



Plastik atıkların pirolizinden elde edilen sıvı ürünün ticari vaks yerine kullanılması

Ece YILMAZBİLEK ^{1*}

¹ Çevre Mühendisliği, Mühendislik Fakültesi, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye

E-Posta: eylmzblk@gmail.com

Gönderim 08.08.2021; Kabul 21.10.2021

Özet: Yapılan bu çalışma ile düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ve alüminyum içeren düşük yoğunluklu polietilen (C-LDPE)'nin farklı sıcaklıklarda pirolizi gerçekleştirilerek, piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürünün ileriki çalışmalarda ticari vaks olarak farklı proseslerde kullanımı araştırılmıştır. Bu amaçla, sıvı ürün numunelerine yoğunluk tayini, erime noktası tayini, karbon kalıntısı tayini ve viskozite tayini için reoloji ölçümü yapılmıştır. Daha sonra sıvı ürün numunelerinin içindeki farklı maddelerin tanımlanması için gaz kromatografisi ve kütle spektrometresinin özelliklerini birleştiren analitik bir yöntem olan GC-MS (Gas chromatography–mass spectrometry) analizi yapılmıştır. Numunedeki elementler gaz kromatografisinde iyonlaştırıldıktan sonra kütle spektroskopisine gönderilmiş ve burada kütle/yük oranlarına ayrılmışlardır, daha sonra gerekli ölçümler yapılmıştır. Yapılan deney sonuçlarına göre; LDPE ve C-LDPE plastik atıklarının pirolizinden elde edilen sıvı ürünün yoğunluk ve erime noktası tayini değerleri ticari vaksların yoğunluk ve erime noktası ile birebir uyumlu iken, viskozite değerlerinin ise ticari vakslardan daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Numunelerin karbon kalıntısı değerlerinin de piyasadaki ticari vaksların karbon kalıntısı değerlerine yakın olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak ileride yapılan çalışmalarda ticari vaksların yerine plastik atıkların pirolizinden elde edilen sıvı ürünün safsızlıkları giderildiği takdirde kullanılabileceği anlaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: C-LDPE, LDPE, Plastik atık, Sıvı ürün, Vaks.

Use of Liquid Product from the Pyrolyzing of Plastic Waste Instead of Commercial Wax

Received 08.08.2021; Accepted 21.10.2021

Abstract: In this study, pyrolysis of low-density polyethylene (LDPE) and aluminum-containing low-density polyethylene (C-LDPE) was carried out at different temperatures, and the use of the liquid product obtained because of pyrolysis in different processes as commercial wax in future studies was investigated. For this purpose, rheology measurement was performed for density determination, melting point determination, carbon residue determination and viscosity determination on liquid product samples. Then, GC-MS (Gas chromatography-mass spectrometry) analysis, which is an analytical method combining the features of gas chromatography and mass spectrometry, was performed to identify different substances in liquid product samples. After the elements in the sample were ionized in gas chromatography, they were sent to mass spectroscopy, where they were separated into mass/charge ratios, then the necessary measurements were made. According to the test results, While the density and melting point determination values of the liquid product obtained from the pyrolysis of LDPE and C-LDPE plastic wastes were exactly compatible with the density and melting point of commercial waxes, it was observed that the viscosity values were lower than commercial waxes. It was determined that the carbon residue values of the samples were close to the carbon residue values of commercial waxes in the market. As a result, it has been understood in future studies that the liquid product obtained from the pyrolysis of plastic wastes can be used instead of commercial waxes if the impurities are removed.

Key Words: C-LDPE, LDPE, Plastic waste, Liquid product, Wax

GİRİŞ

Plastik atık yönetimini çok kritik ve gerekli yapan ana neden plastiklerin kullanım ömrü sonunda bir kenara atılamayacak kadar değerli bir kaynak olmalarıdır. Dünyada yılda 300 milyon metrik tondan fazla plastik üretilmekte olup kullanım sonucu oluşan atıkların yüksek hacimleri ise sanayileşmekte olan ülkelerde büyük bir sorunu da beraberinde getirmektedir. Hayatımızı kolaylaştıran plastikler kullanım sonrası doğru yönetilmedikleri takdirde denizlerimizi, okyanuslarımızı, topraklarımızı kirletmekte ve biyolojik çeşitliliği olumsuz yönde etkilemektedir ^[1].

Özellikle COVID-19 pandemisinin ortaya çıkması ile plastik atık yönetiminde büyük bir karmaşa başlamıştır. Kişisel koruyucu ekipmanlarına ek olarak plastik ambalajlı gıda malzemelerine ve kullan-

*İlgili E-posta/Corresponding E-mail: eylmzblk@gmail.com, Orcid: 0000-0002-1074-0980

at yaklaşımı mutfağın eşyalarına olan talebin artmasıyla mevcut atık yönetim sistemleri artan plastiğe olan bağımlılıkla başa çıkmada yetersiz kalmaktadır. Hammadde geri dönüşümü gibi döngüsel teknolojilere yapılan yatırımlara ek olarak geri dönüşüm yöntemlerinin çevresel uygulanabilirliğinin geliştirilmesi bu gibi durumlarda plastik atık akışı ile mücadelenin kilit noktası olabilir [2]. COVID-19 pandemisi sonucu plastik atık ve plastik bileşimindeki önlenemez artış plastik atık yönetimi politikalarının yenilenmesi gerektiğini ayrıca bu politikaların sürdürülebilir ve yeşil (çevreci) plastikleri içeren iyileştirmeler dahilinde araştırmalara ihtiyaç duyduğunu göstermektedir [3].

Plastik atıkların çevresel açıdan istenmemesinin asıl sebebi atığın kaynağında yanlış yönetilmesidir. Bunun yanı sıra plastikler esnek yapıları, dayanıklılıkları, hidrofobik özellikleri ve kolay ulaşabilir olmaları nedeniyle bütün sektörlerde bilimsel ve teknolojik yeniliklere katkı sağlayan malzemelerdir. Bu sebeple plastik kirliliğinin azaltılması için sürdürülebilir plastik atık yönetimi teknolojilerinin teşvik edilmesi gereklidir [2].

Atık plastikteki polimerlerin çoğunluğu esas olarak hidrokarbondur ve bu nedenle kimya endüstrileri için bir hammadde veya bir yakıt olarak kullanılabilir [1]. Plastikler yaklaşık olarak 18.000 ile 38.000 kcal/kg arasında değişen yüksek kalorili değerli ürünler olduğundan, tek başlarına enerjileri veya ilgili kimyasal üretim için kullanımı alternatif bir seçenek olabilir. Piroliz, büyük moleküllü polimerlerin, inert, vakum, indirgen veya yükseltgen ortamlarda katalizörlü veya katalizörsüz olarak, sıcaklık etkisi ile parçalanması işlemidir. Bu bozunma sırasında polimerin yapısında bağ kopmaları veya zincir kırılmaları olmakta ve çok sayıda oldukça reaktif radikaller oluşmaktadır. Bu radikaller kararlı hale geçmek için bir seri tepkimeye girerek gaz, sıvı ve katı ürünler oluşturmaktadırlar. Piroliz işlemleri genellikle plastik yapıyı yok etmek için kullanılan sıcaklık aralığına bağlı olarak düşük, orta ve yüksek sıcaklıklara sınıflandırılır. Piroliz prosesinin sıcaklığı, 600 °C, 600-800 °C'ye arasında veya 800 °C'den yüksek değerlerde olmalıdır.

Plastiklerin pirolizinden elde edilen ürünler, plastiklerin türüne, besleme düzenine, kalma süresine, kullanılan sıcaklıklara, reaktör tipine ve yoğunlaşma düzenine bağlıdır. Düşük sıcaklık süreçleri genellikle sıvı ürünleri artırır ve yüksek sıcaklık süreçleri gazlı ürünleri artırır. Piroliz, hidrokarbonları yakıt, yeni malzeme ve monomer olarak kullanılabilecek diğer hidrokarbonlara dönüştürebilir. Piroliz sürecinde polimerin yapısında bağ kopmaları veya zincir kırılmaları olmakta ve çok sayıda oldukça reaktif radikaller oluşmaktadır. Bu radikaller kararlı hale geçmek için bir seri tepkimeye girerek gaz, sıvı ve katı ürünler oluşturmaktadırlar [4]. Piroliz, parçalanamaz atık hacmini azaltarak çevreyi korumanın yanı sıra değerli petrol kaynaklarını korumak için en iyi yöntemlerden biridir. Atık plastiklerin pirolizi, bir rafineride yakıt veya hammadde olarak kullanılabilen yüksek oranda yağa dönüşüm oranları nedeniyle tercih edilir. Piroliz, geri dönüşüm ile ayrışmanın ekonomik olmadığı için heterojen atık plastik malzemeler için yüksek bir potansiyele sahiptir [5].

Plastiklerin çok yönlü uygulanabilmeleri, fonksiyonel değerleri ve üretimleri sırasında diğer materyallere kıyasla göreceli olarak az miktarda enerjiye ihtiyaç duyulmasından dolayı modern toplumda kullanımlarının artması kaçınılmazdır. Plastikler metal, ahşap, kâğıt, seramik ve cam gibi birçok materyal ile yer değiştirebilir [4]. Polietilen, polipropilen ve polistiren gibi termoplastik polimerlerin termal bozunması sonucunda vaks elde edilir. Genellikle, işlem mümkün olduğunca çok sıvı ürün elde edecek şekilde gerçekleştirilir, bu da yakıt bileşenleri olarak kullanılır. Kimyasal hammadde pazarındaki eğilimler göz önünde bulundurulduğunda, bu tür ürünlere gün geçtikçe artan bir ilgi vardır. Vaks çeşitli poliolefinler içeren atık plastiklerin termal ayrışmasının bir sonucu olarak etkili bir şekilde üretilebilir, elde edilen ürünler ile parafin vakslar ve sentetik polietilen vakslar arasında çok az fark vardır. Vakslar ambalaj paketi, cila, tekstil ve kauçuk gibi birçok endüstride kompozit ürünlere eşsiz özellikler sunan malzemelerdir [6].

Vakslar, kimyasal formülü C_nH_{2n+2} olan ağır alkanlar adı verilen organik ağır hidrokarbon ailesinden oluşan mineral yağ ürünleridir. Erime sıcaklığı 30 ile 90 °C arasında olan vakslar için karbon atomu zincir uzunlukları genellikle 18 ile 50 (C18-C50) arasında değişir [7]. Vakslar, rafinerinin hem yan ürünü hem de birincil ürünü olabilir. Saf parafinler vakslar yalnız alkan içermektedir. İlk dört alkan (metandan bütana kadar) oda koşullarında ve atmosfer basıncında gazdır. Karbon sayısı 5 ile 17 arasındaki bileşikler sıvılardır ve molekül başına 17'den fazla karbon atomu olan bileşikler 25 °C'de mum yapısındaki katılardır [8]. Vakslar yüksek gizli füzyon ısısı, ihmal edilebilir süper soğutma, eriyikte düşük buhar basıncı, kimyasal olarak inert ve kararlı, kendi kendine çekirdeklenme, faz ayrımı ve ticari olarak istenilen özellikleri nedeniyle birçok uygulama alanında kullanılabilirler [7]. Ticari vaksın direkt olarak uygulama alanlarında kullanımı ambalaj sanayisi tarafından olmaktadır. Bunun nedeni ise vaksın kolay

erişebilir ve ucuz olmasıdır. Ticari vaks kağıt endüstrisi için kullanıldığında; kalıcı parlaklık, buhar geçirimsizliği, kolay yapışma gibi özellikler vermektedir^[9].

Bununla birlikte, poliolefinlerin termal ayrışmasının bir sonucu olarak geliştirilen vakslardan çeşitli işlemlerde kompozit ürün olan faz değiştirme malzemeleri (FDM) elde edilmektedir^[10]. Enerjinin depolanması yaşadığımız yüzyıl için önemli ve çözülmesi gereken bir sorundur. Enerjinin güvenli bir şekilde depolanması ile hem enerji sistemlerinin performansı artar hem de enerji israfı önlenerek çevresel kaynakların sürdürülebilir bir biçimde korunması sağlanmış olur^[11]. Çeşitli enerji depolama yöntemleri olmasına rağmen FDM'ler gizli ısıyı depolamada; yüksek depolama yoğunluğu ile depolanan ve salınan ısı arasındaki minimum sıcaklık farkı nedeniyle en avantajlı malzemelerdendir. Yüksek termal iletkenlik ve düşük kütle yoğunluğu ile hem ekonomik hem de kimyasal olarak inert olan vaks içerikli FDM'ler ısı transfer sistemlerinde giderek daha çok tercih edilmektedirler^[12].

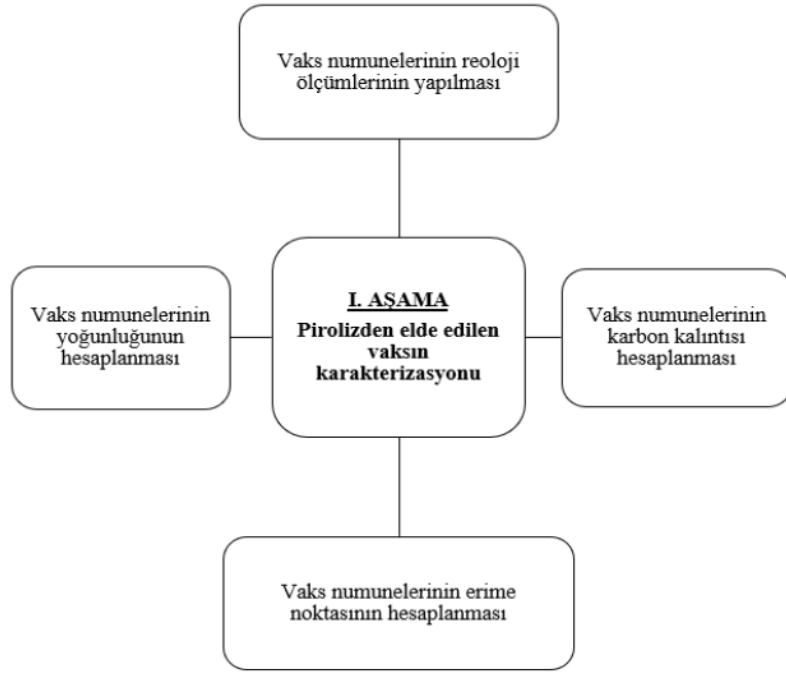
Gizli ısı depolama sistemlerinde enerji, depolama ortamının faz değişimi (katı-katı, sıvı-katı ya da gaz-sıvı) ile depolanır. En uygun FDM seçimi; düşük maliyet, yüksek gizli ve duyulur ısı hem sıvı hem de katı fazlarda yüksek termal iletkenlik, yüksek özgül ısı kapasitesi ve uygun faz değişim sıcaklığı gibi birçok etkene bağlıdır. İnorganik içerikli FDM'ler tuz hidratları, metalleri ve alaşımları içerirken organik FDM'ler ise parafin vakslar, yağ asitleri ve esterlerinden oluşmaktadır. Vaks içeren FDM'ler süper soğutma, değişken faz değişim sıcaklığı, düşük buhar basıncı, termal ve kimyasal stabilite ve kendi kendine çekirdeklenme gibi avantajlı özelliklerinden dolayı daha çok tercih edilirler^[11].

Vaks, ısı depolama uygulamaları için kullanışlı bir malzemedir. Sınırlı sıcaklık aralıklarında yüksek gizli ısı depolama kapasitesine sahiptirler ve harmanlandıkları malzemelerle ekolojik olarak zararsız faz değiştiriciler elde edilmektedir. Ticari vakslar piyasada yaygın olarak kullanılan faz değiştirici bileşenlerdendir. Farklı hidrokarbonların birleşimi olan ticari vakslar saf bir madde olmayıp petrolün damıtılması ile elde edilirler. Hidrokarbon zincirlerinin ortalama uzunluğu erime ve füzyon sıcaklığı ile orantılı olarak değişmektedir^[13].

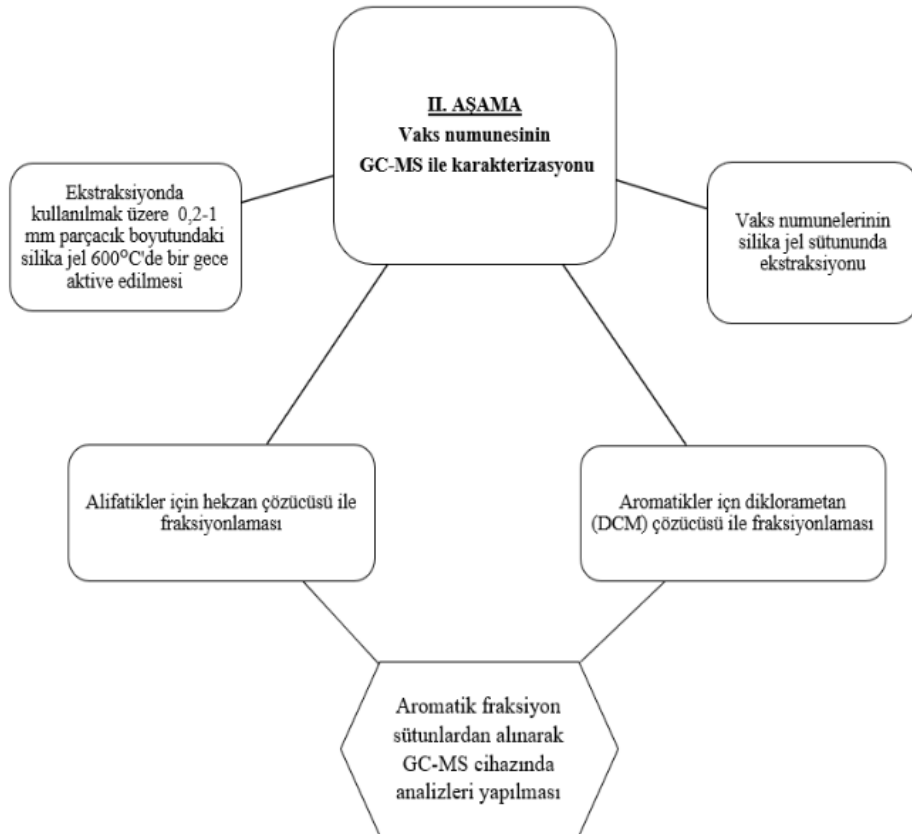
Parafin vaksların polimerle harmanlanması, elverişli bir yapıya sahip olan faz değiştirme malzemelerini kullanma olanağı sağlamaktadır. Polimerik yapı, faz değiştirme malzemesine eridikten sonra bile sabit ve sızıntı içermeyen bir matris sağlar. Böylece malzeme hem kolay şekillenir hem de çeşitli kimyasal ve mekanik özellikleri içeriğinde barındırır^[14]. Polimer içeriklerle harmanlanan vakslar, güneş enerjisinin termal depolanması, elektronik cihazların termal korunması, gıda ve tıbbi ürünlerin termal korunması, biyoklimatik binalarda pasif depolama gibi farklı uygulamalar için akıllı polimerik faz değişim malzemelerinin hazırlanması için uygun bileşenlerdir^[7]. Bu nedenle bu çalışmada, plastik atıkların pirolizinden elde edilen sıvı ürünün, piyasada ticari vaks olarak kullanılan parlak/şeffaf (bright) ve ağır/koyu (heavy) vaks yerine kullanımı araştırılmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Plastik atıkların pirolizinden elde edilen sıvı ürünün ticari vaks olarak kullanımı üzerine yapılan deneysel çalışmalar iki bölümde ele alınmıştır. İlk bölümde, plastik atıkların pirolizinden elde edilen sıvı ürünün karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Karakterizasyon çalışmalarında vaks (sıvı ürün) numunesinin fiziksel özellikleri belirlenmiştir. İkinci bölümde ise vaks numunesi içindeki farklı maddeleri tanımlamak için gaz kromatografisi ve kütle spektrometresinin özelliklerini birleştiren analitik bir yöntem olan GC-MS (Gas chromatography–mass spectrometry) analizi yapılmıştır.



Şekil 1. Deneysel Çalışmaların Akış Şeması



Şekil 2. GC-MS Analizi Akış Şeması

Plastik Atıkların Pirolizinden Elde Edilen Vaksın Karakterizasyonu

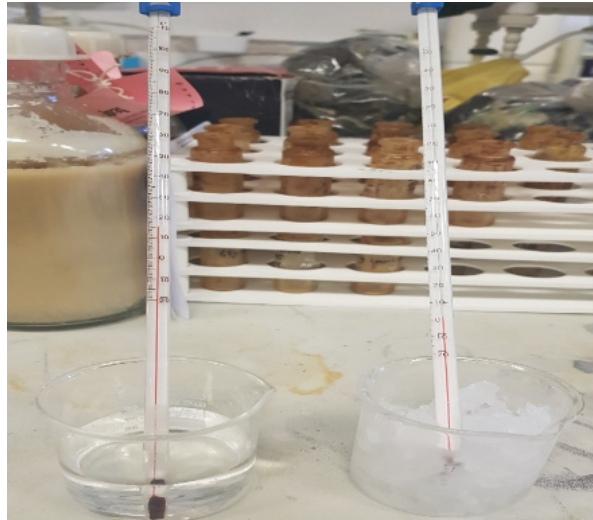
Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ve alüminyum içeren düşük yoğunluklu polietilen (C-LDPE) atıklarının; LDPE için 800 °C'de ve C-LDPE için 600 °C 'de pirolizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sıvı üründe sırasıyla; yoğunluk tayini, erime noktası tayini, karbon kalıntısı tayini, reoloji ölçümü (viskozite tayini) ve GC- MS analizi yapılmıştır.

Yoğunluk Tayini

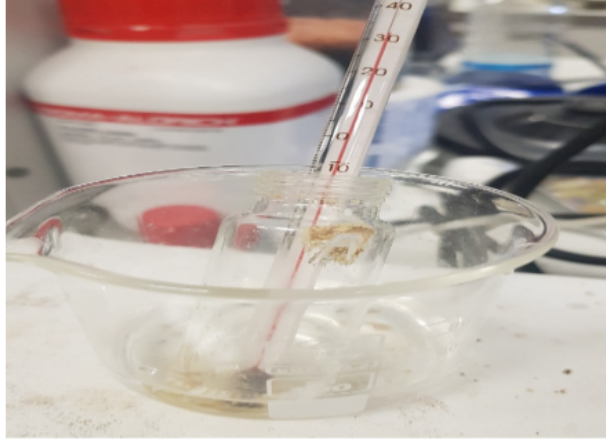
Birim hacimdeki madde miktarının hesaplanması için, hacmi önceden hesaplanmış (1.8-2.2 ml) kap içerisine kabı dolduracak şekilde belirli miktardaki vaks numunesine baskı yapılarak ince partiküllerin büyük partiküllerin arasındaki boşluklara yerleşmesi sağlanarak eklenmiştir. Partiküller arası boşluklar tamamen dolunca yoğunluk (ρ), vaks numunesinin ağırlığının (g) kabın hacmine (V) bölünmesi ile hesaplanmıştır.

Erime Noktası Tayini

Erime noktası tayini petrol vaksının damla erime noktası için standart test yöntemi olan Amerikan Test ve Malzeme Enstitüsü (ASTM) D127 esas alınarak gerçekleştirilmiştir. Bu test yöntemi, petrol türevi vaks numunelerinin damla erime noktasının belirlenmesini kapsamaktadır. İncelenen malzemeyi temsil eden yeterli büyüklükte vaks numunesi düz bir kaba yerleştirilmiştir. Sıcaklık, beklenen damla erime noktasının en az 10 °C üzerine ulaşana kadar numune yavaşça eritilmiştir. Ticari vaks numunelerinin erime noktası olan 60 °C referans alınmıştır. Numunenin sıcaklığını ölçüm için laboratuvar termometresi yaklaşık 4 °C'ye soğutulmuştur. Daha sonra termometrenin soğutulmuş ampülü kurularak dikkatli bir şekilde ısıtılmış numuneye kabın tabanına temas edinceye kadar dokundurularak geri çekilmiştir. Termometre yüzey donuncaya kadar dikey olarak sıcaklıktan uzak tutulmuş ve ardından 10 dakika boyunca 16°C sıcaklığa sahip suda vial içerisinde bekletilmiştir. Termometredeki numuneden ilk damla düşene kadar su banyosunun sıcaklığı 1 °C/dakika hızında yavaşça arttırılmıştır. İlk damlanın termometreden düştüğü sıcaklık kaydedilmiştir. Bu prosedür 2 kez tekrarlanmıştır. Şekil 3 ve Şekil 4'te termometrelerin sıcaklıklarının ayarlanması gösterilmiştir.



Şekil 3. Termometrelerin istenilen sıcaklığa ayarlanması



Şekil 4. Termometredeki numunenin istenilen sıcaklığa ayarlanması

Karbon Kalıntısı Tayini

Karbon kalıntısı tayini için standart test yöntemi olan ASTM D4530 esas alınarak gerçekleştirilmiştir. Bu test yöntemi, belirli koşullar altında petrol malzemelerinin buharlaştırılmasından ve pirolizinden sonra oluşan karbon kalıntısı miktarının belirlenmesini kapsamaktadır. Vaks numuneleri her birinden yaklaşık olarak 1 gram tartılarak darası alınmış krozelere konulmuştur. Numuneler daha sonra kül fırınında 100 °C derecede 30 dakika bekletilmiştir. 30 dakikanın sonunda kül fırınının sıcaklığı 350 °C'ye çıkartılmıştır. 45 dakika kadar 350 °C'de tutulan numuneler daha sonra kül fırınındaki sıcaklığın 250 °C'nin altına düşmesi sağlanarak kül fırınından alınarak soğuması için desikatöre konulmuştur. Numuneler soğuduktan sonra tartım işlemleri yapılarak yüzde karbon kalıntısı değerleri hesaplanmıştır. Şekil 5 ve Şekil 6'da numunelerin kül fırınında bekletilirken ve kül fırınından çıktıktan sonraki görüntüleri verilmiştir.



Şekil 5. Numunelerin kül fırınında bekletilmesi



Şekil 6. Numunelerin kül fırınından çıktıktan sonraki görüntüleri,

Reoloji Ölçümü

Reoloji ölçümü ile bir vaks numunelerine devamlı bir şekilde artıp azalan gerinim belirli bir frekans aralığında uygulanarak en yüksek gerilim değeri ile gerinim ve gerilim arasındaki faz farklılığı belirlenerek vaks numunelerinin akış kabiliyeti ölçülmüştür. Yapılan reoloji ölçümünde bir haznede eriyik haline getirilen vaks numunesi sürekli yüksek sıcaklık ve pozitif bir basınç altında çift konik disk içeren test boşluğuna yerleştirilmiştir. Numuneye bir piston yardımıyla kuvvet uygulanmış ve malzeme uzunluğu ile çapı belli olan kapiler kalıptan değişik sabit kayma hızlarında ($0.1-100 \text{ s}^{-1}$) geçirilmiştir. Bu ölçümler sonucunda malzemenin akma eğrileri (görünür viskozitenin kayma hızı ile değişimi) belirlenmiştir.

GC-MS Analizi

Piroliz sonrası elde edilen sıvı ürünlerin (vaks numunesi) silika jel sütunda alifatikler için hekzan ve aromatikler için diklorometan (DCM) çözücüleriyle fraksiyonlaması yapılmıştır. Sütun kromatografisi deneylerinde $0,2-1 \text{ mm}$ parçacık boyutundaki silika jel $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de bir gece aktive edilmiş ve işlem sonunda desikatörde soğutulmuştur. Kromatografi için 50 cm boyunda ve 1 cm çapında cam bütet kullanılmış, sütunun en altına cam yünü ve onun üzerine aktive edilmiş silika jel doldurulmuştur. Piroliz sonrası elde edilen sıvı ürünlerin her birinden 1 gram alınarak ısıtılmış daha sonra ayrı kaplarda silika jelde bekletilerek emilimi sağlanmıştır. Silika jel ile aktive edilen vaks numuneleri önceden hazırlanan sütunların üst kısmına konulmuştur. Yapılarındaki alifatik fraksiyonları ayırmak amacıyla, 100 mL n-hekzan çözücüsü geçirilmiştir. Daha sonra 100 ml DCM geçirilerek aromatik fraksiyon sütunlardan alınarak GC-MS cihazında analizleri yapılmıştır. Sütun kromatografisi ile fraksiyonların analizleri, Shimadzu GC-MS QP2010 Plus (Kyoto, Japonya) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Sütun kromatografisi geri kazanım çalışmalarına ait deney düzeneği Şekil 8'de verilmiştir.



Şekil 8. Sütun kromatografisi çalışmaları

DENEYSEL SONUÇLAR

Yoğunluk Tayini Sonuçları

ASTM 4052 dijital yoğunluğa göre sıvıların yoğunluğu, bağıl yoğunluğu ve Amerikan Petrol Enstitüsü (API) yerçekimi için standart test yöntemi sonuçlarına göre ticari vaks olan; Parlak vaks yoğunluk değerleri $849,4-875,7 \text{ kg/cm}^3$, Heavy vaks yoğunluk değerleri $801,3-849,4 \text{ kg/cm}^3$ arasında yer almaktadır.

Laboratuvar koşullarında hesaplanan vaks numuneleri yoğunluk değerleri LDPE (800°C) için $816,68 \text{ kg/cm}^3$ ve C-LDPE (600°C) için $711,27 \text{ kg/cm}^3$, ticari şeffaf vaks için $868,75 \text{ kg/cm}^3$, ticari koyu

vaks için $863,54 \text{ kg/cm}^3$ olarak hesaplanmıştır. Vaks numunelerinin hesaplanan yoğunluk değerleri ASTM D4052 metoduna göre tayin edilen ticari şeffaf vaks ve koyu vaks numunelerinin yoğunluk değerlerine yakın olduğu gözlemlenmiştir. Yoğunluk tayini sonuçları Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. LDPE ve C-LDPE vaks numuneleri yoğunluk değerleri

Vaks Numunesi	LDPE (800°C)	C-LDPE (600°C)
Vaks (gram)	1.7967	1.2803
Kap hacmi	2.2	1.8
Yoğunluk (g/ml)	0.8166	0.7112
Yoğunluk (kg/cm^3)	816,68	711,27

Erime Noktası Tayini

ASTM D127 Erime noktası tayini petrol vaksının damla erime noktası için standart test yöntemi sonuçlarına göre ticari vaks olan ticari şeffaf vaks erime noktası değeri $60 \text{ }^\circ\text{C}$ (en az), koyu vaks erime noktası $50 \text{ }^\circ\text{C}$ (en az)’dir.

C-LDPE (600°C) ve LDPE (800°C) vaks numunelerinin hesaplanan erime noktası değerleri ASTM D127 metoduna göre tayin edilen şeffaf vaks ve koyu vaks numunelerinin erime noktası değerlerine yakın olduğu gözlemlenmiştir. Hesaplanan erime noktası değerleri Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. LDPE ve C-LDPE vaks numuneleri erime noktası değerleri

Vaks Numunesi	LDPE (800°C)	C-LDPE (600°C)
Erime noktası ($^\circ\text{C}$)	60	65
Erime noktası ($^\circ\text{C}$)	70	65

Karbon Kalıntısı Tayini Sonuçları

ASTM D4530 Karbon kalıntısı tayini standart test yöntemi sonuçlarına göre ticari şeffaf vaks erime noktası değeri %0,2 (en çok) (en az), koyu vaks erime noktası %0.15 (en çok)’dir.

LDPE (800°C) ve C-LDPE (600°C) vaks numunelerinin hesaplanan erime noktası değerleri sırasıyla %0.2196 ve %0.1932’dir. Piroliz sıvı ürün karbon kalıntısı deney sonuçlarının ASTM D127 metoduna göre tayin edilen ticari şeffaf vaks ve koyu vaks numunelerinin karbon kalıntısı değerlerine yakın olduğu gözlemlenmiştir. Karbon kalıntısı değerleri Tablo 3’te verilmiştir.

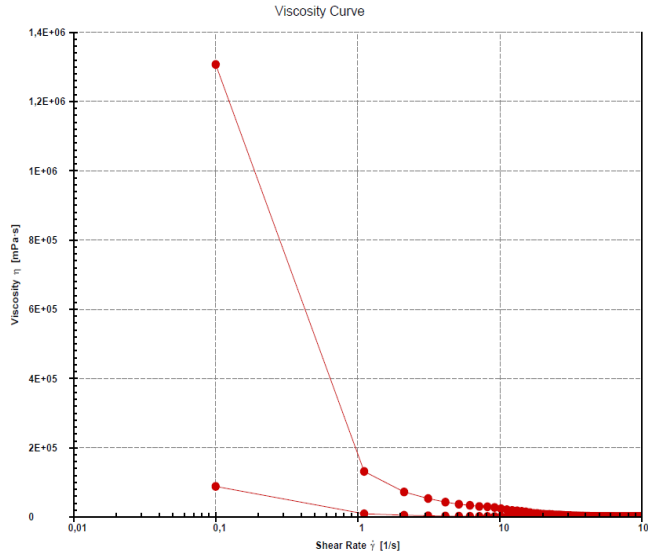
Tablo 3. LDPE ve C-LDPE vaks numuneleri karbon kalıntısı tayini değerleri

Vaks Numunesi (gram)	LDPE (800°C)	C-LDPE (600°C)
Boş kroze (gr)	15.8886	17.1169
Vaks (gr)	0.5008	0.4658
Kroze + Kalıntı (gr)	15.8897	17.1178
Karbon Kalıntısı (%)	0.2196	0.1932

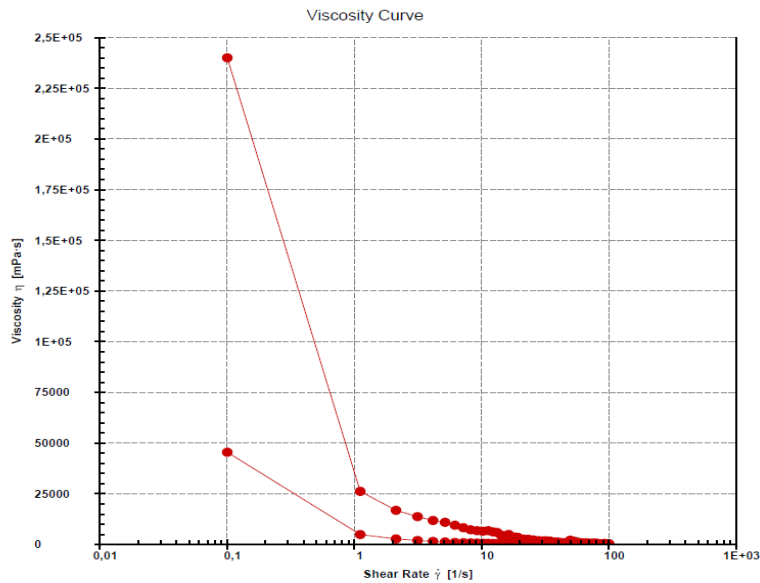
Reoloji Ölçüm Sonuçları

LDPE (800°C), C-LDPE (600°C) ve koyu vaks numunelerinin reolojik ölçüm sonuçlarına göre, viskozite değerlerinin artan kayma hızı ile azaldığı, kayma hızındaki düşüşle birlikte viskozitenin tekrar

eski seviyesine ulaştığı belirlenmiştir. Kayma hızı arttıkça (100 s^{-1}) viskozite değerinin (200 Pa.s)'nin altına düştüğü gözlemlenmiştir. Vaks numuneleri viskozite ve kesme hızı arasındaki ilişkinin zamana bağlı olmadığı bir reolojik davranış sergilemişlerdir. Bu da numunelerin kinematik viskozitesinin görünüm sıcaklıklarının altında olduğunu göstermiştir. Numunelerin sıcaklığı düştükçe vaks molekülleri çökerek kristalleşmiş, böylece akışkanlık direnci ile yer değiştirme kabiliyetleri ters orantılı olarak değişme göstermiştir. Sonuç olarak, vaks numunelerinin akışkanlık direnci azaldıkça yer değiştirme kabiliyetlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Reoloji ölçüm sonuçlarına göre LDPE ve ticari şeffaf vaks viskozite kayma grafikleri Şekil 10 ve Şekil 11'de verilmiştir.



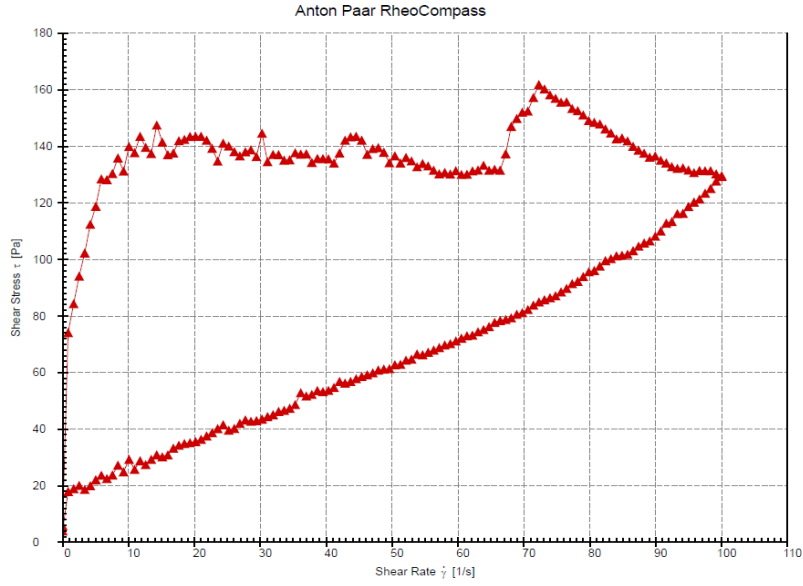
Şekil 10. LDPE Reolojik Ölçüm Grafiği – Viskozite Kayma Hızı Grafiği



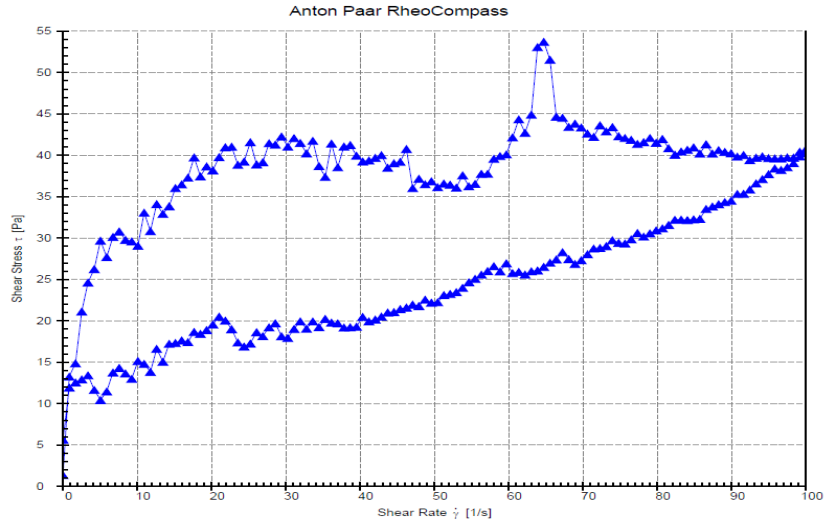
Şekil 11. Şeffaf Vaks Reolojik Ölçüm Grafiği – Viskozite Kayma Hızı Grafiği

LDPE (800°C) ve C-LDPE (600°C) numuneleri reoloji ölçümlerinde hızlanan (Seri 1) ve yavaşlayan eğriler (Seri 2) zamana bağlı parametrelerden etkilenmiştir. Zamana bağlı viskozite ölçümlerinde $t=0$ anında akışkana belli bir kuvvet (kayma hızı artışı) uygulanmış ve uygulanan kuvvet ortadan kaldırılarak $t=0$ anındaki yapısına geri dönmesi beklenmiştir. Grafikler incelendiğinde vaks numunelerinin kayma hızındaki (0 ile 100 s^{-1} arasında) artışla birlikte kayma gerilmelerinde (0 ile 500 Pa arasında) lineer olmayan bir artışın olduğu gözlemlenmiştir. Kayma gerilimi artan vaks numunelerinde, vaks kristallerini birbirine bağlayan mikro yapılarda bozulma meydana gelmiş ve jelleşme kabiliyetlerinde azalma gözlemlenmiştir. Kayma stresindeki artışla birlikte vaks numunelerinin akmaya karşı gösterdikleri direncin azaldığı belirlenmiştir. Sonuç olarak artan kayma stresi ile kayma

inceltici (psödoplastik) tutum sergileyen vaks numunelerinin viskoziteleri azalmış ve daha az oranda vaks birikimi ile kesme stresleri de artış göstermiştir. LDPE ve C-LDPE kayma gerilimi- kayma hızı değişimi grafiği Şekil 11 ve Şekil 12’de verilmiştir.



Şekil 12. LDPE Kayma Gerilimi- Kayma Hızı Değişimi Grafiği



Şekil 13. C-LDPE Kayma Gerilimi- Kayma Hızı Değişimi Grafiği

GC-MS Sonuçları

DCM ve hegzan ile ekstra edilen LDPE, C-LDPE, ticari şeffaf ve koyu vaks numunelerinin sütun kromatografisi sonuçları Tablo 4-7’de verilmiştir.

Tablo 4. Hegzan ile Ekstrakte Edilen LDPE ve C-LDPE Sütun Kromatografisi Sonuçları

ALKAN (ppb)	Karbon sayısı	LDPE (%)	C-LDPE (%)
n-Decane	C10H22	1.3523	1.0018
n-Undecane	C11H24	3.9664	2.2501
n-Dodecane	C12H26	4.9818	3.0184
n-Tridecane	C13H28	5.3515	3.3117
n-Tetradecane	C14H30	0.4114	0.4571
n-Pentadecane	C15H32	0.5300	0.5425
n-Hexadecane	C16H34	0.4905	0.5352
n-Heptadecane	C17H36	0.4409	0.5204
n-Octadecane	C18H38	0.4488	0.5587
n-Nonadecane	C19H40	0.5185	0.5881
n-Eicosane	C20H42	0.5540	0.7148
n-Heneicosane	C21H44	5.1460	0.6063
n-Docosane	C22H46	0.7119	0.8406
n-Tricosane	C23H48	0.7247	0.8698
n-Tetracosane	C24H50	0.6867	0.7956
n-Pentacosane	C25H52	7.9082	8.7502
n-Hexacosane	C26H54	0.2620	0.4887
n-Heptacosane	C27H56	0.7242	0.5287
n-Octacosane	C28H58	7.3692	0.5770
n-Nonacosane	C29H60	0.2135	0.5057
n-Triacontane	C30H62	10.6192	13.5979
n-Hentriacontane	C31H64	7.2815	15.4926
n-Dotriacontane	C32H66	10.6192	14.5482
n-Tritriacontane	C33H68	12.5334	14.6148
n-Tetratriacontane	C34H70	11.0768	13.8035
n-Pentatriacontane	C35H72	9.7076	0.4411
Toplam (%)		100	99.9595

Tablo 5. Hegzan ile Ekstrakte Edilen Şeffaf Vaks ve Koyu Vaks Sütun Kromatografisi Sonuçları

ALKAN (ppb)	Karbon sayısı	Şeffaf vaks (%)	Koyu vaks (%)
n-Decane	C10H22	4.2838	-
n-Undecane	C11H24	4.1572	-
n-Dodecane	C12H26	4.0893	0.0496
n-Tridecane	C13H28	3.8607	0.0423
n-Tetradecane	C14H30	-	0.0052
n-Pentadecane	C15H32	3.8680	0.0491
n-Hexadecane	C16H34	4.1577	0.0560
n-Heptadecane	C17H36	4.0914	0.0546
n-Octadecane	C18H38	4.0623	0.0623
n-Nonadecane	C19H40	4.2666	0.0901
n-Eicosane	C20H42	-	0.2063
n-Heneicosane	C21H44	-	0.5192
n-Docosane	C22H46	5.1563	0.9831
n-Tricosane	C23H48	5.3820	1.4532
n-Tetracosane	C24H50	5.4715	2.0998
n-Pentacosane	C25H52	5.6848	5.5151
n-Hexacosane	C26H54	6.1546	3.2842
n-Heptacosane	C27H56	4.7057	4.3443
n-Octacosane	C28H58	6.7828	5.5757
n-Nonacosane	C29H60	7.3905	7.2238
n-Triacontane	C30H62	7.8542	9.6001
n-Hentriacontane	C31H64	-	13.048
n-Dotriacontane	C32H66	-	12.800
n-Tritriacontane	C33H68	-	12.538
n-Tetratriacontane	C34H70	-	11.836
n-Pentatriacontane	C35H72	8.5797	9.7702
Toplam (%)		100	100

Tablo 6. DCM ile Ekstrakte Edilen LDPE ve C-LDPE Sütun Kromatografisi Sonuçları

PAH (ppb)	Karbon sayısı	LDPE (%)	C-LDPE (%)
Naphtalane	C10H8	-	15.8343
Acenaphthylene	C12H8	4.1311	4.9240
Acenaphthene	C14H8	-	-
Fluorene	C13H10	8.3351	16.9117
Phenanthrene	C14H10	15.2426	12.6352
Anthracene	C14H10	-	5.1551
Fluoranthrene	C16H10	7.7471	6.6157
Benz(a)anthracene	C18H12	7.8741	7.4031
Pyrene	C16H10	6.5074	6.2860
Chrysene	C16H10	10.0466	7.4729
Benzo(b)fluoranthrene	C20H12	8.1232	-
Benzo(k)fluoranthrene	C20H12	8.2129	-
Benzo(a)pyrene	C20H12	6.7525	5.7896
Dibenz(a,h)anthracene	C22H14	5.8380	5.8085
Benzo(g,h,i)perylene	C22H12	6.1027	-
Indeno(1,2,3c,d)pyrene	C22H12	5.0861	5.1669
Toplam (%)		99.9994	100

Tablo 7. DCM ile Ekstrakte Edilen Koyu Vaks ve Şeffaf Vaks Sütun Kromatografisi Sonuçları

PAH (ppb)	Karbon sayısı	Koyu vaks (%)	Şeffaf vaks (%)
Naphtalane	C10H8	31.6664	46.5887
Acenaphthylene	C12H8	-	-
Acenaphthene	C14H8	-	-
Fluorene	C13H10	32.0448	-
Phenanthrene	C14H10	36.2887	-
Anthracene	C14H10	-	53.4112
Fluoranthrene	C16H10	-	-
Benz(a)anthracene	C18H12	-	-
Pyrene	C16H10	-	-
Chrysene	C16H10	-	-
Benzo(b)fluoranthrene	C20H12	-	-
Benzo(k)fluoranthrene	C20H12	-	-
Benzo(a)pyrene	C20H12	-	-
Dibenz(a,h)anthracene	C22H14	-	-
Benzo(g,h,i)perylene	C22H12	-	-
Indeno(1,2,3c,d)pyrene	C22H12	-	-
Toplam (%)		99.9999	99.9999

LDPE (800°C) ve C-LDPE (600°C) içerikli vaks numunelerinde alifatik bileşiklerin sırasıyla (n-decane, ..., -n-pentatriacontane) tümüne rastlanmıştır. C-LDPE (600 °C) ve LDPE (800 °C) vaks numunelerinde moleküldeki karbon sayısı konsantrasyon yüzdesi de sapmalara uğrayarak artmıştır.

Ticari koyu vaks numunesinde konsantrasyon yüzdesi düzenli olarak moleküldeki karbon sayısı arttıkça artmıştır. (n-Hexacosane hariç). Şeffaf vaks numunesinde moleküldeki C sayısı arttıkça konsantrasyon yüzdesi artmaya devam etmiş ancak bazı alkanlarda (n-Tridecane, n-Heptacosane) konsantrasyon yüzdesi azalma göstermiştir.

Alkan konsantrasyon yüzdesinin en fazla olduğu LDPE (800 °C), C-LDPE (600 °C) ve şeffaf vaks numunlerinin (%) konsantrasyon değer aralıkları (%0.0052- %13.048) birbirine yakındır. Alkanlar arasında n-Hentriacontane (C₃₁H₆₄) tüm numunelerde en yüksek konsantrasyon yüzdesine sahip olduğu görülmüştür. C-LDPE (600°C) numunesinde %15.4926, LDPE (800 °C) %7.2815, koyu vaks numunesinde %13.048 ve şeffaf vaks numunesinde %7.8542 konsantrasyonda olduğu görülmüştür. LDPE (800°C) ve C-LDPE (600°C) içerikli vaks numunelerinde aromatik bileşiklerin sırasıyla (Naphtalane, ..., -Indeno(1,2,3c,d)pyrene) çoğuna rastlanmıştır. Pah konsantrasyon yüzdesinin en fazla olduğu aralık LDPE (800°C), C-LDPE (600°C) ve şeffaf vaks numunlerinin de (%) konsantrasyon değer aralıkları (%0.0052- %13.048) birbirine yakındır. Phenanthrene (C₁₄H₁₀) polisiklik aromatik hidrokarbonlar arasında tüm numunelerde en yüksek konsantrasyon yüzdesine sahip olduğu görülmüştür. C-LDPE (600°C) numunesinde %12.6352 ve LDPE (800°C) %15.2426 konsantrasyonda olduğu görülmüştür. Ticari koyu vaks ve şeffaf vaks numunelerinde istenilen konsantrasyon yüzdesine ulaşılamamıştır.

SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışma ile plastik atıkların pirolizinden elde edilen sıvı ürünün ticari vaks olarak kullanımı deneysel metotlar kullanılarak araştırılmıştır. Elde edilen analiz sonuçlarına göre; plastik atıkların pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerdeki ana bileşenin alifatikler olduğu gözlemlenirken sıvı süründe az da olsa safsızlıklar ve aromatlara da rastlanmıştır. GC-MS analiz sonuçlarına göre sıvı ürün koyu vaks ile daha yakın özellikler göstermektedir. Sıvı ürünlerin yoğunluk ve erime noktası tayini değerleri piyasada kullanılan ticari vaksların yoğunluk ve erime noktası ile uyumlu iken, viskozite değerlerinin ise içeriklerindeki safsızlıklar nedeniyle ticari vakslardan daha düşük olduğu belirlenmiştir. LDPE ve C-LDPE'den elde edilen sıvı ürünler karşılaştırıldığında ise LDPE sıvı ürünü C-LDPE sıvı ürününe göre daha düşük bir erime noktasına sahipken C-LDPE sıvı ürününün yoğunluk ve erime noktasının ticari vakslara daha yakın olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak yapılan çalışma ile faz değiştirme malzemelerinin kullanımında büyük öneme sahip olan ticari vaksların yerine plastik atıkların pirolizinden elde edilen sıvı ürünün safsızlıkları giderildiği takdirde kullanılabileceği anlaşılmıştır. Elde edilen sonuçlar çevresel ve ekonomik anlamda plastik atıkların yönetim sürecine katkı sağlarken aynı zamanda döngüsel ekonomi hedeflerine ulaşılmasına yardımcı olmaktadır. Böylece sıfır atık yaklaşımı ile plastik atıkların pirolizi yapılarak elde edilen sıvı ürün geliri olan ürün niteliğinde yeniden üretim sürecinde kullanılmış olacaktır.

Çıkar Çatışması

Yazar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir. No conflict of interest was declared by the author.

KAYNAKLAR

- [1] Singh, P., Sharma, V.P. (2016). Integrated Plastic Waste Management: Environmental and Improved Health Approaches. *Procedia Environmental Sciences*, 35, 692–700.
- [2] Vanapalli, K.r., Sharma, H.B., Ranjan, V. P., Samal, B., Bhattacharya, J., Brajesh, K., Goel, S. (2020). Challenges and Strategies for Effective Plastic Waste Management During and Post COVID-19 Pandemic. *Science of The Total Environment*, 750, 141514.
- [3] Silva, P., Ana, L., Joana, P., Campos, T.R., Armando, C., Teresa, D.R., (2020). Rethinking and Optimising Plastic Waste Management under COVID-19 Pandemic: Policy Solutions Based on Redesign and Reduction of Single-Use Plastics and Personal Protective Equipment. *Science of The Total Environment*. 742,140565.
- [4] Kiran., N., Ekinçi. E. ve Snape., C., E. (2000). Recycling Plastic Waste via Pyrolysis, 29, 273-283.
- [5] Bajus, M. ve Hájeková, E., (2010). Thermal Cracking of the Model Seven Components Mixed Plastics into Oils/Waxes. *Petroleum & Coal*, 52(3), 164-172.
- [6] Urbaniak, W., Wasiak W. ve Fall, J., (2007). Waxes – Products of Thermal Degradation of Waste Plastics—Obtaining, Capabilities, and Application. *Archives of Waste Management and Environmental Protection*, 6, 71-78.
- [7] Krupa, I., Miková, G. ve Luyt, A. S. (2007). Phase Change Materials Based on Low-Density Polyethylene/Paraffin Wax Blends. *European Polymer Journal*, 43(11), 4695–4705.

- [8] Rehan, M., Taylan, N.A., Omar, B., Demirbas, A. (2016). Determination of Wax Content in Crude Oil. *Petroleum Science and Technology*. 34(9), 799-804.
- [9] <http-1, https://persiaparaffin.com/para-pedia/paraffin-waxes-in-paper-industry/> Erişim Tarihi: 10.04.2021
- [10] Webber., G. V., (2000). Wax Characterization by Instrumental Analysis. University of Stellenbosch, Institute for Polymer Science Department of Chemistry, Master Thesis.
- [11] Kousksou, T., Jamil, A., El Rhafiki, T. ve Zeraouli, Y. (2010). Paraffin Wax Mixtures as Phase Changed Materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(12), 2158-2165.
- [12] AlMaadeed, M.A., Labidi, Sami; Krupa, Igor; Karkri, Mustapha (2015). Effect of Expanded Graphite on the Phase Change Materials of High Density Polyethylene/Wax Blends. *Thermochimica Acta*, 600, 35–44.
- [13] Akgün, M., Aydın, O., Kaygusuz, K. (2007). Experimental Study on Melting/Solidification Characteristics of aParaffin as PCM. *Energy Conversion and Management*. 48(2), 669–678.
- [14] Krupa, I., Miková, G., Luyt, A.S. (2007). Phase Change Materials Based on Low-Density Polyethylene/Paraffin Wax Blends. *European Polymer Journal*. 43(11), 4695–4705