartının farklı fraksiyon aralıklarında, anatermal basamağına ait E_a değerlerini 2 ve 15 ° C / dak ısıtma hızları için sırasıyla 192-197 kJ / mol ve 160-169 kJ / mol olarak hesaplamışlardır. Arrhenius denklemi ve n'inci mertebeden reaksiyon modelini denklem (4.2)'ye entegre ederek doğal logaritmasını almışlardır. Reaksiyon mertebesini 2 ve 15 ° C / dk için sırasıyla 1.24-1.47 ve 1.231.58 olarak bildirirken, pre-eksponansiyel

faktörler yukarıda belirtilen ısıtma hızları için, 2.11E161.73E17 ve 1.05E14-9.05E14 dk^{-1} olarak hesaplamışlardır [65]. Quan vd. (2009), metallerin arındırılmış baskılı devre kartı atıklarının termogravimetrik analizini incelemiş ve aktivasyon enerji modelini kullanarak E_a ve frekans faktörü değerlerini sırasıyla 156.95-319.37 kJ / mol ve 2.67E13-2.24E27 sn^{-1} olarak hesaplamışlardır [56]. Hao vd. (2014), baskılı devre kartı hurdalarının termogravimetrik analizleri üzerine yaptığı çalışmada, CR yöntemini kullanarak reaksiyon sırasını, pre-eksponansiyel faktörü ve E_a 'yı sırasıyla 1.50, 3.09E17 ve 205 kJ / mol olarak hesaplamışlardır [68]. Yao vd. (2020), atık baskılı devre kartlarının metal olmayan kısmının termal bozunmasını incelemiş ve ortalama E_a değerlerini sırasıyla FR, FWO, ST, Tang ve Boswell yöntemlerini kullanarak 336.71, 329.66, 337.16, 337.07 ve 341.93 kJ / mol olarak hesaplamışlardır. Reaksiyon mekanizmasını Criado yöntemi ile F2 (n = 2) olarak belirlemişlerdir [66]. Gao vd. (2020), atık baskılı devre kartlarının metal olmayan kısımlarını termogravimetrik olarak analiz etmiş ve E_a değerlerini FWO ve Kissinger yöntemleriyle sırasıyla 173.60 ve 172.62 kJ / mol olarak hesaplamışlardır. Ayrıca Škvára-Šesták yöntemini $g(\alpha) = (-\ln(1-\alpha))^2$ olarak kullanarak rastgele çekirdeklenmeyi ve rastgele bir büyüme modelini göstererek kinetik mekanizma işlevini belirlemişlerdir [59]. Kim vd. (2013), metal (bakır) içermeyen atık epoksi baskılı devre kartlarının termal ini termogravimetrik olarak incelemişler ve revize edilmiş Ozawa yöntemini kullanarak 141 ile 582 kJ / mol arasında değişen E_a değerini 262 kJ / mol ortalama değeriyle hesaplamışlardır [39]. Bu noktaya kadar bahsedilen literatür çalışmalarının ve bu çalışmanın sonuçlarının görece uyumlu olduğu söylenebilir. Bununla birlikte, literatürde BDK'ların E_a'sının bu çalışmaya kıyasla oldukça düşük değerlerde (72.55- 102.78 kJ / mol) hesaplandığı çalışmalarda bulunmaktadır [62], [63], [67]. Ea değeri için gözlemlenen farkın sebebi, farklı hammadde özellikleri, ısıtma hızı ve partikül boyutu gibi deneysel koşullardan kaynaklanıyor olabileceği öngörülmektedir.

5.4 Açığa Çıkan Gazların Niteliği

Açığa çıkan termal bozunma gazı ürünlerinin fonksiyonel gruplarının tespit edilmesi amacıyla, İki boyutlu (2D) kızılötesi spektrumlar ile 5°C / dk ısıtma hızında

BDK-2, BDK-3 ve BDK-4 numuneleri için maksimum kütle kaybı oranlarının oluştuğu 317 ° C ile 326 ° C sıcaklık aralığında TG-FTIR spektrumlarından elde edilen veriler Şekil 5.8 (a)'da gösterilmektedir. 3621 cm^{-1} ve 3575 cm^{-1} pikler sırasıyla bromofenol ve fenol yapıları ile ilişkili olabilir. 3431 cm^{-1} tepeciği ise H_20 ile ilişkili olarak O-H bağlarını göstermektedir. CO_2 (2382 cm^{-1}) ve CO (2144 cm^{-1}) asimetrik gerilme titreşimi nedeniyle 2500 cm^{-1} ile 2250 cm^{-1} bandı aralığında çift pikler halinde tespit edilmiştir. Buna ek olarak, 1510 cm^{-1}'deki pik benzen halkalarının karbon-karbon bağlarının gerilmesi ile ilişkili olarak benzen fonksiyonel grubunun titreşimini gösterebilir. Bu sonuçlar, diğer çalışmaların FTIR gaz analizi sonuçlarıyla tutarlıdır [68], [69], [70]. Termal bozunma sonucu açığa çıkan gazlarda CO ve CO_2 varlığı, BDK atığının polimerik yapısında bulunan polikarbonatlar ve epoksi reçinelerin oksijen içermesinden kaynaklıdır [53].



Şekil 5.8 İki boyutlu (2D) kızılötesi TG-FTIR spektrumlarından elde edilen grafikler (5°C / dk) a) Belirli dalga boylarına karşılık gelen normalize edilmiş absorbans değerleri b) Termal bozunma sırasında açığa çıkan gazların niteliği

Şekil 5.8 (b)'de, termal bozunma işleminin maksimum bozunma hızının gerçekleştiği sıcaklık aralığında açığa çıkan her bir gaza ilişkin belirli dalga boylarına karşılık normalize edilmiş absorbans değerlerinin grafiği çizilmiştir. Buna göre, termal bozunma sırasında açığa çıkan gazların emisyon konsantrasyonları hesaplanmıştır. En yüksek emisyon konsantrasyonu CO_2 iken, en düşük bromlu

fenol yapılara ait olduğu tespit edilmiştir. BDK-2 fraksiyonu için gaz ürünlerinin emisyon konsantrasyonunun sırasıyla şu şekilde elde edilebilir: CO_2> C-C> CO> H_2O> Fenol> Br-Fenol. BDK-4 fraksiyonunda, istisna olarak sıralamada C-C konsantrasyonunun yerini CO_2 almıştır. BDK-4 de CO_2 gazı konsantrasyonu en az, BDK 2'de en fazla olduğu Şekil 5.8'deki grafikten anlaşılmaktadır. BDK-2'deki en yüksek CO_2 varlığının nedeni, bu fraksiyon aralığında polikarbonat ve epoksi reçine içeriğinin daha fazla olması ile ilişkilendirilmiştir [53]. 300 ° C gibi düşük sıcaklıklarda fenol ve fenol türevi bileşenler bozunmadığı için termal gazı ürününde az miktarda tespit edilmiştir. Bu sonuç, Guo vd. yaptıkları çalışmalar ile uyumludur [71].

6
SONUÇ VE ÖNERİLER

BDK atıklarının termal bozunma davranışları ve bozunma reaksiyonlarının kinetik parametreleri termogravimetreik analiz yaklaşımı kullanılarak incelenmiştir. Bununla beraber salınan gazların eş zamanlı analizi gerçekleştirilerek kalitatif analizleri belirlenmiştir. Analiz sonuçları değerlendirildiğinde BDK atıklarının termal bozunması dört basamakta gerçekleşmiştir. İlk ve son aşamalarda sırasıyla düşük kaynama noktalı bileşenlerin (H_2O, CO_2) uzaklaştırılması ve çar stabilizasyonu gerçekleştirmekte iken, ikinci ve üçüncü basamaklarda sırasıyla bromlu ve bromsuz epoksi reçinenin bozunması gerçekleşmiştir.

Çalışmalar, BDK atığının termal bozunmasının 285°C ve 315°C sıcaklık aralığında başladığı ve 541°C ve 565°C sıcaklık aralığından sonra kütle kaybı oranının son derece düşük olduğu tespit edilmiştir. Isıtma hızından bağımsız, fraksiyon aralığına bağlı olarak 289°C ve 388°C sıcaklık aralığında en yüksek kütle kaybı meydana gelmiştir. Bu nedenle ikinci basamak ana bozunma reaksiyonu olarak belirlenmiştir.

Gerçekleştirilen fizikokimyasal ve termogravimetrik analiz sonuçlarına göre uçucu madde oranı en yüksek olan BDK-2 atığının geri dönüşüm çalışmaları için en uygun fraksiyon olduğu belirlenmiştir. Ana termal bozunma basamağının kinetik parametreleri model yaklaşımlı CR yöntemi ve modelden bağımsız FR, FWO, KAS ve ST yöntemleri ile hesaplanmıştır. Modelden bağımsız yöntemler kullanılarak hesaplanan E_a değerleri birbirleri ile tutarlıyken, CR yöntemi kullanılarak hesaplanan değerler diğerlerinden önemli ölçüde daha yüksek hesaplanmıştır. Çalışılan tüm kinetik yöntemler kullanılarak hesaplanan ortalama Ea değerleri, 144.11 ile 331.41 kJ / mol aralığında değişim göstermiştir.

Literatür çalışmalarıyla kıyaslanan bu çalışmalara göre, reaksiyon mekanizmasının incelenen ısıtma hızı ve fraksiyon aralıklarından bağımsız olduğunu belirten CR yöntemi kullanılarak, incelenen tüm fraksiyon aralığı ve ısıtma hızları için reaksiyon

mekanizmasının F2 tipine uyduğu gösterilmiştir. Fraksiyon aralığı BDK-2'den BDK-3'e düşürülmesi ile ortalama E_a değerleri azalmış ancak fraksiyon aralığının BDK-3'ten BDK-4'e düşürülmesi ile kinetik yöntemlere göre hesaplanan ortalama E_a değerlerini etkilememiştir.

CR yöntemi kullanılarak hesaplanan reaksiyon mertebesi (n) ve pre-eksponansiyel faktör aralıkları, incelenen ısıtma hızına ve fraksiyon aralığına bağlı olarak sırasıyla (1.92)-(2.16) ve (1.538E + 22)-(7.364E + 29)dak^{-1} aralığında hesaplanmıştır.

Açığa çıkan uçucu gazların dağılım sonuçlarına göre, epoksi reçinelerin varlığı ve termal gaz ürününde fenol ve fenol türevi bileşenlerin oluşması nedeniyle tüm fraksiyonlarda CO_2 salınımı gerçekleşmiştir. Gaz halindeki termal ürünlerinde önemli ölçüde karbonca zengin olması nedeniyle, BDK atıklarının geri dönüşümünde piroliz temelli değerlendirme yöntemine gidilerek değerli kimyasal ürünlerin elde edilmesi önerilmektedir.

KAYNAKÇA

[1] What is the e-waste?, http://www.step-initiative.org/e-waste-challenge.html, 11 Ocak 2021.

[2] V. Forti, C. Baldé, R. Kuehr, ve G. Bel," The Global E-waste Monitor 2020: Quantities, flows, and the circular economy potential", https://collections.unu.edu/eserv/UNU:7737/GEM_2020_def_july1.pdf, 27 Şubat 2021.

[3] A New Circular Vision for Electronics, http://www3.weforum.org/docs/WEF_A_New_Circular_Vision_for_Electronics.pdf, 27 Şubat 2021.

[4] J. Puckett vd., "Exporting harm: the high-tech trashing of Asia", The Basel Action Network, Seattle, 2002.

[5] E. Stenvall, S. Tostar, A. Boldizar, M. R. S. J. Foreman, ve K. Möller, "An analysis of the composition and metal contamination of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE)", Waste Manag., 2013, doi: 10.1016/j.wasman.2012.12.022.

[6] E-waste from collection to secondary resource, https://s3.amazonaws.com/dntstatic//3ffd8823-76da-46de-5643-0657e9ec6e7f, 27 Şubat 2021.

[7] A. Tuncuk, V. Stazi, A. Akcil, E. Y. Yazici, ve H. Deveci, "Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling", Miner. Eng., c. 25, sayı 1, 2012, doi: 10.1016/j.mineng.2011.09.019.

[8] Y. Chehade, A. Siddique, H. Alayan, N. Sadasivam, S. Nusri, ve T. Ibrahim, "Recovery of gold, silver, palladium, and copper from waste printed circuit boards", Int. Conf. Chem. Civ. Environ. Eng., 2012.

[9] A. Özkan, "Atık Baskılı Devre Kartlarından Değerli Metal Geri Kazanım Yöntemlerinin Çok Ölçütlü Karar Verme Teknikleri ile Değerlendirilmesi", AKU J. Sci. Eng., c. 18, sa529-37. DOI: 10.5578/fmbd.67320 (in Turkish)

[10] J. Huisman vd., “Review of Directive 2002/96 on Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) - Final report”, Comm. by Eur. Comm., doi: 07010401/2006/442493/ETU/G4.

[11] W. Liu, J. Xu, J. Han, F. Jiao, W. Qin, ve Z. Li, “Kinetic and Mechanism Studies on Pyrolysis of Printed Circuit Boards in the Absence and Presence of Copper”, ACS Sustain. Chem. Eng., c. 7, sayı 2, 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b03382.

[12] R. A. Alenezi ve F. M. Al-Fadhli, “Thermal degradation kinetics of waste printed circuit boards”, Chem. Eng. Res. Des., c. 130, 2018, doi: 10.1016/j.cherd.2017.12.005

[13] Z. H. Zhan ve K. Q. Qiu, “Pyrolysis kinetics and TG-FTIR analysis of waste epoxy printed circuit boards”, J. Cent. South Univ. Technol. (English Ed., c. 18, sayı 2, 2011, doi: 10.1007/s11771-011-0700-z.

[14] A. Soria-Verdugo vd., “Comparison of wood pyrolysis kinetic data derived from thermogravimetric experiments by model-fitting and model-free methods”, Energy Convers. Manag., c.212, 2020, doi: 10.1016/j.enconman.2020.112818.

[15] Vodofone Sürdürebilirlik Raporu, https://rec.org.tr/wpcontent/uploads/2020/06/AtiginOtesinde2020.pdf, 10 Haziran 2021.

[16] EC, 2020b. Circular Economy Action Plan, For a cleaner and more competitive Europe, European Commission,https://ec.europa.eu/environment/circular-economy/pdf/new_circular_economy_action_plan.pdf adresinden alınmıştır.

[17] A. S. G. Andrae, “Total Consumer Power Consumption Forecast”, Nord. Digit. Bus. Summit, c. 10, sayı October, 2017

[18] Fixometer, 2019. Device Reference Data, The Restart Project, https://docs.google.com/spreadsheets/d/1duR9HEHm2OMQwuLBl-h6GEjrIyv3D3x27NLPjFLFxHA/edit#gid=993477802&https://therestartproject.org/the-global-footprint-of-mobiles/ adreslerinden alınmıştır.

[19] Statista, 2020. Number of smartphones sold to end users worldwide from 2007 to 2020, Statista, Inc.,

https://www.statista.com/statistics/263437/global-smartphone-sales-to-endusers-since-2007/ adresinden alınmıştır.

[20] WB,2014.CO_2 Emissions, World Bank, https://data.worldbank.org/indicator/EN.ATM.CO2E.KT?most_recent_value_desc=false&year_high_desc=true adresinden alınmıştır.

[21] EU of the European Parliament and of the Council of 4 July2012 on waste electrical and electronic equipment (WEEE), European Commission,https://eurlex.europa.eu/legalcontent/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32012L0019&from=EN, 10 Haziran 2021.

[22] M. Tatariants, S. Yousef, R. Sidaraviciute, G. Denafas, ve R. Bendikiene, "Characterization of waste printed circuit boards recycled using a dissolution approach and ultrasonic treatment at low temperatures", RSC Adv., c. 7, sayı 60, 2017, doi: 10.1039/c7ra07034a

[23] A. Tohka, H. Lehto, "Mechanical and thermal recycling of waste from electric and electronic equipment." Helsinki University of Technology, Department of Mechanical Eng. Energy Engineering and Environmental Protection Publications, 2005

[24] J. Li, P. Shrivastava, Z. Gao, ve H. C. Zhang, "Printed circuit board recycling: A state-of-the-art survey", IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf., 2004, doi: 10.1109/TEPM.2004.830501.

[25] T. Hino, R. Agawa, Y. Moriya, M. Nishida, Y. Tsugita, ve T. Araki, "Techniques to separate metal from waste printed circuit boards from discarded personal computers", 2009, doi: 10.1007/s10163-008-0218-0.

[26] L. B. Jung ve T. J. Bartel, "Computer take-back and recycling: An economic analysis for used consumer equipment", J. Electron. Manuf., 1999, doi: 10.1142/S0960313199000295.

[27] V. Soare vd., "Innovative approach for the valorization of useful metals from waste electric and electronic equipment (WEEE)", içinde IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2016, c. 145, sayı 2, doi: 10.1088/1757-899X/145/2/022039.

[28] J. LaDou, “Printed circuit board industry”, Int. J. Hyg. Environ. Health, c. 209, sayı 3, 2006, doi: 10.1016/j.ijheh.2006.02.001.

[29] W. J. Hall ve P. T. Williams, “Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards”, Resour. Conserv. Recycl., c. 51, sayı 3, 2007, doi: 10.1016/j.resconrec.2006.11.010.

[30] R. V. Murugan, S. Bharat, A. P. Deshpande, S. Varughese, ve P. Haridoss, “Milling and separation of the multi-component printed circuit board materials and the analysis of elutriation based on a single particle model”, Powder Technol., c. 183, sayı 2, 2008, doi: 10.1016/j.powtec.2007.07.020.

[31] S. Yokoyama ve M. Iji, “Recycling of printed wiring boards with mounted electronic parts”, 1997, doi: 10.1109/isee.1997.605282.

[32] A. Gurgul, W. Szczepaniak, ve M. Zabłocka-Malicka, “Incineration, pyrolysis and gasification of electronic waste”, içinde E3S Web of Conferences, 2017, c. 22, doi: 10.1051/e3sconf/20172200060.

[33] J. Wang ve Z. Xu, “Disposing and recycling waste printed circuit boards: Disconnecting, resource recovery, and pollution control”, Environmental Science and Technology, c. 49, sayı 2. 2015, doi: 10.1021/es504833y.

[34] C. Quan, A. Li, ve N. Gao, “Combustion and Pyrolysis of Electronic Waste: Thermogravimetric Analysis and Kinetic Model”, Procedia Environ. Sci., c. 18, 2013, doi: 10.1016/j.proenv.2013.04.104.

[35] P. Evangelopoulos, “Pyrolysis of Waste Electrical and Electric Equipment (WEEE) for Energy Production and Material Recovery” Master of Science Thesis, Stockholm, 2014.

[36] G. Jie, L. Ying-Shun, ve L. Mai-Xi, “Product characterization of waste printed circuit board by pyrolysis”, J. Anal. Appl. Pyrolysis, c. 83, sayı 2, 2008, doi: 10.1016/j.jaap.2008.08.007.

[37] J. Moltó, R. Font, A. Gálvez, ve J. A. Conesa, “Pyrolysis and combustion of electronic wastes”, J. Anal. Appl. Pyrolysis, c. 84, sayı 1, 2009, doi: 10.1016/j.jaap.2008.10.023.

[38] G. Grause, M. Furusawa, A. Okuwaki, ve T. Yoshioka, “Pyrolysis of tetrabromobisphenol-A containing paper laminated printed circuit boards”, Chemosphere, c. 71, sayı 5, 2008, doi: 10.1016/j.chemosphere.2007.11.033.

[39] Y. M. Kim, S. Kim, J. Y. Lee, ve Y. K. Park, “Pyrolysis reaction pathways of waste epoxy-printed circuit board”, Environ. Eng. Sci., c. 30, sayı 11, 2013, doi: 10.1089/ees.2013.0166.

[40] X. Yang, L. Sun, J. Xiang, S. Hu, ve S. Su, “Pyrolysis and dehalogenation of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE): A review”, Waste Manag., c. 33, sayı 2, 2013, doi: 10.1016/j.wasman.2012.07.025.

[41] N. Bhattacharjee ve A. B. Biswas, “Physicochemical analysis and kinetic study of orange bagasse at higher heating rates”, Fuel, c. 271, 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2020.117642.

[42] M. A. Mehmood vd., “Helianthus tuberosus as a promising feedstock for bioenergy and chemicals appraised through pyrolysis, kinetics, and TG-FTIR-MS based study”, Energy Convers. Manag., c. 194, 2019, doi: 10.1016/j.enconman.2019.04.076.

[43] L. Jiang vd., “Pyrolytic behavior of waste extruded polystyrene and rigid polyurethane by multi kinetics methods and Py-GC/MS”, Fuel, c. 222, 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2018.02.143.

[44] Y. He vd., “Thermal decomposition and kinetics of coal and fermented cornstalk using thermogravimetric analysis”, Bioresour. Technol., c. 259, 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2018.03.043.

[45] J. Zhang, Y. Ding, W. Du, K. Lu, ve L. Sun, “Study on pyrolysis kinetics and reaction mechanism of Beizao oil shale”, Fuel, c. 296, 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2021.120696.

[46] F. Bai vd., “Kinetic study on the pyrolysis behavior of Huadian oil shale via non-isothermal thermogravimetric data”, Fuel, c. 146, 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2014.12.073.

[47] S. Subramanian ve U. B. R. Ragula, “Kinetics of catalytic and non-catalytic pyrolysis of Nerium Oleander”, Fuel, c. 280, 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2020.118591.

[48] L. Florentino-Madiedo, M. F. Vega, E. Díaz-Faes, ve C. Barriocanal, "Evaluation of synergy during co-pyrolysis of torrefied sawdust, coal and paraffin. A kinetic and thermodynamic study", Fuel, c. 292, 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2021.120305.

[49] D. Trache, A. Abdelaziz, ve B. Siouani, "A simple and linear isoconversional method to determine the pre-exponential factors and the mathematical reaction mechanism functions", J. Therm. Anal. Calorim., c. 128, sayı 1, 2017, doi: 10.1007/s10973-016-5962-0.

[50] Z. Boubacar Laougé ve H. Merdun, "Kinetic analysis of Pearl Millet (Penissetum glaucum (L.) R. Br.) under pyrolysis and combustion to investigate its bioenergy potential", Fuel, c. 267, 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2020.117172.

[51] S. Wang vd., "Kinetic modeling of biomass components pyrolysis using a sequential and coupling method", Fuel, c. 185, 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2016.08.037.

[52] S. Pinzi, C. Buratti, P. Bartocci, G. Marseglia, F. Fantozzi, ve M. Barbanera, "A simplified method for kinetic modeling of coffee silver skin pyrolysis by coupling pseudo-components peaks deconvolution analysis and model free-isoconversional methods", Fuel, c. 278, 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2020.118260.

[53] I. De Marco vd., "Pyrolysis of electrical and electronic wastes", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, c. 82, sayı 2. 2008, doi: 10.1016/j.jaap.2008.03.011.

[54] P. Evangelopoulos, E. Kantarelis, ve W. Yang, "Investigation of the thermal decomposition of printed circuit boards (PCBs) via thermogravimetric analysis (TGA) and analytical pyrolysis (Py-GC/MS)", J. Anal. Appl. Pyrolysis, c. 115, 2015, doi: 10.1016/j.jaap.2015.08.012.

[55] J. Szałatkiewicz, "Metals content in printed circuit board waste", Polish J. Environ. Stud., c. 23, sayı 6, 2014.

[56] C. Quan, A. Li, ve N. Gao, "Thermogravimetric analysis and kinetic study on large particles of printed circuit board wastes", Waste Manag., c. 29, sayı 8, 2009, doi: 10.1016/j.wasman.2009.03.020.

[57] J. Li, H. Duan, K. Yu, L. Liu, ve S. Wang, “Characteristic of low-temperature pyrolysis of printed circuit boards subjected to various atmosphere”, Resour. Conserv. Recycl., c. 54, sayı 11, 2010, doi: 10.1016/j.resconrec.2009.12.011.

[58] J. Sun, W. Wang, Z. Liu, Q. Ma, C. Zhao, ve C. Ma, “Kinetic study of the pyrolysis of waste printed circuit boards subject to conventional and microwave heating”, Energies, c. 5, sayı 9, 2012, doi: 10.3390/en5093295.

[59] R. Gao, L. Zhan, J. Guo, ve Z. Xu, “Research of the thermal decomposition mechanism and pyrolysis pathways from macromonomer to small molecule of waste printed circuit board”, J. Hazard. Mater., c. 383, 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121234.

[60] S. Yousef, J. Eimontas, N. Striūgas, K. Zakarauskas, M. Praspaliauskas, ve M. A. Abdelnaby, “Pyrolysis kinetic behavior and TG-FTIR-GC–MS analysis of metallised food packaging plastics”, Fuel, c. 282, 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2020.118737.

[61] Z. Yao vd., “Kinetic study on the slow pyrolysis of nonmetal fraction of waste printed circuit boards (NMF-WPCBs)”, Waste Manag. Res., c. 38, sayı 8, 2020, doi: 10.1177/0734242X19896630.

[62] L. Hong, B. Wang, ve Q. P. Zhou, “Thermogravimetric analysis and kinetic study of waste printed circuit board in various atmospheres”, içinde Advanced Materials Research, 2014, c. 864–867, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.864-867.1929.

[63] C. H. Ng, A. Salmiaton, ve H. Hizam, “Catalytic pyrolysis and a pyrolysis kinetic study of shredded printed circuit board for fuel recovery”, Bull. Chem. React. Eng. & Catal., c. 9, sayı 3, 2014, doi: 10.9767/bcrec.9.3.7148.224-240.

[64] S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, ve N. Sbirrazzuoli, “ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data”, Thermochimica Acta, c. 520, sayı 1–2. 2011, doi: 10.1016/j.tca.2011.03.034.

[65] H. L. Chiang, K. H. Lin, M. H. Lai, T. C. Chen, ve S. Y. Ma, “Pyrolysis characteristics of integrated circuit boards at various particle sizes and

temperatures", J. Hazard. Mater., c. 149, sayı 1, 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.03.064.

[66] J. Hao, H. Wang, S. Chen, B. Cai, L. Ge, ve W. Xia, "Pyrolysis characteristics of the mixture of printed circuit board scraps and coal powder", Waste Manag., c. 34, sayı 10, 2014, doi: 10.1016/j.wasman.2013.10.043.

[67] E. Kantarelis, W. Yang, W. Blasiak, C. Forsgren, ve A. Zabaniotou, "Thermochemical treatment of E-waste from small household appliances using highly pre-heated nitrogen-thermogravimetric investigation and pyrolysis kinetics", Appl. Energy, c. 88, sayı 3, 2011, doi:10.1016/j.apenergy.2010.08.022.

[68] V. Sahajwalla vd., "Recycling Polymer-Rich Waste Printed Circuit Boards at High Temperatures: Recovery of Value-Added Carbon Resources", J. Sustain. Metall., c. 1, sayı 1, 2015, doi: 10.1007/s40831-014-0002-4.

[69] C. Quan, A. Li, ve N. Gao, "Research on pyrolysis of PCB waste with TG-FTIR and Py-GC/MS", J. Therm. Anal. Calorim., c. 110, sayı 3, 2012, doi:10.1007/s10973-011-2048-x.

[70] H. Bi, C. Wang, Q. Lin, X. Jiang, C. Jiang, ve L. Bao, "Pyrolysis characteristics, artificial neural network modeling and environmental impact of coal gangue and biomass by TG-FTIR", Sci. Total Environ., c. 751, 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.142293.

[71] Q. Guo, X. Yue, M. Wang, ve Y. Liu, "Pyrolysis of scrap printed circuit board plastic particles in a fluidized bed", Powder Technol., c. 198, sayı 3, 2010, doi: 10.1016/j.powtec.2009.12.011.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1.International Congress on Sciences and Engineering for Sustainability 2021: “Baskılı Devre Kartlarının Piroliz Özelliklerinin İncelenmesi “, Havva Hande Cebeci, Korkut Açıkalın, Aysel Kantürk Figen.

Projeler

1.Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü: ”Elektronik Atıklardan Pirolitik Sıvı Yakıt Eldesinin İncelenmesi ve Proses Parametrelerinin Optimizasyonu”, Yürütücü Prof. Dr. Aysel Kantürk Figen, Proje kodu: FBA-2021-4087.