



**CAM ELYAF TAKVİYELİ POLYESTER
ATIKLARININ FARKLI YÖNTEMLERLE
DEĞERLENDİRİLMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

Gökhan KOÇAK

Eskişehir 2019

**CAM ELYAF TAKVİYELİ POLYESTER ATIKLARININ FARKLI
YÖNTEMLERLE DEĞERLENDİRİLMESİ**

Gökhan KOÇAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Aysun ÖZKAN

**Eskişehir
Eskişehir Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Ağustos, 2019**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Gökhan KOÇAK'ın “Cam Elyaf Takviyeli Polyester Atıklarının Farklı Yöntemlerle Değerlendirilmesi” başlıklı tezi 21/08/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek “Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği”nin ilgili maddeleri uyarınca, Çevre Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

<u>Jüri Üyeleri</u>	<u>Unvanı Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. Aysun ÖZKAN	
Üye	: Prof. Dr. Müfide BANAR	
Üye	: Dr. Öğr. Üyesi Göktuğ GÜNKAYA	

Prof.Dr. Murat TANIŞLI
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

ÖZET

CAM ELYAF TAKVİYELİ POLYESTER ATIKLARININ FARKLI YÖNTEMLERLE DEĞERLENDİRİLMESİ

Gökhan KOÇAK

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü,
Ağustos 2019

Danışman: Prof. Dr. Aysun ÖZKAN

Bu tezde, giderek artan cam elyaf katkılı polyester (CTP) atıklarının değerlendirilmesi hedeflenmiştir. Tez çalışması, CTP atıklarının Çok Ölçütlü Karar Verme Teknikleri (MCDM) ile karşılaştırılması, en uygun yöntemin örnek atık üzerinde uygulanması, elde edilen yan ürünler ile yeni ürün eldesi ve atıktan elde edilen ürünün fiziksel özelliklerinin testi olmak üzere dört aşamadan oluşmaktadır.

Çalışmanın ilk aşamasında CTP atıkları için uygulanan mekanik geri dönüşüm, yakma, piroliz ve kimyasal geri dönüşüm alternatifleri bir MCDM yöntemi olan Analitik Serim Süreci (ANP) ile karşılaştırılmış ve CTP atığının değerlendirilmesi için piroliz en uygun yöntem olarak belirlenmiştir. CTP atığı 400, 500 ve 600 °C sıcaklıklarda piroliz işlemine tabi tutularak, ürün karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Piroliz sonucu oluşan katı ürünlerden cam elyaf elde edilmiş ve el yatırması yöntemiyle yeni CTP ürünler üretilmiştir. Elde edilen ürünlerde çekme mukavemeti testleri gerçekleştirilmiş ve piroliz sonrası elde edilen cam elyafın, polyester reçinenin çekme mukavemetini yaklaşık %43 oranında arttırdığı tespit edilmiştir.

Anahtar Sözcükler: ANP, CTP geri kazanımı, elyaf kalıplama, MCDM, piroliz

ABSTRACT

EVALUATION OF GLASS FIBER REINFORCED POLYESTER WASTES WITH DIFFERENT METHODS

Gökhan KOÇAK

Department of Environmental Engineering
Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs,

August 2019

Advisor: Prof.Dr. Aysun ÖZKAN

In this thesis, it is aimed to evaluate the increasing glass fiber reinforced polyester (GRP) wastes. The present study mainly has four stages consisting of: comparison between MCDM)multi criteria decision making methods for GFRP wastes; application of the most appropriate method on sample waste, obtaining a new product by process side products; physical properties testing of the product derived from the waste.

In the first stage of the study, mechanical recycling, incineration, pyrolysis and chemical recycling alternatives for GRP wastes were compared with Analytic Network Process which was one of the MCDM method and pyrolysis was found to be the most convenient method for GRP waste. GRP waste was subjected to pyrolysis at 400, 500 and 600 ° C and characterization of the products were studied. Glass fiber was obtained from solid products formed as a result of pyrolysis and new GRP products were obtained by hand lay up method. Tensile strength tests were applied to these products, additionally it was found that glass fiber, which was formed as a result of pyrolysis, increased the tensile strength of polyester resin nearly 43%.

Key words: GFRP recycling, pyrolysis, MCDM, ANP, fiber molding

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışma sürecimin ilk gününden itibaren desteğini esirgemeyen, danışmanlığımı üstlenen, bilimsel çalışmaları ve bilgi birikimiyle bana büyük bir ilgiyle yol gösteren, vizyonumu genişleten, sorunlarıma çözüm bulan değerli hocam Prof. Dr. Aysun ÖZKAN'a,

Tez çalışma sürecimde önerileri ile beni yönlendiren ve cesaretlendiren Prof. Dr. Müfide BANAR ve Dr. Öğretim Üyesi Zerrin GÜNKAYA'ya,

Çekme Mukavemeti Testlerinde bana destek olan Arş. Gör. Salih Çağrı ÖZER'e, piroliz ve elementel analiz deneylerinde yardımını esirgemeyen arkadaşlarım Çevre Yük. Mühendisi Müge TAŞ ve Çevre Mühendisi Hasret AKGÜN'e,

İş yükümü hafifleterek destek olan MKE Kapsül Fabrikası İSG ve Çevre Müdürlüğü mesai arkadaşlarıma,

Hayatımın her döneminde olduğu gibi tez çalışma dönemimde de maddi ve manevi her türlü fedakarlığı gösteren, beni hayata hazırlayan annem Gülzade KOÇAK'a ve babam İbrahim KOÇAK'a,

Yürek dolusu teşekkür ederim.

Gökhan KOÇAK

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmamın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Gökhan KOÇAK

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLOLAR DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
GÖRSELLER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ	1
2. CAM ELYAF TAKVİYELİ POLYESTER ÜRETİMİ	5
2.1. El Yatırması ve Püskürtme Yöntemleri	7
2.2. Pres Kalıplama	11
2.2.1. SMC üretimi	12
2.3. Elyaf Sarma Yöntemi.....	14
2.4. Enjeksiyon Kalıplama.....	15
2.5. Pultrüzyon.....	17
2.6. Reçine Transfer Yöntemi	18
3. CAM ELYAF TAKVİYELİ PLASTİK ATIKLARININ YÖNETİMİ	20
4. LİTERATÜR BİLGİSİ	25
4.1. Mekanik Geri Dönüşüm	25
4.2. Kimyasal Geri Dönüşüm	27
4.3. Termal Geri Dönüşüm	28
4.3.1. Piroлиз	28
4.3.2. Yakma	30

5. CAM ELYAF KATKILI POLYESTER REÇİNE ATIKLARININ DEĞERLENDİRİLME YÖNTEMLERİNİN ÇOK ÖLÇÜTLÜ KARAR VERME TEKNİKLERİ İLE KARŞILAŞTIRILMASI	33
6. CAM ELYAF TAKVİYELİ PLASTİK ATIKLARININ PİROLİZİ	46
6.1. Hammadde Özellikleri.....	46
6.2. Piroliz Çalışması.....	48
6.3. Elementel Analiz İle Ürün Özelliklerinin Belirlenmesi	50
6.4. Elde Edilen Cam Elyaftan CTP Levha Kalıplanması	52
6.5. Çekme Mukavemeti Testi.....	55
7. SONUÇ	60
KAYNAKLAR	62
ÖZGEÇMİŞ	

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1. <i>Cam elyaf tiplerinin özellikleri (Eker,2008)</i>	6
Tablo 3.1. <i>AB Üyesi Ülkelerin Yıllar İtibariyle CTP Üretimi (http-2,2019)</i>	22
Tablo 4.1. <i>Polyester kompozit pirolizinden çıkan ürünler, (Pickering, 2006)</i>	30
Tablo 5.1. <i>ANP yönteminde kullanılan derecelendirmeler (Saaty 1994)</i>	34
Tablo 5.2. <i>Alternatifler ve Açıklamaları</i>	36
Tablo 5.3. <i>Alternatiflerin Avantaj ve Dezavantajları</i>	37
Tablo 5.4. <i>Fayda-Maliyet-Risk Kümeleri</i>	38
Tablo 5.5. <i>En uygun geri dönüşüm seçeneği belirlenmesinde ANP sonuçları</i>	45
Tablo 6.1. <i>Örnek CTP Levhanın Fiziksel Özellikleri</i>	46
Tablo 6.2. <i>CTP başlangıç özellikleri</i>	48
Tablo 6.3. <i>CTP'lerin farklı proses sıcaklıklarında pirolizi ürün verimleri</i>	50
Tablo 6.4. <i>CTP ve Katı Ürün Elementel Analizi</i>	51
Tablo 6.5. <i>Sıvı Ürünün Elementel Analizi</i>	52
Tablo 6.6. <i>Numunelerin Çekme Gerilmesi Değerleri</i>	59

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1. Cam elyaf üretimi	2
Şekil 1.2. CTP'nin dünya üzerindeki Pazar payı	3
Şekil 1.3. CTP'nin Türkiye'deki Pazar payı.....	4
Şekil 2.1. El yatırma yönteminin şematik görünümü.....	9
Şekil 2.2. Püskürtme Yöntemi	11
Şekil 2.3. SMC pres kalıplama	11
Şekil 2.4. BMC pres kalıplama.....	12
Şekil 2.5. SMC Hazır Kalıplama Bileşimi Üretimi	13
Şekil 2.6. BMC hazır kalıplama bileşimi üretimi	14
Şekil 2.7. Elyaf sarma yöntemi	15
Şekil 2.8. Enjeksiyon kalıplama	16
Şekil 2.9. Pultrüzyon Kalıplama Yöntemi	17
Şekil 2.10. RTM Yöntemi	18
Şekil 3.1. CTP Atığı Değerlendirme Seçenekleri	23
Şekil 3.2. CTP geri dönüşüm seçenekleri.....	24
Şekil 5.1. BCR Modeli ve Super Decision yazılım görüntüsü	40
Şekil 5.2. Analitik serim süreci çalışmasıyla ilgili Fayda Kümesi Ölçütleri yazılım görüntüleri	40
Şekil 5.3. Analitik serim süreci çalışmasıyla ilgili Maliyet Kümesi Ölçütleri yazılım görüntüleri	41
Şekil 5.4. Analitik serim süreci çalışmasıyla ilgili Risk Kümesi Ölçütleri yazılım görüntüleri	41
Şekil 5.5. Fayda Kümesi için örnek (Cam Elyaf Eldesi) görüntü	42
Şekil 5.6. Maliyet Kümesi için örnek (Analiz Maliyeti) görüntü.....	42
Şekil 5.7. Önem derecelerinin yazılıma aktarılması ile ilgili Risk Kümesinden örnek (Endüstriyel Kaza) görüntü.....	43

Şekil 5.8. Geri dönüşüm seçeneğinin belirlenmesinde ANP akış diyagramı ve sonuçlar.....	44
Şekil 6.1. Sıcaklığa göre ürün verimleri.....	50
Şekil 6.2. TS EN ISO 527-4 Standardı Çekme Çubuğu Ölçüleri	53
Şekil 6.3. 400°C Elyafli CTP Çekme Testi	58
Şekil 6.4. 500°C Elyafli CTP Çekme Testi	58
Şekil 6.5. 600°C Elyafli CTP Çekme Testi	58
Şekil 6.6. Elyafsız Polyester Numunelerine Ait Çekme Testleri	59



GÖRSELLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Görsel 1.1. <i>Cam elyaf üretimi (CTP Teknolojisi,2006)</i>	2
Görsel 6.1. <i>Piroliz edilecek örnek CTP levha</i>	46
Görsel 6.2. <i>Kesilmiş CTP</i>	47
Görsel 6.3. <i>Piroliz Reaktörü</i>	48
Görsel 6.4. <i>Pirolizden Elde Edilen Katı Ürün</i>	49
Görsel 6.5. <i>Elementel Analiz Cihazı</i>	51
Görsel 6.6. <i>Alçı Kalıptan Çıkarılan CTP</i>	54
Görsel 6.7. <i>Düz kalıba dökülmüş CTP</i>	54
Görsel 6.8. <i>Düz kalıplardan kesilen 400, 500, 600 °C CTP'leri ve Elyafsız CTP</i>	55
Görsel 6.9. <i>INSTRON 5581 Mekanik Test Cihazı</i>	56
Görsel 6.10. <i>Çekme Mukavemeti Testi</i>	57

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

3D	: 3 boyutlu
AB	: Avrupa Birliği
AHP	: Analitik Hiyerarşi Süreci (Analytic Hierarchy Process)
ANP	: Analitik Serim Süreci (Analytic Network Process)
ASTM	: Amerika Malzeme Test Derneği (American Society for Testing and Materials)
BCR	: Fayda, Maliyet, Risk (Benefit, Cost)
BMC	: Sıcak Pres Kalıplama Hamuru (bulk molding compound)
BOCR	: Fayda-Fırsat-Maliyet-Risk (Benefit Opportunity Cost Risk)
CaCO ₃	: Kalsiyum Karbonat
CTP	: Cam Takviyeli Plastik
DCM	: Diklormetan
ELECTRE	: Elimination Et Choix Traduisant la Realité
EN	: Avrupa Normu
EWC	: Avrupa Atık Kataloğu (European Waste Catalogue)
FRP	: Cam Elyaf Takviyeli Plastik (Fiberglass Reinforced Plastics)
GRP	: Cam Elyaf Takviyeli Polyester (Glassfiber Reinforced Polyester)
ISO	: Uluslararası Standartlar Örgütü
LDPE	: Düşük Yoğunluklu Polietilen
MEK	: Metil Etil Keton
MCDM	: Çok Ölçütlü Karar Verme Teknikleri (Multiple Criteria Decision Making)

OMM	: Organik Madde Miktarı
PAH	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar
RES	: Rüzgar Elektrik Santrali
RTM	: Reçine Transfer Yöntemi
SMC	: Sıcak Pres Kalıplama Pestili (<i>sheet molding compound</i> , SMC)
TS	: Türkçe Standart
UV	: Ultraviyole
VOC	: Uçucu Organik Madde (Volatile Organic Compound)
YY	: Yüzyıl

1. GİRİŞ

Doğal kaynakların ve ekosistemlerin korunup geliştirilmesi ile mevcut ve gelecek nesiller için sağlıklı ve yaşanabilir bir çevre oluşturulmasını sağlamak üzere; sürdürülebilirlik ilkesi çerçevesinde, atıkların kaynağında en aza indirilmesi, sınıflandırılması, toplanması, taşınması, geçici depolanması, yeniden kullanılması, geri kazanılması, arıtılması, enerjiye dönüştürülmesi ve düzenli depolanması konuları gün geçtikçe önemini arttırmaktadır. Malzeme biliminin kompozit ürünler üzerine çalışması ile birlikte anılan çevresel konularda da kompozitler üzerinde çalışmalar başlamıştır.

Kompozitler; birden çok malzemenin olumlu özelliklerinin bir malzemede birleştirilerek veya yeni bir özellik oluşturmak amacıyla makro düzeyde birleştirilerek elde edilen malzemelerdir.

Malzemenin kompozit sınıfında sayılabilmesi için sahip olması gereken özellikler:

- Doğada hazır olarak bulunmamalı.
- Birden çok fiziksel ve mekaniksel özelliği farklı olan malzemelerin birleştirilmesi ve ayrı ara yüzeye sahip olmalı,
- Tekil bir bileşenle elde edilemeyen mekanik özelliklere sahip olmalı,
- Uygun özellikler ürün eldesi için bir malzemenin başka bir malzeme ile kontrollü şekilde karıştırılarak kompozit (karma) bir malzeme oluşturulmalı,
- Kompozit oluşturacak elemanların en iyi özellikleri bir araya getirilerek yüksek özellikli ürün oluşturmak gerekir (Onat, 2015)

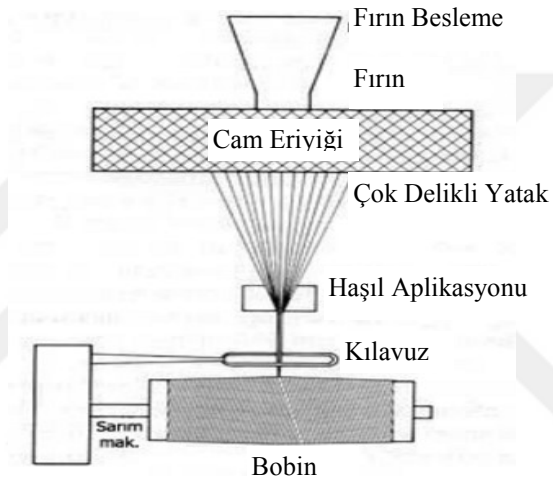
Gün geçtikçe termoplastik reçinelerin, termoset reçinelerin yerini alması kompozit malzemelerin kullanımının artmasındaki en önemli faktör olarak gösterilmektedir. (İnkaya, 2011)

Katkı malzemesi olarak reçine ilave edilmiş termosetlerin veya termoplastların elyaf dolgu malzemelerle desteklenmesi ve bu karışımın belirli bir işleme tabi tutulması sonucunda sertleşmesi ile oluşan ürünler plastik kompozit malzeme olarak adlandırılır (http-1, 2017).

20. yüzyılın ortalarında geliştirilen Cam Elyaf Takviyeli Plastik (CTP/ Glassfiber Reinforced Polyester/GRP, FIBERGLASS) 21.yy'da en çok kullanılan ve ilk polimer içerikli kompozit malzeme olmuştur. Günümüzde üretimi yapılan tüm kompozitlerin yaklaşık olarak % 85'i CTP'dir (Enşici, 2004).

1940'lı yıllardan bu tarafa, değişik cam elyaf tipleri plastiklere takviye olarak kullanılmaktadır. Bu şekilde, plastiklerde çekme ve eğilme dayanımları, sertlik ve darbe dayanımları gibi fiziksel özellikleri arttırılabilmektedir. Üretilen cam elyaf takviyeli malzemelerin çeşitleri ile günümüzde kompozit plastik kalıplayıcılarına geniş bir seçenek ağı sağlanmaktadır.

Cam elyaf çeşitli boyutlardaki camların ocaklarda eritilip, basınçla itilerek küçük çaplı deliklere sahip platin potalardan geçirilmesiyle elde edilir (Şekil 1.1 ve Görsel 1.1).



Şekil 1.1. Cam elyaf üretimi (Akdoğan, 2008)



Görsel 1.1. Cam elyaf üretimi (CTP Teknolojisi, 2006)

Cam elyaf takviyeli plastik, çalışma şartlarına karşı mukavemetli, esnek ve istenilen mekanik dayanıma sahip olmayan plastik (ör: reçine) ile, yüksek mekanik

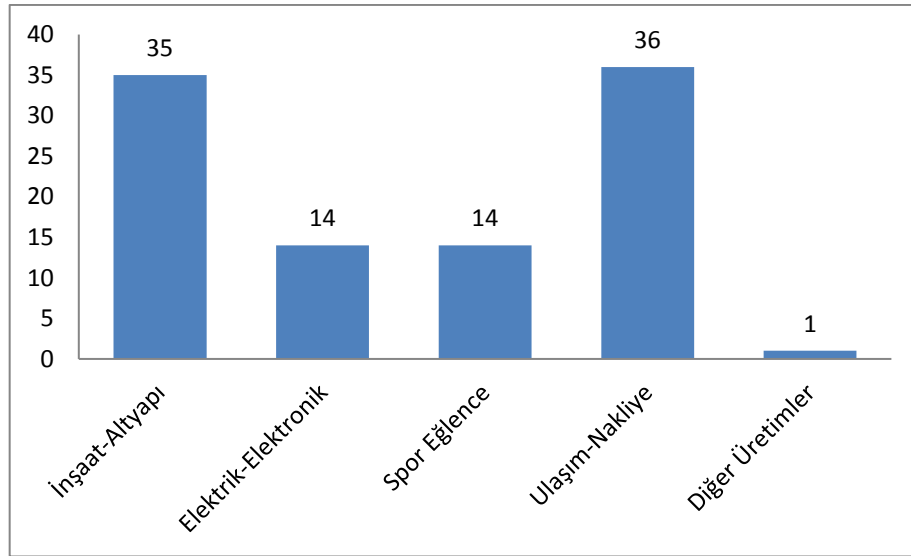
dayanımlı cam elyaf takviyesiyle elde edilen üstün nitelikli bir kompozit mühendislik malzemesidir (CTP-SANDER, 2005).

CTP'nin fiziksel özellikleri, takviye olarak kullanılan cam elyafın,

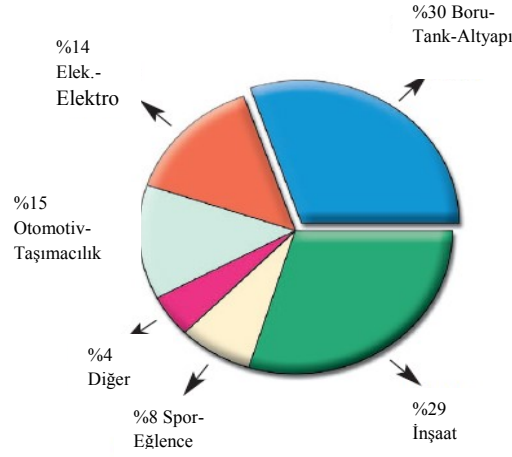
- Kullanım oranına
- CTP 'deki dağılımına
- CTP'deki yönüne bağlıdır.

CTP'nin dünyada ve Türkiye'de kullanım alanlarında oransal farklılıklar olsa da kullanım alanları benzerlik göstermektedir. (Şekil 1.2 ve Şekil 1.3) Genel kullanım alanları aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- İnşaat malzemeleri
- Elektrik-Elektronik ekipmanlar,
- Otomotiv sektörü,
- Savunma ekipmanları
- Havacılık sektörü,
- Deniz araçları,
- Mobilyalar
- Levha, uyarı işaretleri vb. gibi karayolu uygulamaları



Şekil 1.2. CTP'nin dünya üzerindeki Pazar payı (http-2,2019)



Şekil 1.3 CTP'nin Türkiye'deki Pazar payı (CTP Teknolojisi, 2006)

Kullanım alanı ve kullanım miktarı giderek artan CTP'lerin faydalı kullanım ömürlerinin dolmasıyla birlikte ciddi miktarda atık oluşumu başlamıştır. Oluşan atıklar için herhangi bir geri dönüşüm yöntemi uygulanmamakta olup nihai bertaraf tesislerinde depolanmaktadır. Çoğunluğu hacimli yapıya sahip atıklar depolama tesislerinde sorun teşkil etmektedir. CTP atıklarının sebep olduğu çevresel sorunlardan yola çıkarak bu tezde, CTP atıklarının farklı değerlendirme yöntemleri Çok Ölçütlü Karar Verme Teknikleri ile kıyaslanmış ve seçilen yöntem ile örnek geri kazanım yapılarak sonuçları irdelenmiştir.

2. CAM ELYAF TAKVİYELİ POLYESTER ÜRETİMİ

“Cam Elyaf Takviyeli Polyester” (CTP) ifadesi zamanla “Cam Elyaf Takviyeli Plastikler” ifadesi ile birlikte kullanılmaya başlanmıştır. “Fiberglass Reinforced Plastics” (FRP) veya “Glassfiber Reinforced Plastics” (GRP) gibi İngilizce ifadelerde kullanılmaktadır.

CTP’nin özellikleri şu şekilde sıralanabilir:

- “Yüksek çekme mukavemetine sahiptirler, birim ağırlık başına mukavemeti çeliğinkinden daha yüksektir.
- Isıl dirençleri düşüktür. Yanmazlar, ancak yüksek sıcaklıkta yumuşarlar.
- Nem absorbe etme özellikleri yoktur, ancak cam elyaflı kompozitlerde matris ile cam elyaf arasında nemin etkisi ile bir çözülme olabilir. Özel elyaf kaplama işlemleri ile bu etki ortadan kaldırılabilir.
- Elektriği iletmezler. Bu özellik sayesinde elektriksel yalıtımın önem kazandığı durumlarda cam elyaflı kompozitlerin kullanılmasına imkan tanırırlar.
- Her türlü boya ile boyanabilir özelliktedir.
- -30 , +95 °C sıcaklığa karşı dayanıklıdır.
- Sodyum klorür, benzin, mazot, gazyağı % 3’lük sülfürik asit gibi kimyasallara karşı dayanıklıdır.
- Yüksek özgül mukavemet ve ısıl özelliklere sahiptir.
- Yüksek korozyon dayanımı vardır.
- Bakım gerektirmemektedir.
- Kolay tamir edilebilir.
- İstenildiğinde ışık geçirgenlik özelliği sunar.
- Araç-gereç maliyetleri düşüktür.
- Yüksek amortisman süreleri vardır.

CTP bileşenlerinden olan ve takviye eden malzeme olan cam elyaf içeriğine göre dört farklı tipte sınıflandırılmaktadır (Tablo 2.1):

1- A Cam - Pencereelerde ve şişelerde en çok kullanılan cam çeşididir. Kompozitlerde çok fazla kullanılmaz (Enşici, 2004). A (Alkali) camı; yüksek oranda alkali içeren bir camdır (Eker, 2008). Bu nedenle elektriksel yalıtkanlık özelliği kötüdür. Kimyasal direnci yüksek olan A camı, en yaygın cam tipidir.

2- C Cam - Yüksek kimyasal direnç gösterir. Depolama tankları gibi yerlerde kullanılır (Enşici, 2004). C (Korozyon) camının; kimyasal çözeltilere direnci çok yüksektir (Eker, 2008).

3- E Cam - Takviye elyaflarının üretiminde en çok kullanılan cam türüdür. Düşük maliyet, iyi yalıtım ve düşük su emiş oranı özelliklerine sahiptir. Türkiye’de Şişecam Grubuna bağlı olan Cam Elyaf Sanayii A.Ş. tarafından E camı elyafı üretilmektedir. 1976’ dan beri faaliyet gösteren firma Avrupa’nın önemli elyaf üreticilerinden birisidir (Enişci, 2004). E (Elektrik) camı; düşük alkali oran nedeniyle elektriksel yalıtkanlığı diğer cam tiplerine göre çok iyidir. Mukavemeti oldukça yüksektir. Suya karşı direnci de oldukça iyidir. Nemli ortamlar için geliştirilen kompozitlerde genellikle E camı kullanılır (Eker, 2008).

4- S + R Cam - Yüksek maliyetli ve yüksek performanslı bir malzemedir. Yalnız uçak sanayisinde kullanılır. Elyaf içindeki tellerin çapları E Cam’ın yarısı kadardır, böylelikle elyaf sayısı fazlalaşır dolayısıyla birleşme özelliklerinin daha güçlü olması anlamına gelen daha sert yüzey elde edilebilmektedir (Enşici, 2004). S, R (Mukavemet) camı; yüksek mukavemetli bir camdır. Çekme mukavemeti E camına oranla %33 daha yüksektir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda oldukça iyi bir yorulma direncine sahiptir. Bu özellikleri nedeniyle havacılıkta ve uzay endüstrisinde tercih edilir. Cam elyaflar genellikle plastik veya epoksi reçinelerle kullanılırlar (Eker, 2008).

Tablo 2.1. Cam elyaf tiplerinin özellikleri (Eker,2008)

Özellikler	Cam Tipi			
	A	C	E	S
Özgül Ağırlık (gr/cm ³)	2,5	2,49	2,54	2,48
Elastik Modül (Gpa)	-	69,0	72,4	85,5
Çekme Mukavemeti (Mpa)	3033,0	3033,0	3448,0	4585,0
Isıl Genleşme Katsayısı (m/m/°Cx10 ⁻⁶)	8,6	7,2	5,0	5,6
Yumuşama Sıcaklığı (°C)	727,0	749,0	841,0	970,0
Katki Malzemeleri (%)				
SiO ₂	72	64,4	52,4	64,4
Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	0,6	4,1	14,4	25,0
CaO	10	13,4	17,2	-
MgO	2,5	3,3	4,6	10,3
Na ₂ O, K ₂ O	14,2	9,6	0,8	0,3

Kompozit endüstrisinde kullanılan en yaygın termoset reçineler; doymamış polyesterler, epoksiler, vinilesterler, poliüretanlar ve fenoliklerdir. Bu reçineler arasında, spesifik bir uygulamaya yönelik olarak uygun malzemenin seçimi konusunda kavranması gereken bazı farklılıklar vardır. Doymamış polyester reçineler kompozit endüstrisinin lokomotif konumunda olup, kullanılan reçinelerin yaklaşık %75'ni temsil ederler. Kavramlarda meydana gelebilecek herhangi bir karışıklığı önlemek için tekstil ve giyim sanayinde de polyester elyafı olarak bilinen bir termoplastik ailesinin bulunduğu da bilinmelidir. Bu reçineler kompozit ve kompozit dışı parçaların enjeksiyon ile kalıplanmasında farklı kademelerde kullanılmaktadır. Polyesterler, dikarboksilik asitler ve polihidrik alkollerin (glikoller) kondensasyon polimerizasyonu sonucu oluşurlar. Buna ek olarak, doymamış polyesterler dikarboksilik asit bileşeni olarak maleik anhidrit veya fumarik asit gibi doymamış bir madde içerirler. Ürün olarak alınan polimer, şebeke yapısı oluşturabilmek ve düşük viskozitede bir sıvı elde edebilmek amacıyla stiren gibi reaktif bir monomer içinde çözülür. Bu reçine sertleştiğinde, monomer polimer üzerindeki doymamış uçlar ile reaksiyona girer ve onu bir katı termoset yapıya çevirir.

Kısaca bakılacak olursa, polyester üretimi için gerekli olan maddeler;

- Bir glikol
- Bir doymamış dibazik asit
- Bir doymuş dibazik asit
- Bir reaktif monomer'dir.

Kompozitlerin üretiminde beklenen çeşitli ihtiyaçları karşılayabilmek için bir düzineden fazla bağımsız üretim yöntemi ve çok sayıda hibrid prosesi geliştirilmiştir. Bu proseslerin her birinin kompozit üretiminde kullanılabilecek çeşitli avantajları ve spesifik faydaları bulunmaktadır. Bu yöntemlerin yaygın olarak kullanılanları aşağıda detaylı olarak verilmiştir.

2.1. El Yatırması ve Püskürtme Yöntemleri

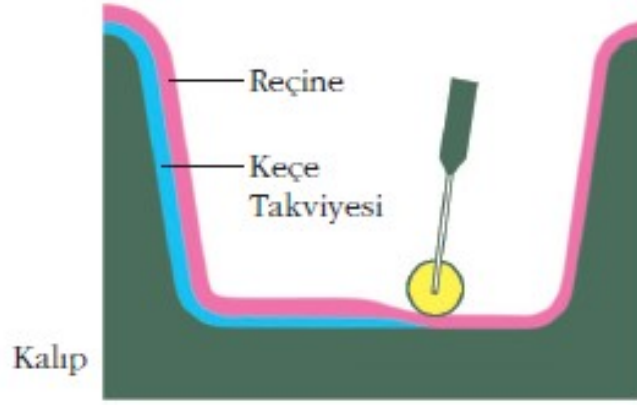
El yatırması ve püskürtme yöntemleri; CTP kalıplama yöntemleri içerisinde en yaygın kullanımı olan ve birçok avantaj sağlayan iki temel kalıplama yöntemidir. Her ikisi de, aslında takviye malzemesinin kalıba yatırılması ve açık kalıp üzerine sıvı reçine uygulanması temel prensibine dayanır. Kalıp yapımında da, tıpkı üründe olduğu gibi

kompozit malzemeler kullanılmaktadır. Proses isimlerinden de anlaşıldığı gibi, el yatırması'nda reçine ve takviye malzemeleri ilavesi elle, püskürtme de ise reçine ve takviye malzemesi ilavesi işlemi, kalıba bir püskürtme cihazı ile yapılmaktadır (Arıcasoy, 2006).

İki yöntemde kolay işlenebilirlik, proses kolaylığı ve düşük üretim maliyetleri gibi bir çok avantajı vardır. Bu üretim yöntemleri karmaşık ve yüksek kapasitede üretim gerçekleştirilen, kompozit üretim çeşitlerine göre, daha kolaydır. El yatırması ve püskürtme yöntemleri çoğunlukla, deniz ulaşım araçları dış yüzeyleri gibi büyük, karmaşık şekilli parçaların üretiminde kullanılmaktadır. İki yöntemin de ortak avantajı daha düşük hacimli parçaların üretiminde de rahatlıkla kullanılabilmesidir (CTP Teknolojisi 2006).

El yatırması yönteminde sıvı reçine takviye malzemesi ile dokuma beraber açık kalıba uygulanır. Reçinede meydana gelen kimyasal reaksiyonlar malzemeyi yüksek dayanımlı ve hafif ürünler elde edilebilecek şekilde sertleştirir. Beton matriks içinde çelik çubukların takviye malzemesi görevi görmesi gibi, reçine, elyaf takviyeleri için matriks görevindedir (CTP Teknolojisi 2006).

Üretimin başlangıç aşamasında, pigment katkılı jelkotlar (CE) kalıp yüzeyine sprey tabancası veya fırça ile uygulanır. Jelkot yeterli derecede sertleştiğinde, takviye malzemesi tabakaları jelkot'un üzerine yerleştirilir ve reçine elle kalıba uygulanır. Takviye malzemesi üzerine tatbik edilen reçine sertleşene kadar rulolama işlemine tabi tutulur. Rulolama sayesinde laminat tabakaları arasında kalan hava kabarcıkları giderilir (Şekil 2.1). Bu rulolama işlemi, aralıklı olarak her kat takviye malzemesi uygulamasının ardından tekrarlanmaktadır. Takviye malzemesinin kalınlığı ve çeşidi için tasarımda belirlenen değerler kullanılır. Ayrıca katalizörler, hızlandırıcılar ve parçanın kullanımı için gerekli olan malzemeler reçineye ilave edilebilir. Böylece kompozit laminatlar, dışarıdan ısı kaynağına ihtiyaç duyulmadan oda sıcaklığında sertleştirilebilir (CTP Teknolojisi 2006).



Şekil 2.1. El yatırma yönteminin şematik görünümü (CTP Teknolojisi, 2006)

Püskürtme yöntemi el yatırması yönteminin az daha geliştirilmiş hali olarak düşünülebilir. Reçine ve takviye elemanının kalıp yüzeyine uygulama şekli farklılık göstermektedir. El yatırması prosesi reçine ve takviye elemanlarının manüel olarak uygulandığı yöntem iken püskürtme yönteminde tabanca kullanılarak emek yoğunluğu azalmaktadır. Püskürtme tabancası, birim zamanda eşit miktarda sonsuz elyafı kırmakta ve püskürtmeyle uygulanan reçineye katalizör karıştırma işlemini de yapmaktadır.

Malzeme mukavemetinin çok önemli olmadığı yerlerde, püskürtme yöntemi en uygun seçenektir. Bu yöntemdeki süreçler, el yatırma yöntemindekilere çok benzerdir. İlk önce jel tabaka uygulanır ve sertleşmesi beklenir. Jel tabaka istenilen sertliğe ulaştıncaya, lif reçine karışımı kalıp üzerine spreyle tabancası vasıtasıyla püskürtülür. Spreyle tabancası gelen elyaf şeritleri (bir veya daha çok şerit) belirlenen uzunluklarda (20-40 mm) keser ve lifi, reçine / katalizör karışımına sevk eder. Püskürtme reçinesi içine eklenen kalsiyum karbonat (CaCO_3) ve alüminyum trihidrat gibi yangın geciktiriciler, dolgu elemanı, maliyeti düşürmek ve üründen beklenen özellikleri geliştirmek üzere ilave edilir. Püskürtme yönteminde takviye malzemesi olarak, yaklaşık 2 cm uzunluğunda kırılmış cam elyaf kullanılmaktadır. Dolgu malzemesi kullanılmayan üretimlerde, elyaf takviye oranı ağırlıkça %25 arasında değişmektedir. Dolgu malzemesi kullanılan üretimlerde, dolgu malzemesi takviye malzemesinin yerini aldığı için elyaf kullanım oranı düşer ve son üründe kullanılan takviye elyaf miktarı oranı ağırlıkça yaklaşık %15 civarında olur (Mazumdar, 2002).

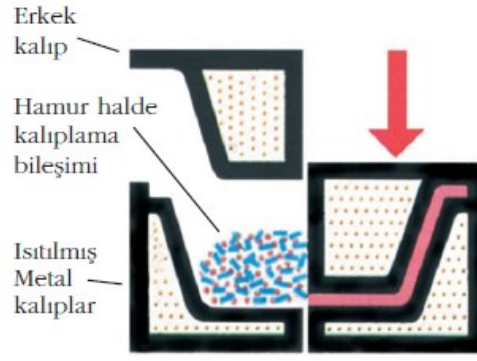
Spreyle tabancaları çalışma prensibine göre iki çeşittir. İlki ve en çok kullanılanı, daha önceden hızlandırıcısı katılmış ve karıştırılmış reçineye özel bir aparat aracılığıyla

katalizör ilave edilen katalizör enjeksiyon tabancalarıdır. İkinci çeşidi ise ikili kap sistemli püskürtme tabancalarıdır. Bu sistemde ise reçine iki kısma bölünür. İlk bölmede katalizör reçineye katılır, ikinci bölmede ise hızlandırıcı reçineye eklenir. Katalizörlü reçine ve hızlandırıcı reçine aynı anda püskürtüldüğünde tabanca çıkışında birleşerek kalıp yüzeyinde sertleşme aşaması başlar. Sprey tabancaları içerisinde oluşan karıştırma prosesi, opretör sağlığı açısından oldukça önemlidir bu sistem sayesinde uçucuların verebileceği zararlar minimuma indirilir (Işık, 2008).

Tabancalar çalıştırma enerjilerine göre de havalı ve havasız olmak üzere ikiye ayrılırlar. Havasız sprej tabancaları daha yaygın hale gelmektedir. Çünkü, havasız tabancalar daha kontrollü bir püskürtme ile daha az uçucu parçacık yayılımı sağlamaktadır. Hidrolik basınçla özel nozullardan verilen reçine takviye malzemesini doyunluk noktasına getirecek şekilde damlacıklar halinde püskürtülür (Işık, 2008). Püskürtme yöntemi, el yatırması yöntemiyle aynı avantaj ve kullanım alanlarına sahip olmakla birlikte:

- Kullanılacak malzemenin el yatırması yönteminde kullanılanlardan daha ucuza mal edilebilir olması
- Atık malzemenin tekrar kullanılarak tasarruf edilebilmesi
- Püskürtme tabancası sayesinde reçine uygulanma ve emdirme zamanının düşürülmesi
- İş gücünün azaltılması
- Katalizör katılmış reçine israfının önlenmesi

Hususları ile el yatırması yönteminden maliyet açısından daha avantajlı olmaktadır.



Şekil 2.4. BMC pres kalıplama (Otabatmaz, 2007)

2.2.1. SMC üretimi

SMC takviye malzemeleri, reçine, dolgu malzemeleri, kimyasal kalınlaştırıcılar, katalizörler, kalıp ayırıcılar ve raf ömrünün uzamasını sağlayan diğer katkıların birleştirildiği, tamamen bütünleştirilmiş kalıplama bileşimidir. Levha halindeki çeliğin kompozit karşılığı da denebilir (Işık, 2008).

SMC kalıplama ısıtılmış metal kalıplarda; üretilecek kompozit malzemenin arzu edilen biçimde, sertleşme işlemi gerçekleşene kadar yaklaşık 200 bar hidrolik basınç uygulanarak sıkıştırılmasıdır. SMC bileşimi, çekmeyi kontrol eden girdiler ve pigmentleri de içerebilir. Bir başka deyişle SMC, karmaşık şekilli olarak kalıplanmadan önce bir süre bekletilebilir. SMC'nin çelik ile karşılaştırılmasında ki tek fark, çelik için takım olarak, bir dizi metal kalıp gerekirken SMC'nin şekillendirilmesinde tek kalıp yeterli olmasıdır. SMC'nin yüksek performanslı özellikleri, büyük hacimli üretimler için elverişlidir. Elektrik/elektronik, otomotiv ve ev aletleri sektörlerindeki uygulama alanlarında ağırlık kazanmaktadır (CTP Teknolojisi 2006).

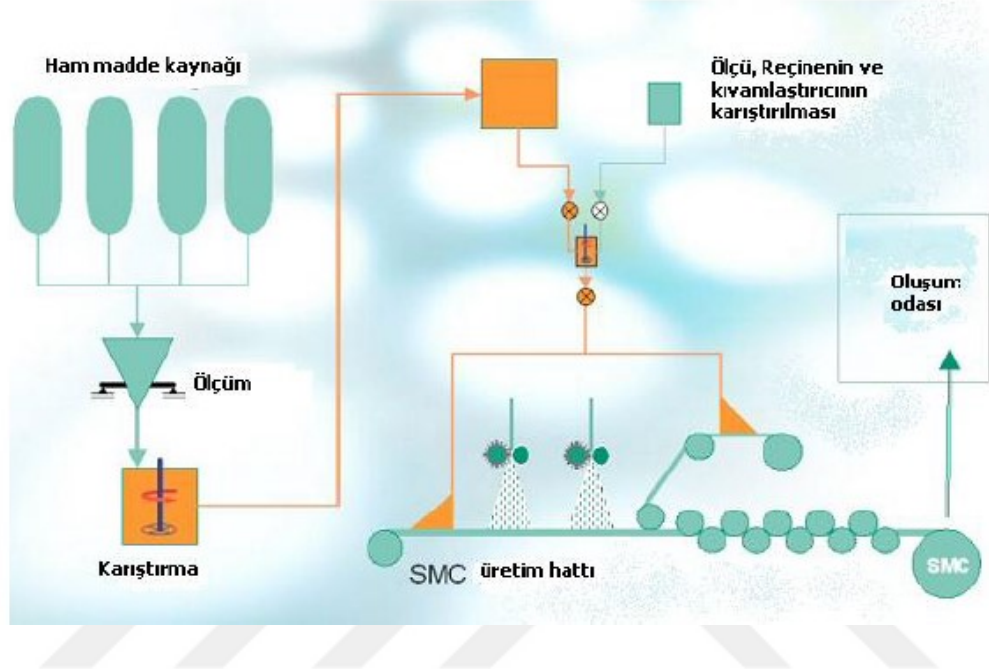
Şekil 2.5'den de görüldüğü üzere sıvı ve toz haldeki tüm SMC girdileri mikserde karıştırılarak oluşturulan macun üzerine kırılan elyaf alt ve üst taraftan gelen taşıyıcı filmler tarafından kaplanarak sandviç yapıdaki bileşim oluşur. Bu yapı konveyör bantta ilerleyerek rulolarda sıkıştırılır ve reçinenin uçuculuğunu önlemek için düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ambalajlar ile paketlenerek, sıcaklığı kontrol edilen ortamda saklanır.

SMC-R: Rastgele elyaf dağılımına sahiptir. Ürün içinde özellikler her yönde homojendir.

SMC-C: Tek yönlü sürekli elyaf ile üretilmiştir. Yerleştirildiği yönde yüksek, çapraz ve diğer yönlerde daha düşük mukavemete sahiptir.

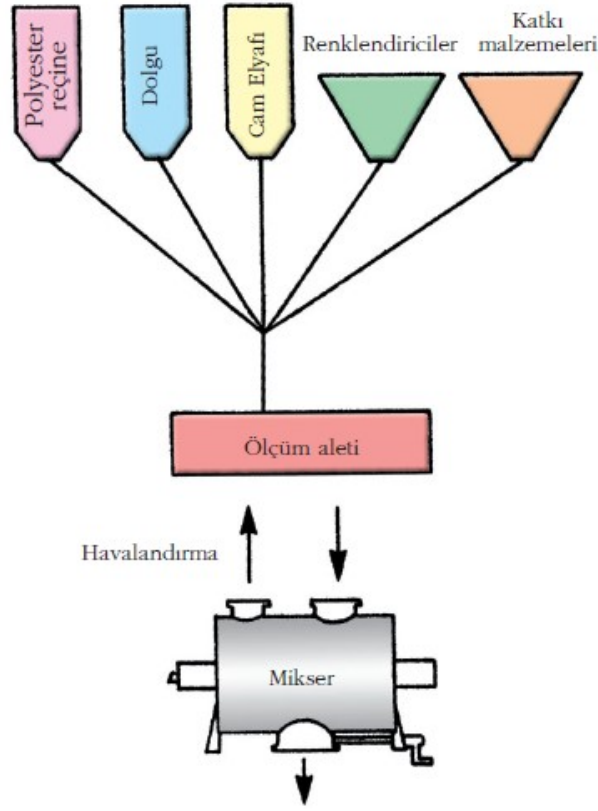
SMC-C-R : Sürekli elyaf ve gelişigüzel elyaf birleşimidir.

SMC-D: Tek yönlü ama sürekli olmayan lifler kullanılmıştır. SMC-C ‘ye göre düşük mukavemet değerine sahiptir. SMC-R ile birleştirilip SMC-D-R olarak isimlendirilir (Işık, 2008).



Şekil 2.5. SMC Hazır Kalıplama Bileşimi Üretimi (Işık, 2008)

BMC, polyester reçine ile kalıplamada kullanılan kompozit malzeme ürünüdür. Polyester reçineli BMC nin üretimine 20. yy'ın ortalarında başlanmıştır. Hamur olarak üretilen kalıplama bileşiği; katalizör, reçine, toz şeklindeki dolgu malzemeleri, kesilmiş fitil, pigment, kaydırıcı ve istenilen mekanik özellikler için uygun malzemelerin karıştırılmasıyla oluşur (Şekil 2.5). Elde edilen ürün yüksek ısı dayanımı, boyut eşitliği, elektriksel özellikler, çekme ve eğilme dayanımları özellikleri ile tanımlanabilir. BMC, artan sıcaklıkla renk değiştirmez, aşınmaya, aleve ve ultraviyole (UV) etkilere karşı direnç gösterecek şekilde üretilebilir. BMC'ler için dikkat çekici nokta, CTP üretiminde istekleri karşılayabilecek en az maliyetle en iyi performansı gösterecek özelliklerin ayarlanabilir olmasıdır (Otabatmaz, 2007).



Şekil 2.6. BMC hazır kalıplama bileşimi üretimi (CTP Teknolojisi, 2006)

BMC bileşimi içinde kullanılan kırılmış cam elyaf en çok kullanılan takviye elemanıdır. Diğer takviye elemanları özel üretimler için kullanılabilir.

2.3. Elyaf Sarma Yöntemi

Elyaf sarma yöntemi üstün kalitede yüzeye sahip ürünlerin üretimi açısından bir devrim niteliği taşımaktadır. Takviye malzemesi lifler ve reçineler, dönen bir kalıp yüzeyine veya makine kontrollü geometrik yapıya sahip mandreller üzerine uygulanır (ARICASOY, 2006).

Termoset reçinelerden bazıları bu üretim prosesinde kullanılabilir. En fazla kullanılanlar:

Çok amaçlı polyesterler: Piyasada yüksek ticari hacme sahip olan ve düşük maliyetli reçinelerdir. İzofthalik polyester reçineler yüksek kimyasal dayanımın istenildiği zaman, çok amaçlı polyesterlerin yerine kullanılabilir.

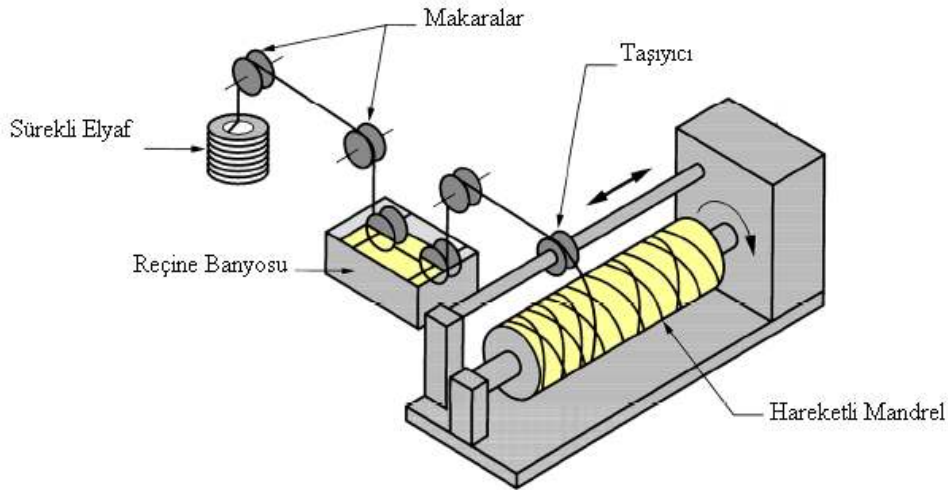
Bisfenol A: Birçok kimyasal maddeye, sıcaklığa karşı dayanım ve yüksek korozyona karşı direnç sağlar.

Vinil Esterler: Kimyasal dayanım, mukavemet ve yapısal fayda sağlayan reçine türüdür.

Epoksiler: Yüksek kimyasal ve mekanik dayanım özelliklere sahiptir. Çekme kuvvetlerinin düşük olması ve iyi yapışma özellikleri, epoksilerin yüksek yapısal özellik istenilen üretimlerde başarılı bir şekilde kullanımına sağlar.

Furanlar: Özel olarak organik çözücülere karşı yüksek kimyasal dayanım gösterirler. Fakat özel üretim yöntemleri kullanılmasına ihtiyaç duyulur.

Elyaf sarma metodunda çoğunlukla, mandrellere sarma işlemine başlamadan önce elyaflar reçine havuzuna daldırılır. Bu işlemin yapılamadığı durumlarda, (örneğin kırılmış demetlerde) reçine eş zamanlı püskürtülür veya elyafın uygulandığı mandrel yüzeyine dökülür (Şekil 2.7). Bazı yüksek performans uygulamalarında reçine, ön ısıtma olarak adlandırılan ayrı bir işlemle takviye malzemesine uygulanabilir. Ortaya çıkan ürün “prepreg” ya da önceden reçine emdirilmiş malzeme olarak adlandırılır. Bu yaklaşım daha yüksek maliyetli olmasına rağmen, reçinenin daha sağlıklı bir şekilde kontrol edilebilmesini sağlar ve karmaşık şekilli ürünlerde elyaf yerleşim esnekliğinin elde edilmesine imkan tanır (İnkaya, 2011).



Şekil 2.7. Elyaf sarma yöntemi (Eker, 2008)

2.4.Enjeksiyon Kalıplama

Enjeksiyon kalıplama ile yapılan üretimlerde çoğunlukla termoplastiklerin kullanımı vardır ancak termoset uygulamalarda da olumlu sonuçlar verir. Yöntemin çalışma şekli termoplastiklerin ısıtıldığında yumuşamasına ve soğutulduğunda sertleşmesine dayalıdır. Prosesin şekillendirilmiş hali Şekil 2.8’de gösterilmiştir. Granül

Silindirin meydana getirdiği ileri-geri hareket, reçinenin şekillenmesini, reçine miktarının ölçümünü, enjeksiyon sırasında kapalı kalıbın basınç altında tutulmasını ve soğutmadan sonra parçaların kalıptan çıkartılmasını sağlar. Kalıp boşluğu üretilcek parçanın tam şeklini sağlayacak şekildedir. Girintili çıkıntılı yani çift taraflı kalıp kullanılır. Bu şekilde çift tarafı da düzgün parçalar elde edilir. Kalıpların çoğu çeliktir ve ergimiş plastiğin işlenebileceği sıcaklıktan daha düşük bir sıcaklığa kadar ısıtılırlar ki yarı akışkan reçine oluşacak parçanın şeklini alıp katılaşsın (Işık, 2008).



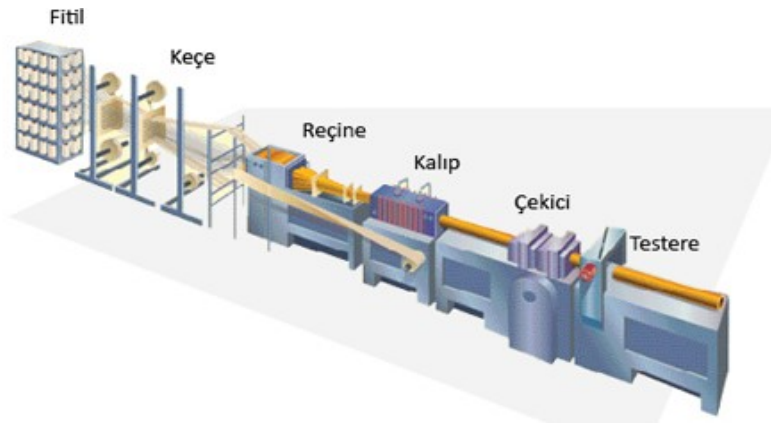
- Termoplastik reçinelerin erimesi veya “plastifikasyon”
- Erimiş reçine ölçümü ve kalıplara dökümü
- Kalıplama zamanına uyacak şekilde açılıp kapanması ve parçanın kalıptan çıkartılmasını sağlayan kilit sistemleri
- Proses süresince reçinenin uygun sıcaklıkta, doğru zaman ile kalıplanma sürecini kontrol altında tutabilecek otomasyon sistemi.

Kullanılan ekipmanlar aşağıdaki parametrelere göre tanımlanır.

- Reçinenin plastifikasyon oranı, sıcaklık artışı ile akışkan hale getirilen reçinenin saatteki kilogram miktarıdır.
- Kalıp sıkıştırma kuvveti, ton cinsinden ifade edilir.
- Sistemin, bir seferde enjekte edebileceği malzeme miktarı, her kalıplama için gönderilen malzeme miktarının gram cinsidir.
- Bu proseste kullanılan makinelerin enjekte edebileceği malzeme kapasite aralığı, gram-kilogram aralığında, sıkıştırma kapasitesi 1–5000 ton arasındadır.

2.5.Pultrüzyon

Cam elyaf takviyesi ile uygun reçinenin birlikte ısıtılmış kalıptan çekilmesi ile oluşturulan üretim teknolojisine Pultrüzyon denir. Bu proseste cam elyaf lifleri ve cam elyaf keçenin amaca uygun reçine ile ıslatılarak sıcak kalıp içerisinde polimerize edilip katı ürün elde edilir (Şekil 2.8). Pultrüzyon metodu levhalar, profiller ve elektrik pano levhası için uygun bir üretim yöntemidir. Pultrüzyon prosesinde, yönlendirilmiş elyaf kullanılır. Elyafların çoğunluğu optimum çekme dayanımı elde etmek için boyuna yerleştirilir, kalan elyaflar da istenen diğer özellikleri karşılayacak şekilde farklı yönlerde serilir. Emek yoğunluğu gerektirmeyen çoğunlukla otomatikleştirilmiş bir prosestir. İşçilik maliyetleri satış fiyatının yaklaşık % 10'u kadardır. Üretim hızı yaklaşık dakikada 1 metredir, üretilecek parçanın uygun şekilde olması durumunda 3 metre hıza ulaşabilen otomasyonlu bir prosestir. Bu yöntemde ekipman için yapılan masrafların diğer yüksek hacimli üretim prosesleri ile kıyaslandığında daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu sebeplerden dolayı, orta-yüksek hacimli üretimler için pultrüzyon yöntemi daha ekonomik bir yöntemdir. (http-4, 2019)

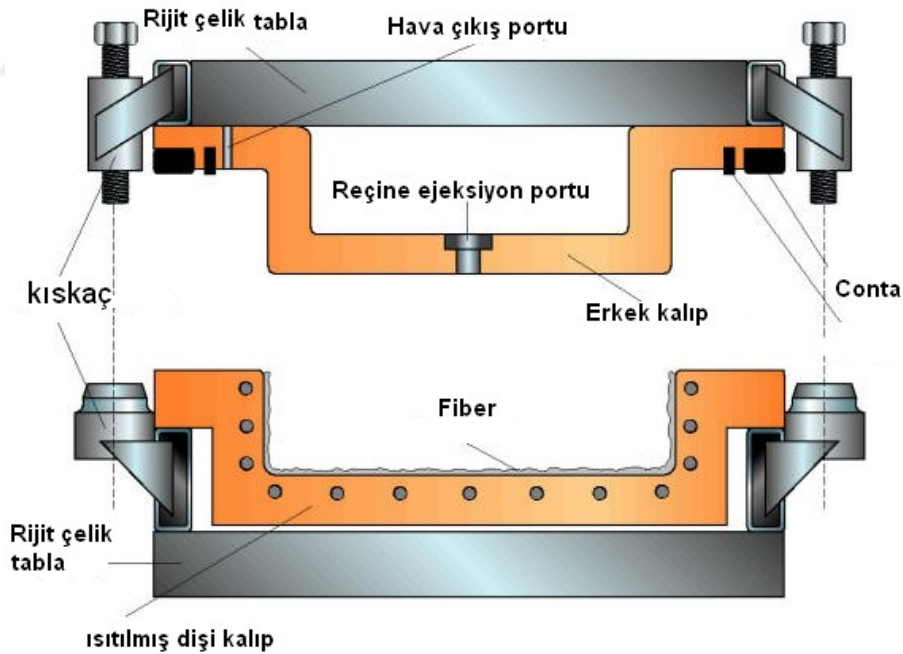


Şekil 2.9. Pultrüzyon Kalıplama Yöntemi (http-5, 2019)

Ucuz maliyetli olması ve farklı sektörlerde kullanılması sayesinde, en hızlı ilerleme gösteren kompozit üretim yöntemidir. İlk aşamada elektrik ve eğlence sektörlerinde kullanılıyor iken günümüzde kimya, inşaat, otomotiv ve özellikle havacılık sektörlerindeki kullanımı artmıştır. Alt yapı uygulamalarında da üretimi gün geçtikçe artmaktadır. En hızlı gelişim gösterdiği sektörlerden bir tanesi korozyona dayanıklılığı sebebiyle kimya sektörüdür. Bu pazarda, hafiflik ve korozyona dayanım gösteren profiller, su ve atık su arıtma, kimyasal üretim tesisleri ve diğer bazı endüstriyel alanlarda da olduğu gibi, yapısal uygunluk sağlamaktadır. (http-5, 2019)

2.6.Reçine Transfer Yöntemi

Reçine transfer yöntemi (RTM) sıvı kalıplama olarak da adlandırılır. Bu yöntem önceden şekil verilmiş veya istenilen boyutta kesilmiş takviye malzemelerinin girintili çıkıntılı iki kalıp arasına alınarak kapatıldığı bir kapalı kalıplama yöntemidir. Reçine, katalizör, renk, dolgu vs. karışımı basınç altında tekli veya çoklu portlardan kalıp içine pompalanır. (Işık, 2008).



Şekil 2.10. RTM Yöntemi (Işık, 2008)

Bu proseste genellikle devamlı lifler kullanılır. RTM prosesinin en bilinen özelliği her iki yüzeyi de düzgün yapısal parçalar üretebilmesidir. Kalıp yüzeylerinden birine veya ikisine birden jelkot uygulanabilir. Korozyon dayanımı ve/veya dış yüzey

görünümü daha iyi istenen durumlarda tül veya yüzey keçesi kullanılabilir. Epoksi, vinilester, fenolik reçine, pigment ve dolgularla kombine edilmiş (alüminyum trihidrat ve kalsiyum karbonat) metil metakrilat, ürethanlar, bismaleimidler, akrilik, polyester hibridleri de kullanılabilir. Bu reçineler içinde en çok kullanılanlar epoksil ve doymamış polyesterler reçinelerdir. Viskozitesi yüksek reçinelerin kullanılması farklı ayarlar gerektirmektedir. Geliştirilen epoksi reçinelerin hızlı kürlenme özelliği üretim kapasitesini de arttırmaktadır. RTM yönteminde devamlı keçe ve kırılmış demetten ön şekillendirilmiş takviye malzemelerinin kullanımı yaygındır. Sıcaklık ile kalıp şekline sokulmuş yapılar, farklı dokunmuş elyaf türleri de kullanılabilir. RTM yönteminde ön form olan takviye malzemesi kalıba yerleştirilir. Sandviç yapı oluşturularak yapının güçlü olması sağlanır (Işık, 2008).

Reçinenin enjeksiyon basıncı değişik parametrelere bağlı olarak 69-690 kPa arasında değişebilir. RTM yöntemi için hazırlanacak kalıplarda kullanılacak olan yüksek basınç göz önünde bulundurulmalıdır. Kalıp ömrünü ve proses kontrolünü arttırmak için sabit sıcaklıkta üretimin gerçekleşmesini sağlayan, ısıtma ve soğutma sistemleri tasarlanmalıdır. (Mazumdar, 2002).

3. CAM ELYAF TAKVİYELİ PLASTİK ATIKLARININ YÖNETİMİ

Günümüzde üretilen takviyesiz plastiklerin tamamına yakını termoplastiktir. Termoplastikler ısıtıldığında yumuşayarak şekil değiştirir ve yarı akışkan haldeyken istenilen başka bir şekle sokulabilir. Yarı akışkan malzeme soğutulduğunda yeni kalıplanmış şekil elde edilmiş olur. Bu süreç tekrarlanarak yeniden farklı ürünler elde etmek mümkündür. Termoplastiklerin bu özelliği mum kalıplanma özelliğine benzetilebilir. Termoplastik çeşitlerinin ısıtılma ve soğuma ile kalıplama özellikleri birbirine çok benzer durumdadır. Günümüzde kullanılan takviyeli plastiklerin birçoğu termosettir. Termoset reçinelerin bir çok türü akışkan haldedir. Küçük bir kısım termoset reçineler ise düşük ergime derecelerinde katı halde bulunabilmektedir. Kalıplama proseslerinde oluşan kimyasal ve egzotermik reaksiyonlar ile termoset reçineler sertleşmektedirler. Termoset reaksiyonlar geri dönüşüm özelliğine sahip değildir, bir başka deyişle değişim kalıcıdır. Bu reçineler uyumlu takviye malzemeleri ile birleştirildiğinde ağırlıklarına oranla teknolojinin geliştirdiği en dayanıklı malzemeler arasında bulunmaktadır. Ayrıca takviyeli termoplastiklerin kullanım alanı ve üretimi de her geçen gün artmaktadır. Önceden yalnızca takviyeli termoset plastikler ile elde edilebilen birçok performans özelliği, artık takviyeli termoplastiklerle de sağlanabilmektedir.

E tipi cam elyafı kompozit CTP üretiminde en çok kullanılan tür olup %90 oranda uygulamada tercih edilmektedir. Oluşan CTP atığı miktarı için net bir veri olmamakla birlikte, cam elyaf ile üretilen kompozit ürünlerin kullanım ömürlerine göre atık miktarı hesaplanmıştır. Saf cam elyaf atığı, bazen olduğu sektörde bir başka malzemenin hammaddesi olarak kullanılmakta bazen de basit kırma işleminden sonra inşaat malzemeleri, spor malzemeleri gibi ürünlerin üretilmesinde püskürtülerek kullanılmaktadır. Saf cam elyaf atığı, sonsuz lif diye tabir edilen lifin makaralara sarıldığı tesislerde oluşmaktadır. CTP'li boru üreten tesisler, cam fitil üreten tesisler, savunma sanayisi için chaff mühimmatı üreten tesisler bunlardan bazılarıdır. Cam elyaf için asıl atık oluşumu, üretiminde kullanıldığı malzemenin kullanım ömrünün bitmesi ile başlar. Cam elyaf takviyeli polyester reçine atıklarının yıllık oluşum miktarı ise gittikçe artmaktadır. Oluşan atıklar için sürdürülebilir bir geri dönüşüm sistemi bulunmadığı için de bakiye atık miktarı aynı hızda artış göstermektedir.

Atık Yönetimi Yönetmeliği 02.04.2015 tarih ve 29314 sayı ile Resmi Gazete ile yayımlanarak yürürlüğe girmiştir. 19.11.2008 tarihli ve 2008/98/AT sayılı atık hakkındaki ve Avrupa Parlamentosu ve Konsey Direktifi, 3/5/2000 tarihli ve 2000/532/AT sayılı atık listesi oluşturulması hakkındaki komisyon kararı dikkate alınarak Avrupa Birliği (AB) mevzuatına uyum çerçevesinde hazırlanmıştır. Cam elyaf için Atık Yönetimi Yönetmeliği'nde belirtilen atık kodu 10 11 03 (cam elyaf atıkları) olup tehlikesiz sınıfta değerlendirilmiştir. Cam takviyeli plastik atıklarının tamamını kapsayan bir atık kodu ise bulunmamaktadır. Ancak CTP'nin oluşturduğu malzemeye göre 15 01 05 (kompozit ambalaj), 17 06 04 (asbest ve tehlikeli malzeme içermeyen yalıtım malzemeleri) gibi tehlikesiz atık kodları ile değerlendirilir.

Atık maliyeti olarak genellikle taşıma ve nihai depolama kalemleri ele alınır. Çoğunlukla göz ardı edilen hurda getirisi, değerli bir malzeme elde etmek için kullanılabilecek olan ama depolamaya gönderilen malzemelerin gölge maliyetidir. Maddi getirisi olacak fırsat, atıkların her defasında depolamaya gidişyle kaybedilmektedir.

CTP atığı geri dönüşümü ile ilgili olan asıl problem, termoset reçine kullanımıdır. Termoset reçineler, reçine moleküllerine çapraz olarak bağlı olan kimyasal bir reaksiyonla katılaştıran sıvılardır. Pişirilmiş katı, termoplastik reçinelerde olduğu gibi ısıtma yoluyla kendi orijinal sıvı haline dönmez. Termoplastiklerin aksine, CTP atıkları eritilemez ve yoğrulamaz (Bartholomew, 2004).

Geliştirilmekte olan otomasyon üretim süreçleri sonucunda havacılık ve özellikle otomotiv sektöründeki kompozit malzeme parça üretimini arttırmıştır. Türkiye'de kompozit malzeme kullanarak üretim yapan ve ticaret odasına kayıtlı firma sayısı yaklaşık olarak 150 iken, kayıtlı olmayan ve küçük çaplı firma olarak tanımlanan imalatçıların sayısı 350 civarındadır. Bu firmaların %90'ından fazlası cam elyaf ile polyester esaslı reçine kullanarak (CTP) üretim faaliyetlerini yerine getirmektedir (Hacılioğlu, 2011).

Sadece Avrupa'da, her yıl bir milyon tonun üzerinde cam elyaf üretilmektedir bu elyaflardan üretilen fiberglaslar termoset kompozitlerin ana kolunu oluşturmaktadır (Quadrini ve ark., 2015). Avrupa'da ve ülkemizde üretilen CTP miktarı Tablo 3.1'de verilmiştir. CTP üretiminde kullanılan cam elyaf kompozit malzeme içerisinde %20-%30 oranında kullanılmaktadır.

Tablo 3.1. AB Üyesi Ülkelerin Yıllar İtibariyle CTP Üretimi (*http-2,2019*)

	2015 (kton)	2016 (kton)	2017 (kton)	2018 (kton)
İngiltere/İrlanda	150	152	153	155
Belçika/Hollanda/Lüksemburg	44	45	46	46
Finlandiya/Norveç/İsveç/Danimarka	19	40	40	40
İspanya/Portekiz	156	158	161	167
İtalya	150	154	158	162
Fransa	108	110	112	115
Almanya	212	220	226	229
Avusturya/İsviçre	18	18	19	19
Doğu Avrupa	192	199	203	208
Toplam	1069	1096	1118	1141
Türkiye	245	265	280	300

CTP kullanımı Avrupa’da ve ülkemizde artarak devam etmektedir. CTP üretimindeki artış oranı ülkemizde Avrupa ülkelerine göre daha fazladır.

Mühendislik yapıları çalışma koşullarında belirli servis ömürlerine sahiptir. Örnek olarak, yenilenebilir enerji kaynakları olan rüzgâr türbinlerinin ortalama servis ömürleri 20 yıl olarak tahmin edilmektedir. CTP kompozit yapıların çalışma ömürlerinin genel olarak 15 ile 20 yıl arasında olduğu bilinmektedir (Asmatulu ve ark., 2014).

Seri üretimi 1970’li yıllarda başlayan ve kullanımı artarak devam eden CTP’ler için ciddi boyuttaki atık oluşumu 1990’lı yılların başından itibaren oluşmaya başlamıştır. Atık CTP’ler genellikle çevresel etkileri olumsuz olan nihai depolama tesislerine veya yakma tesislerine gönderilmektedir.

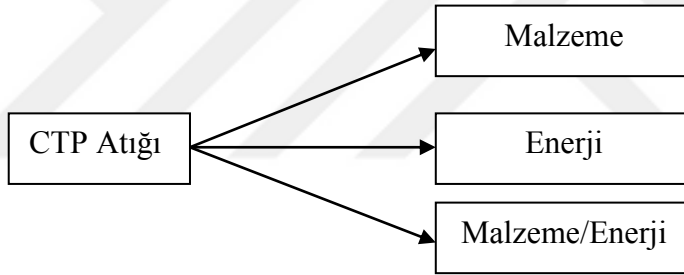
2008-2028 yılları arasında sadece rüzgâr enerjisi sektöründe atık kompozit malzeme miktarının 1 milyon tonu aşması beklenmektedir (Papadakis 2010). Avrupa birliği ülkelerinde 2015 yılı itibari ile ömrü biten ve üretim firesi olan termoset kompozit atıkların miktarının 304.000 tona ulaşacağı raporlanmıştır (Tittarelli, 2013).

Ülkemizde ilk olarak 1998 yılında kurulumu yapılan yenilenebilir enerji kaynaklarından olan rüzgardan elektrik üretim santralleri hızla artmaktadır. Rüzgar türbini kanatları genelde cam takviyeli plastiklerden oluşmaktadır. 1 kW’ lık enerji

üretecek bir türbin için yaklaşık 10 kg rotor kanat malzemesi gereklidir (Albers 2009). Türkiye'nin kurulu rüzgar elektrik santrali (RES) gücü 6.671 MW'tır. (http-6,2018) 3.000 MW daha RES'in kurulumu için çalışmalar devam etmektedir. (http-7,2018) Ülkemizde önümüzde ki 20 yıl içinde sadece RES'lerden oluşacak atık CTP miktarının yaklaşık olarak 100.000 ton olması beklenmektedir. Enerjiye olan ihtiyacın her geçen gün artması sebebiyle RES'lerin sayısının sürekli artacağı ve ömrünü dolduranların yerine yenisinin yapılacağı öngörülmektedir.

Ulaşım, inşaat ve otomotiv sektörlerindeki CTP kullanım artışıdaki hız da dikkate alındığında CTP atığı oluşumunun devam edeceği görülmektedir.

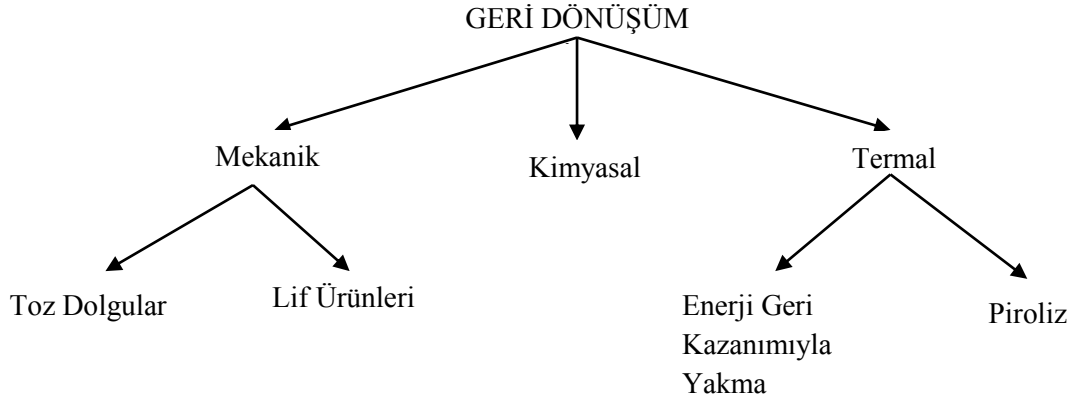
Son zamanlarda atık CTP'lerin geri kazanımı için çeşitli alternatifler araştırılmıştır. Alternatifler, atık sahibinin önceliklerini Şekil 3.1'deki seçeneklerden birini belirledikten sonra uygun yolu seçmesi gerektiğini göstermektedir.



Şekil 3.1. CTP Atığı Değerlendirme Seçenekleri

Atık haline gelen CTP'lerin geri dönüşümünde sadece malzeme geri kazanımı isteniliyorsa mekanik geri dönüşüm, sadece enerji geri kazanımı isteniliyorsa yakma yöntemleri uygundur. Eğer enerji kazanımı ve malzeme geri kazanımı birlikte hedefleniyorsa kimyasal geri dönüşüm ve piroliz yöntemleri uygundur.

CTP üretim yöntemlerini inceleyerek daha az atık üretimi olanları öncelikli yöntem olarak belirlemek mümkün olabilir. CTP atıkları için mevcut geri dönüşüm yöntemleri Şekil 3.2'de verilmiştir. Hollanda, İtalya, Almanya ve Fransa gibi ülkelerdeki CTP pilot geri dönüşüm tesisleri ile kompozit geri dönüşümünün mümkün olduğu kanıtlanmış durumdadır.



Şekil 3.2. CTP geri dönüşüm seçenekleri (Kostopoulos, vd., 2008)

Mekanik geri dönüşüm ile elde edilen toz ürünler dolgu malzemesi olarak kullanılabilir. Lif ürünler ise kesme ve öğütme işlemi sırasında meydana gelen yüzey yıpranmasından dolayı düşük mukavemetli ürün olarak kısıtlı alanlarda kullanılmaktadır. Kimyasal geri dönüşüm yöntemi ile elde edilen lifler mekanik özelliğini kaybetmemiş kaliteli ürün olarak kullanılmaktadır. Yakma ile enerji mümkün olmaktadır fakat kalan bakiye atık, toksik gaz emisyonları gibi çevresel sorunları da beraberinde getirmektedir. Piroliz, yüksek sıcaklıkta ve oksijensiz ortamda organik maddelerin termal kırılmaya uğradığı termokimyasal süreçtir. Süreç sonunda organik katı, sıvı ve gaz ürün oluşmaktadır. Piroliz işlemi ile inorganik liflerin eldesi mümkün olmakta ve elde edilen sıvı ve gaz ürün yakıt ve enerji olarak değerlendirilebilmektedir.

4. LİTERATÜR BİLGİSİ

Literatürde, termoset kompozitler için oldukça başarılı uygulamalar mevcuttur fakat, ürünün atığa dönüşmesinin ardından geri dönüşümünün, zorlu bir problem olduğuna dikkat çekilmiştir. Ayrıca, geri dönüşüm konusundaki sorunların önemini artırarak gündeme geldiği ve bu sorunun termoset ürünlerin gelişmesini engellediği hatta bazı sektörlerde kullanılmamasına sebep olduğu belirtilmiştir (Sims ve ark, 2001). Bu nedenle, literatürde mekanik, kimyasal ve termal geri dönüşüm yöntemleriyle ilgili çalışmaların olduğu dikkat çekmektedir.

4.1. Mekanik Geri Dönüşüm

Bledzki ve ark. (1999) endüstriyel atıkların, son yıllarda işlenme problemleri ve artan çevresel kaygılar sebebiyle etkin bir şekilde geri dönüştürüldüğünü ifade ederek, endüstriyel atıkların yapı materyallerine katkı malzemesi olarak kullanımını araştırmıştır. Yapılan çalışma mekanik geri dönüşüm tekniğinin, hurda veya ömrünü tamamlamış kompozit malzemelerin daha küçük parçalara kesilmesi, öğütülmesi ve daha sonra farklı parçaların boyutlandırılmasından sonra yapı malzemelerinde dolgu olarak kullanılabilirliğini göstermiştir.

Bartholomew (2004) bir çalışmada, hurda CTP malzemesinin mekanik geri dönüşüm ile parçalanması ve öğütülmesi ile edilen toz malzemenin yeni bir üründe kullanılmasını araştırmıştır. Mekanik geri dönüşümde öncelikle iki farklı boyuta odaklanılmıştır. Birinci boyut 1 in² için ¼ olan iri boyutlu talaşlardır. Bu talaşlar üretilen bir plastikte (poliüretan köpük tahtası gibi) dolgu ve/veya yapısal genişleticiler olarak kullanılmaktadır. İkinci boyut, 200 µm ile 75 mm arasında olan ve malzemenin reçine içeriğini azaltarak dolgu malzemesi olarak kullanılacak bir materyal olarak görülebilir, ince bir toz üründür. CTP sektöründe bulunan bazı üreticiler bu amaçla mevcutta kalsiyum karbonat gibi mineral dolgular kullanmaktadırlar. Bu çalışma mekanik geri dönüşümün daha kolay ve teknik olarak kanıtlanmış proseslerden birisi olduğunu, ancak olumsuz yanlarının olduğunu belirtmektedir. Bu dezavantajlar, mekanik geri dönüşümle ilgili güvenlik sorunları ve elde edilen ürünün düşük değerde olması gibi sorunlardır. CTP atığını öğütme esnasında oluşan yüksek ısı, yüzey alanının artması ve içeriğindeki reçine alevlenir ortam yaratmaktadır. CTP atığı öğütme düzeneği, bahsi geçen güvenlik sorunlarını karşılayacak şekilde tasarlanmış olmayı gerektirir. İkinci problem, son ürünlerin düşük değerde olmasıdır. İri taneli talaşlar cam

elyaflar gibi yapısal güçlendirici malzemelerle rekabet edememektedir. Geri kazanılmış materyalin sağlamlık özellikleri işlenmemiş malzemelere göre çok daha fazla değişkenlik göstermesi sebebi değerlerinin az olacağını göstermektedir.

Derosa ve ark. (2005) yaptığı çalışmada, SMC geri dönüşüm ürünü fiber takviyelerini, BMC hamurunda orijinal fiberler yerine kullanmıştır. Araştırmada, 12,7 mm, 12,7&6,35 mm, 6,35 mm, 3,175 mm boyutlarında orijinal fiber takviyeli, ağırlıkça %100 geri dönüşüm fiber içeren ve takviye elemanı içermeyen numunelerin eğilme dayanımı ve rijitlik değerleri karşılaştırılmıştır. Tamamen geri dönüşüm fiber içeren numunelerin eğilme dayanım değerlerinin, 12,7 mm orijinal fiber içeren numunelere kıyasla %75 oranında azaldığını tespit etmişlerdir. Orijinal fiber boyutunun kısılmasının eğilme dayanım ve rijitlik değerlerinin düşmesine sebep olduğunu belirtmişlerdir.

Pickering (2006), mekanik geri dönüşüm işlemlerinin, kısmen temiz ve kirletilmemiş olan atık kompozit malzemeler için uygunluğunu belirtmiştir. Geliştirilen teknolojik ürünler ile toz ve ipliksi geri kazanılmış ürünler üretmiştir ki bunlar tekrar kullanılabilir kaliteye sahiptirler. Bununla beraber, geri kazanımdan elde edilen toz ürünler kendilerinin aslı olan termoset bileşenlerine geri dönmeleri açısından sınırlı bir potansiyele sahiptirler. Düşük yoğunlukta olmaları, geri kazanıldığı ürünlerde düşük mekanik özellikler göstermesi kullanım alanlarıyla ilgili başka dezavantajları da olduğunu göstermiştir.

Kostopoulos ve ark. (2008), en yaygın geri dönüşüm tekniğinin mekanik işlemlere dayandığını ifade ederek; ilk adım olarak, hurda bileşenlerinin boyutunun azaltılması gerektiğini burada yavaş kesme hızında ve ezme değirmeni kullanılarak optimum boyutun 50 - 100 mm parçalar olduğu sonucuna varmışlardır.

Turner ve ark. (2008) bir çalışmada mekanik yolla geri dönüşümün sakıncalarından bahsetmiştir. Mekanik geri dönüşüm ile elde edilen elyaf için tespit edilen sakıncalar:

- Tekli lifler / 3D (3 boyutlu) rastgele mimarisi
- Düşük yoğunluk ($\sim 50\text{kg/m}^3$)
- Değişken elyaf uzunluğu
- Aşırı kullanmaya dayalı elyaf özelliklerinde azalma.

Palmer (2009) yaptığı çalışmada, mekanik geri dönüşüm ürünlerini, tane boyutu 0,5 mm'den küçük ise toz dolgu malzemesi, 0,5 mm ile 2 mm aralığında ise cam fiber olarak kabul etmiştir. Tane boyutlarının azalması ile kütlece % cam içeriğinin azaldığını ve reçine miktarı bakımından zengin toz dolgu malzemesi sağlandığını ifade etmiştir.

4.2. Kimyasal Geri Dönüşüm

Ünal (2001) yaptığı çalışmada, depolama, yakma ve tekrar işleyerek değerlendirmedeki problemlerin, plastik atıkların kimyasal geri kazanım yöntemiyle enerjiye ve kimyasal hammaddelere dönüştürülmesinin gerektiğini ifade etmiştir. Mekanik geri kazanım prosesinde ihtiyaç olan ön hazırlık temizlemesinin ve çeşitlerine göre ayırmanın, kimyasal geri kazanımda gerekli olmadığı tespit edilmiştir. Bunun da toplama ve ayırma maliyetini azaltan bir etken olduğunu vurgulamıştır.

Bartholomew (2004) bir çalışmada, reçineyi elyaflarda ayırmak için kimyasallar kullanmıştır. Bu yöntem kullanılarak elyafların kendi orijinal sağlamlıklarının çoğunu kaybetmediği kanıtlanmıştır. Ancak, bu yöntemde atığın parçalara ayrılarak küçültülmesi işleminin elyaf uzunluğunu azalttığı ayrıca potansiyel olarak çok fazla solvent kullanılması gerektiğini ortaya koymuştur.

Yoon ve ark.(2008) yaptıkları bir çalışmada doymamış polyester için propilen glikol kullanarak bir geri dönüşüm teknolojisi önermiştir. Doymamış polyester reçineleri, fiberglas için kullanılan tipik matris sistemleridir ve bu çalışmada, maleik anhidrid ekleyerek iyileştirilebilen reaktanları ekstrakte etmek için kimyasal bir yol izlenmiştir. Önerilen sistem cazip görünse bile, işlenmemiş doymamış poliester reçinesinin büyük miktarlarda (% 90'a kadar) karıştırılması ve işlemde kimyasal maddelerin büyük miktarda kullanımı olumlu görülmemiştir.

Kostopoulos ve ark. (2008) yaptığı çalışmada atık malzemenin kimyasal geri dönüşüm sürecinde, asitler, çözücüler ve alkalilerin çeşitli sıcaklıklardaki hali ile matristeki liflerin ayrılabilceğini belirtmişlerdir. Elde edilen elyafın termal geri kazanım yöntemi ile elde edilen elyafa oranla daha kırılgan ve içeriği belirlenemeyen ince bir tabaka ile kaplı olduğu tespit edilmiştir.

Larsen (2009) yaptığı çalışmada, kimyasal geri dönüşüm yöntemi ile “cam elyafın gerilme gücünün aynı kalabileceğini, plastik malzemenin kısmen korunur olduğunu ve yeni hammadde olarak kullanılabileceğini” vurgulamıştır. Tehlikeli

kimyasalların varlığı ve kimyasal malzemelerin yüksek maliyetli olmasından dolayı işletilebilir bir sistem olmadığı anlaşılmıştır.

Oliveux ve ark. (2012) seri üretilmiş bir kompozit plakadan numune almıştır. Numunenin ağırlıkça % 37,5 oranında reçine içerdiği ve polimerizasyonun ortam koşullarında 78 ile 92 dakika arasında gerçekleştiği bildirilmiştir. Sonrasında kürleşme yapılmadığı ve tüm deneyler için damıtılmış su kullanıldığı belirtilmiştir. Yıkama çözücülerinin içeriği: aseton % 99, etanol % 95-96 ve diklorometan (DCM) % 99,5 (dengeleyici: etanol), benzil alkol% 99,5-100 olarak belirlenmiştir. Çalışma, hidroliz işleminin, cam elyaf takviyeli kompozitleri geri dönüştürmeye yönelik potansiyelinin değerlendirilmesine olanak sağlamıştır. Cam elyafların reçineden ayrıldığı, ancak artık organik bir madde ile kirlendiği vurgulanmıştır. Uygun bir organik çözücü ile bir yıkama gerektiği bildirilmiştir. Hidrolizden sonra lifleri kaplayan suda çözünmeyen artık organik maddenin, çözücüler ile etkin bir şekilde uzaklaştırıldığı tespit edilmiştir. Yaygın olarak kullanılan çözücülerden DCM'in en etkili çözücü olduğu ispatlanmıştır. Cam elyafın mekanik özelliklerinin bozulmasının reaksiyon sıcaklığının artmasıyla doğru orantılı bir şekilde arttığı tespit edilmiştir. Sıcaklığın en etkili parametre olduğu, zamanın ise etkisinin anlamlı olmadığı ortaya konulmuştur. 120 dakika boyunca 275°C'lik bir sıcaklıkta bir muamelenin, elyaf mukavemetinde% 35'lik bir azalmaya yol açarken, 5 dakika boyunca 350°C'lik bir sıcaklığın yaklaşık % 65'lik bir azalmaya sebep olduğu tespit edilmiştir. Reçineden geri kazanılan organik ürünlerin, reçinenin monomerlerini içerdiği, bunun da değerlendirme açısından olumlu olduğu ifade edilmiştir. Ancak fiberlerde olduğu gibi, çok yüksek sıcaklığın bu monomerlerin de kimyasal yapısını bozduğu tespit edilmiştir.

4.3. Termal Geri Dönüşüm

4.3.1. Piroliz

Torres ve ark. (2000) yaptığı bir çalışmada piroliz ile plastik bileşenden yağ ve gaz ürün üretmeyi hedeflemiştir. Elde edilen sıvı yakıtın petrol gibi yakıt olarak kullanılabileceği veya rafineride işlenmek üzere başka bir ürüne dönüştürüleceği, elde edilen gazın piroliz sistemi için enerji gereksinimlerini karşılayacak şekilde yanabileceği ispatlanmıştır.

Cunliffe (2003) yaptığı çalışmada CTP'nin pirolizinden elde edilen cam elyafın, dolgu maddesi ve karbon formu içerdiğini belirlemiştir. Katı kalıntıların karbon içeriği, ağırlıkça % 16 olarak hesaplanmıştır. Karbonun varlığı bazı yeniden kullanım yolları için, örneğin estetiğin önemli olduğu kompozitlerin üretiminde istenmese de diğer bileşik malzemelerde ikame edilmesi için potansiyel olarak kullanılabileceği ifade edilmiştir. Ayrıca, oksidasyon işlemi ile elyafları beyazlaştırmanın mümkün olduğu kanıtlanmıştır.

Cunliffe ve ark. (2003), 300 – 700°C arasında CTP pirolizini araştırmışlardır. Genel amaçlı bir polyester reçine ve cam elyaf içeren CTP'nin geri kazanılması için 400°C'den daha düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen pirolizin yeterli olmadığını belirtip, 400–700°C arasında gerçekleştirilen piroliz işlemlerini yeterli bulmuştur. Piroliz gazının içeriğinde CO₂ ve CO olduğu görülmüştür. Sıvı ürünün ise organik yapıda fakat karmaşık bir halde olduğu, %66 oranında aromatik bileşenler, %25 oranında keton, karboksilik asitler, alkilbenzen ve aril naftalen gibi oksijenli bileşenler içerdiği ve kalorifik değerinin fuel oile yakın olduğu tespit edilmiştir.

Şimşek (2006) yaptığı çalışmada piroliz edilecek kütlenin sıvı, katı ve gaz ürünlere dönüşümünde her bir ürünün özelliklerini, reaksiyonun meydana geldiği reaktör sıcaklığı, ısıtma hızı, kalış süresi gibi parametrelere bağlı olduğunu göstermiştir. Düşük proses sıcaklığında ve uzun alıkonma sürelerinde katı ürün verimi artarken; yüksek sıcaklık ve uzun alıkonma süresinde gaz ürüne dönüşümün arttığı tespit edilmiştir. Orta sıcaklık ve kısa alıkonma sürelerinde ise maksimum sıvı üretimi gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Kostopoulos ve ark. (2008) yaptıkları çalışmada CTP geri dönüşümünde termal işlemlerde en iyi yöntemin piroliz olduğunu savunmuşlardır. Elyafın, piroliz ile geri kazanılabilir olduğu ancak termal basınçların geri kazanılmış elyafların sağlamlığını azaltan yüzey kusurlarına sebep olduğu tespit edilmiştir. Geri kazanılmış yağın, yakıt olarak kullanılabilir olduğu veya reçine hammadde kimyasallarını yenilemek için kullanılabileceği öngörülmüştür.

Pickering (2006) yaptığı çalışmada piroliz işleminde, karbondioksitin üretilmiş olan ana gaz olduğunu, ancak yüksek oranda karbonmonoksit, hidrojen ve diğer hidrokarbonlar gibi yanıcı gazların üretildiğini belirlemiştir. Gaz ürünün brüt kalorifik

değerinin 42 ile 44 MJ/kg arasında kalorifik değerlere sahip olduğunu tespit etmiştir. Piroliz işleminin polimerden kimyasal hammadde üretmek için potansiyele sahip olduğu ancak elde edilen karışımından ayrıştırma yapmanın zor olduğu anlaşılmıştır. Ayrıştırma sonucu ürünlerin yüzdeleri Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Polyester kompozit pirolizinden çıkan ürünler, (Pickering, 2006)

Piroliz Ürünleri (450 °C)	Verim (ağırlıkça %)
Katı	39,3
Yağ / Katı Organik	39,6 / 15,4
Gaz	5,8
Not: CTP İçeriği (Ağırlıkça) = Polyester reçine ve katkıları (%63), cam elyaf (%30), kalsiyum karbonat filler dolgu (%7)	

Giorgini ve ark. (2016) yaptıkları çalışmada; uygun sıcaklık aralıklarını belirledikten sonra, yaklaşık 20 kg’lık bir hammadde yükü ile piroliz deneyleri gerçekleştirmişlerdir. Pilot tesis 5,5 m³ dahili hacme sahip, 2 metrelik çapa kadar olan bölünmemiş parçaların yüklenmesine izin verecek şekilde tasarlamıştır. Malzemelerin en uygun kalış süresi 150 dakika olarak belirlenmiştir. 500 ve 550°C’deki ürün dağılımında sadece sınırlı farklılıklar ortaya çıkmıştır: kok oluşumuna benzer bir siyah tabaka ile örtülen cam elyaftan oluşan katı kalıntının toplam miktarı oranı % 44,3’ten % 43,8’e kadar önemsiz seviyede azalmış ve sıvı ürün (yağ) oranı sırasıyla % 19,8’den %19,2’ye düşmüş, gaz ise az bir oranda artmıştır.

İşlem sıcaklığı 600 °C’ye yükseldiğinde, katı kalıntı ve yağ oranı, sırasıyla, ağırlıkça % 38,7’ye ve ağırlıkça % 16,9’a düşmüştür. Gaz ürün % 37,0’dan % 44,4’e çıkmıştır. Böylece, en yüksek sıcaklık deneyinde (600 ° C), yağ / gaz ağırlık oranı 0.54’ten 0.38’e düşmüştür.

4.3.2. Yakma

Pickering ve ark. (1991) kompozitlerin başarılı bir şekilde yakılarak enerji elde etmenin mümkün olduğunu göstermiştir. Atık CTP’lerin %10 oranında belediye atıkları ile karıştırılıp yakılmasının, özellikle depolama yönteminin yasal olmadığı bölgelerde uygulanabilir bir yöntem olduğunu ifade etmiştir.

Pickering ve ark.’nın (1993) yaptığı çalışmada CTP içeriğindeki yanmayan malzemenin de geri kazanılması amacıyla atık CTP’lerin çimento fabrikalarında

yakılması, CTP'nin içinde bulunan mineraller ve cam güçlendiricilerin çimentoya katkı malzemesi olarak kullanılabileceğini ispat edilmiştir. Kompozit malzemedeki minerallerin çimento üretim prosesine etkileri de incelenmiş olup, tek problemin E-cam liflerinde bulunan bordan kaynaklandığı görülmüştür. Üretilen çimento içerisindeki fazla bor miktarının çimentonun son mukavemet değerlerini değiştirmemekle birlikte, sertleşme süresini uzattığı tespit edilmiştir. Çimento fırınında ihtiyaç duyulan yakıt miktarının en fazla %10 CTP ile karşılanması gerektiği hesaplanmıştır.

Ünal (2001) yaptığı çalışmada plastik atıkların ısı değerinin diğer enerji kaynaklarına kıyasla çok yüksek olduğunu; plastik atığın ısı değerinin 11.000 kcal/kg iken, fuel-oil'in 9.200 kcal/lt, taş kömürünün 7.000 kcal/kg ve linyit kömürünün 4.800 kcal/kg civarında enerji içerdiğini belirtmiştir.

Nystrom (2002) yaptığı çalışmada bazı mineral dolguların yanma sırasında enerjiyi emdiğini ve yangın geciktirici olarak özel amaçla kullanıldığını ifade etmiştir. Bununla birlikte, yangın geciktiricilerin etkisinin ilk ateşlemeyi ve alev yayılımını azaltmak olsa da, emilen enerji miktarının reçinenin kalorifik değerine kıyasla küçük olduğunu tespit etmiştir. Örneğin, alümina trihidrat tarafından emilen enerjinin 1000 kJ/kg olduğunu, bu nedenle bir kompozit içinde dolgu malzemesi olarak kullanılacak alümina trihidratın, kalorifik değeri % 3,3 oranında azaltacağını hesaplamıştır. Yaygın bir biçimde kullanılan diğer bir mineral dolgu maddesi kalsiyum karbonatın 700 ile 900°C arasındaki sıcaklıklarda ayrıştığı ve 1800 kJ/kg enerjiyi emdiği tespit edilmiştir. Dolgu malzemesi olarak aynı ağırlıkta kalsiyum karbonat eklenen bir CTP'nin, kalorifik değeri % 6 oranında azalacaktır.

Bartholomew (2004) yakmada, atığın malzeme içeriğinin değil enerji içeriğinin geri kazanıldığını belirtmiştir. Bu yöntemin dezavantajının hurda CTP yakma sonucu hava kirliliği oluşturduğunu ifade etmiştir. Yakma sonucu açığa çıkan lif içeriğinin kül olarak mevcut olduğunu ve kimyasal analizi sonrasında tehlikeli atık olarak bertaraf edilmesi gerektiğini tespit etmiştir. Kobalt gibi bazı katalizör bileşenlerin küldeki metal içerik olarak yer aldığını belirlemiştir.

Pickering (2006) yaptığı çalışmada, kalorifik değeri yaklaşık 3750 kcal/kg olan ürea formaldehit haricinde kullanılan diğer reçinelerin kalorifik değerinin 7165 kcal/kg olduğunu belirtmiştir. CTP'de kullanılan elyaf ve dolgu malzemeleri yanıcı özellik

göstermedikleri için cam takviyeli kompozitlerin kalorifik değerlerinin yalnızca reçine miktarına göre değişiklik gösterebileceğini ifade etmiştir. Organik maddelerin tamamında olduğu gibi, yüksek kalorifik değere sahip olması sebebiyle enerji geri kazanımı ile yakmanın da CTP atıkları için kullanılabilir bir seçenek olduğunu belirtmiştir.

Pickering (2006) yaptığı çalışmada alternatif olarak, eğer hurda kompozitler bir akışkan yataklı yakıcıda kömür ile birlikte yakılırsa, kompozitlerdeki dolgu maddesi kalsiyum karbonatın, kömürün yanmasından gelen kükürt oksitleri emeceğini ve böylece kükürt emisyonlarını azaltacağını belirtmiştir. Ticari olarak işletilen kömür yakılan bir akışkan yatak kazanda, 730 kg CTP'nin kömür ile yanması işlemi 4 günlük bir sürede gerçekleştirilmiştir. Kompozit içerisindeki kalsiyum karbonat dolgu maddesinin, yanma baca gazlarından kükürt oksitlerinin uzaklaştırılmasında ticari olarak kullanılan toz haline getirilmiş kireçtaşının eklenmesine benzer şekilde davrandığı görülmüştür.

5. CAM ELYAF KATKILI POLYESTER REÇİNE ATIKLARININ DEĞERLENDİRİLME YÖNTEMLERİNİN ÇOK ÖLÇÜTLÜ KARAR VERME TEKNİKLERİ İLE KARŞILAŞTIRILMASI

Çok Ölçütlü Karar Verme (Multiple Criteria Decision Making (MCDM)), çoğunlukla belirli bir sayıda alternatiften oluşan bir gruptan en az iki kritere göre, sonlu sayıda alternatifin belirlenmesi, sıralanması, sınıflandırılması, önceliklendirilmesi veya elenmesidir. Analiz, kalitatif veya kantitatif değerler alabilen, kendi aralarında çelişen ve aynı ölçü birimini kullanmayan çok sayıda kriter ile yapılır. Birbiriyle çelişen ölçütler, sınırlı ya da sınırsız sayıdaki seçenek seti, ölçüt ağırlıkları gibi birçok unsurun bulunduğu bir sistemde MCDM problemlerinin çözümü de zorlaşmaktadır (Tzeng ve ark., 2011). Karar Verme Sürecinde, sorun yapılandırıldıktan sonra bir karar modeli kurularak seçeneklerin ölçütlere göre performans değerleri elde edilir. Ölçütlerin önemleri belirlenir ve karar vericinin tercihleri modellenir. AHS/ASS, TOPSIS, ELECTRE ve PROMETHEE gibi birçok Çok Ölçütlü Karar Verme yöntemi bulunmaktadır. Atık yönetim stratejisinin belirlenmesinde sıralama yerine önceliklendirme yapan Analitik Serim Süreci (Analytic Network Process, ANP) ve Analitik Hiyerarşi Süreci (Analytic Hierarchy Process, AHP) gibi yöntemler mevcuttur.

Sıradan bir ANP yapısı, tek bir serimden oluşur, en kompleks şekilde ise, her bir seçeneğin oluşturabileceği fayda, maliyet, fırsat ve riskler birlikte analiz edilebilir. Farklı formüller yardımıyla, alternatiflerin her bir model için aldığı değerler tek bir değere dönüştürülürler. Önemli olan nokta; faydalar, maliyetler, fırsatlar ve risklerin, problemin türüne göre farklı önem derecelerinde olabileceğidir. Bu ağırlıklandırmaya “Fayda-Fırsat-Maliyet-Risk” (Benefit Opportunity Cost Risk) (BOCR) analizi denir (Özkan, 2008).

ANP’de ölçütlerin ve seçeneklerin kendi içlerinde önemlerini tespit edebilmek için ikili karşılaştırmalar yapılır. Alternatiflerin karşılaştırılması, her bir ölçüt için ayrı ayrı yapılır. Nümerik olarak belirtilen ölçütler için alternatifleri karşılaştırmada bir sorun yoktur. Ama sayısal olarak tanımlanamayan ölçütler için bir alternatifin diğerinden ne kadar önemli olduğunu tespit etmek zordur. Sayısal biçimde açıklanamayan ölçütlerin karşılaştırılmasında Tablo 5.1’deki ölçütler kullanılır.

Tablo 5.1. ANP yönteminde kullanılan derecelendirmeler (Saaty 1994)

Önem Derecesi	Tanım	Açıklama
1	Eşit derecede önemli	İki faaliyet, amaca eşit düzeyde katkıda bulunuyor.
3	Orta derecede önemli	Tecrübe ve yargı, bir faaliyeti diğerine orta derecede tercih ettiriyor.
5	Kuvvetli derecede önemli	Tecrübe ve yargı, bir faaliyeti diğerine kuvvetli derecede tercih ettiriyor
7	Çok kuvvetli derecede önemli	Bir faaliyet güçlü bir şekilde tercih ediliyor ve baskınlığı uygulamada rahatlıkla görülüyor.
9	Aşırı derecede önemli	Bir faaliyetin diğerine tercih edilmesine ilişkin kanıtlar çok büyük güvenilirliğe sahip.
2,4,6,8	Ortalama değerler	Uzlaşma gerektiğinde kullanılmak üzere iki yargı arasına düşer.

Seçilen kriterler birbirleri ile eşit derecede önemliyse derece 1 olarak seçilir ve kriterler arasında ki önem farkı arttıkça 9'a kadar puanlama yapılır. Puanlama yapılırken uzman görüşleri, tecrübeler, literatür taramaları, gözlemler dikkate alınır. Kararsız kalınan durumlarda 2, 4, 6, 8 gibi ara değerleri kullanmak gerekir. Örneğin karşılaştırılan iki kriter arasında çok kuvvetli derecede mi yoksa aşırı derecede mi önemli diye karar verilemediyse önem derecesinin 8 olarak seçilmesi uygundur.

ANP işlem basamakları aşağıda sıralanmıştır:

Adım 1: Karar probleminin tanımlanması ve serimin oluşturulması.

İlk olarak karar verme sürecinde önemli olacak ölçüt, alt ölçüt ve seçenekler belirlenir. Daha sonra modelin öğelerinin etkileşimini ortaya koyan serim yapısı meydana getirilir. Bu basamakta içsel/dışsal bağımlılıklar ve geri bildirimler göz önünde bulundurulur. Serim yapısı, bilirkşi görüşleri ve literatür taraması göz önünde bulundurularak oluşturulabilir.

Adım 2: İkili karşılaştırmalar ve göreceli önem vektörlerinin hesaplanması.

İkinci adımda ölçütlerin ve seçeneklerin birbirlerine göre önemlerini ortaya koyabilmek için ikili karşılaştırmalar yapılır. Nümerik olarak tanımlanan ölçütler için değerlerin oranlanması metoduyla karşılaştırmalar yapılır. Nümerik olarak tanımlanamayan ölçütlerin karşılaştırılmasında 1-9 oransal ölçek kullanılır. $(n \times n)$ lik bir $A=(a_{ij})$ karşılaştırma matrisinin tam olarak doldurulabilmesi için, sol üst köşeden sağ alt köşeye doğru uzanan köşegen üzerindeki karşılaştırma değerlerinin 1 olduğu ve bu köşegene göre simetrik olan değerlerin birbirlerinin çarpmaya göre tersi olduğu dikkate

alınır. Matrislerin ikili karşılaştırmaları bittikten sonra, karşılaştırılması yapılan kümeye ait öğelerin önceliğinin (görelî öneminin) hesaplanması aşamasına geçilir. Matrislerin görelî önem vektörleri en büyük özdeğer ve bu özdeğere karşılık gelen özvektörün hesaplanarak normalize edilmesi ile elde edilir. (Göze, 2008)

Adım 3: Tutarlılığın hesaplanması:

İkili karşılaştırmaların birbirleriyle çelişkili olup olmadığını belirlemek için her bir matrise için “tutarlılık oranı” (CR) bulunur. Tutarlılık oranının 0.10 veya daha düşük olması durumunda yapılan karşılaştırmalar tutarlı kabul edilir.

Adım 4: Ağırlıklandırılmamış süpermatrisin oluşturulması:

Dördüncü basamak olarak, karşılaştırmalar sonucu ortaya çıkan değerler ile süpermatris elde edilir. Karşılaştırmalı matrisler ile elde edilen öncelik vektörleri, tespit edilen alt ölçütlerin tamamını içeren büyük bir matrisin ilgili satır ve sütunlarına yerleştirilir ve ağırlıklandırılmamış süpermatris oluşur (Kök ve ark., 2013)

Adım 5: Ağırlıklandırılmış süpermatrisin oluşturulması:

Ağırlıklandırılmamış süpermatristeki değerlerin, ilgili ölçütün yer aldığı kümenin ağırlığıyla çarpılması sonucu “ağırlıklandırılmış süpermatris” elde edilir (Saaty, 2005). Ortaya çıkan yeni matrisin sütun matris toplamı 1’e eşit olacak şekilde stokastik hale getirilmiş olur.

Adım 6: Limit süpermatrisin oluşturulması:

Ağırlıklandırılmış süpermatrisin aynı satırına karşılık gelen sütun değerleri birbirine eşit olana kadar, yani matrisin satırları durağanlaşmaya kadar kuvveti alınarak “limit süpermatris” elde edilir (Kök ve ark., 2013)

Adım 7: En iyi seçeneğin elde edilmesi.

Son aşama olarak limit süpermatris ile seçenek, ölçüt ve alt ölçütlerin tamamına ilişkin önem sıraları belirlenir. Karar verici için en yüksek önem ağırlığına sahip olan seçenek en iyi seçenek, en yüksek önem ağırlığına sahip olan ölçüt ise karar sürecini etkileyen en önemli ölçüt olarak değerlendirilir.

Bu çalışmada, ANP yöntemi yaklaşımıyla, fayda ve fırsat kümeleri birlikte ele alınarak BCR (Benefit-Cost-Risk, Fayda-Maliyet-Risk) modeli kurulmuştur. Mekanik geri dönüşüm, yakma, piroliz ve kimyasal geri dönüşüm olmak üzere 4 alternatif

değerlendirilmiştir. Belirlenen alternatiflere ait açıklayıcı bilgiler Tablo 5.2’de verilmiştir. Yapılan literatür çalışmalarına göre söz konusu alternatiflerin avantaj ve dezavantajları ise Tablo 5.3’de verilmiştir.

Tablo 5.2. Alternatifler ve Açıklamaları

Alt. No	Alternatif İsmi	Açıklamaları
A1	Mekanik Geri Dön.	Atık CTP malzemelerinin daha küçük parçalara kesilmesi, öğütülmesi ve daha sonra farklı parçaların boyutlandırılmasıdır. Mekanik geri dönüşüm ürünleri, tane boyutu 0,5 mm’den küçük ise toz dolgu malzemesi, 0,5 mm ile 2 mm aralığında ise cam fiber olarak kabul edilmektedir (Palmer, 2009). Elde edilen parçacıklar yalıtım malzemesi, dolgu malzemesi gibi inşaat sektöründe kullanılabildiği gibi yeni reçineler ile kalıplanarak tekrar CTP elde edilebilmektedir. Elde edilen yeni CTP’ler düşük mukavemete sahiptir.
A2	Yakma	Atık CTP’ler genellikle boyutu küçültüldükten sonra yakılarak bertaraf edilmektedir. Yakma işlemi doğrudan CTP’lerin yakılmasıyla gerçekleştiği gibi atık yakma sistemlerinde %10 oranında CTP kullanılmasıyla da yapılabilmektedir. Reçinelerin ısı değeri yaklaşık 30000 kJ/kg olarak belirlenmiştir (Pickering, 2006). Yakılarak bertaraf esnasında mikronize karbon partikülleri, polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH), karbon monoksit ve küresel ısınmaya yol açan CO ₂ gazı açığa çıkmaktadır (http-8, 2019). Yanma sonrasında kalan lifler ve dolgu maddeleri çimento fabrikalarında hammadde olarak kullanılabilmektedir (Pickering ve ark., 1993).
A3	Piroliz	Piroliz, yüksek sıcaklıkta ve oksijensiz ortamda organik maddelerin termal kırılmaya uğradığı termo kimyasal süreçtir. Süreç sonunda organik maddeler sıvı ürün ve gaz ürün olarak ayrışır. Piroliz işlemi ile inorganik liflerin eldesi mümkün olmakta ve elde edilen sıvı ve gaz ürünün kalorifik değeri sayesinde enerji elde edilebilmektedir. Elyafın, piroliz ile geri kazanılabileceği ancak termal basınçların geri kazanılmış elyafların sağlamlığını azaltan yüzey kusurlarına sebep olduğu tespit edilmiştir (Kostopoulos ve ark., 2008). Gaz ürüne ait brüt kalorifik değer sıcaklığa bağlı olarak farklılık gösterdiği 500, 550 ve 600 °C’de 30 MJ/Nm ³ ’den fazla kalorifik değer sahip olabileceği belirtilmiştir (Giorgini, 2016). Elde edilen sıvı yakıtın petrol gibi yakıt olarak kullanılabilmektedir (Torres ve ark., 2000).
A4	Kim. Geri Dön.	Kimyasal geri dönüşüm yönteminde kullanılan çözücüler ile atık CTP içerisindeki polyester çözülerek elyaf ve plastik malzeme kazanılır. Solvoliz (hidroliz) teknolojisi ile geri kazanılan cam elyaflın mekanik performansa etkisi incelenmiştir. Polyester reçineyi çözmek ve cam elyafı geri kazanmak için yapılan kimyasal reaksiyonda altkritik (subcritical) su kullanılmıştır. Kimyasal geri dönüşüm yöntemi ile elde edilen lifler mekanik özelliğini kaybetmemiş kaliteli

		ürün olarak kullanılmıştır (Kao ve ark., 2012). Kimyasal Geri Dönüşüm yönteminde DCM'in etkili çözücü olduğu belirlenmiştir. Cam elyafın mekanik özelliklerinin bozulmasının reaksiyon sıcaklığının artmasıyla doğru orantılı bir şekilde arttığı tespit edilmiştir. Sıcaklığın etki azaltma üzerindeki en etkili parametre olduğu, zamanın ise etkisinin anlamlı olmadığı ortaya konulmuştur (Oliveux ve ark., 2012).
--	--	--

Tablo 5.3. Alternatiflerin Avantaj ve Dezavantajları

METOD	MEKANİK GERİ DÖNÜŞÜM	YAKMA	PİROLİZ	KİMYASAL GERİ DÖNÜŞÜM
DEZAVANTAJLAR	Son ürün düşük değere sahiptir.	Toksik gaz emisyonu	Cam elyaflar orijinal kendi çekme gerilmelerinin bir kısmını kaybederler.	İyi granülasyona ihtiyaç vardır.
	Cam elyaflar kullanılan reçine içine gömülüdür.	Cam elyaflın normal olarak geri dönüşümü olmaz	Kurulacak tesisin ekipman masrafı yüksektir.	Çoğu kullanımda tehlikeli kimyasallar vardır.
	Son ürün polimerizasyona başlayabilir. Dolgu piyasasında benzer ürünlerin bolluğu vardır.			Elyafı temizleme maliyeti yüksektir.
	Plastiğin içerdiği enerji geri kazanılamaz.			Kurulacak tesisin ekipman masrafı yüksektir.
AVANTAJLAR	Cam elyafın çekme gerilmelerinin çoğu korunmuş olur.	Boyut küçültme işlemine daha az ihtiyaç duyulur.	Son ürün çok homojendir.	Cam elyafların çoğu çekme mukavemetini korur.
		Plastiğin içerdiği enerji geri kazanılabilir.	Plastiğin sahip olduğu enerji geri kazanılır.	Plastik malzeme kısmen yeni hammadde olarak kullanılır.

Tablo 5.3’de belirtilen hususlar göz önünde bulundurularak Tablo 5.4’de verilen Fayda-Maliyet-Risk kümeleri oluşturulmuştur.

Tablo 5.4. Fayda-Maliyet-Risk Kümeleri

FAYDA	MALİYET	RİSK
Cam elyaf eldesi	Ekipman maliyeti	Bakiye atık
Enerji eldesi	Tesis maliyeti	VOC (Uçucu Organik Madde) ve toksik gaz salınımı
Plastik malzemenin geri kazanılması	Genel işletim maliyeti	Cam elyafın çekme gerilimini kaybetmesi
Geri dönüşüm süresi	Analiz maliyeti	Endüstriyel kaza

Fayda, Maliyet, Risk kümelerine ait ölçütlerin değerlendirilmesi aşağıdaki gibi yapılmıştır:

Fayda Kümesindeki Ölçütler:

- Cam elyaf eldesi: Maddi değeri olan ve geniş kullanım alanına sahip elyafın geri kazanılması hedef kriterdir.
- Enerji Eldesi: Geri kazanım proseslerinde ek gelir getirmesi açısından istenilmektedir.
- Plastik Malzemenin Geri Kazanılması: Doğal kaynakların korunması ve çevresel etkilerin azaltılması için önemli etkindir.
- Geri Dönüşüm Süresi: Prosesin işletilebilirliği için dikkat edilen noktalardan birisidir.

Maliyet Kümesindeki Ölçütler:

- Ekipman: Geri dönüşüm tesisinde kullanılan makine, teçhizatların maliyetlerini kapsar.
- Tesis: Proseslerin gerçekleşeceği tesisin fiziki kurulum maliyetini ifade eder.
- Genel İşletim Maliyeti: Kilogram başına enerji ihtiyacı, personel maliyeti, nakliye işlemlerine ait giderleridir.
- Analiz Maliyeti: Geri kazanım sürecinde, çıkan ürün ve yakıtların kalitesinin belirlenmesi, proses güvenliği ve çevre mevzuatı açısından yapılacak periyodik ve sürekli ölçümlerin getirdiği maliyettir.

Risk Kümesindeki Ölçütler:

- Bakiye Atık: Elde edilen cam elyaf, yakıt ve dolgu malzemesi dışında kalan ekonomik değeri olmayan kompozit parçaları, atık solvent, kül vb. ürünler bu kapsamda değerlendirilir.

- VOC ve Toksik Gaz Salınımı: Fiziksel ve kimyasal prosesler sürecinde reçineden ve solventlerden kaynaklanan VOC ile yanma sonucu ortaya çıkan toksik gazların sebep olduğu kirlilikten oluşur.
- Cam Elyafın Çekme Gerilimini Kaybetmesi: Son ürün olarak elde edilen elyafın kalitesinin belirlenmesinde en önemli kriter olarak belirlenmiştir.
- Endüstriyel Kaza: CTP içinde bulunan kimyasalların, kullanılan kimyasalların, destek yakıtların, elde edilen gazın ve sıvı ürünün sebep olacağı parlama, patlama, yangın ve yayılımları ifade eder.

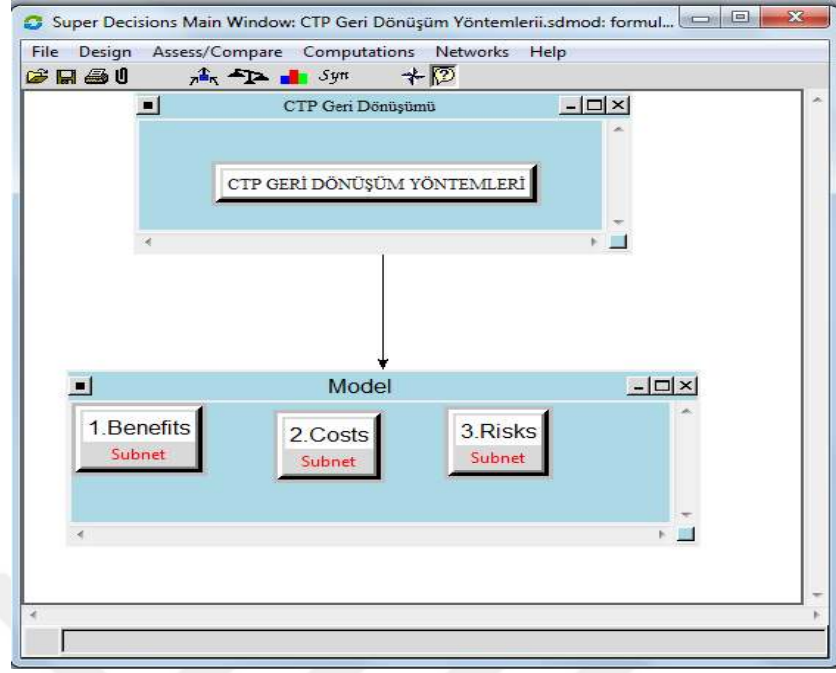
Çalışmada, ANP yönteminin uygulanmasında kullanılan Super Decision yazılımı ile, BCR (Benefit, Cost, Risk-Fayda, Maliyet, Risk) Modeli kurulmuştur (Şekil 5.1.).

$$\text{BCR Formül : Fayda} + \frac{1}{\text{Maliyet}} + \frac{1}{\text{Risk}} \quad (5.1)$$

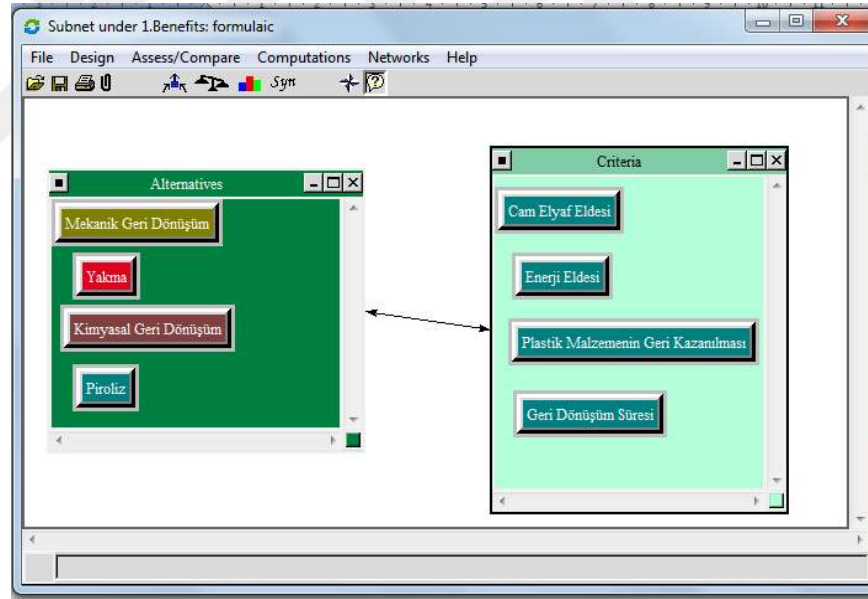
BCR Modelinde formüle ait değerler;

- Fayda = 3/6,
- Maliyet = 1/6,
- Risk = 2/6

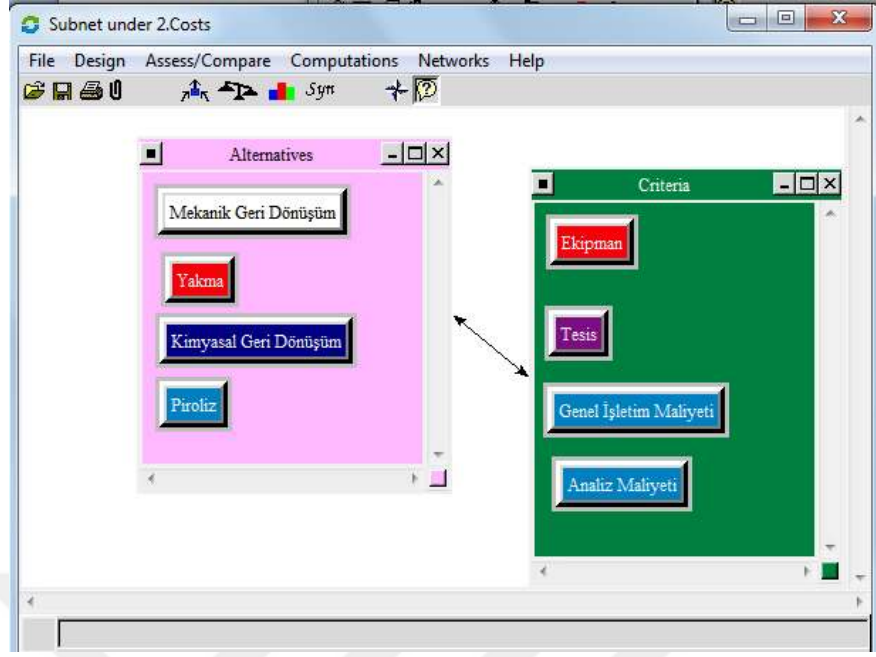
olarak girilmiştir. Yukarıda verilen ölçütler Tablo 5.3.'de belirtilen avantajlar ve dezavantajlar dikkate alınarak önem derecelerine göre birbirleri kıyaslanmıştır. Alternatif ve kriterlere ilişkin kıyaslamalar yapılmış olup program girdileri Şekil 5.1. – 5.7.'de verilmiştir.



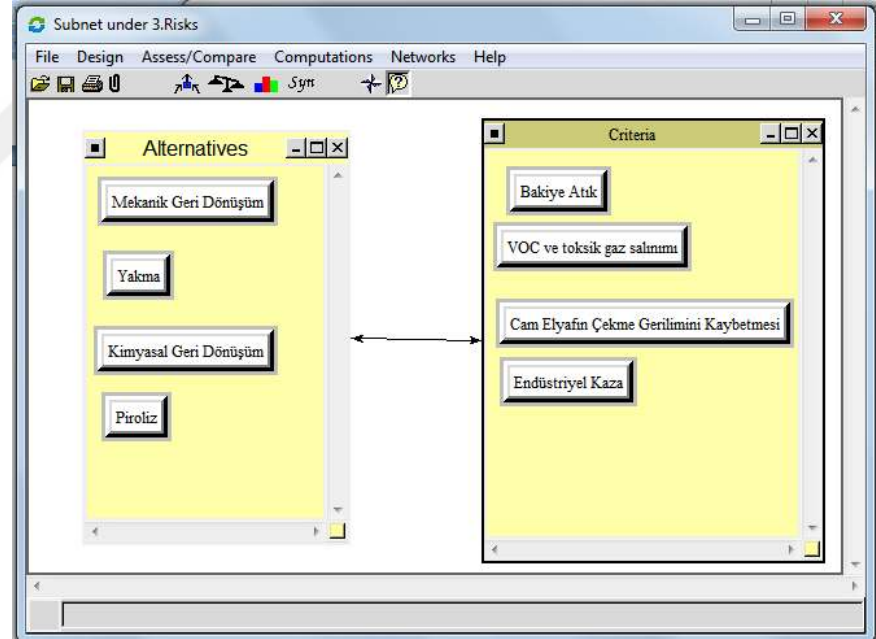
Şekil 5.1. BCR Modeli ve Super Decision yazılım görüntüsü



Şekil 5.2. Analitik serim süreci çalışmasıyla ilgili Fayda Kümesi Ölçütleri yazılım görüntüleri



Şekil 5.3. Analitik serim süreci çalışmasıyla ilgili Maliyet Kümesi Ölçütleri yazılım görüntüleri



Şekil 5.4. Analitik serim süreci çalışmasıyla ilgili Risk Kümesi Ölçütleri yazılım görüntüleri

Comparisons for Subnet under 1.Benefits: formulaic

1. Choose
Node Cluster
Choose Node
Cam Elyaf Elde~
Cluster: Criteria
Choose Cluster
Alternatives
Restore

2. Node comparisons with respect to Cam Elyaf Eldesi
Graphical Verbal Matrix Questionnaire Direct
Comparisons wrt "Cam Elyaf Eldesi" node in "Alternatives" cluster
Kimyasal Geri Dönüşüm is strongly to very strongly more important than Mekanik Geri Dönüşümü

1. Kimyasal Geri D~	>=9.5	9	8	7	6	5	4	3	2	2	3	4	5	6	7	8	9	>=9.5	No comp.	Mekanik Geri Dö~
2. Kimyasal Geri D~	>=9.5	9	8	7	6	5	4	3	2	2	3	4	5	6	7	8	9	>=9.5	No comp.	Piroliz
3. Kimyasal Geri D~	>=9.5	9	8	7	6	5	4	3	2	2	3	4	5	6	7	8	9	>=9.5	No comp.	Yakma
4. Mekanik Geri Dö~	>=9.5	9	8	7	6	5	4	3	2	2	3	4	5	6	7	8	9	>=9.5	No comp.	Piroliz
5. Mekanik Geri Dö~	>=9.5	9	8	7	6	5	4	3	2	2	3	4	5	6	7	8	9	>=9.5	No comp.	Yakma
6. Piroliz	>=9.5	9	8	7	6	5	4	3	2	2	3	4	5	6	7	8	9	>=9.5	No comp.	Yakma

3. Results
Normal Hybrid
Inconsistency: 0.02944

Kimyasal ~	0.51611
Mekanik G~	0.07979
Piroliz	0.35377
Yakma	0.05033

Completed Comparison
Copy to clipboard

Şekil 5.5. Fayda Kümesi için örnek (Cam Elyaf Eldesi) görüntü

Comparisons for Subnet under 2.Costs

1. Choose
Node Cluster
Choose Node
Analiz Maliyeti
Cluster: Criteria
Choose Cluster
Alternatives
Restore

2. Node comparisons with respect to Analiz Maliyeti
Graphical Verbal Matrix Questionnaire Direct
Comparisons wrt "Analiz Maliyeti" node in "Alternatives" cluster
Kimyasal Geri Dönüşüm is strongly more important than Mekanik Geri Dönüşüm

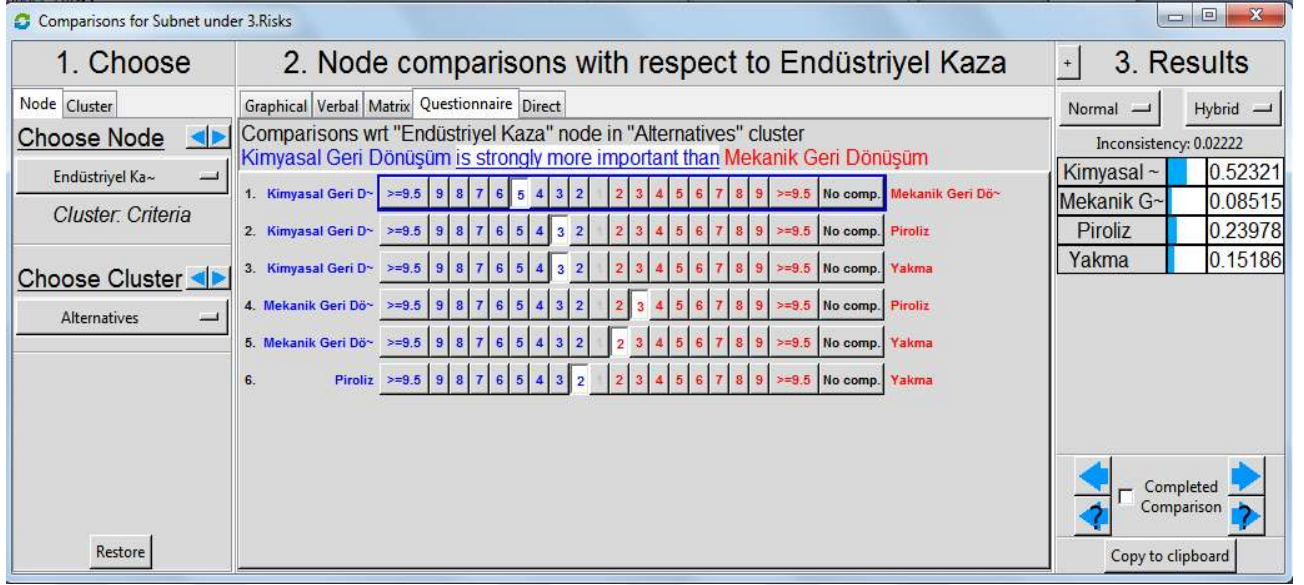
1. Kimyasal Geri D~	>=9.5	9	8	7	6	5	4	3	2	2	3	4	5	6	7	8	9	>=9.5	No comp.	Mekanik Geri Dö~
2. Kimyasal Geri D~	>=9.5	9	8	7	6	5	4	3	2	2	3	4	5	6	7	8	9	>=9.5	No comp.	Piroliz
3. Kimyasal Geri D~	>=9.5	9	8	7	6	5	4	3	2	2	3	4	5	6	7	8	9	>=9.5	No comp.	Yakma
4. Mekanik Geri Dö~	>=9.5	9	8	7	6	5	4	3	2	2	3	4	5	6	7	8	9	>=9.5	No comp.	Piroliz
5. Mekanik Geri Dö~	>=9.5	9	8	7	6	5	4	3	2	2	3	4	5	6	7	8	9	>=9.5	No comp.	Yakma
6. Piroliz	>=9.5	9	8	7	6	5	4	3	2	2	3	4	5	6	7	8	9	>=9.5	No comp.	Yakma

3. Results
Normal Hybrid
Inconsistency: 0.00156

Kimyasal ~	0.39362
Mekanik G~	0.07529
Piroliz	0.39362
Yakma	0.13747

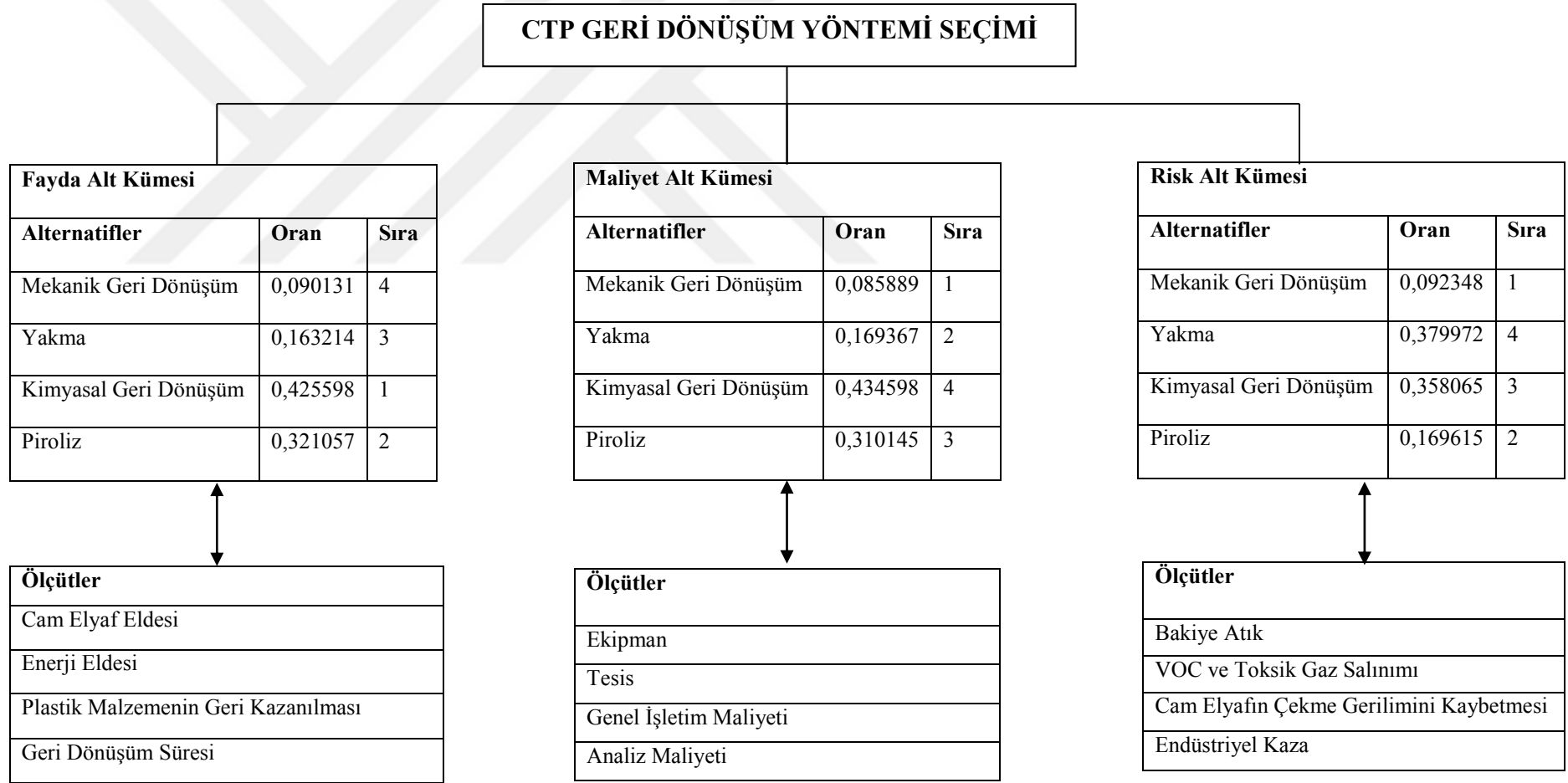
Completed Comparison
Copy to clipboard

Şekil 5.6. Maliyet Kümesi için örnek (Analiz Maliyeti) görüntü



Şekil 5.7. Önem derecelerinin yazılıma aktarılması ile ilgili Risk Kümesinden örnek (Endüstriyel Kaza) görüntü

Ömrünü tamamlamış cam takviyeli plastiklerin geri dönüşümünde kullanılan dört farklı alternatif belirlenmiş ve bu alternatifler, fayda/fırsat, maliyet ve risk kümelerinde yer alan alt kümelerdeki ölçütler esas alınarak karşılaştırılmıştır. Ayrıca ölçütler bazında da kıyaslamalar yapılmıştır. Buna göre ANP akış diyagramı ve sonuçlar Şekil 5.8.'de verilmiştir. Şekil 5.8.'de yapılan sıralamalarda fayda kümesinin olumlu; maliyet ve risk kümesinin ise olumsuz etkileri göz önünde bulundurulmuştur. Bu kapsamda fayda alt kümesindeki alternatifler sıralanırken oranlarla doğru orantılı; maliyet ve risk alt kümelerindeki alternatifler sıralanırken ise ters orantılı bir sıralama yapılmıştır.



Şekil 5.8. Geri dönüşüm seçeneğinin belirlenmesinde ANP akış diyagramı ve sonuçlar

Şekil 5.8.'de verilen alt küme sıralamalarına bakıldığında Maliyet ve Risk Kümesi açısından Mekanik Geri Dönüşümün, Fayda Kümesi açısından ise Kimyasal Geri Dönüşümün ön plana çıktığı görülmektedir.

- BCR Formül: $Fayda + \frac{1}{Maliyet} + \frac{1}{Risk}$ formülüyle ve
- Fayda = 3/6,
- Maliyet = 1/6,
- Risk = 2/6

Katsayıları ile Super Decisions yazılımında oluşturulan BCR modeli, bütün olarak değerlendirilmiştir. Kimyasal geri dönüşüm fayda alt kümesinde öncelikli yöntem olsa da formüle olumsuz etki eden maliyet kümesindeki oranının pirolizden yaklaşık %13, yine olumsuz etkisi olan ve çarpanı maliyetin 2 katı olan risk kümesinde oranının yaklaşık %19 fazla olması yazılım tarafından yapılan hesaplamada piroliz en uygun yöntem çıkmıştır. Tablo 5.5.'de hesaplamalar sonucu elde edilen oranlar ve sıralamalar verilmiştir.

Tablo 5.5. En uygun geri dönüşüm seçeneği belirlenmesinde ANP sonuçları

Geri Dönüşüm Yöntemi	Oran	Sıralama
Mekanik Geri Dönüşüm	0,23	3
Yakma	0,15	4
Kimyasal Geri Dönüşüm	0,30	2
Piroliz	0,33	1

6. CAM ELYAF TAKVİYELİ PLASTİK ATIKLARININ PİROLİZİ

Cam Takviyeli Plastiklerin içeriği ve geri dönüşüm yöntemlerinin üzerine yapılan araştırmalardan sonra elde edilen veriler ANP yönteminin uygulanmasında kullanılan Super Decision yazılımı ile analiz edilmiş ve pirolizin en uygun seçenek olduğu tespit edilmiştir.

6.1. Hammadde Özellikleri

Bu tez çalışmasında piroliz ile CTP atıklarının değerlendirilmesi için Görsel 6.1’de gösterilen örnek bir CTP levha seçilmiştir. Levhanın kalınlığı 1 mm’dir. Levhanın fiziksel özellikleri Tablo 6.1’de verilmektedir.

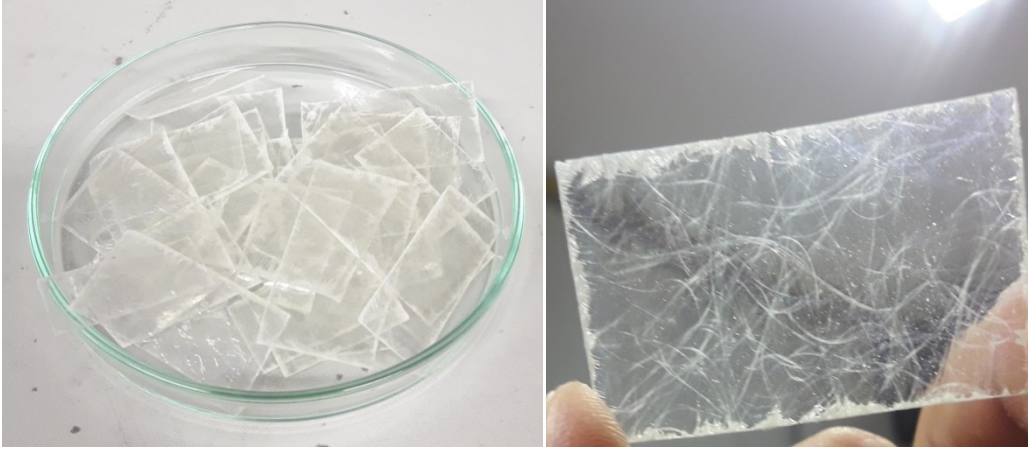


Görsel 6.1. Piroliz edilecek örnek CTP levha

Tablo 6.1. Örnek CTP Levhanın Fiziksel Özellikleri

Özellik	Norm	Birim	Değer
Özgül Ağırlık Ölçümü	DIN 53479	g/cm ³	1,215
Sertlik	BARCOL 934-1	-	50-60
Kalınlık		Mm	1,5
Düz Ağırlık		gr/m ²	2135
Cam Elyaf Oranı		%	25

Örnek levha piroliz reaktöründe analiz edilebilecek şekilde parçalara ayrılmıştır. Parça boyutları ortalama 2cm x 3cm ölçülerinde olacak şekilde Görsel 6.2’deki gibi kesilmiştir.



Görsel 6.2. Kesilmiş CTP

Nem miktarı tayini ASTM (Amerika Malzeme Test Derneği, American Society For Testing And Materials) D-3173'e göre yapılmıştır, piroliz uygulanacak CTP'den 1 gram alınmış, sabit tartıma getirilerek darası alınan kroze konulup, 110 °C'deki etüvde 1 saat bekletilmiştir. Kroze etüvden çıkarıldıktan sonra desikatörde soğutulup tekrar tartıma alınmıştır, nem miktarı aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır.

$$\text{Nem, \%} = [(A-B) / A] \times 100 \quad (6.1)$$

A: Örneğin ağırlığı, g
B: Etüvden çıkan örneğin ağırlığı, g

Kül miktarı tayini ASTM D-3174'e göre yapılmıştır, kroze ve örnekler nem analizinden sonra soğuk kül fırınına konulmuş ve 1 saat içerisinde sıcaklık 450-500 °C olana kadar kademeli olarak arttırılmıştır. İkinci saatin sonunda sıcaklık 700-750 °C olacak şekilde ısıtmaya devam edilmiştir, sıcaklık 750 °C'ye ulaştığında 2 saat bekletilmiştir. Kroze dördüncü saatin sonunda kül fırınından çıkarılarak desikatörde soğutulmuş ve tekrar tartılmıştır. Kül miktarı aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$\text{Kül, \%} = [(A-B) / C] \times 100 \quad (6.2)$$

A: Fırından çıkan kroze+kül ağırlığı, gr.
B: Boş krozenin ağırlığı, gr.
C: Örneğin ağırlığı, gr.

Hesaplamalar sonucunda bulunan kül, nem, uçucu madde miktarı Tablo 6.2'de verilmiştir.

Tablo 6.2. CTP başlangıç özellikleri

Parametre	%
Nem Miktarı	0,95
Kül Miktarı	26,53
Uçucu Miktarı	72,52

6.2. Piroliz Çalışması

Piroliz deneyleri, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Katı Atık Laboratuvarı'ndaki reaktörde atmosferik basınç altında yapılmıştır. Görsel 6.3.'de gösterilen reaktör, 240 cm³ hacminde, 380 S paslanmaz çelikten imal edilmiş, sabit yataklı Heinze tipi reaktördür. Reaktörün çevresi izolasyonu yapılmış 4000 Watt gücünde rezistans ile kaplanmış olup, ısınması elektrik enerjisi ile sağlanmaktadır.



Görsel 6.3. Piroliz Reaktörü

CTP levha parçaları reaktöre yerleştirilip reaktör haznesinin sıvı conta ile yalıtımı yapılmıştır. Reaktörün sıvı toplama kapları ile bağlantıları yapılmış, kaçakları önlemek amacıyla bağlantı yerleri teflon bant ile sarılmıştır. Sıvı ürün toplama haznesi buz banyosuna yerleştirilmiştir. Bir sonraki aşamada, reaktörün kontrol panelinden ısıtma hızı 10°C/dak olarak, piroliz sıcaklığı istenen değeri (400°C, 500°C, 600°C) ayarlanmıştır. Piroliz işlemi bittikten sonra yaklaşık 50 dakika beklenerek gaz çıkışının bitmesi ve reaktörün soğuması sağlanmıştır. Daha sonra ekipmanlar sökülüp sıvı ürün

biriktirme kaplarına biriken macun kıvamındaki ürün önceden darası alınmış armut balona alınmıştır, bağlantı ekipmanlarında kalan ürün ise diklorometan (DCM) çözücüsü ile çözülerek armut balona aktarılmıştır. Daha sonra döner evaporatörde çözücü (DCM) uzaklaştırılmış ve kalan miktar ölçülmüştür. Reaktör içinde siyah ve birbirine geçmiş halde bulunan katı ürün spatula yardımıyla çıkartılmıştır (Görsel 6.4). Katı ürün miktarı, çıkartılan elyafın tartılmasıyla bulunmuştur. Gaz ürün toplama haznesinin vanası kapatılarak reaktörden çıkartılmıştır.



Görsel 6.4. *Pirolizden Elde Edilen Katı Ürün*

Piroliz ürünlerinin verim hesapları aşağıdaki formüller kullanılarak yapılmıştır.

$$\begin{aligned} \text{O.M.M} &= X-10*(\%k\ddot{u}l+\%nem) \\ \text{Sıvı ürün verimi} &= a/OMM*100 \\ \text{Katı verimi} &= b-10*(\%k\ddot{u}l)/OMM*100 \end{aligned} \quad (6.3)$$

Burada;

O.M.M: Organik madde miktarı

X: Pirolize konulan örnek miktarı

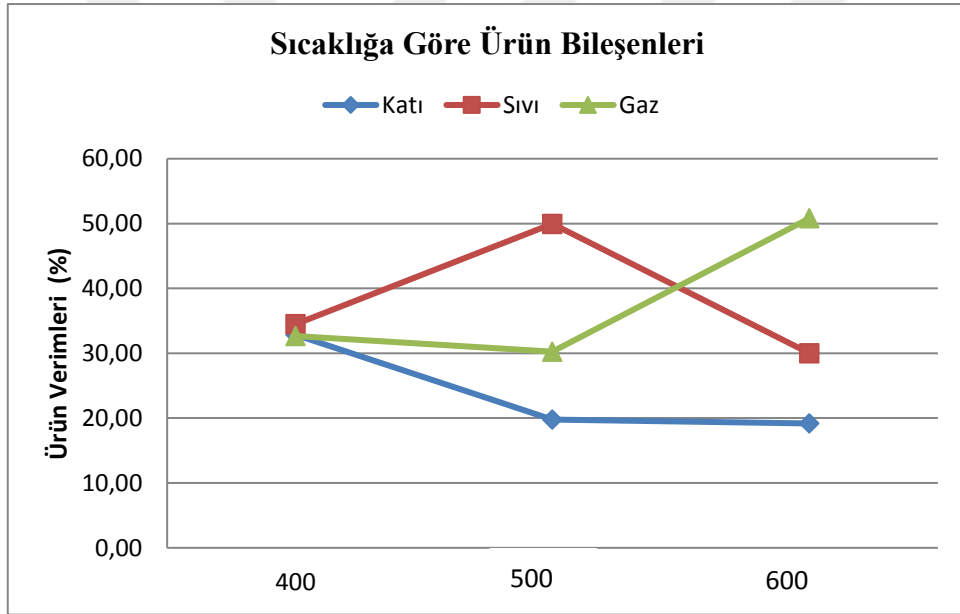
a: Piroliz sonucu elde edilen sıvı ürün

b: Piroliz sonucu elde edilen katı madde miktarı

Farklı sıcaklıklardaki piroliz sonucunda elde edilen ürün verimleri Tablo 6.3'te verilmiştir. En yüksek katı ürün verimi bozunmanın düşük olmasının beklendiği 400 °C'de elde edilirken en yüksek sıvı ve gaz ürün verimleri sırasıyla 500 ve 600 °C'de gerçekleşmiştir. Söz konusu sonuçlar literatürdeki çalışmalarla da benzerlik göstermektedir (Giorgini ve ark. 2016)

Tablo 6.3. CTP'lerin farklı proses sıcaklıklarında pirolizi ürün verimleri

Ürün Bileşimi Proses Sıcaklığı (°C)	Katı Ürün (%)	Sıvı Ürün (%)	Gaz Ürün (%)
400	32,85	34,47	32,68
500	19,79	49,96	30,25
600	19,18	30,01	50,81



Şekil 6.1. Sıcaklığa göre ürün verimleri

6.3. Elementel Analiz İle Ürün Özelliklerinin Belirlenmesi

Kimyasallar, plastikler, reçineler, lastikler ve homojen olan bütün organik bileşiklerde bulunan karbon, hidrojen, azot, kükürt elementlerinin miktarı oransal olarak elementel analiz cihazı ile belirlenmektedir. Elementel analiz cihazı ortalama 1-10 mg katı ve sıvı mikro örnekleri yakma tekniği üzerine çalışır. Ağırlığı bilinen bir örnek 1000-1500 °C arasındaki sıcaklıkta oksijenli ortamda katalitik yakma yöntemi ile yakılır ve açığa çıkan gazlar karbon, azot ve hidrojen, bazen de kükürt ve oksijen içeren kolonlarda tutulur ve ilk verilen maddenin kütlesi ile kolonlarda tutulan elementlerin

kütleleri arasındaki oran yüzde olarak verilir. Çalışmada, piroliz edilecek CTP'nin, katı ürünün ve sıvı ürünün elementel analizi, Eskişehir Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Katı Atık Yönetimi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan LECO TruSpec CHNS-O Elementel Analiz Cihazı'nda (Görsel 6.5) yapılmıştır. CTP ve katı ürüne ait elementel analiz sonuçları Tablo 6.4'de verilmiştir.



Görsel 6.5. *Elementel Analiz Cihazı*

Tablo 6.4. *CTP ve Katı Ürün Elementel Analizi*

	CTP	400 °C	500 °C	600 °C
Ağırlıkça (%)				
Karbon	49,32	21,925	6,41	8,76
Hidrojen	4,28	0,195	0,13	<0,001
Azot	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Kükürt	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001

Yapılan elementel analizi sonucu elde edilen veriler kullanılarak ürünlerin ısııl değerini Dulong formülü ile hesaplamak mümkündür. Sıvı ürüne ait elementel analiz sonuçları ve ısııl değerler Tablo 6.5'de verilmiştir.

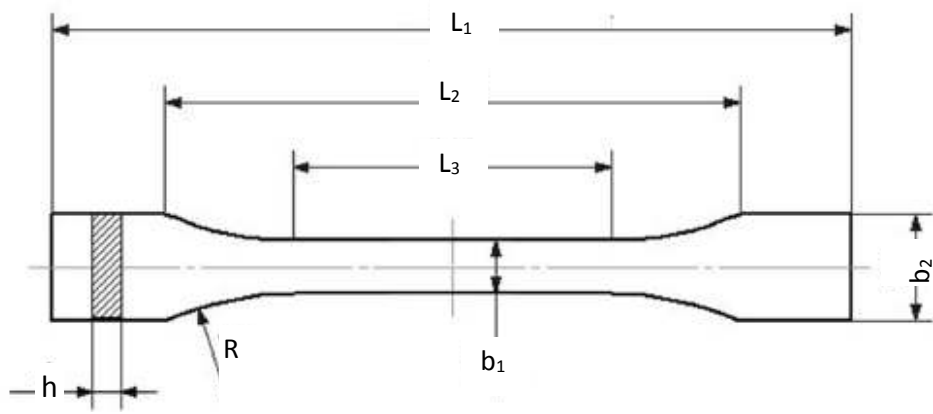
$$\text{Isıl Değer [kJ / kg]} = 337C + 1428(H - O/8) + 9S \quad (\text{Rouf,2011}) \quad (6.4)$$

Tablo 6.5. *Sıvı Ürünün Elementel Analizi*

	400 °C	500 °C	600 °C
Ağırlıkça (%)			
Karbon	67,89	66,66	70,36
Hidrojen	6,11	6,49	6,74
Azot	<0,001	<0,001	<0,001
Kükürt	<0,001	<0,001	<0,001
Oksijen	26,00	26,85	22,9
Isıl değer (kcal/kg)	6440	6439	6989

6.4. Elde Edilen Cam Elyaftan CTP Levha Kalıplanması

Piyasadan temin edilen CTP'nin farklı sıcaklıklarda pirolizi ile elde edilen cam elyaflar, el yatırması yöntemiyle polyester reçine ile tekrar kalıplanmıştır. Kalıplanan CTP'lerden; TS EN ISO 527-4 2007-02 Plastiklerin Çekme Özelliklerinin Tayini Bölüm 4: İzotropik ve ortotropik elyaf takviyeli plastik kompozitler için deney şartlarında ölçüleri belirtilen çekme çubukları oluşturulması hedeflenmiştir. El yatırması yöntemi ilk olarak alçı kalıp içinde uygulanmıştır. 18x8 cm ölçülerinde alçıdan ana kalıplar oluşturulmuş, oluşturulan ana kalıpların içerisi TS EN ISO 527-4 standardı 6. maddede (Şekil 5.3) belirtilen ölçüler alçı içerisinde oyularak CTP kalıpları oluşturulmuştur. Kalıpların yüzeyi zımparalanarak pürüzsüz olması sağlanmıştır.



		Ölçüler (mm)
L_1	Toplam Uzunluk	≥ 150
L_2	Çeneler Arası Mesafe	$90 \pm 0,5$
L_3	Dar Parelel Kenarlı Kısım Uzunluğu	$60 \pm 0,5$
b_1	Dar Kısım Genişliği	$10 \pm 0,2$
b_2	Uçlardaki Genişlik	$20 \pm 0,2$
h	Kalınlık	2-10
R	Yarıçap	≥ 60

Şekil 6.2. TS EN ISO 527-4 Standardı Çekme Çubuğu Ölçüleri

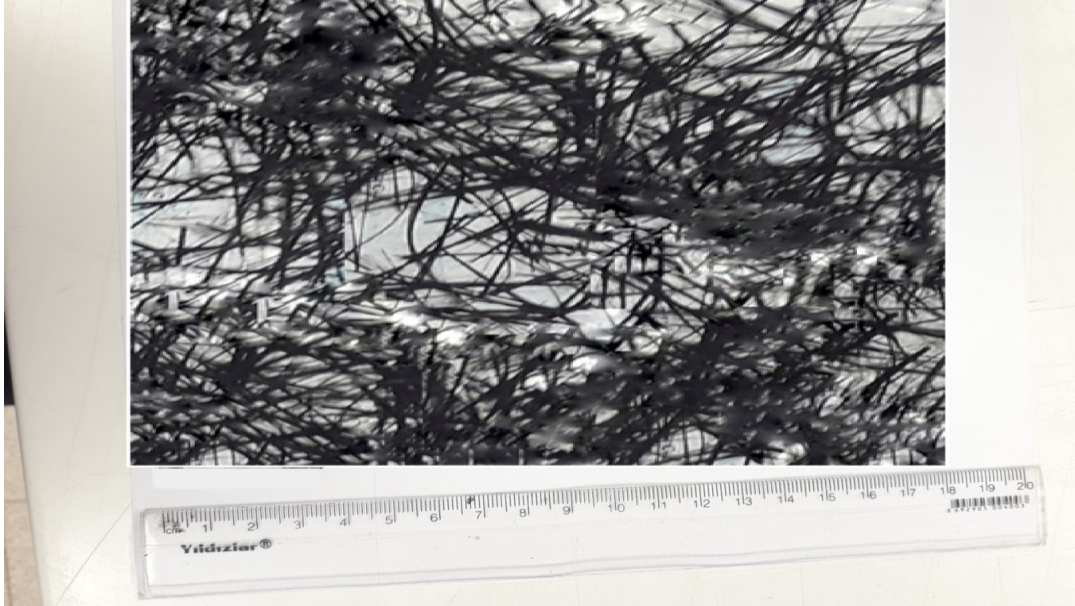
Bir taraftan polyester reçine ile %2 oranında sertleştirici olarak kullanılan metil etil keton (MEK) hava kabarcığı kalmayacak şekilde karıştırılmıştır. %25 cam elyaf oranında döküm yapabilmek için özgül ağırlık $1,215 \text{ g/cm}^3$ (http-9, 2019) olarak alınmış ve kalıp hacmi de kullanılarak gerekli elyaf miktarı hesaplanmıştır. Toplam yüzey alanı $22,5 \text{ cm}^2$ hacmi ise $4,5 \text{ cm}^3$ olan kalıp için $1,367 \text{ g}$ elyaf hesaplanmıştır ve hassas terazide tartılmıştır. Zımparalanan alana CTP yüzey görünüm kalitesini arttırmak amacıyla jelkot sürülmüştür. Jelkot sertleştikten sonra takviye malzemesi olan ve tartılan cam elyaflar kalıba serilmiştir. MEK katılan polyester reçine, elyaf üzerine dökülerek fırça ile dağıtılmış ve hava kabarcıkları giderilmiştir. Daha sonra kalan elyaflar da serilip üzerine reçine dökülmüştür. Kabarcık alma işlemi tekrar uygulanmıştır. Daha sonra kalıp oda sıcaklığında sertleşmeye bırakılmıştır. Sertleşen CTP, yaklaşık 4 saat sonra kalıptan çıkarılmıştır. Bu işlemler 400°C , 500°C ve 600°C piroliz sıcaklıklarında elde edilen elyaflar için ayrı ayrı uygulanmıştır.

Alçı kalıp içine yapılan dökümlerde elyafların, kalıp genişliğinden uzun olmasından dolayı homojen dağılım gerçekleşmemiştir ve saçaklı yapı oluşmuştur. (Görsel 6.6)



Görsel 6.6. Alçı Kalıptan Çıkarılan CTP

Pirolizden elde edilen elyaflar ile yine el yatırması yöntemiyle düz bir kalıp üzerine döküm yapılmasına karar verilmiştir. Elyaf ve reçine oranları, alçı kalıp yöntemindeki gibi hesaplanarak gerekli tartımlar yapılmıştır. Sertleştirici ilave edilen polyester reçine hava kabarcığı kalmayacak şekilde karıştırılmıştır. Kalıp yüzeyine sürülen jelkotun kurummasından sonra tartılan elyaflar kalıp üzerine serilmiştir. Üzerine reçine dökülerek fırça ile kabarcıklar alınmıştır. Elyaf serme ve reçine dökme işlemi bir kat daha uygulandıktan sonra istenilen kalınlığın oluşması için kalıbın üst kısmı kapatılarak oda sıcaklığında sertleşmesi için 4 saat bekletilmiştir. Düz levha şeklinde elde edilen yeni CTP'ler (Görsel 6.7) TS EN ISO 527-4 standardında belirtilen ölçülerde kesilmiştir. (Görsel 6.8) Bu işlemler 400 °C, 500 °C ve 600 °C piroliz sıcaklıklarında elde edilen elyaflar için ayrı ayrı uygulanmıştır.



Görsel 6.7. Düz kalıba dökülmüş CTP

Pirolizden elde edilen elyaflarla elde edilen CTP'lerin çekme mukavemeti değerinin kıyaslanabilmesi için elyaf takviyesi olmayan polyester reçine dökülmüştür.

Düz kalıp üzerine sürülen jelkotun kurumasından sonra üzerinde dökülen MEK karışımı reçinenin kabarcıkları fırça ile alınmıştır. Kalıbın üst kısmı kapatılarak oda sıcaklığında sertleşmesi için 4 saat bekletilmiştir. Düz levha şeklinde elde edilen yeni CTP levha TS EN ISO 527-4 standardında belirtilen ölçülerde kesilmiştir (Görsel 6.8).



Görsel 6.8. Düz kalıplardan kesilen 400, 500, 600 °C CTP'leri ve Elyafsız CTP

6.5. Çekme Mukavemeti Testi

Çekme mukavemeti testi malzemelerin mekanik özelliklerini belirlemek amacıyla kullanılan en yaygın test yöntemlerinden birisi olarak bilinmektedir. Testte malzemenin statik ve yavaş uygulanan bir yüke karşı dayanımı ölçülür. Malzemelerin statik yük altındaki mekanik özelliklerinin belirlenmesi, mekanik davranışlarına göre sınıflandırılması ve malzeme seçimi amacıyla yapılır.

Bu çalışmada piroliz sonrası geri kazanılan cam elyaf ile dökülen ve elyafsız dökümü yapılan polyester reçine levhalarından kesilen çekme çubukları teste tabi tutulmuştur. TS EN ISO 527-4 Standardına göre kesilen çekme çubuklarının çekme mukavemeti testi; Eskişehir Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Metal Süreçleri Laboratuvarında bulunan INSTRON 5581 Mekanik Test Cihazında yapılmıştır (Görsel 6.9).



Görsel 6.9. *INSTRON 5581 Mekanik Test Cihazı*

Hazırlanan çekme çubuklarının uzunluk, dar kısım genişliği ve kalınlık değerleri elektronik kumpas ile ölçülerek standartta belirtilen ölçüleri sağlayıp sağlamadığı kontrol edilmiştir. Ölçüler her test öncesi cihaza bağlı bilgisayardaki BluHill programına kayıt edilmiştir. Ölçüsü alınan çekme çubuğu TS EN ISO 527-4 Standardına göre test cihazının çenelerine dikey şekilde yerleştirilip sıkıştırılmıştır. (Görsel 6.10) 50 kN'luk çenelere sabitlenen çekme çubuğuna 2 mm/dk çekme hızında kuvvet (yük) uygulanmıştır. Numunede kopma meydana gelene kadar çekme kuvveti uygulanması devam etmiştir.



Görsel 6.10. Çekme Mukavemeti Testi

Kuvvetin uygulanması boyunca standart kesitteki uzama miktarı uygulanan kuvvete karşılıklı şekilde BluHill programında kayıt edilir. Uzama miktarındaki veriler aşağıdaki denklem kullanarak mühendislik deformasyonunu (ε) belirlemede kullanılır:

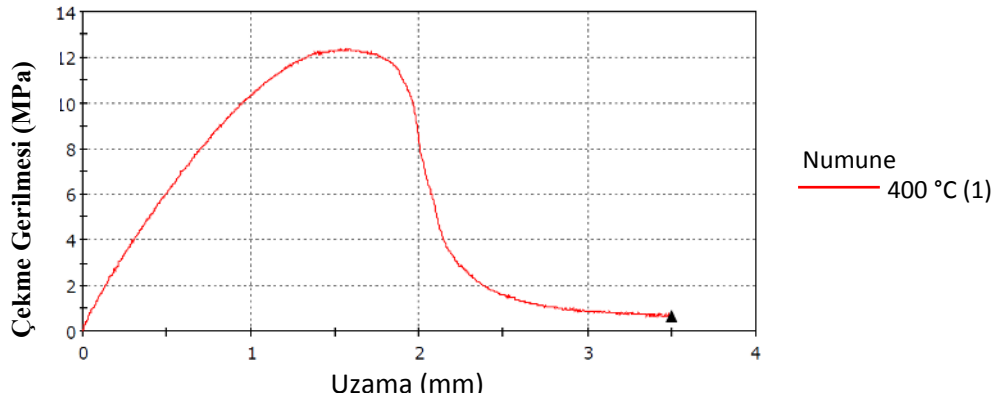
$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (\text{Ferdinand, 2017}) \quad (6.5)$$

ΔL boydaki uzama, L_0 başlangıç uzunluğu ve L de son uzunluktur. Aşağıdaki denklemle de kuvvet verileri kullanılarak mühendislik gerilmesi, σ hesaplanır:

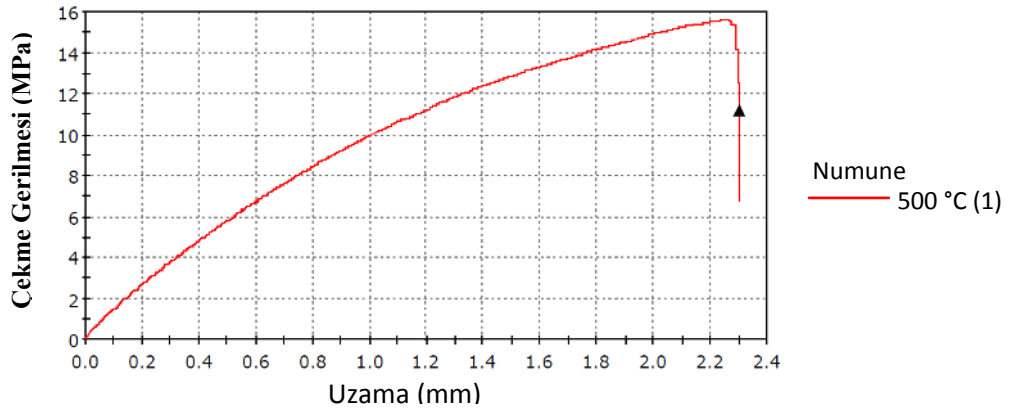
$$\sigma = \frac{Fn}{A} \quad (\text{Ferdinand, 2017}) \quad (6.6)$$

F kuvveti, A da standart kesit alanını göstermektedir. Program, kuvvet arttıkça bu hesaplamaları yapmakta ve bu verilerden bir gerilme-uzama eğrisi çıkarır.

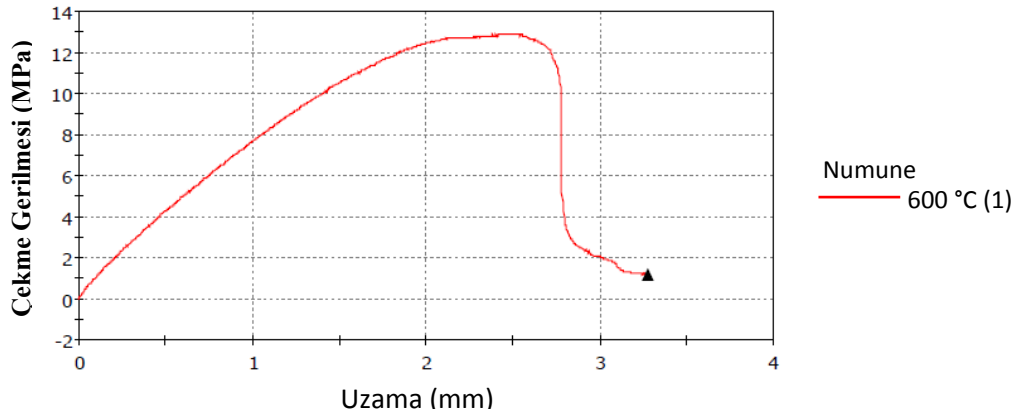
Programın yaptığı hesaplamalar sonrasında elde edilen eğriler Şekil 6.4 - Şekil 6.7 arasında verilmiştir.



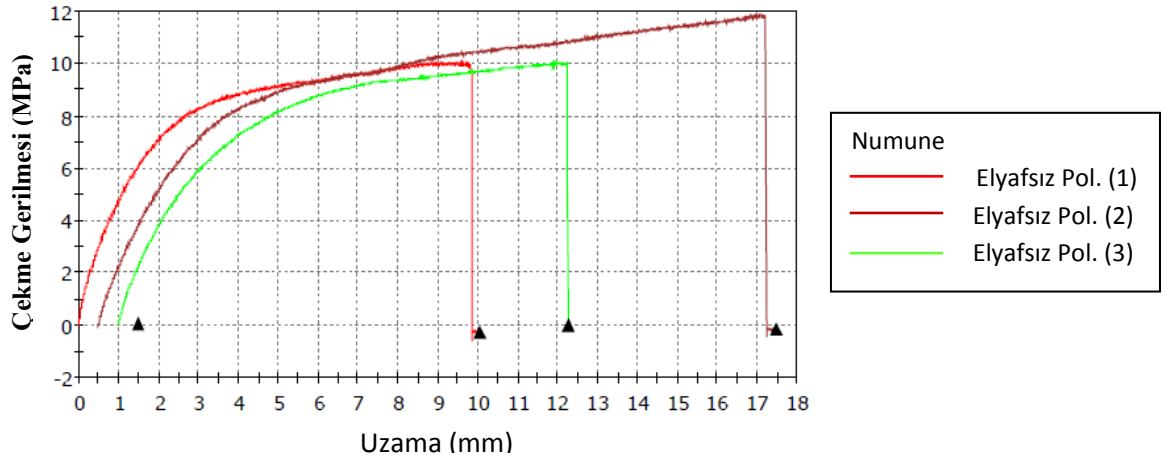
Şekil 6.3. 400°C Elyafli CTP Çekme Testi



Şekil 6.4. 500°C Elyafli CTP Çekme Testi



Şekil 6.5. 600°C Elyafli CTP Çekme Testi



Şekil 6.6. Elyafsız Polyester Numunelerine Ait Çekme Testleri

El yatırma yöntemiyle elde edilen CTP'lerden kesilen çekme çubuklarının bazılarında hava kabarcıklarının olduğu tespit edilmiştir. Bu çubuklar yine de çekme testine tabi tutulmuştur. 500 °C 2. ve 4. numuneleri ile 600 °C 3. numunesindeki hava kabarcıkları çekme testinde anlamlı sonuçlar vermediği için Tablo 6.6'da gösterilmemiştir.

Tablo 6.6. Numunelerin Çekme Gerilmesi Değerleri

Numune	Çekme Gerilmesi (Mpa)
Elyafsız Polyester	10,142
Elyafsız Polyester	11,848
Elyafsız Polyester	10,118
Elyafsız Polyester (Ort.)	10,703
400°C Elyafı CTP	12,342
400°C Elyafı CTP	11,522
400°C Elyafı CTP	15,598
400°C Elyafı CTP (Ort.)	13,154
500°C Elyafı CTP	15,630
500°C Elyafı CTP	15,012
500°C Elyafı CTP (Ort.)	15,321
600°C Elyafı CTP	12,890
600°C Elyafı CTP	12,865
600°C Elyafı CTP (Ort.)	12,878

7. SONUÇ

Atık yönetiminin ve kaynakların sürdürülebilir bir şekilde kullanımı gün geçtikçe önem kazanmasıyla üzerinde çalışılan konularda çeşitlilik göstermeye başlamıştır. Üretim ve kullanım alanı giderek artan kompozit ürünler de bunlardan birisidir. Bu çalışmada ekonomiye tekrar kazandırılması hedeflenen kompozit bir ürün olan CTP atığının geri dönüşüm yöntemleri incelenmiştir.

CTP atıklarının geri dönüşümü için; Mekanik Geri Dönüşüm, Yakma, Piroliz ve Kimyasal Geri Dönüşüm yöntemleri Çok Ölçütlü Karar Verme Tekniği ile irdelenmiştir. ANP yöntemine bağlı olarak Super Decisions yazılımıyla oluşturulan model sonrasında 4 yöntem içerisinde % 32,52 oranla en uygun yöntem piroliz olarak belirlenmiştir. Oksijensiz ortamda organik bileşenlerin yanma olmadan termal bozunumu ile hava kirliliği etkilerinin olmaması ve lif elde edilmesi pirolizin en uygun yöntem olmasındaki ana sebeplerdir.

Örnek olarak alınan CTP atığı ile farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen piroliz işlemi sonrası oluşan sıvı ürün miktarının farklılık gösterdiği fakat elementel analiz yapıldığında benzer içeriklerde olduğu tespit edilmiştir. Karbon içeriğinin yaklaşık %4, hidrojen içeriğinin ise yaklaşık %0,5 oranında değişiklik gösterdiği saptanmıştır. 400 °C, 500 °C ve 600 °C’de gerçekleştirilen piroliz işlemi sonrasında elde edilen sıvı ürünün ısı değeri sırasıyla 6440 kcal/kg, 6439 kcal/kg ve 6989 kcal/kg olarak hesaplanmıştır. Enerji elde etmek amacıyla yaygın kullanılan bir yakıt olan fuel oil’in ısı gücü 9.200 kcal/kg’dır (Ünal, 2001). Piroliz sonrası elde edilen sıvı ürünün ısı değeri, piroliz sıcaklığı ile değişmekle beraber fuel oil’in ısı değerinin %70 - % 76’sını karşılamaktadır.

Piroliz sonrası elde edilen katı ürünün tekrar kullanılabilir olduğu elde edilen yeni CTP’lerin mukavemet testi ile gösterilmiştir. Yapılan çekme mukavemeti testleri sonrasında; 500 °C piroliz sıcaklığında elde edilen elyaftan dökümü yapılan CTP’nin, elyafsız polyester döküme göre yaklaşık olarak % 43,15 daha fazla mukavemete sahip olduğu ortaya çıkmıştır. Geri dönüştürülebilir cam elyaflar üzerindeki karbon kalıntısından dolayı siyah renklidir. Elyafra uygulanacak oksidasyon işlemi ile rengi beyazlatılabilmektedir. Siyah renkli elyaf ile yarı saydam CTP elde etmek mümkündür. Bu tür levhalar ışık geçirgenliğinin az olması istenilen kimyasal ve patlayıcı

depolarında, hayvan barınaklarında kullanılabilir. Ayrıca elyaf katkılı betonlarda kullanılabilir durumdadır.

Sonuç olarak bu tezde, üretiminde yüksek enerji kullanılan cam elyafın fiziksel özelliklerini kaybetmeden geri kazanılması ve yüksek kalorifik değerli sıvı ürün eldesi ile pirolizin CTP atıklarından değerli ürünler ve enerji geri kazanımı için son derece uygun bir yöntem olduğu kanıtlanmıştır. Çok Ölçütlü Karar Verme tekniği ile de öncelikli yöntem olarak belirlenen pirolizin, sürdürülebilir, ekonomik ve çevreci bir yöntem olduğu tespit edilmiştir.



KAYNAKLAR

- Albers, H., 2009. Recycling of Wind Turbine Rotor Blades - Fact or Fiction DEWI Magazine, 34, pp.32–41
- ARICASOY,O.,(2006), Kompozit Sektör Raporu”, İTO-0017049, İstanbul Ticaret Odası Yayınları, 25-29
- Asmatulu, E., Twomey, J. & Overcash, M. (2014). Recycling of fiber-reinforced composites and direct structural composite recycling concept. J. of Comp. Mat. 48(5): 593-608.
- Bartholomew K. (2004), Fiberglass Reinforced Plastics Recycling, report12-04
- Bledzki A K., Sperber V., Theis S., Gassan J. & Nishibori S (1999), Holzgefüllte Thermoplaste als Alternative für Naturholz, Gummi Fasern Kunststoffe, 52 294-296
- Buggy M, Farragher L & Madden W. J (1995) Mater Process Technol 55: 448–56.
- Cam Elyaf Sanayi A.Ş. (2006) CTP Teknolojisi Kitabı 1-127
- Chawla, K. K.(1998): *Composite materials. Science and Engineering*, Springer, New York.
- CTP-SANDER (2005), *Cam Elyaf Takviyeli Plastik Sanayicileri Derneği Dergisi Bülten Sayı:1*
- Cunliffe A. M., Williams P. T., (2003) Characterisation of products from the recycling of glass fibre reinforced polyester waste by pyrolysis.
- Derosa, R. & Telfeyan, E. (2005), Current State of Recycling Sheet Molding Compounds and Related Materials. J. of Thermoplas. Comp. Mat., 18(3):219-240.
- Eker A. (2008), Plastik Matrisli Kompozitler, Yıldız Teknik Üniversitesi Ders Notları, İstanbul.
- Enşici A.(2004). Polimer Esaslı Kompozit Malzemeler ve Ürün Tasarımında Kullanımları, İstanbul Teknik Üniversitesi Ders Notları, İstanbul.

- Ferdinand P.B. (2017), Cisimlerin Mukavemeti, Literatür Yayıncılık; 3. baskı Syf. 5
- GIORGINI L. (2016) Pyrolysis of Fiberglass/Polyester Composites: Recovery and Characterization of Obtained Products.
- Göze EA. (2008), Analitik Serim Süreci ile Sürdürülebilir Bir Üçüncü Parti Lojistik Servis Sağlayıcısı Seçimi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2008.
- Hacıaloğlu İ.H. (2011), Cam Elyafı Takviyeli Plastik Sanayicileri Derneği Sektörün Neresinde, CTP SANDER.
- http-1 : <http://www.eurocomposite.com.tr/tr/aboutmat.html> , erişim tarihi: 24.02.2017
- http-2: https://www.avk-tv.de/files/20181115_avk_ccev_market_report_2018_final.pdf erişim tarihi: 31.07.2019
- http-3 : <http://www.netcomposites.com/education.asp?sequence=53> erişim tarihi: 30.07.2019
- http-4: <http://www.poliset.net/teknolojiler/pultruzyon> erişim tarihi:03.06.2019
- http-5: <http://www.fiberpull.com/uretimteknolojileri.html> erişim tarihi:03.06.2019
- http-6: <http://www.enerjiatlasi.com/ruzgar> erişim tarihi:25.11.2018
- http-7: <http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Ruzgar> erişim tarihi:25.11.2018
- http-8:<http://www.turkchem.net/cam-elyaf-takviyeli-polyester-ctp-atiklarinin-geri-kazanimi.html> erişim tarihi: 06.08.2019
- http-9: <http://fibrosan.com.tr/urun-fibroser.html> erişim tarihi: 06.09.2018
- Işık A. (2008) “Kompozit Malzemeden İmal Edilmiş Bir Takviye Elemanının Eğilme ve Burulma Yüğü Altında Deneysel ve Sayısal Olarak İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi
- İNKAYA,S.,(2011)”Dünya’da ve Türkiye’de Kompozit Sektörü”, Mühendis ve Makina, Cilt:52, Sayı: 613, 31-34
- Kao C. C., Ghita O. R., Hallam K. R., Heard P. J. & Evans K. E.(2012), Mechanical Studies of Single Glass Fibres Recycled From Hydrolysis Process Using Sub-Critical Water, Composites Part A, 43, 398-406.

- Kennerley JR, Kelly RM, Fenwick NJ, Pickering SJ & Rudd CD.(1998), Composites, Part A; 29:839–45.
- Kostopoulos V., Fotiou I. & Loutas T. (2008), Recycling and Reuse of Glass-Polyester Composite Materials. An Experimental Study. Department of Mechanical Eng. and Aeronautics, University of Patras, Proceedings of the Polymer Processing Society 24th Annual Meeting-PPS-24 Salerno (Italy)
- Kök D & Aksu G. (2013), “Müşteri kredi değerliliğinin belirlenmesinde analitik ağ süreci kullanımı: bir model önerisi”. *Muhasebe ve Finansman Dergisi*, 59, 167-185.
- Larsen K. (2009), Recycling wind turbine blades, renewable energy focus, *Elsevier* 2009 Volume 9, Issue 7, Pages 70-73,
- Mazumdar, S. K., 2002. Composite Manufacturing Materials, Product and Process Engineering, CRC Press LLC, Florida.
- Nystrom B. (2002), Energy recovery from composite materials. Seminar on recycling of composite materials, IFP SICOMP, Molndal, Sweden.
- Oliveux G., Bailleul J. & Salle E.G. (2012), Chemical recycling of glass fibre reinforced composites using subcritical water.
- ONAT, A., (2015) Sakarya Üniversitesi, Metalurji Programı Ders Notu.
- OTABATMAZ, A.İ., (2007), “Kompozit Malzemeler - Üretim Yöntemleri - Ürünler - Uygulamalarda Yaşanan Sorunlar ve Çözümler”, TEMSA, 42-61
- Özkan A. (2008), Kentsel katı atık yönetim sistemlerinin oluşturulmasında farklı yönetim sistemlerinin oluşturulmasında farklı karar verme tekniklerinin kullanımı, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Palmer, J. (2009). Mechanical Recycling of Automotive Composites for Use as Reinforcement in Thermoset Composites (PhD Thesis), University of Exeter, May
- Papadakis, N. (2010), Designing composite wind turbine blades disposal recycling and reuse, in: V. Goodship (Ed.), Management, Recycling and Reuse of Waste Composites, WP and CRC Press, Cambridge, UK, 443–457.

- Pickering S.J., Kelly RM, Kennerley JR, Rudd CD & Fenwick NJ. (2000), *Compos Sci Technol*;60:509–23.
- Pickering S. J. (b.t) (2009), *Recycling of Composites-The University of Nottingham*.
- Pickering S.J. (2006), *Recycling technologies for thermoset composite materials* current status, *Composites: Part A* 37, 1206–1215, 11.04.2009,
- Quadrini F., Bellisario D. & Santo L. (2015), *Molding articles made of 100% recycled fiberglass*
- Rouf, Md. A., "Prospect of Electric Energy from Solid Wastes of Rajshahi City Corporation: A Metropolitan City in Bangladesh", 2nd International Conference on Environmental Engineering and Applications IPCBEE, vol.17, 2011.
- ReFiber ApS (1977), *Material and Thermal Recycling of Wind Turbine Blades and other Fibreglass items by ReFiber ApS*.
- Saaty T. (2005), *Theory and Applications of the Analytic Network Process: Decision Making with Benefits, Opportunities, Costs and Risks*. Pittsburg, USA, RWS Publications.
- Schinner G, Brandt J & Richter H. J (1996) *Thermoplast Compos Mater* 9:239–45.
- Sims, G. & Bishop, G. (2001), *UK Polymer Composites Sector: Foresight Study and Competitive Analysis*.
- Şimşek Y.E. (2006), *C3 enerji bitkisi olan enginar (cynara cardunuculus l.) saplarının pirolizi ve biyoyakıt üretiminin incelenmesi*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri, Eskişehir.
- Şişecam Faaliyet Raporu 2017, Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları Anonim Şirketi 16-56.
- T.C. Bilim Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı Sanayi Genel Müdürlüğü, *Sektörel Raporlar ve Analizler Serisi Cam Sanayi Sektörü Raporu 2014/1*.
- T.C Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, *Atık Yönetimi Yönetmeliği*.
- TSE, TS EN ISO 527-4 2007-02 *Plastiklerin Çekme Özelliklerinin Tayini Standardı*.

- Tittarelli, F. (2013). Effect of low dosages of waste GRP dust on fresh and hardened properties of mortars: Part 2. *Const. And Build. Mat.*, 47:1539-1543.
- Torres A., Marco I., Caballero BM., Laresgoiti MF., Cabrero MA. & Chomon MJ., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2000;58/59:189–203.
- Turner T.,Warrior N.& Pickering S. (2008), High Performance Automotive Composite Materials from Recycled Carbon Fibres, Low Carbon Generation.
- Tzeng GH. & Huang JJ. (2011), Multiple Attribute Decision Making. Methods and Applications. USA, CRC Publishers.
- Ünal H., (2001), Plastik Atıkların Geri Kazanımı. Sakarya Üniv.Tek.Eğitim .Fakültesi Temmuz -Ağustos 2001-*PAGEV-Plastik Dergisi*, 114-122
- Yoon K. Y., Kim Y. S., Lee S. H., (2008) Developing an Extracting Method of Laminated Glass-fiber from FRP Boats

EKLER

Tez Hazırlama Kontrol Listesi

	Evet	Hayır
Tez, “Tez Yazım Kılavuzu”na uygun olarak yazıldı.	☐	☐
Dış kapak ve iç kapak sayfası eklerde belirtilen şekilde düzenlendi.	☐	☐
Ön sayfalar i, ii, iii şeklinde Romen rakamları ile numaralandırıldı.	☐	☐
Dizinler, “Tez Yazım Kılavuzu”na göre sıralandı ve metin içindeki yerleşime göre sayfa numaraları verildi.	☐	☐
Özet ve Abstract hazırlandı.	☐	☐
Onay sayfası “Tez Yazım Kılavuzu”na uygun olarak hazırlandı ve imzalatıldı.	☐	☐
Etik ilke ve Kurallara Uygunluk Beyannamesi sayfası imzalandı.	☐	☐
Simgeler, kısaltmalar, tablolar ve şekillerin tamamı kontrol edilerek ilgili dizinde gösterildi.	☐	☐
Ana metinde harf karakteri, harf büyüklüğü ve satır aralıkları “Tez Yazım Kılavuzu”na uygun olacak şekilde düzenlendi.	☐	☐
Görsel öğeler, tablolar (çizelgeler), şekiller ve denklemler metin içine “Tez Yazım Kılavuzu”na uygun şekilde yerleştirildi.	☐	☐
Kaynakça “Tez Yazım Kılavuzu”na göre düzenlendi.	☐	☐
Kaynakların tamamına tez içerisinde atıfta bulunularak kaynakça bölümünde yer verildi.	☐	☐
Etik Kurul onayı gerekli ise teze eklendi. (Etik Kurul onayı gerekmiyorsa yandaki “HAYIR” kutucuğunun altına “YOK” yazılacak).	☐	☐
Anket, görüşme veya veri formları kullanıldıysa ilgili kurumlardan alınan izin yazıları ve formlar teze eklendi. (Bu formlar kullanılmadıysa yandaki “HAYIR” kutucuğunun altına “YOK” yazılacak).	☐	☐
Ekler “Tez Yazım Kılavuzu”nda belirtildiği şekilde sunuldu. (Ek kullanılmadıysa yandaki “HAYIR” kutucuğunun altına “YOK” yazılacak).	☐	☐

“Cam Elyaf Takviyeli Polyester Atıklarının Farklı Yöntemlerle Değerlendirilmesi” başlıklı Tez, yukarıdaki listede yer alan konularla ilgili olarak tarafımızca kontrol edilmiş ve gerekleri yerine getirilmiştir.

21.08.2019

Gökhan KOÇAK

Prof. Dr. Aysun ÖZKAN

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Gökhan KOÇAK
Doğum Yeri/Yılı : Altındağ/1988
Yabancı Dil : İngilizce
e-posta : gokhankoak@gmail.com.tr

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

2010, Akdeniz Üniversitesi, Çevre Mühendisliği
2011, Genesis Grup Danışmanlık
2012, Mavi Sinerji Çevre ve Danışmanlık
2014, T.C Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Amasya İl Müdürlüğü
2014, MKE Kurumu Kapsül Fabrikası Müdürlüğü

Mesleki Birlik/Dernek/Kuruluş Üyelikleri:

2010, Tmmob Çevre Mühendisleri Odası, Ankara
2014, Doğa Derneği, Ankara