

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

83267

LİF VE KAĞIT TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

BUĞDAY (*Triticum durum L.*) SAPLARINDAN SÜLFAT YÖNTEMİYLE  
KAĞIT HAMURU ÜRETİM KOŞULLARININ BELİRLENMESİ

Orm. End. Müh. Saim ATEŞ

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde

"Orman Endüstri Yüksek Mühendisi"

Ünvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 08.01.1999

83267

Tezin Savunma Tarihi : 04.02.1999

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. İlhan DENİZ

Jüri Üyesi : Doç. Dr. Mustafa USTA

Jüri Üyesi : Doç. Dr. Gürsel ÇOLAKOĞLU

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Asım KADIOĞLU

Trabzon 1999

TC YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANİZASYON MERKEZİ

## ÖNSÖZ

SEKA-Afyon Kağıt Hamuru Üretim ve Ağartma Fabrikası'nda yaşanan problemlere çözüm getirmek, ayrıca buğday samanına ait optimum pişirme parametrelerini belirlemek amacıyla hazırlanan bu çalışma K.T.Ü. Orman Fakültesi, Lif ve Kağıt Teknolojisi Anabilim Dalı laboratuvarlarında hazırlanmıştır.

Araştırma süresi boyunca danışmanlığımı yürüten ve bu sırada ilgi ve yardımlarıyla desteklerini esirgemeyen değerli hocam Yrd. Doç. Dr İlhan DENİZ'e teşekkür etmeyi bir görev bilirim.

Ayrıca çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen ve tavsiyelerinden yararlandığım saygıdeğer hocalarım Doç. Dr. Mustafa USTA ve Doç. Dr. Hüseyin KIRCI'ya teşekkür ederim.

Bunun yanında laboratuvar çalışmalarında yardımlarını gördüğüm Arş. Gör. Zehra ODABAŞ ve Arş. Gör. Esat GÜMÜŞKAYA ile birlikte tez yazımında emeği geçen Arş. Gör. Ali TEMİZ'e teşekkür ederim.

Saim ATEŞ

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa No

ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	VII
SUMMARY.....	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
TABLolar DİZİNİ.....	X
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Buğday Saplarından Kağıt Hamuru Elde Edilmesinde Kullanılan Yöntemler.....	3
1.2.1. Kireç Kaymağı İle Muamele.....	4
1.2.2. Soda Yöntemi.....	4
1.2.3. Sülfat Yöntemi.....	5
1.2.4. Monosülfat Yöntemi (NSSC).....	6
1.2.5. Pomilio Yöntemi.....	7
1.2.6. Kimyasal Mekanik Yöntemi.....	8
1.2.7. Esher-Wyss CMP Yöntemi.....	9
1.2.8. HF Yöntemi.....	10
1.2.9. Saica Yöntemi.....	10
1.2.10. NACO Yöntemi.....	11
1.3. Sülfat Pişirmesinin Kimyası.....	12
1.3.1. NaOH'ın Etkisi.....	12
1.3.2. Na <sub>2</sub> S'in Etkisi.....	14
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	18
2.1. Materyal.....	18
2.1.1. Araştırma Materyalinin Üretim Potansiyeli ve Seçimi.....	18
2.1.2. Makarnalık Buğdayın Özellikleri.....	20
2.2. Metot.....	21

2.2.1. Kimyasal Analizlere Ait Yöntemler.....	21
2.2.1.1. Holoselüloz Oranı .....	22
2.2.1.2. Selüloz Oranı .....	22
2.2.1.3. Lignin Oranı.....	23
2.2.1.4. Alfa-Selüloz Oranı .....	23
2.2.1.5. Kül Oranı .....	24
2.2.1.6. Alkol-Benzende Çözünürlük .....	24
2.2.1.7. Silis ve Silikatlar.....	24
2.2.1.8. % 1'lik NaOH'da Çözünürlük .....	24
2.2.1.9. Sıcak Suda Çözünürlük .....	25
2.2.1.10. Soğuk Suda Çözünürlük.....	25
2.2.2. Sülfat Yöntemiyle Buğday Saplarından Kağıt Hamuru Elde Edilmesinde Uygulanan Deney Planı .....	26
2.2.3. Kağıt Hamuru ve Deneme Kağıtlarının Elde Edilmesinde Uygulanan Yöntemler .....	27
2.2.3.1. Kağıt Hamuru Elde Edilmesinde Uygulanan Yöntemler.....	27
2.2.3.2. Elde Edilen Kağıt Hamurlarından Deneme Kağıdı Yapımında Uygulanan Yöntemler.....	27
2.2.3.3. Deneme Kağıtlarına Uygulanan Fiziksel ve Optik Testler .....	28
2.2.3.4. Kappa Numarasının Tayini .....	29
2.2.3.5. Hamur Viskozitesinin Belirlenmesi .....	29
2.2.3.6. İstatistiksel Değerlendirmelerde Kullanılan Yöntemler .....	30
3. BULGULAR .....	31
3.1. Kimyasal Analizine Ait Bulgular.....	31
3.2. Buğday Saplarından Sülfat Yöntemiyle Elde Edilen Kağıt Hamurlarına Ait Bulgular.....	31
3.2.1. Yapılan Denemeler Sonucu Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Verim ve Kimyasal Özelliklerine Ait Bulgular .....	31
3.2.2. Buğday Saplarından Sülfat Yöntemiyle Elde Edilen Kağıt Hamurlarından Yapılan Test Kağıtlarının Fiziksel ve Optik Özellikleri .....	33
4. İRDELEME VE DEĞERLENDİRME.....	34
4.1. Kimyasal Analizlere Ait Bulguların İrdelenmesi .....	34

4.2. Sülfat Yöntemi ile Buğday Saplarından Elde Edilen Kağıt Hamurlarına Ait Bulguların Değerlendirilmesi .....	36
4.2.1. Buğday Saplarından Sülfat Yöntemi İle Kağıt Hamuru Eldesinde Pişirme Şartlarının Hamurların Verim ve Kimyasal Özelliklerine Etkileri .....	36
4.2.1.1. Pişirme Şartlarının Verim Üzerine Etkisi.....	36
4.2.1.1.1. Aktif Alkali Oranının Verim Üzerine Etkisi.....	37
4.2.1.1.2. Pişirme Süresinin Verim Üzerine Etkisi.....	38
4.2.1.1.3. Sülfidite Oranının Verim Üzerine Etkisi .....	39
4.2.1.2. Pişirme Koşullarının Kappa Numarası Üzerine Etkisi .....	40
4.2.1.2.1. Aktif Alkali Oranının Kappa Numarası Üzerine Etkisi.....	40
4.2.1.2.2. Pişirme Süresinin Kappa Numarası Üzerine Etkisi.....	41
4.2.1.2.3. Sülfidite Oranının Kappa Numarası Üzerine Etkisi .....	42
4.2.1.3. Pişirme Şartlarının Viskozite Üzerine Etkisi.....	43
4.2.1.3.1. Aktif Alkali Oranının Viskozite Üzerine Etkisi.....	43
4.2.1.3.2. Pişirme Süresinin Viskozite Üzerine Etkisi.....	44
4.2.1.3.3. Sülfidite Oranının Viskozite Üzerine Etkisi .....	45
4.2.2. Sülfat Hamurlarından Elde Edilen Deneme Kağıtlarının Fiziksel ve Optik Özellikleri Üzerine, Pişirme Koşullarının Etkisi.....	46
4.2.2.1. Pişirme Şartlarının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi .....	46
4.2.2.1.1. Aktif Alkali Oranının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi .....	47
4.2.2.1.2. Pişirme Süresinin Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi .....	48
4.2.2.1.3. Sülfidite Oranının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi .....	49
4.2.2.2. Pişirme Şartlarının Patlama İndisi Üzerine Etkisi.....	50
4.2.2.2.1. Aktif Alkali Oranının Patlama İndisi Üzerine Etkisi.....	51
4.2.2.2.2. Pişirme Süresinin Patlama İndisi Üzerine Etkisi.....	52
4.2.2.2.3. Sülfidite Oranının Patlama İndisi Üzerine Etkisi .....	53
4.2.2.3. Pişirme Koşullarının Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi.....	54
4.2.2.3.1. Aktif Alkali Oranının Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi .....	55
4.2.2.3.2. Pişirme Süresinin Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi .....	56
4.2.2.3.3. Sülfidite Oranının Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi.....	58
4.2.2.4. Pişirme Şartlarının Hamurun Parlaklığı Üzerine Etkisi.....	59
4.2.2.4.1. Aktif Alkali Oranının Parlaklık Üzerine Etkisi .....	59

4.2.2.4.2. Pişirme Süresinin Parlaklık Üzerine Etkisi.....	61
4.2.2.4.3. Sülfidite Oranının Parlaklık Üzerine Etkisi .....	61
5. SONUÇLAR .....	63
6. ÖNERİLER.....	66
7. KAYNAKLAR.....	67
8. EKLER.....	71
9. ÖZGEÇMİŞ .....	84



## ÖZET

SEKA- Afyon Müessesesi'nde sülfat yöntemi ile buğday sapları ve göl kamışı kullanılarak kağıt hamuru üretilmektedir. Verimin yükseltilmesi ve kağıt hamuru özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla, yapılan çalışmalarda her iki hammaddenin ayrı ayrı pişirilmesi tavsiye edilmektedir. Buna dönük olarak bu çalışmada, Buğday (*Triticum durum L.*) saplarının sülfat yöntemiyle pişirilmesinde en uygun pişirme şartlarını belirlemek amacıyla, pişirme çözeltisi içerisindeki aktif alkali oranı, pişirme süresi ve sülfidite oranı değiştirilerek çeşitli pişirme denemeleri yapılmıştır.

Başlangıçta, farklı bir tür olarak seçtiğimiz *Triticum durum L.*' ye ait kimyasal analizler yapılmıştır. Ardından yukarıda sözü edilen 19 adet pişirme denemesi yapıldıktan sonra elde edilen bulgular istatistiksel olarak değerlendirilerek en uygun pişirme koşulu aşağıdaki şekilde belirlenmiştir:

Aktif alkali oranı	: %16
Pişirme süresi	: 20 dakika
Sülfidite oranı	: %20
Pişirme sıcaklığı	: 160 °C
Çözelti/sap oranı	: 4/1

Belirlenen en uygun şartlarda elde edilen buğday samanı sülfat hamurlarının elek verimi %41.4, kappa numarası 24, viskozitesi 921 cm<sup>3</sup>/g, kopma uzunluğu 9.64 km, patlama indisi 4.00 kPa. m<sup>2</sup>/g, yırtılma indisi 4.28 mN. m<sup>2</sup>/g ve parlaklık değeri 29.96 elrepho olarak belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Buğday sapı (*Triticum durum*), Sülfat Pişirmesi, Direnç Özellikleri, Pişirme Koşulları

## SUMMARY

### Determination of Sulfate Pulping Condition of Wheat (*Triticum durum L.*) Straw

Using sulfate method pulping from wheat straw and reed has been produced in SEKA-Afyon pulp mill. To increase the yield and properties of pulp, it is suggested that these two raw materials be cooked separately. In this respect, to determine the best cooking condition for wheat straw using sulfate method. Different pulping trials were conducted by changing active alkali charge, cooking time and sulfidite charge in cooking solution.

First, chemical analyses were done on *Triticum durum L.* that was chosen as a different species. Second, 19 cooking indicated above were conducted. Data obtained were then analyzed statistically and best cooking condition were determined as shown below:

Active alkali charge	: %16
Time at max. temperature	: 20 minute
Sulfidite charge	: %20
Max. Temperature	: 160 °C
Liquor to raw material ratio	: 4/1 (w/w)

At the optimum pulping condition sulfate wheat straw pulp gave %41.4 screened yield, 24 kappa number, 921 cm<sup>3</sup>/g viscosity, 9.64 km breaking length, 4.00 kPa.m<sup>2</sup>/g bursting index, 4.28 mN. m<sup>2</sup>/g tearing index and 29.96 % BaSO<sub>4</sub> brightness.

**Key Words:** Wheat Straw (*Triticum durum*), Sulfate Pulping Strength Properties Pulping Condition



## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

Şekil 1. Sülfat hamuru reaksiyon kinetiği.....	16
Şekil 2. Metilmerkaptan ve dimetil sülfür reaksiyonu .....	16
Şekil 3. Aktif alkali oranının verim özellikleri üzerine etkisi.....	37
Şekil 4. Pişirme süresinin verim üzerine etkisi .....	38
Şekil 5. Sülfidite oranının verim üzerin etkisi .....	39
Şekil 6. Aktif alkali oranının kapa numarası üzerine etkisi.....	41
Şekil 7. Pişirme süresinin kapa numarası üzerine etkisi.....	41
Şekil 8. Sülfidite oranının kapa numarası üzerine etkisi .....	42
Şekil 9. Aktif alkali oranının viskozite üzerine etkisi .....	44
Şekil 10. Pişirme süresinin viskozite üzerine etkisi .....	45
Şekil 11. Sülfidite oranının viskozite üzerine etkisi.....	46
Şekil 12. Aktif alkali oranının kopma uzunluğu üzerine etkisi.....	48
Şekil 13. Pişirme süresinin kopma uzunluğu üzerine etkisi .....	49
Şekil 14. Sülfidite oranının kopma uzunluğu üzerine etkisi.....	50
Şekil 15. Aktif alkali oranının patlama indisi üzerine etkisi.....	52
Şekil 16. Pişirme süresinin patlama indisi üzerine etkisi .....	53
Şekil 17. Sülfidite oranının patlama indisi üzerine etkisi.....	54
Şekil 18. Aktif alkali oranının yırtılma indisi üzerine etkisi.....	56
Şekil 19. Pişirme süresinin yırtılma indisi üzerine etkisi .....	57
Şekil 20. Sülfiditenin yırtılma indisi üzerine etkisi.....	58
Şekil 21. Aktif alkali oranının parlaklık üzerine etkisi.....	60
Şekil 22. Pişirme süresinin parlaklık üzerine etkisi .....	61
Şekil 23. Sülfiditenin parlaklık üzerine etkisi.....	62

TC YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

## TABLolar DİZİNİ

### Sayfa No

Tablo 1. Buğday saplarının sülfat yöntemiyle pişirilmesine ilişkin deney planı .....	26
Tablo 2. Buğday saplarının kimyasal analizlerine ve çözünürlüklere ait bulgular. ....	31
Tablo 3. Buğday saplarından sülfat yöntemiyle elde edilen hamurların verim ve bazı kimyasal özellikleri .....	32
Tablo 4. Değişik pişirme şartlarından elde edilen sülfat hamurlarının 50 SR <sup>o</sup> derecesindeki bazı fiziksel ve optik özellikleri.....	33
Tablo 5. Tüm Buğday sapının selüloz, holoselüloz, $\alpha$ selüloz, lignin, kül ve çözünürlük değerleri.....	34
Tablo 6. Türkiye’de yetişen çeşitli yıllık bitkilerin kimyasal bileşimleri ve çözünürlük değerleri.....	35
Tablo 7. Sülfat yöntemiyle buğday saplarının pişirilmesi sırasında değiştirilen pişirme şartlarının hamur verim üzerine etkileri.....	36
Tablo 8. Sülfat yönteminde değiştirilen pişirme şartları sonucu buğday saplarından elde edilen hamurların kappanumarası değerleri .....	40
Tablo 9. Sülfat yönteminde değiştirilen pişirme şartlarının buğday saplarından elde edilen hamurların viskozitesi üzerine etkisi .....	43
Tablo 10. Değiştirilen pişirme şartlarında sülfat hamurlarından elde edilen deneme kağıtlarının 50 SR <sup>o</sup> değerindeki kopma uzunlukları.....	47
Tablo 11. Değiştirilen pişirme şartlarında sülfat hamurlarından elde edilen deneme kağıtlarının 50 SR <sup>o</sup> değerindeki patlama indisi değerleri.....	51
Tablo 12. Değiştirilen pişirme şartlarında sülfat hamurlarından elde edilen deneme kağıtlarının 50 SR <sup>o</sup> değerindeki yırtılma indisleri .....	55
Tablo 13. Değiştirilen pişirme şartlarında sülfat hamurlarından elde edilen deneme kağıtlarının 50 SR <sup>o</sup> değerindeki parlaklıkları .....	59
Tablo 14. Buğday saplarının sülfat yöntemiyle pişirilmesinden en uygun şartlar .....	63

Ek Tablo 1. Kopma uzunluğu üzerine aktif alkali oranı, pişirme süresi ve sülfidite oranlarının etkisini gösteren varyans analizi ve Duncan testi.....	71
Ek Tablo 2. Patlama indisi üzerine aktif alkali oranı, pişirme süresi ve sülfidite oranlarının etkisini gösteren varyans analizi ve Duncan testi .....	72
Ek Tablo 3. Yırtılma indisi üzerine aktif alkali oranı, pişirme süresi ve sülfidite oranlarının etkisini gösteren varyans analizi ve Duncan testi .....	73
Ek Tablo 4. Parlaklık üzerine aktif alkali oranı, pişirme süresi ve sülfidite oranlarının etkisini gösteren varyans analizi ve Duncan testi .....	74
Ek Tablo 5. Değişik pişirme şartlarında elde edilen sülfat hamurlarının belirli serbestlik dereceleri için gerekli dövme süreleri .....	75
Ek Tablo 6. Değişik pişirme şartlarında elde edilen sülfat hamurlarından yapılan deneme kağıtlarının çeşitli dövme kademelerindeki kopma uzunlukları....	76
Ek Tablo 7. Değişik pişirme şartlarında elde edilen sülfat hamurlarından yapılan deneme kağıtlarının çeşitli dövme kademelerindeki patlama indisleri.....	77
Ek Tablo 8. Değişik pişirme şartlarında elde edilen sülfat hamurlarından yapılan deneme kağıtlarının çeşitli dövme kademelerindeki yırtılma indisleri .....	78
Ek Tablo 9. Değişik pişirme şartlarında elde edilen sülfat hamurlarından yapılan deneme kağıtlarının çeşitli dövme kademelerindeki parlaklıkları.....	79
Ek Tablo 10. Değişik pişirme şartlarında elde edilen sülfat hamurlarından yapılan deneme kağıtlarının çeşitli dövme kademelerindeki baskı opaklıkları....	80
Ek Tablo 11. Değişik pişirme şartlarında elde edilen sülfat hamurlarından yapılan deneme kağıtlarının çeşitli dövme kademelerindeki gramajları.....	81
Ek Tablo 12. Değişik pişirme şartlarında elde edilen sülfat hamurlarından yapılan deneme kağıtlarının çeşitli dövme kademelerindeki kalınlıkları.....	82
Ek Tablo 13. Değişik pişirme şartlarında elde edilen sülfat hamurlarından yapılan deneme kağıtlarının çeşitli dövme kademelerindeki rutubetleri.....	83

## SEMBOLLER DİZİNİ

NSSC	Natural sülfite yarı kimyasal yöntemi
CMP	Kimyasal mekanik kağıt hamuru üretim yöntemiyle
HF	Hosbygaard fabrik
AAO	Aktif alkali oranı
SUL	Sülfidite
SURE	Piştirme süresi
AB	Aktif alkali oranı ile sülfidite oranının etkileşimi
AC	Aktif alkali oranı ile piştirme süresinin etkileşimi
BC	Sülfidite oranı ile piştirme süresinin etkileşimi
ABC	Sülfidite piştirme süresi ve aktif alkali oranının etkileşimi



## 1.GENEL BİLGİLER

### 1.1. Giriş

Kağıt, bitkisel liflerin özel aletlerle dövülmesi sonucu liflerin keçeleşmesi, saçaklanması, su emerek şişmesi ve mekanik etkiler sonucu kesilmesinden sonra süzgeç üzerinde oluşturulan safihanın daha sonra kurutulmasıyla hidrojen bağlarının oluşumu sonucu belirli bir sağlamlık kazanan düzgün safihadır (1).

Kağıt, çağımızda yalnız yazı yazmak için bir vasıta değil aynı zamanda en önemli ihtiyaç maddelerinden biridir. Doğadaki pek çok maddenin değeri, bu maddelerin az bulunduğu oranında arttığı halde (altın, platin, uranyum vs.) kağıdın gerçek değeri bunun herkes için daha elverişli bir duruma getirilerek daha fazla kullanma olanağının meydana getirilmesi ile artar. Bir ülkede kağıt tüketiminin artması o ülke için kültür ve endüstri alanlarında gelişmişliğin göstergesi olarak kabul edilmekte ve uygarlığın bir ölçüsü olarak değerlendirilmektedir (2). Bu gerçek gelişmiş ülkeler ile gelişmekte olan ülkeleri birbirinden ayıran farklılıklardan birisidir.

Günümüzde ve gelecekte kağıt endüstrisi üç ana sorunla karşı karşıyadır (3):

- a- Hammadde temini,
- b- Enerji tüketiminin azalması, rasyonel kullanımı ve değişik enerji kaynaklarından yararlanma,
- c- Çevre kirlenmesinin en az düzeye indirilmesi, az kirleten tekniklerin geliştirilmesi.

Bu sorunlar içersinde en önemlisi kuşkusuz hammadde temidir. Bu sorunun çözülmesi için alınacak tedbirler şu şekilde özetlenebilir;

Boş alanlar ağaçlandırılarak odun hammaddesinin artırılması, hızlı büyüyen türlerin yetiştirilmesi ve dolayısıyla idare sürelerinin kısaltılarak kağıtlık odunun kısa sürede elde edilmesi

Tüm ağaç kullanımı (Whole tree utilization); Ağacın kök, gövde, dal, kabuk gibi kısımlarının kağıt hamuru yapımında kullanılmasıdır. Bu kısımların yongalanması ve pişirmede karşılaşılan sorunlar, tüm ağaç kullanımının kağıt kalitesine etkisi gibi konularda çalışma sürmektedir (4).

Özellikle tarıma dayalı bir ekonomiye sahip olan, orman kaynakları sınırlı olan ülkelerde tarımsal artıklar ile kültüre edilmiş veya edilmemiş yıllık bitkilerin kağıt hamuru üretiminde kullanım oranının artması sebebiyle de bir ilgi uyanmıştır. Bunun esas nedeni aşağıdaki faktörlerden kaynaklanmaktadır (5).

1- Orman kaynaklarının kısıtlı oluşu nedeniyle kağıt sektörüne yeterli odun hammaddesinin sunulamaması,

2- Tarımsal kaynaklı ve yeterince değerlendirilemeyen önemli miktardaki hammadde potansiyelinin mevcut oluşu,

3- Gelişmekte olan ülkelerde hızlı nüfus artışına paralel olarak kültürel ve endüstriyel kağıt talebinin hızla artışı.

Dünya toplam kağıt hamuru üretiminde yıllık bitkilerin payı 1970'den sonra dikkate değer ölçüde artış göstermektedir. FAO raporlarına göre, 1990 yılında dünyada yıllık bitkilerden kağıt ve karton üretimi 15.6 milyon ton olup bu miktar toplam dünya kağıt hamuru üretiminin % 8.2'sine tekabül etmektedir (6).

Kağıt üretiminde bir takım problemlerin olması, bu problemlerin başında hammadde sorununun bulunması ve ülkemizin de orman varlığının pek artış göstermediği hatta her geçen gün azalmakta olduğu gerçekleri bize kağıt endüstrisinin hammaddesini odundan başka kaynaklardan temin etmeye ve çeşitli alternatifler araştırmaya ve bulmaya sevk etmiştir.

Bu şartlar dahilinde ülkemizin bir tarım ülkesi olduğu gerçeği de bilindiğinde kağıt endüstrisine hammadde temini konusunda Türkiye'nin büyük bir potansiyeli elinde bulundurduğu söylenebilir.

Yıllık bitki liflerinin elde edildikleri kaynaklara göre dört grupta sınıflandırılabilir (7). Bunlar;

1- Bitki sapı veya ot sapı lifleri (ekin sapları, otlar, kamışlar, bambu, şeker kamışı sapı),

2- Soymuk lifleri (keten, hint keneviri, kenevir),

3- Yaprak lifleri (sisal keneviri, abaka),

4- Tohum saçılıfları (pamuk).

Bunlardan bitki sapı lifleri genel amaçlı kağıt endüstrisinde kullanılmaktadır. Diğerleri ise daha çok tekstil endüstrisinde kullanılmaktadır.

Yıllık bitki lifleri diğer bir sınıflama da ise üç kısma ayrılmaktadır (8).

1- Tarımsal atıklar (şeker kamışı, süpürge darısı, mısır sapları, pamuk sapları, pirinç samanı, ekin samanları),

2- Tabii yetişen bitkiler (hint kamışları, esparto, elephant otları, kamışlar, sabatı otları, Johnson otları, papirus,

3- Lifleri için yetiştirilen ekinler (soymuk lifleri, yaprak lifleri, tohum tüyleri).

SEKA-Afyon Kağıt Hamuru Fabrikası'nda göl kamışı ve buğday sapları birlikte pişirilmekte ve pişirme süresi 3 saat tutulmaktadır. Pişirme kazanından alınan hamurun serbestlik derecesi 32 civarında olmaktadır. Hamurun pompalanması ve taşınması sırasında ise bu değer 35-36'lara çıkmaktadır. Bunun sonucunda uzun elek üzerinde safihada kopmalar görülmektedir. Bu çalışma, SEKA-Afyon Müessesesi'nin belirtilen pişirme problemine açıklık getirmek amacıyla hazırlanmıştır. Öncelikle buğday sapları üzerinde geleneksel yöntemlerle yapılan çalışmalar sunulmuştur. Materyal ve metot bölümünde kullanılan hammadde ve yöntemler tanıtılmış, bulgular kısmında ise, buğday (*Triticum durum L.*) saplarının kimyasal analiz sonuçları incelenmiş ve değişik şartlarda yapılan 19 adet sülfat pişirmesi denemelerinden elde edilen verilere göre optimum pişirme şartları belirlenmeye çalışılmıştır.

## 1.2. Buğday Saplarından Kağıt Hamuru Elde Edilmesinde Kullanılan Yöntemler

Odun yongaları veya lifsel yapılı maddelerin pişirilmesi sonucunda ortaya çıkan ürün teknik yönden kağıt hamuru olarak isimlendirilir (9). Tahıl saplarından ise kağıt hamuru üretiminin tarihi 1800'lü yıllara dayanır. Matthias ve Montgolfier tahıl saplarından ağartılmış kağıt yapmayı denemişlerdir (10). Daha sonraları geçirgen yapı ve kolay pişirilmesi sebebiyle açık kaplarda kireç kaymağı ile tahıl saplarından kağıt hamuru üretilebilmiş ve böylece paçavradan sonra tahıl sapları en çok kullanılan hammadde durumuna gelmiştir (11).

1845 yılında Mellier soda yöntemi ile samandan kağıt hamuru elde edilmesi üzerine bir patent almıştır. 1868-1874 yılları arasında sülfat yöntemi, 1879'dan sonra da sülfat yöntemleriyle odundan kağıt hamuru yaygınlaştıktan sonra yıllık bitkiler daha çok oluklu mukavva ambalaj kağıtları vs. yapımında kullanılmaya başlanmıştır (12).

Aşağıda da ayrı ayrı buğday saplarından kağıt hamuru elde etme yöntemleri açıklanmasına rağmen buğday sapı, tütün sapı ve ayçiçeği sapından kimyasal kağıt hamuru eldesinde en etkin pişirme yöntemleri soda, soda-O<sub>2</sub>, kraft ve NSSC yöntemleridir (3,13).

### 1.2.1. Kireç Kaymağı İle Muamele

Tarımsal atıklardan liflerine ayırmada kullanılan en eski yöntem kireç kaymağı ile muamele olup, 3-4 m eninde, 3-4 m boyunda ve 2-2.5 m derinliğindeki çukurlara önce saplar sonra da kireç kaymağı dökülerek 5 gün süre ile bırakılır. Beş gün sonunda çukur boşaltılarak saplar çeşitli yollarla liflerine ayrılır. Sarı renkte bir saman kağıdı elde edilir (14, 15). Bu hamur daha çok oluklu mukavvanın ondüdeli iç kısmının imalinde kullanılır (13).

Kireç kaymağının avantajı; çözünürlüğünün az olmasından dolayı eğer yeterli oranda çözelti kullanılırsa homojen bir pişirme sağlaması ve ucuz bir madde olmasıdır. Az miktarda kireç kullanılarak çok miktarda doymuş kireç kaymağı elde edilebilir. Sakıncaları ise; Pişirmeden sonra yıkama ile kireci hamurdan ayırmak mümkün değildir. Hamur alkali reaksiyon gösterir. Kağıt yapımı sırasında kireç, kağıt makinesinin elek ve keçelerini tıkar. Fermantasyon düzensiz olduğundan elde edilen kağıt hamuru kırılgan ve zayıftır. Kireç hamurdan ayrılmadığı ve dolgu görevi yaptığından verim % 100'ü bulur (15). Bu nedenlerden dolayı elde edilen hamur kaba ve düşük kaliteli olup ambalaj ve sargılık kağıtlar ile oluklu mukavva yapımına uygun özelliktedir (13).

Kireç kaymağı ile döner kazanlarda pişirme yapılması halinde 110-120 °C sıcaklıkta, 6-12 saat sürede, kireç kaymağı kullanılması durumunda % 6-12 CaO, veya yalnız %12-18 oranında dolomit kullanılarak pişirme yapılmaktadır. Çözelti/sap 3/1 ile 4/1 oranında alınmaktadır. Pişirme kazanlarında odun yongası kullanıldığı zaman 160-250 kg/m<sup>3</sup> doldurma yapılabildiği halde bu oran buğday sapları için 130-170 kg/m<sup>3</sup> fırın kurusu ağırlık olabilmektedir. Bazı hallerde az oranlarda Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> katılarak pişirme yapılmakta ve bu durumda %5-10 CaO oranında kireç kaymağı kullanılmaktadır (13).

### 1.2.2. Soda Yöntemi

Dünya üzerinde yıllık bitkilere uygulanan en eski yöntem soda yöntemidir. Sabit silindirik kazanlar yanında döner dairesel kazanlarla da pişirme yapılır. Uygulanacak



sıcaklık süreye bağlı olup 130-140 °C gibi düşük sıcaklıklarda 170 °C gibi yüksek sıcaklık seviyelerine oranla daha uzun reaksiyon süresi gerekmektedir. Ekin sapları kullanıldığında elde edilecek hamurun özelliklerine göre aşağıdaki pişirme şartları tavsiye edilmektedir (16).

- Alkali miktarı (NaOH) :	%10-12
- Sıcaklık :	150-170 °C
- Çözelti/sap oranı :	1/2 - 1/3
- Pişirme süresi :	2.5-3 saat
- Ağartılmış hamur verimi :	%35-40

Yıllık bitkilerden kağıt hamuru üretmek amacıyla kurulan fabrikaların çoğunda soda yöntemi tercih edilmektedir. Bunun nedeni pişirme kimyasallarının ve ısının etkili bir şekilde geri kazanılabilmesinin yanında geleneksel doldurulup boşaltılan tip (batch) pişirme kazanlarında ağartılabilir nitelikte kağıt hamuru üretimine uygun olmasından kaynaklanmaktadır. Bu yöntemin en önemli sakıncası fabrika atık sularından kaynaklanan çevre kirliliğinin önlenmesi için pahalı bir yatırım olan geri kazanma sisteminin kurulma zorunluluğudur. Buna ilaveten yıllık bitki bünyesinde doğal olarak mevcut silis ve silikatlar geri kazanma sisteminde birikerek bu üniteye bakım masraflarının artmasına neden olmaktadır (17).

Buğday saplarından soda yöntemiyle endüstriyel olarak ağartılabilir kağıt hamuru üretebilmek için %13-15 oranında NaOH gerekli olup, bu durumda kağıt hamurunun kappa numarası 12-15 arasında değişmektedir. Kappa numarası 10 olan bir kağıt hamuru elde etmek için Na<sub>2</sub>O olarak %14.5 oranında aktif alkali gerekmektedir. Elenmiş verim % 46-48 arasında değişmektedir (18).

### 1.2.3. Sülfat Yöntemi

Yonga formundaki odunun pişirilmesinde kullanılan en yaygın yöntem olan sülfat yöntemi, yıllık bitkilerin pişirilmesinde de kullanılabilir. Ancak yıllık bitkilerin pişirilmesinde bu yöntem soda yöntemi kadar yaygın değildir (17).

Sülfat yönteminde kullanılan kimyasal maddeler NaOH ve Na<sub>2</sub>S olup kimyasal madde oranı yarı kimyasal kağıt hamuru elde edildiğinde %6-10 ve kimyasal hamur elde etmek için de %10-15 arasında alınmaktadır. Maksimum sıcaklık 165-170 °C ve bu

sıcaklıkta pişirme süresi 2 saattir. Endüstriyel uygulamalarda çözelti/sap oranı 3/1 ile 3.5/1 dolaydır (19).

Toplam kimyasal madde oranı %6-16 arasında değiştirilerek, 170 °C'de 2 saat süre ile çözelti/sap oranı 7/1 alınarak buğday saplarından yapılan laboratuvar denemelerinde kullanılan kimyasal madde oranı arttıkça verimin azaldığı belirtilmektedir. En az kimyasal madde ihtiyacı %12 olmuştur. Elde edilen kağıt hamuru soda yöntemi ile elde edilenden daha zor ağartılmakta, verim soda yönteminden daha yüksek olmaktadır (20).

%15 oranında toplam kimyasal madde kullanılarak 100-140 °C sıcaklıklarda yapılan denemelerle sülfat yönteminde süre, sıcaklık gibi etkenlerin lignin çözünmesi ve karbonhidratlar üzerine etkisi incelenmiştir. Buna göre ligninin çözünmesi sıcaklığa bağlı olup ilk 60 dakikadan sonra çözünme artmamaktadır. Oysa süre uzadıkça karbonhidratların çözünmesi devam etmekte dolayısıyla pişirme süresi karbonhidratların çözünmesine önemli oranda etki etmektedir. Diğer taraftan, sıcaklığın artması kağıdın kopma uzunluğunun olumsuz yönde etkilemektedir. 140 °C'de 7710 m. olan kopma uzunluğu, 170 °C'de 6800 metreye düşmektedir. Eğer sıcaklık yüksek tutuluyorsa bu durumda sürenin kısa tutulması tavsiye edilmektedir (21).

Sülfat yönteminin avantajları; verimin yüksek, sağlamlığın daha iyi olması ve daha beyaz hamurlar vermesinin yanında terabentin yağı, tall oil, lignin türevleri, dolgu maddeleri, yol yapımında kullanılan kimyasal maddeler de geri kazanılabilmektedir. Sakıncaları ise; daha önce belirtildiği gibi kağıt hamurunun daha zor ağartılması ve kullanılan  $\text{Na}_2\text{S}$  maddesi ile hava kirlenmesine neden olmasıdır (3, 22).

#### 1.2.4. Monosülfite (NSSC) Yöntemi

Yöntemde yongaların yumuşatılması için kullanılan sodyum sülfite ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )'in kağıt hamuru üretimindeki önemli rolü Cross tarafından 1880 yılından beri bilinmekteydi. Ancak çeşitli engelleyici faktörler ve teknolojik yetersizlikler nötral sülfite yöntemi yerine daha basit uygulanabilen sülfite asidi yöntemi ile hamur elde edilmesine imkan vermiştir (23).

Monosülfite yönteminde esas delignifikasyon maddesi  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  olup,  $\text{NaOH}$  ve  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  daha iyi bir tampon özelliği gösterdiğinden ve daha açık renkli hamur verdiği için genellikle tercih edilmektedir (13, 14).

Laboratuvar denemelerine göre, bu yöntemle buğday saplarından kaliteli kağıt hamuru elde etmek için optimum şartların; %8 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ve %3 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> olarak kimyasal madde; maksimum 170 °C, maksimum sıcaklıkta pişirme süresi 2 saat, çözelti/sap oranının 7/1 olduğu belirtilmektedir. Bu şartlar altında elde edilen kağıt hamuru %70 parlaklık elde etmek için %5 toplam klor, %80 parlaklık için ise, %7-8 oranında toplam klora ihtiyaç duymaktadır (12).

İtalya'da buğday sapları kullanılan bir tesiste monosülfite yöntemiyle, %10 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ve %5 NaOH kullanılarak, 160 °C sıcaklık 8 saat süre ile yapılan pişirmede %42 verimde kaliteli kağıt hamuru üretilmektedir (13).

Buğday saplarından NSSC yöntemi ile pişirilmesi sırasında kimyasal madde miktarını belirlemek için yapılan deneyler sonucunda aşağıdaki formül tavsiye edilmektedir (21).

% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> : 0.5 x lignin oranı

% NaOH : 1.4 x 0.8 lignin oranı

Bu yöntemde elenmiş verim yüksek ve ağartmada kullanılan kimyasal madde soda ve sülfat yönteminden daha azdır. Beyazlık derecesi soda ve sülfat kağıt hamurundan %5-10 oranında daha yüksektir. Ancak geri kazanma uygulanmadığından su kirlenmesi sorunu vardır. Mekanik hamurlar haricinde kullanılan diğer yöntemlere göre hamurdaki hemiselüloz oranı daha yüksektir (18, 22).

### 1.2.5. Pomilio Yöntemi

Bu yöntem çok kademeli ve sürekli çalışan bir yöntem olup kullanılan NaOH ve klor gazı NaCl'nin elektrolizi ile elde edilmektedir. Uygulama 4 kademede olmaktadır.

1- Buğday saplarını düşük sıcaklıkta ve kısa sürede zayıf NaOH çözeltisi ile muamele

2- Ön pişirmeden sonra yıkanan lifsel maddenin ıslak Cl<sub>2</sub> gazı ile soğukta muamelesi,

3- Su ile yıkanmış lifsel maddenin zayıf NaOH çözeltisi ile yeniden muamelesi

4- Hipokloritle muamelesi

Celcedor pomilio yöntemi, pomilio yönteminin yeni şekli olup buğday sapları %2-3 oranında NaOH çözeltisi ile ıslatıldıktan sonra reaksiyon kulesine gönderilmekte ve orada 110-130 °C sıcaklıkta çözelti/sap oranı 3/1 olan, 1-3 saat süreyle muamele edilmektedir. Ağartılabilir kağıt hamuru için birinci kulede pişen lifsel maddeler %12-18 oranında Cl<sub>2</sub> gazı kullanılarak ikinci bir kulede muamele edilmektedir. Bu kulede %30 konsantrasyonda 30-40 dakika tutan hamur çıkışta yıkanır ve %0.4 oranında NaOH ile ekstraksiyona tabi tutulur. Sonra %3 oranında klor kullanılarak hipokloritle ağartma yapılır. Celcedor pomilio yönteminde verim kaba hamurlar için %60-65, ağartılmış hamurlarda ise %40-45'tir.

Bu yöntemde maliyet kullanılan NaCl miktarına ve gerekli elektrik enerjisi miktarına bağlıdır. Pomilio yönteminde 1 ton kağıt hamuru üretimi için 600 kg NaCl ve 1100 kWsaat/ton elektrik enerjisine ihtiyaç vardır. Ayrıca 1.2-1.5 ton buhar gereklidir. Kimyasal madde ve enerji bol ve ucuz olduğu yerlerde uygulanabilecek bir yöntem olması ve bazı korozyonla ilgili problemlerin olmasından dolayı dünyada yalnızca birkaç tesiste halen uygulanmakta olan modası geçmiş bir teknolojidir (13, 16).

### 1.2.6. Kimyasal Mekanik Yöntem

Bu yöntem ABD'nin Illinois eyaletindeki Northern Regional Research Laboratory'de geliştirilmiştir. İşlem bir hidropulper içerisindeki Atmosfer basıncında 95-100 °C sıcaklıkta yapılmaktadır. Pişirme reaktifi olarak ya sadece NaOH ya da NaOH ve Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> karışımı kullanılmaktadır. Yıllık bitki sapları uzunluğuna kesildikten sonra bantlı taşıyıcı ile hidropulper verilmekte, pişirme çözeltisi olarak da temiz çözelti ve siyah çözelti karışımı kullanılmaktadır. Çözelti/sap oranı 15/1-12/1 arasında tutulmaktadır. Gereken reaksiyon sıcaklığı direkt pulper buhar verilerek sağlanır. Pulper tarafından sağlanan mekanik hareket samanı açıp kimyasal maddelerle reaksiyona girecek yüzey alanı arttığından delignifikasyona yardımcı olmaktadır. Bu yöntemde pişirmenin derecesi kullanılan kimyasal madde miktarına, konsantrasyona sıcaklığa ve pulperin içerisindeki mekanik hareket miktarına bağlıdır.

Tipik pişirme şartları, tam kuru sap miktarına oranla %5-6 NaOH, 95-98 °C sıcaklık, %10 konsantrasyon ve 40-60 dakika pişirme süresidir. Bu şartlarda verim %70-77 olmaktadır (16, 19).

Kimyasal mekanik yöntemle elde edilen kağıt hamurunun kalitesi düşük olup, hamur içinde büyük oranda lekeler ve lif demetleri vardır. Tam ağartılmış kağıt hamuru elde etmek için uygun bir yöntem olarak görülmemektedir.

Hamurun dövülme özellikleri iyi olup elek üzerinde daha hızlı süzülmekte, yüksek yoğunlukta kağıt vermekte, lifler iyi hidratlanmakta ve keçeleşme yeteneği iyi görülmektedir (11).

Kullanılan kimyasallar geri kazanılmadığında kirlenme sorunu olan bir yöntemdir (3).

### 1.2.7. Esher WYSS CMP Yöntemi

Özellikle samana uygulanan bir yöntem olup, Fransa, İspanya ve Yugoslavya'da bu yöntemi kullanan 3 adet fabrika mevcuttur. Pişirme sistemi, yalnızca oluklu mukavva orta tabakasını yapmaya uygun özellikte ağartılmamış vasıfta hamur üretimine yöneliktir. Kullanılan kimyasal maddeler yalnızca NaOH olabileceği gibi, NaOH+Kireç veya sadece kireç de olabilmektedir. Pişirme işlemi, atmosferik basınçta çalışan 4 ayrı tüp (emprenye tüpü, ön pişirme tüpü, pişirme tüpü ve disintegratör tüpü) ve bir ekstraktörde gerçekleşmektedir.

Kesilmiş saman ağız kısmından pişirme çözeltisinin püskürtüldüğü emprenye tüpüne girer. Emprenye tüpünde vidalı taşıyıcıların hareketiyle saman ve kimyasal maddeler karıştırılır. Tüp içi sıcaklığı genellikle 80-85 °C, konsantrasyon ise %20-25 arasındadır. Materyal vidalı taşıyıcı ile emprenye tüpünden sıcaklığın 100 °C'ye çıkarıldığı ön pişirme tüpüne buradan da aynı sıcaklığa sahip pişirme tüpüne gelir. Bu tüp için de birbirine ters yönde dönen iki vidalı taşıyıcı tarafından oluşturulan daha yoğun bir mekanik hareket vardır. İşlemin son adımı 4. tüp olan desintegratör tüpünde tamamlanır. Desintegratör tüpündeki sıcaklık 90-95 °C olup materyal bu tüpten konsantrasyonun %35'e çıkarıldığı bir ekstraktöre boşaltılır.

Esher WYSS CMP yönteminde kuru maddeye oranla %6-8 oranında NaOH, Kireç veya NaOH+Kireç kullanılmakta olup konsantrasyon %20-25, sıcaklık ise 95-98 °C'dir. Atmosferik basınçta 2-2.5 saat sürede yapılan pişirmeler sonucunda verim %55-70 arasında değişmektedir.

Basınç altında yapılan pişirmelere göre bu yöntemin en önemli avantajı daha az kimyasal madde ve buhar tüketimidir. Buna karşın tüplerdeki vidalı sıkıştırıcılarda sık sık

mekanik problemler oluşmaktadır. Ayrıca tüpler içerisindeki materyalin mantarlaşmasını önlemek için daha fazla çözelti kullanımı gerekmektedir. Sonuçta seyreltik alkali ile hammaddenin reaksiyonu düşük seviyede kaldığından penetrasyon zayıf, elek arttığı miktarı fazla, %53 gibi yarı kimyasal yöntemler için kabul edilemez bir verime ulaşmaktadır (16).

### **1.2.8. HF (Hojbygaard Fabrik) Yöntemi**

Bu yöntem samandan oluklu mukavva yapımında kullanılacak yarı kimyasal hamur üretmek amacıyla Danimarka'da geliştirilmiştir. Pişirme işlemi ters akım prensibine göre çalışan ve kalıntı kimyasal maddeler ve ısının etkili kullanımını sağlayan bir difizör içinde meydana gelmektedir. Difizör 3 bölgeden oluşmuştur. İlk kısım emprenye bölgesi olup saman burada kalıntı kimyasallar ile ısı etkisinin altında işlem görmektedir. Saman daha sonra vidalı taşıyıcılar ile ikinci kısım olan pişirme bölgesine gelmektedir. Buradaki sıcaklık 95-98 °C civarındadır. Son bölge yıkama zonu olup burada lignin ve pentozanlar yıkanarak uzaklaştırılırken ısı da yıkama suyuna transfer edilir. Pişirme süresi 4 saat olup %6-7 NaOH kullanarak %12-18 konsantrasyonda %75-78 hamur verimine ulaşmaktadır.

HF yönteminin atmosferik basınçta az miktarda buhar ve su tüketilerek kolay bir işlemle kağıt hamuru elde etmek gibi avantajlarına karşın yalnızca oluklu mukavva yapımında değerlendirilebilecek kaba hamurların üretimine uygun oluşu ve işlem sırasında fazla miktarda elektrik enerjisi kullanımı gibi sakıncaları mevcuttur. Çevre kirliliğini önlemek için atık su arıtma tesisinin kurulması gerekmektedir (16).

### **1.2.9. Saica Yöntemi**

HF yöntemine benzer bir çalışma ilkesine sahip olup İspanya'nın Zaragoza kentindeki SAICA fabrikasında samandan yarıkimyasal hamur elde etmek amacıyla geliştirilmiştir. Pişirme, özel olarak tasarlanmış yatayla 5° eğime sahip silindirik bir kazan içerisinde yapılmaktadır. Hammadde kazana birbiri ile ters yönde dönen iki paralel vidalı presle sabit hızda verilmektedir. HF yönteminde olduğu gibi pişirme işlemi 3 ayrı zonda yapılmaktadır. (ön emprenye, pişirme, ters akımlı yıkama). Ön emprenye işlemi kazan girişinde ve kazanın alt kısmındadır. Saman burada çekiçleme etkisine benzer bir şekilde ezilerek daha önce kullanılmış pişirme çözeltisi ile karıştırılır. Pişirme kısmında,

hammadde bir buhar ceketinden gelen direkt buharla ısıtılarak atmosferik basınçta pişirilmektedir. Çözelti olarak pişirmeye uygun konsantrasyonda NaOH ve bunun kontrollü olarak siyah çözelti ile karışımı kullanılmaktadır. Yıkama zonunda ise hamur 8 m<sup>3</sup>/ton suyun kullanıldığı kağıt fabrikasından gelen beyaz su ile yıkanmaktadır. Kazandan gelen atık çözelti toplanarak ön emprenye oluşuna pompalanır. Atık çözeltinin fazlası ise kanalizasyona boşaltılır. Kazandan çıkan hamurun konsantrasyonu bir vidalı pres kullanılarak %37.5'e getirilir. Bu işlemde elde edilen süzüntü çözelti tekrar pişirme amacıyla kazana verilir.

Bu yöntem, tam kuru sapa oranla %5 NaOH kullanılarak 98 °C'de ve %20-25 konsantrasyonda uygulandığında %71 verim elde edilmektedir. Kullanılan kimyasal maddenin hammaddeye penetreyonu için daha fazla mekanik enerjiye ihtiyaç vardır. Elde edilen hamurun direnç özellikleri düşük olduğundan fazlaca atık kağıt hamuru karıştırılarak kullanılması tavsiye edilmektedir (16).

### 1.2.10. NACO Yöntemi

Samandan kesintisiz yolla kaliteli kağıt hamuru üretmeye yönelik bir yöntemdir. İtalya da geliştirilen bu yöntemde kağıt hamuru üretimi sırasında sodyum karbonat ve sodyum hidroksit karışımı kullanılarak oksijen delignifikasyonu ve ardından ozon ağartması gibi yeni teknikler uygulamaya geçirilmiştir.

Bu yöntem, ayrıca yıllık bitkilerden kağıt hamuru üretiminde karşılaşılan önemli güçlüklerden biri olan geri kazanma ünitesinde silikat birikmesi problemine de çözüm getirmiştir. İtalya'da uygulamaya geçilen ilk fabrikada işlem aşağıda belirtilen 3 aşamada gerçekleştirilmektedir.

1. Ön işlem (desilikasyon)
2. Pişirme (delignifikasyon)
3. Ağartma

Delignifikasyon işleminde tam kuru materyale oranla %1.5-2 NaOH kullanılarak bir pulper içersinde yapılmaktadır. Ön işlem gören materyal daha sonra bir preste sıkılarak çözüldükten ayrıldıktan sonra basınç altında tek diskli rafinörden geçirilip içinde delignifikasyonun gerçekleştiği bir turbopulper oradanda bir oksijen reaktörüne gelmektedir. Turbopulperler şu avantajlara sahiptirler:

1- Oksijen ile liflerin yakın temas etmesiyle geleneksel kazanlarda sağlanamayan kütle transferi gerçekleştirilir,

2- Liflerin etkili bir şekilde işlem görmesi sağlanır,

3- Lifler yeterince bireysel hale gelmezse veya delignifiye olmazlarsa pulperin altındaki delikli tablada daha uzun süre kalmaları sağlanır,

4- Hammadde ve çözelti karışımı dolaylı olarak ısıtıldığından karışım daha homojendir.

Delignifikasyon işleminde tam kuru materyale oranla %6 NaOH ve %20-25 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanılmakta olup turbopulperdeki konsantrasyon %10, sıcaklık ise 130 °C'dir. Turbopulper basınç altında çalışacak şekilde dizayn edilmiş olup 6-8 kg/cm<sup>2</sup> oksijen basıncı uygulanmaktadır (24).

NACO yönteminde ön işlem sırasında hammadde de %20 oranında bir kayıp olmakla birlikte saptaki silis ve silikatların büyük bir kısmı bu işlem sonunda uzaklaştırılmaktadır. Delignifikasyon kademesinden sonra hamurun kappa numarası 15-16, parlaklık ise 50-52, verim ise %48-52 arasında değişmektedir.

Yöntemin avantajları şu şekilde sıralanabilir:

1- Pişirmede kükürtlü bileşikler ve klor kullanılmadığı için çevre kirlenmesi azalmaktadır.

2- Kostikleşme işlemi yapılmadığından geri kazanma sistemi daha ucuza kurulabilmektedir.

3- Daha küçük işletmeler için ekonomik çalışma imkanı vardır.

Buna karşılık siyah çözeltinin yakılması ile elde edilen enerji miktarı azdır. Oksijen eldesi için ek bir tesise ihtiyaç vardır (16).

### **1.3. Sülfat Pişirmesinin Kimyası**

#### **1.3.1. NaOH'ın Etkisi**

Alkali yöntemlerde NaOH tüketimi maksimum sıcaklığa varmadan önce ve maksimum sıcaklığa varıştan hemen sonra çok hızlıdır. Pişirmenin sonuna doğru ise NaOH tüketimi dengelenir. Tüketilen alkali:

a- Lignin ile reaksiyonda

b- Karbonhidratların çözülmesinde



c- Odunda doğal olarak bulunan ve pişirme sırasında oluşan organik asitlerin nötralize edilmesinde

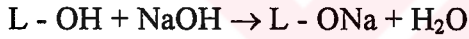
d- Reçineli ve tanenli maddelerle reaksiyonda kullanılır.

Örneğin %16 oranında NaOH tüketildiğinde bu miktarın %12'si hemiselüloz tarafından (%3'ü hemiselülozların çözülmesinde, %9'u organik asitlerin nötralize edilmesinde) kullanılmaktadır. Yalnızca %3-4 kadarı ise lignini çözmek için kullanılmaktadır (25).

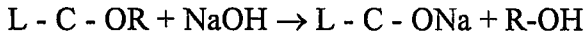
Alkali çözeltiler selülozu degradasyona uğratmakla birlikte asit çözeltilerden daha az degradasyon yaparlar. Bununla birlikte selüloz her sıcaklıkta konsantre alkaliden etkilenir. Seyreltik alkalide ise, 100 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda etkilenir.

Alkali pişirmelerde orta lamelde bulunan lignin diğer çeperlerdeki lignin ayrılmadan önce, hemen tümüyle çözünür. Yani alkali çözelti tercihen orta lameldeki lignini etkiler oysa bisülfid pişirmelerde durum tersinedir (25).

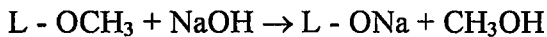
Ligninin NaOH ile reaksiyonları iyi bilinmemekle birlikte NaOH'ın aktif kimyasal madde olarak kullanıldığı soda yönteminde NaOH asit karakterde olan lignin molekülünden fenolik hidroksil grupları ile reaksiyona girerek lignat oluşturulmaktadır.



ve lignin asit ve ester grupları ile reaksiyona girebilir (25).



Diğer taraftan fazladan bulunan OH gruplarının etkisi sonucu alkali hidroliz yoluyla metoksil grupları ligninden ayrılabilir



Bu durumu atık suyunda metil alkol bulunması ve alkali ligninin metoksil oranının doğal ligninden düşük olması doğrulamaktadır (25).

Lignin degradasyonu ve çözünmesine paralel olarak bazı yan reaksiyonlarda oluşur. Bu reaksiyonlar delignifikasyonu yavaşlatır ve engellemeye çalışır. Bunlar :

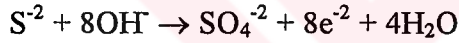
- 1- Lignin kondensasyonu,
- 2- Ligninin karbonhidratların degradasyon ürünleri ile kondensasyonu,
- 3- Pişirmenin son fazında, daha önce çözünmüş organik bileşiklerin lifler üzerinde absorpsiyonu.

Bu reaksiyonlar nedeniyle, alkali yöntemlerle selülozu aşındırmadan, son derece delignifiye olmuş kağıt hamuru üretmek mümkün değildir. Aksi halde direnç özellikleri düşer (25).

### 1.3.2. Na<sub>2</sub>S'ün Etkisi

Sülfat yönteminde NaOH'ın etkisi aynı kalmakla birlikte Na<sub>2</sub>S'in etkisini de dikkate almak gerekir. Na<sub>2</sub>S'in üç türlü etkisi vardır:

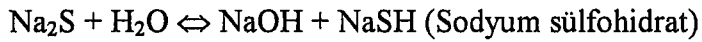
- 1- Çok indirgen bir karaktere sahiptir; alkali ortamda;



Bu özelliğinden dolayı daha pişirmenin başlangıcında karbonhidratlar için kötü olan ve oksidasyon sonucu oluşan tüm degradasyon ihtimallerini ortadan kaldırır. Alkali ortamda karbonhidratların degradasyonu önleyici yani koruyucu rol oynar(25).

- 2- Sulu ortamda hidroliz:

Na<sub>2</sub>S sulu ortamda aşağıdaki reaksiyona göre hidroliz olur:



Bu reaksiyon iki yönlü olup denge ortamındaki OH<sup>-</sup> iyonu konsantrasyonuna bağlıdır. OH<sup>-</sup> konsantrasyonu azalırsa denge sağa doğru kayarak NaOH oluşur. Bu demektir ki Na<sub>2</sub>S bir NaOH rezervi gibi rol oynar, pişirme çözeltisinin NaOH konsantrasyonunu dengede tutar. Böylece delignifikasyon daha tedrici olur, dolayısıyla karbonhidrat fraksiyonu da korunmuş olur(25).

### 3- Hidroliz sonucu oluşan NaSH ve SH<sup>-</sup> iyonunun etkisi:

Hidroliz sonucu oluşan NaSH ligninle hızla reaksiyona girerek alkali ortamda çok daha kolay çözünen tiyoligninleri oluşturur. Sülfat yöntemini soda yönteminden ayıran en büyük farkta budur.

Tiyoligninlerin oluşması iyi bilinmemekle birlikte, ligninin karbonil grupları üzerinde katılma reaksiyonu sonucu, NaOH içinde daha kolay çözünen asidik bileşiklerin oluştuğu sanılmaktadır.



NaSH aynı zamanda lignini sülfürleyerek, ligninin kondensasyona elverişli gruplarını bloke etmekte ve ligninin kondenzasyonu engellemektedir.

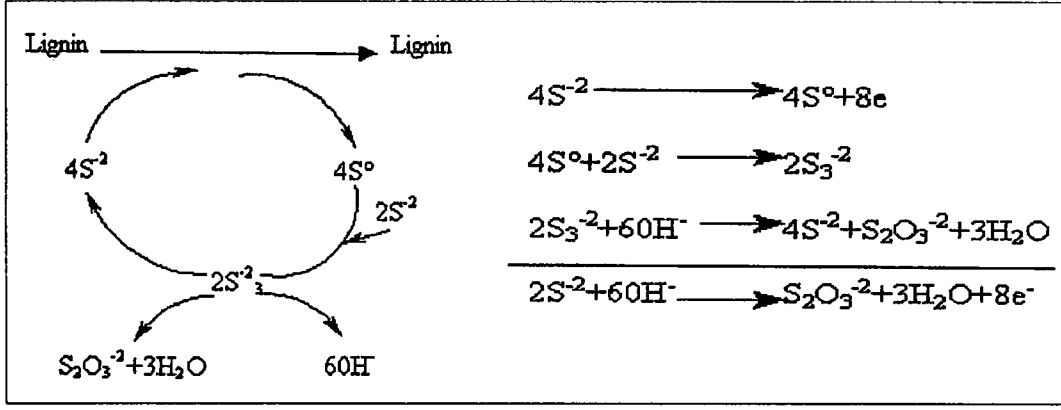
Aynı şartlarda sülfat ve soda pişirmede karbonhidratların çözünme hızı aynıdır. Ancak sülfite yönteminde ligninin çözünme hızı çok daha yüksek olduğundan pişirme daha hızlı, verim daha yüksek ve degradasyon daha azdır (25).

1960'lı yılların başında sülfat yöntemindeki reaksiyon mekanizmasının ligninin doğal polimerindeki temel bağları alkali hidrolizi ile ortadan kaldıran delignifikasyon olduğuna inanılırdı. Ayrıca, pişirme ortamında bulunan sülfite ve hidrosülfite iyonları delignifikasyon esnasında açığa çıkan aktif grupları stabilize etmekte ve parçalanma ürünlerinin yeniden yoğunlaşmasını engellemektedir.

Degrade edilmiş ligninde bulunan aktif grupları stabilize etmek için sülfite iyonlarının rol oynayıp oynamadığı fikri yıllarca tartışıldıktan sonra 2 farklı görüş ileri sürülmüştür. Enkvist ve grubu kondensasyonu çok duyarlı olduğu söylenen HS<sup>-</sup> veya

H<sub>2</sub>S'in disülfite veya tiyollerini oluşturmak için lignindeki α - alkoksil guayesilpropan reaktif grupların tutunarak bağlandığına inanılmaktadır. Tishchenko'nun başkanlık ettiği grup ise sülfate pişirmesindeki sülfite iyonunun rolünü ligninle oksidasyon-redüksiyon reaksiyonlarına katılması olduğunu kabul eder. Buna göre Na<sub>2</sub>S'in oksidasyonu ile S<sup>-2</sup> oluşur ve daha sonra da tiyosülfate oluşur. Bu çalışmalar pişirme çözeltisindeki Na<sub>2</sub>S'in hidrosifenilmetan'ı indirgeyerek parçaladığını ortaya koymuştur. Tishchenko'nun bu görüşü Nikitin ve Shchegolev tarafından yapılan çalışmalarda da doğrulanmıştır (26).

Aşağıdaki şemada Fleming ve arkadaşları tarafından sülfate hamurunun reaksiyon kinetiği üzerine yapılan çalışmalar sonucunda 2 sülfite iyonu ve 6 OH<sup>-</sup> iyonunun sürekli reaksiyona girdiği ve bir tiyosülfate iyonu ile 8 e<sup>-</sup> açığa çıkardığı ortaya konulmuştur.



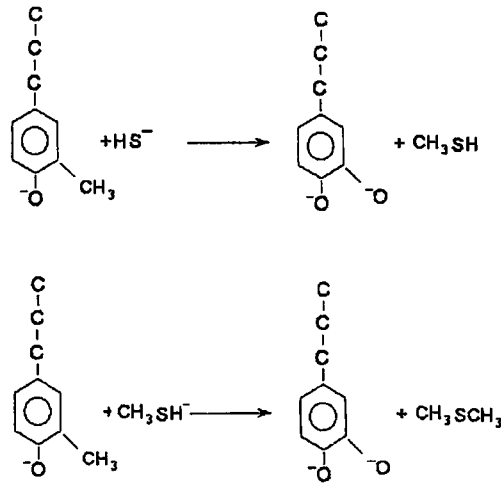
Şekil 1. Sülfat hamuru reaksiyon kinetiği

Sülfat yönteminde  $Na_2S$  kullanılması sebebiyle pişirme çözeltisindeki sülfat iyonunun aşağıdaki gibi hidroliz olduğu belirtilmektedir.



Ayrıca,  $S^{-2}$  iyonunun + 20 °C'de tamamen hidroliz olduğunu ve  $Na_2S$  içeren bir çözeltide  $OH^-$  iyonunun etkinliği aynı konsantrasyona sahip  $NaOH$  çözeltisinden daha düşük olduğu ifade edilmektedir (27).

Karakteristik sülfat fabrikası kokusundan sorumlu başlıca bileşikler TRS bileşikleri olarak isimlendirilmekte olup bunlardan metilmerkaptan ve dimetil sülfürün aşağıdaki reaksiyonlardan ortaya çıktığı ileri sürülmektedir (28).



Şekil 2. Metilmerkaptan ve dimetil sülfür reaksiyonu

İlk kademede pişirme çözeltilisinde bulunan  $\text{Na}_2\text{S}$ 'in hidrolizi sonucu açığa çıkan  $\text{HS}^-$  iyonları ligninin metoksil gruplarını etkileyerek metil merkaptanı oluşturabilir. Daha sonra merkaptid ( $\text{CH}_3\text{S}^-$ ) dimetil sülfür oluşturmak için ligninin ikinci bir metoksil grubuyla reaksiyon verebilir. Adı geçen her iki reaksiyon da biyomoleküler nükleofilik sübstitusyon reaksiyonudur (28).



## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Materyal

#### 2.1.1. Araştırma Materyalinin Üretim Potansiyeli ve Seçimi

Her geçen yıl yıllık bitkilerin kullanımı artmaktadır. Nitekim yıllık bitkilerden kağıt hamuru üretimindeki artış oranı oduna göre iki kat olup, 1985-1990 arasında %4.7 iken odundaki artış aynı yıllar da %2'de kalmıştır (29).

Türkiye dünyada önemli tahıl üreticisi 6-7 ülkeden birisi olup özellikle buğday sapı üretimi bakımından önemli bir potansiyele sahiptir. Buğday tarımının önemli bir kaç bölgede toplanması sebebiyle buğday samanının taşıma kolaylığı yönünden yurt içinde önemli bir avantaj sağlanmıştır. Özellikle üretimin %21 kadarı Konya ve Ankara illeri sınırları içinde yapılmakta olup bu bölgede 6-7 milyon ton buğday sapı üretilmektedir. İkinci derecede önemli bölgeler ise Çukurova, Trakya ve Güneydoğu Anadolu bölgesidir (30).

FAO raporlarına göre 1990 yılında dünyada yıllık bitkilerden kağıt ve karton üretimi 15.6 milyon ton olup bu miktar toplam dünya kağıt hamuru üretiminin %8.2'sini meydana getirir (6).

Yıllık bitki hamurlarının %44'ünü saman, %18'ini bagas, %14'ünü kamışlar, %13'ünü bambu ve %11'ini de diğerleri oluşturur (31).

Saman: Buğday (*Triticum ssp.*), arpa (*Hordeum ssp.*), Yulaf (*Avena ssp.*), çavdar (*cereale*) ve pirinç (*oryza sativa*) gibi tahılların tanelerinin hasat edilmesinden sonra yan ürün olarak elde edilen kuru sap ve yaprak maddesi olarak tarif edilmektedir (32).

Bugün dünyada en geniş ekili ve üretimi yapılan kültür bitkisi buğday'dır. Yüzyılımızın başında 80 milyon ton olan dünya buğday üretimi 1990'da yaklaşık 597 milyon tona çıkmıştır. 1990 yılı rakamlara göre Türkiye buğday üreten ülkeler sıralamasında 20 milyon ton ile 7. sıradadır (33).

Kağıt hamuru için kullanılan yıllık bitkiler arasında buğday samanı %44 kullanım oranı ile en yüksek paya sahiptir. Bunun sebebi, samanın miktar olarak diğerlerine göre daha fazla üretilmesinin yanında, kağıt hamuru üretimine de ekonomik ve teknik yönden daha uygun olmasıdır. Yulaf ve arpa saplarında yaprak, başak sapı, kavuzlar gibi

morfolojik kısımlar yüksek oranda bulunduğundan düşük verimde kağıt hamuru elde edilmekte ve kimyasal madde tüketimi fazla olmaktadır. Pirinç sapları ise yüksek oranda silis içerdiğinden kullanılan kimyasallar ekonomik olarak geri kazanılamamaktadır (34).

Dünyada toplanabilir buğday samanının miktarı 580 milyon ton, pirinç samanı miktarı 320 milyon ton, arpa samanı miktarı 150 milyon ton, şeker kamışı miktarı 80 milyon ton, yulaf samanı miktarı 60 milyon ton, çavdar samanı miktarı 40 milyon ton, kamışlar 30 milyon ton bambu 30 milyon ton, mısır ve süpürge darısı sapları 900 milyon ton ve pamuk sapları 70 milyon ton olarak tahmin edilmektedir.

Kağıt hamuru üretiminde kullanılacak bir hammaddenin, kağıt hamuru üretimi için teknik yönden uygun olmasının yanında, ekonomik yönden de uygun olması gereklidir. Bu nedenle de etkili arazide toplanabilecek sap miktarının bilinmesi gerekmektedir (29).

Kağıt üretimi için önemli olan bir diğer özellik de lif uzunluğu olup, iğne yapraklı ağaçlar 3-7 mm gibi uzun lifler yapraklı ağaçlar ve yıllık bitkiler ise 0.7-2 mm gibi kısa lifler vermektedir. Uzun lifler daha sağlam ve yırtılma direnci yüksek kağıtlar vermekte, buna karşılık kısa lifler ise, yazı ve baskı kağıtlarında önemli olan iyi formasyon ve yüzey düzgünlüğü ile birlikte yüksek kopma ve patlama direnç, vermektedir (30).

Tarımcıların değerlendirmelerine göre 1 kg buğday üretilen yerden 2 kg buğday samanı elde edilmektedir. Buna göre Türkiye'nin yıllık tahıl sapı üretimi yıllara göre 50 milyon ton civarında değişmektedir. Ancak bu miktarın bir kısmı biçme sırasında toprakta kaldığından toplam sapın %70'i toplanabilmektedir.

FAO raporlarına göre tarım artıklarının ideal taşıma mesafesi 50 km'dir. Bu mesafe 160 km'ye kadar ekonomik olabilir. Bundan fazlasında su ile taşıma yapılmıyorsa ekonomik sayılmamaktadır. Buğday saplarından kağıt eldesi düşünüldüğünde hammadde bolluğu ve taşıma mesafesi yakınlığı öncelikli göz önünde bulundurulması gereklidir.

Araştırma örneklerimizin seçiminde tür olarak *Triticum aestivum* daha önceleri üzerinde çalışılmış ve kimyasal analizleri yapılmış olduğu için bu çalışmada *Triticum durum Desf. v. hordeiforme Körn.* (Kık. KÇDb) kullanılmıştır.

Türkiye buğday üretiminin en yüksek olduğu ve %24'lük toplam ülke ekiliş alanındaki payıyla ilk sırada gelen orta kuzey illeri arasında bulunan Amasya örnek havzası olarak belirlenmiştir. Kuzey geçit bölgeleri olan Amasya ve Tokat olmak üzere Orta Anadolu, Kuzeybatı geçit bölgesi, Güneybatı geçit bölgesi ve Doğu geçit bölgesi illeri Türkiye buğday üretiminin yaklaşık yarısını karşılamakla birlikte bu bölgeler grubunun en önemli buğday türü %28'lik payı ile makarnalık buğdaydır (35).

Pişirmelerde kullandığımız örnekler toprak, meyil ve buğday özellikleri bakımından ortalama şartlara sahip bir tarladan alınmıştır. Örnekler 1996 mahsulü olup pişirmelerden önce saman içersindeki başaklar, taneler, otlar ve diğeryabancı maddeler seçilerek uzaklaştırılmıştır.

### 2.1.2. Makarnalık Buğdayın Özellikleri

*Triticum durum*, *tetraploid* (kromozon sayısı  $2n=28$ ) buğdaylar genel olarak kılçıklıdır. Üst boğum arasının başak altındaki kesimi özle doludur. Başak eksenideki başakçıklar sık ve kiremitvari olarak düzgün biçimde dizilmişlerdir. Başağın görünüşü yanlardan basıktır. Dış kavuzlarda orta damar belirli bir omurga durumunda olup; omurga kavuzun üst ucundan gagamsı bir çıkıntı oluşturur. Dış kavuzun omuzu düz, dirsekli ya da çukurlu olabilir. Tane uzunca ve camsı yapıda olup karın çukuru derindir. Tanede yanaklar bombeli olmayıp düz ve keskin yüzeylidir (35).

Tetraploid buğdaylar genellikle yazlık olup, bol yağışlı ve verimli topraklara adapte olmuşlardır. Bitki boyu uzun olup genellikle 1 m'nin üstündedir (35).

Buğday saplarında boğum arası (internod), boğum (nod), yapraklar, başak eksenide, kavuzlar ve kılçık olmak üzere 6 çeşit morfolojik kısım bulunur (35).

Boğum arası içi boş bir tüp şeklinde olup, buğday sapının ağırlık yönünden %60-70'ini oluşturur. Boğum ve boğum arası sayısı 5-9 arasında olup toprak üzerinde görülenlerin sayısı 5-6 kadardır. Boğum arası uzunlukları toprak seviyesinden yukarı gidildikçe artar. Boğum arasında bulunan skleranşim hücreler ve iletim demetleri kağıt hamuru üretimi için uygun liflerdir (36).

Yapraklar ağırlık yönünden ikinci sırada gelir. Yaprak, yaprak kını ve yaprak ayası olarak iki kısma ayrılıp, yaprak kını boğumlardan itibaren başlar. Yapraklar gevrek yapıda olduklarından toplama taşıma ve temizleme sırasında önemli bir kısmı kırılarak toz haline gelir. Yapraklar silis içeriğı yönünden boğumlardan bir kaç kat daha zengindir.

Başak, başak eksenindeki boğumlara dizilmiş başakları taşır. Çiçekler başakçık denen organların içinde bulunurlar. Bir başaktaki başakçık sayısı cinse, çeşide ve çevre şartlarına göre 20-30 olabilir. Başak ekseninde boğumlar sık ise başak boyu kısadır ve başakçıklar seyrek olarak dizilmişlerdir (37).



Boğum, boğum aralarını birbirinden ayırır ve ağırlıkça toplam sap ağırlığının %4-5'i kadardır. Boğumlar kağıt hamuru üretiminde, yeterince liflere ayrılmayıp elek artığının artmasına sebep olduklarından istenmezler.

Tahıllarda bitki boyu toprak yüzü ile başağın en üst başakçık ucu arasındaki uzunluk olup, serin iklim tahıllarında 50-200 cm arasında değişir. Boy arttıkça bitkinin yatması artar tane verimi azalır. Bu nedenle uzun boyluluk istenmemekte özellikle yoğun tarım tekniği ile yetiştirilecek çeşitlerde bitki boyu 1 metreyi aşmamalıdır.

Kavuzlar taneler içinde taşıyan, uçları kılçıklı veya kılçıksız kapçıklardır. Silis bakımından zengin olup, toplama ve temizleme esnasında kolaylıkla ayrılabilirler (38).

## 2.2. Metot

### 2.2.1. Kimyasal Analizlere Ait Yöntemler

Kağıt üretiminde kullanılacak hammaddenin kimyasal yapısının bilinmesi elde edilecek kağıt hamurunun miktarını, özelliklerini belirlemede önemli bir husustur. Selüloz oranının yüksek veya düşük olması verimin yüksek ya da az olacağını, lignin oranının yüksek veya düşük olması pişirmenin zor veya kolay olacağını gösterebilir. Diğer taraftan hemiselülozların oranı ve çeşidi kağıt hamurunun sağlamlığını ve dövme niteliklerini çeşitli yönlerden etkiler. Ayrıca kül oranının yüksek olması ve bazı ekstraktif maddeler pişirme ya da geri kazanma sırasında bazı problemler meydana getirebilir (3).

Kimyasal analizler için alınan örnekler 1-5 cm uzunluklarında kesildikten sonra eşit oranda karıştırılmış ve yeterli miktarda TAPPI 11 m-45 standartlarına göre laboratuvar tipi Willey değirmeninde öğütülmüştür. Sarsıntılı elek üzerinde yapılan elemekten sonra 60 mesh'lik (250 mikron) elek üzerinde kalan kısım alınarak ağzı kapalı cam kavanozlara doldurulmuştur. Örneklerin rutubet miktarları yine aynı standartlara uygun olarak  $105 \pm 3$  °C'de kurutularak belirlenmiştir.

Rutubetleri belirlenen örnekler üzerinde aşağıda sıralanan kimyasal yöntemleri uygulanmıştır.

### 2.2.1.1. Holoselüloz Oranı

Holoselüloz oranının kesin olarak belirlenmesi mümkün değildir. Ancak kullanılan yöntemlerin en az kayıp vereni Wise ve çalışma arkadaşlarının geliştirdiği klorit yöntemidir. Yöntemin tercih sebebi, kolay uygulanması yanında, klorlama ve  $\text{ClO}_2$  yöntemine oranla, ligninle birlikte uzaklaştırılan karbonhidrat oranının daha az oluşudur. Bu yöntem uygulandığı takdirde %2-4 oranında lignin karbonhidratlarla birlikte kalmaktadır. Çünkü karbonhidrat kaybı olmadan ligninin tümünü uzaklaştırmak mümkün değildir (20, 39, 40, 41).

Klorit yönteminin buğday saplarına uygulanmasında, 5 gr hava kurusu örnek alınarak içersinde 160 cc su bulunan 250 cc'lik erlenmayere konduktan sonra, 1.5 gr  $\text{NaClO}_2$  ve 10 damla (0.5 cc) buzlu asetik asit damlatılmıştır. Bir termostat yardımıyla sıcaklığı  $78\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanan su banyosuna erlenmayerin ağzı ters çevrilmiş daha küçük ikinci bir erlenmayerle kapatılarak 1 saat süreyle muamele edilmiştir. Kapatılan erlenmayer zaman zaman elle döndürülmüştür. Her defasında yeniden 1.5 gr  $\text{NaClO}_2$  ve 10 damla asetik asit ilavesiyle işlem 3 defa tekrarlanmıştır. Ardından krozeye boşaltılan örnek asetonla yıkanmıştır.

Asetik asit ortamın pH'ını 4 dolayında tutmakta ve  $\text{ClO}_2$  çıkmasını sağlamakta çıkan  $\text{ClO}_2$  lignini oksitleyerek klorolignin halinde çözerek karbonhidratlardan ayırmaktadır (41). Tüm sap kullanılarak 3 adet holoselüloz tayini yapılmıştır.

### 2.2.1.2. Selüloz Oranı

Buğday saplarındaki selüloz oranının belirlenmesinde Kurschner ve Hoffner'in "Nitrik asit" yöntemi kullanılmış ve sonuç tam kuru hammaddeye oranla yüzde olarak hesaplanmıştır. Nitrik asit yöntemine göre, ekstrakte edilmiş 2 gr örnek balona konmuş, üzerine 10 ml 40 Be  $\text{HNO}_3$  ile 40 ml  $96^\circ$ 'lik etil alkol karışımı ilave edilerek soğutucu altında 1 saat süreyle su banyosunda kaynatılmıştır. Bu süre sonunda kroze yardımıyla balondaki sıvı süzölmüş ve 10 ml  $\text{HNO}_3$  ile 40 ml etil alkolden oluşan 50 ml'lik yeni karışım kroze üzerinde ki test örnekleri ile birlikte tekrar balona konulmuştur. Bir saat süre ile kaynatılarak aynı işlem üç defa tekrarlanmıştır. Krozeden süzme yapıp yıkandıktan sonra  $105\pm 3\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutularak tartılmıştır (3. 42).

### 2.2.1.3. Lignin Oranı

Odunun ve diğer yıllık bitkilerin önemli asli bileşenlerden biri olan lignin, özellikleri bitki türüne göre değişen dört veya daha fazla fenilpropan monomerinden oluşan, aromatik ve amorf yapıda doğal bir polimerdir. Lignin odunun koyu renkli ve lifsel olmayan amorf bir bileşiği olduğundan, lifler arası hidrojen bağının oluşumunu olumsuz yönde etkiler. Dolayısıyla, kağıt hamuru elde edilmesinde istenmeyen ve uzaklaştırılması gereken bir maddedir. Bitkisel maddelerdeki lignin oranını belirlemede çeşitli yöntemler kullanılmakta ise de en çok kullanılan ve yaygın olan yöntem %72'lik sülfirik asit karbonhidratları hidrolizleyerek çözer ve asite dayanıklı olan kalıntı olarak elde edilir (3, 18, 43).

Lignin tayini için önceden ekstraksiyona uğratılmış hava kurusu örneklerden, 1 gr alınarak bir behere konulmuş ve 12-15 °C sıcaklıkta 2 saat bekletilmiştir. Bu süre sonunda beherdeki materyal yıkanarak 1 litrelik erlene aktarılmıştır. Asit konsantrasyonu %3 olacak şekilde erlendeki sıvı miktarı 560 ml oluncaya kadar destile su ile seyretilmiştir. Daha sonra bu karışım bir soğutucu altında 4 saat süre ile kaynatılmıştır. Çözünmeyen maddeyi çöktükten sonra ağırlığı 105±3 °C'de belirlenmiş porozitesi az olan (4 nolu) krozeden süzölmüş, serbest asit artıkları 500 ml sıcak su ile yıkanmıştır. Kroze 105±3 °C'de kurutulup desikatörde soğutulduktan sonra tartılmıştır. Bütün bu işlemler TAPPI T 211 OM-88 standardına göre yapılmıştır. Ayrıca lignin darası alınmış bir kroze alınıp bu kalıntı lignin üzerinde kül düzeltmesi yapılmıştır. Lignin ağırlığı ekstrakte edilmemiş tam kuru örnek ağırlığının yüzdesi olarak hesaplanmıştır.

### 2.2.1.4. Alfa Selüloz Oranı

Alfa selüloz, bitkisel maddelerin %17.5'lik NaOH çözeltisine dayanıklı olan kısmı anlamına gelmekte olup, özellikle çözünebilir selüloz türevlerinin elde edilmesinde önemli bir özelliktir. Kağıt hamuru içinde ise pişirme ve ağartma işlemleri sırasında oluşan degradasyon miktarı hakkında bir fikir verebilir (3, 19).

Alfa selüloz tayininde önceden elde edilmiş holoselüloz örnekleri kullanılmıştır. TAPPI T 203 OS-71 standardı uygulanarak elde edilen alfa selüloz tam kuru örnek yüzdesi olarak hesaplanmıştır.

### 2.2.1.5. Kül Oranı

Kül oranları, buğday saplarının  $575\pm 25^{\circ}\text{C}$ 'de yakılmasıyla elde edilen kalıntıdır. Sıcaklık  $600^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerine çıkarsa karbonhidratlar buharlaşmakta, silis ve silikatlar camı bir özellik almaktadırlar (3). Kül oranının belirlenmesinde TAPPI T 211 OM-85 uygulanmış olup sonuçlar tam kuru örnek ağırlığına oranla yüzde olarak verilmiştir.

### 2.2.1.6. Alkol-Benzende Çözünürlük

Buğday sapının bileşimindeki yağ, mum, reçine, tanen gibi maddelerin miktarını belirlemek üzere standart yöntemlere göre 6'şar saatlik tüketime tabi tutularak ağırlıklarındaki eksilme miktarları yüzde olarak hesaplanmıştır.

Alkol-benzen ekstraksiyonu TAPPI T 204 OM-88 standardına göre soksalet cihazında 1 kısım alkol ve 2 kısım benzen karışımı kullanılarak 6 saat süreyle yapılmıştır. Örnekten ekstrakte edilen kısım tam kuru örneğe oranla yüzde olarak hesaplanmıştır.

### 2.2.1.7. Silis ve Silikatlar

Buğday sapları silis ve silikatlar yönünden zengin olup silis ve silikatların oranının belirlenmesi, alkali pişirmelerde geri kazanma sırasında silis ve silikattan dolayı oluşan problemlere karşı alınması gereken önlemlerin niteliğinin ve ölçüsünün belirlenmesi açısından önemlidir (3).

Buğday saplarında silis ve silikatların oranı SCAN-C 9:62 standardına göre, daha önce kül tayini yapılan örneklerin külü üzerinde 6 M HCl ile muamele edilerek belirlenmiştir.

### 2.2.1.8. %1'lik NaOH'da Çözünürlük

Bu yöntem sıcak seyreltik alkaliyle çözünmeye karşı buğday saplarının dayanıklılığını belirler. %1'lik NaOH'da çözünürlüğün en önemli uygulaması, alınan bir odun örneğinde var olan mantar çürüklüğünün derecesini yani degradasyona uğramış selüloz miktarını belirlemedir. Dolayısıyla kağıt hamuru veriminin ne ölçüde düşeceğini anlamak için iyi bir göstergedir (36).

Her biri  $\pm 0.1$  g hassaslıkta 2 g'lık üç örnek tartılarak 200 ml'lik beherlerin içersine konmuş ve üzerine bir pipetle %1'lik NaOH çözeltisinden 100 ml ilave edilmiştir. Beherlerin ağzı bir camla veya daha küçük bir erlenle kapatılarak 1 saat süre ile su banyosuna bırakılmıştır. Beherin su banyosuna yerleştirilmesinden sonra 10, 15 ve 25. dakikalarda üç defa karıştırılmış, bu süre sonunda beherdeki kalıntı, darası alınmış kroze üzerinde emme yapılarak süzölmüştür. Daha sonra %10'luk 50 ml asetik asit ve sıcak su ile yıkandıktan sonra kroze ve içindekiler  $105 \pm 3$  °C'de kurutulmuş ve bir desikatörde soğutularak tartılmıştır.

Bu işlemler TAPPI T 212 OM-88 standardına göre yapılmış olup sonuçlar kuru örnek ağırlığındaki azalmalar hesaplanmış ve çözünen maddelerin ağırlığının yüzdesi olarak belirlenmiştir.

#### **2.2.1.9. Sıcak Suda Çözünürlük**

Sıcak suda çözünürlük TAPPI T 212 OM-88 standardına göre belirlenmiştir. Bu yöntemde daha önceden rutubeti belirlenmiş 2 gr hava kurusu örnek 200 ml.'lik bir erlenmayere konarak üzerine 100 ml. destile su ilave edilmiştir. Erlenmayer soğutucu altında 3 saat süreyle kaynayan su banyosunda tutulmuş, bu sürenin sonunda bir krozeden süzölüp sıcak su ile yıkanarak  $105 \pm 3$  °C'de kurutularak desikatörde soğutulmuş ve tartılmıştır.

Çözünen madde tam kuru örnek ağırlığına oranla yüzde olarak belirlenmiştir.

#### **2.2.1.10. Soğuk Suda Çözünürlük**

Soğuk suda çözünürlük TAPPI T 207 OM-88 standardına uygun olarak  $23 \pm 2$  °C'de 300 ml destile su içine konulan 2 gr hava kurusu örnek 48 saat süreyle zaman zaman karıştırılarak bekletilmiş, bu sürenin sonunda numune darası alınmış krozeden süzölerek destile su ile yıkanmıştır. Örnekler daha sonra  $105 \pm 3$  °C'de değişmez ağırlığa kadar kurutularak tartılmıştır.

Soğuk suda çözünen miktar tam kuru örneğe oranla yüzde olarak hesaplanmıştır.

## 2.2.2. Sülfat Yöntemiyle Buğday Saplarından Kağıt Hamuru Elde Edilmesinde Uygulanan Deney Planı

Buğday saplarından sülfat yöntemiyle kağıt hamuru elde edilmesinde optimum pişirme şartlarının belirlenmesi amacıyla aşağıda belirtilen yol izlenmiştir;

Sülfat yöntemiyle buğday saplarının pişirilmesine dair yapılan diğer çalışmalar ve SEKA-Afyon Müessesesinin pişirme programı da dikkate alınarak önemli pişirme parametrelerinden pişirme süresi 20 dk., 40 dk. ve 60 dk., sülfidite oranının %20 ve %30 ve aktif alkali oranının %12, %14, %16, %18 şeklinde değiştirilmesinin hamurdaki etkileri araştırılarak optimum pişirme değişkenleri ortaya konmuştur.

Yapılan pişirme denemelerinde yukarıdaki değişkenlerden %12 aktif alkali oranında 1 adet olmak üzere  $3 \times 3 \times 2 = 18$ ,  $18 + 1 = 19$  adet pişirme yapılmıştır. Pişirmelerde çözelti/sap oranı 4/1, maksimum sıcaklığa çıkış süresi 55 dakika, pişirme sıcaklığı 160 °C ve tam kuru örnek miktarı bütün pişirmeler için 600 gr sabit olarak alınmıştır.

Bu şartlar altında gerçekleştirilen 19 adet pişirmeye ait şartlar Tablo1'de gösterilmiştir.

Tablo 1. Buğday saplarının sülfat yöntemiyle pişirilmesine ilişkin deney planı

Pişirme No	Kul. Kimyasal Madde (% Na <sub>2</sub> O) NaOH%, Na <sub>2</sub> S%	Sülfidite (%)	Aktif Alkali oranı (%)	Pişirme Sıcaklığı (°C)	Pişirme Süresi (dk)	Pişirme Sıcaklığına Çıkış Süresi (dk)	Çözelti/Sap oranı
1	12.8 - 3.2	20	16	160	20	55	4/1
2	12.8 - 3.2	20	16	160	40	55	4/1
3	12.8 - 3.2	20	16	160	60	55	4/1
4	11.2 - 4.8	30	16	160	20	55	4/1
5	11.2 - 4.8	30	16	160	40	55	4/1
6	11.2 - 4.8	30	16	160	60	55	4/1
7	14.4 - 3.6	20	18	160	20	55	4/1
8	14.4 - 3.6	20	18	160	40	55	4/1
9	14.4 - 3.6	20	18	160	60	55	4/1
10	12.6 - 5.4	30	18	160	20	55	4/1
11	12.6 - 5.4	30	18	160	40	55	4/1
12	12.6 - 5.4	30	18	160	60	55	4/1
13	11.2 - 2.8	20	14	160	20	55	4/1
14	11.2 - 2.8	20	14	160	40	55	4/1
15	11.2 - 2.8	20	14	160	60	55	4/1
16	9.8 - 4.2	30	14	160	20	55	4/1
17	9.8 - 4.2	30	14	160	40	55	4/1
18	9.8 - 4.2	30	14	160	60	55	4/1
19	9.6 - 2.4	20	12	160	40	55	4/1

### **2.2.3. Kağıt Hamuru ve Deneme Kağıtlarının Elde Edilmesinde Uygulanan Yöntemler**

#### **2.2.3.1. Kağıt Hamuru Elde Edilmesinde Uygulanan Yöntemler**

Buğday sapsarı pişirmeye başlamadan önce içerisindeki başaklardan ve yabancı otlardan temizlendikten sonra kesici bir aletle 5-6 cm uzunluğunda parçalara ayrılmıştır.

Piştirme işlemi 15 lt. kapasiteli, elektrikle ısınan, 25 kg/cm<sup>2</sup> maksimum basınca dayanıklı, otomatik ısı kontrollü ve dakikada 2 defa devir yapan laboratuvar tipi döner kazanda gerçekleştirilmiştir. Doldurma ve boşaltma işlemleri elle yapılmış olup her pişirmede 600 gr tam kuru buğday sapı kullanılmıştır.

Boşaltma sonunda alınan siyah çözelti üzerinde 20 °C de PH derecesi ölçülmüş daha sonra pişen materyal 150 mesh'lik elek üzerinde bol su ile siyah çözelti gidinceye kadar yıkanmıştır. Siyah çözülden temizlenmiş olan hamur elek açıklığı 0.15 mm. olan sarsıntılı elekte elenerek liflerine ayrılmayan kısımlar belirlenmiştir. Yeterince pişmeyen bu kısımlar alınarak kurutulup tartılmış, tam kuru sap ağırlığına oranla elek artığı miktarı belirlenmiştir. Elenmiş kısmın rutubet dağılımı homojen olacak şekilde suyu uzaklaştırılmıştır, karıştırıldıktan sonra her pişirmenin hamuru polietilen bir torbaya konulup, rutubetinin dengelenmesi için 24 saat ağzı kapalı bekledikten sonra hamurun rutubeti TAPPI T 264 OM-88 standart yöntemine göre belirlenmiş ve elenmiş verimleri tayin edilmiştir.

#### **2.2.3.2. Elde Edilen Kağıt Hamurlarından Deneme Kağıdı Yapımında Uygulanan Yöntemler**

Her bir pişirmenin hamuru TAPPI T 200 OS-70 standardına göre konsantrasyonu ayarlanarak Valley tipi hollanderde dövülmüştür. Her hamur örneği için 25 SR°, 35 SR°, 50 SR° serbestlik derecelerinde 3 kademedede yeterli miktarda örnek alınarak SCAN-C 20:65 standardına göre Schopper-Riegler aletinde serbestlik dereceleri belirlenmiştir. Daha sonra Frank'ın Rapid Köthen laboratuvar deneme kağıdı makinesinde 10' ar adet deneme kağıdı yapılmıştır.

### 2.2.3.3. Deneme Kağıtlarına Uygulanan Fiziksel ve Optik Testler

Yapılan deneme kağıtları TAPPI T 402 OM-88 standardına göre sıcaklığı  $23\pm 3$  °C ve bağıl nemi  $\%50\pm 3$  olarak ayarlanmış klima odasında 24 saat bekletildikten sonra aşağıdaki testlere tabi tutulmuştur.

- TAPPI T 410 OM-93 standardına göre gramaj ( $m^2$  ağırlığı),

- TAPPI T 411 OM-89 standardına göre kalınlığı,

- TAPPI T 412 OM-94 standardına göre rutubeti,

Elrepho (Karl-Zeis) parlaklık ölçme aletinde  $BaSO_4$  esas alınarak

- TAPPI T 425 OM-91 standardına göre opaklığı,

- TAPPI T 452 OM-92 standardına göre parlaklığı,

- TAPPI T 404 OM-92 standardına göre Frank aletinde 100 mm uzunlukta ve 15 mm genişliğinde hazırlanan kağıt şeritler üzerinde kg cinsinden kopma direnci belirlenerek

$$\text{Kopma Uzunluğu} = \frac{1000 \times \text{Kopma Direnci}}{\text{gramaj} \times 15} \quad (1)$$

formülüne göre km cinsinden hesaplanmıştır.

- TAPPI T 403 OM-91 standardına göre Müllen aletinde  $kg/cm^2$  cinsinden patlama direnci belirlenerek,

$$\text{Patlama İndisi} = \frac{1000 \times \text{Patlama direnci} \times 0.0980665}{\text{gramaj}} \quad (2)$$

Formülünden  $KPa \cdot m^2/g$  olarak hesaplanmıştır.

- TAPPI T 414 OM-88 standardına göre Elmendorf aletinde 4 kat kağıt üzerinde gr cinsinden yırtılma direnci belirlenerek,

$$\text{Yırtılma İndisi} = \frac{\text{Yırtılma Direnci} \times 16 \times 0.0980665}{\text{gramaj} \times 4} \quad (3)$$

formülünden  $mNm^2/g$  olarak hesaplanmıştır.



#### 2.2.3.4. Kappa Numarasının Tayini

Kappa numarası özel şartlar altında 1 gr tam kuru kağıt hamuru tarafından tüketilen 0.1 N  $\text{KMnO}_4$  çözeltisinin ml olarak miktarıdır. Lif süspansiyonu içersine %50 daha fazla  $\text{KMnO}_4$  katılarak fazlası 0.2 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir. Eğer lifler tarafından tüketilen  $\text{KMnO}_4$  miktarı % 50'nin altında veya üstünde ise düzeltmeler yapılır. Ancak tüketim miktarı en az %30, en çok %70 arasında bulunmalıdır (3).

Kappa numarası ile 0.15 faktörünün çarpılması sonucu elde edilen değer % olarak hamurdan kalan Klason ligninini vermektedir. Bu sebeple kappa numarası kağıt hamurlarının delignifikasyon oranı ve ağartılabilirlik derecesi hakkında iyi bir göstergedir (23). Ayrıca kappa numarası, Karbonhidrat veriminin (ligninden arındırılmış hamur verimi) bulunması yanında ağartmada kullanılacak kimyasal madde miktarının hesaplanmasında da önemli bir faktördür (19).

Kappa numarası tayini TAPPI T 236 OM-85 standardına göre her hamur örneği için 2 defa yapılmıştır.

#### 2.2.3.5. Hamur Viskozitesinin Belirlenmesi

Selülozun polimerizasyon derecesi ile ilişkili olan viskozite değeri dolaylı olarak hamurun direnç özelliklerini de etkileyen bir faktördür. Özellikle kağıdın yırtılma ve gerilme ile ilgili direnç değerleri viskozite artışı ile paralel olarak artmaktadır (23).

Viskozite tayininde SCAN-CM 15:88 standardı kullanılmıştır. Bu yöntemde viskozitesi belirlenecek hamur içerisinde yüksek oranda lignin varsa Klorit delignifikasyonuna uğratarak (44) ölçümde hataya sebep olan lignin uzaklaştırılır. Elde ettiğimiz hamurlardaki lignin oranı düşük olduğundan bu işlem uygulanmamıştır. Standartta belirtilen miktarda hamur SCAN-C 16:88 göre uygun şekilde hazırlanan 0.5 M bakiretilendiamin (CED) çözeltisinde çözündürüldükten sonra pipet tipi viskozimetre kullanılarak bağıl viskozitesi bulunmuş, bu değer daha sonra Martin'in formülüne göre düzenlenen tablodan  $\text{cm}^3/\text{g}$  olarak gerçek viskoziteye dönüştürülmüştür. Hesaplanan viskozite ile hamurun polimerizasyon derecesi (DP) arasında aşağıdaki ilişki vardır;

$$\text{DP}^{0.905} = 0.75 \times \text{Viskozite}$$

Viskozite tayini için her örnek iki kez tekrarlanmış olup sonuçlar ortalama olarak verilmiştir.

#### **2.2.3.6. İstatistiksel Değerlendirmelerde Kullanılan Yöntemler**

Bu çalışmada elde edilen deney sonuçlarının ortalama ve standart sapma hesaplamalarında kullanılan formüller için (45)'den, varyans analizi ve Duncan testleri için ise STATGRAFH istatistiksel bilgisayar paket programından yararlanılmıştır (46). Tüm hesaplamalarda %5 yanılma ihtimali esas alınmış olup bulgular ilgili tablolarda 0 ve 5 rakamlarla gösterilmiştir. 5, gruplara ait ortalamalar arasındaki farkı %5 yanılma ihtimali sınırında belirgin, 0 ise belirgin olmadığını göstermektedir.



### 3. BULGULAR

#### 3.1. Kimyasal Analizlere Ait Bulgular

Buğday saplarına uygulanan kimyasal analizler daha önce belirtilen standart yöntemlere uygun olarak tüm sap üzerinden yapılmış olup buğday sapının ana bileşenlerine ve çözünürlüklere ait sonuçlar Tablo 2’de topluca verilmiştir.

Tablo 2. Buğday saplarının kimyasal analizlerine ve çözünürlüklere ait bulgular

Bileşenler	Ortalama (%)	Standart Sapma (%)
Holoselüloz	77.49	0.23
Kül hariç holoselüloz	74.50	0.24
Selüloz	50.12	0.33
Kül hariç selüloz	47.51	0.29
$\alpha$ - Selüloz	39.17	0.30
Kül hariç $\alpha$ - selüloz	38.2	0.23
Lignin	18.55	0.27
Kül hariç lignin	15.30	0.27
Silis	4.2	0.19
Kül	4.7	0.26
Alkol Benzende Çöz.	7.8	0.29
Soğuk Suda Çöz.	10.75	0.22
Sıcak Suda Çöz.	13.99	0.26
%1’lik NaOH’da Çöz.	40.59	0.20

#### 3.2. Buğday Saplarından Sülfat Yöntemiyle Elde Edilen Kağıt Hamurlarına Ait Bulgular

##### 3.2.1. Yapılan Denemeler Sonucu Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Verim ve Kimyasal Özelliklerine Ait Bulgular

Buğday saplarından sülfat yöntemiyle elde edilen kağıt hamurlarının verim miktarları, siyah çözelti PH değerleri, kappa numarası, verim ve viskozite değerleri Tablo3’te toplu halde verilmiştir

Tablo 3. Buğday saplarından sülfat yöntemi ile elde edilen hamurların verim ve bazı kimyasal özellikleri

Piştirme No	Kul. Kim Madde NaOH (%) Na <sub>2</sub> S (%)	Sülfidite (%)	Aktif Alkali Miktarı Na <sub>2</sub> O (%)	Piştirme Sıcaklığı (°C)	Piştirme Süresi (dk)	Mak. Sıc. Çıkış Süresi (dk)	Çöz./sap Oranı A/A	Elenmiş Verim (%)	Elek Artığı (%)	Toplam Verim (%)	Siyah Çözelti PH'sı	Kappa No	Hamur Viskozitesi (cm <sup>3</sup> /gr)
1	12.8 - 3.2	20	16	160	20	55	4/1	41.4	1.13	42.39	13.15	24.03	921
2	12.8 - 3.2	20	16	160	40	55	4/1	40.6	0.28	40.88	12.95	23.14	872
3	12.8 - 3.2	20	16	160	60	55	4/1	40.13	0.15	39.3	12.57	21.81	867
4	11.2 - 4.8	30	16	160	20	55	4/1	41.2	0.57	41.76	12.92	22.34	1078
5	11.2 - 4.8	30	16	160	40	55	4/1	40.4	0.22	40.93	12.70	21.55	1031
6	11.2 - 4.8	30	16	160	60	55	4/1	40.17	0.14	41.01	12.37	20.96	926
7	14.4 - 3.6	20	18	160	20	55	4/1	40.15	0.33	40.49	13.18	20.69	910
8	14.4 - 3.6	20	18	160	40	55	4/1	40.26	0.15	40.42	13.19	19.58	870
9	14.4 - 3.6	20	18	160	60	55	4/1	39.97	0.05	40.02	13.14	18.93	868
10	12.6 - 5.4	30	18	160	20	55	4/1	41.16	0.21	41.38	13.19	19.57	1050
11	12.6 - 5.4	30	18	160	40	55	4/1	40.55	0.07	40.22	12.92	18.99	995
12	12.6 - 5.4	30	18	160	60	55	4/1	40.00	0.05	40.12	12.66	18.66	920
13	11.2 - 2.8	20	14	160	20	55	4/1	41.99	2.12	44.11	11.9	33.22	1168
14	11.2 - 2.8	20	14	160	40	55	4/1	42.06	1.26	43.32	11.9	31.32	1114
15	11.2 - 2.8	20	14	160	60	55	4/1	41.40	0.95	42.36	11.8	29.20	1011
16	9.8 - 4.2	30	14	160	20	55	4/1	42.45	1.64	44.09	11.7	32.36	1222
17	9.8 - 4.2	30	14	160	40	55	4/1	42.35	0.97	43.32	11.7	30.72	1208
18	9.8 - 4.2	30	14	160	60	55	4/1	42.30	0.66	43.02	11.7	28.64	1114
19	9.6 - 2.4	20	12	160	40	55	4/1	39.85	2.53	42.38	10.9	47.15	1127

### 3.2.2. Buğday Saplarından Sülfat Yöntemiyle Elde Edilen Kağıt Hamurlarından Yapılan Test Kağıtlarının Fiziksel ve Optik Özellikleri

Buğday saplarının sülfat yöntemiyle farklı şartlarda pişirilmesiyle elde edilen toplam 19 adet kağıt hamurundan standartlara uygun olarak elde edilen test kağıtlarının, üzerinde dövme kademelerine göre belirlenen fiziksel ve optik özellikler Ek Tablolar bölümünde verilmiştir.

Farklı pişirme şartlarının kağıt hamurunun fiziksel ve optik özellikleri üzerinde gösterdiği etkileri araştırmak ve değişimleri karşılaştırmak için literatürde standart bir değer olarak kullanılan 50 SR° serbestlik derecesi esas alınmıştır. Her bir pişirme için kağıt hamurlarının 50 SR° serbestlik derecesindeki test kağıtlarından elde edilen önemli fiziksel ve optik özellikler Tablo 4’de verilmiştir.

Tablo 4. Değişik pişirme şartlarından elde edilen sülfat hamurlarının 50 SR° serbestlik derecesindeki bazı fiziksel ve optik özellikleri

Pişirme No	Aktif Alkali Oranı Na <sub>2</sub> O (%)	Sülfidite (%)	Pişirme Süresi (dk)	Kopma Uzunluğu (km)	Patlama İndisi (k.pa.m <sup>2</sup> /g)	Yırtılma İndisi (mN.m <sup>2</sup> /g)	Parlaklık (%BaSO <sub>4</sub> )
1	16	20	20	9.64	4.00	4.28	29.96
2	16	20	40	9.54	3.91	5.09	27.88
3	16	20	60	8.30	3.72	4.17	30.19
4	16	30	20	9.16	3.89	4.29	24.56
5	16	30	40	8.12	3.65	5.01	24.49
6	16	30	60	8.40	3.48	4.49	27.07
7	18	20	20	8.65	3.74	5.25	30.33
8	18	20	40	7.99	3.42	5.00	35.06
9	18	20	60	8.26	3.36	4.34	30.53
10	18	30	20	9.08	3.86	4.74	28.31
11	18	30	40	8.56	3.54	4.43	29.44
12	18	30	60	8.96	3.64	5.13	30.44
13	14	20	20	9.30	4.18	4.55	21.89
14	14	20	40	8.38	4.09	4.57	23.80
15	14	20	60	8.60	4.01	4.64	23.79
16	14	30	20	8.98	4.14	4.62	22.63
17	14	30	40	9.04	3.97	4.58	22.24
18	14	30	60	9.54	4.29	4.90	22.32
19	12	20	40	10.00	3.97	3.76	18.08

## 4. İRDELEME VE DEĞERLENDİRME

### 4.1. Kimyasal Analizlere Ait Bulguların İrdelenmesi

Buğday sapı örnekleri üzerinde, standart yöntemlere göre belirlenen *Triticum durum L.* türüne ait selüloz,  $\alpha$ -selüloz, holoselüloz, lignin, kül ve bazı çözünürlük değerlerinin daha önceden yapılan *Triticum aestivum L.* türüne ait kimyasal analiz değerleri ile karşılaştırmaları Tablo 5'te verilmiştir.

Tablo 5. Tüm buğday sapının selüloz, holoselüloz,  $\alpha$  - selüloz, lignin, kül ve çözünürlük değerleri (Hesaplamalarda kül düzeltmesi yapılmıştır.)

Holoselüloz	Selüloz	$\alpha$ -selüloz	Silis ve silikatlar	Lignin	Kül	ÇÖZÜNÜRLÜKLER				Kaynak
						Sıcak su	Soğuk su	%1 NaOH	Alkol-benzen	
74.50	47.51	38.20	4.2	15.30	4.70	13.99	10.75	40.59	7.80	Tespit
73.90	48.0	38.90	2.62	15.70	4.40	10.50	7.63	40.10	5.33	3
74.70	48.90	37.40	4.5	15.50	5.86	13.28	7.94	41.94	4.91	38
73.05	47.92	39.52	-	17.04	4.91	8.08	5.92	35.50	4.20	47
70.65	45.90	41.07	-	15.02	5.14	11.98	10.33	43.66	10.75	48

Tablo 5 incelendiğinde, daha önce yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlara göre, *aestivum* ve *durum* alt türlerinin kimyasal analizler arasında belirgin farklılıklar görülmemektedir.

Tablo 6. Türkiye’de yetişen çeşitli yıllık bitkilerin kimyasal bileşimleri ve çözünürlük değerleri (Değerlerde kül düzeltmesi yapılmıştır)

Yıllık bitki	Holoseülüz (%)	Selüloz (%)	$\alpha$ -Selüloz (%)	Lignin (%)	Kül (%)	Silis ve silikatlar (%)	Alkol Benzen Çözünürlüğü	%1 NaOH'ta Çözünürlük (%)	Soğuk su Çözünürlüğü (%)	Sıcak su Çözünürlüğü (%)	Literatür
Buğday sapı (T.Durum)	74.50	47.51	38.20	15.30	4.7	4.2	7.8	40.59	10.75	13.99	Tespit
Buğday sapı (T.aestivum)	76.25	51.2	37.7	15.7	4.4	2.6	5.3	40.1	7.6	10.5	3
Çavdar sapı	74.1	51.5	44.4	15.4	3.2	1.5	9.2	39.2	10.2	13.0	49
Mısır sapı	64.8	45.6	35.6	17.4	7.5	3.5	9.5	47.1	-	14.8	50
Pamuk sapı	76.6	46.5	38.9	19.5	2.3	0.1	6.5	21.6	10.3	11.1	51
Tütün sapı	67.6	46.5	37.5	19.5	7.3	0.0	6.5	42.9	15.8	19.1	52
Ayçiçek sapı	74.9	47.6	37.5	18.2	8.2	-	7.0	29.8	15.5	16.5	53
Göl kamışı	77.9	50.3	47.5	18.7	3.9	3.4	4.0	28.3	3.3	3.8	17
Kenaf	81.2	54.4	37.4	14.5	4.1	0.4	5.0	34.9	11.7	12.8	54
Kendir	86.77	76.53	-	6.55	3.03	-	1.87	21.68	8.07	9.04	55

## 4.2. Sülfat Yöntemiyle Buğday Saplarından Elde Edilen Kağıt Hamurlarına Ait Bulguların Değerlendirilmesi

Değişik pişirme şartlarında buğday saplarından elde edilen sülfat hamurlarının verim ve bazı kimyasal özellikleri bulgular bölümündeki Tablo 3' te verilmiştir.

### 4.2.1. Buğday Saplarından Sülfat Yöntemi İle Kağıt Hamuru Eldesinde Pişirme Şartlarının Hamurların Verim ve Kimyasal Özelliklerine Etkileri

#### 4.2.1.1. Pişirme Şartlarının Verim Üzerine Etkisi

Tablo 7. Sülfat yöntemi ile buğday saplarının pişirilmesi sırasında değiştirilen pişirme şartlarının hamur verimi üzerine etkileri

Aktif Alkali Oranı (%)	Sülfidite (%)	Pişirme Süresi (dk)	Elek Verimi (%)	Elek Artığı (%)	Toplam Verim (%)
18	20	20	40.75	0.33	40.49
		40	40.26	0.15	40.42
		60	39.97	0.05	40.02
	30	20	41.16	0.21	41.38
		40	40.55	0.07	40.22
		60	40.00	0.05	40.12
16	20	20	41.4	1.13	42.39
		40	40.6	0.28	40.88
		60	40.13	0.15	39.3
	30	20	41.2	0.57	41.76
		40	40.4	0.22	40.93
		60	40.17	0.14	41.01
14	20	20	41.99	2.12	44.11
		40	42.06	1.26	43.32
		60	41.40	0.95	42.36
	30	20	42.45	1.64	44.09
		40	42.35	0.97	43.32
		60	42.30	0.66	43.02
12	20	40	39.85	2.53	42.38

Buğday saplarından farklı pişirme şartlarında elde edilen sülfat hamurlarının elek verimi, elek artığı ve toplam verim değerlerinin , pişirme parametreleri olan aktif alkali oranının %12, %14, %16 ve %18, sülfiditenin %20 ve %30 ve pişirme süresinin 20 dk., 40 dk, ve 60 dk. olarak değiştirilmesi ile meydana gelen etkileşimi Tablo 7 de verilmiştir.

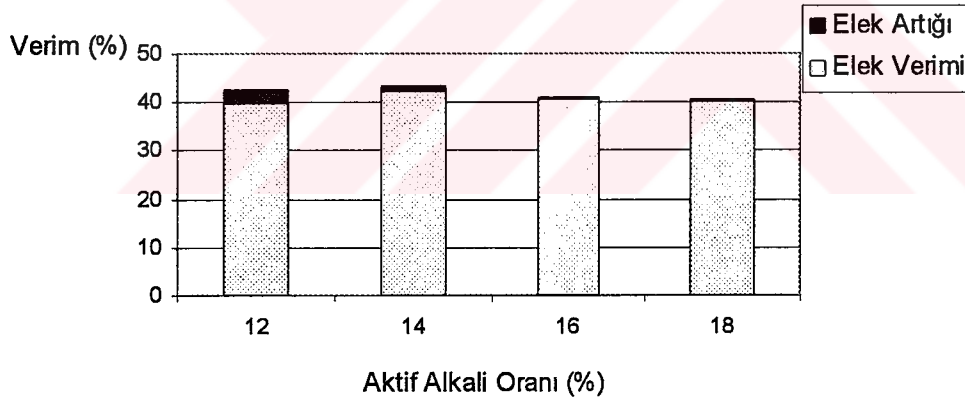


#### 4.2.1.1.1. Aktif Alkali Oranının Verim Üzerine Etkisi

Verim üzerinde aktif alkali oranının etkisini izleyebilmek amacıyla sülfidite %20 ve pişirme süresi 40 dk sabit olarak alındığında, aktif alkali oranı ile verim arasındaki değişimi gösteren grafik Şekil 3' te verilmiştir.

%16 ve %18 yüksek alkali oranlarında yapılan pişirmelerde elek verimi ve toplam verimde düşmeler olduğu gözlenmektedir. Aktif alkali oranının %14 ten %12 ye düşmesi sonucunda ise elek veriminin düştüğü elek artığı miktarının da yükseldiği gözlenmektedir. Bunun sebebi olarak da düşük alkali oranlarında hammadde yeterli ölçüde liflerine ayrılamamaktadır. Yüksek alkali oranlarında başlangıç konsantrasyonunu 40 g/l den daha yüksek tutarak yapılan pişirmelerde % 0,3 daha fazla lignin çözünmesine karşılık verimde %2.5 civarında azalma olmaktadır (23).

Elenmiş verim oranı en yüksek %14 aktif alkali oranında tespit edilmiş, bundan sonraki aktif alkali oranı artışlarında ise hem elek artığı hem de elek veriminde düşmeler gözlenmiştir. Bu nedenle en yüksek elek verimi %42,06 ile % 14 aktif alkali oranında bulunmuştur.



Şekil 3. Aktif alkali oranının verim özellikleri üzerine etkisi (Pişirme sıcaklığı 160 °C, çözelti/sap oranı 4/1, sülfidite %20 ve pişirme süresi 40 dk sabit tutulmuştur )

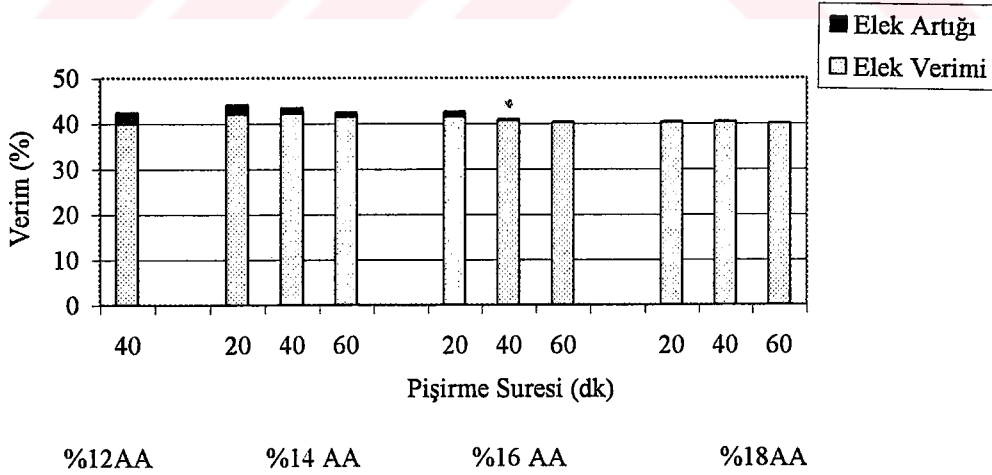
Buğday saplarından O<sub>2</sub>-NaOH pişirmesinin yapıldığı bir çalışmada ise oksijen basıncı 5 kg/cm<sup>2</sup>, çözelti/sap oranı 7/1, sıcaklık 120 °C, süre 40 dk. ve NaOH oranı %12 olarak alınmış ve işlem sonucunda elenmiş verim %38.64, elek artığı ise %13.04 olarak rapor edilmiştir (56).

Pirinç sapsarı üzerinde yapılan diğer bir O<sub>2</sub>-NaOH çalışmasında en yüksek verime %16 alkali kullanılarak, 130 °C pişirme sıcaklığı, 40 dk süre, 5 kg/cm<sup>2</sup> oksijen basıncı ve 7/1 çözelti/sap oranında ulaşılmıştır (57).

#### 4.2.1.1.2. Pişirme Süresinin Verim Üzerine Etkisi

Aktif alkali oranına bağlı olarak pişirme süresinin verim üzerine olan etkisini incelemek amacıyla sülfidite %20 de sabit tutularak çizilen grafik Şekil 4’de gösterilmiştir. Şekilde görüleceği üzere %14 aktif alkali kullanımında sürenin artması ile elek verimleri %41,99 , %42,06 ve %41,41 gibi bir seyir izlerken elek artığı oranı ise %2,12, %1,26 ve %0,95 gibi bir azalma göstermektedir.

%14 aktif alkali oranında sürenin 20 dk’dan 40 dk’ya çıkarılması ile elek veriminde %0,7’lik bir artış ve elek artığında da %0.86’lık bir azalıştan başka %16 ve %18’lik aktif alkali kullanımında sürenin değişmesi kayda değer bir verim değişikliği yapmamaktadır. Buğday samanından O<sub>2</sub>-NaOH yöntemiyle kağıt hamurunun elde edildiği bir çalışmada, alkali oranı %12, çözelti/sap oranı 7/1, 120 °C sıcaklıkta, 40 dk’lık pişirmede elenmiş verim %38.6, 80 dk’lık pişirmede %39.2, 120 dk’lık pişirmede ise %39.4 olarak belirtilmiştir. Bu çalışmada ayrıca %16 NaOH kullanımı 40 dk’lık pişirmeler için elenmiş verim %45 bulunmuşken sürenin artırılmasıyla verimin olumsuz yönde etkilendiği görülmüştür (56).



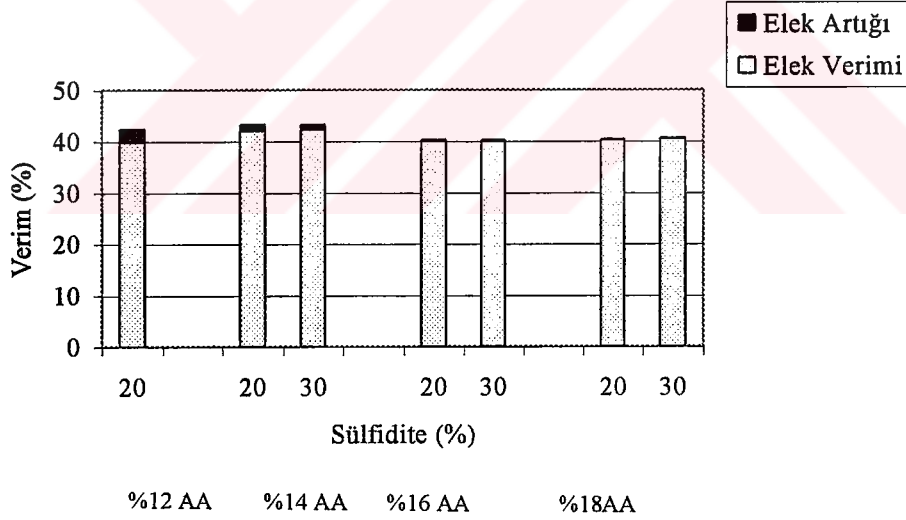
Şekil 4. Pişirme süresinin verim üzerine etkisi (Pişirme sıcaklığı 160 °C, çözelti/sap oranı 4/1 ve sülfidite %20 sabit tutulmuştur)

Buğday samanı pişirmelerinde sıcaklık 100 °C'ye gelince delignifikasyon %60-70 160 °C'de ise %90 oranında gerçekleşmektedir (38). Delignifikasyon kısa sürede tamamlanacağından sürenin odunda olduğu gibi uzun tutulmasına gerek yoktur. Bu sebeple %14 aktif alkali oranında ve %20 sabit sülfiditede 40 dk de yapılan pişirme verim açısından en uygun süre olarak tespit edilmiştir.

SEKA-Afyon Kağıt hamuru Fabrikası'nda ise süre, pişirme sıcaklığı olan 155 °C'de 3 saat olarak uygulanmaktadır. Pişirme süresi sülfat pişirmesinde duglas odunu için 90 dk (58), SEKA-Çaycuma Fabrikası'nda 60 dk olduğuna göre Afyon Fabrikası'nda yıllık bitki için 3 saat çok fazladır. 20-30 dk'lık pişirme süresi enerji ve toplam maliyette önemli oranda tasarruf sağlayacaktır.

#### 4.2.1.1.3. Sülfidite Oranının Verim Üzerine Etkisi

Pişirme süresi 40 dk sabit tutulmak şartıyla , aktif alkali oranına bağlı olarak %20 ve %30 sülfidite oranlarında pişirilen hamurların verim özellikleri Şekil 5' te verilmiştir.



Şekil 5. Sülfidite oranının verim üzerine etkisi (Pişirme sıcaklığı 160 °C, çözelti/sap oranı 4/1 ve pişirme süresi 40 dk olarak sabit tutulmuştur)

Şekilden de görüldüğü gibi sülfidite oranı hamurların verimleri üzerinde gözle görülür derecede önemli bir değişiklik yapmamaktadır. Oysa ki sülfiditenin artması pişirme süresinin kısalması ve delignifikasyonun artması yönlerinden avantajlı olduğu

halde (23) bu çalışmada %20 ve %30 sülfidite oranları arasında fark görünmemesinin sebebi; buğday sapları için her iki değerin de yüksek olmasından ileri gelebilir.

#### 4.2.1.2. Pişirme Koşullarının Kappa Numarası Üzerine Etkisi

Buğday saplarından sülfat metoduyla elde edilen hamurların delignifikasyon özelliklerinin belirlenmesi açısından önemli olan kappa numaraları ve bazı hamurların siyah çözelti PH değerleri Tablo 8 de verilmiştir.

Tablo 8. Sülfat yönteminde değiştirilen pişirme şartları sonucu buğday saplarından elde edilen hamurların kappa numarası değerleri

Aktif Alkali Oranı (%)	Sülfidite (%)	Pişirme Süresi (dk)	Kappa No
18	20	20	20.69
		40	19.58
		60	18.93
	30	20	19.57
		40	18.99
		60	18.66
16	20	20	24.03
		40	23.14
		60	21.81
	30	20	22.34
		40	21.55
		60	20.96
14	20	20	33.22
		40	31.32
		60	29.20
	30	20	32.36
		40	30.72
		60	28.64
12	20	40	47.15

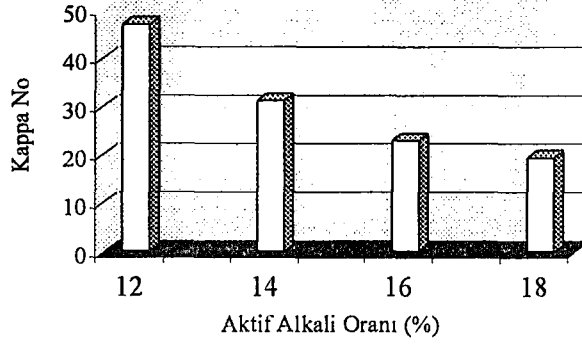
##### 4.2.1.2.1. Aktif Alkali Oranının Kappa Numarası Üzerine Etkisi

Pişirme sıcaklığı 40 dk ve sülfidite %20 alınarak aktif alkali oranı ve kappa numarası arasındaki değişim Şekil 6' daki grafikte gösterilmiştir.

Şekilde, aktif alkali oranının %12, %14, %16 ve %18 oranlarında artırılmasına paralel olarak da kappa numarasının 47.15, 31.32 ve 19.58 şeklinde azaldığı

gözlenmektedir. Alkali oranına bağlı olarak kapa numarasının bu şekilde düşmesi bunlara paralel olarak da delignifikasyonun arttığını göstermektedir.

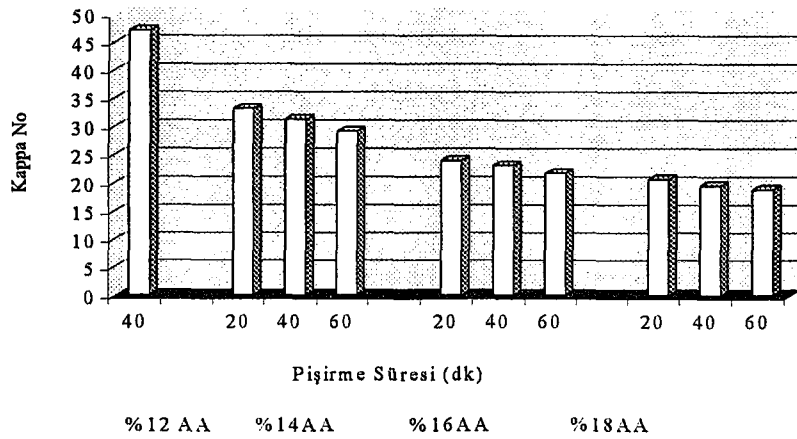
En düşük kapa numarası, %18 aktif alkali oranında 19,58 değeri ile belirlenmiştir. Alkali olarak yalnızca NaOH'ın kullanıldığı bir çalışmada %10 NaOH oranında buğday samanı hamurunun kapa numarası 25, %12 NaOH oranı için ise 18 olarak azaldığı bildirilmektedir (59).



Şekil 6. Aktif alkali oranının kapa numarası üzerine etkisi (Pişirme sıcaklığı 160 °C, çözelti/sap oranı 4/1, sülfidite %20 ve pişirme süresi 40 dk olarak sabit tutulmuştur)

#### 4.2.1.2.2. Pişirme Süresinin Kapa Numarası Üzerine Etkisi

Pişirme süresinin kapa numarası üzerine etkisini görmek amacıyla sülfidite %20 olarak sabit tutulmuş ve Şekil 7'de görülen grafik çizilmiştir.



Şekil 7. Pişirme süresinin kapa numarası üzerine etkisi (Pişirme sıcaklığı 160 °C, çözelti/sap oranı 4/1 ve sülfidite %20 sabit tutulmuştur)

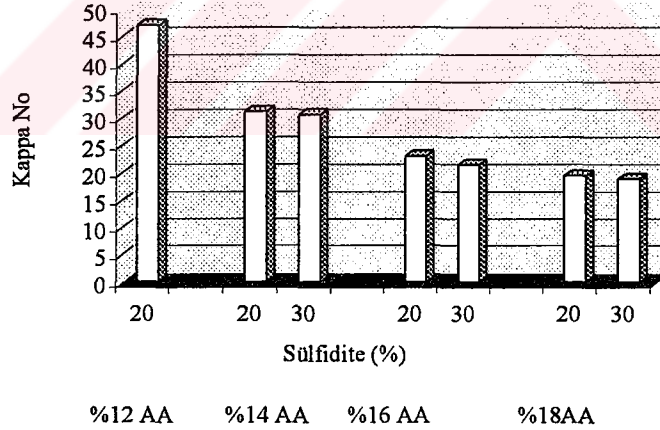
Şekil 7 incelendiğinde pişirme süreleri ile kappa numaralarının ters orantılı oldukları görülmektedir. 20,40 ve 60 dk pişirme sürelerinde, %14 aktif alkalide kappa numaraları 33.22, 31.32, 29.2, %16 aktif alkalide 24.03, 23.14, 21.81 ve %18 aktif alkalide 20.69, 19.58, 18.93 olarak azalmaktadır.

En düşük kappa numarası değeri ise %18 aktif alkali oranında 60 dk pişirme süresinde tespit edilmiştir.

Buğday saplarına %12 NaOH oranında, 120 ve 130 °C sıcaklıkta, 6 kg/cm<sup>2</sup> oksijen basıncında ve 5/1 çözelti/sap oranında uygulanmış bir O<sub>2</sub>-NaOH çalışmasında ise benzer şekilde, pişirme süresinin 20 dk'dan 60 dk'ya çıkarılmasıyla kappa numarası 20.1'den 13.5'e kadar yaklaşık 7 birim düşmektedir (38).

#### 4.2.1.2.3. Sülfidite Oranının Kappa Numarası Üzerine etkisi

Pişirme süresinin 40 dk sabit tutularak aktif alkaliye bağlı olarak sülfidite oranının %20 ve %30 olarak iki şekilde değiştirilmesi ile kappa numarasındaki değişimi gösteren grafik Şekil 8'de verilmiştir.



Şekil 8. Sülfidite oranının kappa numarası üzerine etkisi (Pişirme sıcaklığı 160 °C, çözelti/sap oranı 4/1 ve pişirme süresi 40 dk sabit tutulmuştur)

Sülfidite oranının %20 den %30 a çıkarılmasıyla %14, %16 ve %18 aktif alkali oranlarında yüzde (%) olarak kappa numarası düşüşleri gözlenmiştir. Sülfiditenin artırılması ile kappa numarasındaki düşüş oranının az olması, buğday sapları için her iki sülfidite oranının da yüksek olduğundan kaynaklanabilir.

Bu sonuçlara göre kappa numarası açısından en uygun sülfidite değeri %20 olarak belirlenmiştir.

#### 4.2.1.3. Pişirme Şartlarının Viskozite Üzerine Etkisi

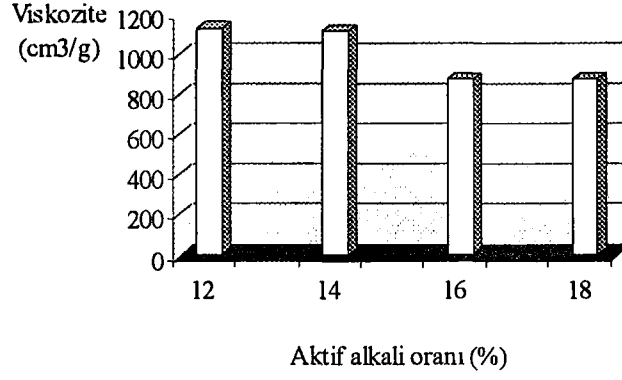
Hamur viskozitesi açısından optimum pişirme parametrelerini belirlemek amacıyla aktif alkali oranının %12, %14, %16 ve %18, sülfiditenin %20 ve %30, pişirme süresinin, 20 dk, 40 dk ve 60 dk olarak değiştirilmesi ile yapılan 19 adet sülfat pişirmesine ait viskozite değerleri Tablo 9'da verilmiştir.

Tablo 9 :Sülfat yönteminde değiştirilen pişirme şartlarının buğday saplarından elde edilen hamurların viskozitesi üzerine etkisi

Aktif Alkali Oranı (%)	Sülfidite (%)	Pişirme Süresi (dk)	Viskozite (cm <sup>3</sup> /g)
18	20	20	910
		40	870
		60	868
	30	20	1050
		40	995
		60	920
16	20	20	921
		40	872
		60	867
	30	20	1078
		40	1031
		60	926
14	20	20	1168
		40	1114
		60	1011
	30	20	1222
		40	1208
		60	1114
12	20	40	1127

##### 4.2.1.3.1. Aktif Alkali Oranının Viskozite Üzerine Etkisi.

Pişirme süresi 40 dk ve sülfidite oranı %20 sabit tutularak aktif alkali oranının %12, %14, %16 ve %18 olarak değiştirilmesiyle elde edilen viskozite değerleri Şekil 9'da gösterilmiştir.



Şekil 9. Aktif alkali oranının viskozite üzerine etkisi (Pişirme sıcaklığı 160 °C, çözelti/sap oranı 4/1, pişirme süresi 40 dk ve sülfidite %20 sabit tutulmuştur)

En yüksek viskozite değeri %12 aktif alkali kullanımında 1127 cm<sup>3</sup>/g olarak tespit edilmiştir. Şekil 9'un geneline bakıldığında viskozitenin aktif alkali oranı ile ters orantılı olarak düştüğünü görmekteyiz. Bunun da sebebi, selüloz zincirinde aktif alkali oranındaki artışa paralel olarak polimerizasyon derecesinin düşmesi olabilir.

Aktif alkali açısından en uygun gözüken %12 değeri, elek artığı ve kappya numarası açısından uygun görülmemektedir. Daha doğru bir karar için test kağıtların fiziksel ve optik özelliklerinin de değerlendirilmesi gerekmektedir.

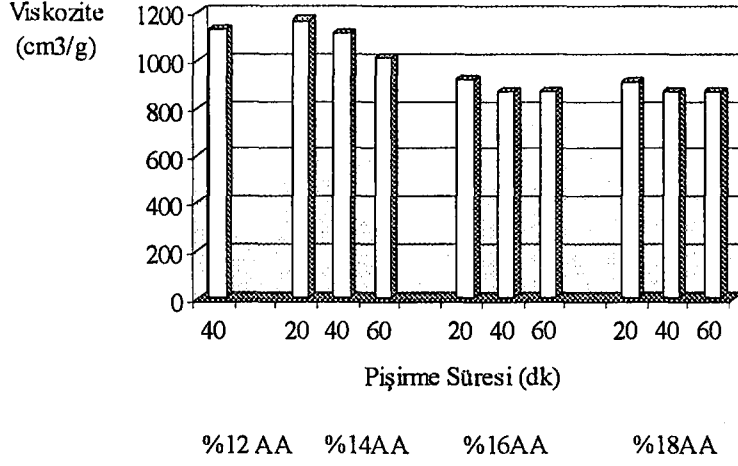
Buğday samanının kullanıldığı bir soda pişirmesinde ise alkali oranı %14.2, pişirme süresi 15-17 dk. ve sıcaklık 165-170 °C olarak alınmış olup bu şartlarda elde edilen hamurun SCAN viskozitesi 695-700 olarak tespit edilmiştir (8).

#### 4.2.1.3.2. Pişirme Süresinin Viskozite Üzerine Etkisi.

Pişirme süresinin viskozite üzerine etkisini inceleme amacı ile, sülfidite oranı %20 sabit tutularak çizilen grafik Şekil 10'da verilmiştir.

Şekil 10'da açık olarak görüldüğü üzere pişirme süresinin artırılmasıyla viskozite değeri düşmektedir. Artan süre ile birlikte viskozite değerinde görülen bu düşmelerin sebebi sıcaklık artışıyla birlikte selüloz molekülünde meydana gelen depolimerizasyon reaksiyonlarının artması olabilir.





Şekil 10. Pişirme süresinin viskozite üzerine etkisi (Pişirme sıcaklığı 160 °C, çözelti/sap oranı 4/1 ve sülfidite %20 sabit tutulmuştur)

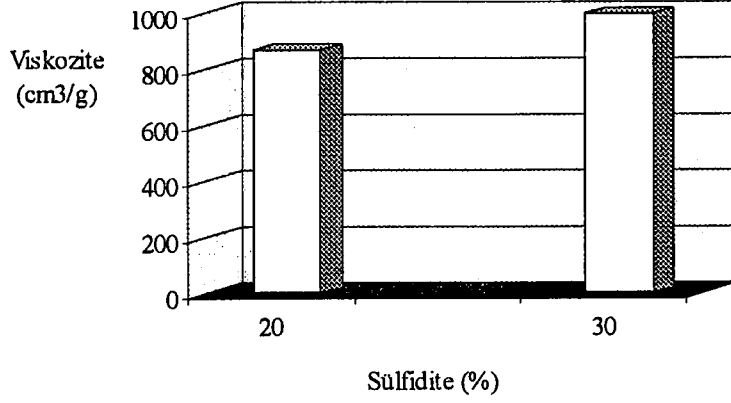
Bu sonuçlar ışığında viskozite açısından en uygun pişirme süresi 20 dk olarak seçilebilir. Çünkü en yüksek viskozite değerleri bütün aktif alkali değerleri için 20 dk pişirme süresinde elde edilmektedir.

Buğday saplarından O<sub>2</sub>-NaOH yöntemiyle alkali oranı %12, sıcaklık 120 °C, oksijen basıncı 6 kg/cm<sup>2</sup> ve 5/1 çözelti/sap oranında yapılan bir çalışmada 20 dk. pişirme süresinde elde edilen hamurların viskozitesi 662 cm<sup>3</sup>/g iken, aynı koşullarda 30 dk'lık pişirme süresi için viskozite değeri 657 cm<sup>3</sup>/g, 40 dk için 652 cm<sup>3</sup>/g ve 60 dk için 620 cm<sup>3</sup>/g olarak bulunmuştur (38).

#### 4.2.1.3.3. Sülfidite Oranının Viskozite Üzerine Etkisi

Aktif alkali oranı %18 ve pişirme süresi 40 dk sabit tutularak, sülfidite oranındaki değişimin viskozite üzerine etkisini gösteren grafik Şekil 11'de verilmiştir.

Şekil 11'e göre %18 aktif alkali kullanımında, 40 dk pişirme süresinde %20 sülfidite kullanıldığında viskozite değeri 870 iken %30 sülfidite kullanımında 995'e çıkmıştır.



Şekil 11. Sülfidite oranının viskozite üzerine etkisi (Pişirme sıcaklığı 160 °C, çözelti/sap oranı 4/1, aktif alkali oranı %18 ve süre 40 dk sabit tutulmuştur)

#### 4.2.2. Sülfat Hamurlarından Elde Edilen Deneme Kağıtlarının Fiziksel ve Optik Özellikleri Üzerine Pişirme Koşullarının Etkisi

Aktif alkali oranı, sülfidite ve pişirme süreleri değiştirilerek yapılan 19 adet sülfat pişirmesi için pişirme parametrelerinde yapılan bu değişikliklerin, hamurlardan elde edilen test kağıtlarının kopma uzunluğu, patlama indisi, yırtılma indisi ve parlaklık değerleri üzerine etkileri toplu olarak bulgular bölümünde Tablo 3’de verilmiştir.

##### 4.2.2.1. Pişirme Şartlarının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi

50 SR° değerine kadar dövülen hamurlardan elde edilen deneme kağıtları üzerinde belirlenen kopma uzunluğu değerlerinin pişirme şartlarına göre değişimleri Tablo 10’da ve pişirme değişkenlerinin kopma uzunluğu üzerine etkisine ilişkin çoğul varyans analizi ve Duncan testi sonuçları da Ek Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 10. Değiştirilen pişirme şartlarında sülfat hamurlarından elde edilen deneme kağıtlarının 50 SR° değerindeki kopma uzunlukları

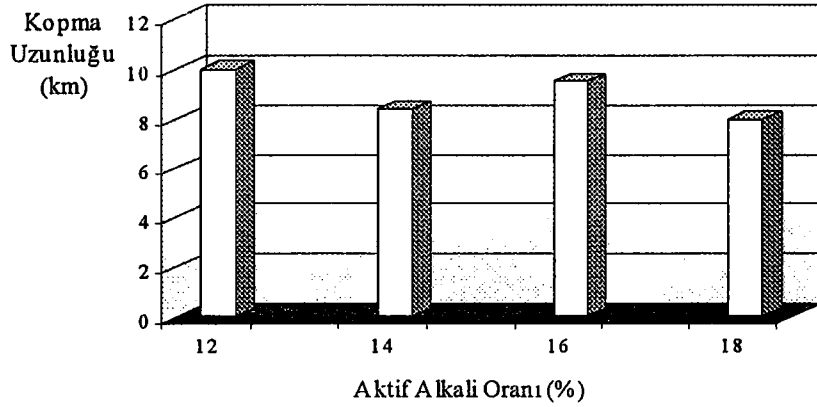
Aktif Alkali Oranı (%)	Sülfidite (%)	Pişirme Süresi (dk)	Kop. Uzunl. (km)
18	20	20	8.65
		40	7.99
		60	8.26
	30	20	9.08
		40	8.56
		60	8.96
16	20	20	9.64
		40	9.54
		60	8.30
	30	20	9.16
		40	8.12
		60	8.40
14	20	20	9.30
		40	8.38
		60	8.60
	30	20	8.98
		40	9.04
		60	9.54
12	20	40	10.00

#### 4.2.2.1.1. Aktif Alkali Oranının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi

Aktif alkali oranının tek başına üç değişik değişkenle birlikte ikili etkileşimleri suretinde kopma uzunluğu üzerine etkilerini incelemek amacıyla Ek Tablo 1'deki varyans analizine ve Duncan testi sonuçlarına baktığımızda aktif alkali oranının kopma uzunluğu üzerindeki etkisinin belirgin olduğu, aktif alkali ile süre, aktif alkali ile sülfidite ve her üç değişkenin birden kopma uzunluğu üzerine etkilerinin de belirgin olduğu tespit edilmiştir.

Duncan testi incelendiğinde ise %14 ve %16 aktif alkali kullanımı arasındaki farkın belirgin olmadığı ama %14-%18 ve %16-%18 aktif alkali kullanımları arasında %5'lik hata sınırına göre belirgin bir fark olduğu görülmektedir.

Başka bir yıllık bitki olan göl kamışı üzerinde O<sub>2</sub>-NaOH yöntemiyle yapılan çalışmaya göre, alkali oranının kademeli olarak artışıyla ters orantılı olarak kopma uzunluğu da azalmaktadır (17).



Şekil 12. Aktif alkali oranının kopma uzunluğu üzerine etkisi (Pişirme sıcaklığı 160 °C, çözelti/sap oranı 4/1, pişirme süresi 40 dk ve sülfidite %20 sabit tutulmuştur)

Şekil 12’de görüldüğü gibi varyans analizi ve Duncan testlerinde tek deneme yapıldığı için yer almayan %12 aktif alkali ile yapılan kağıtların kopma uzunluğu 10.00 km değeri ile en yüksek çıkmıştır. %14 alkali oranında kopma uzunluğu 8.38 km iken, %16’da 9.54 km ve %18’de 7.99 km olarak ölçülmüştür.

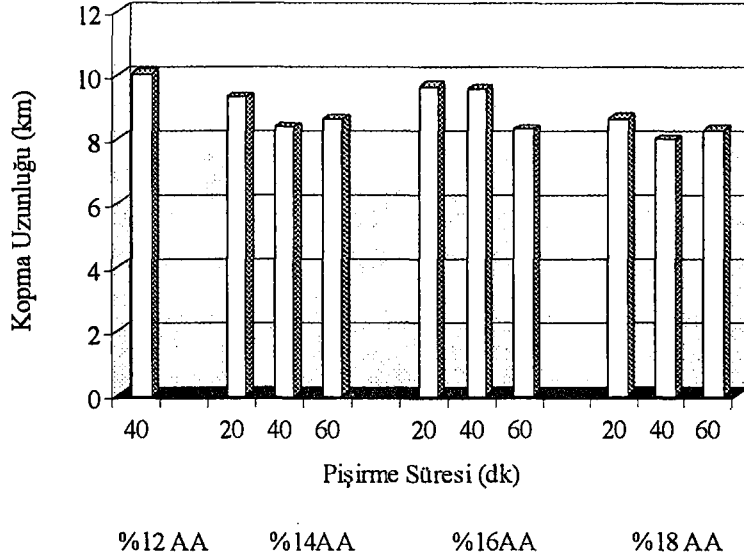
Kopma uzunluğu yönünden en uygun alkali oranı %16 olarak alınabilir.

#### 4.2.2.1.2. Pişirme Süresinin Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi

Kopma uzunluğu üzerine değişen pişirme şartlarının etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan çoğul varyans analizi ve Duncan testi sonuçları Ek Tablo 1’de verilmiştir.

Ek Tablo 1’deki varyans analizine göre pişirme süresinin kopma uzunluğu üzerine etkisinin belirgin olduğu bunun yanında da pişirme süresi ile aktif alkali oranı pişirme süresi ile sülfidite ve her üç değişken birden kopma uzunluğu üzerine etkilerinin de belirgin olduğu görülmektedir.

Duncan testi sonucuna baktığımızda ise 40 dk pişirmeyeyle 60 dk pişirme arasında kopma uzunluğu açısından %5’lik hata sınırında belirgin bir fark görülmezken 20 dk ile 40 dk ve 20 dk ile 60 dk arasındaki farkların belirgin olduğu bulunmuştur.



Şekil 13. Pişirme süresinin kopma uzunluğu üzerine etkisi (Pişirme sıcaklığı 160 °C, çözelti/sap oranı 4/1 ve sülfidite %20 olarak sabit tutulmuştur)

Şekil 13 incelendiğinde farklı alkali oranlarında pişirme süresi ile kopma uzunluğundaki değişim görülmektedir. Pişirme süresindeki artış, kopma uzunluğunu olumsuz yönde etkilemektedir. Şekil 13'e göre kopma uzunluğu açısından ortalama olarak en iyi pişirme süresi 20 dk olarak tespit edilmiştir. %16 aktif alkali oranında sürenin 20, 40, 60 dk şeklinde azalmasıyla kopma uzunluğu 9.64, 9.54, 8.30 km şeklinde azalmaktadır.

Çavdar saplarına uygulanan O<sub>2</sub>-NaOH çalışmasında NaOH oranı %16, sıcaklık 120 °C, oksijen basıncı 5 kg/cm<sup>2</sup>, çözelti/sap oranı 5/1 olarak sabit tutularak pişirme süresi 30, 45 ve 60 dakika olarak artırılmış ve bu şartlarda yapılan pişirmelerin hamurlarına ait kopma uzunlukları sırasıyla 7.8 km, 7.9 km ve 7.3 km olarak bildirilmiştir (60).

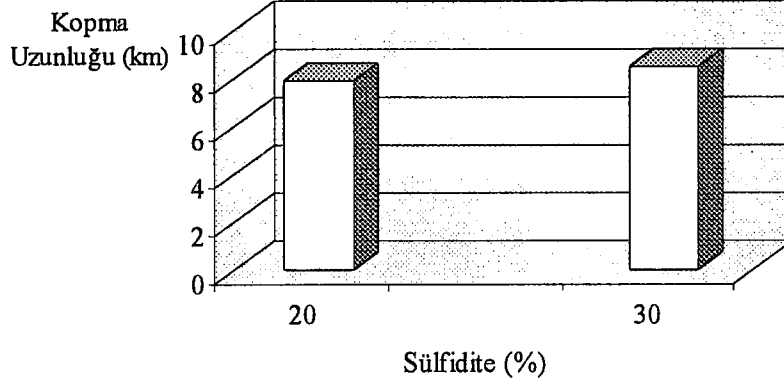
#### 4.2.2.1.3. Sülfidite Oranının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi

Sülfidite oranının kopma uzunluğu üzerine etkisinin istatistiksel açıdan belirgin olup olmadığını belirlemek amacıyla yapılan çoklu varyans analizi sonuçları Ek Tablo 1'de verilmiştir.

Ek Tablo 1'e göre sülfidite oranının iki kademe ile değiştirilmesinin kopma uzunluğu üzerine etkisinin %5 hata ihtimalinde belirgin olduğu görülmektedir. Ayrıca

sülfidite oranı ile aktif alkali oranı, sülfidite oranı ile süre ve her üçünün birden de kopma uzunluğu üzerindeki etkilerinin belirgin oldukları görülmektedir.

Yapılan t-testine göre %20 ve %30 sülfidite oranları arasındaki farkın belirgin olmadığı görülmektedir.



Şekil 14. Sülfidite oranının kopma uzunluğu üzerine etkisi (Pişirme sıcaklığı 160 °C, çözelti/sap oranı 4/1, aktif alkali oranı %18 ve pişirme süresi 40 dk sabittir)

Şekil 14'te %20 ile %30 sülfidite oranları arasındaki değişim görülmektedir. %20 sülfidite değerinde kopma uzunluğu 7,99 km iken %30 sülfidite de 8,56 km ya çıkmıştır. Bu sonuca göre %30 sülfidite kopma uzunluğu yönünden daha uygundur.

#### 4.2.2.2. Pişirme Şartlarının Patlama İndisi Üzerine Etkisi

Aktif alkali oranı, sülfidite ve pişirme süresi parametrelerinin değiştirilmesi suretiyle elde edilen 19 adet pişirmeye ait hamurlardan 50 SR° serbestlik derecesinde yapılan test kağıtlarına ait patlama indisi değerleri Tablo 11'de ,pişirme değişkenlerinin patlama indisi üzerine etkisine ilişkin çoğul varyans analizi ve Duncan testi sonuçları Ek Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 11. Değiştirilen pişirme şartlarında elde edilen sülfat hamurlarından elde edilen deneme kağıtlarının 50 SR° değerindeki patlama indisi değerleri

Aktif Alkali Oranı (%)	Sülfidite (%)	Pişirme Süresi (dk)	Patlama İndisi (k.pa.m <sup>2</sup> /g)
18	20	20	3.74
		40	3.42
		60	3.36
	30	20	3.86
		40	3.54
		60	3.64
16	20	20	4.00
		40	3.91
		60	3.72
	30	20	3.89
		40	3.65
		60	3.48
14	20	20	4.18
		40	4.09
		60	4.01
	30	20	4.14
		40	3.97
		60	4.29
12	20	40	3.97

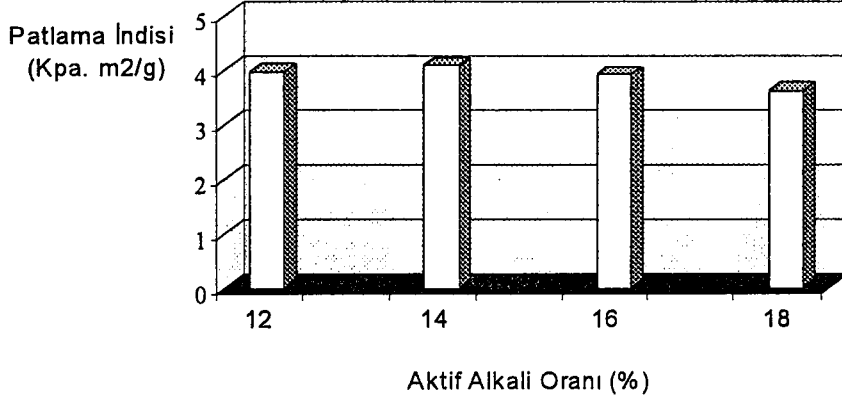
#### 4.2.2.2.1. Aktif Alkali Oranının Patlama İndisi Üzerine Etkisi

Patlama indisi üzerine değiştirilen aktif alkali oranlarının etkisini incelemek amacıyla yapılan varyans analizi ve Duncan testi sonuçları Ek Tablo 2’de verilmiştir.

Tabloda varyans analizi değerleri incelendiğinde aktif alkali oranının patlama indisi üzerindeki etkisinin belirgin olduğu, bunun yanında aktif alkali ile sülfiditenin, aktif alkali ile pişirme süresinin ve her üç parametrenin birlikte patlama indisi üzerindeki etkilerinin %5 hata ihtimali içerisinde belirgin olduğu bulunmuştur.

Duncan testi sonuçlarına bakıldığında %14 , %16 ve % 18 aktif alkali oranları arasında belirgin farkların olduğu görülmektedir.

Buğday saplarına uygulanan bir O<sub>2</sub>-NaOH çalışmasında, sıcaklık 120 °C, oksijen basıncı 5 kg/cm<sup>2</sup>, çözelti/sap oranı 7/1 sabit tutularak alkali oranının %8, %12, %14 ve %16 kademelerinde artırılması durumunda tespit edilen patlama indisi değerlerinin düzenli bir artım gösterdiği ve sırasıyla 2.89, 3.71, 3.82 ve 3.83 kPam<sup>2</sup>/g olduğu bulunmuştur (56).



Şekil 15. Aktif alkali oranının patlama indisi üzerine etkisi (Pişirme sıcaklığı 160 °C, çözelti/sap oranı 4/1, pişirme süresi 40 dk ve sülfidite %20 sabit tutulmuştur)

Şekil 15'te diğer parametreler sabit tutularak aktif alkali oranlarına bağlı olarak patlama indisi değerleri gösterilmiştir. Buna göre %14 aktif alkali oranında patlama indisi 5,09 kPam<sup>2</sup>/g değeriyle maksimum olmaktadır.

#### 4.2.2.2.2. Pişirme Süresinin Patlama İndisi Üzerine etkisi

Pişirme süresinin patlama indisi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla yapılan çoklu varyans analizi ve Duncan testi sonuçları Ek Tablo 2'de verilmiştir.

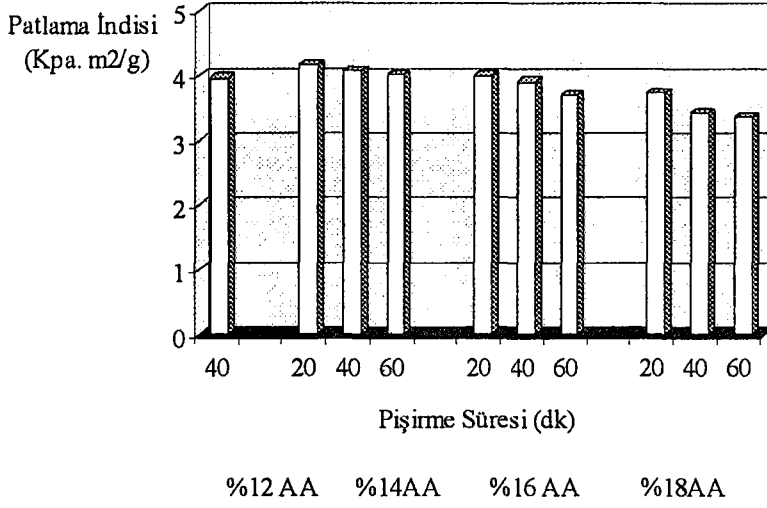
Ek Tablo 2'de pişirme süresinin patlama indisi üzerine olan etkisinin %5 hata ihtimali içerisinde belirgin olduğu, aynı şekilde pişirme süresi ile aktif alkali oranı, pişirme süresi ile sülfidite ve her üç değişkenin beraber patlama indisi üzerine etkilerinin belirgin olduğu bulunmuştur.

Duncan testi sonucunda, ise pişirme sürelerinin kendi aralarında değerlendirilmeleri sonucunda 40 dk'lık pişirme süresi ile 60 dk lık pişirme süresi arasında istatistiksel olarak belirgin bir fark bulunmazken 20dk ile 60dk ve 20dk ile 40 dk'lık pişirme süreleri arasında  $\alpha = 0,05$ 'te belirgin bir farklılık gözlenmiştir.

Pirinç sapsarı üzerine yapılan bir O<sub>2</sub>-soda çalışmasında 130 °C sıcaklıkta, pişirme süreleri 30, 40 ve 50 dk olarak artırılmış ve bunlara karşılık gelen patlama indisi değerleri de artan oranda 3.5, 3.9 ve 4.0 kPam<sup>2</sup>/g olarak rapor edilmiştir (57).



Buna göre, patlama indisleri pişirme süresinin artırılmasıyla artmakta fakat belli bir pişirme süresinden sonra azalma görülmektedir (38).



Şekil 16. Pişirme süresinin patlama indisi üzerine etkisi (Pişirme sıcaklığı 160 °C, çözelti/sap oranı 4/1 ve sülfidite %20 olarak sabit alınmıştır)

Şekil 16'da %20 sabit sülfidite değerinde sürenin 20dk ,40dk ve 60dk değiştirilmesi ile her bir alkali oranında patlama indisinde meydana gelen değişim izlenmektedir. Buna göre patlama indisi değeri sürenin artırılması ile ters orantılı olarak azalmaktadır. Buna göre patlama indisi açısından en uygun pişirme süresinin 20 dk olduğu söylenebilir.

#### 4.2.2.2.3. Sülfidite Oranının Patlama İndisi Üzerine Etkisi

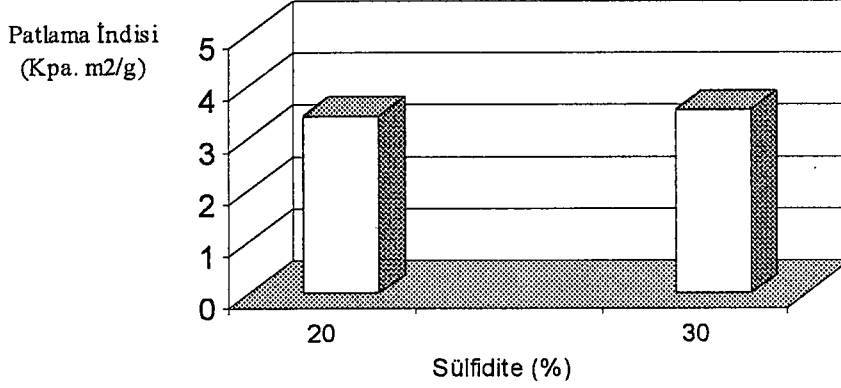
Patlama indisi üzerinde sülfidite oranının etkisinin belirlenmesi amacı ile yapılan varyans analizi sonuçları Ek Tablo 2'de verilmiştir. Bu tablo dikkatle incelendiğinde sülfidite oranının patlama indisi üzerine olan etkisinin % 5'lik hata ihtimali göz önünde tutulduğunda belirgin olmadığı anlaşılmıştır . İkili ve üçlü etkileşimler için sülfidite oranı ile aktif alkali oranı, sülfidite oranı ile pişirme süresi ve her üçünün birlikte patlama indisi üzerine etkilerinin belirgin olduğu bulunmuştur .

Yapılan t-testi sonucunda % 20 ve % 30 sülfidite oranları arasında istatistiksel olarak belirgin bir fark görülmemiştir ( $\alpha = 0.05$ )

Şekil 17'de görüldüğü üzere aktif alkali oranı % 18 ve pişirme süresi 40 dakika sabit tutularak çizilen sülfidite oranı - patlama indisi grafiğinde sülfidite oranı % 20 ile

patlama indisi 3.42 iken , % 30 sülfidite oranında bu değer 3.54 olmuştur . Bu değişim ise istatistiksel açıdan  $\alpha = 0.05$  de ihmal edilmiştir .

Bu sonuçlara göre patlama indisi yönünden en uygun sülfidite oranını %20 olarak almak daha mantıklı olacaktır.



Şekil 17. Sülfidite oranının patlama indisi üzerine etkisi (Pişirme sıcaklığı 160 °C, çözelti/sap oranı 4/1, aktif alkali oranı %18 ve pişirme süresi 40 dk olarak sabit tutulmuştur)

#### 4.2.2.3. Pişirme Koşullarının Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi

Pişirme koşullarının değiştirilerek elde edilen sülfat hamurlarına ait test kağıtlarının 50 SR° serbestlik derecesindeki yırtılma indisi değerleri Tablo 12’de verilmiştir.

Ayrıca pişirme parametrelerinin yırtılma indisi üzerine etkilerini gösteren çoklu varyans analizi ve Duncan Testi sonuçları Ek Tablo 3’ te verilmiştir .

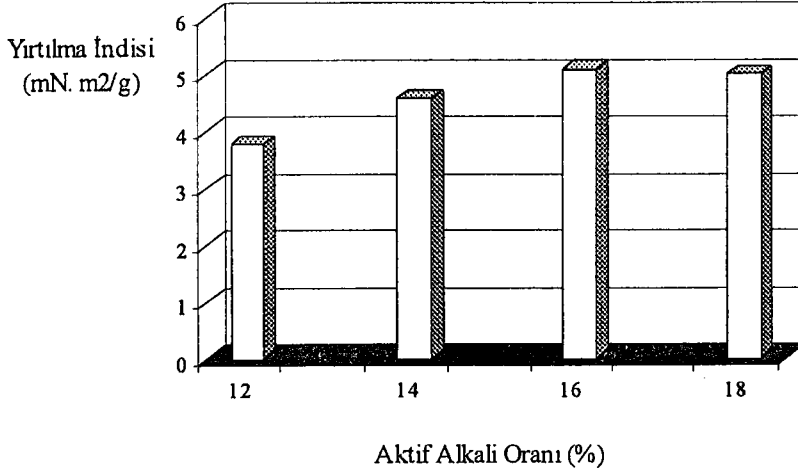
Tablo 12. Değiştirilen pişirme şartlarında sülfat hamurlarından elde edilen deneme kağıtlarının 50 SR<sup>o</sup> değerindeki yırtılma indisleri

Aktif Alkali Oranı (%)	Sülfidite (%)	Piştirme Süresi (dk)	Yırtılma İndisi (mN.m <sup>2</sup> /g)
18	20	20	5.25
		40	5.00
		60	4.34
	30	20	4.74
		40	4.43
		60	5.13
16	20	20	4.28
		40	5.09
		60	4.17
	30	20	4.29
		40	5.01
		60	4.49
14	20	20	4.55
		40	4.57
		60	4.64
	30	20	4.62
		40	4.58
		60	4.90
12	20	40	3.76

#### 4.2.2.3.1. Aktif Alkali Oranının Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi

Aktif alkali oranındaki değişimin yırtılma indisi üzerindeki etkisinin belirgin olup olmadığını belirlemek amacıyla yapılan çoklu varyans analizi ve Duncan testi sonuçları Ek Tablo 3’de verilmiştir.

Ek Tablo 3’e aktif alkali oranındaki değişimin yırtılma indisi üzerine etkisini belirlemek amacıyla yapılan varyans analizi sonucunda aktif alkali oranının yırtılma indisi üzerine etkisi, %5 yanılma ihtimali içerisinde belirgin olduğu, aynı şekilde aktif alkali oranı ile piştirme süresinin birlikte yırtılma indisi üzerine etkilerinin belirgin olduğu bulunmuştur. Aktif alkali oranı ile sülfidite oranı, sülfidite ve sürenin her üçünün birden yırtılma indisi üzerine etkilerinin, %5’lık hata ihtimali göz önüne alındığında belirgin olmadığı ortaya çıkmıştır.



Şekil 18. Aktif alkali oranının yırtılma indisi üzerine etkisi (Pişirme sıcaklığı 160 °C, çözelti/sap oranı 4/1, sülfidite %20 ve pişirme süresi 40 dk olarak sabit tutulmuştur)

Duncan testi sonuçlarına bakıldığında ise aktif alkali oranlarının %14, %16 ve %18 oranlarında değiştirilerek yapılan pişirmelerden elde edilen kağıtlar arasında yırtılma indisi açısından belirgin farkların olmadığı ortaya çıkmıştır. ( $P \leq 0.05$ ).

Şekil 18 incelendiğinde %12 aktif alkali oranında yırtılma indisi 3.76 mNm<sup>2</sup>/g değerleriyle en düşük olduğu halde alkali oranının artmasıyla %16 aktif alkali oranında 5.09 mN.m<sup>2</sup>/g değerleriyle en yüksek bulunmuştur.

Buna göre yırtılma indisi açısından en uygun aktif alkali oranı %16 seçilebilir.

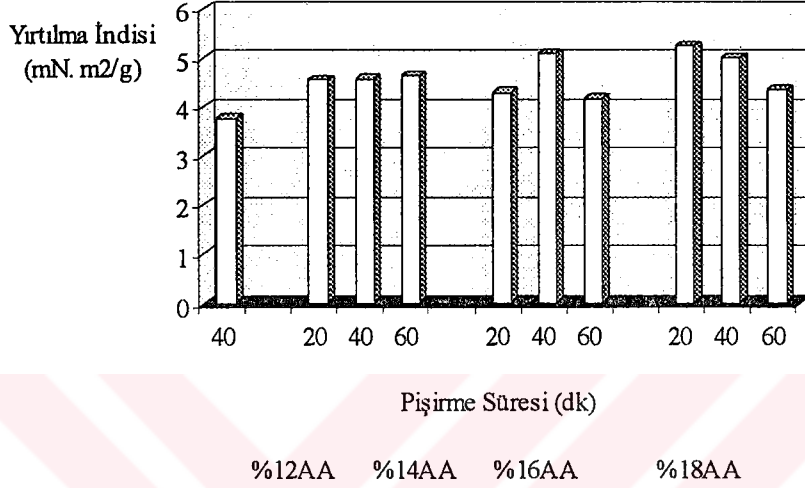
Buğday samanından yapılan bir O<sub>2</sub>-NaOH çalışmasında ise sıcaklık 120 °C, pişirme süresi 40 dk., oksijen basıncı 5 kg/cm<sup>2</sup> ve çözelti/sap 7/1 olarak sabit alınmış, alkali oranları ise %8, %12, %16 ve %20 oranında artırılarak bunlara karşılık elde edilen yırtılma indisleri sırasıyla 6.06, 6.56, 5.47 ve 5.55 mNm<sup>2</sup>/g olarak belirlenmiştir (56). Burada %12 NaOH oranına kadar yırtılma indisi artmakta, daha sonra ise azalmaktadır.

#### 4.2.2.3.2. Pişirme Süresinin Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi

Pişirme süresinin yırtılma indisi üzerine olan etkisinin belirgin olup olmadığını belirlemek amacıyla yapılan varyans analizi ve Duncan testi sonuçları Ek Tablo 3'de verilmiştir.

Ek Tablo 3'te Pişirme süresindeki değişimin elde edilen kağıtların yırtılma indisleri üzerine etkisinin  $\alpha= 0.05$  yanılma ihtimali sınırları göz önünde tutulduğunda belirgin olmadığı ortaya çıkmıştır. Buna karşılık aktif alkali oranı ile pişirme süresi ve sülfidite oranı ile pişirme süresinin birlikte etkilerinin belirgin olduğu görülmektedir.

Duncan testi sonucunda ise 20dk, 40dk ve 60dk pişirme süreleri arasında belirgin farklılıkların bulunmadığı ortaya çıkmıştır.



Şekil 19. Pişirme süresinin yırtılma indisi üzerine etkisi (Pişirme sıcaklığı 160 °C, çözelti/sap oranı 4/1 ve sülfidite %20 sabit tutulmuştur)

Şekil 19'da görüldüğü üzere pişirme süresi ile test kağıtlarının yırtılma indislerinin değişim durumu göz önüne alınarak yapılan değerlendirmede 3.76 mN.m<sup>2</sup>/g ile en düşük yırtılma indisi değeri %12 aktif alkali ve 40dk pişirme süresinde bulunmuştur. %14 aktif alkali değerinde ise şekle göre sürenin yırtılma indisi üzerine etkisi yok denecek kadar azdır. %16 aktif alkali oranında 20 dk pişirilen hamurun yırtılma indisi 4.28mN.m<sup>2</sup>/g iken 40dk pişirilince 5.09 mN.m<sup>2</sup>/g olmuş ve 20 dk'da yırtılma indisi 4.28 mN.m<sup>2</sup>/g iken, 40dk pişirilince 5.09 mN.m<sup>2</sup>/g olmuş ve 60dk pişirilince tekrar 4.17 mN.m<sup>2</sup>/g 'a inmiştir. %18 aktif alkali oranında ise 20dk pişirme süresinde 5.25mN.m<sup>2</sup>/g değeri ile en yüksek yırtılma indisi elde edilmiş ve sürenin artmasıyla azalma göstermiştir.

Buna göre yırtılma indisi açısından en uygun süre 20dk veya 40dk olarak seçilebilir.

Pişirme süresinin artırılması yırtılma indisi üzerine genelde olumsuz yönde bir etki yapmaktadır. Göl kamışının 120 °C sıcaklıkta, 5 kg/cm<sup>2</sup> oksijen basıncında, 5/1 çözelti/sap oranında %20 sabit alkali oranında O<sub>2</sub>-NaOH yöntemi ile pişirilmesin sonucunda elde

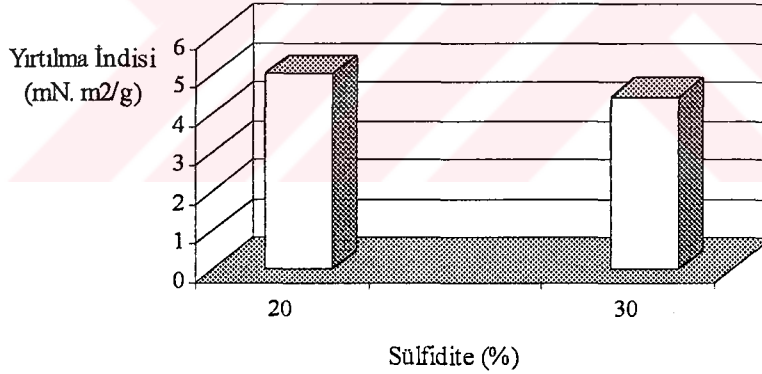
edilen en yüksek yırtılma indisi değeri  $7.64 \text{ mNm}^2/\text{g}$  değeri ile pişirme süresinin 40 dk alındığı pişirmelerde tespit edilmiştir. Bu değer sırasıyla 80 dk'lık pişirmelerde  $7.06$ , 120 dk'lık pişirmelerde ise  $6.92 \text{ mNm}^2/\text{g}$  olarak tespit edilmiştir (17).

#### 4.2.2.3.3. Sülfidite Oranının Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi

Sülfidite oranındaki değişimin yırtılma indisi üzerine etkisinin değerlendirilmesi amacıyla yapılan çoğul varyans analiz değerleri Ek Tablo 3'de verilmiştir.

Ek Tablo 3'e göre sülfidite oranındaki iki kademe değişikliğinin yırtılma indisi değerleri üzerindeki etkisinin belirgin olmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca bunun yanında sülfidite ile aktif alkali oranının yırtılma indisi üzerine etkisi belirsiz, sülfidite oranı, aktif alkali oranı ve pişirme süresinin her üçünün birden etkisi belirsiz, bunlara karşılık sülfidite oranı ve pişirme süresinin her ikisinin birden yırtılma indisi üzerine etkisinin belirgin olduğu bulunmuştur.

T - testi sonucunda ise sülfidite oranlarındaki %20 ve %30'luk değişimler arasında herhangi bir farkın olmadığı tespit edilmiştir ( $P \leq 0.05$ ).



Şekil 20. Sülfiditenin yırtılma indisi üzerine etkisi (Pişirme sıcaklığı  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ , çözelti/sap oranı 4/1, aktif alkali oranı %18 ve pişirme süresi 40 dk olarak sabit tutulmuştur)

Şekil 20'ye bakıldığında, farklı sülfidite oranları arasında istatistiksel bir fark olmamasına karşılık %20 sulfidite kullanımında yırtılma indisi değeri  $5.00 \text{ mN.m}^2/\text{g}$  değeri ile %30 sülfidite oranındaki yırtılma indisi değerinden %0.57 oranında daha yüksek bulunmuştur.

Bu sonuçlara göre yırtılma indisi açısından en uygun sülfidite değeri %20 olarak tespit edilmiştir.

#### 4.2.2.4. Pişirme Şartlarının Hamurun Parlaklığı Üzerine Etkisi

Aktif alkali oranı, pişirme süresi ve sülfidite oranının farklı şekillerde değiştirilerek yapılan kraft pişirmelerinden elde edilen hamurların 50 SR° derecesindeki parlaklık değerleri Tablo 13'te verilmiştir. Ayrıca pişirme parametrelerinin parlaklık üzerine etkilerini değerlendirmek amacıyla yapılan çoklu varyans analizi ve Duncan testi sonuçları Ek Tablo 4'de gösterilmiştir.

Tablo 13. Değiştirilen pişirme şartlarında sülfat hamurlarından elde edilen deneme kağıtlarının 50 SR° değerindeki parlaklıkları

Aktif Alkali Oranı (%)	Sülfidite (%)	Pişirme Süresi (dk)	Parlaklık (%BaSO <sub>4</sub> )
18	20	20	30.33
		40	35.06
		60	30.53
	30	20	28.31
		40	29.44
		60	30.44
16	20	20	29.96
		40	27.88
		60	30.19
	30	20	24.56
		40	24.49
		60	27.07
14	20	20	21.89
		40	23.80
		60	23.79
	30	20	22.63
		40	22.24
		60	22.32
12	20	40	18.08

##### 4.2.2.4.1. Aktif Alkali Oranının Parlaklık üzerine Etkisi

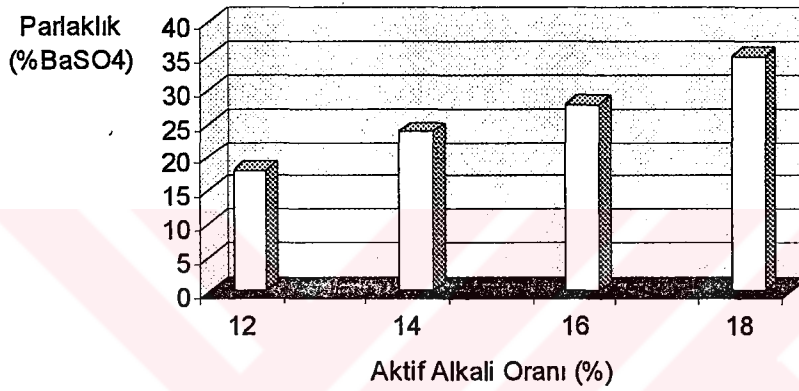
Aktif alkali oranının tek başına ve diğer parametrelerle birlikte parlaklık üzerindeki etkisinin belirgin olup olmadığını belirlemek amacıyla yapılan çoklu varyans analizi ve Duncan testi değerleri Ek Tablo 4'de verilmiştir.

Ek Tablo 4'e göre aktif alkali oranının parlaklık üzerine olan etkilerinin %5 hata ihtimali göz önünde bulundurulduğu takdirde belirgin olduğu tespit edilmiştir. İkili

etkileşimlerde ise aktif alkali oranı ile sülfidite, aktif alkali oranı ile pişirme süresi ve her üç parametrenin birlikte parlaklık üzerine etkilerinin belirgin olduğu gözlenmektedir.

Duncan testi neticesinde ise aktif alkali oranlarının %14 ile %16, %16 ile %18 ve %14 ile %18 oranlarında kullanımları arasındaki farkların istatistiksel anlamda  $\alpha= 0.05$  hata ihtimaliyle belirgin olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 21 incelendiğinde ise aktif alkali oranının artmasına paralel olarak hamurların parlaklık değerlerinin de arttığı görülmektedir. Bununla muhtemel sebebi; alkali oranının artması ile birlikte hamurun rengini koyulaştıran ligninin uzaklaştırılması da daha etkin bir biçimde gerçekleşebilir.



Şekil 21. Aktif alkali oranının parlaklık üzerine etkisi (Pişirme sıcaklığı 160 °C, çözelti/sap oranı 4/1, sülfidite %20 ve pişirme süresi 40 dk olarak sabit tutulmuştur)

Buna göre parlaklık açısından en uygun aktif alkali oranı, 35.6 parlaklık değeriyle %18 olarak seçilmiştir.

Buğday saplarından yapılan O<sub>2</sub>-NaOH çalışmasında alkali oranı %12'den %20'ye çıkarıldığında parlaklık değeri %MgO olarak 56.2'den 69.3'e yükseldiği belirtilmiştir (56).

Çavdar samanı ile ilgili diğer bir O<sub>2</sub>-soda çalışmasında ise maksimum sıcaklık 110 °C, pişirme süresi 45 dk. olarak sabit tutulup, alkali oranı %12, %14, %16, %20 ve %22 olarak artırılmış, elde edilen kağıt hamurlarının parlaklık değerleri artırılan alkali oranına göre %MgO cinsinden sırasıyla 45.2, 52.1, 55.0, 59.8 ve 62.8 olarak bildirilmiştir (60). Bu çalışmaya göre de artan alkali oranıyla birlikte parlaklık değerinin arttığı görülmüştür.

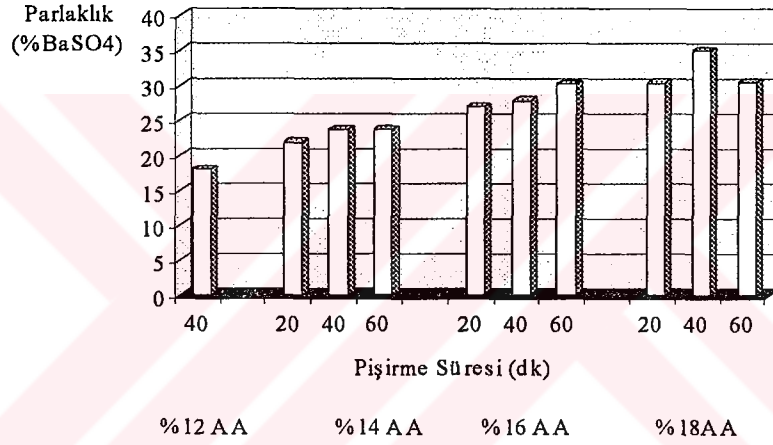


#### 4.2.2.4.2. Pişirme Süresinin Parlaklık Üzerine Etkisi

Parlaklık üzerine pişirme süresinin etkisinin belirgin olup olmadığının belirlenmesi amacıyla yapılan çoğul varyans analizi ve Duncan testi sonuçları Ek Tablo 4'te verilmiştir.

Ek Tablo 4'e göre pişirme süresinin parlaklık üzerinde belirgin bir etkisinin bulunmasının yanında pişirme süresi ile aktif alkali oranı, pişirme süresi ile sülfidite ve her üç parametrenin birlikte parlaklık üzerine etkilerinin  $\alpha = 0.05$  hata sınırları içerisinde belirgin olduğu tespit edilmiştir.

Duncan testi sonucunda ise 20dk ile 40dk ve 20dk ile 60dk pişirme süreleri arasında parlaklık açısından belirgin bir fark olmasına rağmen, 40dk ile 60dk pişirmeler arasında belirgin bir fark bulunamamıştır ( $\alpha = 0.05$ ).



Şekil 22. Pişirme süresinin parlaklık üzerine etkisi (Pişirme sıcaklığı 160 °C, çözelti/sap oranı 4/1 ve sülfidite %20 olarak sabit tutulmuştur)

Şekil 22 incelendiğinde pişirme süresinin artmasına paralel olarak parlaklık değerinde de bir artış gözlenmektedir. %18 aktif alkali oranında 40 dakika pişirme süresinde elde edilen hamurun parlaklığı 35.06 %BaSO<sub>4</sub> değeri ile en yüksek bulunmuştur.

Buna göre parlaklık açısından en uygun pişirme süresi 40dk olarak belirlenmiştir.

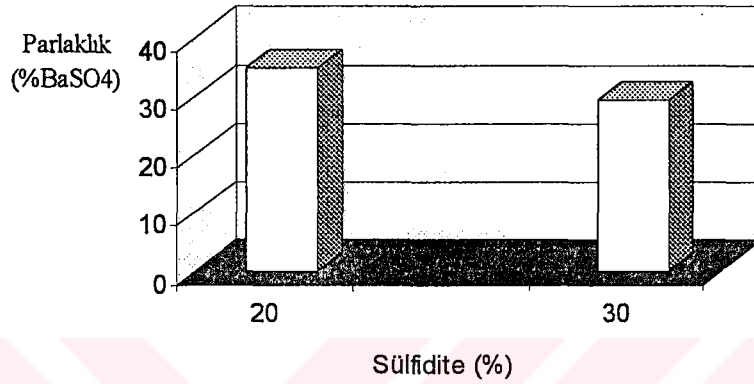
#### 4.2.2.4.3. Sülfidite Oranının Parlaklık Üzerine Etkisi

Sülfidite oranının ve diğer parametrelerle birlikte etkilerinin parlaklık üzerinde etkilerini araştırmak amacıyla yapılan çoğul varyans analizi sonuçları Ek Tablo 4'te verilmiştir

Ek Tablo 4'te görüldüğü gibi sülfidite oranının, sülfidite oranı ile aktif alkali oranının, sülfidite oranı ile pişirme süresinin ve her üç pişirme parametresinin aynı anda hamurun parlaklığı üzerindeki etkilerinin belirgin olduğu ortaya çıkmıştır ( $\alpha= 0.05$ ).

Yapılan t-testi sonucunda %20 ve %30 sülfidite değişiklik oranları arasında hamurun parlaklığına bağlı olarak belirgin bir farklılığın olduğu saptanmıştır ( $\alpha= 0.05$ ).

Şekil 23'e göre sülfiditenin %20'den %30 çıkarılmasıyla birlikte hamurun parlaklık değerinde %5.62 oranında bir azalma görülmüştür.



Şekil 23. Sülfiditenin parlaklık üzerine etkisi (Pişirme sıcaklığı 160 °C, çözelti/sap oranı 4/1, aktif alkali oranı %18 ve pişirme süresi 40 dk olarak sabit tutulmuştur)

Buna göre en yüksek parlaklık değeri için belirlenen sülfidite oranı 35.06 %BaSO<sub>4</sub> değeriyle %20'dir.

## 5. SONUÇLAR

Kağıtçılık açısından odun hammaddesinin yerini alabilecek potansiyele sahip olan yıllık bitkiler içerisinde, dünyada en fazla üretimi yapılmakta olan buğday sapslarından kağıt hamuru üreten pek çok tesis vardır. Bilindiği üzere ülkemizde de kamuya ait kuruluşlardan birisi olan SEKA-Afyon Müessesesi bu şekilde buğday sapsaları ve göl kamışını kullanarak kağıt hamuru üretmektedir. SEKA-Afyon Müessesesi'ne ait en uygun pişirme şartlarını belirlemek amacıyla buğday sapslarından sülfat yöntemi ile yapılan kağıt hamurlarına ait üretim şartları araştırılmıştır.

Bu bölümde, irdeleme ve değerlendirme kısmında ayrıntılı olarak incelenen, pişirme şartlarının hamur üzerine etkileri göz önünde bulundurularak, çalışmadan çıkarılacak sonuçlar üzerinde durulacaktır. Bu amaçla, sülfat pişirmelerinde aktif alkali oranı, sülfidite oranı ve pişirme süresinin değiştirilmesiyle hamurların verim, kappa numarası, viskozite ve önemli bazı fiziksel ve optik özelliklerindeki değişimleri toplu halde gösteren Tablo 14 aşağıda verilmiştir. Tabloda verilen rakamlar istatistiksel değerlendirmeler sonucunda tespit edilmiş olup parantez içindeki rakamlar ikinci derecede uygun görülen koşulu göstermektedir

Tablo 14. Buğday sapsalarının sülfat yöntemi ile pişirilmesinde en uygun şartlar

Özellikler	Aktif Alkali Oranı(%)	Pişirme Süresi (dk)	Sülfidite Oranı (%)
Elenmiş Verim	14 (16)	40 (20)	etkisi yok
Kappa Numarası	18 (16)	60 (40)	20
Hamur Viskozitesi	12 (14)	20 (40)	30
Kopma Uzunluğu	12 (16)	20	30
Patlama İndisi	14	20 (40)	etkisi yok
Yırtılma İndisi	16 (18)	20 (40)	20
Hamur Parlaklığı	18 (16)	40 (60)	20
En Uygun Koşul	16 (18)	20 (40)	20

Tablodan görüldüğü gibi verim açısından %14 aktif alkali oranı en uygun görülüyorken hamurun viskozite değeri ve hamurdan elde edilen test kağıtlarının kopma uzunlukları dikkate alındığında ise %12 gibi düşük bir alkali oranı en uygun sonucu

vermektedir. Diğer taraftan kappa numarası, , yırtılma indisi, kopma uzunluğu ve parlaklık açısından değerlendirildiğinde %16-18 gibi yüksek oranlarda kullanılan alkali oranları daha iyi sonuçlar vermektedir. Görüldüğü gibi hamurun fiziksel ve optik özellikleri yüksek alkali oranlarında en yüksek değere ulaştığı halde diğer taraftan viskozite değerinde düşmelere sebep olmaktadır.

Tablo 14'te pişirme sürelerinin hamur özellikleri üzerine etkilerini değerlendirmek amacıyla bakıldığında hamurların verim, viskozite, kopma uzunluğu, yırtılma indisi ve patlama indisi değerleri en yüksek değere 20 dk pişirme sürelerinde ulaşmaktadır. Bunun yanında parlaklık değeri ise en yüksek değerini 40 dk pişirme süresi sonucunda almıştır. Delignifikasyon süresinin uzaması sonucu hamurun kappa numarası da en düşük değerine 60 dk pişirme süresinde ulaşmaktadır.

Sülfidite oranının hamurların verim ve patlama indisi değerleri üzerine etkisinin görülmeşi ve bazı özellikleri üzerinde de çok az etkili olmasının sebebi, buğday sapları için seçilen %20 ve %30 sülfidite oranlarının her ikisinde değer olarak yüksek seçilmesindedir. Buna rağmen hamurların viskozite ve kopma uzunluğu değerleri %30 sülfidite kullanım oranında biraz daha yüksek görülmüştür. Aralarında büyük fark olmadığından %20 sülfidite oranı tercih edilmiştir.

Bu değerlendirmelere göre Sülfat yöntemi ile buğday saplarından kağıt hamuru üretiminde en uygun pişirme şartları aşağıdaki gibi bulunmuştur.

Aktif Alkali Oranı : %16

Pişirme Süresi : 20 dk

Sülfidite : %20

Çöz/Sap : 4/1

Maks. Pişirme Süresi : 160 °C

Bu şartlarda elde edilen hamurların bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri aşağıdaki gibidir:

Kappa No : 24.03

Verim (elenmiş) : %41.4

Viskozite : 921 cm<sup>3</sup>/g

Kopma Uzunluğu : 9.64 km

Patlama İndisi : 4.00 kPa.m<sup>2</sup>/g

Yırtılma İndisi : 4.28 mN. m<sup>2</sup>/g

Parlaklık : 29.96 elrepho

SEKA-Afyon Kağıt Hamuru Üretimi Fabrikası'nda 1/3 çözelti/sap oranında, %19 aktif alkali kullanılarak, 160 °C'de ve 3 saat pişirme süresinde buğday saplarından elde edilen 50 SR° değerindeki hamurlardan yapılan kağıtların bazı fiziksel direnç değerleri ise şu şekildedir;

Kopma uzunluğu	: 4.6 km
Patlama indisi	: 3.0 kPa.m <sup>2</sup> /g
Yırtılma indisi	: 3.05 mN. m <sup>2</sup> /g
Parlaklık	: 79 elrepho

Sonuçlara göre, tespit edilen optimum pişirme şartlarında pişirme süresi 3 saatten 20 dk'ya ve aktif alkali oranı %19'dan %16'ya düşürülmüş. Bunun yanında fiziksel direnç değerlerinde de önemli miktarda artış elde edilmiştir.



## 6. ÖNERİLER

Bu tezde kullandığımız buğday türü *T. durum L.*, önceki çalışmalardan farklı bir şekilde ilk defa üzerinde çalışılmış bir türdür. Bu türün kimyasal analizleri sonucunda bulduğumuz değerler ile *T. aestivum L.*'den elde edilen değerlerin karşılaştırılması İrdeleme ve Değerlendirme bölümünde verilmiştir. Bu sonuçlara göre *T. durum L.* türü ile *T. aestivum L.* türü arasında kimyasal analiz yönünden büyük farklılıklar olmadığından kağıt hamuru üretiminde *T. durum L. türü de kullanılabilir.*

Bu çalışmada elde edilen sonuçların ışığında, SEKA-Afyon Kağıt Hamuru Fabrikası'nda kullanılan pişirme süresi 3 saatten 20-30 dakikaya, aktif alkali oranı %19'dan %16'ya ve sülfidite oranı % 30'dan %20 oranına düşürülmelidir.

SEKA-Afyon Fabrikası'nda, buğday samanının pişirilmesinde  $\text{Na}_2\text{S}$  'den gelen kötü koku ve çevre kirliliği probleminden dolayı, yıllık bitkiler için dünya genelinde uygulanmayan sülfat yöntemi yerine soda yöntemi uygulanabilir. Bu yöntemle ait pişirme şartları ilerideki çalışmalarımızda ortaya konacaktır.

## 7. KAYNAKLAR

1. Eroğlu, H., Kağıt ve Karton Üretim Teknolojisi, K.T.Ü Basımevi, Genel Yayın No. 90, Trabzon, 1990.
2. P.P.I Newsbriefs, 1980; Pulp Prices Rice as Expected for 1980, Pulp and Paper International, Volume: 22, Number: 1.
3. Eroğlu, H., O<sub>2</sub>-NaOH Yöntemiyle Buğday (*Triticum aestivum L.*) Sopalardan Kağıt Hamuru Elde Etme Olanaklarının Araştırılması, Doçentlik Tezi, Trabzon, 1980.
4. Morton, K., Amidon, T.E., Koepficus, R., Origine of Some Problems in Whole Tree Pulping, TAPPI, Vol.: 59, No:12 p:107,112, 1976.
5. Atchinson, J.E., New Developments in Nonwood Plant Fiber Pulping –A Global Perspective, Wood and Pulping Chemistry Symposium, May 1989, New Orleans, Tappı Proceedings, 451-472.
6. Cheng, Z., Recent Developments in China Pulp and Paper Resarch on Wheat Straw, Straw-A Valuable Raw Material, April 1993, London, Pira International, Paper 18.
7. Hurter, A.M., Utilization of Annual Plants and Agricultural Residues for the Production of Pulp and Paper, Pulping Confrence, 1988, New Orleans, Tappı Proceedings, 139-160.
8. Atchinson, J.E., Data on Nonwood Plants Fibers, The Secondary Fibers and Nonwood Pulping, Edited by Hamilton, F., Third Edition, Tappı Press, Atlanta, 1987.
9. Vurdu, H., Üç Yaşındaki Kavağın Gövde ve Dal Odunu ile Kabuđundan Yapılan Kraft Kağıtlarının Karşılaştırılması, Ormancılık Araştırma Enstitüsü Dergisi, Cilt 25 (1) : 19-28.
10. Aribert, M. La Fabrication du Papier et de Pâtes à Papier, E.F.P., Grenoble, 34 p.p., 1954.
11. Mcdonald, G.R., Pulp and Paper Manufacture, Vol. 1, Mcgraw Hill Book Co., New York, 1969.
12. Aronowsky, S.I., Recent Advances in Pulping Straw in the United States, Tappı, Vol.: 36, 167A-171A.
13. Casey, J.P., Pulp and Paper, Second Edition Vol.: 1, Interscience Publishers Inc., New York, 1966.
14. Zadeh, Y.N., Sur l'aptitude papetiére de la paille de riz d'İran, epuration biologique des eaux résiduaires de cuisson, Thése de docteur İngénieur, U.S. M.G., Gerenoale 177 pp., 1971.
15. Vilars, J., Cours de Formation papetiére, Pâtes, CTP, Gerenoale, 165 pp., 1978.

16. Jeyasingam, J.T., Critical Analysis of Straw Pulping Methods World Wide, Nonwood Plant Fiber Pulping Conference, November 1987, Washington, Tappi Press, Progress Report No. 18, 103-112.
17. Kırıcı, H., Soda-Oksijen Yöntemiyle Göl Kamışından (*Phragmites Communis L.*) Kağıt Hamuru Üretim Koşullarının Belirlenmesi, Doçentlik Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimler Enstitüsü, Trabzon, 1996.
18. Misra, D.K., Comparative study of Bagasse and Wheat Straw for Pulp and Papermaking Tappi, Nonwood Plant Fiber, Progress Report No:2, 31-50, 1971.
19. Rydholm, S.A., Pulping Processes, Interscience Publishers, New York, 1965.
20. Aronowsky, S.I., Ernst, A.J., Sutcliffe, H.M. and Nelson, G.H., Agricultural Residue Pulps-Comparison of Pulping Processes, Paper Trade Jurnal, Vol. 126, No: 26, 1948, 289-294.
21. Morton, R., Lengyel, P. And Coltai, G., Consideration Theoricues Sur la Chmie de Divers Cuissons de Pailles: Sulfate, Monosülfite, Bisülfite, ATIP, No: 4/5, 1955, 120-128.
22. Bensend, D.W., Wood Technology Forestry 380, Department of Forestry Iowa State University, Ames, Iowa, 1975.
23. Bostancı, Ş., Kağıt Hamuru Üretimi ve Ağartma Teknolojisi, K.T.Ü. Basımevi, No: 144/ 13 Trabzon, 1987.
24. Nardi, F., NACU Pulping of Agro Residues and Waste Papers, Paperex-93 Conference on Pulp and Paper Industry, December 1993, New Delhi, 43-72.
25. Eroğlu, H., Sülfat Yöntemiyle Kağıt Hamuru Elde Edilmesi, K.T.Ü. Orman Fakültesi Dergisi, Cilt: 4, Yıl: 1981, Sayı:1., Sayfa: 65-68.
26. Fleming, B.I., H.I. Bolker, G.I. Kubes, J.M. Mcleod, D.P. Werthenmann Sulfide as a Reducing Agent in Kraft Delignification, TAPPI Journal, Vol.: 63, No:11,1980, 73-77.
27. Gonthier, Y., D. Marchand, M. Renaud, On the Dissociation of Constant of HS ions, Svensk Papperstidning, 1983, 113-114.
28. Usta, M., Sülfat Pişirmesinde Açığa Çıkan Toplam İndirgenmiş Kükürt (TRS) Bileşiklerinin Oksijenle Yükseltgenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü. Orman Fakültesi, Trabzon 1989.
29. Atchinson, J.E., Global Aptterns in the Use Nonwood Plant Fiber for Paper Grade Pulps, IPPTA Seminer, 1989, New Delhi, Vol.1, 1-32.
30. Eroğlu, H.,Samanadan Lıf Hamuru ve Kağıt Üretiminde Karşılaşılan Sorunlar, K.T.Ü. Orman Fakültesi Dergisi, Cilt: 6, Yıl: 1983, Sayı: 1, Sayfa:211-251.
31. Atchinson, J.E., Tappi Jurnal Interview, Nonwood Fiber No:2 and Trying Harder, Tappi, 71,8 (1988), 50-54.
32. Robson, D., Hague, J., The Properties of Straw Fibers, Straw A Valuable Raw Material, April 1993, London,. Pira International, Paper 03.



33. FAO-1991, Türkiye ve Dünyada Buğday Ekilişi, Üretim ve Verim Durumu, 1991 Yılı İstatistik Bülteni, (Vol.-4)
34. Yücesoy, E., Kağıt Sanayiinde Saman, Papertec, Uluslar arası Kağıt Teknolojisi Fuarı, Eylül 1993, İstanbul. Bildiriler Kitabı, 20-21.
35. Kün, E., Serin İklim Tahılları, İkinci Baskı, A.Ü. Ziraat fakültesi Yayınları, Yayın No:1032, Ankara, 1988.
36. Zhao, X., Ödberg, L. and Risinger, G., Beating of Wheat-Straw Pulp: Dissolved Carbonhydrates and Lignins, Fiber swelling and Fines Generation, Tappi, 75,(1992), 153-161.
37. Casey, J.P., Papermaking, In: Ed. Casey, J.P. Pulp and Paper Second Edition, Vol.2, Interscience Publishers Inc., New York, 1961.
38. Deniz, İ., Buğday (*Triticum aestivum L.*) Saplarının Ön Delignifikasyonu ve Bu İşlemin O<sub>2</sub>-NaOH Kağıt Hamuru Üzerine Etkileri, Doktora Tezi, Ağustos-1994, Trabzon.
39. Tank, T., Türkiye Kayın ve Gürgeç Türlerinin Notral Sülfite Yarıkimyasal (NSSC) Metodu ile Değerlendirme İmkanları, İ.Ü. Orman Fakültesi, Yayın No: 231, 1978, 97 s.
40. Hus, S., Tank, T., Göksel, E., Türkiye (Tarsus Karabucak)'da Yetişen Ökalyptus (*E. Camalduknsis Dehnh.*) Turu Odunlarının Morfolojik Yönden Etüdü ve Yarıkimyasal Selülozunun Kağıt Sanayiinde Değerlendirilme İmkanları, TÜBİTAK Yayınları, No: 275, 1975, 66 s.
41. Wise, L.E., Wood Chemistry, Vol.:1-2, Reinhold Publishing Corporation, 1952-1962, New York, 36 N.Y.
42. E.P.F., Manipulations de Chimie Papetiere, Grenoble, 1969, 58 pp
43. Browning, B.L., Methods of Wood Chemistry, Vol:1-2, Interscience Publishers, New York, London, 1967,882 pp.
44. Nelson, P.J., Ivrine, G.M., Tearing Resistance in Soda AQ and Kraft Pulps, Tappi, 75, 1(1992), 163-166.
45. Kalıpsız, A.K., Bilimsel Araştırma, İ.Ü. Orman Fakültesi Yayın No: 216, İstanbul, 1976.
46. Statgraphics, Statical Graphics System, Statistical Graphics Corporation, 1991.
47. Karaoğlu, C., Buğday (*Triticum aestivum L.*) Saplarından Alkali-Sülfite-Antrakınon-Etanol (ASAE) Yöntemiyle Kağıt Hamuru Üretim Koşullarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 1994.
48. Akgül, M., Buğday (*Triticum aestivum L.*) Saplarından Orgarosolv Yöntemle Kağıt Hamuru Üretim Koşullarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 1997.

49. Usta, M., Soda-Oksijen Yöntemiyle Çavdar(*Secale cereale* L.) Saplarından Kağıt Hamuru Üretim Koşullarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü.Orman Fakültesi, Trabzon, 1985.
50. Usta, M., Kırıcı, H., Eroğlu, H., Soda-Oxygen Pulping of Corn (*Zea mays indurata* sturt) Tappi Pulping Conference, October 1990, Toronto, Ontario, Canada, Proceeding Book 1, 307-312.
51. Clayton, D.W., The Chemistry of Alkaline Pulping, In: Ed. Mcdonalt, R.G., Pulp and Paper Manufacture, McGraw-Hill Book co., New York, 1969.
52. Tank, T., Bostancı, Ş., Eroğlu, H., Enercan S., Tütün Saplarının Kağıt Yapımında Değerlendirilmesi, Doğa Bilim Dergisi, Seri D2, 9,3 (1985)
53. Bostancı, Ş., Ayçiçeği (*Helianthus annuus* L.) Sap ve Köklerin Kağıt Endüstrisinde Değerlendirilme olanakları, Doçentlik Tezi, K.T.Ü.Orman Fakültesi, Trabzon.
54. Doğan, H., Seka'da Kenaf Çalışmaları, Seka Dergisi, Sayı 50, Aralık 1994, 18-22.
55. Demir, H., Kendir Soymuk liflerinden Oksijen Soda Yöntemiyle Kağıt Hamuru Üretim Koşullarının belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Trabzon, 1996.
56. Eroğlu, H., Soda-Oxygen Pulping of Wheat Straw, Nonwood Plant Fiber Pulping Conference, October 1983,Houston, Tappi Press, Progress Report No:14, 99-106.
57. Rao, N.J.,Ray, A.K., Kumar, N.,Arora, A.K., Mehrotra, A., Soda-Oxygen Delignification of Rice Straw, Pulping Conference, 1990, Tappi Press, 499-505.
58. Cinalioğlu, E., Duglas (*Pseudotsuga menziesii*) Odunlarından Sülfat Yöntemiyle Kağıt Hamuru Üretim Koşullarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü. Orman Fakültesi, Trabzon 1999.
59. Trivedi, M.K., Meghawat, M., Alkaline Pulping of Straws With Anthraquinone, IPPTA Seminar,June 1987, Vol. 45, No:7, 267-269.
60. Usta, M., Eroğlu, H., Soda-Oxygen Pulping of Rye Straw, Nonwood Plant Fiber Pulping Conference, Nowember 1987, Washington, Tappi Press, Progress Report No:18, 113-118.

## 8. EKLER

Ek Tablo 1. Kopma uzunluğu üzerine aktif alkali oranı, pişirme süresi ve sülfidite oranlarının etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi

Değişkenlik Kaynağı	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	Serbestlik derecesi	F - Oranı	Önem Derecesi	DUNCAN TESTİ						
						Aktif Alkali Oranı						
						%14	%16	%14	%16			
Ana Etkiler												
A.A.O (A)	4424124.1	2	2212066.0	7.104	0.0012							
SUL. (B)	373685.6	1	373685.6	1.200	0.2753							
SURE (C)	4578916.9	2	2289458.5	7.353	0.0009							
Etkileşimler												
AB	9875312.5	2	4937656.2	15.858	0.0000							
AC	6767837.2	4	1691959.3	5.434	0.0004							
BC	3816068.7	2	1908034.3	6.128	0.0029							
ABC	5778950.5	4	1444737.6	4.640	0.0016							
Hata	40166906	129	311371.37									
Genel	75781802	146										

A.A.O.= Aktif Alkali Oranı

SUL.= Sülfidite Oranı

SURE= Pişirme Süresi

AB= Aktif Alkali Oranı ile Sülfidite Oranının Etkileşimi

AC= Aktif Alkali Oranı İle Pişirme Süresinin Etkileşimi

BC = Sülfidite Oranı ile Pişirme Süresinin Etkileşimi

ABC= Sülfidite, Pişirme Süresi ve A.A.O.'nun Etkileşimi



Ek Tablo 3. Yırtılma indisi üzerine aktif alkali oranı, pişirme süresi ve sülfidite oranlarının etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi

Değişkenlik Kaynağı	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	Serbestlik derecesi	F - Oranı	Önem Derecesi	DUNCAN TESTİ			
						Aktif Alkali Oranı	%16	%14	%18
Ana Etkiler						4.51	0	0	0
A.A.O (A)	1.50	2	0.75	2.26	0.1130	4.58			0
SUL. (B)	0.14	1	0.14	0.44	0.5144	4.82			0
SURE (C)	0.10	2	0.05	0.15	0.8576				
Etkileşimler									
AB	0.07	2	0.03	0.10	0.8990				
AC	3.08	4	0.77	2.31	0.0670				
BC	2.61	2	1.30	3.93	0.0246				
ABC	0.79	4	0.19	0.59	0.6660				
Hata	20.26	61	0.33						
Genel	28.58	78							
						60	20	40	
						4.61	0	0	
						20	4.62	0	
						40	4.68	0	

A.A.O. = Aktif Alkali Oranı  
SUL. = Sülfidite Oranı  
SURE = Pişirme Süresi

AB = Aktif Alkali Oranı ile Sülfidite Oranının Etkileşimi  
AC = Aktif Alkali Oranı ile Pişirme Süresinin Etkileşimi  
BC = Sülfidite Oranı ile Pişirme Süresinin Etkileşimi  
ABC = Sülfidite, Pişirme Süresi ve A.A.O.'nun Etkileşimi



Ek Tablo 5: Değişik pişirme şartlarında elde edilen sülfat hamurlarının belirli serbestlik dereceleri için gerekli dövme süresi.

Pişirme No	Dövme Kademeleri:(SR°)		
	25 ± 3	35 ± 3	50 ± 3
	Dakika	Dakika	Dakika
1	0	5	7
2	0	3	8
3	0	6	7
4	0	4	7
5	0	3	8
6	0	4	9
7	0	4	8
8	0	6	8
9	0	4	8
10	0	3	7
11	0	5	6
12	0	5	7
13	0	4	4
14	0	3	8
15	0	3	8
16	0	4	7
17	0	5	8
18	0	4	6
19	0	6	8

Ek Tablo 6. Değişik pişirme şartlarında elde edilen sülfat hamurlarından yapılan deneme kağıtlarının çeşitli dövme kademelerindeki kopma uzunlukları.

Pişirme No	Dövme Kademeleri:(SR°)					
	25 ± 3		35 ± 3		50 ± 3	
	Km	Standart Sapma	Km	Standart Sapma	Km	Standart Sapma
1	8.25	0.40	8.33	0.14	9.64	0.47
2	6.74	0.70	7.55	0.54	9.54	0.60
3	6.58	0.47	8.43	0.46	8.30	0.27
4	8.28	0.81	8.96	0.49	9.16	0.25
5	6.84	0.20	8.44	0.27	8.12	0.33
6	6.30	0.17	7.80	0.32	8.40	0.73
7	6.44	0.53	8.26	0.30	8.65	0.29
8	5.16	0.12	7.40	0.16	7.99	0.44
9	7.34	0.31	7.17	0.42	8.26	0.22
10	7.36	0.32	8.78	0.49	9.08	0.27
11	7.27	0.43	8.23	0.38	8.56	0.91
12	6.73	0.39	8.20	0.55	8.96	0.62
13	9.05	0.24	10.09	0.22	9.30	0.31
14	7.16	0.64	7.31	0.18	8.38	0.40
15	6.48	0.58	7.91	0.39	8.60	0.42
16	7.76	0.74	8.82	0.31	8.98	0.74
17	7.46	0.28	7.91	0.69	9.04	0.62
18	6.33	0.18	8.03	0.98	9.54	0.50
19	6.55	0.34	8.20	0.12	10.00	0.71



Ek Tablo 7. Değişik pişirme şartlarında elde edilen sülfat hamurlarından yapılan deneme kağıtlarının çeşitli dövme kademelerindeki patlama indisleri.

Pişirme No	Dövme Kademeleri:(SR°)					
	25 ± 3		35 ± 3		50 ± 3	
	KPam <sup>2</sup> /g	Standart Sapma	KPam <sup>2</sup> /g	Standart Sapma	KPam <sup>2</sup> /g	Standart Sapma
1	3.67	0.32	3.72	0.18	4.00	0.20
2	3.02	0.16	3.36	0.22	3.91	0.20
3	2.92	0.15	3.17	0.30	3.72	0.15
4	2.52	0.21	3.67	0.07	3.89	0.20
5	3.25	0.14	3.35	0.25	3.65	0.25
6	3.06	0.18	3.35	0.05	3.48	0.21
7	3.25	0.04	3.39	0.06	3.74	0.17
8	2.66	0.11	3.33	0.14	3.42	0.16
9	2.67	0.11	2.93	0.09	3.36	0.10
10	3.25	0.10	3.35	0.07	3.86	0.07
11	2.85	0.07	3.31	0.11	3.54	0.08
12	2.65	0.16	3.27	0.19	3.64	0.18
13	3.75	0.15	3.80	0.26	4.18	0.12
14	3.46	0.18	3.57	0.09	4.09	0.15
15	3.29	0.10	3.59	0.16	4.01	0.11
16	3.43	0.79	3.63	0.19	4.14	0.16
17	3.29	0.14	3.75	0.08	3.97	0.10
18	3.00	0.14	3.80	0.16	4.29	0.13
19	3.28	0.24	3.65	0.21	3.97	0.17

Ek Tablo 8. Değişik pişirme şartlarında elde edilen sülfat hamurlarından yapılan deneme kağıtlarının çeşitli dövme kademelerindeki yırtılma indisleri.

Pişirme No	DÖVME KADEMELERİ:(SR°)					
	25 ± 3		35 ± 3		50 ± 3	
	mNm <sup>2</sup> /g	Standart Sapma	mNm <sup>2</sup> /g	Standart Sapma	mNm <sup>2</sup> /g	Standart Sapma
1	6.82	0.65	6.42	0.69	4.28	0.23
2	6.61	0.25	6.07	0.44	5.09	0.22
3	7.55	0.93	5.23	0.25	4.17	0.27
4	5.79	0.26	4.51	0.42	4.29	0.83
5	6.24	0.28	5.18	0.62	5.01	0.44
6	6.82	0.39	4.77	0.21	4.49	0.07
7	6.99	0.74	5.94	0.21	5.25	0.77
8	7.39	0.38	6.39	0.02	5.00	1.05
9	7.26	0.71	5.34	0.23	4.34	0.30
10	6.09	0.17	5.65	0.42	4.07	0.74
11	7.16	0.41	5.96	0.36	4.43	0.33
12	7.10	0.27	5.90	0.39	5.13	0.33
13	7.20	0.63	5.75	0.42	4.55	0.41
14	6.76	0.17	5.46	0.26	4.57	0.29
15	6.37	0.48	5.95	0.39	4.64	0.47
16	6.35	0.54	5.23	0.58	4.62	0.22
17	5.97	0.25	5.53	0.61	4.58	0.70
18	6.26	0.60	5.82	0.45	4.90	0.04
19	6.65	0.72	4.87	0.62	3.76	0.16

Ek Tablo 9. Değişik pişirme şartlarında elde edilen sülfat hamurlarından yapılan deneme kağıtlarının çeşitli dövme kademelerindeki parlaklıkları.

Pişirme No	DÖVME KADEMELERİ:(SR°)					
	25 ± 3		35 ± 3		50 ± 3	
	% BaSO <sub>4</sub>	Standart Sapma	% BaSO <sub>4</sub>	Standart Sapma	% BaSO <sub>4</sub>	Standart Sapma
1	35.35	0.70	32.47	0.34	26.96	1.09
2	36.40	0.26	33.24	0.46	27.88	1.25
3	37.52	0.18	35.54	0.34	30.19	1.12
4	33.87	0.77	28.87	0.81	24.56	0.38
5	35.31	0.40	32.27	0.49	27.49	1.32
6	35.24	0.28	32.29	0.51	27.07	1.33
7	38.53	0.70	34.78	0.25	30.33	1.90
8	41.85	0.41	38.97	0.86	35.06	0.72
9	38.18	0.57	35.20	0.77	30.53	1.15
10	35.93	0.15	32.43	0.89	28.31	1.14
11	37.04	0.44	34.14	0.87	29.44	1.25
12	38.56	0.52	34.41	0.77	30.44	0.80
13	39.18	0.25	26.94	0.71	21.89	0.91
14	31.35	0.37	27.63	0.73	23.80	0.37
15	31.13	0.34	27.89	0.41	23.79	0.40
16	30.11	0.20	27.21	0.52	22.63	0.75
17	29.47	0.46	26.98	1.40	22.24	1.26
18	29.14	0.40	25.95	0.58	22.32	0.85
19	23.92	0.23	20.85	0.67	18.08	0.57

Ek Tablo 10. Değişik pişirme şartlarında elde edilen sülfat hamurlarından yapılan deneme kağıtlarının çeşitli dövme kademelerindeki baskı opaklıkları.

Pişirme No	DÖVME KADEMELERİ:(SR°)		
	25 ± 3	35 ± 3	50 ± 3
	%	%	%
1	92.06	96.55	97.72
2	97.69	96.24	93.27
3	98.07	96.37	91.89
4	95.67	92.99	89.92
5	98.07	95.77	92.39
6	97.85	95.36	91.59
7	97.78	95.88	92.05
8	96.94	95.90	91.91
9	97.98	96.34	93.34
10	97.44	95.66	91.40
11	98.24	96.64	92.49
12	97.87	96.69	92.86
13	98.39	96.52	91.46
14	98.37	96.24	91.71
15	98.55	96.32	93.72
16	97.76	95.18	90.35
17	98.73	96.74	92.76
18	98.87	96.96	94.42
19	99.50	97.76	96.15

Ek Tablo 11. Değişik pişirme şartlarında elde edilen sülfat hamurlarından yapılan deneme kağıtlarının çeşitli dövme kademelerindeki gramajları.

Pişirme No	DÖVME KADEMELERİ:(SR°)		
	25 ± 3	35 ± 3	50 ± 3
	g/m <sup>2</sup>	g/m <sup>2</sup>	g/m <sup>2</sup>
1	76.27	74.52	73.18
2	73.83	73.56	72.50
3	66.94	70.22	65.60
4	65.35	63.77	64.64
5	68.47	64.47	68.56
6	70.38.	69.69	69.10
7	71.97	72.29	70.38
8	72.29	71.33	70.31
9	72.93	70.38	70.31
10	74.36	70.77	68.07..
11	72.93	73.75	69.60
12	72.00	70.63	69.70
13	76.32	70.91	68.51
14	70.25	68.29	67.09
15	70.22	67.95	67.69
16	71.65	69.88	66.78
17	71.30	70.13	64.93
18	72.96	69.92	69.54
19	71.01	67.89	68.82

Ek Tablo 12. Değişik pişirme şartlarında elde edilen sülfat hamurlarından yapılan deneme kağıtlarının çeşitli dövme kademelerindeki kalınlıkları.

Pişirme No	DÖVME KADEMELERİ:(SR°)		
	25 ± 3	35 ± 3	50 ± 3
	Mikron	Mikron	Mikron
1	114.90	107.58	89.72
2	115.25	106.33	98.62
3	122.11	104.63	90.53
4	95.80	94.30	83.50
5	111.30	102.00	94.44
6	108.27	96.30	88.25
7	119.33	113.42	101.57
8	127.50	111.37	103.25
9	116.00	105.88	94.57
10	121.18	109.75	99.36
11	120.36	105.87	98.75
12	118.50	106.45	95.45
13	112.25	94.00	84.22
14	106.44	97.50	87.44
15	110.12	98.12	88.16
16	111.85	94.62	86.00
17	111.45	96.70	85.00
18	111.66	90.62	84.00
19	115.09	95.11	84.55

Ek Tablo 13. Değişik pişirme şartlarında elde edilen sülfat hamurlarından yapılan deneme kağıtlarının çeşitli dövme kademelerindeki rutubetleri.

Pişirme No	DÖVME KADEMELERİ:(SR°)		
	25 ± 3	35 ± 3	50 ± 3
	%	%	%
1	7.04	7.67	7.74
2	7.71	7.56	8.25
3	7.23	7.16	6.85
4	6.79	7.40	7.90
5	6.54	7.09	7.83
6	7.24	7.31	7.69
7	7.32	7.12	7.58
8	6.08	6.95	7.05
9	7.28	7.28	7.16
10	6.79	7.05	6.86
11	7.12	7.08	7.19
12	7.10	6.57	6.47
13	6.68	6.56	7.40
14	6.35	6.54	6.20
15	6.52	7.16	6.88
16	6.47	7.49	7.39
17	6.54	6.61	6.51
18	6.94	6.73	6.12
19	7.03	6.92	7.24

## 9. ÖZGEÇMİŞ

Saim Ateş, 13. 05. 1973 tarihinde Sivas' ta doğdu. İlk ve Orta Öğrenimini Amasya Lisesi'nde tamamlayan Ateş, 1992 tarihinde 19 Mayıs Üniversitesi, Amasya Meslek Yüksekokulu, Elektrik Bölümü'nden mezun olduktan sonra aynı yıl K.T.Ü. Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü' nü kazandı ve 1996' da mezun oldu. Şubat 1997 döneminde Lif ve Kağıt Teknolojisi Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Programına başladıktan sonra Temmuz 1998'de Gazi Üniversitesi, Kastamonu Orman Fakültesi, Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Anabilim Dalı'na Araştırma Görevlisi olarak atandı.

Halen K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Yüksek Lisans öğrenimini sürdürmekte olan Ateş, orta derecede ingilizce bilmektedir.

**TC MİLLÎ EĞİTİM BAKANLIĞI**  
**YÜKSEKÖĞRETİM KURULU**  
**DOKÜMANLAMA MERKEZİ**