

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**LİF VE KAĞIT TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI**

**ANTRAKİNON KULLANILARAK VEYA KULLANILMADAN SÜLFAT  
YÖNTEMİNİN ETİL ALKOL VE ETİLEN GLİKOLLE MODİFİYE EDİLMESİNİN  
HAMUR VE KAĞIT ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ**

**Orm. End. Müh. Sevda BORAN**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde  
“Yüksek Lisans (Lif ve Kağıt Teknolojisi)”  
Ünvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih :07.08.2003**

**Tezin Savunma Tarihi :25.08.2003**

138186

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mustafa USTA**

**Jüri Üyesi : Prof. Dr. Hüseyin KIRCI**

**Jüri Üyesi : Prof. Dr. Hakkı YAVUZ**

M. Mustafa Usta



**Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Yusuf AYVAZ**



Trabzon 2003

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

## ÖNSÖZ

Bu çalışma kapsamında organosolv yöntemler için önerilen etil alkol çözücüsü yanında yeni bir çözücü olarak etilen glikolün pişirme ortamına ilavesinin sülfat yöntemi ile elde edilen hamur üzerinde nasıl bir değişim yarattığının tespiti amaçlanmıştır. Bu amaca yönelik olarak karaçam odunu kullanılmış olup, sülfat yöntemine uygun olabilecek pişirme süresi, sülfidite, aktif alkali, pişirme sıcaklığı gibi pişirme değişkenliklerinin değerlendirilmesi hedeflenmiş, ardından klasik sülfat pişirmelerine antrakinin ilave edilerek daha önceki yıllarda verim üzerine olumlu etkisi tespit edilen bu maddeden yararlanmak amaçlanmıştır.

Bu çalışma, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsüne “Antrakinin Kullanılarak veya Kullanılmadan Sülfat Yönteminin Etil Alkol ve Etilen Glikolle Modifiye Edilmesinin Hamur ve Kağıt Özellikleri Üzerine Etkisi” adı altında Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek Lisans tez danışmanlığımı üstlenerek, çalışma konusunu belirleyen, çalışmaların her aşamasında ilgi ve desteğini esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Mustafa USTA'ya teşekkür etmeyi zevkli bir görev bilirim. Tez çalışmam bünyesinde şeker analizlerini gerçekleştiren İ.Ü. Orman Fakültesi Öğretim üyeleri sayın Prof. Dr. Güneş UÇAR ve Doç. Dr. Mualla BALABAN'a teşekkür ederim. Liflerin morfolojik incelenmesinde yardımcı olan sayın Prof. Dr. Nesime MEREV'e, ayrıca kağıt testlerinin yapılmasında büyük emeği geçen G.Ü. Kastamonu Orman Fak. Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Arş. Gör. Saim ATEŞ'e de teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince her zaman desteklerini gördüğüm ve tavsiyelerinden yararlandığım Prof. Dr. Hüseyin KIRCI ve Doç. Dr. İlhan DENİZ'e teşekkür ederim. Tezimin her aşamasında yardımlarını esirgemeyen sayın hocam Dr. Esat GÜMÜŞKAYA, Arş.Gör. Zehra ODABAŞ SERİN, Arş.Gör. Sedat ONDARAL ve Arş.Gör. Derya USTAÖMER'e destek ve yardımlarından dolayı çok teşekkür ederim. Tezimin her aşamasında bana destek olan sevgili aileme de çalışmalarım boyunca sıkıntılarımı paylaştıkları için teşekkür ederim.

Sevda BORAN

Trabzon, 2003

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	VIII
SUMMARY.....	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
TABLolar DİZİNİ.....	XII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Organosolv Pişirme Yöntemleri.....	7
1.2.1. Asidik Organosolv Yöntemler.....	7
1.2.1.1. KLEINERT Yöntemi.....	8
1.2.1.2. ALCELL Yöntemi.....	9
1.2.1.3. ORGANOCELL Yöntemi.....	10
1.2.1.4. MİLOX Yöntemi.....	10
1.2.1.5. Ester Pişirmesi.....	11
1.2.1.6. ACETOSOLV, ACETOCELL, FORMACELL Yöntemleri.....	12
1.2.1.7. NEAM Yöntemi.....	13
1.2.1.8. THFA Yöntemi.....	14
1.2.1.9. BATTELLA-GENEVA Yöntemi.....	14
1.2.1.10. Organik Asit Kullanılan Diğer Bazı Çalışmalar.....	15
1.2.2. Alkali Organosolv Yöntemler.....	15
1.2.2.1. NaOH Kullanan Yöntemler.....	15
1.2.2.2. Amonyak ve Aminli Bileşik Kullanan Yöntemler.....	16
1.2.2.3. Sodyum Sülfid Kullanan Yöntemler.....	17
1.2.2.3.1. ASAM Yöntemi.....	17
1.2.2.3.2. ASAE Yöntemi.....	18
1.2.2.3.3. IDE (Impregnation, Depolymerization, Extraction) Yöntemi.....	19
1.3. Organosolv Yöntemlerin Ticari Uygulanabilirliğini Etkileyen Faktörler.....	19
1.3.1. Hammadde.....	20

1.3.2.	Üretim Yöntemi.....	20
1.3.3.	Hamur Kalitesi.....	21
1.3.4.	Geri Kazanma.....	21
1.3.5.	Yan Ürünler.....	22
1.3.6.	Çevreye Etkisi.....	22
1.4.	Sülfat Yöntemi.....	23
1.4.	Sülfat Yönteminde Kullanılan Standart Terimler.....	23
1.4.2.	Sülfat Yönteminde Değişkenlerin Pişirme Üzerindeki Etkisi.....	25
1.4.2.1.	Kullanılan Odun Türü.....	25
1.4.2.2.	Odunun Durumu.....	25
1.4.2.3.	Piştirme Çözültisi.....	25
1.4.2.4.	Piştirme Süresi ve Sıcaklığı.....	27
1.4.2.5.	Sülfat Kağıt Hamurlarının Özellikleri.....	27
1.4.3.	Sülfat Piştirme Yönteminde Etil Alkolün Etkisi.....	28
1.4.4.	Kraft-Antrakinin (AQ) Pişirmesi.....	29
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	31
2.1.	Materyal.....	31
2.1.1.	Karaçam Odununun Botanik, Ekolojik, Kimyasal ve Teknolojik Özellikleri.....	31
2.1.2.	Araştırma Örneklerinin Temini.....	32
2.2.	Metot.....	32
2.2.1.	Kimyasal Analizlere Ait Yöntemler.....	32
2.2.1.1.	Holoseüloz Oranı.....	33
2.2.1.2.	Selüloz Oranı.....	34
2.2.1.3.	Lignin Oranı.....	34
2.2.1.4.	Alfa Selüloz Oranı.....	35
2.2.1.5.	Kül Oranı.....	35
2.2.1.6.	Alkol-Benzende Çözünürlük.....	35
2.2.1.7.	%1'lik NaOH'te Çözünürlük.....	35
2.2.1.8.	Soğuk Su Çözünürlüğü.....	36
2.2.1.9.	Sıcak Su Çözünürlüğü.....	36
2.2.2.	Lif Morfolojisi Ölçümlerine Ait Yöntemler.....	36
2.2.2.1.	Lif Boyutlarının Ölçülmesi.....	37

2.2.2.2.	Keçeleşme Oranı.....	37
2.2.2.3.	Elastiklik Katsayısı.....	38
2.2.2.4.	Rijidite Katsayısı.....	38
2.2.2.5.	Runkel Oranı.....	38
2.2.3.	Sülfat Yöntemi ile Kağıt Hamuru Elde Edilmesinde Uygulanan Deneş Planı.....	38
2.2.4.	Kağıt Hamuru ve Deneme Kağıtlarının Elde Edilmesinde Uygulanan Yöntemler.....	41
2.2.4.1.	Kağıt Hamuru Elde Edilmesinde Uygulanan Yöntemler .....	41
2.2.4.2.	Elde Edilen Kağıt Hamurlarından Deneme Kağıdı Yapımında Kullanılan Yöntemler.....	41
2.2.4.3.	Deneme Kağıtlarına Uygulanan Fiziksel ve Optik Özellikler.....	42
2.2.5.	Kappa Numarası Tayini.....	43
2.2.6.	Kağıt Hamuru Viskozitesinin Belirlenmesi.....	43
2.2.7.	Kantitatif Sakkarafikasyon.....	43
2.2.8.	İstatiksel Değerlendirmelerde Kullanılan Yöntemler.....	45
3.	BULGULAR.....	46
3.1.	Kimyasal Analizlere Ait Bulgular.....	46
3.2.	Lif Morfolojisine Ait Bulgular.....	47
3.3.	Modifiye Edilmiş ve Edilmemiş Sülfat Yöntemiyle Karaçam Odunundan Elde Edilen Kağıt Hamurlarına Ait Bulgular.....	47
3.3.1.	Modifiye Edilmiş ve Edilmemiş Sülfat Yöntemiyle Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Verim ve Kimyasal Özelliklerine Ait Bulgular...	47
3.3.2.	Karaçam Odunu Modifiye Edilmiş ve Edilmemiş Sülfat Hamurlarına Ait Test Kağıtlarının Fiziksel ve Optik Özellikleri.....	49
3.3.3.	Kantitatif Sakkarafikasyon Sonucunda Elde Edilen Bulgular.....	50
4.	İRDELEME ve DEğERLENDİRME.....	52
4.1.	Kimyasal Analizlere Ait Bulguların Değerlendirilmesi.....	52
4.2.	Lif Morfolojisine Ait Bulguların Değerlendirilmesi.....	53
4.3.	Karaçam Odunundan Modifiye Edilmiş ve Edilmemiş Sülfat Yöntemi ile Elde Edilen Kağıt Hamurlarına Ait Bulguların Değerlendirilmesi.....	56
4.3.1.	Klasik Sülfat Yöntemi ile Elde Edilen Hamurlara Ait Bazı Özellikler Üzerine Pişirme Koşullarının Etkisi.....	56
4.3.1.1.	Pişirme Süresinin Verim, Viskozite ve Kappa Numarası Üzerine Etkisi.....	56

4.3.1.1.1. Pişirme Süresinin Verim Üzerine Etkisi.....	56
4.3.1.1.2. Pişirme Süresinin Viskozite Üzerine Etkisi.....	57
4.3.1.1.3. Pişirme Süresinin Kappa Numarası Üzerine Etkisi.....	58
4.3.1.2. Aktif Alkali Oranının Verim, Viskozite ve Kappa Numarası Üzerine Etkisi.....	59
4.3.1.2.1. Aktif Alkali Oranının Verim Üzerine Etkisi.....	59
4.3.1.2.2. Aktif Alkali Oranının Viskozite Üzerine Etkisi.....	60
4.3.1.2.3. Aktif Alkali Oranının Kappa Numarası Üzerine Etkisi .....	61
4.3.1.3. Antrakinonun Verim, Viskozite ve Kappa Numarası Üzerine Etkisi..	62
4.3.1.3.1. Antrakinonun Verim Üzerine Etkisi.....	62
4.3.1.3.2. Antrakinonun Viskozite Üzerine Etkisi.....	63
4.3.1.3.3. Antrakinonun Kappa Numarası Üzerine Etkisi.....	64
4.3.2. Antrakinon Kullanılmadan Sadece Değişik Oranlarda Etil Alkol ve Etilen Glikol Kullanılarak Modifiye Edilen Sülfat Yöntemiyle Elde Edilen Hamurların Bazı Özellikleri Üzerine Pişirme Koşullarının Etkisi.....	65
4.3.2.1. Etanol ve Etilen Glikol Oranının Verim Üzerine Etkisi.....	65
4.3.2.2. Etanol ve Etilen Glikol Oranının Viskozite Üzerine Etkisi.....	68
4.3.2.3. Etanol ve Etilen Glikol Oranının Kappa Numarası Üzerine Etkisi.....	70
4.3.2.4. Etanol ve Etilen Glikol Oranının Parlaklık Üzerine Etkisi.....	73
4.3.2.5. Etanol ve Etilen Glikol Oranının Patlama İndisi Üzerine Etkisi.....	74
4.3.2.6. Etanol ve Etilen Glikol Oranının Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi.....	76
4.3.2.7. Etanol ve Etilen Glikol Oranının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi....	77
4.3.3. Antrakinon ve Değişik Oranlarda Etil Alkol ile Etilen Glikol Kullanılarak Modifiye Edilen Sülfat Yönteminden Elde Edilen Hamurların Bazı Özellikleri Üzerine Pişirme Koşullarının Etkisi.....	79
4.3.3.1. Etanol ve Etilen Glikol Oranının Verim Üzerine Etkisi.....	79
4.3.3.2. Etanol ve Etilen Glikol Oranının Viskozite Üzerine Etkisi.....	82
4.3.3.3. Etanol ve Etilen Glikol Oranının Kappa Numarası Üzerine Etkisi.....	83
4.3.3.4. Etanol ve Etilen Glikol Oranının Parlaklık Üzerine Etkisi.....	85
4.3.3.5. Etanol ve Etilen Glikol Oranının Patlama İndisi Üzerine Etkisi.....	86
4.3.3.6. Etanol ve Etilen Glikol Oranının Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi.....	88
4.3.3.7. Etanol ve Etilen Glikol Oranının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi....	89
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	91

6.	KAYNAKLAR.....	94
	ÖZGEÇMİŞ.....	101



## ÖZET

Bu çalışmada; geleneksel sülfat pişirmesi ortamına %10, %20, %30, %40 etil alkol ve etilen glikol ilavesi yapılarak kağıt hamuru özellikleri ve bu hamurlardan üretilen kağıt safihalarının fiziksel ve mekaniksel özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Pişirme ortamına %0.5 oranında antrakinon (AQ) ilavesi yapılarak da denemeler tekrarlanmıştır.

Etil alkol ilavesi yapılmış sülfat pişirmelerinde alkol oranı artarken verim değerinin geleneksel sülfat pişirmesine göre pek fazla değişmediği, delignifikasyon oranının ise arttığı tespit edilmiştir. Bu pişirmelerde, alkol oranının artması ile kağıt hamuru viskozite değerinde azalma olduğu görülmüştür. Sülfat pişirme ortamına artan oranlarda etanol ilavesi ile üretilen kağıt hamurundan yapılan kağıt safihalarının, kopma uzunluğu ve patlama indisi kontrol örneğine göre pek fazla değişmezken yırtılma indisi ve parlaklık değerlerinde artış kaydedilmiştir. Etanol ilaveli sülfat pişirme çözeltisine AQ'nun ilavesi, verimi ve delignifikasyon oranını olumlu etkilerken viskozite değerinin düşmesine neden olmuştur. AQ ilavesi ile birlikte etil alkol oranının artmasına bağlı olarak kopma uzunluğu, patlama ve yırtılma indisinin geleneksel sülfat yöntemine göre azaldığı, parlaklık değerinin ise arttığı gözlenmiştir.

Etilen glikol ilavesi yapılmış sülfat pişirmesinde etilen glikol oranının artırılması verim ve viskozite değerini geleneksel sülfat yöntemine göre artırmış, delignifikasyon oranını ise azaltmıştır. Bu pişirme ortamına yapılan AQ ilavesinin verim değerini AQ'suz denemelere göre pek fazla değiştirmedeği ancak delignifikasyon ve viskozite üzerinde olumlu etkileri olduğu tespit edilmiştir. Sülfat yöntemine etilen glikol ilavesi elde edilen kağıt hamurlarından üretilen kağıt safihalarının tüm fiziksel ve mekaniksel özellikleri üzerinde belirgin bir şekilde olumlu etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Aynı şekilde AQ ilavesi yapıldığında kopma uzunluğu ve parlaklık değerleri AQ'suz denemelere göre artarken, patlama ve yırtılma indislerinde fazla bir değişme olmadığı görülmüştür.

Bu çalışma sonucunda, geleneksel sülfat yöntemine yapılan etilen glikol ilavesinin kağıt hamuru özellikleri ve kağıt safihalarının fiziksel ve mekaniksel özellikleri açısından değerlendirildiğinde etil alkol ilavesine göre daha olumlu etkilere sahip olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Sülfat, Etilen Glikol, Etil Alkol, Antrakinon, Delignifikasyon



## SUMMARY

### **The Effect on the Pulp and Paper Properties of Modified Sulfate Process with Ethanol and Ethylene Glycol by Using or not Using Anthraquinone**

In this study, the addition of ethanol and ethylene glycol to the conventional sulfate pulping media was examined on the sulfate pulps and papermaking properties. Ethanol and ethylene glycol addition to the sulfate cooking liquor was varied 10%, 20%, 30% and 40% percents. The anthraquinone was added 0.5% percent at the same pulping conditions and 8 trials were also made.

When the ethanol ratio was increased, it was determined that ethanol adding to cooking has little effect in pulp yield and a significant impact on the delignification rate. Significantly, lower viscosity contents occurred for pulps obtained from the solvent-sulfate pulping in which the ethanol ratios varied from 10 to 40. During the trials, anthraquinone adding to the solvent-sulfate pulping media were made an affirmative effect in the pulp yield, on the delignification rate, and decreased viscosity. An increase in tear index and brightness values in sulfate-ethanol pulps is shown, whereas no effect in breaking length and burst properties. In anthraquinone addition to sulfate-ethanol pulps, the higher breaking length, burst and tear index of handsheets were found comparing to the sulfate pulps, with the possible exception of brightness.

When the adding ethylene glycol to the sulfate cooking were found a catalytic affirmative effect in pulp yield and viscosity, with the possible exception of the delignification rate. On the other hand, anthraquinone addition to the sulfate-ethylene glycol pulping media was increased the delignification rate and viscosity. All the mechanic and physical properties of sulfate-ethylene glycol pulp handsheets were exhibited positive effects with the adding anthraquinone and ethylene glycol. In the same way, a considerably increase in breaking length, brightness values was obtained but had lower burst and tear strength than the control pulp.

As a result, pulp and papermaking properties of addition of the ethylene glycol to the sulfate cooking were observed to be better than those of the ethanol to the sulfate cooking.

**Key Words:** Sulfate, Ethylene Glycol, Ethanol, Antrachinon, Delignification.

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

Şekil 1.	Piştirme ortamındaki antrakininonun katalitik etkisinin şematik gösterimi.....	30
Şekil 2.	Karaçam odunu liflerinin elektron mikroskobundaki görünüşleri....	55
Şekil 3.	Piştirme süresinin elek verimi ve elek artığı üzerine etkisi.....	57
Şekil 4.	Piştirme süresinin viskozite üzerine etkisi.....	57
Şekil 5.	Piştirme süresinin kappanınumarası üzerine etkisi.....	59
Şekil 6.	Aktif alkalin oranının elek verimi ve elek artığı üzerine etkisi.....	59
Şekil 7.	Aktif alkalin oranının viskozite üzerine etkisi.....	60
Şekil 8.	Aktif alkalin oranının kappanınumarası üzerine etkisi.....	61
Şekil 9.	%0.5 antrakininon ilavesinin elek verimi ve elek artığı üzerine etkisi..	62
Şekil 10.	%0.5 antrakininon ilavesinin viskozite üzerine etkisi.....	64
Şekil 11.	%0.5 antrakininon ilavesinin kappanınumarası üzerine etkisi.....	64
Şekil 12.	Etanol oranının verim üzerine etkisi.....	65
Şekil 13.	Etilen glikol oranının verim üzerine etkisi.....	66
Şekil 14.	Etil alkol ve etilen glikol oranının kontrol piştirmesine göre toplam verim üzerine etkisi.....	67
Şekil 15.	Etanol ve etilen glikol oranının viskozite üzerine etkisi.....	69
Şekil 16.	Etanol ve etilen glikol oranının kappanınumarası üzerine etkisi.....	71
Şekil 17.	Etanol ve etilen glikol oranının parlaklık üzerine etkisi.....	73
Şekil 18.	Etanol ve etilen glikol oranının patlama indisi üzerine etkisi.....	75
Şekil 19.	Etanol ve etilen glikol oranının yırtılma indisi üzerine etkisi.....	76
Şekil 20.	Etanol ve etilen glikol oranının kopma uzunluğu üzerine etkisi.....	78
Şekil 21.	%0.5 antrakininon ilavesinde etanol oranının değiştirilmesi ile elek verimi ve elek artığı miktarındaki değişim.....	79
Şekil 22.	%0.5 antrakininon ilavesinde etilen glikol oranının değiştirilmesi ile elek verimi ve elek artığı miktarındaki değişim.....	80
Şekil 23.	Etil alkol ve etilen glikol oranlarının kontrol piştirmesine göre toplam verim üzerine etkisi.....	81
Şekil 24.	Etanol ve etilen glikol oranının viskozite üzerine etkisi.....	82
Şekil 25.	Etanol ve etilen glikol oranının kappanınumarası üzerine etkisi.....	84

Şekil 26.	Etanol ve etilen glikol oranının parlaklık üzerine etkisi.....	85
Şekil 27.	Etanol ve etilen glikol oranının patlama indisi üzerine etkisi.....	87
Şekil 28.	Etanol ve etilen glikol oranının yırtılma indisi üzerine etkisi.....	88
Şekil 29.	Etanol ve etilen glikol oranının kopma uzunluğu üzerine etkisi.....	90



## TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Dünya ülkelerinin 2001 yılı ortalama kişi başına kağıt tüketimleri.....	2
Tablo 2. Türkiye’de kağıtçılık sektöründe hammadde tüketimi.....	3
Tablo 3. Karaçam odunundan sülfat yöntemiyle kağıt hamuru elde edilmesinde uygulanan pişirme koşulları.....	40
Tablo 4. Şeker analizleri gerçekleştirilen kağıt hamurlarının pişirme koşulları...	44
Tablo 5. Anadolu Karaçamı’nın kimyasal analizlerine ait bulgular.....	46
Tablo 6. Anadolu Karaçamı’na ait lif özellikleri ve lif boyut ilişkileri.....	47
Tablo 7. Karaçam odunu yongalarından modifiye edilmiş ve edilmemiş sülfat yöntemiyle elde edilen hamurların verimi ve bazı kimyasal özellikleri.....	48
Tablo 8. Karaçam odunu yongalarından elde edilen kağıt hamurlarının fiziksel ve optik özellikleri.....	49
Tablo 9. Değişik oranlarda etanol ve etilen glikol ilave edilerek modifiye edilen sülfat pişirmeleri sonucunda karaçam odunu yongalarından elde edilen kağıt hamurlarının şeker analizi sonuçları.....	50
Tablo 10. Yapraklı ve iğne yapraklı ağaç odunlarının kimyasal bileşimleri.....	52
Tablo 11. Bazı iğne yapraklı ağaç türlerine ait kimyasal analiz sonuçları.....	53
Tablo 12. Bazı ağaç türlerine ait lif morfolojisi özellikleri.....	54
Tablo 13. Etil alkol ve etilen glikol oranının verim üzerine etkisini gösteren Wilcoxon testi.....	67
Tablo 14. Etil alkol ve etilen glikol oranının verim üzerine etkisini gösteren t testi.....	68
Tablo 15. Etil alkol ve etilen glikol oranının viskozite üzerine etkisini gösteren Wilcoxon testi.....	69
Tablo 16. Etil alkol ve etilen glikol oranının viskozite üzerine etkisini gösteren t testi.....	70
Tablo 17. Etil alkol ve etilen glikol oranının kapa numarası üzerine etkisini gösteren Wilcoxon testi.....	72
Tablo 18. Etil alkol ve etilen glikol oranının kapa numarası üzerine etkisini gösteren t testi.....	72
Tablo 19. Etil alkol ve etilen glikol oranının parlaklık üzerine etkisini gösteren Wilcoxon testi.....	74
Tablo 20. Etil alkol ve etilen glikol oranının parlaklık üzerine etkisini gösteren t testi.....	74

Tablo 21. Etil alkol ve etilen glikol oranının patlama indisi üzerine etkisini gösteren Wilcoxon testi.....	75
Tablo 22. Etil alkol ve etilen glikol oranının patlama indisi üzerine etkisini gösteren t testi.....	76
Tablo 23. Etil alkol ve etilen glikol oranının yırtılma indisi üzerine etkisini gösteren Wilcoxon testi.....	77
Tablo 24. Etil alkol ve etilen glikol oranının yırtılma indisi üzerine etkisini gösteren t testi.....	79
Tablo 25. Etil alkol ve etilen glikol oranının kopma uzunluğu üzerine etkisini gösteren Wilcoxon testi.....	78
Tablo 26. Etil alkol ve etilen glikol oranının kopma uzunluğu üzerine etkisini gösteren t testi.....	79
Tablo 27. Etil alkol ve etilen glikol oranının verim üzerine etkisini gösteren Wilcoxon testi.....	81
Tablo 28. Etil alkol ve etilen glikol oranının verim üzerine etkisini gösteren t testi.....	82
Tablo 29. Etil alkol ve etilen glikol oranının viskozite üzerine etkisini gösteren Wilcoxon testi.....	83
Tablo 30. Etil alkol ve etilen glikol oranının viskozite üzerine etkisini gösteren t testi.....	83
Tablo 31. Etil alkol ve etilen glikol oranının kapa numarası üzerine etkisini gösteren Wilcoxon testi.....	84
Tablo 32. Etil alkol ve etilen glikol oranının kapa numarası üzerine etkisini gösteren t testi.....	84
Tablo 33. Etil alkol ve etilen glikol oranının parlaklık üzerine etkisini gösteren Wilcoxon testi.....	86
Tablo 34. Etil alkol ve etilen glikol oranının parlaklık üzerine etkisini gösteren t testi.....	86
Tablo 35. Etil alkol ve etilen glikol oranının patlama indisi üzerine etkisini gösteren Wilcoxon testi.....	87
Tablo 36. Etil alkol ve etilen glikol oranının patlama indisi üzerine etkisini gösteren t testi.....	87
Tablo 37. Etil alkol ve etilen glikol oranının yırtılma indisi üzerine etkisini gösteren Wilcoxon testi.....	89
Tablo 38. Etil alkol ve etilen glikol oranının yırtılma indisi üzerine etkisini gösteren t testi.....	89
Tablo 39. Etil alkol ve etilen glikol oranının kopma uzunluğu üzerine etkisini gösteren Wilcoxon testi.....	90
Tablo 40. Etil alkol ve etilen glikol oranının kopma uzunluğu üzerine etkisini gösteren t testi.....	90

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Giriş

Kağıt endüstrisi; ulaştığı üretim miktarı ve yatırım tutarı açısından dünyanın bugün için en büyük kapital yoğun bir endüstriyel sektörü durumuna gelmiştir. 1900'lerin başında kağıt üretimi dünyada 10 milyon ton iken bugün 300 milyon tonu aşmış bulunmaktadır. Yine 1950-1995 yılları arasında Avrupa kağıt sektörü ortalama %4 üzerinde yıllık büyüme kaydetmiştir. Ancak ulaşılan bu rakamsal büyüklüklere rağmen kağıt sektörünün halen üzerinde yoğunlaşarak çözüm bulması gereken birçok sorunu vardır. Bu sorunlar ülkeden ülkeye ve kağıt üretim türüne göre farklılık gösterse de küresel anlamda önemli görülen sorunları birkaç başlık altında toplayabiliriz. Bunlar; çevreye karşı duyarlı teknolojilerin geliştirilmesi, verimliliğin artırılması, su kullanımının azaltılması dolayısıyla sistem kapalılığının artırılması ve fabrikaların proses kontrol sistemleri ile izlenmesi olarak sayılabilir.

Günümüzde insan nüfusunun artışına paralel olarak kağıt ihtiyacının dengelenmesi hedeflenirken sürdürülebilir gelişmenin devamı için hammadde girdilerinin daha rasyonel kullanılmasında ciddi anlamda fayda vardır. Bugün için kağıt hamuru üretiminde tüm karbonhidratları koruyacak şekilde hamur verimini mümkün kılacak kimyasal bir yöntem henüz geliştirilememiştir. Şimdiye kadar sektör için kimyasal yöntemle kağıt hamuru üretimi en fazla sülfat yöntemiyle gerçekleştirilmiş olup, ortalama olarak dünyada üretilen yaklaşık 115-120 milyon tonluk kimyasal hamurun 80-90 milyon tonu sülfat yöntemiyle elde edilmektedir. Fakat, daha sonra da üzerinde duracağımız üzere sülfat yönteminin çevre kirliliği yaratması, elde edilen hamurların zor ağartılması gibi birçok olumsuz özellikleri vardır. Ayrıca, elde edilen ağartılmamış hamurun verimi de %40-50 arasında seyretmektedir. Hamur verimini artırmaya yönelik 1980'lerin başında bir katalizör olarak antrakinin kullanımı %2-3'lük bir verim artışı sağlanmış, ancak antrakininin pahalı olması ve geri kazanımındaki zorluklar bu verim artışından doğan olumlu gelişmeyi gölgelemiş bulunmaktadır. Son yıllarda çözücü ilavesi ile birçok yeni pişirme tekniği geliştirilmeye çalışılmış, ancak bugüne kadar bu yöntemlerin uygulamaya aktarılabilmediğini söylemek zordur.

Kağıt hamuru ve kağıt yapımının 900 yıla varan bir geçmişi olup Çin'deki keşfinden itibaren uzun bir zaman periyodu içerisinde, üretim atölye düzeyinden öteye geçememiştir. Kağıda olan talebin hızla arttığı 19. yüzyılın ortalarından itibaren fabrika boyutunda ciddi büyümeler olmuştur. Geçen yüzyıl içerisinde hammadde, üretim teknolojisindeki gelişim, çevre koruma istekleri, otomasyon, üretim ve kaliteyi artırma çalışmaları ile geri kazanma konusundaki zorlamalar kağıt hamuru üretimini dev boyutlu ve sermayesi yoğun bir endüstri dalı haline getirmiştir. Son yıllarda dünyadaki kağıt hamuru üretim miktarı 200 +30milyon ton/yıl'a yaklaşmıştır [1].

Bilindiği üzere kişi başına kağıt tüketimi bir ülkenin kültürel ve endüstriyel gelişmişliğini gösteren en önemli parametrelerden birisidir. Tablo 1'de görüldüğü üzere ABD'de bu oran kişi başına 324 kg., Avrupa Birliği ülkelerinde 201.8 kg. ve dünya ortalaması da 51.8 kg. iken ülkemizde ise yıllık kişi başına tüketim yalnızca 31 kg. gibi bir rakamdır [2].

Tablo 1. Dünya ülkelerinin 2001 yılı ortalama kişi başına kağıt tüketimleri [2].

Ülke	Tüketim (kg/kişi)	Ülke	Tüketim (kg/kişi)
Kanada	250	İngiltere	206
ABD	324	Avusturya	241
Belçika	295	Finlandiya	194
Danimarka	270	İsveç	247
Fransa	183	AB Toplamı	201.8
Almanya	225	Japonya	242.2
Yunanistan	83	Çin	29
İrlanda	107	<b>Türkiye</b>	31
İtalya	185.3	Asya Toplamı	28.2
Lüksemburg	260	Avustralya	193.3
Hollanda	227	Afrika	6.1
Portekiz	108	Latin Amerika	34.8
İspanya	158	Dünya Toplamı	51.8

Şu anda ülkemizde bulunan 38 adet kağıt fabrikasının 7 tanesi kamuya ait fabrikalar olup, bu fabrikaların yıllara göre kullandıkları hammadde miktarları Tablo 2'de verilmiştir. Görüldüğü üzere ülkemizde özel sektör kuruluşlarının hiçbirisi, fabrika kuruluş giderlerinin ve hamur üretim maliyetlerinin yüksek oluşu ve üretilen malın kar marjının düşük oluşu gibi nedenlerden dolayı odun hammaddesini işleyerek hamur üretme yoluna gitmemektedir. Bu görevi kamu kuruluşu olan fabrikalar yerine getirmektedir. Bunun



yanında özel sektör kuruluşlarından gün geçtikçe iç kaynak kullanımının azalması ve ithal selüloz kullanım oranının artması dikkatleri çekmektedir.

Tablo 2. Türkiye’de kağıtçılık sektöründe bazı imalat sanayi madde üretim miktarları (ton) [3].

İmalat Sanayi Maddeleri	DEVLET SEKTÖRÜ		ÖZEL SEKTÖR	
	2000	2001	2000	2001
Sülfat hamuru (iğne yapraklı ağaçlardan yarı beyazlatılmış veya beyazlatılmış)	60149	-	-	-
Saman hamuru	22361	11678	-	-
Gazete Kağıdı (rulo veya tabaka halinde)	127360	88901	-	-
Baskı yazı kağıtları ve kartonları (toplam)	309777	26225	127286	86275
Kraftlayner (beyazlatılmamış)	114849	118723	-	-
Saman fluting	-	-	237284	158813

Türkiye’de ormanların kapladığı alan 20.712.894 hektar olup bu ormanlık alanın ancak %39.4’ü verimli orman niteliğindedir. Bunun %54’ü ibreli, %46’sı yapraklı ağaçlardan oluşmakta ve genel ormanlık alanın 11.075.594 hektarı ibreli kuru orman, 3.207.717 hektarı yapraklı kuru orman, 33.501 hektarı ibreli baltalık ve 6.396.082 hektarı yapraklı baltalık ormandır. Ormanlarımızın dikili ağaç serveti 1.186.428.000 m<sup>3</sup> olup bu miktarın 787.338.000 m<sup>3</sup>’ü ibreli ağaçlardan oluşmaktadır. Yıllık artım miktarı kuru ormanlarında 27.957.000 m<sup>3</sup>, baltalık ormanlarında 6.042.000 m<sup>3</sup>’tür. Toplam artım miktarı 33.999.000 m<sup>3</sup> olup bunun 20.727.000 m<sup>3</sup>’ü ibreli, 13.272.000 m<sup>3</sup>’ü yapraklı türlerden oluşmaktadır. Yıllık ortalama miktarı ise kuru ormanlarında 12.214.000 m<sup>3</sup>, baltalık ormanlarında 5.884.000 m<sup>3</sup> olmak üzere toplam 18.098.000 m<sup>3</sup>’tür [4].

1997 yılında ülkemizde 13.033.000 m<sup>3</sup>’ü endüstriyel, 18.300.000 m<sup>3</sup>’ü yakacak odun olmak üzere toplam 31.333.000 m<sup>3</sup> odun üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu üretim içerisinde 2.981.000 m<sup>3</sup>’ü özel ormanlardan sağlanmıştır. Aynı dönemde ülkemizde 11.530.000 m<sup>3</sup>’ü endüstriyel odun, 18.300.000 m<sup>3</sup>’ü yakacak olmak üzere toplam 29.830.000 m<sup>3</sup> odun tüketilmiştir. Belirtilen yıl için 2.000.000 m<sup>3</sup> odun dış alımı yapılmış olup tüketilmeden bir sonraki yıla da 2.000.000 m<sup>3</sup> odun devretmiştir [4,5].



Enerji tüketiminde kısıtlamaya gidildiği ve her geçen gün petrol kökenli yakacakların fiyatlarının gittikçe artması karşısında gelecekte orman kaynaklarının korunması daha da zorlaşacaktır [6].

Son yıllarda kağıt hamuru üretiminde kuvvetli alkalin ya da asidik pişirme çözeltileri kullanılmakta olup pişirme çözeltisi bileşiminde çoğu kez çevre kirletici özellikle kükürtlü bileşikler bulunmaktadır. Günümüzde, çevreyi en fazla kirleten endüstriler içinde yer alan kağıt endüstrisi gerek çevresel gerekse yasal baskılarla karşı karşıya gelmiştir. Çevreye bırakılan kirletici maddelerle ilgili ciddi tüzükler hazırlanmış, klor ve klorlu bileşikler kullanan ağartma üniteleri kapatılma yoluna gidilmiştir [7]. Hava ve su kirlenmesini en aza indirmek ve sürekli kontrol işleri, kağıt maliyetlerini de etkileyen pahalı yatırımları gerektirmektedir. Günümüz teknolojisi ile her ne kadar koku problemi yaratan kükürtlü organik bileşiklerin oluşumu ve atmosfere yayılımı en aza indirilebilirse de özellikle sülfat yöntemi ile elde edilen hamurların ağartılması hala büyük oranda su kirliliğine yol açmaktadır [8].

Kimyasal yöntemlerle kağıt hamuru üretimi, yenilenebilir kaynakları da verimsiz kullanan teknolojiler arasındadır. Örneğin ağartılmış sülfat hamuru üretiminde kullanılan odun hammaddesinin hemen hemen yarısı ürün olarak değerlendirilirken geri kalan kısmı da pişirmede kullanılan inorganik maddelerin geri kazanılması sırasında yakılmakta veya ağartma atık çözeltisi olarak arıtılmadan ya da kısmen arıtılarak kanalizasyona bırakılmaktadır [9].

1991 yılındaki verilere göre iğne yapraklı ağaçlardan üretilmiş ağartılmış sülfat kağıt hamuru miktarı %35.4 milyon ton iken, yapraklı ağaçlardan elde edilen ağartılmış sülfat kağıt hamuru miktarı % 35.9 milyon tondur. Ağartılmamış sülfat kağıt hamuru miktarı ise %40.2 milyon tondur [10]. 1999 yılında yapılan başka bir çalışmada ise dünyadaki kimyasal hamur üretim miktarının 119.260.000 milyon ton olduğu belirlenmiştir [11].

1889 yılında Dahl adında bir Alman kimyager tarafından bulunan sülfat yöntemi 20. Yüzyılın başlarında, ağartıcı olarak kullanılan klor dioksitin ticari olarak üretilmeye başlanmasından sonra hızla yaygınlaşmış ve sülfat yönteminin yerini almaya başlamıştır. Sülfat yönteminin avantajları şunlardır:

- 1-Her cins oduna kolaylıkla uygulanabilmektedir,
- 2-Pişirme süresi kısadır,
- 3-Elde edilen hamur yüksek parlaklık derecelerine kadar ağartılabilmektedir,
- 4-Reçineden ileri gelen problemler yoktur,

5-Kullanılan çözeltilerin geri kazanılması kolaydır [12,13].

Sülfat yönteminde kimyasal maddelerin geri kazanılması ve yakılan organik maddelerden enerji elde edilmesi etkili bir şekilde yapılabilmektedir. Böylece su kirlenmesi sorunu minimum düzeyde kalmaktadır [14]. Bu teknolojik avantajlarına karşın;

- 1- Bu yöntemle çalışacak tesislerin yatırım masraflarının yüksek olması,
- 2- Ağartılmamış sülfat hamurundan yapılan kağıtların renk koyuluğu,
- 3- Hamurun ağartılma zorluğu, yeterli parlaklık elde etmek için daha fazla klorlu bileşik kullanıldığından aşırı çevre kirliliği yaratması,
- 4- Elde edilen kağıt hamurlarının dövülmelerinin uzun süre alması, dolayısı ile enerji masraflarının yüksekliği,

5- Pişirme kazanından çevreye bırakılan kötü kokulu uçucu kükürt bileşiklerinin havayı kirletici yanının bulunması, gibi sakıncalı yönlerini en aza indirecek yeni pişirme yöntemleri üzerine çok sayıda araştırma yapılmaktadır [14]. Bu arayışlarda en umut verici olanı delignifikasyon reaktifi olarak organik çözücülerin kullanıldığı "organosolv" yöntemlerdir. Son yıllarda odunu rafine etme esasına dayanan organosolv yöntemlere büyük ilgi vardır [15].

Organosolv yöntemlerle lignoselülozik maddeleri kağıt hamuru, lignin ve çözünen odun şekerleri halinde ayrı fraksiyonlara kolayca ayırmak mümkündür. Böylece hem asıl ürün olan kağıt hamuru yanında ticari öneme sahip eşitli yan ürünler elde edilebilecek hem de pişirme sonucunda çevreye bırakılacak atık miktarı azaltılacaktır [16].

19. yüzyılın son çeyreğinden bu yana bazı organik çözücülerin lignini ekstrakte ettiği bilinmekteydi. Kağıt hamuru üretimi için organik çözücülerini kullanma düşüncesi 1930'lu yıllarda başlamıştır. 1929-1939 yılları arasında Aranovsky ve Gortner, sonraki yıllarda Kleinert, bu konu üzerinde yaptığı çalışmalar ve aldığı patentlerle organosolv yöntemlerin gelişmesinin öncüleri olmuşlardır [17,18,19]. Halen en yaygın olarak kullanılan çözücüler; metanol, etanol, asetik ve formik asittir. Diğer kullanılan organik çözücüler ise; fenoller, aminler, glikoller, nitrobenzen, dioksan, dimetilsülfoksit, sülfolen ve karbondioksittir [20]. Bütün bu çözücülerini kullanan çok değişik organosolv sistemler geliştirilmiştir [21].

Yeni bir hamur üretim yönteminin geliştirilmesi için aşağıda sayılan sorunların çözülmesi gerekmektedir [16]:

- Belirli oranda kabuk içeren yapraklı ve iğne yapraklı ağaçlardan yıllık bitki saplarına kadar geniş bir hammadde potansiyeline uygulanabilmesi,
- En az sülfat yöntemi kadar iyi hamur kalitesi verebilmesi,

- Çeşitli kullanım yerlerine uygun farklı özellikte kağıt hamuru üretilebilmesi,
- Etkili bir geri kazanma sisteminin olması,
- Düşük su tüketimi ile birlikte çevreyi kirletici etkisinin en az oranda olması,
- Düşük lignin içeriğine sahip yüksek verimli hamurların elde edilmesi ve bu hamurların klor içeren bileşikler kullanmaksızın kolay ağartılabilmesi.

Bu çalışma kapsamında organosolv yöntemler için önerilen etil alkol çözücüsü yanında yeni bir çözücü olarak etilen glikolün pişirme ortamına ilavesinin sülfat yöntemi ile elde edilen hamur üzerinde nasıl bir değişim yarattığının tespiti amaçlanmıştır. Bu amaca yönelik olarak önce karaçam odunları kullanılarak sülfat yöntemine uygun olabilecek pişirme süresi, sülfidite, aktif alkali, pişirme sıcaklığı gibi pişirme değişkenliklerinin değerlendirilmesi hedeflenmiş, ardından klasik sülfat pişirmelerine antrakinin ilave edilerek daha önceki yıllarda verim üzerine olumlu etkisi tespit edilen bu maddeden yararlanmak amaçlanmıştır. Ardından antrakininli ve antrakinonsuz sülfat pişirmesine pişirme çözeltilisinin %10, %20, %30 ve %40'ı oranında etil alkol ve etilen glikol ilave edilerek 16 deneme daha yapılmıştır.

Böylece, sülfat yönteminin antrakinin yanında etil alkol ve etilen glikolle de modifiye edilmesi sağlanmıştır. Bu denemelerden elde edilen hamur özellikleri ile bu hamurlardan yapılan kağıtların fiziksel ve optik özellikleri dikkate alınarak hangi modifikasyondan daha iyi verim artışı sağlandığı, lignin uzaklaştırması gerçekleştiği, en az hamuru degrade ettiği ve en iyi fiziksel özelliğin hangi modifikasyonda ortaya çıktığının tespitine çalışılmıştır. Sonuç olarak, sülfat yönteminin çözücü kullanılarak modifikasyonun mümkün olup olmadığı, mümkünse hangi oranların ve hangi kimyasal maddelerde uygun olacağı bu çalışma kapsamında ele alınarak araştırılmıştır.

Bu hususlar dikkate alınarak yapılan çalışmada çözücü olarak etilen glikol, metanol gibi toksidite etkisi olmayan etanol ve antrakinin kullanılmıştır. İlk üç pişirmede aktif alkali oranı ve pişirme süresi değiştirilerek 5 adet pişirme yapılmış ve en uygun pişirme saptanmıştır. Bu yöntem şartları esas alınarak antrakininin sıcaklık üzerindeki etkisini belirlemek için 2; etanol, antrakinin ve her ikisinin etkisini belirlemek için 8; etilen glikol, antrakinin ve her ikisinin etkisini belirlemek için 8 adet olmak üzere toplam 23 adet pişirme gerçekleştirilmiştir. Elde edilen hamurların fiziksel özellikleri birbiri ile karşılaştırılmak sureti ile karaçam odunlarından pişirme çözeltilisine ilave edilen etil alkol, etilen glikol ve antrakininin etkileri saptanarak optimum pişirme koşullarının tespitine çalışılmıştır.

## 1.2. Organosolv Pişirme Yöntemleri

Geleneksel kağıt hamuru üretim yöntemlerine alternatif olarak son 10-15 yıllık dönemde organosolv yöntemler önem kazanmıştır.

Organosolv yöntemlerin günümüz kağıt endüstrisine kazandıracığı avantajları:

1- Bugünkü sülfat fabrikalarına göre daha küçük ve daha esnek olan işletmelerin kullanılabilmesini sağlamak, kurulacak küçük kapasiteli bu tesislerin ekonomik açıdan sülfat yöntemiyle çalışan tesislerle rekabet edebilmesi,

2- Çevreyi kirletme etkisinin minimum düzeyde olması; çevresel düzenlemelere uyumlu ve hava kirlenmesine yol açmayan bu yöntemlerle aynı zamanda klorsuz ağartma yapmaya elverişli hamurların üretilmesi,

3- Organosolv yöntemlerle selüloz, lignin ve çözünen odun şekerlerinin ayrı fraksiyonlar halinde kolayca elde edilebilmesi, bu işlem sırasında çözücünün de % 96-99 oranında geri kazanılabilmesi; böylece yenilenebilir kaynakların kullanılmasında daha olumlu bir yaklaşım sunması şeklinde olabileceği belirtilmektedir [16,22].

Organosolv yöntemler kullandıkları organik çözücüye göre; alkol kullanan yöntemler, organik asit kullanan yöntemler ve fenoller kullanan yöntemler olmak üzere üç ana grup altında sınıflandırılmaktadır. Ayrıca organosolv yöntemler, pişirmenin yapıldığı pH derecesi esas alınmak sureti ile iki grup altında toplanabilir:

### 1.2.1. Asidik Organosolv Yöntemler

Bu yöntemler çoğunlukla asit katalizör ilave edilmeden gerçekleştirilmektedir ( sulu ortamdaki alkol, fenol pişirmeleri v.b.). Ortamın asitliği pişirme esnasında 185-210 °C'de odundaki asetil gruplarının hidrolizi sonucu ortaya çıkan asetik asit oluşumuyla sağlanmaktadır [21].

Odun lignini etanol-su karışımı ile ekstrakte etmek üzere yapılan ilk çalışmalar 1893 yılına kadar uzanmakla birlikte asıl çalışmalar II. Dünya Savaşı öncesi Aranovsky ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Aranovsky ve Gortner kavak odunu için pişirme reaktifi olarak n-butil ve n-amil alkolle etil ve metil alkolden daha düşük lignin içeriğine sahip yüksek verimli hamur elde edilebileceğini bulmuşlardır [17,23,24,25].

### 1.2.1.1. KLEINERT Yöntemi

Kleinert etil alkolün sulu çözeltisinin saf etil alkole göre daha iyi delignifikasyon sağladığını belirlemiş ve o tarihten bu yana konuyla ilgili bir çok çalışma yapmış ve patentini almıştır. 1971 yılında patentini aldığı çalışması organosolv yöntem üzerine yapılan ilk önemli çalışmadır [21,26,27].

Kleinert yönteminde pişirme işlemi bir reaktör içinde yaklaşık % 50 sulu etanol veya metanol kullanılarak 195°C sıcaklıkta katalizör kullanılmadan yapılmaktadır. Ön buharlamadan geçirilmiş yongalar reaktörün tepesinden girerken, önceden 100-110°C' ye kadar ısıtılmış pişirme çözeltisi ise alttan verilmektedir. Pişirme çözeltisi pişirmekte olan hamurdan çözünmüş materyali alarak üst kısma doğru çıkarılır. Reaktöre bağlı bir ısı eşanjörü pişirme çözeltisini üstten alıp tekrar pompalayarak sıcaklığı istenen seviyeye ulaştırır. Kullanılmış çözelti reaktörün tepesinden çıkarak beş kademeli buharlaştırıcıya verilir. Buharlaştırıcıda alkolün büyük bir kısmı yoğunlaştırılarak geri kazanılır. Buharlaşmayan kısımda hidrofob olan organosolv lignin çökelti haline getirilerek bir ayırma kabında kıvamlı lignin fazı altta, hemiselüloz şekerlerinin sulu çözeltisi ise üstte kalarak ayrılırlar. Pişen hamur reaktörün alt kısmından vidalı prese verilerek bir kısım çözücü geri kazanılır. Hamurdaki diğer çözelti kalıntıları 3-6 g/l konsantrasyonundaki sodyum hidroksit çözeltisiyle yıkayıcıda geri kazanılıp işlem ikinci bir vidalı presle tamamlanır [21,26].

Kleinert yöntemi iki önemli sıralamayı beraberinde getirmektedir:

1- Bu yöntemle iğne yapraklı ağaçların yeterli delignifikasyonu gerçekleştirilememektedir. Delignifikasyon, 85-100 kappa numarası sınırında fiilen durmaktadır.

2- Yoğunluğu düşük yapraklı ağaçlarda sorun çıkmamakla birlikte Okalipütüs ve Meşe gibi daha yoğun ağaç odunları daha zor pişirilmekte, böylece karışık türlerin işlenmesinde sorun doğmaktadır [21].

Ayrıca Kleinert tarafından teklif edilen teknolojinin yeterince ekonomik şekilde pişirme çözeltisinin geri kazanılmasını sağlayamadığı, lignin ve hemiselüloz şekerlerinin uygun formda elde edilmesinin mümkün olmadığı belirtilmiştir [23,26].



### 1.2.1.2. ALCELL Yöntemi

Kısa sürede maksimum delignifikasyon Alcell yöntemiyle mümkündür. Bu yöntem Katzen ve çalışma arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Yöntemin ana prensibi pişirme esnasında kazandaki çözeltiyi fasıllı olarak değiştirme esasına dayanmaktadır [21,23,25,26,28,29,30].

Bu yöntemde yongalar buhar kullanılarak 80 ° C' a kadar ısıtıldıktan sonra kazana doldurulurken, bir yandan da kazana buhar verilerek boşaltılır. Daha önce iki kez yıkama çözeltisi olarak kullanılmış çözücü, ön ısıtmadan geçtikten sonra kazana pompalanarak 5 dakika içinde 190-200 °C pişirme sıcaklığı ve buna karşılık gelen 500 psi (35.16 kg/cm<sup>2</sup>) basınca getirilir. Pişirme periyodu sırasında çözelti kazan içinde sürekli sirküle edilir. Bu izotermal reaksiyon sırasında odundaki ligninin % 70-80'i çözünür. İşlemin sonunda kazandaki çözelti geri alınarak yerine bir önceki pişirmede ikinci kademe yıkama çözeltisi olarak kullanılan çözücü pompalanır. Kazandan alınan çözelti ise lignin ve geri kazanma sistemine verilir. Birinci kademe yıkama çözeltisi ara tanka alınırken, kazana ikinci kademe yıkama çözeltisi olarak taze çözelti verilir. İkinci kademe yıkama işleminden sonra geri alınan çözelti süzöldükten sonra bir başka depolama tankına doldurulur. Bu işlemin sonunda kazanda alkol ve su buharı karışımı ile ıslak haldeki pişmiş yongalar kalır. Son bir işlem olarak kazanda alkol atmosferik basınçta buharla kazandan çıkarılır. Hamur su ile seyreltikten sonra temizleme ve ağartma işlemi için dışarıya pompalanır. İlk kademe pişirme işleminde kullanılan çözelti bir boşaltma tankına doldurulduktan sonra su ile seyreltilip çökelmeye başlayan lignin santrifüjleme ile ayrılır. Geriye kalan çözelti destilasyon kulesine gönderilerek içerdiği alkol, asetik asit ve furfural geri kazanılır. Kalan şeker kısmının suyu buharlaştırılarak şeker grubu haline getirilir [21,25,26,31].

Alcell hamuru Repap'a göre 90 ISO parlaklığına kadar ağartılabilir [30]. Elde edilen hamurların direnç özellikleri sülfat hamurlarından daha iyidir, sülfat hamurlarından daha yüksek verimli olup, yüksek parlaklıklara kadar ağartılabilir [25,32]. Ağartılmamış alcell hamurları sülfat hamurlarına göre daha düşük direnç özelliklerine sahiptir [32].

Genellikle kimyasal pişirme yöntemlerinin neden olduğu çevre kirliliği ve katı atık sorunu yoktur [31,33].

### 1.2.1.3. ORGANOCELL Yöntemi

Kleinert yönteminin bir başka geliştirilmiş şekli, yine aynı dönemde Almanya'da iğne yapraklı ağaç odunlarından ağartılabilir derecede hamur üretimini hedef almıştır. İki kademeli organosolv pişirme yöntemi olarak isimlendirilen bu yeni yöntem E.Edel tarafından patentleştirilmiştir [34].

Organosolv yöntemi, asidik ve alkalin koşullarda yapılan iki kademeli alkol pişirmesinden ibarettir. İlk kademede % 50'lik metanol-su karışımı ile emprenye edilen iğne yapraklı ağaç odunu yongaları Kleinert yöntemine benzer bir teknikle metanol-su karışımı ile 195 °C ve 40 bar basınçta 45 dakika pişirilerek yongadaki ligninin % 20'si, hemiselülozların önemli bir kısmı ayrılır.

Yongalar daha sonra ikinci kademe pişirmenin yapıldığı kazana hidrolik olarak taşınarak, metanol-su karışımına sodyum hidroksitin ilavesi ile hazırlanan çözelti ile 170 °C sıcaklıkta 45 dakika daha pişirilir. İkinci kademenin siyah çözeltisinden organik maddeler ve sodyum hidroksitin ayrılması yeni bir teknikle yapılmaktadır. Siyah çözeltideki metanol buharlaştırılıp geri alındıktan sonra geriye kalan kısım, sodyum hidroksitin ayrıldığı ligninin ise çöktürülüp süzülebilir hale geldiği elektrolitik bir ayırma işlemine tabi tutulur. Bu yöntemle elde edilen hamurun fiziksel direnç özelliklerinin sülfat yöntemiyle üretilene yakın olduğu bildirilmektedir [21,35].

### 1.2.1.4. MİLOX Yöntemi

1990-1994 yılları arasında yapılan laboratuvar çalışmaları sonucunda pilot tesis ölçeğinde bu yöntem geliştirilmiştir. Pilot tesiste bir pişirme kazanı bulunmaktadır. Kazanın kapasitesi yaklaşık olarak 100-150 kg yonga olup, hamur üretim yönteminin adı mill (fabrika) ve ox (saf oksidatif hamur) dan gelir.

Milox hamur üretimi üç aşamada gerçekleştirilir. İlk olarak yapraklı ağaç odun yongalarının nem içeriği % 20 oluncaya kadar kurutulur. Yongaların kuru ağırlığının % 1-2'si oranında hidrojen peroksit ilave edilerek yapılan pişirmede % 80-85 formik asitle penetrasyon sağlanır. Çözelti/yonga oranı 4/1 olup, ilk aşamada sıcaklık 60 °C'den 80 °C'ye yükseltilir. Yongalar, peroksiformik asitle 0.5-1 saat kadar süreyle reaksiyona tabi tutulur. Sıcaklık formik asitin kaynama noktası olan 105 °C'ye yükseltilir ve 2-3 saat pişirme yapılır. Yumuşayan yongalar daha sonra diğer reaktöre aktarılır. Hamur saf formik

asitle yıkanır. Yıkanan hamur yaklaşık % 10 konsantrasyonda 60 °C peroksiformik asitle yeniden ısıtılır. Peroksit, yongaların orijinal kuru ağırlığının % 1-2'si oranında ilave edilir. Pişirmeden sonra hamur, kuvvetli formik asitle yıkanır ve presle % 30-40 konsantrasyona kadar getirilir. 120 °C'de sıcak su ile basınç altında yıkanır. Bu işlem bağ yapan formik asitin uzaklaşmasını sağlar. Yıkama ve elemeyen sonra hamur ağartma işlemine hazırdır.

İğne yapraklı ağaçlarda da yöntemin uygulanması benzerdir. Tek farklılık hidrojen peroksitin boşaltılma işleminin ikinci safhada olmasıdır. Toplam peroksit tüketimi % 5 ve pişirme sıcaklığı 120-140 °C'dir. Oduna göre daha kolay delignifikasyona uğrayan yıllık bitkiler için, iki kademeli milox pişirmesi daha uygundur [16,21,36,37,38].

Fizibilite çalışmalarına göre 200.000 ton/yıl kapasiteli bir milox fabrikası için yatırım değeri aynı büyüklükteki bir kraft fabrikasıyla benzerdir. Bir milox fabrikasında sabit üretim maliyetleri ton başına 50-60 dolar daha yüksektir. Milox yönteminin karlılığı için yan ürünlerin rolü diğer organosolv yöntemlere göre büyük öneme sahiptir [39].

Milox yönteminin avantajları [39] :

- Düşük sıcaklık ve basınçsız kazanlar,
- Klorsuz ağartma teknikleri ile (P-P-(P)) ağartılabilmesi,
- Kükürtsüz yan ürünler,
- Silika içerikli yıllık bitkiler kullanıldığında problem çıkarmaması.

Milox yönteminin dezavantajları ise [39] :

- İYA için kalite düşüktür,
- Korozyon problemleri vardır,
- Kuru yonga kullanımını gerektirir.

#### 1.2.1.5. Ester Pişirmesi

Young ve çalışma arkadaşları organik asit ve alkol karışımından oluşan esterlerin seçici bir pişirme çözücüsü olduğunu 1985'de bulmuşlardır. Ester pişirmesi denilen bu yeni yöntemin en büyük avantajı pişirmede kullanılan organik maddelerin direkt olarak geri kazanılabilmesidir. Bu yöntemde odun yongaları bir pişirme kazanında, eşit oranda asetik asit-etil asetat-su karışımıyla hazırlanmış pişirme çözeltisi ile 180 °C sıcaklıkta 90-120 dakika süre ile pişirilir. Pişen hamurdan çözelti ayrıldıktan sonra iki faza ayrılması için etil asetat ve su ilave edilir. Üstte oluşan tabaka (organik fazı) asetik asit ve etil asetatın,



alttaki tabaka ise (su fazı) asitli şeker kısmından oluşmaktadır. Su fazındaki kalıntı asetik asit ekstraksiyonu ile ayrılabilir. Asit ekstraksiyonu ile ayrılabilir.

Ester pişirmesinin sülfat yöntemine göre üstünlükleri;

1- Sülfat geri kazanma sistemine kıyasla geri kazanma sisteminin kuruluş maliyetinin düşüklüğü,

2- Etkili bir geri kazanma sistemi geliştirildiğinden çevre kirlenmesi ile ilgili problemlerin en aza indirilmiş olması,

3- Daha şiddetli pişirme koşulları gerektirse de, iğne yapraklı ağaç odunlarının düşük kappa numarasına kadar pişirilebilmesi.

Ester pişirmesinin sakıncaları ise;

1- Ester pişirmesiyle iğne yapraklı ağaçların pişirilme zorluğu, yeterli pişirme sağlanabilmesi için süre uzatıldığından hamurun viskozitesinin düşmesi,

2- Çözelti fazına geçen organosolv lignin düşük pH derecelerinde lifler üzerine yeniden çökelmeye meyilli olduğundan, pişirmenin dikkatli kontrolünü gerektirmesi,

3- Pişirme sırasında bir kısım etil asetat hidrolize uğrayarak asetik asit ve etanole dönüştüğünden, pişirme çözeltisi hazırlanırken hidroliz miktarı bilinerek eksilen kısmın tamamlanması gerektiği, şeklinde olduğu bildirilmektedir [40].

#### 1.2.1.6. ACETOSOLV, ACETOCELL, FORMACELL Yöntemleri

Hamburg'ta odun kimyası teknolojisi ve odun kimyası enstitüsünde (BHF) Nimz ve çalışma arkadaşları tarafından ana pişirme çözeltisi olarak asetik asit kullanarak odun hamuru üretmek ve geliştirmek için önemli çalışmalar yapılmıştır [39,41]. Pilot tesis safhasına ulaşan ilk yöntem Acetosolv yöntemidir. Pişirme çözeltisi % 90 asetik asit, % 1 HCl içerir. Pişirme sıcaklığı 110 °C ve pişirme süresi 3-5 saattir. Asetik asitle odun yongasının pişmesi için 1988'de birkaç bölümden oluşan özel bir döner pişirme kazanı imal edilmiştir. Birkaç kısımdan oluşan kazan saat yelkovanı yönünde dönmektedir. Her dönme sonunda materyal bir diğer kısma geçerken boşalan kısım tekrar yongayla beslenmektedir. Üretim bu şekilde sürekli pişirme tekniğine yakın bir uygulama tarzı şeklinde devam etmektedir. Bir süre sonra aşırı korozyon problemlerinin yaşanmasından dolayı pilot tesis denemelerine ara verilmiştir.

1990'da bu yöntem üzerinde önemli değişiklikler yapılarak HCl-katalizli pişirmenin yerini sadece asetik asitle yüksek sıcaklıkta pişirme almıştır. Yeni Acetocell pilot tesisi

Haziran 1992'de denenmeye başlanmıştır. Kazan kapasitesi 0.8 m<sup>3</sup> ve 200 kg yonga olacak şekilde imal edilmiştir. Pişirme çözeltisindeki asetik asit konsantrasyonu yaklaşık % 85, pişirme sıcaklığı 170-190 °C, toplam pişirme süresi 5.5 saattir. Pişirmeyi asetik asitle 3 kez yıkama izlemektedir. Ağartma kademesi ZEPPa'dır. Ozon kademesinde çözücü olarak asetik asit kullanılmaktadır. Ozon, asetik asit içeren suda dokuz kez daha fazla çözüldüğünden delignifikasyonun seçiciliğini artırmıştır. Pişirme sırasında polisakkaritlerle asetik asitin reaksiyonu sonucu oluşan ester formundaki yani asetil grupları ozonlamayı izleyen alkali ekstraksiyon (E) safhasında hidrolize edilmektedir. Alkali peroksit (P) safhasından sonra, ağartma safhasındaki son kademe verilen hamurun tam olarak ağartılması için perasetik asitle bir muameledir. İğne yapraklılarda ağartılmış hamur verimi % 43-44, kullanılan pişirme çözeltisi ve yıkama için kullanılan asetik asit %40-50 konsantrasyona kadar buharlaştırılmıştır. Kuru madde içeriği başka işlemlerde kullanılmak ve yakmak için sprey kurutucuyla geri kazanılmıştır.

Bu geliştirme çalışmalarında hala laboratuvar aşamasında olan, üçüncü safha formacell metodudur. Bu yöntemin ilk uygulamasında delignifikasyon öncelikle asit hidrolizi yoluyla meydana gelir. Formacell pişirmesi için yongalar yaklaşık % 20 rutubet içeriğine kadar kurutulur ve asetik asit/su/formik asit (75/15/10) karışımında pişirilir. Çözelti odun oranı 5/1, pişirme sıcaklığı 160-180 °C, maksimum sıcaklıkta pişirme süresi 1-2 saattir. Pişirilen hamur elenir ve sözü edilen asit karışımıyla yıkanır. 1 veya 2 kademe yüksek konsantrasyonda 20-50 °C sıcaklıkta, 10 dakika kalış süresi, hamura oranla % 1 O<sub>3</sub> kullanılarak asidik koşulda ağartılmaktadır. Ozonla ağartılmış hamurlar, butil asetatla asit olmaksızın yıkanmış ve son olarak 90 °C'de ve 2 saatlik süre içerisinde butil asetat perasetik asitle ağartılmıştır. Son safhada sıcak su ile butil asetat uzaklaştırılmıştır. Yöntemi geliştirenlere göre, Formacell yöntemi YA, İYA ve otsu bitkilerden hamur üretiminde kullanılabilir. Asit pişirme yöntemleriyle genel denemelere dayanılarak hamur kalitesi karşılaştırılacak olursa, elde edilen hamurların iğne yapraklı odunlardan kraft yöntemiyle elde edilen hamurlara göre muhtemelen rekabet edemeyeceği anlaşılmıştır [39].

#### 1.2.1.7. NEAM Yöntemi

Pazsner ve arkadaşları sulu alkolde çözünen nötral toprak alkali metal (NEAM) tuzlarının tampon görevi yaparak pişirme sırasında, çözeltinin pH derecesinin düşmesini

engellediğini bulmuşlardır. NEAM katalizli organosolv pişirme yöntemiyle yapılan pişirmede, 80:20 oranında etanol/su içeren karışıma katalizör olarak 0.5 M nötral toprak alkali metal tuzları (kalsiyum ve magnezyum klorür, nitrat ve sülfatları) ilave edilerek hazırlanan pişirme çözeltisiyle hem yapraklı hem de iğne yapraklı ağaç odunları yüksek karbonhidrat verimiyle, selüloz viskozitesinde önemli bir düşme olmaksızın, düşük kapa numarasına kadar pişirilebilmekte olup pişirme çözeltisinin başlangıç pH'si 6.5'tir. Pişirme sırasında lignin solvent içinde çözünmekte olup, pişirme süresi uzadıkça hamurun renginin koyulaştığı ve viskozitesinin olumsuz etkilendiği görülmüştür [42].

#### **1.2.1.8. THFA Yöntemi**

Bogomolov ve arkadaşları huş ve çam odunu testere talaşlarının basınçlı bir kazan içerisinde sulu THFA (tetrahidrofurfuril alkol) ile 150-160 °C sıcaklıkta 1-2 saat içinde % 4 kalıntı lignin seviyesine kadar delignifiye edilebileceğini saptamışlardır.

Yöntemde hammadde olarak taze veya kuru halde yapraklı ve iğne yapraklı ağaç odunları kullanılarak % 80-90 tetrahidrofurfuril alkol içeren pişirme çözeltisiyle atmosfer basıncında 100-115 °C'da, 4-6 saat süre ile yapılan pişirmede lignin oranı düşük hamurların elde edilebileceği belirtilmektedir. THFA ile delignifikasyon hem katalizörlü hem de katalizörsüz olarak gerçekleştirilmektedir. Katalizör olarak % 0.2-0.5 hidroklorik asit kullanılmış olup alkaliler ve güçlü organik asitlerin de kullanılabileceği, özellikle sülfirik asit kullanıldığında tam bir delignifikasyon sağlanacağı bilinmektedir [43,44,45].

#### **1.2.1.9. BATTELLA-GENEVA Yöntemi**

Battella-Geneva ekstraksiyon yöntemi, atmosfer basıncında ve 100 °C sıcaklıkta, katalizör olarak hidroklorik asit kullanıp fenoller ile lignoselülozik materyalden ligninin ekstraksiyonu esasına dayanmaktadır. Hammadde olarak yapraklı ve iğne yapraklı ağaçlar, şeker kamışı ve buğday gibi yıllık bitkilerin sapları kullanılmıştır [21,46].

Yapılan çalışmalarda pişirme reaktifi olarak % 20-50'lik sulu fenol ile katalizör olarak hidroklorik asit, sülfonik asitler ve oksalik asitin kullanılabileceği, çam, ladin, huş, kavak, şeker kamışı ve buğday saplarından 11 civarında kapa numarasına sahip hamurlar elde edilebileceği belirtilmektedir [15]. Bu yöntemle çalışacak bir tesisin kuruluş maliyetinin

düşük olacağı, buna karşın tesisten atık sularla dışarı bırakılacak ekonomik açıdan önemsiz fenol veya kresolün canlı organizmalar üzerinde olumsuz etki yapacağı belirtilmektedir [21,26].

#### **1.2.1.10. Organik Asit Kullanılan Diğer Bazı Çalışmalar**

Ruggiero ve çalışma arkadaşları Eucalyptus Grandis odunundan organik asit kullanarak klorsuz ağartma kademeleri ile ağartılabilen kağıt hamuru elde etmişlerdir. Fotokimyasal ağartma sonucu kappa numarası 0.5, termal ağartmanın ise kappa numarası 1.7 olarak bulunmuştur [47].

Jimenez ve arkadaşlarının yaptığı düşük molekül ağırlıklı organik asitlerin kullanımıyla buğday saplarının delignifikasyonu adlı çalışmalarında, pişirme koşullarından zaman, sıcaklık ve asit konsantrasyonunun, organik asit-su karışımıyla elde edilen hamur üzerine etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak, elde edilen kimyasal hamurun kabul edilebilir yüksek holoselüloz ve alfa selüloz içeriğine sırasıyla % 88.22, % 40.19 olarak sahip olduğu görülmüştür. Buna ilave olarak % 6.43 gibi düşük lignin içeriği elde edebilmek için, pişirme sıcaklığı 100 °C, pişirme süresi 120 dakika ve % 50 düşük konsantrasyonda formik asit kullanmayı gerektirir [48].

#### **1.2.2. Alkali Organosolv Yöntemler**

Alkol ile sodyum hidroksit, sodyum sülfat, amonyum sülfür gibi delignifikasyon reaktiflerinin kullanıldığı yöntemler de geliştirilmiştir. Burada organik çözücülerin kullanılma amacı, delignifikasyon oranını artırmak, alkalen hidroliz ve soyulma reaksiyonlarını azaltmak, böylece üstün kaliteli ve verimi daha yüksek hamur elde etmektir [34,38,49,50,51,52].

##### **1.2.2.1. NaOH Kullanan Yöntemler**

Japonya'da kükürtsüz pişirme yöntemi olarak ele alınan % 40'lık sulu metanol ile yapılan soda pişirmesinden biraz yavaş, elenmiş verimi % 2 daha yüksek, 20-25 kappa numarasına sahip ve fiziksel direnç nitelikleri hemen hemen sülfat yöntemine denk olan

hamurlar üretilmiştir [53]. Aynı sonuçlar çözücü olarak etanol kullanımıyla da elde edilmiştir [34,54].

Metanolle güçlendirilmiş alkali sülfid hamuruyla (ASAM yöntemi) iyi sonuçlar alınması ve metanolle güçlendirilmiş soda yöntemi (organocell) doğal olarak kükürtsüz pişirme çözeltileri kullanılarak kraft kalitesinde hamur üretme fikrinin doğmasına yol açmıştır. Norman ve arkadaşları metanolün delignifikasyonda pozitif bir etkiye sahip olduğunu ve hatta sadece % 2'lik bir kullanım miktarının bile yeterli olduğunu tespit etmişlerdir. Metanol miktarının artırılmasıyla hamurun lignin içeriği azalmakta fakat daha yüksek metanol kullanımının delignifikasyon üzerindeki olumlu etkisi kaybolmaktadır. Metanol fazlaca karbonhidrat bozunmasına yol açmadan delignifikasyon reaksiyonlarını artırmaktadır. Bunun anlamı delignifikasyonun hamur viskozitesi ve verimde önemli kayıp olmaksızın daha da ileriye götürülebilmesidir. Kraft pişirme çözeltilerine ilave edilen metanolün hamurun fiziksel özelliklerini ya da ağartılabilirliği üzerine fazlaca etkili olmadığı görülmüştür [39].

#### **1.2.2.2. Amonyak ve Aminli Bileşik Kullanan Yöntemler**

Pişirmede organik çözücüler ile amonyak ve aminleri kullanarak, oldukça yüksek verimli hamurlar elde edilmiştir. Bunun nedeni amonyak ve amin bazlarının hemiselülozların soyulma reaksiyonlarını durdurma özelliğine dayanır. Julien tarafından ilk teklif edilen yöntemde HMDA (1,6-heksametilendiamin) kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda HMDA'nın atmosferik basınç altında hem yapraklı hem de iğne yapraklı ağaç odunları lignini ekstrakte etme yeteneğine sahip olduğu gözlenmiştir. Üretilen hamurların yüksek polisakkarit verimine sahip olmasına karşın, iğne yapraklı ağaç odunlarından elde edilen hamurun sülfat hamurlarına göre daha düşük dirençli olduğu, ayrıca sülfat hamurları gibi ağartılma zorlukları gösterdiği bildirilmektedir [21].

Sarkanen etanol-su ortamında amonyum sülfür ile yapılan pişirmelerin aminli pişirmelere göre daha düşük sıcaklık ve basınç altında gerçekleştiğini, bununla birlikte hamur verimi, kalıntı lignin miktarı ve direnç niteliklerinin benzer olduğunu bulmuştur [21,52].

### 1.2.2.3. Sodyum Sülfid Kullanan Yöntemler

Alkol-su ortamındaki asidik ve alkaleen koşullardaki sülfid çözeltisiyle verimi, fiziksel direnç nitelikleri ve ağartılmamış parlaklığı yüksek olan hamurların elde edildiği bildirilmektedir [49,50,51,55].

Bublitz 1988'de sunduğu bildiriye metanol-su ortamında asit sülfid çözeltisi kullanılarak 170 °C'de 1 saatten daha kısa sürede verimi yüksek kimyasal hamur ürettiğini dile getirmiştir. Solvent sülfid hamurlarının kolaylıkla ağartılabildiği ve ağartılmış sülfat hamurlarına denk sağlamlık özellikleri gösterdiği bildirilmektedir. Laboratuvar koşullarında yapılan deneyler, kullanılan metanolün % 99'unun geri kazanılabileceğini ve 1 ton hamur başına 8 kg alkol tüketildiğini ortaya koymuştur. Ayrıca, asit sülfid pişirmesinde görülen yonga merkezinin yanması sorunu tamamen elimine edilmiştir [55].

#### 1.2.2.3.1. ASAM Yöntemi

Ingruber tarafından geliştirilen orijinal alkali-sülfid pişirmesinde % 20 NaOH'a denk sodyum sülfid ve Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> / NaOH oranı 4/1 alınarak hazırlanan çözelti ile çam türlerinin 175 °C'da 2.5 saat pişirilmesi sonucu odunda mevcut ligninin ancak % 20'sinin çözünebildiği görülmüştür. Aynı koşulda ortama çözelti hacmine oranla 1/3 metanol ilavesi kappaya numarasını ancak 100'e düşürmüştür. Alkali-sülfid pişirmesinin metanol kullanılmadan antrakinon katkısı ile aynı sıcaklık ve sürede yapılması ile kappaya numarasının 50'ye indirildiği ve sürenin artmasıyla 40 civarında sabit kaldığı, bu delignifikasyonun ağartılacak kimyasal hamur üretimi için yüksek olduğu anlaşılmış, daha sonra işlem metanol-su ortamında antrakinon ilavesiyle modifiye edilmiştir [26,49,50,51].

Bu yöntemin avantajları şunlardır:

- Hamur kalitesinin yüksek olması,
- Her tür iğne yapraklı ve yapraklı ağaçlara ve ayrıca yıllık bitki saplarına uygulama esnekliği olması,
- Pişirme sonucu hamur parlaklıklarının yüksek olması nedeniyle ağartmanın kloruz ağartma yöntemleriyle yapılabilmesi,
- Düşük kappaya numaralarına kadar etkili bir delignifikasyon sağlaması,
- Hava ve su kirliliğini minimum düzeyde tutması, yöntemin ekonomik ve teknolojik olması yanında çevreye etkisi yönünden de ilgi çekici olması,



- Yöntem geleneksel kağıt hamuru üretim sistemlerine uygulanabildiğinden ticari geçerliliğe sahip olması [56,57].

ASAM yönteminin bu avantajları yanında yüksek pişirme sıcaklığı ve kazan basıncı gerektirmesi, metanol kullanımı nedeniyle ilave güvenlik önlemlerine gerek duyulması, kimyasal geri kazanma sisteminin karmaşık olması ve pişirme için fazla kimyasal madde gerektirmesi gibi dezavantajları vardır [58].

ASAM hamurları düşük lignin içerikli ve ağartılmamış parlaklıkları yüksek olan hamurlardır. Bu hamurlar klorsuz ağartma yöntemleri ile 90 ISO parlaklığının üzerine kadar hamurun direnç özellikleri fazla etkilenmeksizin ağartılabileceği belirtilmektedir. Yapılan çalışmalarda sülfat hamurlarına klorsuz ağartma kademeleri uygulanması durumunda hamurda direnç kayıpları görülmekle birlikte bu kayıp yalnızca yırtılma direncindeki düşüşle sınırlı kalmıştır. ASAM yöntemiyle üretilcek hamurların ağartılmadan önceki parlaklıklarının yüksek olması nedeniyle çeşitli amaçlar için üretilcek kağıtların yapımında ağartılmadan kullanılabileceği de belirtilmektedir [7,15,58,59].

#### 1.2.2.3.2. ASAE Yöntemi

ASAE (Alkali-Sülfat-Antrakinin-Etanol) yönteminde, metanol yerine etanol kullanılarak asam yöntemi modifiye edilerek hem metanolün toksidite etkisi önlenmiş hem de etanolün metanole göre daha yüksek kaynama noktasına sahip olması nedeniyle pişirme kademesi daha düşük basınç altında gerçekleştirilmiştir. Bu yeni yöntemde kızılçam odunu kullanılmış, en uygun şartların; etanol oranı % 50, pişirme süresi 150 dakika, NaOH oranı % 15 ve Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> oranı % 20, çözelti/yonga oranı 4/1, antrakinin ilavesi % 0.1, maksimum sıcaklık 175 °C olarak tespit edilmiştir [26].

Alkali-sülfat pişirme çözeltisine antrakinin ve etanol ilavesi, kappa numarasını hızla düşürmekle kalmayıp, viskozite düşüşünü de engellediğinden çift yönlü uyumlu bir etkiye sahiptir.

ASAE hamurları aynı kappa numarasına kadar pişirildiklerinde sülfat hamurlarına göre daima daha yüksek verime sahiptir. Viskoziteleri sülfat hamurlarından belirgin şekilde yüksek, daha hızlı dövüldüğü, parlaklık değeri ile patlama ve yırtılma indislerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. ASAE yöntemi prensip olarak NSSC yöntemine benzediğinden bu yöntemle çalışan fabrikaların üretim hattında yapılacak küçük

değişikliklerle ASAE yöntemiyle çalışır hale getirilebilir. Ayrıca, ASAE yöntemiyle kağıt hamuru üretecek fabrikalarda sülfat yöntemindeki gibi uçucu bileşiklerden dolayı kötü koku problemi olmayacaktır [26].

### 1.2.2.3.3. IDE (Impregnation, Depolimerization, Extraction) Yöntemi

IDE yönteminde pişirme için bir alkali-etanol çözeltisi kullanılır [39,60]. Yöntem birbirini takip eden üç safhadan ibarettir. Birinci safhada, yongalar penetrasyon için kazana doldurulur ve 100 °C'de ısıtılır. Çözelti/yonga oranı 8/1'dir. Pişirmede kullanılan kimyasallar NaOH ve Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'tür. Sıcaklık 100 °C'de 1-3 saat için tutulur. Penetrasyondan sonra, kazandaki fazla çözelti geri alınır. Penetrasyon sıcaklığı, bu safhada pişirme kimyasallarının aşırı tüketimini engellemek için düşük tutulur. Penetrasyon zamanı, pişirme çözeltisi kimyasallarının difüzyonu ve yeknesak bir penetrasyon için yeterince uzundur. IDE yönteminin ikinci safhası, depolimerizasyon ve çok yoğun olarak gerçekleşen delignifikasyondur. Bu aşamada, penetrasyona uğramış yongalar hacimce % 50 etanol içeren etanol-su karışımıyla muamele edilir. Sıcaklık 30 dakika 190 °C'a çıkarılır ve bu sıcaklıkta 60 dakika işleme devam edilir. Üçüncü adım ekstraksiyon safhasıdır. 190 °C'de başlar ve sıcaklığın 160 °C'ye yavaş olarak düşürülmesi halinde devam eder. Sodyum karbonat pH'ın 11-12'de kalması için tampon görevi görür ve böylece ekstraksiyonu güç olan geniş komplekslerin oluşumu önlenir. Bu da lif yüzeylerine ligninin çökmesini engeller. IDE yöntemi İYA odunları için uygundur ve sülfat yöntemiyle elde edilen hamurun özelliklerine benzemektedir [39].

### 1.3. Organosolv Yöntemlerin Ticari Uygulanabilirliğini Etkileyen Faktörler

Literatürde genel hatlarıyla açıklanan organosolv yöntemlerin; hammadde, üretim yöntemleri, hamur kalitesi, geri kazanma, yan ürünleri ve çevreye etkisi gibi faktörlere göre incelenmeleri de aşağıda ele alınarak, ticari uygulamadaki başarı şansının belirlenmesine çalışılmıştır.



### 1.3.1. Hammadde

Kimyasal pişirmelerde kullanılan hammadde yumuşak ve sert ağaç odunları ve yıllık bitki materyalleri olup her bir hammadde, pişirme sırasında farklı özelliklere sahiptir. Yapraklı ağaçların çoğu organosolv yöntemler için en iyi hammadde olduğundan bu konuda yapılan çoğu çalışmalar kavak, huş ve kayın üzerinde yapılmıştır. Sulu alkolle odunun delignifikasyon prensibine dayanan Kleinert yöntemi ve onun daha geliştirilmiş şekli olan Alcell yöntemi yoğunluğu düşük yapraklı ağaç odunlarına (kavak, huş, vb) uygulanabilmektedir.

Asidik organosolv yöntemlerle pişirilmesi oldukça zor olan kaliteli ve uzun lif kaynağına sahip iğne yapraklı ağaç odunları yüksek sıcaklık ve ilave kimyasal maddelerin kullanımını gerektirmektedir. Asidik ortamda yüksek sıcaklıkta yapılan pişirmeler sırasında selüloz degradasyona uğrayıp viskozitesi düşmekte, dolayısıyla elde edilen hamurun yırtılma direnci azalmaktadır. Diğer taraftan alkalin organosolv yöntemlerle, iğne yapraklı ağaç odunu yongaları kullanılarak fiziksel dirençleri sülfat yöntemine yakın hatta daha üstün kağıtların elde edildiği bildirilmektedir [26,49].

Yıllık bitkilerin organosolv pişirmelerde kullanımı konusunda çok araştırma yapıldığından, bu hammaddelerin yüksek silis içeriğinin hamur kalitesi ve çözücünün geri kazanılmasını nasıl etkilediği konusunda yeterli bilgi bulunmamaktadır. Ancak yıllık bitkilerin delignifikasyon ve defibrasyon aşamalarında oduna göre daha avantajlı olabileceği belirtilmiştir [16,22].

### 1.3.2. Üretim Yöntemi

Organosolv yöntemlerin ekonomik göstergelerinden birisi de çözücü kayıplarıdır. Az miktarda çözücü kullanmak geleneksel pişirme kazanında mümkün olmamaktadır, zira bu yongaların uniform empenyesini engelleyebilir. Bunun için organosolv pişirme kazanlarının bir vidalı reaktör tipinde geliştirilmesi uygun olacaktır. Dolayısıyla bu geliştirilecek kazan, pişirmede daha az çözücü kullanılmasını sağlayabilir [16,26].

Organosolv yöntemlerle elde edilen hamurların yıkanması da birçok problemi beraberinde getirmektedir. Hem çözücünün yüksek oranda geri kazanılması hem de ligninin soğuyarak tekrar lifler üzerine çökmemesi istenir. Bu nedenle pişen hamur direkt

olarak su ile yıkanmamakta, önce vidalı presten geçirilip çözücünün önemli bir kısmı alındıktan sonra, 3-6 g/l'lik NaOH çözeltisi ile yıkanması gerekir [21,26,27].

Yaygın bir kanaat olarak sülfat yönteminde meydana gelen lignin kondenzasyonunun organosolv yöntemlerle pişirme esnasında olmadığı kabul edilmekte ve eşit kappa numarasına sahip her iki hamurdan organosolv yöntemle üretilenin daha kolay ağartılacağı sanılmaktadır [21,26,27].

### 1.3.3. Hamur Kalitesi

Alkali koşullarda yapılan delignifikasyonda hem sağlam hem de kırılma etkisine karşı esnek lifler elde edilmektedir. Bunun aksine bir asidik pişirmede daha az şişen liflerde lokal gerilmeler daha az olmakta, kırılma ve bükülmeye daha yatkın olmaktadır [16,26].

Asit organosolv yöntemlerde başlangıçta hamurun viskozitesi mükemmel olsa da dehidratlanmış liflerin dövücüde fazlaca hasara uğradığı ve yırtılma direncinin düştüğü bildirilmektedir [46]. Bu nedenle alkali katalizör kullanılan organosolv yöntemler sülfat yöntemine benzer fiziksel özelliklere sahip hamur verdiklerinden daha avantajlıdır [16,26,61].

### 1.3.4. Geri Kazanma

Organosolv yöntemlerde çözücünün geri kazanılması, çözelti/odun oranı ve hamur yıkama tekniğine bağlıdır. Eğer çözelti/odun oranı yüksek ise geri kazanılacak çözelti hacmi artar.

Katalizörlü yöntemlerde durum daha karmaşık olup, çözücü ve katalizörün ayrı ayrı geri kazanılması gereklidir. Geri kazanma konusunda, madde ve enerji dengesi, ekipman dizaynı ve büyüklüğü ile yatırım, enerji ve kimyasal maddelerin maliyeti üzerinde yapılacak araştırma ve incelemeler mevcut belirsizlikleri ortadan kaldıracaktır. Diğer sorunlardan birisi de yöntemin ticari tutunabilirliğini direkt olarak etkileyen çözücü kayıplarıdır. Pilot tesis ölçüsünde çözücü kayıplarının % 2'nin altında tutulabildiği, % 4'ün üzerindeki kayıpların ise organosolv yöntemlerin çekiciliğini azaltabileceği bildirilmektedir [16,23,62]. Bu sebeple geliştirilecek yöntemin daha düşük çözelti/odun

oranında çalışması ve pişirme sonunda hamuru su ile seyreltmeden önce maksimum çözelti geri kazanılmasını mümkün kılan üretim sistemi dizaynına sahip olması arzulanır.

### 1.3.5. Yan Ürünler

Genellikle günümüz kimyasal hamur fabrikaları, elde edilen yan ürünleri çoğunlukla enerji üretmek amacıyla kullandıklarından enerji bakımından kendi kendine yeterli gelmektedirler. Günümüz teknolojisinin kıt orman kaynaklarını daha ekonomik kullanma yolundaki arayışları organosolv pişirme yöntemlerinin hedefleri ile paralellik göstermektedir. Organosolv yöntemlerde asıl amaç olan kağıt hamuru üretimi yanında, lignin ve çözünen şekerlerden yan ürün olarak faydalanılmaktadır.

Organosolv yöntemle odun, ideale yakın bir şekilde bileşenlerine ayrılabilir. Pişirme çözeltilerinde çözünmeyen kısım ağartılmamış organosolv hamurudur. Pişirme çözeltilerine geçen kısım düşük basınçta buharlaştırılarak bir taraftan çözücü geri kazanılmakta, diğer taraftan suda çözünmeyen lignin fraksiyonu katı parçacıklar haline gelip süzme ile çözünen şeker fraksiyonundan kolayca ayrılabilir hale gelmektedir. Sülfat veya sülfid lignininden daha geniş bir kullanım alanına sahip olan organosolv lignin hidrofilik özelliktedir [63]. Elde edilen şeker fraksiyonundan direkt olarak asetik asit ve formik asit elde edilebileceği gibi, dehidratasyonla hidroksetilfurfural (HMF) ve furfural; hidrojenolizle gliserin ve glikol; hidrojenasyonla ksilitol ve sorbitol; fermantasyonla torula mayası, gliserin, butanol, aseton ve etanol gibi ticari öneme sahip kimyasal maddelere dönüştürüleceği de belirtilmektedir [29].

### 1.3.6. Çevreye Etkisi

Günümüzde kimyasal pişirme yöntemlerini kullanan fabrikalarda atmosfere bırakılan uçucu kükürt bileşikleri ve atık sularla çevreye bırakılan klorlanmış organik bileşiklerin yarattığı olumsuzluklar ortadadır. Organosolv yöntemlerin geliştirilmesindeki amaçlardan birisi de çevre kirlenmesini en aza indirmektir. Bu yüzden düşük kappa numarasına kadar pişirilebilen bir çözücü ve yöntemin tercih edilmesi gerekir. Bu da ağartma yükünü azaltır.

Dikkat edilmesi gereken hususlardan biri de kullanılan çözücünün toksik olmamasıdır. Bu açıdan fenol, kresol ve bu çözücüler kadar olmasa da metanol de sakıncalıdır.

Kullanılmakta olan tüm çözücüler yanıcı ve patlayıcı olduğundan, pişirmenin yapıldığı tesiste sızdırmazlığın sağlanması ekonomik kaybın önlenmesi yanında kaza olasılığını da azaltır. Bundan dolayı pişirmenin kalifiye elemanlarca yapılması önerilmektedir [21,26].

#### 1.4. Sülfat Yöntemi

##### 1.4.1. Sülfat Yönteminde Kullanılan Standart Terimler

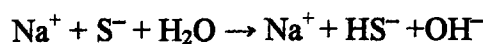
**a. Toplam Kimyasal Madde:** Pişirme çözeltisindeki toplam kimyasal madde miktarı, çözelti içerisindeki bütün sodyum tuzlarını içine alır. Değişik molekül ağırlığına sahip bu tuzların belirli bir değer altında toplanabilmesi için bütün sodyum tuzlarının sodyum oksit ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) cinsine çevrilmesi standart bir uygulama haline gelmiştir.

**b. Toplam Alkali Miktarı:** Sülfat pişirme çözeltisindeki  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  ve  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  miktarları toplamıdır. Bütün bu maddeler  $\text{Na}_2\text{O}$  cinsinden hesaba katılır.

**c. Aktif Alkali:** Sülfat yönteminde  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  miktarları toplamı olarak ifade edilir. Hesaplara  $\text{Na}_2\text{O}$  cinsinden ilave edilir.

**d. Toplam Titre Edilebilir Alkali:** Sülfat pişirme çözeltisinde  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{Na}_2\text{S}$  miktarlarının toplamıdır.  $\text{Na}_2\text{O}$  cinsinden hesaplara dahil edilirler.

**e. Tesirli (Efektif) Alkali:** Çözeltinin hazırlanmasında kullanılan sodyum hidroksit miktarının tamamı ile sodyum sülfür miktarının yarısının toplamına eşittir ( $\text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{S}$ ). Hesaplara yine  $\text{Na}_2\text{O}$  cinsinden yansıtılır. Tesirli alkali olarak sodyum sülfürün yarısının hesaba katılması, bu maddenin su ile birleştiğinde aşağıda gösterilen reaksiyon denkleminde göre sodyum hidrosülfür ve sodyum hidroksite dönüşmesinden kaynaklanır. Hesaplamalarda kullanılan kimyasal madde miktarları  $\text{Na}_2\text{O}$  cinsine dönüştürülerek hesaplamalarda kullanılır.



**f. Sülfidite Oranı:** Sülfat pişirme çözeltisi için kullanılan bu ifade sodyum sülfür miktarının toplam titre edilebilir alkali miktarına oranının yüzde olarak ifadesidir:

$$\text{Sülfidite (\%)} = \frac{\text{Na}_2\text{S}}{\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot 100$$

**g. Aktiflik Yüzdesi :** Sülfat yönteminde aktif alkali miktarının toplam titre edilebilir alkaliye oranının yüzde olarak ifade edilmesidir. Hesaplamalarda kimyasal madde miktarları  $\text{Na}_2\text{O}$  cinsine dönüştürülmelidir.

$$\text{Aktiflik Yüzdesi} = \frac{\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}}{\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot 100$$

**h. İndirgenme Yüzdesi:** Sülfat yönteminde yeşil çözeltinin analizi sonucunda belirlenen sodyum sülfürün, sodyum sülfür ve sodyum sülfat toplamına oranının yüzde ifadesidir. Hesaplamada bütün kimyasallar  $\text{Na}_2\text{O}$  cinsine dönüştürülerek kullanılır. İndirgenme yüzdesi kimyasal maddelerin geri kazanılmasında randıman hesabında kullanılır.

$$\text{İndirgenme Yüzdesi} = \frac{\text{Na}_2\text{S}}{\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4} \cdot 100$$

**i. Siyah Çözelti:** Pişirme sonunda kazandan boşaltılan siyaha yakın koyu renkli çözeltidir. Bu çözelti hamur yıkayıcı ile hamurdan ayrıldıktan sonra geri kazanma ünitesindeki buharlaştırıcılara oradan da yakma fırınına verilir.

**j. Yeşil Çözelti:** Yakma fırınından çıkan külün su içinde çözünmesi ile hazırlanan pişirmeye uygun olmayan çözeltidir. İçerdiği bazı safsızlıklar nedeniyle yeşilimsi renktedir. Bu çözelti kostikleştirme işlemine gönderilir.

**k. Beyaz Çözelti:** Yeşil çözeltinin kostikleştirme işlemine tabi tutulması ve elde edilen çözeltinin temizlenmesi ile hazırlanan pişirmede kullanılacak özellikteki çözeltidir [1].

## 1.4.2. Sülfat Yönteminde Değişkenlerin Pişirme Üzerindeki Etkisi

### 1.4.2.1. Kullanılan Odun Türü

Sülfat yönteminde tüm iğne yapraklı ve iğne yapraklı ağaç türleri, kereste fabrikası artıkları, aralama kesimi hasılatı bu yöntemde kullanılabilir. Ancak en iyi sonuç kabukları iyi soyulmuş, çürüklük ihtiva etmeyen iyi kaliteli iğne yapraklı ağaç türlerinden elde edilmektedir. Reçineli ağaçlar bu yöntemle hamur üretilmesinde sorun çıkarmazlar. Düşük vasıflı ucuz odun artıkları da sülfat yöntemiyle değerlendirilebilmektedir [12,64].

### 1.4.2.2. Odunun Durumu

% 40-50 rutubet oranı, pişirme sırasında çözeltinin penetrasyonu için en uygundur. Rutubet miktarındaki küçük değişiklikler hamurun kalitesi üzerinde fazla etkili olmamakla beraber, kuru yongadan elde edilen hamurun polimerizasyon derecesi (DP) 100 birim daha düşük olmaktadır [12].

Alkali çözeltisi yongaya daha kolay nüfuz eder ve bu etki her yönde aynı hızla olur. Çünkü NaOH, hücre çeperi içine kolaylıkla girebilir, odunun strüktürü içine düzenli olarak dağılması en önemli hususlardan biridir. Alkaliler odunun strüktürünü büyük ölçüde şişirdiğinden pişirme çözeltisi hemen her yönde odun yongaları içine eşit olarak nüfuz eder. Bununla birlikte yonga boyutları çözeltinin yonga içersine tamamen nüfuzu için gerekli olan süreyi etkiler. Bu durum özellikle pişirmenin ilk safhasında önemlidir [14]. Pişirme çözeltisinin yonga içersindeki hareketi uzunluğuna yönde, kalınlığına yönden daha hızlı olduğundan, kalınlığın 1-3 mm arasında, yonga boyunun da 1.25-2 cm arasında tutulması en uygun olmaktadır [12].

Depolama sırasındaki bozulmalar nedeniyle odunun özgül ağırlığı azalır. Çürüme ve küflenme yongalama sırasındaki mekanik zayıflığı artırır ve hamur kalitesini olumsuz yönde etkiler.

### 1.4.2.3. Pişirme Çözeltisi

**Aktif Alkalinin Başlangıçtaki Konsantrasyonu:** Aktif alkalinin çoğu pentozanları çözmek ve pişirme sırasında oluşan organik asitleri nötralize etmek için kullanılır. Ancak,



çözünen lignini çözültide tutmak için bir miktar alkali fazlasına gerek vardır. Böylece kağıt hamuru açık renkli olur ve zift sorunu azalır [14].

**Çözelti/Yonga Oranı ve Çözelti Konsantrasyonu:** Çözelti/yonga oranı genellikle 3/1 ile 4/1 arasında değişir. Bu oranın düşmesi çözelti içindeki alkali konsantrasyonunu artıracığından delignifikasyon da artar ve pişirme süresi kısalmır. Aynı zamanda verim azalır, hemiselüloz oranı düşer ve selüloz hidrolitik olarak degradesyona uğrayabilir. Çözelti/yonga oranı yalnızca konsantrasyonu ayarlamaya yarar.

Alkali konsantrasyonunun aşırı yükselmesi karbonhidratların bozunmasını hızlandırır. Sülfat pişirmelerinde Na<sub>2</sub>O cinsinden hesaplanan toplam kimyasal madde odun ağırlığına oranla % 15-28 arasında değişmekte, bazı özel pişirmelerde % 30'un üzerine çıkmaktadır [12].

**Sülfidite Yüzdesi:** Pişirme çözeltisi içersine katılan bir miktar kükürt, delignifikasyonu hızlandırmakta, pişirme süresini kısaltmakta, hızlı bir çözelti nüfuzu, homojen pişirme, yüksek verim ve direnç sağlayabilmekte ise de hamurun rengini oldukça koyulaştırmaktadır. Bu nedenle, sülfat yönteminde NaOH ve Na<sub>2</sub>S daima birlikte kullanılır.

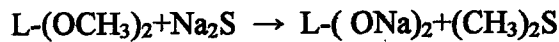
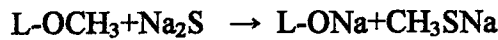
Sülfat pişirmesinde ligninin çözünme mekanizması tam olarak açıklanamamakla birlikte Hagglund'a göre delignifikasyon iki aşamada olur [14]:

a) OH grupları alkali merkaptanlarla yer değiştirir.

b) Alkali hidroliz yoluyla lignin molekülü parçalanır ve lignini daha kolay çözüdüren fenolik -OH grupları oluşur.

c) NaSH lignini sülfürleyerek kondenzasyona meyilli grupları bloke eder. Böylece lignin çökmesi önlenir, çözünmesi kolaylaşır.

Sülfat yönteminde merkaptanların oluşması Na<sub>2</sub>S'ün etkisiyle -OCH<sub>3</sub> grupları üzerinde olur.



Na<sub>2</sub>S'ün oynadığı rol dikkate alındığında sülfidite, sülfat pişirme çözeltisinin özelliğini belirleyen en önemli etken olmaktadır.

Sülfidite % 0-20 arasında iken kağıt hamurunun kalitesi ve verimi üzerine etkisi çok belirgindir. % 20-30 arasında bu etki daha az belirgin olmaktadır. Düzenli olarak iyi kalitede hamur üretilmek istenirse sülfiditenin % 30'a yakın olması istenir. Kullanılan kükürdün büyük bir kısmı, pişirmenin başında tüketilir. Genellikle maksimum sıcaklığa

erişikten sonra kükürt tüketimi olmaz. Kükürdün % 50'si siyah çözeltide kalır. Sülfiditenin belirli bir optimum değerinin altına düşmesi sağlamlık özelliklerini önemli ölçüde etkiler.

#### 1.4.2.4. Pişirme Süresi ve Sıcaklığı

Alkali pişirmelerinde pişirme dönemi genellikle 3 safhada gerçekleşir:

1- Maksimum sıcaklığa erişinceye kadar geçen süre: Buhar ve uçucu gazların etkisiyle basınç yükselir, çözeltilerin yongalar içine penetrasyonu sağlar (Emprenye devresi, çıkış süresi).

2- Maksimum sıcaklıkta bekleme süresi: Delignifikasyon olayı gerçekleştirilir ve yongalar içindeki lignin çözündürülür (Sıcaklığın ve basıncın sabit kaldığı devre).

3- Basınç ve sıcaklığın düştüğü devre: Normal sülfat pişirmelerinde maksimum sıcaklık 160-180 °C, basınç 7-10 kg/cm<sup>2</sup> arasında değişir. Maksimum sıcaklıkta pişirme süresi üretilen hamurun özelliğine bağlı olarak 1-6 saat arasında değişir [12].

Diğer koşullar sabit kalmak üzere pişirme süresinin uzatılması ile verim azalır, alfa selüloz oranı değişmemekle birlikte lignin oranı azalır. Maksimum sıcaklığın yükselmesi delignifikasyon hızını artırır. Çok yüksek sıcaklık selülozu degradasyona uğratar, verim düşer. Odun türü ve istenen pişirme derecelerine göre sülfat yönteminde değişkenler genellikle aşağıdaki sınırlar içinde kalır [13,14]:

1. Çözelti/yonga oranı : 3/1-4/1
2. Alkali oranı (oduna oranla) : % 15-25
3. Alkali konsantrasyonu : 50-60 g/l
4. Sülfidite : % 15-30 (Genellikle % 25-30 tercih edilir)
5. Maksimum sıcaklık : 160-170 °C
6. Pişirme kazanı içindeki basınç : 8-9 kg/cm<sup>2</sup>
7. Maksimum sıcaklıkta pişirme süresi : 1-6 saat

#### 1.4.2.5. Sülfat Kağıt Hamurlarının Özellikleri

1. Aynı kappa numarasında bile sülfite hamurlarından daha koyu renklidir.



2. Sülfat hamurunun lifleri daha esnek olup, daha zor hidratlanır ve şişerler, dolayısıyla dövülmeleri bisülfite hamurundan çok daha zordur.

3. Bisülfite hamuru selüloz zincirlerinde zayıf noktalar belirli yerlere toplandığı halde sülfat hamurunda tesadüfi olarak dağılmıştır. Bu nedenle sülfat hamuruna ait lifler daha sağlamdır.

4. Pişirmeden sonra sülfat hamuru lignini lif içerisinde düzenli dağıldığı halde, bisülfite hamuru liflerinde daha çok liflerin dış kısmında toplanmıştır. Bu nedenle sülfat hamurları daha zor ağartılır.

5. Sülfat hamurundan elde edilen kağıtlar bisülfite hamuruna oranla özellikle yırtılma direnci yönünden çok daha üstündür.

6. Sülfat hamurlarının hemiselüloz oranı daha düşüktür. Bisülfite hamurunun hemiselülozları daha çok degradasyona uğramıştır. Bisülfite hamuru daha çok glukomannan daha az pentozan içerir. Sülfat hamurunda üronik asitler bulunmaz [13,14].

#### 1.4.3. Sülfat Pişirme Yönteminde Etil Alkolün Etkisi

Sülfat pişirme yöntemine çözücü ilave edilmesine ilişkin mevcut bilgi sınırlı sayıdadır. Önceki çalışmalar daha çok susuz organosolv pişirme yöntemleri üzerinde odaklanmıştır. Sadece birkaç çalışma soda veya sülfat yönteminde organik çözücü kullanmıştır. Marton ve Granzon soda yöntemine etanol ilave ederek etanolün kayın odunu üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Sung-Hoon Yoon, Peter Labosky Jr. ve Paul R. Blankenhorn ise soda yönteminde pişirme çözeltisine %95 oranında etanol ilave ederek etanolün kavak ve ladin odunu üzerine etkilerini saptamaya çalışmışlardır. Etanol oranları sırasıyla 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 mol olarak alınmıştır. Bütün koşullar için aktif alkali oranı kavak için %16, ladin için ise %18 olup çözelti/yonga oranı 5/1, sülfidite oranı %30 olarak kabul edilmiştir. Pişirme çözeltisindeki etanol konsantrasyonu mol oranını ifade etmektedir. Bunu  $X_e$  ile gösterirsek;

$$X_e = D / E$$

$$A = \% 95 \text{ etanol hacmi} \times \% 95 \text{ etanolün belirli ağırlığı}$$

$$A \times 0.05 = B_1 \text{ (sulu alkolün hacmi)}$$

$$A - B_1 = C \text{ (saf alkol)}$$

$$B_2 = \text{çözeltiye ilave edilen suyun hacmi}$$

$$\text{Etanolün mol sayısı (D)} = \frac{\text{Saf alkol}}{\text{Etanolün molekül ağırlığı}}$$

$$\text{Suyun mol sayısı (E)} = \frac{B_1 + B_2}{\text{Etanolün molekül ağırlığı}}$$

Yukarıda belirtilen şartlar esas alınarak sözü edilen bu çalışmada her pişirme için 120 g odun yongası kullanılmıştır. Pişirme sonrası hamur 200 mesh'lik elekte yıkanmış ve elle sıkıldıktan sonra darası alınmış naylon torbalara koyulmuştur. Hamur verimleri yongaların fırın kurusu ağırlığına dayandırılarak belirlenmiştir. Kappa numarası kavak için 13.5, ladin için ise 30 olan hamurlar Valley laboratuvar tipi hollanderde dövülerek lif uzunluğu, su tutma değeri, gramaj, yırtılma, patlama ve gerilme indisleri belirlenmiştir.

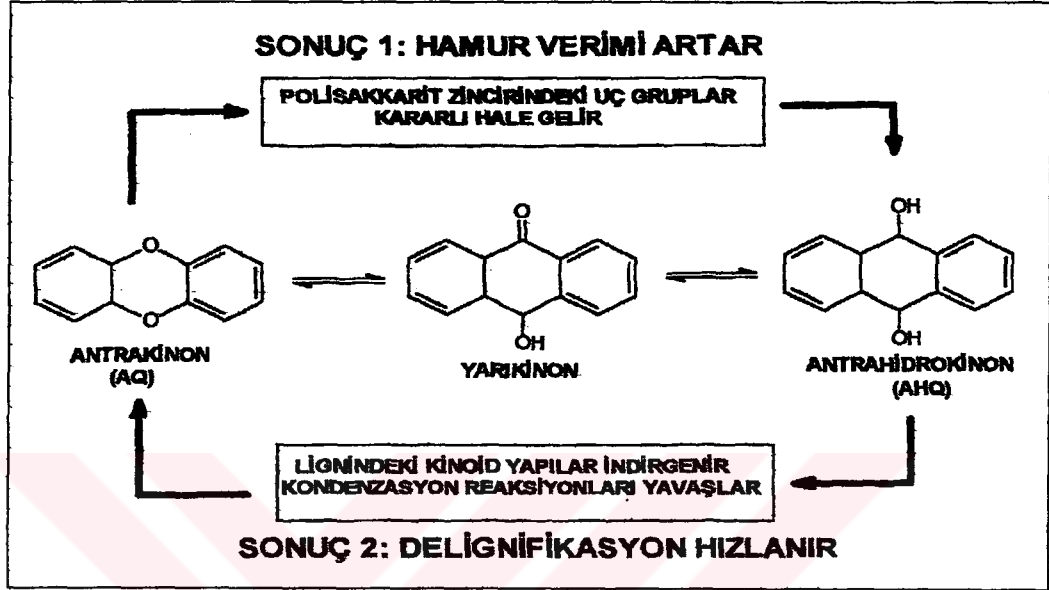
Etanol ilaveli sülfat pişirme deneylerinde pişirme sıcaklığı 150 °C, pişirme süresi 2 saat olan sülfat pişirme yöntemindeki etanol mol oranının, kavak ve ladin hamurlarına ait verimlerde ve delignifikasyonda önemli bir etkisi olduğu tespit edilmiştir. Kavak ve ladin yongaları kullanılarak yapılan 170°C'de etanol ilaveli sülfat pişirmelerinde delignifikasyon daha hızlı olmaktadır. Kappa numaraları karşılaştırıldığında her iki tür için 170°C'deki etanol-sülfat pişirmelerine ait verimlerde %4 oranında bir artış elde edilmiştir. Etanol ilave edilmiş sülfat hamurlarının lifleri daha kısa olmaktadır. Yine etanol ilaveli sülfat pişirmelerinden yapılan test kağıtlarının patlama ve gerilme indisleri yüksek olmakla birlikte, yırtılma indisi kavakta azalmakta, ladinde ise aynı oranda seyretmektedir.

Sonuç olarak etanol ilaveli sülfat yönteminde hamur veriminde %4 oranında bir artış, pişirme süresinde ise %30 civarında bir azalma sağlanmıştır. Etanol, her bir lifin yapısında gelişme meydana getirmektedir. Etanolün ticari uygulamalardaki önemine değinecek olursak; sülfat pişirme yönteminde su ve etanolün bir arada kullanılmasıyla geri kazanma sisteminde daha az ısı kaybı söz konusudur. Çözücünün basit bir damıtma sistemi kullanılarak geri kazanılması mümkün olmaktadır [65].

#### 1.4.4. Kraft-Antrakinon(AQ) Pişirmesi

Antrakinonun pişirme ortamında karbonhidratları stabilize ederek verimi artırdığı, ayrıca delignifikasyon reaksiyonlarını hızlandırdığı gerçeği ilk kez Holton tarafından

keşfedilmiştir. Yapraklı ağaç türleri için %0.05 ; iğne yapraklı ağaç odunu türleri için % 0.1-0.2 AQ kullanımı uygun bulunmuştur. Şekil 1'de pişirme ortamındaki antrakininonun katalitik etkisi görülmektedir [1].



Şekil 1. Pişirme ortamındaki antrakininonun katalitik etkisinin şematik gösterimi

Antrakininonun verim artırıcı yönü pişirme sırasında polisakkarit zincirindeki indirgen uçları soyulma reaksiyonuna karşı kararlı bir yapı olan aldonik asit uç grubuna dönüştürmesinden kaynaklanmaktadır. Bu işlem sırasında antrakininon antrahidrokinona (AHQ) dönüşür. AHQ ise ligninle reaksiyona girerek lignin molekülünde veya çözelti fazına geçmiş lignin fragmentlerindeki kinonmetid yapılarını indirgeyerek onların kondenzasyon reaksiyonlarına girmesini önler. Bu işlem sırasında AHQ tekrar AQ formuna yükseltgenir. Bunun anlamı ise delignifikasyon reaksiyonlarının hızının artacağıdır. Bir katkı maddesi olarak antrakininonun pişirme ortamındaki bu çift yönlü olumlu etkisi ideal bir katalizör özelliği sergiler [1]. Pilot tesis ve fabrika ölçeğinde yapılan çalışmalar % 0.05 AQ kullanımı ile %1 verim artışı elde edilebileceğini göstermiştir. Bunun yanında AQ ilavesi ile aynı özellikte hamur üretimi için daha az alkali ile daha düşük sülfidite veya daha kısa süreli pişirme yapma seçenekleri de bulunmaktadır. Kraft-AQ pişirmesi ile elde edilen hamurların kalitesinde dikkate değer bir değişim söz konusu değildir. Ayrıca %0.11'in altında AQ kullanımının çevre açısından herhangi bir soruna neden olmadığı bildirilmiştir [66].

## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Materyal

#### 2.1.1. Karaçam Odununun Botanik, Ekolojik, Kimyasal ve Teknolojik Özellikleri

Çoğunlukla 30 metre, ender olarak 50 metre boylara ulaşan birinci sınıf orman ağacıdır. Yaygın ve kalın dallı olup, özellikle yaşlı bireylerde tepe geniş olup dağılmaktadır. Kabuk önceleri grimsi, sonraları kalın ve derin çatlaklıdır. Bol reçineli büyük tomurcuklar sivri uçlu olup, kaidesi geniş, ucu aniden sivrilir. Tomurcukların bu özelliği karaçam için karakteristiktir. İğne yapraklar koyu yeşil ve serttir. 9-16 cm. uzunluğunda olan iğne yapraklar sürgün uçlarında tomurcuğun etrafında çanağa benzer şekilde bir boşluk oluştururlar. Bu özelliği sayesinde karaçam, diğer çam türlerinden kolaylıkla ayrılmaktadır.

Kozalak genellikle 5-8 cm. boyunda, simetrik biçimde ve sapsızdır. Kozalağın apofizi çıkık, göbek koyu renklidir. Kozalağın özellikle uç kısımlarındaki pulların çoğunun göbeğinde küçük ve baticı bir diken bulunmaktadır. Olgun kozalağın rengi sarımsı kahverengi, cilalı parlaktır. Sarıçamla eşit yetiştirme yeri koşullarında yetiştirildiğinde, karaçam sarıçamdan daha hızlı büyüyen bir tür olup daha geniş yıllık halkalar oluşturmaktadır. Aynı zamanda, karaçamda öz odun daha azdır. Odunu sarıçamla aynı amaçlarla kullanılırsa da daha sınırlı bir kullanım alanı vardır. Açıkta kullanım alanları için koruyucu önlemler alındığında özellikle pencere doğramalarında ve çatı kirişlerinde kullanılmaktadır.

Bu çalışmada kullanılan karaçam, Gymnospermae'lerin Coniferae sınıfının Pinaceae familyasının, Pinoideae alt familyasının Pinus cinsinin, Pinus nigra Arn. Subsp. pallasiana (Lamb.) holmboe türüdür. Bu alttürde tepe daha geniştir. 30-35 metre boylarında, dalları uzun ve kalındır. İğne yapraklar koyu yeşil, cilalı görünümlü, en uzun 12-18 cm. uzunluğunda olup serttir. Kozalak diğer alttürlerden büyük, 5-12 cm. ve açık kahverengidir. Apofizlerin yan pervazı çok çıkıntılı değildir. İklim ekstremlerine en fazla dayanan alttürdür. Stepe değın sokulur. Doğal olarak Türkiye, Trakya, Kırım, Balkanlar ile Güney Karpatlar'da yayılım gösterir [67].

Biyolojisi gereği farklı iklim koşullarına uyum sağlayabilen bir tür olan karaçam, bir taraftan İç Anadolu stebine kadar sokulurken, diğer taraftan Bursa yakınlarında Uludağ eteklerinde rutubetli iklim bölgelerinde de bulunmaktadır. Bu nedenle karaçamın gerek yaz kuraklığına, gerekse de kış soğuklarına karşı çok dayanıklı bir tür olduğu anlaşılmaktadır [68]. Ekstrem iklim koşullarına dayanıklılığı, kurak ve yarı kurak bölgelerin ağaçlandırılmalarında kullanılacak türlerin başında gelmesine sebep olmaktadır [9].

### **2.1.2. Araştırma Örneklerinin Temini**

Bu araştırmaya konu olan Anadolu Karaçamı (*Pinus nigra* subsp. *pallasiana*) odunlarından lif elde etmek amacıyla odun örneği alınacak bölgeler seçilirken, öncelikle dar bir kesim değil, Batı Karadeniz Bölgesi'nin büyük bir çoğunluğunu temsil edebilecek nitelikte olması düşünülmüştür. Bu amaçla bakı, yaş, çap, boy ve denizden yükseklik gibi özellikler dikkate alınarak Karabük, Kastamonu ve Sinop illeri sınırları içerisinde, normal tepe ve gövde yapılı, çürüksüz, sağlam ve düzgün lifli üçer tane karaçam tomruğu seçilerek, her birisinin gövdeyi en güzel biçimde temsil edecek, dip orta ve tepe kısmına yakın yerlerinden, 6 cm kalınlığından az olmamak şartıyla üçer tane dairesel kesit alınmıştır. Elde edilen bu dairesel tomruk kesitleri bir takım kesici aletler yardımıyla 2 cm uzunluğunda, 2 cm genişliğinde ve 2-4 mm kalınlığında yongalanarak deneysel çalışma için uygun hale getirilmiştir.

## **2.2. Metot**

### **2.2.1. Kimyasal Analizlere Ait Yöntemler**

Kağıt yapımında kullanılacak hammaddenin kimyasal yapısının bilinmesi, elde edilecek kağıt hamuru miktarını ve özelliklerini belirlemek açısından önemlidir. Selüloz oranının düşük veya yüksek olması verim üzerine, lignin oranının düşük veya yüksek olması ise pişirme koşullarının belirlenmesinde etkili olabilir. 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 bir takım problemler oluşturabilir [69].

2x2x0,2 cm boyutuna getirilen karaçam örnekleri eşit miktarlarda karıştırılarak kimyasal analizler için ince yongalar haline getirildikten sonra TAPPI T 257 cm-02 standardına göre laboratuvar tipi Willey değirmeninde öğütülmüştür. Öğütülen parçacıkların sarsıntılı elek üzerinde elenmesinden sonra 40 mesh'lik elekten geçip 60 mesh'lik elek üzerinde kalan kısım alınarak  $103\pm 2$  °C'de rutubeti belirlendikten sonra ağzı kapalı kaplara koyulmuş ve analizler için hazır hale getirilmiştir.

Rutubeti belirlenen örnekler üzerinde aşağıda sıralanan kimyasal analizler uygulanmıştır.

### 2.2.1.1. Holoselüloz Oranı

Holoselüloz oranının belirlenmesinde Wise ve arkadaşları tarafından geliştirilen klorit yöntemi kullanılmıştır. Holoselüloz oranının kesin olarak belirlenmesi mümkün değildir.

Yöntem; kolay uygulanmasının yanı sıra, klorlama ve  $\text{ClO}_2$  yöntemine oranla, ligninle birlikte uzaklaştırılan karbonhidrat oranının daha az olması nedeniyle tercih edilmektedir. Bu yöntem uygulandığı takdirde % 2-4 oranında karbonhidrat kaybı olmadan ligninin tümünü uzaklaştırmak mümkün olmamaktadır [70,71,72,73].

Klorit yönteminde holoselüloz miktarı belirlenecek 5 g hava kurusu örnek, 160 cc su, 1,5 g  $\text{NaClO}_2$  ve 10 damla (0,5 ml) asetik asitle birlikte 250 ml'lik bir erlenmayere koyularak bir termostat yardımıyla sıcaklığı 78 °C'ye ayarlanan su banyosunda bir saat süreyle muamele edilmiştir. İçine örnek koyulan erlenin ağzı, ters çevrilmiş 50 ml'lik bir erlenmayer ile kapatılmıştır.

Reaksiyon süresince erlen zaman zaman çalkalanarak karıştırılmıştır. Bir saatin sonunda karışıma 1,5 g  $\text{NaClO}_2$  ve 10 damla buzlu asetik asit ilave edilmiştir. Bu işlem 4 kez tekrar edilmiştir. İşlem sonrasında süspansiyon bir buz banyosunda soğutularak krozeden süzülmüştür. Kalıntı önce asetonla, sonra soğuk destile su ile yıkanmış ve  $105\pm 3$ °C' de kurutulmuştur.

Asetik asit ortamın pH'ını 4 dolayında tutmakta ve  $\text{ClO}_2$  çıkmasını sağlamaktadır. Çıkan  $\text{ClO}_2$  lignini oksitleyerek klorolignin halinde çözerek karbonhidratlardan ayırmaktadır [73].



### 2.2.1.2. Selüloz Oranı

Selüloz, tabiatı bol olması, yüksek gerilme direnci, suya karşı ilgisinin yüksek oluşu ve renginin doğal olarak beyazlığı gibi sebeplerden dolayı kağıt endüstrisinin temel hammaddesi konumundadır [12].

Karaçam odunundaki selüloz oranının belirlenmesinde Kurschner ve Hoffner'in "Nütrik asit" yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde; alkol-benzen ekstraksiyonuna uğratılmış yaklaşık 2 g odun örneği bir balona koyularak üzerine 10 ml 40° Be'lik HNO<sub>3</sub> ile 40 ml % 96'lık etil alkol karışımı ilave edilmiş ve soğutucu altında 1 saat süreyle su banyosunda kaynatılmıştır. Bu süre sonunda balondaki sıvı, kroze yardımıyla süzölmüş ve 10 ml HNO<sub>3</sub> ile 40 ml etil alkolden oluşan 50 ml' lik yeni karışım kroze üzerindeki test örnekleri ile birlikte tekrar balona koyularak bir saat süreyle kaynatılmıştır. Bu işlem 3 defa tekrarlanmıştır.

Süzme yapıldıktan sonra krozede kalan test örnekleri sıcak su ile yıkanmış ve 105±3°C'de sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutularak tartılmıştır. Sonuç, tam kuru ağırlığa oranla yüzde olarak hesaplanmıştır [74].

### 2.2.1.3. Lignin Oranı

Hücre çeperinin önemli asli bileşenlerinden birisi olan lignin, bitkinin lifsel olmayan amorf yapıdaki hidrofobik bir bileşiği olduğundan, lifler arası hidrojen bağlarının oluşumunu olumsuz yönde etkilemektedir. Dolayısıyla kimyasal yollarla kağıt hamuru elde edilmesinde istenmeyen ve uzaklaştırılması gereken bir maddedir [70,75].

Bitkisel maddelerdeki lignin oranının tayin edilmesinde en çok "Klason Lignini" yöntemi kullanılır. Belirlenmiş koşullarda konsantre sülfirik asit karbonhidratları hidrolizleyerek çözer ve aside dayamlı lignin kalıntı olarak elde edilir [75,76].

Lignin oranı, %72'lik sülfirik asidin kullanıldığı TAPPI T 222 om-02 standart yöntemine göre belirlenmiştir. Bu yöntemde; ekstrakte edilmiş yaklaşık 1 g hava kurusu örnek bir behere koyularak üzerine 12-15 °C sıcaklıkta %72'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edilip 2 saat bekletilmiştir. Bu süre sonunda beherdeki materyal 1 litrelik erlene koyularak asit konsantrasyonu % 3 olacak şekilde erlendeki sıvı miktarı 560 ml' ye kadar destile su ile seyreltilmiştir. Karışım, soğutucu altında 4 saat süre ile kaynatılmış ve ağırlığının yüzdesi olarak belirtilmiştir.

#### 2.2.1.4. Alfa Selüloz Oranı

Alfa selüloz, bitkisel maddelerin %17.5'lük 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 [69,70].

A-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 oranının belirlenmesinde,  $575\pm 25^{\circ}\text{C}$  sıcaklıktaki etüvde yakmanın uygulandığı TAPPI T 211 om-93 standart yöntemi kullanılmış olup sonuçlar tam kuru odun ağırlığına oranla % olarak verilmiştir.

#### 2.2.1.6. Alkol-Benzende Çözünürlük

Alkol-benzende çözünen madde miktarları, TAPPI T 204 cm-97 standardına göre, 2/1 oranında benzen alkol karışımı ( 33 hacim %95'lik  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 67 hacim  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) ile odun örneği 4 saat ekstrakte edilerek belirlenmiştir. Örnekten çözünen kısım, tam kuru ağırlığa oranla % olarak hesaplanmıştır.

#### 2.2.1.7. % 1' lik NaOH' te Çözünürlük

Bu yöntem sıcak seyreltik alkaliye karşı odun örneğinin dayanıklılığını belirler. % 1'lik NaOH'de çözünürlüğü uygulamanın nedeni, alınan bir odun örneğinde var olan mantar çürüklüğünün derecesini yani degradasyona uğramış selüloz miktarını belirlemektir. Dolayısıyla kağıt hamuru veriminin ne ölçüde düşeceğini anlamak için iyi bir göstergedir [77].

0,1 mg hassaslıkta 2 g'lık üç örnek tartılarak 200 ml'lik erlen içerisine koyularak üzerine %1'lik NaOH çözeltisinden 100 ml ilave edilmiştir. Erlenin ağzı daha küçük bir

erlenle kapatılarak 1 saat süreyle su banyosuna bırakılmıştır. Erlenin su banyosuna yerleştirilmesinden sonra 10., 15. ve 25. dakikalarda üç defa karıştırılmış, bu süre sonunda erlendeki kalıntı, darası alınmış kroze üzerinde emme yapılarak süzümüştür. Daha sonra % 10'luk 50 ml asetik asit ve sıcak su ile yıkandıktan sonra kroze ve içindekiler  $105\pm 3^{\circ}\text{C}$ ' de kurutulmuş ve bir desikatörde soğutularak tartılmıştır.

Bu işlemler TAPPI T 212 om-98 standardına göre yapılmış olup kuru örnek ağırlığındaki azalmalar hesaplanmış ve soğuk suda çözünen miktar tam kuru örneğe oranla % olarak hesaplanmıştır.

#### **2.2.1.8. Soğuk Su Çözünürlüğü**

TAPPI T 207 cm-99 standardına uygun olarak  $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de 300 ml destile su içine konulan 2 g hava kurusu örnek 48 saat süre ile zaman zaman karıştırılarak bekletilmiş; bu süre sonunda numune darası alınmış krozeden süzülerek destile su ile yıkanmıştır. Daha sonra örnekler  $105\pm 3^{\circ}\text{C}$ ' de değişmez ağırlığa gelinceye kadar tartılmıştır. Soğuk suda çözünen miktar tam kuru örneğe oranla yüzde olarak hesaplanmıştır.

#### **2.2.1.9. Sıcak Su Çözünürlüğü**

Sıcak su çözünürlüğü TAPPI T 207 cm-99 standardına göre belirlenmiştir. Bu yöntemle göre önceden rutubeti belirlenmiş 2 g hava kurusu örnek 200 ml'lik bir erlenmayere koyularak üzerine 100 ml destile su ilave edilmiştir. Erlenmayere soğutucu altında 3 saat süreyle kaynayan su banyosunda tutulmuş, bu sürenin sonunda bir krozeden süzülerek sıcak su ile yıkanmıştır.  $105\pm 3^{\circ}\text{C}$ ' de kurutulup bir desikatörde soğutularak tartılmıştır. Sonuç tam kuru numune ağırlığına oranla % olarak hesaplanmıştır.

#### **2.2.2. Lif Morfolojisi Ölçümlerine Ait Yöntemler**

Odun değişik kullanım alanları olan bir hammadde olup bu arada en çok kullanıldığı yerlerden birisi de kağıt endüstrisidir. En uygun kullanım biçimini saptayabilmek için bilinmesi gereken özelliklerden biri de lif morfolojisi yönünden sahip olduğu özelliklerdir. Hammaddenin liflerine ait boyutların bilinmesi, elde edilecek olan kağıdın niteliği ve niceliği hakkında yargıya ulaşabilmemiz yönünden önem taşımaktadır [69]. Bu nedenlerle

çalışmamızda Karaçam'a ait örnekler üzerinde lif uzunluğu, lif genişliği, lümen genişliği ve lif çeper kalınlığı olmak üzere 4 grupta lif özellikleri saptanmıştır.

Liflerin bireysel hale getirilmesinde, selülozun lif yapısını bozmayan SPEARIN ve ISENBURG'in uygulayıp geliştirdikleri Mesarasyon Metodu yani bir başka deyişle "Klorit Yöntemi" kullanılmıştır. Bu yöntemde, kibrit çöpü büyüklüğüne getirilen odun parçalarından 5 g alınarak, içinde 160 ml su, 1,5 g sodyum klorit ( $\text{NaClO}_2$ ) ve 0,5 g asetik asit ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) bulunan erlenmayer içerisine koyulmuştur. Ağız kapatılan erlenmayer sıcaklığı  $80^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanmış su banyosu içinde 1 saat ısıtılmıştır. Bu süre sonunda erlenmayere tekrar 1,5 g sodyum klorit ve 0,5 g asetik asit ilave edilerek işleme 1 saat daha devam edilmiştir. Bu işlem 4 defa tekrarlanmıştır. Klorlama işlemi tamamlandıktan sonra 1 numaralı krozeden süzülen, orijinal yapısını koruyan fakat beyazlamış odun parçacıkları polietilen bir kapta su ile karıştırılarak liflerin bireysel hale getirilmesi sağlanmıştır. Daha sonra tekrar krozeden süzülen lifler az miktardaki fenol ile karıştırılarak ağız kapalı küçük örnek şişelerine alınmıştır [12]. Gerekli ölçümlerin yapılabilmesi için elde edilen liflerden gliserin-jelatin çözeltisi ile preparatlar hazırlanmıştır.

#### 2.2.2.1. Lif Boyutlarının Ölçülmesi

Lif boyutlarının ölçülmesinde KTÜ Orman Fakültesi, Odun Anatomisi Laboratuvarındaki elektronmikroskopu kullanılmış olup, liflere ait fotoğraflar Prof. Dr. Nesime Merev tarafından çekilmiştir. Lif uzunluğu, lif genişliği, lümen genişliği ve çeper kalınlığı ölçümleri yapılarak ortalama değerler hesaplanmıştır. Bu bulgular ışığında; liflere ait keçeleşme oranı, elastiklik katsayısı, katılık katsayısı ve runkel oranı değerleri hesaplanmıştır.

#### 2.2.2.2. Keçeleşme Oranı

Bu oran lif uzunluğunun lif genişliğine oranı olarak ifade edilmektedir. Kağıdın oluşumunda hammaddenin keçeleşmesi temel bir ilkedir. Bu nedenle keçeleşme oranı kağıdın niteliği yönünden önemlidir. Bir çok araştırmacı keçeleşme oranının kağıdın yırtılma direnci üzerine etki ettiğini belirtmektedirler [69,73].

### 2.2.2.3. Elastiklik Katsayısı

Istas katsayısı da denilen elastiklik katsayısı lümen çapı  $\times$  100 / lif genişliği formülüyle ifade edilmekte olup, bu katsayının büyük oluşu kağıdın direnç özelliklerini olumlu yönde etkilemektedir [73]. Bu niteliğe ilişkin değerlere göre lifler kağıt yapımına uygunlukları bakımından 4 gruba ayrılmıştır [78]:

- Elastiklik katsayısı 75'den büyük olan lifler,
- Elastiklik katsayısı 50-75 arası olan lifler,
- Elastiklik katsayısı 30-50 arası olan lifler,
- Elastiklik katsayısı 30'dan küçük olan lifler.

### 2.2.2.4. Rijidite Katsayısı

Rijidite katsayısı, lif çeper kalınlığı  $\times$  100 / lif genişliği şeklinde ifade edilmektedir. Bu katılık katsayısının büyük olması, elde edilecek kağıdın fiziksel direnç niteliklerinin, özellikle de patlama ve kopma dirençlerinin yüksek olacağı anlamına gelmektedir [78].

### 2.2.2.5. Runkel Oranı

Runkel oranı; lif çeper kalınlığı  $\times$  2 / lümen genişliği olarak ifade edilmektedir. Bu orana göre lifler arasında bir sınıflandırma yapılmış olup,

- Lif çeper kalınlığı  $\times$  2 / lümen genişliği  $>$  1 olan kalın çeperli lifler,
- Lif çeper kalınlığı  $\times$  2 / lümen genişliği  $=$  1 olan orta kalın çeperli lifler,
- Lif çeper kalınlığı  $\times$  2 / lümen genişliği  $<$  1 olan ince çeperli lifler olarak ayrılmıştır [69].

### 2.2.3. Sülfat Yöntemi ile Kağıt Hamuru Elde Edilmesinde Uygulanan Deney Planı

Karaçam odunundan sülfat yöntemiyle kağıt hamuru elde edilmesinde optimum pişirme şartlarının belirlenmesi amacıyla yapılan bu çalışmada parametre değerleri aşağıdaki gibi alınmıştır:

Aktif alkali	: % 14, %18, %22
Sülfidite	: %20
Süre	: 40 dak., 80 dak.
Çözelti/Yonga	: 4/1
Sıcaklık	: 170°C
Etil Alkol	: %10, %20, %30, %40
Etilen glikol	: %10, %20, %30, %40
Antrakininon	: %0.5

En uygun pişirme koşulunu belirlemek için sülfidite %20, sıcaklık 170°C, çözelti/yonga oranı 4/1, maksimum sıcaklığa çıkış süresi 40 ve 80 dakika olmak üzere %14, %18, % 22 aktif alkali oranlarında 5 adet pişirme yapılmıştır. Daha sonra bu dört pişirme sonucundan elde edilen verimler karşılaştırılarak en iyi pişirme koşulu saptanmıştır. Bu pişirme şartları esas alınarak antrakininonun pişirme süresi üzerine etkisini belirlemek üzere 2 adet pişirme yapılmıştır. Etil alkolün pişirme üzerine etkisini belirlemek için 4 adet, etil alkol ve antrakininonun etkisini belirlemek için 4 adet, etilen glikolün etkisini belirlemek için 4 adet, etilen glikol ve antrakininonun etkisini belirlemek için ise 4 adet olmak üzere toplam 23 adet pişirme yapılmış olup pişirme koşulları Tablo 3'te verilmiştir.



Tablo 3. Karaçam odunundan modifiye edilmiş ve edilmemiş sülfat yöntemiyle kağıt hamuru elde edilmesinde uygulanan pişirme koşulları

Pişirme No	Kullanılan Kimyasal Madde NaOH(%) Na <sub>2</sub> S(%)	Sülfidite (%)	Aktif Alkali (%)	Pişirme Sıcaklığı (°C)	Pişirme Süresi (dk)	Çözelti/Yonga Oranı	Etil Alkol (%)	Etilen Glikol (%)
1	14.45 3.52	20	14	170	40	4/1	-	-
2	18.58 4.53	20	18	170	40	4/1	-	-
3	22.7 5.54	20	22	170	40	4/1	-	-
4	14.45 3.52	20	14	170	80	4/1	-	-
5	18.58 4.53	20	18	170	80	4/1	-	-
6*	18.58 4.53	20	18	170	80	4/1	-	-
7*	18.58 4.53	20	18	170	40	4/1	-	-
8	18.58 4.53	20	18	170	80	4/1	10	-
9	18.58 4.53	20	18	170	80	4/1	20	-
10	18.58 4.53	20	18	170	80	4/1	30	-
11	18.58 4.53	20	18	170	80	4/1	40	-
12*	18.58 4.53	20	18	170	80	4/1	10	-
13*	18.58 4.53	20	18	170	80	4/1	20	-
14*	18.58 4.53	20	18	170	80	4/1	30	-
15*	18.58 4.53	20	18	170	80	4/1	40	-
16	18.58 4.53	20	18	170	80	4/1	-	10
17	18.58 4.53	20	18	170	80	4/1	-	20
18	18.58 4.53	20	18	170	80	4/1	-	30
19	18.58 4.53	20	18	170	80	4/1	-	40
20*	18.58 4.53	20	18	170	80	4/1	-	10
21*	18.58 4.53	20	18	170	80	4/1	-	20
22*	18.58 4.53	20	18	170	80	4/1	-	30
23*	18.58 4.53	20	18	170	80	4/1	-	40

\* % 0.5 oranında antrakinin ilavesi yapıldı.

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

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

Karaçam odunu; kabuk ve budaklarından temizlenerek 2 cm uzunluğunda, 2 cm genişliğinde ve 2-4 mm kalınlığında yongalar haline getirilmiştir.

Piştirme işlemi 15 lt kapasiteli 25 kg/cm<sup>2</sup> basınca dayanıklı, otomatik ısı kontrollü, elektrikle ısıtılan ve dakikada iki kez devir yapan laboratuvar tipi döner kazanda gerçekleştirilmiştir. Kazanı doldurma ve boşaltma işlemi elle yapılmış olup her pişirmede 700 g tam kuru karaçam odunu yongası kullanılmıştır.

Piştirme sonrası kazandan alınan siyah çözeltinin pH derecesi ölçülmüş, pişen materyal ise 150 mesh'lik elek üzerinde bol su ile siyah çözelti uzaklaşmaya kadar yıkanmıştır. Yıkama işleminden sonra hamur, laboratuvar tipi hamur disintegratöründe 10 dakika açıldıktan sonra yarık açıklığı 0,15 mm olan vakumlu elekte elenerek pişmeyen kısımlardan ayrılmıştır. Elek üzerinde kalan kısım tartılarak tam kuru yonga ağırlığına oranla elek artığı miktarı belirlenmiştir.

Elenen kısım, rutubet dağılımı homojen olacak şekilde sıkılmış ve her bir piştirme hamuru ayrı polietilen torbalara koyulmuştur. Rutubetin dengelenmesi için ağzı kapalı olarak 24 saat bekletilmiştir. Hamurun rutubeti TAPPI T 264 cm-97 standart yöntemine göre belirlenmiş ve elenmiş verimleri tayin edilmiştir.

### **2.2.4.2. Elde Edilen Kağıt Hamurlarından Deneme Kağıdı Yapımında Kullanılan Yöntemler**

Her bir piştirme hamuru TAPPI T 200 sp-01 standardına göre konsantrasyonu ayarlanarak Valley tipi hollanderde dövülmüştür. Her hamur örneği için 50±2 SR° serbestlik derecesinde yeterli miktarda hamur 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.

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

Yapılan deneme kağıtları TAPPI T 402 sp-98 standardına göre sıcaklığı  $23\pm 3^{\circ}\text{C}$  ve bağıl nemi  $\%50\pm 3$  olarak ayarlanmış klima odasında 24 saat bekletildikten sonra aşağıdaki testlere tabi tutulmuştur (Bu testler, Taşköprü SEKA Müessesinde gerçekleştirilmiştir);

–TAPPI T 410 om-98 standardına göre gramaj ( $\text{m}^2$  ağırlık),

–TAPPI T 411 om-97 standardına göre kalınlığı,

–TAPPI T 412 om-94 standardına göre rutubeti,

Elrepho (Karl-Zeis) parlaklık ölçme aletinde  $\text{BaSO}_4$  esas alınarak;

–TAPPI T 452 om-98 standardına göre parlaklığı,

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

$$\text{Kopma Uzunluğu} = \frac{1000 \times \text{Kopma Direnci}}{\text{Gramaj} \times 15}$$

formülüne göre km cinsinden hesaplanmıştır.

–TAPPI T 403 om-97 standardına göre Müllen aletinde  $\text{kg}/\text{cm}^2$  cinsinden patlama direnci belirlenerek,

$$\text{Patlama İndisi} = \frac{1000 \times \text{Patlama Direnci} \times 0,0980665}{\text{Gramaj}}$$

formülünden  $\text{KPa} \cdot \text{m}^2/\text{g}$  olarak hesaplanmıştır.

–TAPPI T 414 om-98 standardına göre Elmendorf aletinde 4 kat kağıt üzerinde gram cinsinden yırtılma direnci belirlenerek,

$$\text{Yırtılma İndisi} = \frac{\text{Yırtılma Direnci} \times 16 \times 0,0980665}{\text{Gramaj} \times 4}$$

formülünden  $\text{mNm}^2/\text{g}$  olarak hesaplanmıştır.

#### 2.2.4. Kappa Numarası Tayini

Kappa numarası özel şartlar altında 1 gram tam kuru kağıt hamuru tarafından tüketilen 0.1 N KMnO<sub>4</sub> çözeltisinin ml olarak miktarıdır. Kappa numarası ile 0.15 faktörünün çarpılması sonucu elde edilen değer % olarak hamurda kalan Klason lignini vermektedir. Bu nedenle kappa numarası ligninden arındırılmış hamur veriminin bulunması yanında ağartmada kullanılacak kimyasal madde miktarının hesaplanmasında da dikkate alınması gereken önemli bir faktördür [70].

Kappa numarası tayini TAPPI T 236 om-99 standardına göre her hamur için iki defa yapılmıştır.

#### 2.2.4. Kağıt Hamuru Viskozitesinin Belirlenmesi

Selülozun polimerizasyon derecesi (DP) ile ilişkili olan viskozite değeri dolaylı olarak hamurun direnç özelliklerini de etkileyen önemli bir faktördür. Özellikle kağıdın yırtılması ve gerilmesi ile ilgili direnç değerleri viskozite artışıyla paralel olarak artmaktadır [8].

Viskozite tayini SCAN-C 15:62 standardına uygun olarak yapılmış olup hamur, 0.5M bakiretilendiamin (CED) çözeltisinde çözündürüldükten sonra pipet tipi viskozimetre kullanılarak bağıl viskozitesi bulunmuş, daha sonra bu değer Martin'in formülüne göre düzenlenen tablodan cm<sup>3</sup>/g olarak gerçek viskoziteye dönüştürülmüştür. Hesaplanan viskozite ile hamurun polimerizasyon derecesi arasında aşağıdaki gibi bir ilişki vardır:

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

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

#### 2.2.7. Kantitatif Sakkarafikasyon

Yapılan çalışmalar sırasında karaçam odunu yongaları sülfat yöntemiyle etanol, etilen glikol ve antrakınon modifiye edilmesi sonucu %10, %20, %30, %40 etanol ilaveli ve %10, %20, %40 etilen glikol ilaveli hamurlar için şeker analizleri gerçekleştirilmiştir. Seçilen pişirmelerde uygulanan koşullar aşağıda Tablo 4'te belirtilmiştir. Tüm pişirme koşullarında çözelti/hammadde oranı 4/1 olarak seçilmiştir. Bu yöntemin ilk aşaması asit

hidrolizi olup yaklaşık 100 mg örnek (odun veya hamur) 50 ml'lik bir cam balona konur. Üzerine buzdolabında bekletilmiş %77'lik  $H_2SO_4$ 'den 1ml eklenir ve cam bagetle karıştırılır. Buzdolabında  $-5^{\circ}C$ 'de bir gece bekletilir. Bu bekletme süresinden sonra cam balonlara 1ml, %25'lik  $H_2SO_4$  eklenir ve  $60^{\circ}C$  sıcaklıktaki etüvde 2 saat bekletilir. Süre sonunda bu kez 10 ml saf su eklenir ve  $95^{\circ}C$ 'deki bir su banyosunda soğutucu altında bir saat süreyle ısıtılır. Bütün bu işlemlerden sonra hidroliz işlemleri tamamlanmış olur.

Tablo 4. Şeker analizleri gerçekleştirilen kağıt hamurlarının pişirme koşulları

Kontrol	Etanol-Sülfat	Etilen Glikol-Sülfat
NaOH:%18.58	Etanol: %10, %20, %30, %40	Etilen Glikol: %10, %20, %40
Na <sub>2</sub> S: % 4.53	Aktif Alkali:%18	Aktif Alkali:%18
Aktif Alkali:%18	Sülfidite: %20	Sülfidite: %20
Sülfidite: %20	Sıcaklık:170°C	Sıcaklık:170°C
Sıcaklık:170°C	Süre:80dak	Süre:80dak
Süre:80dak.		

İkinci aşama nötralizasyon işlemi olup şu şekilde gerçekleştirilir. Hidrolize edilmiş örnekler 100 ml'lik balon jodelere alınıp, üzeri saf su ile tamamlanmıştır. Balon jodeden 50 ml örnek alınarak karıştırılmış olup ve su banyosunda  $Ba(OH)_2$  ile nötralize edilmiştir. Oluşan  $BaSO_4$ 'ün çökmesi için bir süre beklenmiştir. Berrak kısımdan bir miktar uçurma balonuna alınmış ve rotoevaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Elde edilen katı kısım ultra saf (deiyonize) suda çözülmüştür. Ardından mavi bant süzgeç kağıdından süzümüştür. Süzüntüden belirli bir hacim (10,20 mikrolitre) alınıp HPLC'ye (High Performance Liquid Chromatography) enjekte edilmiştir.

Önce standart şekerlerden belli miktarlarda tartılıp karışık halde bir standart hazırlanmıştır ve ardından HPLC sistemine bu karışım enjekte edilmiştir. Bu işlemden sonra standart şekerlerin retansiyon zamanlarına bakılmıştır. Çünkü her bir şeker farklı retansiyon zamanlarında gelmektedir. Standart şekerlerin pik alanları değerleri kullanılarak örnekteki monosakkarit yüzdeleri hesaplanmıştır. Bu analiz sırasında kullanılan HPLC'ye (High Performance Liquid Chromatography ) sistemine ait özellikler şu şekildedir [78]:

- Waters 600 sistem kontroller ve pompa
- 717 plu otomatik örnek enjektörü
- 410 refractive indeks dedektör
- 746 veri modülü
- Aminex HP×87P Bio-Rad kolon
- Mobil faz sudur.

### **2.2.8. İstatistiksel Değerlendirmelerde Kullanılan Yöntemler**

Bu çalışmada uygulanan t testi ve Wilcoxon testi statgraf istatistik programı kullanılarak yapılmıştır [79]. İki bağımlı grubun karşılaştırılmasında “Bağımlı Graplarda t testi (Paired t testi)” uygulanmıştır. Ancak veri sayısı az olup, anlamlı bir sonuç vermediği için t testinin parametrik olmayan testlerdeki karşılığı olan Wilcoxon testi kullanılmıştır. Paired t testinin önem düzeyi daha düşükken, Wilcoxon testinin önem düzeyi ise daha yüksektir.



### 3. BULGULAR

#### 3.1. Kimyasal Analizlere Ait Bulgular

Batı Karadeniz Bölgesini temsilen aldığımız Anadolu Karaçamı ( *Pinus nigra* subsp. *pallasiana*) örneklerine ait asli hücre çeperi bileşenlerinin oranları Tablo 5’de gösterilmiştir.

Tablo 5. Anadolu Karaçamı’nın kimyasal analizlerine ait bulgular

Kimyasal Bileşenler (%)	Ortalama	Standart Sapma
<b>Ana hücre çeperi bileşenleri</b>		
Holoselüloz	72.64	0.23
Selüloz	51.89	0.33
$\alpha$ - Selüloz	43.55	0.30
Lignin	26.4	0.27
Kül	0.18	0.26
<b>Çözünürlük</b>		
Alkol-benzen çözünürlüğü	3.45	0.29
%1’lik NaOH çözünürlüğü	13.0	0.20
Sıcak su çözünürlüğü	3.17	0.26
Soğuk su çözünürlüğü	2.02	0.22

Karaçam odunu yongalarının hemiselüloz oranı, deneysel olarak hesaplanan holoselüloz ve selüloz oranlarının farkının alınmasıyla birlikte %20.75 olarak belirlenmiştir.

Bu çalışmada, Anadolu Karaçamı’nın hücre çeperinde ortalama %51.89 oranında selüloz, %72.64 oranında holoselüloz, %26.4 oranında lignin, %0.18 oranında kül bulunmaktadır. Odunun alkol-benzen çözünürlüğü %3.45, %1’lik NaOH çözünürlüğü %13.0, sıcak su çözünürlüğü %3.17 ve soğuk su çözünürlüğü %2.02’dir.

### 3.2. Lif Morfolojisine Ait Bulgular

Anadolu Karaçamı liflerinin boyutlarına ait ölçüm sonuçları ve hesaplanan lif boyut ilişkilerine ait bulgular Tablo 6'da verilmiştir.

Tablo 6. Anadolu Karaçamı'na ait lif özellikleri ve lif boyut ilişkileri

Lif Boyutları	Ortalama	Standart Sapma	Minimum Değer	Maksimum Değer
Lif Uzunluğu (mm)	2.77	0.9854	1.101	4.955
Lif Genişliği (µm)	40.6	9.26	28.56	57.12
Lümen genişliği (µm)	27.32	12.44	14.28	49.98
Çeper Kalınlığı (µm)	6.64	2.19	3.57	10.71
Keçeleşme Oranı	68.2	—	—	—
Elastiklik Katsayısı	67.3	—	—	—
Katılık Katsayısı	16.4	—	—	—
Runkel Oranı	0.49	—	—	—

### 3.3. Modifiye Edilmiş ve Edilmemiş Sülfat Yöntemiyle Karaçam Odunundan Elde Edilen Kağıt Hamurlarına Ait Bulgular

#### 3.3.1. Modifiye Edilmiş ve Edilmemiş Sülfat Yöntemiyle Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Verim ve Kimyasal Özelliklerine Ait Bulgular

Modifiye edilmiş ve edilmemiş sülfat yöntemiyle farklı pişirme koşullarında karaçam yongalarından elde edilen hamurların verim ve bazı kimyasal özellikleri Tablo 7'de verilmiştir.

Tablo 7. Karaçam odunu yongalarından modifiye edilmiş ve edilmemiş sülfat yöntemiyle elde edilen hamurların verim ve bazı kimyasal özellikleri

Piştirme No	Kullanılan Kimyasal Madde NaOH % / Na <sub>2</sub> S %	Etil Alkol (%)	Etilen Glisikol (%)	Aktif Alkali (%)	Piştirme Süresi (dak.)	Basinç (bar)	Etilenmiş Verim (%)	Elek Artığı (%)	Toplam Verim (%)	Beyaz Çözelti pH'ı	Siyah Çözelti pH'ı	Kappa No	Viskozite (cm <sup>3</sup> /g)
1	14.45/3.52	-	-	14	40	9.5	15.77	38.22	53.99	12.45	12.11	81.98	705
2	18.58/4.53	-	-	18	40	9.5	18.82	24.57	43.39	12.26	12.44	34.68	1070
3	22.71/5.54	-	-	22	40	9.5	41.77	0.065	41.83	12.15	12.50	36.17	1268
4	14.45/3.52	-	-	14	80	9.5	41.16	0.09	41.25	12.27	11.96	66.88	1762
5	18.58/4.53	-	-	18	80	9.0	44.28	0.054	44.34	12.24	12.34	31.64	1487
6	18.58/4.53	-	-	18	80	9.0	45.35	0.207	45.56	12.25	11.72	36.48	1064
7	18.58/4.53	-	-	18	40	9.0	47.53	0.505	48.04	12.16	12.06	44.39	1032
8	18.58/4.53	10	-	18	80	11.0	44.35	0.064	44.41	12.10	11.98	31.15	999
9	18.58/4.53	20	-	18	80	13.0	44.29	0.04	44.33	11.30	12.20	29.10	1380
10	18.58/4.53	30	-	18	80	14.5	44.34	0.044	44.38	11.06	12.02	28.86	898
11	18.58/4.53	40	-	18	80	15.5	43.84	0.055	43.90	11.78	13.50	26.54	841
12	18.58/4.53	10	-	18	80	11.5	44.25	0.147	44.39	12.98	14.03	33.03	821
13	18.58/4.53	20	-	18	80	13.0	45.68	0.048	45.72	12.97	14.15	29.70	621
14	18.58/4.53	30	-	18	80	14.5	45.0	0.107	45.11	12.86	14.28	28.14	598
15	18.58/4.53	40	-	18	80	15.0	43.71	0.14	43.85	12.97	14.08	23.47	890
16	18.58/4.53	-	10	18	80	9.5	44.58	0.362	44.94	13.41	13.89	35.31	1108
17	18.58/4.53	-	20	18	80	8.5	45.4	0.431	45.83	13.26	13.90	32.74	1133
18	18.58/4.53	-	30	18	80	8.5	46.91	0.415	47.32	13.16	13.78	30.54	1228
19	18.58/4.53	-	40	18	80	8.5	46.05	0.957	47.01	13.86	13.76	35.61	1754
20	18.58/4.53	-	10	18	80	9.5	45.08	0.114	45.20	13.50	13.96	28.75	1243
21	18.58/4.53	-	20	18	80	8.5	45.76	0.204	45.96	13.16	13.82	32.61	1496
22	18.58/4.53	-	30	18	80	8.5	45.98	0.51	46.49	13.10	13.74	32.22	1374
23	18.58/4.53	-	40	18	80	8.0	46.38	0.46	46.84	12.87	13.32	31.26	1101

\* %0.5 oranında antrakinon ilavesi yapıldı.

### 3.3.2. Karaçam Odunu Modifiye Edilmiş ve Edilmemiş Sülfat Hamurlarına Ait Test Kağıtlarının Fiziksel ve Optik Özellikleri

Farklı pişirme koşullarında elde edilen kağıt hamurlarının, optik özellikleri ve standart bir değer olarak kabul edilen 50 SR° derecesindeki önemli fiziksel özellikleri Tablo 8’de verilmiştir.

Tablo 8. Karaçam odunu yongalarından elde edilen kağıt hamurlarının fiziksel ve optik özellikleri

Piştirme No	Kullanılan Kimyasal Madde NaOH % Na <sub>2</sub> S %	Piştirme Süresi (dak.)	Aktif Alkali (%)	Etil Alkol (%)	Etilen Glikol (%)	Kopma Uzunluğu (km)	Patlama İndisi (kPa.m <sup>2</sup> /g)	Yırtılma İndisi (mN.m <sup>2</sup> /g)	Parlaklık (%BaSO <sub>4</sub> )	Kalmık (µm)	Gramaj (g/m <sup>2</sup> )
3	22.7 5.54	40	22	-	-	8.41	3.57	7.39	26.33	153	62.28
4	14.45 3.52	80	14	-	-	9.00	3.80	9.95	18.96	167	65.33
5	18.58 4.53	80	18	-	-	7.52	3.63	7.15	24.36	158	64.56
6*	18.58 4.53	80	18	-	-	8.07	3.72	7.18	24.03	156	64.92
7*	18.58 4.53	40	18	-	-	8.45	4.02	11.65	24.63	164	65.07
8	18.58 4.53	80	18	10	-	7.99	3.27	9.01	26.80	163	65.06
9	18.58 4.53	80	18	20	-	8.07	3.19	9.10	26.83	170	66.52
10	18.58 4.53	80	18	30	-	7.31	3.06	7.11	28.36	163	64.15
11	18.58 4.53	80	18	40	-	7.71	2.79	6.88	27.63	172	66.16
12*	18.58 4.53	80	18	10	-	8.26	3.46	9.41	25.03	164	65.51
13*	18.58 4.53	80	18	20	-	7.20	3.28	7.07	26.6	166	65.06
14*	18.58 4.53	80	18	30	-	7.14	3.48	7.16	26.43	159	63.88
15*	18.58 4.53	80	18	40	-	6.49	2.81	6.73	25.50	171	67.29
16	18.58 4.53	80	18	-	10	8.33	4.05	11.33	25.83	167	67.29
17	18.58 4.53	80	18	-	20	8.84	3.78	10.27	26.56	159	63.83
18	18.58 4.53	80	18	-	30	8.21	3.94	9.27	26.63	157	66.47
19	18.58 4.53	80	18	-	40	7.92	3.97	9.71	26.76	158	68.70
20*	18.58 4.53	80	18	-	10	7.91	3.94	9.41	27.13	174	72.02
21*	18.58 4.53	80	18	-	20	8.84	3.71	7.03	27.66	157	66.38
22*	18.58 4.53	80	18	-	30	8.93	3.83	9.67	28.33	159	69.56
23*	18.58 4.53	80	18	-	40	8.13	3.84	9.22	29.06	162	70.56

\* % 0.5 antrakinon ilavesi yapıldı.

### 3.3.3. Kantitatif Sakkarafikasyon Sonucunda Elde Edilen Bulgular

Hammadde, diğer koşullar sabit olmak üzere %10, %20, %30, %40 oranlarında etanol, %10, %20, %40 oranlarında etilen glikol kullanılarak gerçekleştirilen pişirmeler sonucunda elde edilen kağıt hamurları bünyesindeki glukoz, ksiloz, galaktoz, arabinoz ve mannoz şeker birimlerinin oranları HPLC ( High Performance Liquid Chromatography) sistemi kullanılarak kantitatif sakkarafikasyon yöntemi ile tespit edilmiştir. Ayrıca, burada analizi yapılan örneklerin bünyesindeki polisakkaritlerin saflık dereceleri de belirlenmiştir. Belirtilen yönteme göre örneklerin şeker analizleri yapılmış olup; elde edilen sonuçlar Tablo 9’da verilmiştir.

Tablo 9. Değişik oranlarda etanol ve etilen glikol ilave edilerek modifiye edilen sülfat pişirmeleri sonucunda karaçam odunu yongalarından elde edilen kağıt hamurlarının şeker analizi sonuçları

Şeker Birimi	Hammadde ( Karaçam odunu)	Kraft Hamuru	Etil Alkol*				Etilen Glikol**		
			%10	%20	%30	%40	%10	%20	%40
Glukoz	45.85	74.51	72.41	73.72	75.61	73.57	74.73	74.50	73.49
Ksiloz	4.65	6.52	6.82	6.36	6.52	7.34	6.96	7.02	7.46
Galaktoz	2.15	1.19	1.24	1.22	1.21	1.19	1.19	1.07	1.02
Arabinoz	2.69	1.59	1.98	1.74	1.71	1.95	1.65	1.72	1.50
Mannoz	13.66	7.53	8.51	8.33	8.01	8.86	8.11	7.52	7.31
Lignin	27.00	4.48	4.61	4.00	4.40	4.12	5.58	4.84	5.13
Toplam	96.00	95.82	95.57	95.37	97.46	97.03	98.22	96.66	95.91

\* Sülfat pişirme çözeltisine etil alkol ilave edilmiştir.

\*\* Sülfat pişirme çözeltisine etilen glikol ilave edilmiştir.

Tablodan görüldüğü üzere; geleneksel sülfat yöntemini etanol ilavesiyle modifiye ettiğimizde etanol oranı %30’a kadar artırıldığında hamurdaki glukoz oranı artmakta, etil alkol oranı % 40’a çıktığında ise glukoz oranı düşmektedir. Oysa, yöntemi modifiye etmek için ilave edilen etilen glikol oranı arttıkça glukoz oranı düşmektedir. Diğer taraftan, gerek etanol gerekse etilen glikolle yapılan modifiye pişirmelerin hamurlarında hemen hemen aynı düzeyde ksiloz, arabinoz ve mannoz tespit edilmiştir. Fakat galaktoz oranı, etilen

glukol oranının %20'nin üzerine çıkması ile azalmaktadır. Tüm modifiye edilmiş hamurlardaki znen lignin miktarı ise %1'lik farkla % 4.00-5.58 arasında değişmektedir.





## 4. İRDELEME ve DEĞERLENDİRME

### 4.1. Kimyasal Analizlere Ait Bulguların Değerlendirilmesi

Batı Karadeniz Bölgesini temsilen aldığımız Anadolu Karaçamı (*Pinus nigra* subsp. *pallasiana*) örneklerine ait asli hücre çeperi bileşenlerinin oranları daha önce Tablo 5’de gösterilmiştir. Ayrıca, karaçam odunundan elde edilen değerler ile karşılaştırma yapabilmek amacıyla bazı iğne yapraklı ağaç odunlarında tespit edilen değerler Tablo 10’da verilmiştir.

Tablo 10. Yapraklı ve iğne yapraklı ağaç odunlarının kimyasal bileşimleri [80].

Bileşenler	Yapraklı Ağaçlarda (%)	İğne Yapraklı Ağaçlarda (%)
Selüloz	40-50	40-45
Lignin	20-25	25-35
Hemiselüloz	25-35	25-30

Bu çalışmada, Anadolu Karaçamı’nın hücre çeperinde ortalama %51.89 oranında selüloz olduğu tespit edilmiştir. Bu oran Tablo 10’da gösterilen iğne yapraklı ağaçlara ait ortalama selüloz miktarı olan %40-45 rakamlarından daha yüksek bir değerdir. Holoselüloz oranı ortalama %72.64 bulunmuştur. Buna göre hemiselüloz oranı %20.75’dir. İğne yapraklı ağaçlar için Tablo 10’daki değerlerle karşılaştırıldığında ortalama %25-30 sınırlarının aşağısında bir oran olarak karşımıza çıkmaktadır.

Karaçam hücre çeperinde ortalama %26.4 oranında lignin olduğu görülmüştür. Tablo 10’da iğne yapraklı türler için tespit edilen ortalama %25-35 lignin oranı ile karşılaştırıldığında, bulunan lignin oranının bu tür için düşük bir oran olduğu görülmektedir.

Genellikle odunda ekstraktif maddelerin belirlenmesi amacıyla yapılan alkol-benzen ekstraksiyonu sonucunda çözünen maddelerin oranı %3.45, bunun yanında sıcak su çözünürlüğü %3.17, soğuk su çözünürlüğü %2.02, %1’lik NaOH çözünürlüğü %13.0 olarak bulunmuştur.

Tablo 11'de bu çalışmada, karaçam için elde edilen kimyasal analizlere ait bulgular diğer iğne yapraklı ağaç türleri ile karşılaştırılmıştır.

Tablo 11. Bazı iğne yapraklı ağaç türlerine ait kimyasal analiz sonuçları [81].

Ağaç Türü	Pinus brutia	Pinus sylvestris	Pinus nigra	Pinus strobus	Pinus banksiyana	Pinus nigra (tespit)
Holoselüloz (%)	70.8	71.6	-	70.6	74.8	72.64
Selüloz (%)	54.1	54.8	49.5	41.4	41.1	51.89
Lignin (%)	27.4	26.7	27.2	27.6	29.8	26.4
Kül (%)	0.37	0.40	-	0.5	0.1	0.18
Alkol-Benzen Çözünürlüğü (%)	5.8	3.7	-	6.6	4.5	3.45
%1'lik NaOH Çözünürlüğü (%)	8.5	19.4	-	-	-	13.16
Sıcak Su Çözünürlüğü (%)	5.0	4.4	-	4.1	2.4	3.17
Soğuk Su Çözünürlüğü (%)	3.0	2.8	-	-	-	2.02

Tablo 11'de görüldüğü gibi birçok çam türüne göre karaçam odununun holoselüloz ve selüloz oranı daha yüksek; lignin oranı ise daha düşüktür. Alkol-benzen çözünürlüğünün düşük olması odunda daha düşük seviyede ekstraktif madde olduğuna işaret etmektedir. Kül bileşimi açısından karaçam odunu en düşük değeri vermiştir. Fakat, bu farklılığın ortaya konulmasında ağacın yaşı ve yetiştirme yeri özelliklerini de dikkate almak gerekmektedir.

Bu çalışma ile %51.89 gibi yüksek sayılabilecek bir selüloz oranına sahip olan karaçam odunlarının kağıt hamuru üretimi için arzu edilen kimyasal yapıya sahip oldukları anlaşılmıştır. Lignin oranı %26.4 ile miktar olarak iğne yapraklı ağaç türlerinden ziyade yapraklı ağaç odunlarına yakın bir değerdir. %72.64 holoselüloz içeren karaçam odunlarının polisakkarit verimi yüksek bir hammadde olduğu ve verimi yüksek kağıt hamuru verebileceği sonucuna varılmıştır. Gerek holoselüloz gerekse de selüloz oranlarının yüksek oluşunun hamur verimi açısından olumlu bir etki yapacağı açıktır.

#### 4.2. Lif Morfolojisine Ait Bulguların İrdelenmesi

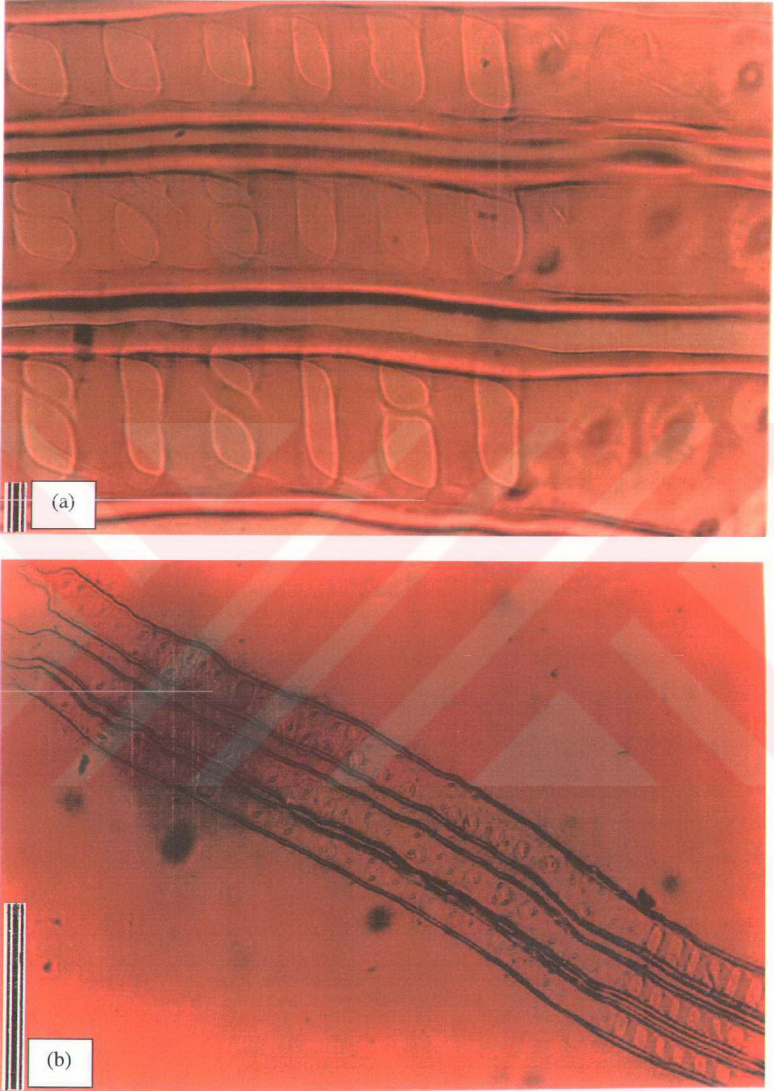
Anadolu Karaçamı liflerinin boyutlarına ait ölçüm sonuçları ve hesaplanan lif boyut ilişkilerine ait bulgular daha önce Tablo 6'da verilmiştir. Tablo 12'de ise karaçam için elde edilen lif morfolojisine ait bulgular diğer ağaç türleri ile karşılaştırılmıştır.

Klemn'in lifleri uzunluklarına göre sınıflandırması esas alındığında, karaçam lifleri, ortalama 2.77 mm lif uzunluğu ile uzun lifliler grubuna girmektedir. Lifleri, genişliklerine göre sınıflandırılması göz önüne alındığında ise 40.6 µm lif genişliği ile kalın lifliler grubuna girmektedir. Keçeleşme oranının kağıdın sağlamlığını etkilediği göz önüne alınırsa, Anadolu Karaçamı odunundan 68.2 keçeleşme oranı ile yırtılma direnci yüksek olan kağıtlar vereceği söylenebilir. Elastiklik katsayısı 67.29 olan karaçam odununun lümen boşluklarının büyük olması nedeniyle kağıt yapımı sırasında kısmen yassılaştırılması sonucu yüksek direnç özellikleri gösteren kağıtlar vermesi mümkündür. Dolayısıyla bu değere sahip karaçam liflerinin kağıtçılık açısından son derece uygun oldukları görülmektedir.

Tablo 12. Bazı ağaç türlerine ait lif morfolojisi özellikleri [82].

Lif Boyutları	<i>Fagus orientalis</i>	<i>Populus euroamericana</i>	<i>Eucalyptus camaldulensis</i>	<i>Pinus silvestris</i>	<i>Abies nordmannia</i>	<i>Pinus nigra</i> (tespit)
Lif uzunluğu (mm)	1.38	1.23	0.80	3.50	3.85	2.77
Lif genişliği (µ)	21.5	24.2	14.7	38	39.8	40.6
Lümen genişliği (µ)	9.8	15.8	7.5	31.6	28.8	27.32
Çeper kalınlığı (µ)	4.2	4.2	3.6	3.2	5.5	6.64
Keçeleşme oranı	64.18	50.82	54.42	92.10	96.73	68.2
Elastiklik katsayısı	45.58	65.28	51.02	83.15	72.36	67.3
Katılık katsayısı	19.53	17.35	24.48	8.42	13.81	16.4
Runkel oranı	0.85	0.53	0.96	0.20	0.38	0.49

Katılık katsayısı 16.35 olan karaçam lifleri direnç değerleri yüksek olan kağıtlar vereceğini söylemek mümkündür. Anadolu Karaçamı lifleri için 0.49 olarak tespit edilen Anadolu Karaçamı liflerinden elde edilecek kağıt hamurlarının lif uzunluğu her ne kadar diğer çamlara göre bir miktar düşük gibi gözükse de, yine de formasyonu düzgün ve yüksek dayanımlı kağıtların üretilebileceği niteliktedir. Karaçam liflerinin uzun ve lümen boşluklarının fazla oluşu, yüksek fiziksel direnç gerektiren kağıtların üretiminde rahatlıkla kullanılabilirliği anlamına gelmektedir. Karaçam odunu liflerinin fotomikroskopundaki farklı görünümleri Şekil 2'de gösterilmektedir.



Şekil 2. Karaçam odunu liflerinin fotomikroskopundaki görüntüleri ( a ve b için skala 40  $\mu\text{m}$ 'dir).

### 4.3. Karaçam Odunundan Modifiye Edilmiş ve Edilmemiş Sülfat Yöntemi ile Elde Edilen Kağıt Hamurlarına Ait Bulguların Değerlendirilmesi

Etil alkol ve etilen glikol oranları %10, %20, %30 ve %40 olarak değiştirilerek, ayrıca antrakinon oranı %0.5 alınarak sülfat yöntemi modifiye edilmiştir. Modifiye edilmiş ve edilmemiş toplam 23 adet pişirme gerçekleştirilmiştir. Değişik pişirme şartlarında karaçam odunu yongalarından elde edilen sülfat hamurlarının verim ve bazı kimyasal özellikleri bulgular bölümündeki Tablo 7’de verilmiştir.

#### 4.3.1. Klasik Sülfat Yöntemi ile Elde Edilen Hamurlara Ait Bazı Özellikleri Üzerine Pişirme Koşullarının Etkisi

##### 4.3.1.1. Pişirme Süresinin Verim, Viskozite ve Kappa Numarası Üzerine Etkisi

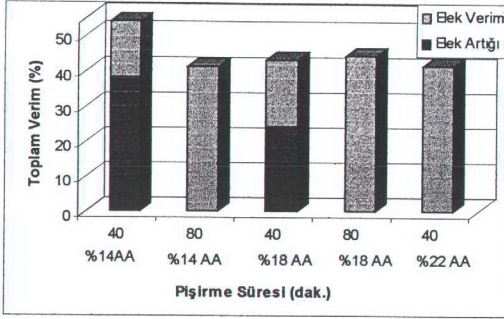
###### 4.3.1.1.1. Pişirme Süresinin Verim Üzerine Etkisi

Pişirme süresinin verim üzerine etkisini incelemek amacıyla; sülfidite %20, sıcaklık 170°C’de sabit tutularak, aktif alkali oranı %14, %18, %22; pişirme süresi 40 dak. ve 80 dak. olarak değiştirildiğinde elek verimi ve elek artışı oranında meydana gelen değişim Şekil 3’te gösterilmiştir. %14 aktif alkali oranı sabit alınarak 40 dak.’da pişirme yapılmış olup, bu pişirmeden elde edilen elek verimi, pişirme süresi 80 dak.’ya çıkarıldığında elde edilen elek veriminden dikkate değer şekilde daha yüksek bulunmuştur. Elek verimindeki bu artış, artan süreye bağlı olarak delignifikasyonun artması sonucu elek artıklarının azalmasıyla açıklanabilir. %18 aktif alkali kullanımında sürenin artması ile elek verimleri %18.82’den % 44.28’ye çıkarken, elek artışı oranı ise % 24.57’den % 0.054’e düşmüştür.

%22 aktif alkali oranında ise sadece 40 dakikalık pişirme yapılmış olup, bu pişirmeye ait elek verimi % 41.77 olup elek artışı oranı ise % 0.065’tir. Buradan görüleceği üzere, pişirme süresi 40 dak. ve aktif alkali oranları %14 ve %18 olan ilk iki pişirmenin elek verimlerine göre bu pişirmeden elde edilen verim daha yüksek olmaktadır.

Sülfidite oranı %20 sabit alınarak, %18 aktif alkali ve 80 dak.’da yapılan pişirme verim açısından en uygun pişirme koşulları olarak tespit edilmiştir.



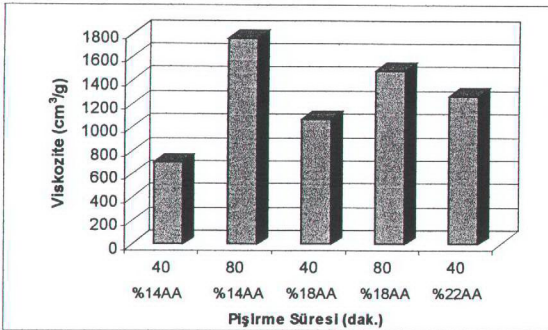


Şekil 3. Piştirme süresinin elek verimi ve elek artışı üzerine etkisi

Piştirme süresinin artırılması verim yanında hamurun delignifikasyon ve bozunma derecesi ile ilişkili olduğundan, en uygun piştirme koşulunun belirlenmesinde kappa numarası ve viskozite değerindeki değişimler de dikkate alınmalıdır.

#### 4.3.1.1.2. Piştirme Süresinin Viskozite Üzerine Etkisi

Piştirme süresi 40 dak. ve 80 dak., aktif alkali oranı %14, %18, %22 olarak değiştirilmesiyle elde edilen viskozite değerleri Şekil 4'te gösterilmiştir. Bu denemelerde, sıcaklık 170°C ve sülfidite oranı %20 olarak sabit tutulmuştur.



Şekil 4. Piştirme süresinin viskozite üzerine etkisi

Şekilden de görüleceği üzere en yüksek viskozite değeri, pişirme süresi 80 dak. olan %14 aktif alkali oranında  $1762 \text{ cm}^3/\text{g}$  olarak tespit edilmiştir. %18 aktif alkali kullanımında, pişirme süresi 80 dak. olarak alındığında elde edilen viskozite değeri ise  $1487 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'dir. Fakat, %14 aktif alkali oranında verim çok düşük olduğundan optimum koşulların belirlenmesinde aktif alkali oranı, viskozitede belli bir düşüş olmasına rağmen %18 olarak dikkate alınmıştır.

Pişirme süreleri 40 dak. olan, ancak aktif alkali oranları %14, %18 ve %22 olarak değiştirilen pişirmelerden elde edilen viskozite değerleri sırayla  $705 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $1070 \text{ cm}^3/\text{g}$  ve  $1268 \text{ cm}^3/\text{g}$  olarak bulunmuştur. Buradan görüleceği üzere, pişirme süresi 40 dak. olarak sabit alınıp aktif alkali oranının artması ile birlikte viskozite değerinin de arttığı görülmektedir.

Bununla birlikte, pişirme süresi 80 dak. ve aktif alkali oranları %14 ve %18 olan pişirmelerden elde edilen viskozite değerleri sırayla  $1762 \text{ cm}^3/\text{g}$  ve  $1487 \text{ cm}^3/\text{g}$  olup, aktif alkali oranı arttıkça viskozite değerinin düştüğü görülmektedir.

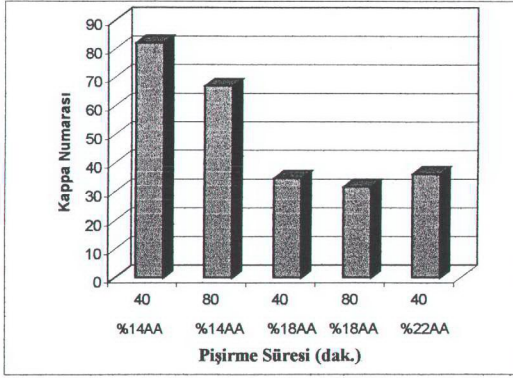
#### 4.3.1.1.3. Pişirme Süresinin Kappa Numarası Üzerine Etkisi

Pişirme süresinin kappa numarası üzerine etkisini görmek amacıyla sülfidite %20 ve sıcaklık  $170^\circ\text{C}$  ve aktif alkali oranı %14 olarak sabit alınıp pişirme süresi 40 ve 80 dak. olarak değiştirilerek yapılan pişirmelerden elde edilen kağıt hamurlarının kappa numaraları 81.98 ve 66.88 olarak tespit edilmiştir. Görüleceği üzere, artan pişirme süresine bağlı olarak kappa numarası düşmüş olup, bu durum artan pişirme süresinin delignifikasyon üzerine olan olumlu etkisinden ileri gelmektedir.

Aynı şekilde sülfidite, pişirme sıcaklığı yukarıdaki gibi alınarak ve aktif alkali oranı %18 alınıp gerçekleştirilen pişirmenin hamuruna ait kappa numarası 40 dak.'lık pişirme süresi ile yapılan denemede 34.68 iken pişirme süresi 80 dakikaya çıkarıldığında 31.64 olarak saptanmıştır.

Görüleceği üzere kappa numarasındaki azalış %14 aktif alkaliye göre çok daha sınırlı kalmıştır. Farklı aktif alkali ve değişik pişirme sürelerinde gerçekleştirilen pişirmelere ait kappa numaralarındaki değişimi gösteren grafik Şekil 5'de verilmiştir.



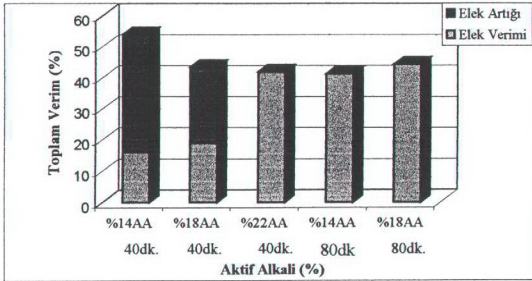


Şekil 5. Pişirme süresinin kappa numarası üzerine etkisi

#### 4.3.1.2. Aktif Alkali Oranının Verim, Viskozite ve Kappa Numarası Üzerine Etkisi

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

Aktif alkali oranının verim üzerine etkisini tespit etmek amacıyla; sülfidite %20, sıcaklık 170°C'de sabit tutularak, pişirme süresi 40 dak. ve 80 dak., aktif alkali oranı %14, %18 ve %22 olarak değiştirildiğinde elek verimi ve elek artığında meydana gelen değişim Şekil 6'da verilmiştir.



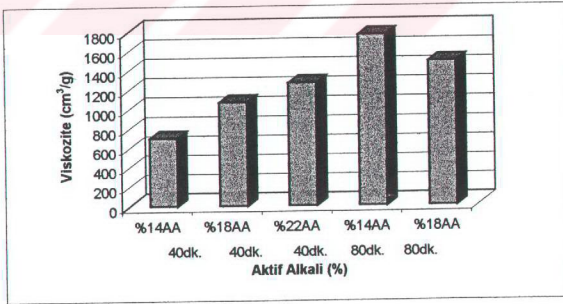
Şekil 6. Aktif alkali oranının elek verimi ve elek artığı üzerine etkisi

Piştirme süresi 40 dak. sabit alındığında, aktif alkali oranları %14, %18, %22 olan pişirmelerden elde edilen elek verimleri sırayla %15.77, %18.82, %41.77 olup en yüksek verim %22'lik aktif alkali oranında saptanmıştır. Ayrıca piştirme süresi 80 dak. olan, ancak aktif alkali oranları %14 ve %18 olarak değiştirilen pişirmelerden elde edilen hamurun elek verimi değerleri sırayla %41.16 ve %44.28'dir.

Şekilden de görüleceği üzere %18 aktif alkali oranında elde edilen elek verimi daha yüksektir. Aynı zamanda, elek artışı ise %14 aktif alkali oranında %0.09 iken %18 aktif alkali oranında %0.054 olarak tespit edilmiştir. Buradan, hem elek verimi hem de elek artışı miktarı açısından en uygun aktif alkali oranının %18 olduğunu söylemek mümkün olacaktır. Çünkü, %14 aktif alkali oranında yongaların liflenmesi yani, ligninin çözünmesi yeterli olamamıştır. Daha yüksek aktif alkali oranları ise karbonhidratlar üzerine olumsuz etkiye bulunmaktadır.

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

Sülfidite oranı %20, sıcaklık 170°C olarak sabit alınıp, piştirme süresi 40 dak. ve 80 dak., aktif alkali oranı %14, %18 ve %22 olarak değiştirildiğinde, elde edilen pişirmelere ait hamurların viskozite değerlerinde meydana gelen değişim Şekil 7'de gösterilmektedir.



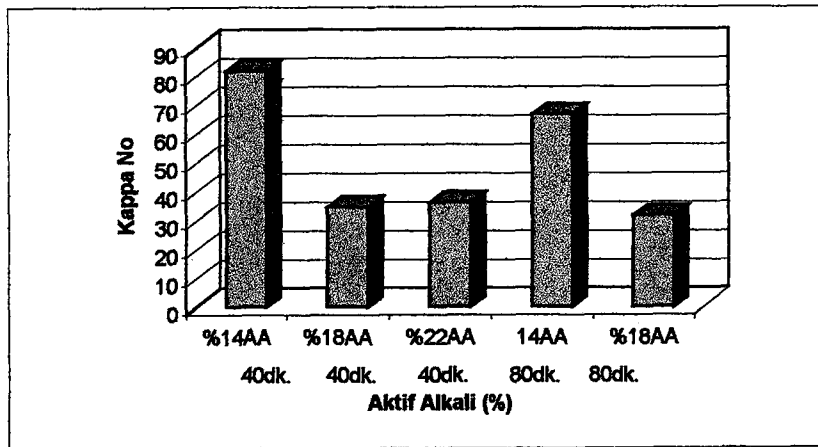
Şekil 7. Aktif alkali oranının viskozite üzerine etkisi

Piştirme süresi 40 dak. olarak sabit alınarak yapılan pişirmelerden elde edilen hamurlara ait viskozite değerleri sırayla 705 cm<sup>3</sup>/g, 1070 cm<sup>3</sup>/g, 1268 cm<sup>3</sup>/g olup, bu

değerler içerisinde en yüksek değer %22 aktif alkali oranında elde edilmiştir. Pişirme süresi 80 dak. olarak sabit tutulduğunda ise %14 aktif alkali ve %18 aktif alkali oranlarında yapılan pişirmelerden elde edilen hamurların viskozite değerleri ise 1762 cm<sup>3</sup>/g ve 1487 cm<sup>3</sup>/g olarak saptanmıştır. Burada %14 aktif alkali oranında elde edilen 1762 cm<sup>3</sup>/g'lık viskozite değeri dikkat çekmektedir. Ancak, %18 aktif alkali oranında elde edilen viskozite değeri de oldukça yüksek olup bu durum her iki aktif alkali oranındaki verim değerleri ile birlikte ele alındığında; %18 aktif alkali oranı, pişirme açısından en uygun aktif alkali oranı olarak belirlenmiştir. Şekilden de görüleceği üzere %18 aktif alkali oranında elde edilen elek verimi daha yüksektir. Aynı zamanda, elek artığı ise %14 aktif alkali oranında %0.09 iken %18 aktif alkali oranında %0.054 olarak tespit edilmiştir. Buradan, hem elek verimi hem de elek artığı miktarı açısından en uygun aktif alkali oranının %18 olduğunu söylemek mümkün olacaktır.

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

Aktif alkali oranının kappa numarası üzerine etkisini belirlemek amacıyla; sülfidite %20, sıcaklık 170°C olarak sabit tutulduğunda, pişirme süresi 40 dak. ve 80 dak., aktif alkali oranları %14, %18 ve %22 olarak değiştirildiğinde yapılan pişirmelerden elde edilen hamurlara ait kappa numaraları Şekil 8'de gösterilmektedir.



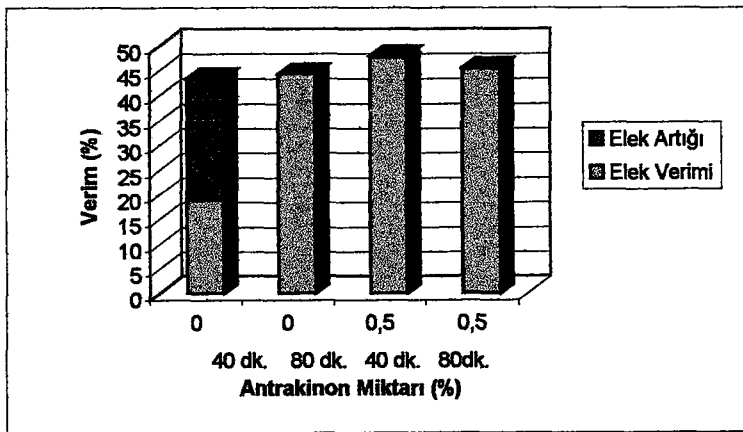
Şekil 8. Aktif alkali oranının kappa numarası üzerine etkisi

Şekilden de görüleceği üzere pişirme süresi 40 dak. olarak sabit tutulduğunda ve aktif alkali oranları %14, %18 ve %22 olarak değiştirildiğinde elde edilen hamurlara ait kapa numaraları sırasıyla 81.98, 34.68 ve 36.17'dir. Buradan, aktif alkali oranı değiştirilerek pişirme süresi 40 dak. olan pişirmelerden en uygun aktif alkali oranının %18 olduğu tespit edilmiştir. 80 dak. pişirme süresi sabit alındığında ise %14 aktif alkali ve %18 aktif alkali oranlarında iki adet pişirme yapılmış olup, bu pişirmelerden elde edilen hamurların kapa numaraları 66.88 ve 31.64'tür. Buradan, %18 aktif alkali oranının pişirme açısından en uygun aktif alkali oranı olduğu açıkça görülmektedir.

#### 4.3.1.3. Antrakinonun Verim, Viskozite ve Kapa Numarası Üzerine Etkisi

##### 4.3.1.3.1. Antrakinonun Verim Üzerine Etkisi

Antrakinonun verim üzerine etkisini belirlemek için; sülfidite %20, aktif alkali oranı %18, sıcaklık 170°C'de sabit tutularak pişirme süresi 40 dak. ve 80 dak. olmak üzere 2 adet pişirme yapılmıştır. Bu pişirmeler sonucu elde edilen elek verimleri ve elek artığı miktarları, antrakinon ilavesiz pişirmelerden elde edilen elek verimleri ve elek artığı miktarları ile karşılaştırılmıştır. Antrakinonun verim üzerine etkisi Şekil 9'da gösterilmektedir.



Şekil 9. %0.5 antrakinon ilavesinin elek verimi ve elek artığı üzerindeki etkisi

Şekil 9'dan görüleceği üzere pişirme süresi 40 dak.'dan 80 dak.'ya çıkarıldığında %0.5 oranında antrakinin ilavesinde elek verimleri sırasıyla %47.53, %45.35 olup, elek artığı miktarları ise %0.5, %0.2 olarak tespit edilmiştir.

Pişirme süresi 80 dak.'dan 40 dak.'ya düşürüldüğünde elek veriminde % 2.18 oranında bir artış, elek artığı miktarında ise % 0.3 oranında bir azalma görülmektedir. Bu durum, antrakininun delignifikasyonu hızlandırması nedeniyle artan pişirme süresinin karbonhidratlar üzerine olumsuz etkisinden ileri gelebilir.

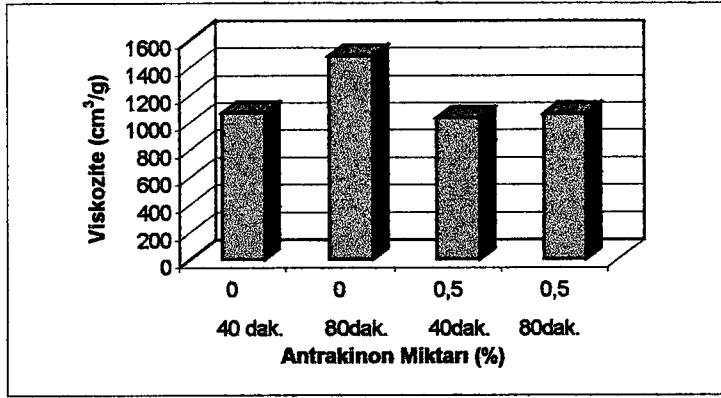
Antrakinin ilavesiz pişirmeler karşılaştırıldığında ise pişirme süresi 80 dak. olan pişirmeden elde edilen verim, pişirme süresi 40 dak. olan pişirmeden elde edilen verimden daha yüksektir.

Antrakinin ilavesiz, pişirme süresi 40 dak. olan pişirmeye %0.5 antrakinin ilavesi yapıldığı takdirde elek veriminde gözle görülür bir artış meydana gelmektedir. Pişirme süresi 80 dak. olan antrakinin ilavesiz ve antrakinin ilaveli pişirmeler karşılaştırıldığında antrakinin ilavesiyle toplam verimde %1.22'lik bir artış sağlanmıştır.

#### 4.3.1.3.2. Antrakininun Viskozite Üzerine Etkisi

Pişirme süresi 40 dak. ve antrakinin ilavesiz pişirmelerden elde edilen hamurun viskozite değeri 1070 cm<sup>3</sup>/g olup, %0.5 antrakinin ilavesi yapıldığında bu değerin 1032 cm<sup>3</sup>/g'a düştüğü saptanmıştır. Aynı şekilde pişirme süresi 80 dak. olan antrakinin ilavesiz pişirmeden elde edilen hamurun viskozite değeri 1487 cm<sup>3</sup>/g olup, %0.5 antrakinin ilavesi yapıldığında ise elde edilen hamurun viskozite değerinin 1064 cm<sup>3</sup>/g olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, yukarıda açıklandığı üzere antrakininun delignifikasyonu hızlandırması ve artan pişirme süresinin karbonhidratlar üzerine olumsuz etkisinden ileri gelebilir.

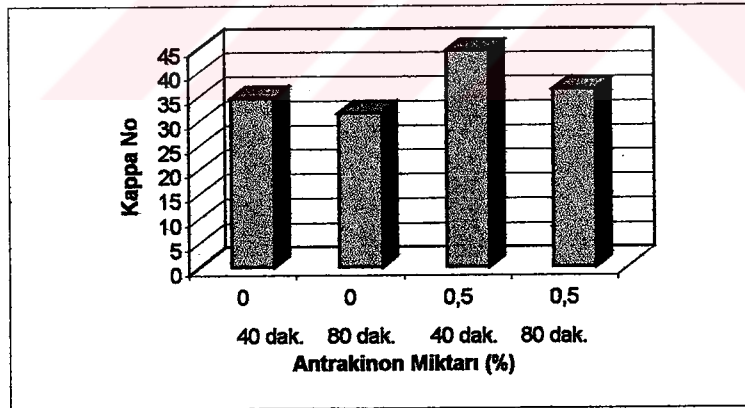
%0.5 antrakinin ilavesinde pişirme süresinin 40 dak. ve 80 dak. olarak değiştirildiğinde antrakininun viskozite üzerine etkisi Şekil 10'da görülmektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere pişirme süresi 40 dak.'da viskozite değeri 1032 cm<sup>3</sup>/g, 80 dak.'da 1064 cm<sup>3</sup>/g olarak bulunmuştur. Buradan, en uygun pişirme süresi 80 dak. olarak tespit edilmiştir. Fakat, belirlenen viskozite değerleri arasındaki fark oldukça küçüktür.



Şekil 10. %0.5 antrakinon ilavesinin viskozite üzerine etkisi

#### 4.3.1.3.3. Antrakinonun Kappa Numarası Üzerine Etkisi

Antrakinonun kappa numarası üzerindeki etkisi ise Şekil 11’de gösterilmiştir. Pişirme süresi 40 dak. olarak sabit tutulduğunda, antrakinon ilavesiz pişirmeye ait kappa numarası 34.68 iken, % 0.5 antrakinon ilaveli pişirmeden elde edilen kappa numarası ise 44.39 olarak bulunmuştur.



Şekil 11. %0.5 antrakinon ilavesinin kappa numarası üzerine etkisi

Pişirme süresi 80 dak. olarak sabit tutulduğunda ise antrakinon ilavesiz pişirmeden elde edilen 31.64’lik kappa değerinin pişirmeye %0.5 antrakinon ilavesi yapıldığında 36.48’e çıktığı gözlenmiştir. Buradan, hem 40 dak.’lık hem de 80 dak.’lık pişirme sürelerinde pişirmeye %0.5 antrakinon ilavesinin kappa numarası üzerinde olumsuz bir etki oluşturacağını söylemek mümkün olacaktır.

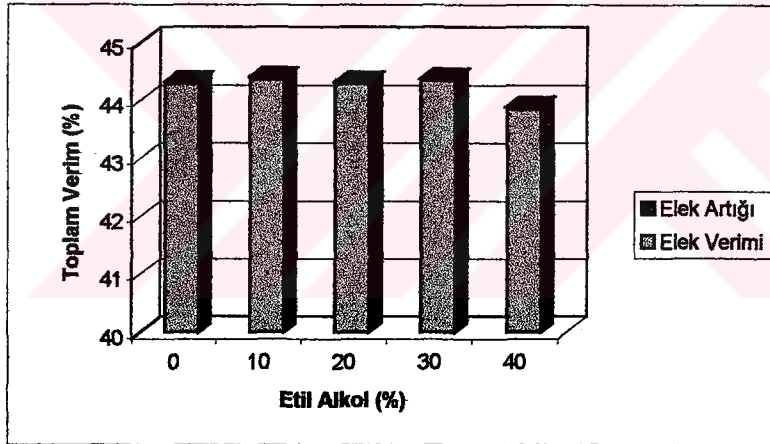


%0.5 antrakinon ilavesinde kappalar sırayla, pişirme süresi 40 dak. olduğunda 44.39, 80 dak.'da ise 36.48 olarak bulunmuştur. Bu sonuca göre antrakinonun 80 dak.'lık pişirme süresinde daha etkili olduğu açıkça görülmektedir.

#### 4.3.2. Antrakinon Kullanılmadan Sadece Değişik Oranlarda Etil Alkol ve Etilen Glikol Kullanılarak Modifiye Edilen Sülfat Yöntemiyle Elde Edilen Hamurların Bazı Özellikleri Üzerine Pişirme Koşullarının Etkisi

##### 4.3.2.1. Etanol ve Etilen Glikol Oranının Verim Üzerine Etkisi

Etanol oranının verim üzerine etkisini belirlemek için; sülfidite %20, aktif alkali oranı %18, sıcaklık 170°C'de sabit tutularak etanol oranı %10, %20, %30, %40 olarak değiştirildiğinde elek verimi ve elek artığı oranındaki değişim Şekil 12'de gösterilmiştir.



Şekil 12. Etanol oranının verim üzerine etkisi

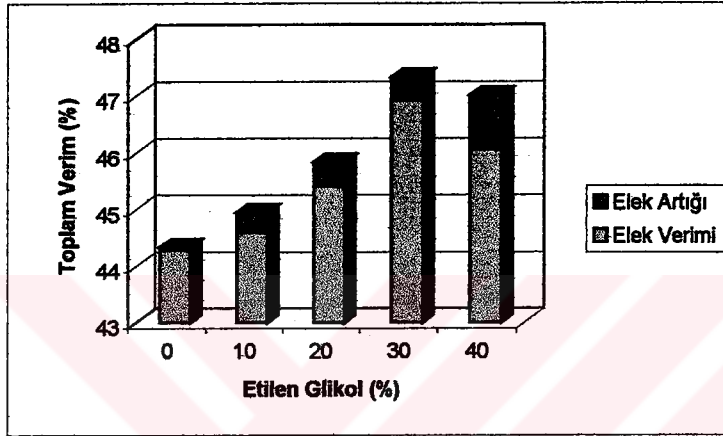
Şekil 12 incelendiğinde %10, %20, %30, %40 oranlarında etanol ilave edilen pişirmelerden elde edilen elek verimleri sırasıyla %44.35, %44.29, %44.34, %43.84 olup, elek artığı miktarları ise %0.064, %0.04, %0.044, %0.055 olarak bulunmuştur.

En yüksek verim %10 etanol oranında sağlanmış olup kontrol pişirmesine oranla verimde %0.15 oranında bir artış sağlanmıştır. Etanol oranı %20'ye çıkarıldığında elek veriminde %0.06 oranında bir azalma görülmüştür. %30 etanol oranında %0.05'lik bir artış, %40 etanol ilavesinde ise %0.5 oranında tekrar bir azalma söz konusudur. Verimdeki



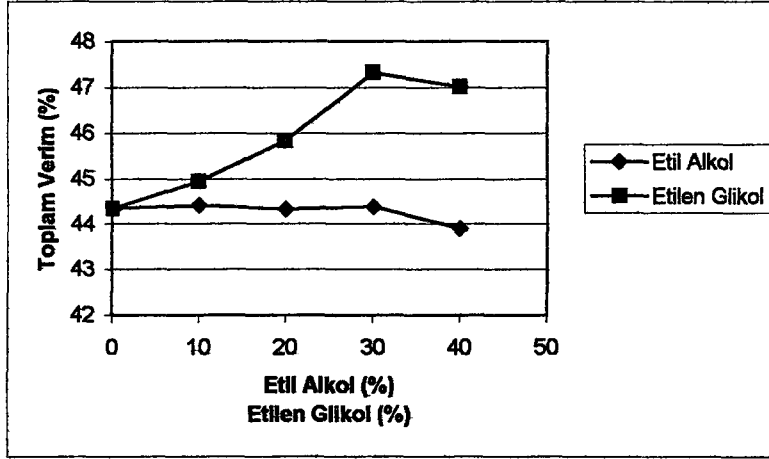
bu artış ve azalışlar, istatistiksel anlamda önemli olmayan deney hatası sınırları içerisinde kalabilecek bir değişimdir.

Etilen glikol oranının verim üzerine etkisini belirlemek için; sülfidite oranı %20, sıcaklık 170°C, pişirme süresi 80 dk. olarak sabit alındığında, etilen glikol oranı %10, %20, %30 ve %40 olarak değiştirilmesi sonucu elek verimi ve elek artığı oranındaki değişim Şekil 13'te gösterilmiştir.



Şekil 13. Etilen glikol oranının verim üzerine etkisi

%20 etilen glikol oranında %0.82'lik, %30 etilen glikol oranında ise %1.51'lik bir artış görülmüştür. %40 etilen glikol oranında ise elek veriminde %30 etilen glikol oranındaki verime göre %0.86 oranında bir azalma tespit edilmiştir. Şekil 14'den de görüleceği üzere en yüksek verim %30 oranında etilen glikol ilavesinde elde edilmiş olup elek verimi %46.91, elek artığı miktarı ise %0.415 olarak bulunmuştur. Etilen glikol oranı %30 olarak alındığında kontrol pişirmesi ile elde edilen elek verimine nazaran %6.72 oranında bir artış sağlanmıştır. Şekilden de görüleceği üzere elek veriminin %30 etilen glikol oranına kadar arttığı, %40 etilen glikol ilavesinde ise tekrar azaldığı tespit edilmiştir. Şekil 14'den de görüleceği üzere, klasik sülfat pişirme çözeltisine etilen glikol ilave edildiğinde etanol ilavesine nazaran daha yüksek verim değerlerinin elde edildiği açıkça görülmektedir. Böylece; klasik sülfat pişirme yöntemlerine etilen glikol ilavesinin daha iyi sonuçlar vereceğini söylemek mümkün olacaktır.



Şekil 14. Etil alkol ve etilen glikol oranının kontrol pişirmesine göre toplam verim üzerine etkisi

Yukarıda belirtilen şartlarda; %10, %20, %30, %40 etanol ve etilen glikol ilavelerinin verim üzerine etkisini karşılaştırmak amacıyla veri sayısının yetersiz olması nedeniyle ilk olarak nonparametrik bir test olan Wilcoxon testi uygulanmıştır. Yapılan bu teste ait sonuçlar Tablo 13'te görülmektedir. %0.068 önem düzeyi ile etanol ve etilen glikol ilaveli pişirmelerden elde edilen hamurlara ait verim değerleri arasında bir fark bulunamamıştır.

Tablo 13. Etil alkol ve etilen glikol oranının verim üzerine etkisini gösteren Wilcoxon testi (A:Etil alkol, B:Etilen glikol)

		N	Ortalama	Z	Önem Düzeyi
A-B	Negatif Sapma	0 <sup>a</sup>	0.00	-1.826 <sup>a</sup>	0.068
	Pozitif Sapma	4 <sup>b</sup>	2.50		
	Maksimum Sapma	4			

Ancak, verilere istatistiksel bir yöntem olan ve Wilcoxon testinin parametrik testlerdeki karşılığı olan bağımlı gruplarda t-testi de uygulanmıştır. Bu testin sonuçları Tablo 14'te gösterilmiştir. Bu sonuçlar incelendiğinde; etanol ve etilen glikol ilave edilmiş hamurlardan elde edilen verim değerleri arasında % 0.046 önem düzeyi ile fark bulunmuştur.

Tablo 14. Etil alkol ve etilen glikol oranının verim üzerine etkisini gösteren t-testi (A:Etil alkol, B:Etilen glikol)

	Ortalama	N	Standart Sapma	Standart Hata	t	df	Önem Düzeyi
A	44.2550	4	0.2390	0.1195			
B	46.2750	4	1.0993	0.5487			
A-B					-3.290	3	0.046

Bu istatistiksel değerlendirme ve bir önceki bölümde verilen Tablo 7'deki verim değerleri incelendiğinde; etilen glikol ilave edilmiş pişirmelerden elde edilen verim değerlerinin, etanol ilaveli pişirmelerden elde edilen verim değerlerine göre daha yüksek olduğu görülmektedir.

Özellikle etanol, etilen glikol ve sodyum glukonat gibi organik asitlerin büyük ölçüde seçiciliği artırdığı gözlenmiştir. Ancak ekonomik bir kazanç sağlaması için gerekli konsantrasyon miktarının oldukça yüksek olması gerekmektedir [83,84,85].

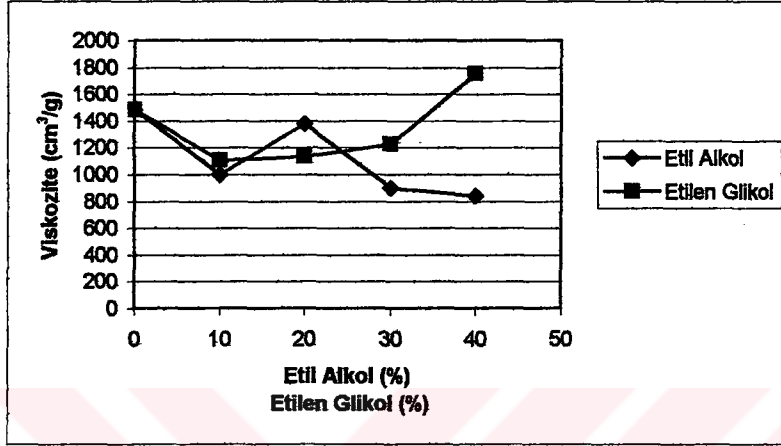
Etilen glikol ilaveli pişirmeden sonra siyah çözültiden ligninin geri kazanılması işlemi, bir buharlaştırma ve atık glikol çözültisinin seyreltik asitle işleme sokulması ile pratik bir şekilde yapılabilmektedir. Geri kazanılan lignin, düşük sıcaklıklarda jel yapıda bir materyal olduğundan süzülmesi imkansızdır. Fakat, yüksek sıcaklıklarda (>100 °C) lignin, ince partiküller halinde çöktürülür ve çok düşük etkiler sonucu süzülebilir. Ligninin çökmesi için optimum sıcaklık 50-60 °C'dir [86].

#### 4.3.2.2. Etanol ve Etilen Glikol Oranının Viskozite Üzerine Etkisi

Pişirme süresi 80 dak., aktif alkali oranı %18 olarak sabit tutulduğunda %10, %20, %30 ve %40 etanol ve etilen glikol oranlarında viskozite üzerindeki değişimi gösteren grafik Şekil 15'de verilmiştir. Şekil 15 incelenecek olursa %20 etil alkol oranına kadar viskozite değerinin arttığı %30 etil alkol ilavesinden sonra azaldığı görülmektedir.

Oysa, etilen glikol ilavesinde %10'dan %40'a doğru gidildikçe viskozitede dikkate değer bir artış saptanmıştır. Özellikle %40 etilen glikol oranında elde edilen 1754 cm<sup>3</sup>/g'lık viskozite değeri göze çarpmaktadır. Buradan klasik sülfat yöntemine değişik oranlarda etilen glikol ilavesinin etanol ilavesine göre çok daha etkili olacağını söylemek mümkün olacaktır. Çünkü, pişirme ortamına ilave edilen etilen glikol konsantrasyonu arttıkça viskozite değeri artmakta, ancak etanol ilaveli pişirmelerde ise bir dereceye kadar artış

göstermekte, daha sonra ise azalmaktadır. Kontrol pişirmesi ile mukayese edilecek olursa, yine etilen glikol ilavesinin etanol ilaveli pişirmelere göre viskozite üzerinde daha fazla etkili olduğunu söylemek mümkün olacaktır. Bu durum, etilen glikolün iyi bir seçiciliğe sahip olmasından ileri gelmektedir.



Şekil 15. Etanol ve etilen glikol oranının viskozite üzerine etkisi

Wilcoxon testi ve t testi sonuçları Tablo 15 ve Tablo 16'da verilmiştir.

Tablo 15. Etil alkol ve etilen glikol oranının viskozite üzerine etkisini gösteren Wilcoxon testi (A:Etil alkol, B:Etilen glikol)

		N	Ortalama	Z	Önem Düzeyi
A-B	Negatif Sapma	1 <sup>a</sup>	2.00	-1.095 <sup>a</sup>	0.273
	Pozitif Sapma	3 <sup>b</sup>	2.67		
	Maksimum Sapma	4			

Tablo 15'ten de görüleceği üzere %0.273 önem düzeyi ile yukarıda belirtilen etil alkol ve etilen glikol konsantrasyonları arasında farkların belirgin olmadığı görülmektedir. Yine Tablo 16'da t testine ait sonuçlar incelendiğinde %0.339 önem düzeyi ile her iki kimyasal arasında belirgin olmadığı bulunmuştur.

Tablo 16. Etil alkol ve etilen glikol oranının viskozite üzerine etkisini gösteren t-testi (A:Etil alkol, B:Etilen glikol)

	Ortalama	N	Standart Sapma	Standart Hata	t	df	Önem Düzeyi
A	1029.5000	4	242.6280	121.3140			
B	1305.7500	4	303.2715	151.6357			
A-B					-1.136	3	0.339

Yapılan bu istatistiksel hesaplamalar sonucunda elde edilen veriler arasında fark olmadığı belirlenmesine karşın, elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde verilerde önemli bir değişme olduğu görülmektedir. Çünkü, hamur viskozite değerleri arasında büyük bir standart sapma olduğu için test sonucunun belirgin çıkmaması normaldir.

Thring, bir çözücü ekstraksiyonu ile glikol ligninini damıtmıştır. Lignin ve fraksiyonları toplam hidroksil grupları ve metoksilin kararlılığı ile tanımlanmaktadır. Sözü edilen bu çalışmada <sup>13</sup>C NMR spektroskopisi kullanılmıştır. Ligninin %26'sının, etil asetatla çözülebilir düşük molekül ağırlıklı fraksiyondan meydana geldiği bulunmuştur. Bu fraksiyonun, diğer fraksiyonlara göre guayasil birimleri ve hidroksil grupları bakımından daha zengin olduğu tespit edilmiştir [87].

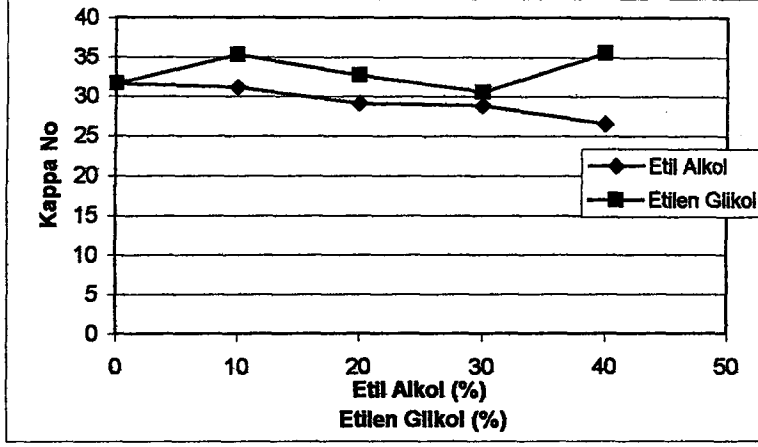
Kavak, huş ve kayın pişirmelerinde etilen glikol/çözelti oranı 5:1 alındığında; Rutkowski ve çalışma arkadaşları %48-65 arasında verime sahip olan hamurlar elde etmişlerdir. Kappa numaraları ise 10-63 arasında olup, parlaklık %50'den yukarıdır. En iyi sonuçlar, pişirme süresi 180 dak. ve 175-180 °C maksimum pişirme sıcaklığında %80 etilen glikolün sulu çözeltisi kullanıldığı zaman elde edilmiştir. Sonuçlar, pişirme çözeltisine %2 oranında sodyum bisüfit ilavesi ve kazandan bütün havanın boşaltılması ile daha çok iyileşmektedir [88].

Buna göre etilen glikolün viskozite üzerine olan olumlu etkisi, hamurun degradasyona karşı etilen glikol tarafından korunduğu, diğer bir ifade ile karbonhidratların indirgen uç gruplarının kararlı hale dönüştürülmüş olabileceğini söylemek mümkündür.

#### 4.3.2.3. Etanol ve Etilen Glikol Oranının Kappa Numarası Üzerine Etkisi

Pişirme süresi 80 dak., aktif alkali oranı %18 ve sülfidite %20 alınarak, etanol ve etilen glikol oranları %10, %20, %30 ve %40 konsantrasyonlarda değiştirilerek yapılan

pişirmelerden elde edilen hamurların kapa numaralarında meydana gelen değişim Şekil 16'da gösterilmektedir.



Şekil 16. Etanol ve etilen glikol oranının kapa numarası üzerine etkisi

Şekilde, etanol oranının %10, %20, %30 ve %40 olarak değiştirilmesiyle elde edilen kapa numaraları sırasıyla 31.15, 29.10, 28.86 ve 26.54 olarak bulunmuştur. Etilen glikol oranının %10, %20, %30 ve %40 olarak değiştirilmesiyle elde edilen kapa numaraları ise 35.31, 32.74, 30.54 ve 35.61 olarak bulunmuştur.

Etilen glikol kullanılarak yapılarak pişirmelerden elde edilen hamurların kapa numaraları etil alkol ilavesi ile yapılan pişirmelere göre biraz daha yüksek bulunmuştur. Bu durum, etil alkole göre etilen glikolün olumsuzluğu olarak ortaya çıkmaktadır.

Etil alkol oranının %10'dan %40'a çıkarılmasıyla kapa numaralarında bir azalma görülmüştür. En düşük kapa numarası %40 oranında elde edilmiş olup bu değer 26,54'tür. Oysa, kapa numarası etilen glikol oranı %30 oranına kadar azalmakta, %30'dan sonra ise tekrar artmaktadır. Bu durum, artan etilen glikol oranına bağlı olarak ortaya çıkan lignin çökmesine bağlanabilir.

Nonparametrik bir test olan Wilcoxon testi uygulandığında elde edilen sonuçlar Tablo 17'de verilmiştir. Buradan %0.068 önem düzeyi ile iki kimyasal madde arasında fark bulunamamıştır.

Tablo 17. Etil alkol ve etilen glikol oranının kapp numarası üzerine etkisini gösteren Wilcoxon testi (A:Etil alkol, B:Etilen glikol)

		N	Ortalama	Z	Önem Düzeyi
A-B	Negatif Sapma	0 <sup>a</sup>	0.00	-1.286 <sup>a</sup>	0.068
	Pozitif Sapma	4 <sup>b</sup>	2.50		
	Maksimum Sapma	4			

T testi ile elde edilen sonuçlar ise Tablo 18’de gösterilmektedir. %0.06 önem düzeyi ile yine iki kimyasal arasında belirgin bir fark görülmemektedir.

Tablo 18. Etil alkol ve etilen glikol oranının kapp numarası üzerine etkisini gösteren t testi (A:Etil alkol, B:Etilen glikol)

	Ortalama	N	Standart Sapma	Standart Hata	t	df	Önem Düzeyi
A	28.9125	4	1.8862	0.9431			
B	33.5500	4	2.3845	1.1922			
A-B					-2.952	3	0.06

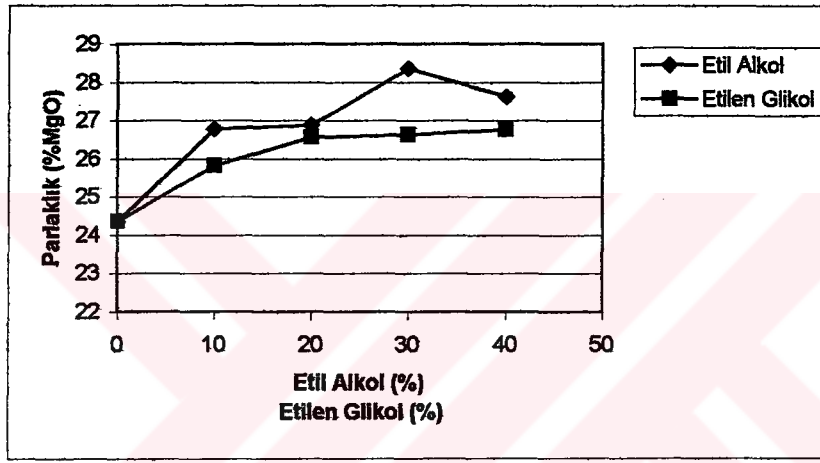
Thring ve arkadaşları H ve C NMR spektroskopu kullanarak glikol ligninlerini belirlemişlerdir. Ligninler ardışık bir çözücü ekstraksiyonu ile damıtılmaktadır. Yüksek molekül ağırlıklı fraksiyonlarda  $\beta$ -0-4 yan zincirine bağlı yapıların da bulunduğu tespit edilmiştir [89].

Yapraklı ağaçlardaki glikol lignininin %60’ından fazlası tetralin varlığında termal muamele ile sıvı ve gaz ürünlerine dönüştürülebilmektedir. Düşük sıcaklıktaki muamelelerde, siringil, guayasil, aromatik aldehytler ve ketonlar meydana gelmektedir. Yüksek sıcaklıklarda fenol, kateşol ve bunların metil ve etil türevleri yüksek yapılı ana monomerleri oluşturur. İnce bir şekilde parçalanmış kayın odunu veya testere talaşı iki evreli yöntemle lignin, hemiselüloz ve selüloza fraksiyonlanmıştır. İlk evre su buharı muamelesiyle yapılan otohizolizidir. Bu ilk ön muamele adımında hemiselülozların %90’ı, ligninin ise yaklaşık %20’si uzaklaştırılır. İkinci evre sulu etilen glikollü bir organosolv muamelesidir. Bu adımda saf selüloz fraksiyonu elde edilir [90].



#### 4.3.2.4. Etanol ve Etilen Glikol Oranının Parlaklık Üzerine Etkisi

%10, %20, %30 ve %40 etil alkol ve etilen glikol oranlarından elde edilen parlaklık değerlerine ait sonuçlar Şekil 17'de verilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere etanol ilaveli pişirmelerden elde edilen test kağıtlarının parlaklık değerleri sırasıyla 26.80, 26.83, 28.36 ve 27.63 %BaSO<sub>4</sub> olarak tespit edilmiştir. En yüksek parlaklık değeri %30 etil alkol kullanımında 28.36 %BaSO<sub>4</sub>; en düşük parlaklık değeri ise %10 etil alkol kullanımında 26.80 %BaSO<sub>4</sub> olarak ölçülmüştür.



Şekil 17. Etanol ve etilen glikol oranının parlaklık üzerine etkisi

Etilen glikol oranının değiştirilmesi ile parlaklık üzerinde meydana gelen değişim incelendiğinde, etilen glikol oranının artırılması ile elde edilen parlaklık değerleri sırasıyla 25.83, 26.56, 26.63 ve 26.76 % BaSO<sub>4</sub> olarak tespit edilmiştir. En yüksek parlaklık değeri %40 etilen glikol oranında elde edilmiş olup bu değer 26.76 % BaSO<sub>4</sub>'tır. Hem etil alkol hem de etilen glikol ilaveli pişirmelerden elde edilen parlaklık değerleri kontrol pişirmesinden elde edilen parlaklık değerine göre oldukça yüksek bulunmuştur.

Şekil 17 incelendiğinde etanol oranının artmasıyla hamurların parlaklık değerlerinin de arttığı görülmektedir. Bunun da muhtemel sebebi, etanol oranının artması ile birlikte hamur içerisindeki ligninin uzaklaştırılmasının daha etkin bir şekilde gerçekleştirilmesidir.

Wilcoxon testinden elde edilen sonuçlar Tablo 19'da verilmiştir. Tablodan da görüleceği üzere her iki kimyasal madde arasında %0.068 önem düzeyi ile belirgin bir fark bulunamamıştır.

Tablo 19. Etil alkol ve etilen glikol oranının parlaklık üzerine etkisini gösteren Wilcoxon testi (A:Etil alkol, B:Etilen glikol)

		N	Ortalama	Z	Önem Düzeyi
A-B	Negatif Sapma	4 <sup>a</sup>	2.50	-1.286 <sup>a</sup>	0.068
	Pozitif Sapma	0 <sup>b</sup>	0.00		
	Maksimum Sapma	4			

Tablo 20. Etil alkol ve etilen glikol oranlarının parlaklık üzerine etkisini gösteren t testi (A:Etil alkol, B:Etilen glikol)

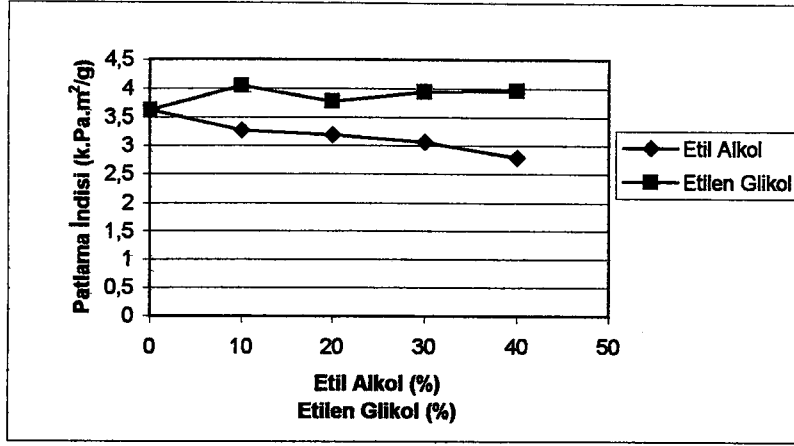
	Ortalama	N	Standart Sapma	Standart Hata	t	df	Önem Düzeyi
A	27.4050	4	0.7437	0.3719			
B	26.4450	4	0.4183	0.2091			
A-B					3.204	3	0.049

Tablo 20’de ise Wilcoxon testine göre daha hassas olan t testi uygulanmış olup, etanol ve etilen glikol ilaveli pişirmelere ait test kağıtlarının parlaklık değerleri arasında %0.049 önem düzeyi ile fark bulunmuştur.

#### 4.3.2.5. Etanol ve Etilen Glikol Oranının Patlama İndisi Üzerine Etkisi

%10, %20, %30, %40 etil alkol oranlarında patlama indisi üzerindeki değişim Şekil 18’de verilmiştir. Kontrol pişirmesine göre düşük sonuçlar elde edilmiş olup %10’dan %40’a doğru gittikçe azalan patlama indisi değerleri elde edilmiştir. Bu değerler sırasıyla 3.27, 3.19, 3.06 ve 2.79 k.Pa.m<sup>2</sup>/g olup, en yüksek patlama indisi değeri 3.27 k.Pa.m<sup>2</sup>/g olan %10 etil alkol oranında elde edilmiştir.

Değişen etilen glikol oranlarında elde edilen patlama indisi değerleri ise sırasıyla 4.05, 3.78, 3.94, 3.97 k.Pa.m<sup>2</sup>/g’dir. Buna göre, etilen glikolün patlama indisi üzerine bir olumsuz etkisi bulunmazken, etil alkolün patlama indisini olumsuz etkilediği açıktır.



Şekil 18. Etanol ve etilen glikol oranının patlama indisi üzerine etkisi

Yukarıda belirtilen oranlardaki etanol ve etilen glikol ilaveli pişirmelerden elde edilen test kağıtlarının patlama indisi üzerine etkisini istatistiksel anlamda belirlemek amacıyla veri sayısının az olması nedeniyle Tablo 21’de görülen Wilcoxon testi yapılmış olup, bu testte %0.068 önem düzeyi ile iki kimyasal arasında belirgin bir fark olmadığı saptanmıştır. Ancak bu test nonparametrik bir test olduğu için bu testin parametrik testlerdeki karşılığı olan t testinin uygulanması gerekli görülmüştür. Bu t testine ait sonuçlar Tablo 22’de verilmektedir.

Tablo 21. Etil alkol ve etilen glikol oranının patlama indisi üzerine etkisini gösteren Wilcoxon testi (A:Etil alkol, B:Etilen glikol)

		N	Ortalama	Z	Önem Düzeyi
A-B	Negatif Sapma	0 <sup>a</sup>	0.00	-1.286 <sup>a</sup>	0.068
	Pozitif Sapma	4 <sup>b</sup>	2.50		
	Maksimum Sapma	4			

Tablo 22’de görüleceği üzere etanol ve etilen glikol ilaveli pişirmelere ait test kağıtlarının patlama indisi değerleri arasında %0.006 önem düzeyi ile fark bulunmuştur. Şekil 18’den de etilen glikol ilaveli pişirmelerden elde edilen hamurlara ait test kağıtlarının patlama indisi değerlerinin, etanol ilaveli pişirmelere göre daha yüksek olduğu açıkça görülmektedir.

Tablo 22. Etil alkol ve etilen glikol oranının patlama indisi üzerine etkisini gösteren t testi (A:Etil alkol, B:Etilen glikol)

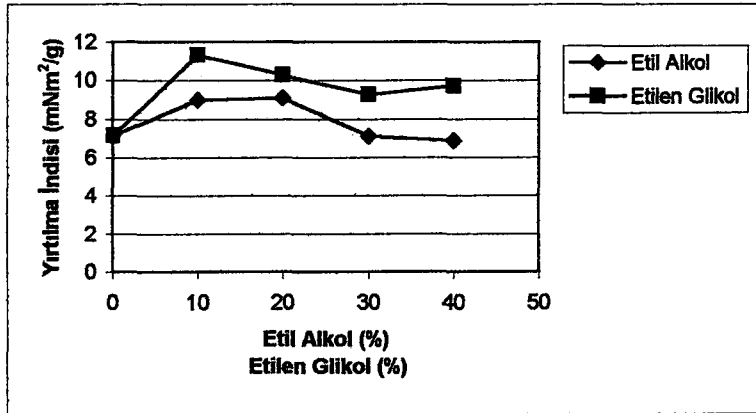
	Ortalama	N	Standart Sapma	Standart Hata	t	df	Önem Düzeyi
A	3.0775	4	0.2103	0.1051			
B	3.9350	4	0.1133	0.05664			
A-B					-6.961	3	0.006

#### 4.3.2.6. Etanol ve Etilen Glikol Oranının Yırılma İndisi Üzerine Etkisi

Etil alkol ve etilen glikol oranlarının %10, %20, %30, %40 olarak değiştirilmesi ile yırılma indisinde meydana gelen değişim Şekil 19'da gösterilmektedir. Şekil 19'da görüldüğü üzere etil alkol oranları ile test kağıtlarının yırılma indislerinin değişim durumu göz önüne alınarak yapılan değerlendirmelerde 9,10 mN.m<sup>2</sup>/g olan en yüksek yırılma indisi değeri %20 etil alkol oranında, 6,88 mN.m<sup>2</sup>/g olan en düşük yırılma indisi değeri ise %40 etil alkol oranında elde edilmiştir.

Etilen glikol oranlarının yırılma indisi üzerine etkisini saptamak amacıyla verilen Şekil 20 incelendiğinde yırılma indisi değerleri sırasıyla 11.33, 10.27, 9.27, 9.71 mN.m<sup>2</sup>/g olup en yüksek değer %10 etilen glikol oranında elde edilmiştir.

Etanol ve etilen glikollü pişirmelerden elde edilen hamurlara ait yırılma indisi değerleri, şekilden de görüleceği üzere kontrol pişirmesine nazaran oldukça yüksek bulunmuştur.



Şekil 19. Etanol ve etilen glikol oranının yırılma indisi üzerine etkisi

Wilcoxon testi ve t testine ait sonuçlar Tablo 23 ve Tablo 24'te gösterilmektedir. Wilcoxon testinde etanol ve etilen glikol ilaveli pişirmeler arasında %0.068 önem düzeyi ile belirgin bir fark bulunamamıştır.

Tablo 23. Etil alkol ve etilen glikol oranının yırtılma indisi üzerine etkisini gösteren Wilcoxon testi (A:Etil alkol, B:Etilen glikol)

A-B		N	Ortalama	Z	Önem Düzeyi
	Negatif Sapma	0 <sup>a</sup>	0.00	-1.286 <sup>a</sup>	0.068
	Pozitif Sapma	4 <sup>b</sup>	2.50		
	Maksimum Sapma	4			

Tablo 24. Etil alkol ve etilen glikol oranının yırtılma indisi üzerine etkisini gösteren t testi (A:Etil alkol, B:Etilen glikol)

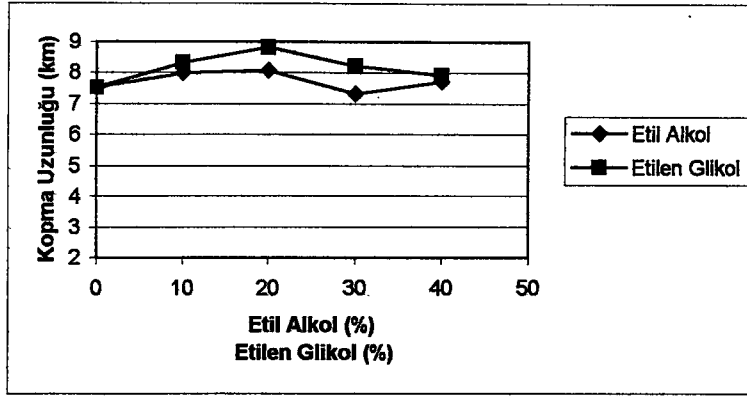
	Ortalama	N	Standart Sapma	Standart Hata	t	df	Önem Düzeyi
A	8.0250	4	1.1936	0.5968			
B	10.1450	4	0.8897	0.4449			
A-B					-6.103	3	0.009

T-testinde ise iki kimyasal madde arasında %0.009 önem düzeyi ile test kağıtlarının yırtılma indisleri arasında belirgin bir fark gözlenmiştir. Bu fark, Şekil 19'da da açıkça görülmektedir. Bu durum, etilen glikolün etil alkole göre daha iyi bir seçiciliğe sahip olduğunu göstermektedir.

#### 4.3.2.7. Etanol ve Etilen Glikol Oranının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi

Etil alkol ve etilen glikol oranlarının %10, %20, %30, %40 olarak değiştirilmesiyle yapılan pişirmelerden elde edilen hamurlara ait test kağıtlarının kopma uzunluğunda görülen değişim Şekil 20'de gösterilmiştir.

Şekilden de anlaşılacağı üzere etil alkol ilavelerinde elde edilen değerler sırayla 7.99, 8.07, 7.31, 7.71 km'dir. Bu değerler kontrol pişirmesi ile mukayese edildiğinde aradaki farkın çok yüksek olmadığı görülmektedir.



Şekil 20. Etanol ve etilen glikol oranının kopma uzunluğu üzerine etkisi

Etilen glikol ilaveli pişirmelerden elde edilen hamurlara ait test kağıtlarının kopma uzunluğu değerleri 8.33, 8.84, 8.21, 7.92 km olarak bulunmuştur. En yüksek kopma uzunluğu değeri %20 etilen glikol ilavesinde elde edilmiştir. Ayrıca, etilen glikol ilaveli pişirmelerden elde edilen kopma uzunluğu değerleri kontrol pişirmesinden elde edilen kopma uzunluğu değerine nazaran oldukça yüksektir.

Daha önce belirtilen şartlarda elde edilen etil alkol ve etilen glikol ilaveli pişirmelere ait test kağıtlarının kopma uzunluğu değerlerinin istatistiksel karşılaştırılması amacıyla ilk önce Wilcoxon testi uygulanmış olup, bu teste ait sonuçlar Tablo 25'te verilmiştir. Bu testte %0.068 önem düzeyi ile iki kimyasal arasında belirgin bir fark görülmüştür. Ayrıca, daha hassas olan t testi sonuçları Tablo 26'da gösterilmektedir. Tablodan da görüleceği üzere etil alkol ve etilen glikol ilaveli pişirmelere ait test kağıtlarının kopma uzunluğu değerleri arasında %0.044 önem düzeyi ile fark bulunmuştur. Bu durumda, etilen glikolün etil alkole göre daha iyi seçiciliğe sahip olduğu görülmektedir.

Tablo 25. Etil alkol ve etilen glikol oranının kopma uzunluğu üzerine etkisini gösteren Wilcoxon testi (A: Etil alkol, B: Etilen glikol)

A-B		N	Ortalama	Z	Önem Düzeyi
A-B	Negatif Sapma	0 <sup>a</sup>	0.00	-1.286 <sup>a</sup>	0.068
	Pozitif Sapma	4 <sup>b</sup>	2.50		
	Maksimum Sapma	4			

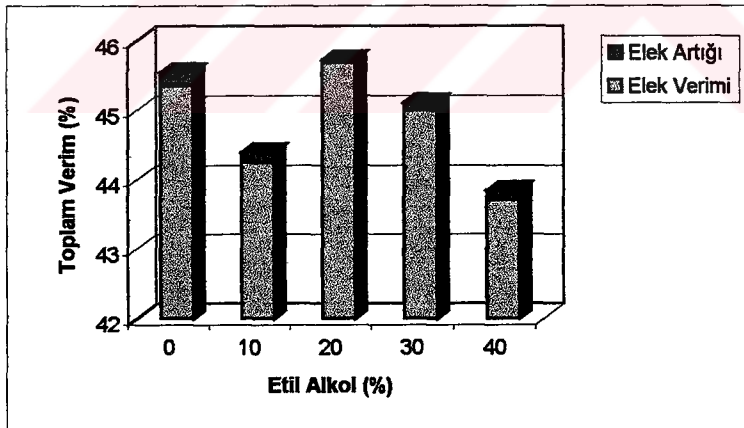
Tablo 26. Etil alkol ve etilen glikol oranının kopma uzunluğu üzerine etkisini gösteren t testi (A:Etil alkol, B:Etilen glikol)

	Ortalama	N	Standart Sapma	Standart Hata	t	df	Önem Düzeyi
A	7.7700	4	0.3433	0.1717			
B	8.3250	4	0.3841	0.1920			
A-B					-3.444	3	0.044

### 4.3.3. Antrakinon ve Değişik Oranlarda Etil Alkol ile Etilen Glikol Kullanılarak Modifiye Edilen Sülfat Yönteminden Elde Edilen Hamurların Bazı Özellikleri Üzerine Pişirme Koşullarının Etkisi

#### 4.3.3.1. Etanol ve Etilen Glikol Oranının Verim Üzerine Etkisi

%10, %20, %30 ve %40 konsantrasyonlarda etanol ve etilen glikol ilaveli sülfat pişirmelerinin her birine %0.5 oranında antrakinon ilavesi yapıldığı takdirde elde edilen toplam verim üzerinde meydana gelen değişim Şekil 21’de verilmiştir.



Şekil 21. %0.5 antrakinon ilavesinde etanol oranının değiştirilmesi ile elek verimi ve elek artığı miktarındaki değişim

Şekil 21’den görüleceği üzere %10, %20, %30 ve %40 etanol oranlarının her birine %0.5 antrakinon ilavesi yapıldığında en yüksek elek verimi %20 etanol konsantrasyonunda elde edilmiştir. Etanol oranı %10’dan %20’ye çıkarıldığında elek veriminde % 1.43 oranında bir artış sağlanmıştır. Etanol oranı %30 ve %40’a çıkarıldığında ise elek verimi

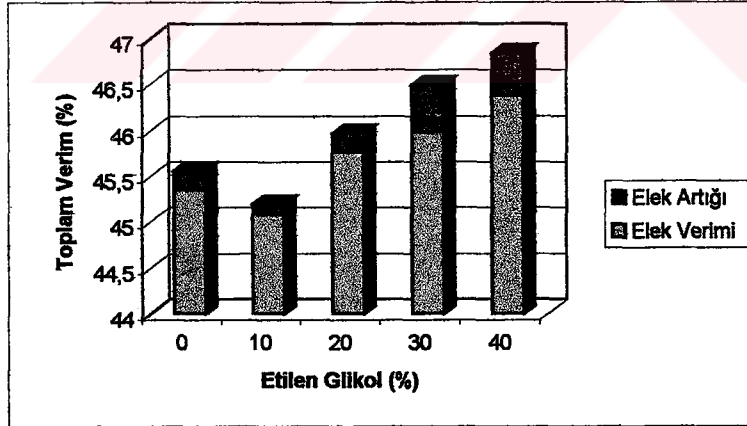


oranında bir önceki pişirmenin verimine göre sırasıyla %0.68, % 1.29 oranında bir azalma görülmüştür.

Antrakinin bulunan ve etanol kullanılarak yapılan pişirmelerin verimleri karşılaştırıldığında etanol oranı %20 olan pişirmeden elde edilen elek verimi diğer etanol oranları ile mukayese edildiğinde en yüksek (% 45.68), elek artığı miktarı ise % 0.048 olarak en düşük bulunmuştur. Verimde ortaya çıkan bu artış, etil alkolün karbonhidratları koruması sonucu ortaya çıkmış olabilir.

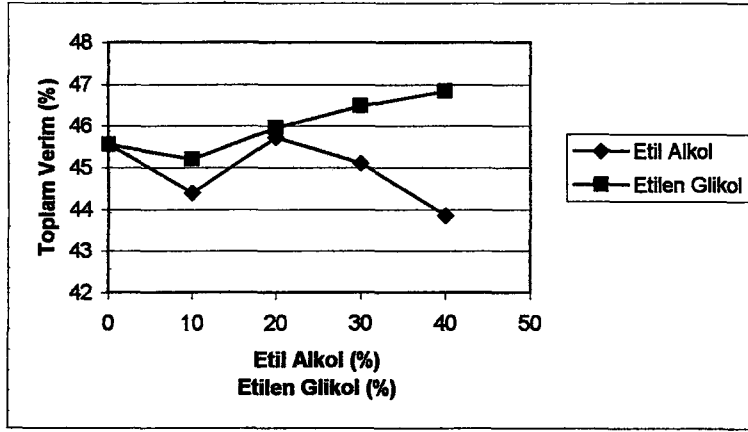
Etilen glikol oranının verim üzerine etkisini belirlemek için; sülfidite oranı %20, sıcaklık 170°C, pişirme süresi 80 dk. ve her bir pişirmeye %0.5 antrakinin ilavesi yapıldığında etilen glikol oranı %10, %20, %30, %40 olarak değiştirilmesi sonucu elek verimi ve elek artığı oranındaki değişim Şekil 22’de gösterilmiştir.

Etilen glikol oranı %40’a doğru artırıldığında elek veriminde gözle görülür bir artış sağlanmıştır. Sırasıyla elek verimindeki artış bir öncekiye göre % 0.68, % 0.22, % 0.4 olarak gerçekleşmiştir. Bu sonuçlardan anlaşılacağı üzere; etilen glikollü pişirmelere % 0.5 antrakinin ilavesi durumunda %0.5 antrakinin ilaveli etanol pişirmelerine oranla daha yüksek elek verimleri elde edilmiştir.



Şekil 22. %0.5 antrakinin ilavesinde etilen glikol oranının değiştirilmesi ile elek verimi ve elek artığı miktarındaki değişim

Aynı zamanda Şekil 23’ten görüleceği üzere, antrakinin ilaveli kontrol pişirmesiyle karşılaştırıldığında da elek veriminde ve toplam verimde artış olduğu saptanmıştır. Bu durum, etilen glikolün etil alkole göre daha iyi bir koruyucu olmasının doğal sonucu olabilir.



Şekil 23. Etil alkol ve etilen glikol oranlarının kontrol pişirmesine göre toplam verim üzerine etkisi

Wilcoxon testine ait sonuçlar Tablo 27’de görülmektedir. Tablo 27’den de görüleceği üzere %0.5 antrakınon ilaveli edilmiş yukarıda belirtilen konsantrasyonlarda etanol ve etilen glikollü pişirmelerden elde edilen verim değerleri arasında %0.068 önem düzeyi ile bir fark bulunamamıştır. Ancak, Wilcoxon testine göre daha hassas bir istatistiksel yöntem olan bağımlı gruplarda t testi uygulanmıştır. Bu testin sonuçları ise Tablo 28’de gösterilmektedir.

Tablo 27. Etanol ve etilen glikol oranının verim üzerine etkisini gösteren Wilcoxon testi (A:Etil alkol, B:Etilen glikol)

		N	Ortalama	Z	Önem Düzeyi
A-B	Negatif Sapma	0 <sup>a</sup>	0.00	-1.826 <sup>a</sup>	0.068
	Pozitif Sapma	4 <sup>b</sup>	2.50		
	Maksimum Sapma	4			

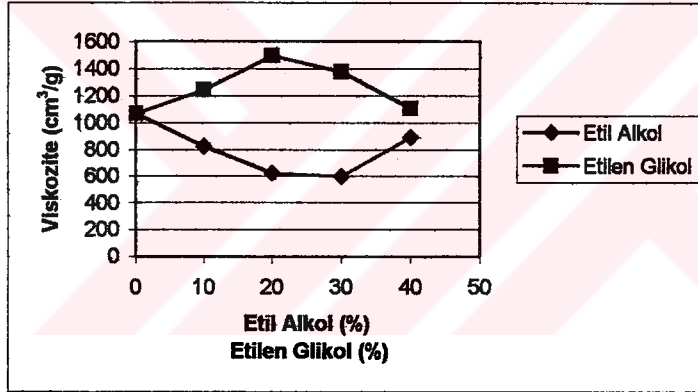
Tablo 28 incelendiğinde; etanol ve etilen glikol ilaveli pişirmelerden elde edilen verim değerleri arasında %0.106 önem düzeyi ile yine fark bulunamamıştır. Yapılan bu istatistiksel hesaplamalar sonucunda elde edilen veriler arasında fark olmadığı belirlenmesine karşın, elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde verilerde önemli bir değişme olduğu Şekil 24’de açıkça görülmektedir.

Tablo 28. Etil alkol ve etilen glikol oranının verim üzerine etkisini gösteren t testi (A:Etil alkol, B:Etilen glikol)

	Ortalama	N	Standart Sapma	Standart Hata	t	df	Önem Düzeyi
A	44.7675	4	0.8183	0.4092			
B	46.1225	4	0.7135	0.3568			
A-B					-2.287	3	0.106

#### 4.3.3.2. Etanol ve Etilen Glikol Oranının Viskozite Üzerine Etkisi

Etanol ve etilen glikol oranları %10, %20, %30 ve %40 konsantrasyonlarda değiştirilerek, aktif alkali oranı %18, sülfidite %20 ve sıcaklık 170°C olarak sabit tutulduğunda viskozite üzerinde meydana gelen değişim Şekil 24'te görülmektedir.



Şekil 24. Etanol ve etilen glikol oranının viskozite üzerine etkisi

Şekil 24 incelendiğinde etanol ilaveli pişirmelerde sırayla 821, 621, 598 ve 890 cm<sup>3</sup>/g viskozite değerleri elde edilmiş olup, %30 etanol oranına kadar viskozite değerinin düştüğü, bundan sonraki %40 etanol ilavesinde ise arttığı gözlenmiştir. Ancak, bu yeniden yükselişi söylemek için daha fazla deneme yapılması faydalı olacaktır. Kaldı ki bu artışın deney hataları sonucu oluşmuş olabileceği de muhtemeldir. %10, %20, %30 ve %40 etilen glikol oranlarında elde edilen viskozite değerleri sırayla 1243, 1496, 1374 ve 1101 cm<sup>3</sup>/g'dır.

Şekilden de görüleceği üzere etilen glikol oranı %20'ye kadar artırıldığında viskozite değeri artmakta, etilen glikol oranı %40'a çıktığında ise viskozite değeri düşmektedir. Buradan etilen glikol ilaveli pişirmelere ait sonuçlar etanol ilaveli pişirmelerden elde

edilen verilerle karşılaştırıldığında daha yüksek oranlarda viskozite değerleri göze çarpmaktadır. Şekil 26'dan da görüleceği üzere, kontrol pişirmeleri ile karşılaştırıldığında etanollü denemelere ait viskozite değerleri daha düşük iken etilen glikolde sağlanan artış hem kontrol denemesinden hem de etil alkolden daha yüksek bulunmuştur.

Wilcoxon testi ve t testi sonuçları Tablo 29 ve Tablo 30'da verilmiştir. Tablo 29 incelendiğinde; etanol ve etilen glikol ilaveli pişirmelerden elde edilen viskozite değerleri arasında %0.068 önem düzeyi ile fark bulunamamıştır.

Tablo 30'da ise daha hassas olan t testi sonuçlarından da görüleceği üzere %0.034 önem düzeyi ile iki kimyasal arasında belirgin bir fark elde edilmiştir.

Tablo 29. Etil alkol ve etilen glikol oranının viskozite üzerine etkisini gösteren Wilcoxon testi (A:Etil alkol, B:Etilen glikol)

		N	Ortalama	Z	Önem Düzeyi
A-B	Negatif Sapma	0 <sup>a</sup>	0.00	-1.826 <sup>a</sup>	0.068
	Pozitif Sapma	4 <sup>b</sup>	2.50		
	Maksimum Sapma	4			

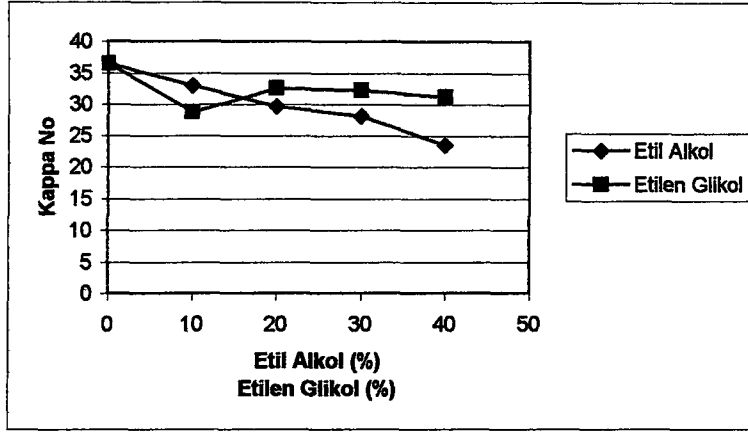
Tablo 30. Etil alkol ve etilen glikol oranının viskozite üzerine etkisini gösteren t testi (A:Etil alkol, B:Etilen glikol)

	Ortalama	N	Standart Sapma	Standart Hata	t	df	Önem Düzeyi
A	732.5000	4	145.0988	72.5494			
B	1303.5000	4	169.9931	84.9966			
A-B					-3.697	3	0.034

#### 4.3.3.3. Etanol ve Etilen Glikol Oranının Kappa Numarası Üzerine Etkisi

Aktif alkali oranı %18, sülfidite %20, antrakinin oranı %0.5 ve sıcaklık 170°C olarak sabit tutularak, etanol ve etilen glikol oranları %10, %20, %30 ve %40 olarak değiştirildiğinde elde edilen kappa numaralarına ait değişim Şekil 25'de gösterilmektedir.

%10 etanol ilavesinde 33.03, %20 etanol ilavesinde 29.70, %30 etanol ilavesinde 28.14 ve %40 etanol ilavesinde ise 23.47 kappa numaraları elde edilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere etanol oranı arttıkça kappa numarasının azaldığı tespit edilmiştir.



Şekil 25. Etanol ve etilen glikol oranının kappa numarası üzerine etkisi

%10 etilen glikol oranında 28.75 olan kappa numarası, etilen glikol oranı %20'ye çıkarıldığında 32.61'e çıkmaktadır. Etilen glikol oranı %40'a doğru artırıldığında ise kappa numarasında bir azalma görülmektedir.

Veri sayısının yetersiz olmasından dolayı ilk olarak Wilcoxon testi yapılmış olup, bu teste ait sonuçlar Tablo 31'de verilmektedir. Buradan da görüleceği üzere iki kimyasal madde arasında %0.465 önem düzeyi ile fark bulunmamaktadır. Tablo 32'de ise t testi yapılmış olup bu testin sonucunda da iki kimyasal madde arasında yine %0.375 önem düzeyi ile fark bulunamamıştır.

Tablo 31. Etil alkol ve etilen glikol oranının kappa numarası üzerine etkisini gösteren Wilcoxon testi (A:Etil alkol, B:Etilen glikol)

A-B		N	Ortalama	Z	Önem Düzeyi
	Negatif Sapma	1 <sup>a</sup>	3.00	-7.30 <sup>a</sup>	0.465
	Pozitif Sapma	3 <sup>b</sup>	2.33		
	Maksimum Sapma	4			

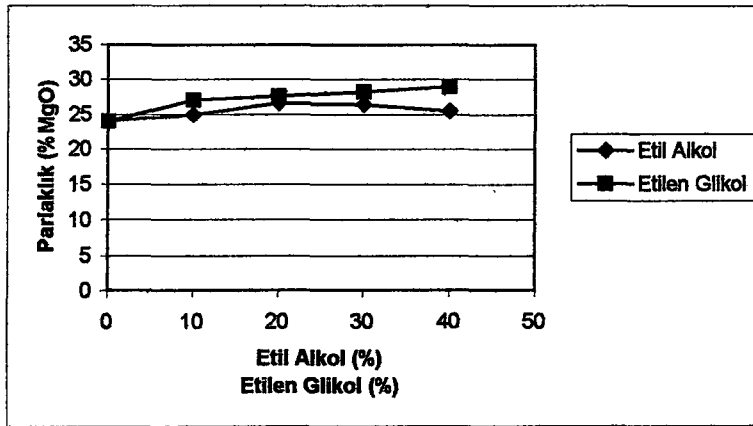
Tablo 32. Etil alkol ve etilen glikol oranının kappa numarası üzerine etkisini gösteren t testi (A:Etil alkol, B:Etilen glikol)

	Ortalama	N	Standart Sapma	Standart Hata	t	df	Önem Düzeyi
A	28.5850	4	3.9733	14.9867			
B	31.2100	4	1.7353	0.8677			
A-B					-1.039	3	0.375

Gast ve arkadaşları, monohidroksi ve polihidroksi alkollerin pişirme üzerine etkilerini araştırmışlardır. Etilen glikol ve n-bütanol kullanımı umut verici olarak görülmektedir. Etilen glikol ilaveli pişirmelerde delignifikasyonu hızlandırmak için ortama  $Al_2(SO_4)_3$  veya  $AlCl_3$  katalizör olarak ilave edilmiştir [91]. Kontrol pişirmesiyle etilen glikol ve etanol ilavesi yapılan denemeler karşılaştırıldığında, kapa numarasının en düşük etanol, en yüksek ise etilen glikol ilaveli denemeden elde edildiği saptanmıştır.

#### 4.3.3.4. Etanol ve Etilen Glikol Oranının Parlaklık Üzerine Etkisi

Etil alkol oranlarının her birisine %0.5 antrakinon ilavesi yapıldığında parlaklık değerleri Şekil 26'dan da görüleceği üzere sırasıyla 25.03, 26.60, 26.43, 25.5 %BaSO<sub>4</sub> olarak bulunmuştur. Hamur parlaklığı 26.60 % BaSO<sub>4</sub> değeri ile %20 etil alkol ilaveli pişirmede maksimum olmaktadır. Etilen glikol ilaveli pişirmelere %0.5 antrakinon ilavesi durumunda elde edilen değerler sırasıyla 27.13, 27.66, 28.83, 29.06 % BaSO<sub>4</sub>'tır. En yüksek değer yine %40 etilen glikol oranında elde edilmiş olup bu değer 29.06 %BaSO<sub>4</sub>'tır. Şekilden de görüleceği üzere, pişirme çözeltisine etilen glikol ilavesi yapıldığı durumda %10'dan %40'a doğru gidildikçe parlaklık değerinde meydana gelen artış göze çarpmaktadır. %0.5 antrakinon ilaveli hem etanol hem de etil alkol ilaveli pişirmelerden elde edilen parlaklık değerleri kontrol pişirmesinden elde edilen parlaklık değerine nazaran daha yüksek olmaktadır.



Şekil 26. Etanol ve etilen glikol oranının parlaklık üzerine etkisi



Wilcoxon testinin sonuçları Tablo 33'te gösterilmektedir. Daha hassas bir istatistiksel yöntem olan t testi uygulandığında elde edilen sonuçlar ise Tablo 34'de görülmektedir.

Tablo 33. Etil alkol ve etilen glikol oranının parlaklık üzerine etkisini gösteren Wilcoxon testi (A:Etil alkol, B:Etilen glikol)

		N	Ortalama	Z	Önem Düzeyi
A-B	Negatif Sapma	0 <sup>a</sup>	0.00	-1.826 <sup>a</sup>	0.068
	Pozitif Sapma	4 <sup>b</sup>	2.50		
	Maksimum Sapma	4			

Tablo 34. Etil alkol ve etilen glikol oranının parlaklık üzerine etkisini gösteren t testi (A:Etil alkol, B:Etilen glikol)

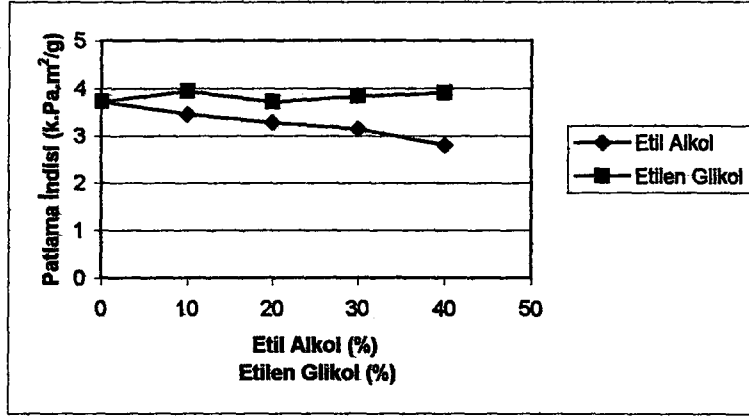
	Ortalama	N	Standart Sapma	Standart Hata	t	df	Önem Düzeyi
A	25.8900	4	0.7500	0.3750			
B	28.0450	4	0.8360	0.4180			
A-B					-4.147	3	0.025

Bu istatistiksel değerlendirmede; antrakinin ilaveli, etanol ve etilen glikol pişirmelerine ait test kağıtlarının parlaklık değerleri arasında %0.025 önem düzeyi ile belirgin farklar gözlenmiştir. Bu durum, daha önce Tablo 8'de de açıkça görülmektedir.

#### 4.3.3.5. Etanol ve Etilen Glikol Oranının Patlama İndisi Üzerine Etkisi

%0.5 antrakinin ilaveli, etanol ve etilen glikol ilaveli pişirmelere ait test kağıtlarının kopma uzunluğu değerleri Şekil 27'de gösterilmektedir. %0.5 antrakinin ilavesinde etanol ilaveli pişirmelerden elde edilen patlama indisi değerleri sırasıyla 3.46, 3.28, 3.15, 2.81 k.Pa.m<sup>2</sup>/g olup en yüksek değer %10 etil alkol oranında elde edilmiştir. %10, %20, %30, %40 etilen glikol oranları ile yapılan pişirmelerin her birine %0.5 antrakinin ilavesi yapıldığı takdirde ise elde edilen patlama indisi değerleri 3.94, 3.71, 3.83, 3.90 k.Pa.m<sup>2</sup>/g olup en yüksek patlama indisi değeri %10 etilen glikol ilavesinde elde edilmiştir. Etil alkol ilaveli pişirmelerden elde edilen patlama indisi değerleri, kontrol pişirmesinden elde edilen patlama indisi değerinden daha düşüktür. Ancak, şekilden de görüleceği üzere pişirme

çözeltisine etilen glikol ilavesi kontrol pişirmesine göre daha yüksek patlama indisi değerleri vermektedir. Buradan, kağıdın fiziksel özellikleri açısından etilen glikolün etil alkole göre daha uygun bir kimyasal madde olduğunu söylemek mümkün olmaktadır.



Şekil 27. Etanol ve etilen glikol oranının patlama indisi üzerine etkisi

Tablo 35. Etil alkol ve etilen glikol oranının patlama indisi üzerine etkisini gösteren Wilcoxon testi (A:Etil alkol, B:Etilen glikol)

A-B	N	Ortalama	Z	Önem Düzeyi
Negatif Sapma	0 <sup>a</sup>	0.00	-1.826 <sup>a</sup>	0.068
Pozitif Sapma	4 <sup>b</sup>	2.50		
Maksimum Sapma	4			

Tablo 36. Etil alkol ve etilen glikol oranının patlama indisi üzerine etkisini gösteren t testi (A:Etil alkol, B:Etilen glikol)

	Ortalama	N	Standart Sapma	Standart Hata	t	df	Önem Düzeyi
A	3.1750	4	0.2745	0.1373			
B	3.8450	4	0.1008	0.05041			
A-B					-4.465	3	0.021

Wilcoxon testi yapılmış olup, Tablo 35'ten de görüleceği üzere iki kimyasal arasında %0.068 önem düzeyi ile fark bulunamamıştır. Parametrik bir test olan t testi sonuçları ise Tablo 36'da görülmektedir.

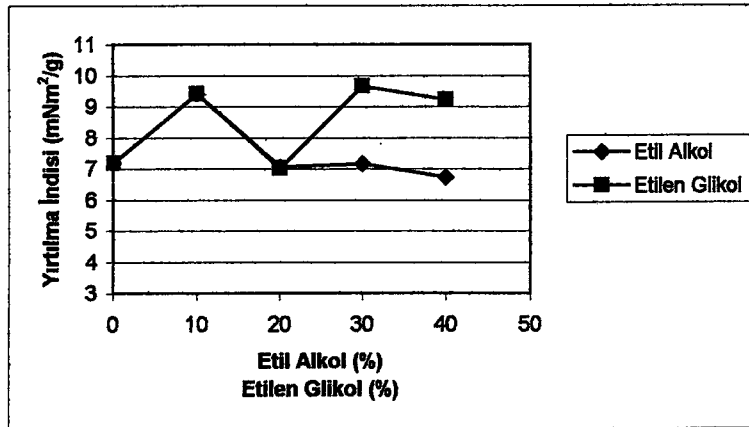
Tablo 36'daki t testi sonucuna göre %0.5 antrakinon ilaveli, yukarıda belirtilen oranlarda etanol ve etilen glikollü pişirmelere ait patlama indisi değerleri arasında %0.021 önem düzeyi ile fark görülmektedir. Bu durum, Şekil 31'den de açıkça görülmektedir. Etilen glikol ilaveli pişirmelerden elde edilen test kağıtlarının patlama indisi değerleri, etanol ilaveli pişirmelerden elde edilen test kağıtlarının patlama indisi değerlerine nazaran daha yüksektir.

#### 4.3.3.6. Etanol ve Etilen Glikol Oranının Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi

%0.5 antrakinon ilavesinde etanol ve etilen glikol oranının yırtılma indisi üzerine etkisini gösteren grafik Şekil 28'de gösterilmektedir. %10, %20, %30, %40 etil alkollü pişirmelere %0.5 antrakinon ilavesi yapıldığı takdirde bulunan yırtılma indisi değerleri 9,41, 7,07, 7,16, 6,73 mN.m<sup>2</sup>/g'dır. En yüksek yırtılma indisi şekilden de anlaşılacağı üzere %10 etil alkol oranında; en düşük yırtılma indisi değeri ise %40 etilen glikol ilavesinde elde edilmiştir.

Etilen glikollü pişirmelere % 0.5 antrakinon ilave edildiğinde ise elde edilen yırtılma indisi değerleri 9.41, 7.03, 9.67, 9.22 mN.m<sup>2</sup>/g'dır. En yüksek yırtılma indisi %30 etilen glikol oranında elde edilmiş olup bu değer 9.67 mN.m<sup>2</sup>/g'dır.

%10 etil alkol ve %10 etilen glikol ilavelerinde aynı değerler elde edilmiştir. Kontrol pişirmesine göre yukarıda belirtilen oranlarda etil alkol ilavelerinin yırtılma indisi değerlerinde bir azalma; etilen glikol ilavelerinde ise bir artış görülmektedir.



Şekil 28. Etanol ve etilen glikol oranının yırtılma indisi üzerine etkisi

İlk olarak Wilcoxon testi yapılmış olup, bu teste ait sonuçlar Tablo 37'de verilmiştir. Her iki kimyasal madde arasında %0.285'lik önem düzeyi ile fark bulunamamıştır. Ayrıca aynı verilere t testi uygulanmış ve Tablo 38'den de görüleceği üzere yine etanol ve etilen glikol ilaveli pişirmelere ait yırtılma indisi değerleri arasında %0.186 önem düzeyi ile fark bulunamamıştır.

Tablo 37. Etil alkol ve etilen glikol oranının yırtılma indisi üzerine etkisini gösteren Wilcoxon testi (A:Etil alkol, B:Etilen glikol)

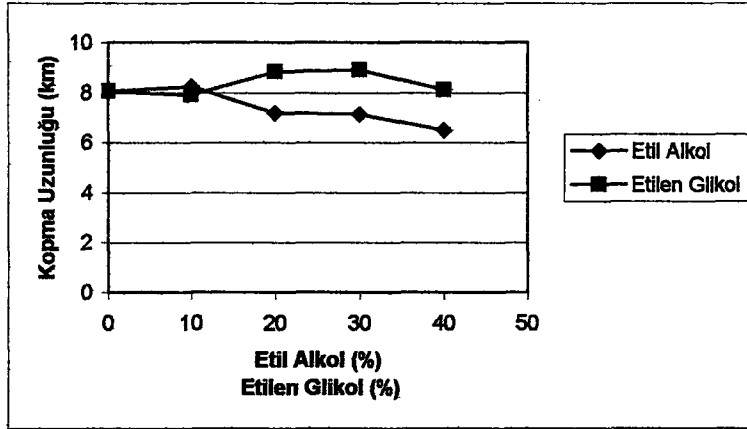
A-B		N	Ortalama	Z	Önem Düzeyi
	Negatif Sapma	1 <sup>a</sup>	1.00	-1.069 <sup>a</sup>	0.285
	Pozitif Sapma	2 <sup>b</sup>	2.50		
	Maksimum Sapma	4			

Tablo 38. Etil alkol ve etilen glikol oranının yırtılma indisi üzerine etkisini gösteren t testi (A:Etil alkol, B:Etilen glikol)

	Ortalama	N	Standart Sapma	Standart Hata	t	df	Önem Düzeyi
A	7.5900	4	1.2272	0.6136			
B	8.8325	4	1.2157	0.6079			
A-B					-1.711	3	0.186

#### 4.3.3.7. Etanol ve Etilen Glikol Oranının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi

%10, %20, %30, %40 etil alkol ve etilen glikol ilaveleri yanında her bir pişirmeye %0.5 oranında antrakinon ilavesi yapıldığında kopma uzunluğunda meydana gelen değişim Şekil 29'da gösterilmektedir. Etil alkol ilaveli pişirmelerden elde edilen değerler sırayla 8.26, 7.20, 7.14, 6.49 km'dir. En yüksek kopma uzunluğu değerleri %10 etil alkol ilavesinde elde edilmiştir. Etilen glikol ilaveli pişirmelerden elde edilen kopma uzunlukları ise sırayla 7.91, 8.84, 8.93, 8.13 km'dir. Burada ise en yüksek kopma uzunluğu değeri %30 etilen glikol ilavesinde elde edilmiştir. Etilen glikol ilaveli pişirmelere ait kopma uzunluğu değerleri şekilden de görüleceği üzere kontrol pişirmesine nazaran oldukça yüksektir.



Şekil 29. Etanol ve etilen glikol oranının kopma uzunluğu üzerine etkisi

Tablo 39. Etil alkol ve etilen glikol oranının kopma uzunluğu üzerine etkisini gösteren Wilcoxon testi (A:Etil alkol, B:Etilen glikol)

A-B		N	Ortalama	Z	Önem Düzeyi
A-B	Negatif Sapma	1 <sup>a</sup>	1.00	-1.473 <sup>a</sup>	0.141
	Pozitif Sapma	3 <sup>b</sup>	3.00		
	Maksimum Sapma	4			

Tablo 39 ve Tablo 40'da Wilcoxon ve t testine ait sonuçlar görülmektedir. Wilcoxon testinde iki kimyasal madde arasında %0.141, t testinde ise %0.104 önem düzeyi ile fark bulunamamıştır.

Tablo 40. Etil alkol ve etilen glikol oranının kopma uzunluğu üzerine etkisini gösteren t testi (A:Etil alkol, B:Etilen glikol)

	Ortalama	N	Standart Sapma	Standart Hata	t	df	Önem Düzeyi
A	7.2725	4	0.7326	0.3663			
B	8.4525	4	0.5087	0.2544			
A-B					-2.308	3	0.104

Yapılan bu istatistiksel hesaplamalar sonucunda elde edilen veriler arasında fark olmadığı belirlenmesine karşın, elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde etilen glikole ait verilerde önemli bir değişme olduğu Şekil 29'dan da açıkça görülmektedir.

## 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Anadolu Karaçamı (*Pinus nigra subsp. pallasiana*) Türkiye’de doğal olarak yetişen ve oldukça geniş bir yayılış alanına sahip olan türlerimizden biridir. Bu tür kağıtçılık açısından önemli bir hammadde kaynağı olarak kullanıldığından çalışma kapsamında Anadolu Karaçamı kullanılmıştır. Anadolu Karaçamı liflerinin ana hücre çeperi kimyasal bileşenleri açısından incelendiğinde, özellikle yüksek selüloz oranına sahip olduğu görülmüştür. Bu türün liflerinin uzun ve lümen boşluklarının fazla oluşu, yüksek fiziksel direnç gerektiren kağıtların üretiminde kullanılabilmesi anlamına gelmektedir.

Ülkemiz kağıt endüstrisinin hammadde ihtiyacının yaklaşık olarak %22’sinin yurt dışından karşılandığı ve bu oranın da gün geçtikçe artmaktadır. Ülkemizde uygun ve sürdürülebilir bir şekilde kullanılmak koşuluyla bu şekildeki bir hammadde servetinin selüloz ve kağıt endüstrisinin gelişimine ve dolayısıyla ulusal ekonomimize büyük katkılar sağlayacağını söylemek mümkündür.

Geleneksel sülfat pişirme yöntemiyle kağıt hamuru üretiminde delignifikasyonun meydana gelmesi için yüksek sıcaklık ve alkalin bir ortam gerekmektedir. Bu şartlarda geleneksel sülfat pişirmesi sırasında meydana gelen hidroliz ve soyulma reaksiyonları sebebiyle kağıt hamurlarının verimleri de düşük olacaktır. Kağıt endüstrisi kağıt hamuru üretiminde kullanılan yöntemlerin ekonomikliğini ve verimliliğini geliştirerek, çevreye olan olumsuz etkileri en az düzeye indirmek amacıyla mevcut yöntemlerin modifiye edilmesi ya da yeni yöntemlerin geliştirilmesi için çalışmalarını yoğunlaştırmıştır.

Yapılan bu çalışma kapsamında yukarıda belirtilen noktalar göz önüne alınarak sırasıyla geleneksel sülfat, etil alkol ilaveli sülfat ve etilen glikol ilaveli sülfat pişirmeleri gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler pişirmeye bir kez de antrakinin ilavesi yapılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm ilavelerin kağıt hamuru verimi ve elde edilen test kağıtlarının fiziksel ve mekaniksel özellikleri üzerindeki etkisi de saptanmaya çalışılmıştır.

Yapılan pişirmelere ait verim değerleri incelendiğinde geleneksel sülfat yöntemine ilave edilen etil alkol ve etilen glikolün olumlu etkilere sahip olduğu görülmüştür. Sülfat pişirmesine etil alkol ve etilen glikol ilavelerinin verim değerleri karşılaştırıldığında, etilen glikol ilavesinin daha olumlu etki yaptığı tespit edilmiştir. HPLC (High Performance Liquid Chromatography) yöntemiyle yapılan kantitatif şeker analizlerinden elde edilen sonuçlar da bu durumu açıkça göstermektedir. Ayrıca geleneksel sülfat yöntemine etilen



glikol ilavesi kağıt hamurunun viskozitesini artırırken, delignifikasyon oranı üzerinde etil alkol ilavesinin daha etkili olduğu görülmüştür. Pişirme ortamına antrakinin ilavesi yapıldığında genel olarak verim değerlerinin ve delignifikasyon oranlarının arttığı belirlenirken, viskozite değerlerinde ise azalmaya neden olduğu elde edilen sonuçlardan görülmektedir.

Geleneksel sülfat yöntemine etil alkol ve etilen glikol ilave edilmesiyle üretilen kağıt hamurlarından elde edilen kağıt sayfalarının fiziksel ve mekaniksel özellikleri de incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında etil alkol ilavesi sonucunda test kağıtlarının yırtılma indisi ve parlaklık değerleri gelişirken, kopma uzunluğu ve patlama indisi değerleri kontrol örneği ile aynı düzeylerde tespit edilmiştir. Antrakinin ilaveli sülfat-etil alkol pişirmelerinden elde edilen kağıt hamurlarına ait test kağıtlarının kopma uzunluğu, patlama ve yırtılma indisi etil alkol oranının artmasıyla birlikte, geleneksel sülfat yöntemine göre azaldığı, parlaklık değerinin ise arttığı gözlenmiştir. Antrakinin ilavesiz sülfat-etil alkol pişirmesi sonucunda elde edilen test kağıtlarının özellikleri antrakinin ilaveli pişirme sonucunda elde edilen test kağıtları ile karşılaştırıldığında patlama indisi değerlerinin etil alkol oranının artmasıyla birlikte geliştiği tespit edilmiştir. Kopma uzunluğu, patlama ve parlaklık değerleri etil alkol oranının artmasıyla birlikte antrakinin ilaveli pişirmeler sonucunda elde edilen test kağıtlarında antrakinionsuz pişirmelere göre yüksek olduğu belirlenmiştir.

Etilen glikol ilaveli sülfat pişirmesinden elde edilen kağıt hamurlarında üretilen test kağıtlarının tüm fiziksel ve mekaniksel özelliklerinin geleneksel sülfat yöntemine oranla geliştiği tespit edilmiştir. Aynı şekilde antrakinin ilavesi yapıldığında etilen glikol oranının artmasına bağlı olarak kopma uzunluğu ve parlaklık değerleri antrakinionsuz denemelere göre artarken, patlama ve yırtılma indislerinde fazla bir değişme olmadığı görülmüştür.

Sülfat pişirme yönteminde katalizör olarak antrakinin kullanımının verim ve delignifikasyon oranında bir artış sağladığı görülmüştür. Antrakinin, sistemdeki karbonhidrat grubunu okside etmekte ve selülozun soyulma reaksiyonunu durdurmaktadır. Ancak bilindiği üzere antrakininin suda çözünme zorluğu, kazanda buharlaştırıcı ve diğer ekipmanlarda tortuya neden olması ve özellikle diğer çözücülere kıyasla daha pahalı olması gibi olumsuz özelliklere sahip olduğundan antrakinin kadar etkili olan etilen glikol kullanılmasının daha uygun olacağı saptanmıştır.

Geleneksel sülfat yöntemine etil alkol ve etilen glikol ilavesinin gerek kağıt hamuru özellikleri gerekse bu hamurlardan üretilen test kağıtlarının fiziksel ve mekaniksel

özellikleri üzerinde olumlu etkileri olduğu belirlenmiştir. Etil alkol ve etilen glikol ilaveleri yukarıda belirtilen özellikler açısından kendi aralarında karşılaştırıldığında, etilen glikol ilavesinin etil alkol ilavesine oranla daha fazla olumlu etkiye sahip olduğu elde edilen sonuçlardan görülmektedir. Etil alkol ve etilen glikol ilavesinin yanında pişirme ortamına katalizör olarak kullanılan antrakininonun katılmasıyla geleneksel sülfat yöntemine oranla olumlu sonuçlar alınmıştır. Ancak sülfat-etil alkol ve sülfat-etilen glikol pişirmeleri sırasında ortama antrakininon ilavesinin yukarıda belirtildiği gibi kağıt hamurlarının ve test kağıtlarının bazı özellikleri üzerinde olumlu etkileri olurken bazı özelliklerini ise olumsuz yönde etkilediği görülmüştür.

%10, %20, %30 ve %40 konsantrasyonlarda yapılan bu pişirmelerden elde edilen sonuçlarda konsantrasyon oranı arttıkça nasıl bir değişim olacağı ileride üzerinde durulması gerekli konulardan birisidir. Yukarıda belirtilen şartlar bu çalışmada sadece iğne yapraklı ağaç türü olan karaçam odununa uygulanmış olup, yapraklı ağaç türlerinde ve yıllık bitkiler kullanıldığında oluşabilecek olumlu ve olumsuz etkiler ileride araştırılmalıdır. Yapılan değerlendirmeler sonucunda etilen glikolün etil alkole göre verim, viskozite ve kağıt özellikleri açısından daha iyi bir kimyasal madde olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, etilen glikolün bu olumlu etkilerinin kaynağını bulmak için karbonhidrat bileşenlerinde meydana gelen değişimlerin enstrümental analiz yöntemleriyle incelenerek bulguların desteklenmesinde de fayda vardır.

## 6. KAYNAKLAR

1. Kırıcı, H., Kağıt Hamuru Endüstrisi Ders Notları, KTÜ Basımevi, Orman Fakültesi Yayını, No: 63, Trabzon, 2000.
2. Toland, J., Galasso, L., Lees, D. and Rodden, G., We Have Seen Better, PPI, Pulp&Paper International, July, (2002), 8-9.
3. T.C. Başbakanlık Devlet İstatistik Enstitüsü, Üç Aylık Dönemler İtibariyle Başlıca İmalat Sanayi Maddeleri Üretimi, Ankara, 2000(VI)-2001(IV).
4. Konukçu, M., Statistical Profile of Turkish Forestry, T.R. Prime Ministry, State Planning Organization, 1998, 43.
5. Orman Bakanlığı, Orman Genel Müdürlüğü, 1998 Yılı Dönem Sermaye Bütçesi, Ankara, 1988.
6. Leach, G., Energy Report Prepared for the Conference "Agricultural Production Research and Development Strategies for the 1980's", German Foundation for International Development. German Agency for Technical Cooperation Federal Ministry of Economic Cooperation, the Rockefeller Foundation, 1979.
7. Kordsachia, O., Wandinger, B. and Patt, R., Some Investigations an ASAM Pulping and Chlorine Free Bleaching of Eucalyptus from Spain, Holz als-Roh und Wekstoff, 50, (1992), 85-91.
8. Patt, R., Kordsachia, O. and Schubert, H.L., Laboratory and Pilot Plant Scale ASAM Pulping of Soft and Hardwoods and Chlorine Free Bleaching of The Resulting Pulps, Proc. Braz. Symp. Chem. Lignins Other Wood Compan. 2nd, 1992, 56-71.
9. Karadağ, M., Batı Karadeniz Bölgesinde Karaçam Doğal Gençleştirme Koşulları Üzerine Araştırmalar, Batı Karadeniz O.A.E. Yayınları, Teknik Bülten No: 4, Bolu, 1999.
10. Lindholm, C.A., Pulping Technology, Helsinki University of Technology, Lecture Notes, Part 1, 1993.
11. James, R., Fortemps, G., Kenny, J., Janssens, I. and Colclough, N., Global Output Just Keeps on Growing, PPI, Pulp&Paper International, July, (2000), 7.
12. Bostancı, Ş., Kağıt Hamuru Üretimi ve Ağartma Teknolojisi, K.T.Ü. Basımevi, Genel Yayın No:114, Fakülte Yayın No: 13, Trabzon, 1987.
13. Eroğlu, H., Sülfat Yöntemiyle Kağıt Hamuru Elde Edilmesi, KTÜ Orman Fakültesi Dergisi, 1, (1981), 65-68.
14. Casey, J.P., Pulp and Paper, Vol:1 Interscience Publishers inc, New York, 1980.

15. Johanson, A., Aaltonen, O. and Y., Linen, P., Organosolv Pulping Methods and Pulping Properties, Biomass, 13, (1987), 45-65.
16. Sundquist, J., Laamanen, L. and Poppius, K., Problem of Non Conventional Pulping Processes in the Peroxyformic Acid Cooking Experiments, Paperi Ja puu, 70, 2 (1988), 143-148.
17. Aranovsky, S.I., Gortner, R.A. and Bowers, R.A., U.S. Patent No: 2037-001, 1936.
18. Kleinert, T.N., Organosolv Pulping with Aqueous Alcohol, Tappi Journal, 57, 8 (1974), 99-102.
19. Kleinert, T.N., Ethanol-Water Delignification of Wood Rate Constants and Activation Energy, Tappi Journal, 1975.
20. Hergert, H.L., Solvent Pulping Symposium Notes, Tappi Press, Atlanta, 1992.
21. Aziz, S., Sarkanen, K.V., Organosolv Pulping-a Review, Tappi Journal, 72, 3 (1989), 169-175.
22. April, G.C., Kamal, M. M., Reddy, J.A., Bowers, G.S. and Hansen, M., Delignification with Aqueous-Organic Solvents, Tappi Journal, 62, 5 (1979) 83-85.
23. Katzen, R., Fredrickson, R. and Brush, B.F., New Techniques in Pulp and Paper: The Alcohol Pulping and Recovery Process, Chem. Eng. Prog., February, (1980), 62-67.
24. Hansen, S.M., April, G.C., Prediction of Solvent Effect Inaqueous Organic Solvent Delignification, American Chemical Society, 21, (1982), 621-626.
25. Lora, J. H., Aziz, S., Organosolv Pulping a Versatile Approach to Wood Refining, Tappi Journal, 68, (1985), 94-97.
26. Kırıcı, H., Alkali-Sülfite-Antrakininon-Etanol (ASAE) Yöntemiyle Kızılcıam (Pinus brutia Ten.) Odunundan Kağıt Hamuru Üretim Koşullarının Belirlenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 1991.
27. Kleinert, T. N., Organosolv Pulping and Recovery Process, U.S. Patent No: 3585-104, 1971.
28. Williamson, P. N., Repap's ALCELL Process: How It Works and What is Offer, Pulp and Paper, Canada, 88, 12 (1987), 47-49.
29. Myrely, R.C., Nicholson, M.D., Katzen, R. and Taylor, J.M., The Forest Refinery, Chemtech, March, (1981), 186-192.
30. Karl W., ALCELL Plugged as Alternative Pulping Technology, 2000 and Beyond, (1989), 97-102.
31. Pye, E.K., Walter, R., Klein, R., Lora, J. H. and Crounland, M., The ALCELL

- Process, Solvent Pulping-Promises and Problems Conference Proceedings, Appleton, June, 1987, 16-67.
32. Lora, J.H., Cronlund, M., Powers, J., Orłowski, F. and Wu, L., A Comparative Study of Organosolv and Kraft Pulps, International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Vancouver B.C., August 1985.
  33. Katzen, R., Brush, B.F., Kendall, E. and Lora, J.H., The Alcohol Pulping and Recovery Process: Chemical Engineering Aspects, A. I. Ch. E. Summer National Meeting, August 1985, Seattle, Washington, 1-10.
  34. Edel, E., Deutsche Papierwirtschaft, 1 (1987), 62-63.
  35. Dahlmann, G., Schroeter, M.C., The Organocell Process Pulping with the Environmental in Mind, Tappi Journal, 73, (1990) 237-240.
  36. Popius, K., Laamanen, L., Sundquist, J., Wartiovaara, I. and Kakuziomaki, S., Bleached Pulp by Peroxyacid/Alkaline Peroxide Delignification, Paperi Ja Puu, 68, 2 (1986) 87-92.
  37. Popius, K., Sundquist, J. and Wartiovaara, I., Chemical Pulping of Birch and Pine Chips by the Tree-Stage Peroxyformic Acid Method, Cellucon 88 Japan, An International Symposium on New Functionalisation Developments in Cellulosics and Wood, Kyoto Japan, 1988.
  38. Marton, R., Grazow, S., Ethanol-Alkali Pulping, Tappi Journal, 65, 6 (1982) 103-106.
  39. Gullichsen, J., Fogelholm, C-J., Chemical Pulping, 6B, Papermaking Science and Technology, Published by Fapet Oy published in Cooperation with the Finish Paper Engineers Association and Tappi, Finland, 2000.
  40. Young, R. A., Keith, T., Nelson, J. and Fredmann, T., Ester Pulping, Solvent Pulping-Promise and Problem Conference Report, June 1987, Appleton, 28-35.
  41. Nimz, H. H., Internal Report., Federal Research Centre for Forestry and Forest Products, Institute of for Wood Chemistry and Chemical Technology of Wood, Hamburg, 1994.
  42. Pazsner, L., Cho, H. J., Organosolv Pulping: Acidic Catalyzes Options and Their Effect on Fiber Quality and Delignification, Tappi Journal, 72, 2 (1989) 135-142.
  43. Bogomolov, B.D., Groshev, A.S., Popova, G.I. and Nekrasov, V.V., Vishnyankova, A.P., Method of Delignifying Lignocellulosic Materials, UUSR at, (1979) 672-260.
  44. Bogomolov, B.D., Groshev, A.S., Popova, G.I. and Vishnyankova, A.P., Wood Delignification with Tetrahydrofurfuralcohol, (1) Comparison of Delignification Capacity of Tetrahydrofurfuralcohol and Other Organic Solvents, Khim. drev. (Riga), 4, (1979), 21-24.

45. Bogomolov, B D., Groshev, A.S., Popova, G.I. and Vishnyankova, A.P., Wood Delignification with Tetrahydrofurfuralcohol, (2), Delignification of Birch Wood, Khim. drev. (Riga), 6, (1979), 43-46.
46. Wanharanta, H., Kayppila, J., Engineering Aspects and Feasibility of a Wood pulping Process Using Battella-Geneva's Aqueous Phenol Process by Rintekno, Pulping Conference, Holywood , FK1985.
47. Ruggiero, R., Machado, A.E.H., da Silva Perez, D., Grelier, S., Nourmamode , A. and Castellan, A., Bleached Chemical Pulp from Eucalyptus Grandis Wood Produced by Peroxyformic Acid Pulping and Photochemical Bleaching, Holzforschung, 52, 3 (1998), 325-332.
48. Jimenez, L., de la Torre, M.J., Maestre, F., Ferrer, J.L. and Perez, I., Delignification of Wheat Straw by Use of Low-Molecular-Weight Organic Acids, Holzforschung, 52, 3, (1998), 191-196.
49. Kordsachia, Q., Patt, R., Untersuchungen Zum Aufschluss Von Buche Nach dem ASAM- Verfahren und Zur Bleiche der Zellstoffe in Unterschiedlichen Sequenzen, Papier, 41, 7 (1987), 1-8.
50. Winkler, A., Patt, R., Herstellung von Zellstoffen Aus Vier Verschiedenen Holzarten Nah Dem ASAM- Verfahren Holz Als Roh und Werkstoff, 46 ,(1988), 341-435.
51. Patt, R., Kordsachia, Q., Herstellung Von Zellstoffen Unter Verwendung Von Alkalischen Sulfidlösungen Mit Zusatz Von Antrachinon und Methanol, Papier, 40, 10 (1986), 1-8.
52. Sarkanen, K.V., Chiang V.L., Ammonium Sulphide Catalyzed Organosolv Pulping, U.S., Patent 4-329-200, 1982.
53. Nakano, J., Takatsuka, C. and Dama, H., Studies on Alkali Methanol Cooking (Part 1), Japan Tappi, 30,12 (1976), 33-38.
54. Nakano, J., Takatsuka, C., Dama, H., Studies on Alkali Methanol Cooking (Part 2), Japan Tappi, 31,11 (1977), 43-47.
55. Bublitz, W.J., Full Chemical Pulping with Mixtures of Methanol and Sulphite Liquors, Solvent Pulping-Promises and Problems Conference Proceedings, Appleon, 1988, 42-55.
56. Kordsachia, O., Reipsclager, B. and Patt, R., ASAM Pulping of Birch Wood and Chlorine Free Pulp Bleaching, Paper and Timber, 1, 72 (1990), 44-50.
57. Black, N., P., ASAM Alkaline Sulfite Pulping Process Shows Potential for Largescale Application, Tappi Journal, 4, 74 (1991), 87-93.
58. Kordsachia, O., Patt, R., Suitability of Different Hardwoods and Non-Wood Plants for Non-Polluting Pulp Production, Biomass and Bioenergy, 1, 4 (1991), 225-231.



59. Schubert, H.L., Fuchs, K., The ASAM Process: A new Approach for Chemical Pulping and Closing the Water Cycle, Kraftanlagen Aktiengesellschaft, Federal Republic of Germany, 1992, 100-107.
60. Backman, M., Lönnberg, B. and Ebeling, K., Paperi Ja Puu, 76 ,10(1994),644.
61. Feckl, J., Edel, E., Organosolv Pulping with Addition of Alkali Procedure and Product, Fourth International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Paris, 1987, 369-372.
62. Aziz, S., Mc Donough, T., Solvent Pulping- Promise and Problem, Tappi Journal, 71, 2 (1989), 135-141.
63. Lora, I. H., Wu, C. F., Pye, E. K. and Balatinecz, J. J., Characteristic of Alcell Lignin and Its Potential Applications, American Chemical Society Meeting, June 1988, Toronto, 14-20.
64. Clayton D. W., The Chemistry of Alkaline Pulping, in Pulp and Paper Manufacture, Vol.2, New York, 1969.
65. Yoon, S. H., Labosky, P. and Blankenhorn, P. R., Ethanol-Kraft Pulping and Papermaking Properties of Aspen and Spruce, Tappi Journal, 80, 1 (1997), 203-210.
66. Holton, H.H., Antraquinone Addition to Kraft Pulping Liquor, U.S. Patent No:4, 012, 280 ,March 1997.
67. Anşın, R., Özkan, Z., Tohumlu Bitkiler, K.T.Ü. Basımevi, Genel Yayın No:167, Fakülte Yayın No:19, Trabzon, 1993.
68. Saatçioğlu, F., Silvikültür I. Silvikültürün Biyolojik Esasları ve Prensipleri, İ.Ü. Orman Fakültesi Yayınları, İ.Ü. Yayın No: 2187, O.F. Yayın No:222, 2.Baskı, İstanbul, 1976.
69. Eroğlu, H., O<sub>2</sub>- NaOH Yöntemiyle Buğday ( Triticum aestivum L.) Saplarından Kağıt Hamuru Elde Etme Olanaklarının Araştırılması, Doçentlik Tezi, Trabzon, 1980.
70. Rydholm, S.A., Pulping Processes, Interscience Publishers, New York, 1965.
71. Browning, B.L., Methods of Wood Chemistry, Vol:1-2, Interscience Publishers, New York, 1967.
72. Tank, T., Türkiye Kayın ve Gürgen Türlerinin Nötral Sülfite Yarıkimyasal (NSSC) Metodu ile Değerlendirme İmkanları, İ.Ü. Orman Fakültesi , Yayın No: 231, 1978.
73. Huş, S., Tank, T. ve Göksel, E., Türkiye (Tarsus Karabucak)'da Yetişen Okaliptüs (E. Camaldulus Dehnh.) Türü Odunlarının Morfolojik Yönden Etüdü ve Yarıkimyasal Selülozunun Kağıt Sanayiinde Değerlendirilme İmkanları, TUBİTAK yayınları, No: 275, 1975.



74. Wise, L. E. , Wood Chemistry, Vol:1-2, Reinhold Publishing Corporation, 1952-1962, New York, 36 .
75. Casey, J. P., Papermaking, In: Ed. Casey, J.P. Pulp and Paper Second Edition, Vol.2, Interscience Publishers Inc., New York, 1961.
76. TAPPI Standarts, Official Test Methods and Provisional Test Methods, Technical Association of the Pulp and Paper Industry Atlanta, USA, 1979.
77. Anonymous, Manipulations de Chimi papetiere, E.H.F., Grenoble, France, 1969.
78. Gümüşkaya, E., Kendir (*Cannabis Sativa L.*) Soymuk Liflerinden Asidik ve Alkali Ortamlarda Üretilen Kağıt Hamurlarının Kimyasal ve Kristal Yapı Özellikleri, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2002.
79. Istas, J.R., Heremans, R. and Rookelboom, E.L., 1954. INEAC Serie Technique, No:43/9.
80. Britt, K.W., Handbook of Pulp and Paper Technology, Second Ed., Van Nostrand Reinhold, New York, 1970.
81. Kırıcı, H., Göl Kamışının (*Phragmites communis L.*) Lif Özellikleri ve Kimyasal Yapısı, II. Ulusal Orman Ürünleri Endüstrisi Kongresi Bildiri Kitapçığı,123, Trabzon, 1993.
82. Tank, T., Lif ve Selüloz Teknolojisi-I, İ.Ü. Orman Fakültesi Yayın No:2362/272, İstanbul, 1980.
83. Colodette, J.L., Santos de Campos, A.S., Improvements in a Process for Delignifying Lignocellulosic Pulp by Means of Oxygen, European Patent 0524127A2, 1993.
84. Solinas, M., Proust, A.M., Oxygen Bleaching Process for Cellulosic Pulps with a Polyhydric Alcohol Cellulose Protector, US Patent 5, 1997, 609-723.
85. Kang, G.J., Van Heiningen, A., Effect of Selected Chemicals in Recycled Filtrate on the Selectivity During O<sub>2</sub> Delignification, Proc. 1998, Tappi Pulping Conf., (1988) 243-249.
86. Thring, R.W., Chornet, E. and Overend, R.P., Recovery of a Solvolytic Lignin: Effects of Spent Liquor/Acid Volume Ratio, Acid Concentration and Temperature. Biomass 23 (1990a), 289-305.
87. Thring, R.W., Chornet, E., Bouchard, J., Vidal, P.F., Overend, R.P., Evidence for the Heterogeneity of Glycol Lignin-Ind Eng Chem Res 30 (1991), 232-240.
88. Rutkowski, J., Mroz, W., Surma-Slusarska, B. and Perlinska-Sipa, K., Glycolic Delignifitaion of Hardwood. Progress 93 Conference Proc., 1: (1993), 190-205. (ABIPST 67:13953 (AC)).

89. Thring, R.W., Chornet, E. and Overend, R.P., Fractionation of Woodmeal by Prehydrolysis and Thermal Organosolv; Alkaline Depolymerization, Chemical Functionality, and Molecular Weight Distribution of Recovered Lignins and Their Fractions. *Can J Chem* 71 (6): (1993a), 779-789.
90. Thring, R.W., Chornet, E., Overend, R.P., Fractionation of Woodmeal by Prehydrolysis and Thermal Organosolv; Process Strategy, Recovery of Constituents, and Solvent Fractionation of Lignins so Produced. *Can J Chem Eng* 71, 2(1993c), 116-123.
91. Gast, D., Ayla, C., Puls, J., Component separation of lignocelluloses by organosolv treatment. In: Strub A (ed) *Energy from biomass*, 2nd E.C. Conf. Applied Science Publishers Ltd, Barking, 1983, 879-882.



## ÖZGEÇMİŞ

15.06.1978 yılında Trabzon ilinde doğan Sevda BORAN ilk, orta ve lise öğrenimini de aynı ilde tamamladı. 1995 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği bölümüne kayıt yaptırdı ve lisans öğrenimini 1999 yılında tamamladı. Eylül 1999'da K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Lif ve Kağıt Teknolojisi Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başlamış olup, Aralık 2002'de K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından araştırma görevlisi olarak atandı. Halen yüksek lisans öğrenimine devam eden Sevda BORAN İngilizce bilmektedir.

