

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**POLİSTİREN VE POLİOLEFİN PLASTİK ATIKLARIN
EŞ-PIROLİZİ**

Sena KAVUŞTU (SENGER)

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA

2013

Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

POLİSTİREN VE POLİOLEFİN PLASTİK ATIKLARIN EŞ-PIROLİZİ

Sena KAVUŞTU (SENGER)

Ankara Üniversitesi
Fen bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali KARADUMAN

Plastikler, ev eşyalarında, otomotiv, tekstil, elektronik, inşaat, tarım ve buna benzer birçok sektörde yaygın olarak kullanılmaktadır. Plastiklerin yoğun kullanımı sonucunda dünya çapında büyük miktarda atık oluşmasına sebep olmaktadır. Kullanılan bu plastikler doğada çok zor bozdukları için plastik tüketiminin artması çevresel problemleri de beraberinde getirmektedir. Gerek çevresel olarak ve gerekse de ekonomik açıdan plastik atıkların geri kazanımı önem arz etmektedir.

Bu çalışmada, polistiren ve poliolefinlerin (AYPE ve PP) kimyasal geri kazanımı araştırılmıştır. Yarı kesikli işletilen deney sisteminde, polistiren köpük atıklar, polipropilen çok amaçlı kullanılan kapaklar ve AYPE tek kullanımlık poşetlerin, ısıl pirolizi araştırılmıştır. Bozundurma sonucunda oluşan sıvı ve katı kalıntı miktarları tartılarak belirlenmiş, gaz ürün miktarı ise farktan bulunmuştur. Ayrıca, sıvı ve gaz ürün yüzdeleri toplam dönüşüm olarak tanımlanmıştır. Sıcaklık ve plastik atıkların oranı ile oluşan ürünlerin değişimi incelenmiştir. Deneyler, 350-500 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Deneylerden elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS analizleri yanında; fraksiyonlu destilasyonu, setan sayısı yapılmıştır.

Isıl piroliz deneyleri sonucunda elde edilen verilere göre, sıcaklığın 400 °C'ye çıkmasıyla sıvı ürün verimi artmış, 500 °C'de maksimum değeri olan % 82,95'e ulaşmıştır. Bununla birlikte 500 °C'de toplam dönüşüm % 98,6 olarak elde edilmiştir. PS ve PE plastik atığının birlikte (PS/PE 5/1) ısıl bozundurulmasında ise sıcaklığın 350 °C'den 400 °C'ye çıkarıldığında sıvı ürün miktarı %11,7'den %52,6'ya çıkmıştır. PS/PP 5/1 oranı için ise bu değer %8,1'den %49,5'e çıkmıştır.

Sonuç olarak, ısıl bozundurmada elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS analizi sonucu tanımlanan sıvı ürünlerde karbon sayısı C6-C18 arasındaki ürünler ağırlıktadır. Ayrıca, analizlenen sıvı ürünler içinde C6-C18 arasında karbon içeren ürünlerin yüzdelerinin toplamı PS için %94,01, PS/PE için %92,07 ve PS/PP için %37,27 olarak bulunmuştur. GC-MS analizi sonucu tanımlanan ürünlerde 1 hekzen, stiren, hekzan 3 metil, bütan 2,3 dimetil, heptan, sikloheksan 1 metil, sikloheksan 1 etil, 1-deken, dekan, undeken, 1-dodeken, 1-Trideken, 1-Pentadeken, 1-Hekzadeken, heneikosan gibi maddeler gözlenmiştir.

Mart 2013, 83 sayfa

Anahtar Kelimeler: Polistiren, Piroliz, Eşpiroliz, Polietilen, Polipropilen, Geri Kazanım, Plastik Atıklar

ABSTRACT

Master Thesis

CO-PYROLYSIS OF POLYSTYRENE AND POLYOLEFIN PLASTIC WASTES

Sena KAVUŞTU (SENGER)

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Advisor: Prof. Dr. Ali KARADUMAN

Plastics are widely used in many sectors such as household appliances, textile, electronics, construction and agriculture. The extensive use of plastics leads to formation of large amounts of waste around the world. Since the disintegration of these plastics in the nature is very hard, the increase in the consumption of them brings about environmental problems. Recycling of plastic waste is very important both environmentally and economically.

In this thesis, the chemical recycling of polystyrene and polyolefin (AYPE and PP) is studied. Thermal pyrolysis of polystyrene foam waste, multi-purpose polypropylene caps and disposable AYPE bags in semi-batch operated experiment system are studied. The amount of liquid and solid residues resulting from disintegration is determined by weighing. The amount of gas product is determined from the difference. The percentage of liquid and gaseous products is defined as total conversion. The change in products with different temperatures and ratios of plastic waste are analyzed. The experiments are carried out in the temperature range of 350-500 °C. Besides GC-MS analysis of the liquid products obtained from the experiments, fractional distillation and cetane number are done.

According to the data obtained as a result of thermal pyrolysis experiments, liquid product yield increased with increasing of temperature to 400 °C and reached its maximum value, % 82.95 for 500 °C. On the other hand, the total conversion is obtained % 98.6 for 500 °C. During the thermal disintegration of PS and PE plastic waste together (PS/PE 5/1), with the increase of temperature from 350 °C to 400 °C the amount of liquid product increased from %11.7 to %52.6. Whereas, the for ratio of PS/PP 5/1 it increased from %8.1 to %49.5.

The number of the products which have C6-C18 carbon number is higher among the liquid products that are defined by GC-MS analysis of the products obtained during the thermal disintegration. Also, among the liquid products which are analyzed, the sum of the percentages of products, that contain carbons between C6-C18, are obtained as %94.01 for PS, %92.07 for PS/PE and %37.27 for PS/PP. Among the products defined by the GC-MS analysis, 1 heksen, styrene, 3 methyl hexane, 2.3 dimethyl butane, heptane, cyclohexane, 1 methyl, ethyl siklokekzan 1, 1-deken, decane, undeken, 1-dodeken, 1-trideken, 1-pentadeken, 1-hekzadeken, heneikosan are observed.

March 2013, 83 pages

Key Words: Polystyrene, Pyrolysis, Co-pyrolysis, Polyethylene, Polypropylene, Recycling, Plastic Wastes

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ali KARADUMAN'a (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı);

Yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Emine YAĞMUR'a (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı), Yrd. Doç. Dr. Emir ŐİMŐEK'e (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı) ve ATEKLAB çalışanlarına;

Hiçbir zaman maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen aileme;

İçtenlikle teşekkür ederim.

Sena KAVUŞTU (SENGER)

Ankara, Mart 2013

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
KISALTMALAR	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1 Plastikler Hakkında Genel Bilgiler.....	4
2.1.1 Termoplastikler	6
2.1.2 Termosetler.....	7
2.1.3 Katılma polimerizasyonu	9
2.1.4 Basamaklı polimerizasyon	9
2.2 Polistiren.....	13
2.2.1 Polistirenin özellikleri	14
2.2.1.1 Fiziksel özellikleri	14
2.2.1.2 Polistirenin kullanım alanları	15
2.3 Polietilen	16
2.3.1 Polietilenin özellikleri.....	17
2.3.1.1 Fiziksel özellikleri	17
2.3.1.2 Polietilenin kullanım alanları.....	21
2.4 Polipropilen	21
2.4.1 Polipropilenin özellikleri.....	22
2.4.1.1 Fiziksel özellikleri	22
2.4.1.2 Polipropilenin kullanım alanları.....	24
2.5 Plastik Atık Kaynakları	23
2.6 Plastik Atık Geri Kazanımı	25
2.6.1 Mekanik geri kazanım	27
2.6.2 Enerji geri kazanım.....	28
2.6.3 Kimyasal geri dönüşüm	28
2.6.3.1 Piroliz.....	29
2.7 Kaynak Özetleri	30

3. MATERYAL VE YÖNTEM	35
3.1 Materyal	35
3.1.1Deney sistemi	35
3.2 Yöntem	36
3.2.1 Deneyin yapılışı	36
3.2.2 Ürün analizleri	40
3.2.2.1 Katı kalıntı analizleri	40
3.2.2.2 Sıvı ürün analizleri	40
3.2.2.2.1 Fraksiyonlu destilasyon	40
3.2.2.2.2 Setan sayısı	40
3.2.2.2.3 GC-MS	42
4.ARAŞTIRMA BULGULARI	44
4.1 Piroлиз Fırını Isıtma Hızı	44
4.2 Sıcaklık Etkisi	45
4.3 Plastik Atıklarının Oranlarının Etkisi	48
4.3.1 Ürün analizleri	54
4.3.1.1Katı ürün analizleri	54
4.3.1.2 Sıvı ürün analizleri	58
4.3.1.2.1Fraksiyonlu destilasyon	58
4.3.1.2.2 Anilin noktası ile setan sayısı	61
4.3.1.2.3 GC-MS analizleri	62
4.3.1.2.3.1 Bozundurma sıvılarının GC-MS analizleri	62
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	74
KAYNAKLAR	80
ÖZGEÇMİŞ	83

KISALTMALAR

ABS	Akrilonitril Bütadien Stiren
E	Aktivasyon Enerjisi
FTIR	Fourier Transform IR
GC/MS	Gaz Kromatografisi/Kütle spektrometresi
HDPE (YYPE)	Yüksek Yoğunluk Polietilen
LDPE (AYPE)	Alçak Yoğunluk Polietilen
MFI	Erime akış indeksi
PA	Polyamid
PC	Polikarbonat
PE	Polietilen
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
PUR	Poliüretan
PVC	Poli(vinilklorür)
SAN	Stiren Akrilonitril
UV	Ultraviyole

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 1950 – 2011 Yılları arasında dünya plastik üretimi	5
Şekil 2.2 Türkiye’de plastik üretimi.....	6
Şekil 2.3 2004 yılı dünya plastik üretiminin tipler itibariyle dağılımı	12
Şekil 2.4 Türkiye’ de sektörler bazında plastik dağılımı (%)	13
Şekil 2.5 Plastik geri dönüşüm kodları.....	24
Şekil 2.6 2010 yılı dünyada ülkelere göre plastik üretimi	27
Şekil 3.1 Yarı kesikli piroliz deney sistemi	36
Şekil 4.1 Piroliz fırını ısıtma hızı	44
Şekil 4.2 PS Piroliz sıvı ürününün ısıl bozundurmasının sıcaklık ile değişimi	45
Şekil 4.3 PE Piroliz sıvı ürününün ısıl bozundurmasının sıcaklık ile değişimi	46
Şekil 4.4 PP Piroliz sıvı ürününün ısıl bozundurmasının sıcaklık ile değişimi	47
Şekil 4.5 PS/PE’nin 5/1 oranında ısıl bozundurmasının sıcaklık ile değişimi	48
Şekil 4.6 PS/PE’nin 5/2 oranında ısıl bozundurmasının sıcaklık ile değişimi	49
Şekil 4.7 PS/PE’nin 5/3 oranında ısıl bozundurmasının sıcaklık ile değişimi	50
Şekil 4.8 PS/PE’nin 5/4 oranında ısıl bozundurmasının sıcaklık ile değişimi	50
Şekil 4.9 PS/PP’nin 5/1 oranında ısıl bozundurmasının sıcaklık ile değişimi	51
Şekil 4.10 PS/PP’nin 5/2 oranında ısıl bozundurmasının sıcaklık ile değişimi	52
Şekil 4.11 PS/PP’nin 5/3 oranında ısıl bozundurmasının sıcaklık ile değişimi	52
Şekil 4.12 PS/PP’nin 5/4 oranında ısıl bozundurmasının sıcaklık ile değişimi	53
Şekil 4.13 PS/PP/PE’nin 2/5/3 oranında ısıl bozundurmasının sıcaklık ile değişimi...54	
Şekil 4.14 AYPE ve AYPE’nin pirolizinden elde edilen katı kalıntının FTIR sonuçları.....	55
Şekil 4.15 AYPE, PS ve PS+PE’nin 3/5 oranında karıştırılmasıyla yapılan pirolizden elde edilen katı kalıntının FTIR sonuçları	56
Şekil 4.16 PS, PP VE PS+PP’nin 3/5 oranında karıştırılmasıyla yapılan pirolizden elde edilen katı kalıntının FTIR sonuçları	57
Şekil 4.17 PS ₅ PE ₁ sıvı ürünün fraksiyonlu destilasyonundan elde edilen fraksiyonların miktarı.....	59
Şekil 4.18 PS PE ₁ sıvı ürünün fraksiyonlu destilasyonundan elde edilen fraksiyonların miktarı.....	59
Şekil 4.19 PS ₅ PP ₂ sıvı ürünün fraksiyonlu destilasyonundan elde edilen fraksiyonların miktarı.....	60

Şekil 4.20	Toplam sıvı ürünlerin fraksiyonlu destilasyonu değerleri	61
Şekil 4.21	PS piroliz sıvı ürününün 450 °C sıcaklığında ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromotogramı	63
Şekil 4.22	PE piroliz sıvı ürününün 450 °C sıcaklığında ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromotogramı	65
Şekil 4.23	PP piroliz sıvı ürününün 450 °C sıcaklığında ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromotogramı	67
Şekil 4.24	PS ₅ PP ₁ piroliz sıvı ürününün 400 °C sıcaklığında ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromotogramı.....	68
Şekil 4.25	PS ₅ PP ₂ piroliz sıvı ürününün 400 °C sıcaklığında ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromotogramı.....	70
Şekil 4.26	PS ₅ PP ₃ piroliz sıvı ürününün 400 °C sıcaklığında ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromotogramı.....	71
Şekil 4.27	PS/PP pirolizinin 5/1, 5/2, 5/3 oranları için sıvı ürün dağılımı.....	72
Şekil 4.28	PS/PP oranı için stiren veriminin değişimi.....	73

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Bazı polimerlerin monomerleri ve tekrar birimleri.....	4
Çizelge 2.2 Bazı termoplastiklerin tipik özellikleri.....	7
Çizelge 2.3 Bazı termosetler ve özellikleri	8
Çizelge 2.4 Bazı termoplastik ve termosetting polimerler ve monomerleri	9
Çizelge 2.5 Polistirenin bazı özellikleri.....	15
Çizelge 2.6 Polietilenin sınıflandırılması.....	19
Çizelge 2.7 Lineer bağlı düşük yoğunluklu polietilenin bazı özellikleri.....	19
Çizelge 2.8 Yüksek yoğunluklu polietilenin bazı özellikleri.....	20
Çizelge 2.9 Polipropilenin bazı özellikleri	23
Çizelge 2.10 Türkiye’de kişi başına üretilen katı atık miktarı	25
Çizelge 2.11 Türkiye’de katı atık miktarının yıllara göre değişimi	25
Çizelge 3.1 Piroliz deneylerinde uygulanan deney koşulları.....	38
Çizelge 3.2 Dizel indeksi ile setan sayısı arasındaki bağlantı.....	42
Çizelge 4.1 Yoğunluk, API gravite, anilin noktası, dizel indeksi ve setan sayısı değerleri.....	61
Çizelge 4.2 PS Piroliz sıvı ürününün 450 °C’deki GC-MS analizinden çıkan maddeler	63
Çizelge 4.3 PE Piroliz sıvı ürününün 450 °C’deki GC-MS analizinden çıkan maddeler	65
Çizelge 4.4 PP Piroliz sıvı ürününün 450 °C’deki GC-MS analizinden çıkan maddeler	67
Çizelge 4.5 PS ₅ PP ₁ piroliz sıvı ürününün 400 °C’deki GC-MS analizinden çıkan maddeler.....	69
Çizelge 4.6 PS ₅ PP ₂ piroliz sıvı ürününün 400 °C’deki GC-MS analizinden çıkan maddeler.....	70
Çizelge 4.7 PS ₅ PP ₃ piroliz sıvı ürününün 400 °C’deki GC-MS analizinden çıkan maddeler.....	72

1. GİRİŞ

Plastikler, günlük yaşamımızda giyim, inşaat, otomotiv sektörü gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Plastikler ucuzluğu, seri ve kolay üretimi, uzun ömürlü ve dayanımının yüksek olması gibi özelliklerinden dolayı geniş kullanım alanına sahiptir (Ceylan 2006).

Her geçen gün farklı uygulamalarda kullanımı başlayan plastikler; demir, tahta ve cam gibi malzemelerin alternatifi olarak da kullanılmaktadır. Ayrıca gelişen teknoloji ile plastiklerin metal, kauçuk ve inorganik maddeler gibi diğer malzemelerle kullanımı da hızla artmaktadır. Kolay uygulanabilirliği ve ekonomikliği sayesinde de plastiğin diğer malzemelere göre tüketimi öne geçmektedir (Anonim 2008a).

Dünya petrol rezervlerin sınırlı olması ve dünya enerji ihtiyacının sürekli artması nedeniyle petrolden elde edilen plastiklerin geri kazandırılması büyük önem taşımaktadır. Plastiklerin yaygın kullanımı, çok fazla atık oluşumuna yol açarak çevre kirliliği oluşturmakta ve bu atıkların çok az bir miktarı geri kazanımla değerlendirilebilmektedir (Williams vd. 2004).

Plastiklerin doğada parçalanması çok uzun sürmektedir. Bu geçen zamanın uzun olması nedeniyle plastiklerin oluşturduğu çevre kirliliğinin etkisi de uzun süre doğada kalmaktadır. Günümüzde plastik atıkların yok edilmesinde yaygın olarak kullanılan yöntemler arazi doldurma ve enerji elde etmek üzere yakma işlemleridir. Fakat bu iki yöntemin de bazı dezavantajları vardır. Bunlar arazi ve yer altı kaynaklarının kirlenmesi, atmosfere istenmeyen gazların verilmesi gibi birçok probleme neden olmaktadır. Bu nedenle bu yöntemler atıkların yok edilmesinde yeterli görülmemektedirler. Bunun yanı sıra bozunma sonrası meydana gelebilecek etkiler tümüyle bilinmemektedir. Bu nedenlerden dolayı plastik atık geri kazanma yöntemleri geliştirilmeli ve çevrenin yanı sıra ekonomiye de katkı sağlanmalıdır (Pinto 1999b, Williams 2004).

Atık plastiklerin tekrar işlenerek kullanılması yöntemi plastik atıkların geri kazanılmasında alternatif bir çözüm olarak görülmektedir. Fakat sadece termoplastik polimer atıkların tekrar işlenerek kullanılması mümkündür. Plastik atıkların işlenmesi sonucunda kimyasal yapısı, fiziksel ve mekanik özellikleri değişmektedir. İşleme sonucunda oluşan plastikler aynı amaçlı kullanım için uygun görülmemektedir. Bu sebeple dönüşüm yapılan plastikler de belirli bir tekrardan sonra atık duruma gelmektedir (Orbay 1990).

Tekrar işleme sonucu elde edilen ürünler kirlilik ve fiziksel özelliklerinin bozulması sebebiyle aynı amaçlı kullanım için uygun görülmemektedir. Örneğin; insan sağlığı ile doğrudan ilgili olan gıda ambalajları geri dönüştürüldüklerinde tekrar gıda ambalajı olarak değil insan sağlığını doğrudan etkilemeyen ürünler olarak kullanılır (Öksüz 2006).

Maddelerin plastik tiplerine göre (bazı durumlarda renklerine göre) sınıflandırılması geri dönüşümde sıkça başvurulan ayırma yöntemidir. Plastik atık kimyasal geri dönüşümü, diğer geri dönüşüm proseslerine göre önemli avantajlara sahip olup uygulanabilir plastik geri dönüşüm zincirinde ekonomik açıdan önemli bir yere sahiptir. Kimyasal geri dönüşümün; piroliz, hidroliz, metanoliz ve glikoliz gibi yöntemleri vardır.

Yapılan kaynak araştırması ve istatistiki bilgiler, plastik atık miktarının gerek dünyada gerekse ülkemizde gelecek yıllarda artış göstereceği yönündedir. Bu doğrultuda, kimyasal geri dönüşüm ve piroliz giderek artan bir önem arz etmektedir.

Çalışmanın amacı, PS (Polistren), AYPE (Alçak Yoğunluklu Polietilen) ve PP (Polipropilen) plastik atıkları ısı ortama bozundurarak kimyasal geri dönüşümünün araştırılmasıdır. Bu çalışmada sıvı ürün veriminin ve kullanılacak monomerin dönüşümünün azami olması amaçlanmıştır.

Çalışma kapsamında; polistiren için paketlemede kullanılan atık köpükler, polipropilen için kozmetik kutularının kapaklarının atıkları ve AYPE için ise beyaz market poşet atıkları yarı kesikli deney sisteminde farklı sıcaklıklarda ve farklı oranlarda piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Her sıcaklıkta ve her oranda elde edilen sıvı ve katı ürünler tayin edilmiş ve bu şekilde verimler üzerine deney şartlarının etkisi incelenmiştir.

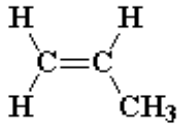
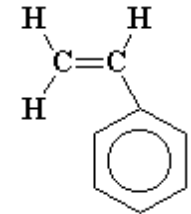
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Plastikler Hakkında Genel Bilgiler

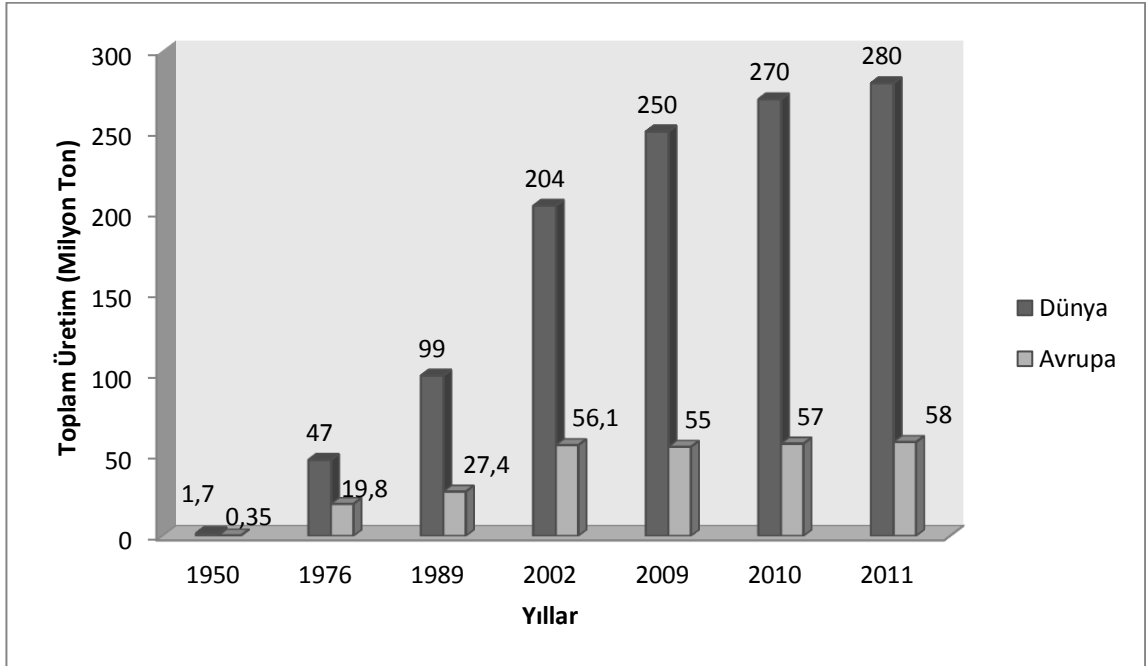
Plastikler, polimerlere katkı maddesi katılarak elde edilen bileşiklerdir. Aynı kimyasal yapıya sahip monomeri birbirine bağlayarak polimer zinciri oluşturmak mümkün olduğu gibi, farklı kimyasal yapıdaki monomerleri de birbirine bağlayarak polimer zinciri oluşturmak mümkündür. Plastikler doğada hazır bir şekilde bulunmaz insanların ihtiyaca göre şekil vermesiyle oluşur. Plastikler belli bir sıcaklık ve basınç altında, katalizör kullanılarak monomerlerin reaksiyona sokulması ile oluşur. Plastik ilk üretildiğinde toz, reçine veya granül halde olabilir. Genellikle plastikler petrol rafinerilerindeki ham petrolün işlenmesi sonucu kalan atıklardan elde edilir. Yapılan araştırmalara göre yeryüzündeki petrolün sadece % 4'lük bir kısmı plastik üretimi için kullanılmaktadır (Anonim 2012).

Tekrar eden birim molekülü genellikle, monomerin aynısı ya da çok benzeridir. Çizelge 2.1'de bazı polimerlerin monomerleri ve tekrar birimleri gösterilmiştir (Anonim 2012).

Çizelge 2.1 Bazı polimerlerin monomerleri ve tekrar birimleri (Anonim 2010b)

Polimer	Monomer	Tekrar Birimi
Polietilen	$2\text{HC}=\text{CH}_2$	$\left(\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \end{array} \right)_n$
Polipropilen		$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$
Polistiren		$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$

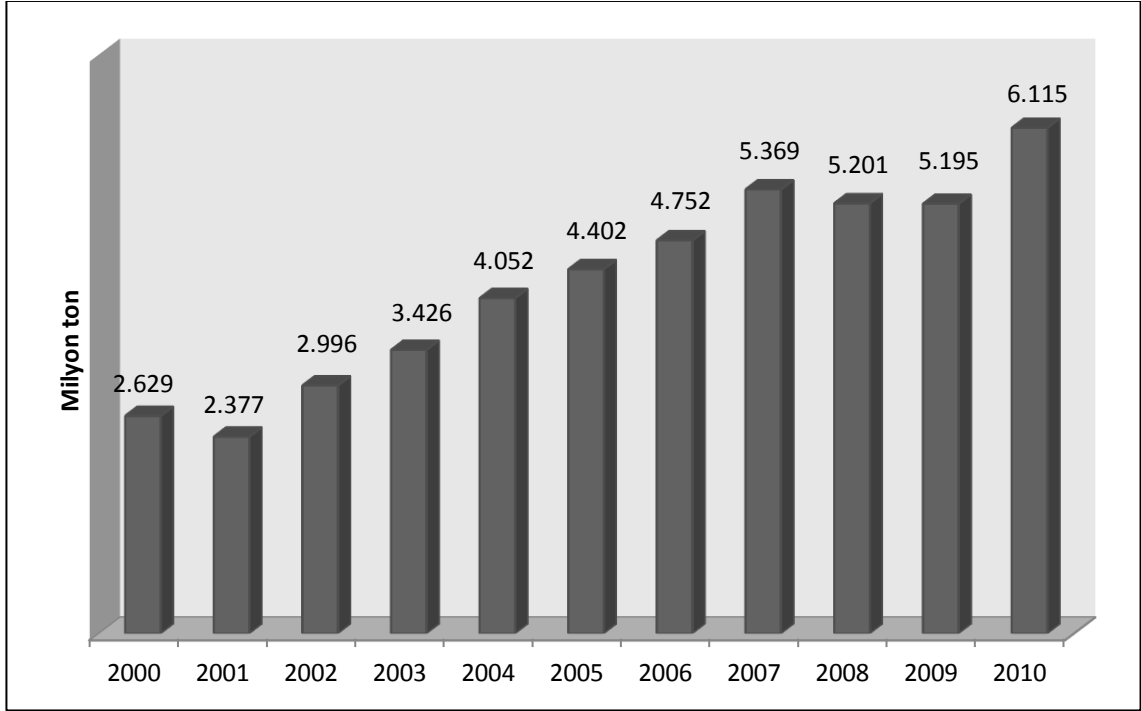
Dünya genelinde 2008 ve 2009 yılındaki meydana gelen ekonomik kriz plastik sektörünü etkilemedi. 2010 ve 2011 yılında plastik sektöründe sürekli artış görülmüş, dünya genelinde plastik üretimi 10 milyon ton (bir önceki yıla göre % 3.7) artarak 2011 yılında 280 milyon tona ulaşmıştır. 1950 yılından bu yana yıllık % 9'luk büyüme devam etmektedir. Dünya ve Avrupa'da plastiklerin 1950-2011 yılları arasındaki üretimi Şekil 2.1 görülmektedir. 1950 yılında dünyada 1.7 milyon ton, Avrupa'da 0.35 milyon ton iken 2011 yılında dünyada yaklaşık 280, Avrupa da ise 58 milyon tona ulaşmıştır. Dünyada üretilen bu plastiklerin % 23'ünü Çin, % 21'i Avrupa ülkeleri, % 20'sini NAFTA üyesi ülkeler, % 16'sını Asya ülkeleri, % 5'ini Japonya üretmektedir. Almanya yaklaşık 12 milyon ton üretim ile Avrupa'da en büyük üreticidir. Avrupa'da üretilen bu plastiklerin çeşitlerine bakıldığında ilk sıraları polietilen (PE), polipropilen (PP), polivinilklorür (PVC), polistiren (PS), poliüretan (PUR), polietilenteraftalat (PET) gibi plastikler oluşmaktadır (Anonim 2011a).



Şekil 2.1 1950 – 2011 Yılları arasında dünya plastik üretimi (Anonim 2011a)

Türkiye'deki plastik üretimine bakacak olursak şekil 2.2'de görüldüğü gibi Türkiye'de 2000 yılında 2.629 milyon ton olan plastik üretimi 2010 yılında 6.115 milyon tona ulaşmıştır. Tüketim ise 2000 yılında 2.2 milyon ton iken, 2010 yılında 6.3

milyon tona ulaşmıştır. Plastiklerin türlerine göre tüketiminin dağılımına bakıldığında günlük hayatta sık karşılaştığımız PP, AYPE, PVC ve YYPE gibi plastikler ilk sırada yer almaktadır (Anonim 2010a).



Şekil 2.2 Türkiye’de plastik üretimi (Anonim 2010a)

2.1.1 Termoplastikler

Isı etkisiyle eritilerek yeniden şekillendirilebilen polimerlere termoplastik denir. Termoplastik davranışlı ticari polimerlere polietilen, polistiren, polivinilklorür (PVC), polietilen teraftalat (PET), polihekzametilen adipamit ve polipropilen örnek verilebilir.

Termoplastik polimerlerin zincirleri doğrusal veya dallanmış yapıda olup zincirler arası çapraz bağ gözlenmez. Moleküller arası kuvvetlerin mukavemeti, dalların veya yan zincirlerin sayısına ve tipine bağlıdır. Bu özelliklerinden dolayı uygun çözücülerde çözünürler, ısıtıldıklarında erirler ve eritilerek defalarca yeniden şekillendirilebilirler (Saçak 2005). Ancak bu şekillendirme işlemi sınırlı sayıda yapılabilmektedir, çünkü

tekrarlanan her şekillendirme işleminde mekanik ve fiziksel özellikler bozulma göstermektedir.

Günlük hayatımızda en fazla kullandığımız eşya ve malzemelerin yapımında kullanılan polimerler polietilen, polistiren, polivinil klorür ve polipropilen termoplastiklerdir. Çizelge 2.2’de ise bazı termoplastiklerin tipik özellikleri verilmiştir (Saçak 2005).

Çizelge 2.2 Bazı termoplastiklerin tipik özellikleri (Saçak 2005)

Adı	Kimyasal Formülü	Erime Sıcaklığı (C°)
Alçak Yoğunluklu Polietilen	$[-CH_2 - CH_2 -]_n$	110
Yüksek Yoğunluklu Polietilen	$[-CH_2 - CH_2 -]_n$	126-132
Polipropilen	$[-CH_2 - CHCH_3 -]_n$	160-170
Polistiren	$[-CH_2 - CHC_6H_5 -]_n$	70-115
Polivinilklorür	$[-CH_2 - CHCl -]_n$	75-95
Akrilonitril Bütadien Stiren	$[-CH_2 - CH=CH - CH_2 -]_n$	105
Stiren Akrilonitril	$[(CH_2-CH)_mCH_2CH CN]_n$	115-149
Polietilen Tereftalat	$[-CO-C_6H_4-COO(CH_2)_2O -]_n$	250-260
Naylon	$[C_6H_{11}ON]$	256

2.1.2 Termosetler

Kritik bir sıcaklığın üzerinde kalıcı olarak sertleşen ve tekrar ısıtıldığında yumuşamayan polimerlere termoset polimerler denir. Bu polimerler ısı işlem altında kalıplandıkları (polimerize oldukları) ve verilen şekil bir daha bozulamayacağı için termoset adını almışlardır.

Termoset polimerlerin termoplastik polimerlerden farkı, bir kere şekillendikten sonra bir daha eritilip yeniden kalıplanamamalarıdır. Termoplastikler ise ısıtıldıkları zaman eriyebilir/yumuşayabilir ve tekrar tekrar şekillendirilebilirler.

Termosetler genellikle sert (rijit) malzemelerdir çünkü kovalent bağların kurduğu çapraz bağlar polimer zincirinin hareketini büyük ölçüde kısıtlar. Termosetin çapraz bağ derecesi arttıkça molekül hareketleri daha fazla kısıtlandığı için sertlik ve yüksek darbe direnci gibi özellikleri ön plana çıkar. Buna ek olarak, kuvvetli kovalent çapraz bağlar sayesinde sahip oldukları boyutsal kararlılık, yeni polimer sisteminin ısı dengeye sahip olmasını, erimemesini, yüksek ısılara dayanıklı olmasını ve hiçbir solventle çözünmemesini sağlar (Anonim 2010b). Bazı termoset ve özellikleri çizelge 2.4'te verilmiştir.

Çizelge 2.3 Bazı termosetler ve özellikleri (Anonim 2008c)

Malzeme	Malzeme Özgül Ağırlığı (g/cm³)	Çekme Mukavemeti (MPa)	Elastisite Modülü (MPa)	Kullanım Sıcaklığı Sınırı (°C)
Fenolikler	1,27	35-60	2800-9200	170-250
Polyesterler	1,28	45-95	2100-4600	150-175
Epoksiler	1,25	28-90	2800-3500	150-260
Melaminler	1,50	35-70	7000-11200	150-200

Polimer sentezinde değişik kimyasal tepkimelerden yararlanılır ve bu tepkimeler genel işleyiş mekanizması açısından; katılma polimerizasyonu ve basamaklı polimerizasyon adı verilen iki temel polimerizasyon yöntemidir. Basamaklı polimerizasyonla elde edilen polimerlere basamaklı polimer; katılma polimerizasyonu ile elde edilen polimerlere katılma polimeri denir (Saçak 2002).

Bilindiği gibi polimerler monomerlerin bir araya getirilmesiyle oluşur. Bazı termoplastik ve termosetting polimerler ve bunların monomerleri çizelge 2.5'de verilmiştir.

Çizelge 2.4 Bazı termoplastik ve termosetting polimerler ve bunların monomerleri
(Basan 2001)

Termoplastik	Monomerler	Termosetting Plastik	Monomerler
Polietilen	Etilen	Alkidler	Değişik monomerler
Polistiren	Stiren	Dioller	Değişik monomerler
Polipropilen	Propilen	Epoksiler	BisfenilA-epiklorhidrin
Poliakrilikler	Akrilik asit ve türevleri	Melaminler	Üre-formaldehit
Poliamidler	Değişik monomerler	Bakalitler	Fenol-formaldehit
PVC	Vinilklorür	Poliesterler	Poliasit ve polialkoller
Polikarbonatlar	Değişik monomerler	Silikonlar	Değişik monomerler

2.1.3 Katılma polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri aktif merkezlere art arda ve hızla katılarak zinciri büyütürler. Büyüme tepkimeleri her zaman aktif zincirlerle monomer molekülleri arasındadır. Polimerizasyonun ilk anlarında yüksek mol kütleli polimer oluşur, tepkime süresince de ortamda yalnız yüksek mol kütleli polimer ve monomer bulunur (Saçak 2002).

2.1.4 Basamaklı polimerizasyon

Fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında basamaklı polimerizasyon adım adım ilerlemektedir. Önce iki monomer tepkimeye girerek bir dimer, diğer bir monomerle

etkileşerek trimer veya kendisi gibi bir dimerle etkileşerek tetramere dönüşür. Benzer tepkimelerle zincirler büyümeyi sürdürür. Polimerizasyon ortamında bulunan her büyüklükteki molekül birbiriyle tepkimeye girebilir ve polimerin mol kütlesi yavaş yavaş, uzun bir zaman aralığında artar. Basamaklı polimer kondenzasyon tepkimeleri, Diels-Alder katılması, nükleofilik aromatik yer değiştirme tepkimeleri gibi organik tepkimelerle sentezlenebilir (Saçak 2002).

Nitroselülozun ticari üretimi (1868) plastik sanayiinin başlangıcı kabul edilir. Nitro selülozu takiben, tarihi süreçte ikinci sentetik plastik olan fenol-formaldehit esaslı polimerler gelişmiştir. Bu polimerlerin üretimleri ise nitroselülozun ticari üretiminden yaklaşık 40 yıl sonra gerçekleştirilmiştir. Bu ve bunları izleyen diğer plastik malzemelerin temel yapı taşları ve hammaddeleri olan polimerlerden bazıları deneme çalışmaları sonucunda bazıları ise tesadüfen ortaya çıkmıştır.

Polimer maddelerin yıllık tüketimi tüm dünya ülkeleri için 150 milyon ton' dan fazladır. Ülkemizde tüketim yaklaşık olarak bu miktarın %1'i kadardır. Selüloz, nişasta ve doğal kauçuk çok eski tarihlerde kullanılan polimerik malzemelerin başında gelir. Doğal polimerler, işlenme zorluğu ve bazı fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinin yetersizliğinden dolayı yerlerini yarı sentetik ve daha sonra sentetik polimerlere terk etmişlerdir. Polimer sanayi hızla gelişmiş ve 1927'de selüloz asetat ve polivinil klorür, 1928'de polimetilmetakrilat, 1929'da üre-formaldehit reçineleri elde edilmiştir.

Oyuncaktan elektrikli aletlere, tıbbi cihazlardan ambalaja kadar çeşitli tipte plastikler modern yaşamın çeşitli alanlarında kullanılmaktadır. Plastikler çeşitli konulara özgün çözümler getirir, dayanıklıdır, hafiftir, emniyetlidir, çeşitli şekillere girebilir, fiyat avantajına sahiptir, yaşam boyu değerlendirildiklerinde kaynak tasarrufu sağlar.

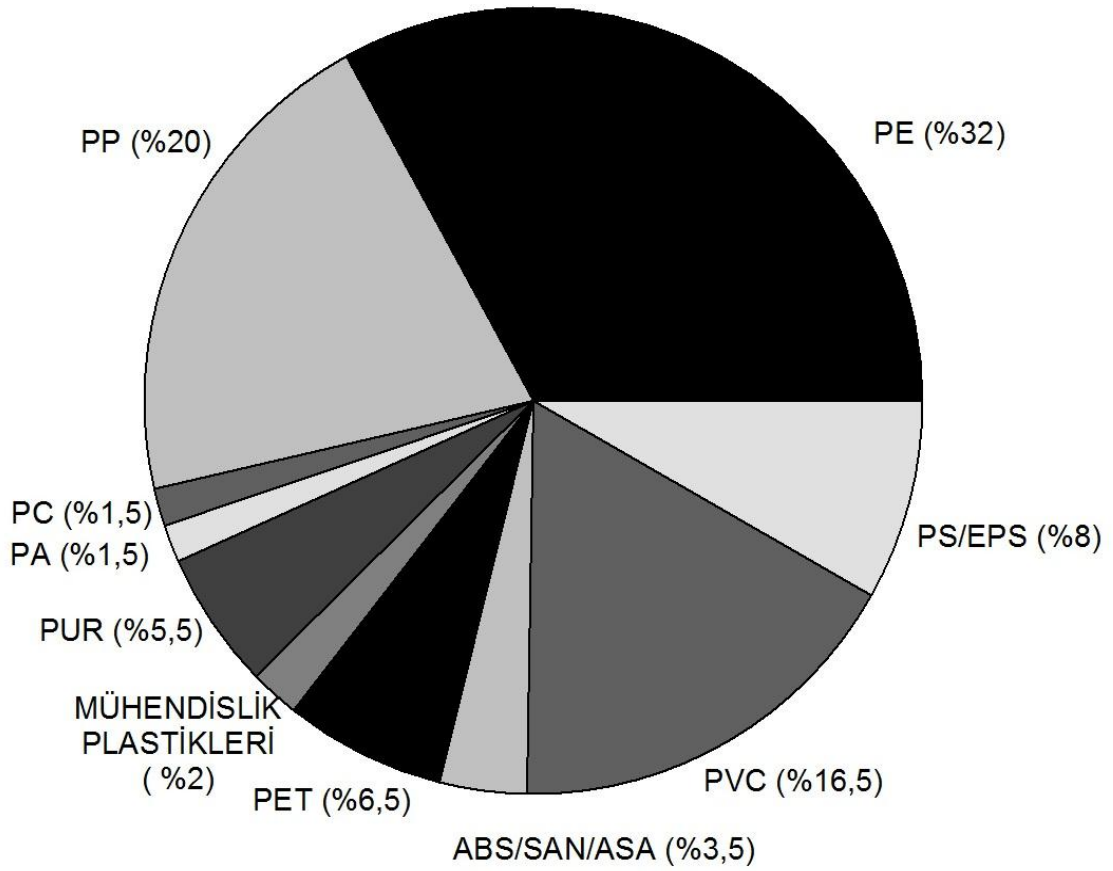
Dünya plastik kullanımının yaklaşık %7'si taşımacılıkta kullanılır. Plastik kullanımı araç tasarımında rahatlık, emniyet ve ekonomi sağlar. Araçlarda en fazla kullanılan ikinci malzeme plastiktir. Otomotiv endüstrisinin plastikleri tercih etme sebebi plastiklerin daha az yakıt kullanımı sağlaması, maliyeti düşürmesidir.

Yapı ve inşaat sektörü toplam plastik tüketiminin %19'unu meydana getirir. Mimar ve tasarımcıların plastikleri tercih etme sebebi plastiklerin uzun ömürlü olması, sert ve dayanıklı olması, hafif olması, montaj kolaylığı sağlaması ve estetik olmasıdır.

1998 yılında dünya plastik tüketimi 115 milyon ton olup , buna karşılık Batı Avrupa'da 28,8 milyon ton ülkemizde ise 2,024 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Ülkemiz plastik tüketimi dünya tüketiminin % 1,756'sını BatıAvrupa tüketiminin ise % 7,013'ünü oluşturmaktadır (Anonim 2006).

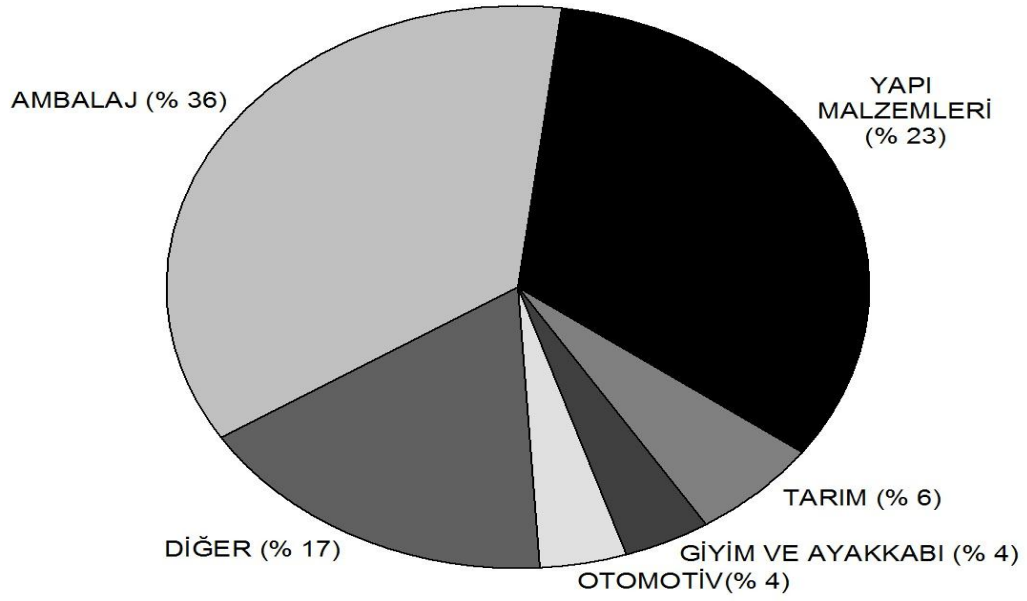
Plastik sektörünün büyüme hızı 2003 yılında % 14, 2004 yılında % 24 ve 2005 yılında % 13 olarak gerçekleşmiş ve son 4 yılda sektör yılda ortalama % 17 büyüme göstermiştir. Türkiye'de yılda ortalama % 8 büyüme hızı ile % 150 artış gösteren ve 1,5 milyon tondan 3,7 milyon tona çıkan plastik işleme kapasitesinin, 2006 – 2013 döneminde yılda ortalama % 15 büyüyerek 11,5 milyon tona çıkması ve AB ülkeleri içinde 3.ncü büyük plastik işleme kapasitesine erişmesi beklenmektedir. 2013 yılında plastik sektörü 5,2 milyar dolar direk ve 12,5 milyar dolar da indirek olmak üzere toplam 17,7 milyar dolar ihracat hacmine ulaşacaktır. Bu hedefin gerçekleşmesi için 2013 yılına kadar mevcut plastik hammadde üretim kapasitesine 8,5 milyon tonluk ilave kapasite yatırımlarının yapılması, başka bir deyişle PETKİM ve diğer tesislerin bu günkü toplam üretim kapasitesinin 9 katı düzeyinde yeni yatırımların yapılması ve özel sektörün bu yatırımları yapmasının teşvik edilmesi gerekmektedir. Modern üretim teknolojileri kullanılarak üretilen plastik ürünlerinin önemli bölümü ihraç edilmektedir. Sektörün 2005 yılında gerçekleştirdiği doğrudan ihracatı 1.7 milyar doları, otomotiv, beyaz eşya, elektrikli cihazlar, tekstil ve ayakkabı gibi sektörler tarafından yapılan ihracat içindeki ara mamul ve ambalaj payı olarak dolaylı ihracatı da 3 milyar doları aşmıştır (Anonim 2008a).

2004 yılı dünya plastik üretiminin tipler itibariyle dağılımı şekil 2.3'te verilmiştir. Poliolefinler plastik ürünlerin toplamının % 50'sini oluşturmaktadır. Polietilen ilk sırada, polipropilen ve polivinilklorür ikinci sırada yer alırken, mühendislik termoplastikleri plastik ürünleri toplamından küçük bir pay almaktadır.



Şekil 2.3 2004 yılı dünya plastik üretiminin tipler itibariyle dağılımı (Anonim 2008a)

Türkiye’de plastik tüketimini yönlendiren başlıca sektörler, ambalaj ve inşaat malzemeleri sektörleridir (Şekil 2.4). Son yıllarda hızla gelişen ihracat ve değişen tüketim alışkanlıkları ambalaj sektörünün hızla gelişmesine yol açmıştır. Öte yandan plastik komponentlerin yaygın olarak kullanıldığı otomotiv sektörlerinin de hızla büyümesi sayesinde bu sektörler için sürekli yeni yatırımlar yapılmaktadır.



Şekil 2.4 Türkiye’de sektörler bazında plastik dağılımı (%) (Anonim 2008a)

2.2 Polistiren

Çok geniş kullanım alanına sahip olan polistiren ucuz ve sert bir termoplastik polimerdir. Aromatik bir polimer zincirine sahip olan polistiren, aromatik stiren monomerinden sentezlenir. Stiren monomeri ise petrokimya endüstrisinde üretilen sıvı bir hidrokarbon molekülüdür.

Gündelik hayatımızda en çok karşımıza çıkan plastiklerden birisi polistirendir. Hatta polietilenden sonra en çok kullanılan plastiktir de diyebiliriz. Termoplastik bir polimer olduğu için ısıtılıp soğutulurak işlenebilir ve kalıplanabilir. Oda sıcaklığında katı halde bulunan polistiren yüksek sıcaklıklarda kalıplanarak ve soğutulurak istenilen şekilde ürünler elde edilebilir. CD ve DVD kapaklarını polistiren ürünlerine örnek olarak verilebilir. Saf halde bulunan katı polistiren şeffaftır ancak pigmentler kullanılarak istenilen renkte malzeme üretilebilir. Polistiren köpük üretmek de mümkündür ve bu şekilde üretilen ve gündelik hayatımızda devamlı kullandığımız ürünlere örnek plastik beyaz su bardaklarıdır.

$(C_8H_9)_n$ formülüyle de tanımlayabileceğimiz polistiren uzun bir hidrokarbon zincirinin üzerinde her iki karbondan birine fenil grubunu bağlanmasıyla oluşur. Polistiren vinil bazlı bir monomerden sentezlendiği için polistirenin polimerizasyonu da serbest radikal vinil polimerizasyonu ile gerçekleşir (Anonim 2010b).

2.2.1 Polistirenin özellikleri

2.2.1.1 Fiziksel özellikleri

Kristal (genel amaçlı) polistiren, şeffaf ve sağlam bir malzemedir. Söz konusu plastiğin yoğunluğu 1.06 gr/cm^3 , gerilme dayanımı 8000 psi, vicat yumuşama noktası $106 \text{ }^\circ\text{C}$, izod darbe dayanımı 0.2-0.5 ft lb/inç, uzaması % 3, esneklik modülü 450000 psi'dir. Bu özellikler molekül ağırlığına ve kullanılan katkılara bağlı olarak değişir. Ancak genel maksatlı polistirenin UV ışığına, bazı kimyasal maddelere ve yiyeceklere karşı dayanıklılığı azdır.

Darbeye dayanıklı polistirenler kütle polimerizasyonu ile elde edilir. Ayrıca prosele elastomerler de ilave edilir. Kütle polimerizasyonunda belli başlı iki proses vardır. Birincisi kesikli proses olup sulu bir süspansiyon içinde gerçekleştirilir. İkincisi ise devamlı bir proses olup, reaktörlerde gerçekleştirilir. Polistirene kauçuk eklenerek, darbe dayanımı daha iyi, sertliği daha az bir ürün elde edilir. Genel amaçlı ve darbeye dayanıklı türler, enjeksiyon kalıplama veya ekstrüzyon metotları ile işlenirler. Enjeksiyon sıcaklığı $195\text{-}205 \text{ }^\circ\text{C}$ arasında değişir. Ayrıca erime akışları çok değişik aralıklarda olan ve değişik sahalarda kullanılabilen polistirenler mevcuttur. Bu ürünün sertliği ve işlenme kolaylığı, yüksek veya alçak basınç prosesi ile köpük imalinde kullanımını kolaylaştırmaktadır. Genel amaçlı ve darbeye dayanıklı türlerden levha, profil ve boru imal edilebilmektedir. Kristal polistirenin darbeye dayanıklı türle birlikte ekstrüzyonuyla, parlaklığı iyi olan levhalar elde edilir. Ayrıca polistirenin diğer maddelerle de harmanlanarak işlenmesi mümkündür (Anonim 2003). Çizelge 2.5' de polistirenin bazı özellikleri açıklanmıştır.

Çizelge 2.5 Polistirenin bazı özellikleri (Anonim 2010b)

Yapı	Amorf
Yoğunluk	1.05 g/cm ³
Erime Sıcaklığı	-
Kristalleşme Sıcaklığı	-
Camsılaşma Sıcaklığı	107°C
Doğrusal Genleşme Katsayısı(CTE)	78.3 µm/m-°C
Yük Altında Eğilme Sıcaklığı(HDT) (0.46MPa için)	90°C
Azami Servis Sıcaklığı (Hava)	94°C
Dielektrik Dayanımı	16 kV/mm
Saydamlık	Yarı Saydam
Mekanik Özellikleri	
Gerilme Mukavemeti	30 MPa
Basma Mukavemeti	62 MPa
Çekme Modülü	2.3 GPa
Kopma Esnemesi	28%
Darbe Dayanımı(Çentiksiz İzod)	6.32 J/cm
Sertlik	R110 Shore Ölçeği

2.2.1.2 Polistirenin kullanım alanları

Ekstrüzyon uygulamalar polistiren tüketiminin 1/3'ünü kapsamakta olup enjeksiyon uygulamasına kıyasla daha hızlı olarak büyümektedir. Ekstrude edilmiş profiller, ayna ve resim çerçevelerinde, inşaatta çok geniş tüketim sahası bulmaktadır. Et ve yumurta kutuları, ekstrude edilmiş polistiren levhadan ısıl şekillendirme ile elde edilir. İnceçeperli şişelerin imalatında, tek kullanımlık tabak, bardak imalatında bu ürünler yaygın olarak kullanılır.

Ekstrüzyonun en yaygın kullanım alanı çift yönlü oryente edilmiş filmlerdir. Sağlamlığı ve parlaklığı, oryente edilmiş polistirenin, et tepsileri, şişe kapakları, pasta, çikolata ve

şeker paketlerinde yaygın olarak kullanımını sağlar. Polistirenden imal edilen paneller, oda ayırıcısı, duş kapakları ve aydınlatma panelleri olarak kullanılır. Enjeksiyon kalıplama ürünleri ise havalandırma üniteleri, buzdolabı ve dondurucu parçalarının imalinde kullanılır. Ayrıca radyo, TV, stereo kapakları imali de yaygınlaşmakta olan bir uygulamadır. Alevlenmeyi önleyici katkıları içeren polistiren reçineler, bu ürünün TV kutusu imalinde kullanımını kolaylaştırır. Darbeye dayanıklı polistiren; ev aletleri, ayakkabı topukları, oyuncak ve kapak imalinde kullanılır. Genel amaçlı polistiren ile tıbbi cihazlar, cam kesitli kutular, taraklar, şişeler imal edilir. Köpük polistiren ise izolasyonda, inşaat ve paketlemede yaygın olarak kullanılır.

2.3 Polietilen

Toplam termoplastikler içerisinde % 34'lük oranla en fazla tüketilen ticari polimer etilen gazının polimerizasyonu ile sentezlenen polietilendir. Polietilenin endüstriyel üretiminin başlama tarihi 1939'dur. İlk üretimi yapılan polietilen zincirlerdeki düşük dallanmalar nedeniyle düşük yoğunluktadır ve aynı polimer günümüzde de alçak yoğunluklu polietilen adı altında üretilmektedir. Ana zincirdeki dallanmalar, zincir içi transfer tepkimelerinden kaynaklanır. Yan dallar genelde etil, propil, bütül vb. alkil gruplardır ve boyları kısadır. Alçak yoğunluklu polietilen üretimi 3000 atm gibi yüksek basınçlarda yapıldığından polimere ayrıca yüksek basınç polietileni de denir, mol kütlesi 4000-5000 kg/mol aralığında değişir.

Genel olarak polietilen; düşük fiyatlı, kimyasallara dayanıklı, farklı yöntemlerle işlenebilen ve farklı yoğunluklarda üretilebilen bir polimerdir. Bu özelliklerinden dolayı birçok alanda kullanılır. Polietilenin uygulamaları arasında ev eşyaları, oyuncak, boru, hortum, tüp, şişe vb. malzemelerin yapımı, kablo kılıflama, kumaş ve metallerin kaplanması sayılabilir. En önemli kullanım yeri ise polimerik film üretimidir. Sera örtüsü, ambalaj filmi, alışveriş poşetleri gibi ürünler PE filmlerden yapılır. Yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) daha çok kap, kutu, plastik şişe, gaz tankı, film vb. ürünlerin yapımında tüketilir (Saçak 2005).

2.3.1 Polietilenin özellikleri

2.3.1.1.Fiziksel Özellikleri

Polietilen beyazca, yarıgeçirgen, yumuşatılabilen ve oldukça dayanıklı bir polimerdir. Piyasada satılanı özellikle şeffaf olanıdır. Şeffaflık derecesiyle yoğunluk birbirine bağlıdır. Yoğunluk arttıkça şeffaflık artar. Piyasada yoğunlukları 0,925'den düşük, 0,925 ile 0,94 arasında ve 0,94'den büyük olmak üzere üç çeşit (düşük, orta ve yüksek yoğunluklu) polietilen vardır.

Yoğunluk dolayısı ile şeffaflık arttıkça sertlik, mukavemet ve yumuşama sıcaklığı artar. Bu türlere gaz ve sıvı maddelerin tesir etmesi de zorlaşır. Yüksek yoğunluklu polietilen kopmaya, kırılmaya ve parçalanmaya karşı direncini kaybettiği gibi bunların kalıplanması için yüksek sıcaklığa ve basınca ihtiyaç vardır.

Polietilen, etilenden elde edilir. Etilen de petrolde bol miktarda bulunan alifatik hidrokarbonların parçalanması ile elde edilir. Ayrıca etilen, az miktarda etanolün katalitik dehidrojenasyonu ile elde edilir (Anonim 2008c).

Ticari polimerlerin başında polietilen gelir. Polietilenin dünyada üretimi 2007 yılında yaklaşık 45 milyon tona ulaşmıştır. Hemen hemen her türlü sektörde kullanıldığından polietilen çok üretilen bir plastiktir. Polietilen paketleme endüstrisinde, plastik mutfak ürünlerinde, otomotiv sanayiinde, altyapı malzemelerinde, beyaz eşya ve makina parçalarında, oyuncak ve tekstil gibi daha birçok alanda kullanılır. İyi bir yalıtkan ve mukavim bir malzeme olduğundan elektrik eşya parçalarında da sıkça kullanılır. Polietileni genel olarak iki ana sınıfa ayırmak mümkündür: Düşük Yoğunluklu Polietilen (AYPE) ve Yüksek Yoğunluklu Polietilen (YYPE).

Düşük yoğunluklu polietilen, radikal zincir polimerizasyonu yöntemi ile sentezlenir ve yüksek yoğunluklu polietilene göre daha çok dallanma görülen bir polimerdir. Bu molekülerde dallanmalar kısa ya da uzun olabilir ve bu dallanmalar düşük yoğunluklu polietilene özelliklerinin bir kısmını verir. Dallanmaların oluşturduğu diğer bir değişiklik ise yoğunluğu azaltmaktır. Düşük yoğunluklu polietilenin yoğunluğu 0,91-

0,93 g/cm³ değerlerinde değişirken, yüksek yoğunluklu polietilenin yoğunluğu ise 0,94-0,96 g/cm³ değerleri arasındadır. Yoğun dallanma görülen polimerlerin kristal yapı oluşturmaları oldukça zordur bu sebeple düşük yoğunluklu polietilen, yüksek yoğunluklu polietilene göre daha düşük kristalliğe sahiptir. Düşük yoğunluklu polietilen % 40 - 60 arası, yüksek yoğunluklu polietilen ise % 70 – 90 arası kristalleşme gösterir.

Düşük yoğunluklu polietilen farklı ve istenilen özelliklere sahip bir plastiktir. Camsılaşma sıcaklığı (T_g) -120 C civarındadır. Bir polimer için iyi derecede kristalliğe sahiptir ve kristallerin erime sıcaklığı 110 C civarındadır. Oldukça düşük bir camsılaşma sıcaklığıve göreceli olarak yüksek kristalliği sayesinde geniş bir sıcaklık aralığında kullanılabilecek esnekliğe sahiptir.

Ticari düşük yoğunluklu polietilenin sayıya dayalı ortalama molekül ağırlığı 20-100 kg/mol arasındadır. Piyasadaki düşük yoğunluklu polietilenler, reaktör tipi, polimerizasyon sıcaklığı ve polimerizasyon basıncı değiştirilerek; farklı molekül ağırlığı, molekül ağırlık dağılımı ve farklı dallanma oranlarında üretilerek kristalleşme oranı, yoğunluğu ve mukavemeti değiştirilebilir. Bu da düşük yoğunluklu polietilenin değişik pazarlarda kullanılmasını sağlar.

Yüksek yoğunluklu polietilen üretimine baktığımız zaman Ziegler-Natta ve Philips tipi reaktif başlatıcı maddeler kullanılır. Böylece çok daha az oranda dallanmalar ve yüksek polimer dönüşümü elde edilir. Her 500 monomer nitesi için ortalama 0.5-3 arası metil grubu görülür. Bu oran düşük yoğunluklu polietilende 15 ile 30 arasındadır. Dallanmanın azalması polimer zincirinin bir düzen içinde kristal yapıyı daha kolay oluşturmasını sağlar. Daha önce belirttiğimiz gibi yüksek yoğunluklu polietilende % 70-90 arası kristallik görülür ve kristal erime sıcaklığı da yaklaşık 135 C civarındadır. Yüksek molekül ağırlığı, yoğunluk ve kristalleşme değerleri ile yüksek yoğunluklu polietilen, düşük yoğunluklu polietilenden daha mukavim, tok, sert ve kimyasal olarak daha dayanıklıdır. Ayrıca düşük sıcaklıklarda mekanik olarak daha iyi sonuçlar verir.

Yüksek yoğunluklu polietilenin sayıya dayalı ortalama molekül ağırlığı genellikle 50–250 kg/mol değerlerindedir. Eğer yüksek molekül ağırlıklı polietilen ya da ultra-yüksek molekül ağırlıklı polietilen termoplastiklerine bakarsak, sırasıyla molekül ağırlıkları 0.5–1.5 milyon arasındadır. Molekül ağırlığını arttırmak daha yüksek mukavemete,

uzama değerlerine ve tokluğa ulaşmayı sağlar. Ancak aynı zamanda vizkozite de çok arttığı için üretim yapmak daha zor ve pahalıdır. Akışkanlığı arttırarak üretim maliyetlerini dşrmek için yumuşaticılar kullanılır. Fakat bunları kullanırken mekanik özellikleri korumak ya da geliştirmek hedeflenmelidir.

Polietilen yoğunluk ve kimyasal özelliklerine göre sınıflandırılır. Yani polietilen mekanik özellikleri, moleküler ağırlığı, kristal yapısı ve dallanma tipine göre sınıflandırılır.izelge 2.6' da polietilen eşitleri verilmiştir.

Çizelge 2.6 Polietilenin sınıflandırılması (Anonim 2010b)

UHMWPE	Ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen
HDPE	Yüksek yoğunluklu polietilen
HDXLPE	Yüksek yoğunluklu çapraz bağlı polietilen
PEX	apraz bağlı polietilen
MDPE	Orta yoğunluklu polietilen
LDPE	Düşük yoğunluklu polietilen
LLDPE	Lineer bağlı düşük yoğunluklu polietilen
VLDPE	çok düşük yoğunluklu polietilen

Çizelge 2.7'de lineer bağlı düşük yoğunluklu polietilenin izelge 2.8'de ise yüksek yoğunluklu polietilenin bazı özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.7 Lineer bağlı düşük yoğunluklu polietilenin bazı zellikleri (Anonim 2010b)

Yapı	Kristal
Yoğunluk	0,92 g/cm ³
Erime Sıcaklığı	115°C
Kristalleşme Sıcaklığı	108°C
Camsılaşma Sıcaklığı	-60°C
Doğrusal Genleşme Katsayısı(CTE)	139 m/m-°C
Yük Altında Eğilme Sıcaklığı(HDT) (0.46MPa için)	-
Dielektrik Dayanımı	-

Çizelge 2.7 Lineer bağlı düşük yoğunluklu polietilenin bazı özellikleri (devam)

(Anonim 2010b)

Saydamlık	Saydam
Mekanik Özellikleri	
Gerilme Mukavemeti	12 MPa
Kopma Mukavemeti	12 MPa
Basma Mukavemeti	9.5 GPa
Kopma Esnemesi	500%
Darbe Dayanımı(Çentiksiz Izod)	Kırılmaz
Sertlik	SD55 Shore Ölçeği

Çizelge 2.8 Yüksek yoğunluklu polietilenin bazı özellikleri (Anonim 2010b)

Yapı	Kristal
Yoğunluk	0,95 g/cm ³
Erime Sıcaklığı	130°C
Kristalleşme Sıcaklığı	110°C
Camsılaşma Sıcaklığı	-78°C
Genleşme Katsayısı(CTE)	139 µm/m-°C
Yük Altında Eğilme Sıcaklığı(HDT)	73°C
Azami Servis Sıcaklığı (Hava)	95°C
Dielektrik Dayanımı	22 kV/mm
Saydamlık	Saydam
Mekanik Özellikler	
Gerilme Mukavemeti	31MPa
Kopma Mukavemeti	20 MPa
Basma Mukavemeti	1 GPa
Kopma Esnemesi	100%
Darbe Dayanımı(Çentiksiz Izod)	2.56J/m
Sertlik	SD65 Shore Ölçeği

2.3.1.2 Polietilenin kullanım alanları

Yüksek yoğunluklu polietilenin geniş bir kullanım alanı vardır. Üretilen yüksek yoğunluklu polietilenlerin % 40'ı hava üflemleri döküm yöntemi kullanılarak plastik parça üretiminde kullanılır. Bu parçalara örnek vermek gerekirse; içecek, yiyecek, temizlik ürünlerinin şişeleri, mutfak-ev eşyaları ve oyuncaklardır. Yüksek yoğunluklu polietilen pazarının %30'unu ise enjeksiyon kalıplama tekniği ile üretilen parçalar oluşturur. Geri kalan yüksek yoğunluklu polietilen ürünleri ise düşük yoğunlukla ekstrüzyon yöntemiyle üretilir. Özellikle paketleme, ince film kaplama, boru, tüp ve kablo üretim endüstrilerinde bu yöntem kullanılır.

Kaplar, plastik kutular, mutfak eşyaları, kaplamalar, boru ve tüp, oyuncak, kablolarda yalıtkan tabakalar, paketleme ve ambalaj filmi gibi çok yaygın bir kullanım alanı olup düşük maliyetlidir (Anonim 2010b).

2.4 Polipropilen

Polipropilen, propilenin polimerizasyonu ile üretilen yarı sert, şeffaf, kolay şekillendirilen, pahalı olmayan bir polimerdir. Monomer olan propilen, petrolden sağlanır.

Propilen gibi alfa-olefinler genelde radikalik yöntemle polimerleşmezler. Bu nedenle polipropilenin ilk üretimi Lewis asitleri ve organometalik katalizörlerle yapılmıştır. Bu yöntemle ataktik yapıda, kristalitesi düşük, dallanmış yapıda, kauçuğumsu ve ticari değeri yüksek olmayan polimer elde edilir. PP'nin önemi, üretiminde Zeigler-Natta katalizörlerinin kullanılmasından sonra hızla artmıştır ve günümüzde katalizör tipine bağlı olarak kristalitesi yüksek, farklı özelliklerde izotaktik veya sindiyotaktik PP hazırlanabilmektedir.

Polipropilenin kimyasal direnci yüksektir. Bazların, asitlerin ve tuzların sulu çözeltilerinden etkilenmez, alkollere ve deterjan çözeltilere karşı dayanıklıdır. Deniz suyundan etkilenmediği için denizcilikte kullanıma uygun bir polimerdir. Aromatik ve halojenli hidrokarbonlarda, yüksek sıcaklıkta yağlarda şişer. Görünür bölge ışınlarına

dayanıklı olmakla birlikte, UV ışınları PP'den yapılan malzemelerin yüzeylerini bozar. Polimerin oksidasyonu sıcaklıkla yükselir, oksidasyonu önlemek amacıyla içlerine katılan karbon siyahı ise polimerin ısıl yaşlanmasını hızlandırır (Saçak 2005).

2.4.1 Polipropilen özellikleri

2.4.1.1.Fiziksel özellikleri

Polipropilen kristallerinin erime noktası 160 °C civarındadır ve genellikle 200 °C üzerinde proses edilir. Enjeksiyon kalıplama ve hava üfleli döküm teknikleri ile polipropilen parçalar üretilir. Üretim aşamasında önemli bir etken de erime akış indeksidir (MFI). Erime akış indeksi polipropilenin molekül ağırlığıyla direk bağlantılıdır ve MFI değerlerine göre bir plastiğin ne kadar proses edileceğini tahmin etmek mümkündür. Yüksek MFI değerlerine sahip polipropilenin proses esnasında kalıbı doldurması daha kolaydır. Ancak MFI değerinin artması aynı zamanda bazı fiziksel özelliklerde değer kaybına yol açar; mesela yüksek MFI değerine sahip polipropilenin darbe dayanımı daha düşüktür.

Polipropilen güneşten gelen UV ışınlarına ve ısıl işlem sırasındaki yüksek sıcaklıklara karşı hassas bir polimerdir. UV ışınına maruz kalınca ya da yüksek sıcaklıklarda oksitlenince, polipropilen polimer zinciri bozunmaya uğrar. UV ışınlarından korumak için UV ışını emen katkı maddeleri kullanılarak polimerin ömrü uzatılabilir. Karbon siyahı bu maddelere bir örnektir. Yüksek sıcaklıklarda yapılan kalıplama işlemleri sırasında polipropilenin bozunmaması için ise anti-oksidan katkı maddeleri kullanılır.

Polipropilen genelde üç farklı şekilde üretilir. Piyasada çoğunlukla homopolimer, kopolimer ya da blok-kopolimer olarak görülür. Kopolimerler üretilirken kullanılan komonomer genellikle etilendir ve kopolimerizasyon işlemi sonucunda etilen-propilen kauçuğu elde edilir. EPDM diye adlandırılan bu kopolimer polipropilenin modifikasyonunda sıkça kullanılır ve düşük sıcaklıklardaki darbeye karşı direncinin artmasında büyük rol oynar. Buna ek olarak, etilen monomerinin kopolimer zincirine rastgele yerleştirilmesi polipropilenin kristalliğinin düşmesine sebep olur ve böylece

daha şeffaf bir plastik elde edilir. Çizelge 2.9’ da polipropilenin bazı özellikleri açıklanmıştır (Anonim 2010b).

Çizelge 2.9 Polipropilenin bazı özellikleri(Anonim 2010b)

Yapı	Kristal
Yoğunluk	0,93 g/cm ³
Erime Sıcaklığı	160°C
Kristalleşme Sıcaklığı	111°C
Camsılaşma Sıcaklığı	-10°C
Doğrusal Genleşme Katsayısı(CTE)	115 µm/m-°C
Yük Altında Eğilme Sıcaklığı(HDT) (0.46MPa için)	102°C
Azami Servis Sıcaklığı (Hava)	78°C
Dielektrik Dayanımı	22 kV/mm
Saydamlık	Yarı Saydam
Mekanik Özellikler	
Gerilme Mukavemeti	31MPa
Basma Mukavemeti	45 MPa
Çekme Modülü	1.3 GPa
Kopma Esnemesi	200%
Darbe Dayanımı(Çentiksiz Izod)	8.39 J/m
Sertlik	R95 Shore Ölçeği

2.4.1.2 Polipropilenin kullanım alanları

PP daha çok valiz, bavul, çanta, tıraş kremi ve diş macunu tüpleri, steril sağlık gereçleri, akü kutuları, plastik raf, hava filtresi, plastik kaplar, şişeler, gösterge tabloları, güneşlik, test tüpleri, taşıma kapları, depolama kapları, kasa, bant, şeffaf ambalaj, bahçe mobilyası, termos yapımında kullanılır (Saçak 2005).

2.5 Plastik Atık Kaynakları

Plastik atıklar kaynaklarına göre iki sınıfta incelenebilirler. Bunlar proses atıkları ve kullanım sonrası atıklardır. Proses atıkları, plastik fabrikaları ve imalathanelerinde üretimler yapılırken, üretilen malzemelerin çapaklarının alınması veya üretim hatasından kaynaklanmaktadır. Bu şekilde oluşan atıklar, toplam atığın yaklaşık % 10'unu oluşturur ve genelde temizdir. Kullanım sonrası atıklarla ilgili bir çok sınıflandırma yapılmaktadır. Bunlar; kentsel atıklar (süper marketler, alış-veriş merkezleri ve ev atıkları vb.), ambalaj, ziraat, otomotiv, inşaat ve elektrik-elektronik atıkları olarak sınıflandırılabilir (Kangallı 2007) .

Ülkemizde kentlerde toplanan katı atıklarla ilgili bazı rakamlar ileri sürülmekte ve burakamlara göre 1960'lı yıllarda üretilen katı atık miktarının yılda 3-4 milyon ton olduğu, bugün ise yılda 15 milyon ton civarında olduğu tahmin edilmektedir. Türkiye'de Ataköy projesi ve Bursa geri kazanım projesi gibi projeler sayesinde bugün kâğıt, plastik, metal ve cam gibi değerlendirilebilir atıkların % 40-60 oranında toplanarak gerikazanılabilir (Alagöz 2002).

Aşağıda şekil 2.5'de plastiklerin geri dönüşüm kodları verilmiştir.



Şekil 2.5 Plastik geri dönüşüm kodları

Kişi başına düşen günlük katı atık miktarı 1994'de 1,10 kg/kişi, 1995'de 1,27 kg/kişi, 1996'da 1,37 kg/kişi, 1997'de 1,48 kg/kişi ve 1998'de 1,51 kg/kişi'dir. Bu doğrultuda, 1960–1990 yılları arasında kişi başına düşen günlük katı atık miktarı 0,5 kg/kişi, günlük katı atık üretimi 65000 ton olarak belirlenmiştir (Öner 2005). 2000'li yılların sonunda ise kişi başına düşen katı atık miktarı çok fazla değişmezken, nüfus artışıyla günlük katı atık üretimi 70000 seviyesine çıkmıştır (Tuncel 2006, Anonim 2008b). Bu katı

atıklardan kağıt, metal, cam, plastik geri dönüşüm işlemine tabi tutulmaktadır. 2007 yılı itibariyle Türkiye’de 56 adet lisanslı geri dönüşüm tesisi bulunmaktadır(Anonim 2008b).

Katı atıkların miktarı sosyal seviye, ekonomik yapı, beslenme alışkanlıkları gibi çeşitli faktörlere bağlı olarak değişir. Genel olarak gelişmekte olan ülkelerde kişi başına düşen atık miktarı, gelişmemiş ülkelere oranla daha fazladır. Türkiye’de kişi başına üretilen katı atık miktarları çizelge 2.10’da, katı atık miktarının yıllara göre değişimi çizelge 2.11’ de verilmiştir (Tuncel 2006, Anonim 2008b).

Çizelge 2.10 Türkiye’de kişi başına üretilen katı atık miktarı (Tuncel 2006)

Nüfus (kişi)	Katı Atık Miktarı (kg/kişi/gün)
> 1.000.000	0,5 – 2,0
100.000 – 1.000.000	0,5 – 1,5
< 1.000.000	0,5 – 1,0
Turist Beldeler	1,0 – 2,0

Çizelge 2.11 Türkiye’de katı atık miktarının yıllara göre değişimi (Anonim 2008b)

	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Nüfus Tahmini (kişi)	67.460.496	68.352.568	69.262.758	70.191.407	70.998.479	71.821.203
Atık Tahmini (ton/yıl)	26.374.736	26.732.834	27.098.164	27.470.864	27.796.129	28.127.633

2.6 Plastik Atık Geri Kazanımı

Türkiye’de yıllık 165 bin ton pet şişe üretilmektedir. Fakat bunun sadece 40 bin tonu geri dönüştürülebilmektedir. Her yıl doğaya karışan 125 bin ton pet şişenin maddi değeri 70 milyon dolardır ve Türkiye pet şişe üretiminde kullanılan sentetik elyafa yılda 1,7 milyar dolar ödemektedir. Bunun 1 milyar doları geri dönüşümden kazanılan

polyester elyafın ithaline gittiğine göre geri dönüşüm konusuna yeterince önem verilirse 1 milyar dolar Türkiye’de kalabilecektir.

Sanayileşmenin ve sosyal yaşam koşullarının sürekli ileriye gittikçe, bu gelişmelerin beraberinde getirdiği çevre kirliliği ülkelerin gündeminde ilk sırada yer almaya başlamıştır. Bazı faktörler çevre kirliliğinin artışı daha da hızlandırmaktadır. Bunlar teknolojilerin yanlış kullanımı, bilinçsizlik, doğa sevgisinden yoksunluk ve çevre sağlığının öneminin anlaşılabilmesidir.

Pek çok ülkede bir yandan plastik atıkların oluşturduğu çevre kirliliği ortadan kaldırılmaya çalışılırken diğer yandan ele geçen atıkların değerlendirilerek ekonomiye katkı sağlanması hedeflenmektedir. Yeraltında depolama, yakma ve tekrar işleyerek değerlendirmedeki problemler, plastik atıkların kimyasal yöntemlerle enerji ve kimyasal hammaddelere dönüştürülmesi işlemlerini zorunlu kılmaya başlamıştır.

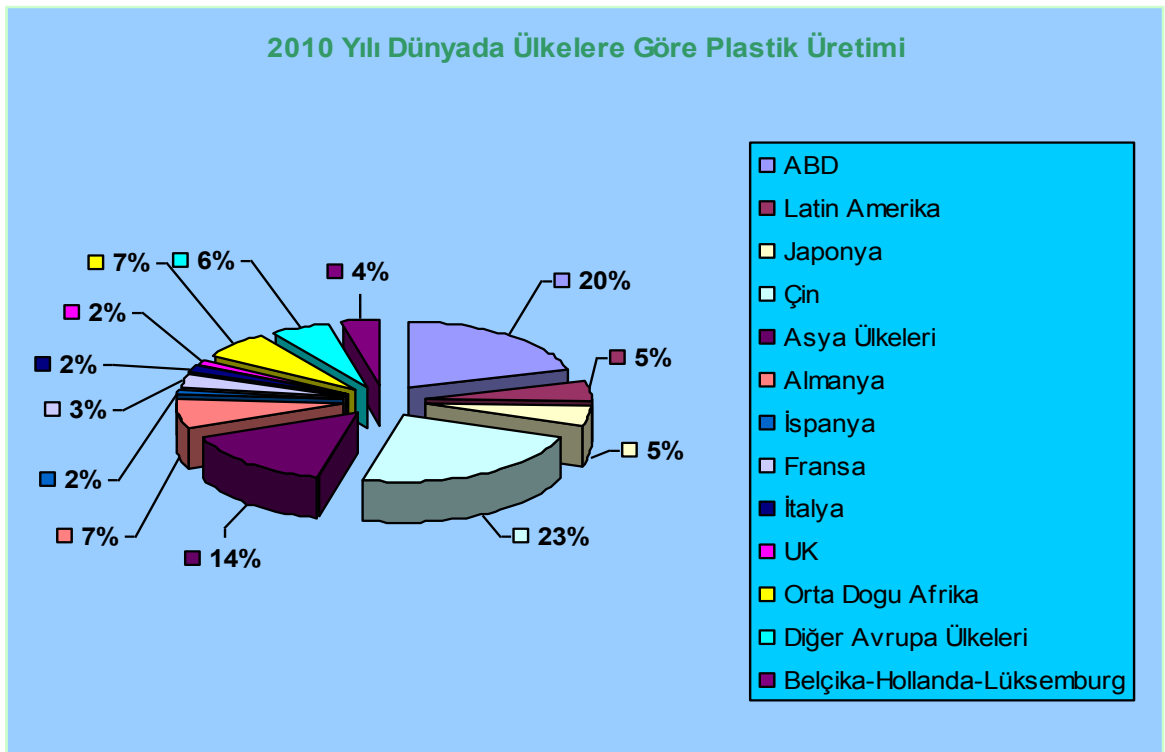
Kimyasal yapıları itibariyle çok zor bozunup parçalanabildiklerinden plastikler atıldıkları çevrede meydana getirdikleri olumsuzlukları uzun süre sürdürebilmektedirler. Plastik atıkların çevreye olan etkilerinin önlenmesinde izlenebilecek ilk yol yeraltına depolanmalarıdır. Fakat, bu atıkların büyük hacimler kaplamasının yanı sıra, depolanabilecek yerlerin her geçen gün azalması sonucu yeraltında depolamadan vazgeçilmektedir. Bu işlemin bir başka dezavantajı da maliyetinin yüksek olmasıdır.

Plastik atıklar 1970’li yıllardan beri, yeraltında depolanmalarının yanı sıra yakılarak enerji üretiminde de kullanılmaktadır. Yakma amacı ile uygulanan proseslerde, kullanılan hammaddelerde hacim azalması, steril ve homojen kül elde edilmesi bir avantaj olarak görülmekte ise de, yanma sonucu oluşan bir takım zararlı gazlar ve maddeler bu proseslerin en büyük dezavantajını oluşturmaktadır. Örneğin PVC atıklarının yakılmasında % 25-50 oranında HCl, üretilenlerden de HCN oluşmaktadır.

Plastik atıkların tekrar işlenerek kullanılması sadece termoplastik polimerlerde mümkün olabilmektedir. Plastik atıkların işlenmesinin ilk basamağı olan toplama ve ayırma işlemleri tüm operasyonların başarısında anahtar rolü oynamaktadır. Ayırma işlemine

tabi tutulan plastik atıklar temizlenip granüle hale getirildikten sonra ya doğrudan ya da yeni ürüne belirli oranda katılarak işlenmektedir. Yeni ürüne katma, birinci kalite ürünler için % 20, ikinci kalite ürünler için % 40'a varan oranlarda yapılabilmektedir.

Plastiklerin ülkelere göre dağılımına bakıldığında ilk sırayı % 23 pay ile Çin almaktadır. Çin'i, % 20 lik pay ile ABD ve %14 lük payla Latin Amerika ülkeleri takip etmektedir. Dünyada ülkelere göre plastik üretimi 2.6'da görülmektedir.



Şekil 2.6 2010 yılı dünyada ülkelere göre plastik üretimi (Anonim 2010c)

Plastik atıklar için yıllarca süren araştırmalar, çalışma ve testler ekonomik ve çevresel olarak uygulanabilir bir dizi geri dönüşüm ve geri kazanım yönteminin ortaya çıkmasını sağlamıştır. Atık plastik işleme ve geri dönüşüm prosesleri; mekanik geri kazanım, enerji geri kazanımı ve kimyasal geri dönüşüm olmak üzere üç ana gruba ayrılmıştır (Al Salem vd. 2009).

2.6.1 Mekanik geri kazanım

Mekanik geri kazanım, homojen plastik atıkların neredeyse orijinal ürünle aynı ya da performansı biraz düşük ürünlere dönüştürüldüğü birincil ve ikincil geri dönüşümdür. Atıkları orijinal plastiklere katıp orijinal polimere yakın yeni plastik elde etmek için yapılan geri dönüşüm birincil geri dönüşümdür. Bu tip geri dönüşümde makinelerden çıkan artık plastikler ile temiz çöp plastikler kullanılır. Orijinal plastik elde etmek yerine ikinci kalite malzeme elde etmek için yapılan işleme ise ikincil geri dönüşüm denir. Çöp haldeki plastik atıklar ayrılır, temizlenir ve eritilerek kullanılır (Scott 2000).

2.6.2 Enerji geri kazanımı

Plastik atıkların yakılmasıyla enerji elde etme yöntemine enerji geri kazanımı denilmektedir. Bu yöntem sayesinde plastikler fosil yakıtlar yerine kullanılmaktadır.

2.6.3 Kimyasal geri dönüşüm

Atık plastiklerin kimyasal işlemlere tabi tutularak başta kendi monomerleri olmak üzere değerli kimyasallara dönüştürülmesi işlemine kimyasal geri kazanım denir. Kimyasallar, sanayi prosesleri için hammadde ya da yakıt olarak ya da plastik malzemelerin üretiminde kullanılabilir (Garforth vd. 2004, Siddique 2009). Piroliz çok önemli ve geniş çapta kullanılan kimyasal geri dönüşüm prosesidir. Plastik atıkların pirolizi, plastik atıkların çevreye ve endüstriye faydalı hidrokarbon ürünlere dönüştürülmesi için etkili bir yol olarak düşünülmektedir (Siddique 2009).

Mekanik geri kazanım uygulamaları sonucunda bu yöntemin bazı dezavantajları olduğu ortaya çıkmıştır. Atık plastik karışımlarının yeniden işlenmesi ile elde edilen polimer karışımları ile saf polimerlerin işlenmesiyle elde edilen polimer karışımları karşılaştırıldığında, atık plastiklerden elde edilen ürünlerin mekanik özelliklerinin düşük ve daha dayanıksız olduğu görülmüştür. Ayrıca işlemler temizleme, ayırma, ulaşım için yüksek enerji gerektiğinden ve ürünleri kullanılabilir hale getirmek için katkı maddeleri ilavesi gerektirmesinden dolayı yüksek maliyetlidir (Scott 2000). Enerji geri kazanım yönteminde ise plastik atıkların yakılmasının kaynak israfı olmasının yanında yakma esnasında baca gazı ile sürüklenen furan, dioksin ve ağır metal buharları gibi zararlı

etkileri bulunan gazların giderilmesi ve kontrolünün pahalı yatırımlar gerektirmesi de bu geri kazanım yönteminin başlıca dezavantajlarıdır (Karaduman 1998).

Kimyasal geri kazanımda uygulanan başlıca yöntemler; ısı parçalaması, hidroliz, metanoliz, glikoliz olarak sıralanabilir. Isı parçalaması işlemleri, çözücülü veya çözücüsüz ortamda ısı parçalanması olarak iki ana gruba ayrılabilir. Parçalanması işlemleri çözücülü veya çözücüsüz olarak vakum altında, basınç altında, inert, indirgen (hidrojen) veya yükseltgen (oksijen), katalitik ve katalitik olmayan ortam kullanılarak değişik şekillerde uygulanabilmektedir.

Çözücüsüz ortamda yapılacak ısı parçalanması genelde "piroliz" olarak adlandırılır. Piroliz ortamı çalışma koşullarında inert, indirgen veya oksidatif ortam olabileceği gibi bu çalışmalar katalizör kullanılarak veya katalizör kullanmadan da yapılabilir (Karaduman 1998).

2.6.3.1 Piroliz

Plastik, kömür, biyokütle, hidrokarbon kaynakların inert, vakum, indirgen veya yükseltgen ortamlarda katalizörlü veya katalizörsüz olarak, sıcaklık etkisi ile bozundurulması işlemi piroliz olarak tanımlanır. Bu bozunma sırasında polimerin yapısında bağ kopmaları veya zincir kırılmaları olmakta ve çok sayıda oldukça reaktif radikaller oluşmaktadır. Bu radikaller kararlı hale geçmek için bir seri tepkimeye girerek gaz, sıvı ve katı ürünler oluşturmaktadırlar. Piroliz yöntemi, ısıtma hızı ve piroliz ortamının farklılığı bakımından alt gruplara ayrılmaktadır. Isıtma hızına göre yavaş piroliz ve çabuk piroliz; ortamına göre basınç altında veya vakum altında, değişik ortamlarda (inert, indirgen veya yükseltgen) piroliz olarak sınıflandırılır. Yavaş pirolizde maddenin piroliz ortamında kalış süresi oldukça uzun olup saatler hatta günler sürebilir. Yavaş pirolizde en önemli parametreler sıcaklık ve süredir.

Çabuk pirolizi yavaş pirolizden ayıran en belirgin özelliği ısıtma hızı ve maddenin parçalanması ile oluşan ürünlerin piroliz ortamında kalış süresidir. Çabuk pirolizde ısıtma hızı, 600-1000 °C/s civarında iken yavaş pirolizde bu değer <100 °C/s seviyelerindedir (Arisawa vd. 1997, Karaduman 1998). Çabuk pirolizi etkileyen

parametreler, maddenin cinsi, sıcaklık, ısıtma hızı, basınç, partikül büyüklüğü ve ortam gibi parametrelerdir. Yavaş piroliz ile çabuk piroliz arasında uçucu ürün verimi bakımından çok fark vardır. Çabuk pirolizde uçucu ürün verimi büyük oranda artmaktadır. Düşük ısıtma hızı ve uzun kalma süresinden dolayı yavaş pirolizde oluşan buhar faza geçen birincil uçucu ürünler tepkime ortamını terk etmeye vakit bulamadan ikincil, üçüncül parçalanma ürünleri vermektedir.

Pirolizde genellikle belli sıcaklıklara kadar sıvı ve gaz dönüşümleri artarken belli sıcaklıktan sonra sıvı veriminde azalma olmakta ve gaz ürünlere dönüşüm artmaktadır. Sonuç olarak, seçilen ısıtma hızına ve ısıtma sıcaklığına göre buhar fazdaki gaz ve sıvı ürünlerin oranları değiştirilebilmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda katı miktarda artma görülür çünkü gaz ve sıvı ürünler yüksek sıcaklıklarda karbonize olur. Dolayısıyla elde edilmek istenilen fraksiyona göre sıcaklığın seçilmesi daha etkili sonuçlar vermektedir (Karaduman 1998).

2.7 Kaynak Özetleri

Piroliz yönteminin prensipleri ilk olarak 1958 yılında Amerika'da Bell Laboratuvarında ortaya çıkmış ve sonrasında birçok üniversitede araştırma ve geliştirme programları başlamıştır. 1970'li yılların başında ateş tuğlasından yapılmış kesikli sistemlerde atık dolaylı olarak ısıya tabi tutulmuştur. Sonraki yıllarda reaktör tipleri üzerine AR-GE çalışmaları devam etmiştir.

Scott vd. (1999), polistiren ve polivinilklorür plastik atıkların çabuk pirolizi ve polietilenin akışkan yataklı sistemde pirolizi üzerine çalışmalar yapmışlardır. Piroliz deneyleri 532 °C, 615 °C ve 708 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.

Yapılan çalışma sonucunda; yapılan polistiren pirolizinde ana ürün stiren monomeri olmuştur. Diğer ürünler ise toluen, etilbenzen, propenilbenzen ve naftalin olmuştur. Monomer geri kazanımında etkili bir yol olarak gösterilen çabuk piroliz yöntemi ile % 70'in üzerinde monomer verimi elde edilmiştir.

Pinto vd. (1998), polietilen, polistiren ve polipropilen plastiklerinin otoklavda kesikli sistemde eş-pirolizini incelemişlerdir. Ayrıca plastik atık bileşiminin ürün verim üzerine etkisi de incelenmiştir. Sıcaklık aralığı 270-430 °C'dir. Partikül boyutu 3 mm olup reaksiyon süresi 20 dakikadır.

Polietilen, polipropilen ve polistiren plastikleri farklı oranlarda karıştırılmış (% 68 polietilen, % 16 polipropilen, % 16 polistiren) ve pirolize tabi tutulmuştur. Deneyde 1 dm³ hacimli otoklav kullanılmıştır. Deney düzeneğinde toplama sistemine sahip PID kontroller vardır. Bu sistem otoklavın gözetimini ve bütün verilerin bir dosyada toplanmasını sağlar. Bu sayede grafikler çizilebilir ve tüm hesaplamalar yapılır. Malzeme otoklava yerleştirilip önceden değeri ayarlanmış nitrojen basıncına tabi tutulmuştur. Daha sonra 20 dakika boyunca reaksiyon sıcaklığında sabit tutulmuştur. Bu periyot sonunda otoklav oda sıcaklığında soğutulmuştur. Oluşan gazlar ve otoklavın içindeki kalıntının analizi yapılmıştır. Toplam dönüşüm, gaz ve sıvı verimleri hesaplanmıştır. Sıvı hidrokarbonlar distile edilerek GS-MS'de analiz edilmiştir.

Yapılan çalışma sonucunda; toplam dönüşüm % 90'dan fazla çıkmıştır ve ana ürün sıvı çıkmıştır. Gaz verimi ise her deneyde % 10'dan az çıkmıştır. 100 polistiren dışındaki sıvı verimleri birbirine benzemektedir. Yüksek oranda polistiren kullanıldığında en az gaz verimi elde edilmiştir. Yüksek oranda polietilen kullanıldığında ise en yüksek gaz verimi elde edilmiştir. Reaksiyon sırasında üretilen ana radikaller aromatik yapıya benzer yüksek molekül ağırlığına sahiptir. Karbon sayısı arttıkça alkan sayısı azalmıştır. Bütan sayısı az olmasına rağmen metan hep yüksek çıkmıştır. Karışımdaki polietilen miktarı metanın oluşumunu ve karbon dağılımını etkilemiyor. Ama polipropilen ve polistiren miktarı arttıkça C₃ miktarı artıyor, metan azalıyor. Yüksek oranda polistirende son ürünlerdeki aromatik miktarı ciddi oranda artmıştır hatta 100 polistiren için % 90'dan fazla olmuştur. Karışımdaki polietilen miktarı arttıkça alkan ve alken bileşimi artmıştır. Gaz verimi en yüksek % 100 polietilende, bunu sırasıyla % 68 polietilen ve % 68 polipropilen izlemiştir. Piroliz sıvı ürünlerinin analizinde alkanların en yüksek % 100 polietilende, en düşük ise % 100 polistirende olduğu gözlenmiştir.

Kaminsky ve Kim (1998), farklı bileşimlerde polietilen ve polistiren karışımının 685-738 °C sıcaklık aralığında akışkan yataklı reaktörde eş-pirolizini çalışmışlardır. Akışkan

yataklı reaktör kullanılmaktadır. Sıcaklık aralığı 685-738 °C'dir. Partikül aralığı 0.3 – 0.7 mm olup besleme hızı aralığı 400-900 g/st'dir.

Akışkan yataklı reaktörde farklı sıcaklıklarda % 65 poliolefin, % 14 polistiren, % 4 polivinilklorid ve % 7 polyester içeren karışım ve % 65 poliolefin, % 25 polistiren ve % 1 polivinilklorür içeren karışım olmak üzere iki tip karışım kullanılmıştır. Oluşan yağ distile edilmiştir. Bütün ürünlerin elementel analizi yapılmıştır. Gaz ürün ve yağ GC-MS'de analiz edilmiştir.

Yapılan çalışma sonucunda; deneylerde, hidrojen, C₁-C₁₄ (metan, etan, eten propan, propen vb. gibi) gaz ürünler ve C₅-C₉ parafinler, benzen, toluen, ksilenler, etilbenzen, stiren, metil stiren gibi sıvı ürünler elde edilmiştir. Gaz üründe ana bileşen; metan, etan, propan ve karbonmonoksitdir. Sıcaklıkla propan bileşimi azalırken, hidrojen, metan, etan bileşimi artmaktadır.

Karaduman vd. (2001), polistiren atıkları serbest düşmeli çabuk piroliz reaktöründe vakum pirolize tabi tutmuşlardır. Reaktör sürekli işletim ve kuvarstır. Çapı 5 cm, uzunluk 140 cm'dir. Sıcaklık aralığı 700-825 °C'dir. Partikül aralığı : 300-212, 212-150, 150-075 mikron olup besleme hızı 2 g/dk'dır.

Yapılan çalışma sonucunda; deneysel çalışmada 700-825 °C sıcaklık aralığında sıvı ürünlerde benzen, stiren, toluen, naftalin oluşumlarını incelemişlerdir. Sıvı ürün veriminin 825 °C'de en yüksek olduğu, sıcaklığın artışı ile katı kalıntı miktarında azalma, gaz ve toplam ürün miktarında ise artma olduğunu belirlemişlerdir. Plastik atık partikül boyutunun küçülmesi ile gaz ve toplam ürün miktarında artış görmüşlerdir.

Kulesza ve German (2001), polietilen terafitalat ile polivinilklor karışımının 450 °C'de eş-pirolizini çalışmışlardır. Reaktör paslanmaz çelikten yapılmıştır. Sıcaklık aralığı 300-450 °C'dir. Partikül boyutu ise 10-50 g arasında değişmektedir.

Yapılan çalışma sonucunda; elde edilen sıvı ürünlerde bis (2-kloroetoksi) metan, 4-klorbenzoikasit etil ester, 4-metilbenzoikasit 2-kloretil ester, 1,4- benzendikarboksilik asit di 2-kloretil ester gibi maddeler olduğu görmüşlerdir.

Williams ve Slaney (2007), azot atmosferinde 500 °C'de basınç altında tek plastik tipi reaksiyona sokulmuştur. Katı atık olarak sorun teşkil eden beş plastik tipi vardır. Bunlar polietilen, polipropilen, polistiren, polietilen terafitalat ve polivinil klorürdür. Tepkimeye girecek atığın ağırlığı 30-40 g arasındadır. Plastik karışımında % 44,4 yüksek yoğunluklu polietilen, % 21,2 polipropilen, % 13,3 polistiren, % 12,2 polivinilklorür, % 8,9 polietilen bulunmaktadır. Reaktör 300 ml hacimdedir ve 500 °C'de maksimum 19,2 MPa basınca sahiptir. Sıcaklık her deneyde 5 °C artırılmıştır. Kontroller ile sıcaklık kontrolü yapılmaktadır. Final sıcaklığı 500 °C olmuştur. Hidrokarbon gazları GC/FID cihazında analiz edildi.

Yapılan çalışma sonucunda; ana hidrokarbonlar alkan, metan, etan, propan ve bütandır. Hidrojen altında sıvılaştırma işlemi ile deneysel gaz konsantrasyonunda hesaplanan gaz konsantrasyonunun benzer olduğu görülmüştür. Bütün yağların analizinde önemli miktarda aromatik bileşim olduğu gözlenmiştir. Önceki çalışmada azot pirolizi ile atmosferik basınçta aromatik bileşimin minimum olduğu görülmüştür. Yağ bileşiminin tamamını alifatik bileşim oluşturmuştur. Pirolizde oluşan tek halkalı aromatik bileşim ve çalışmada elde edilen sıvılaştırma ürünü benzen, toluen, ksilen ve etilbenzendir. Piroliz ve sıvılaştırmada yağ ana ürünü PE ve PP'dir. Ve yağ bileşimi büyük ölçüde metan, etanipropan ve bütan içerir.

Lee ve Shin (2006), yüksek yoğunluklu polietilen, alçak yoğunluklu polietilen, polipropilen ve polistiren karışımının 350-400 °C sıcaklık aralığında yarı-kesikli reaktörde eş-pirolizi incelenmiştir. Reaktör yarı kesikli olarak işletilmektedir. Sıcaklık aralığı 350-400 °C'dir. Partikül oranı YYPE:AYPE:PE:PP:PS için sırasıyla 3:2:3:1'dir.

Yapılan çalışma sonucunda; piroliz süresi ile oluşan sıvı ürünün değişimine bakılmış ve 400 °C'de sıvı ürün verimi, süre ile çok artış gösterirken, 350 °C'de sıvı ürün verimi daha az artış gösterdiği gözlenmiştir. Pirolizde, sıcaklık ve piroliz süresinin sıvı ürünlere

etkisi araştırılmıştır. Sürenin ve sıcaklığın plastik karışımlarının pirolizi üzerinde oldukça etkili olduğunu ileri sürmüşlerdir.

Çağlar ve Aydın (2009), bir piroliz reaktöründe fındıkkabuğu ve çok yüksek moleküler ağırlığa sahip polietilenin belirli oranlarda izotermal eş-pirolizini çalışmışlardır. Pirolizde, sıcaklığın oluşan katı kalıntı, sıvı ve gaz ürün verimleri üzerine etkisi incelenmiştir. Sıcaklık aralığı 300-400 °C'dır, partikül oranı ise yüksek ağırlıklı polietilen ve fındıkkabuğu karışımı için sırasıyla 0.5:1.5 ve 1.0:1.0'dır. Fındıkkabuğu ve polietilen tozları çeşitli oranlarda karıştırılmış ve hazırlanan karışım reaktöre konulmuştur.

Yapılan çalışma sonucunda; 0,5/1,5 ve 1,0/1,0 oranlarındaki sıvı ürünün diğer oranlardaki ürünlerden daha fazla olduğunu görülmüştür. Sıvı ürün verimi 515 °C'de en yüksek % 65 olarak bulunmuştur. Deney sonuçlarında elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünlerin yüzdeleri hesaplanıp, sıcaklığa karşı grafiğe geçirilmiş. Hangi oranlarda ve hangi sıcaklıkta daha fazla katı sıvı ürün elde edildiği gözlenmiştir.

Verilen literatür ışığı altında bu tezde polistiren, polietilen ve polipropilen plastik atıkların yakıt olarak geri kazanımı araştırılmıştır.

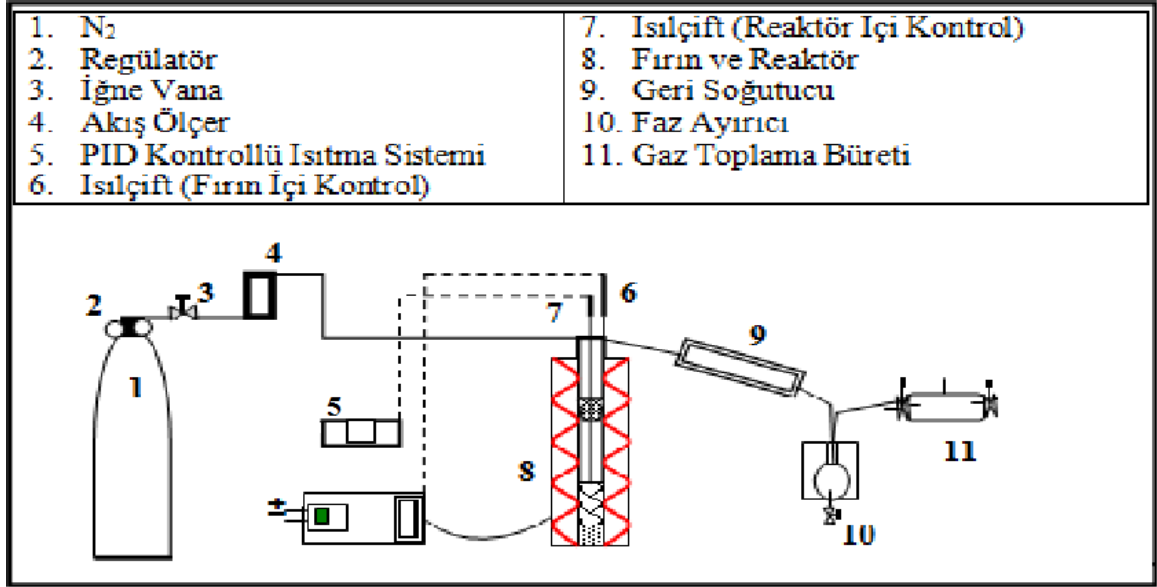
3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

Çalışmalarda, plastik atık olarak, polistiren için paketlenmede kullanılan atık köpükler, polipropilen için kozmetik kutularının kapaklarının atıkları ve alçak yoğunluklu polietilen için ise beyaz market poşet atıkları kullanılmıştır. Plastik atıklar, reaktöre beslenebilecek boyutlara getirmek için boyut küçültmesi dışında hiçbir işleme tabi tutulmamıştır.

3.1.1 Deney sistemi

Deneysel çalışmalarda kullandığımız deney sistemi şekil 3.1’ de verilmiştir. Deney sistemi, reaktör, yüksek sıcaklık seramik fırını, PID kontrol edicili ısıtma sistemi, N₂ gazı besleme tüpü, geri soğutucu ve sıvı ürün toplama kabından (faz ayırıcı) oluşmaktadır. Reaktör, 4.2cm çapında, 40 cm uzunluğunda, pyrex cam malzemeden yapılmış tüp kısmından ve yine aynı malzemeden yapılmış kapak kısmından oluşmaktadır. Reaktörün iç sıcaklığı ise, reaktör kapağının merkezinden reaktörün tüp kısmına uzanan ince cam boru şeklinde yuvaya yerleştirilen Ni-Cr-Ni ısılıçift ile ölçülmüştür. Atık plastik reaktörün tüp kısmının dibine yerleştirilmiştir. Reaktör dik olarak yüksek sıcaklık seramik fırın içerisine yerleştirilmiş ve PID kontrol edicili ısıtma sistemi ile sıcaklık kontrolü yapılmıştır. Fırın en fazla 1000 °C sıcaklığa kadar ısıtılabilir. Fırın 5 cm iç çapında 45 cm uzunluğunda seramik borudan imal edilmiş 1.5 kW gücündedir. Deney sırasında sıcaklık kontrolü için fırın ile reaktör arasına, reaktörle temas edecek şekilde Ni-Cr-Ni kontrol ısılıçifti yerleştirilerek fırın sıcaklığı okunmuştur. Reaktör çıkışında piroliz işlemi sırasında oluşan yoğunlaşabilen ürünleri yoğunlaştırmak için su soğutmalı geri soğutucu bulunmaktadır. Yoğunlaşmadan kalan buhar ürünlerin sıvı ürüne dönüşümü için geri soğutucu çıkışına tuz-buz karışımı ceketli musluklu sıvı ürün toplama kabı (faz ayırıcı) eklenmiştir.



Şekil 3.1 Yarı kesikli piroliz deney sistemi

3.2 Yöntem

Yapılan deneylerde, plastik atıklar şekil 3.1’ de gösterilen yarı kesikli deney sisteminde ısıl pirolize tabi tutulmuştur. Yapılan deneysel çalışmalar ve deney koşulları aşağıda ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

3.2.1 Deneyin yapılışı

Bu çalışmada, plastik atıkların pirolizi; sıcaklık ve plastik atık oranı gibi ürün verimini etkileyen parametreler değiştirilerek deneyler yapılmıştır.

Reaktöre plastik atıklar farklı oranlarda tartılarak konulmuş ve reaktör fırına yerleştirilmiştir. Kapatıldıktan sonra reaktörün içindeki oksijeni uzaklaştırmak ve inert ortam sağlamak amacıyla 2-3 defa 4-5 barlık bir azot gazı uygulanır daha sonra da boşaltılır. PID sıcaklık kontrol ediciye bağlı olan Ni-Cr-Ni ısıl çifti fırınla reaktörün arasına yerleştirilir ve reaktörün dış sıcaklığını ölçer. Sıcaklık göstergesine bağlı olan ısıl çift ise reaktörün içine yerleştirilir ve reaktörün iç sıcaklığını ölçer. Bu işlemler

bittikten sonra reaktör hazır hale gelir, yüksek sıcaklık seramik fırına yerleştirilir ve deney başlatılır.

Deney sonunda, tuz-buz karışımında yoğunlaşarak sıvı ürün toplama kabında biriken toplam sıvı miktarı sıvı ürün olarak, reaktörde kalan katı, katı kalıntı olarak alınmıştır. Katı ürün ve sıvı ürün toplamı ile başlangıçta reaktöre beslenen atık plastik miktarı arasındaki fark ise gaz (+ kayıp) miktarı olarak kabul edilmiştir. Katı, sıvı ve gaz (+kayıp) ürün miktarları belirlendikten sonra oluşum yüzdeleri aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

Numuneler hassas tartı ile tartıldıktan sonra reaktöre yerleştirilmiş, reaktör kapatıldıktan sonra azot gazı geçirilmiş ve fırına yerleştirilmiştir. 30 °C/dk hızında kademeli olarak ısıtılıp istenen iç sıcaklığa ulaşana kadar beklenip istenen sıcaklığa ulaştıktan sonra da 1 saat bekletilerek deneyi sonlandırılmıştır. Sonrasında reaktörün soğuması beklenmiş ve içindeki katı kalıntı alınıp tartılmıştır. Tuz-buz karışımında yoğunlaşarak sıvı ürün toplama kabında biriken toplam sıvı alınmıştır. Sıvı ve katı kalıntının miktarları tartılmış ve aradaki farktan ise gaz+kayıp hesaplanmıştır. Sıvı, katı ve gaz+kayıp ürün miktarları belirlendikten sonra oluşum yüzdeleri aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Katı kalıntı} = \frac{\text{Reaktörde kalan katı, g}}{\text{Reaktöre beslenen atık miktarı, g}} \times 100$$

$$\% \text{ Sıvı} = \frac{\text{Sıvı toplama kabında toplanan sıvı, g}}{\text{Reaktöre beslenen atık miktarı, g}} \times 100$$

$$\% \text{ Gaz} = \frac{\text{Reaktöre beslenen örnek, g} - (\text{Katı Kalıntı} + \text{sıvı}), \text{ g}}{\text{Reaktöre beslenen atık miktarı, g}} \times 100$$

Yarı kesikli piroliz deney sisteminde, sıvı ve gaz ürünlerin dönüşümlerinin toplamı toplam dönüşüm olarak kabul edilmiştir ve oluşan katı kalıntının reaktöre beslenen plastik atık miktarından çıkarılması ile belirlenmiştir. Buna göre toplam dönüşüm aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Toplam Dönüşüm} = \frac{\text{Reaktöre beslenen atık miktarı, g} - \text{Katı kalıntı, g}}{\text{Reaktöre beslenen atık miktarı, g}} \times 100$$

Çizelge 3.1 Piroliz deneylerinde uygulanan deney koşulları

Deney verileri	Sıcaklık, °C	Oran Plastik/P.Kalıntısı	Numune miktarı, g
PS	350	1	30
	400		30
	450		30
	500		30
PE	350	1	30
	400		30
	450		30
	500		30
PP	350	1	30
	400		30
	450		30
	500		30
PS/PE	350	5/1	25/5
	400		25/5
	450		25/5
	500		25/5
PS/PE	350	5/2	21.43/8.57
	400		21.43/8.57
	450		21.43/8.57
	500		21.43/8.57

Çizelge 3.1 Piroliz deneylerinde uygulanan deney koşulları (devam)

PS/PE	350	5/3	18.75/11.25
	400		18.75/11.25
	450		18.75/11.25
	500		18.75/11.25
PS/PE	350	5/4	16.66/13.33
	400		16.66/13.33
	450		16.66/13.33
	500		16.66/13.33
PS/PP	350	5/1	25/5
	400		25/5
	450		25/5
	500		25/5
PS/PP	350	5/2	21.43/8.57
	400		21.43/8.57
	450		21.43/8.57
	500		21.43/8.57
PS/PP	350	5/3	18.75/11.25
	400		18.75/11.25
	450		18.75/11.25
	500		18.75/11.25
PS/PE	350	5/4	16.66/13.33
	400		16.66/13.33
	450		16.66/13.33
	500		16.66/13.33
PS/PE/PP	350	2/5/3	6/9/15
	400		6/9/15
	450		6/9/15
	500		6/9/15
PS/PE/PP	350	3/3.5/3.5	9/10.5/10.5
	400		9/10.5/10.5
	450		9/10.5/10.5
	500		9/10.5/10.5

3.2.2 Ürün analizleri

Yarı kesikli reaktörde piroliz sonrası elde edilen sıvı ürünlerin yakıt olabilme özelliğini incelemek amacıyla iyot sayısı, fraksiyonlu destilasyon ve GC-MS analizlerine bakılmıştır. Ayrıca katı ürünlerin FTIR'da analizi yapılmıştır.

3.2.2.1 Katı kalıntı analizleri

Yapmış olduğumuz deneyler sonucunda sistemden katı olarak alınan maddelerin analizinde Mattson 1000 FTIR spektrofotometresi kullanılmıştır. Katı kalıntıların FTIR analizinde karbonize olmuş, ışık geçirgenliği olmayan katı ürünler KBr ile belli oranda seyreltilip FTIR'ları alınmıştır.

3.2.2.2 Sıvı ürün analizleri

Sıvı ürünlere fraksiyonlu destilasyon, iyot sayısı ve GC-MS analizleri yapılmıştır.

3.2.2.2.1 Fraksiyonlu destilasyon

Kaynama noktası farklarından yararlanarak birbiri içerisinde çözünebilen sıvıları birbirinden ayırma işlemine fraksiyonlu destilasyon (ayrimsal damıtma) denir. Bu yöntem akaryakıtların özelliğini ve cinsini aydınlatmaya yarayan bir yöntemdir. Bu analizde; yakıt ısıtılarak buharlaştırılır. Buhar, bir soğutucudan geçirilerek, yoğunlaşan yakıt bir ölçü kabında toplanır. Kaynama noktası en düşük olan sıvı önce buharlaşır, en yüksek olan ise en sona kalır.

3.2.2.2.2 Setan sayısı

Dizel motorunun en önemli hassası olan gecikme süresinin belli bir seviyede olmasını, yani yakıtın kendi kendine tutuşabilme kabiliyetini gösteren ölçüye "setan sayısı" denir.

Oktan sayısı gibi ölçülebilen bir birimdir. Oktan sayısı ile setan sayısını şöyle mukayese edebiliriz. Benzin bahsinde gördüğümüz gibi benzin motorlarında ateşleme olduktan sonra karışımın basınç ve sıcaklığının birden bire yükselmesiyle alev cephesine uzak olan kısımların kendiliklerinden tutuşarak anormal bir yanma meydana getirmesi istenmeyen vuruntu hadisesidir. Yani benzin motorlarında karışımın kendi kendine tutuşması istenmez, bu şartı da aromatik hidrokarbonlar sağlar. Benzin motorlarında nasıl ki vuruntuya karşı mukavemet oktan sayısı ile gösterilir ve bunun yüksek olması istenirse, dizel motorlarında da dizel vuruntusuna karşı mukavemet, setan sayısı ile ifade edilir ve bunun yüksek olması istenir. Sonuç olarak: oktan sayısı ve setan sayısı birbirine tamamen zıt iki özelliktir. Bir yakıt için oktan sayısının yükselmesi setan sayısının düşmesi demektir. Setan sayısı yakıtın yanma kalitesini gösteren ve aynen oktan sayısı gibi ölçülebilen, bir birimdir. Setan sayısı tayininde de iki ayrı sıvı muhtelif nispetlerde karıştırılarak numune yakıtın vuruntusuna eşit vuruntu yapan durum setanın %'si olarak tespit edilir. Burada kullanılan setan, kendiliğinden ateşlenme hassası çok iyi olan ve itibarı olarak 100 kabul edilen bir mayi, Alfa - Metil naftalin ise kendiliğinden ateşleme kabiliyeti çok zayıf ve itibarı olarak "0" kabul edilen bir mayidir. Mesela % 45 setan ve % 55 alfa-metil naftalin karışımının standart test motorundaki vuruntusu, setan sayısı tayin edilecek dizel yakıtının vuruntusuna eşit ise bu yakıtın setan sayısı 45'dir denir.

Setan sayısının tayini zor, pahalı ve zaman alan bir deneysel yöntem olduğundan setan sayısı yerine, bu değer hakkında yaklaşık bilgi verebilecek olan ve "Dizel indeks" adı verilen bir sayı kullanılmaktadır. Dizel indeksi, **Anilin Noktası** ve **API gravite** değerlerinin bilinmesi halinde hesaplama ile bulunabilmektedir.

$$\text{Dizel indeksi} = \frac{\text{API Gravite (60 }^\circ\text{F)} \times \text{Anilin Noktası (}^\circ\text{F)}}{100}$$

Anilin noktası: Anilin, aromatik hidrokarbonları her zaman yalnızca parafinikleri sıcakta eritebilen bir çözücüdür. Anilin noktası, eşit hacimde anilin ve

numunenin, minimum kritik çözünme sıcaklığıdır. Anilin ile destilasyondan alınan bir fraksiyonu karıştırılır ve ısıtılır, sıcakta numune anilin içinde tamamen erir, fakat karışım soğumaya bırakıldığında parafinlerin yavaş yavaş ayrılmaya başladığı görülür. İşte bu ayrılmanın sonuçlanıp eriyip içinde iki ayrı tabakanın meydana geldiği sıcaklık derecesi, “Anilin Noktası” olarak tarif edilir.

Anilin noktası testi dizel yakıtındaki parafinik yapıli hidrokarbonların arasındaki ilişkiyi gösterir. Anilin noktasının yüksek oluşu yakıtta parafinik hidrokarbonun yüksek olduğunu gösterir. Yukarıdaki formülden de görüleceği gibi anilin noktası yüksek ise dizel indeksi de yüksektir. Parafinik hidrokarbonların kolay yanma hassası yüksek olduğundan dizel yakıtlarda tercih edilirler (Anonim 2011). Dizel indeksi ile setan sayısı arasında olan bağlantı çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Dizel indeksi ile setan sayısı arasındaki bağlantı

Dizel indeksi	Setan sayısı	Dizel indeksi	Setan sayısı
0	18	50	50
5	20	55	53
10	24	60	56
15	28	65	59
20	30	70	62
25	34	80	65
30	37	85	68
35	40	90	71
40	43	95	75
45	46	100	78

3.2.2.2.3 GC-MS

Sıvı ürün analizleri Thermo Finnigan marka, DSQ-250 model GC-MS sisteminde uzunluğu 30 m ve çapı 0,25 mm olan Rtx-5MS kapiler kolon kullanılarak

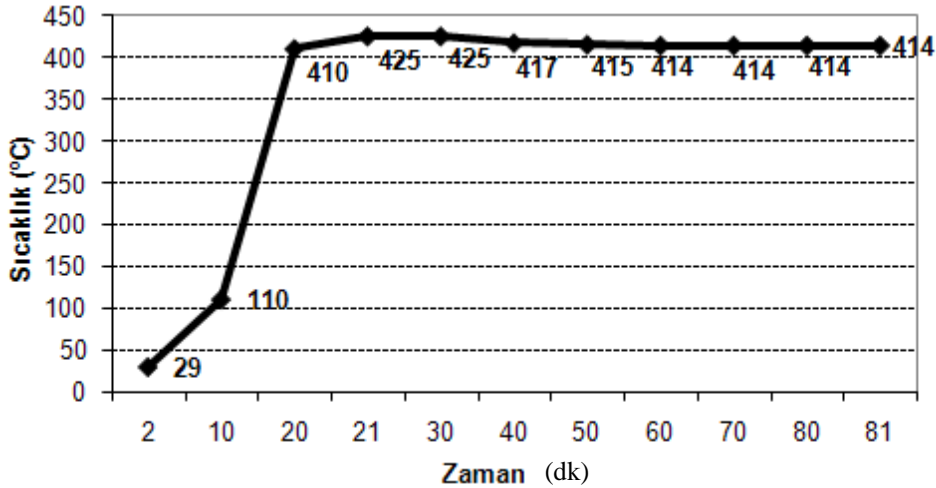
analizlenmiştir. GC-MS analizinde enjeksiyon bölgesinin sıcaklığı 225 °C ve aktarım hattının sıcaklığı ise 300°C olarak alınmıştır. Analizler kapiler kolona bir sıcaklık programı uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Analizlere kolon 50 °C giriş sıcaklığında iken başlanmış ve 2 dakika beklemeden sonra 5 °C/dk ısıtma hızında 300 °C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta da 20 dakika bekletilmiştir. Cihazda taşıyıcı gaz olan helyumun akış hızı 0,7 ml/dk'dır. Analizden elde edilen ürünlerin tanımlanmasında Willey7N kütüphanesi kullanılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Çalışma kapsamında, PS, PE, PP plastik atıkların pirolizi araştırılmıştır. Bu doğrultuda, ısıl piroliz için reaktöre tartılarak konulan PS, PE, PP atık parçaları başlangıçta ısıl olarak parçalanmış ve gaz faza dönüşmüştür. Deneyler sonucunda elde edilen sıvı GC-MS’de analiz edilmesi sonucunda dönüşüm yüzdelere sıcaklık ve plastik atık oranının etkisi incelenmiş ve katı kalıntının FTIR’ı çekilerek yapısı anlaşılmaya çalışılmıştır.

4.1 Piroliz Fırını Isıtma Hızı

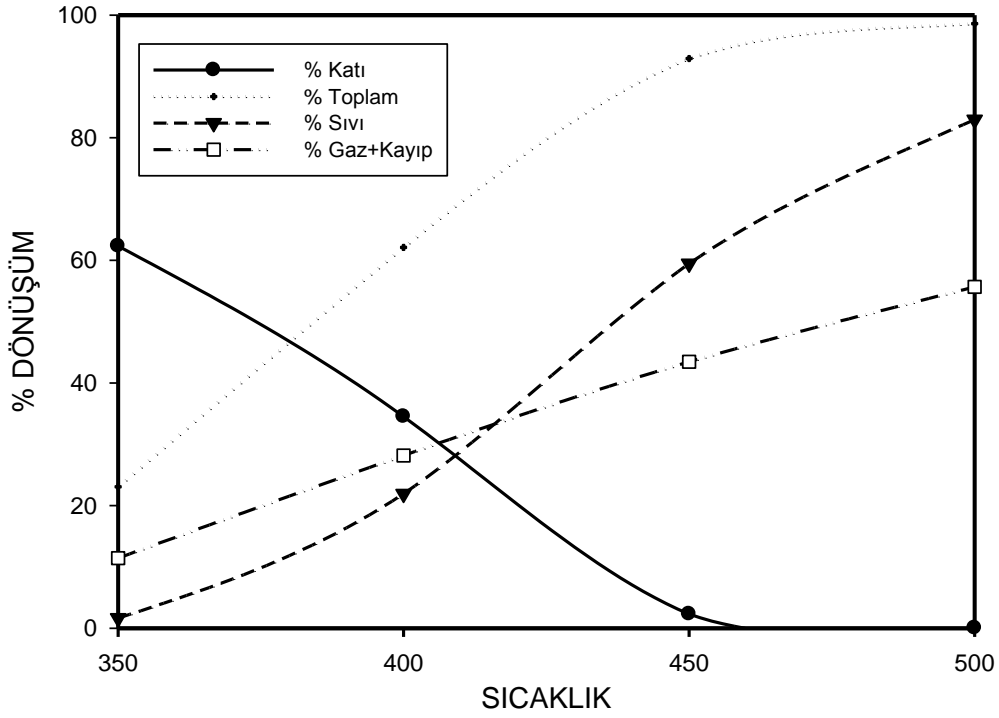
DeneySEL çalışmaya başlanmadan önce piroliz deneylerinin gerçekleştirildiği fırının ısıtma hızı test edilmiştir. 425 °C’ye ayarlanan fırın sıcaklığı, başlangıçta 29 °C iken 21 dakikalık ısıtma sonucunda 425 °C’ye ulaşmıştır. Daha önce belirlediğimiz piroliz süresi olan 60 dakikalık süre boyunca da sıcaklık değişimi şekil 4.1’deki grafikte görüldüğü gibidir. Deneyler sırasında, fırın sıcaklığı sürekli kontrol edilerek istenen sıcaklıkta sabit tutulmaya çalışılmıştır. Yapılan bu çalışmaya göre, ısıtma hızı yaklaşık 20 °C/dk’dır. Genel olarak bütün deneylerde de benzer ısıtma hızı ile çalışılmıştır.



Şekil 4.1 Piroliz fırını ısıtma hızı

4.2 Sıcaklık Etkisi

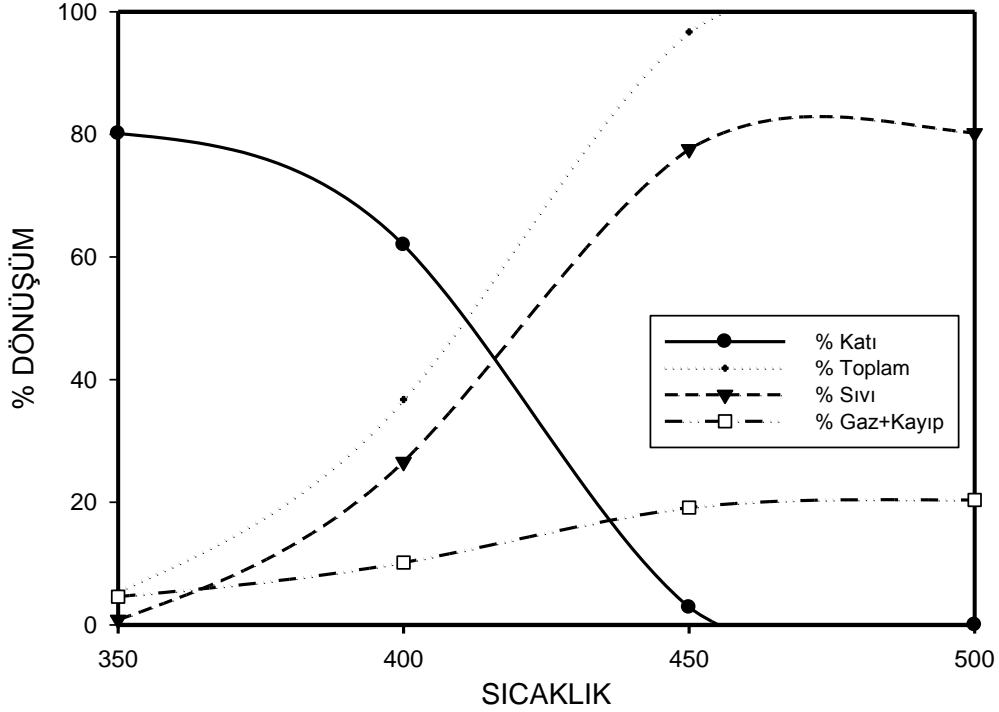
PS, PE, PP atıkların $0,31 \text{ min}^{-1}$ N_2 akış hızında, atmosferik basınçta, 60 dakikalık piroliz süresinde, 350°C , 400°C , 450°C ve 500°C sıcaklıklarında, ısıl piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Deneylerden elde edilen sıvı, katı ve gaz+kayıp miktarların sıcaklık ile değişimleri şekil 4.2, 4.3 ve 4.4’de verilmiştir.



Şekil 4.2 PS Piroliz sıvı ürününün ısıl bozundurmasının sıcaklık ile değişimi

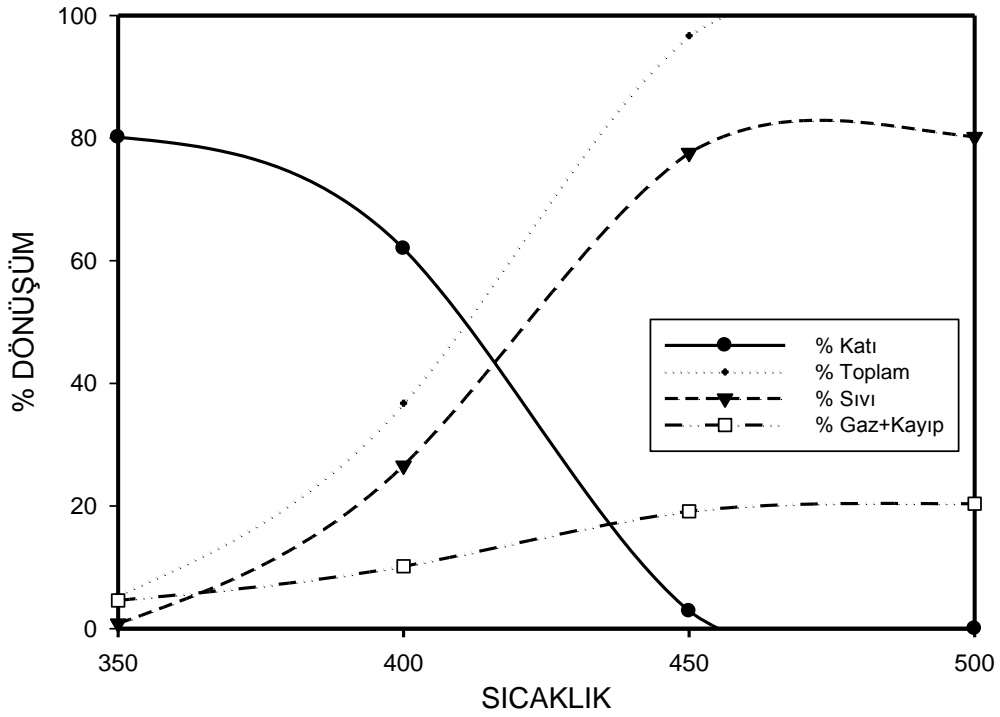
Şekil 4.2’de polistirenin pirolizi sonucu elde edilen sıvı, katı, gaz+kayıp yüzdelerinin sıcaklıkla değişimi verilmiştir. Şekilde ayrıca, sıvı+gaz ürün oluşumu toplam dönüşüm olarak grafiğe geçirilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 350°C ’de yapılan deneylerde sıvı yüzdesi % 1,64 olarak, katı yüzdesi % 62,33, gaz+kayıp yüzdesi % 11,43 ve toplam dönüşüm yüzdesi % 23,08 olarak bulunmuştur. Sıcaklık 400°C ’ye çıktığında bu değerlerden sıvı, gaz ve toplam dönüşüm değerinin arttığı ve katı kalıntı miktarının ise düştüğü görülmüştür. Sıcaklık değeri 400°C ’den 450°C ’ye çıkarıldığında bu değerler sırasıyla % 59,46 sıvı, % 2,29 katı, % 43,46 gaz+kayıp ve % 92,92 toplam dönüşüm olmuştur. Bu ani sıçramanın nedeni 400°C ’nin altında polistirenin yeteri kadar

parçalanmadığı, 450°C’de ise parçalanma için gerekli enerjinin sağlanabildiği şeklinde yorumlanmaktadır.



Şekil 4.3 PE Piroлиз sıvı ürününün ısıl bozundurmasının sıcaklık ile değişimi

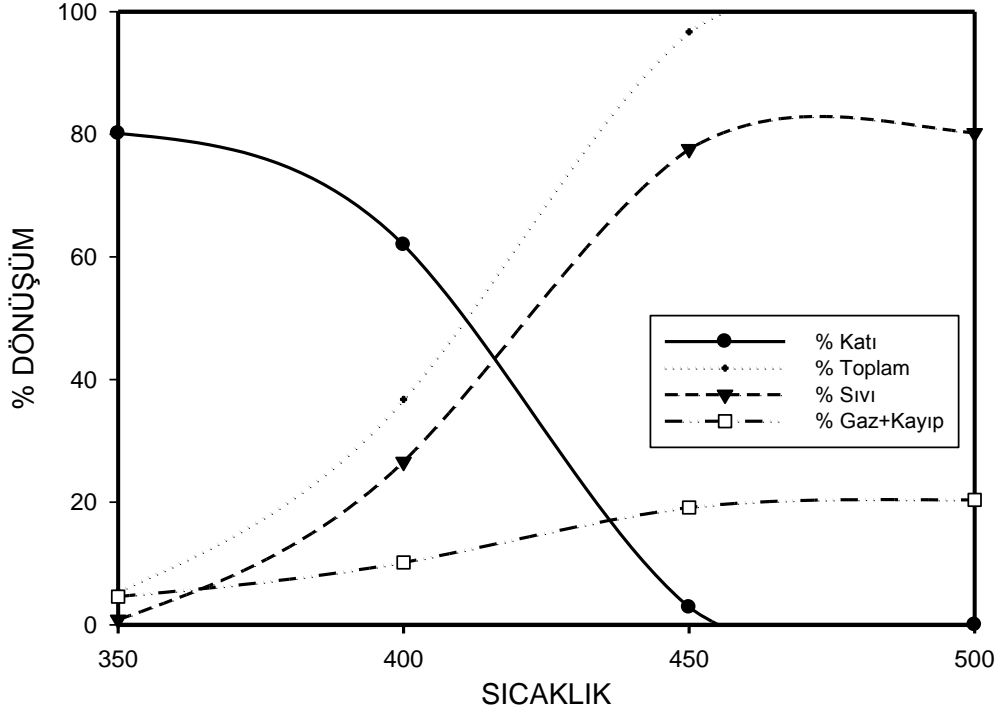
Şekil 4.3’de polietilenin pirolizi sonucu elde edilen sıvı, katı, gaz+kayıp yüzdelerinin sıcaklıkla değişimi verilmiştir. Şekilde ayrıca, sıvı+gaz ürün oluşumu toplam dönüşüm olarak grafiğe geçirilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 350°C’de yapılan deneylerde sıvı yüzdesi % 1,01 olarak, katı yüzdesi % 83,66 olarak, gaz+kayıp yüzdesi % 0,49 ve toplam dönüşüm yüzdesi % 1,51 olarak bulunmuştur. Sıcaklık değeri 350°C’den 400°C’ye çıkarıldığında bu değerler sırasıyla % 14,037 sıvı, % 68,13 katı, % 22,47 gaz+kayıp ve % 26,52 toplam dönüşüm olmuştur. Sıcaklık değeri 400°C’den 450°C ye çıkarıldığında ise bu değerler sırasıyla % 30,82 sıvı, % 22,25 katı, % 51,23 gaz+kayıp ve % 72,05 toplam dönüşüm olmuştur. 450°C sıcaklığın üstünde 500 °C’de yapılan deneyde ise 450°C’ de elde edilen yüzde dönüşümlere yakın değerler elde edilmiştir.



Şekil 4.4 PP piroliz sıvı ürününün ısıl bozundurmasının sıcaklık ile değişimi

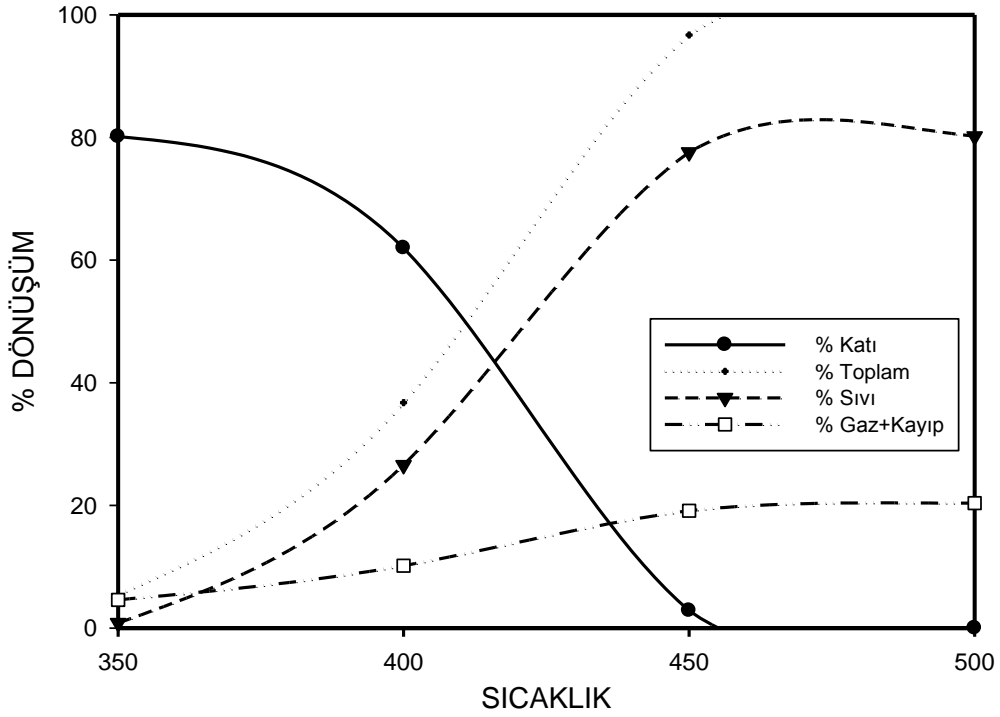
Şekil 4.4'te polipropilenin pirolizi sonucu elde edilen sıvı, katı, gaz+kayıp yüzdelerinin sıcaklıkla değişimi verilmiştir. Şekilde ayrıca, sıvı+gaz ürün oluşumu toplam dönüşüm olarak grafiğe geçirilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi sıvı yüzdesi 350°C'de % 0,83 olarak, 400°C'de % 26,59 olarak, 450°C'de % 77,58 olarak ve 500°C'de ise % 80,18 olarak bulunmuştur. Katı yüzdesi 350 °C'de % 80,14 olarak, 400°C'de % 61,98 olarak, 450°C'de % 2,84 olarak ve 500°C'de ise % 0,03 olarak bulunmuştur. Beklenildiği gibi toplam dönüşüm ve gaz yüzdesi de sıcaklıkla artış göstermektedir.

4.3 Plastik Atıkların Oranlarının Etkisi



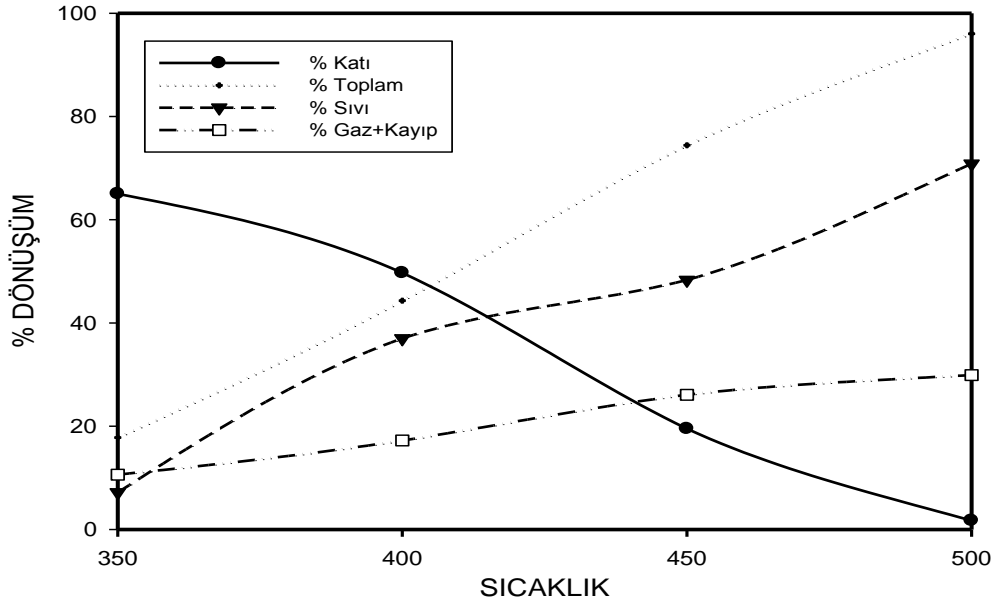
Şekil 4.5 PS/PE'nin 5/1 oranında ısıl bozundurmasının sıcaklık ile değişimi

Şekil 4.5'te polistiren ve polietilenin pirolizi sonucu elde edilen sıvı, katı, gaz+kayıp yüzdelерinin sıcaklıkla değişimi verilmiştir. Şekilde ayrıca, sıvı+gaz ürün oluşumu toplam dönüşüm olarak grafiğe geçirilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 350°C'de yapılan deneylerde sıvı yüzdesi % 11,71 olarak, katı yüzdesi % 65,65, gaz yüzdesi % 5,01 ve toplam dönüşüm yüzdesi % 16,72 olarak bulunmuştur. Sıcaklık 400°C'ye çıktığında ise sıvı yüzdesi % 52,63, katı yüzdesi % 29,7, gaz+kayıp yüzdesi % 17,78 ve toplam dönüşüm yüzdesi % 34,85 olarak bulunmuştur. 450°C sıcaklığın üstünde 500°C'de yapılan deneyde ise 450°C'de elde edilen yüzde dönüşümlere yakın değerler elde edilmiştir.



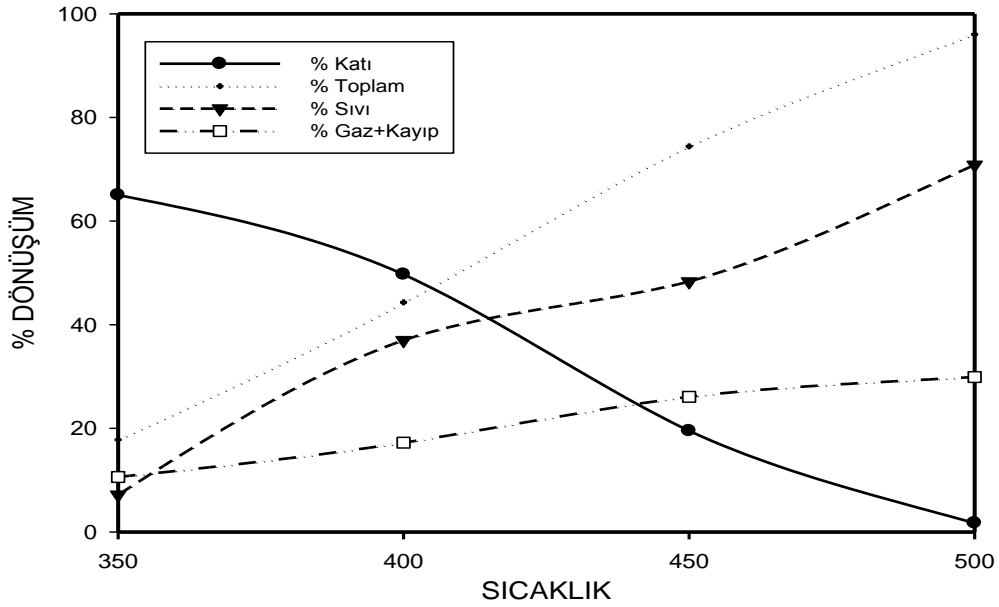
Şekil 4.6 PS/PE'nin 5/2 oranında ısıl bozundurmasının sıcaklık ile değişimi

Şekil 4.6'da polistiren ve polietilenin pirolizi sonucu elde edilen sıvı, katı, gaz+kayıp yüzdelерinin sıcaklıkla değişimi verilmiştir. Şekilde ayrıca, sıvı+gaz ürün oluşumu toplam dönüşüm olarak grafiğe geçirilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 350°C'de yapılan deneylerde sıvı yüzdesi % 10,74 olarak, katı yüzdesi % 54,73, gaz+kayıp yüzdesi % 21,9 ve toplam dönüşüm yüzdesi % 32,64 olarak bulunmuştur. Sıcaklık 400°C'ye çıktığında beklenildiği gibi bu değerlerden sıvı, gaz ve toplam dönüşüm değerinin arttığı ve katı kalıntı miktarının ise düştüğü görülmüştür. Sıcaklık değeri en yüksek değere yani 500°C'ye ulaştığında ise sırasıyla %83,9 sıvı, %2,01 katı, % 62,21 gaz+kayıp ve % 97,08 toplam dönüşüm olmuştur.



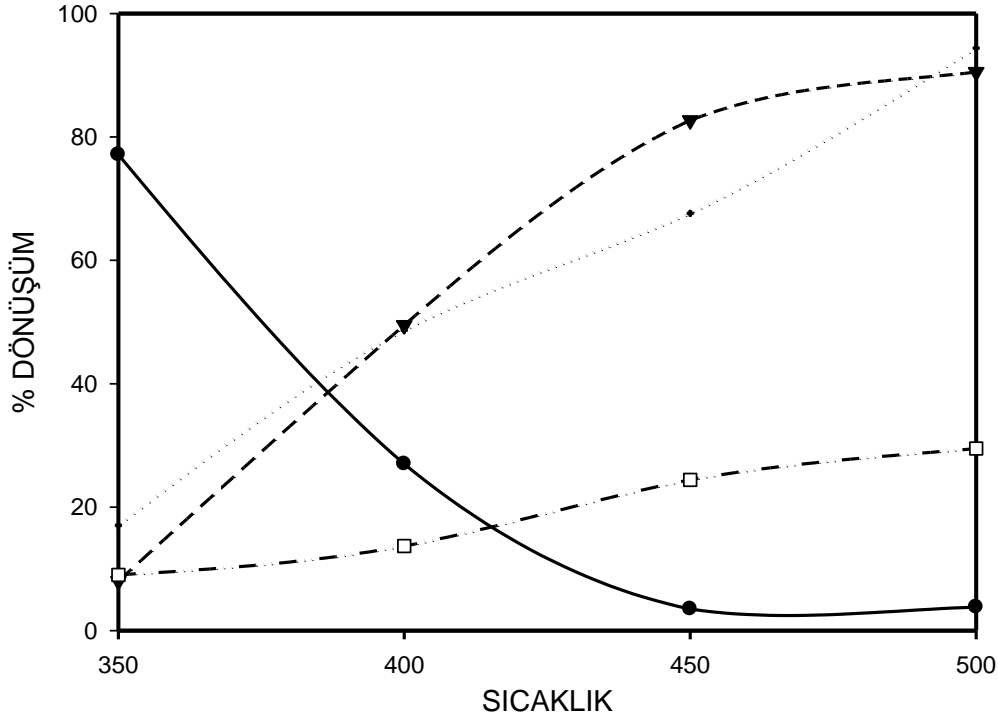
Şekil 4.7 PS/PE'nin 5/3 oranında ısıl bozundurmasının sıcaklık ile değişimi

Şekil 4.7'de polistiren ve propilenin pirolizi sonucu elde edilen sıvı, katı, gaz+kayıp yüzdelерinin sıcaklıkla değişimi verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 350 °C'de yapılan deneylerde sıvı yüzdesi en az seviyede ve sıcaklığın artmasıyla sıvı yüzdesinde beklenen artış görülmüştür. Ayrıca sıcaklığın artmasıyla gaz ve toplam dönüşüm değerinin arttığı ve katı kalıntı miktarının ise düştüğü görülmüştür.



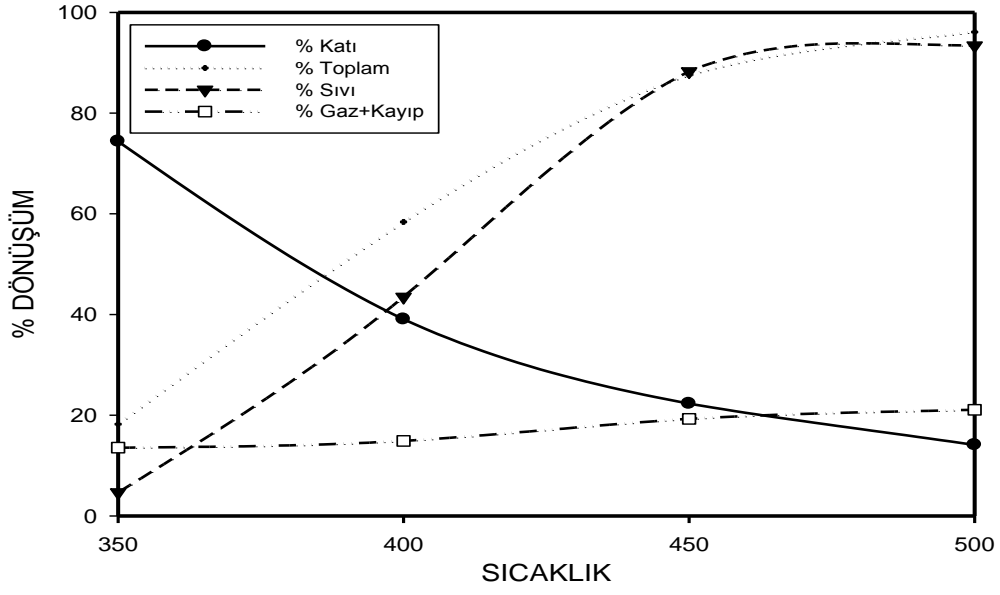
Şekil 4.8 PS/PE'nin 5/4 oranında ısıl bozundurmasının sıcaklık ile değişimi

Şekil 4.8’de polistiren ve polietilenin pirolizi sonucu elde edilen sıvı, katı, gaz+kayıp yüzdelерinin sıcaklıkla değışimi verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi sıcaklığın artmasıyla sıvı, gaz ve toplam dönüşüm değeri nin arttığı ve katı kalıntı miktarının ise düştüğü görülmüştür. Örneğin sıcaklık değeri 400°C’den 450°C’ye çıkarıldığında bu değeri ler sırasıyla % 58,11 sıvı, % 25,85 katı, % 11,76 gaz+kayıp ve % 69,87 olmuştur.



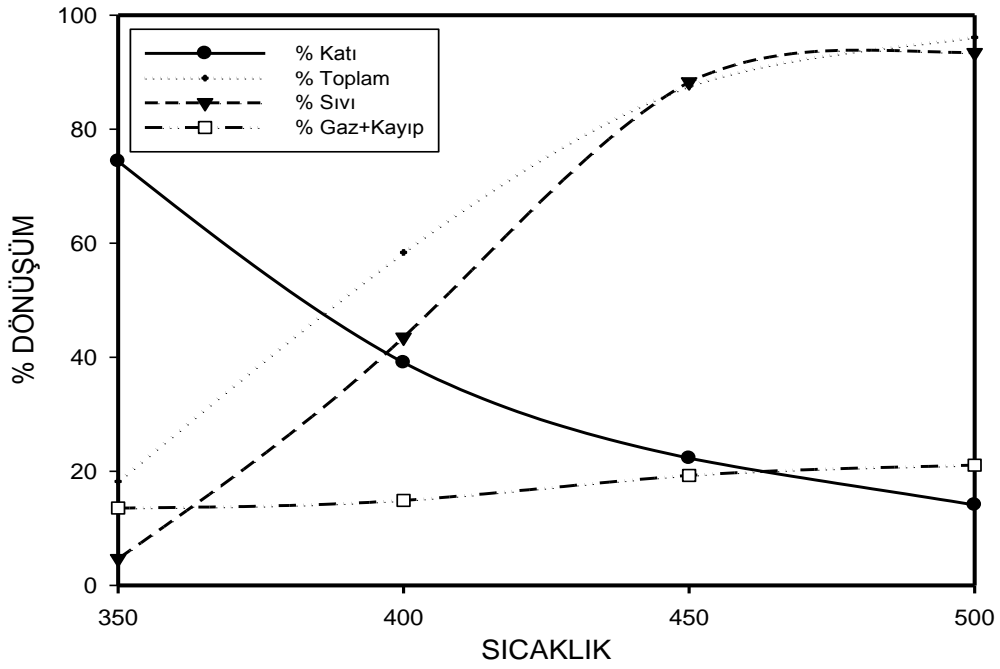
Şekil 4.9 PS/PP'nin 5/1 oranında ısıl bozundurmasının sıcaklık ile değışimi

Şekil 4.9’da polistiren ve polipropilenin pirolizi sonucu elde edilen sıvı, katı, gaz+kayıp yüzdelерinin sıcaklıkla değışimi verilmiştir. Şekilde ayrıca, sıvı+gaz ürün oluşumu toplam dönüşüm olarak grafiğe geçirilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 350°C’de yapılan deneylerde sıvı yüzdesi % 8,026 olarak, katı yüzdesi % 77,12, gaz yüzdesi % 9,016 ve toplam dönüşüm yüzdesi % 17,04 olarak bulunmuştur. Sıcaklık arttıkça beklenildiği gibi bu değeri lerden sıvı, gaz ve toplam dönüşüm değeri nin arttığı ve katı kalıntı miktarının ise düştüğü görülmüştür.



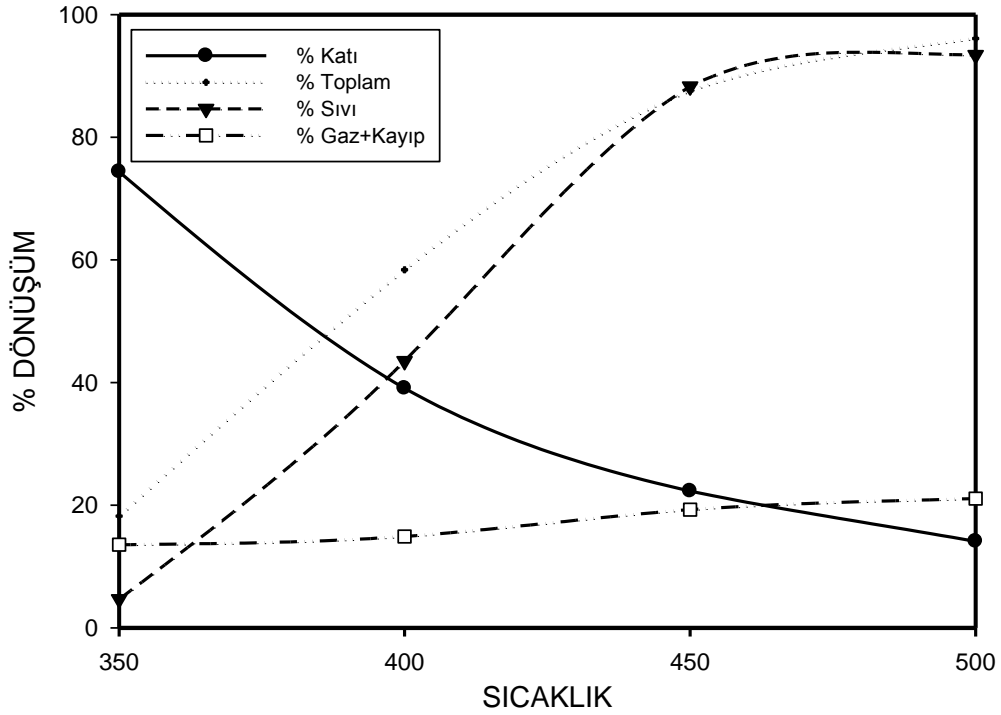
Şekil 4.10 PS/PP'nin 5/2 oranında ısıl bozundurmasının sıcaklık ile değişimi

Şekil 4.10'da polistiren ve polipropilenin pirolizi sonucu elde edilen sıvı, katı, gaz+kayıp yüzdelerinin sıcaklıkla değişimi verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça beklenildiği gibi bu değerlerden sıvı, gaz ve toplam dönüşüm değerinin arttığı ve katı kalıntı miktarının ise düştüğü görülmüştür.



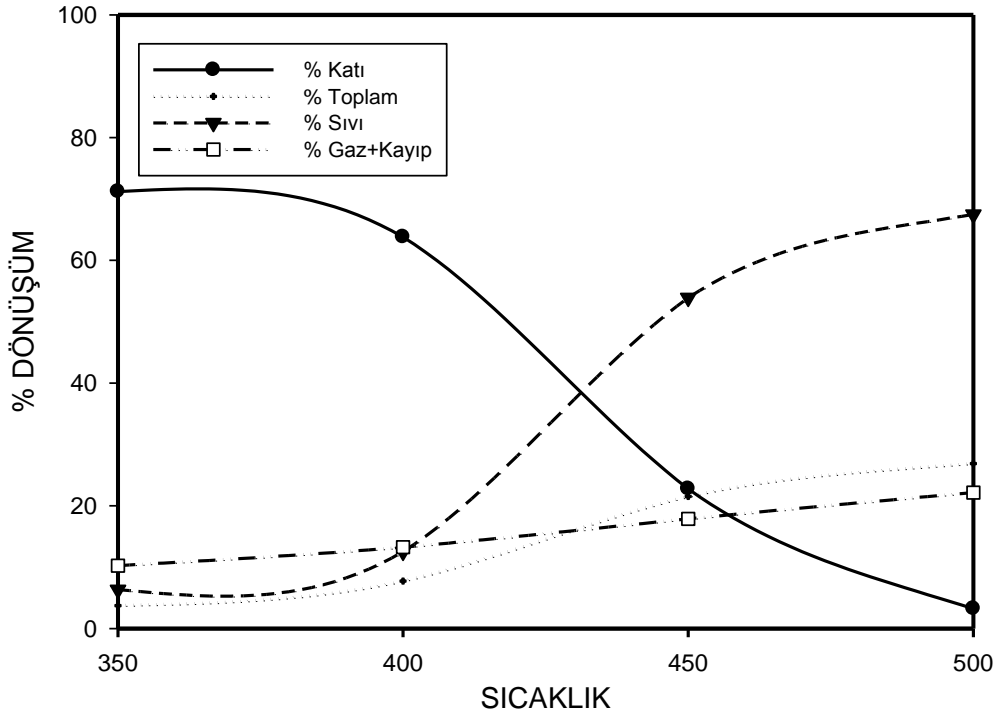
Şekil 4.11 PS/PP'nin 5/3 oranında ısıl bozundurmasının sıcaklık ile değişimi

Şekil 4.11’de polistiren ve polipropilenin pirolizi sonucu elde edilen sıvı, katı, gaz+kayıp yüzdelerinin sıcaklıkla değişimi verilmiştir. Şekilde ayrıca, sıvı+gaz ürün oluşumu toplam dönüşüm olarak grafiğe geçirilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 450°C’de yapılan deneylerde sıvı yüzdesi % 39,45 olarak, katı yüzdesi % 23,01, gaz yüzdesi % 49,88 ve toplam dönüşüm yüzdesi % 75,33 olarak bulunmuştur. Sıcaklık arttıkça beklenildiği gibi bu değerlerden sıvı, gaz ve toplam dönüşüm değerinin arttığı ve katı kalıntı miktarının ise düştüğü görülmüştür.



Şekil 4.12 PS/PP’nin 5/4 oranında ısıl bozundurmasının sıcaklık ile değişimi

Şekil 4.12’de polipropilenin pirolizi sonucu elde edilen sıvı, katı, gaz+kayıp yüzdelerinin sıcaklıkla değişimi verilmiştir. Şekilde ayrıca, sıvı+gaz ürün oluşumu toplam dönüşüm olarak grafiğe geçirilmiştir. Sıcaklık arttıkça bu değerlerden sıvı, gaz ve toplam dönüşüm değerinin arttığı ve katı kalıntı miktarının ise düştüğü görülmüştür.



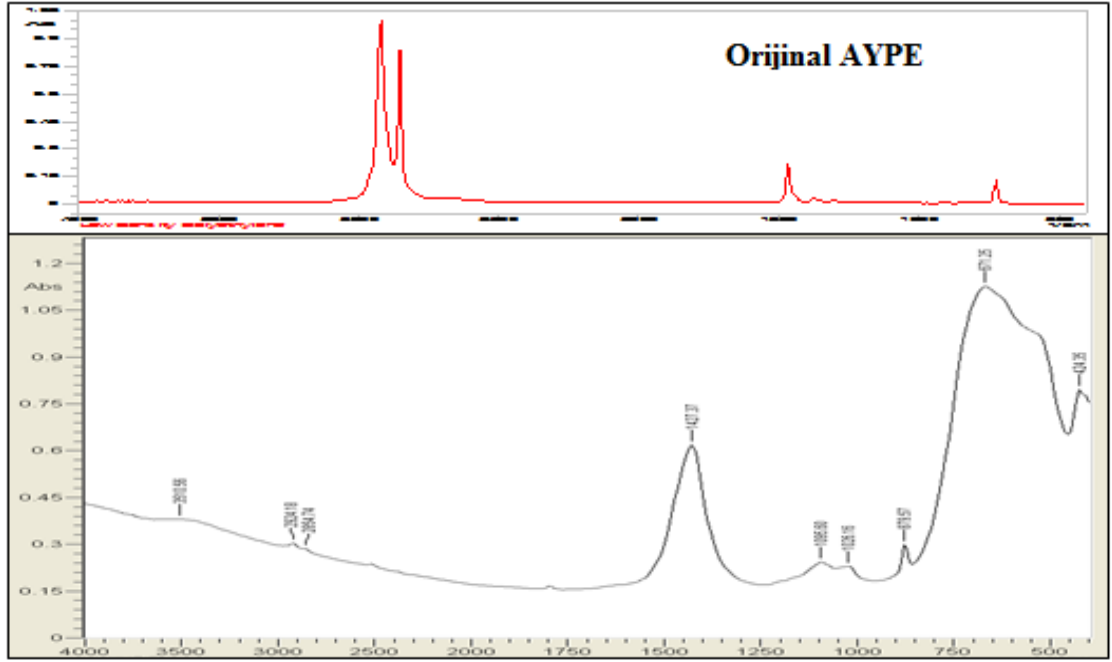
Şekil 4.13 PS/PP/PE'nin 2/5/3 oranında ısıl bozundurmasının sıcaklık ile değişimi

Şekil 4.13'de polistiren, polietilen ve polipropilenin pirolizi sonucu elde edilen sıvı, katı, gaz+kayıp yüzdelerinin sıcaklıkla değişimi verilmiştir. Şekilde ayrıca, sıvı+gaz ürün oluşumu toplam dönüşüm olarak grafiğe geçirilmiştir. Sıcaklık arttıkça bu değerlerden sıvı, gaz ve toplam dönüşüm değerinin arttığı ve katı kalıntı miktarının ise düştüğü görülmüştür.

4.3.1 Ürün analizleri

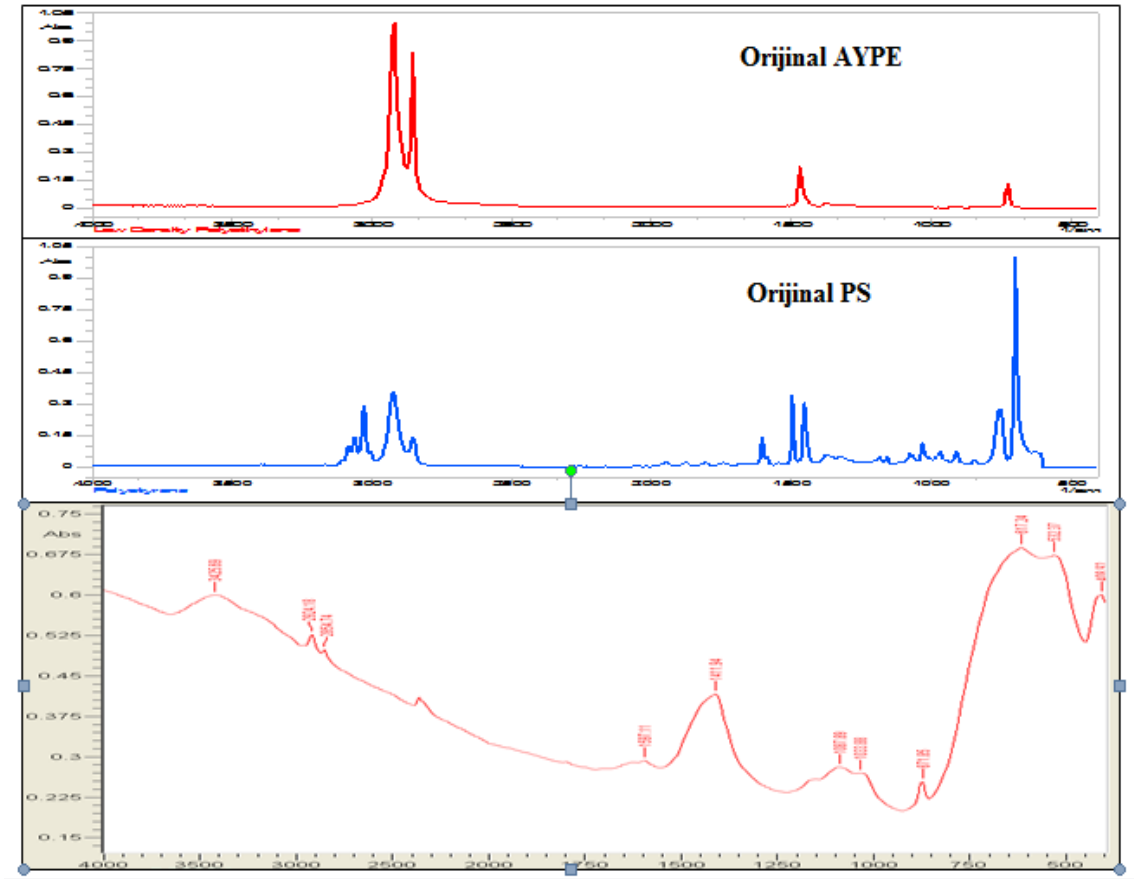
4.3.1.1 Katı ürün analizleri

Isıl piroliz deneyleri sonucunda reaktörde kalan katı kalıntı çıkarılarak FTIR spektrumu alınmak üzere numune olarak saklanmıştır. Bu numunelerden, ısıl piroliz sonucu elde edilen numuneler Mattson 1000 FTIR spektrofotometresi kullanılarak FTIR'ları çekilmiştir. Isıl piroliz sonucu elde edilen katı kalıntıların FTIR spektrumu şekil 4.14, 4.15 ve 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.14 AYPE ve AYPE'nin pirolizinden elde edilen katı kalıntının FTIR sonuçları

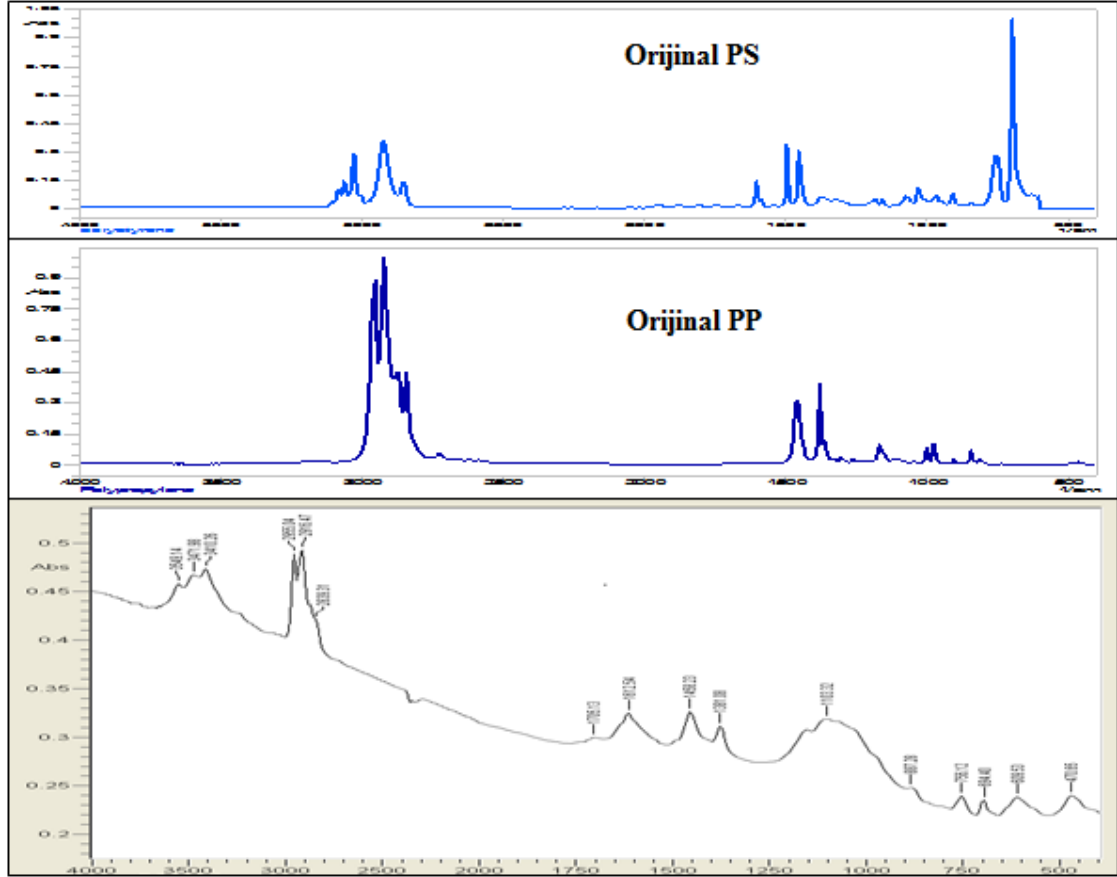
Şekil 4.14 incelendiğinde, orijinal AYPE'nin FTIR analizinde yaklaşık 700 cm⁻¹, 1700 cm⁻¹ aralığı ve 3000 cm⁻¹ dalga boylarında titreşimler görülmektedir. 1600-1700 cm⁻¹ arası titreşimler C=C veya C=O esneme titreşimlerini göstermektedir. 3000 cm⁻¹ civarındaki titreşimler ise Serbest -OH titreşimlerini göstermektedir. AYPE'nin ısı pirolizi sonucu elde edilen katı kalıntıda 3000 cm⁻¹ dalga boyları aralığında görülen titreşimlerde azalma olurken, titreşimler 650 cm⁻¹-1500 cm⁻¹ dalga boyları arasında yoğunlaşmaktadır. Spektrumlardan da görüldüğü gibi 2854-2924 cm⁻¹ arası dalga boyları, alifatik bileşiklerin C-H esneme titreşimine ve 1095-1427 cm⁻¹ arası dalga boyları ise yine alifatik bileşiklerin C-H titreşimlerine karşılık gelmektedir.



Şekil 4.15 AYPE, PS ve PS+PE'nin 3/5 oranında karıştırılmasıyla yapılan pirolizden elde edilen katı kalıntının FTIR sonuçları

Orijinal AYPE'nin FTIR analizinde yaklaşık 700 cm^{-1} , 1700 cm^{-1} aralığı ve 3000 cm^{-1} dalga boylarında titreşimler görülmektedir. $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ arası titreşimler C=C veya C=O esneme titreşimlerini göstermektedir. 3000 cm^{-1} civarındaki titreşimler ise serbest -OH titreşimlerini göstermektedir. PS₅PP₃'ün ısıl pirolizi sonucu elde edilen katı kalıntıda, orijinal PS'de 680 cm^{-1} dalga boyunda görülen pik PS₅PP₃ karışımında da görülmüştür. 1411 cm^{-1} dalga boyunda görülen titreşimlerin yoğunlaşması karışımda PS oranının fazla olduğunu göstergesidir. Çünkü orijinal PS' de 1500 cm^{-1} dalga boyunda piklerde yoğunluk vardır. 2854 cm^{-1} - 2924 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler orijinal PS ve orijinal PE'de de görülmektedir. Şekil 4.14 incelendiğinde saf AYPE'nin, saf PS'nin ve AYPE'nin PS ile pirolizi sonucu elde edilen katı kalıntının FTIR analizleri incelendiğinde işlem görmüş piroliz kalıntılarının farklı pikler oluşturduğunu

görmekteyiz. Bu da bize AYPE ve PS'nin ısıtma işlemi sonucunda kimyasal yapısının değiştiğini ve daha küçük molekül ağırlıklı gruplara dönüştüğünü açıkça anlatmaktadır.



Şekil 4.16 PS, PP ve PS+PP'nin 3/5 oranında karıştırılmasıyla yapılan pirolizden elde edilen katı kalıntının FTIR sonuçları

Orijinal PS'de $660\text{ cm}^{-1} - 750\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında görülen pik, PS_5PP_3 'ün ısıtma pirolizi sonucu elde edilen katı kalıntıda da görülmüştür. $2911\text{ cm}^{-1} - 2955\text{ cm}^{-1}$ dalga boylarındaki pikler orijinal PS ve orijinal PP' de de görülmektedir. Şekil 4.15 incelendiğinde saf PS'nin, saf PP' nin ve PS'nin PP ile pirolizi sonucu elde edilen katı kalıntının FTIR analizleri incelendiğinde işlem görmüş piroliz kalıntılarının farklı pikler oluşturduğunu görmekteyiz. Bu da bize PS ve PP'in ısıtma işlemi sonucunda kimyasal yapısının değiştiğini ve daha küçük molekül ağırlıklı gruplara dönüştüğünü açıkça anlatmaktadır.

4.3.1.2 Sıvı ürün analizleri

PS, PP ve PE atıklarının ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürünler iyot sayısı, fraksiyonlu destilasyon ve GC-MS analizleri yapılmıştır. Analizler sırasıyla aşağıda anlatılmıştır.

4.3.1.2.1 Fraksiyonlu destilasyon

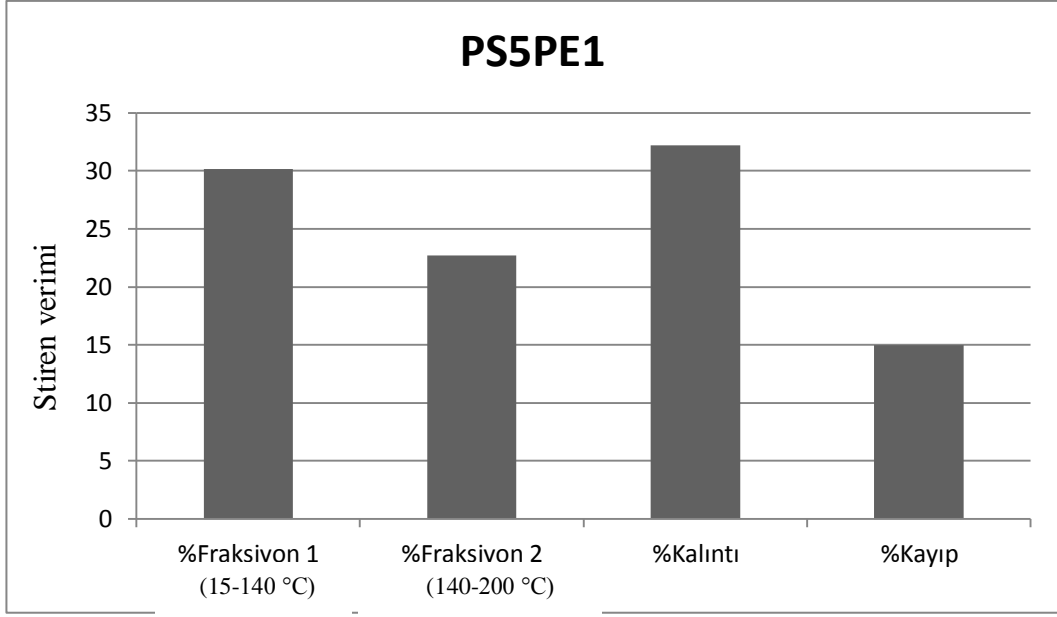
Isıl bozunma deneylerinden elde edilen sıvı ürünlerin fraksiyonlu destilasyonu yapılmıştır. Genellikle destilasyon sonrasında yedi farklı fraksiyon meydana gelir. Bu fraksiyonlar;

- Gaz, Kaynama aralığı: $< 15,5$ °C
- Gazolin (Hafif Nafta), Kaynama aralığı: $15,5-149$ °C
- Kerosin (Orta Nafta), Kaynama aralığı: $149-232$ °C
- Gaz Yağı, Kaynama aralığı: $232-343$ °C
- Hafif vakum gazyağı, Kaynama aralığı: $343-371$ °C
- Ağır vakum gaz yağı, Kaynama aralığı: $371-566$ °C
- Atık, Kaynama aralığı: >566 °C'dir. (Anonim 11)

Yapılan destilasyon sonucunda 2 farklı fraksiyon ve balonda kalan kalıntı olarak elde edilmiştir. Fraksiyonlar şöyledir:

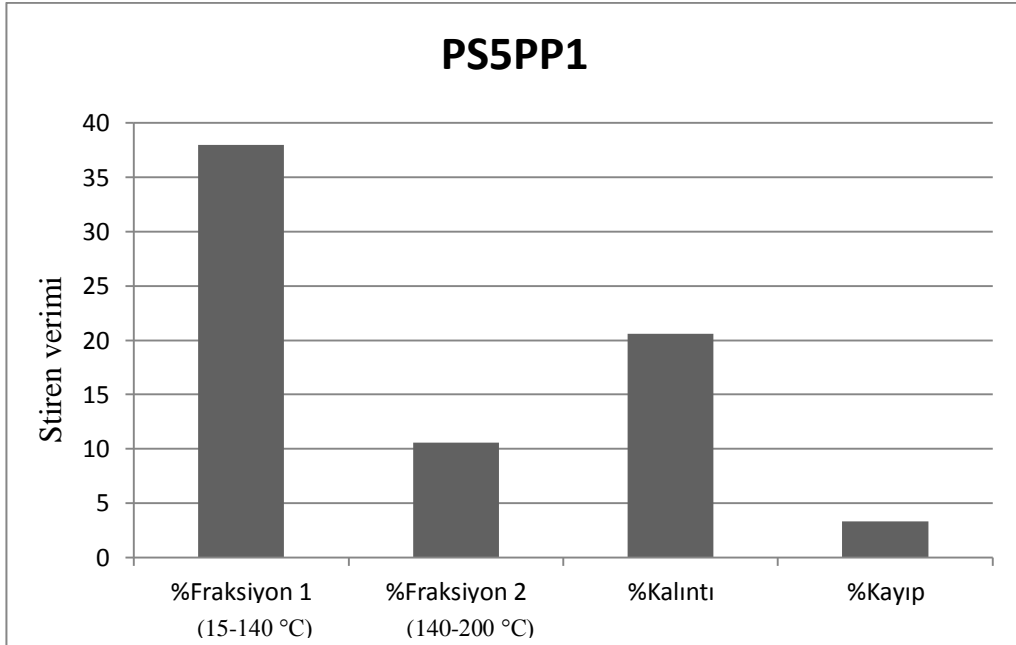
1. $15-140$ °C arası
2. $140-230$ °C arası

Destilasyondan elde edilen fraksiyonların miktarları aşağıdaki şekil 4.16, 4.17 ve 4.18'de gösterilmiştir.



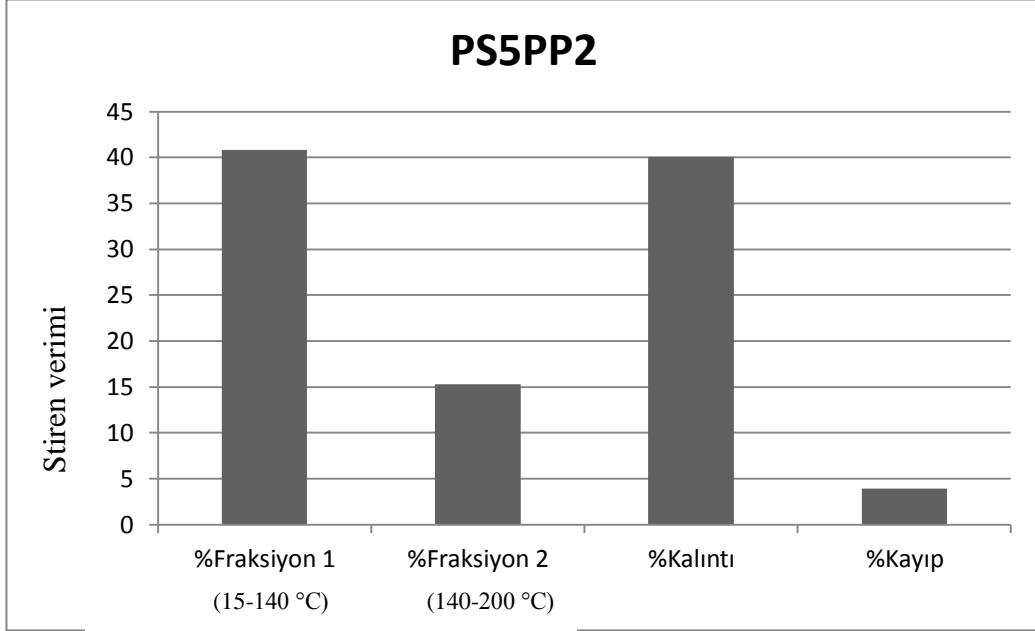
Şekil 4.17 PS₅PE₁ sıvı ürünün fraksiyonlu destilasyonundan elde edilen fraksiyonların miktarı

Şekilden görüldüğü gibi (15-140 °C) arasında çıkan fraksiyonun miktarı % 30,15, (140-200 °C) arasında çıkan fraksiyon % 22,69 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.18 PS₅PE₁ sıvı ürünün fraksiyonlu destilasyonundan elde edilen fraksiyonların miktarı

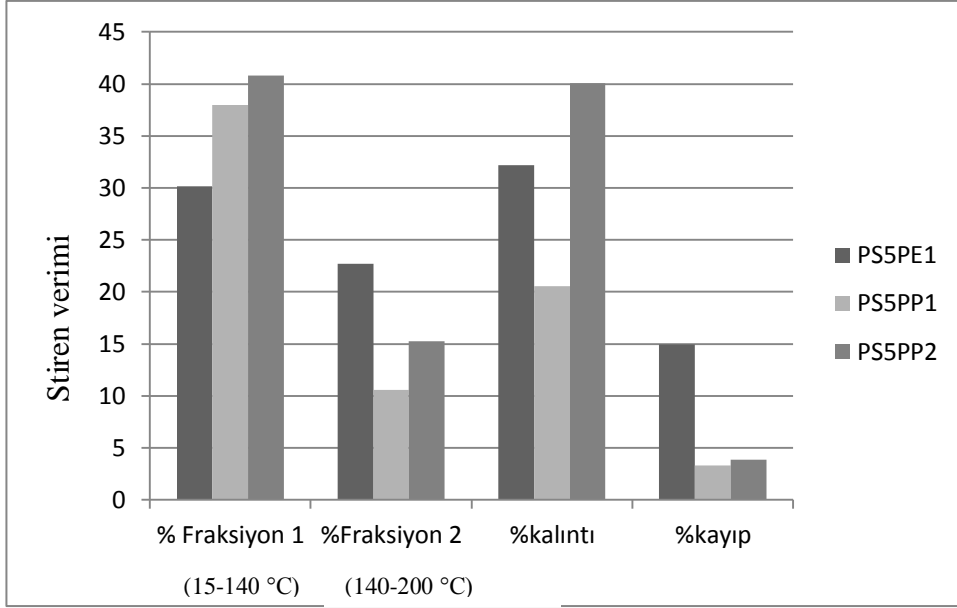
Şekilden görüldüğü gibi (15-140 °C) arasında çıkan fraksiyonun miktarı % 37,97, (140-200 °C) arasında çıkan fraksiyon % 10,58 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.19 PS₅PP₂ sıvı ürünün fraksiyonlu destilasyonundan elde edilen fraksiyonların miktarı

Şekilden görüldüğü gibi (15-140 °C) arasında çıkan fraksiyonun miktarı % 40,78, (140-200 °C) arasında çıkan fraksiyon % 15,25 olarak bulunmuştur.

Şekil 4.20'de toplam sıvı ürünlerin fraksiyonlu destilasyonu göstermiştir. Şekilden görüldüğü gibi elde edilen en fazla fraksiyon birinci fraksiyondur ve en yüksek verim gösteren karışım ise PS₅PP₂ karışımıdır.



Şekil 4.20 Toplam sıvı ürünlerin fraksiyonlu destilasyonu değerleri

4.3.1.2.2 Anilin noktası ile setan sayısı

Önceden belirttiğimiz gibi setan sayısının tayini zor, pahalı ve zaman alan bir tecrübe metodu olduğundan dolayı yerine, bu değer hakkında bir bilgi verebilecek olan “Dizel indeks” hesapla bulunur.

Yoğunluk, API gravite, anilin noktası, dizel indeksi ve setan sayısı değerleri çizelge 4.1’ de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Yoğunluk, API gravite, Anilin noktası, Dizel indeksi ve Setan sayısı değerleri

Madde	Yoğunluk (60°F g/cm ³)	API	Anilin Noktası (°F)	Dizel İndeksi	Setan Sayısı
PS Piroliz Sıvı Ürünü	1,22	15,52	140	21,72	31,376
PP Piroliz Sıvı Ürünü	1,401	30,5	152,6	46,54	47,232
PS ₅ PP ₁ Piroliz Sıvı Ürünü	1,19	12,69	172,4	21,88	31,504

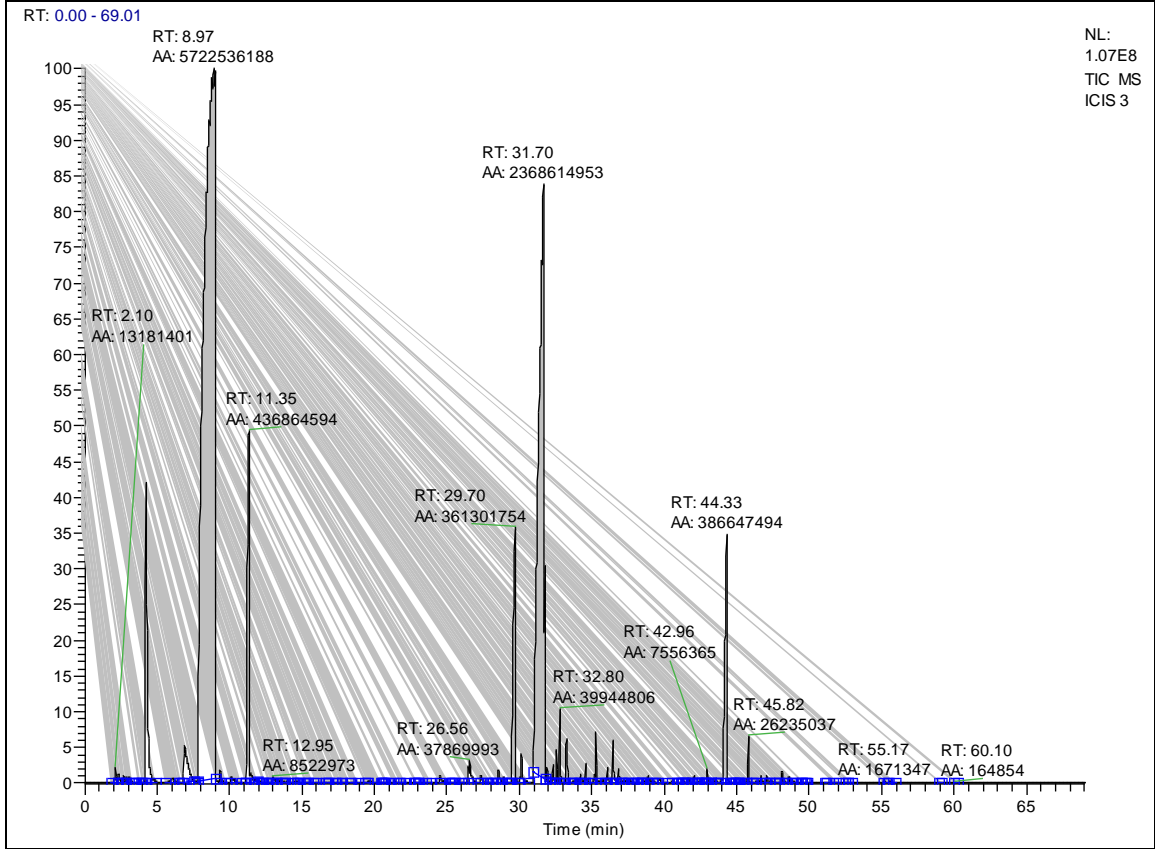
PS, PP ve PS₅PP₁ sıvı ürünlerin anilin noktasına bakılmıştır. Anilin noktasının düşmesi parafinik hidrokarbonların fraksiyon içinde azalmasından kaynaklanmaktadır. Setan sayısı anilin sayısı ile doğru orantılı, yoğunluk ile ters orantılı olup, anilin noktasında ki düşüş setan sayısına yansımıştır. Buradan parafinik hidrokarbon fazla ihtiva eden sıvı ürünlerin setan sayısının yüksek olacağı söylenebilir. Yakıt özelliği açısından bakıldığında PP piroliz sıvı ürününün fraksiyonun setan sayısı uygun gözükmekte, (Motorin için setan sayısı minimum 51) ancak yoğunluk açısından uygun değildir. PP dallanmış bir yapıya sahip olduğu için yakıt özelliği açısından onun çıkması sonuçların uygulanabilir olduğunu gösterir.

4.3.1.2.3 GC-MS analizleri

Isıl deneyleri sonunda sıvı toplama kabında biriktirilen sıvı ürünler, sıvı numune şişelerine alınarak saklanmış, daha sonra DSQ 250 Thermo Finnigan GC-MS ile analizlenmiştir. GC-MS kromatogramları ve GC-MS kütüphanesinden elde edilen ürün tanımlamaları aşağıda detaylı olarak verilmiştir. GC-MS kromatogramlarında her bir pike karşılık gelen ürün tanımlamaları ve yüzdeleri ayrıca verilmiştir.

4.3.1.2.3.1 Bozundurma sıvılarının GC-MS analizi

PS piroliz sıvı ürününün ısıl bozundurmasından çıkan sıvı ürünün GC-MS analizi kromotogramı şekil 4.21’de gösterilmiştir. Kromotagramdan görüldüğü gibi analizin ilk 45 dk süresinde maddelerin çoğu çıkmaktadır.



Şekil 4.21 PS piroliz sıvı ürününün 450 °C sıcaklığında ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromotogramı

Bu kromotogramdaki maddelerin GC-MS tanımlamasından elde edilen maddelerin listesi çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2 PS piroliz sıvı ürününün 450 °C’deki GC-MS analizinden çıkan maddeler

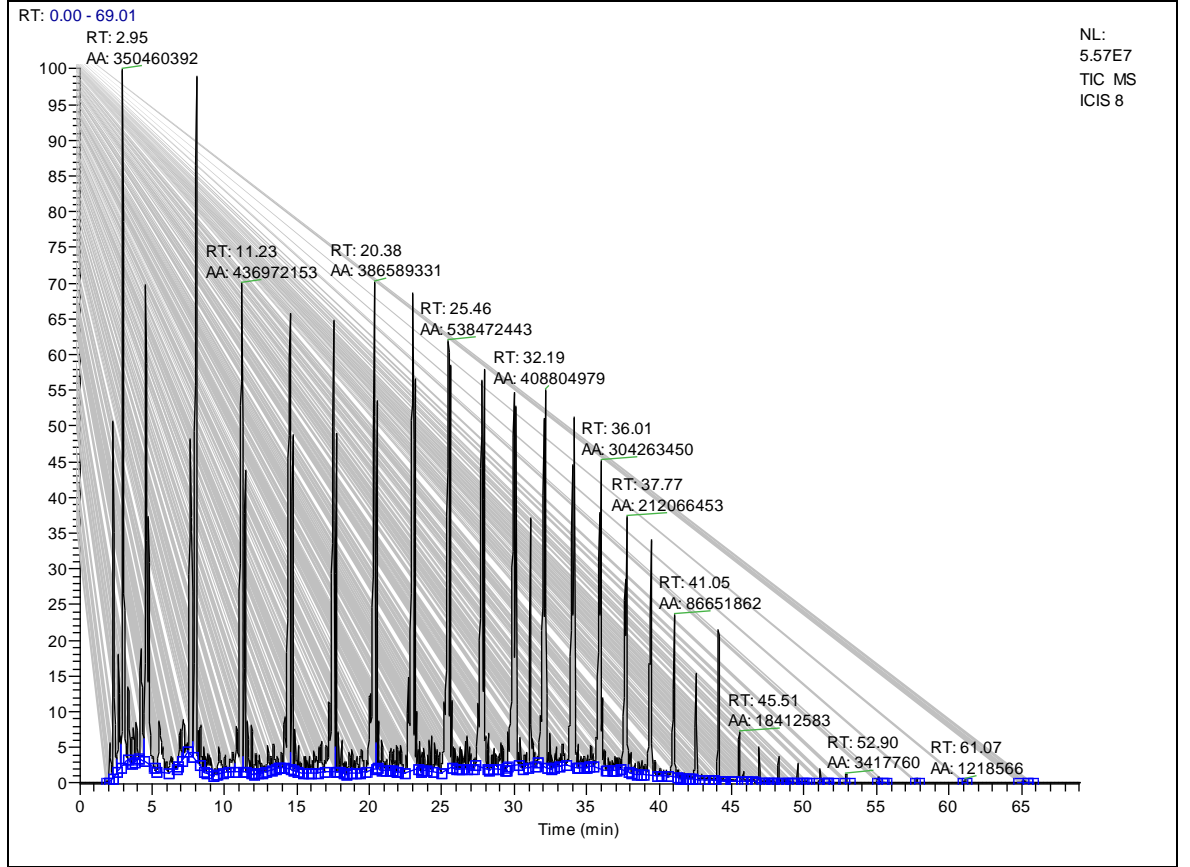
Alıkonma süresi (dk)	%Alan	Bileşen	Alıkonma süresi (dk)	%Alan	Bileşen
2,34	0,08	1-Hekzen	31,91	0,09	Benzen 1,1-(1,4-butanedil) bis
2,65	0,07	Bütan 2,3-dimetil	32,34	0,1	Benzen 1,1-(1,4-butanedil) bis
3,07	0,12	Hekzane 3-metil	32,56	0,16	1,3-Pentadien 1,1-difenil
4,23	3,62	Metil benzen	32,8	0,39	Benzen 1,1-(1 metil 2-bütenildien) bis

Çizelge 4.2 PS piroliz sıvı ürününün 450 °C'deki GC-MS analizinden çıkan maddeler (devam)

6,03	0,1	1-Hepten 5-metil	33,29	0,43	3,5-Difenil 1-penten
6,9	0,97	1-Hepten 5-metil	34,21	0,09	Benzen 1,1-(1 metil 2-bütenildien) bis
8,97	55,52	Stiren	34,58	0,1	2,5-Difenil 1,5-hekzadien
11,35	4,24	α -Metilstiren	35,28	0,35	Benzen 1,1-(2-penten) bis
24,51	0,1	Difenilmetan	36,07	0,09	1,3 pentadiene 1,1 diphenyl
26,56	0,37	Bibenzil	36,46	0,3	1-Pentadien 1,5-difenil
28,55	0,12	1,2-Difenilsiklopropan	36,85	0,11	1,5-Difenil 1,5-hekzadien
29,7	0,12	Benzen 1,1-(1,3 propanetil)bis-	38,87	0,08	(2 prpoyledinyl)dibenzo cycloheptane
31,7	22,98	Naftalin 1,2,3,4-tetrahidro 2-fenil	42,96	0,07	1-Etil 2-metil 3-fenildan

Çizelge 4.2'de görüldüğü gibi % 68,8 C₆- C₉, % 4,36 C₁₃- C₁₅ ve % 26,8 C₁₆- C₁₈ arasında bulunmuştur.

PE piroliz sıvı ürününün ısıl bozundurmasından çıkan sıvı ürünün GC-MS analizi kromotogramı şekil 4.22'de gösterilmiştir. Kromotagramdan görüldüğü gibi analizin ilk 50 dk süresinde maddelerin çoğu çıkmaktadır.



Şekil 4.22 PE piroliz sıvı ürününün 450 °C sıcaklığında ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromotogramı

Bu kromotogramdaki maddelerin GC-MS tanımlamasından elde edilen maddelerin listesi çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3 PE piroliz sıvı ürününün 450 °C'deki GC-MS analizinden çıkan maddeler

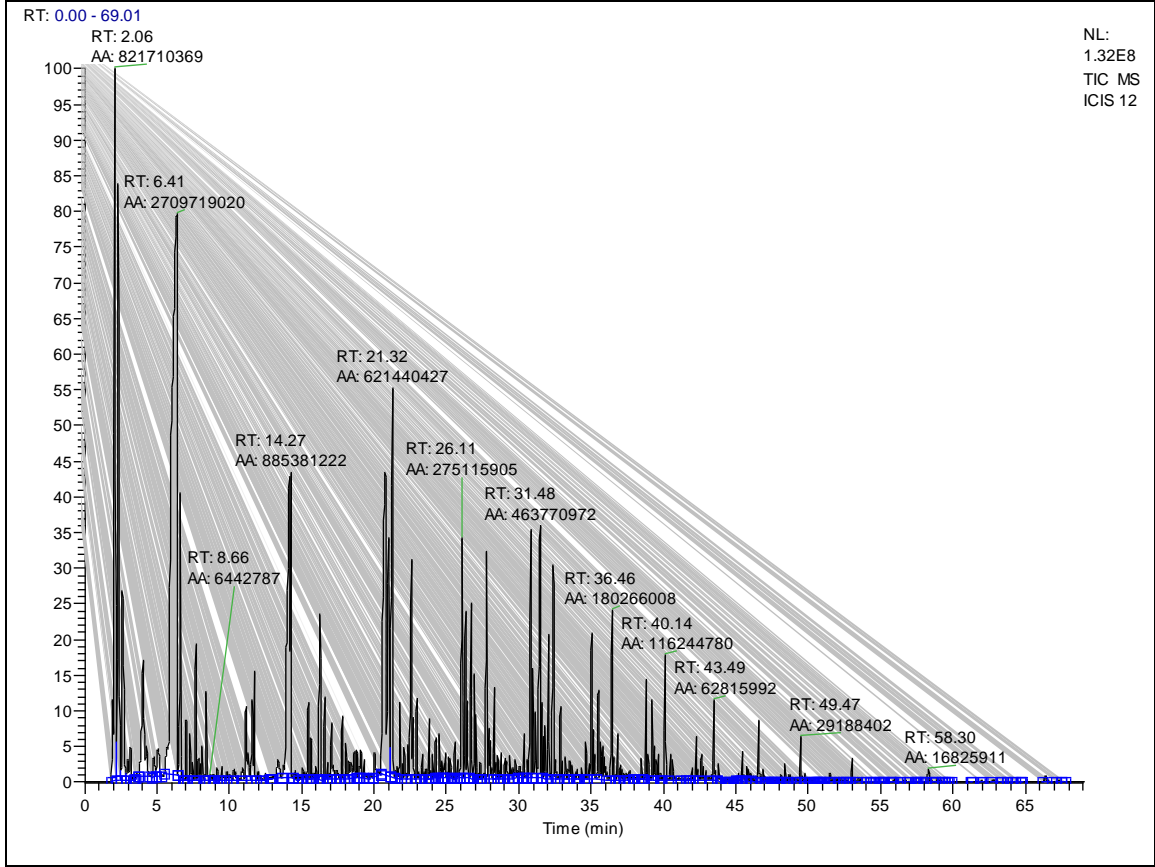
Alikonma süresi (dk)	%Alan	Bileşen	Alikonma süresi (dk)	%Alan	Bileşen
2,37	2,06	1-Hekzen	14,87	3,86	Undesin
2,74	0,28	1,3-Pentadien 2-metil	16,73	0,51	1,3-Di(1-profenil) siklopentan
3,03	4,15	1-Hepten	17,67	4,76	Dodekan
3,42	0,77	Siklohekzen 1-metil	17,91	4,23	3-Dodekan
3,99	0,24	Siklopenten 1-etil	18,17	0,38	3-Dodesin
4,28	1,06	Siklohekzen 1-metil	18,83	0,37	1,1,2-Tridekadien

Çizelge 4.3 PE piroliz sıvı ürününün 450 °C'deki GC-MS analizinden çıkan maddeler (devam)

4,91	6,83	1-Oktan	19,51	0,36	4-Trideken
5,6	0,79	Siklohekzen 1,2-dimetil	20,43	4,83	4-Trideken
6,03	0,38	1-Hekzadien 2,5-dimetil	20,71	4,13	Tridecan
6,95	0,68	Siklohekzen 1-etil	20,95	0,39	1,1,2-Tridekadien
8,18	10,12	Stiren	21,73	0,37	4-Nonen 5-bütil
8,98	0,4	Siklohekzan(1-metiletildien)	22,2	0,4	1,1,2-Tridekadien
9,65	0,27	Siklopenten 1-bütil	23,04	5	1-Tetradeken
11,33	5,49	1-Dekan	23,31	4,09	Tetradekan
11,57	3,48	2-Dekan	24,54	0,37	5-Tetradeken
11,69	0,33	Siklohekzen 1-bütil	25,74	7,61	Pentadecene
11,96	0,32	2-Decine	27,95	4,76	Pentadeken
12,46	0,34	Bisiklo(3,1,1) heptan 2,6,6-trimetil	30,02	2,01	Hekzadecan
14,63	4,88	Undekan	32,01	0,77	1-Octadeken

Çizelge 4.3'te görüldüğü gibi % 30,44 C₆- C₉, % 42,83 C₁₀- C₁₃ ve % 26,73 C₁₄- C₁₈ arasında bulunmuştur.

PP piroliz sıvı ürününün ısıl bozundurmasından çıkan sıvı ürünün GC-MS analizi kromotogramı şekil 4.23'de gösterilmiştir. Kromotogramdan görüldüğü gibi analizin ilk 43 dk süresinde maddelerin çoğu çıkmaktadır.



Şekil 4.23 PP piroliz sıvı ürününün 450 °C sıcaklığında ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromotogramı

Bu kromotogramdaki maddelerin GC-MS tanımlamasından elde edilen maddelerin listesi çizelge 4.4’te verilmiştir.

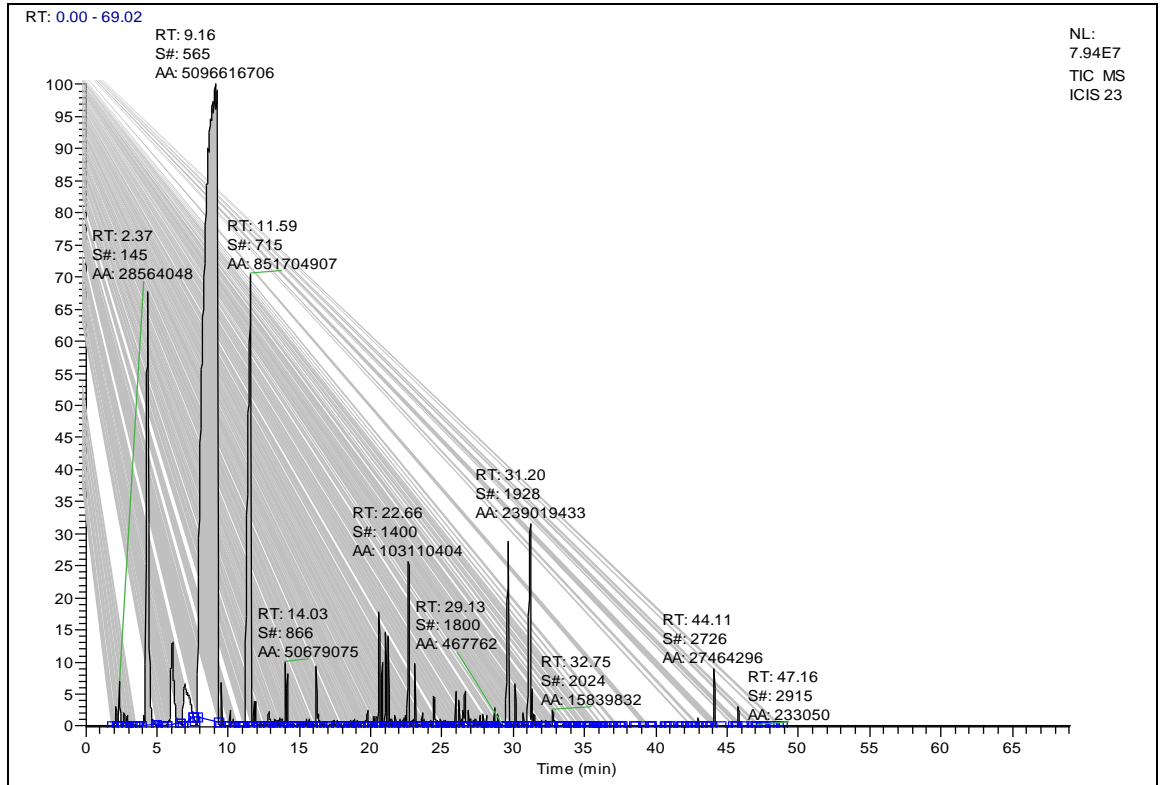
Çizelge 4.4 PP piroliz sıvı ürününün 450 °C’deki GC-MS analizinden çıkan maddeler

Alıkonma süresi (dk)	%Alan	Bileşen	Alıkonma süresi (dk)	%Alan	Bileşen
2,34	3,64	1-penten 2-metil	31,42	3,64	1-Nonadekan
2,66	1,17	Siklobüten 3,3-dimetil	32,05	0,82	3-Eikosen
4,13	9,54	Heptan 4-metil	32,33	1,56	1,2,1- dokosadien
4,33	0,55	1,4-Heptadien 3-metil	32,82	0,42	Dodecane 1-siklofenetil 4-(3-siklofenetilpropil)

Çizelge 4.4 PP piroliz sıvı ürününün 450 °C'deki GC-MS analizinden çıkan maddeler (devam)

26,06	1,91	1-Nonen 4,6,8-trimetil	34,99	1,19	Heneikosan 1,1-siklopentil
26,27	1,42	Siklotetradekan	35,47	1,12	9-Hekzakosen
26,7	1,26	1-Pentadekan	36,4	1,31	Pentalenoktahidro o 1-(2-oktildesil)
26,92	0,76	1-Hekzadeken	38,8	0,65	9-Hekzakosen
27,76	2,18	Sikloheksan 1,1-(1-etil 1,2-etanedil)bis	39,19	0,35	Heneikosan 1,1-siklopentil
29,77	0,47	Heptadekan 4-metil	31,42	3,64	1-Nonadekan
30,8	2,06	1-Octadeken	32,05	0,82	3-Eikosen

Çizelgeden görüldüğü gibi % 39,9 C₆- C₈, % 20,20 C₁₂- C₁₆ ve % 37,13 C₁₈- C₂₇ arasında bulunmuştur.



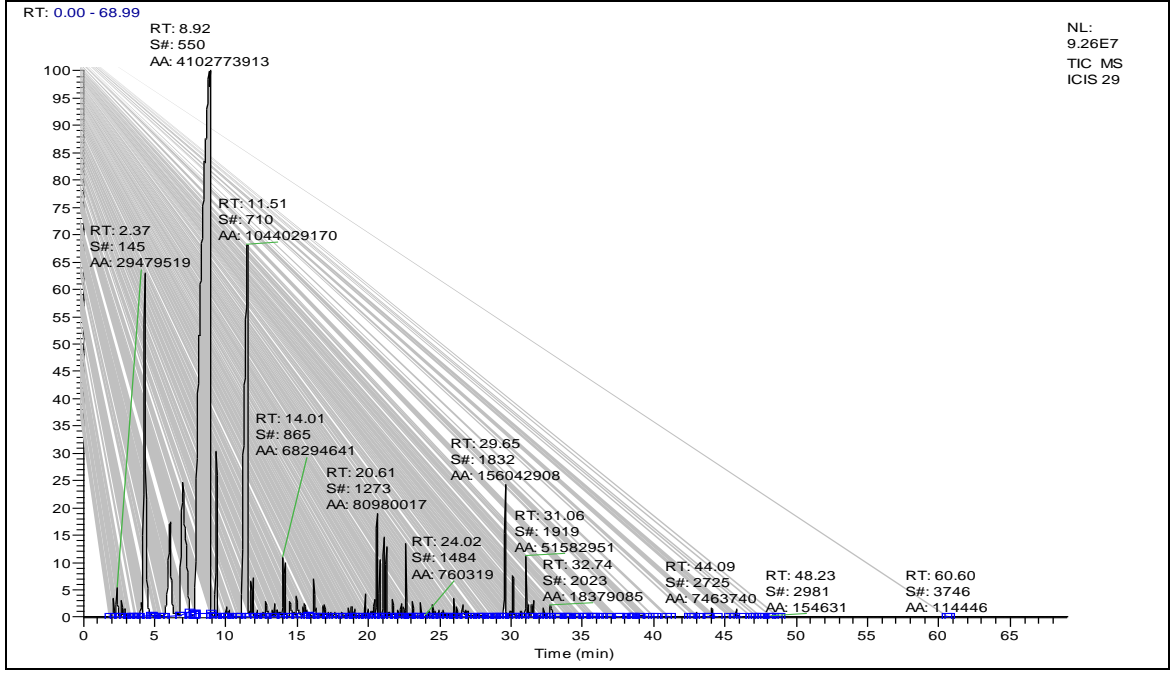
Şekil 4.24 PS₅PP₁ piroliz sıvı ürününün 400 °C sıcaklığında ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromotogramı

Bu kromotogramdaki maddelerin GC-MS tanımlamasından elde edilen maddelerin listesi çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5 PS₅PP₁ piroliz sıvı ürününün 400 °C'deki GC-MS analizinden çıkan maddeler

Alıkonma süresi (dk)	%Alan	Bileşen	Alıkonma süresi (dk)	%Alan	Bileşen
2.11	0.2	Pentan	20.59	0.75	1-Heptadeken
2.37	0.35	Sikloheksan	20.8	0.37	1-Oktadeken
4.38	7.32	Benzen metil	21.06	0.59	1-Oktadeken
6.09	1.8	1-Hepten 5-metil	21.26	0.48	Benzen dodesil
6.98	1.53	Etilbenzen	22.66	1.27	Benzen (1-heksil 1-heptenil)
9.16	62.93	Stiren	23.1	0.31	Benzen tridesil
11.59	10.52	α-Metilstiren	24.44	0.27	Heptan 1,1-difenil
11.83	0.23	Oktan 3,5-dimetil	26.61	0.41	1-Nonadecen
14.03	0.63	1-Oktan 3,7-dimetil	29.67	2.28	Heptadekan
16.18	0.49	Benzen (3-metil 3-bütenil)	31.2	2.95	Benzen 1,1,1 (1,5heksadien)tetrakis

Çizelgeden görüldüğü gibi % 74,13 C₆- C₈, % 12,62 C₉- C₁₇ ve % 9,58 C₁₈- C₃₀ arasında bulunmuştur.



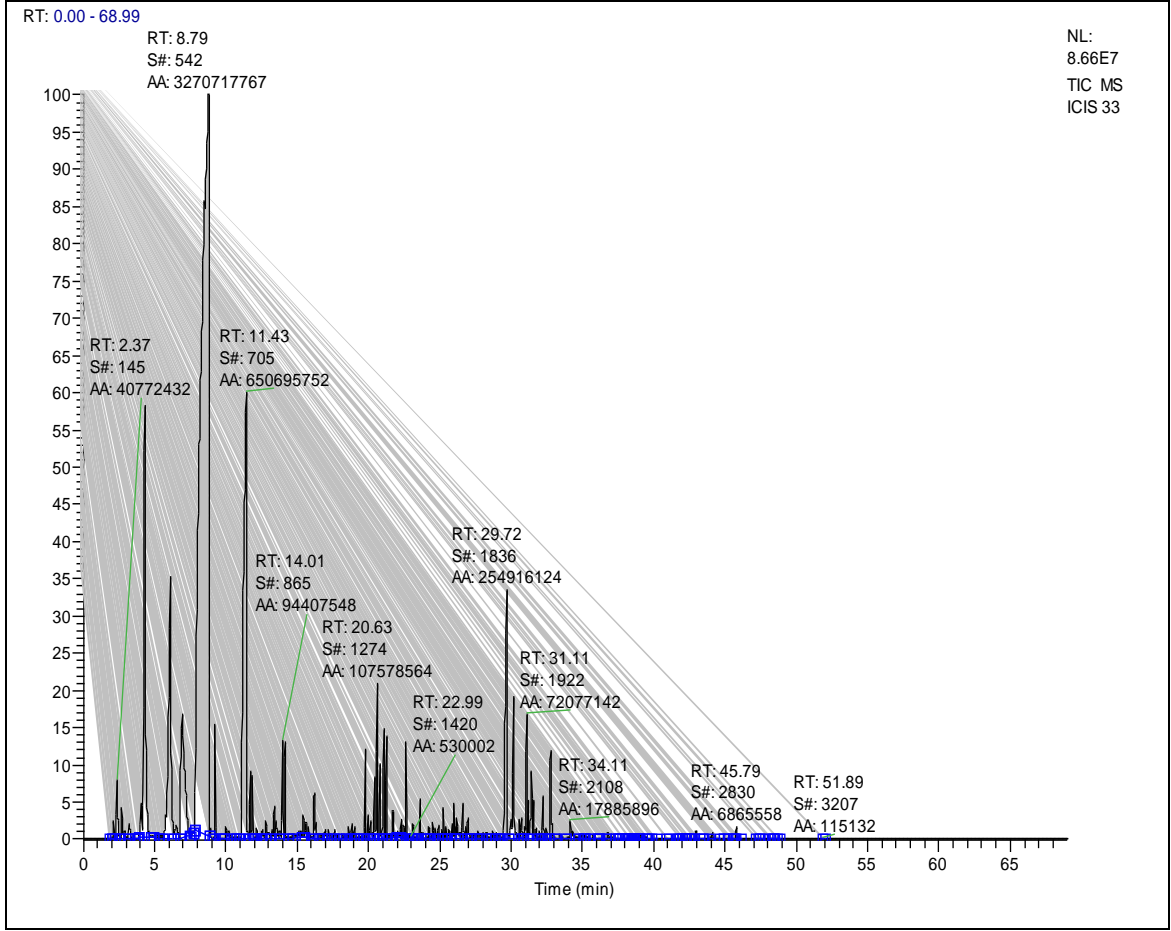
Şekil 4.25 PS₅PP₂ piroliz sıvı ürününün 400 °C sıcaklığında ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromotogramı

Bu kromotogramdaki maddelerin GC-MS tanımlamasından elde edilen maddelerin listesi çizelge 4.6’da verilmiştir.

Çizelge 4.6 PS₅PP₂ piroliz sıvı ürününün 400 °C’deki GC-MS analizinden çıkan maddeler

Alkonma süresi (dk)	%Alan	Bileşen	Alkonma süresi (dk)	%Alan	Bileşen
2.37	0.38	1-Pentene 2-metil	9.36	1.75	Benzen (1 metiletil)
2.68	0.3	Siklobüten 3,3-dimetil	11.51	13.35	α -Metilstiren
4.36	8.03	Benzen metil	29.65	1.99	Benzen 1,1-(1,3 propanedil)bis-1,3-
6.09	2.88	1-Hepten 5-Metil	30.14	0.41	Difenilbütan
7.01	6.2	Etilbenzen	31.06	0.66	Benzen 1,1-(1 bütendien)bis
8.92	52.45	Stiren	31.56	0.31	1,3-Pentadien 1,1-difenil

Çizelgeden görüldüğü gibi % 70,24 C₆- C₈ ve % 18,7 C₉- C₁₈ arasında bulunmuştur.



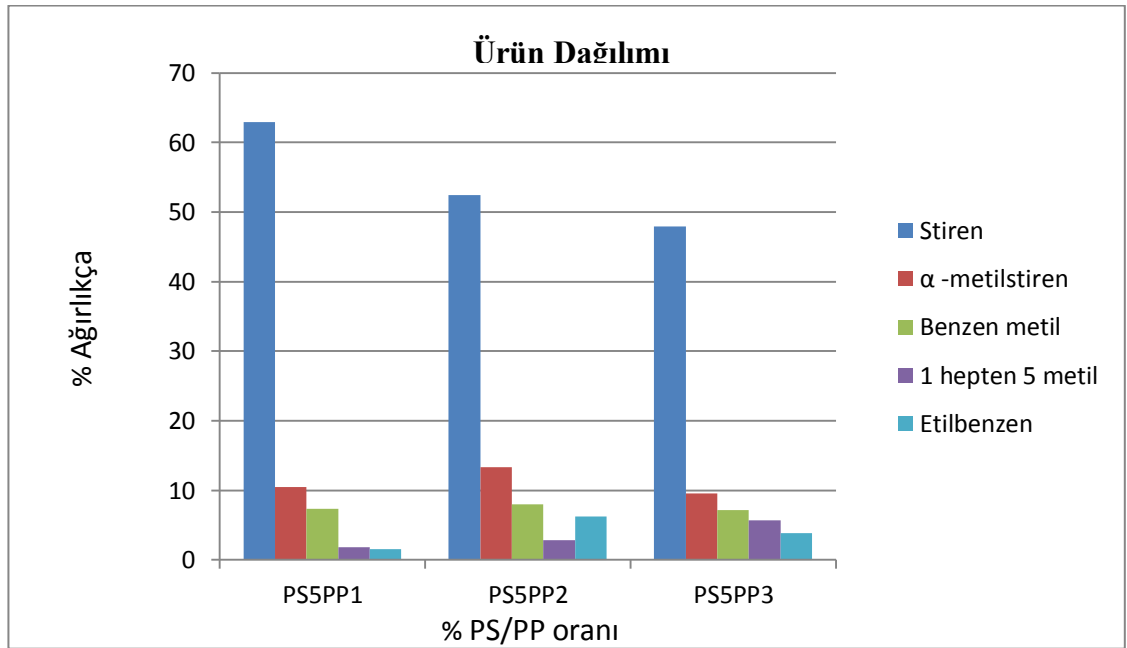
Şekil 4.26 PS₅PP₃ piroliz sıvı ürününün 400 °C sıcaklığında ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromotogramı

Bu kromotogramdaki maddelerin GC-MS tanımlamasından elde edilen maddelerin listesi çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7 PS₅PP₃ piroliz sıvı ürününün 400 °C’deki GC-MS analizinden çıkan maddeler

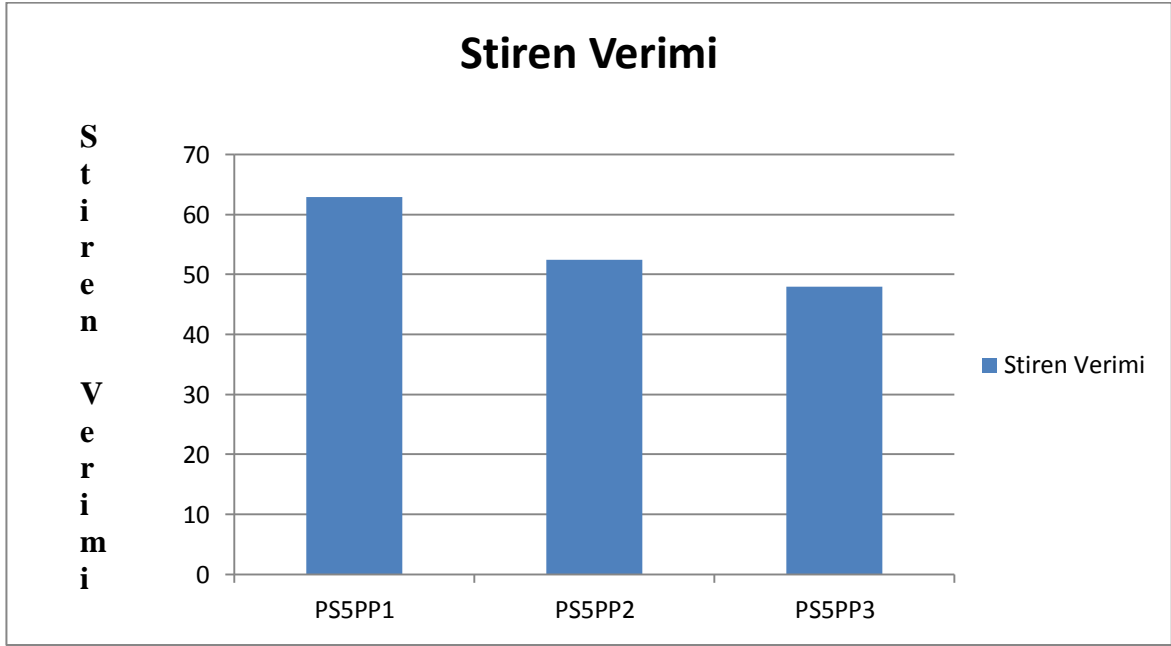
Alıkonna süresi (dk)	%Alan	Bileşen	Alıkonna süresi (dk)	%Alan	Bileşen
2.37	0.6	1-Penten 2-metil	2.37	0.6	1-Penten 2-metil
4.34	7.14	Metil benzen	4.34	7.14	Metil benzen
6.14	5.66	1-Hepten 5-metil	6.14	5.66	1-Hepten 5-metil
6.96	3.82	Etilbenzen	6.96	3.82	Etilbenzen
8.79	47.95	Stiren	8.79	47.95	Stiren
9.24	0.61	Benzen (1-metiletil)	9.24	0.61	Benzen (1-metiletil)
11.43	9.54	α - Metilstiren	29.72	3.74	Undekan 3-feniletil 1-fenil
11.73	0.77	3-Etil 3-metilheptan	30.18	1.55	Benzen 1,1,1 (1,5heksadien)tetrakis
14.01	1.38	1-Oktan 3,7 dimetil	31.11	1.06	Benzen 1,1,1 (1,5heksadien)tetrakis

Çizelgeden görüldüğü gibi % 65,17 C₆- C₈, % 14,38 C₉- C₁₅ ve % 9,23 C₁₇- C₃₀ arasında bulunmuştur.



Şekil 4.27 PS/PP pirolizinin 5/1, 5/2, 5/3 oranları için sıvı ürün dağılımı

Şekil 4.27 PS₅PP₁, PS₅PP₂, PS₅PP₃ oranında 400 °C sıcaklıkta gerçekleşen deney için sıvı ürünlerin GS/MS kromatogramı ve ürün analizinin detayları verilmiştir. 400 °C sıcaklıkta ve PS₅PP₂ oranı için sıvı ürün içerisindeki stiren monomeri oranı % 52,45 olarak, benzen metil yaklaşık % 8,03 oranında ve 1 hepten 5 metil yaklaşık % 2,88 oranında elde edilmiştir. Ayrıca etilbenzen ve α- metilstiren de yaklaşık toplamda % 19,55 oranında elde edilmiştir.



Şekil 4.28 PS/PP oranı için stiren veriminin değişimi

Şekil 4.28'de PS/PP oranı için stiren monomeri veriminin değişimi verilmiştir. Burada maksimum stiren monomeri oranının PS₅PP₁ oranında gerçekleşen deneyden elde edildiği görülmektedir. Bunu sırasıyla PS₅PP₂, PS₅PP₃ takip etmektedir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, PS, PE ve PP plastik atıkların ısıl ve katalitik pirolizi yarı kesikli deney sisteminde gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonunda oluşan sıvı ve gaz ürünlerin tanımlaması yapılmış, sıvı ürün bileşenlerinin % miktarları hesaplanmış, katı kalıntının yapısı aydınlatılmaya çalışılmıştır. İlk aşamada optimum piroliz süresi tespit edildikten sonra, oluşan ürün bileşenlerine ve verimlerine, sıcaklık ve plastik atıkların oranı etkisi incelenmiştir. Sıvı ürünlerin önce setan sayısına bakılmış sonra fraksiyonlu destilasyonu yapılmış ve her bir fraksiyonun GC-MS analizine bakılmıştır. Katı kalıntının analizi için ise FTIR analizi uygulanmıştır.

PS, PE ve PP plastik atıklarının yalnızca ve PE, PP plastik atıkları ile beş farklı oranda bozundurmaları deneyleri 350°C, 400°C, 450°C ve 500°C olmak üzere dört farklı sıcaklıkta incelenmiştir. Yalnızca PS' nin ısıl bozundurmasından gözlemlediğimiz, 350°C sıcaklığında yapılan deneyde sıvı miktarı % 1,64 ve katı kalıntı miktarı ise % 62,33 olarak bulunmuştur. Düşük sıcaklıkta yapılan bu deneyde PS polimerlerin tamamen bozundurulmadığını ve katı kalıntı olarak en yüksek olduğunu gördük. Sıcaklığın 450 °C'ye çıkardığımızda ise sıvı miktarı % 59,46'ya çıkmıştır, çünkü bu sıcaklıkta PS' nin tamamen bozundurmaya başlamış ve aynı sıcaklıkta katı miktarı % 2,29'a düşmüştür. Yalnızca PE'nin ısıl bozundurmasından gözlemlediğimiz, 350 °C sıcaklığında yapılan deneyde sıvı miktarı % 1,01 ve katı kalıntı miktarı ise % 83,66 olarak bulunmuştur. Düşük sıcaklıkta yapılan bu deneyde PE polimerlerin tamamen bozundurulmadığını ve katı kalıntı olarak en yüksek olduğunu gördük. Sıcaklığın 400°C' ye çıkardığımızda ise sıvı miktarı % 14,037'ye çıkmıştır aynı sıcaklıkta katı miktarı % 68,13'e düşmüştür. 450°C ve 500°C sıcaklıklarında yapılan deneylerde, özellikle 500°C'de yapılan deneyde, sıvı miktarında düşüş ve gaz miktarında artış yaşanmıştır. Bu düşüşün nedeni ise oluşan sıvı ürünlerin sıcaklık arttıkça gaza dönüştüğü şeklinde açıklanmaktadır. Yalnızca PP' nin ısıl bozundurmasından gözlemlediğimiz, sıvı yüzdesi 350°C de % 0,83 olarak, 400°C'de % 26,59 olarak, 450°C'de % 77,58 olarak ve 500°C'de ise % 80,18 olarak bulunmuştur. Katı yüzdesi 350°C'de % 80,14 olarak, 400°C'de % 61,98 olarak, 450°C'de % 2,84 olarak ve

500°C'de ise % 0,03 olarak bulunmuştur. Beklenildiği gibi toplam dönüşüm ve gaz yüzdesi de sıcaklıkla artış göstermektedir.

PS/PE'nin 5/1 oranda ısıl bozundurmasında yine 350°C sıcaklığında yapılan deneyde sıvı miktarı düşük çıkmıştır. Ancak aynı sıcaklıkta (350°C) sadece PS ile yapılan bozundurmada elde edilen sıvı miktarına bakılırsa daha yüksek olduğunu gözlemlenmiştir. Bu miktarın fazla oluşunun sebebi PE çözücü işlevini görmüştür. Ayrıca PE ortamı seyreltiyor ve hidrojen aktarma işini kolaylaştırıp muhtemelen karbonizasyonu önüyor. Sıcaklık 400°C'ye çıkarıldığında sıvı miktarı yine artmış ve katı kalıntı miktarı ise düşmüştür. Bunun sebebi de aynı PS'nin bozundurmasında söylediğimiz gibi polimerlerin düşük sıcaklıkta iyice bozundurulmaması ve bu bozundurma sıcaklık arttıkça daha iyi bir şekilde bozunduğudur. Sıcaklık 450°C'den daha da yükseldiğinde sıvı ürünlerin gaz ürünlerine dönüştüğü sebebi ile sıvı miktarında düşüş ve gaz miktarında ise artış yaşanmıştır. PS/PE'nin diğer dört oranında (5/2, 5/3, 5/4 ve 5/5) farklı bir izlenim bulunmamıştır.

PS/PP'nin 5/1 oranda ısıl bozundurmasında yine 350°C sıcaklığında yapılan deneyde sıvı miktarı düşük çıkmıştır. Ancak aynı sıcaklıkta (350°C) sadece PS ile yapılan bozundurmada elde edilen sıvı miktarına bakıldığında daha yüksek olduğunu gözlemlenmiştir. Bu miktarın fazla oluşunun sebebi PP'nin çözücü işlevi görmesidir. Sıcaklık 400°C'ye çıkarıldığında sıvı miktarı beklenildiği gibi artmış ve katı kalıntı miktarı ise düşmüştür. Bunun sebebi de aynı PS'nin bozundurmasında söylediğimiz gibi polimerlerin düşük sıcaklıkta iyice bozundurulmaması ve bu bozundurma sıcaklık arttıkça daha iyi bir şekilde bozunduğudur. Sıcaklık 450°C'den daha da yükseldiğinde sıvı ürünlerin gaz ürünlerine dönüştüğü sebebi ile sıvı miktarında düşüş ve gaz miktarında ise artış yaşanmıştır. PS/PP'nin diğer dört oranında (5/2, 5/3, 5/4 ve 5/5) farklı bir izlenim bulunmamıştır.

PS'nin 450°C sıcaklığında ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi incelendiğinde 1 hekzen, 1 heptan 5 metil, hekzan 3 metil, bütan 2,3 dimetil, stiren, alfa metil stiren, difenil metan, benzen, 1,3 pentadien 1,1 difenil, 3,5 difenil 1 penten, 1 etil 2 metil 3 fenil, 5 dibenzo siklo heptan gibi yapılar daha belirgin olarak gözlemlenmiştir.

Kromatogramında görülen piklerin karşılığı olarak sıvı ürün içerisinde belirlenen bileşikler, bu bileşiklerin analiz sırasındaki belirlenme süreleri ve sıvı ürün içerisindeki % kapladıkları alanlara bakıldığında, en büyük alana % 42,96 ile 1-etil 2-metil 3-fenildan sahip olduğu belirlenmiştir. Bu bileşiği toplamda % 36,85 ile 1,5-difenil 1,5-hekadien, % 36,46 ile 1-pentadien 1,5-difenil, % 36,07 ile 1,3-pentadien 1,1-difenil, % 34,58 ile 2,5-difenil 1,5-hekzadien, % 33,29 ile 3,- difenil 1-penten, % 32,56 ile 1,3-pentadien 1,1-difenil, % 24,51 ile difenilmetan gibi alifatik bileşikler izlemektedir. Bu sonuçlara bakarak alifatik bileşiklerin sıvı ürün içerisinde daha fazla alan kapladığı görülmektedir. Aromatik bileşikler ise sıvı ürün içerisinde daha küçük alan kaplamaktadırlar. Bu aromatik bileşikler ise % 38,87 ile 5 dibenzo siklo olarak yazılabilir. Bu sonuçlara bakılarak bu sıvı ürünün karbon aralığının C₆ ile C₁₈ arasında olduğu görülmüştür. Bu sıvı piroliz ürününün bileşimi için en fazla yüzdeye sahip karbon aralığının C₆-C₉ arasında olduğu görülmüştür. En az yüzdeye ise C₁₃-C₁₅ karbon aralığının sahip olduğu görülmüştür.

PE' nin 450°C sıcaklığında ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi kromatogramında, alkan ve alkenlerin homolog seri hâlinde yer aldığı görülmüştür. Belirgin pik Pentan'dan başlamakta ve hemen yanında hekzen yer almaktadır. Bu kromatogramda ayrıca 1,3-pentadien 2-metil, hepten, siklohekzen 1-metil, siklopenten 1-etil, oktan, 1-hekzadien 2,5-dimetil, stiren, siklohekzen, 1 dekan, 2 dekan, 3 dodekan, tridekan, tetradekan, 5-tetradeken, pentadeken, hekzadekan, 1-octadeken gibi yapılar daha belirgin olarak gözlenmiştir. Kromatogramında görülen piklerin karşılığı olarak sıvı ürün içerisinde belirlenen bileşikler, bu bileşiklerin analiz sırasındaki belirlenme süreleri ve sıvı ürün içerisindeki % kapladıkları alanlara bakıldığında, en büyük alana % 32,01 ile 1-octadekenin sahip olduğu belirlenmiştir. Bu bileşiği toplamda % 30,02 ile hekzadekan izlemekte, daha sonra ise % 27,95 ile pentadeken, % 24,54 ile, 5-tetradeken, % 23,31 ile tetradekan, % 22,2 ile 1,1,2-tridecadien, % 20,71 ile tridekan, % 11,33 ile dekan, % 4,91 ile oktann gibi alifatik bileşikler izlemektedir. Bu sonuçlara bakarak alifatik bileşiklerin sıvı ürün içerisinde daha fazla alan kapladığı görülmektedir. Aromatik bileşikler ise sıvı ürün içerisinde daha küçük alan kaplamaktadırlar. Bu aromatik bileşikler ise % 9,65 ile siklopenten 1-butil, % 8,98 ile siklohekzan, % 5,6 ile siklohekzen 1,2-dimetil, % 3,99 ile siklopenten 1-etil, % 3,42 ile siklohekzen 1-metil

olarak sıralanabilir. Bu sonuçlara bakılarak bu sıvı ürünün karbon aralığının C₆ ile C₁₈ arasında olduğu görülmüştür. Bu sıvı piroliz ürününün bileşimi için en fazla yüzdeye sahip karbon aralığının C₁₀-C₁₃ arasında olduğu görülmüştür. En az yüzdeye ise C₁₄-C₁₈ karbon aralığının sahip olduğu görülmüştür.

PP' nin 450°C sıcaklığında ısıl bozunmasından elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi incelendiğinde 1-penten 2-metil, heptan 4-metil, 1,4-heptadien 3-metil, 1-pentadekan, 1-hekzadekan, 1-oktadekan, 1-nonadekan, 3-eikosen gibi yapılar daha belirgin olarak gözlenmiştir. Kromatogramında görülen piklerin karşılığı olarak sıvı ürün içerisinde belirlenen bileşikler, bu bileşiklerin analiz sırasındaki belirlenme süreleri ve sıvı ürün içerisindeki % kapladıkları alanlara bakıldığında, en büyük alana % 38,8 ile 9-hekzakosen sahip olduğu belirlenmiştir. Bu bileşiği toplamda , % 32,33 ile 1,2,1-dokosadien, % 32,05 ile 3-eikosen, % 31,42 ile 1-nonadekan, % 30,8 ile oktadekan, % 26,92 ile 1-hekzadekanın gibi alifatik bileşikler izlemektedir. Bu sonuçlara bakarak alifatik bileşiklerin sıvı ürün içerisinde daha fazla alan kapladığı görülmektedir. Aromatik bileşikler ise sıvı ürün içerisinde daha küçük alan kaplamaktadırlar. Bu aromatik bileşikler ise % 27,76 ile sikloheksan, % 26,27 ile siklotetradekan olarak yazılabilir. Bu sonuçlara bakılarak bu sıvı ürünün karbon aralığının C₆ ile C₂₇ arasında olduğu görülmüştür. Bu sıvı piroliz ürününün bileşimi için en fazla yüzdeye sahip karbon aralığının C₆- C₈ arasında olduğu görülmüştür. En az yüzdeye ise C₁₂-C₁₆ karbon aralığının sahip olduğu görülmüştür.

Yapılan ısıl bozundurma deneyinde elde edilen sıvıların fraksiyonlu destilasyonları sonucunda 2 farklı fraksiyon elde edilmiştir. Bu sonuçlara bakıldığında 15-140°C arasında en fazla fraksiyon % 40,78 oranında PS₅ PP₂'nin ısıl bozundurma sıvısında elde edilmiştir. 140-200°C arasında en fazla fraksiyon ise % 22,69 oranında PS₅PE₁'nin ısıl bozundurma sıvısında elde edilmiştir.

PS, PP ve PS₅PP₁ sıvı ürünlerin anilin noktasına bakılmıştır. PS piroliz sıvı ürününün yoğunluğu 1,22 g/cm³, anilin noktası 60°C, setan sayısı ise 31,376 olarak bulunmuştur. PP piroliz sıvı ürününün yoğunluğu 1,401 g/cm³, anilin noktası 67°C, setan sayısı ise 47,232 olarak bulunmuştur. PS₅ PP₁ sıvı ürününün yoğunluğu 1,19 g/cm³, anilin noktası

78°C, setan sayısı ise 31,504 olarak bulunmuştur. Anilin noktasının düşmesi parafinik hidrokarbonların fraksiyon içinde azalmasından kaynaklanmaktadır. Setan sayısı anilin sayısı ile doğru orantılı, yoğunluk ile ters orantılı olup, anilin noktasında ki düşüş setan sayısına yansımıştır. Buradan parafinik hidrokarbon fazla ihtiva eden sıvı ürünlerin setan sayısının yüksek olacağı söylenebilir. Yakıt özelliği açısından bakıldığında PP piroliz sıvı ürününün fraksiyonun setan sayısı uygun gözükmemekte, (Motorin için setan sayısı minimum 51) ancak yoğunluk açısından uygun değildir.

Sıcaklık arttıkça sıvı ve gaz ürünün yüzdesinin artmasının nedeni polimerik reaktör içeriğinin daha derin bozunmasıyla ilgilidir. Düşük sıcaklıkta katı kalıntıda azda olsa polimerik yapılar görülürken sıcaklık yükseldiğinde bu polimerik yapılar daha az görülür. Bunun sebebi de sıvı ve gaz ürünlerin daha derin parçalamasıdır.

Isıl bozunma deneylerinden elde edilen sıvı ürünlerin fraksiyonlu destilasyonu, bu ürünlerin yakıt üretimi için uygun olup olmadığını araştırmak için incelendi. Bilindiği gibi aromatik ve dallanmış yapıdaki bileşiklerin oktan sayıları genelde yüksektir. PS₅PP₁, PS₅PP₂ ve PS₅PP₃ deneylerinin incelenmesinin amacı bu deneylerden elde edilecek ürünlerin yakıt olarak kullanılabilme olasılıklarının yüksek olması dolayısıyla bu maddelerin analizine öncelik verilmiştir. Deneylerden elde edilecek ürünler çeşitli fraksiyonlara ayrılabilir. Bu fraksiyonların her birisinde dizel yada benzinli araçlarda kullanılabilen özelliğe yakındır. Bu nedenle yakıt özelliği geliştirilerek kullanılabilir.

Literatürde konuyla ilgili yapılan araştırmalar incelendiğinde, toplam dönüşüm ve sıvı ürün verimi açısından incelendiğinde en iyi sonuçların, Pinto tarafından 1998 yılında gerçekleştirilen toplam dönüşüm % 90'dan fazla çıkmıştır ve ana ürün sıvı çıkmıştır. Gaz verimi ise her deneyde % 10'dan az çıkmıştır. 100 polistiren dışındaki sıvı verimleri birbirine benzemektedir. Yüksek oranda polistiren kullanıldığında en az gaz verimi elde edilmiştir. Yüksek oranda polietilen kullanıldığında ise en yüksek gaz verimi elde edilmiştir. Karbon sayısı arttıkça alkan sayısı azalmıştır. Bütan sayısı az olmasına rağmen metan hep yüksek çıkmıştır. Yüksek oranda polistirende son ürünlerdeki aromatik miktarı ciddi oranda artmıştır hatta 100 polistiren için % 90'dan fazla olmuştur. Karışımdaki polietilen miktarı arttıkça alkan ve alken bileşimi artmıştır

Piroliz sıvı ürünlerinin analizinde alkanların en yüksek % 100 polietilende, en düşük ise % 100 polistirende olduğu gözlenmiştir.

Bu çalışma literatürle karşılaştırılırken de Pinto tarafından yapılan çalışma sonuçları alınmıştır. Bu doğrultuda, bu çalışmada PS'nin 500°C'deki ısıl piroliz işlemi sonucunda en yüksek toplam dönüşüm elde edilmiştir. Plastik atıkların tek pirolizinde sıvı ürün verimi maksimum % 80,176 ile PP'de elde edilmiştir. Plastik atık karışımında ise en yüksek sıvı ürün verimi %90,5 ile PS₅PP₂ oranında elde edilmiştir. Toplam dönüşümün, Pinto tarafından elde edilen en yüksek değere ulaşamaması reaktörün içinden azot geçirmemiz olabilir.

KAYNAKLAR

- Anonim. 2006. Plastik Sanayii Özel İhtisas Raporu. DPT, 1-92 s., Ankara.
- Anonim. 2008a. Kimya Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Araç Lastiği – Plastik Ürünler Çalışma Grubu Raporu, DPT yayını, 177 s., Ankara.
- Anonim. 2008b. Atık Yönetimi Eylem Planı, Çevre ve Orman Bakanlığı yayını, 287 s., Ankara.
- Anonim. 2008c. Web Sitesi: http://www.plastikfirmalari.com/plastiklerin_molekuler_yapilari.html, Erişim Tarihi: 12.11.2012
- Anonim. 2010a. Web Sitesi. http://www.pagev.org.tr/contents_TR.asp?id=80&pid=692 Erişim tarihi: 10.01.2013.
- Anonim. 2010b. Web Sitesi: <http://www.polimernedir.com/polimer-nedir-2/> Erişim Tarihi:20.11.2012
- Anonim. 2010c. Web sitesi. <http://www.plasticseurope.org/> Erişim Tarihi: 25.01.2013.
- Anonim. 2011a. Web Sitesi. <http://www.plasticseurope.org/Document/plastics---the-facts-2011.aspx?Page=DOCUMENT&FolID=2> Erişim tarihi: 07.12.2012.
- Anonim 2011b. Web Sitesi: http://www.obitet.gazi.edu.tr/obitet/malzeme_bilgisi/plastikler_.htm, Erişim Tarihi:24.12.2012.
- Anonim 2012 Web Sitesi:<http://tr.wikipedia.org/wiki/Plastik>, Erişim Tarihi: 13.12.2012
- Alagöz, R. 2002. Polietilen atıkların vakum altında ısıl bozundurulmasından elde edilen sıvı ürünlerin değerlendirilmesi. Yüksek lisans tezi. Ankara Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, 1-17 s., Ankara.
- Al-Salem, S.M., Lettieri, P. and Baeyens, J. 2009. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review, Waste Management, Vol. 29, pp. 2625-2643.
- Arisawa, H, and Brill, T.B. 1997. Kinetics and mechanisms of flash pyrolysis of poly(methyl methacrylate) (PMMA), Combustion and Flame, Vol. 109, pp. 415-426.
- Bagri, R. and Williams, T. P. 2002. Catalytic pyrolysis of polyethylene. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 63; 29 – 41.
- Basan, S., 2001. Polimer kimyası. Cumhuriyet Üniversitesi yayını, 24 s. Sivas.
- Ceylan M.S. 2006. Linyit düşük yoğunluklu polietilen (DYPE) karışımlarının pirolizle değerli kimyasallara dönüştürülmesi ve sonuçlara deney koşullarının etkisi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, 71 s., Ankara.
- Çağlar, A. and Aydınli, B. 2009. Isothermal co-pyrolysis of hazelnut shell and ultra-high molecular weight polyethylene: The effect of temperature and composition on the amount of pyrolysis products. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 86; 304-309.
- Garforth, A.A. and Ali, S., Martinez, J.H. and Akah, A. 2004. Feedstock recycling of polymer wastes, Current Opinion in Solid State and Materials Science, Vol. 8, pp. 419–425.
- Ekşi, O. 2007. Plastik esaslı malzemelerin ısıl şekil verme özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, 131 s., Edirne.

- Kaminsky, W. and Kim, J. S. 1999. Pyrolysis of mixed plastics into aromatics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51; 127-134.
- Kangallı, E. 2007. Polietilen atıklardan elde edilmiş piroliz sıvısının polimerizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, 110 s., Ankara.
- Karaduman, A. 1998. Plastik atıkların geri kazanımının araştırılması. Doktora tezi. Ankara Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, 19-22 s., Ankara.
- Karaduman, A. And Simsek, E.H., Çiçek, B. and Bilgesü, A.Y. 2001. Flash pyrolysis of polystyrene waste in a free-fall reactor under vacuum. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol 60; pp 179-186.
- Karaduman, A. and Koçak, M.Ç. and Bilgesü, A.Y. 2003. Flash vacuum pyrolysis of low density polyethylene in a free-fall reactor. *Polymer-Plastics technology and Engineering*, 42(2); 181-191.
- Kulesza, K. And German, K. 2001. Chlorinated pyrolysis products of co-pyrolysis of poly(vinyl chloride) and poly(ethylene terephthalate). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 67; 123-134.
- Lee, Kyong- Hwan. and Shin, Dae-Hyun. 2007. Characteristics of liquid product from the pyrolysis of waste plastic mixture at low and high temperatures: Influence of lapse time of. *Waste Management* 27;168-176.
- Orbay, M. 1990. Plastik Atıkların Değerlendirilmesi. *Plastik*, 32-37.
- Onu, P., Vasile, C. and Ciocilteu, S., Iojoiu, E. and Darie, H. 1999. Thermal and catalytic decomposition of polyethylene and polypropilene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 49; 145-153.
- Orbay, M. 1990. Plastik Atıkların Değerlendirilmesi. *Plastik*, 32-37.
- Öksüz, U. 2006. Polietilen atıkların pirolizi sonucu oluşan sıvı ürünlerin oksidasyonu. Yüksek lisans tezi. Ankara Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, 1-44 s., Ankara.
- Öner M.A. 2005. Ankara ilindeki evsel ve işyeri atıklarının enerjiye dönüştürülmesi ve bertaraf edilmesi yönündeki stratejilerin değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, 133 s., Ankara.
- Pinto, F., Costa, P., Gulyurtlu, I. and Cabrita, I. 1998. Pyrolysis of plastic wastes. 1. Effect of plastic waste composition on product yield. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51; 39-55.
- Pinto, F., Costa, P., Gulyurtlu, I. and Cabrita, I. 1999. Pyrolysis of plastic wastes. 2. Effect of catalyst on product yield. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51; 57-71.
- Saçak, M. 2002. *Polimer Teknolojisi*. Gazi Yayınları, Ankara.
- Saçak, M. 2005. *Polimer Teknolojisi*. Gazi Kitapevi, 431 s., Ankara.
- Saçak, M., 2008. *Polimer Kimyası*, Gazi Kitapevi 4. Baskı Ekim, sayfa 33-39
- Scott D. S., Majerski P., Piskorz J., Radlein D., Barnickel M. 1999 "Production of liquid fuels from waste plastics", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 77.
- Scott, G. 2000. Green polymers, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 68, pp. 1-7.

- Siddique, R., Khatib, J. and Kaur, I. 2008. Use of recycled plastic in concrete: A review, *Waste Management*, Vol. 28, pp. 1835-1852.
- Siddique, M. N. 2009. Conversion of hazardous plastic wastes into useful chemical products, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 167, pp. 728-735.
- Tuncel, Z. 2006. Çorum ilinde katı atıklar, düzenli depolama ve ayrıştırma ünitelerinin modellenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, 98 s., Ankara.
- Yaşar, H. 2001. Plastikler Dünyası, Makina Mühendisleri Odası yayını, 93 s., Ankara.
- Williams, P.T. and Williams, E.A. 1999. Fluidised bed pyrolysis of low density polyethylene to produce petrochemical feedstock. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51; 107-126.
- Williams, P.T. and Slaney, E. 2007. Analysis of products from the pyrolysis and liquefaction of single plastics and waste plastic mixtures. *Resources, Conservation and Recycling*, 51; 754-769
- Williams, P.T. and Bagri, R. 2004. Hydrocarbon gases and oil from the recycling of polystyrene waste by catalytic pyrolysis. *International Journal of Energy Research*, 28; 31-44

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Sena KAVUŞTU (SENGER)

Doğum Yeri : Kırıkhan

Doğum Tarihi : 26.08.1987

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Dörtüol Y.D.A. Lisesi, (2004)

Lisans : Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya
Mühendisliği Bölümü, (2008)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya
Mühendisliği Anabilim Dalı, (Eylül 2009 -Mart 2013)

Çalıştığı Kurum ve Yıl

Ankara Çalışma ve İş Kurumu : Nisan 2012-