İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KATKILI PET VE PVC ATIKLARININ SEÇİMLİ OLARAK AYRILMASINA YÖNELİK YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cihan Özdilek

Anabilim Dalı : Cevher Hazırlama Mühendisliği

Programı : Cevher Hazırlama Mühendisliği

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ali GÜNEY

OCAK 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KATKILI PET VE PVC ATIKLARININ SEÇİMLİ OLARAK AYRILMASINA YÖNELİK YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Cihan ÖZDİLEK
(505091103)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20 Aralık 2010
Tezin Savunulduğu Tarih : 27 Ocak 2011

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ali GÜNEY (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Özgül Özcan TAŞPINAR (İTÜ)
Doç. Dr. Gülay BULUT (İTÜ)

OCAK 2011

Aileme,

ÖNSÖZ

İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Cevher ve Kömür Hazırlama Programı'nda yüksek lisans tez çalışmama olanak sağlayan, Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Fatma ARSLAN'a, çalışmalarım boyunca tecrübesini benimle paylaşan ve her konuda sonsuz yardımlarını gördüğüm tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Ali GÜNEY'e, bilgi ve birikimleri ile her zaman yanımda olan Sayın Yard. Doç. Dr. M. Olgaç KANGAL'a, Araş. Gör. Onur GÜVEN'e, Araş. Gör. Ünzile Yenial'a ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili aileme teşekkürlerimi sunarım.

Aralık 2010

Cihan Özdilek

Maden Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xi**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xiii**
ÖZET ..... **xv**
SUMMARY ..... **xvii**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL BİLGİLER **5**
2.1. Plastikler **5**
2.2. Plastiklerin Genel Özellikleri **7**
2.3. Plastiklerin Türleri **8**
2.3.1. Termoset Plastikler 8
2.3.2. Termoplastikler 8
2.3.2.1. Akronitril Butadien Stiren (ABS) 9
2.3.2.2. Polikarbonat (PC) 9
2.3.2.3. Polietilen (PE) 10
2.3.2.4. Polietilen Teraftalat (PET) 10
2.3.2.5. Polipropilen (PP) 11
2.3.2.6. Polistiren (PS) 11
2.3.2.7. Polimetil Metakrilat (PMMA) 12
2.3.2.8. Polivinil Klorür (PVC) 13
2.4. Plastiğin Kullanım Alanları **13**
2.5. Dünyada Plastik Sektörü **14**
2.6. Türkiye'de Plastik Sektörü **16**
2.7. Plastiklerin Geri Dönüşümü **19**
2.8. Plastik Atıkların Değerlendirilmesi **20**
2.8.1. Plastik atıkların ayırma işlemi 20
2.8.1.1. Kaynakta ayırma 20
2.8.1.2. Toplama sırasında ayırma 20
2.8.1.3. Merkezde ayırma 20
2.9. Geri Kazanmada Temel Yöntemler **20**
2.9.1. Malzemenin geri kazanılması 21
2.9.1.1. Yüzdürme batırma ile ayırma 21
2.9.1.2. Mekanik yollarla ayırma 21
2.9.1.3. Flotasyon ile ayırma 22
2.9.2. Kimyasal geri kazanma 22
2.9.2.1. Piroliz 22
2.9.2.2. Hidrojen ortamında parçalanma 23
2.9.3. Enerji üretiminde kullanma 23

2.9.3.1. Enerji elde etmek amacıyla yakma 23
2.9.3.2. Enerji elde etmeden yakma 23
2.10. Geri Kazanılmış Plastiğin Ekonomisi ve Kullanım Alanları 24
2.11. PET ve Geri Dönüşümü 24
2.12. PVC ve Geri Dönüşümü 27
2.12.1. PVC atıklarının yönetimi 28
2.12.2. PVC atıklarının yakılması 29
2.12.3. PVC atıklarının depolanması 30
2.12.4. PVC ürünlerine alternatifler 31
3. PET VE PVC' NİN FLOTASYONLA AYRILMASI 33
3.1. Flotasyonda Yüzey Kimyası 34
3.1.1. Elektrokimyasal potansiyel ve ara yüzeylerdeki potansiyel farkı 35
3.1.2. Elektriksel çift tabaka 38
3.1.3. Ara yüzeylerin termodinamiği 41
3.1.4. Flotasyon ve temas açısı 44
3.1.5. PET ve PVC atıklarının flotasyonla ayrılması ile ilgili yapılan çalışmalar. 45
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 51
4.1. Malzeme ve Yöntem 51
4.2. PET ve PVC'nin zamana bağlı pH değişimleri 52
4.3. Elektrokinetik Potansiyel Ölçümleri 54
4.3.1. PET ve PVC'nin elektrokinetik potansiyel ölçümlerinde pH değişiminin etkisi 55
4.3.2. PET ve PVC'nin elektrokinetik potansiyel ölçümlerinde $CaCl_2$ konsantrasyonunun etkisi 55
4.3.3. PET ve PVC'nin elektrokinetik potansiyel ölçümlerinde KCl konsantrasyonunun etkisi 57
4.3.4. PET ve PVC'nin elektrokinetik potansiyel ölçümlerinde NaCl konsantrasyonunun etkisi 58
4.3.5. PET ve PVC'nin elektrokinetik potansiyel ölçümlerinde Lignin Alkali konsantrasyonunun etkisi 59
4.3.6. PET ve PVC'nin elektrokinetik potansiyel ölçümlerinde Diethylene Glycol Dibenzoate konsantrasyonunun etkisi 61
4.4. Temas Açısı Ölçümleri 64
4.5. Yüzey Gerilimi Ölçümleri 67
4.6. Infrared Spektroskopi (FTIR) Ölçümleri 68
5. SONUÇLARIN İRDELENMESİ 71
KAYNAKLAR 73
EKLER 75
ÖZGEÇMİŞ 81

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Bölgesel Bazda Dünya Plastik Malzeme Tüketimi 15
Çizelge 2.2 : Bazı Plastiklerin Kaynakları Ve Kullanım Alanları 24
Çizelge 4.1 : PET Şişe ve PVC Pencere Profil Atıklarının Komple Kimyasal Analiz Sonuçları 52
Çizelge 4.2 : Dietilen Glikol Dibenzoat kullanılarak yapılan flotasyon deney Sonuçları (Yenial, 2009).....63

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Türkiye'de Plastiklerin Kullanım Alanlarına Göre Dağılımı (DPT, 2004) 14
Şekil 2.2 : Plastik Tüketiminin Ülkelere Göre Dağılımı (PAGEV, 2005) 16
Şekil 2.3 : Türkiye'de Plastik Tüketimi Projeksiyonu (Alp, 2003) 18
Şekil 3.1 : Plastiklerin Yoğunluk Aralıkları (Shen ve *diğ.*, 1999) 33
Şekil 3.2 : Elektriksel Çift Tabaka Modeli 40
Şekil 3.3 : Sıvıların Yüzey Geriliminin Tel Çerçeve Kullanılarak Ölçülmesi 42
Şekil 3.4 : Sıvının Kılcal Boruda Yükselmesi 43
Şekil 3.5 : Üç Fazlı Sistemlerde Doğrusal Temas Durumunu ve Yüzey Gerilimi 44
Şekil 3.6 : Yüzey Aktif Maddelerin Polimerlerle Adsorpsiyon Mekanizması (Shen ve diğ., 1999) 48
Şekil 4.4 : PET'in $CaCl_2$ Konsantrasyonuna Bağlı Elektrokinetik Potansiyel Değişimi 56
Şekil 4.5 : PVC'nin $CaCl_2$ Konsantrasyonuna Bağlı Elektrokinetik Potansiyel Değişimi 56
Şekil 4.6 : PET'in KCl Konsantrasyonuna Bağlı Elektrokinetik Potansiyel Değişimi 57
Şekil 4.7 : PVC'nin KCl Konsantrasyonuna Bağlı Elektrokinetik Potansiyel Değişimi 58
Şekil 4.8 : PET'in NaCl Konsantrasyonuna Bağlı Elektrokinetik Potansiyel Değişimi 58
Şekil 4.9 : PVC'nin NaCl Konsantrasyonuna Bağlı Elektrokinetik Potansiyel Değişimi 59
Şekil 4.10 : Lignin Alkalinin Kimyasal Yapısı 60
Şekil 4.11 : PET'in Lignin Alkali Konsantrasyonuna Bağlı Elektrokinetik Potansiyel Değişimi 60
Şekil 4.12 : PVC'nin Lignin Alkali Konsantrasyonuna Bağlı Elektrokinetik Potansiyel Değişimi 61
Şekil 4.13 : Diethylene Glycol Dibenzoate Kimyasal Yapısı 62
Şekil 4.14 : PET'in Diethylene Glycol Dibenzoate Konsantrasyonuna Bağlı Elektrokinetik Potansiyel Değişimi 62
Şekil 4.15 : PVC'nin Diethylene Glycol Dibenzoate Konsantrasyonuna Bağlı Elektrokinetik Potansiyel Değişimi 63
Şekil 4.16 : PET ve PVC'nin Diethylene Glycol Dibenzoate (DIB) ile Gerçekleştirilen Temas Açısı Ölçüm Değerleri.....64
Şekil 4.17 : PET ve PVC'nin Lignin Alkali ile Gerçekleştirilen Temas Açısı Ölçüm Değerleri.....65
Şekil 4.18 : Lignin Alkali Miktarının Etkisi 66
Şekil 4.19 : pH Değerinin Etkisi 66
Şekil 4.20 : Diethylene Glycol Dibenzoate (DIB) ve Lignin Alkali ile Gerçekleştirilen Yüzey Gerilimi Ölçümleri 67

KATKILI PET VE PVC ATIKLARININ SEÇİMLİ OLARAK AYRILMASINA YÖNELİK YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

ÖZET

Plastikler atıldığı zaman doğada uzun süre varlığını sürdürerek toprağın ve suyun kirlenmesine neden olmaktadır. Plastiklerin kullanımının artış göstermesi bunun geri dönüşümünü de son yıllarda gündeme getirmiştir. Plastiklerin içerisinde geri kazanılması konusunda en dikkat çeken iki plastik türü vardır; bunlar PET ve PVC'dir. PVC'nin zehirli gazlar ve hidroklorik asit salınımı yapması sebebiyle, çevreye olabilecek zararlarını önlemek adına PET ve diğer plastiklerden ayrılması önem kazanmıştır. Yüzey özelliklerinden faydalanarak PET ve PVC'yi seçimli olarak flotasyon yöntemiyle ayırmak mümkündür. Plastiklerin hepsi doğal hidrofobiktir, bu sebeple plastikleri hidrofilik yapmak amacıyla plastikleştirici reaktifler kullanılarak yüzey özellikleri değiştirilir. İki plastikten birisi hidrofilik yapılarak bastırılırken diğerinin köpüğe tutunarak yüzdürülmesi sağlanır.

Kullanılmış plastiklerin ayrılmasında flotasyon yöntemi uygulanabilirliği ve ucuz olması ile en çok tercih edilen yöntemdir. Bu çalışmada amaç, PET ve PVC'nin elektrokinetik potansiyel, temas açısı ve yüzey gerilimi özelliklerinin ile Lignin Alkali ve Dietylene Glycol Dibenzoate reaktiflerinin adsorpsiyon mekanizmasının flotasyonla seçimli olarak ayrılmaları üzerindeki etkilerini belirlemektir.

ROLE OF SURFACE CHARACTERISTICS ON SELECTIVELY SEPARATION OF PET AND PVC WASTES

SUMMARY

When the plastics are left in the nature, they exist for a long time without decomposing, thus cause soil and watery pollution. Since the consumption of plastic materials has risen, their recycling has been an important subject in recent years. PET and PVC are among important plastics in all kinds of plastics. Because PVC releases harmful gases and hydrochloric acid, it should be separated from PET and other plastics. PET and PVC can be separated selectively by flotation method depending on their surface characteristics. All plastics are naturally hydrophobic, therefore plasticizer reagents are used to change the plastics' surface characteristics in order to make them hydrophilic. As a result, they can be separated while one of these plastics is hydrophilic and sinks; the other one attaches on bubbles and floats.

The aim of this research is to examine their surface characteristics such as electrokinetic potential, contact angle, surface tension and adsorption mechanisms of Lignin Alkali and Diethylene Glycol Dibenzoate affecting on selective separation, since flotation is the most preferred method because of its application and low costs for seperating PET and PVC wastes.

1. GİRİŞ

Plastikler petrol ve doğal gaz gibi doğal kaynaklardan elde edilen hidrokarbonlar kullanılarak üretilir. Teknik olarak ifade etmek gerekirse plastikler monomerlerin kimyasal bağlarla polimere dönüşmesi ile meydana gelir. Polimer molekülün yapısı ve büyüklüğü o plastiğin özelliklerini belirler. İki temel tipte plastik vardır; termoplastik ve termoset. Termoplastikler ısıtılınca yumuşarlar, soğutulduklarında tekrar sertleşirler. Termosetler ise bir defa kalıplandıktan sonra asla yumuşamazlar. Plastikler toz, granül, flake ve çözelti şeklinde olabilir. Katı maddelerin ısı ve basınçla muamelesi sonucu günlük hayatımızda yakından tanıdığımız birçok ürün üretilir

Çeşitli tipte plastikler, oyuncaktan elektrikli aletlere, tıbbi cihazlardan ambalaja ve uzay yolculuklarına kadar modern yaşamın çeşitli alanlarında kullanılmaktadır. Plastiklerin hayatımızı yönlendirme şeklimiz üzerinde büyük etkisi vardır. Plastikler dayanıklı, emniyetli, hafif, çeşitli şekillere sokulabilme ve fiyat avantajı özellikleriyle birçok konuda özgün çözümler getirirler. Yaşam boyu değerlendirildiklerinde kaynak tasarrufu sağlarlar. Kullanım amacına bağlı olarak katılan katkı maddeleri plastiklere değişik özellikler kazandırır. Plastiklerde kullanılan katkı maddeleri; dolgu ve güçlendirme maddeleri, kararlılık sağlayıcılar ve oksitlenmeyi önleyiciler, plastikleştiriciler, alevlenmeyi geciktiriciler, renklendiriciler, yağlayıcılar, kaydırıcılar, katalizörler, statik elektriklenmeyi önleyiciler, köpürtücüler, olarak gruplandırılmaktadırlar.

Plastik işleme sektöründe işleme teknolojisi sektörün alt grubunu oluşturmaktadır. Bunlar; enjeksiyonla kalıplama, film levha yer karosu, şişirerek kalıplama, plastik halat imalatı, kablo imalatı, boru imalatı, profil imalatı ve köpük imalatıdır. Plastik sektörü, özellikle 20. yüzyılın ilk çeyreğinden sonra, çok çeşitli dallarda, çok çeşitli amaçlarla kullanım alanı bulmuş ve bu alanı giderek genişletmeye devam eden bir sektör konumundadır. Günümüzde plastikler, ahşap, kâğıt, metal, cam, pamuk, yün, ipek ve kauçuk gibi pek çok doğal ürünün yerini almış ve insan hayatının vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir. Plastiklerin çeşitli şekillerde işlenebilme

özelliğinin yanında maliyet avantajları da bugün var olan teknolojik gelişmelerin çoğunda hayati öneme sahip olmalarını sağlamıştır. Elektrik ve elektronik sanayinde de plastiklerin kullanılmasının başlıca nedenleri; daha iyi tasarımlara imkân verebilmeleri, olağanüstü yalıtım özelliğine sahip olmaları, parçaların mümkün olan en küçük boyutta imal edilebilmesine olanak vermeleri, montaj kolaylığı sağlamaları ve uygun ve hafif bir depolama ortamı sağlamalarıdır.

Son yıllarda plastik kullanımının en çok yaygınlaştığı sektörlerin başında ise otomotiv gelmektedir. Otomotiv sektöründe plastikler yakıt sisteminde, iç ve dış aksamda, şaside, motor parçaları imalinde ve elektrik donanımında kullanılmaktadır. Otomobillerde plastik kullanımının yirmi yıl öncesine göre %100'lük bir artış gösterdiği otomobilde kullanılan aksamın %40'a yakınının plastik malzemeden oluştuğu kaydedilmektedir. Zaman zaman yaşanan enerji krizleri hafif maddelere olan talebi artırmaktadır. Nitekim otomotiv sektöründe metal parçaların, ambalaj sektöründe ise cam şişe ve kavanozların yerine plastiğin kullanımının yaygınlaşmasının ana nedeni; gerek üretimi gerekse de kullanımı sırasında açığa çıkan enerjinin daha ekonomik olmasıdır. Bugün 5000'den fazla polimerin, karışımın, alaşımın ve bileşiğin özellikleri, plastik kullanmadan üretilmesi mümkün olmayacak kompakt disk, TV, tıbbi aletler gibi ürünlerin yapımını sağlamıştır (Alp, 2003).

Plastikler çöpe atıldığı zaman çürümeden, paslanmadan, çözünmeden ve biyolojik olarak bozulmadan doğada uzun yıllar kalmaktadır. Bazı plastikler, doğada 700 yıl bozulmadan kalabilmektedir. Suyun ve toprağın kirlenmesine neden olmaktadır. Sulardaki canlılara zarar vermekte ve hatta ölümlerine neden olmaktadır (Sevencan ve Vaizoğlu, 2007).

Türkiye'de plastik geri dönüşümü ile ilgilenen çok az kuruluş vardır. Bunlardan İzmit Yarımca'da kurulan ilk PET geri dönüştürülmek amacı ile kurulan fabrikanın yanına daha sonra ikinci bir fabrika ilave edilerek YYPE geri dönüşümü yapılan Yeşil Plastik adlı fabrika kurulmuştur. Uygulama alanları ise giderek çeşitlenmekte olup, günlük hayatımızdaki uygulamalardan havacılık ve uzay sanayi ve ambalaj sanayinden inşaat sektörüne kadar geniş bir alanı kapsamaktadır. Bu çerçevede plastik sanayinin etkilemediği veya ilişkisinin bulunmadığı hiçbir sektör yoktur denilebilir. Polimerik maddelerin ve plastiklerin üretimine ve özelliklerinin

değiştirilmesine yönelik çalışmalardaki gelişmelerin artarak devam edeceği öngörülmektedir.

Plastik işleyen firmaların önemli bir bölümü (yaklaşık %70) İstanbul ve civarında yer almaktadır. Sektörde kullanılan işleme makinelerinin %80-90'ı ülke içinde üretilen makinelerdir. Makine üreten firmaların bir bölümünün teknolojik düzeyi oldukça yüksek olup bazı firmalar üretimlerini, Batı ülkeleri dâhil, pek çok ülkeye ihraç edebilmektedir. Plastik işleyen firmaların hemen tümünün kendi kalıp üretim atölyeleri bulunmaktadır.

Yeşil Plastik, Sabancı grubu tarafından kurulan fabrikadır ve YYPE geri dönüştürmede, kapasitesi ve kalitesi ile ilk ve tektir. Fabrikanın saatteki kapasitesi 900 kg, yıllık kapasitesi ise 5000 tondur. İşlenen hammadde, %20 oranına kadar madeni yağ ambalajı içerebilir. Ek olarak kurulmuş olan madeni yağ şişesi işleme hattında ise bu oran %100'e çıkmakta, kapasite ise 450 kg/saat olarak gerçekleşmektedir. Yıllık 5000 ton olarak tanımlanan bu kapasite, bir hattın üç vardiyadaki çalışmasına tekabül etmektedir. Yakın bir gelecekte talebin artacağı göz önüne alınarak, ikinci bir hattın kurulması için yeterli bir yer bırakılmıştır. Bu durumda kapasite iki katına çıkarak 10.000 ton/yıl olabilecektir. PE (polietilen) üretimi 1990 yılında 235.630 ton iken 1991 yılında 256.000 ton'a, 1992 yılında da 260.600 ton'a ulaşmıştır.

Gelişmiş ülkelerde görülen geri kazanım uygulamalarından bazıları ise şunlardır; İngiltere'de 1992 yılında yayınlanan Birleşik Katı Atık Yönetimi İş Planı ile 2000 yılına kadar evsel atıklarının geri dönüşebilir bölümünün % 50'sini dönüştürülmesi hedeflenmiştir. İngiltere'de en yaygın geri dönüştürülen plastik PE'dir. Yılda yaklaşık olarak 60.000 ton kullanılmıştır. Film ve sera örtüsü geri dönüştürülmektedir. Bu iş için yaklaşık 5 milyar dolar yatırım yapılmıştır. Almanya'da ise ambalaj atıklarının önlenmesi tüzüğü 1991'de yayımlanmış, tamamı 1993 yılında yürürlüğe girmiştir. Bu tüzüğe göre ambalajlar, çevreye zararlı olmayan ve değerlendirilmesi sırasında, çevre için sakıncalı olmayan malzemelerden üretilecektir. Kanada'da ise birçok grup geri dönüştürülebilir malzemelerin toplanması için gerekli alt yapıyı oluşturmaya çalışmaktadır. Aynı zamanda toplama çalışmalarında Kanada Çevre ve Plastik Enstitüsü, Ontorio Çevre Bakanlığı ile işbirliği yapmaktadır. Çöp sahalarında ayırma çalışmaları, YYPE'den imal edilen süt şişelerine depozito uygulaması, süpermarketlerin önünde naylon torbaları atmak için

koyulmuş kaplar vb. uygulamalar yoğun olarak devam etmektedir (Plastik Özel İhtisas Komisyon Raporu, Ankara, 1994).

PVC'nin geri dönüştürme işleminde başlıca problem ham PVC'nin yüksek oranlarda klor içermesi (polimer ağırlığının %56'sı) ve istenilen materyal kalitesinin elde edilebilmesi için polimere eklenilen çok fazla tehlikeli olan katkı maddeleridir. Katkı maddelerinin ağırlığı PVC ürün ağırlığının yüzde 60'ını oluşturabilmektedir. Tüm plastikler içinde PVC en çok katkı maddesi içeren maddedir.

Sonuç olarak, PVC'nin diğer plastiklerden ayrıştırılması ve mekanik geri dönüştürme işleminden önce türlerine ayrılması gerekmektedir. Bu nedenle PET şişe geri dönüşümü yapanlar PVC şişelerinin karışımlarını kirletmediğinden emin olmalıdırlar. PVC geri dönüşümü yüksek ayırma ve toplama ücretleri, geri dönüşüm işleminden sonra materyal kalitesinde düşüş, orijinal PVC fiyatına oranla geri dönüştürülmüş PVC'nin piyasa fiyatının düşük olması, şu anki PVC piyasasında sınırlı bir geri dönüştürülmüş madde potansiyelinin olmasıdır. Günümüzde PVC stoklarının geri dönüşümü, ekonomik ve çevresel perspektiften ele alındığında pek mümkün değildir. PVC atık yönetiminde herhangi bir zamanda önemli bir rol oynayabileceği şüphelidir. PVC endüstrisi PVC'nin geri dönüştürülmesinin PVC atık oluşumuna bir çözüm olamayacağını anlamış görünüyor. Bu nedenle endüstrinin Batı Avrupa'da ve Japonya'da ve atık depolama alanlarını kullanan Amerika ve Avustralya'da PVC'nin yakılmasının (enerji, hidroklorik asit ve/veya tuz için) geri kazanımlı bir alternatif oluşturduğu yolundaki lobileri şaşırtıcı değildir. Bu, yerel yetkilileri, gömülmüş olan kirliliği ve PVC tüketiminden kaynaklanan maddi karşılığı omuzlamak zorunda bırakmaktadır. (Yarman, 2005).

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Plastikler

Plastikler, yüksek molekül ağırlıklı organik moleküllerden ya da polimerlerden oluşmaktadır. Organik moleküller ve polimerler, birbirine kimyasal olarak bağlı birimlerin yinelenmesiyle ortaya çıkan zincir yapılardır. Plastik, istenilen biçimi alabilen anlamına gelen yunanca "plastikos" sözcüğünden gelir (Sevencan ve Vaizoğlu, 2007).

Doğal polimerler, işlenme zorluğu ve bazı fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinin yetersizliğinden dolayı yerlerini yarı sentetik ve daha sonra sentetik polimerlere terk etmişlerdir. İngiliz mucit John Osborne 17. yüzyılda doğal plastik olan boynuzu ısıtıp kalıplamıştır. 19. yüzyılda tropikal ağaçlardan elde edilen sakızlar özellikle kauçuk ve reçine büyük ilgi görmüştür. Reçine 1850'lerde telgraf tellerinin kaplanarak korunması amacıyla kullanılmaya başlanmıştır. Thomas Hanckok bu malzeme ile çok ilgilenmesinin yanında kauçuğun vulkanizasyonu ile bilinmektedir. Vulkanizasyon kauçuğun kükürt ile sertleştirilmesidir. Aynı zamanda Amerika'da Goodyear da ilk bilinçli kimyasal modifikasyon olan vulkanizasyon ile ilgilenmekteydi. Hanckok ve Goodyear'ın birbirlerinden habersiz olarak yürüttükleri bu çalışmalar doğal polimerler üzerine bilinçli uygulanan ilk modifikasyondur. Yarı sentetik plastiklerin tarihi 100 yıl öncesine dayanır, fakat diğer malzemelere kıyasla plastikler aralarında en modern olanıdır. Geçtiğimiz yüzyılda plastiklerin kullanımı sayesinde büyük teknolojik ilerlemeler sağlanmıştır (Kıralp ve diğ., 2007).

Ticari olarak yapılan ilk plastikler yarı sentetiktir. Bunlar, genellikle pamuk artıklarından elde edilen ve insanların sindiremediği bir karbonhidrat olan selülozdan türetilmiştir. 1868 yılında İngiliz Kimyacı Alexander Parkes, kolayca kalıplanabilen ve biçimlendirilebilen, "Parkenise" adlı bir plastik hazırlamıştır. Parkesin'in küçük miktarlarda hazırlanması kolay olmasına karşın endüstri ölçeğinde üretimi başarısızlıkla sonuçlanmıştır.

ABD'de matbaacı John Wesley Hyatt, ticari bakımdan ilk başarılı plastik olan selüloidi Parkensin'e benzer biçimde, ama hintyağı yerine kâfuru kullanarak hazırlamıştır. Hyat'ın buluşu kâfurun plastikleştirici etkisidir. Bu yeni madde, gözlük çerçeveleri, taraklar, bilardo topları, bıçak ve fotoğraf filmi gibi çok çeşitli ürünlerin yapımında kullanılmıştır. (Sevencan ve Vaizoğlu, 2007).

Selüloz nitrat ve türevlerinin yanıcı özelliğe sahip olması nedeniyle 1900'lerin başında yerini selüloz asetata bırakmıştır. 1907 yılında Belçikalı kimyager Leo Baekland çok sert ve koyu renkli bir plastik olan bakaliti üretmiştir. Bu madde tümüyle sentetik olan ilk plastiktir. Baekland kendi tasarladığı ve adına bakalizer dediği bir düzenekle sıcaklığı ve basıncı değiştirerek uçucu kimyasalların tepkimelerini kontrol etmiştir. Bu düzenek sayesinde çabucak katılaşan ve içinde bulunduğu kabın şeklini alan bir malzeme üretmiştir. Bu malzeme yanmıyor erimiyor ve bilinen çözücülerle çözünmüyor, sertleştikten sonra değişmiyordu. Böylece ilk termoset plastik üretilmiş oldu (Kıralp ve diğ., 2007).

Fenol formaldehit reçinesi olan bakalit telefon ahizeleri gibi plastik ürünlerin yapımında kullanılmıştır. Herman Staudinger 1922 yılında plastiklerin küçük moleküllerin birleştirilmesiyle oluşan dev moleküller ya da polimerler olduğunu göstermiştir. Staudinger yaptığı büyük çapta incelemelerin sonucu olarak, plastiklerin zincir şeklinde makromoleküllerden oluştuğunu ve bu moleküllerin birbiriyle kovalent bağlanan küçük ünitelerden meydana geldiğini göstermiştir. Benzer moleküllerin polimer zincirleri oluşturacak biçimde bağlanması anlamına gelen polimerizasyon işlemi ile polimer sanayi hızla gelişmiş ve 1927'de selüloz asetat ve polivinil klorür, 1928'de polimetilmetakrilat 1929'da üre-formaldehit reçineleri elde edilmiştir. Bunları daha sonra 1932'de polietilen, 1934'te naylon, poliakrilonitril, stiren-akrilonitril ve polivinil asetat, 1937'de poliüretan, 1939'da teflon ticareti adıyla tanınan poli(tetrafloroetilen) 1941'de polietilen tereftalat ve orlon ticari adıyla tanınan poliakrilonitril fiber takip etmiştir. İkinci Dünya Savaşı plastik endüstrisinin gelişiminde en önemli etkenlerden birisi olmuştur (Sevencan ve Vaizoğlu, 2007). Polivinil klorürün önemi bu yıllarda ortaya çıkmış ve özellikle müzik sektöründe çok ilgi görmüştür. 1950'lere gelince müzik plakların üretiminde kullanılan polivinil klorürün kullanılması PVC tüketiminin önü açmıştır. Otomotiv sektöründe plastik kullanımı 1950'lerde başlamıştır (Kıralp ve diğ., 2007).

2.2. Plastiklerin Genel Özellikleri

Bütün plastikler polimerizasyon ürünüdür. Plastik yapımının ön işlemi bunların monomerlere çevrilmesidir. Etilen gazı en yaygın olarak kullanılan monomerlerden birisidir. Sıcaklık, basınç ve birçok kimyasalın etkisiyle plastik üretiminin ikinci evresi başlamaktadır. Buna polimerizasyon denmektedir. Monomerler, zincir oluşturacak biçimde birbirine bağlanmakta ve resinleri oluşturmaktadır. Etilen, polietilene, propilen, polipropilene, stiren polistirene dönüşmektedir. Böylece, polimer veya plastikler meydana gelmektedir. Polimerizasyon süreci belirli aşamalarda durdurularak belirli özelliklere sahip resinlerin elde edilmesi mümkün olabilmektedir. Yüksek yoğunluklular taşınma vb. elverişli kapların yapımında, düşük yoğunluklular ise film vb. yapımında kullanılmaktadır. Polimerizasyon ürünleri doğrudan kullanılabildiği gibi katkı maddeleri ile esneklik, dayanıklılık, sıcağa dayanma, ültraviyoleye dayanma gibi özellikleri artırılmakta ve bunlardan değişik ürünlerin imalatında yararlanılmaktadır. Katkı maddeleri aracılığıyla plastiklerin renkleri de değiştirilmektedir. Bu katkı maddeleri plastiklerin %1'lik miktarını oluşturmaktadır. Ancak bazı plastik tiplerinde renklendiriciler %10'lara varabilmektedir. Bazı plastiklerin içerisine %40 oranında plastikleştiriciler katılmaktadır. Ancak bu katkı maddelerinin çoğu ağır metaller ve toksik kimyasallar içermektedir (Sevencan ve Vaizoğlu, 2007).

Plastiklerin kullanımı 1970'lerden itibaren artış göstermiş ve sağladığı birçok avantaj kullanımlarını arttırmıştır. Kullanımını artıran başlıca nedenler arasında dökülebilir malzemenin uzak mesafelere taşınması açısından elverişli bir dayanıklılığa sahip olması, saydam hale getirilebilen türlerin varlığı, ışığı geçirmeyen türlerinin yapımının kolay olması, ambalaj malzemesinin sıkıştırılarak taşınabilir olması sayılabilir. Kolay biçimlendirilebildiğinden, haddelenebildiğinden, kalıba dökülebildiğinden üretim kolaylığı da sağlanmaktadır. Katkı maddeleri ile bileşenlerinin stabilitesinin sağlanabilmesi birçok amaç için kullanılabilir olmasını sağlamaktadır. Aynı zamanda hafif olması, taşıma maliyetine etkisini azaltmaktadır. Plastikler kömürden, selülozdan elde edilebilir. Ancak en yaygın üretimi petrolden yapılmaktadır. Dünyada üretilen petrolün %4 kadarı plastik üretiminde, geri kalanı ise taşıt araçlarında, fabrikalarda ve enerji santrallerinde yakıt olarak kullanılarak doğayı kirletmektedir. Bu %4 petrolden elde edilen plastiğin %75-80 kadarı dayanıklı ürünlerde kullanılmakta, dolayısıyla genel olarak çöp ve çevre sorunu

yaratmamaktadır (buzdolabı, çamaşır makinesi, TV, otomobil, ev ve bahçe mobilyaları). Üretilen plastiğin %20-25 kadarı ambalaj sektöründe kullanılmakta; bunun da %50 kadarı dayanıklı ambalajları oluşturmakta (plastik variller, bidonlar, çöp kutuları), geri kalan kısmı da çöp olarak atılmaktadır (Güler ve Çobanoğlu, 1997).

2.3. Plastiklerin Türleri

Plastikler; ısıl sertleşir plastikler (termoset), ısıl yumuşar plastikler (termoplastik) olmak üzere iki gruba ayrılabilirler.

2.3.1. Termoset Plastikler

Termoset terimi hem sıcakta hem de oda sıcaklığında çapraz bağlı yapıya dönüşebilen anlamına gelmektedir. Termoset plastiklerde polimer zincirleri arasında çapraz bağlar olması sebebiyle bu malzemeler her sıcaklıkta katı olarak bulunurlar. Termoplastikler yeniden eritilip şekillendirilebildikleri halde termosetler sıcaklığın etkisi ile erimeden bozunurlar. Bu sebeple eritilip yeniden kullanılmaları imkânsızdır (Kıralp ve diğ., 2007). Termoset plastikler fenolik reçineler, furan reçineleri, aminoasitler, alkitler, doymamış asit poliesterleri, epoksi reçineler, poliüretanlar ve silikonlardır (Güler ve Çobanoğlu, 1997).

2.3.2. Termoplastikler

Plastiklerin bir alt grubu olarak sınıflandırılabilen termoplastikler ısıtıldığında eriyebilen düz ya da dallanmış polimerlerdir. Birbiri ardına yapılan ısıtma ve soğutma işlemleri ve uygun işleme teknikleri ile istenilen herhangi bir şekle yeniden kalıplanabilirler ve bundan dolayı da termoplastik ya da ısıl yumuşarlar olarak adlandırılmışlardır. Çapraz bağların olmaması nedeniyle ısıtıldığında polimer zincirleri arasındaki nispeten zayıf kuvvetler ortadan kalkar ve bu zincirlerin birbirleri üzerinden kolaylıkla kaymasıyla malzeme akışkan bir hal alır. İstenilen şekildeki kalıba konulup malzeme tekrar soğutulduğunda ise tekrar eski haline geri döner. Kullanılmış termoplastikler ısı ve basınç uygulanmasıyla geri dönüştürülüp yeniden üretimde kullanılabilirler. Termoplastiklerin bu döngüsü polimerin kimyasal özelliklerini genellikle çok değiştirmez. Teorik olarak bu işlemin tekrarlanmasında

herhangi bir sınırlama yoktur. Yalnız polimerin termal parçalanmamasına ve küçük moleküller haline gelmemesine dikkat edilmelidir (Kıralp ve diğ., 2007).

Termoplastikler genellikle her bir tür için kendisine has sıcaklıklar olan camsı geçiş sıcaklığı ve erime sıcaklığı arasında kullanışlıdır. Çünkü bu iki sıcaklık arasında kırılgan değildir ve tam bir sıvı özelliği göstermezler. Değişik işleme teknikleri ile istenilen ürün elde etmek için özellik bakımından bu iki hal arasında yer alırlar (Kıralp ve diğ., 2007). Termoplastikler, Polietilen (PE), Polistiren (PS), Polipropilen (PP), Polietilen tetraftalat (PET veya PETE), Polivinil klorür (PVC), Polimetil Metakrilat (PMMA), Akronitril Butadien Stiren (ABS) ve Polikarbonat (PC)'lardır (Güler ve Çobanoğlu, 1997).

2.3.2.1. Akronitril Butadien Stiren (ABS)

Üçlü kopolimer olup mukavemeti ve tokluğu yüksektir. Dış ve kimyasal etkilere dayanıklıdır. Çekme mukavemeti 42–50 MPa, özgül ağırlığı 1,05–1,07 mg/m^3'tür, elastisite modülü yoktur ve 75^oC'ye kadar olan ısılara dayanırlar. Boru, oto parçaları, elektronik aygıt kabinleri ve buzdolabı parçaları üretiminde kullanılmaktadırlar (DPT 2001).

2.3.2.2. Polikarbonat (PC)

Polikarbonatın (PC) icadı 1898 yılında Alman kimyager Einhorn tarafından halka yapılı karbonatların yapımına kadar uzanmaktadır. 1902 yılında Bischoff ve Hedenstörm yüksek molekül ağırlıklı çapraz bağlı polikarbonat sentezlemişlerdir. 1953 yılında Bayer laboratuarlarında doğrusal termoplastik polikarbonat üretilmiştir. 1957 yılında ise Bayer ve General Electric birbirlerinden bağımsız olarak polikarbonat üretimi için yöntem geliştirdiklerini açıklamışlar ve 1960 yılında ticari üretime başlamışlardır (Kıralp ve diğ., 2007).

Polikarbonatlar kırılmaz ve dağılmaz camlar olarak yiyecek kapları ve biberonlar gibi eşyaların yapımında, son derece hafif gözlük camlarında kullanılır. Polikarbonat plastikleri ve türevleri evlerimizde kullandığımız damacanalar, su ısıtıcıları, tıraş makineleri, saç kurutma makineleri ve benzeri birçok aletin yapımında sıklıkla kullanılmakta ve ısıya dayanıklılığı, elektrik yalıtımı özellikleriyle tercih sebebi olmaktadırlar. Ayrıca polikarbonatların renklendirilebilme ve şekillendirilebilme kolaylıkları bu aletlerin daha şık ve modern bir görünüme sahip olmalarını sağlar.

Hafif ve dayanıklı olmaları sebebiyle cep telefonları, bilgisayarlar ve CD yapımında kullanılmaktadırlar (Kıralp ve diğ., 2007).

2.3.2.3. Polietilen (PE)

Petrol kimyasalların en önemlilerinden olan etilen molekülleri çeşitli tekniklerle birbirlerine eklenerek polimerleştirilebilir ve bunun sonucunda düşük molekül ağırlıklı mumlardan molekül ağırlığı çok yüksek olan kristal yapılı yüksek yoğunluklu polietilene kadar çok çeşitli ürünler elde edilebilir. İlk sentezi 1898 yılında Alman kimyager Hons Von Pechmann tarafından tesadüfen gerçekleşmiştir. Endüstriyel anlamda kullanılması 1933 yılında Reginald Gibson ve Eric Fawcett sayesinde gerçekleştirilmiştir. Bu malzeme o dönemde düşük yoğunluklu ve yüksek yoğunluklu olmak üzere iki farklı formda geliştirilmiştir. Düşük yoğunluklu polietilenler esnek, yarı ışık geçirgenliğine sahip, mumsu yapıda, düşük sıcaklıklara dayanıklı ve ucuzdurlar. Genel olarak gaz ve su boruları, plastik poşet ve diğer paketleme ürünleri, çok çeşitli numune ve saklama kapları yapımında kullanılırlar. Yüksek yoğunluklu polietilenler ise yarı sert, yarı ışık geçirgenliğine sahip, mukavemeti yüksek, kimyasallara dayanıklı, düşük su absorplama özelliklerine sahip olup aynı zamanda ucuzdurlar. Genellikle mutfak aletleri, yiyecek kaplama malzemeleri, benzin depoları, süt ve sıvı deterjan kapları yapımında kullanılırlar (Kıralp ve diğ., 2007).

2.3.2.4. Polietilen Teraftalat (PET)

Polietilen teraftalatın yoğunluğu 1,33-1,37 g/cm^3'dür. Maksimum kullanılabilir sıcaklığı 60ºC'dir. Orta sertlikte en çok kullanılan plastiklerden biridir. PET, açık veya hafif renkli, yarı saydam, suda yüzebilir ve erime sıcaklığı 250ºC'dir. Ancak hızlı yanar, alevleri renksizdir. Yanarken mum kokusu ve sönerken beyaz duman vermektedir. Çeşitli boyutlarda içme suyu, meyve suyu, soda ve bitkisel yağ şişeleri, fıstık yağı kavanozu, mikro dalga gıda tepsisi örtüsü ve salata kapları PET plastiğinden üretilmektedir. Şişeler, günümüzde çoğunlukla PET'in reçine halinin kalıba dökülmesi ile yapılmaktadır. Yüksek ısıya dirençli ve kimyasal olarak kararlı, sağlam, dağılmaya, parçalanmaya ve gaz geçişine dayanıklıdır. Absorbsiyonu düşük olan bir ısıl yumuşar polyesterdir. PET aside, çeşitli çözücülere, petrol ve yağa karşı dirençlidir. Biçimlendirmek güçtür ve yüksek dirençli bir kap olarak kullanılmaktadır (Sevencan ve Vaizoğlu, 2007).

PET, termoplastikler arasında kristal yapıda, zayıf asitlere, bazlara ve çoğu çözücülere karşı dayanımı olduğu kadar, sağlamlık, sertlik, parlaklık ve yüksek darbe dayanımı gibi özellikleriyle de üstündür. PET'in gerilme dayanımı 8000 psi olup bu değer 30000 psi'ye çıkarılabilir. PET'in gaz geçirgenliği diğer plastiklerin çoğundan daha düşüktür. Şişe reçinelerinde normal olarak 2,5 ppm'den daha az artık asetaldehit (AA) vardır. AA değerleri tipik olarak, ya üflemeyle kalıplanmış kavanozlarda veya şişe başlık mesafesi testi küçük ön şekil ve şişelerde denenmektedir. Aşırı AA seviyeleri içki tadını etkiler (DPT 2001).

Soda, gargara, yağ gibi gıda maddelerinin ambalajında, meyve suları, alkollü içecekler, su, temizlik ürünleri ve diğer yiyeceklerin saklanmasında kullanılmaktadır. Değiştirilmiş PET, mikrodalgada ve fırınlarda 180ºC'de 30 dakika ısınabilir. Özellikle mikrodalga fırın kullanımında kullanılan kaptan yiyeceğe orta miktarda katkı maddesi geçişi olmaktadır. PET gıda ambalaj filmleri, farklı şişeler, fiberler için de kullanılmaktadır. Tıpta plastik damar ve implantasyon amacıyla da kullanılabilmektedir (Sevencan ve Vaizoğlu, 2007).

2.3.2.5. Polipropilen (PP)

Polietilenin icadı 1950'lerin başında daha gelişmiş bir malzeme olan polipropilenin icadına öncülük etmiştir. Polipropilen aynı zaman periyodunda ayrı ayrı 9 kere üretilmiştir. Ancak Paul Hogan ve Robert Banks polipropilenin mucidi olarak bilinmektedirler. Polipropilen genel olarak polietilenle benzerlik gösterir, ucuzdur. Ancak polipropilen daha dayanıklı bir malzemedir. Plastik şişe üretiminden halılara, plastik mobilyalardan ambalajlara kadar yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Otomotiv sektöründe de yaygın olarak kullanılmaktadır. Günlük hayatta kullanılmasının başlıca sebepleri; hafif olması, suyu emmemesi, baskı ve çatlamalara karşı yüksek dayanımlı olması, baz ve organik çözücüler ile elektrolitlere karşı yüksek dayanımlı olması, zehirsiz olması, leke tutmaması, üretimi kolay ve ekonomik olmasıdır (Kıralp ve diğ., 2007).

2.3.2.6. Polistiren (PS)

Polistiren, petrol ürünü olan sıvı stirenin polimerizasyonu ile elde edilmektedir. Oda sıcaklığında katı bir termoplastik olup yüksek sıcaklıklarda akışkan hale getirilip kalıplama gibi işlemler gerçekleştirilebilir. Polistiren ilk olarak 1839 yılında Almanya Berlin'de Eduard Simon isimli eczacı tarafından sentezlenmiştir. Yine

Alman bir kimyager olan Hermann Staudinger Simon'un keşfinin stiren moleküllerinin oluşturduğu uzun zincirli plastik olduğunun farkına varmıştır. Staudinger daha sonra 1922'de doğal kauçukların kendilerini tekrarlayan küçük birimlerin oluşturduğu uzun zincirler olduğunu ve bu yapının da kauçuğa esneklik sağladığını vurgulayan teorisini yayınlamıştır. Termal işlenmiş polistirenin kauçukla benzer özellikler gösterdiğini söylemiştir. Endüstriyel olarak ilk defa 1937 yılında Dow Chemical tarafından üretilip Amerika'da pazara sunulmuştur. Polistirenin en tanınmış formu olan styrofoam (köpük polistiren) polistirenden 30 kat daha hafiftir. Karton yumurta kolilerinde, et kümes hayvanları tezgâhlarında, sıcak ya da soğuk yalıtım isteyen gıda paketlerinde kullanılmaktadır. Polistiren ile evde, ofiste, yemekhanede, markette kısacası tüm yaşam alanında karşılaşmak mümkündür. Polistiren üretim hacmi bakımından termoplastikler arasında dördüncü sırada gelmektedir. Temel olarak paketleme, elektrik elektronik ürünler, inşat yapı malzemeleri, mobilya, mekanik ürünler ve taşımacılık sektöründeki uygulamalarda kullanılmaktadır (Kıralp ve diğ., 2007).

2.3.2.7. Polimetil Metakrilat (PMMA)

1928 yılında çeşitli laboratuarlarda geliştirilmiş olan polimetil metakrilat 1933 yılında alman şirketi Rohm&Haas (GmbH&Co.KG) tarafından piyasaya sürülmüştür. Polimetil metakrilat camın alternatifi olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Camın yarısı kadar ağırlığa sahiptir, kırılmaz, daha kolay çizilir ama çizilmeyi engelleyen kaplamalarla bu sorun ortadan kolaylıkla kaldırılabilir. Işığı daha fazla iletmekte ve düşük sıcaklıklarda üretilmektedir. UV ışığını engelleyemez fakat UV engelleyici filmlerle kaplanarak bu özellik sağlanabilmektedir. Otomobil farları, buz hokey sahasının kenarları, çok büyük pencere ve akvaryumlar, lazer diskler ve DVD'ler için kullanılabilir. Akrilik boya yapımında kullanılır. İnsan dokusu ile olan uyumu sebebiyle göz merceği ve kontak lens yapımında kullanılır. Polimetil metakrilat kullanılarak yapılan "pleksiglas" akrilik cam olarak üretilmiştir ve pek çok kolaylıklar sağlamıştır. Sert bir malzeme olmasına rağmen 100°C'de kısa sürede yumuşar ve istenilen şekle sokulabilecek hale gelir. Tekrar soğutulduğunda hemen eski sert haline geri dönmesi özelliği nedeniyle sanatçılar ve tasarımcılar tarafından sıklıkla tercih edilir. Hava geçirmez, yüksek basınçlara dayanır, kırılmaz, hafif ve kalıntı bırakmadan yanması gibi özelliklerinden dolayı kullanımı oldukça elverişlidir (Kıralp ve diğ., 2007).

2.3.2.8. Polivinil Klorür (PVC)

PVC dünyada ilk keşfedilen termoplastiklerden birisidir. PVC'nin monomeri etilenden ve klordan elde edilen vinil klorürdür. PVC ürünleri genelde sert (rijid) , yumuşak (soft) olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Sert PVC'ler genellikle boru ve profil, yumuşaklar ise film ve folyo gibi mamullerin üretiminde kullanılır (DPT, 2001).

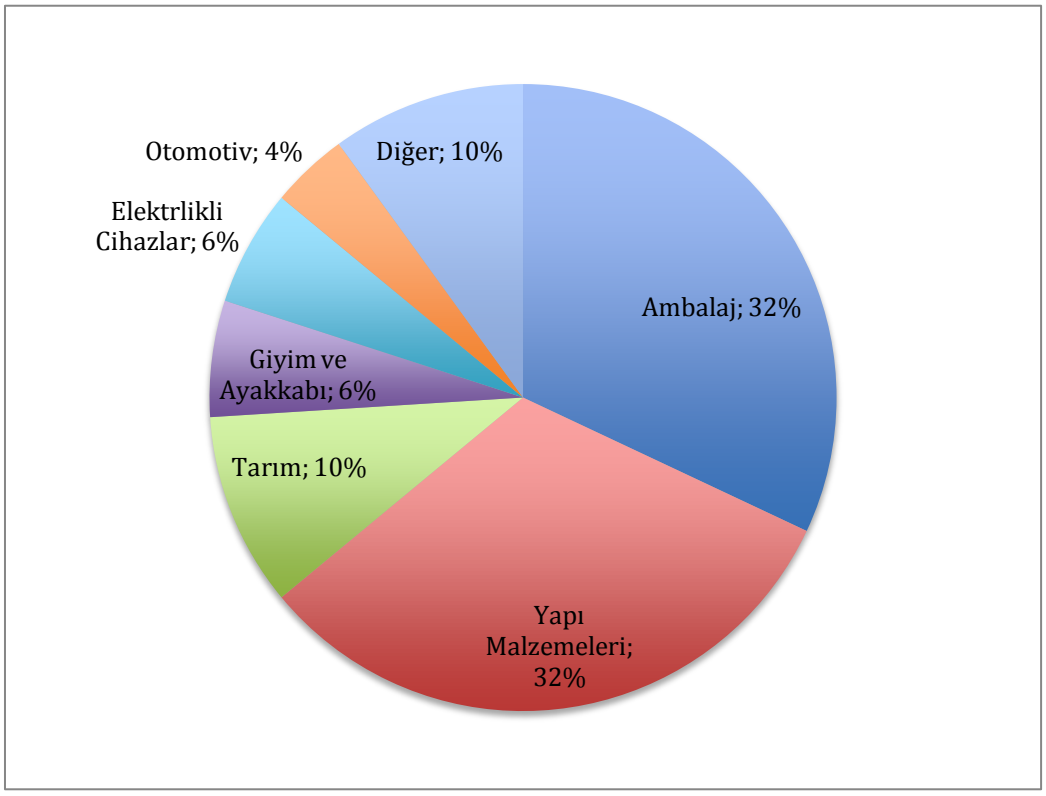
PVC'nin en önemli avantajı çok çeşitli katkı maddeleri ile olan uyumudur. İçindeki klor atomları sayesinde alev alması kendiliğinden önlenir. Mükemmel elektrik yalıtımı sağlar ve kablolarda elektrik yalıtımı için kullanılır. Kuvvetli olması ve hava koşullarına olan dayanımı sebebiyle ideal bir yapı malzemesidir. Saydam ve renkli, sert ve esnek formülasyonları arasındaki rahat geçişi çok sık kullanılmasını sağlamıştır. Ayrıca yüksek performansı ve ucuz maliyeti sebebiyle otomobil sektöründe sıkça kullanılmaktadır. Pencere profili, kanalizasyon ve su boruları, medikal ürünler, yer kaplamaları, paketleme, kredi kartları, suni deri ve kaplama kumaşlarda da PVC sıkça kullanılmaktadır (Kıralp ve diğ., 2007).

2.4. Plastiğin Kullanım Alanları

Plastik sektörü, özellikle 20. yüzyılın ilk çeyreğinden sonra, çok çeşitli dallarda, çok çeşitli amaçlarla kullanım alanı bulmuş olan ve bu alanı giderek genişletmeye devam eden bir sektör konumundadır. Günümüzde plastikler, ahşap, kâğıt, metal, cam, pamuk, yün, ipek ve kauçuk gibi pek çok doğal ürünün yerini almış ve insan hayatının vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir. Plastiklerin çeşitli şekillerde işlenebilme özelliğinin yanında maliyet avantajları da bugün var olan teknolojik gelişmelerin çoğunda hayati öneme sahip olmalarını sağlamıştır. Elektrik ve elektronik sanayinde de plastiklerin kullanılmasının başlıca nedenleri; daha iyi tasarımlara imkân verebilmeleri, olağanüstü yalıtım özelliğine sahip olmaları, parçaların mümkün olan en küçük boyutta imal edilebilmesine olanak vermeleri, montaj kolaylığı sağlamaları ve uygun ve hafif bir depolama sağlama ortamı sağlamalarıdır (Alp, 2003).

Son yıllarda plastik kullanımının en çok yaygınlaştığı sektörlerin başında ise otomotiv gelmektedir. Otomotiv sektöründe plastikler yakıt sisteminde, iç ve dış aksamda, şaside, motor parçaları imalinde ve elektrik donanımında kullanılmaktadır.

Otomobillerde plastik kullanımının yirmi yıl öncesine göre %100'lük bir artış gösterdiği otomobilde kullanılan aksamın %40'a yakınının plastik malzemeden oluştuğu kaydedilmektedir. Zaman zaman yaşanan enerji krizleri hafif maddelere olan talebi artırmaktadır. Nitekim otomotiv sektöründe metal parçaların, ambalaj sektöründe ise cam şişe ve kavanozların yerine plastiğin kullanımının yaygınlaşmasının ana nedeni; gerek üretimi gerekse de kullanımı sırasında açığa çıkan enerjinin daha ekonomik olmasıdır. Bugün 5000'den fazla polimerin, karışımın, alaşımın ve bileşiğin özellikleri, plastik kullanmadan üretilmesi mümkün olmayacak kompakt disk, TV, tıbbi aletler gibi ürünlerin yapımını sağlamıştır (Alp, 2003). Türkiye'de plastiklerin kullanım alanlarına göre dağılımı şekil 2.1.'de görülmektedir (DPT, 2004).



Şekil 2.1 : Türkiye'de Plastiklerin Kullanım Alanlarına Göre Dağılımı (DPT, 2004)

Şekil 2.1'de görüldüğü üzere ülkemizde plastik tüketimin en yaygın olduğu alanlar ambalaj ve yapı malzemeleri olarak görülmektedir.

2.5. Dünyada Plastik Sektörü

Dünyada büyük bir pazarı bulunan plastik ve plastik ürünlerinin başlıca üretici ve tüketicileri Kuzey Amerika, Batı Avrupa ve Güneydoğu Asya ülkeleridir. 2003

yılında kişi başına plastik tüketiminde dünya ortalaması 28 kg olarak gerçekleşmiş olup, 2010 yılında 37 kg'a çıkması beklenmektedir. Bölgesel bazda dünyada plastik malzeme tüketimi Çizelge 2.1.'de gösterilmiştir (Plastic Europe, 2004).

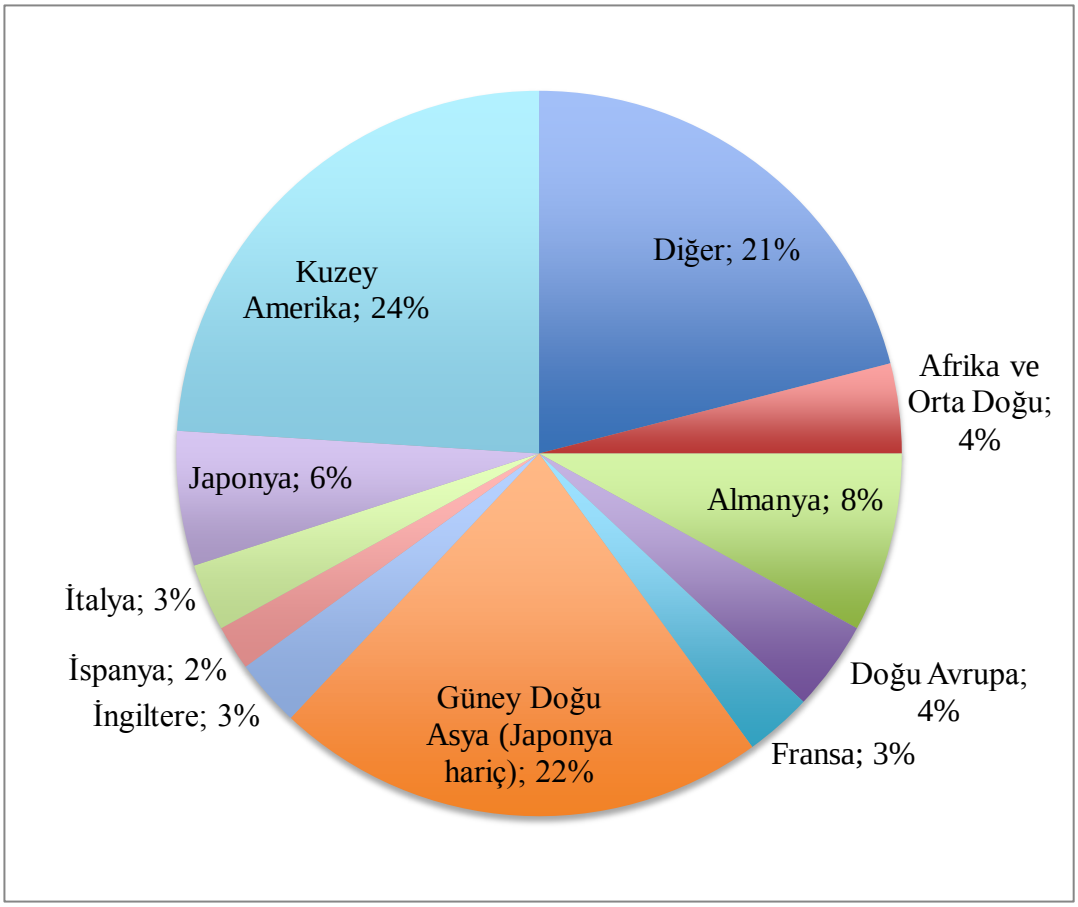
Çizelge 2.1. : Bölgesel Bazda Dünya Plastik Malzeme Tüketimi

	1990	**2003**	**2010**
Milyon Ton	86	176	250
Tüketimin % Dağılımı			
Afrika-Orta Doğu	4.0	6.0	5.5
Orta Avrupa	6.0	3.5	4.0
Latin Amerika	4.0	5.5	5.5
Japonya	12.0	6.0	5.5
Güney Asya	16.5	32.0	36.0
Kuzey Amerika	29.0	25.0	24.0
Batı Avrupa	28.5	22.0	19.5
Toplam	100.0	100.0	100.0

Çizelge 2.1.'de görüldüğü üzere, Kuzey Amerika ve Batı Avrupa dünya toplam plastik tüketiminin yarısından fazlasını gerçekleştirmektedir. Kişi başına plastik tüketiminde 2003 yılı itibari ile Kuzey Amerika 104 ton ile ilk sırada yer alırken, Batı Avrupa 99 ton ve Japonya 85 ton ile onu takip etmektedirler. 2003 yılında dünya kişi başına plastik tüketimi 28 ton olarak gerçekleşmiştir. Yapılan projeksiyonlar 2010 yılında kişi başına plastik tüketimin 37 tona çıkacağını öngörürken, plastik tüketiminde önde olan ülkelerin konumlarını muhafaza edecekleri beklenmektedir (Plastik Europe, 2004).

Tüketimi yönlendiren Kuzey Amerika, Japonya ve Batı Avrupa dünya plastik malzeme üretiminde de önemli bir noktadadır. Bu ülkelere ilave olarak Güney Doğu Asya ülkelerinin de plastik malzeme üretiminde ciddi bir pay sahibi oldukları görülmektedir. Afrika, Ortadoğu, Doğu Avrupa gibi ekonomik olarak nispeten geri kalmış ülkelerin plastik tüketiminde olduğu kadar plastik malzeme üretiminde de ciddi bir pay sahibi olamamışlardır. Plastik ürünlerinin ana hammaddesi olan petrolün çıktığı ülkelerde bile plastik üretim ve tüketimi çok sınırlı düzeyde kalmaktadır. Avrupa'nın en büyük ikinci sektörü olarak ön plana çıkan kimya endüstrisinin alt kolu olan plastik sektöründe yaklaşık 1,1 milyon kişi çalışırken

ancak 70 bin kişi plastik üretiminde çalışmaktadır. Plastik sektörü Batı Avrupa'da yıllık yaklaşık 130 milyon Euro ciroya ulaşmaktadır. Aynı zamanda, plastik imalatı sektörü yıllık yaklaşık 700 milyon Euro Ar-Ge harcaması yapmaktadır (İ. H. Eraslan ve diğ., 2007). Plastik tüketiminin ülkelere göre dağılımı Şekil 2.2.'de görülmektedir (PAGEV, 2005).



Şekil 2.2 : Plastik Tüketiminin Ülkelere Göre Dağılımı (PAGEV, 2005)

Şekil 2.2'de görüldüğü gibi Kuzey Amerika ve Güney Doğu Asya ülkeleri plastik tüketiminin en çok olduğu ülkelerdir.

2.6. Türkiye'de Plastik Sektörü

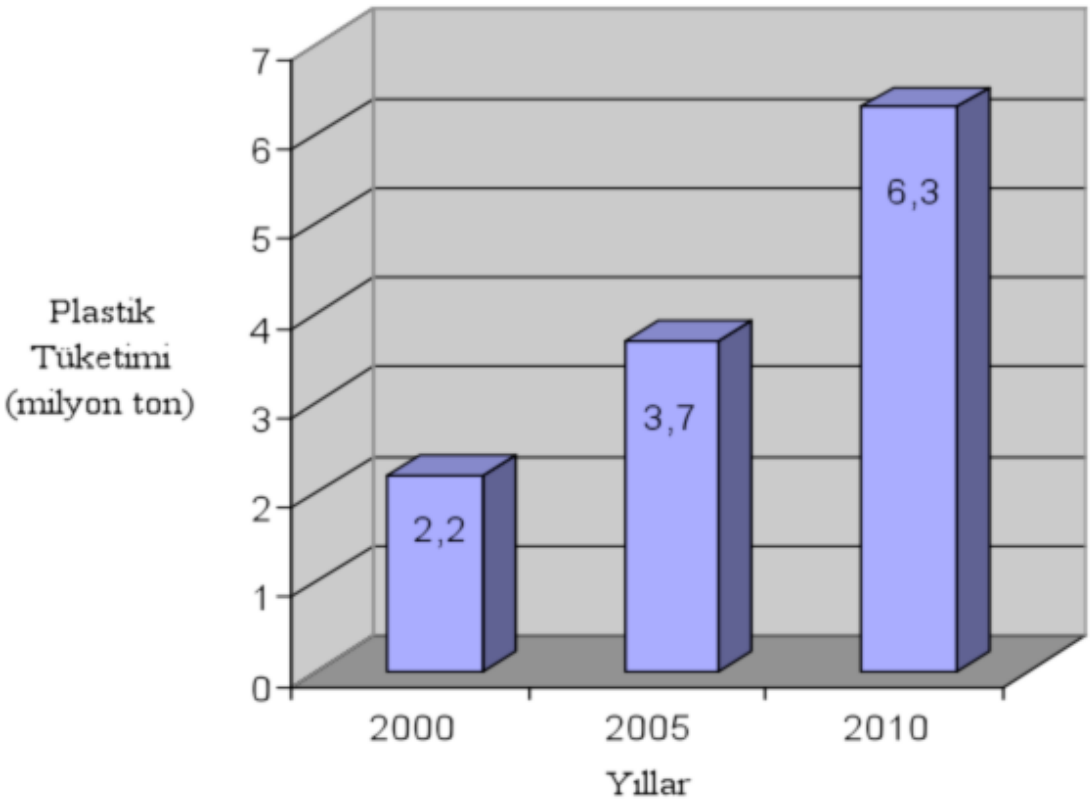
Türkiye'de plastik endüstrisinin geçmişi 1960 yılına yani ülkemizin sanayileşme yıllarına dayanmaktadır. En hızlı büyüyen pazarlardan biri olarak dikkat çeken plastik sektörünün sanayi üretimi, 7. Plan döneminde (1996–2000) yılda ortalama %12,5 oranında artmıştır. İhracat artışı %13,2, ithalat artışı ise %14,9 olmuştur. Kişi başına toplam plastik tüketimi 1995 yılında 14 kg civarında iken 1999 yılı sonu itibariyle 30 kg'a ulaşmıştır. 1995 yılı itibariyle plastik işleme sektörünün kapasitesi

986.186 ton/yıl iken, 1999 yılı sonunda 2.630.580 ton/yıl'a ulaşmış; kapasite kullanımı 2001 yılında %61,4 olarak gerçekleşmiştir. Plastik sanayi üretimi 2000 yılı itibariyle 1.9 milyar dolar seviyesinde gerçekleşmiştir. 2001 yılında plastik ürünleri ithalatı 570,6 milyon Amerikan Doları, ihracatı ise 478,7 Milyon Amerikan Doları olarak gerçekleşmiştir. Türk plastik sanayisinin dünya plastik sektörü içindeki payı %1,6 düzeyindedir. Yılda 3,7 milyon ton işleme kapasitesi ile AB ülkeleri içinde 6. sırada bulunan plastik sektörü, 8. plan döneminde yılda ortalama %8 büyüme gerçekleştirerek GSMH ortalama büyüme hızının 2 katı düzeyinde performans göstermiştir. 2005 yılı sonunda 12,5 milyar dolarlık üretim değeri ile toplam GSMH içinde %4 pay almıştır. 2005 yılında 1,7 milyar dolarlık doğrudan ve 3 milyar dolarlık dolaylı ihracat ile kimyasallar sektöründe birinci ihracatçı sektör konumundadır (PAGEV, 2005).

Plastik hammaddeleri ve mamul ürünlerin yer aldığı bu sektörde 2006 (Ocak- Nisan) döneminde, 2005 yılının aynı dönemine göre miktarda %27, değerde de %19 oranında artışlarla 276 bin ton karşılığı 584 milyon dolarlık ihracat gerçekleşmiştir. Yine, plastik hammaddeleri ve mamul ürünlerinin 2006 (Ocak-Nisan) döneminde en fazla ihraç edildiği ülkeler arasında Rusya Federasyonu 42 milyon dolarla ilk sırada yer alırken, bu ülkeye yapılan söz konusu ürün ihracatında bir önceki yılın aynı dönemine göre %20 oranında artış gözlenmiştir. İtalya 35,6 milyon dolarla ikinci (%94 artış), Romanya 35 milyon dolarla (%15 artış) üçüncü sıradadır. Almanya (34,3 milyon dolar, %5 artış), İngiltere (28,6 milyon dolar, %5 artış), Ukrayna (27 milyon dolar, %4 artış), Irak (25 milyon dolar, %33 artış) ve Fransa (24 milyon dolar, %42 artış) Plastikler ve Mamulleri ihracatının yapıldığı diğer önemli ülkeler olmuşlardır. (T.C. Başbakanlık Dış Ticaret Müsteşarlığı, 2006.).

Sonuç olarak, sektörel gelişimi Türkiye' de 1960'lı yıllara kadar uzanan plastik sektörü, özellikle 80'li ve 90'lı yıllarda hızlı bir büyüme eğilimine girmiştir. Ancak, sektörün hem mikro hem de makro ölçekte vizyon ve stratejik planlama eksikliğinden dolayı bir daralma ile karşı karşıya kaldığı ve plansız büyümenin sancılarını yaşamaya başladığı görülmektedir. Özellikle, aynı işi yapan birçok firmanın sektörde faaliyet göstermesi çok şiddetli bir maliyet odaklı rekabete neden olmaktadır (Eraslan ve diğ., 2007). Türkiye plastik sanayii, sahip olduğu avantajlarla rekabet gücü yüksek bir bölgesel oyuncu niteliğine dönüşme fırsatına sahiptir. Mevcut ve planlanan doğal gaz ve ham petrol boru hattı projeleri ile bir enerji

terminali olmayı hedefleyen Türkiye, bu projelerin hammadde yönünden sağlayacağı imkânlar ile büyük atılım kaydedecektir. Şekil 2.3'te Türkiye'nin plastik tüketimi projeksiyonunu görülmektedir (Alp, 2003).



Şekil 2.3 : Türkiye'de Plastik Tüketimi Projeksiyonu (Alp, 2003)

Plastik sektörünün, PAGEV ve PAGDER tarafından yazılan, 9'uncu 7 Yıllık Kalkınma Planı için temel vizyonu; "2013 yılında Türk Plastik Sektörünü, teknoloji üreten, teknolojisini dünya pazarlarına kabul ettiren önder bir sanayi kolu haline getirmek ve isleme kapasitesi ile AB ülkeleri içinde 3. sektör konumuna yükseltmek" şeklinde belirlenmiştir. Bu vizyonun gerçekleşmesi ve sektörün istikrarlı bir şekilde büyümesi, ihracatının sürdürülebilirliği ve sektöre doğrudan yabancı sermaye yatırımlarının çekilmesi için öncelikle makro ekonomimizde hızlı ve istikrarlı ekonomik büyümenin sağlanması, düşük ve öngörülebilir enflasyon ile reel faiz oranları, ihracatı teşvik eden, ithalatı özendirmeyen ılımlı döviz kuru dalgalanmaları ve yeterli yatırım teşviklerinin sağlanması gerekmektedir. 8. plan döneminde yılda ortalama %8 büyüme hızı ile %150 artış gösteren ve 1,5 milyon tondan 3,7 milyon tona çıkan plastik isleme kapasitesinin, 2006-2013 döneminde yılda ortalama %15 büyüyerek 11,5 milyon tona çıkması ve AB ülkeleri içinde 3. büyük plastik işleme

kapasitesine erişmesi beklenmektedir. 2013 yılında plastik sektörü 5,2 milyar dolar doğrudan ve 12,5 milyar dolar da dolaylı olmak üzere toplam 17,7 milyar dolar ihracat hacmine ulaşacaktır.

Yurtiçi talep, gelişmiş ülkeler ve dünya ortalamasının üzerinde artış göstermektedir. Genç nüfus ve henüz doyum noktasına ulaşmamış pazarıyla geleceğe yönelik potansiyel talebi yüksektir. Halen 50 kg olan kişi başına düşen plastik tüketimi dünya ortalamasının çok altındadır. Plastik sektörü yükselme eğiliminde olan ve katma değeri büyük olan sektörlere ara malzeme üretmektedir. Türkiye bu sektörlerde önemli bir üretim ve ihracat üssü olma yolundadır (PAGEV, 2005).

2.7. Plastiklerin Geri Dönüşümü

Değerlendirilebilir atıkların kaynağında ayrı toplanması, bu atıkların katı ayırma atık tesislerinde işlenerek özelliklerine göre daha homojen gruplara sınıflandırılması, atıkların bu şekilde tekrar kullanılabilecek ve ikincil hammadde haline getirilebilecek nitelikte elde edilmesi "geri kazanım" olarak tanımlanır. Geri kazanılamayan ve her sene milyonlarca tona ulaşarak yoğunlaşan plastik dağların yaratacağı sonuçlar ortadadır. Bu atıkların yararlı hale getirilmesi hem ekonomik olarak hem de çevre kirlenmesi açısından çok önemlidir. Plastik, dünyanın en değerli doğal kaynağı, saklı hazinesi petrolden üretilir. Plastik genellikle ambalaj malzemesi olarak kullanılır ve çöpe gider. Diğer bir değişle çöp dağlarının 1/3'ü paketleme malzemesinden kaynaklanır. Plastikler, sonsuza dek çöp olarak kalır, yani hiç bir zaman doğaya geri dönmez. Günümüzde geri kazanılmış plastikten çöp torbasının yanı sıra bahçe çitleri, çiçek saksıları gibi uzun ömürlü tüketim malzemeleri yapılır.

Plastik malzemeler, ucuzluk, dayanım, kolay işlenebilme, hafiflik ve temizlik gibi avantajları ile kullanımı oldukça yaygın olan malzemelerdir. Plastikler, ambalaj ve paketleme sanayi uygulamalarında kullanım ömürlerinin kısa olmasından dolayı, üretildikten çok kısa bir süre sonra katı atık problemi oluşturmakta, doğa koşullarında parçalanmama ve bozunmadan kalma gibi dezavantajlara sahiptir. Toplam plastik atıklar içerisinde en büyük pay % 40 ile ambalaj atıklarınındır ve bunların büyük çoğunluğu evsel atıklar içerisinde bulunmaktadır. Bunun yanında plastikler, paketleme ve ambalaj miktarını azaltmaktadır. Yani 1 kg plastik malzemeyle 27 kg sıvı ambalajlamak mümkün iken aynı miktarda sıvı için 1,5 kg alüminyum, 4 kilo çelik veya 13–14 kilo kadar cam malzemeye ihtiyaç vardır. Bu da

doğal kaynakların korunması, tasarruf edilmesi anlamına gelmektedir. Kâğıtla karşılaştırıldığında, plastik malzeme aynı işi görecek kâğıt malzemeden çok daha az toplam üretim enerjisi gerektirir.

2.8. Plastik Atıkların Değerlendirilmesi

Üretilen plastik malzemelerin büyük çoğunluğu, kullanımdan sonra fonksiyonunu kaybetmekte ve plastik atık olarak terk edilmektedir. Gerek plastik hammaddesi olarak gerekse ısıl değeri yüksek olması bakımından bu atıkların değerlendirilmesi çok önemlidir. Plastiklerin geri kazanımı işlemi maliyeti düşük olmamakla birlikte kullanılmış malzemenin tekrar kullanımına olanak sağlaması ve atık sahalarına boşaltma maliyetini ortadan kaldırması göz önünde bulundurulduğunda, diğer yok etme yöntemlerinden daha avantajlı kabul edilebilmektedir.

2.8.1. Plastik atıkların ayırma işlemi

Ayırma işlemi, toplamanın hangi aşamasında yapıldığına bağlı olarak gruplandırılabilir.

2.8.1.1. Kaynakta ayırma

Atıkların evlerde, ticari firmalarda veya endüstride özel ayırma kutularında daha kaynakta iken ayrılmasıdır. Bu yolla atıkların kirlenme oranı oldukça azaltılır.

2.8.1.2. Toplama sırasında ayırma

Özel atık araçları tarafından atıkların gruplandırılarak toplanmasıdır. Toplama hızını düşüren bir yöntemdir.

2.8.1.3. Merkezde ayırma

Birlikte toplanan atığın merkezde ayrılması işlemidir. Ayırma el ile yapılabildiği gibi mekanik ve bilgisayar ile olabilir. Geri kazanılabilir atıkların üretim sırasında renk ve sayılarla kodlanması ayırma işleminin hızını arttırır.

2.9. Geri Kazanmada Temel Yöntemler

Her gün plastik eşya üretimi sırasında ortaya çıkan tonlarca atık malzeme genelde tekrar işlenerek değerlendirilmektedir. Katı atıkların içinden plastiklerin geri

kazanılmasında farklı olan nokta; atıklar içinden plastiklerin toplanması, sınıflandırılması, kullanıma hazırlanması ve ancak bu aşamalardan sonra tekrar değerlendirilmesidir. 3 tip geri kazanma yöntemi mevcuttur: Bunlar; malzemenin geri kazanılması, kimyasal geri kazanma, enerji üretiminde kullanmadır.

2.9.1. Malzemenin geri kazanılması

Plastiklerin geri dönüşümünde sınıflandırmada izlenen üç ayırma yöntemi vardır. Bunlar, yüzdürme-batırma ile ayırma, mekanik ayırma ve flotasyon ile ayırmadır. Bu uygulamaya en yatkın plastikler polietilen, polipropilen, polivinil klorür ve polietilen teraftalat olarak gözükmektedir. Katı atıklardan bir ölçüde elle ayırma yöntemiyle ayrılan bu karışık plastiklerin türlerine göre sınıflandırılması amacıyla çeşitli yöntemler üzerinde araştırmalar yapılmakta ise de yoğunluk farkıyla ayırma prensibine dayalı yüzdürme ve aynı prensibin değişik uygulaması olan hidrosiklon sistemi ile flotasyon üzerinde en çok çalışılan sistemler olarak gözükmektedir (www.kimyamuhendisi.com).

2.9.1.1. Yüzdürme batırma ile ayırma

Yüzdürme batırma yolu ile ayırma tekniğinde farklı tür plastiklerin değişik yoğunluklara sahip olması özelliğinden yararlanılarak, plastikler yoğunluğu belli bir sıvı içerisine atılır ve yüzen batan şeklinde ayrılırlar. Bu yöntemle bütün plastik türleri ayrılamazlar. Değişik yoğunlukta sıvılar kullanılarak daha fazla sayıda plastiğin birbirinden ayrılması sağlanır. Yoğunlukları birbirine çok yakın olan plastiklerin ise bu yolla ayrılmaları mümkün değildir. PET ve PVC de yakın yoğunluğa sahip olan iki plastik türüdür. Yüzdürme-batırma yolu ile ayırma endüstride oldukça geniş bir uygulama alanında kullanılmaktadır. Bu yolla ayrılması mümkün olan plastikler için yöntem hem basit hem de oldukça ucuzdur (Dinger, 1999).

2.9.1.2. Mekanik yollarla ayırma

Mekanik yollarla ayırma işlemleri oldukça pahalıdırlar ve günümüz teknolojisiyle etkin ayırma yapılamamaktadır. Elle ayıklama, hidrosiklon ile ayırma, hava ile sınıflandırma, depolimerizasyon ve lazer taraması veya kızılötesi tabanlı ayırma, değişik tür mekanik ayırma yöntemlerini oluşturmaktadır. Bu yöntemlerden elle ayıklama hariç henüz endüstriyel ölçekte kullanım alanı bulmuş olanı yoktur ve

genellikle test amaçlı laboratuar ölçekli olarak kullanılmaktadırlar. Bu yöntemler hem bahsedildiği gibi pahalı olmakta, hem de yöntemlerden bazıları emek yoğun tekniklerdir. Buna ek olarak birde yeterli verimde ayırma yapamadıkları düşünülürse, bu yöntemlerin gelişmelerini beklemek gerektiği açıktır (Drelich *ve diğ.,* 1998).

2.9.1.3. Flotasyon ile ayırma

Cevher hazırlamada kullanılan flotasyon yöntemini plastik sektörüne uygulama fikri oldukça yenidir ve bu konudaki ilk yayın 1970'lere dayanmaktadır. Bu yöntemle çoğu doğal olarak hidrofobik (suyu sevmeyen) olan plastik türlerinden bazılarının yüzeyleri değişik işlemlere tabi tutularak hidrofilik (suyu seven) olmaları sağlanmakta ve belirli kimyasallar kullanılarak flotasyon hücresinde yüzmeleri sağlanmaktadır. Flotasyon, yoğunlukları birbirine yakın olan gravite ya da diğer yöntemlerle ayrılamayan maddelerin yüzey özelliklerinden faydalanarak birinin batırılıp diğerinin yüzdürülmesi düşüncesine dayanır. Bu tekniğin temeli bir flotasyon hücresi içinde, suyu seven tanelerin (hidrofilik) su içinde ıslanarak çökmesini, suyu sevmeyen tanelerin (hidrofobik) oluşturulan gaz kabarcıklarına tutunarak yukarıya taşınmasını sağlamaktır. Flotasyon hücresine giren her malzeme bu şekilde suyu seven-suyu sevmeyen malzeme karışımlarından oluşmamaktadır. Çeşitli kimyasalların istenilen maddenin yüzeyine adsorbe olarak onun yüzey özelliklerini değiştirmesi sağlanarak seçimli bir flotasyon gerçekleştirilmektedir. Yüzey özelliklerini değiştirmek ve hava kabarcıklarının oluşmasını sağlamak için flotasyonda çeşitli kimyasallar kullanılmaktadır (Marques ve Tenório, 2000).

2.9.2. Kimyasal geri kazanma

Depolama, yakma ve tekrar işleyerek değerlendirmedeki problemler, plastik atıkların kimyasal yöntemlerle enerji, yakıt ve kimyasal hammaddelere (polimer, monomer) dönüştürülmesini zorunlu kılmıştır. Mekanik geri kazanımda gerekli olan temizleme ve ayırma işlemleri, kimyasal geri kazanımda gerekli değildir. Bu da toplama ve ayırma maliyetini azaltmaktadır. Kimyasal geri dönüşüm yöntemleri Piroliz yöntemi ve hidrojen ortamında parçalanma yöntemleridir.

2.9.2.1. Piroliz

Plastik atıkların oksijensiz ortamda yüksek sıcaklıklarda (600-900^{o}C) moleküllerin ısıl olarak parçalanıp katı, sıvı ve gaz gibi ürünlere dönüştürülmesidir. Almanya ve

ABD de plastiklerin pirolizi için akışkan yatak kullanan pilot tesisler mevcuttur. ABD mevcut bir piroliz prosesinde atık PE ve PP'nin %6-7'si gaz ürüne dönüşmektedir.

2.9.2.2. Hidrojen ortamında parçalanma

Plastik atıkların hidrojen ortamında ısı etkisiyle (500˚C) benzin ve motorin gibi petrokimya endüstrisinde kullanılabilecek değerli ürünler elde edilir.

2.9.3. Enerji üretiminde kullanma

Bu yöntem özellikle büyük şehirlerde ve çöp depolama alanlarının sınırlı olduğu yerlerde atık miktarını azaltmak için kullanılır. Yakma işlemi büyük ebatlı fırınlarda gerçekleşir. Burada iki nokta önemlidir: Aşırı ısınmadan dolayı yakma fırınları zarar görmektedir ve hava kirliliğine sebep olarak çevre ve insan sağlığına zarar vermektedir. Yakma işlemi enerji elde etmek veya zehirli ve tehlikeli atıkları ortadan kaldırmak amacıyla yapılır.

2.9.3.1. Enerji elde etmek amacıyla yakma

Ambalaj atıkları da diğer ısıl değeri yüksek atıklar gibi yakılarak ısı enerjisi elde edilir. Bu enerji büyük tesislerin ve konutların ısıtılmasında veya elektrik enerjisi üretilmesinde kullanılabilir. Almanya'nın Frankfurt şehri çöplerinin yakılarak enerjiye dönüştürülmesi ile 38.000 nüfuslu bir yerleşim biriminin merkezi ısıtılması ve elektrik ihtiyacı karşılanmaktadır.

2.9.3.2. Enerji elde etmeden yakma

Bu yakma işlemi zehirli ve tehlikeli atıkları ortadan kaldırmak için yapılır. Yüksek ısıl değerleri nedeniyle, plastikler yakarak enerji elde etmek için cazip malzemelerdir. Ancak yakma esnasında ortaya çıkan zehirli gazlar çevre kirliliğine sebep olur ve insan sağlığını tehdit edebilir. Bu problemi ortada kaldırmak amacıyla baca filtreleri kullanılır. Yakma sonucu geriye kül ve metal parçaları kalır. Yakma sonucu ortaya çıkan kurşun, çinko, cıva, krom ve kadmiyum gibi ağır metaller asit gazları oluştururlar ve asit yağmurlarına yol açarlar. Özellikle PVC'nin yakılmasıyla ağırlığının %50'sini oluşturan klor, HCl asidine dönüşerek baca gazından çıkar. Baca gazını temizlemesi, fırına kireç taşı ilave edilmesi ve zararlı plastik katkı

malzemelerin kullanılmaması ile bu problemlerin çözümü mümkün olmaktadır (www.kimyamuhendisi.com).

2.10. Geri Kazanılmış Plastiğin Ekonomisi ve Kullanım Alanları

Yapılan tahminlere göre Avrupa'da geri kazanılmış plastiklerin yıllık tüketim artış hızı yaklaşık %40 civarındadır. Fakat geri kazanılmış plastikler gerek kalite gerekse güvenilir bir hammadde kaynağı olarak pek de güvenilir değildir. Kullanım alanları kısıtlıdır. Avrupa'da bilhassa Fransa'da maden suyu şişesi olarak kullanılması dolayısıyla, PVC önemli bir geri dönüştürülebilir bir plastiktir. Fakat geri kazanım ekonomisi iyi olmadığından kullanım alanları değiştirilmektedir. Çizelge 2.2.'de bazı katı atıklardaki plastiklerin kaynağı ve kullanım alanları verilmektedir.

Çizelge 2.2. : Bazı Plastiklerin Kaynakları Ve Kullanım Alanları

Kaynak	Kullanım Alanı
Çöp Torbası	Film
'Shrink' Film	Market Torbası
Kullanılmış Ağır Hizmet Torbaları	Geniş Çaplı Basınçsız Boru
Ev Gereçleri ve Bazı Endüstriyel Malzemeler	Yeni Meşrubat Kasaları
Gıda Dağıtımında Kullanılan Malzemeler	Yeni Yapı Malzemeleri

2.11. PET ve Geri Dönüşümü

İlk PET geri dönüşüm projesi 1976 yılında St. Jude Polymers adında bir şirket tarafından başlatılmıştır. Plastiklerin niteliğinin önceden belirlenmeden ve bu niteliklere göre ayırımları yapılmaksızın yeniden kullanıma sokulması önemli ikincil ürün sorunları yaratabilecektir. Üstelik plastik yeniden üretiminin enerji ve çevre maliyeti çok yüksek olabilmektedir. Yeniden kullanım sırasındaki bozunma işlemleri toksik ve kanserojen birçok maddenin çevreye yayılmasına neden olabilmektedir. Amerikan Plastik Konseyi'nin 2002 yılındaki toplantısında PET geri dönüşümünün tekrar hızlandırılması başlığı tartışılmıştır. 2002 yılı Ulusal Tüketici Plastik Geri Dönüşüm Raporu'na (National Post-Consumer Plastic Recycle Report) göre 1994'te PET geri dönüşüm hızı %38 iken, 2002 yılında %20'ye kadar düşmüştür. YYPE geri dönüşüm hızı 1994 yılında %12'den 2002'de %24'e yükselmiştir. Avustralya' da her

yıl 80 bin ton PET ürününün 25 bin tonu (%31) geri dönüştürülerek tekrar kullanılmaktadır.

Yeniden kullanım açısından başlıca plastik tipleri PET/PETE ve YYPE'dir. Plastik geri dönüşümü için beş adım gerekmektedir: Birinci adım; geri dönüşüm için büyük miktarlarda kullanılmış plastiğe ulaşmaktır. Geri kazanılabilir maddelerden en fazla biriktirileni kâğıtlardır. Türkiye'de ailelerin hemen hemen onda dokuzu kâğıt biriktirme alışkanlığına sahiptir. Diğer plastik maddeler, cam, metal ve pil gibi ürünlerin ise geri kazanılması amacıyla biriktirilmesi çok düşük düzeydedir. Ayrı biriktirilen geri kazanılabilir maddeler arasında plastiklerin %11,7'lik bir payı vardır.

Plastik atıkların tekrar kullanımı için öncelikle toplanması gerekmektedir. Plastik atıkların yeniden kullanım için özel plastik şişe ve ambalaj malzemesinin atılacağı toplama kapları konulması, plastik ambalajlardan elverişli olanların ikincil bir amaç için kullanılması, depozito uygulanarak kapların veya şişelerin geri toplanması ve geri getirme parası ödenmesi uygulaması basit yöntemlerdendir. Motor yağı, petrol gibi ürünlerin konulduğu kapların, bu ürünü satan firmalarca kendi çöp kutularında ayrı olarak toplaması, ailelerin hedeflenen bazı tür plastikleri özel torbalara koyarak atmalarının sağlanması, ailelerin çöplerini "yeniden değerlenebilir katı maddeler" ve "doğada çözünebilir" şeklinde ikiye ayırarak iki ayrı çöp kutusunda veya iki bölmeli tek bir kutuda toplamaları etkileyici sonuçlar verecektir.

Ayrıca vergilendirme sistemi, örneğin insanların tükettiği her türlü sıvı ambalajına, ambalajdaki plastik oranına bağlı olarak %10'luk bir vergi getirilmesi, toplanan bu vergi gelirinin yeniden işleme projelerini destekleyecek bir fon olarak kullanılması ve tekrar aynı amaçla kullanılabilecek plastik materyallerin tercih edilmesi, değişik ülkelerde denenen yöntemler arasındadır. Tüketiciler, plastikleri özel plastik şişe ve ambalaj malzemesinin atılacağı geri dönüşüm kutusuna, torbasına veya konteynere koymadan önce; kap içindeki sıvıyı boşaltmalı, kapakları veya başlıkları çıkartmalı, kapların üzerindeki etiketleri mümkünse çıkartmalı, kapları su ile iyice çalkalamalıdır. Ayrıca, yeşil şişeler ayrı olarak toplanmalıdır. Çünkü yeşil şişeler ancak dış tabakası koyu renkli olan giyeceklerin yapımında kullanılabilmektedir.

İkinci adım; bu plastiği büyük merkezlerde toplamaktır. Üçüncü adım; toplanan plastiği sınıflandırmak ve ayırmaktır. Karışık olarak toplanılan plastikler geri dönüşüm tesisine taşınmaktadır. Geri dönüşüm tesisinde malzemeler önce sarsak

elekten geçirilerek gevşek toprak, çamur gibi istenmeyen maddelerden temizlenmekte ve konveyör bant sonunda malzemeler elektromanyetik alandan geçirilerek çelik ve teneke malzemeler diğerlerinden ayrıştırılmaktadır. Konveyör bant sonuna yerleştirilen manyetik çubuk ile alüminyum malzemeler plastiklerden ayrılmaktadır. Geriye kalan plastikler ayrıştırma bandı üzerinde kimlik kodlarına göre ayrılmaktadır. Geri dönüşüm bandı üzerinde giden plastik malzemeler görünür ışık ile PET ve YYPE, X-Ray ile PVC olarak ayrıştırılmaktadır. Plastikler büyük yer işgal ettiğinden taşıma maliyetini en aza indirmek için sıkıştırılarak balyalanmakta ve sonra tekrar işlenmek için geri kazanma tesislerine gönderilmektedir.

Dördüncü adım; sentetik ile esnemeyen ve erimiş polimer de dâhil, tekrar üretmektir. Polimer çapraz bağlı sentetik içeriyorsa polimeri düzleştirmek ve kırışıklıkları azaltmak zor olmaktadır. Beşinci adım; erimiş plastikten yeni ürünler elde etmektir. Eritilmiş olan plastikler, sıkmak için kullanılan araçta kalan pisliklerinden ayrıştırılır ve granüle haline getirilir. Granüller kurutulur, paketlenir ve satışa hazır hale getirilir (Sevencan ve Vaizoğlu, 2007).

Plastik geri dönüşümünün ikinci adımından sonra toplanan plastikler; polimerlerin fiziksel ve kimyasal işlemlerle birbirinden ayrılması, birikimlerin dolaysız olarak (işleme sokulmadan) yeni ürün eldesinde kullanılması, birikimlerin dolaysız olarak yakılarak ya da bir yakıt üretme işleminden geçirilerek enerji kaynağı olarak kullanılması şeklinde değerlendirilmektedir. Alışılagelen yeniden kullanım teknolojisinden farklı olarak; şişeler, etilen glikol ve tereftalata depolimerize edilerek gazoz tipi içecek şişelerinin yapımında kullanılmak üzere repolimerize edilmektedir.

Geri kazanılmış PET'lerden halı tabanları, uyku tulumları, yastık, yorgan, giysilerdeki yalıtım maddesi, oto parçaları, boya fırçaları, cankurtaran yastıkları, torbalar, posta kutuları, piknik masaları, çitler, yürüyüş botları, çift bölmeli kovalar, lazer toner kartuşu ve kayışlar gibi malzemeler üretilmektedir.

PET'den oluşan tekrar doldurulabilir kapların kullanım alanı gittikçe genişlemiştir. PET CO_2 geçişine dirençli olması nedeniyle, tekrar kullanma amacı için uygun olmaktadır. En önemli nokta plastik materyalin kimyasallarla etkileşip etkileşmediğidir. Tekrar doldurulabilir kapların zararlı içeriklerle kirlenmiş olabilmesi tekrar kullanımlarını kısıtlaması açısından önemli olmaktadır (Sevencan ve Vaizoğlu, 2007).

Avrupa Birliği üyesi her devlette, gıda ile temas eden geri dönüştürülmüş plastiklerin kullanılmasını düzenleyen ulusal yasalar bulunmaktadır. Belçika ve Fransa gibi bazı üye devletlerde geri dönüştürülen maddelerin gıda ile temas eden plastiklerde kullanılabilmesi için geri dönüştürme sürecinin önceden onaylanması gerekmektedir. Gıda ile temas eden plastiklerde geri dönüştürülmüş maddelerin kullanılması en az iki Avrupa ülkesinde (İspanya ve İtalya) genel olarak yasaktır. Tüketimden sonra malzemenin Coca-Cola şişelerinde yeniden kullanımı FDA (Food and Drug Administration) tarafından Ocak 1991'de kabul edilmiştir.

Gıda ambalajında kullanılan tüm PET şişelerin geri dönüşümünü değerlendirmek için, polimerde beklenilen maksimum kirlenme konsantrasyonunun gerçekçi tahmin edilmesi gerekmektedir. Geri dönüştürülmüş PET' den yapılmış yiyecek kaplarında yiyecek dışı kirlenmeden etkilenme tartışılmış ve gıda için kullanılacak uygun kapların üretilmesi amacıyla FDA tarafından ilişkiyi açıklayabilecek testler geliştirilmesi önerilmiştir.

Bir çalışmada, PET'den asetaldehit geçişi, gaz kromotografisi ile analiz edilmiştir. Yeni PET şişelerindeki kalıntı asetaldehit miktarı 200 µg/L'lik geçiş değeri ile yaklaşık 6,3 mg/kg olarak bulunmuştur. Bu çalışmada, farklı zaman ve sıcaklıklardaki geçişler değerlendirilmiştir. Kırk derecelik sıcaklıktan sonraki 4.gün rezidüel asetaldehitin % 10'u kadar asetaldehit geçişi olduğu saptanmıştır. Sıcaklık yaklaşık 20 derece daha arttırıldığında geçiş %50'ye çıkmış ve bu geçişin içeceğin tadında önemli bir değişiklik yapmadığı sonucuna varılmıştır (Sevencan ve Vaizoğlu, 2007).

2.12. PVC ve Geri Dönüşümü

80'lerin sonlarında toplum tarafından kabullenilmesini sağlamak ve devletin PVC üretimini ve kullanımını sınırlandırmasını engellemek için PVC geri dönüşümü endüstri tarafından teşvik edilmekteydi. Sonuç olarak, genel olarak toplum ve karar alıcı merciler PVC kaynaklı çevresel problemlere, geri dönüşümün teknik bir çözüm olduğunu kabul etmekteler. Bu durum özellikle gelişmiş geri dönüşüm politikalarına sahip Danimarka, Almanya, Hollanda ve Amerika gibi ülkelerde mevcuttur. Gerçekte, Greenpeace dünyanın başlıca PVC tüketim alanlarında geri dönüşümünün tüketimine oranlandığında yüzde birden daha düşük miktarlarda olduğunu bulmuştur.

Bu yüz binlerce ton PVC'nin yakın bir gelecekte büyüyen bir bertaraf problemi yaratmaya doğru ilerlediğini anlamına gelmektedir.

Greenpeace araştırmaları ayrıca PVC endüstrisinin toplumu ve karar verici mercileri PVC'nin geri dönüştürüldüğüne ve geri dönüştürülebilir olduğuna ikna çabasıyla yanlış bir bilgilendirme yaptığını göstermektedir. Örneğin Greenpeace, Almanya'da, geri dönüştürüldüğü söylenen pencere çerçevelerinin, endüstri tarafından eski PVC pencerelerin geri dönüştürülerek yeni pencerelere dönüştürüldüğü söylenen örnekleri test etmiştir. Test edilen yedi pencereden hiçbirinde gerçekten geri dönüştürme işlemi uygulanmamıştır. Sonraki testler, daha önce kullanılmamış, PVC atıklarını içerdiklerini ve geri dönüştürüldüğü izlenimi yaratmak amacıyla boyanmış olduklarını ortaya çıkarmıştır. Sadece iki tanesi daha önceden kullanılmış pencerelerden geri dönüştürülmüş olduklarına dair kalıntılar içermekteydi ve bunlar dahi önemsiz değerlerdeydi. PVC geri dönüşüm tesisleri PVC inşaat malzemelerinin hemen hemen hiçbiri üzerinde işlem uygulanmadığı yüksek bir bilgilendirme turu ile duyurmuştur. Bunun nedeni toplama işleminin zor ve pahalı olması ve geri dönüştürülmüş ürün piyasasının direkt ucuz olan orijinal PVC ürün piyasasına göre daha küçük bir piyasa olmasıdır (Yarman, 2005).

2.12.1. PVC atıklarının yönetimi

PVC'nin geri dönüştürme işleminde başlıca problem, ham PVC'nin yüksek oranlarda klor içermesi (polimer ağırlığının %56'sı) ve istenilen materyal kalitesinin elde edilebilmesi için polimere eklenilen çok fazla tehlikeli olan katkı maddeleridir. Katkı maddelerinin ağırlığı PVC ürün ağırlığının %60'ını oluşturabilmektedir. Tüm plastikler içinde PVC en çok katkı maddesi içeren maddedir. Sonuç olarak, PVC'nin diğer plastiklerden ayrıştırılması ve mekanik geri dönüştürme işleminden önce türlerine ayrılması gerekmektedir. Bu nedenle PET şişe geri dönüşümü yapanlar PVC şişelerinin karışımlarını kirletmediğinden emin olmalıdırlar.

PVC geri dönüşümü, yüksek ayırma ve toplama ücretleri, geri dönüşüm işleminden sonra materyal kalitesinde düşüş, orijinal PVC fiyatına oranla geri dönüştürülmüş PVC'nin piyasa fiyatının düşük olması gibi sebeplerden dolayı problemlidir. Günümüzde PVC atık stoklarının geri dönüşümü, ekonomik ve çevresel bakımdan ele alındığında pek mümkün değildir. Diğer yandan, PVC'nin geri dönüştürülmesinin PVC atıklarının depolanmasında bir çözüm olamayacağı düşünülmektedir. Bu

nedenle endüstrinin Batı Avrupa'da ve Japonya'da ve atık depolama alanlarını kullanan Amerika ve Avustralya'nın PVC'nin yakılmasının (enerji, hidroklorik asit ve/veya tuz için) geri kazanımlı bir alternatif oluşturabileceğini yönündeki lobi faaliyetleri şaşırtıcı değildir (Yarman, 2005).

2.12.2. PVC atıklarının yakılması

Atık yakmak atık sorunuyla başa çıkmak için kalıcı bir alternatif değildir. Plastik yakıldığında, yanması için harcanan enerjiden daha azı üretilmektedir. Atık yakma aynı zamanda bir sera gazı olan karbon içerikli karbondioksit (CO_2) yayılması anlamına gelmektedir. Dioksin gibi toksik maddeler de yine açığa çıkartılmaktadır ve büyük miktarlarda katı atık çamur, kül, filtre kalıntıları ve nötralizasyon tuzu tortuları olarak üretilmektedir. Ne kadar yüksek klor içerikli madde yakılırsa o kadar çok dioksin oluşmaktadır. Birçok ülkede, evsel atıklardaki tek en büyük klor kaynağı PVC'dir. Araştırma, hastane ve evsel atık yakma tesislerindeki klor girişi ve dioksin çıkışı arasındaki bağlantıyı göstermektedir. PVC'nin yakılması sadece dioksin emisyonları nedeniyle bir problem değildir. PVC'nin yakılması aynı zamanda vinil klorür, poliklorlubifeniller (PCBs), klorbenzen gibi kanserojenleri ve benzen, toluen, ksilen ve naftalin gibi diğer aromatik hidrokarbonları içeren en az 75 yan ürün oluşturmaktadır. Kurşun, kadmiyum ve ftalatlar gibi PVC'ye yararlı özellikler kazandırmak üzere eklenen toksik içerikler de aynı zamanda atık yakma esnasında açığa çıkmaktadır. Bunlar havaya yayılmaktadır ya da atık depolama alanlarına gönderilen küllerde bulunmaktadır. PVC'ye stabilizatör olarak eklenen büyük miktarlardaki ağır metaller nedeniyle PVC evsel atıklardaki kurşun ve kadmiyum başlıca kaynağını oluşturur. Almanya'da PVC yakılması sonucu doğaya kurşunlu benzinlerden daha fazla kurşun yayılmaktadır ve kadmiyum emisyonlarının ana kaynağının olduğu anlaşılmıştır. PVC'nin yakılması depolama gerektirecek tehlikeli atık miktarını arttırmaktadır. 1 kg PVC'nin yakılması sonucu ortaya yaklaşık olarak 1-3 kg arası kirli tuz çıkarmaktadır. Bu hidroklorik asidin nötralleştirilmesi esnasında kuru ve yarı-kuru nötralizasyon proseslerinin uygulanmasıyla bağlantılıdır. Bu atık tuz, atık yakmanın bir atık azaltma yöntemi olduğu iddiasıyla tezat olarak depolama alanlarında tehlikeli atık olarak bertaraf edilmeyi gerektirmektedir. Almanya'da Council of Experts for Environmental Issues 1990 yılında atık yönetimi üzerine yayınladığı raporda, teknik olarak kirletici olmayan PVC yakım işleminin olasılığı kabul edilse de baca gazından oluşan hidroklorik asidin uzaklaştırılması, tuz halinde

bağlanması ve depolanmasının kaçınılmaz olacağını belirtmiştir. Bundan dolayı depolanması gereken atık hacmi, atığın yakılması durumunda azaltılamayacaktır (Yarman, 2005).

2.12.3. PVC atıklarının depolanması

PVC katkı maddeleri sonuçta sızarak yeraltı suları için bir risk oluşturacaktır. PVC, polipropilen (PP), ve polietilen (PE) gibi petrokimyasal bazlı plastiklerin esas kısmı, kalıcı ve uzun ömürlüdür. Bertarafından sonra hemen ayrışmaz veya ayrışmış halde bulunmazlar. Üstelik bazı plastiklerde değişik katkı maddelerinin kullanımı, depolandıkları alandan sızarak toprağın ve yeraltı suyunun kirlenmesiyle sonuçlanmaktır. Bu özellikle, birçoğunun çevre için tehlikeli olduğu, en çok katkı maddesi içeren PVC için geçerlidir. Önemli miktarlardaki PVC, evsel katı atıkların (EKA), inşaat ve diğer atıkların bertarafı sonucunda, atık depolama alanlarında mevcut durumdadır. 1994 yılında Avrupa'da neredeyse bir milyon ton PVC evsel katı atık olarak atık depolama alanlarında bertaraf edilmiştir. Tarım, araba endüstrisi, inşaat ve dağıtma gibi sektörlerden kaynaklanan PVC atıklarını içermemektedir ve bu resme oldukça katkısı bulunacaktır.

Atık depolama alanlarındaki yangınlar PVC atıkları ile kısmen toksik hale gelmektedir. Genelde oluşabilecek olan depolama alanı yangınları, PVC'nin ısıl bozunma ve yanma potansiyeli ile birlikte büyük miktarlardaki ağır metal katkı maddeleri ve dioksinleri de içeren kirleticileri duman ya da sızıntı suyu olarak açığa çıkartmasına neden olmaktadırlar. Almanya'da 4 yıl süren 63 atık depolama alanındaki incelemeler, itfaiyeye ihtiyaç duyulabilecek düzeyde 13 yangının meydana geldiğini ortaya çıkarmıştır. Depolama alanının derinlerinde ortaya çıkan bazı yangınların kontrol altına alınması aylar sürmüştür.

Bazen bu yangınlar, atık hacminin azaltma yöntemi olarak ya da PVC kablolarındaki bakır gibi metal parçaları elde etmek için kasten çıkarılmaktadır. Bu yangınlardan kaynaklanan duman, dioksinler, aromatik hidrokarbonlar ve aldehitleri de kapsayan, tamamlanmamış yanma ürünlerini büyük oranlarda içermektedir.

Endüstrilerden dioksin yayılmamasını sağlayabilmek için oluşumuna neden olan endüstriyel prosesleri değiştirerek ortaya çıkan dioksinleri kaynağında engellenmelidir. Klor ve klorlu organik kimyasallar, tüm endüstriyel kullanımlarında yaşam döngüleri içerisinde bir ya da daha fazla noktada dioksin oluşumuna neden

olmaktadır, bu nedenle dioksin kaynaklarının yok edilmesi, endüstrideki tüm klor kullanımının sonlandırılmasını gerektirmektedir. Baca sonu kirlilik kontrol cihazları, filtreler, arıtma sistemleri ve gömme ya da yakma gibi bertaraf yöntemlerinin kullanılması, kimyasalları bir çevre ortamından diğerine kaydırmakta ya da ortaya çıkışlarını daha sonraki bir zamana ertelemektedir. Klor içeren atıkların yakılması kendi içinde bir dioksin kaynağı oluşturabilmekte, bu nedenle bu yöntemden safha safha uzaklaşılmalıdır.

İnsan popülâsyonunun dioksine maruz kalmasını önemli ölçüde düşürülmesi için dioksinlerin acil olarak radikal miktarlarda elimine edilmesi zorunludur, çünkü küresel anlamda doğada daha uzun yıllar boyunca kalıcı olacak büyük miktarlarda dioksin emisyonu mevcuttur (Yarman, 2005).

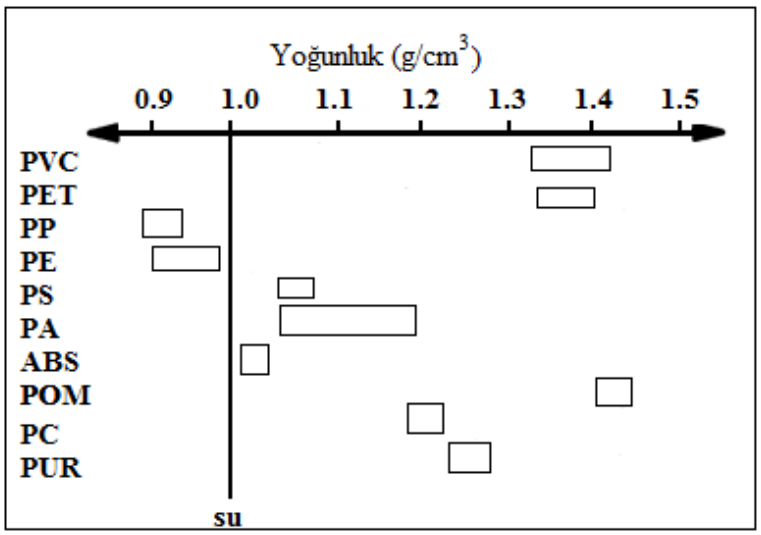
2.12.4. PVC ürünlerine alternatifler

Hemen hemen tüm PVC kullanım alanları için güvenli alternatifler bulunmaktadır. Kâğıt, ahşap gibi geleneksel veya yerel, sürdürebilir materyallerin kullanımı mümkündür. PVC aynı zamanda doğaya daha az zarar veren diğer plastik türevleri ile değiştirilebilir. Fakat birçok plastik doğa için bir risk oluşturabilmekte ve küresel anlamda atık krizine neden olabilmektedir. Başlıca en geniş PVC kullanım alanları için alternatifler marketlerde bulunabilmektedir. Borular, dış kaplamalar, bina tesisatı ve pencere çerçeveleri gibi inşaat malzemelerinde %50'nin üzerinde PVC tüketimi mevcuttur. Duvar ve yer kaplamaları, otomobiller, elektronik aygıtlar, kablo ve tel kaplamalar, ambalajlar ve medikal araçlar gibi diğer PVC kullanım alanlarını da kapsamaktadır. PVC kullanım alanlarına bağlı olarak istenilen kalitede alternatifler bulunmaktadır (Yarman, 2005).

3. PET ve PVC' NİN FLOTASYONLA AYRILMASI

Plastik atıklar genellikle tüketicilerin kullanım sonrasında veya endüstride üretim esnasında oluşurlar. Tüm plastik atıklar içerisinde en büyük pay evsel atıklar içerisinde bulunan ambalaj atıklarıdır. Başka bir değiş ile çöp depolama alanlarındaki atıkların 1/3'ü paketleme malzemesinden oluşmaktadır. Plastiklerin üstün özelliklerinden faydalanmaya devam edebilmek, dünyamızı ve enerji kaynaklarımızı korumak için plastik atıkların geri dönüşümünü sağlamak gerekli ve önemlidir. Plastiğin geri dönüşümü her geçen gün biraz daha artmaya başlamış ve %30 hatta bazı plastiklerde %60 dönüşüm sağlanmıştır.

Ekonomik öneme sahip 50 çeşit plastik çeşidi içerisinden, PE, PET, PP, PS ve PVC toplam plastik tüketiminin yaklaşık olarak %60'ını içermektedir. Plastiklerin hepsi doğal olarak hidrofobiktir ve yoğunlukları birbirlerine çok yakındır. Şekil 3.1'de görüldüğü gibi plastikler yoğunluklarına göre büyükten küçüğe doğru, PVC > POM > PET > PC > PMMA > ABS > PS şeklinde sıralanırlar ve 1,039 g/cm^3 ile 1,427 g/cm^3 arasında değişmektedir (Shen *ve diğ.,* 1999).



Şekil 3.1. : Plastiklerin Yoğunluk Aralıkları (Shen ve *diğ.*, 1999)

Plastiklerin geri dönüşümünde sınıflandırmada uygulanan yöntemler, yüzdürme-batırma ile ayırma, mekanik ayırma ve flotasyon ile ayırmadır. Şekil 3.1'de

görüldüğü gibi PET ve PVC, yoğunlukları 1,32 g/cm^3 ve 1,37 g/cm^3 arasında değişen iki plastik türüdür. PET ve PVC'nin yoğunlukları birbirlerine çok yakın olduğu için PET ve PVC atıklarını yüzdürme-batırma ile ayırmak mümkün değildir. Mekanik ayırma yöntemleri ise mevcut teknolojilerle etkili olmamakla beraber oldukça pahalı uygulamalardır. Elle ayıklama hariç, endüstriyel uygulamaları olmayan laboratuar ölçekli çalışmalardır.

PET ve PVC atıklarının ayrılabilmesi için diğer bir yöntem ise flotasyon ile seçimli ayrılmalarıdır. Yüzey özelliklerine bakılacak olursa, plastiklerin hidrofobikliği büyükten küçüğe PS > ABS > PC > PET > PMMA > PVC > POM şeklinde sıralanır (Shen *ve diğ.,* 2002). Flotasyon ile yüzdürülmek istenen malzemenin yüzeyi, plastikleştirici reaktif marifetiyle hidrofilik yapılarak batması sağlanır; hidrofob olan veya daha hidrofob yapılan malzemenin ise köpüğe yapışarak onunla hareket etmesi sağlanır. Böylece seçimli bir ayrım gerçekleştirilmiş olur.

Flotasyonda Yüzey Kimyası

Flotasyon, mineralleri uygun reaktiflerle muamele ettikten sonra bazı mineral yüzeylerinin havaya karşı, bazılarının suya karşı seçimli yakınlaşmalarından faydalanılarak, mineralleri birbirinden ayıran bir zenginleştirme yöntemidir. Mineral yüzeylerinin yapısı kadar, kullanılan kimyasal maddelerle yüzeyler arasında meydana gelen reaksiyonlar da minerallerin havaya veya suya karşı ilgi duymasında önemli roller oynar (Atak, 1990).

Başka bir anlatımla, minerallerin yüzebilme özelliklerinden yararlanarak sıvı içerisinde oluşturulan oluşturulan ortamda suyu sevmeyen özellikteki tanelerin batması ile diğer malzemelerden ayrılmasını sağlayan yönteme flotasyon denir. Yüzdürme işlemi sadece suyla yapılamayacağından ortama çeşitli reaktifler eklenir. Bunlar ihtiyaca göre pH ayarlayıcı, bastırıcı, canlandırıcı, toplayıcı ve köpürtücü reaktiflerdir (Benkli, 2003).

PET ve PVC atıklarının ayrılmasında olduğu gibi, flotasyon ile ayrılacak olan malzemeler her zaman suyu seven ve suyu sevmeyen olarak farklılık göstermeyebilir. PET ve PVC gibi iki hidrofobik malzemenin ayrılması durumunda, uygun plastikleştirici reaktiflerin yardımıyla batırılması istenen malzemenin yüzey özelliği değiştirilerek bastırılır ve diğer malzemenin de köpüklere tutunarak yüzdürülmesi sağlanır.

Çeşitli katıların sıvı ortamda hava kabarcıklarına yapışarak birbirlerinden ayrılmasını sağlayan flotasyon yönteminde üç faz her zaman bir arada bulunur. Bu üç faz, yüzdürülen katı fazı, çeşitli iyonları bulunduran sıvı veya su fazı ve kabarcıkları meydana getiren gaz veya genel olarak hava fazıdır.

Bir katı maddenin diğer katılardan ayrılmasını sağlayan flotasyon yönteminde, diğer yöntemlerden farklı olarak, üç faz mevcuttur. Bunlar, yüzdürülen katı fazı, çeşitli elektrolitleri bulunduran sıvı veya genellikle su fazı, hava kabarcığını meydana getiren gaz veya hava fazıdır. Her flotasyon sisteminde bu üç faz temas halindedir.

Gaz fazı mineral parçacıklarının köpüğe yapışarak yüzmelerini sağladığından flotasyonda önemlidir. Gaz fazı olarak genellikle hava kullanılır. Bazen oksidasyon etkisini önlemek amacıyla, su buharı, azot gibi kimyasal reaksiyon yapmayan bir gaz veye diğer flotasyon özelliklerinden yararlanarak kükürt dioksit, hidrojen sülfür gibi gazlar kullanılabilir.

Sıvı fazı, genellikle seyreltik bir su çözeltisidir. Hem ucuz hem de flotasyona elverişli oluşu dolayısıyla flotasyonda sıvı fazı olarak hemen hemen sadece su kullanılır. Sulu çözeltide hidrojen ve hidroksil iyonları yanında pek çok diğer hidrate iyonlar bulunur. İyonların suya bağlı olarak bulunuşu, suya büyük bir eritici güç verir. Mesela katı halde bulunan bir tuz suya ilave edildiği zaman, belirli sayıda su molekülü ile beraber iyonlaşır ve çözeltiyi meydana getirir.

İyonların su taşıması, flotasyonu izah edecek en önemli özelliklerden biridir. Hidrate iyon mineral yüzeyinde bulunduğu veya mineral yüzeyine yapıştığı zaman, mineral yüzeyinin su ile kaplanmasına, ıslanmasına sebep olur. Suda eriyen maddelerin hepsi iyonlaşmazlar. Bazı gazlar ve organik bileşikler iyonlaşmadan suda erirler. Bu durumda molekülün bazı kısmı diğer kısmından daha fazla su molekülü ihtiva ederek erirler.

Katı fazın flotasyona etkisi, katının bünye yapısından çok, yüzey özelliklerinden ileri gelir. Yüzey özellikleri de az veya çok, bünye yapılarına bağlıdır (Atak, 1990).

3.1.1. Elektrokimyasal potansiyel ve ara yüzeylerdeki potansiyel farkı

Bir madde sisteminde elektrik yüklü kısımlar (iyon veya elektron) büyük bir yer işgal ediyorsa, bu sistem, elektrokimyasal sistem olarak kabul edilir. Böyle bir

sistemin kimyasal yapısını incelemek için, yüklü kısımların meydana getireceği elektriksel etkiler yönünden dikkate alınması gerekir.

Pek çok flotasyon reaktifi organik veya inorganik elektrolitler olduğundan, bir flotasyon pülpü elektrokimyasal bir sistem meydana getirir. Aynı zamanda, pülp içindeki katıdan eriyerek çözeltiye geçen kısımlar da iyonik yapıdadır. Bir katının flotasyona karşı davranışını ortaya koymak için, bir kollektör ilave edilmeksizin sıvı katı ara yüzeyinin kimyasal özelliklerinin anlaşılması faydalıdır. Su fazının bileşimi, katının çözünürlüğü ve çözeltiye geçen kısımların kimyasal yapısı ile tespit edilebilir.

Su içine konulmuş bir katının yüzeyinden, elektrik yüklü kısımlar (iyonlar) ara yüzey boyunce denge durumuna erişinceye kadar sıvı faza geçerler. İyonların çözeltiye geçmesi, çözeltinin doymuş duruma geçisine kadar devam eder. Katı ve çözelti fazı arasındaki ara yüzey, sadece elektrik yüklü kısımların katı ve çözelti fazına geçmesine müsaade eden yarı geçirgen bir zar gibi düşünülebilir. İyonların katıdan sıvıya veya sıvıdan katıya geçişi, katı yüzeyinin belirli bir işaret ve değerde elektrik yükü kazanmasına sebep olur. Yüzey elektrik yükünü tayin eden ve değiştiren iyonlara *potansiyel tayin eden iyonlar* denir.

Örneğin, tek değerlikli gümüş metalinin çözeltiye Ag^+ katyonu verme eğilimi vardır. Sulu çözelti fazını α ve katı fazını da β olarak kabul edelim. Çözeltiye geçen her Ag^+ katyonu için, serbest bir elektron katı fazında bırakılır. Katı fazı negatif yükü kazanırken, çözelti fazı pozitif elektrik yükü kazanır. Katı-çözelti sistemi elektriksel bakımdan nötrdür. Ag^+ katyonunun çözelti fazına geçmesi gittikçe daha güç olacaktır, çünkü kimyasal potansiyel farkı ile hesaplanan ($\mu^{\beta}_{Ag+} - \mu^{\alpha}_{Ag+}$) ve gümüş katyonunun transferi ile kazanılan kimyasal enerji, katyonu hareket ettiren elektrik enerjisinin ($\psi^{\alpha}-\psi^{\beta}$) kısmen harcanmasına sebep olacaktır. Kazanılan kimyasal enerji, katyonu hareket ettiren elektrik enerjisine eşit olduğunda, termodinamik denge durumu olacak, bundan sonra Ag^+ katyonu çözeltiye geçemeyecektir. Bu şart, aşağıdaki denklemle gösterilebilir :

$$(\mu^{\beta}_{Ag+} - \mu^{\alpha}_{Ag+}) = ze\,(\psi^{\alpha}-\psi^{\beta}) \qquad \textbf{(1)}$$

z, hareket eden iyonun değerliği ve *e* ise elektronun elektrik yükü ($1{,}59\text{x}10^{-19}$ coulombs), ze ($\psi^{\alpha}-\psi^{\beta}$) ise gümüş iyonunu hareket ettiren elektrostatik potansiyel farkıdır.

Sabit basınç ve sıcaklıkta, bir çözelti içindeki herhangi bir maddenin kimyasal potansiyeli aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$M = \mu 0 + RT \ln a = \mu 0 + RT \ln f.c \quad \textbf{(2)}$$

$$a = f.c \quad \textbf{(3)}$$

Formülde μ0 standart kimyasal potansiyeldir. a maddenin aktivitesini, f aktivite sabitini, c molar konsantrasyonunu gösterir. T mutlak sıcaklık, R ise gaz sabitidir. (2) eşitliği (1)'de yerine konulursa, katı ile onun doymuş çözeltisi arasındaki potansiyel farkı bulunur :

$$(\psi^{\beta} - \psi^{\alpha}) = ((\mu^{0\alpha}_{Ag+} - \mu^{o\beta}_{Ag+}) / ze) + (kT/ze) \ln a^{\alpha}_{Ag+} \quad \textbf{(4)}$$

k, Boltzman sabitidir. Tek molekül için gerekli gaz sabitini gösterir. R gaz sabitini N_{Av}, Avagadro sayısına, bölerek elde edilir. $k = R/N_{Av}$

Deneysel yoldan potansiyel farkının mutlak değeri tayin edilemezse de, bunun çözeltideki gümüş iyonu aktivitesine bağlı olarak değiştiği görülebilir.

Çözeltiye $AgNO_3$ ilave edildiğinde, çözeltideki gümüş iyonunun kimyasal potansiyeli (μ^{α}_{Ag+}) değişecektir. Katıdaki gümüş iyonu kimyasal potansiyeli (μ^{β}_{Ag-}) fazla miktarda değişmeyecektir, çünkü bu ilave esnasında katı ve çözelti arasında nakil olan elektrik yükü oldukça küçüktür.

$$(\psi^{\beta} - \psi^{\alpha}) = \Delta\psi \quad \textbf{(5)}$$

dersek,

$$d(\Delta\psi) = (kT/ze)\, d \ln a_{Ag+} \quad \textbf{(6)}$$

Katı fazını teşkil eden gümüşle, çözelti fazının dengeye gelmesi halinde, çözeltiye gümüş iyonu geçişi, gümüşü negatif yüklü hale getirir. Çözelti de aynı değerde pozitif yük kazanır. Bu dağılım, katı yüzeyine yayılan negatif yüklü tabaka ile, ara yüzeyde pozitif yüklü bir tabakayı bulunduran *elektriksel çift tabaka* meydana getirir. Çözelti içine belirli konsantrasyonda Ag^+ ilave edildiği zaman iki faz arasında dengeyi korumak için Ag^+ katyonu çözeltiden katıya doğru hareket edecektir. Bunun neticesinde katı yüzeyi pozitif yüklenecek, bunu dengeleyecek miktarda negatif yük ($AgNO_3$'ün anyonu) ara yüzeye yayılacaktır. Potansiyeli tayin eden gümüş iyonunun, katı yüzeyini elektriksel bakımdan nötr yapan kritik bir konsantrasyonu vardır. Bu

durumda ne katıdan çözeltiye ne de çözeltiden katıya doğru Ag^+ katyonu transferi olmaz. Ara yüzeydeki bu duruma *şarjın sıfır noktası* veya *eş elektrik noktası (zero point of charge)* denir.

Gümüş iyodürde şarjın sıfır noktası pAg = 5,5 olduğu zamandır. İncelemeler, gümüş iyodürde, gümüş iyonunun iyoda kıyasla daha fazla çözeltiye geçme eğiliminde olduğunu göstermiştir. Buna bağlı olarak gümüş iyodür kristalinin yüzeyi negatif yüklenmektedir. Eğer çözeltideki gümüş iyonu konsantrasyonu, iyod iyon konsantrasyonundan fazla olursa, (pAg<5,5), gümüş iyodürün yüzeyi pozitif yüklenir. Bu durum, bileşiği oluşturan katyon ve anyonun hidrasyon derecesi farkından ileri gelir. Ag^+ iyonunun çözeltiye geçmesi, daha fazla hidrasyon enerjisine sahip oluşu ile açıklanabilir (Atak, 1990).

3.1.2. Elektriksel çift tabaka

Katı madde kırılıp suya konulduğu zaman, su içinde başka iyonlar bulunmasa bile, katı maddeden suya geçen iyonlar ve suyu meydana getiren H^+ ve OH^- iyonları sebebi ile katı madde yüzeyi pozitif veya negatif işaretli bir elektrik şarjı kazanır ve bunu çevreleyen su, çeşitli iyonları içeren bir çözelti halini alır. Bu durumda, Coulomb kanununa göre, mineral yüzeyi ile zıt işaretli iyonlar mineral yüzeyi tarafından çekilir. Böylece çözelti içindeki iyonların bazılarının konsantrasyonu katı yüzeyi civarında artar, bazılarınınki azalır. Ara yüzeylerde bazı iyonların konsantrasyonunun artmasına *adsorpsiyon* denir. Mineral yüzeyinde adsorbe olan iyonların konsantrasyonu, yüzeyden uzaklaştıkça azalır ve neticede çözeltinin normal konsantrasyonuna erişir. Zıt işaretli iyonların yüzeye toplanması ile, mineral yüzeyi potansiyeli yüzeyden uzaklaştıkça azalır. Katı-çözelti arasındaki ara yüzeyinde elektrokinetik durum, Helmholtz, Gouy ve Stern tarafından incelenmiştir.

Su veya katı bir çözelti içine konulan katı madde yüzeyinin elektriksel bir yük kazanması, potansiyeli tayin eden iyonlar dolayısıyla meydana gelmektedir. Yüzeyle zıt işaretli iyonlar, yüzey yakınında toplanarak yüzey elektrik yükünü dengelemeye çalışacaklardır. Yüzey yakınında, yani katı-sıvı ara yüzeyinde toplanan bu iyonlara, dengeleyici iyonlar adı verilir. Dengeleyici iyonların, yüzey civarında artan konsantrasyonları, yüzeyden uzaklaştıkça azalarak, çözeltinin normal konsantrasyonuna erişir. Kimyasal dengeye gelindiğinde, katı yüzeyindeki elektrik yükü dağılmış iyonların meydana getirdiği elektrik yükü ile dengelenmiş olacaktır.

Yani mineral yüzeyi potansiyeli sıfıra inecektir. Bu durum, bir kondansatörün zıt elektrik yüklü levhalarına benzetilerek, *elektriksel çift tabaka* adını almıştır (Atak, 1990).

Helmholtz elektriksel çift tabaka kalınlığını bir molekül kalınlığı veya ona yakın bir büyüklük olarak kabul etmiştir. Bu görüş, Gouy-Chapman tarafından değiştirilerek, elektriksel çift tabaka kalınlığının çözelti içinde katı yüzeyinden belirli bir uzaklığa kadar uzandığı ileri sürülmüştür. Dağılmış iyonlar tabakası adı verilen bu kısımda iyonlar hareket halindedir. Fakat katı yüzeyindeki elektrik yükünü dengeleyecek biçimde, zıt işaretli iyonlar, dağılmış iyonlar tabakasında bulunurlar. Böylece elektriksel çift tabaka etrafında bulunan dağılmış iyonlar tabakası Debye-Hückel'in bir iyonu çevreleyen zıt işaretli iyon atmosferi modeline uyar ve Debye-Hückel'in iyonik atmosfer kalınlığı formülü kullanılarak hesaplanabilir. Debye-Hückel fonksiyonuna göre, elektriksel çift tabaka kalınlığı aşağıdaki denklemden bulunabilir.

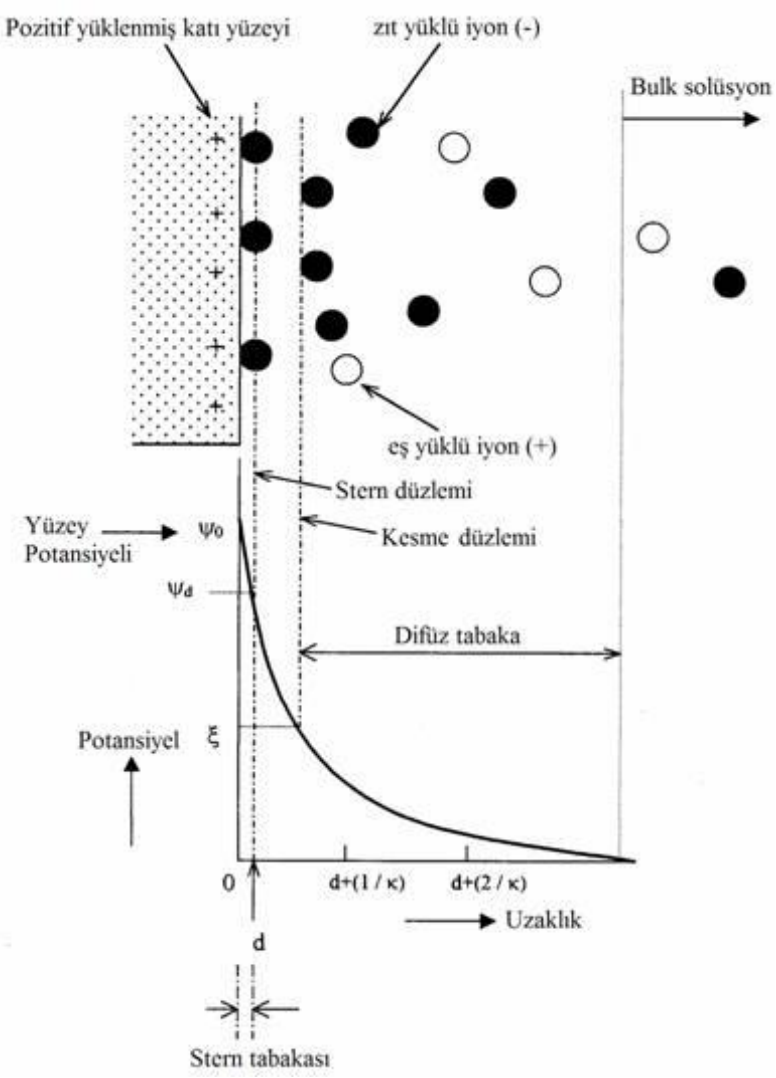
$$d = ((k\ T\ D)\ (1/\sum z_i^2\ e^2 c^o_i))^{1/2}\ \text{cm} \qquad \textbf{(7)}$$

Yukarıdaki denklemde k, Boltzman sabiti; T, mutlak sıcaklık; D, suyun dielektrik sabiti (25^o sıcaklıkta 80'dir). z_i ve c_i, i iyonunun konsantrasyonu ve değerliği; e, elektrik yük demektir. Sabit değerler yerlerine konulursa, $d = 3/(z\ (c_0)^{1/2})$ A^o olur. Formülden, elektriksel çift tabaka kalınlığının, elektrolit konsantrasyonunun kare kökü ve değerliği ile ters orantılı olduğu görülür.

Katı-sıvı ara yüzeyinde meydana gelen ve yüzey elektrik yükünü dengeleyen elektriksel çift tabaka, ne Helmholtz modelinde olduğu gibi, yüzeye zıt işaretli iyonların toplanması ile meydana gelen bir molekül kalınlığında açıklığı bulunan bir kondansatörün plakaları gibidir, ne de yüzey elektrik yükü, Gouy-Chapman modelindeki gibi, dağılmış iyonlar tabakasında bulunan zıt işaretli iyonlar tarafından kompanse edilir. Yüzey potansiyelinin değişimi incelenirse, bunun yüzey civarında hızla düştüğü, sonra yavaş yavaş azalarak sıfıra eriştiği görülür.

Helmholtz ve Gouy-Chapman modellerini birleştiren elektriksel çift tabakas modeli Stern tarafından 1924'te açıklanmıştır. Stern modeline göre, katı yüzeyine hemen hemen bir molekül kalınlığı mesafede Stern düzlemi adı verilen hayali bir düzlem düşünülür. Burada bulunan zıt işaretli iyonlar, yüzey potansiyelini lineer olarak azaltırlar. Bunun dışında, dağılmış iyonları bulunduran tabaka bulunur. Burada potansiyel azalışı lineer değildir, daha uzun mesafede azalarak sıfıra düşer, yani iyon

konsantrasyonu yüzeyden uzaklaştıkça azalarak, çözeltinin normal konsantrasyonuna erişir. Şekil 3.2'de elektriksel çift tabaka modeli görülmektedir.



Şekil 3.2. : Elektriksel Çift Tabaka Modeli

Şekil 3.2'de gösterilen a düzlemi katı yüzeyi, b yüzeyi ise Stern düzlemidir. Ψ_0, katı yüzeyi potansiyeli ve ξ, katı yüzeyinin ölçülebilen potansiyelini temsil etmektedir. Katı yüzeyinin ölçülebilen potansiyeline, ξ, *elektrokinetik potansiyel (zeta potansiyeli)* denir. Elektrokinetik potansiyel, elektrostatik prensiplere göre, aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$\xi = (4\pi\sigma d)/D \qquad \textbf{(8)}$$

Formüldeki d, elektriksel çift tabaka kalınlığı; σ, Stern planındaki elektrik yükü; D, dielektrik sabitidir (Atak, 1990).

3.1.3. Ara yüzeylerin termodinamiği

Ara yüzey, sıvı ve katı fazında atomik ve moleküler bir yapı gösterir. Ara yüzeylerdeki elektrokimyasal değişimler bu yapıdan faydalanarak, kantitatif olarak belirlenebilir. Ara yüzeylerin daha iyi anlaşılabilmesi için, termodinamik özelliklerin değişiminin de incelenmesi gerekir.

Yoğun bir fazın yüzey alanı arttığı zaman, atomları bir arada tutan bazı fiziksel veya kimyasal bağlar kopar. Hiç bir atom veya molekül komşu atomlardan kendi kendine ayrılamayacağı için, yüzey alanının artışı esnasında sistem bir iş yapar. Atomların faz sınırlarının genişlemesine karşı gösterdikleri direnç, yeni meydana gelen yüzeyin mümkün mertebe küçülmesine sebep olur. Atom veya moleküller arasında hareket kabiliyeti arttıkça, yani katıdan sıvıya geçildikçe, maddenin yüzeyini küçültmesi daha kolay olur (Atak, 1990).

İki faz arasındaki ara yüzeyin birim miktarda artışı ile yapılan tersinir işe *yüzey gerilimi (ϒ)* denir. Bu, birim alana düşen enerji miktarıdır. Alanın artışı dA ise, buna bağlı olan enerji miktarı aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$dW = \Upsilon\, dA \qquad \textbf{(9)}$$

Sabit basınç ve sıcaklıkta, iki fazlı ve kapalı bir sistemde, yüzey enerjisi sistemin artan serbest enerjisine eşittir.

$$W = \Upsilon \Delta A = \Delta F \text{ (P.T sabit)} \qquad \textbf{(10)}$$

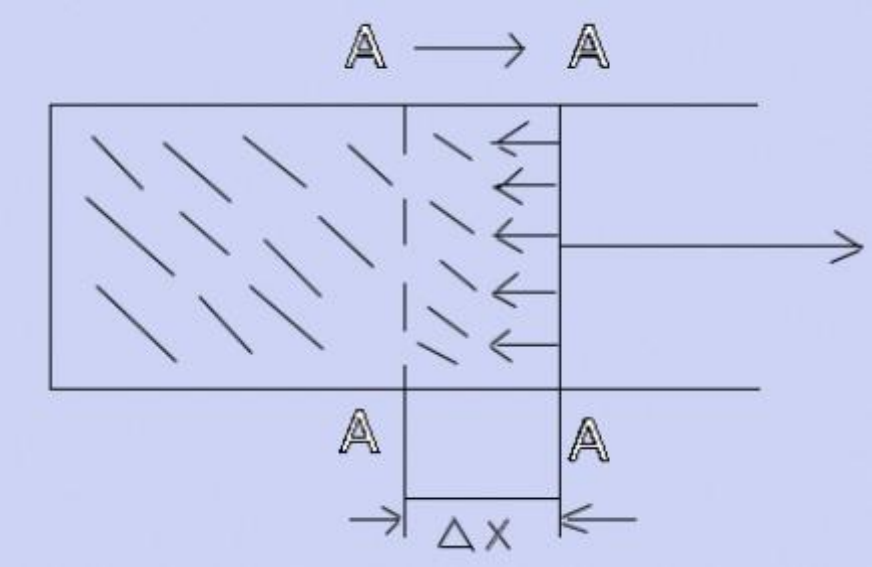
$$\Upsilon = (\delta F/\delta A)_{P.T.n} \qquad \textbf{(11)}$$

Sıcaklığı (T), basıncı (P) ve kompozisyonu (n) değişmeyen bir sistemde, yüzey alanı birim miktarda arttığı zaman, yüzey gerilimi artan serbest enerjiye eşittir. Yüzey gerilimi, denge halinde iki faza sahip bulunan bir sistemin termodinamik bir özelliğidir. Saf sıvının yüzey gerilimi, sıvı ile onun buharı arasındaki yüzey gerilimidir. Saf katının yüzey gerilimi ise, katı ile onun sıvı şekli arasındaki gerilimidir. Bu sebeple saf cisimler için, sadece sıcaklık yüzey gerilimi tarifinde rol oynar.

$$\Upsilon = (\delta F/\delta A)_T \qquad \textbf{(12)}$$

Sıvının yüzeyi belirli bir gerilim tatbik edilmiş bir lastik tabaka gibi düşünülebilir. Lastik tabakada germe kuvveti bir istikamette diğerinden farklı olabilir. Fakat sıvı

yüzeyindeki gerilim istikamete bağlı değildir. Sıvıların yüzey gerilimi, birim uzunluğa isabet eden kuvvet şeklinde düşünülebilir. Şekil 3.3'te gösterildiği gibi, bir tel çerçeve içinde gerilmiş bir sıvı filmi düşünülürse, sıvı filmin alanı, R kuvveti tatbiki ile büyütülebilir.



Şekil 3.3 : Sıvıların Yüzey Geriliminin Tel Çerçeve Kullanılarak Ölçülmesi

Şekil 3.3'te, uygulanan kuvvetin teli Δx kadar ötelediği ve yeni yüzey alanının 2L.Δx kadardır olduğu görülmektedir. Yapılan iş ise

$$R.\Delta x = W \quad \textbf{(13)}$$

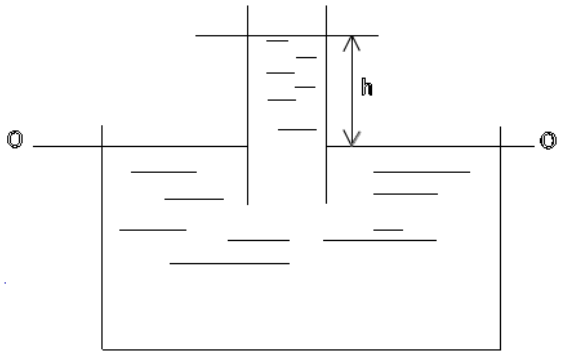
$$R.\Delta x = \Upsilon\ (2L.\Delta x) \quad \textbf{(14)}$$

Buradan yüzey gerilimi $\Upsilon = R/2L$ din/cm olarak bulunur.

Sıvıların yüzey gerilimi, yüzeyin genişlemesine zıt yönde, birim uzunluğa etki eden kuvvete eşittir. Başka bir değişle, mevcut yüzeyi değiştirmek için birim alana düşen iş, eski yüzeyi bozmadan, yeni bir yüzey meydana getiren işe eşittir. Bu eşitlik katı yüzeylerinde mevcut değildir. Çünkü katı, basınç ve çekme gerilimlerine dayanabilir ki bunlar, ne başlangıç noktası, ne de büyüklüğü bakımından yüzey gerilimine eşittir.

Sıvılar için yüzey gerilimi, yüzey kuvvetleri olarak da ifade edilebilir. Sıvıların yüzey gerilimini ölçmede kullanılan pek çok usullerde, yüzey gerilimi, bunu dengeleyen ölçülebilir bir kuvvet yardımı ile hesaplanır. Buna örnek olarak, kılcal boruda sıvının yükselmesinden faydalanılarak, yüzey geriliminin ölçülmesi gösterilebilir. Şekil 3.4'deki şekilde gösterildiği gibi, r yarıçaplı ince bir kılcal boru,

etrafı buhar fazı ile kaplı geniş bir sıvı kütlesi içine daldırılırsa, sıvı kılcak boru içinde h seviyesine kadar yükselir.



Şekil 3.4 : Sıvının Kılcal Boruda Yükselmesi

Sıvı ve gaz yoğunlukları ρ_s ve ρ_g ise kılcal borudaki kuvvet dengesi aşağıdaki formüldeki gibidir.

$$2\pi r\Upsilon = \pi r^2(\rho_s - \rho_g)\, g.h \qquad \textbf{(15)}$$

$$\Upsilon = ½\,(\rho_s - \rho_g)\, r.g.h \qquad \textbf{(16)}$$

Hidrostatik prensiplere göre, kılcal boruda iki seviye arasındaki basınç farkı (Δp) de aşağıdaki formülle bulunur.

$$\Delta p = (\rho_s - \rho_g)\, g.h \qquad \textbf{(17)}$$

Bu iki formül birleştirildiği zaman $\Delta p = 2\Upsilon/r$ formülü elde edilir.

Sıvıların yüzey gerilimi, 1 din/cm ile 1000 din/cm arasında değişir. Suyun yüzey gerilimi 72,8 din/cm'dir. Genel olarak birbirleri içinde eriyen organik maddelerin yüzey gerilimleri, bunların yüzde miktarları ile orantılı değildir. Aynı şekilde, su ve organik maddeden oluşan çözeltilerin yüzey gerilimleri, karışımda bulunan bu maddelerin yüzde miktarları ile alakalı olmayan sonuçlar verir. Bu durum, yüzey filminin çözelti kompozisyonundan farklı bir yapıda olduğunu gösterir. Diğer ilginç bir nokta ise, suyun yüzey geriliminin azalması, yüzey gerilimini azaltıcı organik maddeler kullanıldığında, bunların miktarları ile orantılı olmamakta iken; yüzey gerilimini arttırılması için yüzey gerilimini arttırıcı inorganik tuzların miktarları ile orantılı olarak artmaktadır (Atak, 1990).

Tek maddeden oluşan bir sıvıda adsorpsiyon yoğunluğundan bahsetmek mümkün değildir. Sıvı içinde bir madde bulunmadığından, bunun yüzeydeki adsorpsiyon

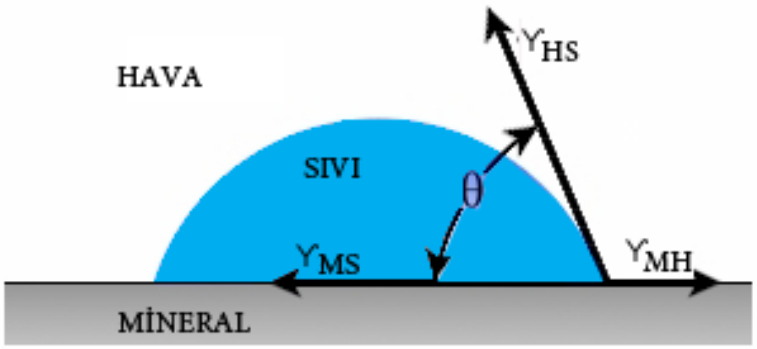
yoğunluğu da sıfırdır.

Herhangi bir maddenin, yüzeye yaklaştıkça konsatrasyonu azalıyorsa, yüzeyde negatif adsorpsiyon yoğunluğu elde edilir. Örneğin, inorganik tuzların sulu çözeltilerinde böyle bir durum vardır. Çünkü inorganik iyonlar, hidrate olduklarından, hava fazına nazaran su fazını tercih ederler ve ara yüzeyde konsantrasyonlarını azaltırlar.

Maddenin yüzeyde konsantrasyonu artıyorsa, adsorpsiyon yoğunluğu pozitif değer taşır. Madde yüzeyde adsorbe olur. Bu cins maddelere *yüzey-aktif maddeler* denir. Organik maddeler ve organik iyonlar bu özelliği taşırlar. Organik iyondaki hidrokarbon ucu havayı tercih ettiğinden, hava-su ara yüzeyinde konsantrasyon artımı olur ve suya ilave edilen organik madde miktarı çok az miktarda bile olsa, çözeltinin yüzey gerilimi organik maddenin yüzey gerilimine yakın bir sınıra kadar düşer (Atak, 1990).

3.1.4. Flotasyon ve temas açısı

Flotasyon durumunda, katı-hava ara yüzeyi meydana geldiği halde, katı-hava ara yüzeyi, sıvı-katı ara yüzeyi kadar geniş incelenmemiştir. Sıvı-katı-hava gibi üç ara yüzeyin dengede olduğu durumdaki termodinamik durum *Young Eşitliği* ile izah edilir. İki faz, bir yüzey boyunca birbirlerine değerler. Üç faz ise bir doğru boyunca değme durumundadırlar. Şekil 3.5, üç fazlı sistemlerde doğrusal temas durumunu ve yüzey gerilimini göstermektedir.



Şekil 3.5 : Üç Fazlı Sistemlerde Doğrusal Temas Durumunu ve Yüzey Gerilimi

Υ_{HS} : Hava su ara yüzey gerilimi

Υ_{SM} : Su-mineral ara yüzey gerilimi

Υ_{MH} : Mineral-hava ara yüzey gerilimi

Üç faz dengede olduğu zaman yüzey gerilimleri toplamı sıfıra eşit olmalıdır.

$$\Upsilon_{HS} + \Upsilon_{SM} + \Upsilon_{MH} = 0 \quad \textbf{(18)}$$

Üç faz genellikle katı, sıvı ve gazdır. Ancak flotasyon sistemlerinde katı, su ve hava fazları olarak doğrudan söylemek mümkündür. Şekil 3.5'teki yüzey gerilimleri dengesi aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\Upsilon_{HS}.\cos\theta = \Upsilon_{MH} - \Upsilon_{SM} \quad \textbf{(19)}$$

Katı yüzeyi ile hava-su ara yüzeyi arasındaki açıya *temas açısı* denir. Temas açısı, mineral-su hava ara yüzeyi ile hava-su ara yüzeyi arasında ölçülebilen bir değerdir. θ açısı, yüzey gerilimleri cinsinden hesaplanırsa aşağıdaki gösterilen *Young Eşitliği* elde edilir.

$$\cos\theta = (\Upsilon_{MH} - \Upsilon_{SM}) / \Upsilon_{HS} \quad \textbf{(20)}$$

Young eşitliğinden yararlanılarak, $\Upsilon_{MH} > \Upsilon_{SM}$ ise temas açısının 90^o'den küçük olacağı; $\Upsilon_{MH} < \Upsilon_{SM}$ ise 90^o'den büyük olacağı söylenebilir. Temas durumunun dengede olabilmesi için

$$\Upsilon_{MH} - \Upsilon_{SM} \leq \Upsilon_{HS} \quad \textbf{(21)}$$

olmalıdır. Yukarıdaki denklem yüzebilme durumunu gösterir. Ancak bu koşulda bir θ değeri bulunabilir. Young denklemi, üç faz dengede olduğu zaman uygulanabilir. Üç faz dengede olmadığı zaman, üç faz temas halinde değildir. Bu sebeple belirli bir temas açısı bulunamaz. Böylece, su-hava ara yüzeyindeki gerilim (Υ_{HS}), mineral-hava ve su-mineral ara yüzey gerilimleri farkından ($\Upsilon_{MH} - \Upsilon_{SM}$) küçük olduğu zaman, su mineral yüzeyini tamamen ıslatır ve hava fazı mineral fazından ayrılır. Aşağıdaki denklem bastırılma durumuna tekabül etmektedir (Atak, 1990).

$$\Upsilon_{MH} - \Upsilon_{SM} > \Upsilon_{HS} \quad \textbf{(22)}$$

Plastiklerin hepsi doğal olarak hidrofobik oldukları için belirli bir temas açısı ile hava kabarcığına ilişirler.

3.1.5. PET ve PVC atıklarının flotasyonla ayrılması ile ilgili yapılan çalışmalar

PET ve PVC atıklarının flotasyonla ayrılması üzerine yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçları, flotasyonun ile ilgili verilmiş genel bilgiler ile irdeleyeceğimiz bu

bölüm, yüzey özelliklerinin ve farklı flotasyon parametrelerinin PET ve PVC'nin flotasyon ile seçimli ayrılmaları üzerindeki etkilerini anlamaya yardımcı olacaktır.

Cevher hazırlama ve zenginleştirme işlemlerinde kullanılan flotasyon yönteminin, plastiklerin ayrılmasında kullanılması fikri 1970'li yıllara dayanmaktadır. Yüzey özelliklerinden faydalanarak PET ve PVC'yi seçimli olarak flotasyon yöntemiyle ayırmak mümkündür. Plastiklerin hepsi doğal hidrofobiktir, bu sebeple plastikleri hidrofilik yapmak amacıyla plastikleştirici reaktifler kullanılarak yüzey özellikleri değiştirilir. İki plastikten birisi hidrofilik yapılarak bastırılırken diğerinin köpüğe tutunarak yüzdürülmesi sağlanır.

Plastikleştirici reaktifler kullanılmadan önce, ön muamele işlemlerinin de PET ve PVC'nin seçimli olarak ayrılması üzerinde olumlu etkileri olmaktadır. Nitekim, 1999 yılında Drelich ve arkadaşları yapmış oldukları araştırmada, kullanılmamış PET şişeleri ve noniyonik deterjanla yıkanmış, içersinde önceden çam yağı bulunan PVC şişelerini sodyum hidroksitin güçlü alkali çözeltileri ile muamele etmişlerdir. 15-30 dakika 75°C'de alkali muamelesi ardından, PET ve PVC karışımı süzülerek kurutulmuş ve temas açıları ölçülmüştür. Sonuç olarak PET'in hidrofobikliği ortadan kaldırılırken PVC'nin hidrofobikliği çok az etkilenmiştir. Alkali ile 30 dakika muameleden sonra, PVC ve PET'lerin her ikisi de 5-40 mg/L Diizodil Ftalat plastikleştirici reaktif ile 75^0C'de 30 dakika kıvamlandırılmış. PET ve PVC karışımı süzülerek kurutulduktan sonra temas açıları tekrar ölçülmüştür. PET'in temas açısının sabit kaldığı, PVC'nin temas açısının ise 15-18°'den 24-28°'ye çıktığı gözlemlenmiştir. PET ve PVC karışımına plastikleştirici eklendiğinde yüksek sıcaklıkta PVC parçacıklarının hidrofobikliğini yüksek oranda arttırdığı, PET parçacıklarını ise çok az etkilediği görülmüştür. Köpürtücü reaktif olarak Rhodasurf 91-6 C9-11 etoksilat alkol 15-30 mg/L kullanılmıştır.

Bu uygulamalar sırasında sıcaklığın önemli bir etken olduğu görülmüştür. Sıcaklıkla birlikte plastikleştiricinin PVC üzerinde etkinliğinin arttığı tespit edilmiştir. Plastikleştirici olarak sadece diisodil ftalat kullanılmamıştır. Başka plastikleştiriciler de denenmiştir. Bunlar, diisodil azelat, Diethylne Glycol Dibenzoate ve epoksili keten tohumu yağıdır. Diethylene Glycol Dibenzoate kullanılarak yapılan deneylerde 3 dakikadan sonra yüksek verimle (%95'den fazla) PET-PVC ayırımı yapılabilmiştir. Bu uygulama sayesinde %93-95 arasında PET elde edilip %98-100 oranında PVC ayrılmıştır (Drelich *ve diğ.,* 1999).

Kılıç 2010 yılında, plastikleştirici bir reaktif olan Lignin Alkali ile farklı sıcaklıklarda yaptığı deneylerle, sıcaklık artışının Lignin Alkali etkinliği üzerindeki etkisini incelemiştir. Deneyler sonucunda, sıcaklık artışının Lignin Alkalinin etkinliği üzerinde bir etkisi olmadığı görülmüştür (Kılıç, 2010).

Drelich ve arkadaşları ise sıcaklık artışı ile Diizodil ftalat plastikleştirici reaktifinin etkinliğini arttırmayı başarmışlardır. Ancak Kılıç'ın çalışmasında, Lignin Alkali hidrofobik olan PVC'nin yüzeyine adsorbe olarak bastırılmasını sağlarken; Drelich ve arkadaşları ise sodyum hidroksitin güçlü alkali çözeltisiyle ön muamele edilen ve hidrofobik özelliği önemsenmeyecek derecede azalmış PVC'nin hidrofobikliğini diizodil ftalat ile arttırarak PVC'yi yüzdürmüşlerdir (Drelich *ve diğ.,* 1999).

2006 yılında Özel'in yaptığı çalışmada, saf PET ve PVC malzemelerin sodyum hidroksit ile kıvamlandırılmasının üzerinde sıcaklık artışının olumlu etki yarattığı gözlemlenmiştir. PET ve PVC karışımı 20kg/ton NaOH ile 70^{o}de kıvamlandırılmıştır. Sonuç olarak %99,5 PVC kazanma verimiyle %100 PVC içerikli konsantre elde edilmiştir (Özel, 2006).

Kritik yüzey gerilimi, katı yüzeylerinin hidrofobik karakterden hidrofilik karaktere geçiş göstererek ıslanabildikleri yüzey gerilimi değerini ifade eder. *Gama flotasyonu,* ayrılması istenen katı maddelerin ıslanabildikleri kritik yüzey gerilimlerinin sağlanarak, maddelerden birbirinden ayrılmalarını sağlamaktır. PET ve PVC'nin krirtik yüzey gerilimleri sırasıyla 43 mN/m ve 40,2 mN/m'dir. Buchan ve Yarar, 1996'da yapmış oldukları gama flotasyonu deneyinde, %20 CH_3OH içeren flotasyon çözeltisi ve MIBC kullanarak %92 kazanma verimiyle PVC'yi yüzdürmeyi başarmışlardır. Yüzey gerilimi düşürülerek PET yüzeyi hidrofilik hale getirilmiştir, PVC'nin yüzeyi ise hidrofobik kalacaktır.

1999 yılında Shen ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada hidrofilik yapan yüzey aktif maddelerin etki mekanizması araştırılmıştır. Birçok plastik karışımı yakın yüzey enerjileri gösterdikleri için ayrılmaları zordur. Bundan dolayı birçok kez hidrofobik yüzeyler ile ilgili modifikasyon yapılması gerekmektedir. Reaktiflerin plastiklerin yüzeylerine adsorbe olması, hidrofobikliklerinin azaltılması gerekmektedir. Ayrımlı hidrofilik prosesi, farklı plastiklerin değişik ıslanabilme şartları sayesinde gerçekleşmektedir. Şekil 3.6'da yüzey aktif maddelerle

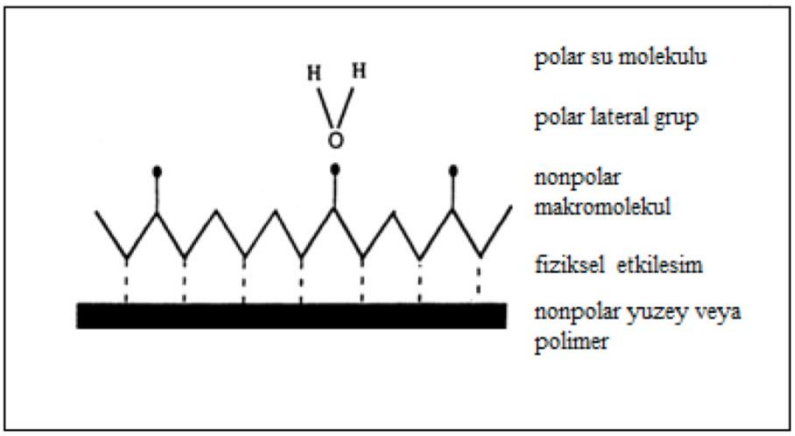
polimerlerin adsorpsiyon mekanizması görülmektedir. Adsorpsiyon ile ilgili önerilen mekanizma şu şekildedir:

a) Plastiklerin polimer zincirlerinin lateral grupları polar olmayan karbon ve hidrojen içermektedir. Bu plastik yüzeyindeki moleküller ile bastırıcı etkideki moleküller arasındaki fiziksel etkileşimi açıklar. Bu reaksiyonlar itici Van-Der-Waals kuvvetleri ve hidrojen bağlar ile olmaktadır.

b) Bazı polimerler oksijen, azot, klor gibi atomlara sahip olan polar lateral gruplar içermektedir. Bu lateral gruplar bastırıcı moleküller ile Dipol-Dipol Van-Der-Waals ve Lewis asit-baz kuvvetleri ile etkileşim halindedir.

c) Plastik yüzey ve bastırıcı moleküller arasındaki kimyasal bağlanma çok nadirdir, çünkü plastikler düşük yüzey enerjilerine sahip, flotasyon prosesi boyunca kimyasal olarak neredeyse sabittir.

d) Minimum serbest yük taşıyanlar dahil olmadığı için elektrostatik etkileşimler pek az gerçekleşir (Shen *ve diğ.,* 1999).



Şekil 3.6 : Yüzey Aktif Maddelerin Polimerlerle Adsorpsiyon Mekanizması (Shen ve diğ., 1999)

2000 yılında Le Guern ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmaya göre, PET ve PVC'nin hidrofobik olduğu, ön muamele sayesinde birisini hidrofilik yapmak mümkün olduğu bulunmuştur. Reaktiflerin içerisinde lignosülfonat, tannik asit en çok kullanılmış ve plastiklerin üzerindeki bastırıcı etkisi araştırılmış olanlardandır. Deneyler esnasında musluk suyu kullanılmıştır. Musluk suyunun içersinde 40 mg/L miktarında Ca^{+2}, 6 mg/L miktarında Mg^{+2}, 20 mg/L miktarında Na^{+} ve 6 mg/L miktarında K^{+} bulunmaktadır. 126 mg/L miktarında HCO_3^{-}, 21 mg/L miktarında Cl^{-}, 41 mg/L miktarında SO_4^{2-}, 3 mg/L miktarında NO_3^{-} bulunmaktadır. Dolayısıyla

bastırıcı etki suyun kalitesi ile ilgilidir. Saf suda yapılmış olan çalışmada lignosülfonatın bastırıcı etkisi görülmemiştir. Yani bastırıcı etki ancak musluk suyunda görülmüştür. Reaktifle muamele neticesinde PVC'nin temas açısında değişim olmazken PET'in temas açısının 10° düştüğü ve neticesinde hidrofilik olduğu gözlemlenmiştir (Le Guern ve diğ., 2000).

2002 yılında Shen ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmalara göre, POM, PVC, PET, PMMA, PC, PS ve ABS'nin yüzebilirlikleri alkil etoksilat noniyonik yüzey aktifleştirici madde varlığında azaldığı görülmüştür. Ancak her birisinin yüzebilirliği farklı azalmış, yüzebilirlikleri POM<PVC<PMMA<PET<PC<ABS<PS şeklinde sıralanmıştır. Alkil etoksilat noniyonik yüzey aktif maddesi sıvı yüzey gerilimini düşürmektedir. Bastırıcı olarak etki etmesinin nedeni sıvı yüzey gerilimini düşürmesidir. Selektif flotasyona neden olan alkil ethoxylated noniyonik yüzey aktifleştirici madde sadece tanelerin ıslanabilmesine bağlı olarak değil, onların şekline ve yoğunluğuna bağlı olarak da seçimlilik yapar. Düşük yoğunluklu daha fazla temas açısına sahip daha düşük şekil özelliklerine sahip olan plastiklerin daha yüksek yüzebilirliklere sahip oldukları saptanmıştır. Benzer yoğunluklardaki plastik karışımlarının birbirinden ayrılması mümkündür. Verimin %99, içeriğinin %97'den fazla olabildiği gözlemlenmiştir. (Shen *ve diğ.,* 2002).

Diğer bir çalışmada ise, plastiklerin (POM, PVC, PET, PMMA, PC, PS ve ABS) metil selüloz (MC) varlığında yüzdürülebilirlikleri araştırılmıştır. Metil selüloz varlığında bu yedi plastik çeşidi 3 gruba ayrılabilmektedir. İlk grup POM ve PVC içermektedir. Bunlar çok düşük metil selüloz konsantrasyonlarında bastırabilmektedir. İkinci grup PET, PMMA ve PC içermektedir ve orta derecede yüzebilme özelliklerine sahiptirler. Ayrıca bunlar herhangi bir metil selüloz konsantrasyonunda bastırılamamaktadırlar. Metil selülozun bastırıcı özellik göstermesinin nedeni, plastik yüzeylere adsorbe olmasıdır. Metil selüloz polar gruplara bağlanarak plastik yüzeylerinin hidrofilik olmasını sağlar. Ayrıca seçimli flotasyon sadece plastiklerin ıslanabilirliklerine değil tanelerinin şekline, büyüklüğüne ve yoğunluğuna bağlıdır. Parça, farklı yoğunluk, farklı şekil özellikleri ve farklı ıslanabilme özelliklerine sahip olduğunda seçimli flotasyon yapılabilmektedir (Shen *ve diğ.,* 2001).

2003 yılında Pascoe ve O'Connell'ın yapmış olduğu çalışmalara göre, yakma yöntemi plastik yüzeyine oksijenli fonksiyon grubu ilavesinde sonuç vermiştir.

PVC'nin yumuşama noktasından sonra (75°C) üzerinde hızlı bir şekilde hidrofobik yüzeye sahip olduğu ancak PET'in ise hidrofilik kaldığı gözlenmiştir. Temas açısının yumuşama noktasından sonra pH ile etkili bir şekilde değiştiği saptanmıştır. PVC'nin sıfır yük noktası pH 4'de elde edilmiştir. PET ve PVC'nin pH 4 ile 7 arasında köpürtücü kullanmadan yüzebildiği görülmüştür (Pascoe ve O'Connell, 2003).

2007 yılında Takoungsakdakun ve Pongstabodee'in yapmış olduğu çalışmalara göre, POM, PET ve PVC karışımından 500 mg/L kalsiyum lignosülfonat ıslatıcı madde olarak, pH 7 ve hava akımının hızı 220 ml/dak şartlarında ayrılır. Eğer 500 mg/L kalsiyum lignosülfonat ıslatıcı madde olarak kullanılırsa, POM'un temas açısının sırasıyla PET ve PVC'den daha küçük olduğu ölçülmüştür. Bu POM'a daha fazla ıslanma ve hidrofilik yüzey özelliği kazandırır. Sonuç olarak POM flotasyon çözeltisinin içersinde dururken PET ve PVC hava kabarcıklarına yapışır ve dolayısı ile ayrılma sağlanmış olur. PET'in PVC'den ayrılması için 500 mg/L kalsiyum lignosülfonat, %0,01 oranında $Al_2(SO_4)_3$, pH 5,8 ve hava akımı hızı 180 ml/dak şartları sağlanır. PET'in sıfır yük noktası pH 6,5; PVC'nin ise pH 5,8'dir. Sıfır yük noktası şartları sağlandığında PVC PET'ten ayrılmaktadır (Takoungsakdakun ve Pongstabodee, 2007).

Yenial'ın 2009 yılında, plastikleştirici reaktif kullanmaksızın pH=4 değerinde köpürtücü reaktif olarak MIBC kullanarak gerçekleştirmiş olduğu deney sonucunda %90,0 PET kazanma verimiyle %86,35 PET içerikli bir konsantre elde edilmiştir. PET'in eş elektrik yükü pH=4,8 ve PVC'nin eş elektrik yükü pH=3,7 değerlerin olarak belirlendiklerine göre, PET'in yüzey yükü farklılığı sebebiyle, kabarcıklara tutunarak yüzdüğü anlaşılmaktadır (Yenial, 2009).

Yenial, pH=4 değerinde plastikleştirici reaktif olarak 1000 g/ton Diethylene Glycol Dibenzoate ve köpürütücü reaktif olarak MIBC kullandığı deney sonucunda, kıvam süresi ve köpük alma süresi gibi koşulları da optimize ederek %97 PET kazanma verimiyle %91,9 içerikli bir PET konsantresi elde etmiştir (Yenial, 2009).

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, farklı katkılı PET ve PVC artıklarının yüzey özellikleri bakımından farklılıklarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu bölümde, PET ve PVC artıklarının elektrokinetik potansiyel, temas açısı, yüzey gerilimi ve infrared spektroskopi ölçümlerine yer verilecek ve elde edilen sonuçlar irdelenecektir. Plastik ürünlerin kullanımının günlük hayatımızda aldıkları rolleri ve kullanılmış plastik ürünlerin katı atıklar içerisindeki payı önceki bölümlerde incelenmiştir.

4.1. Malzeme ve Yöntem

Plastikleştirici reaktif olarak Lignin Alkali ve Diethylene Glycol Dibenzoate kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan tuzlar ise $CaCl_2$, NaCl ve KCl'dir. Ayrıca pH ayarlayıcı olarak NaOH ve HCl çözeltileri kullanılmıştır.

Elektrokinetik potansiyel ölçümleri, tuzlar veya plastikleştirici reaktifler kullanılarak farklı konsantrasyonlarda ve pH değerlerinde hazırlanan çözeltiler ile gerçekleştirilmiştir. Temas açısı ölçümleri, PET ve PVC malzemelerden elde edilmiş temiz yüzeyli levhalar kullanılarak yapılmıştır. Yüzey gerilimi ölçümleri ve FTIR ölçümleri farklı konsantrasyonlarda hazırlanan plastikleştirici reaktifler ile gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışmalarda PET şişe artıkları ve pencere doğraması yapılan atölyeden temin edilen PVC artıkları kullanılmıştır.

PET ve PVC artıklarının komple kimyasal analizleri yaptırıldı. Yapılan analize göre, CaO ve TiO_2 miktarlarında ciddi farklılıklar olduğu gözlemenmiştir. PET %0,04 Cao ve 0,82 TiO_2 içerirken, PVC'nin %19,84 CaO ve %6,74 TiO_2 içerdiği görülmektedir. Komple kimyasal analizi PET ve PVC'nin içeriklerinin analizi Çizelge 4.1'de verilmiştir.

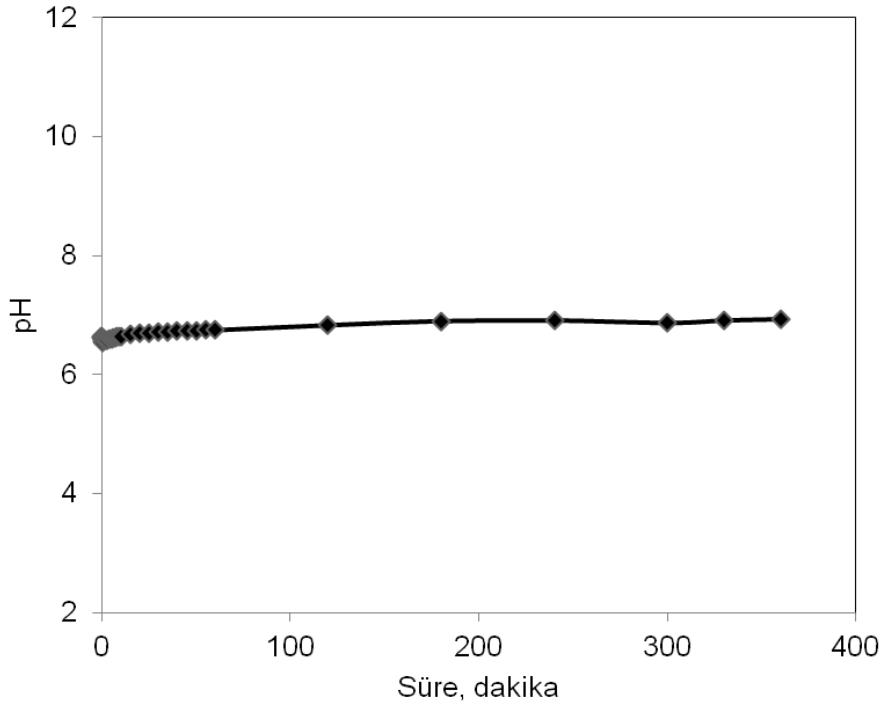
Çizelge 4.1. : PET Şişe ve PVC Pencere Profil Atıklarının Komple Kimyasal Analiz Sonuçları

Analiz (%)	PET	PVC
SiO_2	0,36	0,84
Al_2O_3	0,07	0,50
Fe_2O_3	0,04	0,11
CaO	0,04	19,84
MgO	0,32	0,42
Na_2O	0,04	0,08
K_2O	0,01	0,011
Cr_2O_3	0,82	0,011
TiO_2	0,82	6,74
MnO	0,01	0,011
P_2O_5	0,20	0,04
KK	98,09	71,40
Toplam	100,00	100,00

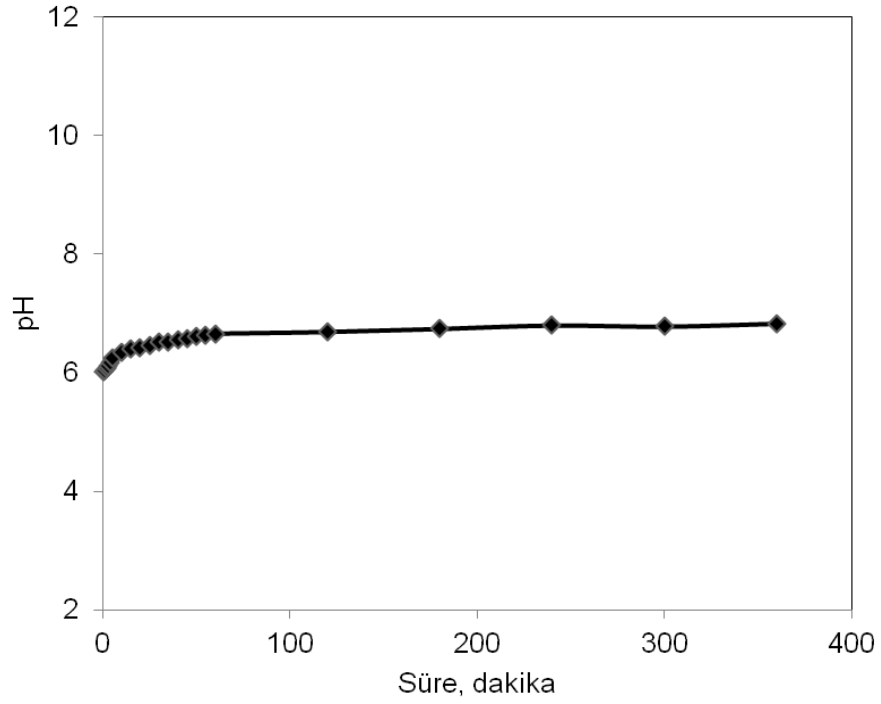
Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi, komple kimyasal analiz sonucuna göre pencere profilinin CaO oranının %20 civarında olduğu tespit edilmiştir.

4.2. PET ve PVC'nin Zamana Bağlı pH Değişimleri

Elektrokinetik potansiyel ölçümlerine başlamadan önce PET ve PVC'nin doğal ortamda pH değişimlerini gözlemlemek amacıyla %2 katı oranında hazırlanan çözeltiler manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılarak süreye bağlı pH ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar sırasıyla Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de verilmektedir.



Şekil 4.1 : PET'in Doğal Ortamdaki pH Değişimi



Şekil 4.2 : PVC'in Doğal Ortamdaki pH Değişimi

Şekil 4.1. ve 4.2'de görüldüğü gibi 360 dakikalık süre sonunda PET'in pH değeri 6,65'den 6,93'e çıkarken PVC'nin pH değeri 6,01'den 6,83'e yükselmiştir. Elde edilen değerler, herhangi bir çözünmenin gerçekleşmediğinin göstergesidir.

4.3. Elektrokinetik Potansiyel Ölçümleri

Elektrik yüklü bir yüzey ile bunu çevreleyen çözeltinin birbirine nazaran hareketini inceleyen çeşitli elektrokinetik olaylar vardır. Bunlardan faydalanarak minerallerin elektrokinetik potansiyelleri ölçülebilir. Zeta potansiyelini ölçmede kullanılan çeşitli metodlar arasında en önemlileri: Elektroforetik metod ve Streaming potential metodudur.

Bu metodlarda mineral süspansiyonu veya kolloid madde elektroliz cihazında elektrolit olarak kullanılır. Cihaza elektrik akımı verildiği zaman, çözelti ve süspansiyon arasındaki sınır hareket eder. Hareketin hızı ve yönünde yararlanarak, elektrokinetik potansiyel ve yüzey elektrik yükü hesaplanabilir. Makro elektroforetik metod ve mikro elekroforetik metod adını alan iki usulden faydalanılarak elektrokinetik potansiyeli tayin edilir.

Makro elektroforetik metoda göre çalışan cihazların en inkişaf etmiş olanı Tiselius cihazıdır. Bu cihazda U şeklinde tüpün alt kısmına süspansiyon konur, üstü saf bir sıvı ile doldurulur. Bu sıvı içine iki platin elektrot daldırılır. Elektrodlara bir potansiyel farkı uygulandığı zaman sıvı süspansiyon sınırlarının hareket ettiği görülür. Hareketin hızından faydalanılarak zeta potansiyeli hesaplanır.

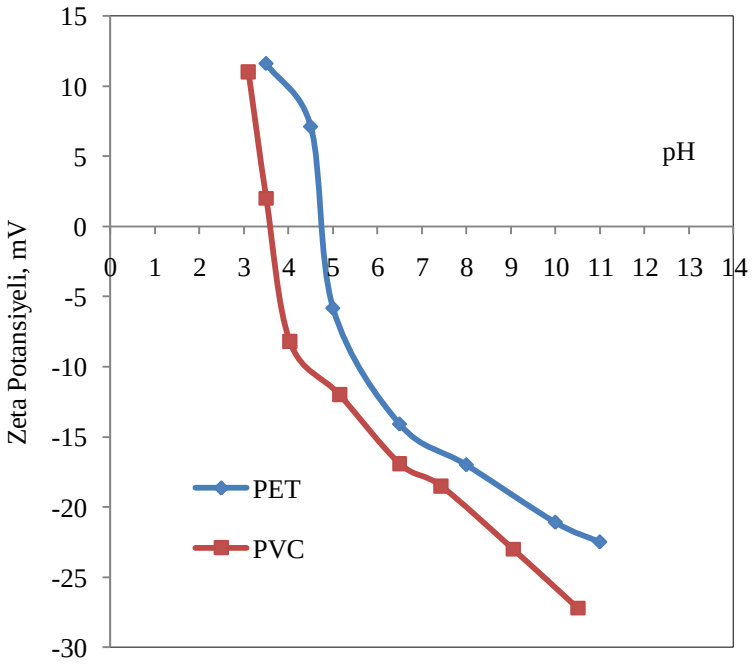
Mikro elektroforetik metodda, bir mikroskobun görüş alanına yerleştirilmiş ince bir tüp içine süspansiyon konur. Tüp tersinir elektrotlar ihtiva eder. Elektrodlara belirli bir voltaj uygulandığında, süspansiyondaki parçaların hareketi mikroskopta incelenerek hareket hızı tespit edilir (Atak, 1974).

PET ve PVC'nin elektrokinetik potansiyellerinin tespiti için yapılan ölçümlerde, mikro işlem donanımlı mikroelektroforetik metoda göre çalışan Zeta Meter 3.0 cihazı kullanılmıştır. Cihaz, voltaj ve tane hızını dikkate alarak zeta potansiyel değerini otomatik olarak hesaplamaktadır. Ölçüm işlemlerinde gerilim, iletkenliğe bağlı olarak ayarlanmıştır. Ölçümler, değişik pH değerlerinde ve organik tuzların ve plastikleştirici reaktiflerin farklı konsantrasyonlarına bağlı olarak 10 dakikalık bir kıvam süresinden sonra yapılmış ve mineral tanelerinin hareket hızları belirlenmiştir. Deneylerde saf su kullanılmış; çözeltilerin pH'larını ayarlamak amacıyla HCl ve NaOH kullanılmıştır. İyonların PET ve PVC'nin zeta potansiyeline etkilerinin incelendiği ölçümlerde NaCl, KCl ve $CaCl_2$ kullanılmıştır. Bu tuzların seçilmesinin

sebebi musluk suyunda belirli miktarlarda Na^{+}, K^{+} ve Ca^{+2} iyonları bulunmasıdır. Ölçümlerde kullanılan tuzların tamamı % 99 saflıktadır.

4.3.1. PET ve PVC'nin elektrokinetik potansiyel ölçümlerinde pH değişiminin etkisi

PET ve PVC'nin farklı pH değerlerindeki elektrokinetik potansiyeli değişimleri incelenirken pH=3 ve pH=11 değerleri arasında bir seri ölçüm yapılmıştır. PET ve PVC'nin farklı pH değerlerindeki elektrokinetik potansiyel değişimi Şekil 4.3'te verilmiştir.

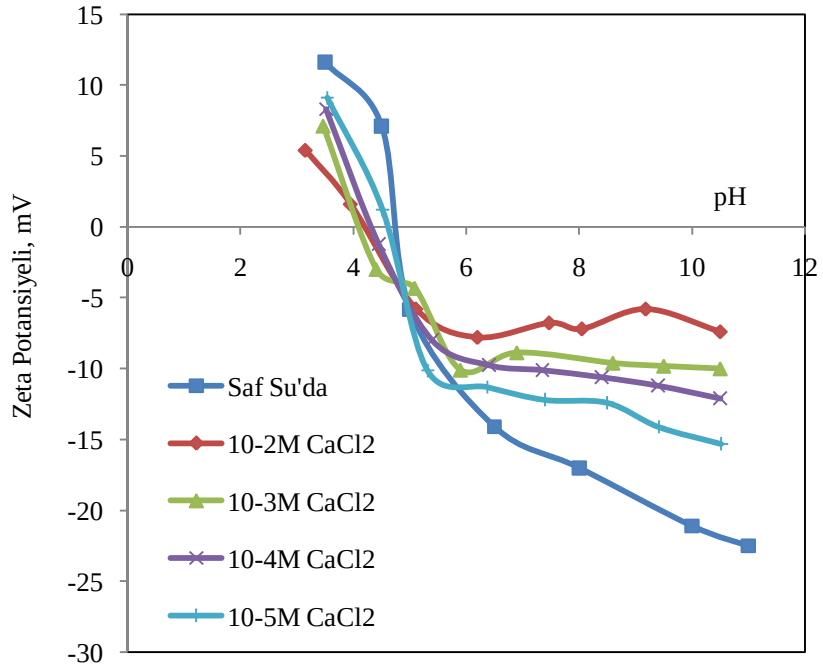


Şekil 4.3 : PET ve PVC'nin pH'ye Bağlı Elektrokinetik Potansiyellerinin Değişimi

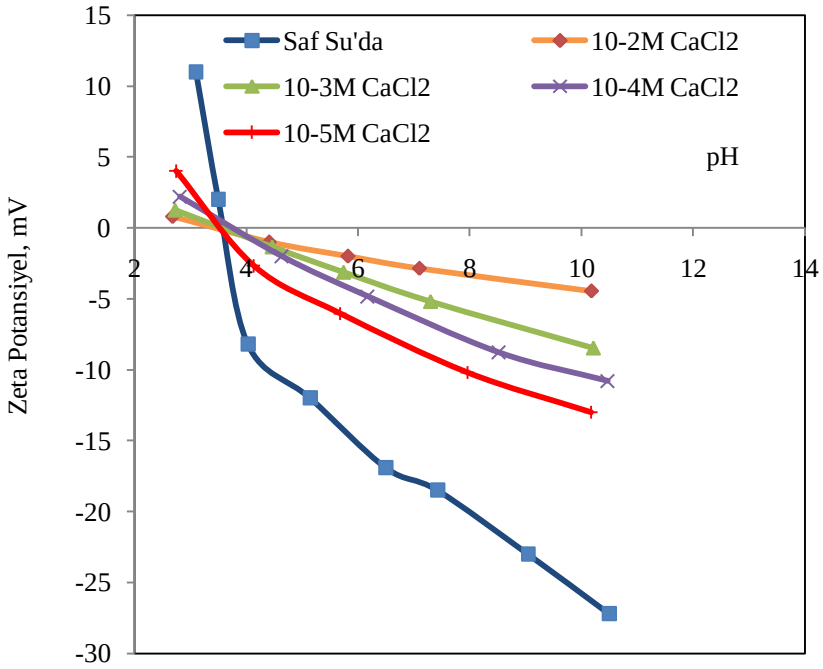
Şekil 4.3'ten görüldüğü üzere PET'in yüzey yükü düşük pH değerlerinde pozitif, yüksek pH değerlerinde ise negatif; eş elektrik noktası pH=4,8 olarak belirlenmiştir. PVC'nin eş elektrik yükü ise pH=3,7 değeri olarak belirlenmiştir.

4.3.2. PET ve PVC'nin elektrokinetik potansiyel ölçümlerinde $CaCl_2$ konsantrasyonunun etkisi

PET ve PVC'nin, 10^{-2} M, 10^{-3} M, 10^{-4} M ve 10^{-5} M $CaCl_2$ konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltileriyle farklı pH değerlerinde elektrokinetik potansiyel ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te verilmektedir.



Şekil 4.4 : PET'in $CaCl_2$ Konsantrasyonuna Bağlı Elektrokinetik Potansiyel Değişimi



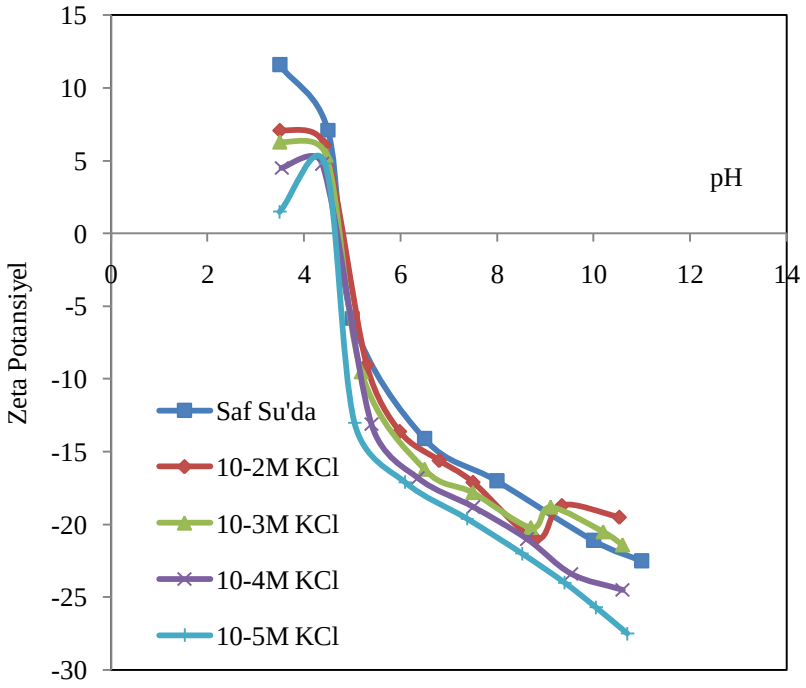
Şekil 4.5 : PVC'nin $CaCl_2$ Konsantrasyonuna Bağlı Elektrokinetik Potansiyel Değişimi

Şekil 4.4'te görüldüğü gibi, farklı pH ve $CaCl_2$ konsantrasyonlarına bağlı olarak yapılan zeta potansiyel ölçümlerinde $CaCl_2$ konsantrasyonunun artması PET'in eş elektrik noktasını da 4,8'den 4'e kadar düşürmüştür. Şekil 4.5'te ise PVC'nin eş elektrik noktasının değişmediği, elektriksel çift tabakanın sıkıştırıldığı

gözlemlenmektedir. 2009 yılında, Yenial'ın plastikleştirici reaktif kullanmaksızın pH=4 değerinde PET'i yüzdürerek ayırmıştır. Deneylerde köpürtücü reaktif olarak metil isobutil karbinol kullanılmıştır (Yenial, 2009). Eldeki veriler ışığında, pH=3,7 ve pH=4 değerleri arasında reaktif kullanmaksızın yapılan flotasyon çalışmasında, sudaki Ca^{+2} iyonlarının PVC'nin bastırılmasında etkili olacağı düşünülmektedir.

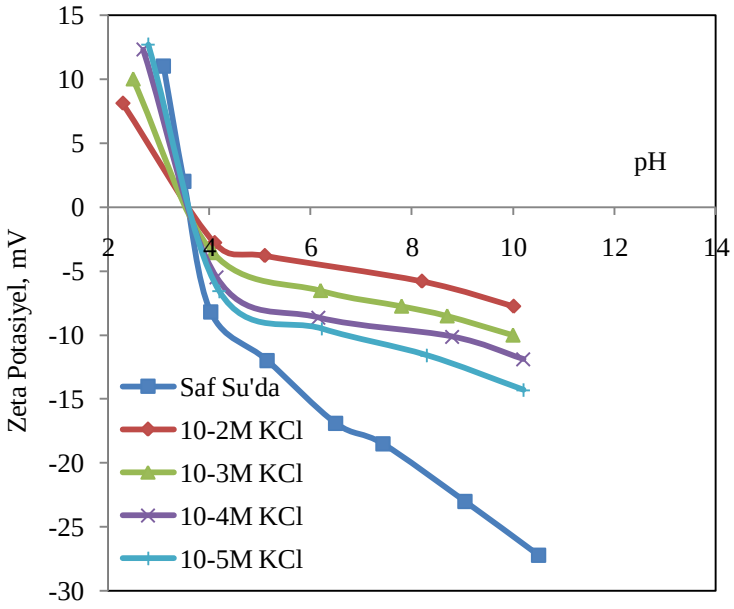
4.3.3. PET ve PVC'nin elektrokinetik potansiyel ölçümlerinde KCl konsantrasyonunun etkisi

PET ve PVC'nin, 10^{-2} M, 10^{-3} M, 10^{-4} M ve 10^{-5} M KCl konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltileriyle farklı pH değerlerinde elektrokinetik potansiyel ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de verilmektedir.



Şekil 4.6 : PET'in KCl Konsantrasyonuna Bağlı Elektrokinetik Potansiyel Değişimi

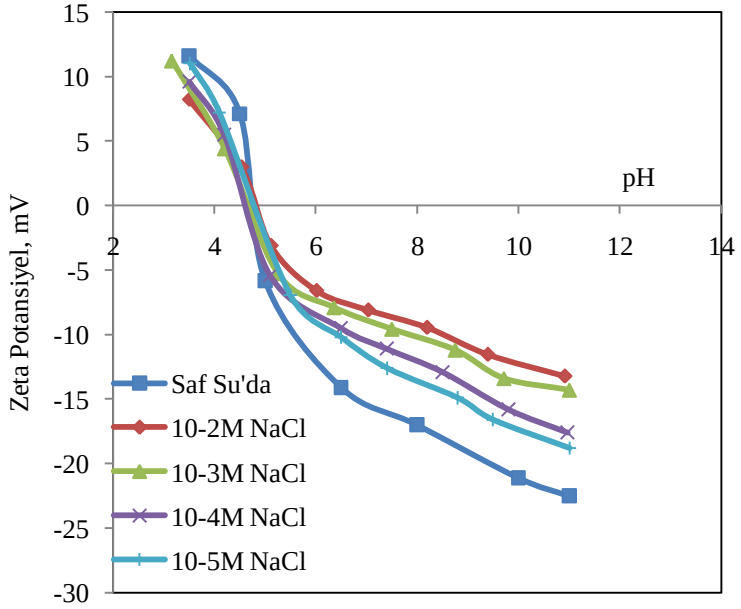
Şekil 4.6'dan da görüleceği üzere farklı konsantrasyonlardaki potasyum klorürün PET'in yüzey yüküne bir etkisi olmamaktadır. Şekil 4.7'de görüldüğü gibi, PVC'nin eş elektrik noktası pH=3,7 olarak kalmıştır; PVC'nin elektrokinetik potansiyelinde değişim gözlenmektedir. PET ve PVC'nin elektrokinetik potansiyellerinin mutlak farkı kayde değer değişikliktedir. KCl'nin, PVC'nin basılmasını sağlayarak PET ve PVC'nin seçimli ayrılmasında yardımcı rol üstlendiği görülmektedir.



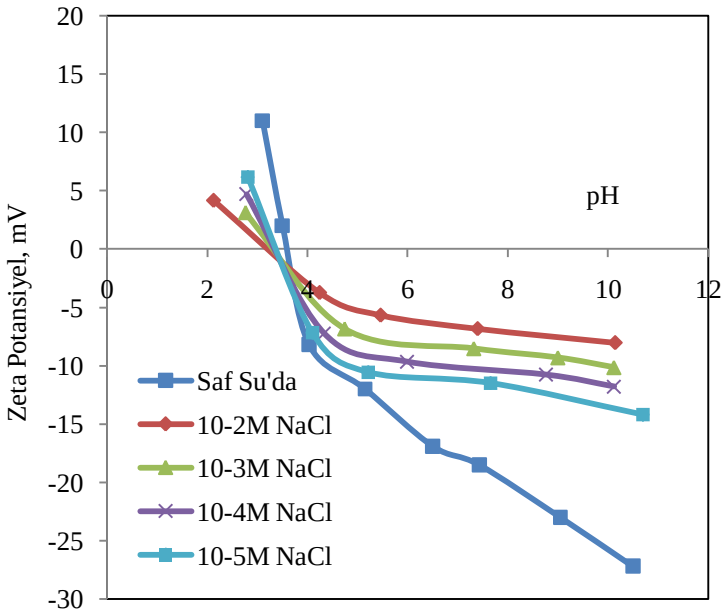
Şekil 4.7 : PVC'nin KCl Konsantrasyonuna Bağlı Elektrokinetik Potansiyel Değişimi

4.3.4. PET ve PVC'nin elektrokinetik potansiyel ölçümlerinde NaCl konsantrasyonunun etkisi

PET ve PVC'nin, 10^{-2} M, 10^{-3} M, 10^{-4} M ve 10^{-5} M KCl konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltileriyle farklı pH değerlerinde elektrokinetik potansiyel ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da verilmektedir.



Şekil 4.8 : PET'in NaCl Konsantrasyonuna Bağlı Elektrokinetik Potansiyel Değişimi



Şekil 4.9 : PVC'nin NaCl Konsantrasyonuna Bağlı Elektrokinetik Potansiyel Değişimi

Şekil 4.8 ve 4.9'dan görüleceği üzere farklı konsantrasyonlardaki sodyum klorür PET'in elektriksel çift tabakanın bastırılmasına neden olmuştur. Yüzey yükünü değiştirmede çok etkili olmamıştır. Potasyum klorür ile benzer değişim gözlenmektedir.

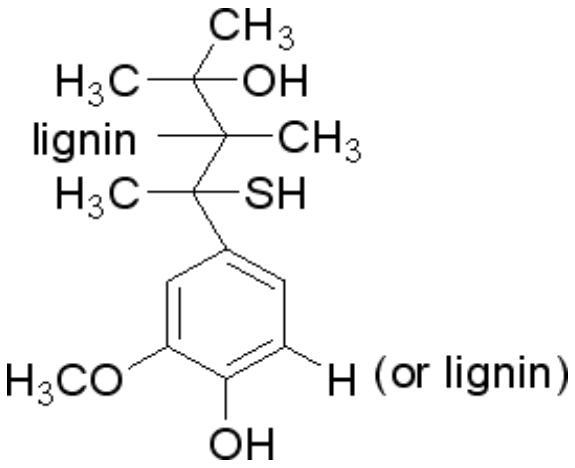
Le Guern, PET ve PVC'nin lignosülfonat ile ayrılması üzerine yaptığı çalışmasında, saf su ile gerçekleştirdiği deneylerin sonucunda lignosülfonatın etkili olmadığını gözlemlemiştir. Musluk suyu kullanarak gerçekleştirdiği deneyler sonucunda ise PET'nin temas açısını 10° düştüğünü ve hidrofilik olduğunu gözlemlemiştir. Bunun sebebini, musluk suyunun içerisinde bulunan Ca^{+2}, K^{+} ve Na^{+} iyonların olduğunu ifade etmiştir (Le Guern, 2000).

Elde edilen deney verileri göz önünde bulundurulduğunda, Ca^{+2}, K^{+} ve Na^{+} iyonlarının PVC'yi bastırmada etkili olduğunu söylemek mümkündür. Le Guern'den farklı olarak PET'in değil de PVC'nin basılmasının sebebi, kullanılan PET ve PVC artıklarının farklı katkı malzemeleri içermelerinden dolayı mümkün olabilir.

4.3.5. PET ve PVC'nin elektrokinetik potansiyel ölçümlerinde Lignin Alkali konsantrasyonunun etkisi

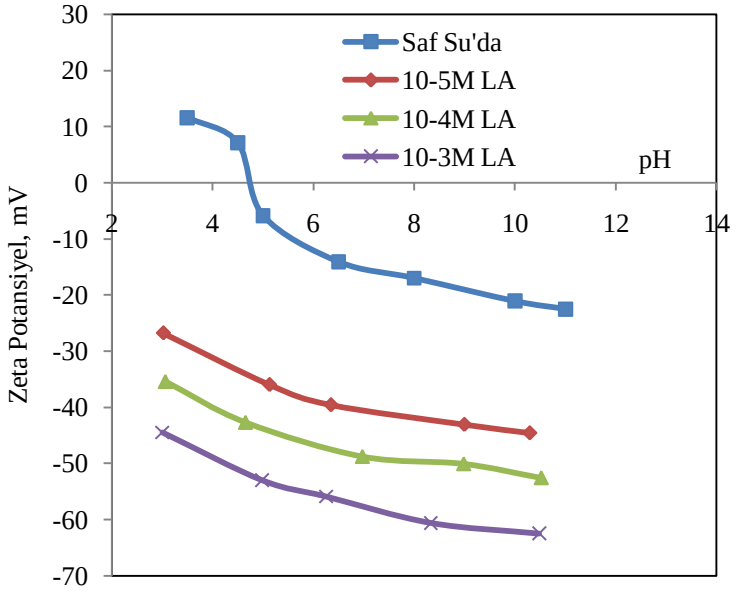
Lignin alkali; düşük sülfonat içeriklidir. Öncelikle disperse edici bir kimyasaldır. Anyonik ve noniyonik yüzey aktif maddelerle uyumludur. pH değeri; ağırlıkça %3

olduğunda 10,5 ve suda çözünebilmektedir (www.sigmaaldrich.com). Lignin alkalinin kimyasal yapısı Şekil 4.10'da verilmektedir.



Şekil 4.10 : Lignin Alkalinin Kimyasal Yapısı

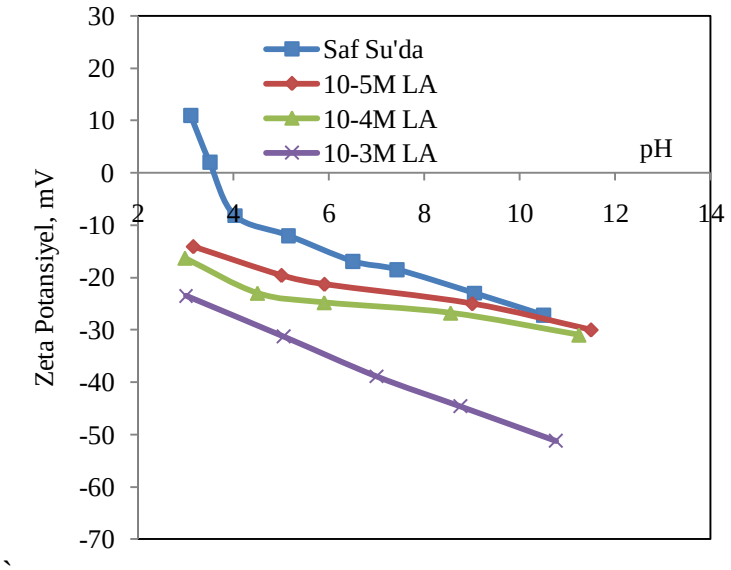
PET ve PVC'nin Lignin Alkali plastikleştirici reaktifi ile hazırlanan 10^{-2} M, 10^{-3} M, 10^{-4} M konsantrasyonlarındaki çözeltilerinin elektrokinetik potansiyel ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.11 ve 4.12'de verilmektedir.



Şekil 4.11 : PET'in Lignin Alkali Konsantrasyonuna Bağlı Elektrokinetik Potansiyel Değişimi

Şekil 4.11 ve 4.12'den, Lignin Alkalinin konsantrasyonun arttırılmasıyla hem PET'in hem de PVC'nin yüzey yüklerinin daha negatif hale geldiği görülmektedir. PET ve PVC yüklerinin mutlak değerce farkları, konsantrasyonun artmasıyla artmaktadır. Bu durum, Lignin Alkali konsantrasyonunun artmasıyla birlikte flotasyon deneylerinde

etkinliğinin artmasına ve dolayısıyla PET'in yüzdürülürken PVC'nin bastırılmasına neden olacaktır.

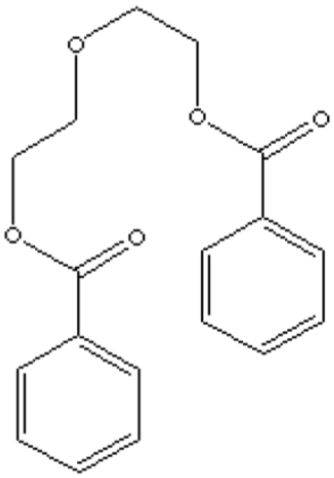


Şekil 4.12 : PVC'nin Lignin Alkali Konsantrasyonuna Bağlı Elektrokinetik Potansiyel Değişimi

Özdilek, plastikleştirici reaktif olarak lignin alkali kullandığı PET ve PVC'nin kolon flotasyonu ile ayrılması çalışması neticesinde, %99,8 PET kazanma verimiyle %99,93 PET içerikli konsantre elde etmiştir. Yüzen PET ürün içerisindeki PVC içeriği %0.07 düzeyine kadar düşürülmüştür (Özdilek, 2009).

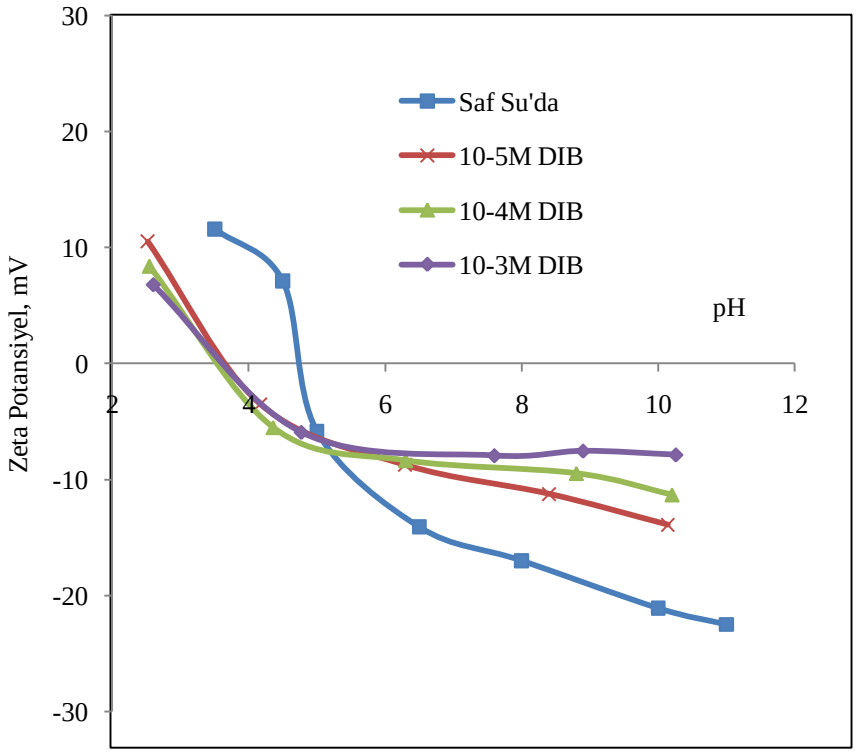
4.3.6. PET ve PVC'nin elektrokinetik potansiyel ölçümlerinde Diethylene Glycol Dibenzoate konsantrasyonunun etkisi

Diethylene Glycol Dibenzoate esteri, kimyasal olarak sabit özelliklere ve yüksek kaynama sıcaklığına sahiptir. Polimerlerin içersinde çok iyi, suyun içersinde ise biraz çözünebilir. Polivinil asetat ve polivinil klorid ile mükemmel bir uyumluluk gösterdiği için kullanılabilir. PVA homopolimer ve kopolimer, PVC için plastikleştirici olarak kullanılabilir noniyonik bir yüzey aktif maddedir. Kozmetik alanında da yumuşatıcı olarak kullanılmaktadır. Görünüşü sarı renkli olup minimum %98 ester içermektedir. Maksimum %0,1 asitliği vardır. Özgül ağırlığı 1,135-1,139 arasında olup maksimum %0,1 nem içermektedir. Viskozitesi yüksek bir akışkandır. 28°C de erir. 235-237°C de ise kaynamaktadır (www.chemicalland21.com). Kimyasal formülü $C_{18}H_{18}O_5$'tir. Diethylene Glycol Dibenzoate kimyasal yapısı Şekil 4.13'teki gibidir.

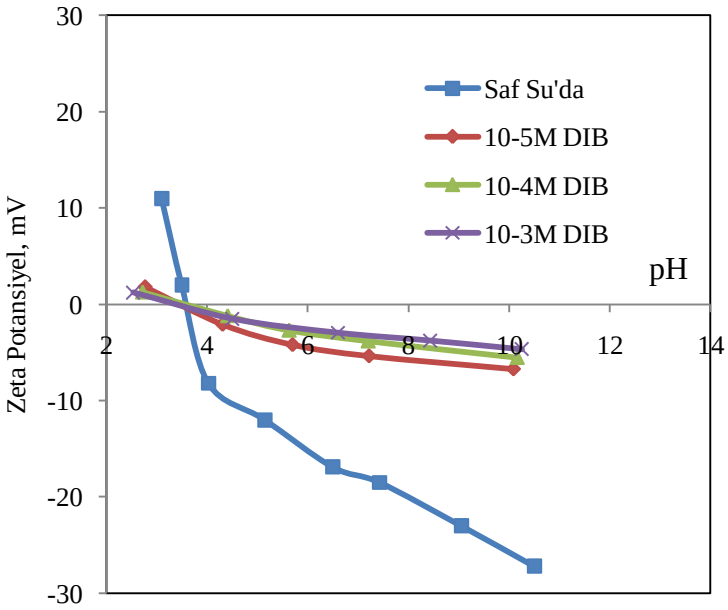


Şekil 4.13 : Diethylene Glycol Dibenzoate Kimyasal Yapısı

PET ve PVC'nin Diethylene Glycol Dibenzoate plastikleştirici reaktifi ile hazırlanan 10^{-2} M, 10^{-3} M, 10^{-4} M konsantrasyonlarındaki çözeltilerinin elektrokinetik potansiyel ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.14 ve 4.15'te verilmiştir.



Şekil 4.14 : PET'in Diethylene Glycol Dibenzoate Konsantrasyonuna Bağlı Elektrokinetik Potansiyel Değişimi



Şekil 4.15 : PVC'nin Diethylene Glycol Dibenzoate Konsantrasyonuna Bağlı Elektrokinetik Potansiyel Değişimi

Şekil 4.14 ve 4.15'te görüldüğü üzere, Diethylene Glycol Dibenzoate konsantrasyonunun arttırılmasına bağlı olarak PET'in eş elektrik noktası pH=4,8'den pH=3,8 değerine taşınmıştır. PVC'nin eş elektrik noktası, pH=3,7, ise değişmemiştir. Çizelge 4.2'de Yenial'ın 1000 g/ton Diethylene Glycol Dibenzoate kullanarak farklı pH değerlerinde gerçekleştirdiği deney sonuçlarını göstermektedir.

Çizelge 4.2. : Dietilen Glikol Dibenzoat kullanılarak yapılan flotasyon deney sonuçları (Yenial, 2009)

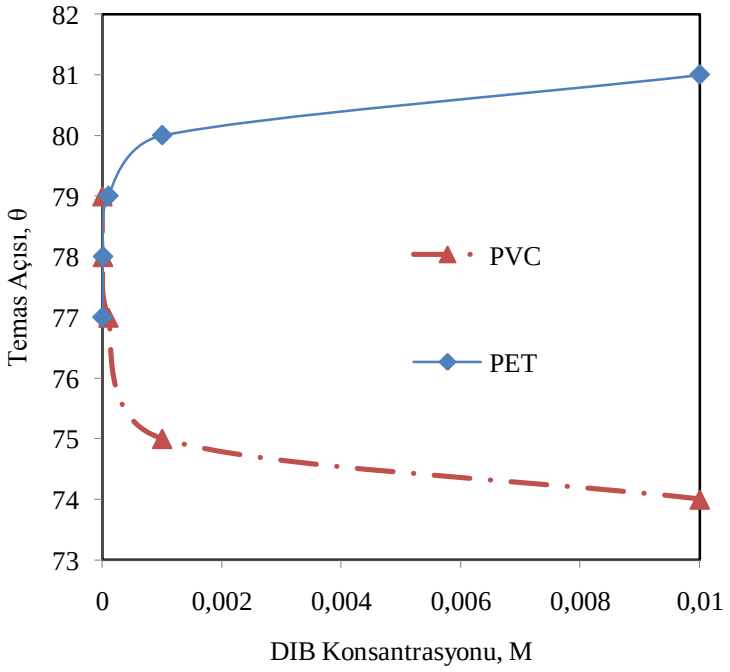
pH	Ürünler	Miktar, %	İçerik, %		Verim, %	
			PET	PVC	PET	PVC
4	Yüzen	57,9	86,18	13,82	99,7	16.0
	Batan	42,1	0,30	99,70	0,3	84.0
	Toplam	100.0	50.00	50.00	100.0	100.0
6	Yüzen	61,8	62,72	37,28	77,5	46.0
	Batan	38,2	29,46	70,54	22,5	54.0
	Toplam	100.0	50.00	50.00	100.0	100.0
8	Yüzen	70,1	38,49	61,51	54.0	86,3
	Batan	29,9	77.00	23.00	46.0	13,7
	Toplam	100.0	50.00	50.00	100.0	100.0
10	Yüzen	62,7	57,67	42,33	72,3	53,1
	Batan	37,3	37,09	62,91	27,7	46,9
	Toplam	100.0	50.00	50.00	100.0	100.0

Yenial 2009 yılında, pH=4 değerinde Diethylene Glycol Dibenzoate kullanarak yaptığı flotasyon deneyleri sonucunda %99,7 PET kazanma verimiyle %86,18 PET içerikli konsantre elde etmiştir (Yenial, 2009). Elde edilen elektrokinetik potansiyel verileri ile Yenial'ın flotasyon deney verileri göz önüne alındığında, Diethylene Glycol Dibenzoate kullanarak pH 3,7'de yapılacak bir flotasyon deneyinden daha iyi bir sonuç elde etmenin mümkün olabileceği düşünülebilir.

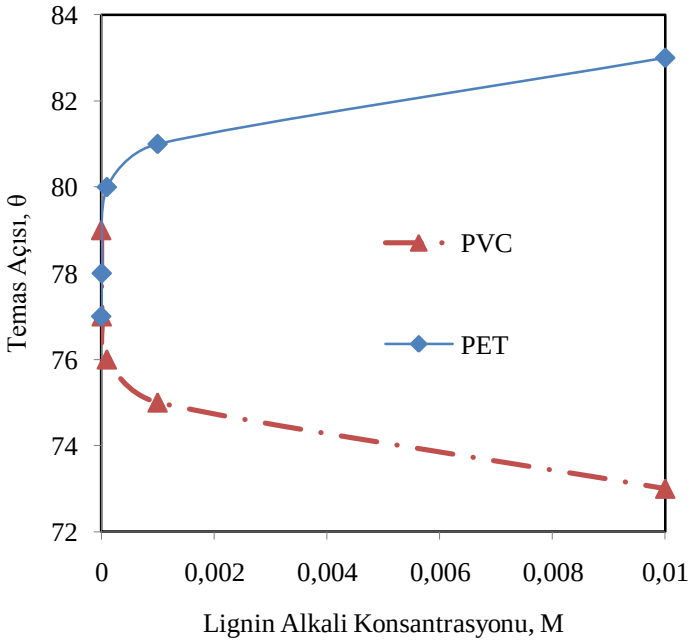
4.4. Temas Açısı Ölçümleri

Hidrofob, Yunanca hidros (su) ve fobos (korku) sözcüklerinden türemiştir. Bir molekülün sudan kaçınma özelliğidir. Hidrofobik moleküller genelde apolardır ve bu yüzden diğer nötür moleküller ve apolar çözücüler ile etkileşimleri termodinamik olarak daha kararlıdır. Suda bulunan hidrofobik moleküller genelde kümelenirler. Hidrofobik bir yüzeyin üzerinde bulunan suyun temas açısı yüksek olur. Bu nedenle ıslanabilirlikleri çok azdır veya yoktur.

PET ve PVC'nin Diethylene Glycol Dibenzoate (DIB) ile gerçekleştirilen temas açısı ölçümleri Şekil 4.16'da, PET ve PVC'nin Lignin Alkali ile gerçekleştirilen temas açısı ölçümleri Şekil 4.17'de gösterilmektedir.



Şekil 4.16 : PET ve PVC'nin Diethylene Glycol Dibenzoate (DIB) ile Gerçekleştirilen Temas Açısı Ölçüm Değerleri

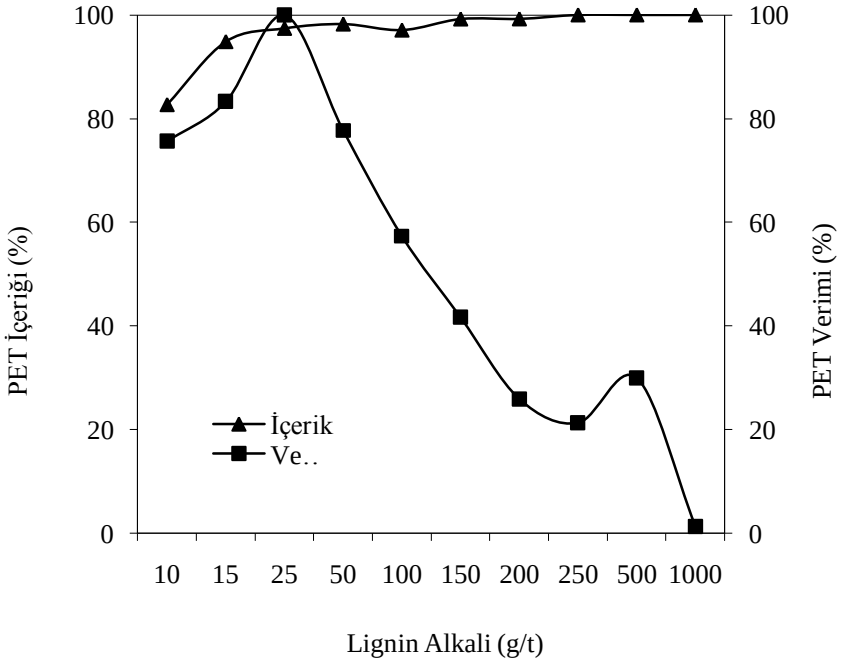


Şekil 4.17 : PET ve PVC'nin Lignin Alkali ile Gerçekleştirilen Temas Açısı Ölçüm Değerleri

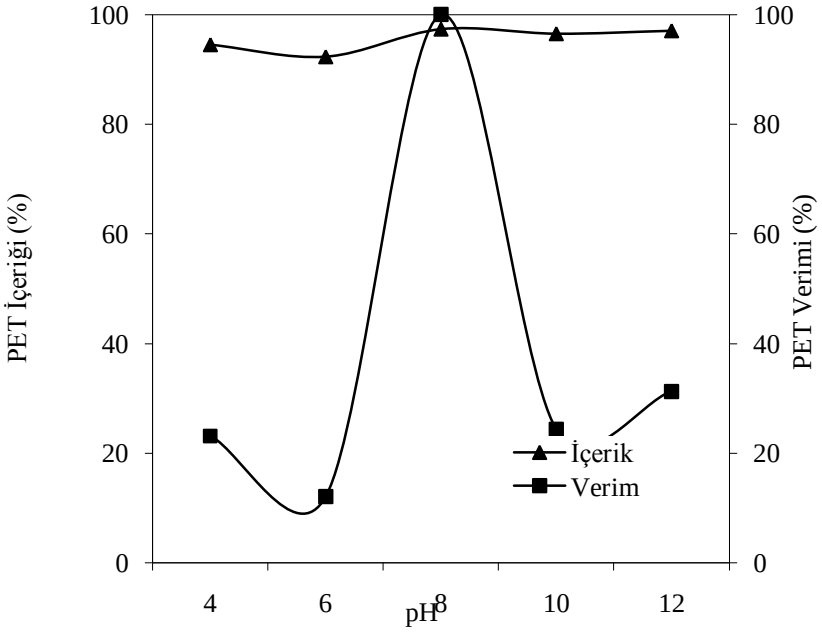
Düz levhalar halinde temin edilen PET ve PVC numuneleri ile %1'lik Diethylene Glycol Dibenzoate ve Lignin Alkali çözeltilerinden sırasıyla 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4} ve 10^{-5} molar konsantrasyonlarında hazırlanan yeni çözeltiler kullanılarak ölçümler gerçekleştirilmiştir. Temas açısı ölçümleri Rame Hart Inc. Marka Goniometre ile yapılmıştır. Bu işlem için öncelikle temiz mikroskop camı yüzeyinde temas açısı kalibrasyonu yapılmıştır.

PVC levhanın üzerine saf su damlatılarak yapılan deney sonucu elde edilen temas açısı 79 derecedir ve elde edilen bu sonuç J.-S. Cho'nun PVC levha ile ölçmüş olduğu 80 derecelik temas açısı değerine çok yakındır (J.-S. Cho, 2000). PET levhanın üzerine damlatılarak yapılan deney sonucunda ise 77 derecelik temas açısı, Janczuk ve arkadaşlarının PET levhayı yıkayarak ve saf su ile distile ettikten sonra elde ettikleri 76,5 derece temas açısına yakın bir sonuçtur (B. Janczuk ve *diğ.*, 1989). Şekil 4.16 ve 4.17'den görüldüğü üzere, her iki plastikleştirici reaktif konsantrasyonu arttıkça, PET'in plastikleştirici reaktifle olan temas açısı artarken PVC'ninki düşmektedir. Bu da 0,01 M reaktif konsantrasyonu ile gerçekleştirilecek olan flotasyon deneyinde PET'in yüzeceği, PVC'nin ise batacağı anlamına gelmektedir. Yapılan araştırma çalışmaları da bu varsayımı doğrular niteliktedir. Özdilek, 2009 yılındaki çalışmasında, Lignin Alkali miktarını 25 g/t olarak belirlemiş ve uygun

pH'nın doğal pH=8 olduğunu gözlemlemiştir. 25 g/t Lignin Alkali miktarı, 0,01 M konsantrasyonuna denk gelmektedir. Şekil 4.18'de Lignin Alkali miktarının etkisi görülmektedir. Lignin Alkali miktarının belirlenmesinin ardından uygun pH değeri pH=8 olarak belirlenmiştir. pH değerinin etkisi Şekil 4.19'da görülmektedir.



Şekil 4.18 : Lignin Alkali Miktarının Etkisi

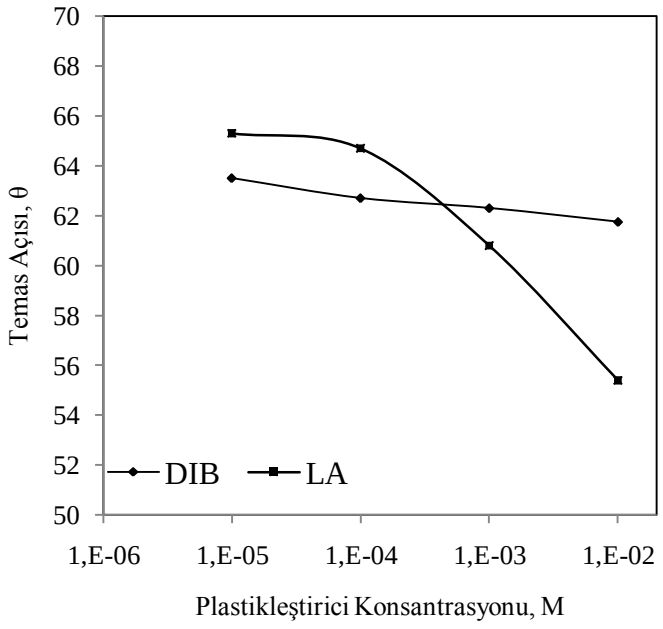


Şekil 4.19 : pH Değerinin Etkisi

pH=8 olarak belirlenmesinin ardından plastikleştirici reaktif olarak lignin alkali kullanılan PET ve PVC'nin kolon flotasyonu ile ayrılması çalışmasında optimum hava miktarı 50 L/sa ve optimum kolon yüksekliği 75 cm olarak belirlendikten sonra %99,93 içerik ve %99,8 verim ile PET konsantresi elde edilmiştir. Yüzen PET ürün içerisindeki PVC içeriği %0.07 düzeyine kadar düşürülmüştür (Özdilek, 2009). Başka bir araştırma çalışmasında ise PET ve PVC'nin kolon flotasyonu ile ayrılmasında plastikleştirici reaktif olarak Diethylene Glycol Dibenzoate kullanılmıştır. Optimum koşullarda, iki kademede gerçekleştirilen kolon flotasyonu deneyleri sonucunda PET, %100 içerik ve %84,3 verim ile kazanılmıştır (Yenial, 2009).

4.5. Yüzey Gerilimi Ölçümleri

Yüzey gerilimi ölçümleri Krüss marka deney düzeneğinde Ring Metodu yöntemi ile gerçekleştirilen deneylerde öncelikle yüzey gerilimi değeri bilinen saf su ile ölçüm alınarak deney düzeneğinin kalibrasyonu kontrol edilmiştir. Saf su ile yapılan ölçümde elde edilen değer, literatürde yer aldığı gibi 72,8 mN/m olarak ölçülmüştür. %1'lik Diethylene Glycol Dibenzoate ve Lignin Alkali çözeltilerinden sırasıyla 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4} ve 10^{-5} molar konsantrasyonlarında hazırlanan yeni çözeltilerle ölçümler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.20'de verilmektedir.



Şekil 4.20 : Diethylene Glycol Dibenzoate (DIB) ve Lignin Alkali ile Gerçekleştirilen Yüzey Gerilimi Ölçümleri

Şekil 4.20'den görüleceği üzere, Lignin Alkali'nin yüzey gerilimi DIB'e göre daha düşük bulunmuştur. Bu sonuç da, Lignin Alkali ile gerçekleştirilecek bir flotasyon deneyinde oluşacak küçük boyutlu köpüklerin ortamda daha uzun süre kalarak flotasyon verimini artırmasına yol açacağı şeklinde yorumlanabilir (Atak, 1974).

4.6. Infrared Spektroskopi (FTIR) Ölçümleri

PET ve PVC'nin Diethylene Glycol Dibenzoate (DIB) ve Lignin Alkali arasındaki adsorpsiyonun türünü ortaya koyabilmek için Fourier Transform Infrared Spektroskopi (FTIR) ile ölçümleri Perkin Elmer Spectrum One FT-IR cihazı ile yapılmıştır.

Adsorbsiyon ölçümleri, %1'lik DIB ve Lignin Alkali çözeltileri ve bu çözeltilerin 10^{-3}M konsantrasyonundaki çözeltileri ile 10 dakika şartlandırılmış PET ve PVC ile hazırlanan çözeltileri ve katkısız PET ve PVC ile gerçekleştirilmiştir.

Deneylerde saf PET-PVC malzemelerinin ve saf Diethylene Glycol Dibenzoate (DIB) ve Lignin Alkali plastikleştirici reaktifleri ile 10^{-3}M konsantrasyonunda şartlandırılan PET-PVC malzemelerinin FTIR spektrumları alınmıştır. Daha sonra bu spektrumlar birbirleriyle çakıştırılmış ve elde edilen eğriler sırasıyla Ek A.1, A.2, A.3, ve A.4'te verilmektedir.

Polar olmayan karbon ve hidrojen içeren plastiklerin polimer zincirlerinin lateral gruplarının baskın olması, plastik yüzeyleri ile plastikleştirici reaktifler arasında fiziksel bir adsorpsiyona yol açmaktadır. Buradaki karşılıklı etki kuvvetleri, hidrojen bağlarında olduğu gibi dağıtıcı Van der Waals bağlarını da içermektedir.

Plastiklerle daha önce gerçekleştirilen FTIR ölçümlerinde belirtildiği gibi plastik yüzeyinin polimerleriyle plastikleştirici reaktiflerin molekülleri arasında kimyasal adsorpsiyon çok nadir görülmektedir. Bunun sebebi de, plastiklerin yüzey enerjilerinin düşük olması ve flotasyon prosesi sırasında neredeyse kimyasal olarak asal olmasıdır.

Plastiklerle plastikleştirici reaktiflerin ayrı ayrı ve bir arada bulunduğu FTIR ölçümlerinden anlaşılacağı üzere plastikleştirici reaktiflerin plastikler üzerine fiziksel olarak adsorblandığı görülmektedir. Bunun da nedeni, plastiklerle plastikleştirici reaktiflerdeki mevcut piklerin ikisini bir arada bulunduğu eğrilerde de mevcut

olmasıdır. Katı ve sıvı fazların bir arada bulunduğu durumlarda herhangi farklı bir pike rastlanmamaktadır.

Bütün bu veriler göz önüne alındığında, PET ve PVC'nin Lignin Alkali ve DIB ile gerçekleştirilen FTIR ölçümleri sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

PET ve PVC molekülleri ile Lignin Alkali ve DIB molekülleri arasında fiziksel bir adsorpsiyon gerçekleşmektedir.

Karşılıklı etkileşim kuvvetleri hidrofobik etkileşimler ve elektrostatik kuvvetleri içermektedir. Plastiklerin adsorpsiyonunda hidrojen bağları olmamaktadır.

5. SONUÇLARIN İRDELENMESİ

Değerlendirilebilir atıkların kaynağında ayrı toplanması, bu atıkların katı ayırma atık tesislerinde işlenerek özelliklerine göre daha homojen gruplara sınıflandırılması, atıkların bu şekilde tekrar kullanılabilecek ve ikincil hammadde haline getirilebilecek nitelikte elde edilmesi "geri kazanım" olarak tanımlanır. Ayrıca değerlendirilebilir nitelikteki atıkların geri kazanılmasıyla alternatif hammadde kaynakları sağlanmasının yanında, atıkların doğada terk edilmesini önleyerek çevre temizliğine de katkıda bulunulmaktadır.

Plastik geri dönüşümünde en çok başvurulan yöntemler yüzdürme-batırma, mekanik ayırma ve flotasyon uygulamalarıdır.

PET ile PVC'nin yoğunlukları birbirlerine çok yakın olduğundan ve doğal olarak hidrofob malzemeler olduklarından, yüzey özelliklerinin uygun plastikleştirici reaktifler kullanılması suretiyle değiştirilerek flotasyonla ayrılmaları mümkündür.

PET'in farklı pH değerlerindeki elektrokinetik potansiyeli değişimi incelendiğinde eş elektrik noktasının 4,8 olduğu, PVC'nin eş elektrik noktasının da pH=3,7 olduğu tespit edilmiştir.

Değişik NaCl, KCl ve $CaCl_2$ konsantrasyonlarında, PET'in farklı pH değerlerindeki elektrokinetik potansiyeli değişimi incelendiğinde, Na^+, K^+ ve Ca^+ iyonlarının bastırıcı etkileri olduğu görülmüştür. Yenial'ın, pH=4 değerinde herhangi bir plastikleştirici reaktif kullanmaksızın yaptığı flotasyon deneyinde, PVC malzemeyi bastırmak suretiyle PET konsantresi elde ettiği bilinmektedir (Yenial, 2009).

%1'lik DIB ve Lignin Alkali çözeltilerinden sırasıyla 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4} ve 10^{-5} molar konsantrasyonlarında hazırlanan yeni çözeltilerle temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Her iki plastikleştirici reaktif konsantrasyonu arttıkça, PET'in plastikleştirici reaktifle olan temas açısı artarken PVC'ninki düşmektedir. 0,01 M reaktif konsantrasyonu ile gerçekleştirilecek olan flotasyon deneyinde PVC'nin bastırılacağı anlaşılmaktadır. Yapılan araştırma çalışmaları da bu varsayımı doğrular niteliktedir. Plastikleştirici reaktif olarak lignin alkali kullanılan PET ve PVC'nin

kolon flotasyonu ile ayrılması çalışmasında PET, %99,93 içerik ve %99,8 verim ile geri kazanılmıştır. Yüzen PET ürün içerisindeki PVC içeriği %0.07 düzeyine kadar düşürülmüştür (Özdilek, 2009). Başka bir araştırma çalışmasında ise PET ve PVC'nin kolon flotasyonu ile ayrılmasında plastikleştirici reaktif olarak Diethylene Glycol Dibenzoate kullanılmıştır. Optimum koşullarda, iki kademede gerçekleştirilen kolon flotasyonu deneyleri sonucunda PET, %100 içerik ve %84,3 verim ile geri kazanılmıştır (Yenial, 2009).

Lignin Alkali'nin yüzey gerilimi DIB'e göre daha düşük bulunmuştur. Bu sonuç da, Lignin Alkali ile gerçekleştirilecek bir flotasyon deneyinde oluşacak küçük boyutlu köpüklerin ortamda daha uzun süre kalarak flotasyon verimini artırmasına yol açacağını gösterir (Atak, 1974).

PET ve PVC'nin Diethylene Glycol Dibenzoate (DIB) ve Lignin Alkali arasındaki adsorpsiyonun türünü ortaya koyabilmek için Fourier Transform Infrared Spektroskopi (FTIR) ile ölçümleri yapılmıştır. Deneylerde saf PET-PVC malzemelerinin ve saf Diethylene Glycol Dibenzoate (DIB) ve Lignin Alkali plastikleştirici reaktifleri ile 10^{-3}M konsantrasyonunda şartlandırılan PET-PVC malzemelerinin FTIR spektrumları alınmıştır. Daha sonra bu spektrumlar birbirleriyle çakıştırılmıştır. Sonuçta PET ve PVC molekülleri ile Lignin Alkali ve DIB molekülleri arasında fiziksel bir adsorpsiyonun gerçekleştiği anlaşılmıştır.

Literatür çalışmaları incelendiğinde, Özdilek'in 2009 yılında Lignin Alkali ile elde ettiği optimum sonuç değerleri PET ve PVC'nin verimli olarak ayrılmasını sağladığı görülmektedir. Doğal pH değerinde yapılan deneylerden, 25 g/ton Lignin Alkali plastikleştirici reaktifi ve 1000 g/ton MIBC köpürtücü reaktifi kullanılarak elde edilmiştir. Hava miktarı 50 L/sa ve flotasyon kolonunun yüksekliği 75 cm'dir. Belirtilen koşullarda %99,93 içerik ve %99,8 verim PET ile geri kazanılmıştır. Yüzen PET ürün içerisindeki PVC içeriği %0.07'dir (Özdilek, 2009).

KAYNAKLAR

Atak, S., 1990. "Flotasyon İlkeleri ve Uygulaması", *İTÜ Yayınları*.

Alp, S., 2003. İstanbul Ticaret Odası Plastik Sektör Raporu.

Benkli, E., 2003. "Kompleks Bakır Cevherlerinin Kolon Flotasyonu İle Zenginleştirilmesi", İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Cevher Hazırlama Programı Yüksek Lisans Tezi.

Buchan R, Yarar B., 1996. "Application of Mineral-Processing Technology to Plastic Recycling", *Mining Engineering*, 48(11), s 69-72.

Devlet Planlama Teşkilatı, 2001. "Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı", Plastik Ürünleri Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu, DPT: 2547-ÖİK:563.

Devlet Planlama Teşkilatı, 2004. "Türkiye Plastik Sektör Raporu".

Drelich, J., Kim, J. H., Payne, T., Miller, J. D., Kobler, R. W., 1999., "Purification of polyethylene terephthalate from polyvinyl chloride by froth flotation for the plastics (soft-drink bottle) recycling industry", Separation and Purification Technology, Cilt.15, s.9–17.

Eraslan, İ. H., Karataş, A., Kaya, H., 2007. "Türk Plastik Sektörünün Rekabetçilik Analizi", *İstanbul Ticaret Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, Cilt.11, s.203-219.

Güler, Ç., Çobanoğlu, Z.,1997. "Plastikler", Sağlık Projesi Genel Koordinatörlüğü.

Kılıç, M., 2010. "Katkılı PET ve PVC Atıklarının Seçimli Olarak Ayrılmasına Yönelik Kolon Flotasyonu Parametrelerinin İncelenmesi", İTÜ *Cevher ve Kömür Hazırlama Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Bitirme Tezi*.

Kıralp, S., Özkoç G., Erdoğan, S., Çamurlu, P., Doğan, M., Baydemir, T., 2007. "Modern Çağın Malzemesi Plastikler", ODTÜ Bilim ve Toplum Kitapları Dizisi ODTÜ Yayıncılık.

Le Guern, C., Conil, P., Houot, R., 2000. "Role of Calcium Ions in the Mechanism of Action of a Lignosulphonate used to Modify the Wettability of Plastics for their Separation by Flotation", *Minerals Engineering*, Cilt.13 (1), s.53-63.

Marques, G. A., Tenório, J. A. S., 2000. "Use of Froth Flotation to Separate PVC/PET Mixtures", *Waste Management*, Cilt.20, s.265-269.

Özel, D., Güney, A., Alpyıldız, S., Kangal, O., 2006.," Recycling Processing of plastics by flotation", *International Mineral Processing Congress*, s.2245-2248

Pascoe, R. D., O'Connell, B., 2003. "Flame Treatment for the Selective Wetting and Separation of PVC and PET", *Waste Management*, Cilt.23, s.845–850.

Sevencan, F., Vaizoğlu, S. A., 2007. "Pet ve Geri Dönüşümü", *TSK Koruyucu Hekimlik Bülteni*, Cilt.6 (4), s.307-312.

Shen, H., Forssberg, E., Pugh, R. J., 1999. "A Review of Plastics Waste Recycling and the Flotation of Plastics" *Resources, Conservation and Recycling*, Cilt.25, s.85–109.

Shen, H., Forssberg, E., Pugh, R. J., 2001. "Selective Flotation Separation of Plastics by Chemical Conditioning with Methyl Cellulose", Resources, *Conservation and Recycling*, Cilt.35, s.229–241.

Shen, H., Pugh, R. J., Forssberg, E., 2002. "Floatability, Selectivity and Flotation Separation of Plastics by using a Surfactant", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Cilt.196, s.63–70.

Singh, B. P., 1998. "Wetting Mechanism In The Flotation Separation of Plastics", *Filtration & Separation*, s.525–527.

Takoungsakdakun, T., Pongstabodee, S., 2007. "Separation of Mixed Post-Consumer PET–POM–PVC Plastic Waste Using Selective Flotation", *Separation and Purification Technology*, Cilt.54, s.248–252.

T.C. Başbakanlık Dış Ticaret Müsteşarlığı, 2006. "Dış Ticaret İstatistikleri".

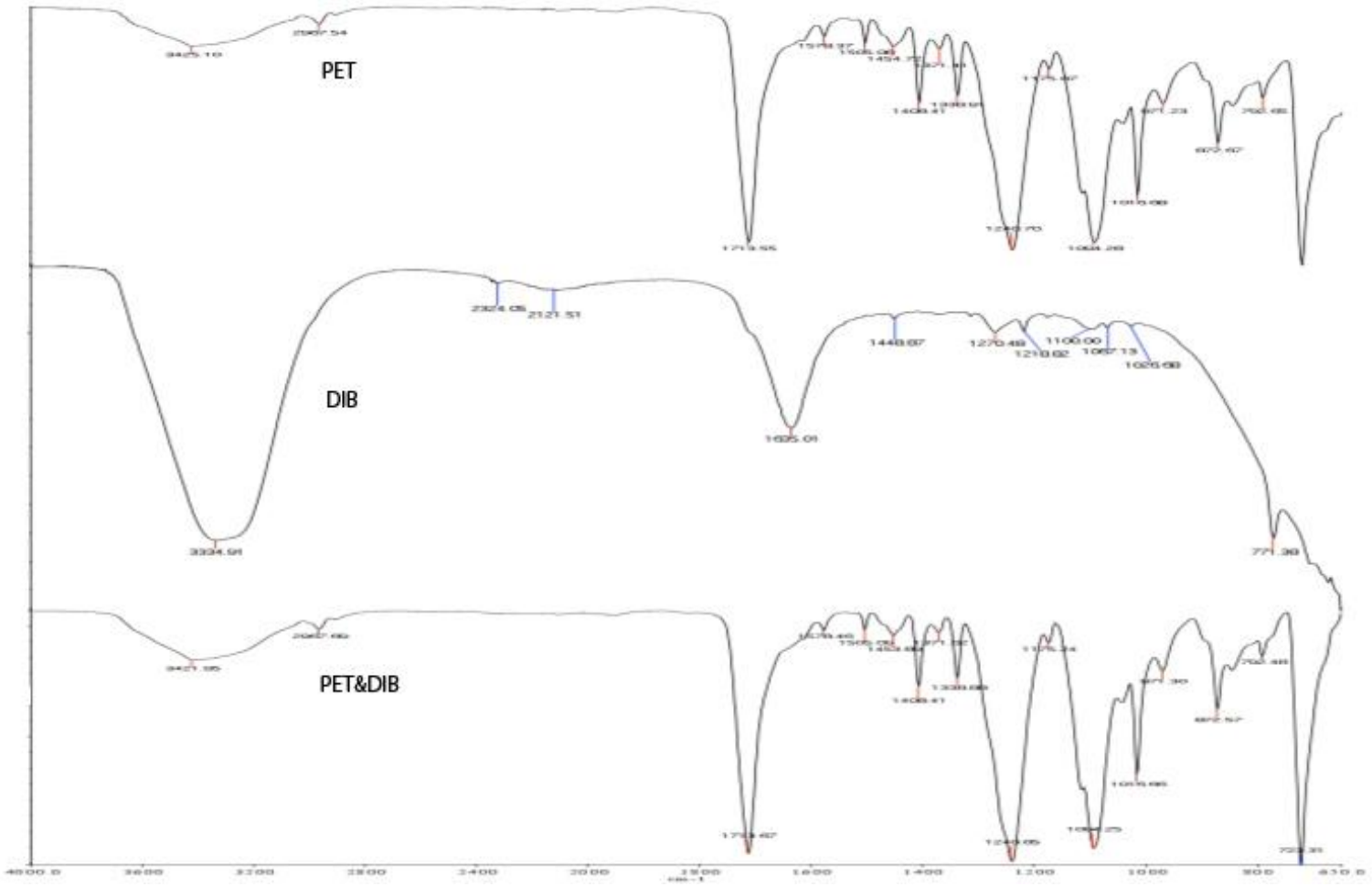
Yarman, Ş., M., 2005. "PETKİM Petrokimya Holding A.Ş.", International POPs Elimination Project – IPEP.

Yenial, Ü., 2009. "PET ve PVC Artıklarının Kolon Flotasyonu İle Ayrılmasında Değişik Plastikleştirici Reaktiflerin Etkisinin İncelenmesi", *İTÜ Maden Mühendisliği, Lisans Bitirme Tezi.*

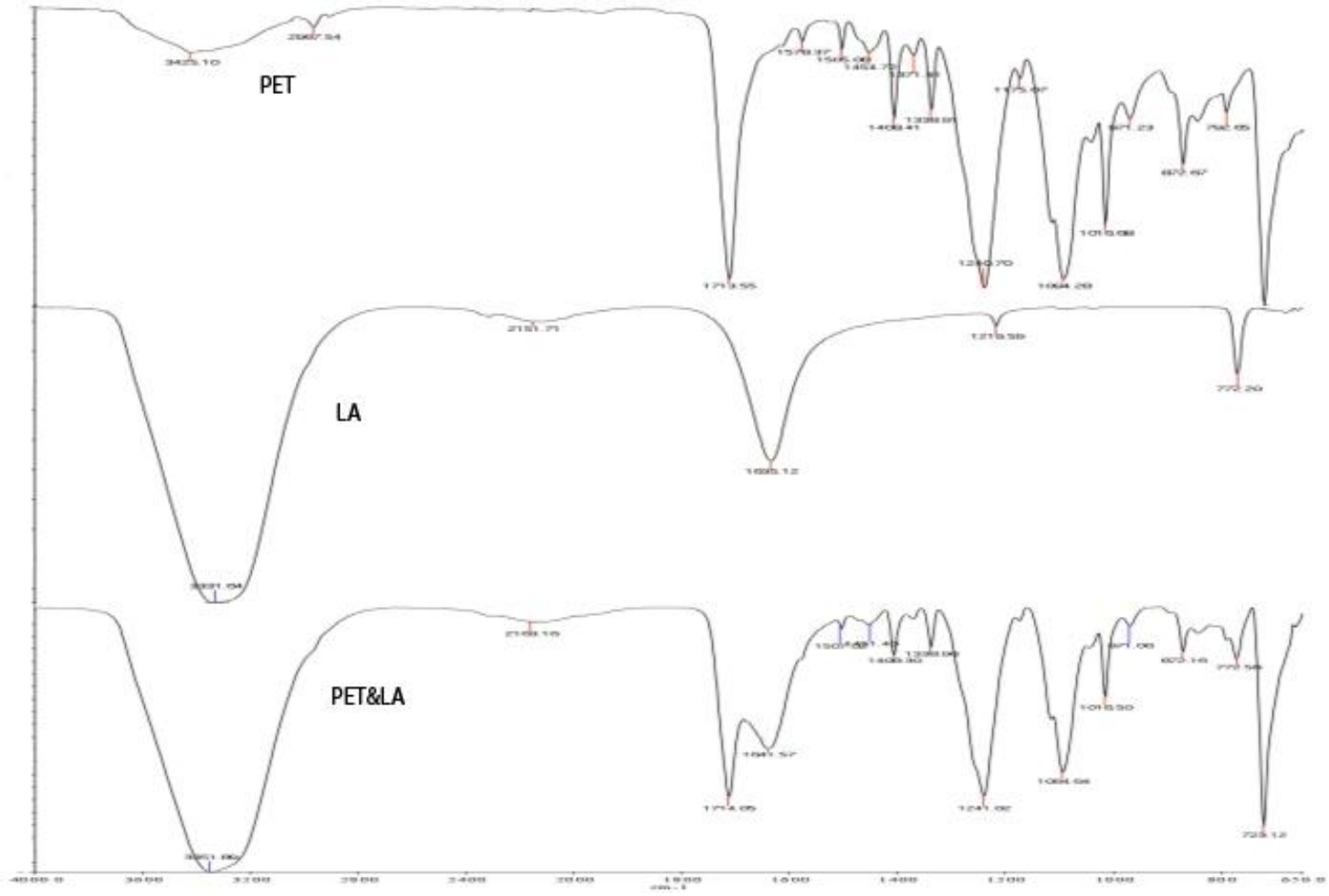
Url-1 < *http://www.chemicalland21.com* >, alındığı tarih 12.05.2009
Url-2 < *http://www.kimyamuhendisi.com*>, alındığı tarih 02.05.2009.
Url-3 < *http://www.pagev.org.tr*>, alındığı tarih 02.05.2009.
Url-4 < *http://www.plasticeurope.org*>, alındığı tarih 02.05.2009.
Url-5 < *http://www. www.sigmaaldrich.com*>, alındığı tarih 12.05.2009.
Url-6 < *http://www.wikipedia.org*>, alındığı tarih 12.12.2009.

EKLER

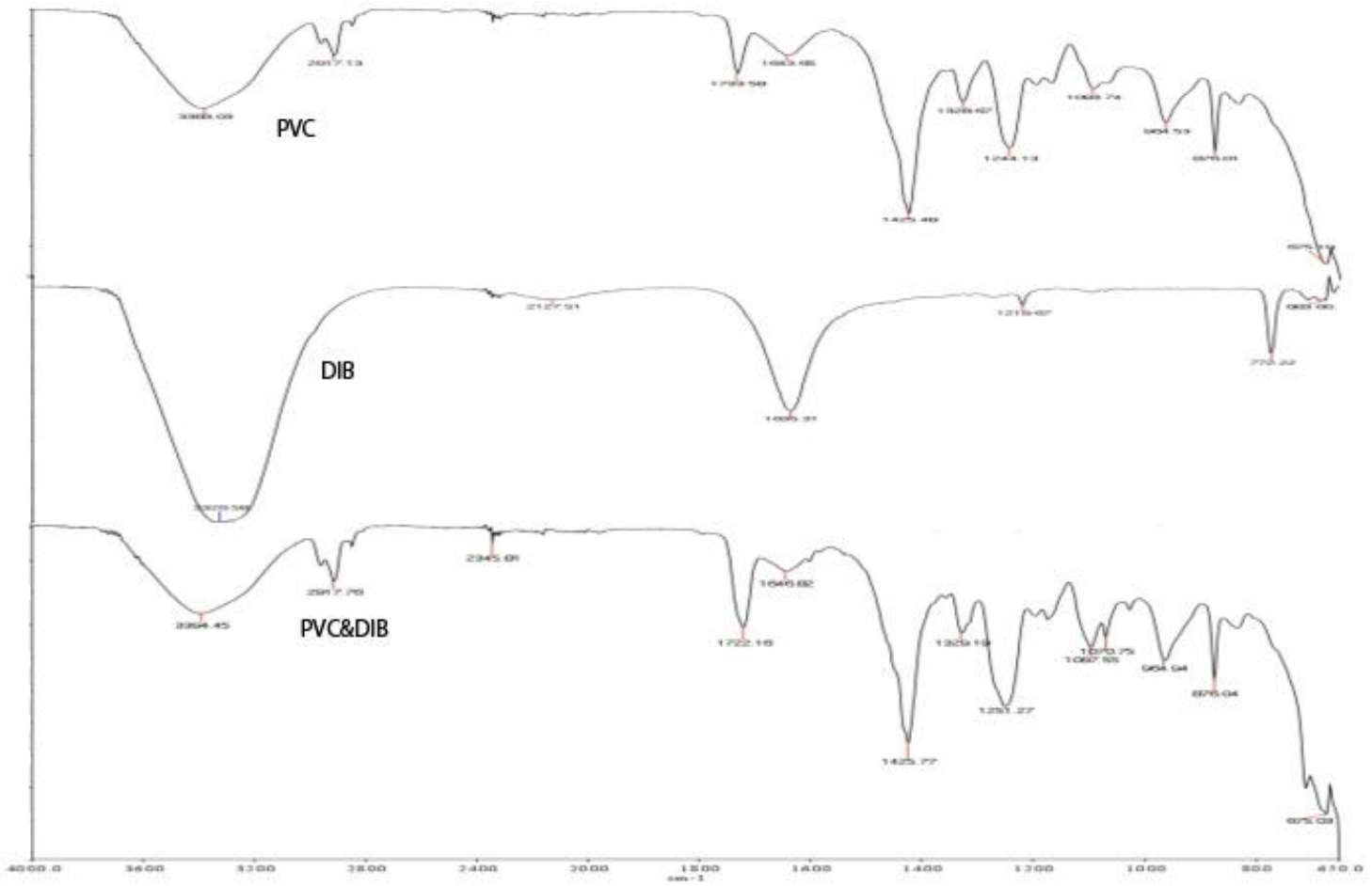
EK A.1 : PET'in Diethylene Glycol Dibenzoate (DIB) ile Beraber Bulunduğu FTIR Eğrileri
EK A.2 : PET'in Lignin Alkali ile Beraber Bulunduğu FTIR Eğrileri
EK A.3 : PVC'Nin Diethylene Glycol Dibenzoate (DIB) ile Beraber Bulunduğu FTIR Eğrileri
EK A.4 : PVC'nin Lignin Alkali ile Beraber Bulunduğu FTIR Eğrileri



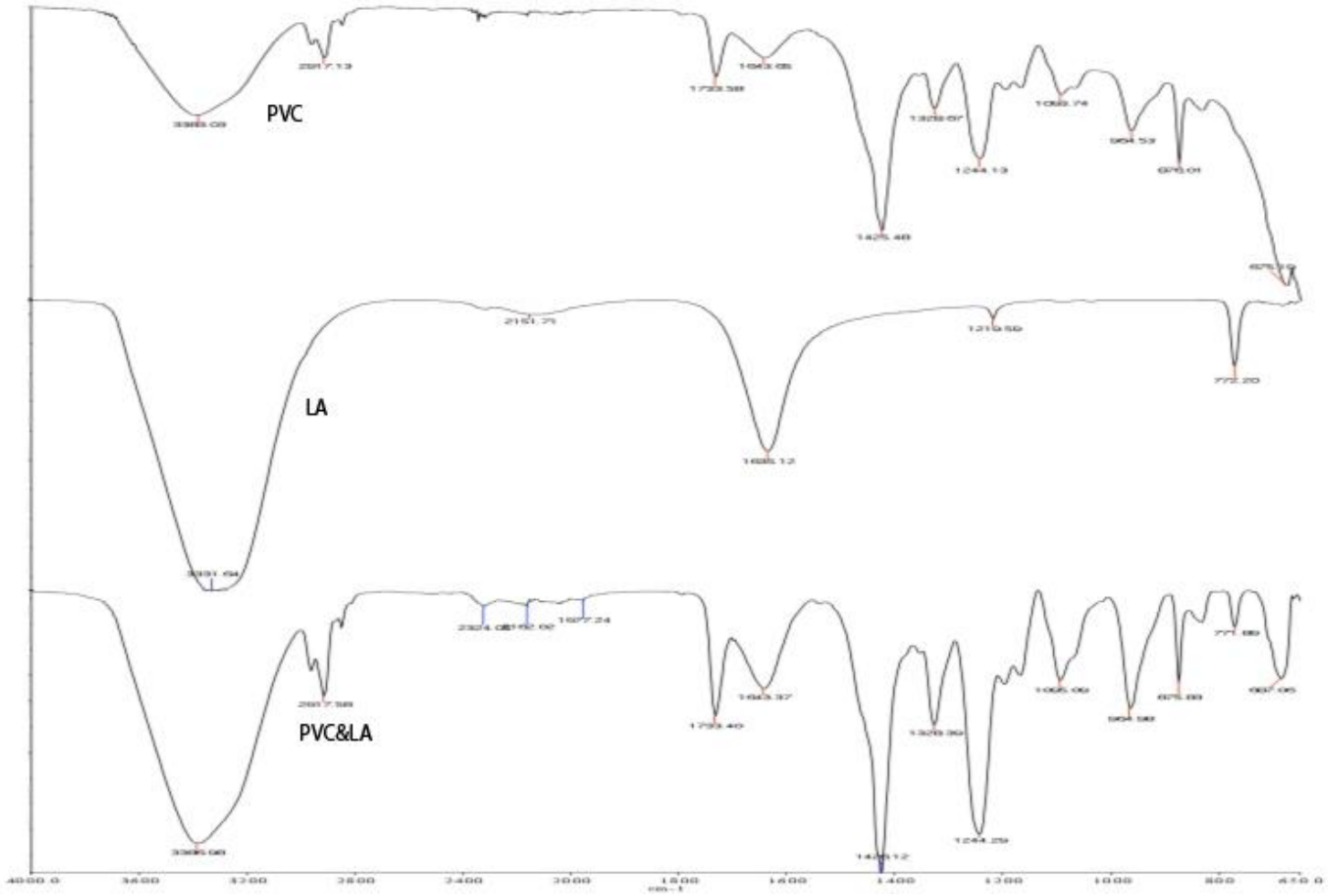
Şekil 4.21 : PET'in Diethylene Glycol Dibenzoate (DIB) ile Beraber Bulunduğu FTIR Eğrileri



Şekil 4.22 : PET'in Lignin Alkali ile Beraber Bulunduğu FTIR Eğrileri



Şekil 4.23 : PVC'nin Diethylene Glycol Dibenzoate (DIB) ile Beraber Bulunduğu FTIR Eğrileri



Şekil 4.24 : PVC'nin Lignin Alkali ile Beraber Bulunduğu FTIR Eğrileri

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad:	Cihan Özdilek
Doğum Yeri ve Tarihi:	İzmit 16/02/!985
Adres:	Güney Mah. Kazım Karabekir Cad. NO:123 Körfez/KOCAELİ 41780
Lisans Üniversite:	İstanbul Teknik Üniversitesi
Yayın Listesi:	**Özdilek, C., Güney, A., Kangal, O., Yüce, A. E., 2010**. "Selective Seperation of Plastics Wastes by Using Column Flotation", *14th Conference on Environment and Mineral Processing*, Ostrava, Czech Repuclic