

628.477.6
A 315 a

MFN:2207
1996-2207

(Faint, illegible text)

ATIK(PET)LERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Prof. Dr. G. AKOVALI
ODTÜ

TÜBİTAK - KTÇAG. 21/DEBÇAG. 84

PROJE RAPORU

1992, Mayıs

99-1111
BİLİM VE TEKNOLOJİ
ARASTIRMA BAKANLIĞI
KUTUPHANESİ

628.477.6

A 315 a

ATIK(PET)LERİN
DEĞERLENDİRİLMESİ

Prof.Dr.G.AKOVALI

ODTÜ

TÜBİTAK-KTÇAG.21/DEBÇAG.84

PROJE RAPORU

1992, Mayıs

Bayış, Mart 1993

6463

ATIK PET'LERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

İÇİNDEKİLER

<u>1.Kısım: GİRİŞ</u>	1
1.a- Genel .	
1.b- Şehir Katı Atıklarında Plastikler	4
1.c- Şehir Katı Atıklarında Bulunan Plastik Hurdaların Geri Kazanımı Durumları	13
<u>2.Kısım:PLASTİKLERDE GENEL GERİ KAZANIM/GİDERME YÖNTEMLERİ:</u>	
2.a- Tanımlama	17
2.b- Plastik Atıkların Doğada Bozunma Yolu ile Giderilmesi Yöntemleri	17
2.c- Plastik Atıklarda Genel Geri Kazanma Yöntemleri.....	24
<u>3.Kısım:ATIK(PET) VE GERİ KAZANIMI</u>	
3.a- Tanımlama	34
3.b- Atık PET'lerin Toplanması	41
3.c- Atık PET'lerin Geri Kazanımı	42
3.d- Atık PET'lerin Değerlendirilmesinde Bazı Notlar.....	62
3.e- Bazı Sonuçlar	
3.f- Ülkemizde PET Atıklarla İlgili Yapılan Araştırmalar.	

KAYNAKLAR

1. GİRİS

1.a- Genel

Doğal olarak yaşam düzeyinin ilk ve temel elemanı, "su-hava-ve toprak" üçlüsüdür; yani, özetle "çevre" dir. Teknik dilde çevre, (alıcı ortam), olarak da tanımlanmaktadır. Bu üç temel elemanın herhangi birindeki kirlenme, "çevre kirliliğini" oluşturmaktadır. Doğada etkisini çeşitli şekillerde gösteren kirlenme, kamu oyu tarafından genellikle çevredeki değişimlerden farkedilmektedir.

Çevre, çeşitli etkilerle kirlenebilmektedir. Bu kirlenme türlerinden bir tanesi, "katı atıklarla" oluşmaktadır. Kullanımı takiben atılan ve "katı atıkları" oluşturan bu kirleticilerin içinde, özellikle doğada makul sürelerde yok olmıyan ve bu nedenle giderek artan oranlarda atık olarak birikmeler yapan "plastik atıklar" da bulunmaktadır.

Dünyamızda, 1980 yılında toplam 61 milyon ton plastik üretildiği bilinmektedir. Bu miktarın, 1990'lı yıllarda, ortalama 130% bir artışla; 140 milyon ton'a ulaşması beklenmektedir(1). Bu miktar üretimin hemen hepsi, kullanımdan sonra "plastik atık" olarak şehir atıklarındaki yerini almaktadır. Her sene milyonlarca ton'a ulaşan atık plastik dağlarının, eğer önlem alınmazsa, giderek artan boyutlarda "çevresel sorunlar" yaratması doğaldır. Alınacak önlemler ne olmalıdır? Bu zararlı görülen atık maddesini, çevrede birikerek kirlenmeye yol açmıyacak ve daha da

iyisi değerlendirerek gidermek m¼mk¼n m¼d¼r? Atıklarda yer alan ve geri kazanılabilen konserve kutusu v.b. gibi metal aksamı ile cam malzemelerin "geri kazanma" prosesleri bilindiğine g¼re, acaba benzer bir işlem "plastik atıklar" için hangi sınırlara kadar geçerli olabilir ? Bu sorulara cevap arandığında, "plastik atık" 'ların, diğer katı atıklar gibi geri kazanım s¼recine sokulabildikleri, bu atıklardan farklı ve ¼nemli birçok kimyasal maddenin ¼retilebileceęi; ve hatta ısı değerleri dikkate alındığında, bilinen katı yakıtlardan daha y¼ksek kalorifik değer taşıdığı ve "ideal katı yakıt" olarak kullanılabilecekleri g¼r¼l¼r. Bunlar ise, "plastik katı atıklar" 'ın "¼nemli derecede ekonomik değer taşıdıklarını" g¼stermektedir. Geri kazanım, "evre kirlenmesini azaltma/¼nleme" nedeni ile zorunlu ise de, "ekonomik" nedenlerle beklenen bir işlemdir. Aslında geri kazanım olmasa ve doğaya terk edilseler, bir metal konserve kutusunun ve genel t¼rde bir polietilen plastik ¼rt¼n¼n yaklaşık 300 senede, cam bir şişenin ise bir milyon sene sonra tamamen toz haline gelebileceği hesaplanmış bulunmaktadır(2).

Plastik atıklar içinde en çok eleştiriyi ise, PET(Polietilen-tereftalat) şişeler almaktadır. Sadece batı'da, ilk ticari anlamda PET şişelerin ¼retildięi 1976 yılından ¼ yıl sonraki 1979 yılı verileri ile, senede "1,5 milyar PET şişe" yapıldığı bilinmektedir. Bu miktarın (150.000) metrik ton rezin anlamına geldiği hesaplanmıştır. Ağırlıkça az da olsa, hacimce nisbeten b¼y¼k oranlarda bulunan ve bu nedenle çevrede en çok g¼ze arpan PET plastik şişelerin geri kazanımı y¼ntemleri, bu

raporun konusu olmaktadır. Gerçekte tüm plastik atıklar için doğru olan "ekonomik değer" özellikle PET atıklar için ağırlıklı olarak geçerlidir ve PET atıklara yoğunlaşan eleştiri-dışlama ve hor görmenin aksine; plastik atıklar, batıdaki bazı araştırmacılar tarafından "bir altın madeni" olarak tanımlanmaktadır (3). Bu "altın madeni" nin çalıştırılabilmesinde, öncelikle "ekonomi" koşullarının süratle yerine getirilmesi, şüphesiz etken olacaktır. Bunun için ise geri kazanılmış plastikten yapılan türlü yeni ürünlere ve kimyasallara "talebin" bulunması ön şartı vardır. Öncelikle bu çekim gücünün yaratılması, çeşitli alışkanlık ve değerlerin değiştirilmesi gerekecektir.

Gerçekte iki klasik malzeme (cam ve metaller) ile, hemen hemen aynı boyutlarda bir diğer malzeme (kağıt) için senelerdir geri kazanım yapılmakta ve epeyden beri uygulanmaktadır. Burada çekim gücü, geri kazanılan malzemelerin doğrudan kullanıma sokulabilmeleri ile sağlanmaktadır. Bu çekim gücüne rağmen geri kazanım, yine de istenilen boyutlarda bulunmamakta ve arttırılması önerilmektedir. Nitekim ABD-Çevre koruma ajansı (US-Environmental Protection Agency, kısaca EPA), tüm katı atıklarda geri kazanım miktarının 25% oranında olmasını, 1992 senesi için, hedeflemiş bulunmaktadır (5). Yine aynı hedef raporunda belirtildiğine göre, halen 80%'i toprağa gömülerek ortadan kaldırılan katı atıkların bu yöntemle giderilme miktarı da, 1992 de azaltılacaktır, (Tablo 1.).

TABLO 1. Şehirsel Katı Atıkların Giderilmesi

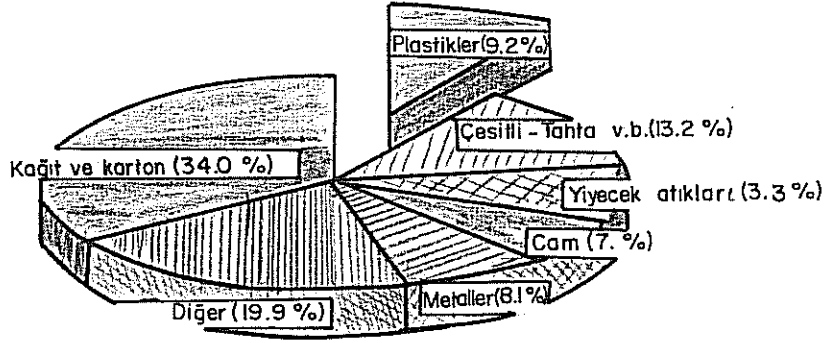
<u>Yöntem</u>	<u>Halen Kullanılan</u>	<u>1992 Hedefi</u>
Toprağa gömme (Landfill)	80%	55%
Yakma	9%	20%
Geri Kazanım	11%	25%

Şehir katı atıklarının "plastik" içerikleri ise, ülkeden ülkeye- şehirden şehire ve hatta mevsimden mevsime değişiklikler gösterebilmektedir. Ancak bilinen bir gerçek, "kişi başına kullanılan plastik miktarı" olduğu kadar "şehir katı atıklarında bulunan plastik miktarı" da o ülke ve yöre için "gelişmişliğin bir ölçüsü" olarak alınmaktadır.

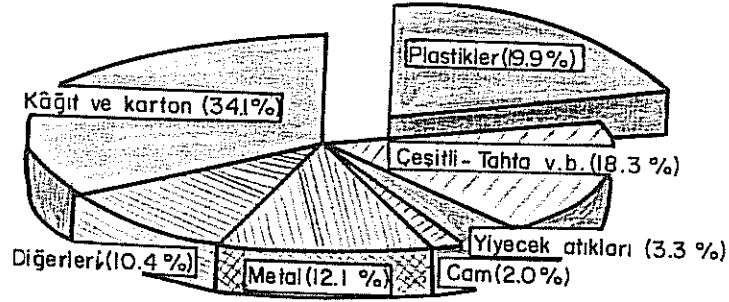
1.b- Şehir Katı Atıklarında Plastikler

Yukarıda belirtildiği gibi, "gelişmişliğin bir ölçüsü" olarak alınan "kişi başına kullanılan ve hemen hepsi katı atık olarak terkedilen" plastik malzeme, ülke ve yörelere göre farklılıklar gösterdiğinden; bu konudaki örnekler için ABD den bazı güncel veriler yanında ülkemizden, bilinen bazı bilgileri vermemiz gerekecektir. (Şekil 1.) ve (Şekil 2.), ABD'de yüzde ağırlık ve yüzde hacim olarak plastik atıkların miktarı verilmektedir (5). Her iki şekilde, 1990 raporunda verilmesine karşın; (1988) verileri ile hazırlanmıştır. Görüldüğü gibi, ağırlıkça 9.2% (hacimce 19.9%) plastik, şehir katı atıklarında bulunmaktadır. Plastik malzemeler, genellikle profil-şişe-köpük hacimce bakıldığında katı atıkların (1/5)'i gibi bir kısmında

hemen göze çarptığı anlaşılmaktadır. Oysa yoğunlukça hafif olan plastiklerin, ağırlıkça, (1/10)un altındaki miktarlarda bulunduğu da görülmektedir.



(Şekil 1.)- ABD Şehir Katı Atıkları (% Ağırlıkça, 1988 verileri ile)



(Şekil 2.)- ABD Şehir Katı Atıkları (%Hacimce, 1988 Verileri ile)

Ülkemizde, 1981/82 de yapılan iki çalışma ise, Ankara (ref.6) ve İstanbul (ref.7) şehirleri için plastik katı atık dağılımı yüzdelerini, toplam katı atıklar içinde, sırası ile (4.3) ve (3) olarak vermektedir. Bu çalışmalardan bir tanesi, daha sonra yurt dışındaki bir toplantıda tekrar tebliğ edilmiştir (8), ve aynı yılın WHO verileri ile birlikte (Tablo 2.) de gösterilmektedir.

TABLO 2. İstanbul Katı Atıklarının Bilesimi

<u>Bileşim</u>	<u>Baştürk (1980)</u>	<u>WHO (1981)</u>
Kül	29.0	14.6
Org.Madde	46.5	60.0
Kağıt	12.0	10.0
Plastik	3.5	3.1
Cam	3.0	0.7
Tekstil	3.0	3.1
Metal	1.5	1.5
Diğerleri	1.5	6.1

Şehir katı atıklarında plastik miktarı, ülkelere göre de farklılıklar gösterebilmekte ve 12% değerine kadar çıkabilmektedir, (Tablo 3.).

TABLO 3. Ülkelere Göre Şehir Katı Atıklarında Plastik Miktarı

(ref:11)

<u>Ülkeler</u>	<u>Yüzde(%)</u>
İspanya	6
İngiltere	3
İtalya	5
Fransa	4
Belçika	5
Japonya	6-11
Danimarka	6-8
Kanada	7
İsviçre	12
Avustralya	4
ABD	8
İsveç	6-8
Finlandiya	6
Türkiye (İstanbul; bkz.Tablo 4.)	3-7

Curi ise (9), İstanbul katı atık bileşiminin yıllara göre değişimini, ayrıca değerlendirmiştir (Tablo 4.).

TABLO 4.a-Katı Atık Bileşenlerinin Yıllara Göre Değişimi (9)

<u>Bileşenler</u>	<u>Yıllara göre. %</u>					
	<u>1980</u>	<u>1983</u>	<u>1984</u>	<u>1985</u>	<u>1986</u>	<u>1987</u>
Org.Madde	60.8	59.0	51.8	43.2	42.7	44.6
Kağıt/Karton	10.1	13.1	10.7	11.7	10.2	11.9
Tekstil	3.2	1.4	3.2	4.9	3.1	4.3
Plastik	3.1	4.0	4.8	7.1	6.2	11.9
Cam	0.6	0.5	1.4	1.7	3.6	3.4
Metal	1.4	6.5	4.8	4.3	4.6	2.3
Kül	16.2	10.4	18.5	16.8	20.2	14.1
Diğer	4.5	5.0	10.1	10.1	9.5	7.4

TABLO 4.b-Katı Atık Bileşenlerinin Yıllara Göre Değişimi (9)

<u>Bileşenler</u>	<u>Yıllara göre. (gr/N-gün olarak)</u>			
	<u>1980</u>	<u>1985</u>	<u>1986</u>	<u>1987</u>
Org. madde	437.7	449.9	469.7	573.1
Kağıt/Karton	73.1	121.9	112.3	137.8
Tekstil	23.2	50.6	34.2	49.2
Plastik	22.0	74.2	68.4	136.5
Cam	4.7	17.8	39.7	39.3
Metal	10.3	45.1	50.1	26.2
Kül	116.3	175.1	221.6	162.4
Diğer	32.6	105.4	104.0	85.5

Tablolardan görüldüğü gibi, plastik yüzdesinin katı atık içindeki yüzdesi, yıllara göre giderek artmıştır İstanbul için. Öyleki, İstanbul-1987 ile ABD-1988 verileri kıyaslandığında; ABD verilerine yaklaşıldığı görülmektedir. (k.Curi'nin verilerinde, yüzdelerin ağırlıkça mı- yoksa hacimce mi alındığına ait bir not bulunmamakla birlikte, değerlerin yüksek olmasına bakılarak; "hacimce" oldukları varsayılmıştır). İstanbul için bu değer, ABD için verilenin (60%)'ı seviyesine yükseldiği göze çarpmaktadır.

Şehir katı atıklarında bulunan plastik atıkların büyük çoğunluğu, ambalaj malzemesi (poşet, plastik film, plastik şişe gibi) dir. Ambalaj malzemesi olarak plastiklerin kullanımı, ambalaj sektöründeki gelişme ile paralel biçimde artmıştır.

1950'li yıllarda batıda şişirme-Kalıplama plastik şişeler, galon büyüklüğünde süt kapları olarak ortaya çıkmıştır. O tarihlerde nüfusun artan miktarlarının şehirlere yerleşmesi, süpermarketlerin ortaya çıkması ve haftada birkez alış-veriş yapma eğiliminin doğması ile; ambalaj malzemesi olarak kullanım ve dolayısı ile plastik ambalaj ve şişe yapımı ve kullanımı artmıştır. Günümüze kadar da bu kullanım, PET içki şişelerinden deterjan şişelerine kadar geniş bir alana yayılmıştır. Ülkemizde PET, daha çok kolalı içecekler ve memba suyu ile ilgili şişelemelerde kullanılmaktadır.

Plastik malzeme, ambalaj sektöründe kullanılagelen diğer (cam ve metal gibi) malzemeler arasında; hacimce "üçüncü" sırayı almaktadır (11). (Tablo 5), çeşitli ambalaj malzemeleri ile ilgili verileri, 1988 yılı fiili veriler ve 1992 tahmini olarak, sunmaktadır. Tablodan görüleceği gibi, 1990'lı yıllarda batıda plastik ambalaj malzemesi kullanımının Frost ve Sullivan'a göre (24%) lük bir artışla, ikinci sıraya ulaşması beklenmektedir. Büyük ölçüde geri kazanılabilen (metal) ve (cam) gibi malzeme üretimindeki artış ise, bu ölçüde olamamakta ve plastiklerdeki artış temposu daha ilerdeki yıllara ekstapole edilirse; yakın gelecekte "ilk sırayı" alması beklenecektir. Bu ise,

Tablo 5- Batıda Cesitli Ambalaj Malzemeleri Kullanımı ve Plastikler

(Değerler Hacim olarak verilmiştir)

	<u>1988 Verileri</u>	<u>1992 (tahmini)</u>
Metal (Al ve teneke.... dahil)	56.7%	55% (3% azalma)
Cam	21.5%	19.7%(8% azalma)
Plastik	18.9%	23.4% (24 artış)
Diğer(Karton, kompozitler v.b)	2.9	

"geri kazanım" yöntemlerinin geliştirilip uygulanmasında acele edilmesi gerektiğini gösteren anlamlı bir ikaz olmaktadır. (Tablo 6.), plastik şişe yapımı için toplam hammadde gereksinimini, Türkiye için; 1988 verileri yanında 1992 tahminleri olarak da vermektedir (11).

Tablo 6-Plastik Şişe Yapımı için Toplam Hammadde Gereksinimi

	<u>1988 verileri (Türkiye)</u>	<u>1992 (tahmini)</u>
Toplam Gereksinim	1.7 Milyon ton	2.3 Milyon ton
(hdPE)	1.2 Milyon ton	1.4 Milyon ton (+%17)
(PET)	500.000 ton (45.000 ton) (2 milyon şişe/gün)	650.000 ton (+%30)

Öte yandan, sadece "dünyada ve bizde ülkelere göre kişi başına plastik üretim miktarlarının" kıyaslaması dahi, "plastik atık" sorununun yakın gelecek için ülkemizde ne denli potansiyel taşıdığını göstermesi açısından, ilginç olacaktır. (Tablo 7, ref. 12).

YÖRÜK
BİLİM VE TEKNOLOJİ
ARAŞTIRMA VE GELİŞTİRME
DÜŞÜNCE MERKEZİ

Tablo 7- Dünyada Ülkelere Göre Kisi Başına Plastik Üretimi*(12)

(* Değerler, 1981 verilerine göredir. Parantez içinde verilen değerler, belirtilen senelere karşı gelmektedir.)

<u>Ülkeler</u>	<u>kg/yıl</u>
İspanya	29
İngiltere	36
İtalya	44
Fransa	46
Belçika	52
Japonya	53
Danimarka	56
Kanada	59
İsviçre	65
Avustralya	69.5
ABD	72
İsveç	77
Finlandiya	118
Türkiye	5.6 (1985:6.1) (1992 hedef:11)

1.c-Sehir Katı Atıklarında Bulunan Plastik Hurdaların Geri Kazanım Durumları

(Tablo.1) de verildiği şekli ile, ABD'de halen tüm katı atıkların (11% i) geri kazanılmakta; (1992) senesi için bu miktarın (25%)e ulaşması hedeflenmiş bulunmaktadır (10). Ülkemiz için ise, tamamen aynı yöntemlerle geri kazanımı kapsamasa da, benzer veriler bulunmaktadır (9). K.Curi'ye göre (9) İstanbulda katı atıklardan "değerli maddelerin" geri kazanılması, başlıca "üç yolla" olmaktadır:

- Kaynakta geri kazanma (orta ve düşük gelirli bölgelerde ev sakinleri, yüksek gelirli kesimlerde başkaları tarafından doğrudan ayırım ile
- Çöplerden toplama ile
- Boşaltma noktalarında geri kazanımla.

Bu konuda, Ümraniye'de yapılan bir çalışma sonuçları, (Tablo 8)'de verilmektedir. Tablo'dan izleneceği gibi, belirtilen toplama yöntemleri ile geri kazanılan toplam katı atık miktarı, batıdaki örneklere kıyasla, yaklaşık 3 kat daha fazladır. Yine aynı tablodan, en yüksek oranda geri kazanılan katı atığın "cam" olduğu, bunu "metal" ile "kağıt/karton" atıkların geri kazanımının izlediği ve "plastik katı atık geri kazanımının" yaklaşık 2.4% ile en sonuncu sırada bulunduğu görülmektedir.

Tablo 8- Ümraniye'de Katı Atıklardan Geri Kazanılan Malzeme ve Geri Kazanma Oranları (9)

Bileşen	Geri kazanılan miktar (2 ay) (ton olarak)	Teorik olarak aynı Sürede atılan miktar (ton)	Geri Kazanım Yüzdesi(%)
Kağıt/Karton	169.5	491.4	3.45
Plastik	71.5	299.4	2.39
Cam	191.4	71.8	26.65
Metal	99.1	182.8	5.43

Plastik atıkların geri kazanılmaya başlanması, ülkemizde 1978-79 yıllarında başlamıştır. Özellikle 1970'li yıllarda görülen petrol bunalımının sonucu oluşan hammadde sağlamasındaki zorluklar, ülkemizde de, imalatçıları; hurda plastikleri değerlendirmeye yöneltmiştir. Plastikleri değerlendirmeye bugün ülkemizde, gerek modern teknolojiyi kullanarak gerekse eski sistemle çalışarak hurda plastikleri yeniden değerlendiren yüzlerce sanayi gurubu ve bunlara hurda toplıyan ekipler oluşmuştur (11). Günümüzde mamüllerin pazarlanması sırasında

karşılaşılan rekabet ortamı, plastik imalatçıları; granül kullanarak maliyetlerini düşürmeye yöneltmiştir. Bu nedenle de her kademedeki hurda plastiklerin toplanarak değerlendirilmeleri, giderek yaygınlaşmaktadır.

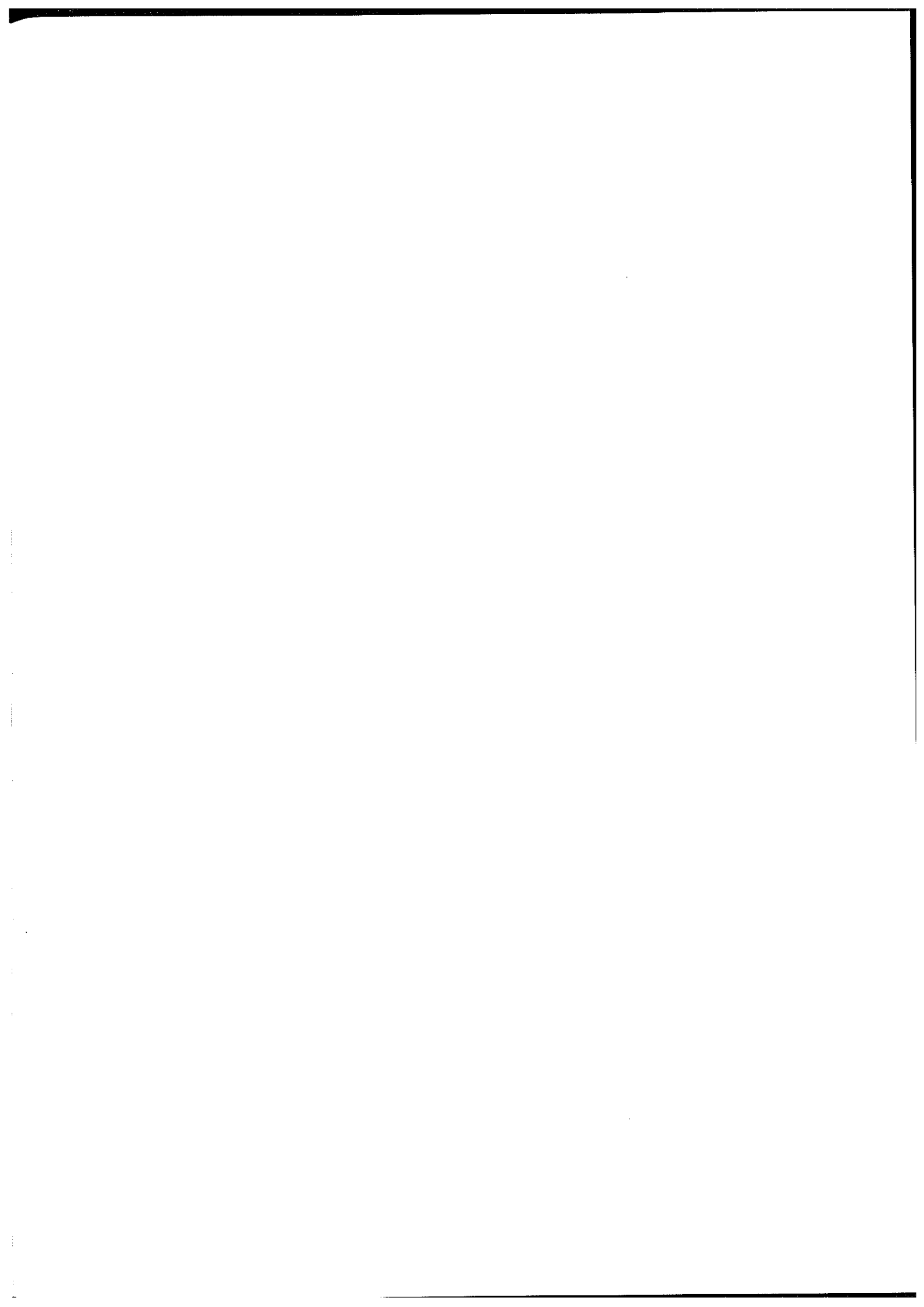
DPT raporuna göre (11), plastik atıklar başlıca iki kaynaktan ortaya çıkmaktadır:

- (a) Plastik hammaddelerin malül ürün haline dönüşümleri sırasında kullanılan teknolojiye ve diğer etkenlere göre (4-15%) arasında çıkan hurda atıklar,
- (b) Tüketicilere ulaşan plastiklerin zamanla eskimeleri veya kullanım fonksiyonlarının sona ermesi ile ortaya çıkan büyük ölçekteki plastik atıklar.

Plastik şişeler, torbalar, sera örtüleri, gübre torbaları... gibi atıkların yaklaşık 60%'ünün bu işi meslek edinmiş kişilerce toplanıp, plastik hurdacılara satıldıkları, DPT raporunda belirtilmektedir (11). 1982/83 yıllarında 3-5% arasında plastik atık bulunduğu saptanan İstanbul için, bu; 4350 ton çöp toplandığı düşünülürse, yılda yaklaşık (45.000 ton) atık plastiğin toplandığı anlamına gelmektedir.

Plastik hurdaların geri dönme oranları, orijinal hammaddelerin kullanıldıkları uygulama alanları ile yakından ilgilidir. Örneğin, l.d.P.E.'de geriye dönme oranı ve olasılığı (40%), çok yüksektir (11). Oysa rijit PVC'lerin ömürleri 45-50 yıl gibi oldukça uzun olması nedeni ile, geriye dönme oranları çok küçüktür. Yumuşak PVC'de ise bu oran daha yüksektir, (10%).

DPT raporu, ÷lkemiz için ve 1985 yılı verileri ile "t÷ketilen orijinal plastik hammaddenin 22% sinin" geriye kazanıldığını g÷stermektedir. Geri kazanılan bu plastiklerin, gran÷l halinde; ya doğrudan doğruya yeni plastik malzeme yapımında veya orijinal hammadde ile karıştırılarak kullanıldığı vurgulanmaktadır (11).



2.Kısım

Plastiklerde Genel Geri Kazanımı/Giderme Yöntemleri

2.a- Tanımlama

Plastiklerde, gerek çevrenin zorunlu kıldığı koşullar ve gerekse ekonomik nedenlerle "plastik atık"ların geri kazanımı yöntemleri ile ilgili olarak çeşitli çalışmalar yapılmış ve özellikle son 15 yıldır yoğunlaşan bu çalışma sonuçları, ilk etapta, bazı uygulanabilir genel yöntemlere yol açmıştır.

Konu başlığında verildiği gibi, plastiklerin "ekolojik" etkilerini ön plana alarak "ekonomik değerini" dikkate almadan, "plastik atıkları giderme" yöntemleri bulunduğu gibi, "gerek ekolojik gerekse ekonomik değerlerini dikkate alarak" plastik atıkları "geri kazanarak" değerlendiren yöntemler de bulunmaktadır. Bu nedenle konuyu, iki genel başlıkta inceleyeceğiz:

- 1) Plastik atıkların doğada bozunma yolu ile giderilmesi yöntemleri
- 2) Plastik atıkların geri kazanılması yöntemleri

Bu iki başlığı, kısaca özetliyelim.

2.b- Plastik Atıkların Doğada Bozunma Yolu ile Giderilmesi Yöntemleri

Plastik atıkların "doğada kendi kendine kısa sürede yok

olarak, birikme yapmayacak şekilde" elimine edilmesi; uzun süredir çeşitli çalışmalara konu olmaktadır. Bu konuda, geçmişte; "havâ ile temasta-güneş ışığında veya bakterilerin etkisi ile" plastik atıkların yok edilmesi yöntemleri üzerinde çalışılmıştır ve çalışılmaktadır. Bunlardan birinde, örneğin Akerlung et Ransing adlı bir İsveç ambalaj şirketinin patentini de aldığı ve "Plastik N.D" adını verdiği geliştirilmiş bir tür plastiğin, mor ötesi (U.V) ışınlarla maruz kaldığında "birkaç haftada" yok olduğu bilinmektedir. Plastik atıkların biyolojik mekanizmalarla toz olarak yok edilmesi çalışmaları ise, devam etmektedir (7).

"Doğada bozunabilir plastikler" terimi, bu tarif dışında kalan diğer plastikleri "bozunmaz" olarak niteler. Oysa tüm polimerlerin çevrede bozdukları, ancak bozunma hızlarının yavaşlığı nedeni ile bu proseslerin yüzyıllar gibi çok uzun süreleri kapsadığı, bilinmektedir. O halde "doğada bozunabilir" derken, bozunma hızı arttırılmış sistemler dikkate alınmaktadır. Bu plastikler ise, iki grupta düşünülür:

(a) fotobozunabilir plastikler (photodegradable plastics)

(b) biyobozunabilir plastikler (biodegradable plastics)

Genel olarak "bozunabilir plastik" kavramı, polimerin hem kısa süredeki kimyasal bozunmasını hem de fiziksel parçalanmasını veya tahribini içerir (14). ASTM-D.20.96 alt komitesince verilen tanı, biyo ve foto bozunabilen plastiklerin ikisini de kapsamaktadır.

Bir polimer zinciri, kimyasal-biyolojik ve/veya fiziksel etkilerle, çevrede; uygun bir hızla "koparak" daha küçük

parçalara veya moleküllere dönüşebiliyor ise, bu polimere "bozunabilir" diyoruz. Büyük molekül ağırlıklı olan ve (C-C) iskeletini içeren yapay polimerler, genellikle biyobozunmaya dirençlidir. Poliester diollerini temel alan (poliüretanlar) ve (ε-Kaprolaktam) gibi zincirlerin alifatik esterli polimerleri ise, biyo-bozunmaya dirençsizdir. Yapılan çalışmalar, küçük molekül ağırlıklı hidrokarbonların doğada mikro-organizmalar tarafından parçalanabildiğini göstermektedir. Biyo-bozunmada, "fungi" veya "bakteri" türünden mikroorganizmaların "plastik malzemeyi bir yiyecek olarak değerlendirmesi" sağlanmaktadır. Bu amaçla sisteme, kısmen de olsa biyo-bozunmaya yol açması veya biyo-bozunmayı başlatması için bazı özel "biyobozunabilir" katkıları (örneğin, nişasta) eklenmektedir (15). Gerçekte, doğal polimerlerin (nişasta, selüloz, protein v.b) mikroorganizmalara karşı dayanımsız oldukları ve çevrede hızla bozunmaya uğradıkları bilinmektedir.

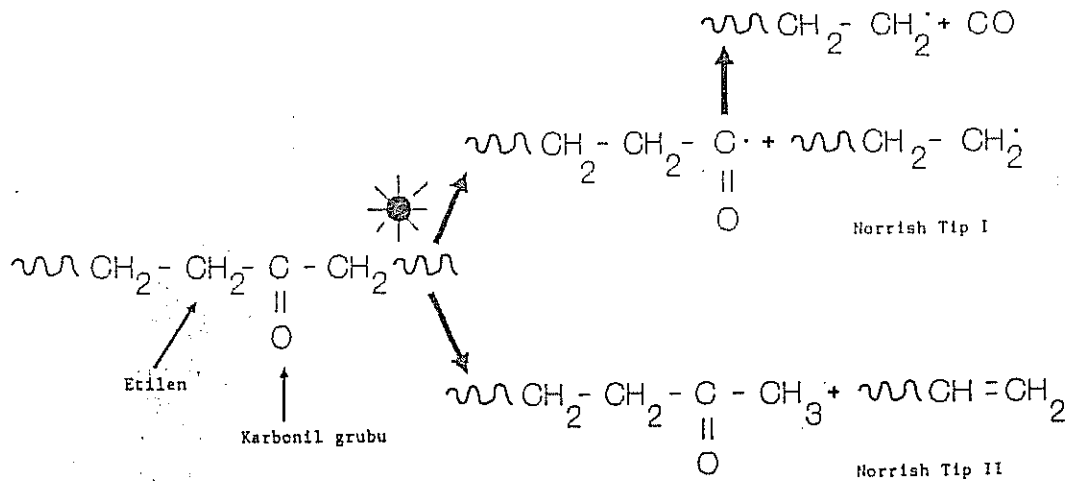
Saf sentetik polimer zincirlerine eklenen herhangi bir uygun safsızlık, serbest radikal tepkimelerine yol açarak; mor-ötesi(U.V) ışınlarla parçalanmasına sebep olmaktadır. Işığa duyarlı fonksiyonlu grupların veya organometalik/metalik bileşiklerin eklenmesi, foto-bozunma tepkimesini hızlandırabilmektedir. Bu konuda, çalışmalar çeşitli laboratuvarlarda devam etmekte olup, matematik modellemeler de geliştirmektedir (16).

Plastiklerin doğada foto- veya biyo-bozunmalarının, bileşimleri dışında; kalınlık gibi fiziksel- nem/oksijen içeriği/

sıcaklık gibi çevresel koşullar yanında soğurabildiği U.V. miktarına da bağlı olduğu bulunmuştur (17). Ancak yapılan çalışmalar, bozunabilir plastiklerde "bozunma veya kısmi bozunma" ürünlerinin yeni bir potansiyel çevre kirlenmesine yol açabileceğini de göstermiştir (18) ve ciddi eleştiri konusu olmaya başlamıştır. Gerçekten, oksijen varlığında normal PE'nin U.V.'ye maruz kalması halinde ketonlar- aldehitler- karboksilik asitler- esterler- peroksitli bileşikler- eterler- alkoller ve küçük molekül ağırlıklı alkanlar'ın oluşabileceği geniş bir ürün reçetesine ilave olarak, fotobozunabilir plastiklerdeki fotohassaslaştırıcıların etkisi sonucu oluşacak yan ürünlerin karmaşıklığı da dikkate alınmalıdır. Çevredeki bozunma sonucu ortaya çıkan ve sızıntı sularına geçebilen diğer ürünler ise, Ni- Cu- Co ve Fe gibi metaller yanında antioksidantlar, pro- oksidantlar veya aktivatör kalıntıları, U.V. ve ısı stabilizanları ve kalıntılarıdır. Bu etkiler ve sonuçlarının hepsini içeren ve kabul edilmiş bir standart ise, tam olarak mevcuttur denilemez (14). Konu ile ilgili kapsamlı bir rapor, yurt dışındaki bir kaynakta hazırlanmaktadır (19).

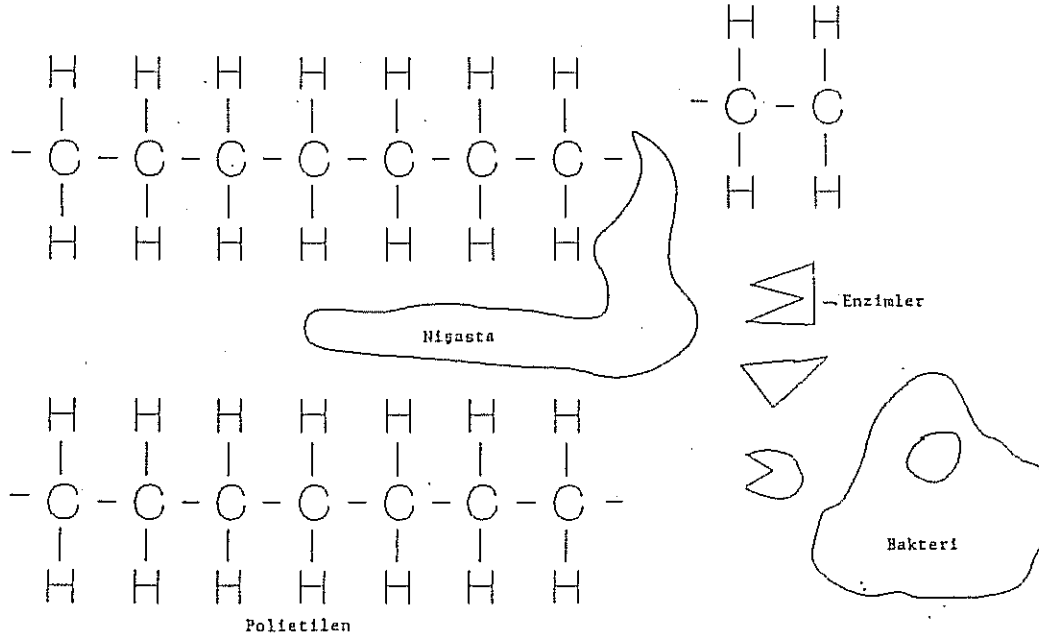
(Şekil 3,4 ve 5) sırası ile, mor ötesi ışınla ile parçalanabilen polimerde tepkimeyi, nişasta katkılı polimer ile bir biyo-bozunma mekanizmasını özetlemektedir (25). Yine (Tablo 9.) da foto-parçalanabilirliği arttırmada kullanılan bazı katkıları ile parçalanabilir plastiklerdeki uygulama örnekleri verilmektedir (25).

Plastik katı atıkları yok etmede kullanılan bir diğer yöntem, "toprağa gömme-Landfill" dir. Ancak bu yöntem, gerçek bir "yok etme" yöntemi değildir. Günümüzde tüm katı atıkların 80% inin toprağı gömme ile giderilmeye çalışıldığı ve bu oranın 1992 için 55%'e indirilmesinin hedeflendiğı, baş kısımlarda belirtilmişti. Toprağa gömme/plastikle saha doldurma alanlarında, atıkların sıkıştırılması, oluşan su (süzüntü) ve gaz (metan)'ın kontrol edilerek takibi ve belli kriterlere uyularak kapatılması gerekmektedir. Bu alanlar, içindeki atıkların normalden daha geç çürüdüğü biyolojik bir reaktör olarak düşünölmelidir. Ancak esasen çok yavaş olan bozunmanın ışık ve hava yokluğunda hemen hemen en düşük düzeyde kalması beklenmelidir. Saha doldurma alanlarının genellikle 10-20 yıl içinde dolacak şekilde dizayn edilmesinden dolayı, yeni bölgelere ihtiyaç giderek artmakta ve bu yöntemin uygulanırılığı sınırlanmaktadır.



UV ışınmasına maruz bırakıldığında; karbonil grupları içeren polietilen (karbon-oksijen çifte bağı) parçalanır.

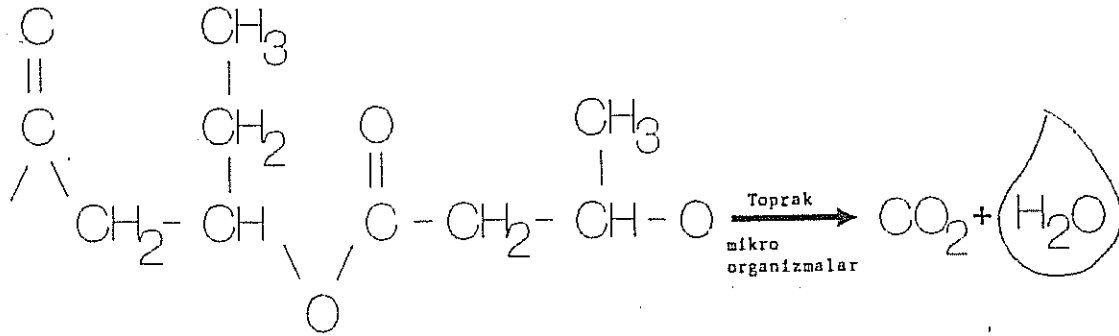
Şekil 3.



Bakteriyel Enzimler polimer zincirleri arasındaki nişasta bağlarını çözerler. Zincirlerin daha kısa ünitelere ayrılması sonucu genel mekanik dayanıklılık zayıflar.

Şekil 4.

BAKTERİYEL OLARAK ÜRETİLEN BİYOLOJİK OLARAK PARÇALANABİLİR POLİMER



Şekerin bakteri ortamında fermentasyonu ve elde edilen PHBV polimerleri toprak ve pıssu bakterileri tarafından yenilir.

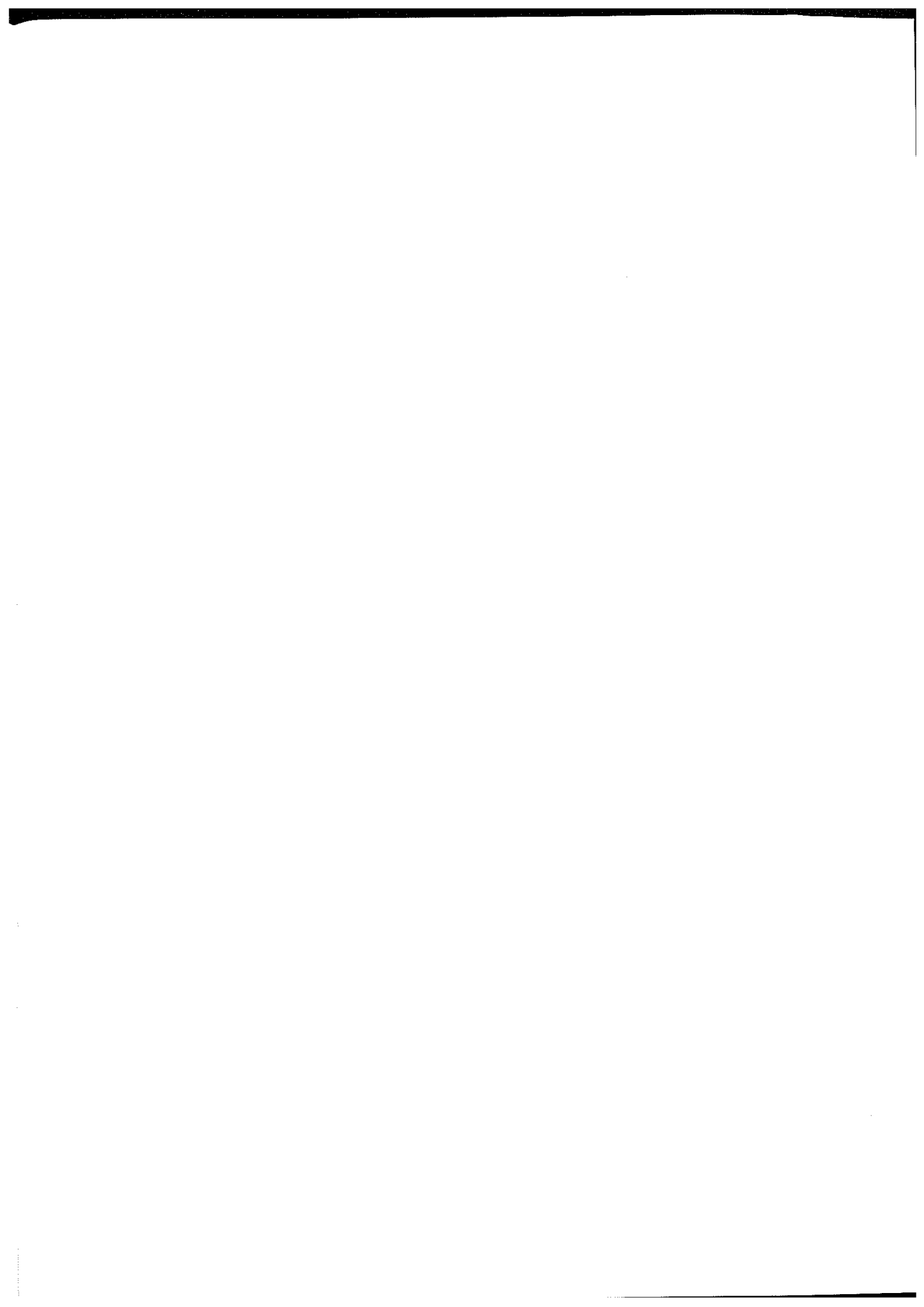
Şekil 5.

Tablo 9.

Foto-parçalanmayı arttırmada kullanılan bazı katkılar ve kullanılan poliolefinler

<u>Poliolefin</u>	<u>Katkı</u>
Polietilen/etilen kopolimeri	Transition metal tuzları, polipropilen antioksidant, oksialkanoil veya dialkanoil polimer
Polietilen, polipropilen, etilen-CO- CO polimerleri	Opak pigment veya boya, metal tuzları
Poliolefin	Katyon değiştirici kök, PP, gübre fungusit ve nematosit
%75 PE(Polietilen), %25 PP (Polipropilen) karışımı	Benzofenon
PE, PP	Yağ asidinde dağılmış halde metal oksit veya siliks partikülleri
PE, PP, PS (Polistiren)	Metal tuz ve çelatları, aromatik ketonlar
Poli buten-1 ve karışımları (Ecolan)	Tarım filmleri için gübre dolgulu; stabilize karbon siyahı dolgulu film, antioksidant seviyesinin kontrolü
PE, PS	Aromatik ketonlar, metal tuzları, fenoller
PE	Ferric N, N-dibutilditiokarbamat
Poliolefinler	Benzofenon, demir tuzları
Poliolefinler	Aromatik ketonlar, dialkil polisülfürler ve sülfürlerle demir tuzları
PE	Çözünebilir metal tuzları ve aromatik ketonlar, silika support üzerinde kolloidal metal kompleksleri, benzofenon ve dolgu ve pigment üzerinde dağıtılmış metal stearatları
Ecoten poliolefin	Ferric N,N dibutilditiokarbamat
Poliolefinler	Kümen türevleri, alkil veya aril ketonlar, benzoantron

Pololefinler, PS PVC (Polivinilklorür)	Antrakınon, transition metal, transition metal kompleksi
PP	Merkaptobenzotiazol
PS	Benzofenon ve türevleri
PE, PP	Difenilasetaldehid ve asit, tetrabromo- ftalik anhidrit, dipridil glikol, aromatik bromürler, ketonlar, esterler, karboksibenzaldehitler, antrakınonlar



2.c- Plastik Atıklarda Genel Geri Kazanma Yöntemleri

Plastik atıkların geri kazanılarak tekrar değerlendirme sürecine sokulması, özellikle "gelişmiş ülkelerde önemli bir sektör" olarak karşımıza çıkmaktadır. Sadece Japonya'da plastik atıkların değerlendirilmesi ve geri kazanımını yapan 98 farklı firmanın, 1984 yılında faaliyette bulunduğu bilinmektedir (20).

Plastik atıkların değerlendirilmesi, başlıca 4 ana grupta toplanabilir:

(i) Birincil ve İkincil Yöntem (Primary and Secondary Recycling)

Bu yöntem, atık plastiklerin yıkama, kırma, pelletize etme.... gibi işlemlerle doğrudan tekrar işlemeye hazırlanmasıdır. Bu yöntemle, Japonya'da 1982'de doğrudan tekrar pellet'e dönüştürülüp kullanılan hurda plastik miktarı, (270.000 ton)'dur. Atığın temizlenip kurutulması, parçalanıp ufalanması ve tekrar kullanıma hazırlanmasının, ortalama bir hesapla PET için 35 cent/kg. fiyata malolacağı; ve bunun satış fiyatınının 60 cent/kg olduğu (normal, ilk kez işlenen PET için ise fiyat, bunun yaklaşık iki katıdır) görülmekte, ve birincil yöntemin önemi anlaşılmaktadır. Bu yöntemle geri kazanılan atık PET, gıda dışındaki çeşitli uygulamalarda (yastık, uyku tulumu, koltuk..... için dolgu maddesi, ambalajlama şeridi, halıarkası dolgusu, gıda için kullanılmayan her tür şişe ve ambalaj malzemesi olarak; ayrıca duvar ve yer karosu, yapay odun, plastik çit, gibi çeşitli inşaat malzemesinde...) kullanılmaktadır ve özellikle Goodyear ve DuPont'un bu konuda öncülük ettiği bilinmektedir.

-Öyleki 9 tane 2lt'lik PET şişeden yarım kgr. yastık tüyü üretilebileceği hesaplanmıştır (21)-

Birincil yöntemin, böylece, daha çok plastik işleme fabrikalarında oluşan proses hurdalarından oluşan "birincil plastik atık"lara yönelik olduğu, bu atıkların ise "kirlenmemiş ve menşei belli" atıklardan olduğu anlaşılmaktadır.

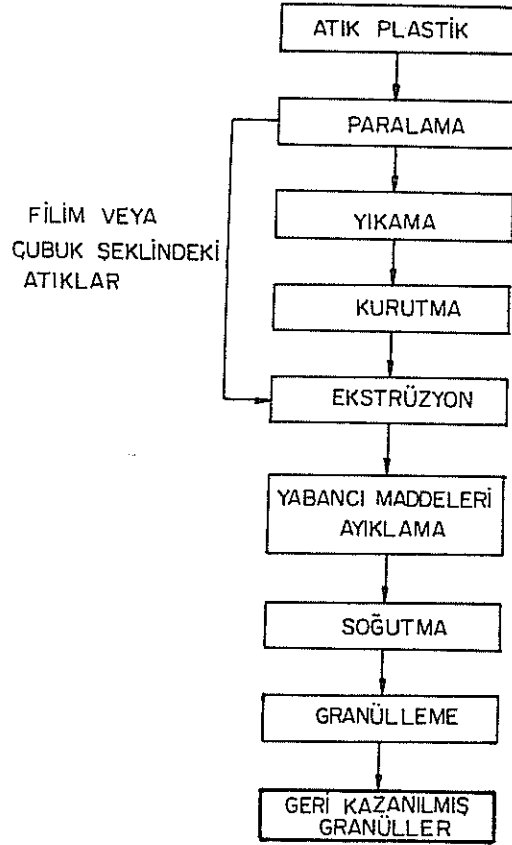
Karışık plastik katı atıklar için ise, paralel bir geri kazanımda, "ikincil yöntem" uygulanır. (Şekil 6), bu yöntemdeki kademeleri özetlemektedir. Kullanılan "ikincil plastik atık", temiz olmadığı için temizlenmesi ve yabancı maddelerden ayıklanması gerekecektir. Bu konuda, Avrupa'da ilk kullanılan geri kazanım sisteminde, temelde bir "yıkama ve flotasyonla yüzdürme ile ayırma" prosesi yer alıyordu, (24). Bu proseste iyice yıkanıp parçalanan ve öğütülen atık plastikler, (1-2 veya 3 ardışık prosesle) yıkandıktan sonra; temelde "yoğunluk farklarına" dayanarak yüzdürülür; farklı kısımlar ayrılır, kurutulur. O dönemlerde genelde ayrılan ve değerlendirilen fraksiyon, PE(Polietilen) idi. Toplanıp tekrar ekstrüde edilerek granül haline sokulan belli fraksiyon ürünleri, daha sonra çeşitli genel amaçlı ürünlere dönüştürülerek kullanılıyordu. Bu, en yaygın olarak bilinen teknolojinin ilk uygulaması, Roma'da 15 yıl önce kurulan SORAIN/SOREMA atık plastik işleme fabrikasında yapılmıştır. Bu prosesin, bugün de, çeşitli ülkelerde ve daha çok "fazla karışık olmıyan" ve "atık bileşimi fazla değişmeyen" plastikler için kullanıldığını görüyoruz. Bu prosesle çalışmaya başlayan işletmelerin çoğu, bugün, ekonomik nedenlerle kapanmış bulunmaktadır.

ikincil Geri Kazanım

Plastik atıklardan ikincil geri kazanım yöntemleri, daha çok "şehir atıklarında" bulunan, kullanılıp atılmış ve çeşitli bulaşık kirlileri içeren, genellikle birden fazla farklı plastik türünün oluşturduğu sistemlere yöneliktir. (Şekil 6), Prosesin genel şemasını vermektedir. (Şekil 7) de ise, geri kazanım prosesleri topluca gösterilmektedir.

ikincil geri kazanım için, PET rezin ve diğer ürünlerin meşrubat kaplarından geri kazanımı (22) ve kullanılan hurda araba lastiklerinden geri kazanımı (22) ile kullanılan hurda lastiklerden geri kazanılmış lastiğin "normal lastikle harmanlanarak" kullanımının (23) örnekleri verilebilir. Bu konuda, özellikle Rutgers Üniversitesi (ABD), Plastik geri kazanım Enstitüsü (ABD) ve plastik geri kazanım vakfı (ABD) ile PWMI (Plastic Waste Management Institute, Japonya); ikincil geri kazanım yöntemleri ile ilgilenmektedir.

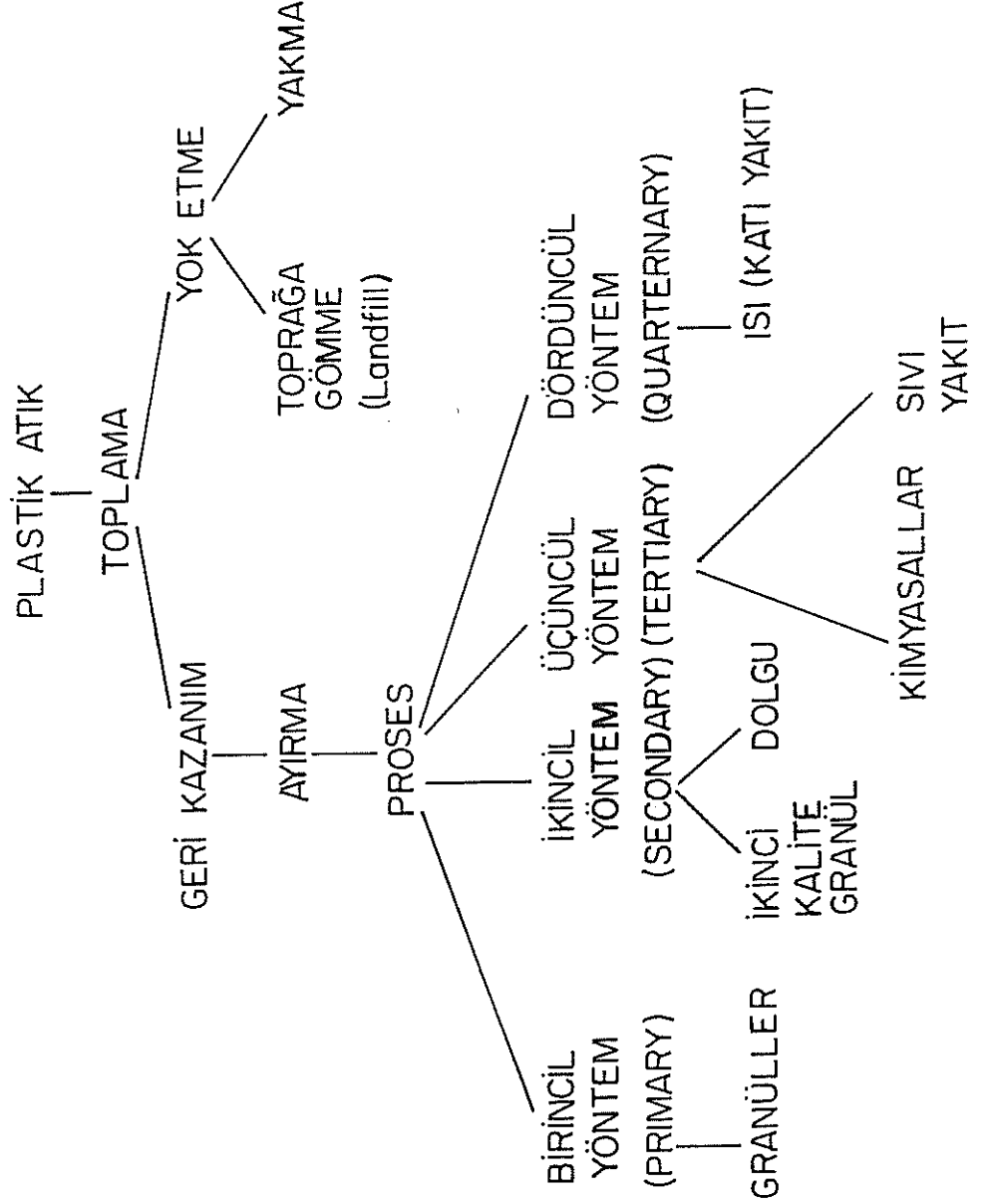
Birincil ve ikincil yöntemlerle geri kazanım, sadece "ısı ile yumuşayabilen, kısaca termoplastiklere" uygulanabilmekte; ısı ile yumuşamayan termosetting'lerin ise, üçüncül veya dördüncül yöntemlerle değerlendirilebildiği bilinmektedir. Yine termosetting malzemelere, toz haline getirilerek "dolgu maddesi" olarak kullanım yöntemi de, uygulanmaktadır.



(Şekil 6). İkincil Yöntemle Plastik Atıkların Geri Kazanılması Prosesinin Genel Şeması

(Şekil 7). Plastik Atıkların Geri Kazanılmasında Uygulanan Yöntemler

PLASTİK ATIKLARIN GERİ KAZANILMASINDA UYGULANAN YÖNTEMLER



(ii) Üçüncül Yöntem (Tertiary Recycling):

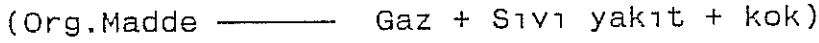
Kısaca; "atık plastiklerden elde edilecek kullanılabilir kimyasal ürünlerin geri kazanımı" işlemidir. Bu grupta, plastiğin doğrudan modifikasyonu ve/veya degradasyonu ile kullanılabilir yararlı yeni endüstriyel ürünlere dönüşüm söz konusudur. Elde edilen ürünler ayrılabilir- olduğu gibi kullanılabilir, veya diğer tepkimeler için başlangıç maddesi olarak değerlendirilebilir. (Şekil 7) den de görülebileceği gibi, bu yöntemle geri kazanımda, genellikle

a) Kimyasallar, ara ürünler ve/veya

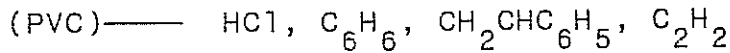
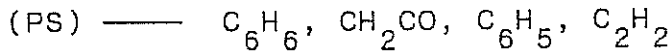
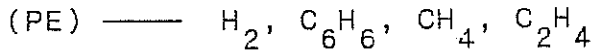
b) sıvı yakıt (piroliz ürünleri)

elde edilmektedir. Örneğin, "hidroliz" ve "glikoliz", bu konuda uygulanabilen iki önemli kimyasal bozundurma yöntemidir. Başlıca poliüretan ve termoplastik poliesterlere uygulanmaktadır. Bunlardan ilkinde; poliüretan köpük malzemeler, aşırı ısıtılmış su buharı ile temasa getirildiklerinde, "diamin, poliol ve CO₂" vererek parçalanmaktadırlar. Örnek olarak, (160-180°C)de toluen diamin'lerin (65-86%)'i, propilen oksitlerin (90%)ı geri kazanılmaktadır. Ve bunlar, tekrar ham madde olarak çevirim'e sokulabilmekte, tekrar köpük eldesinde kullanılabilmektedir. Glikoliz yönteminde ise, poliüretan köpük, (185-210°C)de uygun glikolle tepkimeye sokulmaktadır. Tersiyeramin veya organometalik bileşiklerin katalizörlüğünde elde edilen üst tabaka glikoller, yine doğrudan köpük imalinde kullanılabilmektedir. Diamin alt tabakası ise, diizosiyanatlara dönüştürülmektedir. Benzer şekilde PET de, glikoliz'e tabi tutularak poliester üretim ham maddesi olarak geri kazanılabilmektedir.

Piroliz ise, oksijeni az (veya daha iyisi oksijensiz) ortamda organik maddenin ısıtılarak fiziksel ve kimyasal bozunmasının sağlanmasıdır. Bu proseste yanma söz konusu olmamakta, ayrıca,

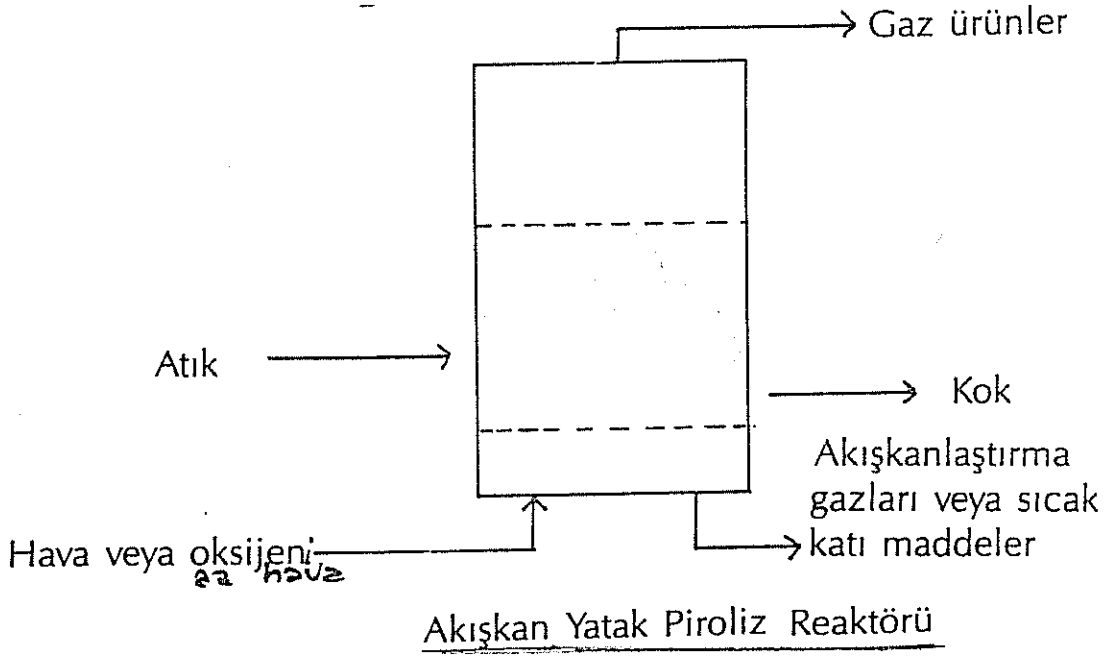
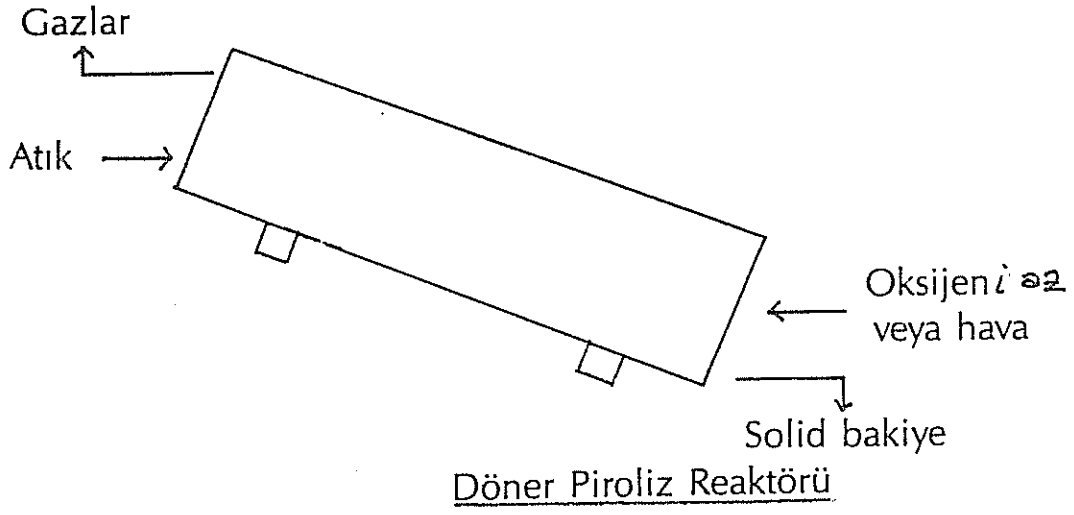


genel tepkimesi uyarınca, "sıvı yakıt" elde edilmektedir. Plastik pirolizinde monomerlerin açığı çıkabildiği depolimerizasyon (PmMA örneğinde olduğu gibi), küçük molekül ağırlıklı ürünlerin çıktığı zincir kırılması (PE de olduğu gibi), doymamış ürünlerin oluşması ve çapraz bağlanmalar sonucunda kok teşekkülü dahi söz konusu olabilmektedir. Prosese bağlı olarak aynı polimerden farklı ürünler elde edilebilmektedir (26). Örneğin, üç önemli temel polimerin pirolizat'ları :



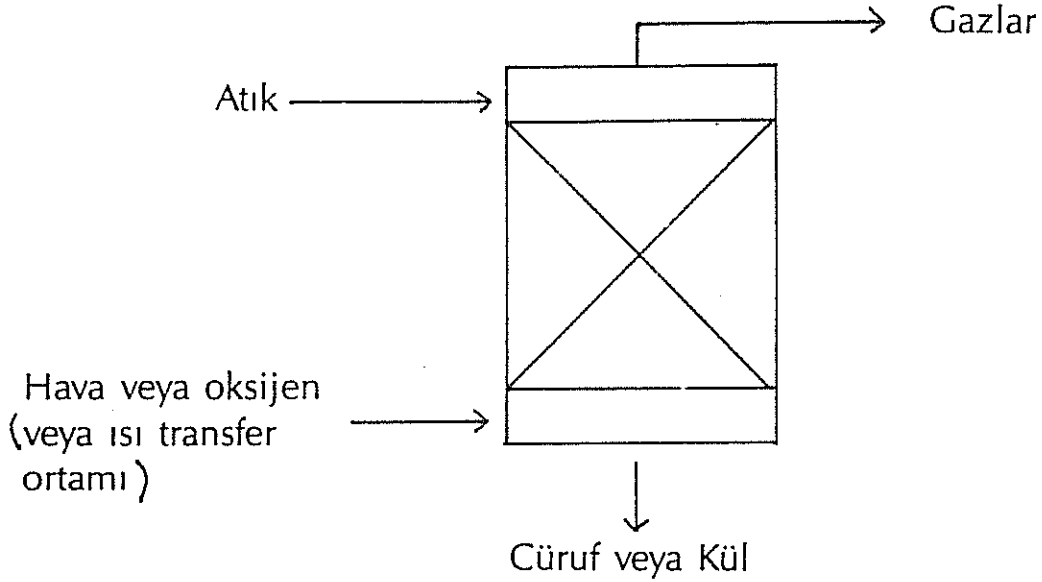
olabilmektedir.

(Şekil 8) de iki farklı türden reaktörde piroliz sistemleri görülmektedir.



Sekil 8-Piroliz reaktörleri (a) döner (b) Akışkan yatak

(iii) Dördüncül Yöntem (Quarternary Recycling)- ise, atık plastiklerden "enerji kazanımı" (-kalorifik yöntem, incineration-yakma-) işlemidir. Burada, atık plastiklerin yanma entalpilerinden yararlanılmaktadır, (PVC türünden yandığında korrozif gazlar veren plastik atıklar hariç).



(Sekil 9)-Dikey Sabit Yataklı Yakma Reaktörü

Plastik atıklardan enerji kazanmak amacı ile, bunların "katı yakıt" olarak kullanımlarında en önemli nokta, şüphesiz çevreyi korumak ve ekolojik dengeyi bozmadan plastik atıkları kaynak olarak kullanıp bunları değerlendirmektedir. Katı atıkların ısı değerleri, atığın bileşimine bağlı olarak değişmekle beraber; bu değer ortalama (11.6.13.9 MJ/kg: arasındadır. Bitümlü kömürün ısı değeri (25.56 mj/kg) olduğu düşünülür ise, atık plastiklerin "katı atık" olarak potansiyelleri inkâr edilemeyecektir. (Tablo 10)da, bazı plastiklerin enerji eşdeğerleri verilmektedir:

(Tablo 10.) Bazı Plastiklerde Enerji Esdeğerleri

Plastik	Enerji Eşdeğeri (Mj/kg)
PE (Polietilen)	69-72
PP (Polipropilen)	73
PS (Polistiren)	80
PVC (Polivinil klorür)	53
SAN (Poliakrilonitril-ko-stiren)	84
Nylon 6-6	154
PET (Polietilen tereftalat)	85
PC (Polikarbonat)	107
Ref: Bitümlü Kömür	25.56

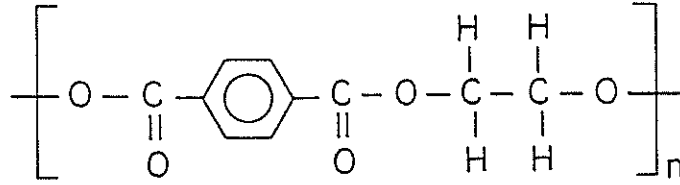
Almanya'da yapılan bir çalışmada, bir çimento fabrikasında kömüre yardımcı madde olarak plastik hurdalar eklenildiğinde, enerji gereksiniminin (5%) azaldığı bulunmuştur (12). Yine Çukurova Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bl.'de yapılan bir mezuniyet projesi, PET lerin alt ve üst ısı değerlerinin odun ile karşılaştırılması ile; PET'in oduna alternatif bir yakıt olabileceğini ortaya koymuştur (12).

VI. Bes yıllık kalkınma programında da belirtildiği gibi, çok kirlenmiş olan plastik hurdaların ne kadar temizlenirse temizlensin, ikincil yöntemle yeniden kullanıma sunulması, şüphesiz büyük bir sorunu da birlikte getirebilmektedir. Oysa kimyasal bir (üçüncül yöntemle) dönüşüm prosesi ile yararlı kimyasalların geri kazanılması veya sıvı yakıtların eldesi, bu sakıncaları ortadan kaldırma açısından önemle üzerinde durulması gereken bir konudur (12).

3. ATIK(PET) ve GERİ KAZANIMI

3.a- Tanımlama

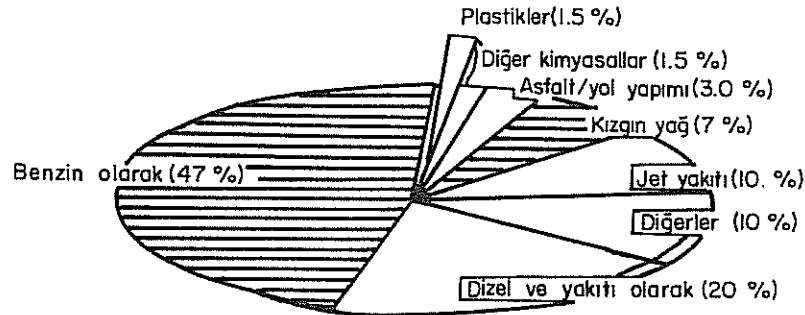
PET(Polietilen Tereftalat'ın kısaltılmışıdır), "Etilen Glikol-EG-" ve "tereftalik asit-TPA-" birimlerinin oluşturduğu moleküllerin biribiri ardına eklenerek tekrarlanması ile oluşan büyük moleküllerdir. PET, özellikle karbonatlı meşrubat şişelemesinde ve röntgen filimlerinde temel unsur olarak



PET (POLYETHYLENE TEREPHTHALATE)

kullanılmaktadır. PET'in kullanımında, cam'a kıyasla bazı üstün özellikler bulunmaktadır: PET şeffaftır-hafiftir (PET/cam ağırlık oranı: 1/20 dir)- PET kolay kırılmaz- kokusuzdur ve tad bakımından nötraldir- yakıldığında hiç bir toksik madde vermez(35). Bu nedenlerle, özellikle gıda ile ilgili uygulamalarda; yüksek oranlarda kullanılmaktadır.

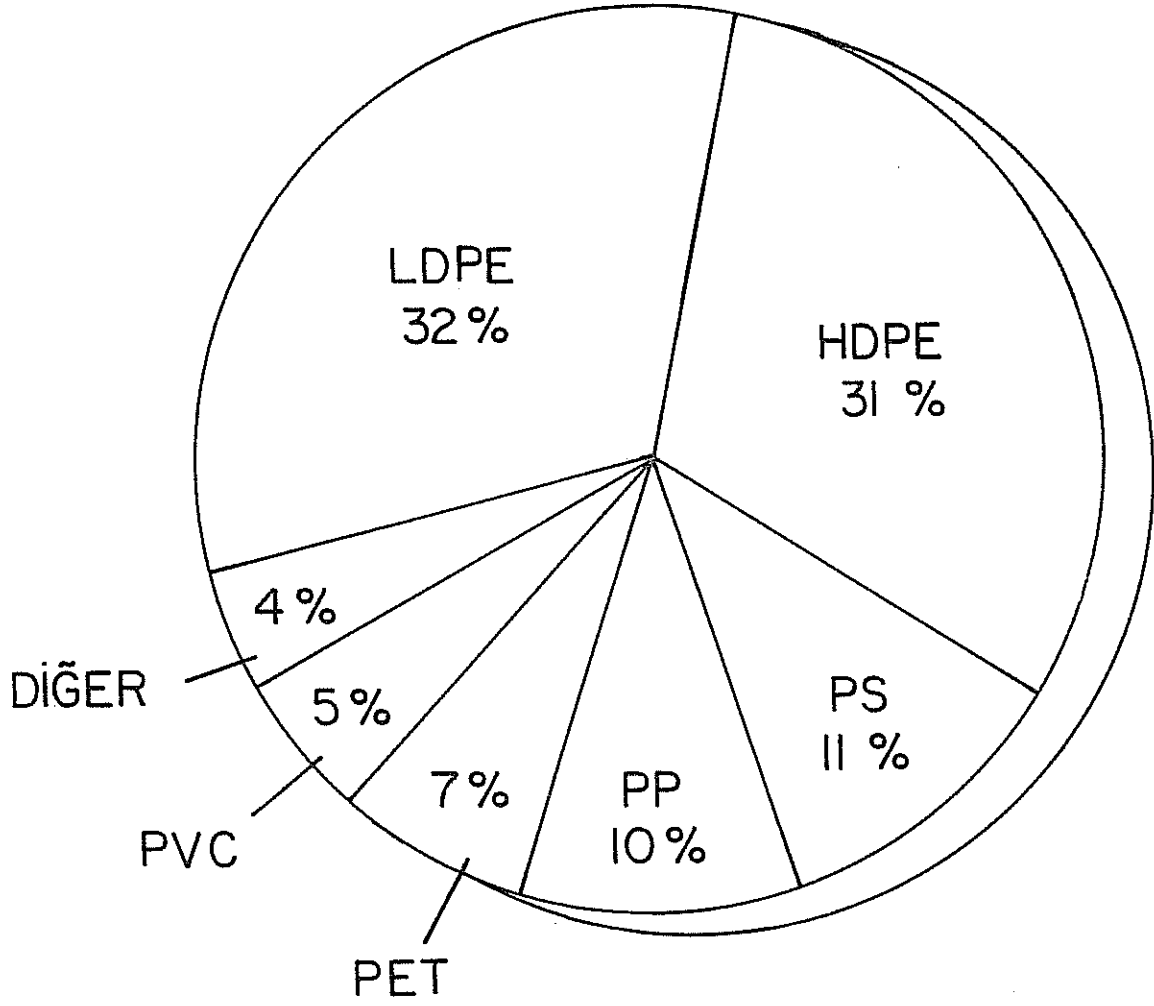
Tüm dünyada, petrol kaynaklarının sadece (1.5%)lik kısmını kullanarak oluşturulan (ref.7); (Şekil 10), tüm sentetik plastikler



Şekil 10. Plastikler, petrol kaynaklarının sadece (1.5%)ğini kullanmaktadırlar

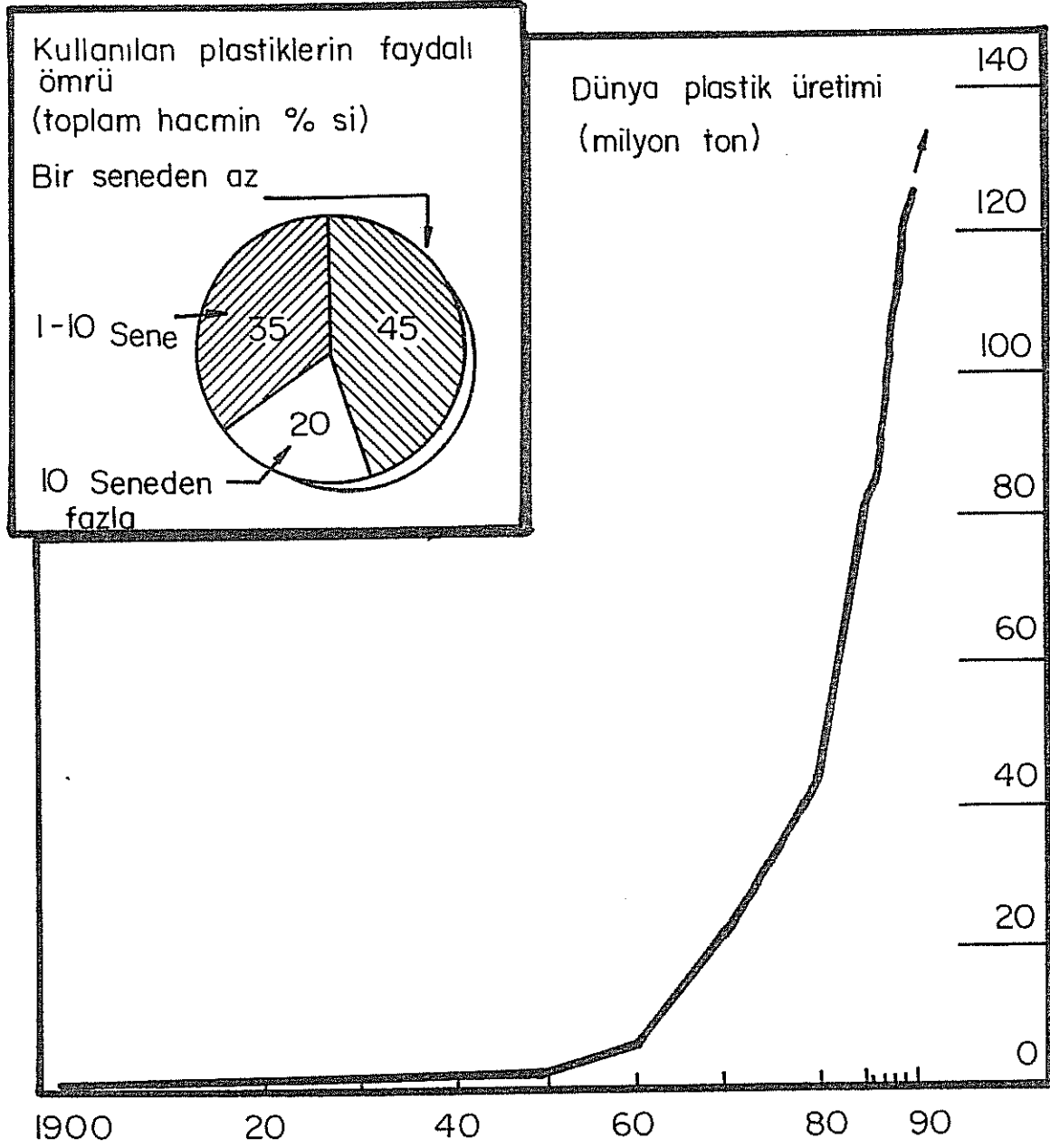
içinde PET'in payı -ençok kullanıldığı ambalaj sektörü için düşünüldüğünde- sadece (7%) dir, (ref.18), (Şekil 11). Kullanılan plastik malzemelerin hacimce (45%)i, üretimini takip eden bir sene içinde doğaya terkedilmekte, plastik atıkları oluşturmaktadır. Bu değer, (1-10 sene) kullanılan plastikler için (35%), (10 seneden fazla) faydalı ömrü bulunan plastikler için ise (20%) dir, (Şekil 12). Tüm sentetik plastikler içinde yaklaşık (87%) paya sahip olan "termoplastikler", geri kazanıma en uygun sınıftırlar. Kullanıldıktan sonra hemen atılan plastiklerin ise yaklaşık "yarısı", "ambalaj plastikleri" dir (film-şişe gibi... şekillerde bulunurlar). Şehir katı atıklarının yaklaşık 1/3ünün, ambalaj malzemesi-bunun ise yaklaşık yarısının kağıt (48%), 1/3ünün cam (27%) ve ancak (11%)inin plastik katı atıklardan oluştuğu bilinmektedir, (Şekil 14). (Şekil 11)'den de görülebileceği gibi, bu plastik atıkların yarısından fazlası polietilen (PE)dir. Bunu, polipropilen, PP(10%) ve polistiren, PST(11%) izlerken; PET, plastik ambalaj katı atıkları içinde (7%)lik en küçük payla dördüncü sırada bulunmaktadır. Batıda, atıkta bulunan PET'ler daha çok "karbonatlı içecek şişesi" ve "mikrofırın kabı" olarak dikkati çekmekte iken, ülkemizde daha çok "karbonatlı içecek şişesi" olarak görülmektedir. Bu özel kullanımda, PET'in (CO₂) gazına gösterdiği düşük geçirgenlik değerleri, şüphesiz temel etken olmaktadır.

Polietilen tereftalat, ayrıca iplik halinde çekilebilmekte; böylece (perdelik-döşemelik poliester kumaşı) olarak dokunarak, kullanılabilir. Ancak plastik atıklarda şişelik PET, en



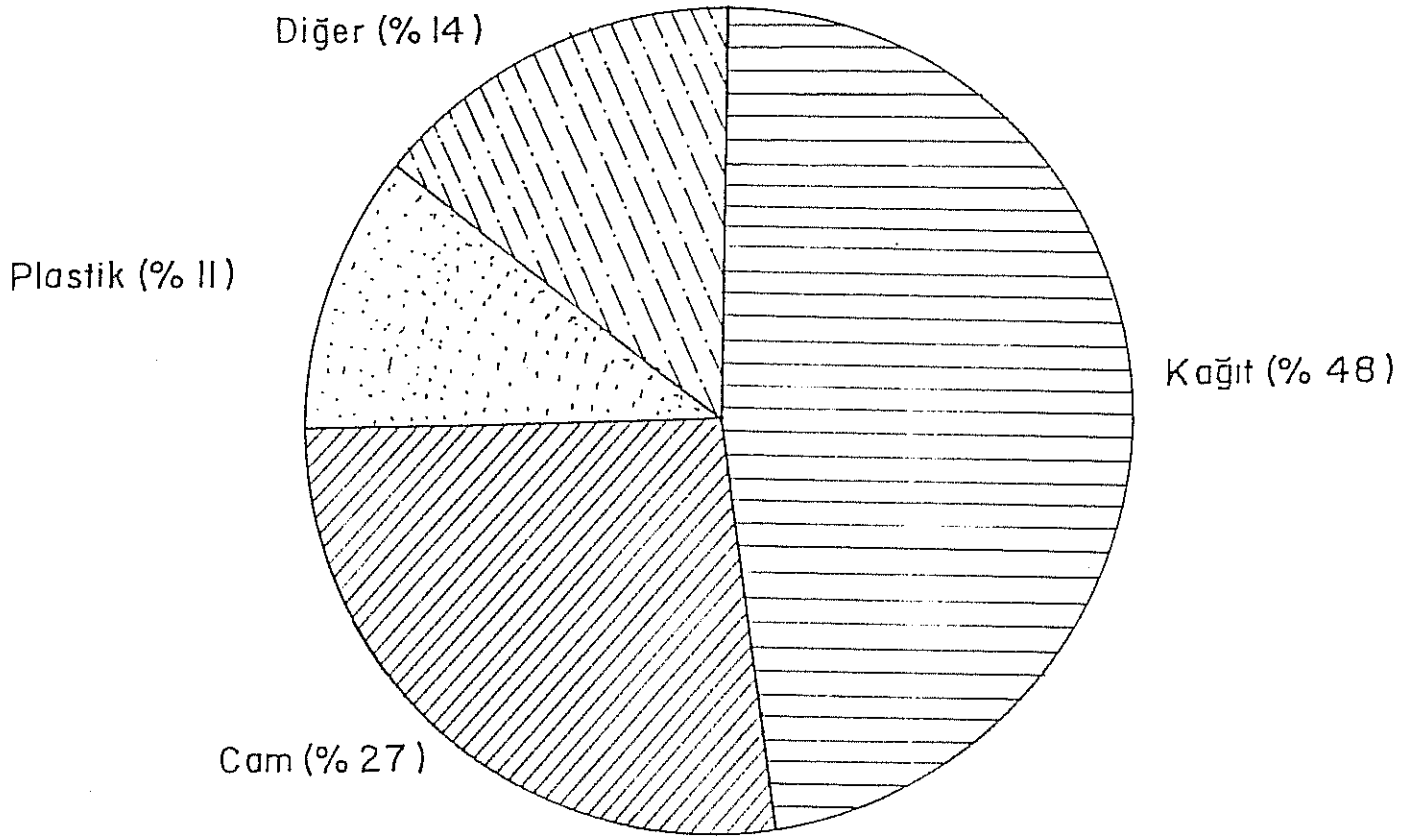
ABD İÇİN 1987 SENESİNDE TOPLAM AMBALAJ
PLASTİKLERİ ÜRETİMİ 6300 TON

Şekil 11- ABD verilerine göre (Kaynak: US-Center for Plastics
Recycling Research, ref.18)- plastik ambalaj
malzemeleri içinde (PET) in payı



Şekil 12- Dünya plastik üretimi ve kullanılan plastiklerin faydalı kullanım ömrü

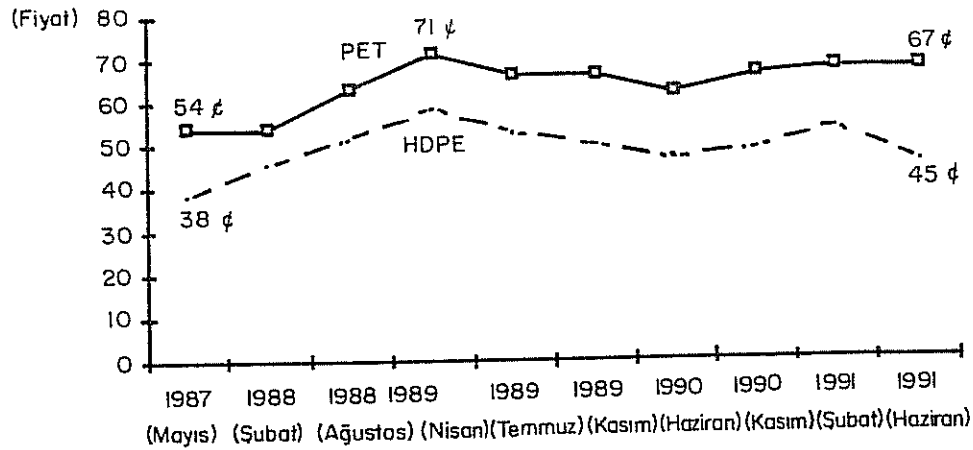
BATI ÜLKELERİ KATI ATIKLARINDA YER ALAN AMBALAJ MALZEMELERİNİN KOMPOZİSYONU



Şekil 13- Batı Ülkeleri Katı Atıklarında Yer Alan Ambalaj Malzemelerinin Ortalama Bileşimi (Ağırlıkça)

büyük oranı oluşturmaktadır olduğundan, geri kazanımda da yine konu olmaktadır.

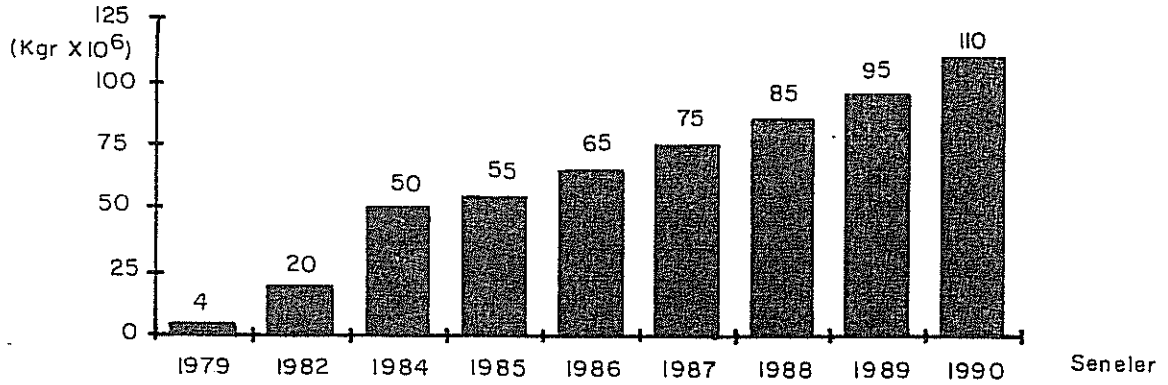
PET, rezin olarak, kararlı bir fiyat rejimi izlemektedir. Ancak fiyat olarak, (hdPE) den ortalama (ABD verilerine göre)(40-50%) daha pahalıdır. (Şekil 14), (1987-1991) arasında (PET) ve (hdPE) fiyatlarındaki dalgalanmaları, (ABD) verilerine göre, göstermektedir.



Şekil 14- PET ve hdPE'nin Ortalama Fiyat Hareketleri, (1987-1991), (ref.27).

Bir raporda (27) belirtildiği gibi, PET gereksinimi son yıllarda giderek artmış ve bu nedenle de atık PET'lere olan gereksinim, batı'da; giderek büyümüştür. Hatta bazı ticari dergilerde atık PET'le ilgili reklamlar çoğalmaya başlamıştır(27). Wall Street Journal'da (Nisan 1989) yayınlanan bir haber, (E.I. de Pont de Nemours) ile (Waste Management Inc.) arasında imzalanan ve

şehir katı atıklarından özellikle PET'i geri kazanmaya yönelik bir anlaşmadan bahsetmekte; aynı haberde "yeni bir PET rezin fabrikasının (1.25-1.50 dolar/pound) maliyetle kurulabilecek iken, geri kazanılmış PET için bu fabrika maliyetinin (15 cent/pound) olacağı" vurgulanmakta idi. Fiyatlarda gözlenen bu yaklaşık 10 kat fark, şüphesiz PET'in geri kazanımı prosesini çok cazip bir konuma getirmektedir(28). Nitekim atık PET'in geri kazanım miktarı ve yüzdesi, bu nedenle giderek artmaktadır. (Şekil 15), batıda PET şişe geri kazanım miktarlarını(62) göstermektedir ve başka bir kaynaktan alınan verilere göre şişelik PET geri kazanım miktarı, 1989 için (28%)-yiyecekte kullanılmıyan PET için ise (78%) dir (ref.66).



Şekil 15- Atık PET Şişe Geri Kazanım Miktarları (ref.62)

Atık PET'in değerlendirme/geri kazanımını inceleyen bu kısımda, detaylar bir önceki bölümde özetlenmiş bulunan "plastik atıkların genel geri kazanımı yöntemleri"ni, PET için örneklendirecek; böylece atık PET'in geri kazanımı ile ilgili uygulanan sistemleri de sırası ile görmüş olacağız.

3.b- Atık PET'lerin Toplanması

Kullanılmış ve terkedilen atık PET şişelerin geri kazanılması ve değerlendirilmesinde belki de en önemli kademe, "yeterli miktarda atık PET şişenin" toplanmasıdır. Bu sorun batıda da mevcuttur. Bu nedenle, gerek geri kazanımı özendirmek ve gerekse PET atıklarının daha etkin bir şekilde toplanıp değerlendirilmelerini sağlamak amacı ile, batıda "depozit uygulanması" zorunlu hale getirilmiş ve bu uygulamanın ülkemizde de uygulanmasına karar verilmiştir. Batıda, özellikle ABD'de, PET atıklarının geri kazanılması ile ilgili araştırmalar cömertçe desteklenmektedir. Konuya verilen önem, aşağıda belirtilen başlıca özel araştırma kuruluşlarının desteklenmesi ile de, açıkça görülmektedir:

1. The Plastics Recycling Foundation (at Rutgers, the State University of Newjerces, ABD)
2. The Plastics Recycling Institute (at Rutgers, the State University of Newjersey, ABD)
3. Plastic Beverage Container Division (SPI, the Society of Plastics Eng., ABD)
4. Plastic Bottle Institute (SPI, ABD)
5. Plastic Waste Management Institute, (PWMI), (Japonya)

Ülkemizde, (14 Mart 1991) tarihli "katı atıkların kontrolü yönetmeliği", (katı atıklarla ilgili çevreye ve insan sağlığına zarar gelmeyecek şekilde uygun önlemleri alma) yükümlülük ve yetkisini "belediyelere" vermektedir. Yönetmeliğin 3.maddesi, plastik ve metal kaplardan depozito alarak bunların kullanımını ve atık oranını kontrol altına almayı öngörmüştür. Bu yönetmelik,

1991-yılbaşından itibaren yürürlüğe sokulmuştur. İlgili firmaların, teknolojik hazırlıklarını tamamlamaları için önerilen bir aylık süre sonunda PET şişelere depozito uygulanmasına başlanılacaktır. Depozito, üç farklı hacimdeki PET şişe için, üç farklı kademelerde olarak (200 ml.'ye kadar 500, 200-1000 ml arasında 1200 ve 1000 ml.'den büyük olanlar için 2000TL. olarak) belirlenmiştir. Ayrıca, kullanılan ambalaj malzemesi/şişenin, çevreyi kirletmediği üzerine konulacak "yeşil nokta" ile saptanacak ve 1 Nisan 1992'den itibaren Almanya'ya gidecek her tür ihracat ürünüde bu yeşil nokta aranacaktır.

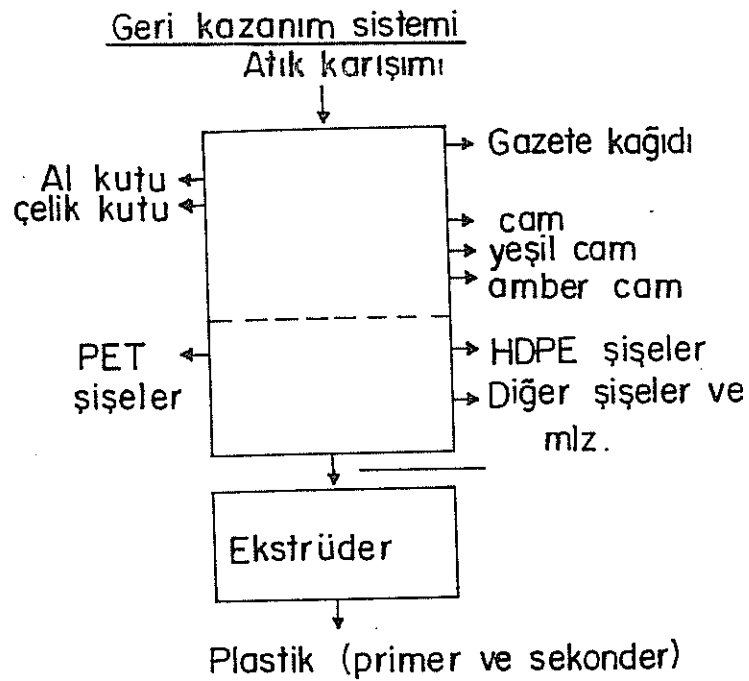
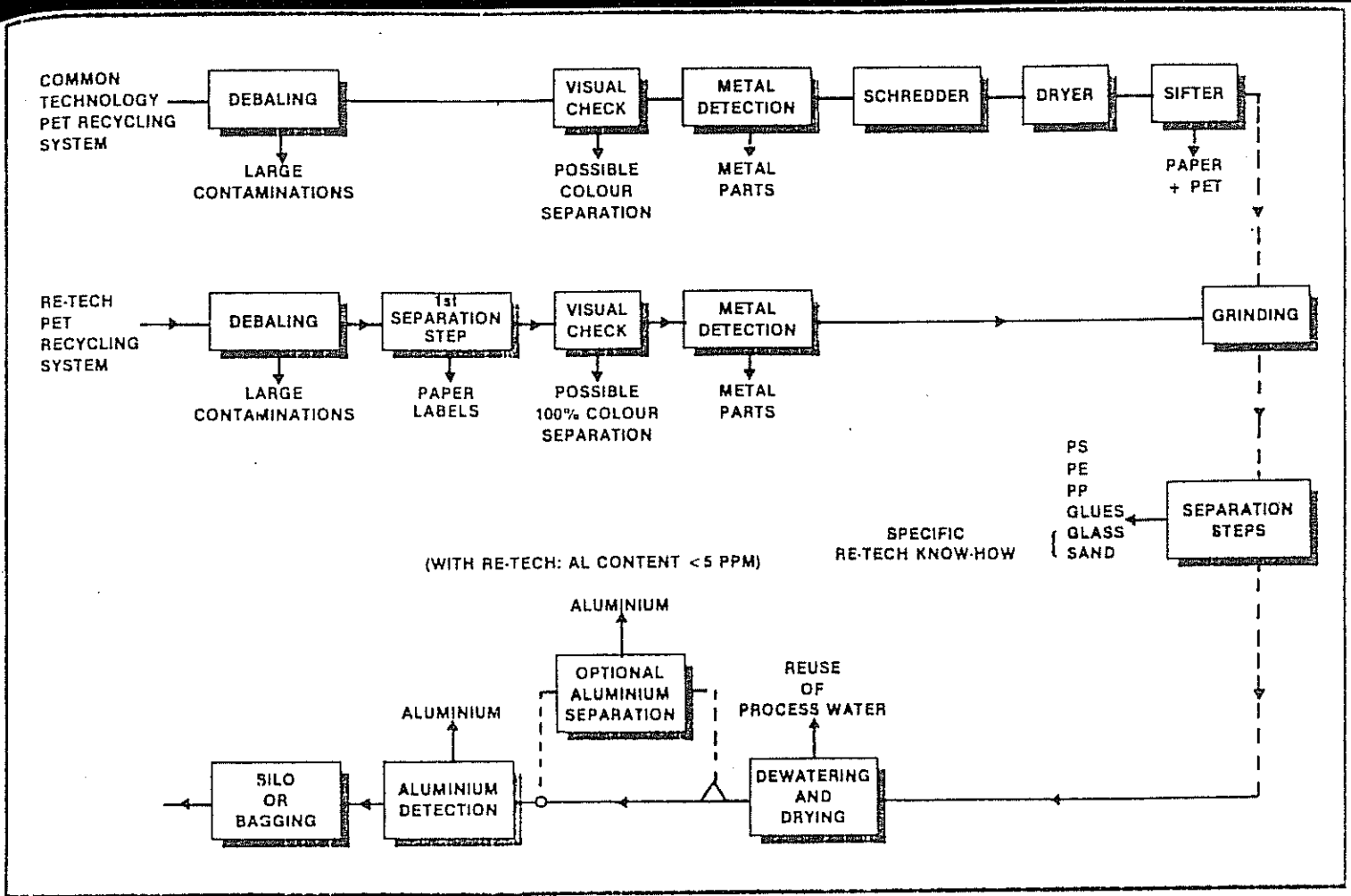
3.c- Atık PET'in Geri Kazanımı

PET şişelerin ilk kez uygulanmaya başlandığı 1978'i takip eden yıllarda, özellikle ABD'de olmak üzere, kullanılan ve doğaya terk edilen atık PET şişelerin geri kazanımı çalışmaları da başlamıştır. PET'in geri kazanımı, böylece; ilk üretimini takip eden yıllarda gerçekleştirilmiştir (Şekil 15). Oysa II.Dünya harbini takip eden yıllarda üretimi başlayan Alüminyum kutuların geri kazanımları; bu tarihten 20 yıl sonra-yüzyılın başlarında üretime başlayan cam şişeler için ise geri kazanım, aktif olarak, 5-6 sene önce başlayabilmiştir. Bu kıyaslama, atık PET'in yakın gelecekte daha yüksek oranlarda geri kazanımı sürecine gireceğini; belki de NAPCOR'un tahmin ettiği "50% geri kazanım" hızına, 1990'lı yılların ortalarında gerçekten ulaşabileceğini göstermektedir(31).

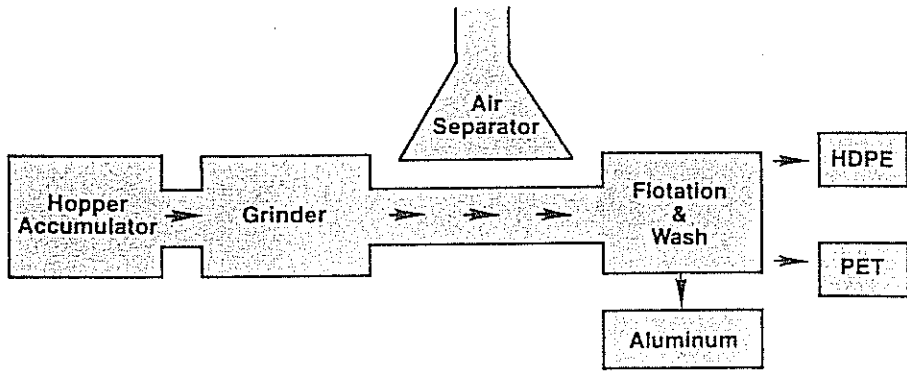
Geri kazanım sürecinde atık PET, doğrudan granül haline getirilerek tekrar kullanıma sokulabileceği gibi; izolasyonda kullanılan "polioller"'e, ya da banyo küvetleri... yapımında kullanılan "doymamış poliester rezinlere" dönüştürülebilmektedir. Doğrudan geri kazanılan atık PET, ambalaj şeridi -banyo fırçaları-geotekstiller- dolgu elyaf- halı ve diğer tekstil uygulamalarında tekrar kullanıma sokulabilmektedir.

Çeşitli şekillerde ve yöntemlerle toplanan (2a) atık PET şişelerin geri kazanımında en önemli süreç, plastik malzemenin ayrılması-sınıflandırılması-temizlenmesi sürecidir. Geri kazanılan plastik malzemenin (veya ürünlerin) kalitesi, hiç şüphesiz öncelikle atık plastikte kalmış olan "kirletici" ve "yabancı maddelerin" mevcudiyeti ile miktarına; dolayısı ile "atık plastiğin saflık derecesine" doğrudan bağlıdır. Bu nedenle atık PET'in, geri kazanımı prosesinden önce ayrılması-arındırılması ve temizlenmesi gerekmektedir. Bu kademedede, "kuru" veya "sıvı" mekanik ayırım yöntemleri uygulanmaktadır (29). (Şekil 16, a ve b), PET ile ilgili genel ayırma yöntemlerini şematize etmekte; (Şekil 17, a ve b) kuru ayırımı, (Şekil 18, a ve b) ise sıvı ayırımı şematize etmektedir.(Şekil 19) ise genel ayırım sınırlarını göstermektedir.

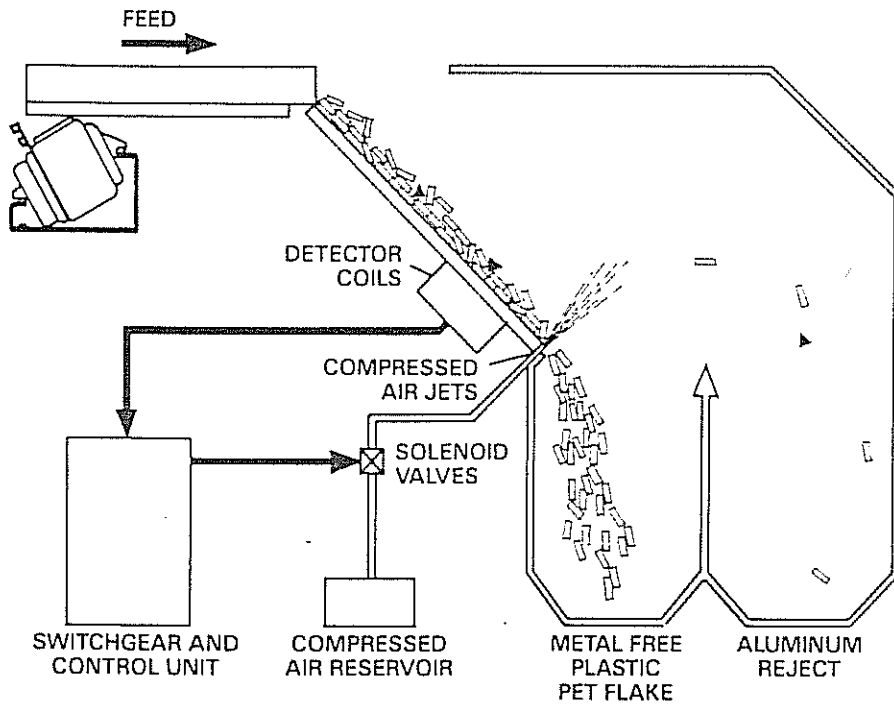
Yukarıda belirtilen mekanik (kuru/sıvı) ayırım yöntemlerinin dışında, bunların yanı sıra yoğunluk- renk ve elektrostatik iletkenlik farklarına dayalı teknikler de, ayırımında kullanılmaktadır. Bir PET şişe için, kullanımından sonra şişenin geri kazanımı sürecinde:



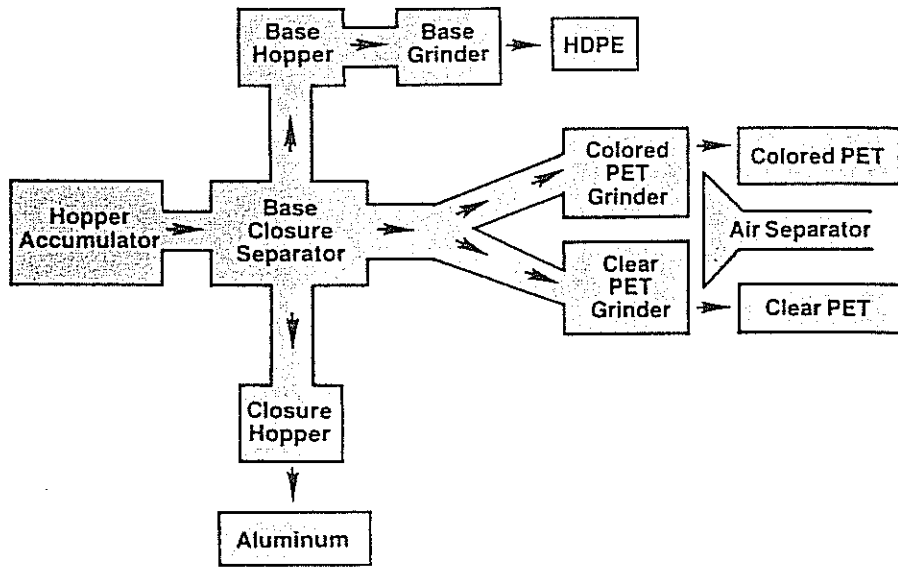
Şekil 16. a ve b- Atık PET Genel Ayırım Yöntemleri



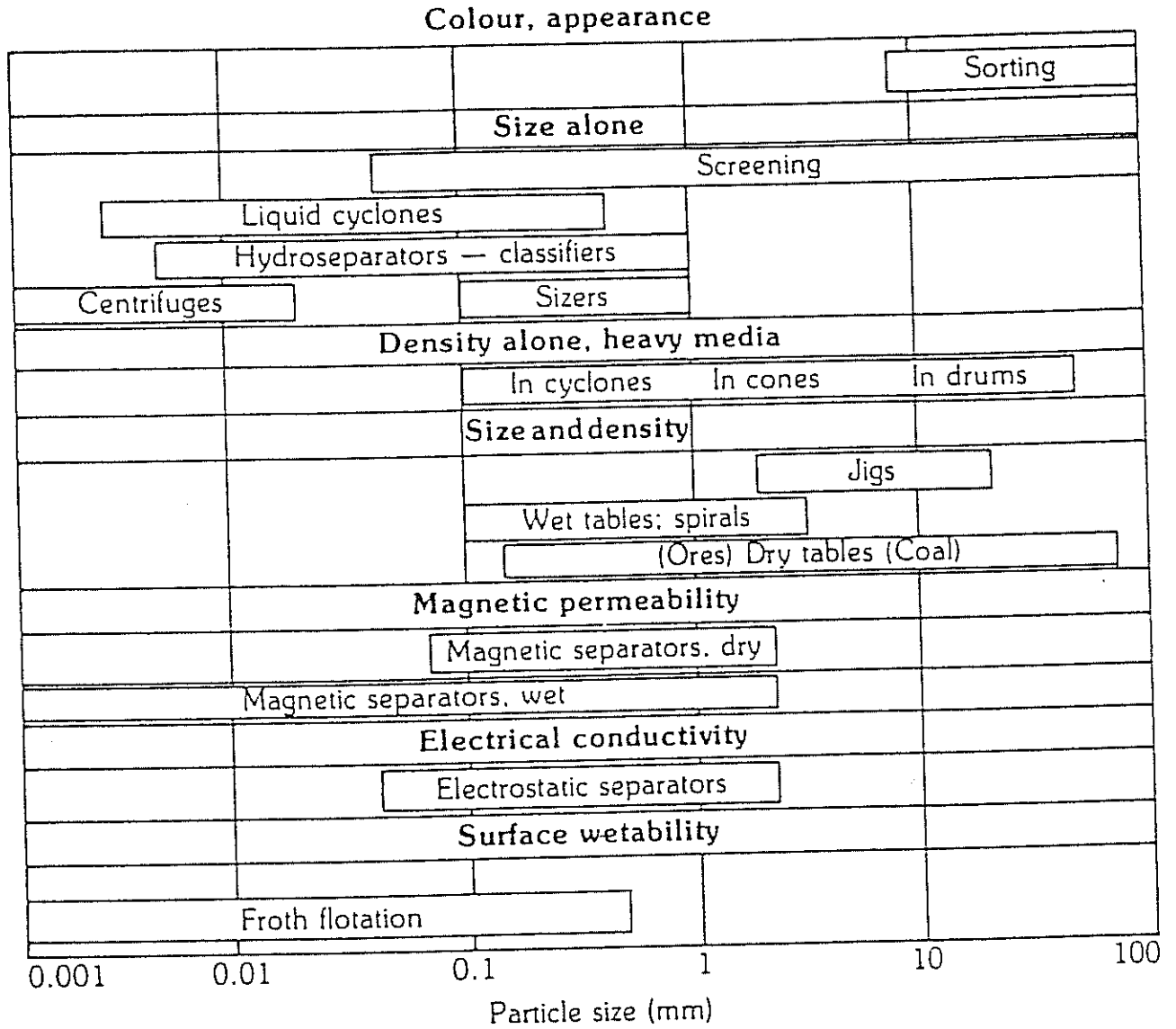
Şekil 17- Atık PET'in Kuru Sistemle Ayırım ve Değerlendirilmesi



Şekil 17. b- Atık PET'in Kuru Mekanik Yöntemlerle Ayırımı, Temizlenmesi ve Değerlendirilmesi



Şekil 18.a- Atık PET'in Sıvı Yöntemle Ayrılması



Şekil 19- Bazı Yaygın Olarak Kullanılan, Atık Plastikleri "kuru" ve "sıvı" Ayırma Yöntemleri ve Bunları Uygulama Sınırları

(a) Şişenin alt kısmında bulunan (hdPE) parça (üfleme ile kalıplama prosesi, PET şişelerin alt kısımlarını yuvarlak ve şişkin olarak bırakmaktadır. Şişelerin kendiliklerinden dik durabilmeleri için ise, şişelerin alt kısımlarına (hdPE) çember dayanak kısım geçirilmekte, bu çember ayrıca PET şişeye, uygulanan bir yapıştırıcı ile sağlamca tutturulmaktadır)

(b) Şişenin Aluminyum kapağı ve parçaları,

(c) Markayı taşıyan kağıt ve bunu yapıştırmada kullanılan yapıştırıcı,

dışında;

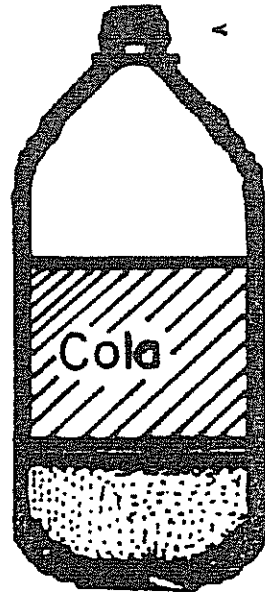
(d) şişede herhangi bir başka kirletici/yabancı madde varsa,

bunların hepsinin ayrılması ve uzaklaştırılması gerekir. Bu ayırım sürecinde, belirtilen teknikler gündeme gelmektedir. Örneğin, "US-Bureau of Mines" in geliştirdiği bir elektro-dinamik ayırıcı ile, PET şişelerdeki Aluminyum kapaklar sistemden kolaylıkla ayrılabilir(30). Yine renksiz- veya amber renginde olarak uygulanan PET şişelerin ayırımında, bir İngiliz firması olan SORTEX'in geliştirdiği optik ayırıcılar başarı ile uygulanmaktadır (30). Yoğunluğa dayalı ayırma yöntemleri arasında, Avrupa'da daha çok uygulanan "hidrosiklonlarla ayırma" yanında, daha çok ABD'de uygulanan "yüzdürme/çöktürme(flötasyon) teknikleri ile, farklı plastikleri birbirinden ayırmak mümkün olmaktadır(30). Sadece PET için düşünülürse, yıkanan ve temizlenen/daha sonra flötasyon veya hidrosiklonla birbirinden ayrılan hdPE/PET malzemelerin (hdPE daha hafiftir) daha sonraki

elektrostatik ayırma ünitesine gelmeden önce kurutulmasının gerektiği ve tüm geri kazanım prosesinin en pahalı kademesinin "kurutma kademesi" olduğunu belirtmek gerekecektir. Öyleki, şişenin (1%)'i kadar bir ağırlıkta olan Alüminyum kapağın PET'den ayrılması işlemi; tüm geri kazanım işlem maliyetinin (30%)una eşdeğer olmaktadır.

(Şekil 20), bir PET şişeyi ve parçalarını göstermektedir.

2 lt .lik Tipik bir Cola şişesindeki malzemeler



< Alüminyum kapak (1 gr)

< PET (52 gr)

< Etiket ve yapıştırma (4 gr)

< HDPE Esaslı alt dış kısım ve yapıştırma (18 gr)

Şekil 20- 2 Lt.'lik Tipik bir Cola şişesindeki Malzemeler

Atık PET, genel atık sınıflandırma yöntemine göre,

(a) Sınai Atıklar

(b) tüketici plastik atıklar

sınıflandırmasından; daha çok, "ikinci" kategoride oluşmaktadır(32).

PET'in Birincil/İkincil Yöntemlerle Geri Kazanımı

Bu yöntemler, PET için halen en yaygın uygulanan geri kazanım biçimidir. Batının en güncel atık sorunlarından biri olan atık PET şişe sorunu, ülkemiz gündeminde son yıllarda tartışılmaya başlanmıştır. Ülkemizde yılda yaklaşık 150 milyon PET şişe üretilmekte, bu amaçla her yıl 7500 ton civarında PET tüketilmektedir. Bu şişelerin imalatı sırasında ortaya çıkan fireler ve spesifikasyon dışı malzeme, granül haline getirilerek birincil geri kazanım sürecine sokulmaktadır.

Birincil geri kazanımda,

(Ü:ürün), (F:Beslenen miktar), (K:Orijinal plastik oranı) ve (r: devreye katılan atık oranı) ise, birincil geri kazanılan atıkların tekrar belli oranlarda işlenmeye sokulması ile ilgili olarak,

$$\bar{U} = F(K+r) \text{ İLK ÜRETİM İÇİN (ORİJİNAL MADDE)}$$

$$\bar{U} = F(K+r(K+r)) = F(K+K.r+r^2) \text{ İKİNCİ ÜRETİM}$$

$$\bar{U} = F\left(\sum_{j=0}^{-1} K.r^j + r^n\right) \dots\dots n. \text{ ÜRETİM}$$

eşitlikleri kullanılabilir(33). Öyle ki, plastik özelliğindeki lineer kötüleşme ile geri kazanımda kullanılan plastikten eklenen oran arasındaki kuvvetli ilişki, orijinal

plastik oranı 40% (K=0.4) için 90% (K=0.6) için 95% orijinal özelliğın korunması sonucu ile, açıkça görölmektedir.

Birincil yöntemde, ayrılmış/temizlenip ekstrüde edilerek granül haline getirilmiş olan PET, nem tutma kapasitesini minimum'a indirerek depolama sürecini arttırmak amacı ile "tekrar kristallendirilmektedir". Bu esnada PET'in IV değerleri (Intrinsik Viskosite değerleri) 0.67-0.69 arasında bulunmaktadır (orijinal PET için bu değerler, 0.7-0.8 arasındadır).

Birincil yöntemde, ilk işleme sırasında PET'de az da olsa hidroperoksit(55) ve asetaldehit(56) oluşabildiğinden, bu atıklardan elde edilen şişelerin gıdada kullanılmaması gerekir.

İkincil Geri Kazanım (birincil işleme uygun olmayan-ancak daha düşük kalitede ürünlere dönüştürülebilen plastik atıkların geri kazanımı) ile ilgili olarak ise, ürün kalitesi için benzer bir eşitlik bulunmamaktadır.

PET atıkların ikincil geri kazanım sürecinde bir diğer uygulanabilecek yöntem, bunların diğer plastiklere dolgu maddesi olarak kullanılmalarıdır. Bu uygulamada, partikül boyutları büyük önem taşıyacağından, PET atıkların temizlendikten sonra iyice öğütölerek 1-5 µ boyutlara indirilmesi gerekmektedir. Bu işlem, mekanik öğütücülerlede yapılabilir. Örneğın boru imalinde kullanılan PVC malzemeye doğrudan bu toz PET'in eklenmesi; özellikle yüzey özellikleri PVC ile uyuşabilir hale getirilmiş PET kullanılması durumunda, daha üstün özellikleri bulunan malzemelerin -daha yüksek oranlarda dolgu PET içermesi nedeni

ile- daha ekonomik olarak eldesi imkanını da sağlayacaktır. Bu konuda laboratuvarlarımızda yapılan çalışmaların ilk aşama sonuçları, çok olumlu ve teşvik edici bulunmaktadır(34).

Atık PET için Üçüncül Geri Kazanım Yöntemleri (Tertiary Recycling)

Atık PET'den kullanılabilir diğer kimyasal ürünlerin eldesi, "üçüncül geri kazanımı" ile mümkün olmaktadır. Bu grupta, PET'in modifikasyonu ve/veya degradesyonu söz konusudur; ve elde edilen ürünler ayrılıp doğrudan kullanılabilir -veya diğer tepkimeler için başlangıç maddesi olarak değerlendirilebilir. Üçüncül geri kazanım, PET için; iki farklı yöntemle yapılmaktadır:

(a) Kimyasal dekompozisyon

(b) Piroliz

(a) Kimyasal Dekompozisyon: Kondensasyon polimerleşmesi yöntemi ile elde edilen polimerlerde olduğu gibi, bir kondensasyon ürünü olan PET de; kendisini oluşturan monomere (Glikoliz-Metanoliz-ve Hidroliz) yöntemleri ile dönüştürülebilir. Bu dönüşümler, kısaca "kimyasal bozundurma/dekompozisyon" yöntemleridir(37). Bunlardan (su) ile gerçekleştirilene (hidroliz); (metanolle) yapılanına (metanoliz) ve glikollerle yapılanına ise (glikoliz) denilmektedir.

(i) Hidroliz Yöntemi

Su ile PET atıklarının, (NaOH)lı ortamda kimyasal bozundurması yapılır. Tepkime sonunda Tereftalik Asit (TPA) ve

Etilen Glikol(EG) elde edilir. Bu konuda yapılan son çalışmalardan bir tanesinde, PET'in (NaOH) yerine (NaOCH₃-methanolic-) ile daha süratle ve efektif bir hidrolize sokulabileceği gösterilmektedir(53).

(ii) Metanoliz Yöntemi

Katalizör ve Metanol etkisi ile, basınç altında ısıtılan PET, depolimerize olur. Ürünler, Dimetil tereftalat (DMT) ve EG'dir. Bunların saflandırılmaları sırası ile; tekrar kristallendirme ve destilasyonla yapılır. Bu ürünler, yeni poliesterlerin sentezlenmesinde ham madde olarak kullanılabilirler(40), (67).

(iii) Glikoliz Yöntemi (65), (38)

Glikoliz yönteminde, ilk kademedeki büyük PET zincirleri, daha küçük moleküllere parçalanır. Bu amaçla "propilen glikol" gibi bir serbest glikol'ün katalitik etkisinden yararlanılır. Bu glikoliz tepkimesi sırasında, zincirdeki bazı etilen glikol molekülleri, serbest glikolle; "zincir kırılması ve glikol değişimi" ile, değiştirilir. Tepkime, tersinirdir ve iki glikol arasında bir denge oluşup zincir birçok küçük fragmanlara ayrılana kadar devam eder(38). Eğer glikoliz için seçilen katalizör (propilen glikol) ise, ürün başlıca:

"bis(hidroksi-etil tereftalat) + bis(hidroksipropil)tereftalat + etilen glikol/propilen glikol tereftalat diesteri + etilen glikol + propilen glikol" olacaktır. Bunların hepsi "hidroksi uçlu" dur ve doymamış poliester eldesi için uygun çıkış maddeleridir.

yapar. Sonuçta elde edilen aromatik polioller, "ticari polioller-köpürtücüler-yüzey aktifler-katalizör ve polimerik izosiyanatlarla" karıştırılırsa; "sert poliüretan köpük" ürün olarak elde edilir. Freeman Chem.Co., inşaat sektöründe (izolasyonda) kullandıkları sert poliüretan köpük malzemenin yarısının, bu yöntemle geri kazanılan PET'den yapıldığını belirtmektedir(28).

Atık PET'in kimyasal bozundurma tekniği ile diğer kimyasal ürünlere dönüştürülmesi konusunda mevcut bazı patent ve araştırma koşulları; (Tablo 11) de topluca sunulmaktadır.

HOECHST-Celanese, GOODYEAR-poliester bölümü ve EASTMAN Chemical Division'ları, PET'in uygun yöntemlerle depolimerizasyonu ve saf PET elde etmek üzere tekrar polimerleştirilmeleri konusunda yoğun çalışmalar yapmaktadır. Goodyear, REPETE adını verdiği yeni bir "geri kazanılmış PET"'i endüstriye tanıtırken(49), Eastman'ın(50) geliştirdiği "atık PET'in metanolizi ve oluşacak prosesle atık poliesteri geri kazanım" prosesi, daha etkin konuma getirilmektedir. Eastman'ın bu konuda aldığı patent, saf olmıyan hammadde kullanımı ile proses DMT'nin safsızlığını korumasına ve EG üretilmesine izin vermektedir. Şirket, yaklaşık 25% PET geri kazanmakta ve bu da (23.000 ton/send) kapasiteye karşı gelmektedir(51). Çeşitli farklı uygulamalarda, PET'in depolimerizasyonu ve tekrar polimerleştirilmesi ile çok saf rezin eldesi ilgi çekmekte ve yaygın şekilde uygulanmaktadır(63,64,65).

Atık PET'den, 125°C nin üstündeki sıcaklıklarda depolimerizasyonu takiben katalitik hidrojenasyonla saf ürünler elde edildiği, bir diğer patent'te belirtilmekte(61)dir.

TABLO.11 - Atık PET'den Bazı Ara Ürünleri Üretim Çalışmaları

(Kgr.kimyasal/100 kgr.PET)	(°C)	Süre(dak.)	Ürün	Kaynak
400 Metanol	210	10	DMT	(40)
300 Metanol	230	60	DMT	(41)
200 Metanol	180	270	DPT	(42)
175 Propanol	180	180	TPA+EG	(43)
200 H ₂ O	215	360	TPA+EG	(44)
300 H ₂ O	230	60	"	(41)
1200 H ₂ O	250	120	"	(45)
200 EG	240	10	BHEF	(46)
6EG + 6H ₂ O	240	360	BHEF	(47)
40ME + 160EG	180	240	MHEF	(48)

PET atıklar, yüzey örtü maddeleri (kaplama) sanayiinde de ucuz bir hammadde alternatifi olma imkanını taşımaktadır. DMT destilasyon atıklarının alkil reçineleri üretiminde kullanılması ile elde edilen ürünlerin parlak, sert, ısıya dayanıklı ve çabuk kuruyan filmler verdiği (ve renk dezavantajı dışında, ftalik anhidritten üstün olduğu) gösterilmiştir(37). Benzer şekilde, elde edilen oligomer ve küçük molekül ağırlıklı poliesterlerin alkid sanayiinde kullanılması da söz konusudur (57,58,59) ve parlak

filmler veren ürünler elde edilebilmektedir(37). Etilen glikolle gerçekleştirilen glikoliz ürünleri deterjanlara eklendiğinde, temizleme kapasitelerini arttırmaktadır(60). Ayrıca, glikoliz ürünlerinin polimerik plastifiyon olarak kullanılma potansiyelleri de vardır(37).

(b) Piroliz

Piroliz, Organik maddelerin oksijensiz-havasız ortamda termal bozunmaya uğratılmasıdır. 150-900°C aralığında, piroliz sonucu

- piroliz gazı
- piroliz'de oluşan sıvı/yağ
- piroliz kömürü/katranı

elde edilir. Bu ürünler ise, ya doğrudan "sıvı yakıt" olarak kullanılır veya kimya endüstrisinde bazı temel kimyasalların eldesi için çıkış maddesi olarak alınır.

Plastiklerin 300-350°C aralığındaki pirolizi, C25-C40 alifatiklerini, 700-800°C aralığı ise olefinik fraksiyonları verir. Olefinlerse, yüksek basınç ve sıcaklıklarda, (metan) ve (H₂) çıkararak, aromatlere dönüşürler. Piroliz ürünleri arasında bulunan (piroliz gazı) atık plastiğin 35-60%'ünü kapsar; çokluk metan/etan/etilen ve propan'dan oluşur. Kalorifik değeri: (35.000 kJ/m³) dür. Doğal gazın yerine rahatlıkla kullanılabilir ve bu kalorifik değer karşılığı, (9.6 kw saat/m³) dür. Piroliz sıvısı/yağ, kullanılan atık plastiğin 60-40%'ı kadardır. 95% aromatik içerir. Destilasyonla ayrılırsa, hafif fraksiyonda başlıca benzen bulunduğu görülür. Yüksek kaynayan fraksiyonu ise (Naphtalen) yapımında kullanılabilir. Piroliz sıvısı/yağı, (350

USD/ton) olarak satılmaktadır(29). Kullanılan atık plastiğin 1-40% kadarı ise, piroliz kömürü/katranı olarak geriye kalabilmektedir. Piroliz kömürü, aktifleştirilebilir ve aktif kömür olarak kullanılabilir- veya boyalarda pigment olarak uygulanabilir(29).

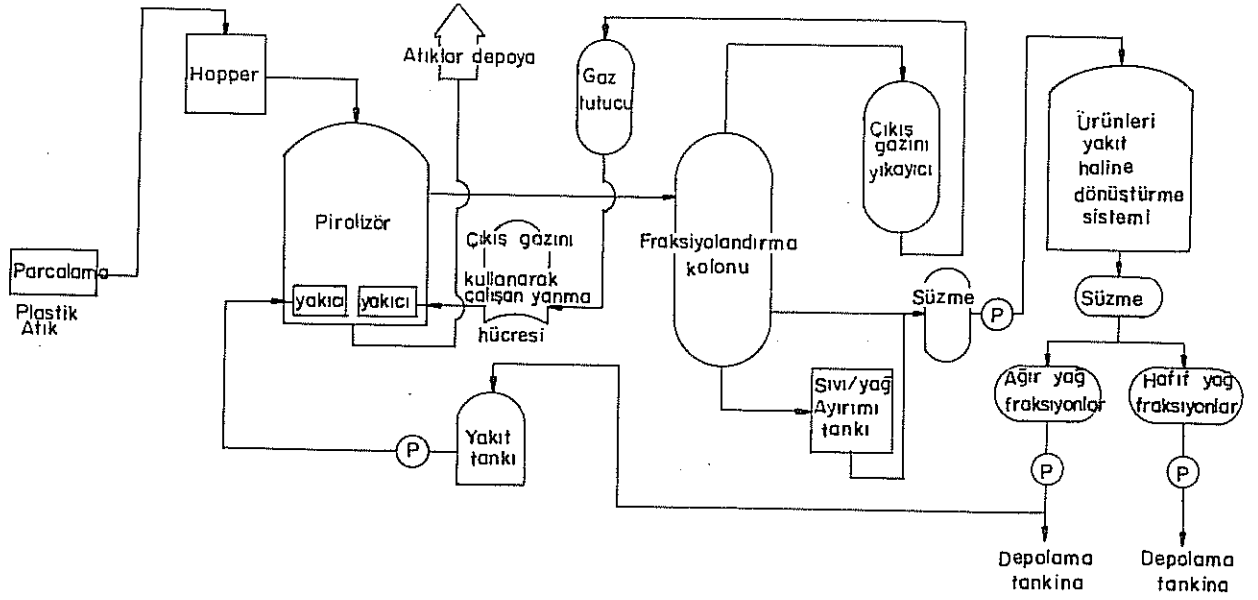
Pirolizin, 1500°C ye kadar ve kısmen oksijen varlığında yapılması; doymamış C₂ karbohidratlarının oluşmasına da yol açabilmektedir.

Atık plastiklerden "sıvı yakıt" yapımı çalışmaları, çeşitli plastikler için halen devam etmektedir. Örneğin, Amoco Chem.Co.(ABD), atık plastiklerin petrol rafinerilerinde farklı sıvı yakıtlara- piroliz sıvıları ve kimyasallara parçalanma prosesini etraflı olarak araştırmaktadır(52). Yapılan çalışmalar, polistirenden aromatik nafta-polipropilen'den yüksek alifatik nafta ve polietilenden hafif petrol gazları ve normal nafta elde edilebileceğini göstermektedir. Nitekim son çalışmalar, temiz PET plastik atıklarının uygun biçimde pirolizi ile, 6 veya 2 numara fuel oil yakıtının elde edilebileceğini göstermiştir.

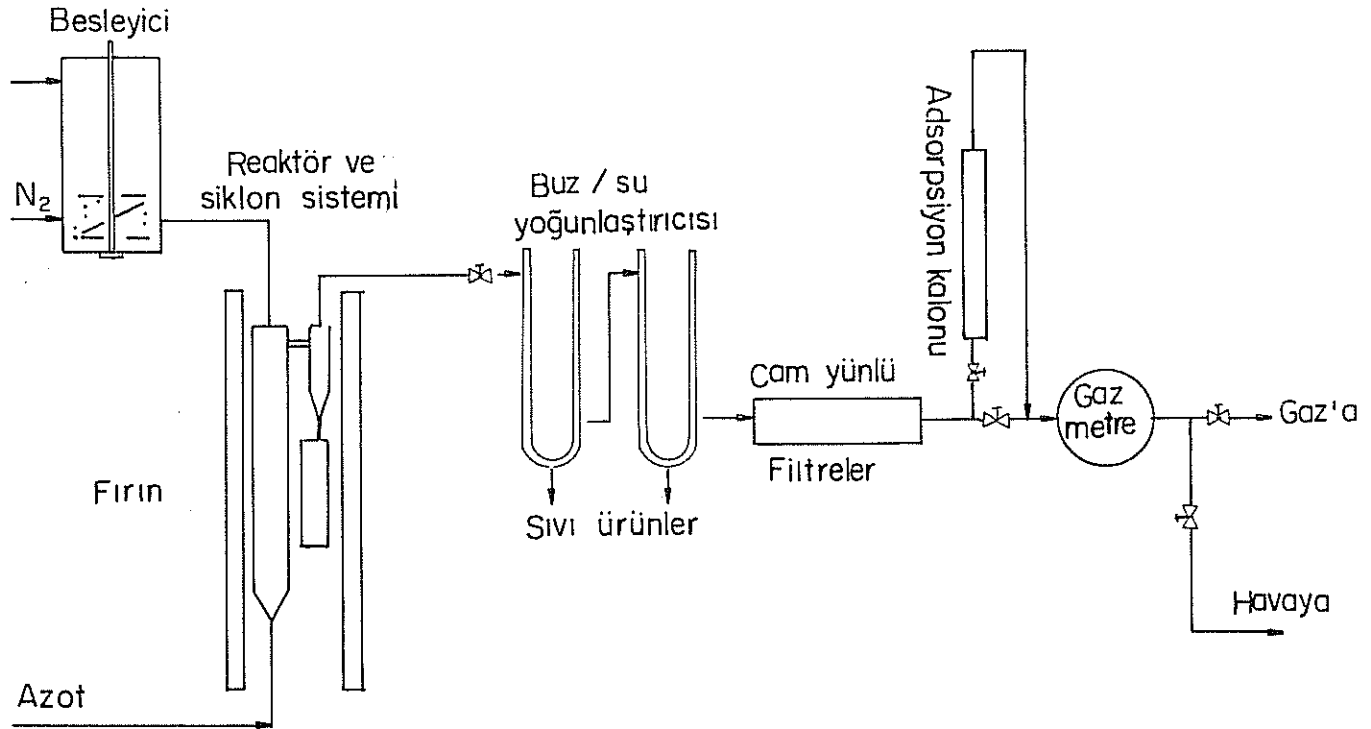
Birincil-ikincil ve üçüncül yöntemlerle yapılan çalışmalar, atık PET kullanarak yeni ürünler elde etmenin, aynı ürünü diğer normal kimyasal yollardan elde etmeye kıyasla, enerjiden ortalama 50%-60% tasarruf sağladığı ve daha ucuz olduğunu da göstermektedir.

Dördüncül Yöntemle Geri Kazanım (Quaternary Recycling)

Dördüncül yöntem, atık PET'lerden "enerji kazanımı - (kalorifik yöntem: incineration= yakma) işlemidir. Nitekim PET,

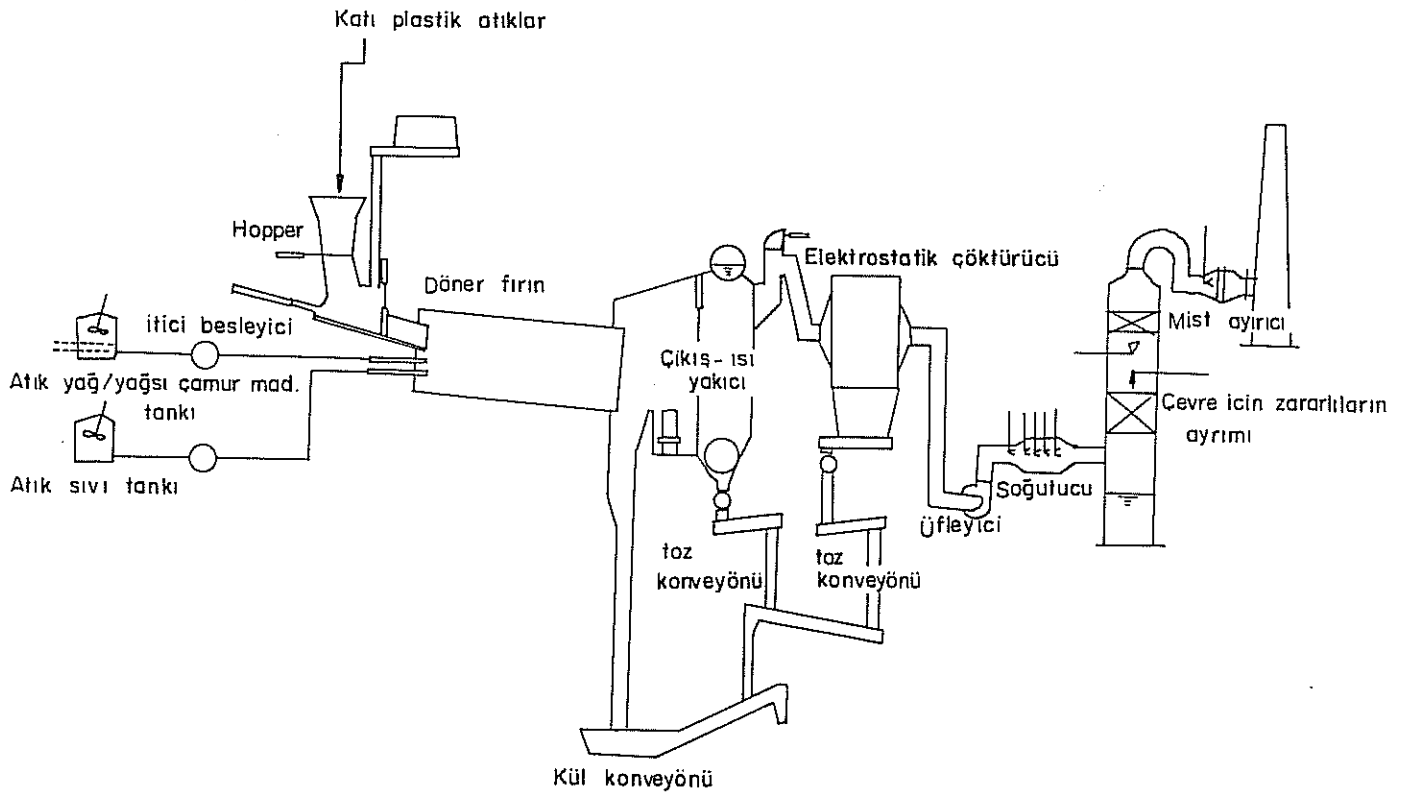


Şekil 21- Bir Genel (Plastik Piroliz) Sistemi



Şekil 22- Atık Plastiklerin "akışkan yatak" Prensibiyle Çalışan Sistemlerde Piroliz Edilme Şeması (ref.54)

özellikle Japonya'da; yüksek kalorifik değeri nedeni ile, başlıca "katı yakıt" olarak kullanılmaktadır. PET'in yanma entalpisi değeri (22.150 kJ/kgr) iken, bu değer linyit kömürü ve kağıt için, sırası ile, (15.000-20.000 kJ/Kgr) ve (16.700 kJ/kgr) dir. Ancak, bu yöntemin kullanılması (Japonya'daki yaygın uygulanmasına karşın) çevre açısından bazı sakıncalar da yaratabilecektir. Yanma sırasında, 40 civarında farklı kimyasal madde -eğer yanma koşulları optimize edilmezse- oluşabilmektedir. Bu nedenle yanma gazlarının arıtıldıktan sonra atmosfere verilmesi önerilmektedir(39). Yine belirtilmesi gereken bir diğer husus, önemli bir hammadde kaynağı olan ve ekonomik değeri bulunan PET atıklarının yakılmasının, en son önlem olarak dikkate alınmasının zorunluluğudur.



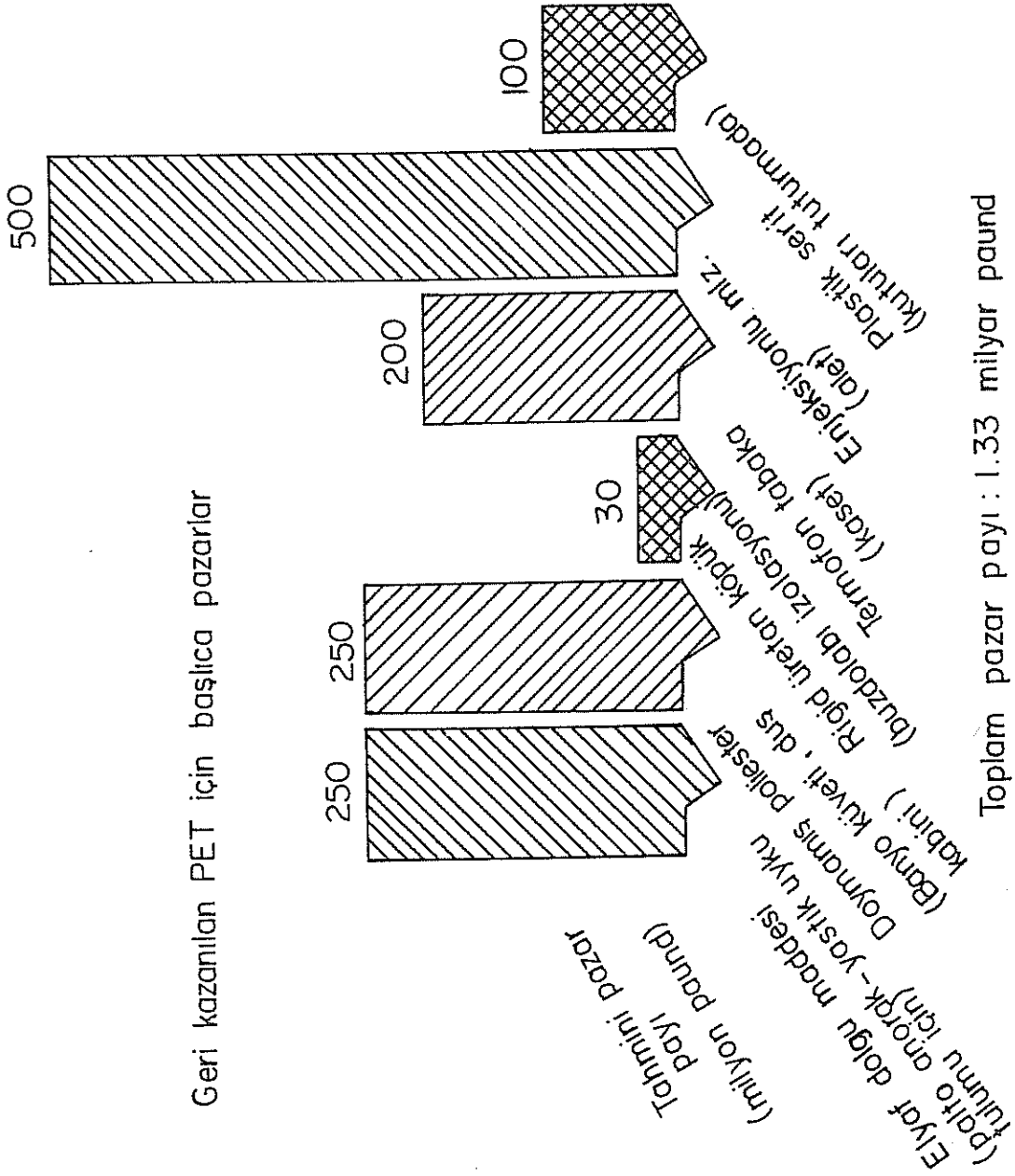
Şekil 23- Endüstriyel Bir Atık Plastik Yakma Sistemi

3.d- Atık PET'lerin Değerlendirilmesinde Bazı Notlar

Plastiklerde geri kazanım, giderek artan ölçülerde yapılmaktadır ve bazı yeni değerlendirme yöntemleri gündeme gelmektedir. EASTMAN CHEMICAL (ABD), farklı tür plastik atıkları daha süratle sınıflandıran ve ayırım yapabilen yeni bir teknoloji geliştirmiştir ve kullanmaktadır. OXYCHEM(ABD), Texas'da ABD'nin hemen hemen en büyük plastik geri kazanım tesisini açmaktadır (Kapasite: 20 milyon kg/sene). HOECHST (Almanya) ise, Gendaz'da 4 milyon dolarlık yeni bir atık PET değerlendirme tesisi kurarken, HOECHST-Celanese (ABD), Spartanburg (SC-ABD)'de, 6 milyon dolarlık bir PET geri kazanım ünitesinin yapımına başlamıştır(67).

Plastik atıkların geri kazanımı, çevre tarafından oluşturulan baskı grupları ve bunun sonucu çıkartılan yasalarla, tüm dünyada, aktive edilmektedir. Fransa, 2000 yılına kadar plastik atıklardan gömülerek yok edilecek olanların miktarının (25%) lere düşürülmesini kararlaştırmıştır(68). Kalan (75%) lik miktar, zorunlu olarak, "geri kazanım" çevirisine sokulacaktır. (Çevre Plastikleri Merkezi-Plastics Waste Management Institute-PWMI) verileri de, geri kazanım oranlarının, halen, planlanan (8-10%) değerlerini geçtiğini göstermektedir(69). 1990'lı yıllarda, "250 bin ton plastiğin" geri kazanılmasına karşın, bu değer 2000'li yıllarda "1.5 Milyon ton'a" ulaşması beklenmektedir. Aynı süre içinde, PVC ve PET kullanımının da esasen (20%) oranında azalması tahmin edildiğine göre, (geri kazanılan/üretilen) plastik oranının iyice artması beklenmelidir(70).

Geri kazanılan PET için başlıca pazarlar



Japon PET şişe birliği'nin, Japonya'da PET geri kazanımı için (5.000 ton/yıl) kapasiteli yeni bir tesis planladığı bilinmektedir. Bu sene PET talebinin (130.000 ton)'a ulaşması beklenen Japonya'da, bu güne kadar, "en iyi PET uzaklaştırma/değerlendirme" yönteminin, "yakma" olduğu düşünülüyordu(71).

ABD'de DUPONT, hâlen 100.000 m.ton'luk bir PET/PE geri kazanımını hedeflemiştir. Avrupada da benzer tesisler kurmak üzere ortaklar aranmaktadır(72).

Hollanda'da, "the Dutch Foundation for Plastics" (NFK), 1980'de (13%) olan geri kazanım miktarını; 1995'de (35%) ve 2000'de (49%) değerlerine çıkarmayı hedeflemiştir. Bunun dışında atık plastiklerin, 2000 yılında, hala (28%%)i yakma ve (13%)ünün gömme yolu ile değerlendirileceği/giderileceği hesaplanmaktadır.

ABD'de "Council for Solid Waste Solutions" (CSWS), 1995'e kadar 25% geri kazanım hedeflemekte (73), Almanya ise bu oranı, 1991'e kadar (90%) a yükseltmeyi öngörmektedir(74).

Desmacon firması, piyasada görülen değişik tip PET şişelerinden farklı olarak özel bir şişe modeli geliştirmiştir. Bu modelde kapaklar, tabii ve beyaz baskısız PE'den, taşıyıcı taban bölümü yeniden değerlendirme işleminden geçmiş atık PET'den imal edilmiş; ayrıca şişeye sıcak PET eriyiği ile yapıştırılmıştır. Ufak şişe etiketi ise, suda çözülebilir yapıştırıcı ile şişeye yapıştırılmıştır(72).

Son alınan bir haberde ise, The Dept. of Trade and Industry(İngiltere)'nin Rosehill Polymers Şirketine sağladığı (700.000 poundluk) bir araştırma desteği ile, "atık PET şişelerle atık araba tekerlek lastiklerinin birlikte geri kazanımı" ve "böylece elde edilecek polimer karışımlarının yine otomotiv sektöründe çeşitli parçaların yapımında kullanılmasını" sağlayacak bir çalışmanın başlatıldığı da belirtiliyor(75). Yine aynı kaynaktan, İngiltere'de çevre-yoğun çalışmalar yapan LEIGH ENVIRONMENTAL firmasının, plastik atıkların değerlendirilmesi konusunda araştırmalar yapacak yeni bir laboratuvar (400.000 pound ayırarak) açtığı da belirtilmektedir.

Atık PET'in yeniden değerlendirilmesi ile ilgili olarak kısaca bir toplu değerlendirme yapılırsa:

a) Birincil/ikincil değerlendirme'de

(I) "Yeniden PET şise v.b. üretimi" mümkündür:

Atık PET şişelerden, yeni ve değişik PET şişe dahil, farklı yeni ve kullanışlı ürünler kalıplanabilir, üretilebilir. Geri kazanım sürecine sokulan boş PET şişeler genellikle, eser halde de olsa, meşrubat artıkları veya diğer kirleticileri içereceğinden ve yıkamalardan sonra bunlardan yine de bir miktar kalabileceğinden; atık PET ile hazırlanan şişe ve ambalaj malzemesinin "yüksek saflık" gerektiren meşrubat ve yiyecek sektöründe kullanılmaması gerekir.

(II) "Dolgu elyaf (FIBERFILL)" üretilebilir:

Çalışmalar, 9 adet 2 lt. PET şişeden 1 pond dolgu elyaf üretilebileceğini- bunun ise ortalama boyutlardaki dekorasyon

yastığıını doldurabileceğini göstermektedir. 5 adet şişenin ise, bir "kayak mont'unun" doldurulmasına yeterli dolgu elyaf üretebileceği, 36 şişeden bir "uyku tulumu dolgusuna gerekli miktarda" dolgu elyaf eldesinin mümkün olduğu belirtilmektedir.

(III) "Ambalaj Seridi" üretilir:

Kutuları veya yığılıları pratik şekilde bağlamakta kullanılan ambalaj şeritleri, atık PET şişelerden üretilmekte ve başarı ile kullanılmaktadır.

(Atık PET şişelerden ayrılan hdPE parçalar ise,

- (a) doğrudan granüle hale sokulup, tekrar benzer parçaların eldesinde; veya
- (b) plastik ağaç (plastic lumber)-trafik bariyerleri-saksı-boru şekline sokularak tekrar kullanıma girmektedir).

b) ikincil/Üçüncül değerlendirilmede ise,

(I) "kimyasal bozundurma/dekompozisyon" ile, PET'in monomerleri ve/veya diğer değerli kimyasallar elde edilebilir; "piroliz ile gaz/sıvı yakıt ... elde edilebilir.

(II) "Atık PET diğer polimer karışımlarında kullanılabilir":

Yukarıda, "atık PET şişelerle atık araba tekerlek lastiklerinin birlikte geri kazanımı(75), böylece elde edilen karışımların doğrudan otomotiv sektöründe yeni parçaların üretiminde kullanılması" örneği verilmişti. Bunun dışında, PET'in ağırlığının yarısı oranında Naylon 6 ile karıştırılarak elde edilen ürünün "inşaat malzemesi" olarak değerlendirilebileceği

bildirilmektedir(36). Atık PET, diğ er bazı termoplastiklerle de polimerik karışım/alaşım yaparak değ erlendirilebilmektedir. Örneğ in; PET Polistiren -hdPE- termotropik poliester ve polipropilenle polimerik karışım yapabilmektedir(76-83). Yine PET-Polikarbonat karışım ları da denenmiştir.

c) Dördüncü l değ erlendirmede

(I) "Optimize koş ullarda yakılarak, hiçbir zararlı etkisi bulunmayan ü rünlere dönüştürerek, yüksek yanma entalpisi değ erinden faydalanılabılır.

Atık plastiklerin, özellikle atık PET'in geri kazanımı ile ilgili araştırmaların tartışılacağı ve "Business Opportunities in Recycling Plastics" adını taşıyan RECYCLINGPLAS Konferansı, ABD'de, 1992 Mayıs ayında; RECYCLE.92 ve RECYCLE.93 konferansları ise daha sonraki tarihlerde yapılacaktır ve bu toplantılar, konunun önemini ve güncelliğini yansıtmaktadır.

Atık PET'in değ erlendirilmesi ile ilgili olarak, her sene ortalama (350) kadar yeni patent alınmaktadır. Bunlar, genellikle; "polimer geri kazanımı prosesleri", "polimer geri kazanım ekipmanları" ve "geri kazanılan polimerlerin kullanımı" ile ilgilidir ve bunların yaklaşık yarısı(Japonya)'dan, (48%); (1/4)ü S.Birliğ inden (22%); kalanların ise sırası ile ABD (17%) ve Almanya (13%)'dan alınmaktadır.

3.e- Bazı Sonuçlar:

1) PET ŐiŐelerinin, özellikle meşrubat Şişesi olarak kullanılıp kısa sürede terk edilmesi, kısa/orta vadede tehlikeli yan ürünlerden cok, "estetik" açıdan evre kirlenmesine yol açmaktadır,

2) Temiz atıklardan PET malzeme yapımı, orijinal PET'den yapılanla kıyasla (30-40%) daha ucuzdur, ve bu "zendirici" bir husustur,

3) Ticari bir geri kazanım için, iŐletmenin en az (5 milyon kg/sene) kapasitede olması gerekir. Bu ise, bugün için yetersiz bulunan "atık PET Şişe toplama" seviyesinin arttırılması, ve çeşitli yöntemlerle PET Şişe toplatılmasının özendirilip toplanan miktarın belirtilen kritik değerin üzerine çıkartılmasının önemini göstermektedir,

4) Atık PET'den birincil ve ikincil yöntemlerle doğrudan yapılan Şişe ve ambalaj malzemesinin, gıda ile ilgili uygulamalarda kullanılmamaları gerekir,

5) Atık PET'den ncl yöntemlerle bileŐenlerine ayırıp yeniden PET elde edilmesi sureti ile, gıda ile ilgili uygulamalarda da kullanılabilen Şişe ve ürünlerin yapımında ise, sakınca bulunmamaktadır(62),

6) Atık PET'den doğrudan kullanım yanında, bileŐenlerine ayırma- köpük poliüretan ve doymamış poliester çıkış ham maddelerini elde etme- sıvı yakıt haline pirolizleme veya kalorifik değerinden yakarak yararlanmak mümkündür. Ancak ncl yöntemlerle diğer

ürünlere dönüştürülerek değerlendirme, ülke ekonomisi açısından önem taşımaktadır.

7) Atık PET'in geri kazanımında "yeni yöntemlerin bulunup geliştirilmesi" ve "mevcut olanların optimizasyonu" yolları aranmalı; ilgili araştırmalar özendirilip desteklenmelidir.

3.f- Ülkemizde PET Atıklarla İlgili Yapılan Araştırmalar

Ülkemizde, PET atıklar (ve genelde plastik atıklar) konusunda uzman ve yoğun araştırmalar yapan bir araştırma kuruluşu bulunmamaktadır. Ancak,

a) CEVKO (Cevre Koruma ve Ambalaj Atıkları Değerlendirme) Vakfının, 52 ileri sanayi kuruluşunun katıldığı bir birim olarak; "ambalaj atıklarının toplanması geriye dönüşümleri ve değerlendirilmelerini sağlayacak projeler üreteceği", Vakfın son tanıtım toplantısında belirtilmiştir. Bu girişim, gazetelerde; "gıda devleri çevreci oldu!" başlığı altında verilmiştir.

b) Üniversitelerimiz ve diğer ilgili araştırma kuruluşlarında, genellikle "plastik atıkların miktarını saptamaya yönelik" ve istatistiksel yaklaşımlar içeren bazı çalışmalar dışında; ODTÜ'nde tamamlanmış olan bir y.lisans çalışmasında, üçüncü değerlendirme olarak ilk kez; "toz PET'in yüzey modifikasyonu yolu ile PVC boru ve profillerde dolgu maddeleri olarak yüksek oranlarda ve özellikleri düzeltici şekilde uygulanabilirliği" bir ön çalışma olarak", gösterilmiştir. Uygun yüzey modifikasyonu, PET'in içine karıştırıldığı ikinci plastik ortamla uyumunu arttırmakta; böylece ekolojik etkileri yanında, ekonomisi de

önemli ölçüde bulunan bir "üçüncül geri kazanım" olasılığı vurgulanmıştır(34). ODTÜ Kimya Bölümünde, atık plastikler ve özellikle PET ile ilgili benzer çalışmalar yapılmakta ve bu uygulamaların daha büyük ölçeklerde modellenmesi ve optimizasyonu ile diğer üçüncül yöntemlerin araştırılması için daha geniş tabanlı ve programlı bir çalışma gerekmekte ve önerilmektedir.

KAYNALAR

- 1) G.Akovalı, "Dünyada ve bizde Polimer", Plastik ve Kauçuk D., 1.(Ocak/Şubat 1988), 1.
- 2) K.M.Reese, Chem. and Eng. News, (Eylül 18, 1972), s.32.
- 3) There's (Plastic) Gold in Then Those Landfills, News and Comm. (22 July 1988), s.411.
- 4) US-EPA "the Solid Waste Dilemma: An Agenda for Action" (1989).
- 5) Franklin Associates Ltd. raporu: US-EPA için hazırlanmıştır. "Characterization of Municipal Solid Waste in the US: 1990 Update", (1990).
- 6) S.S.Uluatam, C.Yüntek ve N.Billur, Doğa. D., 8.1.100 (1984).
- 7) A.Bastürk, Doğa (Müh./Çev.), 5.107 (1981; "İstanbul Katı Atık Zararlarının Giderilmesinde Çözüm Yolları" TUBITAK-ÇAĞ-M Projesi (1980).
- 8) A.Bastürk, "Türkiyede Katı Atık Özellikleri ve Berterafı için Uygun Teknolojiler"-(Türk-Alman Çevre Teknolojisi Seminer Tutanakları, S.378-397. Technische Universität Berlin, (1987).
- 9) K.Curi- "Les Enjeux de Recyclage an Istanbul et les Resultants"- Gestion des Dechets Menagers dans les P.E.D. (1990).
- 10) J.Halusha, "Leaders of Plastics Industry Seeking 25% Recycling Goal"- The New York Times, Mart 29 (1991), S.C-2.
- 11) Petkim Dergisi- Temmuz/Ağustos 1991 Sayfa 40-41.
- 12) DPT-VI.Beş Yıllık Kalkınma Planı Plastik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara 1990 (s.213-231).

- 13) EPA-R.2.72:046- An Investigation of the Biodegradability of Packaging Plastics (U.S.Environmental Protection Agency).
- 14) i.Tahnlı, "Bozunabilir Plastikler"- Modern Plastik-Kauçuk 1.7.(1991).
- 15) The Facts About Degredable Plastics- E.I: 5-89. The Council for Solid Waste Solutions (ABD).
- 16) S.H.Hamid, W.H.Prichard- Mathematical Modelling of Weather-Induced Degredation of Polymer Properties, J.Appl.Polymer Sci. 43. 657 (1991).
- 17) J.D.Evans, S.K.Sikdar-Biodegradable Plastics: An Idea Whose Time Has Come?-Chem.Tech. 20. 38 (1990).
- 18) A.M.Thayer- Chem.and Eng. News- June 25 (s.7) (1990).
- 19) Biodegradable Plastics- Ocak 1992 Sonunda tamamlanacağı bildirilen kapsamlı ticari rapor ön bilgileri. RAPRA Techn. Ltd. (1992).
- 20) Plastic-Waste-Resource-Recovery and Recycling in Japon- PWMI (Plastic Waste Management Institute yayını, Tokyo 1985).
- 21) Plastic Bottle Recycling- ABD, SPI (Society of Plastics Industry, Plastic Bottle Institute), 1986 yayını.
- 22) (a) Directory and Reference Guide-Plastic Bottle Recycling The Plastics Bottle Institute, Div. of SPI (1985) yayını
(b) Rutgers Plastics Recycling Report. (ABD), W1.1.No.1 (1980).
- 23) M.Morton, Rubber Techn. (R.E.Krieger Pub.), S.496 (1981).
- 24) P.Julien- Plastic Recycling in Europe. (Recyclingplas II Conference on Plastics Recycling as a future Business

- Opportunity; Plastics Institute of Americas Inc. Washington DC. 1987)
- 25) T.Savaşçı- Biyolojik olarak parçalanabilen Plastikler Petkim Dergisi. 68. S.14 (1990).
- 26) A.F.Özadam- Türkiyede Kullanılan Plastik Ambalaj Malzemeleri ve Geri Kazanılması- Plastik (PAGEV).2.8.5. (1991).
- 27) R.A.Bennett- Executive Summary on New Prod. Applications, Evaluations and Markets for prod. s manufactured from recycled plastics and expansion of National database for plastics Recycling- Final Report Summary, Fiscal year. 1990-91 (Univ. of Toledo yayını)
- 28) Ann.M.Thayer- Chem.Eng.News. 67. 30- for 89. pp.7-15.
- 29) Plastics Recycling. UN-Advances in Materials Technology: MONITOR Series No. 18-April 1990 (s.15-26).
- 30) Recycling and Disposal of Plastics Packaging-R.C.Fox. Rapra Review. 29.2.3.1991).
- 31) Luke B. Schmidt (NAPCOR-National Association for Plastic Container Recovery'nin başkanı)'nın bir konuşmasından alınmıştır.(Özel yazışma)
- 32) Plastik Atıkların Değerlendirilmesi- Prof.Murat Orbay (İ.T.Ü) PAGEV- Plastik Sanayii ve Genel Bakış Semineri, (19.3.1990) İstanbul.
- 33) Plastics Recycling-UN (Advances in Materials Technology Monitor) No.18; April 1990. pp.40-44.
- 34) G.Akova ve S.Arslan'ın çalışma sonuçları; (S.Arslan'ın Y.Lisans tezi: "The Compatibility of Waste PET with PVC" ODTÜ-Kimya B1. 1991, Şubat).

- 35) G.Ropertz- Arbeitungs Technik. 9. 489. 1986.
- 36) M.E.Bednas, M.Day, K.Ho; R.Sander ve D.M.Wiles-
J.Appl.Poly.Sci.26.1.277 (1981).
- 37) PET Atıklar ve Değerlendirme İmkânları- G.Center, M.Orbay-
PAGEV, Plastik-(Tem.-Ağ.1990), s.25.
- 38) R.Calendine, M.Palmer, P.V.Bramer- Modern Plastics. Mayıs
1980, S.64.
- 39) U.R.Vaidya, V.M.Nadkarni-Ind. Eng.Chem.Res. 26, 194.(1987).
- 40) Process for Depolymerizing PET-to Tereftalik asit
dimetilester; US Patenti.3.403.115 (Sept.1968).
- 41) J.G.W.Cudmore-US Patenti. 4.576.502(1986).
- 42) M.N.Marathe, A.D.Diabhalkor-Brit.WC Patent: 2.041.916 (1980).
- 43) G.M.Stevenson-US Patent. 3.501.420(1970).
- 44) A.Michalski, Chem. 13.2.144 (1987).
- 45) J.W.Mandoki- US Patent 4.605.782 (1986).
- 46) S.J.Kang, S.Y.Kwean,H.S.Lee,-Hwakak Konghak. 18.6.479 (1980).
- 47) M.Weinberg, L.C.C.Calderia, Brit.Patent 79.07.452 (1981).
- 48) Padampat Research Center; Indian Pat. 147.989 (1980).
- 49) S.Lombs, "Coke/Pepsi to Recycle PET Bottles to Bettles"-Waste
Age's Recycling Times. Dec. 1990. s.1.
- 50) K.Meade-Eastman Tries Recycling Process for PET in Food
Applications- Waste Age's Recycling Times Dec., 1990. s.3.
- 51) European Chemical News. 1454. s.30 (Ekim 1991).
- 52) Chemical Engineering, s.23 (Ağ. 1991)
- 53) S.Holmes, S.H.Zeromian, P.Huang- ACS-Polymer Mat.Sci. and Eng
(1992).

- 54) D.S.Scott, S.R.Czernik, J.Piskovz ve D.St. A.G.Radlein-ACS, Energy and Fuels. 4.407 (1991).
- 55) J.Kajaks Vainthstein-Modified Polymeric Materials. 9.104 (1980).
- 56) G.W.Halek-J.Polym.Sci. Polym.Symposia. 74.83 (1986).
- 57) USSR Pat. 929. 660 (1982).
- 58) USSR Pat. 994.490 (1983).
- 59) Japan Pat. 60.147.432 (1985).
- 60) German Pat. 3.727.727 (1988).
- 61) US Pat. 3.501.420 (1970).
- 62) R.A.Bennett-Executive Summary (Final Report) 90-91 Fiscal year: "New Product Applications Evaluations and Markets for Products Manufactured from Recycled Plastics and Expansion of National Database for Plastics Recycling"- The Univ. of Toledo; ABD. s.85-93.
- 63) S.Combs-Coke, Pepsi to Recycle PET bottles to Bottles-Waste Age's Recycling times. Dec. 18, 1990. s.5.
- 64) K.Meade, Eastman Tries Recycling Process for PET in Food Applications-Waste Age's Recycling times. Dec. 18, 1990; s.30.
- 65) J.Powell-Resonance Recycling. Jan, 1991. s.37.
- 66) P.P.Klenchuk-ACS-Symposium series Vol. Recycling of Polymers (1992 de basılacak), (kişisel yazışma ile sağlanmıştır).
- 67) Modern Plastics. S.12 (Ocak 1992).
- 68) Chemical Week. S.6 (Temmuz. 1991).
- 69) Chemical Week. S.13 (Eylül 1991).
- 70) Chemical Week. S.37 (Ekim 1991).

- 71) PCN. (s.4)-(Temmuz 1991).
- 72) Chemical Week. S.44 (Mayıs. 1991).
- 73) Chem. and Eng. News. 69.34. S.8 (Ağ. 1991).
- 74) Chemical Week. S-28 (Ocak 1991).
- 75) ERJ-European Rubber Journal. S.4 (Ocak 1992).
- 76) US Pat. 3.222. 299 (1965).
- 77) US Pat. 4.502.420 (1980).
- 78) Japan Pat. 90.2155.14 (1989).
- 79) I.M.Chem., C.M.Shiak-Plast.Eng. 45.10.5.33 (1989).
- 80) By-Shin, I.J.Chung-Polymer Eng. and Sci.30.1.13 (1990).
- 81) M.Xanthos, M.W.Young, J.A.Biesenbergl-Polym Eng. and Sci.30.6.355 (1990).
- 82) Kullanılmış Plastiklerin Yeniden Değerlendirilmesi ITO (1991).
- 83) S.K.Battacharya-Molec. Cryst. 153.501 (1987).