

156170

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

LİF VE KAĞIT TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

**ENDÜSTRİYEL KRAFT HAMURUNUN AĞARTILMASINDA YENİ
YAKLAŞIMLAR**

Orm. End. Müh. Evren ERSOY KALYONCU

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


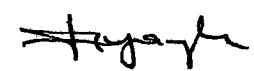
Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 02.12.2004

Tezin Savunma Tarihi : 27.12.2004

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hüseyin KIRCI

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Mustafa USTA

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Nurettin YAYLI


Mustafa Usta.


Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Emin Zeki BAŞKENT



Trabzon 2004

ÖNSÖZ

Yapılan bu çalışma ile endüstriyel kraft hamurunun ağartılmasında, düşük maliyetli ve çevresel açıdan kabul edilebilir yeni ağartma dizinlerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla Mopak Dalaman Entegre Tesislerinden temin edilen iğne yapraklı ağaç kraft hamuruna üç farklı ağartma dizini uygulanmış ve elde edilen sonuçlar fabrikada uygulanan ağartma dizini sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır.

Bu çalışma K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsüne “Endüstriyel Kraft Hamurunun Ağartılmasında Yeni Yaklaşımlar” adı altında Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek Lisans tez danışmanlığımı üstlenerek çalışma konusunu belirleyen, çalışmanın her aşamasında görüş ve düşüncesini aldığım, ilgi ve desteğini esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Hüseyin KIRCI’ ya teşekkür etmeyi bir görev bilirim. Tez çalışmam süresince her zaman desteklerini gördüğüm ve tavsiyelerinden yararlandığım sayın hocalarım Prof. Dr. Mustafa USTA, Doç. Dr. İlhan DENİZ ve Yrd. Doç. Dr. Esat GÜMÜŞKAYA’ ya çok teşekkür ederim.

Yardımlarını gördüğüm Arş.Gör. Zehra ODABAŞ SERİN ve Arş.Gör. Sedat ONDARAL’a, çalışmam süresince yardımlarını esirgemeyen Arş.Gör. Emrah PEŞMAN’a ayrıca Arş.Gör. Sevda BORAN ve Arş.Gör. Derya USTAÖMER’e, çalışmamın başından beri beni her türlü konuda teşvik eden, sıkıntımı paylaşarak bana destek olan sevgili aileme içtenlikle teşekkür ederim.

Evren ERSOY KALYONCU

Trabzon, 2004

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	VI
SUMMARY.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
TABLolar DİZİNİ.....	X
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XI
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Kağıt Hamuru Üretiminin Tarihsel Gelişimi.....	2
1.3. Kraft Yöntemi ile Kağıt Hamuru Üretiminin Kısa Tanımı.....	4
1.4. Kimyasal Hamurların Ağartılması.....	6
1.4.1. Ağartmanın Tanımı ve Amacı.....	6
1.4.2. Ağartmanın Tarihi Gelişimi.....	8
1.4.3. Kağıt Hamurunun Ağartılmasında Kullanılan Reaktifler.....	11
1.4.4. Ağartma Kademeleri ve Dizinleri.....	15
1.4.5. Ağartma Teknolojisi ile Atık Su Döngüsü Arasındaki İlişki.....	17
1.4.6. Ağartmanın Çevresel Etkileri.....	21
1.4.7. Sudaki Metal İyonlarının Ağartmaya Etkileri.....	24
1.4.8. Oksijen Esaslı Ağartma Kademeleri.....	26
1.4.8.1. Oksijen Delignifikasyonu.....	26
1.4.8.2. Oksijen Delignifikasyonunun Aktivasyonu.....	28
1.4.8.2.1. Oksidatif Ön İşlemlerle Aktivasyon.....	28
1.4.8.2.2. Aralarında Oksidatif İşlem Uygulanan İki kademeli Oksijen Delignifikasyonu.....	30
1.4.9. Peroksit Ağartması.....	34
1.4.10. Perasitler (Peroksiasitler).....	37
1.4.10.1. Perasetik Asit (PAA).....	38
1.4.10.1.1. Konsantrasyon ve Sıcaklığın Perasetik Asit Bozunması Üzerine Etkisi.....	42

1.4.10.1.2.	Perasetik Asit Bozunmasında pH'ın Etkisi.....	42
1.4.10.1.3.	Perasetik Asidin Bozunmasında Metal İyonlarının Etkisi.....	42
1.4.10.2.	Perasetik Asidin Delignifikasyon Reaktifi Olarak Kullanımı.....	43
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	46
2.1.	Materyal.....	46
2.1.1.	Araştırma Materyali.....	46
2.1.2.	Araştırmada Kullanılan Laboratuvar Suyunun Özellikleri.....	48
2.1.3.	Ağartma Reaktiflerinin Hazırlanması.....	49
2.1.3.1.	Klordioksit Çözeltilisinin Hazırlanması ve Aktif Klor Miktarının Belirlenmesi.....	49
2.1.3.2.	Peroksiasetik Asidin (PAA) Hazırlanması ve Analizi.....	51
2.2.	Metod.....	53
2.2.1.	Kağıt Hamuru Ağartma Kademelerinde Kullanılan Yöntemler.....	53
2.2.2.	Kraft Hamurunun En Uygun Oksijen Delignifikasyonu Koşullarını Belirlemede Uygulanan Deney Planı.....	53
2.2.3.	Oksijen Delignifikasyonunun Aktive Edilmesinde Uygulanan Deney Planı.....	54
2.2.3.1.	Nitrik Asidin Oksijen Delignifikasyonu Aktivasyonunda Kullanılması.....	54
2.2.3.2.	Perasetik Asidin Oksijen Delignifikasyonu Aktivasyonunda Kullanılması.....	54
2.2.4.	Çok Kademeli Ağartma Dizininin Uygulanması.....	55
2.2.4.1.	Nötr Koşulda Uygulanan Pa Kademeleri İçeren OPa(EOP)PaPD Ağartma Dizini Koşulları.....	55
2.2.4.2.	Asidik Koşulda Uygulanan Pa Kademeleri İçeren OPa(EOP)PaPD Ağartma Dizini Koşulları.....	57
2.2.4.3.	Geleneksel ODEDED Dizinindeki Ağartma Koşulları.....	59
2.2.5.	Kağıt Hamuruna Uygulanan Analiz Yöntemleri.....	60
2.2.5.1.	Kappa Numarası Tayini.....	60
2.2.5.2.	Viskozite Tayini.....	61
2.2.5.3.	İşlem Verimi ve Genel Verim Tayini.....	62
2.2.5.4.	Parlaklık Tayini.....	62
2.2.5.5.	Ağartma Dizinlerinin Ekonomik Yönden Karşılaştırılması.....	62
3.	BULGULAR.....	64
3.1.	En Uygun Oksijen Delignifikasyonu Koşullarının Belirlenmesine Ait Bulgular.....	64

3.2.	Oksijen Delignifikasyonunun Aktive Edilmesine Ait Bulgular.....	65
3.2.1.	Oksijen Delignifikasyonunun Aktivasyonunda Nitrik Asidin Kullanılması.....	65
3.2.2.	Oksijen Delignifikasyonunun Aktivasyonunda Perasetik Asidin Kullanılması.....	65
3.3.	Kraft Hamurunun Çok Kademeli Ağartma Dizini ile Ağartılması...	66
3.4.	Mopak Dalaman Tesislerinde Yapılan Ağartma İşlemine Ait Veriler.....	68
4.	İRDELEME ve DEĞERLENDİRME.....	69
4.1.	En Uygun Oksijen Delignifikasyonu Koşullarının Belirlenmesi.....	69
4.2.	Oksijen Delignifikasyonunun Aktive Edilmesinde En Uygun Koşulların Belirlenmesi.....	73
4.3.	Kraft Hamurunun Ağartılmasında Uygun Ağartma Dizininin Belirlenmesi.....	77
4.3.1	Pa Kademesi Nötr ve Asidik Koşulda Uygulanan OPa(EOP)PaPD Ağartma Dizinine Ait Sonuçların İrdelenmesi.....	77
4.3.2.	ODEDED Ağartma Dizinine Ait Sonuçların İrdelenmesi.....	81
4.4.	Mopak Dalaman Tesislerinde Uygulanan Ağartma Dizininin İrdelenmesi.....	83
4.5.	Ağartma Dizinlerinin Etkinlik, Ekonomiklik ve Çevre Kirliliği Yönlerinden Değerlendirilmesi.....	86
4.5.1.	Ağartma Dizinlerinin Etkinliklerinin Değerlendirilmesi.....	86
4.5.2.	Ağartma Dizinlerinin Ekonomisinin Değerlendirilmesi.....	87
4.5.3.	Ağartma Dizinlerinin Çevre Kirliliği açısından Değerlendirilmesi..	91
5.	SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	93
6.	KAYNAKLAR.....	95
	ÖZGEÇMİŞ.....	106

ÖZET

Geleneksel hamur ağartma prosesinde kullanılan klor ve klor içeren ağartma kimyasallarının kağıt hamurundaki kalıntı ligninle reaksiyonu sonucunda toksik özellikli klorlanmış organiklerin oluşumu kaçınılmazdır. Yakın bir geçmişe kadar zehirli ağartma atık sularının doğrudan alıcı sulara boşaltılması sağlık ve çevre açısından büyük sorun oluşturmuştur. Bu sebeplerden dolayı oluşan çevresel endişe ve sıkı yasal düzenlemeler, ağartma işleminden önce sisteme oksijen delignifikasyonunun adapte edilmesi ve ağartmada ECF (Elementel Klorsuz Ağartma), TCF (Tamamıyla Klorsuz Ağartma) gibi yeni teknolojilerin geliştirilmesine neden olmuştur.

Yapılan bu çalışma ile düşük maliyetli ve çevresel açıdan kabul edilebilir yeni ağartma dizinleri geliştirilmesi amaçlanmıştır. Deney hammaddesi olarak Mopak Dalaman Entegre Tesislerinden temin edilen ağartılmamış iğne yapraklı kraft hamuru kullanılmıştır. Ayrıca, laboratuvar ölçeğinde uygulanan üç farklı ağartma dizinine ait sonuçlar, fabrikada uygulanan ağartma dizini sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır.

Oksijen delignifikasyonundan önce %1 PAA ile aktivasyon işlemi yapılan oksijen esaslı kimyasalların ağırlıklı olduğu OPa(EOP)PaPD ağartma dizini, Pa kademesi pH'ı $6\pm 0,5$ (nötral) ve $4\pm 0,5$ (asidik) olacak şekilde iki farklı ağartma dizini olarak uygulanmıştır. Pa kademesi nötral ortamda uygulanan OPa(EOP)PaPD ağartma dizininin delignifikasyon, viskozite ve parlaklık üzerine daha olumlu etki gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca klor esaslı ağartıcıların lignin uzaklaştırmasında daha seçici etki göstermesinden dolayı, ODEDED ağartma dizini ile ağartılan endüstriyel kraft hamurunun OPa(EOP)PaPD ağartma dizini ile aynı parlaklıkta ancak daha yüksek viskozite değerine sahip olmaktadır.

Sonuçlar karşılaştırıldığında, bu çalışmada incelenen ODEDED ağartma dizinine göre Mopak Dalaman Entegre Tesislerinde fabrika ölçeğinde gerçekleştirilen ağartma uygulaması (CEHDED) ile daha yüksek parlaklık değerine sahip hamurların üretilbildiği ancak viskozite kaybının istenmeyecek seviyede olması (%17,72), dünya standartlarından 7 kat daha fazla AOX (Absorbe Edilebilir Organik Halojenürler) oluşumu ve nispeten yüksek maliyet gibi dezavantajların sorgulanması gerektiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ağartma, Parlaklık, AOX, TCF, ECF, Perasetik asit, Kraft hamuru

SUMMARY

New Approaches to Bleaching of Industrial Kraft Pulp

During the conventional pulp bleaching process, which is used chlorine containing chemicals, reaction of chlorine with residual lignin in pulp and formation of toxic chlorinated organic compounds are inevitable. Hazardous bleach plant effluents had been discharged to watershed up to the near past. Environmental concern and tightened public regulations put forward some new improvements on pulp bleaching such as adoption of oxygen delignification prior to bleaching process, ECF (Elemental Chlorine Free) and TCF (Totally Chlorine Free) bleaching technologies etc.

In this study, developing of novel bleaching sequences with low-cost and environmentally acceptable was aimed. Unbleached softwood kraft pulp produced in Mopak Dalaman Pulp and Paper Mill was chosen as experimental material. Three different bleaching sequences were studied in laboratory-scale and the results were compared with those of mill-scale bleaching.

The pulp was activated with 1% peracetic acid, before the oxygen delignification in the beginning of the bleaching sequence. Then OPa(EOP)PaPD bleaching sequence which is used oxygen based chemicals dominantly was applied with two ways: Pa stage carried out at pH $6\pm 0,5$ (neutral Pa stage) and $4\pm 0,5$ (acidic Pa stage) respectively. It was determined that OPa(EOP)PaPD bleaching sequence containing neutral Pa stages gave the best delignification, viscosity and brightness values.

Additionally, industrial kraft pulp bleached with ODEDED sequence gave the higher pulp viscosity at the same brightness level than those of OPa(EOP)PaPD bleaching process because of selective lignin removal ability of chlorine based bleaching agents. When the findings of mill scale bleaching application (CEHDED) used in Mopak Dalaman Pulp Mill compared with those of ODEDED sequence examined in this study, CEHDED sequence gave the best brightness level but its potential disadvantages such as unacceptable viscosity loss (about 17,72 %), huge amount AOX formation (7 times higher than the world standards) and relatively higher chemical cost must be questioned.

Key Words: Bleaching, Brightness, AOX, TCF, ECF, Peracetic acid, Kraft pulp

ŞEKİLLER DİZİNİ

		<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.	Ağartma sırasındaki reaksiyon kademeleri (Enine kesitteki lif)...	7
Şekil 2.	Kağıt hamuru ağartma teknolojisinin tarihi gelişimi.....	11
Şekil 3.	Geleneksel CEDED ağartmasında su döngüsü (Birim ton hava kurusuna m ³ olarak).....	18
Şekil 4.	Oksijen delignifikasyonunun ardından ECF teknolojisi uygulanarak kraft hamurunun ağartılması sırasındaki su döngüsü	19
Şekil 5.	TCF teknolojisi uygulanarak kraft hamurunun ağartılması sırasındaki su döngüsü.....	20
Şekil 6.	Dünyada 1990-1997 yılları arasında geleneksel, ECF ve TCF teknolojileri ile ağartılan hamur miktarları.....	21
Şekil 7.	PAA'in asidik ortamda bölünme ve alkali ortamda iyonlaşma reaksiyonları.....	40
Şekil 8.	Klordioksit üretiminde deney düzeneği.....	50
Şekil 9.	Peroksit konsantrasyonuna bağlı olarak peroksit-su karışımının kaynama noktasındaki değişim.....	51
Şekil 10.	Oksijen delignifikasyonunun optimizasyonunda, alkali oranına bağlı olarak hamurun kappa numarasındaki değişim.....	69
Şekil 11.	Oksijen delignifikasyonunun optimizasyonunda, alkali oranına bağlı olarak delignifikasyon derecesindeki değişim.....	70
Şekil 12.	Oksijen delignifikasyonunun optimizasyonunda, alkali oranına bağlı olarak hamur viskozitesinin değişimi.....	71
Şekil 13.	Oksijen delignifikasyonunun optimizasyonunda, alkali oranının bağlı bozunmaya etkisi.....	72
Şekil 14.	Oksijen delignifikasyonunun optimizasyonunda, alkali oranına bağlı olarak genel verim üzerindeki değişim.....	72
Şekil 15.	Oksijen delignifikasyonunun nitrik asit ve perasetik asit aktivasyonunun hamurun kappa numarası üzerine etkisi.....	73
Şekil 16.	Oksijen delignifikasyonunun nitrik asit ve perasetik asit aktivasyonunun delignifikasyon derecesi üzerine etkisi.....	74
Şekil 17.	Oksijen delignifikasyonunun nitrik asit ve perasetik asit aktivasyonunun hamur viskozitesi üzerine etkisi.....	75
Şekil 18.	Oksijen delignifikasyonunun nitrik asit ve perasetik asit aktivasyonunun bağlı bozunma üzerine etkisi.....	76

Şekil 19.	Oksijen delignifikasyonunun nitrik asit ve perasetik asit aktivasyonunun genel verim üzerine etkisi.....	76
Şekil 20.	OPa(EOP)PaPD ağartma dizinine ait kapa numarasındaki değişim (a: Nötr koşulda uygulanan Pa kademesini içeren ağartma dizini, b: Asidik koşulda uygulanan Pa kademesini içeren ağartma dizini).....	78
Şekil 21.	OPa(EOP)PaPD ağartma dizinine ait viskozitedeki değişim (a: Nötr koşulda uygulanan Pa kademesini içeren ağartma dizini, b: Asidik koşulda uygulanan Pa kademesini içeren ağartma dizini).....	79
Şekil 22.	OPa(EOP)PaPD ağartma dizinine ait işlem verimi (a: Nötr koşulda uygulanan Pa kademesini içeren ağartma dizini, b: Asidik koşulda uygulanan Pa kademesini içeren ağartma dizini).....	79
Şekil 23.	OPa(EOP)PaPD ağartma dizinine ait parlaklık değerleri (a: Nötr koşulda uygulanan Pa kademesini içeren ağartma dizini, b: Asidik koşulda uygulanan Pa kademesini içeren ağartma dizini)..	80
Şekil 24.	ODEDED ağartma dizinine ait kapa numarası değerleri.....	81
Şekil 25.	ODEDED ağartma dizinine ait viskozite değerleri.....	82
Şekil 26.	ODEDED ağartma dizinine ait genel verim değerleri.....	82
Şekil 27.	ODEDED ağartma dizinine ait parlaklık değerleri.....	83
Şekil 28.	CEHDED ağartma dizininin kapa numarası üzerine etkisi	84
Şekil 29.	CEHDED ağartma dizininin hamur viskozitesi üzerine etkisi.....	84
Şekil 30.	CEHDED ağartma dizininin hamurun parlaklık özelliğine etkisi..	85

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Ağartmada kullanılan kimyasal maddelerin sınıflandırılması.....	12
Tablo 2. Ağartma kimyasallarının görevleri, avantaj ve dezavantajları.....	14
Tablo 3. Simgeleri ve uygulama koşullarıyla en çok kullanılan ağartma kademeleri.....	16
Tablo 4. İki kademeli oksijen delignifikasyonu kademesinin tipik proses şartları.....	31
Tablo 5. Çelatlama (Q) kademesinin tipik proses şartları.....	35
Tablo 6. Basınçlı peroksit ağartmasının tipik proses şartları.....	36
Tablo 7. K.T.Ü. musluk suyuna yapılan analiz ve sınır değerleri.....	49
Tablo 8. Ağartma işleminde kullanılan belli başlı reaktiflerin birim fiyatları.....	63
Tablo 9. Kraft hamurunun oksijen delignifikasyonu için en uygun alkali (NaOH) miktarının belirlenmesi.....	64
Tablo 10. Oksijen delignifikasyonunun en uygun nitrik asit aktivasyon oranının belirlenmesi.....	65
Tablo 11. Oksijen delignifikasyonunun en uygun perasetik asit aktivasyon oranının belirlenmesi.....	66
Tablo 12. Uygulanan ağartma işlemleri, koşulları ve hamur kalitesine etkileri.....	67
Tablo 13. Mopak Dalaman Tesislerinde uygulanan CEHDED ağartma dizininin hamur kalitesine etkisi.....	68
Tablo 14. Nötr ortamda uygulanan Pa kademelerini içeren OPa(EOP)PaPD ağartma dizinlerinde, 1 ton hamurun ağartılması için sarfedilen kimyasal maddelerin tutarları.....	88
Tablo 15. Asidik ortamda uygulanan Pa kademelerini içeren OPa(EOP)PaPD ağartma dizinlerinde, 1 ton hamurun ağartılması için sarfedilen kimyasal maddelerin tutarları.....	89
Tablo 16. ODEDED ağartma dizininde 1 ton hamurun ağartılması için sarfedilen kimyasal maddelerin tutarları.....	89
Tablo 17. Mopak Dalaman Entegre tesislerinin ağartma işleminde kullanılan CEHDED ağartma dizinlerinde 1 ton hamurun ağartılması için sarfedilen kimyasal maddelerin tutarları.....	91
Tablo 18. Çeşitli ağartma dizinlerinde, 1 ton kağıt üretimi başına ağartma atık suyunda oluşabilecek AOX yükleri.....	92

SEMBOLLER DİZİNİ

A	Asitle muamele
AOX	Absorbe Edilebilir Organik Halojenürler
BOD	Biyolojik Oksijen İsteği
C	Klor Kademesi (Asidik Ağartma Kademesi)
COD	Kimyasal Oksijen İsteği
D	Klordioksit Kademesi
DTPA	Dietilentriaminpenta asetat
(d)PAA	Destile perasetik asit
E	Alkali Ekstraksiyon Kademesi
ECF	Elementel Klorsuz Ağartma
EDTA	Etilendiamintetraasetik asit
EOP	Oksijenle modifiye edilmiş, hidrojen peroksit ilaveli alkali ekstraksiyonu
(e)PAA	Denge perasetik asit
TOC	Toplam Organik Karbon
H	Hipoklorit kademesi
HexA	Hekseuronik asit
O	Oksijenin delignifikasyonu
P	Alkali hidrojen peroksit kademesi
Pa	Perasetik asidin ağartma reaktifi olarak kullanıldığı asidik ağartma kademesi
PAA	Perasetik asit
TCF	Tamamıyla klorsuz ağartma
Q	Metal çelatlayıcı kimyasal ile muamele
Z	Ozonun ağartma reaktifi olarak kullanıldığı ağartma kademesi

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Kağıt ve kağıt hamuru endüstrisi, uzun yıllardan beri kullanılan komplike bir endüstridir. Çoğu kimyasal hamurlar, üstün kalite özelliklerine sahip olması açısından yaygın olarak kraft tekniği ile üretilmektedir. Kraft pişirmesi esnasında odundaki ligninin %90'ı uzaklaştırılsa da temiz ve açık renkli bir hamur elde etmek için ağartma işleminin uygulanması kaçınılmazdır.

Kraft tekniği ile üretilen hamurlar, oldukça koyu renkli olduğundan, ağartılması en zor olan hamurlardır. Klor ve özellikle klordioksidin keşfedilmesi ve kağıt hamurunun ağartılmasında yaygın olarak kullanılmaya başlaması ile kraft hamurunun üretiminde giderek artan bir üretim sağlamıştır. Ancak, kağıt hamurunun geleneksel yöntemlerle ağartılması sırasında kullanılan klor içeren bileşiklerin, hamur içindeki kalıntı ligninle reaksiyona girerek, çevre sağlığına zararlı klorlanmış fenolik maddelere dönüştüğü, ağartma atık sularında dioksin ve furan grubu zehirli, kanserojen bileşiklerin varlığı kanıtlandıktan sonra kağıdın ağartılmasında klor, klordioksit, hipoklorit ve klorit gibi klor içeren bileşiklerin kullanımının sınırlandırılması üzerine toplumsal baskılar meydana gelmiştir. Tüm bunlar, ağartılmış hamur üretmek üzere kağıt hamuru endüstrisini, çevre sağlığı açısından sorun oluşturmayan yeni teknolojiler geliştirmeye sevk etmiştir.

Son yıllarda, ağartma işleminde kullanılan klorlu bileşiklere alternatifler geliştirerek proses atık suyu içersindeki zararlı bileşiklerin oranını gösteren AOX miktarının azaltılması üzerine çok sayıda araştırma yürütülmüştür. Oksijen delignifikasyonunun kullanılmaya başlanması, oksijen ve peroksit kademelerinin aktive edildiği yeni uygulamalar, perasetik asit gibi yüksek oksidasyon potansiyeline sahip oksijen esaslı ağartıcıların ticari uygulamada kullanılmaya başlanması ile, hem ağartma etkinliği geliştirilmeye çalışılmış, hem de çevre ve dolayısıyla insan sağlığı, ayrıca ekosistem üzerinde olumlu etkiler sağlanmıştır.

1.2. Kağıt Hamuru Üretiminin Tarihsel Gelişimi

Bitkilerden elde edilen papirüs odun, ağaç kabuğu, bambu şeritleri gibi lifsi materyaller, ilk uygarlıklardan bu yana yazma materyali olarak kullanılmıştır. Kağıt formasyonu ilk olarak M.Ö. 105'te Çin'de geliştirilmiştir. Ts'ai-Lun tarafından yapılan kağıtta hammadde olarak dut ağacının iç kabuğu ve pişirmede alkali özellik gösteren sulandırılmış odun külü kullanılmıştır [1].

M.S. 750 yıllarında kağıt hamuru ve kağıt yapım tekniği Türklere geçtiğinde, benzer pişirme tekniği ile bu kez keten ve kenevir kullanılmıştı. Türkistan'da yapılan kazılarda, özellikle 8. Yüzyılın ortalarından itibaren Orta Asya'da kağıt hamuru ve kağıt yapım sanatının yaygınlaştığı anlaşılmıştır [2, 3].

Türklerin İslamiyet'i kabul etmeleri ile birlikte kağıt yapım sanatı Araplara geçti. Tarihi kaynaklar Bağdat yakınlarında kurulan atölyelerde pamuk esaslı paçavraların da kullanıldığını göstermiştir [3, 4].

Kağıt yapımı Avrupa ve Kuzey Amerika'ya yayıldığında keten ve pamuk esaslı paçavraların pişirilmesinde karbonat, kireç ve kostik soda (NaOH) kullanılmaya başlandı. Odun külüne göre daha etkili olan bu alkaliler hammaddede bulunan renkli ve yağ karakteri gösteren bileşikler çok daha kolay bir şekilde çözüp uzaklaştırmaktaydı. Ancak söz konusu alkaliler fazlaca lignin içermeyen hammaddeler ile kullanıldığında selüloz molekülünü ve lif yapısını bozunduruca etki de göstermekteydi.

1800 yılında M. Koops, %16 oranında lignin içeren samanın seyreltik alkali ile kolayca delignifiye edilebileceğini göstermiş, ancak elde edilen hamurlar kirlili ve düşük kalitede olmuştur [3].

Kağıt yapımında odun, ticari olarak 1800'lerin ortalarına kadar kullanılmamıştır. Daha sonraları odun, kullanılabilirliği, ekonomikliği ve teknolojik avantajları nedeniyle kağıt yapımında en çok kullanılan hammadde olmuştur [1].

19. yy'ın ikinci yarısında, Avrupa ve Amerika'daki kağıt talebindeki yoğun artış nedeniyle, yıllık bitkiler ve paçavralar artık hammadde taleplerini karşılayamaz duruma geldiğinden, kağıt yapımcıları yeni kaynaklar aramak zorunda kalmışlar.

İngiltere'de Watt ve Amerika'da Burges isimli bilim adamları geri dönüşümlü pişirme kimyasalları üzerinde araştırmalar yapmaya başlamışlardır. 1850'lerde, sodyum hidroksit esaslı kuvvetli alkali çözeltilerinin, yüksek sıcaklıklarda odunu delignifiye etme özelliği olduğunu belirlemişlerdir [5].

1851 yılında soda yöntemi olarak bilinen pişirme yöntemini geliştirerek odundan kağıt hamuru üretimini başarmışlardır. Ancak elde ettikleri hamur oldukça koyu renkli olduğundan o günün imkanlarıyla ağartılmaları zor olmuştur. 1853 yılında patenti alınan yöntem İngiltere’de kabul görmedi. Burges daha sonra Amerika’ya giderek, 1866 yılında A.B.D. ‘nin Philadelphia eyaletinde, soda yöntemiyle çalışan 15 ton/gün kapasiteli kağıt hamuru fabrikasını kurmuştur [3].

1860’lı ve 1870’li yıllarda bu fabrikaların sayısı Avrupa’da daha da artmıştır. Asıl sorun, sodyum hidroksit ve karbonatın pahalı olmasıydı. 1865’te, sodyum kimyasallarının, atık çözeltilerin yakılmasıyla tekrar geri kazanılabildiğini belirlemişlerdir [5]. Daha sonra Burges, M.L. Keen ile birlikte soda atık çözeltilerinden alkalinin yeniden kazanılması işleminin patentini aldı [3].

1867’de ise soda yöntemi yerine, daha açık renkli hamur verdiği için, daha kolay dövüldüğünden ve hamur yapım işlemi daha basit olduğundan sülfite yöntemi kullanılmaya başlanmıştır [5].

Kraft pişirme teknolojisinin temel ilkeleri, bir Alman kimyacı olan Carl Dahl tarafından 1889 yılında geliştirildi. Yöntemin esası, pişirme çözeltilerine sodanın yanında sodyum sülfürün de dahil edilmesine dayanıyordu [6 ,7, 8]. Dahl çalışmalarını yöntemin ekonomisi üzerinde yoğunlaştırarak sülfat yönteminde kaybolan sülfürün sodyum sülfat, alkalinin ise sodyum karbonat ile telafi edilebileceğini keşfetmiş ve bu konuyla ilgili ilk patentini 1884’de almıştır. Çalışmaları Almanya’da fazla ilgi görmeyen Dahl İsveç’e giderek 1885’de Jonköping’de iğne yaraklı ağaç odunu yongalarından kağıt hamuru üreten ilk sülfat hamuru fabrikasının kurulmasına öncülük etmiştir. [3]. Aynı zamanda Kanada’daki soda fabrikası da sülfat yöntemiyle çalıştırılmak üzere geliştirilmiştir [8].

Alman ve İsveç dilinde “güçlü, sağlam“ anlamına gelen “kraft” kelimesi, işlem sonrası liflerin dayanıklı olmasından dolayı prosese isim olarak verilmiştir. Ancak bu yöntemle elde edilen hamur, soda ve sülfite hamurlarına göre daha koyu renkli olduğundan ağartılması ve de dövülmesi daha zordur. Ayrıca pişirme sırasında kötü kokulu gazların oluşumu da söz konusudur. Bu dezavantajlarından dolayı, yöntemin gelişmesi oldukça zaman almıştır [5].

1920’de Kanada’da Tomlinson, kraft yöntemi kimyasallarının geri kazanımı için, sürekli çalışan geri dönüşüm kazanı geliştirmiştir [5]. Kimyasal maddelerin yüksek bir verimle hazırlanmasında büyük payı olan Modern Tomlinson Geri Kazanma Fırınının geliştirilmesi ile kağıt hamuru üretiminde kraft yönteminin payı hızla artmaya başlamıştır.

1937'de suyla soğutulan geri dönüşüm kazanının geliştirilmesiyle, kraft prosesinin enerji ekonomisi daha iyiye gitmiştir [7].

Kanada ve İsveç'te 1940'ların tam ortalarında, klordioksitin ağartma ajanı olarak kullanılmaya başlanılmasından önce, tam ağartılmış kraft hamuru söz konusu değildi. Bu buluş, kraft hamuru ve prosesinin üstünlüğü için bir avantaj olmuştur.

1.3. Kraft Yöntemi ile Kağıt Hamuru Üretiminin Kısa Tanıtımı

Odun selüloz liflerinden oluşmakta, selüloz lifleri ise lignin denilen madde ile bir arada tutulmaktadır. Kimyasal kağıt hamuru üretmek için uygulanan pişirme işlemiyle, lifleri bir arada tutan, çoğunlukla ligninden oluşan orta lamel yok edilerek hücreler bireysel hale getirilmektedir.

Kraft pişirmesinde lignini çözücü esas kimyasal madde olarak sodyum hidroksit ve sodyum sülfürden oluşan bir çözelti kullanılır. Ancak pişirme çözeltisi kraft siyah çözeltilerinden geri kazanıldığı için çözelti içeriğinde bu iki maddenin dışında farklı sodyum tuzları da bulunmaktadır. Aşağıda kraft pişirmesinde kullanılan çözeltinin özelliklerini yansıtan bazı standart ifadeler tanımlanmıştır:

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 (Na_2O) cinsine çevrilmesi standart bir uygulama haline gelmiştir.

b. Toplam Alkali Miktarı: Sülfat pişirme çözeltisindeki NaOH , Na_2CO_3 , Na_2S ve Na_2SO_4 konsantrasyonları toplamıdır. Soda pişirme çözeltisinde ise NaOH ve Na_2CO_3 konsantrasyonları toplamına eşittir. Bütün bu maddeler Na_2O cinsinden hesaba katılır.

c. Aktif Alkali: Sülfat yönteminde NaOH , Na_2S konsantrasyonları toplamı; soda çözeltisinde ise NaOH konsantrasyonudur. Hesaplara Na_2O cinsinden ilave edilir.

d. Toplam Titre Edilebilir Alkali: Sülfat pişirme çözeltisinde NaOH , Na_2CO_3 , Na_2S konsantrasyonlarının toplamı; soda yönteminde ise NaOH ve Na_2CO_3 konsantrasyonları toplamıdır. Na_2O cinsinden hesaplara dahil edilirler.

e. Etkili (Efektif) Alkali: Çözeltinin hazırlanmasında kullanılan sodyum hidroksit konsantrasyonunun tamamı ile sodyum sülfür konsantrasyonunun yarısının toplamına eşittir ($\text{NaOH} + 1/2 \text{Na}_2\text{S}$). Hesaplara yine Na_2O cinsinden yansıtılır. Hesaplamalarda

kullanılan kimyasal madde konsantrasyonları Na_2O cinsine dönüştürülerek hesaplamalarda kullanılır.

f. Sülfidite Oranı: Kraft pişirme çözeltisi için kullanılan bu ifade sodyum sülfür konsantrasyonunun toplam titre edilebilir alkali konsantrasyonuna oranının yüzde ifadesidir.

Kraft yöntemi ile kağıt hamuru üretimi sırasında hamurun kalitesi üzerinde etkili olan faktörler aşağıda gruplandırılmıştır [9].

- Kullanılan odun hammaddesine bağlı faktörler
 - Odun türü, yoğunluğu ve kimyasal bileşimi
 - Odunun depolama koşulları
 - Yonga boyutları ve kalitesi
- Pişirme çözeltisine bağlı faktörler
 - Oduna oranla kullanılan etkili alkali miktarı
 - Pişirme çözeltisindeki tesirli alkali konsantrasyonu
 - Sülfidite oranı
 - Çözelti/odun oranı
- Pişirme işleminin uygulanışına bağlı faktörler
 - Emprenye işlemi
 - Pişirme sıcaklığı ve süresi (H-faktörü)

Kesintili pişirme tekniğinde kullanılacak odun hammaddesinin kabukları soyulur ve yongalanır. Daha sonra, yabancı materyaller ve boyut dışı yongalar elenerek ayrılır. Kabul edilen yongalar dozajlanarak pişirme kazanına doldurulur. Kraft pişirmesinde yongaların içerisindeki havayı mümkün olduğunca uzaklaştırmak gerekir. Bunun için, kazan içersinde yongalar buharlama işlemine tabi tutulur. Ardından kazan, $80\text{-}100^\circ\text{C}$ sıcaklıkta pişirme çözeltisiyle doldurularak odun yongası ile iyice karıştırılır. Pişirme çözeltisi olarak, bir önceki pişirmenin siyah çözeltisinin geri kazanılmasıyla elde edilen beyaz çözelti kullanılır [5].

Odun yongaları çözelti / odun oranı $3,5/1 - 4/1$ arasında tutularak pişirme çözeltisi ile emprenye edilir. Mükemmel bir emprenye için sıcaklık 80°C 'dan maksimum pişirme sıcaklığına $1,5\text{-}2$ saatte getirilir. Daha sonra yongalar $160\text{-}180^\circ\text{C}$ sıcaklıkta $1\text{-}4$ saat süreyle pişirilir. Pişirme işleminden sonra yongalar yumuşar ve küçük mekanik hareketlerle kolayca liflere ayrılır [1].

Piştirme işleminin ardından yonga yıkanıp siyah çözeltiden ayrıldıktan sonra elenir, temizlenir ve ağartılır.

1.4. Kimyasal Hamurların Ağartılması

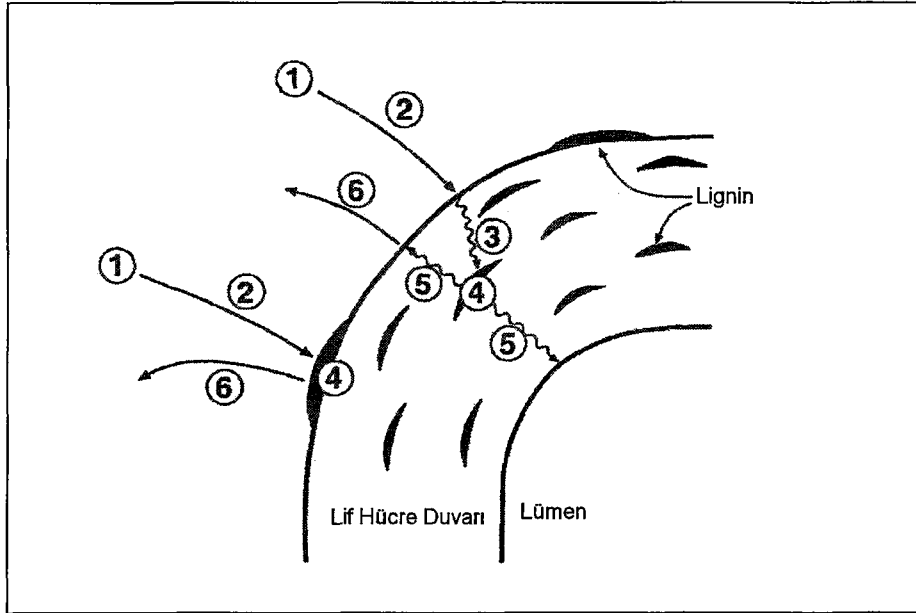
1.4.1. Ağartmanın Tanımı ve Amacı

Ağartma, selülozik materyallere, parlaklıklarını arttırmak için uygulanan kimyasal bir işlemdir. Ağartma ile kağıdın yazım ve basım özellikleri iyileştirilir, böylece kullanılabilirliği ve çekiciliği de artırılmış olur. Ayrıca ağartma ile kağıdın kullanım alanı ve hizmet süresini artırmak mümkündür. Ağartma ile hamura kirlilik veren istenmeyen kirlleticiler de uzaklaştırılır.

Görünür ışığın odun hamuru lifleri tarafından absorbe edilmesi, odunun başlıca bileşenlerinden biri olan ligninden kaynaklanır. Başlangıçta ligninin odunu renklendirme özelliği azken, özellikle alkalin ortamda uygulanan piştirme sırasında meydana gelen reaksiyonlar sonucunda ligninin renginde koyulaşma olur ve sonuçta görünür ışığı daha fazla absorbe eder hale gelir. Ağartma ile, lignin uzaklaştırılarak veya ligninin liflere verdiği renk giderilerek, hamurun parlaklığı artırılır. Kimyasal hamur üretiminde, hamurdaki ligninin çoğu piştirme işlemi sırasında uzaklaştırılır, ağartma işlemi ile kalıntı lignin uzaklaştırılarak bir ölçüde lignin uzaklaştırma işlemine (delignifikasyon) devam edilir.

Hamurun ağartma kimyasalları ile muamelesi, hamur içerisindeki oksitlenebilir yapıları da etkilemektedir. Bu yüzden ağartmada, lignin kadar hemiselüloz ve selüloz da bozunmaya uğrayabilir. Ancak ağartmada kullanılan kimyasal maddeler pişirmede kullanılan kimyasal maddelere göre lignin uzaklaştırma açısından oldukça seçici olduğundan ağartma işlemini bir ölçüde etkili bir temizleme prosesi olarak tanımlayabiliriz [10].

Hamur ağartma çok kademeli, komplike bir uygulamadır. Bir ağartma prosesini tam anlamıyla anlayabilmek için, farklı fazlar arasındaki farklı bileşiklerin reaksiyon kinetikleri ve mekanizmalarını bilmek gerekir.



Şekil1. Ağartma sırasındaki reaksiyon kademeleri (Enine kesitteki lif) [11]

Şekilden de görüleceği üzere ağartma prosesi altı kademeye ayrılabilir. Birinci kademede, ağartma ajanı sıvı faza geçer. Bu kademe daha çok, ağartma ajanı klordioksit, oksijen, ozon gibi gaz fazındaysa görülür. Bu kademenin hızı gazın su içerisinde çözünürlük derecesine bağlıdır. Reaksiyon hızının karıştırmaya bağlı olduğu 2. kademe, reaktifler lignin veya diğer bazı bileşiklerle reaksiyona girdiği lif hücre çeperine tutunur. Üçüncü kademe ise reaksiyon noktalarına taşınır. Dördüncü kademe, kimyasal reaksiyon oluşur. 5. kademe, reaksiyon ürünlerinin lif hücre duvarından dışarıya diffzyonudur ki bu kademe lif hücre duvarının dış yüzeyine veya liflerin lümenine doğru ilerler. Reaksiyon oranı yine karıştırmaya bağlı olan 6. kademe ise, oluşan reaksiyon ürünleri çözelti içerisinde geçer. 4. kademe hariç, tüm kademelerde kütle transferi söz konusudur [11].

Hamurun ağartmasında kullanılan kimyasalları oksidantlar (klor, klordioksit, oksijen, ozon ve hidrojen peroksit) ve alkali (sodyum hidroksit) olarak sıralayabiliriz. Kimyasallar hamur süspansiyonuna karıştırılır ve karışım, belirli pH, sıcaklık ve konsantrasyonda, belirli bir süre muamele edilir. Oluşan ağartma reaksiyonları, lignin kompleksliğine ve ağartma reaktiflerinin özelliğine bağlı olarak farklılık göstermektedir. Etkin ağartma işlemi tek kademede yapılamayacağı için, bu işlem yıkama ve farklı kademeler içeren dizinler şeklinde gerçekleştirilir [10].

Ağartma masraflarını oluşturan değerler kimyasallar, buhar ve elektrik tüketimidir. Kullanılan ağartıcı kimyasallar insan ve çevre sağlığı, ayrıca çalışanların güvenliği için de uygun olmalıdır.

Kaliteli kağıtlar, depolama sırasında rengini kaybetmeyen veya güneş ışığında sararmayan ve direnç özelliğini koruyan hamurlardan üretilir. Ağartma işlemi, tüm bu gereksinimlerin yanında absorpsiyon kapasitesini artırma, topak ve kıymık gibi tüm kirlilik verici maddeleri uzaklaştırma avantajlarını da sağlar [12].

Ağartmadaki kritik parametreleri özet olarak ürün kalitesi, fiyatı, güvenliği, sağlığa ve çevreye karşı etkisi olarak sıralayabiliriz [10].

1.4.2. Ağartmanın Tarihi Gelişimi

Uzun yıllar önce ilk olarak yünlü ve pamuklu giyecekler ağartılmıştır [13, 10]. Pliny, ketenin meyve küllerinden elde edilen alkali ile temizlenmesi ardından, yıkanması ve güneşe bırakılması sonucu beyazlatıldığını anlatmıştır. Uygulamada, asit muamelesi olarak ayran ve kiraz suyu kullanılmıştır. Bu uygulamalar, neredeyse 1800'lere kadar değişmeden gelmiştir.

İlk kez 1784'de İsveç'in Scheele kentinde bulunan bir gazın kumaştaki meyve lekelerini çıkarabilme özelliğine sahip olduğu keşfedilmiştir. Bilim adamı Davie, bulunan bu yeni gazın bir element olduğunu keşfetmiş ve buna "klor" ismini vermiştir. 1785'de Fransa'da Berthollet, klorun odun külünden hazırlanan sulu çözelti içerisinde çözünebildiğini gözlemiştir. Yunanca'da "chloros" dan gelen klor, yeşil anlamındadır. 1788'de Charles Tennant, kloru kireç süspansiyonunda absorbe edip kalsiyum hipoklorit üreterek ağartma işlemine yeni bir alternatif sunmuştur. Klor gazıyla yapılan deneylerde, birçok bilim adamı klora direkt maruz kaldıkları için ya hemen ya da birkaç yıl sonra yaşamlarını yitirmişlerdir.

Hamur renginin açılmasında iki kademeli hipoklorit ağartması uygulanarak, kraft hamuru parlaklığının artırıldığı bulunmuştur. Ancak bu uygulamanın oldukça pahalı ve hamurun direnç özellikleri için zarar verici olduğu belirlenmiştir. Liflere zarar vermeyen başka ağartma yolları aranmaya başlamıştır.

Ağartıcılar için ağartma etkinliği, fiyatı, ürün kalitesi, parlaklık ve direnç özellikleri önceden olduğu gibi, bugün de oldukça önemli konuları oluşturmaktadır.

20.yy'ın ilk 30 yılında birçok önemli ağartma teknikleri geliştirilmiştir. Bunlardan biri önce hipoklorit, sonra alkali ekstraksiyonu ve en son yine hipoklorit kademesinin uygulandığı HEH ağartma dizinidir. Bu uygulama ile ağartmada tüketilen kimyasal madde miktarı hissedilebilir ölçüde azaltılmıştır. Daha sonraları 1. hipoklorit kademesi yerine klor gazı kullanılarak CEH ağartma dizini keşfedilmiştir. Ayrıca 1900'den 1930 yıllarına kadar, ağartmayı daha etkili hale getirmek için yeni ekipmanlar da geliştirilmiştir [10].

Singh (1979)'a göre 1930'larda ağartma işleminde uygulanan alkali ekstraksiyon kademelerinde ara kademe olarak klorlamanın kullanılması, modern çok kademeli ağartma dizininin temelini oluşturmaktadır [14, 8].

II. Dünya savaşı yıllarında klora göre daha güçlü bir oksidasyon potansiyeline sahip olan klordioksit keşfedilerek kısa süre içerisinde ağartma işlemlerinde kullanılmaya başlandı [7]. 1940'ların başlarında klordioksitin ağartma ajanı olarak kullanılmasıyla kraft hamurunun direncinde minimum kayıplara karşı, yüksek parlaklık derecelerine ulaşılmıştır. İlk geleneksel beş kademeli CEDED ağartma dizini 1950'lerde geliştirilmiştir. Parlaklık değeri %90'ın üzerinde olan süper ağartılmış kraft hamuru ilk kez 1960'ların başlarında elde edilmiştir [8].

Klor ve klor içeren bileşiklerin kağıt hamurunun ağartılmasında yaygın olarak kullanılmaya başlaması ile birlikte kağıt fabrikalarının ağartma atık sularından kaynaklanan çevre kirlenmesi önemli boyutlara ulaşmıştır. Çevresel yasaların sınırlandırmaları sonucu, 1960'ların sonlarında ağartma işleminde tümüyle oksijen bazlı kimyasallar (ozon, peroksit ve sodyum hidroksit) kullanılarak, kağıt hamurunun klor kullanılmadan ağartılmasına yönelik çalışmalar başlatılmıştır. İlk klorsuz ağartma işlemi, 1968 yılında "Scott Paper Company" tarafından uygulamaya geçirilmiştir. Bu gelişme aynı zamanda, kağıt hamuru fabrikalarının kapalı su döngüsüne doğru gidişinde ilk adım olmuştur. Ancak oksijen bazlı kimyasal reaktiflerin kağıt hamurunda ılımlı bir renk açılmasını sağlaması, bu reaktiflerin endüstriyel uygulamada çok sınırlı kullanımına neden olmuştur [7].

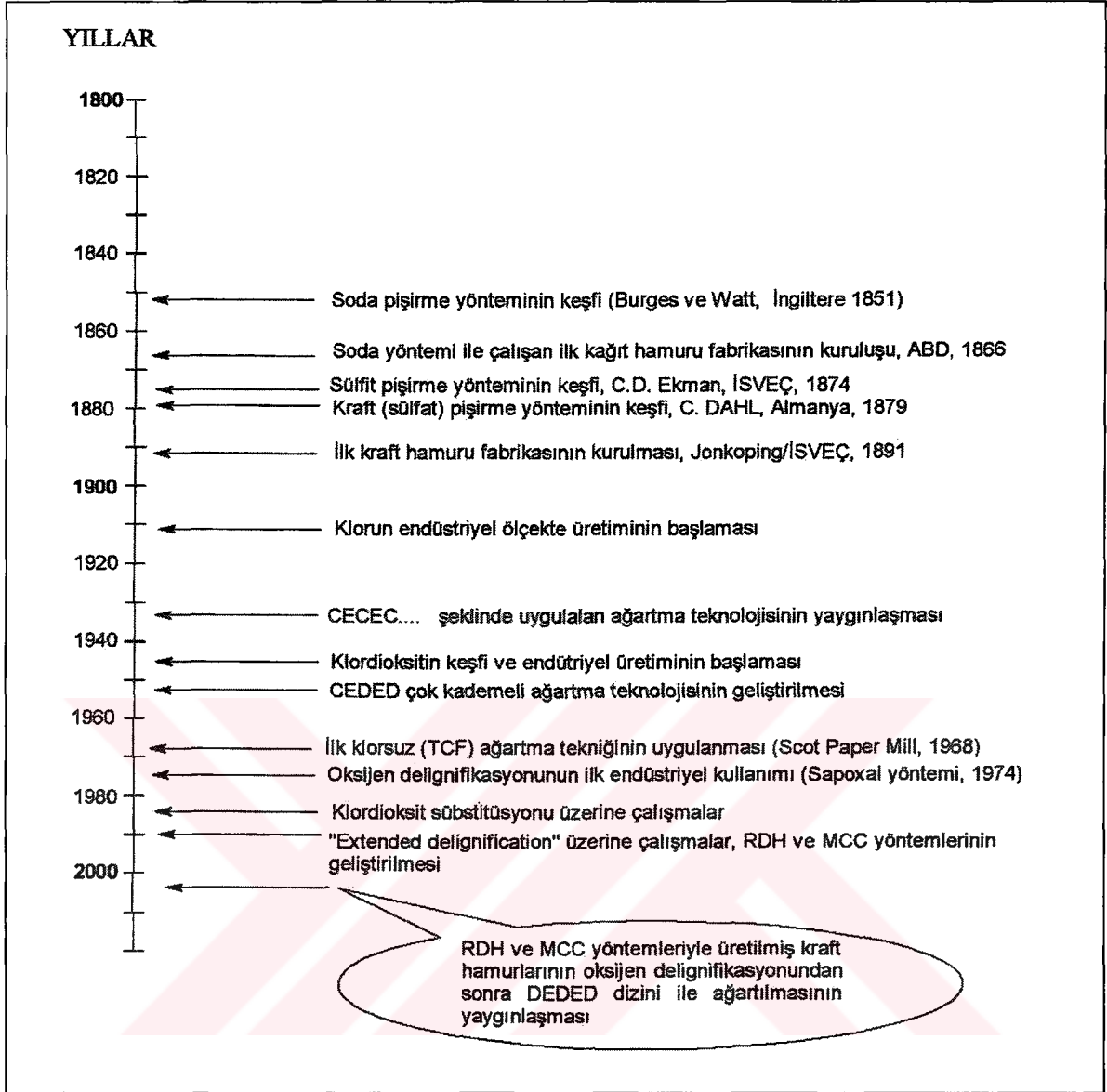
Oksijen esaslı ağartma kimyasalların kullanımı ile kağıt hamurunda sınırlı bir parlaklık artışı olmakla birlikte, 1970'li yıllarda keşfedilen ve kraft hamuruna ağartma öncesi uygulanan oksijen delignifikasyonu kademesi ile hem hamurdaki kalıntı lignin miktarı azaltılmış hem de kanalizasyona verilen ağartma atık suyu debisinin önemli ölçüde azaltılmıştır. Böylece bir yandan ağartmada kullanılan kimyasal madde miktarı azalırken diğer yandan atık su kalitesi iyileştirildi. 1980'li yıllara gelindiğinde, oksijen

delignifikasyonu için reaktör, orta konsantrasyonda çalışan hamur pompası ve hatta bağlı ölçüm ekipmanları geliştirildi ve oksijen delignifikasyonu standart bir uygulama haline getirildi [7,8,10].

1980'lerde kraft hamurunun ağartılmasında yaşanan bir diğer gelişme ağartmanın ilk kademesinde klor yerine klordioksit kullanımınıdır (klordioksit süstitüsüyonu). Sonraki yıllarda elemanter klorsuz ağartma (ECF = Elementally Chlorine Free) teknolojisi ismini alan bu uygulama ile ağartma atık suyuna geçen klorlanmış organik maddelerin miktarı 1/5'e düşürülmüştür. Dünya genelinde su kirlenmesine karşı daha sıkı yasal önlemlerin alındığı 1980'in ortalarında fabrikaların çoğunda zorunlu nedenlerle ECF ağartma prosesi yaygınlaşmıştır.

Son yıllarda klor ve klor içermeyen bileşiklerle yapılan ve tamamıyla klorsuz ağartma (TCF = Totally Chlorine Free) olarak adlandırılan ağartma prosesi üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu yeni teknolojinin geliştirilmesinde temel hedef ağartma atık sularındaki klorlanmış organik maddelerden kaynaklanan kirlenme yükünü sıfırlamak ve fabrikada tümüyle kapalı bir su çevrimi uygulamaktır. TCF ağartma teknolojisinde oksijen, hidrojen peroksit, ozon ve perasitler gibi oksijen bazlı reaktifler kullanılmaktadır. [10].

Kraft hamuru bugün, çeşitli reaktifler ve kademelerin kombinasyonlarıyla en iyi hamur özelliklerini sağlayacak şekilde ağartılmaktadır. Kağıt hamurunun ağartılmasında önemli gelişmeler Şekil 2'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2. Kağıt hamuru ağartma teknolojisinin tarihi gelişimi [7].

1.4.3. Kağıt Hamurunun Ağartılmasında Kullanılan Reaktifler

Selüloz ve hemiselüloz, hamurun verimine katkısı olan ve üretilen kağıtlara mukavemet veren başlıca bileşenlerdir. Bundan dolayı kimyasal ve mekanik hamur üretiminde bunların kimyasallarla reaksiyona girmesi ve bozunması istenmez. Kimyasal hamurların ağartılmasında asıl istenen, ligninin ayrışması ve çözünmesidir. İstenen diğer bir özellik ise, ekstraktiflerin çözünmesi ve hamur içindeki renkli partiküllerin renksiz hale getirilmesi veya uzaklaştırılmasıdır.

Ağartma etkinliği, uzaklaştırılan veya renksizleştirilen lignin miktarına bağlıdır ve uzaklaştırılan birim lignine karşın tüketilen kimyasal miktarıyla belirlenir. Kimyasalların etkinliği odun türüne, pişirme yöntemine ve ağartma koşullarına göre değişir.

Ağartma kimyasallarının lignin ve ekstraktif maddelerle yüksek oranda, karbonhidrat bileşenleriyle ise düşük oranda reaksiyona girmesi istenir. Ağartma reaksiyonları çoğu zaman ortamın pH derecesinden etkilenir. Çoğu ağartma reaksiyonu, sıcaklığın, hamur konsantrasyonunun ve kimyasal konsantrasyonunun artmasıyla hızlanır [10].

Yaygın olarak kullanılan belli başlı ağartma reaktiflerinin temel kimyası Gierer (1990) tarafından sınıflandırılmış, daha sonra Lachenal ve Nguyen-Thi (1993) tarafından basitleştirilmiştir [15, 16].

Ağartma kimyasallarının reaktifliklerine göre üç kategoriye ayrılması önerilmiştir. Bunlar Tablo 1’de gösterilmiştir [16, 17].

Tablo 1. Ağartmada kullanılan kimyasal maddelerin sınıflandırılması

	I. GRUP	II. GRUP	III. GRUP
Lignin molekülünde reaksiyona girdiği noktalar	aromatik halkalar	serbest fenolik gruplar	karbonil grupları
Klor esaslı ağartıcılar	Cl ₂	ClO ₂	NaOCl
Oksijen esaslı muadil ağartıcılar	O ₃ , CH ₃ COOOH	O ₂	H ₂ O ₂

Tablo 1’de gösterildiği gibi ağartma maddeleri reaktifliklerine göre üç gruba ayrılmıştır. Gruplara ayırmada söz konusu maddenin, ligninin hangi noktaları ile reaksiyona girdiği hesaba katılmıştır [17]. Klor içeren her kimyasalın oksijen esaslı bir kimyasala dengi vardır [16]. Örneğin klor çoğunlukla lignin aromatik halkasının çifte bağı ile reaksiyona girerken, aynı reaksiyonu oksijenli bileşiklerden ozon da vermektedir. Ancak ozon, klor gibi seçici bir oksidasyon maddesi olmayıp lignin yanında karbonhidratlarla da reaksiyona girer. Bu nedenle ağartmanın son kademelerinde ozonun kullanımı sakıncalıdır [17].

Klor dioksit ve oksijenin her ikisi de lignin ünitesinin serbest gruplarındaki çifte bağlarla reaksiyon vermektedir. Ancak ligninin degrade edilmesinde, klor ve ozon kadar etkili değildir [16]. Klor dioksit hem lignin ünitesinin parçalanmasında, hem de

reaksiyon sırasında hipokloroz aside dönüşüp hamur renginin açılmasında etkili bir bileşiktir. Dolayısıyla klordioksit, klor kadar etkili olmasa da gerek ağartmanın birinci kademesinde, gerekse son kademelerinde kullanılmaya elverişlidir. Benzer şekilde oksijen, lignin yapısının parçalanması yanında reaksiyon ortamında perokside dönüşerek lignin renginin açılmasında da etkindir. Ancak oksijenin delignifikasyon seçiciliği klordioksit kadar mükemmel olmayıp ağartmanın başında kullanılmaya daha uygundur [16,17].

Son grupta yer alan sodyum hipoklorit ve hidrojen peroksit yalnızca ligninin karbonil gruplarının yükseltgenmesinde etkin maddelerdir. Dolayısıyla bu maddelerin ağartmada lignini koruyucu rolleri bulunmakta olup genellikle ağartmanın sonlarında kullanılır [17].

Ağartma kimyasında oksidantlar oldukça önemlidir. Kimyasal hamurun ağartılmasında oksidantlar, lignini parçalayarak molekül büyüklüğünün azaltılmasını sağlarlar. Alkaliler, özellikle sodyum hidroksit, ağartma dizinlerinde önemli bir kimyasaldır.

Tablo 2’de ağartma kimyasalları ile bunların görevleri, avantaj ve dezavantajları yer almaktadır [10].

Lachenal ve Nguyen-Thi (1993), en uygun ağartma dizini için, dizinde her kategoriden en az bir tane kimyasalın bulunması gerektiğini belirlemişlerdir. Buna örnek olarak da CEHD ağartma dizini verilmiştir. Singh (1979) ise, oksijen esaslı ağartma kademeleri için OZEP ağartma dizininin uygunluğunu önermiştir [14, 16].

Tablo 2. Ağartma kimyasallarının görevleri, avantaj ve dezavantajları [10].

Oksidant	Görevi	Hamur Tipi	Avantajları	Dezavantajları
Klor	<ul style="list-style-type: none"> Lignini oksitler veya klorlar. 	K	<ul style="list-style-type: none"> Etkili, ekonomik delignifikasyon Mükemmel temizlik 	<ul style="list-style-type: none"> Organoklor formasyonu Metal aksanda korozyon
Hipoklorit	<ul style="list-style-type: none"> Lignini oksitler, çözer ve rengini açar. 	K	<ul style="list-style-type: none"> Kolay yapılır ve kullanılır. Ucuzdur. 	<ul style="list-style-type: none"> Hamurda direnç kaybı Kloroform oluşumu
Klordioksit	<ul style="list-style-type: none"> Lignini oksitler, rengini açar ve çözer. Selüloz ve hemiselülozla sınırlı reaksiyon 	K	<ul style="list-style-type: none"> Hamur direncinde kayıp olmadan yüksek parlaklık sağlar İyi patikül ağartması yapar 	<ul style="list-style-type: none"> Fiyatı Bazı organoklor oluşumu Yüksek korozite
Oksijen	<ul style="list-style-type: none"> Lignini oksitler ve çözer. 	K	<ul style="list-style-type: none"> Fiyatı düşüktür Geri dönüşüm için klorsuz atık oluşturur 	<ul style="list-style-type: none"> Büyük miktarlarda kullanıldığında önemli ekipmanlar gerektirir.
Hidrojen Peroksit	<ul style="list-style-type: none"> Lignini oksitler ve rengini açar 	K veya M	<ul style="list-style-type: none"> Kullanımı kolaydır. Yatırım maliyeti düşüktür. 	<ul style="list-style-type: none"> Kimyasal fiyatı yüksektir. Partikül ağartması zayıftır. Hamur direncinde kayıplar oluşur.
Perasetik Asit	<ul style="list-style-type: none"> Lignini oksitler ve çözer. 	K	<ul style="list-style-type: none"> Hamur direncinde kayıp olmaksızın yüksek parlaklık sağlar. Uygulanması kolaydır. 	<ul style="list-style-type: none"> Çabuk bozular. Maliyeti yüksektir.
Ozon	<ul style="list-style-type: none"> Lignini oksitler, rengini açar ve çözer. 	K	<ul style="list-style-type: none"> Etkili Geri dönüşüm için klorsuz atık oluşturur. 	<ul style="list-style-type: none"> Fiyatı Hamur direnci ve partikül ağartması zayıftır.
<u>Enzimler</u> Ksilaniz	<ul style="list-style-type: none"> Ksilan enziminin hidrolizini katalizler. Lignin uzaklaştırmada etkilidir. 	K	<ul style="list-style-type: none"> Kullanımı kolay Düşük yatırım maliyeti 	<ul style="list-style-type: none"> Etkinliği sınırlıdır. Fiyatı
<u>Alkali</u> Sodyum Hidroksit	<ul style="list-style-type: none"> Klorolignini hidroliz eder ve çözer. 	K	<ul style="list-style-type: none"> Etkili ve ekonomik 	<ul style="list-style-type: none"> Hamurun rengini koyulaştırır.
<u>Çelatlar</u> EDTA veya DTPA	<ul style="list-style-type: none"> Metal iyonlarını uzaklaştırır. 	K	<ul style="list-style-type: none"> Peroksit seçiciliğini ve etkinliğini artırır. 	<ul style="list-style-type: none"> Fiyatı

K: Kimyasal hamur, M: Mekanik hamur

1.4.4. Ağartma Kademeleri ve Dizinleri

Kimyasal hamur için ağartma dizini, her biri farklı spesifik fonksiyon içeren bir dizi kademededen oluşur. Dizinin ilk kademeleri, hamurdaki ligninin çıkarılmasında ve nihai hamurda istenen parlaklık değerinin sağlanmasında en büyük görevi üstlenir. Sonraki kademeler ise, hamurdaki fazla ligninin uzaklaştırıldığı, dolayısıyla parlaklığın yüksek seviyeye ulaştırıldığı kademelerdir.

Çoğu ağartma kimyasalları, kalıntı ligninde asidik gruplar oluşturan oksitlenme ajanlarıdır. Asidik koşullar altında yapılan bir ağartma kademesinin ardından yapılan alkali ekstraksiyon kademesi ile ortamda oluşan, suda çözünmeyen asidik lignin ürünlerinin uzaklaştırılması sağlanır [16].

Kimyasalların tek kademe halinde uygulanması, parlaklık gelişiminde veya delignifikasyonda sınırlı bir etkiye sahiptir. Ağartma kimyasallarının çok kademeli olarak kullanılmasının ağartma üzerine etkisi büyük olup, bu sayede kalıntı lignin liflerden mümkün olduğunca seçici şekilde uzaklaştırılır. Ayrıca ara kademe yıkamaları ile çözülmüş partiküller hamurdan uzaklaştırılarak, ağartmanın etkisi geliştirilmiş olur. Çok kademeli ağartma dizinleri ile her kademedede kullanılan farklı kimyasalların, farklı ağartma özelliklerinden yararlanılmış olunur [10].

Ağartma dizinlerindeki çeşitli kademeler için kullanılan simgeler ise şöyledir [10,16].

- **O** : Oksijen delignifikasyonu
- **C** : Klor kademesi
- **D** : Klordioksit kademesi
- **(C+D)** : Klor ve Klordioksit kademesi
- **H** : Hipoklorit kademesi
- **E** : Alkali kademesi
- **(EO)** : Oksijenle modifiye edilmiş alkali ekstraksiyonu
- **(EP)** : Hidrojen peroksit ilaveli alkali ekstraksiyonu
- **(EOP)** : Oksijenle modifiye edilmiş, hidrojen peroksit ilaveli alkali ekstraksiyonu
- **Q** : Metal – çelatlayıcı kimyasal ile muamele
- **A** : Asitle muamele
- **Z** : Ozon kademesi

- **P** : Alkali hidrojen peroksit kademesi
- **(PO)** : Oksijen takviyeli alkali hidrojen peroksit kademesi
- **Pa** : Peroksiasetik (Perasetik) asit kademesi
- **Px** : Peroksimonosülfürik asit kademesi

Ağartma kademeleri, son pH'larına göre alkali ve asidik olarak sınıflandırılabilir. En çok kullanılan ağartma kademeleri, simgeleri ve tipik uygulama koşullarıyla birlikte Tablo 3'de yer almaktadır.

Tablo 3. Simgeleri ve uygulama koşullarıyla en çok kullanılan ağartma kademeleri [8,10,14].

Kademe	Aktif Kimyasal	İlave Kimyasallar	Hamur Kons.	pH	Süre, Dak	Sıcaklık, °C	Basınç, Bar
ALKALİ							
O	O ₂	NaOH	orta	10-11	50-60	85-100	4-8
			yüksek	10-11	30	100-115	4-6
E	NaOH	O ₂ veya H ₂ O ₂	orta	10-11	60-90	60-80	-
P	H ₂ O ₂	NaOH	orta	10-11	120	90	-
PO	H ₂ O ₂	NaOH ve O ₂	orta	10-11	120	100-130	4-6
H	NaOCl	Yok	orta	10-11	8-90	80-35	-
ASİDİK							
C	Cl ₂	Yok	düşük	2-3	10-30	<60	-
CD	Cl ₂ ve ClO ₂	Yok	düşük	2-3	10-30	<60	-
D	ClO ₂	NaOH	orta	2-4	10-30	<60	-
Z	O ₃	H ₂ SO ₄ veya SO ₂	orta	2-3	5-10	20-60	-
			yüksek	2-3	5-10	20-60	-
Paa	CH ₃ COOOH	H ₂ SO ₄ veya SO ₂	orta	3-5	60-90	70-90	-
Q	EDTA veya DTPA	H ₂ SO ₄ veya SO ₂	orta	3-5	10-30	60-90	-
A	H ₂ SO ₄ veya SO ₂	Yok	orta	3-5	10-30	60-90	-
Z	Enzim	H ₂ SO ₄ , SO ₂ , NaOH	orta	4-10	>60	40-80	-

Kraft hamurunun tam anlamıyla ağartılabilmesi için, ağartma dizini her kademe arasında yıkama yapılacak şekilde, sırayla alkali ve asidik kademeler olarak düzenlenmelidir [8].

Yapılan bir çalışma ile kimyasal hamura D, DD, DED ağartma dizinleri uygulanmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Bu sonuçlara göre, D ağartmasından ziyade DD ağartmasında final parlaklığın daha iyi olduğu bulunmuştur. Buna karşılık DED ağartmasının DD ağartmasına göre daha iyi final parlaklığı sağladığı da belirlenmiştir.

CE dizininin C kademesinde ise, asidik koşullar altında klorlama ile lignin oksitlenir ve fragmentler haline getirilir. Bir sonraki ekstraksiyon kademesinde ise, klorlama ile degrade olan lignin, ortamdan uzaklaştırılır. CE dizini ile etkili şekilde lignin uzaklaştırılması yapıldığı halde EC dizini ile delignifikasyon oranı oldukça düşer.

Uygun ağartma dizini belirlemede, ağartma kimyasallarının seçiciliği olduğu kadar maliyeti de oldukça önemlidir. Lignin miktarının fazla olduğu ağartma dizininin ilk kademelerinde, daha ekonomik olduğu için klordioksit yerine klor kullanımı tercih edilir. Ayrıca lignin miktarının az olduğu ağartma dizininin son kademelerinde ise, karbonhidratları degrade etme olasılığı fazla olan, klor kullanımı önerilmez. Bu yüzden DEC yerine CED ağartma dizini tercih edilir [10].

Yapılan bir araştırmaya göreyse, en uygun ağartma dizini CEDED olarak belirlenirken, klor elementi kullanılmadan yapılan ağartma için DEDED olarak belirlenmiştir. Tamamıyla klorsuz ağartma için en uygun ağartma dizini henüz belirlenememiş ancak, yapılan denemeler sonucunda, O(ZQ)PO(ZQ)PO ağartma dizini bu alanda başarılı olmuştur [8, 18].

1.4.5. Ağartma Teknolojisi ile Atık Su Döngüsü Arasındaki İlişki

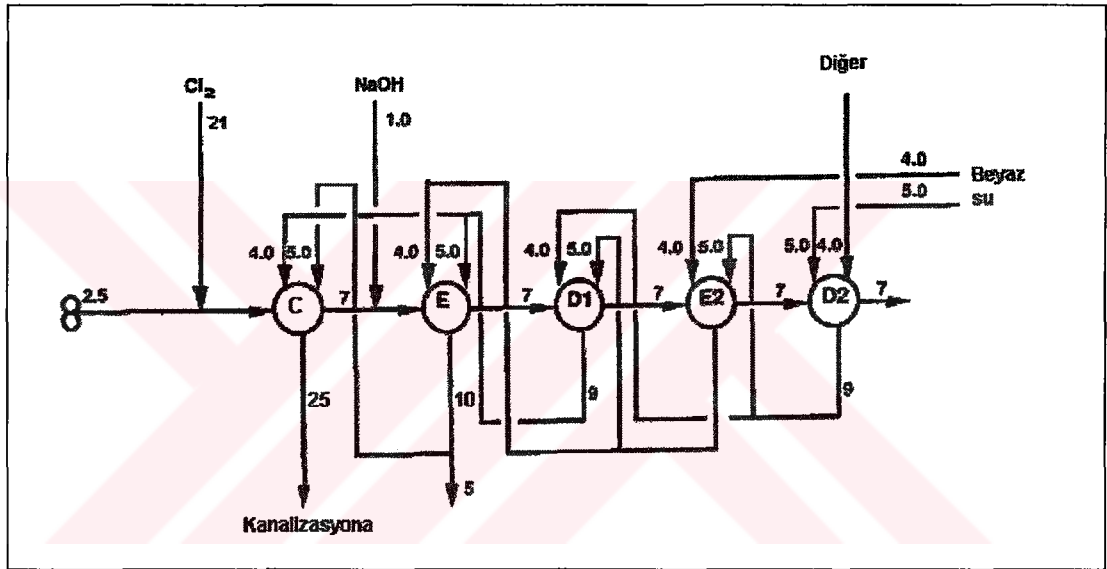
Son zamanlarda kraft hamurunun ağartılmasında başlıca üç farklı teknoloji kullanılmaktadır. Ağartma prosesleri, kullandıkları ağartma kimyasalındaki klor içeriğine göre sınıflandırılırlar.

- 1- Geleneksel (CEDED) ağartması
- 2- Elementer klorsuz (ECF) ağartma (Elemental Chlorine Free)
- 3- Klorlu bileşik kullanılmadan (TCF) ağartma (Totally Chlorine Free) [8].

Geleneksel ağartma teknolojisinde ağartma reaktifi olarak klor, klordioksit ve sodyum hidroksit kullanılmaktadır. Ağartma dizininin birinci kademesinde kullanılan klorun sudaki çözünürlüğünün düşük olması nedeniyle işlem %3-5 gibi düşük konsantrasyonda gerçekleştirilmektedir. Bu yüzden klorlamayı takip eden hamur yıkama aşamasında oldukça fazla miktarda atık çözelti meydana gelmektedir. Bu çözelti korozif

özellikle Cl^- iyonu içerdiğinden dolayı, fabrika içinde diğer işlemlerde tekrar kullanımı mümkün değildir. Üstelik klorlama ve bunu takip eden alkali ekstraksiyonu sırasında, atık su içerisinde zehirli ve kanserojen özellikte klorlanmış fenollerin karıştığı da bilinmektedir [7, 19]. Bu yüzden atık su, toksik ve oksijen tüketen maddelerin karışımını içerir [12].

Klordioksit ve alkali ekstraksiyonundan çıkan atık sular kısmen su döngüsüne katılırsa bile Şekil 3'den görüldüğü gibi her bir ton kağıt hamurunun ağartılması halinde yaklaşık olarak 25 m³'ün üzerinde ağartma atık suyu oluşmaktadır [7,19]. Ağartılmış hamur üretiminde, son yıllardaki hızlı değişim, daha çok çevresel problemlerle ilgilidir [10].

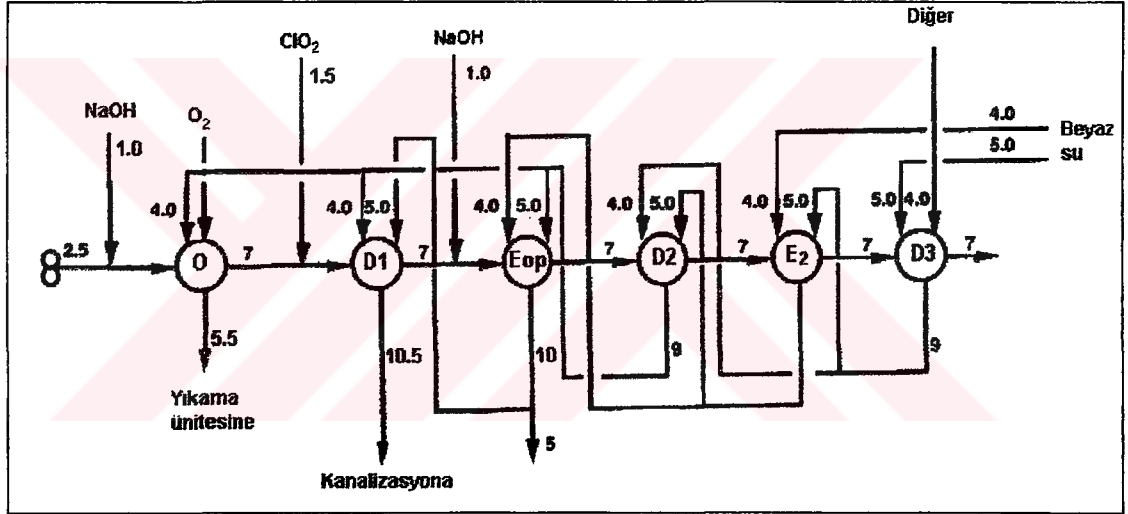


Şekil 3. Geleneksel CEDED ağartmasında su döngüsü (birim ton hava kurusuna m³ olarak) [7].

Geleneksel ağartma tekniği üzerinde gerçekleştirilen en önemli yeniliklerden birisi, klorlama kademesi öncesinde hamuru oksijen delignifikasyonuna uğratarak kalıntı lignin miktarını yaklaşık olarak yarıya indirmek, böylece ağartmada kullanılan reaktiflerden tasarruf etmektir [7, 19].

Geleneksel ağartma işlemi sonucunda oluşan yüksek toksik özellikteki klorlu organik bileşikler, çeşitli çevresel problemlere neden olduğundan, çevresel yönden çeşitli kısıtlamalar getirilmiştir. Bu çevresel kısıtlamalar ve ticari baskılar, kağıt ve kağıt hamuru endüstrisini geliştirmeye, geleneksel ağartmayı modifiye etmeye ve kimyasal hamur üretiminde alternatif ağartma kimyasalları keşfetmeye zorlamıştır [20].

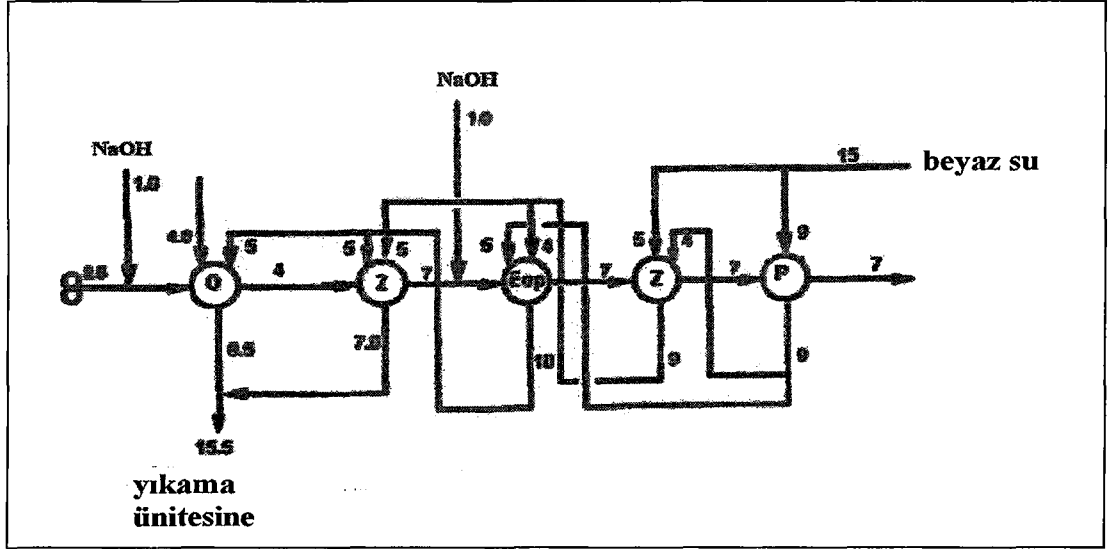
Son yıllarda ağartma atıklarındaki absorbe edilebilir organik halojen bileşikler (AOX) üzerine önemli çalışmalar yapılmıştır. AOX miktarı, ağartma tesisindeki klor dozajına bağlı olmaktadır. Ağartma atıkları ve ürünlerindeki AOX'un azaltılması için tesise giren hamurun kappa numarasının düşürülmesi gerektiği belirlenmiştir. Geleneksel ağartma dizinlerinde kullanılan elementel klordan kaynaklanan AOX miktarını azaltmak için klor yerine klordioksit miktarının artırılması ise bir diğer yoldur [20]. Özellikle birinci kademede klor yerine klordioksit kullanılarak orta konsantrasyonda ağartma uygulaması ile ağartma maliyetinde bir artış olmadan, Şekil 4'den de görüleceği üzere atık su debisini 10,5 m³'e indirmek mümkün olmuştur. Klor yerine klordioksit kullanarak atık çözeltildeki AOX oluşumu %80 azaltılmıştır. Böylece atık su debisinde dikkate değer bir düşüş görülmüş ve daha temiz atık su oluşmuştur [7, 19].



Şekil 4. Oksijen delignifikasyonunun ardından ECF teknolojisi uygulanarak kraft hamurunun ağartılması sırasındaki su döngüsü [7].

ECF ağartması ve oksijen delignifikasyonunun birlikte kullanılması ile ağartmada sarf edilen kimyasal madde fiyatı da aşağıya çekilebilmektedir.

ECF ağartması AOX oluşumunu önlemekte oldukça etkilidir ancak, ağartma tesisinde klorlu organik oluşumunu tam anlamıyla önlemenin yolu klorlu bileşik kullanılmadan yapılan TCF ağartma prosesini uygulamaktır [20]. TCF ağartma prosesi kullanımıyla neredeyse sıfır fabrika atığı sağlamak mümkün olmaktadır.



Şekil 5. TCF teknolojisi uygulanarak kraft hamurunun ağartılması sırasındaki su döngüsü [7].

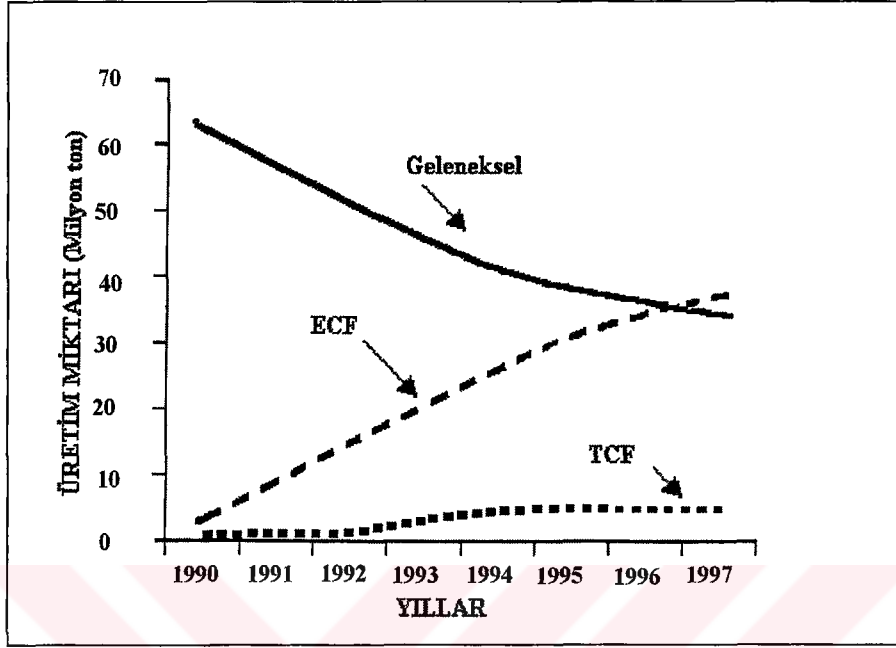
TCF ağartma teknolojisi klor ve klor içeren bileşikler kullanılmadan kağıt hamurunun ağartılabildiği teknolojidir. TCF ağartmasında oksijen, ozon, peroksit, peroksi asitler gibi oksijen bazlı ağartma reaktifleri kullanılmaktadır. Ayrıca enzimler de bu ağartmada kullanılabilir. Bu maddelerle yapılan ağartma işlemi sırasında herhangi bir klorlanmış madde oluşumu söz konusu değildir [19].

TCF ağartmasında asıl amaç, ağartma sistemini kapalı su döngüsü haline getirebilmektir [12]. Ayrıca atık çözelti içinde korozyona neden olan iyonların miktarı düşük olduğundan bu suların fabrika içinde yıkama amacıyla kullanılması mümkündür. Böylece ağartma ünitesinde tümüyle kapalı su döngüsü uygulanabilir.

TCF ağartma teknolojisi ile kolay ağartılabilen sülfid hamurunu yüksek parlaklık değerine kadar ağartmak mümkündür. Ancak zor ağartılan kraft hamurlarının ağartılmasında TCF ağartma dizininde yer alan kademelerin çok iyi optimize edilmesi gerekir [21].

TCF ağartma teknolojisinde hamur kalitesi açısından iki özelliğin yüksek olması hedeflenir ki bunlar parlaklık değeri ve sağlamlıktır. Geliştirilen yeni teknikler ve pazar rekabeti, TCF prosesi ile ağartılan hamurun üretim maliyetini düşürmüştür. ECF teknolojisi ile karşılaştırıldığında hamur maliyetinde sadece %5-10 gibi fazlalık bulunmaktadır. Son dönemlerde TCF prosesi ile hamur ağartma kapasitesi, çevresel baskıların azalmasıyla durgunlaştığından, TCF teknolojisini kullanan fabrikalar tekrar ECF teknolojisine geri dönmüşlerdir. Şekil 5'den de görüleceği üzere, Dünya'da 1997 yılında

üretmiş çoğu ağartılmış hamurların oldukça küçük bir kısmı TCF ağartma teknolojisi ile üretilebilirken, büyük bir kısmı, geleneksel ağartma ve ECF teknolojisi ile üretilmiştir [8].



Şekil 6. Dünyada 1990-1997 yılları arasında geleneksel, ECF ve TCF teknolojileri ile ağartılan hamur miktarları [8, 19].

1.4.6. Ağartmanın Çevresel Etkileri

Yıllar boyunca kanunlar ve çevresel baskılar, kraft hamurunun ağartılmasıyla oluşan atık miktarının azaltılması üzerine yeni düzenlemeler getirmişlerdir. Bu yüzden, kağıt fabrikaları ve ilgili mühendislik endüstrileri, oksijen esaslı bileşiklerle uyumlu, yeni yıkama sistemleri ve proses suyunun tekrar kullanılabilmesini sağlayan, tamamıyla kapalı su döngüsü için yeni ekipmanlar geliştirmişlerdir [8].

Kraft hamurunun ağartılmasıyla oluşan atık suyun zehirlilik özelliği gösterdiği, suda yaşayan canlılara ve su ekosistemine zarar verdiği belirlenmiştir [12]. Atık suların toksik özelliklerini belirlemek için su yosunlarına, balıklara, balık yumurtalarına ve diğer bazı deniz canlılarına birtakım biyolojik testler yapılmıştır. Maliyetinin yüksek ve tekrarlanmasının da zor olmasına karşın bu testler, yaşayan canlılar üzerinde, ağartma atıklarının etkilerinin belirlenmesinde oldukça önemlidir [8].

Yapılan testler sonucunda, fabrika atıklarının, balıklarda fiziksel bozukluklar, hormonal değişiklikler, ciğer hastalıkları, solunum sisteminde düzensizlikler, kan

bileşiminde farklılıklar, deri ve solungaçlarında görülen deformasyon, hücre fonksiyonlarında görülen bozukluk ve yeni nesillerde görülen yapısal farklılıklar gibi etkilere neden olduğu belirlenmiştir [12].

Fabrika atık sularında potansiyel toksik özellik gösteren maddeler arasında ligninin bozunmasıyla oluşan fenoller, kateşoller, guayasiller ve aromatik hidrokarbonlar ile, ekstraktif madde kaynaklı düşük miktarda reçine ve yağ asitleri bulunur. Ağartma işlemi sırasında bu maddelerin klorlanması ile toksitlik etkisi artar. Ağartma sırasında toksik özellikteki maddelerin oluşumunu azaltmanın bir yolu, ağartma işleminin başında hamurdaki lignin miktarını azaltmaktır [8].

Modern kraft hamuru ağartma fabrikalarında hassas testler yapılmasına karşın, düşük düzeyde toksiditeye rastlanmaktadır [16, 22]. Yapılan çalışmalarla toksiditeye sadece klor içeren bileşiklerin değil, odun ekstraktiflerinin de neden olduğu belirlenmiştir [16, 23, 24].

Ağartma tesisi atıklarının kirlilik karakteristiklerini belirlemek için kullanılan yaygın işlem parametreleri özet olarak şu şekilde açıklanabilir [25].

AOX (Absorbe Edilebilir Organik Halojen): Atık sudaki klorlu organik bileşiklerin toplam ölçüsüdür. Yapılan çalışmalar, hamurdaki ligninin ağartma tesisi atıklarındaki AOX kaynağı olduğunu göstermiştir.

BOD (Biyolojik Oksijen İsteği): Atık sudaki organik materyalin biyokimyasal degradasyonu için gerekli oksijen miktarının ölçüsüdür. Hem kalıntı lignin hem de siyah çözelti bileşenleri ağartma sırasında çözündüğü için ağartma tesisi atıklarındaki BOD, kappa numarasına ve de ağartılmamış hamurun yıkanma derecesine bağlıdır.

TOC (Toplam Organik Karbon): Atıktaki tüm organik bileşikler içindeki karbon miktarının ölçüsü olarak ifade edilir. Geleneksel ağartma atıkları için bu değer oldukça büyüktür.

COD (Kimyasal Oksijen İsteği): Atık su içerisindeki organik maddenin, etkili bir kimyasal oksidantla kimyasal oksidasyonu sonucu tüketilen oksijenin ölçüsüdür. BOD gibi, COD da ağartılmamış hamurun kappa numarasına bağlıdır.

Renk: Atıkların renkleri, kullanılan kimyasallara göre değişmektedir.

Kovacs ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmada, çeşitli ağartma proseslerine ait atık suların zehirlilik etkilerini araştırmışlardır. Bu araştırma ile TCF prosesinin atık sularında gösterdiği zehirlilik etkisinin ECF prosesine göre daha az olduğu, en zehirli atıkların geleneksel ağartma prosesi ile oluştuğu tespit edilmiştir [8, 26].

İsveç'te yapılan bir çalışmaya göre, AOX içeriğinin 2kg/ton hamur derecesinin altında olduğu durumlarda, atıkların çevreye olan etkisinin tahmin edilmesinin güç olduğu belirlenmiştir [16]. Ancak, Kanada'da yapılan bir çalışmaya göreyse, AOX içeriği, 2,5 kg/ton' dan düşük olduğunda, atıkların zehirlilik etkisi ile ilgili bir korelasyon bulunamamıştır [16, 27]. Folke ve çalışma arkadaşlarıysa (1966), çeşitli fabrika atıkları üzerinde yaptıkları çalışmada 1,2 kg/ton' nun altındaki AOX derecelerinde, toksik özellikte azalma olmadığını bulmuşlardır [28].

Tüm bu çalışmaların sonucundan, organoklorürlerden ziyade, odun bileşenlerinin de toksik özellik üzerinde etkili olduğu bulunmuştur [16].

1970 yıllarında suyun oksijen tüketimini ve balık ölümlerini önlemek üzere ağartma teknolojisi düzene koyulmaya başlanmıştır. Biyolojik oksijen isteğinin (BOD) ve süspansiyondaki katı partikül içeriğinin dengeye getirilmesi, ayrıca akut zehirlilik testleri kullanımının yaygın hale getirilmesi, bu şekilde sağlanmıştır. 1980'de İsveç'te atıklarını Baltık Denizi'ne döken Norrsundent fabrikasına yönelik yapılan bir çalışmadan sonra durumlar değişmiştir. Bu çalışma ile atıklardaki klorlu organiklerin balıkları önemli oranda etkilediği belirlenmiştir [16, 29].

Kraft hamuru fabrikalarının ağartma tesisinde oluşan atıkların toksiklik özellikleri, kapalı su döngüsü sistemiyle önlenabilir [8]. Atıklardaki toksik maddelerden dolayı, çevresel yönden kabul edilebilir kağıt hamuru fabrikaları, tamamıyla kapalı sistemde çalışmalıdır [16]. Kapalı sistem ile çevre suyu kirliliğinin önlenmesinin yanı sıra, kimyasalların geri kazanımı, proses atıklarının tekrar kullanılabilirliği ve hava kirliliğinin önlenmesi de sağlanabilir [30].

Ancak kapalı sistemlerle ilgili her zaman riskler söz konusudur. Ağartma işlemi sırasında bir çok madde etkili şekilde temizlenerek ağartma atık çözeltisinde birikir. Eğer proses suyu ağartma atık çözeltisinden geri kazanılırsa, su içinde bu maddelerin miktarlarında bir artış söz konusu olur ki, bu da bir takım olumsuzlukları beraberinde getirir. Örneğin ağartmada tamamıyla geri dönüştürülen suyun kullanılması halinde ağartma işleminin başarısının düşmesi yanında, proses makinalarının yüzeyinde tabaka oluşumu, ısıtma maliyetinde artış, sistemde kesintiler ve korozyon oluşumu gibi problemlerde sıklıkla karşılaşılabılır. Bu gibi sorunların çözümü için modern tesislerde prosesler arasına "tuzak (böbrek)" adı verilen ara kademelerin yerleştirilmesi önerilmektedir. Bu tuzaklarda ağartma işlemi ile atık su içerisine geçen zararlı maddeler tutularak uzaklaştırılır [12].

Kraft hamurunun ağartılmasında kullanılan proses suyunun kalitesi, işlem kapalı sistem olarak uygulandığında veya taze su kullanımı sınırlandırıldığında, oldukça önemlidir. Hamur ağartmasında renk problemleri olmaması için, bazı iyonların konsantrasyonları düşük seviyede tutulmalıdır [8].

1.4.7. Sudaki Metal İyonlarının Ağartmaya Etkileri

Hamur süspansiyonu içerisindeki katyonların ağartma işlemi üzerine etkisini belirlemek üzere çeşitli laboratuvar ve fabrika ölçekli testler yapılmıştır. Yapılan çalışmaların birçoğu oksijen esaslı ağartmaya odaklandığı için iyonların oksijen, hidrojen peroksit ve ozon ağartmaları üzerindeki etkilerinin çok iyi bilinmesine karşın klordioksit, perasetik asit gibi belirli asit kademeleri üzerindeki etkileri tam olarak anlayamamıştır [8, 31]. Proses suyu veya kapalı sistemde döndürülen suda bulunan demir, bakır veya manganez gibi geçiş metalleri, klordioksit veya perasetik asit ağartması sırasında hamur kalitesini düşürüp, kullanılan kimyasalların tüketimini arttırdığı için oldukça az miktarda ($\ll 5$ ppm) tutulmalıdır [8].

Demir, bakır, manganez gibi geçiş metallerinin, hidrojen peroksidin metal iyonlarıyla bozunma oranını arttırdığı belirlenmiştir. Hidroksi ve diğer radikallerin meydana getirdiği bu bozunma, hidrojen peroksidin metal iyonlarıyla reaksiyona girmesiyle oluşan radikal bir reaksiyondur [8, 31].

Yapılan çalışmalar sonucunda, hidroksi radikallerinin karbonhidratlarla kolaylıkla reaksiyona girdiği ve onları depolimerizasyona uğrattığı belirlenmiştir. Bundan dolayı, geçiş metal iyonları sadece ağartma ajanlarını tüketmekle kalmayıp, aynı zamanda oksijen esaslı ağartma kademesinin seçicilik özelliğini de kaybettirir [8,31,32,33,34].

Gellerstedt ve Petterson yaptıkları çalışmada, hamurdan manganez ve demir iyonunun seçici bir şekilde uzaklaştırılmasıyla kappa numarasının düştüğünü, parlaklığın arttığını ve kimyasal tüketimin de azaldığını belirlemişlerdir [8,35].

Demir iyonunun (Fe^{+3}), lignin içeren hamurun rengini etkileyen ve termal sararmasına neden olan en hasar verici geçiş metali olduğu belirlenmiştir [36].

Yapılan çalışmalar sonucu, geçiş metallerinin oksijen ve ozon ağartmasını da etkilediği belirlenmiştir. Landucci ve Sanyer, oksijen delignifikasyonu esnasında manganezin lignin oksidasyonunu hızlandırdığını, ayrıca bakır iyonlarının lignin ve karbonhidratlarla hızla reaksiyona girdiğini ancak, demir iyonunun sadece karbonhidratları

katalizlediği belirlenmiştir [8,37]. Lachenal ve çalışma arkadaşları ise 10'ar ppm demir(II), bakır(II), manganez(II)'yi hamur süspansiyonuna ilave ettiğinde, oksijen delignifikasyonunda, hamur viskozitesi ve parlaklığın düştüğünü ispatlamışlardır [8,38]. Chirat ve Lachenal, ozon ağartması sırasında hamura 3ppm kadar düşük konsantrasyonda demir(II) ve bakır(II) ilavesinin viskozitede önemli düşüğe neden olduğunu gözlemişler ancak aynı konsantrasyonda manganez(II) ilavesinde aynı etkiyi görememişlerdir [8, 34, 39].

Oksijen ve ozon ağartmasının geliştirilmesi için ortamdan geçiş metallerinin çıkarılması gerektiği bir dizi bilimadamı tarafından, yapılan çalışmaların sonucunda belirlenmiştir [8, 40, 41, 42].

Manganez, demir, bakır ve kobalt iyonlarının düşük sıcaklıklarda sulu çözeltideki perasetik asitin bozunmasını hızlandırdığı ve bileşikleri etanol, karbon dioksit, karbon monoksit, asetik asit ve oksijene dönüştürdüğü bilinmektedir [8,43].

Yapılan başka bir çalışmada, klordioksit ağartma kademesine demir(II) iyonunun ilavesinin hamur viskozitesini azalttığı belirlenmiştir [8,44].

Klordioksit ve perasetik asit ağartmasının asidik kademelerindeki proses suyunda bulunması gereken demir, bakır ve manganez oranları, demir $\ll 3,2$ ppm, bakır $< 5,5$ ppm, manganez $< 5,5$ ppm olarak tutulabilir.

Ayrıca yapılan çalışmalarda magnezyum, potasyum, kalsiyum ve silikatın, kimyasalların tüketimi veya hamur özellikleri üzerine önemli bir etkisi olmadığı belirlenmiştir. Aksine, magnezyum iyonunun klordioksit ağartması sırasında, hamur viskozitesindeki kayıpları durdurduğu gözlemlenmiştir.

Tüm bu sonuçlara göre, asidik ağartma prosesinde, demir, bakır ve manganez gibi bazı yaygın geçiş metallerinin proses suyundaki konsantrasyonunun mümkün olduğunca düşük tutulması gerekmektedir. Bu iyonların konsantrasyonlarının artırılmasıyla hamurun parlaklığında ve viskozitesinde azalış, ayrıca kimyasal tüketiminde artış gözlemlenir. Viskozitede görülen azalma, karbonhidratların depolimerizasyonuna neden olan geçiş metallerindeki radikal türlerin oluşumundan kaynaklanır [8].

1.4.8. Oksijen Esaslı Ağartma Kademeleri

1.4.8.1. Oksijen Delignifikasyonu

Piştirme işlemi ile çok düşük kalıntı lignin içerikli bir hamur üretimi yönündeki çabalar yoğun karbonhidrat degradasyonuna neden olduğu için elverişli değildir. Sağlam ve kaliteli bir hamur üretimi için öncelikle piştirme işlemi ile belirli bir kalıntı lignin içeriğinde yüksek viskoziteli hamurlar elde edilir. Daha sonra hamurda kalan lignin daha seçici kimyasal maddeler kullanılarak uzaklaştırılır. Bu amaçla, ilk kademesinde moleküler klorürün (Cl_2) bulunduğu ağartma işlemi oldukça yaygın şekilde kullanılmıştır. Ancak klorun ligninle reaksiyonuyla çevresel yönden sorun teşkil eden klorlanmış organikler oluştuğu için, son zamanlarda klorun yerine daha pahalı ancak daha az klorlanmış organik bileşik oluşturan klordioksit kullanılmaya başlanmıştır.

Ağartma dizininin ilk kademesinde oluşan klorlanmış organik miktarı hamurun lignin içeriğine bağlı olduğundan, ağartma öncesinde hamurdaki kalıntı lignin içeriğini azaltıcı işlemlerin uygulanması oldukça avantajlıdır. Hamurdaki kalıntı lignin içeriğini düşürmenin yollarından biri de ağartma öncesinde oksijen delignifikasyonunun kullanılmasıdır. Oksijenin düşük maliyetli bir oksidasyon maddesi olması ve bu kademedeki çıkan atık suların korozyon yapıcı bileşik içermemesi nedeniyle doğrudan çözültü geri kazanma sistemine gönderilebilmesi, oksijen delignifikasyonunun birçok fabrika tarafından kolaylıkla benimsenmesine yol açmıştır [16, 45].

Oksijen delignifikasyonu işleminde hamurdaki kalıntı lignin, oksijen varlığında alkali tarafından uzaklaştırılır. Tüm hamur tiplerine uygulanabilen bu işlem, uygun sıcaklık ve basınç altında, yüksek veya orta konsantrasyonda, tek veya çok kademeli olacak şekilde gerçekleştirilebilir [5].

Oksijen ve alkalinin hamuru delignifiye edebilme potansiyeli ilk olarak 1950'lerin sonlarında keşfedilmiştir. Ancak yöntem Sapoxal yöntemi adı altında ilk kez 1974 yılında ticari uygulamaya geçirilmiştir. 1985-1995 yılları arasında, su kirlenmesi konusundaki yasal mevzuatlarla fabrika sıvı atıklarındaki kirlilik oluşturan maddelerin sınırlandırılması konusundaki baskılar dünya genelinde oksijen delignifikasyonu kullanımında önemli artışları beraberinde getirmiştir [16].

Oksijen delignifikasyonunun kimyası üzerine yapılan çalışmalara göre, hamurdaki ligninin fenolik grupları önemli bir rol üstlenmektedir. Alkalin koşullar altında oluşan

fenolik iyonlar, fenolik radikaller vermek üzere oksijenle reaksiyona girerler [16]. Oksijen, hidrojen peroksida indirgenir, bu da lignin ve karbonhidratlarla reaksiyona girer [46]. Ortamdaki demir, kobalt ve bakır gibi ağır metal iyonları, oksijen delignifikasyonu sırasında, zararlı karbonhidrat reaksiyonları oluşumuna neden olur. Magnezyum tuzlarının ilavesi degradasyonu önler [47].

Delignifikasyon seçiciliği, hamurda birim kappa numarası azalmasına karşı gelen viskozite kaybı olarak tanımlanır. Değer büyüdükçe seçicilik azalır. Oksijen delignifikasyonu uygulamalarında iyi bir seçicilik için, alkali çözeltilisine magnezyum tuzu eklenir [16].

Piştirme ve ağartma arasında bir köprü oluşturan oksijen delignifikasyonu uygulama kolaylığı, işlem sonrası hamur kalitesi, toplam maliyet ve çevresel açıdan büyük üstünlük sağlar. Endüstriyel ölçekte en yaygın kullanılan tarz orta konsantrasyonda, tek kademeli oksijen delignifikasyonudur. Bu sayede %30-50 oranında delignifikasyon sağlanabilir [5]. Oksijen delignifikasyonu, lignin uzaklaştırma oranı % 45-50'in altında kaldığı sürece direnç özelliklerinde ciddi kayıplara yol açmamaktadır [48].

Oksijen delignifikasyonu uygulandığında, ağartma atık çözeltilisi içerisindeki klorlu organik madde miktarı, BOD ve COD değerlerinde, ayrıca renk problemi oluşturan materyallerde hatırı sayılır bir azalma sağlanabilir. Bu da fabrikaların su kirlenmesi ile ilgili mevzuatlarına uyumu konusunda önemli bir avantaj sağlar [5].

Ticari ve endüstriyel uygulamalarda oksijen delignifikasyonu kademesini optimize ve kontrol eden önemli reaksiyon değişkenleri şunlardır [5,14,16]:

1-Hamur Konsantrasyonu: Oksijen delignifikasyonu için yüksek konsantrasyon (%30 civarında) ve orta konsantrasyon (%10 civarında) olmak üzere iki farklı hamur konsantrasyonu kullanılabilir. Düşük konsantrasyonlu sistemler, ticari olarak uygun bulunmamıştır [16, 49]. Önceleri hamur lifleri üzerindeki su tabakasını azaltmak, dolayısıyla oksijenin hamurla reaksiyonunu kolaylaştırmak için hamur konsantrasyonu yüksek tutulmuş, ancak 1980'lerin başlarında, verimli karıştırıcıların geliştirilmesiyle, orta konsantrasyonlu oksijen delignifikasyonu sistemleri kullanılmaya başlanmıştır. Son yıllarda ise, bu sistemin kullanımı daha da yaygınlaşmıştır [16].

2-Alkali Miktarı: Delignifikasyon ve karbonhidrat degradasyonu, alkali miktarı arttıkça artmaktadır. Hamura uygulanacak alkali miktarı viskoziteye bağlıdır. Alkali miktarı, hamur cinsine bağlı olarak %2-3 arasında değişir [16].

3-Oksijen Basıncı: Oksijen basıncında 0,2MPa'dan 1,5MPa'a kadar olan değişiklik, alkali miktarı ve sıcaklığın etkilerine göre önemsenmeyecek boyuttadır [16, 50].

4-Sıcaklık: Sıcaklık arttıkça delignifikasyon ve karbonhidrat degradasyonu da artmaktadır. Bu paralellik viskozite ve kappalarası arasında da gözlenir. Yüksek sıcaklıkta karbonhidrat degradasyonu daha fazla olmaktadır [16, 51].

Ayrıca reaksiyon süresi ve pH da bu değişkenler arasında sayılabilir.

İki kademeli oksijen delignifikasyonu uygulanılarak, optimum delignifikasyon derecesi %65-70'lere çıkarılabilmektedir [5].

1.4.8.2. Oksijen Delignifikasyonunun Aktivasyonu

Oksijen oldukça güçlü bir ağartma ajanıdır. Ancak bir ağartma ajanı olarak kullanıldığında lignine karşı seçiciliği düşüktür. İğne yapraklı ağaç odunundan üretilen ağartılabilir özellikteki hamurların ticari oksijen delignifikasyonu ile karbonhidrat kısmında ciddi bozunma olmaması açısından lignin uzaklaştırma oranının %50'nin altında tutulması önerilmektedir [5].

Oksijen delignifikasyonunda en uygun delignifikasyon oranını %50'nin ötesine taşımak için çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Bu şekilde ağartma tesisine giren hamurdaki lignin içeriğini azaltan yeni teknolojilerin gelişmesi sağlanmış olur. Böylece ağartma atık sularında özel muamele gerektiren organik atıkların miktarı da azaltılmış olur. Ayrıca, ağartıcı madde tüketiminde azalma ve önemli çevresel yararlar sağlanabilir. Oksijen delignifikasyonunun etkinliğini geliştirmeye yönelik yapılan çalışmaları şu şekilde sınıflandırmak mümkündür [48, 52]:

- 1- Hamura oksidatif ön işlem uygulanması
- 2- Ara kademeli veya ara kademesiz, iki kademeli oksijen delignifikasyonu

1.4.8.2.1. Oksidatif Ön İşlemlerle Aktivasyon

Çevresel baskılar ve yasalar nedeniyle, kağıt ve kağıt hamuru endüstrisinde, klorlu bileşiklerin zararlı etkilerini minimize etmek için son yıllarda yeni yöntemler geliştirilmiştir. Oksijen delignifikasyonu ve ağartma işleminden önce hamurun ön muamelesi bunlara örnek olarak verilebilir. Böylece, ağartma öncesinde daha fazla lignin

uzaklaştırılarak ağartmada kullanılan kimyasal madde miktarı, ağartma maliyeti ve ağartma sırasındaki klorlanmış organik maddelerin oluşumu azaltılabilir [12].

Bazı araştırmacılar, kraft hamurunun oksijen delignifikasyonu işleminden önce, ön muamele edilmesinin yararlı sonuçları olduğunu bulmuşlardır. Azot dioksit, klor, klordioksit ve asidik hidrojen peroksit gibi bileşiklerle ön muamelenin hamur kalitesinde önemli kayıplar oluşturmadan, delignifikasyonu geliştirdiği belirlemişlerdir [48].

Kraft hamurunun azot dioksitle ön muamelesi ardından, oksijen delignifikasyonuna uğratılmasıyla hamurun karbonhidrat bileşiminde ciddi bozunma olmadan, düşük lignin içerikli hamurlar üretilmiştir. Abrahamsson ve çalışma arkadaşları, kraft hamurunun azot dioksit ön muamelesinin, ligninde kısmi dimetillenmeye neden olduğunu belirlemişlerdir [48, 53]. Ayrıca Lindeberg ve Walding lignin model bileşikleri üzerinde yaptıkları çalışmada NO₂ uygulamasının, lignin içerisindeki eter bağlarının parçalanmasına neden olduğunu göstermişlerdir [48, 54].

Bu reaksiyonların, ligninin reaktifliğini arttırdığı, selülozun oksijen ve radikal türler tarafından bozundurulma olasılığını düşürdüğü ifade edilmiştir [53].

Lindqvist ve çalışma arkadaşları da, azot dioksit ön muamelesinin oksijen delignifikasyonu kademesinde, hamur viskozitesi sabitken, kappa numarasının azalmasına önemli derecede yardımcı olduğunu belirlemişlerdir [48, 55]. Yapılan başka bir çalışmada, Samuelson ve Öjten, iğne yapraklı ağaç odunu kraft hamurunun iki kademeli NO₂ ile ön muamelesinin ardından oksijen delignifikasyonuna maruz bırakılmasıyla, kappa numarasının 3,5'a indiğini, bu işlemle hamur veriminde ve oksijen delignifikasyonunun seçiciliğinde, önemli artışlar olduğunu belirlemişlerdir [48, 56]. Bu uygulama İsveç'te pilot ölçekli tesiste gerçekleştirilmiştir [48, 57].

Düşük miktarda (<2) klor ile kraft hamurunun ön muamelesi ve ardından uygulanan oksijen delignifikasyonu ile, hamurun diğer özellikleri korunurken, %75'e kadar lignin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Birbirinden bağımsız birçok araştırmacı, etkili bir delignifikasyon için, klor ile ön muamelenin yararlı etkisi olduğunu, hamurun kappa numarasının 10'un altına düştüğünü doğrulamışlardır [48, 58, 59, 60].

Klor, oksijenin ligninle daha seçici reaksiyon vermesini sağlayan yeni fenolik grupları oluşturur. Ayrıca klordioksit de klora benzer bir etki gösterir ancak her ikisi de oksijen delignifikasyonu prosesine önemli çevresel yük eklerler [48, 60].

Lachenal ve de Choudens, oksijen delignifikasyonu işleminde ön muamele olarak, ozonun etkisini araştırmışlardır Bu çalışmada sınırlı bir başarı kaydedilmiştir [48, 58].

Fossum ve Marklund, seçiciliğinin artırılmasında ozonla ön muamelenin oksijen delignifikasyonunun seçiciliğinin artırması üzerinde pratik bir katkısının olmadığını belirlemişlerdir [48, 60].

Hamurun asidik hidrojen peroksit ile ön muamelesinin, oksijen delignifikasyonunun seçicilik özelliği üzerinde faydalar sağladığı belirlenmiştir [60].

Fossum ve Marklund ayrıca hamurun kükürt dioksit, sodyum sülfid ve sodyum hipoklorit ile ön muamelesini de incelemişler, ancak bu maddelerin bir sonraki oksijen delignifikasyonu kademesinin seçiciliğinde önemli bir etkisinin olmadığını bulmuşlardır [60].

Oksijen delignifikasyonundan önce, formik asit ve hidrojen peroksit karışımı yerine geliştirilmiş peroksiformik asit kullanımı ile, viskozitede önemli bir kayıp olmadan, %83,4'lük bir delignifikasyon derecesi sağlanmıştır [48, 61].

Springer ve McSweeny, oksijen delignifikasyonundan önce peroksimonosülfürik asitle ön muamelenin göstermiş olduğu etkinin, klorun gösterdiği etkiye eşit derecede olduğunu bulmuşlardır [48, 62].

1.4.8.2.2. Aralarında Oksidatif İşlem Uygulanan İki Kademeli Oksijen Delignifikasyonu

İki kademeli oksijen delignifikasyonu prosesinin ilk endüstriyel denemesi Norveç'in Moss kentindeki bir kağıt hamuru fabrikasında gerçekleştirilmiştir [16,48,63]. İki kademeli oksijen delignifikasyonu sisteminin kağıt hamuru üretiminde endüstriyel ölçekte kullanımı ilk olarak 1985'te Japonya'daki Oji Seishi KK Tomakomai fabrikasında yapılmıştır. OO olarak ifade edilen bu sistemde, iki oksijen kademesi arasında yıkama kademesi kullanılmamıştır [64]. İki kademeli oksijen delignifikasyonu orta konsantrasyonda uygulanmaktadır. Tek kademeli oksijen delignifikasyonuna göre iki kademeli oksijen delignifikasyonu ile hamurdan daha fazla lignin uzaklaştırmak mümkündür. Ancak bu avantajına karşın iki kademeli oksijen delignifikasyonu yaygın endüstriyel uygulamaya geçememiştir. Nitekim dünya çapında, oksijen delignifikasyonu kullanımının yalnızca %10'u iki kademelidir [16].

Modern iki kademeli oksijen sistemi ile hamurun direnç özellikleri korunmakta ve tek kademeli sisteme göre delignifikasyon oranında gelişme gözlemlenmektedir. İlk oksijen kademesinde, düşük sıcaklık ve yüksek basınç altında, kullanılan alkali miktarı

azaltılarak ve uygulama süresi kısaltılarak, daha düşük viskozite kaybıyla hamurdan daha fazla lignin çözmek mümkündür [5]. İşlemin geliştirilmesinden kısa süre sonra, ilk kademeye daha düşük sıcaklık uygulamanın, tüm prosesin seçiciliğini arttırdığı belirlenerek patenti Kamyr tarafından alınmıştır [64]. İkinci kademe ise yüksek sıcaklık ve uzun uygulama süresi ile hamur direncinde önemli bir kayıp olmaksızın delignifikasyon işlemi geliştirilmiştir [5].

Tablo 4. İki kademeli oksijen delignifikasyonu kademesinin tipik proses şartları [5].

Proses Şartları	İlk Kademe	İkinci Kademe
Sıcaklık, °C	80-85	90-105
Basınç (En yüksek), bar	7-10	3-5
Uygulama süresi, dak	20-40	60-80

İki kademeli oksijen delignifikasyonunun seçiciliğini arttırmak için aşağıdaki uygulamaların yapılması önerilmektedir [65]:

- Uygulama süresi ilk kademe kısa, ikincide uzun tutulmalıdır.
- Delignifikasyon seçiciliğini arttırmak için ilk kademedeki sıcaklık düşük tutulmalıdır.
- Kappa numarasının azalmasına yardımcı olmak için, ilk kademe oksijen basıncı daha yüksek tutulmalıdır.

Genel anlamda sıcaklığın yüksek tutulması, kappa numarasının azalmasını sağlar.

Kleppe ve Peterson, orta konsantrasyonlu oksijen delignifikasyonu kademesinin etkinliğini geliştirmek için, tek kademe uygulanacak oksijen ve alkali miktarını iki kademeye yayarak, iki kademeli oksijen delignifikasyonu sisteminin uygulanması ile selülozun polimerizasyon derecesinin korunduğunu ve uzaklaştırılan lignin oranının artırıldığını iddia etmektedir [48,66,67]. Ara yıkama kademesi yapılmaksızın iki kademeli oksijen delignifikasyonu ile %70 oranında delignifikasyon oranı sağlanırken, tek kademeli oksijen delignifikasyonu ile %53 oranında delignifikasyon sağlandığı tespit edilmiştir.

Yapılan son çalışmalarla, ilk oksijen kademesinin, kalıntı ligninin yapısını değiştirdiği ve lignini diğer oksijen kademesine karşı daha az reaktif hale getirdiği vurgulanmaktadır [48,68,69,70].

Kalıntı ligninin oksijene karşı reaktifliğini arttırarak ikinci oksijen kademesinin delignifikasyon etkinliğini geliştirmeyi amaçlayan bir dizi çalışma yapılmıştır. İkinci oksijen delignifikasyonundan önce, lignini aktif hale getirmeyi amaçlayarak yapılmış ön muameleler azot dioksit [48,53] , ozon ve peroksit [60], sülfür dioksit, sülfid ve sülfür [60], klor ve klordioksit [71], perasitler [72] ve enzimatik işlemler [73] olarak sıralanır. [48].

Kapalı sistemde iki kademeli oksijen delignifikasyonunun uygulaması, ara aktivasyon kademesinde kullanılan kimyasallara bazı kısıtlamalar getirmiştir [52].

1989 yılında Lachenal ve çalışma arkadaşları tarafından, ligninin aktivasyonu ve iki kademeli oksijen delignifikasyonunun yararlı etkilerini birleştirmek için, klor ara kademeli (X), iki kademeli oksijen delignifikasyonu işlemi önerilmiştir [71]. Daha sonraları Lachenal ve Muguet tarafından bu sistem daha da geliştirilmiştir [48, 74]. Ara kademe kullanılan %1,5 oranında aktif klorun, ikinci oksijen kademesinin seçicilik özelliğini geliştirdiği ve hamurun direnç özelliklerini koruduğu için iğne yapraklı ağaç odunu orijinli iyi delignifiye edilmiş kraft hamurunun elde edilmesini sağlamıştır. Ayrıca ara kademe kullanılan klor ve klordioksitin etkisi de karşılaştırılmış, klorun klordioksite göre daha etkili olduğu bulunmuştur. Sonuç olarak fabrika ölçekli OXO prosesi ile ilgili ilk araştırmalar 1990'da yayınlanmıştır [48,75]. Klorun avantajlarının yanında, proses atıklarında organoklor ve korozif klorür iyonlarının varlığı, işlemi çevresel açıdan daha az çekici kılmıştır.

Ara aktivasyon kademesi olarak klor esashı reaktiflerin (klor veya klordioksit) yerine peroksi asitler ya da ozon gibi klor içermeyen kimyasalların kullanımı üzerine de çalışmalar yapılmıştır [52].

Perasetik asit (Peroksiasetik asit, Pa) ve ozon klor ve kükürt içermediklerinden dolayı hem ara aktivasyon kademesi olarak, hem de oksijen delignifikasyonu öncesinde bir aktivatör olarak kullanılabilir. Ara kademe olarak perasetik asit ve ozon kullanılması karşılaştırıldığında, en iyi hamur özelliklerin perasetik asitle elde edildiği belirlenmiştir. Perasetik asitin ikinci oksijen kademesinden önce hamura uygulanmasının daha etkili olduğu belirlenmiştir [52].

Allison ve McGrouther iki kademeli oksijen delignifikasyonunu geliştirmek üzere peroksimonosülfürik asit (Px) ara kademesini kullanmışlardır [48,76]. OPxO ağartma dizininde kullanılan %2 oranındaki peroksimonosülfürik asidin (Px) ağartma dizininin tüm seçiciliğini arttırdığı, OPxO ağartma dizininin geleneksel OO dizinine göre daha iyi viskozite değeri ile %70 oranında delignifikasyon sağlayabildiği belirlenmiştir. Px

muamelesi asidik şartlarda (pH 4) olduğu kadar alkalin koşullar (pH 10) altında da etkilidir.

Allison ve çalışma arkadaşları [48,77] hidrojen peroksidin OPxO ağartma dizinine etkisini detaylı olarak araştırmışlar ancak seçicilik üzerine yararlı bir etkisinin olmadığını belirlenmişlerdir. Bunun yanısıra OPxO dizininin son oksijen kademesinde kullanılan hidrojen peroksidin delignifikasyon üzerine olumlu etkisi olduğunu da ayrıca belirtmişlerdir. Sonuç olarak hidrojen peroksidin Px kademesinden ziyade ikinci O kademesinde bulunması delignifikasyonun etkinliğini arttırmaktadır.

Ayrıca yapılan bir diğer çalışmada, peroksimonosülfürik asit muamelesinde ortamdaki metal iyonlarının, selüloz degradasyonuna neden olan reaksiyonları katalizlediği belirlenmiştir. Metal iyonlarının istenmeyen etkisi, Px kademesine çelatlama ajanının direkt ilavesiyle önlenememiş, Px kademesinden önce EDTA (etilendiamintetraasetik asit) ön muamelesi ve ardından uygulanan yıkama işlemi ile metal iyonları ortamdaki etkin bir şekilde uzaklaştırılabilmektedir. Bu uygulamanın pilot ölçekli ilk denemesinde, iğne yapraklı ve yapraklı ağaç odunu hamurları için oldukça düşük kapa numarası elde edilmiştir [48].

McGrouther ve Allison, iki kademeli oksijen delignifikasyonunun seçiciliğini arttırmak amacıyla yaptıkları bir çalışmada, peroksimonosülfürik asit ara kademesine aseton ilave etmişlerdir [48,78]. Aseton ilavesinin yararlı etkisi, HSO₅⁻ miktarının %2,5'den fazla olduğu durumlarda görülmüştür.

Allison ve çalışma arkadaşları ayrıca, Px kademesinden önce enzim ön muamelesinin OPxO ağartma dizininin etkinliği ve seçiciliği üzerine etkisini de araştırmışlardır [48,79]. Daha spesifik olan bu çalışmada, oksijenle delignifiye edilmiş kraft hamuru, peroksimonosülfürik asit muamelesinden ve oksijen delignifikasyonundan önce ticari ksilan enzimi ve çelatlama ajanı bileşimi ile muamele edilmiştir. Verilere göre kullanılan enzim sayesinde, düşük viskozite kaybıyla delignifikasyon etkinliği artırılabilmiştir.

Rost ve çalışma arkadaşları ise iki oksijen ağartma kademesi arasında aktivasyon kademesi olarak ozon kullanılması üzerine araştırma yapmışlardır [48,80]. Ozon ara kademesiyle ozon miktarına bağlı olarak kapa numarasında bir azalma görülür. Ozonun etkinliği pH ve sıcaklığın artmasıyla azalır. Ozon, 50°C sıcaklıkta ve 4-5 pH aralığında %0,2 gibi düşük miktarlarda kullanılarak, seçiciliği olumsuz yönde etkilemeksizin bir aktivatör olarak kullanılabilir.

Li ve çalışma arkadaşları ise, iğne yapraklı ağaç odunundan üretilen kraft hamurunun iki kademeli oksijen delignifikasyonunda ara kademe olarak peroksimonosülfürik asit (Px), peroksiasetik asit (Paa) ve ozon (Z)'u kullanmışlardır [48, 81]. Paa ve Px kademelerinin koşulları optimize edilmiş, optimize koşullar altında OPaaO dizininin en iyi delignifikasyon etkinliği ve seçiciliğini göstermiş olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, OO ve OZO ağartma dizinlerine göre OPaaO ve OPxO hamurları daha iyi viskozite özelliği göstermiştir [48].

1.4.9. Peroksit Ağartması

Hidrojen peroksit, kağıt hamuru endüstrisi için daima cazip bir oksidant olmuştur. Ancak kalıntı lignin üzerine sınırlı etkisinden dolayı, klor içeren ağartma kimyasallarının yerine kullanımı pek tercih edilmemiştir [48]. Hidrojen peroksit ile geleneksel ağartma koşulları altında tam parlaklık sağlanamaz [16]. İğne yapraklı ağaç odunlarında üretilen ağartılmamış kraft hamurunun, %2 hidrojen peroksit ile muamelesiyle parlaklık değeri %30'dan %60'a çıkarılırken, bu kademenin ikinci kez tekrarıyla, parlaklık değeri ancak %71 ISO'ya erişmiştir [16,82]. Bu sonuçlar, kraft hamurundaki kalıntı ligninin, alkali ortamda uygulanan hidrojen peroksit karşı reaktifliğinin düşük olduğunu göstermektedir [16].

Metal iyonların peroksit ayrışmasındaki istenmeyen etkisi yüzünden, yeni uygulamalar söz konusu olmuştur. Peroksidin etkisini arttırmak amacıyla uygulama koşulları zorlaştırıldığında, hamurdaki mevcut metal iyonlarının peroksidi daha hızlı ayrıştırmaya başladığı belirlenmiştir. Hidrojen peroksit ile tam parlaklıkta kağıt hamuru eldesi için, sıcaklık ve ağartma süresinin artırılması durumunda, ortamdaki metal iyonlarının uzaklaştırılması gerekmektedir [16].

Son ağartma kademesi olarak peroksit kullanımıyla yüksek parlaklık değerine sahip hamurlar için hamurdaki kalıntı lignin oranının düşük olması ve manganez içeriğinin 3ppm'den az olması gibi iki önemli şart bulunmaktadır [16].

Peroksit ağartmasından önce, hamurun metal içeriğinin (özellikle Mn) azaltılması amacıyla, EDTA veya DTPA gibi maddelerin hamura ilavesiyle, bir çelatlama (Q) kademesi uygulanmaktadır [5]. İsveç'te Eko Nobel şirketi tarafından yapılan araştırmalar, Lignox prosesi olarak bilinen iki kademeli (QP) yöntemini geliştirmiştir [16,83]. Q kademesinin amacı, P kademesinden önce metal iyonlarının uzaklaştırılmasıdır. Çelatlama

ajanı EDTA ile hamur 1 saat boyunca 90°C sıcaklıkta, 4-7 pH aralığında muamele edilerek peroksit tüketiminde fazla kayıp olmaksızın, hamurun kappa numarasında azalış, parlaklık ve viskozitesinde ise artış gözlemlenmiştir. En düşük metal içeriği, pH 5-7 arasında elde edilmiştir. Aynı zamanda, pH'ın 9-10 arasında tutulmasıyla Mn içeriğinde önemli oranda azalma da söz konusudur [16]. Ayrıca hamurdaki Mn içeriği, sıcaklık ve uygulama süresinin yüksek tutulmasıyla önemli oranda azalmaktadır. Q kademesinden sonra, hamurdaki çözünmüş metalleri ortamdan uzaklaştırmak için, etkili bir yıkama işlemi gereklidir. Endüstriyel ölçekte kullanılan Q kademesinin uygulama şartları Tablo 5'de verilmiştir [5].

Tablo 5. Çelatlama (Q) kademesinin tipik proses şartları

Son pH	5-7
Sıcaklık (C°)	70-90
Hamur Konsantrasyonu (%)	9-12
Süre (dakika)	30-120
Basınç	Atmosfer
Çelatlama Reaktif Miktarı (kg/t)	1-3

Alkali koşullar altında yüksek sıcaklık, ağartma işlemi için kullanılabilir peroksidi bozundurmakla kalmayıp [48,82] karbonhidratlara zararlı etki gösteren radikal miktarlarını da artırmaktadır [84]. Asidik koşullar altında ise düşük pH ve yüksek sıcaklıkta, asit hidrolizine bağlı selüloz degradasyonu oluşmaktadır [48].

Peroksit ağartmasının, ağartma tesislerinde atmosferik basınç altında gerçekleştirilmesi esnasında, 100 °C'nin üzerinde peroksit ayrışması gerçekleşmekteydi. Peroksit ağartmasının daha yüksek sıcaklıkta ve basınç altında yapılması, hem uygulama süresinin kısaltılarak proses kontrolünü daha basite indirgemedi, hem de peroksit bozunmasının azaltılmasında daha etkili olmuştur. Basınçlı peroksit ağartmasının uygulama şartları Tablo 6'da verilmiştir [5].

Tablo 6. Basınçlı peroksit ağartmasının tipik proses şartları

Son pH	10,5-11
Sıcaklık (C°)	80-110
Hamur Konsantrasyonu (%)	10-15
Süre (dakika)	30-180
Basınç (MPa)	0,3-0,8
Oksijen (kg/t)	2-10
Hidrojen Peroksit (kg/t)	2-40

Tablodan görüleceği üzere peroksidin reaktifliğini arttırmak amacıyla olağandan daha şiddetli bir reaksiyon ortamı kullanılmıştır [48,85,86,87]. Sıcaklığın yükseltilmesi ve kimyasal oranlarının artırılmasıyla, delignifikasyon oranının yanı sıra, özellikle geçiş metallerinin ortamda bulunması halinde, karbonhidrat degradasyonunun oluşma riski de artmıştır.

Hidrojen peroksit ağartmasında P* olarak simgelenen bir çalışmada, iğne yapraklı ve yapraklı ağaç odunlarından üretilen kraft hamurları için 80-90°C sıcaklıkta, son kademe olarak uygulanan alkali peroksit ağartmasıyla, 90 °ISO parlaklığına ulaşmak mümkün olabilmıştır [16,88]. Bu kademe için, yüksek konsantrasyon, uzun uygulama süresi ve hamurdaki metal iyonların kontrol edilebilmesi, optimum uygulama koşullarını oluşturmaktadır [16].

Yapılan bir diğer uygulama ise, oksijen basıncı altında hidrojen peroksit ağartmasıdır (Oksijen takviyeli peroksit ağartması = PO). Bu uygulamada oksijen basıncı verilmiş bir reaktör içerisine koyulan hamur ve ağartma çözeltisi, 100-120 °C'ye kadar ısıtılmaktadır. Kvaerner Pişirme Teknolojisi adı altında geliştirilen ve kısa zamanda bir çok fabrikada uygulanmaya başlanmış [16,89,90] bu tekniğin uygulama şartlarını yüksek hamur konsantrasyonu, sıcaklık, düşük lignin içerikli hamur ve en az 0.5 mPa oksijen basıncı oluşturmaktadır [16,90].

Yapılan bir çok çalışmada, basınç amacıyla verilen oksijenin prosese faydalı etkileri görülmüştür. Uygulama sırasında, hamurun lignin içeriğini düşürmeye yardımcı olan oksijen, bu şekilde hamurun parlaklığını da artırmıştır. Oksijen yerine, tam kuru hamura oranla %4 oranında azot gazı kullanılarak, %12 konsantrasyonda, 110°C sıcaklıkta, 1 saat

muameleyle yapılan deney, hamurun parlaklığının artışı üzerinde pek etkili olmamıştır [16].

Peroksit delignifikasyonunu geliştirmek amacıyla, alkali peroksit kademesinden önce hamur oksidatif ön işleme tabi tutulmuştur. Yapılan bir çalışmada, iğne yapraklı ağaç orjinli kraft hamuru 70°C sıcaklıkta, %40 konsantrasyonda, tam kuru hamura göre %3 azot dioksit ile 15 dakika boyunca muamele edilerek yıkama işlemine tabi tutulmuş ardından, aynı sıcaklık altında %1 H₂O₂ ile muamele edilmiştir. Sonuçta hamurdan %60 oranında kalıntı lignin uzaklaştırılmıştır [48,91]. Azot dioksit ön muamelesi ile ligninin peroksit ağartmasına karşı daha uygun hale gelmesi, lignin eter bağları parçalanarak yeni fenolik grupların oluşmasıyla sağlanır [48, 54].

Lachenal ve Papadopoulos, kraft hamurları için oldukça etkili bir hidrojen peroksit delignifikasyonu prosesi geliştirmişlerdir. Proses Cl₂, NO₂ veya O₃ ön muamelesinden oluşan bir aktivasyon kademesi ve yüksek sıcaklıkta (90°C) uygulanan bir peroksit kademesinden oluşmaktadır. Bu uygulama ile iğne yapraklı ve yapraklı ağaç kraft hamurları için sadece %1 oranında peroksit kullanımıyla delignifikasyon derecesi %50'den %80'e kadar çıkarılabilmektedir. Ön muamele işlemi yapılmamış bir peroksit kademesine göre Cl₂, NO₂ veya O₃ ile aktive edilmiş peroksit kademesinin delignifikasyona daha olumlu etki gösterdiği ve polimerizasyon derecesi daha yüksek hamurlar verdiği tespit edilmiştir [48, 92].

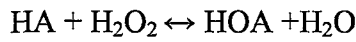
Peroksit kademesinden önce perasetik asit, Caro asiti veya karışık perasitlerle ön muamelenin ardından yapılan yıkama işlemi ile hamurun delignifikasyon etkinliği ve parlaklığı arttırılabilmektedir [48,88,93]. Örneğin hamurun peroksiformik asitle ön muamelesi, ilave edilen hidrojen peroksit oranına göre kappa numarasını %25-80 oranında azaltmaktadır [48,94].

1.4.10. Perasitler (Peroksiasitler)

Perasitler, hidrojen peroksitteki hidrojen atomlarının bir asetil grubu veya bir sülfü grubuyla yer değiştirmesiyle oluşan, bir hidrojen peroksit türevidir [20]. Bu yüzden perasitler hidrojen peroksitle benzer özelliklere sahiptir. Perasitlerin asetil anyonu ve sülfat anyonu asidik ortamda H₂O₂'nin düşük sıcaklıkta reaksiyona girmediği kalıntı ligninin fonksiyonel gruplarıyla kolaylıkla reaksiyona girebilmektedir. Bu nedenle, perasitlerin ağartma ajanları arasında önemli bir yeri vardır [20].

Perasitler, organik perasitler ve inorganik perasitler olarak ikiye ayrılmaktadır. Performik asit ve perasetik asit gibi organik perasitlerin kağıt hamurunun ağartılmasında kullanımı üzerine daha çok araştırma yapılmaktadır. İnorganik perasitlerden peroksimonosülfürik asidin, bir ağartma kimyasalı olarak kullanımı üzerine ilk patent 1970'lerde alınmıştır [20,95,96]. Peroksimonosülfürik asit önceleri mekanik hamurun ağartılması, sonraki yıllarda ise kimyasal hamurların ağartılması üzerine yapılan bir dizi çalışmada kullanılmıştır [20,97].

Kağıt hamuru endüstrisinde son zamanlarda kullanılan perasitleri perasetik asit, Caro asidi (peroksimonosülfürik asit) ve peroksiformik asit olarak sıralayabiliriz. Bu asitler hidrojen peroksidin uygun bir asitle reaksiyona girmesiyle oluşmaktadır [16].



Uzun yıllar önce, perasitlerin delignifikasyon ve ağartma ajanı olarak kullanımı üzerine bir dizi araştırma yapılmıştır. Yapılan çalışmalardaki esas amaç, yüksek verimde karışık perasit hazırlayarak ağartma ve delignifikasyon işleminin optimizasyonunu sağlamak ve geri dönüşüm sistemine olumlu etkisinden dolayı ticari kullanımının uygunluğunu araştırmaktır [20].

Son yıllarda, kraft hamurunun delignifiye edilmesinde klor yerine peroksiformik asit ve perasetik (peroksiasetik) asit gibi organik asitler kullanılmaktadır. Ancak üretim maliyetlerinin yüksek olması, nakliyatının kolay bozunması nedeniyle zor olması ve ek ücret gerektirmesi ticari kullanımını pek yaygınlaştıramamıştır [20].

Tamamıyla klorsuz ağartmada esas sorun oluşturan, kullanılan kimyasalların pahalı olmasıdır. Önemli olan, bu kimyasalları en düşük maliyette üretebilmektir. Peroksimonosülfürik asit karışımına asetik asit ilave edilmesiyle, hidrojen peroksidin yüksek oranda peraside dönüştüğü belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarla karışık perasitin stabilitesi arttırmıştır. Ayrıca yapılan çalışmalarla farklı tür ve miktarlarda metal içeren hamurların parlaklığının da değişkenlik gösterdiği belirlenmiştir [20].

1.4.10.1. Perasetik Asit (PAA)

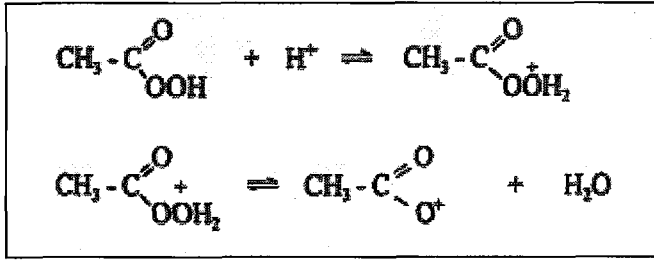
Sulu perasetik asit çözeltisinin delignifikasyon işleminde ilk kez kullanımı 1940'lı yıllara kadar gider [20]. 1960-1970 yılları sırasında perasetik asit ağartma prosesini

geliştirmek [20,98] ve perasetik asitin lignin degradasyonu mekanizmasını anlamak için önemli çalışmalar yapılmıştır [20,99,100]. Yapılan çalışmalar sonucunda, perasetik asidin sadece iyi bir delignifikasyon ajanı olmakla kalmayıp, ayrıca iyi de bir parlaklık artırıcı olduğu belirlenmiştir [20]. Perasetik asitin bir ağartma reaktifi olarak fabrika ölçeğinde kullanılması oldukça kolaydır. Ancak perasetik asit çözeltisi oldukça korozif olduğundan ağartma ekipmanlarının çözelti ile temasta olan kısımlarının kaliteli paslanmaz çelikten yapılması veya teflonla kaplanması gerekmektedir [5,17]. İsveç'te perasetik asit ile yapılan üç farklı deneme sonucunda, yüksek direnç özelliklerinde ve %86-88 parlaklıkta kağıtlar üretilenmiştir [16]. Perasetik asitle fabrika ölçeğindeki ilk deneme 1994'te İsveç'te yapılmış ve dünyada PAA kullanan ilk fabrika yine İsveç'te 1995'te kurulmuştur [48,101].

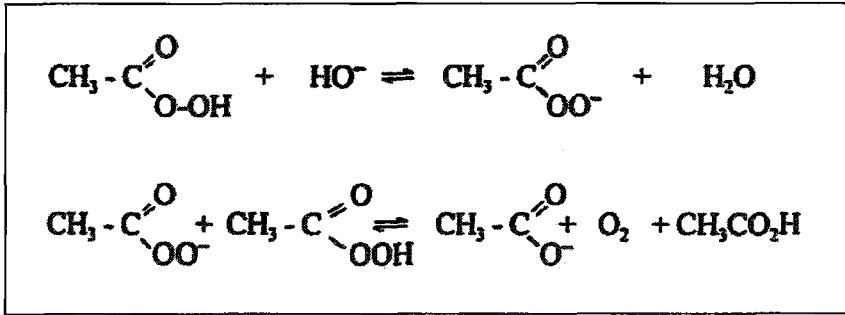
Klor ve klor içeren içeren bileşiklerin kullanımını ortadan kaldırmaya zorlayan katı çevre kuralları, kağıt hamuru endüstrisine perasetik asit kullanımını önermiştir. ECF ağartmasında PAA kullanımı ile aktif klor talebinde azalma ve yüksek parlaklık derecesi sağlanırken, TCF ağartmasında düşük kappa numarası, yüksek parlaklık, seçici delignifikasyon, hamur direncinde olumlu özellikler ve düşük araştırma maliyetleri sağlanır. Gelecek vaat eden bir delignifikasyon ajanı olması gerçeğine karşın, çeşitli ekonomik dezavantajları, perasetik asitin endüstriyel alanda kullanımını sınırlamıştır [48].

Molekül içi hidrojen bağlı ve monomer özellikte olan [20,102] perasetik asit (CH_3COOOH) renksiz, keskin kokulu, 103°C 'de kaynayan, 113°C 'nin üzerinde patlayan, donma noktası -31°C , alevlenme noktası 56°C olarak belirlenmiş ve PAA simgesi ile gösterilen, kuvvetli oksidant özellikte, renksiz bir sıvıdır [17,20,48]. Suyla veya polar organik çözücülerle tamamen karışabilmektedir [20]. Lignindeki elektronca zengin aromatik halka sistemini oksitleyebilme özelliğinden dolayı, peroksiasetik asidi etkili bir delignifikasyon ajanı olarak tanımlayabiliriz [103]. Perasetik asit de hidrojen peroksit gibi bazı metal iyonların varlığında katalitik olarak bozunsa da, bozunma hızı perokside göre oldukça düşüktür [5,17]. Perasetik asit aynı zamanda kuvvetli bir oksidanttır. Asidik ortamda polarize olarak protonlanan perasetik asit peroksidik bağlara parçalanır. Alkalin ortamda ise perasetik asit öncelikle iyonlanır. Bozunma sonucunda ise oksijen oluşumu gözlenir. Şekil 7'de farklı perasetik asit reaksiyon ürünlerinin farklı pH aralıklarında oluşumu görülmektedir [20].

Asidik şartlarda:



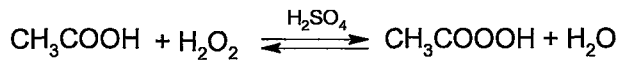
Bazik Şartlarda:



Şekil 7. PAA'in asidik ortamda bölünme ve bazik ortamda iyonlaşma reaksiyonları [20].

Kağıt hamurunun ağartılması amacıyla hem denge (e) hem de destile(d) perasetik asit kullanılabilir.

Uygun miktarlarda asetik asit ve hidrojen peroksidin, sülfürik asit katalizörlüğünde karışımıyla elde edilen perasetik asit, denge perasetik asit olarak adlandırılmıştır [48]. Denge perasetik asit %35 oranında asetik asit ve %16 oranında hidrojen peroksidin reaksiyona sokulmasıyla hazırlanır [16,104]. Reaksiyona katalizör olarak giren sülfürik asit, reaksiyon sonunda tepkimeye girmeden aynen çıkar.



Yapılan bir diğer çalışma ile asetik asit, hidrojen peroksit ve sülfürik asit karışımının vakum destilasyonu ile destile perasetik asidin hazırlanabildiği belirlenmiştir. Bu yöntem ile peroksidin büyük bir çoğunluğu peraside dönüşebilmiş ve ortamdaki fazla asetik asit, peroksit, sülfürik asit uzaklaştırılabilmiştir [48,105,106]. Bu sayede, fazla kimyasallar tekrar işleme sokularak selüloz degradasyonuna neden olan peroksit ve H₂SO₄ elemine

edilebilmiş, dolayısıyla perasetik asit fiyatı da düşürülebilmektedir [48]. Finlandiya' da, destile PAA kullanan çeşitli fabrikalarda, perasetik asidin hem parlaklık, hem de delignifikasyon amacıyla kullanılabilceği gerçeği ortaya çıkarılmıştır [107].

Destile perasetik asit üretimi için gereken ekipman oldukça karmaşık olsa da, fazla asit ve hidrojen peroksidin üründen uzaklaştırılabilmesi ve daha sonra tekrar kullanılabilmesi açısından oldukça kullanışlıdır. Ayrıca %44 oranında asetik asit ve %1'den daha az oranda hidrojen peroksitten oluştuğu için, denge perasetik aside göre daha ekonomiktir. Ancak, çabuk bozulabilme özelliğinden dolayı soğutulmuş şişelerde depolanabilmekte ve nakliyatı da bu şekilde yapılabilmektedir [5].

Klordioksit ile kıyaslandığında destile perasetik asidin üretim maliyeti hemen hemen aynıdır [16,104]. Destile perasetik asidin bir diğer avantajı, hidrojen peroksit içeriğinin düşük olması, böylece hamurdaki selülozun zarar görme olasılığının azaltılmasıdır [16]. Denge PAA ve destile PAA kademelerinin delignifikasyon etkinliğinde önemsiz boyutta farklılık bulunsa da kullanım avantajları açısından daha çok destile perasetik asit tercih edilmektedir [48].

Denge (e) PAA ve destile (d) PAA'nın delignifikasyon etkinlikleri yapılan çalışmalarla karşılaştırılmıştır. Jakara ve çalışma arkadaşları, iğne yapraklı ağaç odunu kraft hamurunun TCF ağartmasında kullanılan denge ve destile perasetik asitlerin, birbirlerinden farklı optimum uygulama pH'ları olduğunu belirlemişlerdir [48,108,109]. (e)PAA için optimum pH değeri 4-5 iken, (d)PAA için 5-8 olarak bulunmuştur. Ancak, destile ve denge perasetik asitlerin bu optimum pH değerleri altındaki delignifikasyon oranlarının, neredeyse birbirlerine eşit derecede olduğu belirlenmiştir.

Jaaskelainen ve Poppius-Levlin, oksijen delignifikasyonuna uğratılmış çam kraft hamurunun destile(d) ve denge(e) perasetik asit delignifikasyon kinetiğini etkileyen faktörler üzerine bir çalışma yapmışlardır [110]. Bu çalışmalar sonucunda (e)PAA, içerisinde bulunan peroksidin fazlalığı nedeniyle, önemsiz boyutta olsa da, daha iyi hamur parlaklığı verdiği, ancak genel anlamda her iki PAA'in de eşit derecede yüksek delignifikasyon oranı verdiği ve hamur viskozitesi sağladığını belirlemişlerdir [48].

Perasetik asit ile yapılan ağartmalarda delignifikasyon kinetiğini etkileyen en önemli faktörlerin konsantrasyon, sıcaklık, pH ve metal içeriği olduğu tespit edilmiştir [48].

1.4.10.1.1. Konsantrasyon ve Sıcaklığın Perasetik Asit Bozunması Üzerine Etkisi

Sıcaklık, perasetik asit bozunmasında önemli bir rol oynamaktadır. Yapılan bir denemede 14 gün boyunca düşük sıcaklıkta depolanan %50 konsantrasyondaki perasetik asit çözeltisinin aktif oksijen içeriğinde hiçbir kayıp görülmemiştir. Ancak %5-10 konsantrasyondaki perasetik asit çözeltisinin, oda sıcaklığında depolanmasıyla aktif oksijen miktarında, önemli oranda kayıp söz konusu olmuştur. Bu kayıp, aynı çözelti 0-5°C sıcaklıkta depolandığında ise oldukça azalmıştır. Perasetik asidin bozunma reaksiyonu ekzotermiktir. Konsantrasyonun yükseltilmesi halinde, perasetik asidin kararlılığı bir dengeleyici ile sağlanabilir [20].

1.4.10.1.2. Perasetik Asit Bozunmasında pH'ın Etkisi

Denge ürünü olan sulu çözelti halindeki perasetik asit, hızla perasetik asit ve hidrojen perokside hidroliz olur. pH yükseldikçe perasetik asidin kararlılığı azalır ve dekompozisyon sonucu aktif oksijen kaybı söz konusu olur [20].

1.4.10.1.3. Perasetik Asidin Bozunmasında Metal İyonlarının Etkisi

Ağartma sistemindeki metal iyonları hamur veya sudan, boru hattı ve reaktörlerin paslanmasından kaynaklanabilir. Bunlardan manganez (Mn), bakır (Cu), demir (Fe) ve kobalt (Co) PAA'nın bozunmasını katalizlemektedir [20,111].

Geçiş metallere belli bir seviyeden fazla olması, H₂O₂ ve perasetin bozunmasını hızlandırarak hidroksi radikallerinin oluşumuna neden olmaktadır. Özellikle alkalen pH'ta geçiş metalleri, perasetik asidin kraft hamurunu etkili şekilde delignifiye etmesini ve de ağartmasını engellemektedir. Perasetik asidin etkili şekilde kullanımı için, geçiş metalleri deaktivite edilmeli veya ortamdan çıkarılmalıdır [111].

Yapılan bir çalışma ile, perasetik asit karışımında bulunan geçiş metali iyonlarının, peroksitle etkileşimi sonucunda önemli viskozite kayıplarının da olabileceği belirlenmiştir [48,112]. Hill ve çalışma arkadaşları reaksiyona girmemiş peroksidin radikal bozunmasını en aza indirmek amacıyla yaptıkları çalışmada, geçiş metallere kontrolüne ve bunların perasetik aside etkisi üzerine odaklanmışlardır [104].

Ortamdaki manganez iyonu, sulu perasetik asit çözeltisini yavaş bir hızda bozundurarak, O₂ (%57-64), CO₂ (%25-31) ve CO (%11-16)'ya dönüştürmektedir. Ayrıca, asetik asit de hızla bozularak CO₂ (%87-93) ve CO (%7-12)'ye dönüşür [20].

Demir ve kobalt iyonları kıyaslanacak olursa, kobalt iyonlarının daha fazla perasetik asit bozunmasında daha fazla etkisi bulunmaktadır [20].

A ve Q ile gösterilen asit yıkama ve çelatlama ön uygulamaları ile ağartma dizinindeki geçiş metalleri uzaklaştırılabilmektedir [20]. Çelatlama ajanı ile oluşan metal kompleksinden sonra, bu kompleks belli bir mesafeye kadar lignini ayrıştırır. Başarılı bir perasetik asit ağartması için, yıkama işlemi ile metal iyonlarının etkisi azaltılmalıdır.

Yapılan çalışmalar demirin asit muamelesine karşı daha etkisiz olduğunu, asit muamelesinden sonra daima life bağlı olarak kaldığını göstermiştir. Demiri uzaklaştırmada en etkili yol olarak çelatlama ajanıyla bisülfidin kombinasyonu olan, Q_s kademesinin uygulanmasıdır [113].

1.4.10.2. Perasetik Asidin Delignifikasyon Reaktifi Olarak Kullanımı

Bailey ve Dence yaptıkları bir çalışmada, kraft ve sülfite hamurlarının 7-9 pH aralıklarında ağartılmasında, ağartıcı ajan olarak perasetik asit kullanarak maksimum parlaklığı sağlayabilmişlerdir. Bu pH aralığında konsantrasyonun (%3-6) ve sıcaklığın (50-85 °C) hamur özelliklerine etkisi oldukça az olmuştur [98].

Mekanik hamurlar üzerinde yapılan bir çalışmada ise son ağartma kademesinde kullanılan peroksiasetik asit ile, hamurun direnç özelliklerinde artışlar gözlemlenmiştir. Perasetik asit 3,5-4 gibi düşük pH aralıklarında hamurun direnç özelliklerini geliştirirken 7,0-8,0 pH aralıklarında ise tam bir ağartıcı kimyasal görevini üstlenmiştir [114].

Tek kademeli peroksiasetik asit uygulaması ile tam ağartılmış hamur üretmek mümkün olamamaktadır. Hamur parlaklığı, peroksiasetik asit kademesinin hidrojen peroksitle takviye edilmesiyle kademeli olarak artırılabilir [115]. Bu sonuç Pazukhina ve Teploukhova tarafından da desteklenerek, hamur ağartmasında en iyi sonuçların, peroksiasetik asit kademesiyle devam eden hidrojen peroksit ve klordioksit kademeleriyle bitirilen ağartma dizinleri ile sağlandığı belirtilmiştir [116, 117].

Poljak tarafından yapılan bir başka çalışma, çam odununun %10 konsantrasyondaki perasetik asit çözeltisiyle, 60 °C sıcaklıkta, sadece tek kademe ile kolayca delignifiye edilebileceği göstermiştir. Bu uygulamada lignin neredeyse tamamen çözünmüş,

karbonhidratlar ise oldukça az etkilenmiştir [117,118]. Ayrıca Poljak selüloz içerisindeki ligninin uzaklaştırılması amacıyla odun tozunu 30 dakika boyunca, 75°C sıcaklıkta %10 konsantrasyondaki perasetik asit çözeltisiyle muamele ederek odunsu materyalin selüloz içeriğinin belirlenebildiği bir başka yöntem de geliştirmiştir [117,119]. Haas ve çalışma arkadaşları ise Poljak'ın bulduğu bu metottan yola çıkarak kayın, ladin ve çamdan külsüz holoselüloz elde edebilmişlerdir [120].

PAA tüketimini önlemek amacıyla yapılan çalışmalarda, Vuorenvirta ve çalışma arkadaşları, iğne yapraklı ağaç odunu kraft hamurunun TCF ağartmasında, ağartma işleminden önce, bir asit kademesi ilave etmişlerdir. Asit kademesinin reaksiyon süresinin 120 dakika kadar uzun tutulmasıyla, ağartma kimyasallarının tüketiminde önemli oranda azalma olduğu da tespit edilmiştir [48,109]. Bir başka çalışmada, ağartma işlemi esnasındaki kimyasal tüketimi azaltmak amacıyla hamurun, peroksiasetik asitten önce alkaliyle işleme sokulduğu yeni bir yöntem geliştirilmiştir [121].

Pek çok çalışmada, denge peroksiasetik asit de kullanılmıştır. Ancak asetik asit ve hidrojen peroksit konsantrasyonu, oluşan peroksiasetik asit konsantrasyonuna eşit veya ondan daha yüksek olabilmektedir. Bu şekilde reaksiyona girmeyen kimyasallar, peroksiasetik asit fiyatını yükseltmekte ve liflere zarar verebilmektedir. Hill ve çalışma arkadaşlarına göre, bu olumsuz özellikler, peroksiasetik asitin destile olarak kullanımıyla elemine edilebilmektedir [104].

Chang ve çalışma arkadaşları, klor içeren ağartma kimyasallarının yerine peroksimonosülfürik asit ve peroksiasetik asit karışımının kullanılabilirliğini önermişlerdir. Geleneksel ağartma kademelerinin karışık peroksiasit ağartma kademeleriyle yer değiştirilmesiyle ağartma işlemine ait olumsuz özellikler giderilebilmektedir [122].

Liebergott sermaye ve üretim ücretleri ozon kullanımına göre oldukça düşük olan peroksiasitlerin, ağartma kademelerinde ozonla yer değiştirebileceğini iddia etmiştir [72].

Lachenal ve Delagoutte, ağartma kimyasalı olarak peroksimonosülfürik asit ve peroksiasetik asidi karşılaştırmışlardır. Her iki asitin de ağartma işlemi sırasında hamurda yeni karbonil grupları oluşturduğu belirlenmiştir. Peroksiasetik asidin peroksimonosülfürik aside göre parlaklığa daha olumlu etki yaptığı bulunmuştur [123].

Oksijenle delignifiye edilmiş iğne yapraklı ağaç kraft hamuru denge perasetik asit ile muamele edildiğinde hamurun karbonil grubu içeriği, ozonla muamele edilmiş hamurunkine yakın olacak şekilde artış göstermiştir. Buna karşılık hamur viskozitesinde

%13-15 kadar düşüş de gözlemlenmiştir. Benzer sonuçlar, delignifiye ajanı olarak peroksiformik asidin kullanımıyla da elde edilmiştir [124].

Oksijenle delignifikasyon işlemine uğratılmış çam kraft hamuru peroksiasetik asitle muamele edildiğinde, ikinci aşamadaki delignifikasyon reaksiyonu oranını etkileyen en önemli faktörlerin sıcaklık, pH ve hamurun metal içeriği olduğu belirlenmiştir [125].

İğne yapraklı ağaç odunlarından üretilen kraft hamurunun peroksiasetik asit ağartılması ardından çıkan atık çözeltinin BOD, COD ve TOC miktarları ve bunların toksik özelliklerinin ozon kademesiyle oluşan atıklarınkinden daha da yüksek olduğu ve bu atıkların %2'sini kalıntı peroksiasetik asidin yaptığı belirlenmiştir [126].

Zhang ve çalışma arkadaşları ise, asitle yıkandıktan sonra, oksijenle delignifiye edilen iğne yapraklı ağaç odunu kraft hamurunun, peroksiasetik asitle delignifiye edilmesinde ortamda 5ppm kadar Mn^{+2} , Fe^{+3} , Cu^{+2} , V^{+5} ve Co^{+2} iyonlarının bulunmasının peroksiasetik asidi katalitik bozunmaya uğrattığını tespit etmişlerdir [127].

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Materyal

2.1.1. Araştırma Materyali

Oksijen bazlı ağartıcılar ile ağartma yapma amacıyla hammadde olarak, Türkiye’de oduna dayalı Kağıt ve Karton üretim tesislerinin en büyüğü olan, Muğla ili Dalaman ilçesi sınırları içerisinde yer alan Mopak Dalaman Entegre Tesislerinden, yeterli miktarda ağartılmamış kraft hamuru temin edilmiştir. Bu fabrikada uzun lifli kraft hamuru üretiminde hammadde olarak, karışım halinde kullanılan karaçam ve kızılçam odunları Muğla, Fethiye, Antalya ve Aydın gibi çevre illerden temin edilmektedir.

Mopak Dalaman Entegre tesislerinde üretimin ilk aşaması olarak, kabukları soyulan hammadde yongalanır. Pişirme işlemi, sürekli pişirme yapan Kamyr modeli pişirme kazanında yapılmaktadır. Pişirme işlemi için yonga silosunda toplanan yongalar buradan, yonganın hacimce miktarını ve bu miktara bağlı olarak pişirme çözeltisinin hesaplanmasını sağlayan yongametreye alınır. Yongalar pişirme kazanına alınmadan önce ön buharlama kazanında, 1-1,2 bar basınç altında, 3-5 dak boyunca buharlanır. Ön buharlama işleminin ardından çözelti ile karıştırılarak Kamyr pişirme kazanına gönderilir. Sürekli üretim yapan Kamyr kazanı, 7-8 bar basınç altında idare edilmekte ve maksimum pişirme sıcaklığı, 165°C’ de tutulmaktadır. Yongaların pişirme işleminin gerçekleştiği, kazanın üst elek kısmı ile orta elek kısmı arasında kalış süresi 1,5 saattir. Pişen yongalar daha sonra orta elek ile alt elek arasındaki yıkama kısmına geçerek, alttan verilen seyreltik siyah çözelti ile kazan içerisinde yıkanarak soğutulmaktadır. Daha sonra yongalar boşaltma tankına gönderilir. Yonganın kazana doldurulmasından boşaltılmasına kadar geçen süre 8 saattir. Son olarak hamur yıkanma işleminin ardından elenip temizlenerek ağartma ünitesine gönderilir.

Fabrikadaki pişirme işleminde AA oranı 130g/lt, sülfidite oranı % 29 olan, geri kazanma ünitesinden gelen beyaz çözelti kullanılmaktadır. Pişirme işleminde, oduna oranla % 21 oranında EA kullanılmaktadır. Pişirme sonrası elde edilen kraft hamurunun kappa numarası 25,43 ve viskozitesi 845,62 cm³/g olarak ölçülmüştür. Verimi % 48,5 olarak üretilen hamurun ISO parlaklığı ise % 29,74 olarak tespit edilmiştir.

Pişirme işleminden sonra ağartma ünitesine gelen İYA kraft hamuruna CEHDED ağartma dizini uygulanmaktadır. Bu ağartma dizininin her bir kademesine ait uygulama koşulları ise şöyledir:

1- Klorldioksit Kademesi:

Hamur konsantrasyonu	: % 10
Sıcaklık	: 25°C
Kimyasal konsantrasyonu	: 49 kg Cl ₂ /ton hamur
Süre	: 70 dak.

2- I. Alkali Kademesi:

Hamur konsantrasyonu	: % 10
Sıcaklık	: 65 °C
Kimyasal konsantrasyonu	: 38 kg alkali/ ton hamur
Süre	: 90 dak.

3- Hipoklorit Kademesi:

Hamur konsantrasyonu	: % 10
Sıcaklık	: 45°C
Kimyasal konsantrasyonu	: 16 kg NaOCl/ ton hamur
Süre	: 190 dak.

4- I. Klordiksit Kademesi:

Hamur konsantrasyonu	: % 10
Sıcaklık	: 75°C
Kimyasal konsantrasyonu	: 11 kg ClO ₂ / ton hamur
Süre	: 240 dak.

5- II. Alkali Kademesi:

Hamur konsantrasyonu	: % 10
Sıcaklık	: 65°C
Kimyasal konsantrasyonu	: 38 kg alkali/ ton hamur
Süre	: 90 dak.

6- II. Klordioksit Kademesi:

Hamur konsantrasyonu	: % 10
Sıcaklık	: 75°C
Kimyasal konsantrasyonu	: 11 kg ClO ₂ /ton hamur
Süre	: 240 dak.

Her kademenin ardından yapılan yıkama işlemi ile hamurdan ayrılan ve ağartma atık suyuna geçen çözülmüş madde ve kalıntı kimyasallar ortamdan uzaklaştırılır. Klorlama kademesinin ardından yapılan yıkama işlemi esnasında oluşan köpüklenmeyi azaltmak amacıyla hamura köpük söndürücü ilave edilir. Ayrıca hamurun son pH'ını ayarlamak ve hamurun sarı rengi giderme amacıyla da ağartma dizininin son yıkama işlemi ardından, hamura SO₂ ilavesi yapılır.

2.1.2. Araştırmada Kullanılan Laboratuvar Suyunun Özellikleri

Kağıt hamuru içerisinde bulunan bazı geçiş metali iyonlarının, kraft hamurunun ağartılmasında kullanılan oksijen esaslı ağartma reaktiflerini bozundurmasından dolayı ağartma ortamında bulunmaları istenmez. Özellikle demir (Fe²⁺) iyonu, lignin içerikli hamur için renklenmeye ve termal sararmaya neden olan en önemli geçiş metalidir. Bu metallerin ağartma ortamında bulunması, odunun kendisinden kaynaklanabileceği gibi kullanılan ekipmanlar ve proses suyundan da kaynaklanabilir.

Bu durum göz önünde bulundurularak, ağartma deneyleri için laboratuvar çalışmalarında kullanılan KTÜ musluk suyunun metal içeriği araştırılmıştır. KTÜ, Jeoloji Mühendisliği Bölümü tarafından, Kanada Acme Analitik Laboratuvarına yaptırılan analizler sonucunda Co, Cr, Cu, Fe ve Mn metallerine ait değerler ve olması gereken sınır değerleri Tablo 7'de olduğu gibidir.

Tablo 7. KTÜ musluk suyuna yapılan analiz ve sınır değerleri

	Co ppb	Cr ppb	Cu ppb	Fe ppm	Mn ppm
KTÜ musluk suyuna ait değerler	<5	<20	5	0,01	<0,01
Olması gereken sınır değerler [8]	-	-	<5,5 ppm	<<3,2 ppm	<5,5 ppm

Tespit edilen değerler istenilen sınırlar arasında kaldığından dolayı, çalışmalar esnasında kullanılan KTÜ musluk suyunun, kağıt hamurunun ağartılmasına veya kağıdın parlaklığına karşı olumsuz bir etkisi olmadığına karar verilmiştir.

2.1.3. Ağartma Reaktiflerinin Hazırlanması

Bu çalışma kapsamında uygulanan ağartma dizinlerinde, geleneksel klorlu ağartma bileşikleri ve oksijen esaslı ağartma bileşikleri kullanılmış olup, bunların hazırlanmasında ve standardize edilmesinde, aşağıdaki yöntemler uygulanmıştır.

2.1.3.1. Klordioksit Çözeltisinin Hazırlanması ve Aktif Klor Miktarının Belirlenmesi

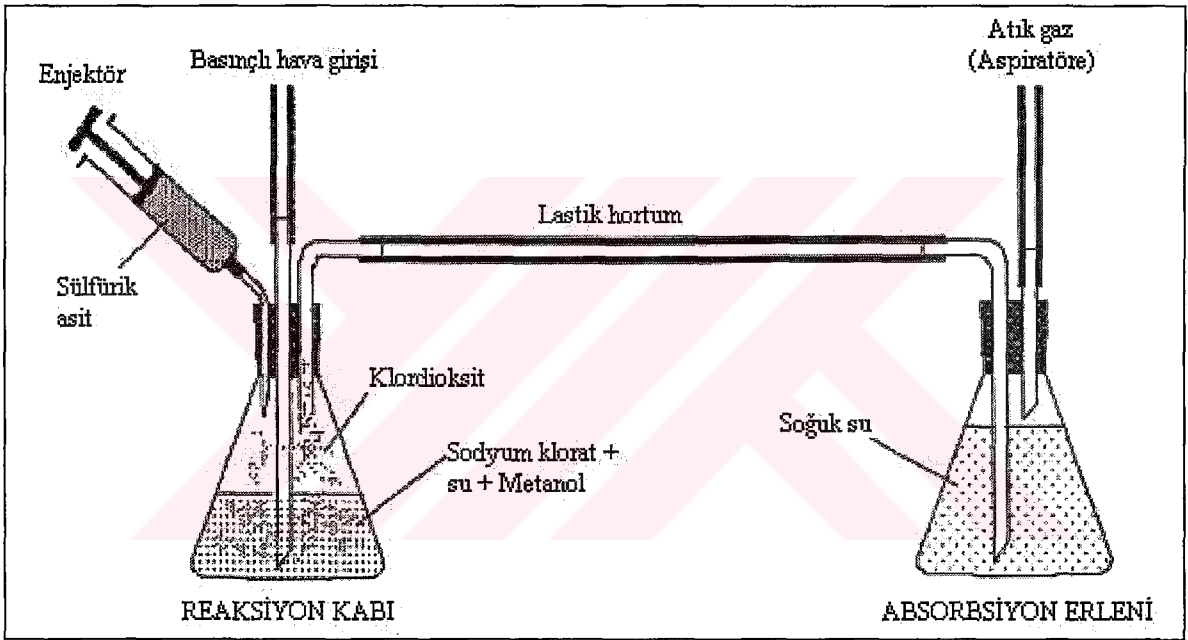
Klordioksit (D) kademelerinde kullanılacak çözelti Solvay yöntemine göre sodyum klorattan aşağıdaki reaksiyon mekanizmasına göre elde edilmiştir [128].



Bu reaksiyonu gerçekleştirebilmek için Şekil 6'daki düzenek kurulmuştur. Sodyum klorat, 53 gr tartıldıktan sonra, 110 gr çözelti olacak şekilde su ile tamamlanarak reaksiyon kabına koyulur. Reaksiyon kabı, lastik hortum vasıtasıyla absorpsiyon erlenine bağlanır. Absorpsiyon erleninde yaklaşık 1lt soğuk su bulunur. Reaksiyon kabının ağzı, çözeltinin üzerine 4gr metil alkol ilave edildikten sonra kapatılır. Reaksiyon erlenindeki klordioksitin yüksek konsantrasyona erişip kendiliğinden patlamasını önlemek ve oluşan gazı

absorpsiyon erlenine sürüklemek için kaba basınçlı hava gönderilmeye başlanır. Daha sonra enjektöre % 70'lik H_2SO_4 çekilerek, azar azar reaksiyon kabı içersine boşaltılmaya başlanır. Oluşan gazlar lastik boru vasıtasıyla absorpsiyon erleninde gönderilir. Absorpsiyon kabından çıkan gazlar solunmamalı ve bir aspiratöre verilmelidir.

Turuncuya çalan sarı renkli klordioksit gazı, klora göre suda çok daha iyi çözünür. Absorpsiyon işlemi sonrasında koyu sarı renkli bir çözelti elde edilir. Çözeltinin aktif klor konsantrasyonu, iyodimetrik titrasyonla aşağıdaki gibi belirlenir. Klordioksit çözeltisi fazlaca kararlı değildir ve soğuk yerde muhafaza edilmelidir. Kullanımdan hemen önce aktif klor konsantrasyonu belirlenmelidir.



Şekil 8. Klordioksit üretiminde deney düzeneği

Aktif klor miktarı belirlenecek klordioksit çözeltisinden bir pipet yardımıyla 10 ml çözelti çekilerek 100 ml'lik erlene koyulur. Erlene 20 ml, 2N H_2SO_4 çözeltisi ve ardından 10 ml, % 10'luk KI çözeltisi ilave edilir. Bürete 0,2 N tiosülfat koyularak titrasyona başlanır. Uç noktasının belirlenmesinde nişasta indikatörü kullanılır. Titrasyonun sonunda 30 saniye içersinde sararma olmamalıdır. Çözeltideki aktif klor konsantrasyonu aşağıdaki formülle hesaplanır [5, 17].

$$C = \frac{E \cdot n \cdot V}{a} = \frac{35,453 \cdot 0,2 \cdot V}{10} = 0,709 \cdot V \text{ (g/lt)}$$

Burada,

E: Klorun ekivalent ağırlığı

n: Tiyosülfat çözeltisinin normalitesi

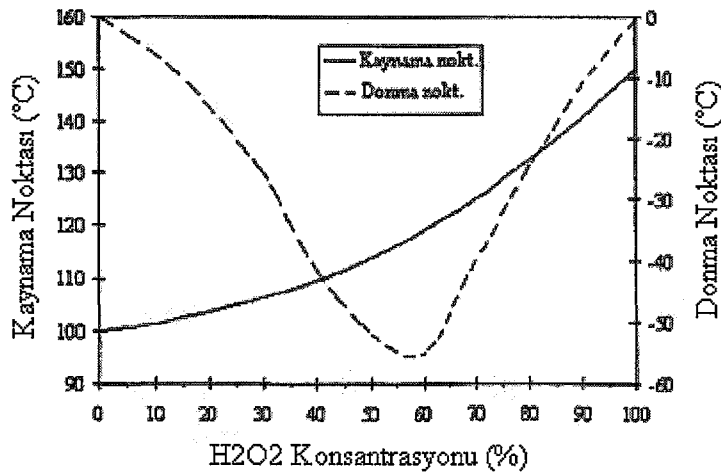
V: Titrasyonda tüketilen tiyosülfat çözeltisinin ml cinsinden hacmi

a: Titre edilen klordioksit çözeltisinin ml cinsinden hacmi

C: Aktif klorun g/l cinsinden konsantrasyonu

2.1.3.2. Peroksiasetik asitin (PAA) Hazırlanması ve Analizi

Peroksit ve asetik asidin karıştırılması ile oluşan PAA miktarı, kullanılan peroksitin konsantrasyonunun artışı ile yükselmektedir. Karışım ortamında PAA, asetik asit, hidrojen peroksit ve su bulunur. Bu karışımdan PAA'ın ayrılması ise damıtma işlemi ile yapılır. Şekil 9'dan görüldüğü gibi hidrojen peroksit-su azeotropik karışım vermekte ve karışımın kaynama noktası peroksit konsantrasyonunun artışı ile yükselmektedir. Saf hidrojen peroksit 152°C sıcaklıkta kaynamaktadır. Asetik asidin kaynama noktası 117°C değeri ile PAA'den daha yüksek olduğundan damıtmanın başlangıcında PAA veriminin oldukça yüksek olacağı açıktır.



Şekil 9. Peroksit konsantrasyonuna bağlı olarak peroksit-su karışımının kaynama noktasındaki değişim

Bu çalışmada kullanılan PAA'in üretimi için 90 ml asetik asit (CH_3COOH) ve 75 ml % 34'lük hidrojen peroksit çözeltisi, 200 ml'lik erlen içerisinde karıştırılmış ve içerisine katalizör olarak 10 ml H_2SO_4 eklenmiştir. Reaksiyonun dengelenmesi için çözelti 1 hafta bekletilmiştir. Çözeltinin peroksit içeriğini azaltmak, daha saf bir PAA elde etmek ve PAA'in patlamasını önlemek için karışım döner buharlaştırıcıda 60°C sıcaklıkta, hacminin 2/3'ü buharlaştırılıncaya kadar destile edilmiştir. Elde edilen destilat, saf su ile 1/1 oranında seyreltilmiş ve PAA ve H_2O_2 bileşimi titrasyonla belirlenmiştir.

Bu amaçla, 150 ml, % 5'lik H_2SO_4 çözeltisi, 250 ml'lik behere koyularak, kırılmış buz parçacıkları ilavesiyle sıcaklığının 10°C 'nin altına düşmesi sağlanır. Bu sıcaklığa ulaştığında, 1 ml perasetik asit çözeltisi eklenir. Daha sonra karışıma 3 damla ferrorin indikatörü damlatılarak 0,1 N seryum amonyum sülfat çözeltisi ile titre edilir. Çözeltinin rengi kırmızıdan maviye dönünceye kadar titrasyon işlemine devam edilir ve sarfiyat (V_1) kaydedilir. İkinci aşamada, karışıma 10 ml % 10'luk KI çözeltisi ve 3 damla amonyum molibdat çözeltisi eklenerek serbest hale gelen iyot 0,1 N tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir ve sarfiyat (V_2) olarak kaydedilir. Karışımdaki PAA ve H_2O_2 oranları aşağıdaki formüller yardımıyla belirlenir [17].

$$C_1 = \frac{E_1 \cdot n_1 \cdot V_1}{a} = 1,7 \cdot V_1 \quad C_2 = \frac{E_2 \cdot n_2 \cdot V_2}{a} = 3,8 \cdot V_2$$

Burada;

- C_1 : Hidrojen peroksitin konsantrasyonu (g/lt)
- C_2 : PAA konsantrasyonu
- E_1 : Hidrojen peroksitin ekivalent ağırlığı
- E_2 : Perasetik asidin ekivalent ağırlığı
- N_1 : Seryum amonyum sülfat çözeltisinin normalitesi
- n_2 : Sodyum tiyosülfat çözeltisinin normalitesi
- a : Titre edilen seyreltilmemiş örnek hacmi (ml)
- V_1 : Seryum amonyum sülfat çözeltisinin sarfiyatı (ml)
- V_2 : Sodyum tiyosülfat çözeltisinin sarfiyatı (ml)

Perasetik asit çözeltisi kolay bozunduğundan üretiminin yapıldığı gün içinde, PAA konsantrasyonu belirlenerek hemen kullanılmıştır. Peroksit ve asetik asidin karıştırılmasıyla hazırlanmış karışımın damıtılması ile elde edilen çözelti analiz edildiğinde PAA konsantrasyonu % 25,86, H₂O₂ konsantrasyonu ise % 0,73 olarak belirlenmiştir.

2.2. Metod

2.2.1. Kağıt Hamuru Ağartma Kademelerinde Kullanılan Yöntemler

Oksijen delignifikasyonu kademesi ve EOP kademesi 15 lt kapasiteli, 25 kg/cm² basınca dayanıklı, otomatik ısı kontrollü, elektrikle ısıtılan ve dakikada iki kez devir yapan, laboratuvar tipi döner kazanda gerçekleştirilmiştir. Basınç çıkış vanasına takılan bir düzenek ve kazanda bulunan manometre ile oksijen gazının kazana girişi kontrol edilmiş olup, kazanı doldurma ve boşaltma işlemi elle yapılmıştır.

Pa, P, D ve E gibi diğer kademeler ise polietilen torbalar içerisinde, sıcaklığı ayarlanabilir termostatlı su banyosu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her bir ağartma dizininde 250 g tam kuru hamur kullanılmıştır.

2.2.2. Kraft Hamurunun En Uygun Oksijen Delignifikasyonu Koşullarını Belirlemede Uygulanan Deney Planı

Uygulanacak ağartma dizininden önce, uygulamada kullanılacak hamur için en uygun oksijen delignifikasyonunu belirlemek üzere diğer koşullar sabit kalacak şekilde, yalnızca alkali (NaOH) oranı % 1, % 2, % 3, % 4 ve % 5 olarak değiştirilerek oksijen delignifikasyonu işlemi gerçekleştirilmiştir. Her bir deneyde 100 g tam kuru hamur kullanılmıştır.

Uygulama şartları şu şekildedir:

Oksijen basıncı	: 7 kg/cm ²
Sıcaklık	: 100 °C
Uygulama süresi	: 60 dak
Hamur konsantrasyonu	: % 12
MgSO ₄ oranı	: % 1

2.2.3. Oksijen Delignifikasyonunun Aktive Edilmesinde Uygulanan Deney Planı

2.2.3.1. Nitrik Asidin Oksijen Delignifikasyonu Aktivasyonunda Kullanılması

Özgül ağırlığı $1,4 \text{ g/cm}^3$ olan nitrik asidin çalışma sırasındaki sıçrama ve patlama tehlikesini azaltmak için, konsantrasyonu % 65'ten % 30'a düşürülmüştür. Oksijen delignifikasyonu için ön muamele olarak yapılan bu işlemde sıcaklık 65°C , süre 60 dak ve hamur konsantrasyonu % 12 olarak sabit tutulup, nitrik asit oranları % 1, % 2 ve % 3 olacak şekilde değiştirilmiştir.

Aktivasyon işleminin ardından yıkanan hamura daha önce belirlenen optimum koşulda oksijen delignifikasyonu işlemi uygulanmıştır. Her bir deneyde tam kuru 100 g hamur kullanılmıştır.

2.2.3.2. Perasetik Asidin Oksijen Delignifikasyonu Aktivasyonunda Kullanılması

Oksijen delignifikasyonunun aktivasyonu için PAA kullanımının seçicilik üzerine etkisi araştırılmıştır. Bunun için PAA dozajı % 1, % 2 ve % 3 olacak şekilde değiştirilerek 3 farklı aktivasyon deneyi gerçekleştirilmiştir. Nötral ortamda uygulanan PAA uygulamasında ortamın pH derecesini $6,5 \pm 0,5$ civarında tutabilmek için PAA dozajına bağlı olarak, reaksiyon ortamına NaOH ilavesi yapılmıştır. Alkali miktarı % 1 PAA için % 0,7 NaOH, % 2 PAA için % 1,3 NaOH ve % 3 PAA için % 2 NaOH olacak şekilde değiştirilmiştir. Her bir deneyde koruyucu olarak hamura oranla reaksiyon ortamına ilave edilen MgSO_4 dozajı % 0,25, çelat yapıcı olarak katılan EDTA dozajı ise % 0,2 olarak sabit tutulmuştur. Aktivasyon deneylerinde işlem sıcaklığı 80°C , süre 60 dak ve hamur konsantrasyonu % 12 olarak sabit tutulmuştur.

PAA aktivasyonu işleminin ardından yıkanan hamura daha önce belirlenen optimum koşulda oksijen delignifikasyonu işlemi uygulanır. Her bir deneyde tam kuru 100g hamur kullanılmıştır.

2.2.4. Çok Kademeli Ağartma Dizininin Uygulanması

Bu çalışmada hamurun ağartılmasında üç farklı, çok kademeli ağartma dizini uygulanmıştır. Bunlar:

1. Nötr koşulda uygulanan Pa kademelerini içeren OPa(EOP)PaPD ağartma dizini
2. Asidik koşulda uygulanan Pa kademelerini içeren OPa(EOP)PaPD ağartma dizini
3. Geleneksel çok kademeli ODEDED ağartma dizini

Ayrıca karşılaştırma açısından araştırma materyalinin temin edildiği Dalaman Mopak A.Ş.'de, ağartma işleminde uygulanan CEHDED dizinin kademeleri arasından alınan hamurlara ait bilgiler de ilgili tablolarda gösterilmiştir.

Söz konusu üç ağartma dizininin uygulanışlarına ait bilgiler aşağıda ayrı başlıklar altında verilmiştir.

2.2.4.1. Nötr Koşulda Uygulanan Pa Kademelerini İçeren OPa(EOP)PaPD Ağartma Dizini Koşulları

Perasetik asit ağartmasında, optimum uygulama koşullarının araştırıldığı bir çalışmada en önemli parametrenin pH olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada ayrıca 50-80°C sıcaklıkta yapılan uygulamalar esnasında karbonhidrat degradasyonunu en alt seviyeye indirmek için pH'ın nötral ortamda olması önerilmiştir [129]. Bu çalışma kapsamında uygulanan OPa(EOP)PaPD ağartma dizinindeki işlem parametreleri aşağıda sıralanmıştır.

Oksijen Delignifikasyonu Kademesi:

Oksijen basıncı	: 7 kg/cm ²
Sıcaklık	: 100°C
Süre	: 60 dak
Hamur konsantrasyonu	: % 12
Alkali oranı	: % 2 (g NaOH/ 100g hamur)
MgSO ₄ oranı	: % 1

I.Pa Kademisi:

Perasetik asit oranı	: % 2 (g CH ₃ COOOH /100g hamur)
EDTA oranı	: % 0,2
Sıcaklık	: 80°C
Süre	: 60 dak.
Hamur konsantrasyonu	: % 12
Alkali oranı	: % 1,3 (g NaOH/100g hamur)
MgSO ₄ oranı	: % 0,25

(EOP) Kademisi (Alkali Ekstraksiyonu Kademisi):

Alkali oranı	: (Kappa no . 0,1) + 0,5 (g NaOH/100g hamur)
H ₂ O ₂ oranı	: % 0,5
MgSO ₄ oranı	: % 1
Oksijen basıncı	: 4 kg/cm ²
Sıcaklık	: 80 °C
Süre	: 60 dak
Hamur konsantrasyonu	: % 12

II. Pa Kademisi:

Perasetik asit oranı	: % 1 (g CH ₃ COOOH/100 g hamur)
EDTA oranı	: % 0,2
Sıcaklık	: 80°C
Süre	: 60 dak
Hamur konsantrasyonu	: % 12
Alkali oranı	: % 0,7 (gNaOH/100g hamur)
MgSO ₄ oranı	: % 0,25

P Kademesi:

Peroksit oranı	: % 1 (gH ₂ O ₂ / 100g hamur)
Alkali oranı	: % 0,7(gNaOH/100g hamur)
MgSO ₄ oranı	: % 0,5
Sıcaklık	: 80 °C
Süre	: 60 dak
Hamur konsantrasyonu	: % 12

D Kademesi:

Klordioksit oranı	: (P sonrası kappa no) . 0,4 (g aktif klor /100g hamur)
Sıcaklık	: 70 °C
Süre	: 120 dak
Hamur konsantrasyonu	: % 9

2.2.4.2. Asidik Koşulda Uygulanan Pa Kademelerini İçeren OPa(EOP)PaPD Ağartma Dizini Koşulları

Bu ağartma dizinindeki Pa kademelerinde kullanılan destile PAA' e alkali tampon ilavesi yapılmamıştır. Dizindeki ağartma kademelerinin koşulları aşağıdaki gibidir:

Oksijen Delignifikasyonu Kademesi:

Oksijen basıncı	: 7 kg/cm ²
Sıcaklık	: 100 °C
Süre	: 60 dak
Hamur konsantrasyonu	: % 12
Alkali (NaOH) oranı	: % 2
MgSO ₄ oranı	: % 1

I. Pa Kademesi:

Perasetik asit oranı	: % 2
MgSO ₄ oranı	: % 0,25
EDTA oranı	: % 0,2
Sıcaklık	: 80 °C
Süre	: 60 dak
Hamur konsantrasyonu	: % 12

(EOP) Kademesi (Alkali Ekstraksiyonu Kademesi):

Alkali oranı	: (kappa no . 0,1) +0,5 (g NaOH/ 100g hamur)
H ₂ O ₂ oranı	: % 0,5
MgSO ₄ oranı	: % 1
Oksijen basıncı	: 4 kg/cm ²
Sıcaklık	: 80 °C
Süre	: 60 dak
Hamur konsantrasyonu	: % 12

II. Pa Kademesi:

Perasetik asit oranı	: % 1 (g CH ₃ COOOH /100 g hamur)
MgSO ₄ oranı	: % 0,25
EDTA oranı	: % 0,2
Sıcaklık	: 80°C
Süre	: 60 dak.
Hamur konsantrasyonu	: % 12

P Kademesi:

Alkali oranı	: % 0,7 (g NaOH /100g hamur)
Peroksit oranı	: % 1 (g H ₂ O ₂ / 100 g hamur)
MgSO ₄ oranı	: % 0,5
Sıcaklık	: 80°C

Süre	: 60 dak.
Hamur konsantrasyonu	: % 12

D Kademesi:

Klordioksit oranı	: (P sonrası kappa no) . 0,4 (g aktif klor /100g hamur)
Sıcaklık	: 70 °C
Süre	: 120 dak.
Hamur konsantrasyonu	: % 9

2.2.4.3. Geleneksel ODEDED Dizinindeki Ağartma Koşulları

Referans ağartma yöntemi olarak seçilen ODEDED ağartma dizininde ön klordioksit, 1. ve 2. klordioksit (D_0 , D_1 , D_2) kademeleri ile alkali ekstraksiyon kademelerinde (E_1 , E_2) kullanılacak reaktiflerin hesabı Gullichsen ve Fogelholm 1999'a göre yapılmıştır [5].

Oksijen Delignifikasyonu Kademesi:

Oksijen basıncı	: 7 kg /cm ²
Sıcaklık	: 100 °C
Süre	: 60 dak.
Hamur konsantrasyonu	: % 12
Alkali (NaOH) oranı	: % 2
MgSO ₄ oranı	: % 1

Ön Klordioksit Kademesi:

Klordioksit oranı	: (O kad. son. kappa no) . 0,2 (g aktif klor /100 g hamur)
Sıcaklık	: 70 °C
Süre	: 60 dak.
Hamur konsantrasyonu	: % 8,5

I. Alkali Ekstraksiyonu Kademesi (E₁):

Alkali oranı : (O kad. son. kappa no) . 0,1 + 0,5 (g NaOH /100 g hamur)
 Sıcaklık : 70 °C
 Süre : 60 dak.
 Hamur konsantrasyonu: % 12

I. Klordioksit kademesi (D₁):

Klordioksit oranı : (E₁ sonrası kappa no) . 0,1 +0,5 (g aktif klor / 100 g hamur)
 Sıcaklık : 70 °C
 Süre : 60 dak.
 Hamur konsantrasyonu: % 10

II. Alkali Ekstraksiyonu Kademesi (E₂):

Alkali oranı : (E₁ sonrası kappa no) . 0,1 +0,5 (g aktif klor /100g hamur)
 Sıcaklık : 70 °C
 Süre : 60 dak.
 Hamur konsantrasyonu: % 12

II. Klordioksit Kademesi (D₂):

Klordioksit oranı : $D_1 / D_2 = 2$ (D₁ /D₂ oranı 2/1 olacak şekilde hesaplandı)
 Sıcaklık : 70°C
 Süre : 120 dak
 Hamur konsantrasyonu: % 10

2.2.5. Kağıt Hamuruna Uygulanan Analiz Yöntemleri**2.2.5.1. Kappa Numarası Tayini**

Kraft hamurunun ağartılması kademeleri arasında, delignifikasyonun kontrolü ve ağartma reaktiflerinin hesaplanması için kappa numarası belirlenmiştir. Kappa numarası 1g

tam kuru hamurun, belirli koşullar altında tükettiği 0,1 N KMnO_4 çözeltisinin mililitre cinsinden ölçüsüdür.

Kappa numarası, hamur üretim yöntemi ve kullanılan hammaddeye bağlı olarak belirlenmiş faktör ile çarpıldığında, doğrudan hamur içinde kalan klason lignini yüzdesi, gerçeğe yakın biçimde tahmin edilmektedir. Bu nedenle kappa numarası, ağartmada kullanılacak reaktiflerin miktarının hesaplanmasında ve ligninden arındırılmış hamur veriminin bulunmasında yararlanılan kullanışlı bir değerdir. Son zamanlarda ağartma dizininde kullanılan klor, klordioksit, hipoklorit ve alkali miktarının kappa numarasına göre hesaplanması rutin bir uygulama haline gelmiştir [5].

Bu çalışmada, kappa numarası tayini TAPPI T 236 cm-85 standardına göre belirlenmiştir. Her hamur örneği için 2 adet tayin yapılarak ortalaması alınmıştır [130].

2.2.5.2. Viskozite Tayini

Selülozun polimerleşme derecesi (DP) ile ilişkili olan viskozite değeri dolaylı olarak hamurun sağlamlık özelliklerinin de bir göstergesidir. Kağıt hamurunun viskozitesi, ağartma öncesinde ve her bir ağartma kademesi sonrasında ayrı ayrı belirlenerek ağartma da kullanılan bileşiklerin hamur üzerine yaptığı bozunma etkisi tayin edilmiştir.

Hamur viskozitesi tayini, SCAN-CM 15:88 standardına uygun olarak yapılmıştır [131]. Viskozite tayininde kullanılan hamurun kalıntı lignin oranı yüksek olduğundan, bu hamurlar viskozite tayininden önce klorit delignifikasyonuna uğratılmış ve kalıntı ligninin viskozimetre pipetinin kapilerine yapışarak hatalı sonuç vermesi önlenmiştir.

Viskozite tayininde kullanılan 1,0 M bakıretilen diamin (CED) çözeltisi, SCAN C16:88 standardına göre hazırlanmıştır [131]. Viskozite ölçümlerinde standart viskozimetre pipeti kullanılmıştır. Ölçüm sırasında belirtilen miktarlardaki hamur 0,5 M CED içersinde çözülerek bağıl viskozitesi ölçülmüş, bu değer daha sonra Martin'in formülü esasına göre düzenlenen tablodan alınan faktör kullanılarak cm^3/g cinsinden gerçek viskoziteye dönüştürülmüştür. SCAN viskozitesi ile hamurdaki selülozun ortalama polimerleşme derecesi arasında, aşağıdaki gibi bir ilişki vardır:

$$DP^{0,905} = 0,705 \cdot \eta$$

Burada, DP: Selülozun ortalama polimerleşme derecesi, η : SCAN viskozitesi'dir. Viskozite tayini her hamur için 2 kez yapılmış ve sonuçlar ortalama olarak verilmiştir.

2.2.5.3. İşlem Verimi ve Genel Verim Tayini

Verim tayini, hamur üretiminin ekonomisini yansıtmaktadır. Bu çalışmada iki türlü verim tayini yapılmıştır. Birincisi her adım için, bir önceki kademedeki hamur ağırlığına oranla hesaplanan ve o adımda uygulanan işlemin veriminde yaptığı kaybı yansıtan “işlem verimi”, ikincisi söz konusu işlem sonrasında elde edilen hamur ağırlığının hamurun üretiminde kullanılan tam kuru oduna oranı demek olan “genel verim”dir.

2.2.5.4. Parlaklık Tayini

Her ağartma kademesinin ardından belli miktarlarda hamur alınarak, dövülmeden Frank'ın Rapid Köthen laboratuvar deneme kağıdı makinasında, 70 g/m² gramajında deneme kağıtları yapılmıştır. Kağıtlar ışık geçirmeyecek biçimde katlanarak Minolta CM-2600d marka, Spektrofotometre Parlaklık Ölçeri ile ISO 2470 standardına uygun kalacak şekilde parlaklık ölçümü gerçekleştirilmiştir [132].

2.2.5.5. Ağartma Dizinlerinin Ekonomik Yönden Karşılaştırılması

Ağartma kademelerinde sarf edilen kimyasal madde miktarı doğrudan ağartma maliyetini etkiler. Dolayısıyla bir ton hamuru ağartmak için gerekli kimyasal maddelerin parasal tutarı ağartma yöntemlerinin karşılaştırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Günümüzde ağartma maliyetlerini etkileyen bir diğer unsur da ağartma atık sularının yarattığı çevre kirlenmesi olup bunun da bir parasal bedeli vardır. Buna, klorlu ağartma reaktiflerinin en ucuzu olan klor yerine, son zamanlarda çevresel baskılar nedeniyle onun kadar etkili olmayan, hatta ondan birkaç kat pahalı olan klordioksit kullanımı örnek olarak verilebilir.

Ağartma reaktiflerinin birim fiyatları ¼lkeden ¼lkeye b¼y¼k değişkenlik g¼stermekle birlikte, bu çalışma kapsamında uluslar arası yayınlarda referans olarak kabul edilen Tablo 8’deki değerler kullanılmıştır.

Tablo 8. Ağartma işleminde kullanılan belli başlı reaktiflerinin birim fiyatları [133].

Kimyasal maddeler	Kullanıldığı ağartma kademesi	Fiyatı (USD/kg)
Klor	C	0,30
Hipoklorit	H	1,07
Ozon	Z	1,10
Klordioksit	D	1,24
Hidrojen peroksit	P	0,90
Sodyum hidroksit	P, E, O, EOP, EP	0,30
PAA	Pa	1,18
Magnezyum s¼lfat	P, O, EOP	0,53
Oksijen	O, EOP	0,06

3. BULGULAR

3.1. En Uygun Oksijen Delignifikasyonu Koşullarının Belirlenmesine Ait Bulgular

Mopak Dalaman Entegre tesislerinden alınan kraft hamuru için en uygun oksijen delignifikasyonunu belirlemek amacıyla 5 farklı oksijen delignifikasyonu işlemi gerçekleştirilmiştir.

Alkali oranları %1, %2, %3, %4 ve %5 olacak şekilde değiştirilerek ayrı ayrı gerçekleştirilen oksijen delignifikasyonu işlemlerinde hamur konsantrasyonu %12, oksijen basıncı 7 kg/cm², sıcaklık 100°C, süre 60 dak ve koruyucu amacıyla ortama katılan MgSO₄ oranı ise %1 olarak sabit tutulmuştur. Her bir işleme ait kappa numarası, viskozite, işlem verimi, genel verim, siyah çözelti pH'ı, delignifikasyon derecesi ve bağlı bozunmaya ait değerler Tablo 9'da gösterilmiştir.

Tablo 9. Kraft hamurunun oksijen delignifikasyonu için en uygun alkali (NaOH) miktarının belirlenmesi (Hamur konsantrasyonu %12, oksijen basıncı 7kg/cm², sıcaklık 100°C, süre 60 dak, MgSO₄ oranı %1 olarak sabit alındı.)

Alkali (NaOH) oranı (%)	Kappa Numarası	Viskozite (cm ³ /g)	İşlem verimi (%)	Genel Verim (%)	Siyah Çözelti pH	Delignifikasyon Derecesi (%)	Bağlı Bozunma (Δη /ΔK)
0	25,43	845,62	100	48,50	-	0,0	-
1	17,65	810,44	97,61	47,34	9,63	30,6	4,52
2	14,84	782,15	96,11	46,61	10,54	41,64	5,99
3	11,66	736,52	93,36	45,28	10,84	54,15	7,92
4	10,15	730,26	93,30	45,25	11,94	60,09	7,55
5	9,71	728,69	90,72	44,00	12,13	61,82	7,44

3.2. Oksijen Delignifikasyonunun Aktive Edilmesine Ait Bulgular

3.2.1. Oksijen Delignifikasyonunun Aktivasyonunda Nitrik Asidin Kullanılması

Oksijen delignifikasyonunun nitrik asit aktivasyonunda hamur konsantrasyonu %12, uygulama sıcaklığı 65°C ve uygulama süresi 60 dak olacak şekilde sabit tutularak, her bir 100g tam kuru kraft hamuruna %1, %2 ve %3 oranlarında, 3 farklı nitrik asit ön muamelesi uygulanmıştır. Ön muamelenin ardından optimum olarak belirlenen oksijen delignifikasyonu işleminden sonra hamura ait değerler Tablo 10'da yer almaktadır.

Tablo 10. Oksijen delignifikasyonunun en uygun nitrik asit aktivasyon oranının belirlenmesi (Oksijen delignifikasyonu için hamur konsantrasyonu %12, oksijen basıncı 7 kg/cm², sıcaklık 100°C, süre 60 dak, MgSO₄ oranı %1 olarak sabit alınmıştır. Tabloda, aktivasyon işlemi yapılmadan %2 oranında alkali kullanılmış oksijen delignifikasyonu "kontrol" olarak alınmıştır.)

HNO ₃ oranı (%)	Kappa Numarası	Viskozite (cm ³ /g)	İşlem Verimi (%)	Genel Verim (%)	Siyah Çözelti pH	Delignifikasyon Derecesi (%)	Bağlı Bozunma (Δη /ΔK)
Başlangıç	25,43	845,62	100	48,50	-	0,0	-
Kontrol	14,84	782,15	96,11	46,61	10,54	41,64	5,99
1	14,16	788,69	95,61	46,37	10,20	44,32	5,05
2	13,58	786,89	95,09	46,12	10,30	46,60	4,96
3	13,29	776,53	93,90	45,54	10,33	47,74	5,69

3.2.2. Oksijen Delignifikasyonunun Aktivasyonunda Perasetik Asidin Kullanılması

Oksijen delignifikasyonunun perasetik asit aktivasyonu 100gr tam kuru kraft hamurunun %12 hamur konsantrasyonunda, 80 °C sıcaklıkta, 60 dak boyunca %1, %2 ve %3 oranlarında olmak üzere 3 farklı perasetik asit ön muamelesi ile gerçekleşmiştir. Ön muamelenin ardından optimum olarak belirlenen oksijen delignifikasyonu uygulamasından sonra hamura ait değerler Tablo 11'de yer almaktadır.

Tablo 11. Oksijen delignifikasyonunun en uygun perasetik asit aktivasyon oranının belirlenmesi (Oksijen delignifikasyonu için hamur konsantrasyonu %12, oksijen basıncı $7\text{kg}/\text{cm}^2$, sıcaklık 100°C , uygulama süresi 60 dak., alkali oranı %2 ve koruyucu olarak kullanılan MgSO_4 oranı %2 olarak tutulmuştur. Tabloda aktivasyon işlemi yapılmadan %2 oranında alkali kullanılmış oksijen delignifikasyonu “kontrol” olarak alınmıştır.)

PAA Oranı (%)	Kappa Numarası	Viskozite (cm^3/g)	İşlem Verimi (%)	Genel Verim (%)	Siyah Çözelti pH	Delignifikasyon Derecesi (%)	Bağıl Bozunma ($\Delta\eta/\Delta K$)
Başlangıç	25,43	845,62	100	48,50	-	0,0	-
Kontrol	14,84	782,15	96,11	46,61	10,54	41,64	5,99
1	11,57	772,31	95,17	46,16	10,48	54,50	5,29
2	11,05	761,22	93,57	45,38	10,30	56,55	5,87
3	10,82	756,03	93,19	45,20	10,28	57,45	6,13

3.3. Kraft Hamurunun Çok Kademeli Ağartma Dizini ile Ağartılması

Pa kademelerinin nötral ortamda ve asidik ortamda uygulandığı OPa(EOP)PaPD ağartma dizinlerinde, oksijen delignifikasyonu işleminden önce aktivasyon amacıyla %1 PAA ile ön muamele işlemi yapılmıştır. Geleneksel ODEDED ağartma dizininde ise oksijen delignifikasyonu işleminden önce herhangi bir ön muamele işlemi yapılmamıştır. Ağartma dizinlerine ait işlem koşulları ve ağartmanın hamur kalitesi üzerine etkisi Tablo 12’de gösterilmiştir.

Tablo12. Uygulanan ağartma işlemleri koşulları ve hamur kalitesine etkileri

	Ağartma kademesinde kullanılan kimyasal madde miktarı	Ağartma seyri	İşlem sıcaklığı (°C)	İşlem Süresi (dak)	Son pH	Hamur kons. (%)	İşlem verimi (%)	Genel verim (%)	Kappa no	Hamur viskozitesi (cm ³ /g)	Parlaklık (ISO)
OPa(EOP)PaD (Pa kademesi nötrale edilmiş)	O	7 kg/cm ² oksijen basıncı %2 NaOH + %1 MgSO ₄	100	60	10,69	12	95,63	46,38	10,99	786,34	44,67
	Pa	%2 PAA + %1,3 NaOH %0,25 MgSO ₄ +%0,2 EDTA	80	60	5,17	12	98,67	45,76	7,1	776,10	56,84
	(EOP)	4 kg/cm ² oksijen basıncı %1,2 NaOH + %1 MgSO ₄ %0,5 H ₂ O ₂	80	60	11,27	12	99,77	45,65	5,13	763,34	67,32
	Pa	%1 Paa + %0,7 NaOH %0,25 MgSO ₄ +%0,2 EDTA	80	60	5,23	12	99,00	45,19	4,285	749,94	71,37
	P	%1 H ₂ O ₂ + %0,7 NaOH %0,5 MgSO ₄	80	60	11,86	12	99,79	45,09	3,82	739,47	76,23
	D	%1,5 Aktif klor	70	120	5,64	9	98,08	44,22	-	726,12	81,41
OPa(EOP)PaD (Pa kademesi astilendirilmiş)	O	7 kg/cm ² oksijen basıncı %2 NaOH + %1 MgSO ₄	100	60	10,47	12	95,24	46,19	10,73	786,20	44,70
	Pa	%2 PAA + %0,25 MgSO ₄ + %0,2 EDTA	80	60	3,98	12	98,90	45,68	8,55	770,36	51,08
	(EOP)	4 kg/cm ² oksijen basıncı %1,2 NaOH + %1 MgSO ₄ %0,5 H ₂ O ₂	80	60	11,68	12	99,48	45,44	5,97	739,28	61,72
	Pa	%1 Paa + %0,25 MgSO ₄ + %0,2 EDTA	80	60	4,33	12	99,94	45,41	4,815	737,74	64,87
	P	%1 H ₂ O ₂ + %0,7 NaOH %0,5 MgSO ₄	80	60	11,12	12	99,74	45,29	4,14	727,62	68,72
	D	%1,6 Aktif klor	70	120	1,61	9	99,95	45,27	-	715,34	73,90
ODEFD (Pa kademesi astilendirilmiş)	O	7 kg/cm ² oksijen basıncı %2 NaOH + %1 MgSO ₄	100	60	11,46	12	96,30	46,71	13,84	782,15	35,73
	D ₀	%2,77 Aktif klor	70	60	1,51	8,5	98,04	45,79	-	-	47,63
	E ₁	%1,9 NaOH	70	60	12,25	12	98,86	45,27	4,39	770,35	53,53
	D ₁	%1,76 Aktif klor	70	90	1,87	10	99,16	44,89	-	-	71,82
	E ₂	%0,94 NaOH	70	60	12,30	12	98,94	44,41	1,35	749,20	73,94
	D ₂	%0,88 Aktif klor	70	120	2,9	10	99,14	44,03	-	745,52	81,23

3.4. Mopak Dalaman Tesislerinde Yapılan Ağartma İşlemine Ait Veriler

Mopak Dalaman Entegre Tesislerinde, karaçam ve kızılçam odunları karışımından üretilen uzun lifli kraft hamuruna, toplam %12,17 oranında aktif klor (aCl) kullanarak uygulanan CEHDED ağartma dizinine ait kappa numarası, viskozite ve parlaklık değerleri Tablo 13'de yer almaktadır.

Tablo 13. Mopak Dalaman tesislerinde uygulanan CEHDED ağartma dizininin hamur kalitesine etkisi

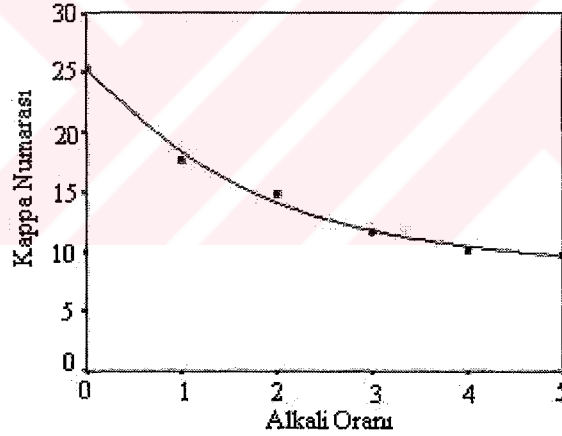
Ağartma kademesi	Kullanılan kimyasal madde miktarı (%)	Hamur kons. (%)	İşlem sıcaklığı (°C)	Kappa numarası	Vikozite (cm ³ /g)	Parlaklık (ISO)
Kontrol				25,43	845,62	29,74
C	4,9 Cl ₂	10	25	20,57	-	20,22
E ₁	3,8 NaOH	10	65	7,44	816,35	33,14
H	1,6 NaOCl	10	40	1,70	-	73,33
D ₁	1,1 ClO ₂	10	75	1,48	-	81,63
E ₂	3,8 NaOH	10	65	1,15	650,81	82,98
D ₂	1,1 ClO ₂	10	75	-	-	87,71
Teksif	SO ₂	10	-	-	613,38	88,61

4. İRDELEME VE DEĞERLENDİRME

4.1. En Uygun Oksijen Delignifikasyonu Koşullarının Belirlenmesi

Mopak Dalaman Entegre Tesislerinden alınan kraft hamurunun ağartılmasında, ilk kademe olarak kullanılacak olan oksijen delignifikasyonu için en uygun alkali oranının belirlenebilmesi amacıyla oksijen basıncı 7 kg/cm², sıcaklık 100 °C, süre 60 dak, hamur konsantrasyonu %12 ve koruyucu olarak ortama katılan MgSO₄ oranı %1 olacak şekilde sabit tutulup, sadece alkali oranı değiştirilmiştir. Değişen alkali oranına bağlı olarak hamurun kappa numarası, viskozitesi, bağlı bozunma, delignifikasyon derecesi ve genel verimdeki değişimler sırasıyla Şekil 10, 11, 12 ve 13'te gösterilmiştir.

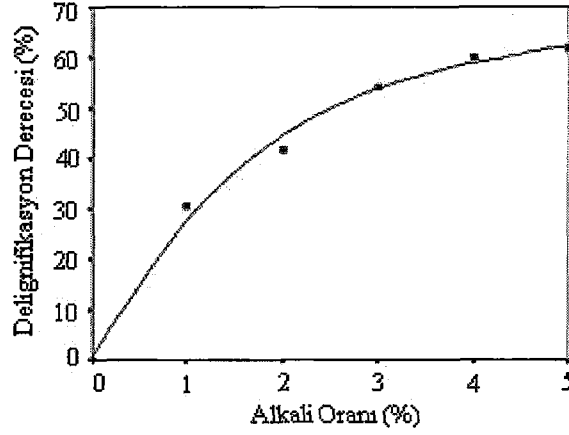
Alkali oranının kappa numarası üzerine etkisini görmek ve en uygun alkali değerini belirlemek amacıyla, kappa numarasında meydana gelen değişim Şekil 10'da verilmiştir.



Şekil 10. Oksijen delignifikasyonunun optimizasyonunda, alkali oranına bağlı olarak hamurun kappa numarasındaki değişim

Şekilden de anlaşılacağı üzere, alkali oranının artırılması kappa numarasında azalma ile sonuçlanmaktadır. Noktalar en küçük kareler yöntemi ile birleştirildiğinde, artırılan alkali oranı ile kappa numarasındaki değişim trendi giderek azalan eğrisel bir ilişki olup, eğrinin büküm noktası %2 alkali oranı civarındadır. Bu orana kadar hızla azalış gösteren kappa numarası eğrisi, daha sonra giderek yavaşlamaktadır. Kappa numarasını gösteren eğrideki azalma, %2 alkali oranının ötesinde oldukça ılımlı olduğundan

delignifikasyon açısından en uygun alkali oranı olarak, eğrinin büküm noktasına yakın olan %2 değerini kabul etmek mantıklıdır. Benzeri ilişki Şekil 11’de de görülmektedir.

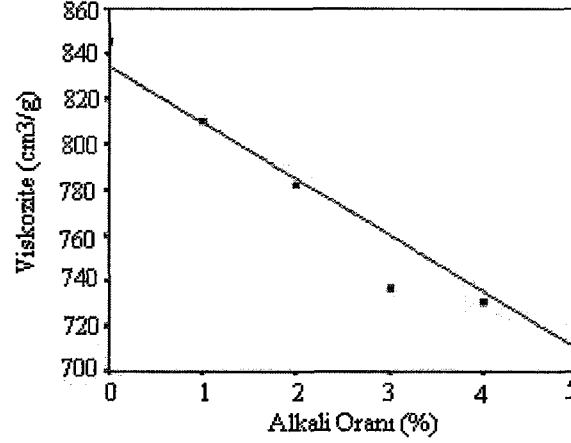


Şekil 11. Oksijen delignifikasyonunun optimizasyonunda, alkali oranına bağlı olarak delignifikasyon derecesindeki değişim

Delignifikasyon derecesine ait grafikten de görüleceği üzere, alkali oranı arttıkça delignifikasyon derecesi de, kapa numarası grafiğine ters orantılı olacak şekilde artmaktadır. Bu artış, %2 alkali oranına kadar hızla olmakta iken, bundan sonra giderek yavaşlamaktadır. Bu durumda, %2 alkali oranından sonraki oranlarda delignifikasyon etkinliğinin giderek yavaşladığı söylenebilir.

Diğer taraftan, daha iyi bir delignifikasyon derecesine erişmek için alkali oranının artırılması durumunda degradasyona bağlı hamur viskozitesinde ve verimde ciddi kayıpların olacağı unutulmamalıdır. İğne yapraklı kraft hamurunun oksijen delignifikasyonunda en uygun lignin uzaklaştırma oranının %40-50 arasında olduğu da [5] dikkate alındığında, %2 alkali oranının seçilmesi uygun bulunmuştur.

Kullanılan alkali miktarına göre hamur viskozitesindeki değişimi gösteren grafik ise Şekil 12’de görülmektedir.

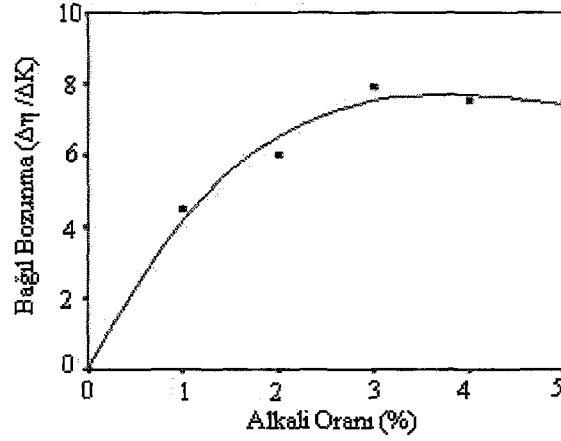


Şekil 12. Oksijen delignifikasyonunun optimizasyonunda, alkali oranına bağlı olarak hamur viskozitesinin değişimi

Grafikten görüleceği üzere alkali oranının artırılması ile, hamur viskozitesinde dikkate değer bir kayıp söz konusudur. Oksijen delignifikasyonu esnasında oluşan yüksek reaktivite özelliğine sahip, farklı türdeki birçok oksijen içerikli hidroksi radikallerin, selüloz depolimerizasyonuna neden olduğuna inanılır [134, 135].

Oksijen içeren alkali ortamında oksidatif bozunma reaksiyonları kaçınılmazdır. Selüloz molekülünün oksitlenmesi ile molekül üzerinde zayıf noktalar oluşur. Reaksiyonun devamında zincir bu noktalardan kopar, sonuçta selülozun viskozitesi ve polimerleşme derecesi düşer. Selülozun, oksijen delignifikasyonu esnasında radikaller tarafından bozunmasını ve katalitik ayrışmasını önlemek amacıyla ortama magnezyum sülfat eklenmiştir [135, 136]. Reaksiyon ortamına koruyucu olarak katılan Mg^{+2} iyonlarının oksidasyona karşı olumlu etkisi sınırlıdır. Reaksiyon ortamındaki alkali konsantrasyonunun artışı bozunmayı hızlandırmaktadır [137]. Bu nedenle oksijen delignifikasyonunda en uygun alkali oranının belirlenmesinde, yalın olarak viskozitenin bireysel etkisinden ziyade, kappanın ve viskozitenin kombine etkisine göre karar verilmesi doğru olacaktır.

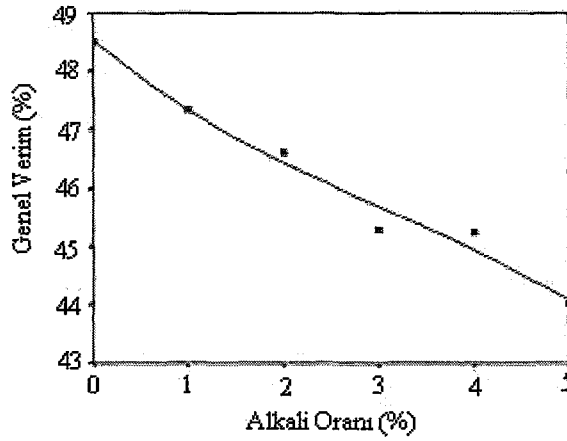
Oksijen delignifikasyonunda bağlı bozunma oranı olarak tanımlanan birim kappanın azalmasına karşılık gelen viskozite kaybı optimizasyon açısından önemli bir değişkendir [5]. Şekil 13'de alkali oranındaki artışa bağlı, bağlı bozunmadaki değişim verilmiştir.



Şekil 13. Oksijen delignifikasyonunun optimizasyonunda, alkali oranının bağıl bozunmaya etkisi

Bağıl bozunmaya ait eğri %3 alkali oranında maksimuma çıkmakta ve bu noktanın ötesinde, paralele yakın bir eğim seyretmektedir. Dolayısıyla viskozite ve delignifikasyon açısından en uygun alkali oranının, bağıl bozunmanın maksimuma yaklaştığı %3'den daha düşük bir düzeyde alınması gerekir. Etkin şekilde uzaklaştırılan lignin miktarı ve uygulama sırasında selülozun degradasyona uğraması, bağıl bozunma grafiğindeki artışın nedeni olarak söylenebilir. Eğrinin büküm noktası olan %2 alkali oranının optimum olarak seçilmesi, kapa numarası ve viskozitenin kombine etkisi açısından da uygun bulunmuştur.

Şekil 14'te ise alkali oranındaki değişimin genel verim üzerindeki etkisi gözlenmektedir.

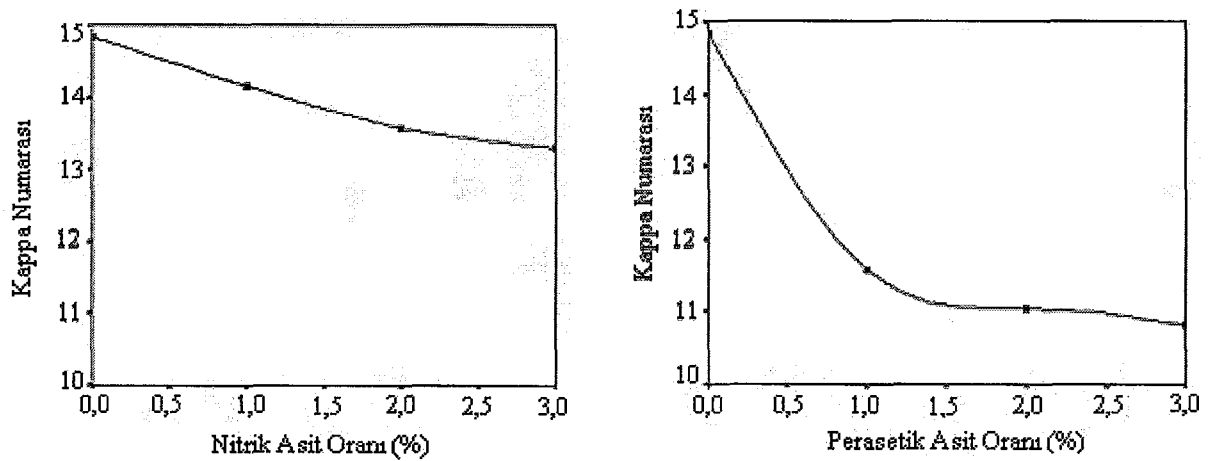


Şekil 14. Oksijen delignifikasyonunun optimizasyonunda, alkali oranına bağlı olarak genel verim üzerindeki değişim

Şekil 14'ten de görüleceği üzere, alkali oranının artışına bağlı olarak genel verim düşmektedir. Verim eğrisi ile değişen alkali oranları arasında, doğrusala yakın bir ilişki vardır. Alkali oranının artmasıyla genel verimdeki azalma, alkali konsantrasyonunun artışı ile bazı odun bileşenlerinin daha hızlı uzaklaşmasına bağlı olabilir.

4.2. Oksijen Delignifikasyonunun Aktive Edilmesinde En Uygun Koşulların Belirlenmesi

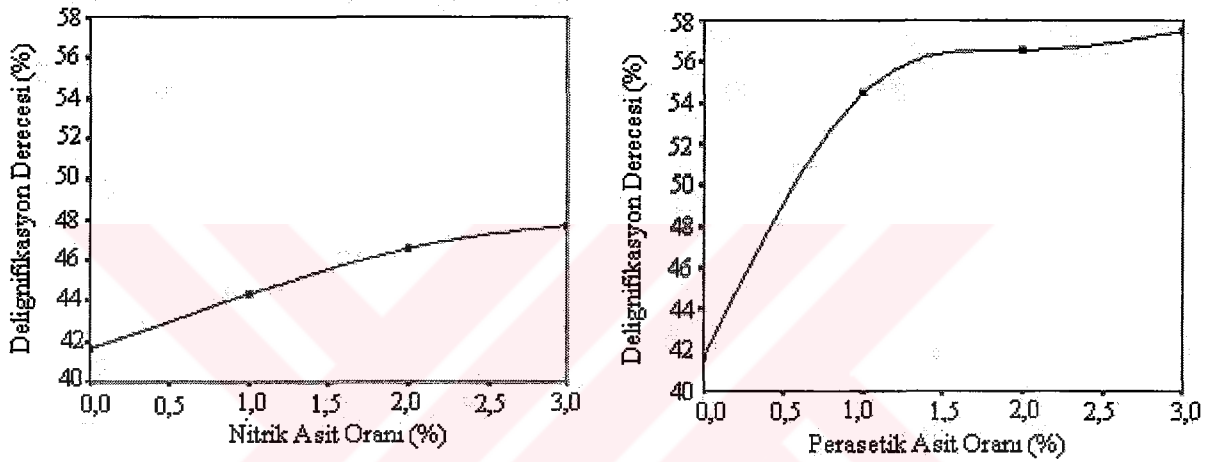
Bu çalışmada oksijen delignifikasyonunun aktive edilmesi amacıyla, nitrik asit ve perasetik asit kullanılmıştır. Oksijen delignifikasyonunun nitrik asit ile ön muamelesinde hamur konsantrasyonu %12, işlem süresi 60 dak ve işlem sıcaklığı 65°C olacak şekilde sabit tutulmuş, nitrik asit oranları %1, %2 ve %3 olarak değiştirilmiştir. Perasetik asit ön muamelesinde ise koruyucu olarak ortama katılan $MgSO_4$ oranı %0,25, çelat yapıcı olarak ilave edilen EDTA oranı %0,2, işlem sıcaklığı 80°C, işlem süresi 60 dak ve hamur konsantrasyonu %12 olacak şekilde sabit tutularak PAA oranları %1, %2 ve %3 olarak değiştirilmiş ayrıca, ortamın pH'ını $6,5 \pm 0,5$ tutabilmek için ilave edilen NaOH oranları sırasıyla %0,7, %1,3 ve %2 olacak şekilde değiştirilerek ön muamele işlemleri gerçekleştirilmiştir. Her iki ön muamele işleminin ardından, daha önce belirlenen optimum koşulda oksijen delignifikasyonu yapılmıştır. Nitrik asit ve perasetik asit ön muamelelerinin kappa numarası, viskozite, genel verim, delignifikasyon derecesi ve bağlı bozunma değerlerinde oluşturduğu değişimler grafiklerle gösterilmiştir.



Şekil 15. Oksijen delignifikasyonunun nitrik asit ve perasetik asit aktivasyonunun hamurun kappa numarası üzerine etkisi

Nitrik asit ve perasetik asit aktivasyonunun kappa numarası üzerine etkisi, karşılaştırmalı olarak Şekil 15'te görülmektedir.

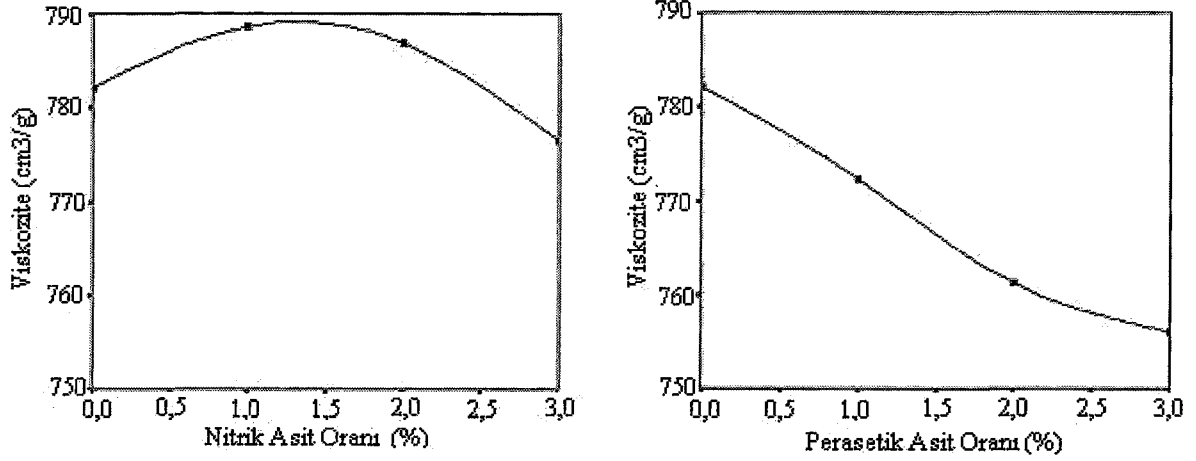
Şekilden de görüleceği üzere nitrik asit ve perasetik asit oranları arttıkça, kappa numarası azalmaktadır. Bu azalış perasetik asit aktivasyonunda, nitrik aside göre daha fazla olmaktadır. Nitrik asit aktivasyonunda, kappa numarası eğrisinde görülen hızlı düşüş, %2 HNO₃ oranından sonra yavaşlamaktadır. Bu durum perasetik asit aktivasyonunda, %1 PAA oranından sonra gözlemlenmektedir. Her iki aktivasyonun kappa numarasındaki etkisi Şekil 16'daki delignifikasyon derecelerini gösteren grafikten de gözlenmektedir.



Şekil 16. Oksijen delignifikasyonunun nitrik asit ve perasetik asit aktivasyonunun delignifikasyon derecesi üzerine etkisi

Şekil 16'daki nitrik asit ve perasetik asidin delignifikasyon derecesi üzerine etkisi incelendiğinde, %2 nitrik asit oranına kadar hızla artış gösteren delignifikasyon derecesi eğrisi daha sonra etkisini giderek azaltmıştır. Perasetik asit aktivasyonunda ise, %1 oranına kadar hızla artarak %55'lere çıkan delignifikasyon derecesi, bu orandan sonra giderek azalmıştır.

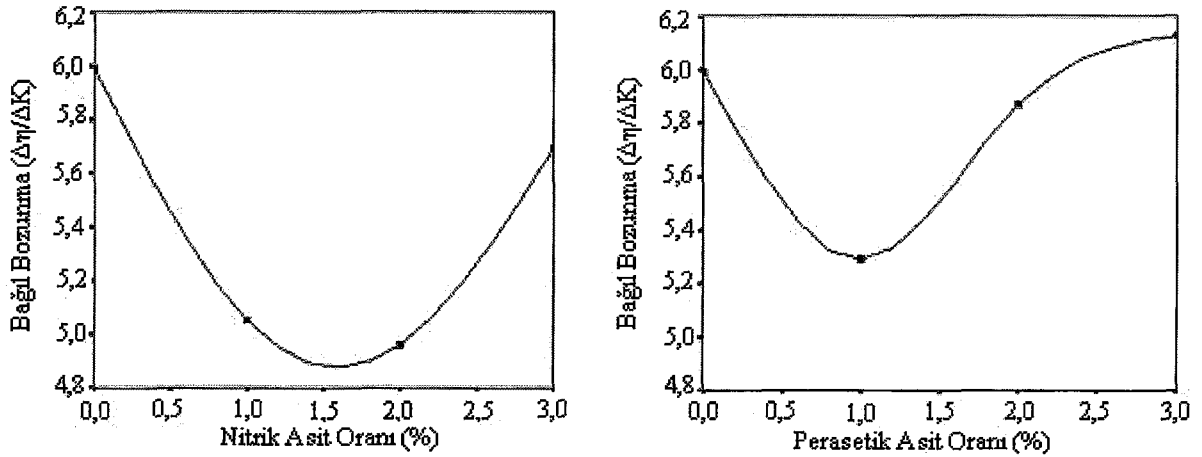
Şekil 17'de, nitrik asit ve perasetik asit oranlarındaki değişimin hamur viskozitesi üzerindeki etkisi gösterilmiştir. Perasetik asit ağartmasında, 50-80°C sıcaklıkta yapılan uygulamaların oluşturduğu karbonhidrat degradasyonunu en alt seviyeye indirmek için pH nötral nokta civarında tutulmasına gayret edilmiştir [129].



Şekil 17. Oksijen delignifikasyonunun nitrik asit ve perasetik asit aktivasyonunun hamur viskozitesi üzerine etkisi

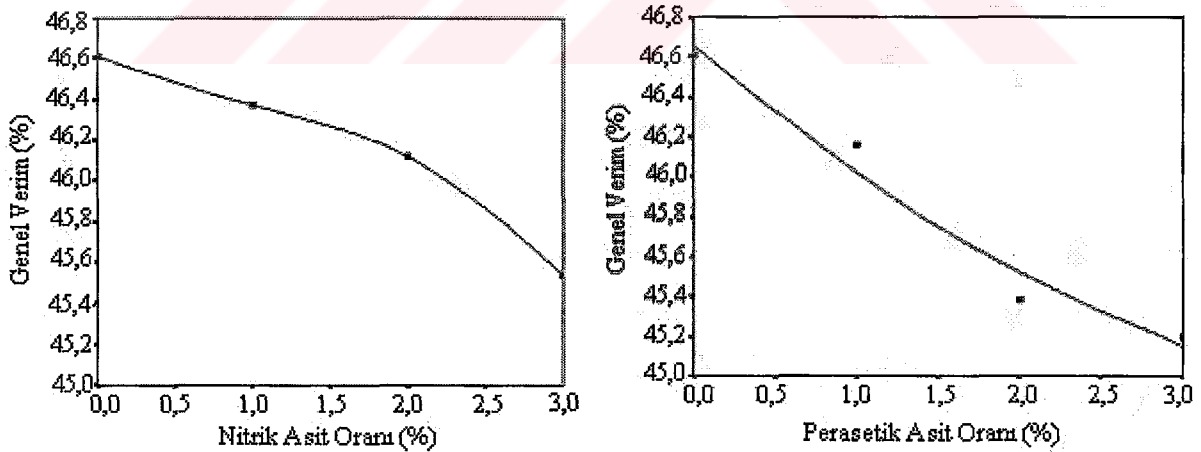
Şekilden nitrik asit aktivasyonunun %1-%1,5 oranlarına kadar hamur viskozitesi üzerine olumlu bir etki gösterdiği gözlemlenmektedir. Burada nitrik asidin başlangıçta ortamdaki hemiselülozları uzaklaştırdığı, dolayısıyla bağıl olarak %2 asit konsantrasyonuna kadar viskozitede ciddi bir kayba yol açmadığı söylenebilir. Ancak %2'nin üzerindeki nitrik asit konsantrasyonunda, ortamın pH'mın düşmesine bağlı olarak gerçekleşen asidik hidrolizle hamur viskozitesinin düşmeye başladığı görülmektedir. Nitrik asidin lignin molekülünü parçalayıcı ve selüloz üzerindeki ılımlı etkisinden yararlanılarak selüloz tayini de yapılabilmektedir [138]. Perasetik asidin de klor gibi, ligninin aromatik halkaları ile reaksiyona girerek lignin molekülünü parçaladığı, oluşan fragmentlerin alkalin ortamda daha iyi çözüldüğü [16] gerçeğinden hareketle yapılan bu çalışmada, aktivasyonun ardından gerçekleştirilen oksijen ağartması ile delignifikasyon artırılmış, nitrik asidin tersine, asit konsantrasyonunun artışına paralel olarak viskozite eğrisinde düşüş gözlenmiştir.

Şekil 18'de ise viskozite ve kapa numaralarına bağlı olarak, nitrik asit ve perasetik asit aktivasyonunun bağıl bozunma üzerine etkisi görülmektedir.



Şekil 18. Oksijen delignifikasyonunun nitrik asit ve perasetik asit aktivasyonunun bağıl bozunma üzerine etkisi

Şekilden de görüleceği üzere %1,5 HNO_3 oranına kadar hızla düşen bağıl bozunma eğrisi, daha sonra artmaktadır. %1,5 HNO_3 oranına kadar seçiciliğin artması, bağıl bozunmanın azalmasına neden olmuştur. Perasetik asit aktivasyonunda ise %1 oranına kadar azalan bağıl bozunma, bu orandan sonra bozunma sırasında açığa çıkan peroksidin viskoziteyi olumsuz etkilemesinden kaynaklanmış olabilir.



Şekil 19. Oksijen delignifikasyonunun nitrik asit ve perasetik asit aktivasyonunun genel verim üzerine etkisi

Şekil 19'da, nitrik asit ve perasetik asit aktivasyonunun genel verim üzerine etkisi görülmektedir. Her iki aktivasyon işleminde de nitrik asit ve perasetik asit oranlarının artışına bağlı kalarak genel verim eğrisinde bir azalma söz konusudur. Bu azalış, nitrik asit

aktivasyonunda %2 HNO₃ oranına kadar ılımlı şekilde olurken, daha sonra hızlanmıştır. Perasetik asit aktivasyonunda ise genel verim eğrisinde görülen azalma, özellikle %1 -%2 oranları arasında oldukça hızlı bir şekilde olmuştur. Nitrik asit aktivasyonunda perasetik aside göre daha ılımlı bir verim düşüşü olmasını, nitrik asidin delignifikasyon üzerindeki sınırlı başarısına bağlamak mümkündür.

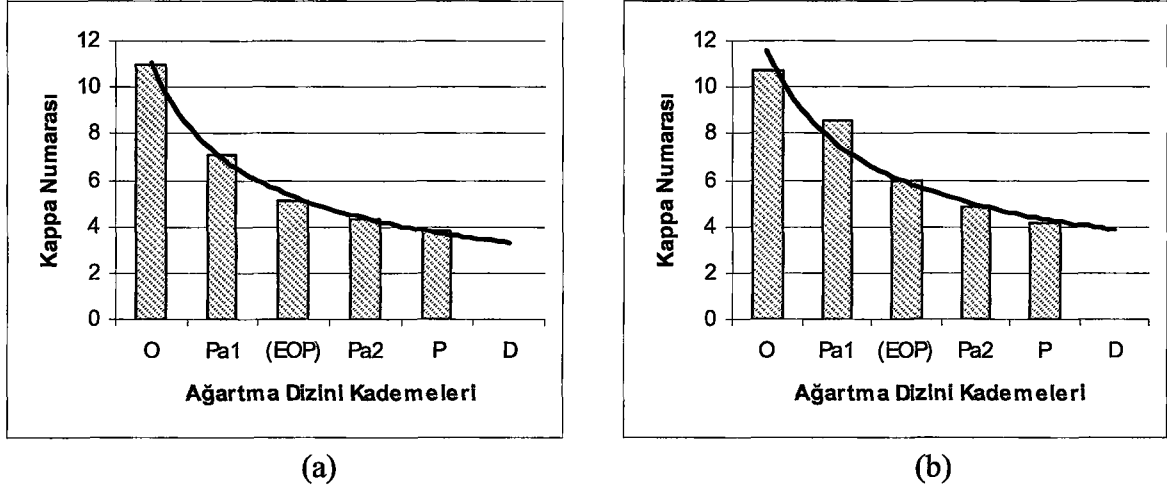
4.3. Kraft Hamurunun Ağartılmasında Uygun Ağartma Dizininin Belirlenmesi

Dalaman Mopak A.Ş.'den temin edilen kraft hamuru, 3 farklı ağartma dizini ile ağartılmıştır. İlk olarak Pa kademesi nötr koşulda uygulanan OPa(EOP)PaPD ağartma dizini, ikinci olarak ise Pa kademesi asidik koşulda uygulanan OPa(EOP)PaPD ağartma dizini üzerinde çalışılmıştır. Her iki ağartma dizini için de oksijen delignifikasyonundan önce, nötr ortamda optimum Pa aktivasyonu işlemi gerçekleştirilmiştir. Son olarak, oksijen delignifikasyonu için aktivasyon işlemi yapılmaksızın geleneksel ODEDED dizini ile de ağartma işlemi gerçekleştirilmiştir.

4.3.1. Pa Kademesi Nötr ve Asidik Koşulda Uygulanan OPa(EOP)PaPD Ağartma Dizinine Ait Sonuçların İrdelenmesi

Pa kademeleri nötr ve asidik ortamda gerçekleştirilen OPa(EOP)PaPD ağartma dizinlerine ait her kademenin kapa numarası, viskozite değeri, genel verim ve parlaklık değerleri üzerine etkileri karşılaştırmalı olarak, grafiklerle gösterilmiştir.

Şekil 20'de, her iki ağartma dizinine ait kapa numarasındaki değişim görülmektedir.

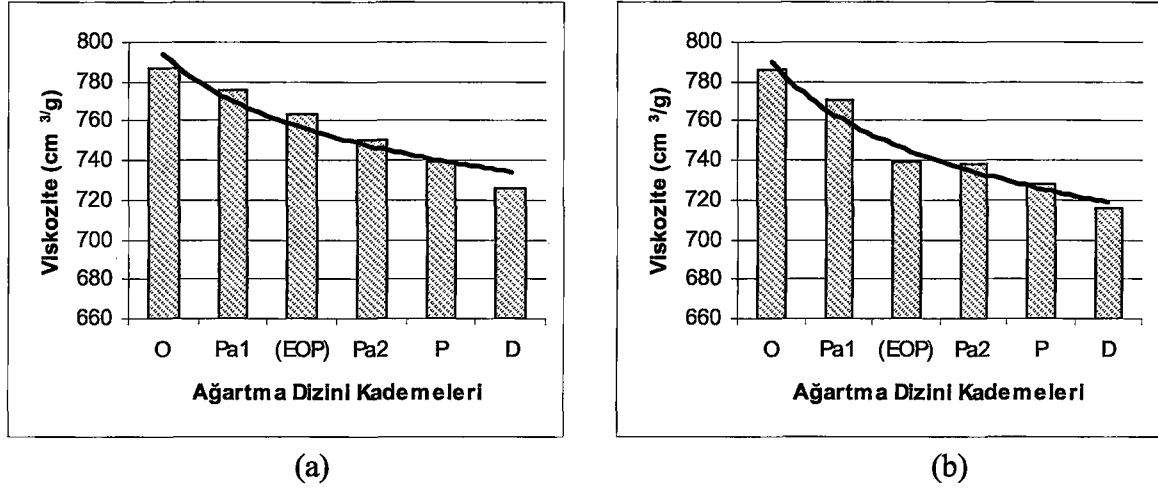


Şekil 20. OPa(EOP)PaPD ağartma dizinine ait kappa numarasındaki değişim (a: Nötr koşullarda uygulanan Pa kademesini içeren ağartma dizini, b: Asidik koşullarda uygulanan Pa kademesini içeren ağartma dizini)

Her iki grafikten de görüldüğü üzere, kappa numarası her bir kademenin ardından giderek azalmaktadır. Nötr koşullarda uygulanan Pa kademesi, asidik koşullarda uygulanan Pa kademesine göre kappa numarasının azalmasında daha fazla etkilidir. Nötr ortamdaki Pa kademesi için kapa eğrisindeki hızlı düşüş, asidik ortamdaki Pa kademesi için daha ılımlıdır. Bu da Pa ağartma kademesi ile ortamdaki ligninin uzaklaştırılmasında, nötr ortamın daha etkili olduğunu göstermektedir. P kademesine kadar ılımlı şekilde azalmaya devam eden kapa eğrisi, D kademesi ile sert bir eğimle azalmaya devam etmiş, sonuçta kappa numarası ölçülemeyecek kadar azalmıştır.

Zor ağartıldığı bilinen kraft hamuru için, oksijen esaslı bileşiklerin belli bir noktadan sonra klorlu bileşikler kadar yüksek derecede ağartma yapamadığını söylemek mümkündür. Bu bulguyu (a) ve (b) grafiklerinde (EOP) kademesinden son P kademesine kadar, delignifikasyonun çok sınırlı düzeyde gerçekleşmesi de doğrulamaktadır. Oksijen bazlı ağartıcıların delignifikasyon üzerindeki sınırlı gücü son kademe de klordioksit (D) kullanılarak artırılmıştır. Böylece parlaklık değeri nihai parlaklık değerine çıkarılmıştır.

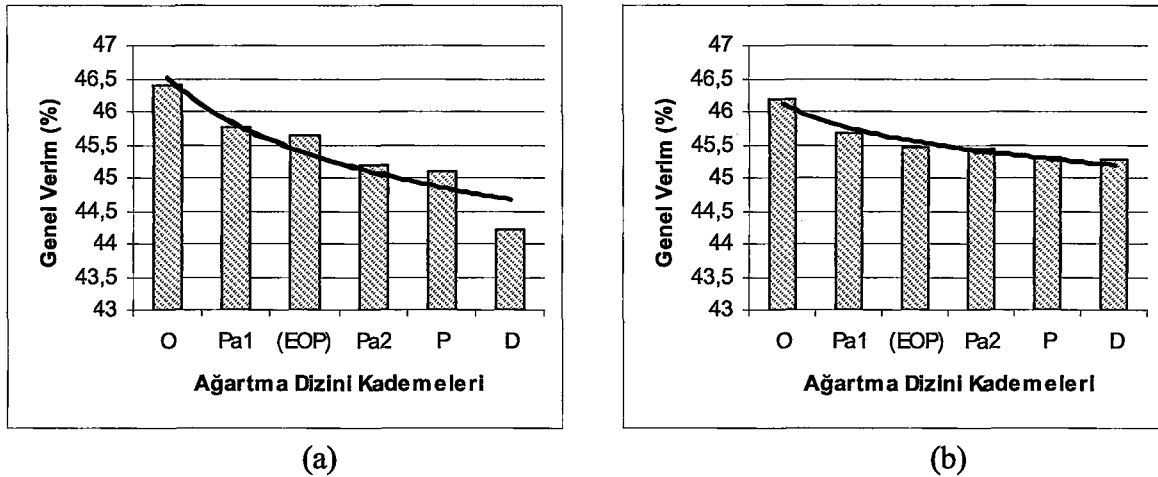
Şekil 21'de ise, her iki ağartma dizini için ağartma kademelerinin hamur viskozitesi üzerindeki etkisi gözlemlenmektedir.



Şekil 21. OPa(EOP)PaPD ağartma dizinine ait viskozitedeki değişim (a: Nötr koşulda uygulanan Pa kademesini içeren ağartma dizini, b: Asidik koşulda uygulanan Pa kademesini içeren ağartma dizini)

Her iki ağartma dizini için de hamur viskozitesine ait eğim çizgisi doğrusala yakın şekilde azalmaktadır. Ancak, asidik koşulda uygulanan Pa kademesinin viskozite üzerine etkisi, nötr ortamdakine göre daha olumsuzdur. Bu olumsuzluk hamurun son viskozitesini de etkileyerek, sonuçta daha düşük viskoziteli hamurlar üretilmesine neden olmuştur.

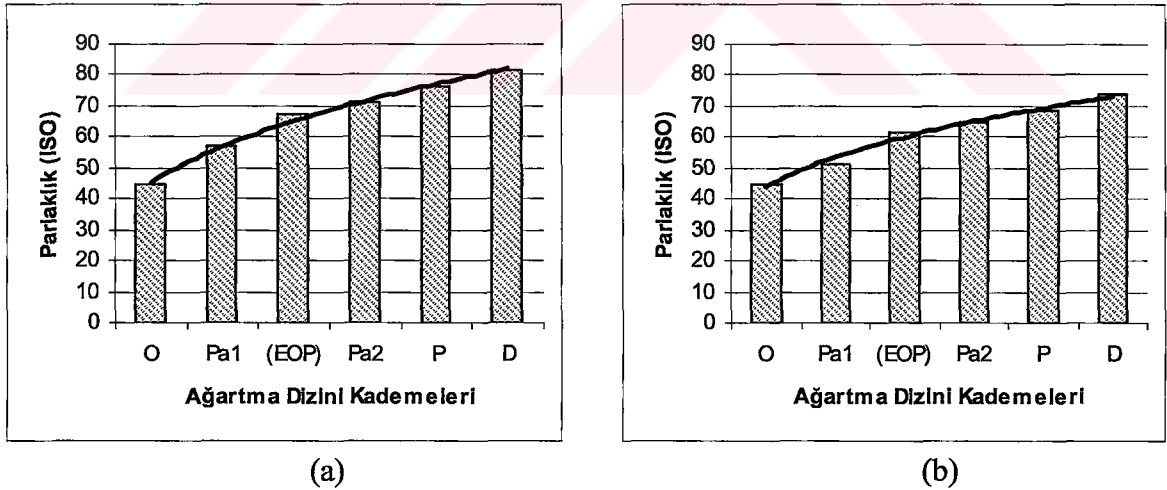
Şekil 22’de ise, nötr ve asidik ortamda gerçekleştirilen Pa kademelerinin genel verim üzerine etkisi görülmektedir.



Şekil 22. OPa(EOP)PaPD ağartma dizinine ait genel verim (a: Nötr koşullarda uygulanan Pa kademesini içeren ağartma dizini, b: Asidik koşullarda uygulanan Pa kademesini içeren ağartma dizini)

Şekilden de görüleceği üzere, her iki ağartma dizini için genel verimde bir azalma söz konusudur. Viskozite değerlerinden yola çıkarak, asidik ortamda Pa kademesini içeren OPa(EOP)PaPD ağartma dizinine ait son kademenin genel veriminin daha düşük olması beklenirken bunun tersi bir durum söz konusu olmuş, nötr ortamda Pa kademesi içeren ağartma dizini için son genel verim 44,22 iken, asidik ortamda Pa kademesini içeren ağartma dizini, 45,27 olmuştur. Bunun nedeni, nötr ortamda gerçekleştirilen Pa kademesini içeren ağartma dizininin muhtemelen kappa numarasının azalmasında daha fazla etki göstermiş olmasına bağlanmıştır. Perasetik asitle reaksiyona girerek parçalanan lignin molekülünün alkalen ortamda daha iyi çözüldüğü ise bilinen bir gerçektir [16]

Pa kademesi nötr ve asidik koşullarda uygulanan OPa(EOP)PaPD ağartma dizinine ait parlaklık değerleri ise Şekil 23'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere, kappa numarasına bağlı kalarak, her iki ağartma dizininde de parlaklık değerleri giderek artmaktadır. Asidik ortamda gerçekleştirilen Pa kademesinden ziyade, nötr ortamda gerçekleştirilen Pa kademesinin, parlaklık artışında daha olumlu etki gösterdiği parlaklık eğrilerinden kolaylıkla görülmektedir. Bunun nedeni nötr ortamda ligninin kromoforik yapılarının daha hızlı bozularak daha açık renkli hale gelmesinin yanında, nötr ortamda daha yüksek delignifikasyon oranına erişilmesi olabilir.

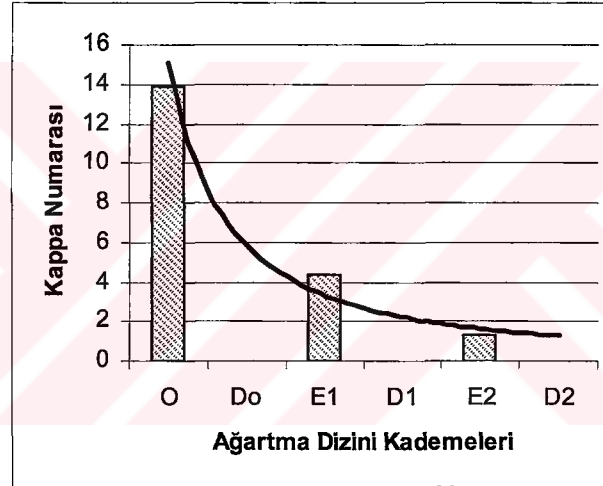


Şekil 23. OPa(EOP)PaPD ağartma dizinine ait parlaklık değerleri (a: Nötr koşullarda uygulanan Pa kademesini içeren ağartma dizini, b: Asidik koşullarda uygulanan Pa kademesini içeren ağartma dizini)

4.3.2. ODEDED Ağartma Dizinine Ait Sonuçların İrdelenmesi

Oksijen bazlı reaktifler kullanılarak kraft hamurunun ağartılmasında hamur özelliklerindeki gelişimi geleneksel ağartma prosesi ile karşılaştırabilmek için referans olarak ODEDED ağartma dizini uygulanarak da ağartma yapılmış, ağartma kademelerine göre belirlenen kappa numarası, viskozite, verim ve hamur parlaklığındaki değişimler Şekil 24, 25, 26 ve 27'de gösterilmiştir. OD₀E₁D₁E₂D₂ ağartma dizini uygulanırken oksijen delignifikasyonunun ardından uygulanan ön (D₀), birinci (D₁) ve ikinci (D₂) klordioksit kademesi sonrasında hamurun kappa numarası ve viskozitesi belirlenmemiş, genel verim ve hamur parlaklığı ise ağartma dizininin tüm kademeleri için tespit edilmiştir.

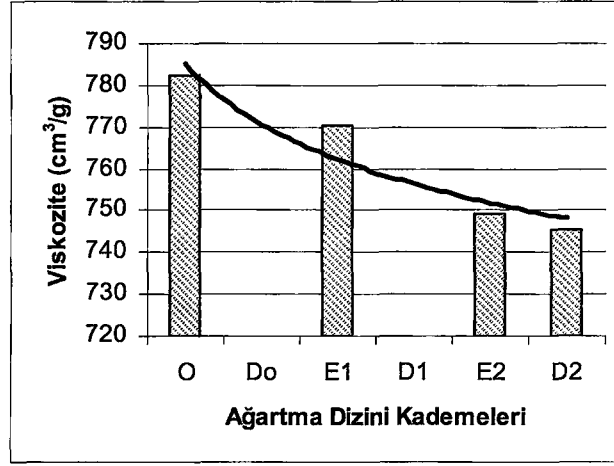
Şekil 24'de kappa numarasının ağartma dizini boyunca değişimi gösterilmiştir.



Şekil 24. ODEDED ağartma dizinine ait kappa numarası değerleri

Şekilden görüleceği üzere, ODEDED ağartma dizini boyunca kappa numarasında görülen değişim değerleri literatür bulguları ile paralellik göstermektedir [5, 135]. Oksijenle delignifiye edilmiş hamurun ön klordioksit işleminin (D₀) ardından uygulanan alkali ekstraksiyonu (E₁) ile kappa numarası 13,84'ten 4,39'a düşürülmüştür. Takip eden D₁, E₂ ve D₂ kademelerinde gerek hamurdaki kalıntı lignin oranının azalması, gerekse daha az kimyasal madde sarfiyatı ile daha ılımlı işlem uygulandığından, delignifikasyonun hızı yavaştır.

Şekil 25'te ise, ODEDED ağartma dizinine ait viskozite değerlerinin ağartma kademelerine göre değişimi gösterilmiştir.

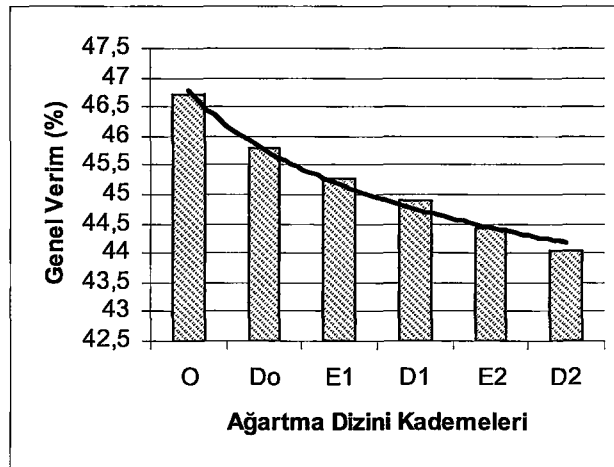


Şekil 25. ODEDED ağartma dizinine ait viskozite değerleri

Ağartma dizini boyunca hamur viskozitesinin gösterdiği seyir dikkate alındığında, viskozitede tedrici bir düşüş gözlenmektedir. Başlangıçta viskozitedeki düşüş hızlı olmakla birlikte ağartma dizininin sonlarında kimyasal madde ilavesinin azaltılmasına bağlı olarak viskozite kayıpları daha ılımlıdır.

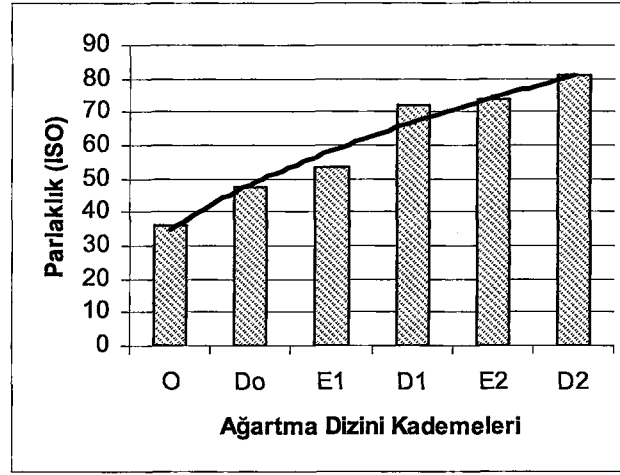
Şekil 26'da, ODEDED ağartma dizininin genel verim üzerine etkisi görülmektedir.

Ağartma esnasında uygulanan her bir kademede hamurdan bazı bileşenlerin, özellikle ligninin ayrılmasına bağlı olarak belirli bir verim kaybının oluşması normaldir. Verim kaybı ile kappa numarasındaki azalma birlikte değerlendirildiğinde, verim kaybının çoğunlukla hamurdaki kalıntı ligninin ayrılmasından kaynaklandığı sonucuna varılabilir.



Şekil 26. ODEDED ağartma dizinine ait genel verim değerleri

ODEDED ağartma dizininin her bir kademesinin hamur parlaklığına etkisi ise Şekil 27'de yer almaktadır.



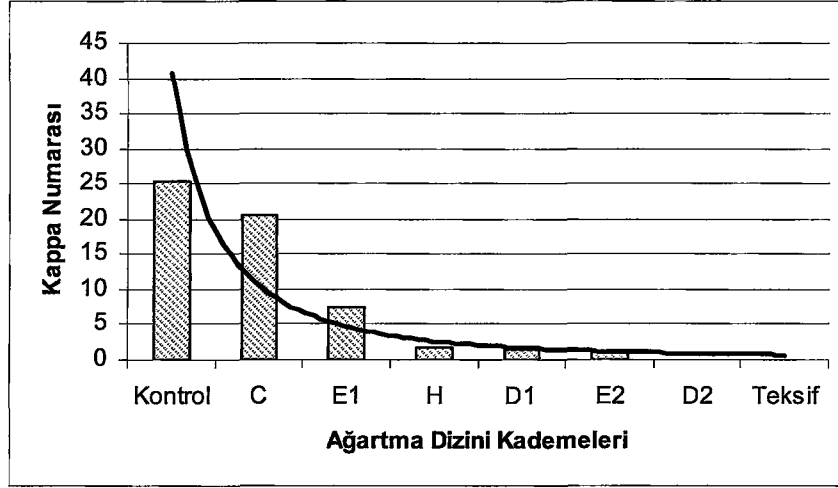
Şekil 27. ODEDED ağartma dizinine ait parlaklık değerleri

Ağartma dizini boyunca parlaklığın gelişimi incelendiğinde, takip eden her bir kademede parlaklık değerinin arttığı görülmektedir. Parlaklık artışının klordioksit kademelerini takip eden alkali ekstraksiyon kademelerinde oldukça sınırlı olması, alkali ekstraksiyon kademelerinin hamurun rengini açmadan ziyade, klorlanmış lignini hamurdan yıkayarak uzaklaştırma etkisine bağlamak mümkündür. Bu çalışmada, ağartma kademelerine göre hamur parlaklığının seyri literatür verileri ile büyük ölçüde uyuşmaktadır [5, 128].

4.4. Mopak Dalaman Tesislerinde Uygulanan Ağartma Dizininin İrdelenmesi

Mopak Dalaman Tesislerinden, deneylerde kullanılmak üzere temin edilen kraft hamurlarına uygulanan ağartma dizinlerinin etkinliğini karşılaştırma açısından, işletmede uygulanan CEHDED ağartma dizininin her bir kademesinden alınan hamurların kapa, viskozite ve parlaklık değerleri ölçülmüştür.

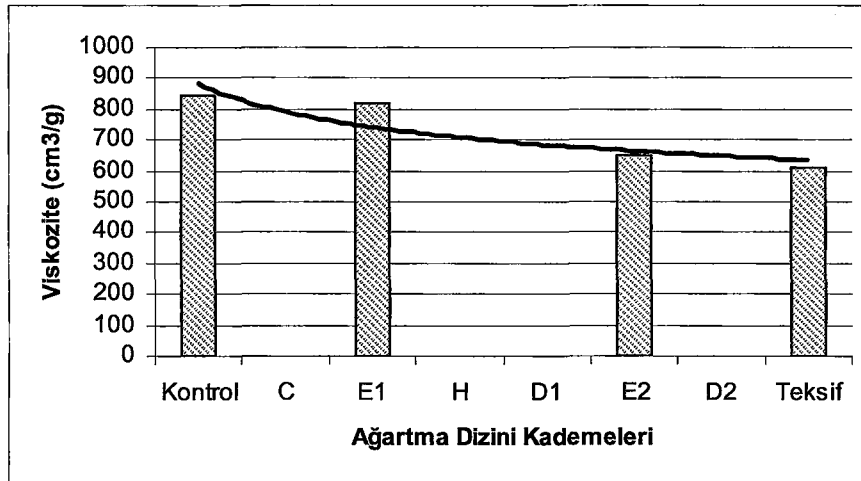
CEHDED ağartma dizini kademeleri için belirlenen kapa numarası, hamur viskozitesi ve parlaklık değişimleri Şekil 28, 29 ve 30'da gösterilmiştir.



Şekil 28. CEHDED ağartma dizininin kappa numarası üzerine etkisi

Ağartma dizini boyunca kappa numarasında görülen değişim incelendiğinde, hamurdaki kalıntı ligninin çoğunluğunun klorlamayı takip eden 1. alkali ekstraksiyonu sonucunda hammaddeden ayrıldığı görülecektir. Bunu takip eden H kademesinde hamurun kappa numarası 1,70'e inmekte, sonraki kademelerde ılımlı bir delignifikasyon seyri çizmektedir.

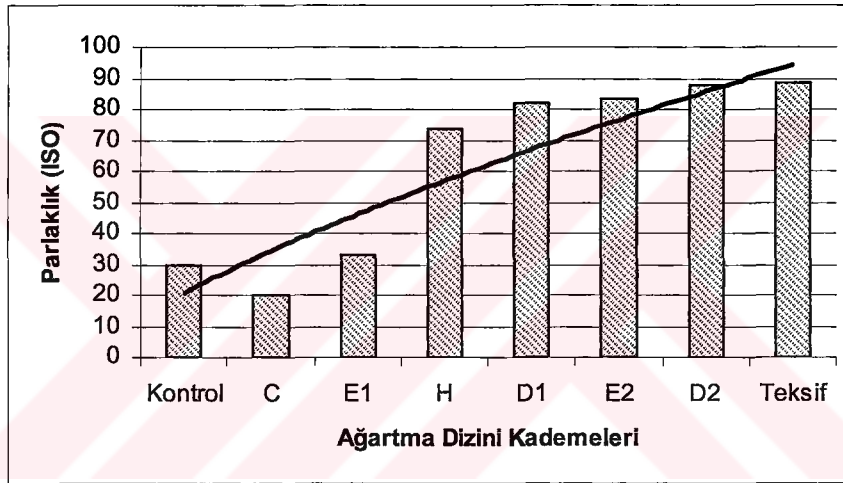
Şekil 29'da ise, CEHDED ağartma dizinlerinin hamur viskozitesi üzerine etkisi görülmektedir.



Şekil 29. CEHDED ağartma dizininin hamur viskozitesi üzerine etkisi

Klorlanmış fenolik maddelerin tam olarak çözünebilmeleri, alkali ekstraksiyonu sonucu meydana geldiği için klorlama ve alkali ekstraksiyon kademelerini birbirini tamamlayan iki kademe olarak ele almak yerinde olur [128]. Klorlama kademelerinin ardından gerçekleştirilen viskozite deneyleri ile gerçek sonuçlara ulaşamadığından viskozite değerleri, her bir alkali kademesinin ardından tespit edilmiştir. Bulunan sonuçlara göre, her bir ağartma kademesi viskoziteyi olumsuz etkilemektedir. Özellikle klor, hipoklorit, birinci ve ikinci klordioksit kademelerinin karbonhidratlar üzerindeki olumsuz etkisi, hamur viskozitesine de yansımıştır.

Şekil 30’da ise, CEHDED ağartma dizininin hamurun parlaklık özelliklerine etkisi gözlemlenmektedir.



Şekil 30. CEHDED ağartma dizininin hamurun parlaklık özelliğine etkisi

Hamurun parlaklık değeri, kappa numarasının azalmasına bağlı olarak her bir kademenin ardından giderek artmaktadır. Ancak şekilden de görüleceği üzere, ilk kademe olan klor kademesinin hamur parlaklığına gösterdiği olumsuz özellik, klorun hamurun rengini doğrudan beyazlatma yerine, içerisindeki lignini çözdüğü için bir ağartıcıdan çok, delignifikasyon maddesi olarak dikkate alınmasından kaynaklanır. Çoğunlukla kimyasal hamurların ağartılmasında kullanılan klor, hamur içerisindeki lignin gibi karbonhidrat olmayan bileşiklerle reaksiyona girerek, onları daha renkli fakat kısmen suda çözünebilir bir yapıya sokmaktadır [128]. Bu durum parlaklık değerinin düşmesine neden olmaktadır.

Şekilden de görüleceği üzere, özellikle hipoklorit kademesinin parlaklık artışında önemli bir etkisi vardır. Ayrıca, hamurun renk stabilitesini arttırmak amacıyla son

kademenin ardından hamura ilave edilen SO₂'nin de parlaklık üzerinde sınırlı ancak olumlu etkisi bulunmaktadır.

4.5. Ağartma Dizinlerinin Etkinlik, Ekonomiklik ve Çevre Kirliliği Yönlerinden Değerlendirilmesi

4.5.1. Ağartma Dizinlerinin Etkinliklerinin Değerlendirilmesi

Ağartma dizinlerinin etkinliklerini araştırmak üzere Pa kademesi nötr ve asidik ortamda gerçekleştirilen iki farklı OPa(EOP)PaPD ağartma dizini, ODEDED ağartma dizini ve Mopak Dalaman Entegre Tesislerinde, kraft hamurunun ağartılması için uygulanan CEHDED ağartma dizinleri karşılaştırılmıştır.

1- Çam esaslı kraft hamurları, Pa kademeleri nötr ortamda uygulanan OPa(EOP)PaPD ağartma dizinine, Pa kademeleri asidik ortamda uygulanana göre daha olumlu karşılık vermiştir. Sonuçta hamur viskozitesi daha iyi korunarak daha düşük kappa numaralı hamurlar üretilebilmiştir. Bunun nedeni, nötr pH ortamında gerçekleştirilen işlem sırasında selüloz zincirinin asidik hidroliz reaksiyonlarına karşı korunmuş olduğu gerçeğine bağlanmıştır. Nötr Pa kademelerini içeren ağartma dizininin kullanımının bir diğer yararı, daha yüksek parlaklık değerinde hamur üretimidir. Parlaklıktaki artışa delignifikasyonun yanında, nötr pH ortamında lignin molekülündeki renkli kromoforik grupların daha erken bozundurulması yol açmış olabilir.

2- Her iki ağartma dizininin uygulanışı ile elde edilen hamurlara ait özellikler, geleneksel ODEDED dizininki ile karşılaştırıldığında, gerek delignifikasyon ve viskozite korunumu, gerekse hamurun parlaklığı açısından, ağartma işleminde oksijen bazlı ağartma reaktiflerinin hakim olduğu OPa(EOP)PaPD dizini ile daha olumsuz sonuçlar alınmıştır. Delignifikasyon seçiciliği ve hamur parlaklığı açısından, oksijen bazlı reaktiflerin kullanıldığı ağartma işlemine göre, klorlu bileşikler ve oksijen bazlı reaktiflerin kullanıldığı ağartma işleminde daha olumlu sonuçların alındığı gerçeği [10] bu çalışmada da kendini göstermiştir.

Bu çalışmada geleneksel ODEDED ağartma dizinine göre nötr OPa(EOP)PaPD dizini ile aynı parlaklık değerinde ancak daha düşük viskozite değerine sahip hamurların elde edilebileceği görülmüştür. Bu konuda, hamurdaki viskozite kaybına bağlı direnç

özelliklerindeki değişim, ağartma dizinlerinin uygulanışının maliyeti ve oluşturduğu kirlilik yükleri ayrıca incelenmelidir.

Çalışma kapsamında elde edilen bulgular ayrıca Dalaman Mopak Kağıt Fabrikasında fabrika ölçeğinde yapılan ağartmaya ait sonuçlarla da karşılaştırılmıştır. Bulgular değerlendirildiğinde aşağıdaki yargılara varılmıştır.

Fabrikadan alınan hamur örneğine gerek Pa kademesi nötr olan OPa(EOP)PaPD gibi oksijen bazlı ağartma kademelerinin hakim olduğu ağartma dizininin, gerekse geleneksel ODEDED ağartmasının uygulanması oldukça kontrollü ve ılımlı yapılmış olup her iki ağartma ile hamur parlaklığı %81 ISO civarında bulunmuştur. Ancak fabrikada uygulanan CEHDED ağartması %88 ISO parlaklığının üzerinde hamur elde etmek üzere daha şiddetli reaksiyon koşullarında uygulanmıştır. Bu nedenle elde edilen hamurun viskozitesi 613 cm³/g'a kadar düşmüştür.

Ağartma işlemindeki klorlu bileşik kullanımı tam kuru hamura oranla aktif klor olarak OPa(EOP)PaPD ağartma dizininde %1,50 civarında iken, ODEDED ağartma dizininde %5,41, Mopak Dalaman Kağıt Fabrikasında uygulanan CEHDED ağartma dizininde ise %12,28'dir. Görüldüğü gibi aktif klor cinsinden fabrikada kullanılan ağartıcı madde miktarı OPa(EOP)PaPD dizininde kullanılanın yaklaşık 8 katı, ODEDED dizininde kullanılanın ise 2,27 katıdır. Laboratuarda ağartma öncesinde uygulanan, nötr ortamdaki PAA ile aktive edilmiş oksijen delignifikasyonu, hamurdaki kalıntı lignin oranı yaklaşık %45 azaltıldığından, ağartma maddelerinden dikkate değer oranda tasarruf sağlanmıştır.

Fabrika ölçeğinde yapılan ağartmalarda aşırı klor ve hipoklorit kullanımıyla hamur viskozitesinde ciddi kayıplar meydana gelmiştir. Hamurun parlaklık değerinin %88 ISO'nun üzerine çıkmasıyla birlikte viskozite kaybı her iki OPa(EOP)PaPD ağartma dizinine göre yaklaşık %15'i, ODEDED ağartma dizinine göre ise %17,5'u bulmaktadır.

4.5.2. Ağartma Dizinlerinin Ekonomisinin Değerlendirilmesi

Nötr ve asidik ortamda uygulanan Pa kademelerini içeren OPa(EOP)PaPD ağartma dizinlerinde, 1 ton hamuru ağartmak için sarf edilen kimyasal maddelerin tutarları sırasıyla Tablo 14 ve Tablo 15'te, ODEDED ağartma dizininde sarf edilen kimyasal madde tutarı Tablo 16'da, Mopak Dalaman Kağıt Fabrikasında uygulanmakta olan ağartmada sarf edilen kimyasal maddelerin tutarı ise Tablo 17'de gösterilmiştir. Tabloda gösterilen kimyasal maddelerden perasetik asidin fiyatı Nimmerfroh ve arkadaşları (1996)'dan, diğer

kimyasalların fiyatları ise Homer ve arkadaşları (1994)'dan alınmıştır [140, 141]. Tabloda belirtilen aktif klor (aCl) miktarları 1 kg hipoklorit (NaOCl) içinde 0,93 kg, 1 kg klordioksit içinde ise 2,63 kg aktif klor olacak şekilde hesaplanmıştır [128].

Tablo 14. Nötr ortamda uygulanan Pa kademeleri içeren OPa(EOP)PaPD ağartma dizinlerinde 1 ton hamuru ağartmak için sarfedilen kimyasal maddelerin tutarı

Ağartma dizinleri	Kademeler	Kimyasallar	Kimyasalın tamkuru hamura göre oranları (%)	Fiyatlar US\$/kg	Toplam US\$/ton hamur	
OPa(EOP)PaPD (Pa kademesi nötralize edilmiş)	O	O ₂	2,49	0,06	1,50	
		NaOH	2,00	0,30	6,00	
		MgSO ₄	1,00	0,53	5,30	
	Pa	PAA	2,00	1,18	23,60	
		NaOH	1,30	0,30	3,90	
		MgSO ₄	0,25	0,53	1,32	
	(EOP)	O ₂	1,42	0,06	0,85	
		NaOH	1,20	0,30	3,60	
		MgSO ₄	1,00	0,53	5,30	
		H ₂ O ₂	0,50	0,90	4,50	
	Pa	PAA	1,00	1,18	11,80	
		NaOH	0,70	0,30	2,10	
		MgSO ₄	0,25	0,53	1,32	
	P	H ₂ O ₂	1,00	0,90	9,00	
		NaOH	0,70	0,30	2,10	
		MgSO ₄	0,50	0,53	2,65	
	D	ClO ₂	0,57 (1,50*)	1,24	7,07	
	Toplam Kimyasal Fiyat, US\$/ ton tam kuru hamur = 91,91					

* Tam kuru oduna oranla aktif klor (aCl) oranı

Tablo 14 ve Tablo 15 incelendiğinde, nötr ve asidik ortamda uygulanan Pa kademelerini içeren OPa(EOP)PaPD ağartma dizinlerinde sarf edilen kimyasal maddelerin tutarı sırasıyla 91,91 ve 86,4 ABD Doları olarak hesaplanmıştır. Alkali Pa kademelerini içeren dizindeki maliyet farkı, ortamı nötral noktaya tamponlamak için kullanılan ilave sodyum hidroksit miktarından kaynaklanmaktadır.

Tablo 15. Asidik ortamda uygulanan Pa kademeleri içeren OPa(EOP)PaPD ağartma dizinlerinde 1 ton hamuru ağartmak için sarfedilen kimyasal maddelerin tutarı

Ağartma dizinleri	Kademeler	Kimyasallar	Kimyasalın tamkuru hamura göre oranları (%)	Fiyatlar US\$/kg	Toplam US\$/ton hamur
OPa(EOP)PaPD (Pa kademesi asitlendirilmiş)	O	O ₂	2,49	0,06	1,49
		NaOH	2,00	0,30	6,00
		MgSO ₄	1,00	0,53	5,30
	Pa	PAA	2,00	1,18	23,60
		MgSO ₄	0,25	0,53	1,32
	(EOP)	O ₂	1,42	0,06	0,85
		NaOH	1,20	0,30	3,60
		MgSO ₄	1,00	0,53	5,30
		H ₂ O ₂	0,50	0,90	4,50
	Pa	PAA	1,00	1,18	11,80
		MgSO ₄	0,25	0,53	1,32
	P	H ₂ O ₂	1,00	0,90	9,00
		NaOH	0,70	0,30	2,10
		MgSO ₄	0,50	0,53	2,65
	D	ClO ₂	0,61 (1,60*)	1,24	7,56
Toplam Kimyasal Fiyat, US\$/ ton tam kuru hamur =86,39					

* Tam kuru oduna oranla aktif klor (aCl) oranı

Tablo 16. ODEDED ağartma dizinlerinde 1 ton hamuru ağartmak için sarfedilen kimyasal maddelerin tutarı

Ağartma dizinleri	Kademeler	Kimyasallar	Kimyasalın tamkuru hamura göre oranları (%)	Fiyatlar US\$/kg	Toplam US\$/ton hamur
ODEDED	O	O ₂	2,49	0,06	1,49
		NaOH	2,00	0,30	6,00
		MgSO ₄	1,00	0,53	5,30
	D ₀	ClO ₂	1,05 (2,77*)	1,24	13,02
	E ₁	NaOH	1,90	0,30	5,70
	D ₁	ClO ₂	0,67 (1,76*)	1,24	8,31
	E ₂	NaOH	0,94	0,30	2,82
	D ₂	ClO ₂	0,33 (0,88*)	1,24	4,09
Toplam Kimyasal Fiyat, US\$/ ton tam kuru hamur = 46,73					

* Tam kuru oduna oranla aktif klor (aCl) oranı

Tablo 16'da görüldüğü gibi, Mopak Dalaman Kağıt Fabrikasından alınan ağartılmamış hamurun oksijen bazlı ağartma kademelerini içeren dizin ile ağartılmasına

alternatif olarak geleneksel ODEDED dizini ile ağartılmasında tüketilen kimyasal madde tutarı 46,7\$ olarak hesaplanmıştır. Bu miktar, oksijen esaslı bileşikleri kullanan ağartma dizininin yaklaşık yarısıdır. Ağartma dizininde kullanılan klordioksit ve alkali miktarlarının belirlenmesinde kullanılan hesaplama prosedürü, hamurun kappa numarasına bağlı olarak Gullichsen ve Fogelholm 1999'a göre yapılmıştır [5]. D₀ kademesinde kappa faktörü 0,20 olarak alınmıştır. Sonuçta oksijen delignifikasyonunu izleyen 5 kademeli ağartma dizininde hamurun parlaklığı %81,2 ISO'ya çıkmaktadır. Fabrika uygulamalarına göre parlaklıktaki düşüklük, özellikle D₁ ve D₂ ağartma dizininden çıkan çözeltinin içindeki kalıntı klordioksitten yararlanmamasıdır. Oysa fabrikalarda D₂ kademesinden çıkan süzüntüler D₁'de, D₁ kademesinden çıkan süzüntüler ise D₀ kademesine geri beslenerek, tüketilmemiş kalıntı klordioksitten daha iyi yararlanılmakta ve sonuçta daha yüksek hamur parlaklığına ulaşılmaktadır.

Kraft hamuru pişirmesi esnasında, hamurdaki ksilan türü hemiselülozlar hekseuronik aside (HexA) dönüşmektedir [142]. Aktivasyon işlemi yapılmamış oksijen delignifikasyonu ile hamurdaki HexA grupları reaksiyona girmeden korunmaktadır [143]. Diğer ağartma dizinlerinden farklı olarak, oksijen delignifikasyonu için Pa ile aktivasyon işlemi yapılmamış ODEDED ağartma dizininin uygulandığı hamura ait parlaklık değerinin, Mopak Dalaman Entegre Tesislerinde uygulanmakta olan CEHDED ağartma dizinine göre düşük olmasının nedenini buna bağlayabiliriz. Çünkü bilindiği gibi ağartılacak hamurdaki hekseuronik asit (HexA) varlığı hamurun ağartılmasını zorlaştırmakta, ağartmada tüketilen kimyasal madde miktarını arttırmakta ve bu hamurdan yapılan kağıtların renk stabilitesini düşürmektedir. Oysa geleneksel CEHDED ağartma dizininin ilk kademelerindeki asidik koşulda uygulanan klorlama sırasında, hamurdaki HexA büyük oranda uzaklaştırılmaktadır [144].

Mopak Dalaman Fabrikasında uygulanan CEHDED ağartma dizininde sarf edilen ağartıcı maddelerin maliyeti 81,9\$ olarak hesaplanmıştır (Tablo 17). Bu dizinde, klor gibi nispeten ucuz olan ağartıcı kullanılması ve bunu takip eden alkali ekstraksiyon kademesi ile hamurun kappa numarası 7,5'a indirilmiş olmakla birlikte, daha sonraki hipoklorit ve klordioksit kademelerinde ve alkali ekstraksiyonunda gereğinden fazla kimyasal madde sarf edilmiştir. Ağartma dizininde hipoklorit (H) gibi lignine karşı seçiciliği zayıf bir ağartıcı kullanımının viskoziteyi ciddi ölçüde düşürdüğü belirlenmiştir. Ağartma dizini öncesinde oksijen delignifikasyonunun uygulanması ve H kademesinden vazgeçilerek hem

ağartıcı maliyetlerini azaltmak, hem de hamurun direnç özelliklerini korumak mümkün olabilir.

Tablo 17. Mopak Dalaman Entegre tesislerinin ağartma işleminde kullanılan CEHDED ağartma dizinlerinde 1 ton hamuru ağartmak için sarfedilen kimyasal maddelerin tutarı

Ağartma dizinleri	Kademeler	Kimyasallar	Kimyasalın tamkuru hamura göre oranları (%)	Fiyatlar US\$/kg	Toplam US\$/ton hamur
CEHDED	C	Cl ₂	4,90 (4,90*)	0,30	14,70
	E	NaOH	3,80	0,30	11,40
	H	NaOCl	1,60 (1,49*)	1,07	17,12
	D	ClO ₂	1,10 (2,89*)	1,24	13,64
	E	NaOH	3,80	0,30	11,40
	D	ClO ₂	1,10 (2,89*)	1,24	13,64
Toplam Kimyasal Fiyat, US\$/ ton tam kuru hamur = 81,90					

* Tam kuru oduna oranla aktif klor (aCl) oranı

4.5.3. Ağartma Dizinlerinin Çevre Kirliliği Açısından Değerlendirilmesi

Klor ve klorlu bileşikler kullanan ağartma yöntemlerinin uygulanışı ile, klor iyonları ve kalıntı ligninin reaksiyonu sonucunda klorlanmış fenolik maddeler oluşmaktadır. Pa kademesi asidik ve nötr ortamda gerçekleştirilen iki farklı OPa(EOP)PaPD ağartma dizini, ODEDED ağartma dizini ve Mopak Dalaman Entegre Tesislerinin ağartma işleminde kullanılan CEHDED ağartma dizinlerinin çevre kirliliği açısından değerlendirilmesinde, doğrudan atık su sistemine verilen ağartma atık suyundaki klorlu organik bileşiklerin oranını gösteren ve absorbe edilebilir organik halojenürler (AOX) olarak ölçülen değer kullanılmıştır. Son yıllarda ağartma atık sularındaki AOX yükü, kağıt fabrikalarının yaptığı su kirlenmesi ile ilgili hazırlanan çevre mevzuatlarda önemli bir kalemi teşkil etmekte, bir çok ülkedeki yasal düzenlemede AOX oluşumunun 1 ton hamura karşılık 1kg'ın altında tutulması istenmektedir. Folke ve çalışma arkadaşları, AOX değerinin 1,2'nin üzerine çıkması ile atık çözeltinin toksidite değerinin artmaya başladığı rapor etmişlerdir [16, 17, 28].

Bu çalışma kapsamında ağartma atık çözeltisinin AOX yükü belirlenmemiş ancak Gemgrád ve çalışma arkadaşları tarafından geliştirilen bir formüle göre, kullanılan klor ve

klorlu bileşiklerin miktarına bağlı olarak aşağıdaki formüle göre hesaplanarak Tablo 18’de gösterilmiştir [145].

$$\text{AOX} = 0,1 (C + D/5)$$

Burada

AOX: Ağartma Atık Suyundaki Organik Klor Miktarı (kg/ton hamur)

C : Klorlama Kademesinde Kullanılan Aktif Klor Miktarı (kg/ton hamur)

D : Klordioksit Kademesinde Kullanılan Aktif Klor Miktarı (kg/ton hamur)

Tablo 18. Çeşitli ağartma dizinlerinde, 1ton kağıt üretimi başına ağartma atık suyunda oluşabilecek AOX yükleri

Ağartma Dizini	Oluşan AOX değeri (kg/ton hamur)
OPa(EOP)PaPD (Pa kademesi nötr ve asidik ortamda)	0,30
ODEDED	1,08
CEHDED	7,66

Bu yaklaşım, bu çalışmada kullanılan ağartma dizinleri ile Mopak Dalaman Entegre Tesislerinde uygulanan ağartma yönteminin yol açtığı AOX yükünün karşılaştırılmasına da fırsat vermiştir.

Tablo 18’den görüldüğü gibi, yaklaşık olarak aynı hamur parlaklığını elde etmek için OPa(EOP)PaPD ağartmasında, ODEDED ağartmasına göre AOX oluşumu yaklaşık %72 azaltılmıştır. Ancak her iki ağartma yönteminin uygulanması ile elde edilen atık çözeltilerdeki AOX yükünün uluslararası yasal limit olan 1,0 kg/ton hamur değerinin altında olduğu görülmektedir.

Mopak Dalaman kağıt fabrikasında uygulanan CEHDED ağartmasının oluşturduğu AOX yükü 7,66 kg/ton hamur değeri ile, ODEDED ağartma dizini ile elde edilen değer yaklaşık 7 katı olup, yasal sınırların çok üzerindedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında, Mopak Dalaman Kağıt Fabrikası teksif eleğinden alınan esmer kraft hamuru 3 farklı ağartma dizini ile ağartılmış ve elde edilen sonuçlar, fabrikada yapılan ağartma dizinine ait sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Çalışma ve elde edilen bulguların birlikte değerlendirilmesi ile ulaşılan sonuçlar aşağıda sıralanmıştır.

1- Endüstriyel kraft hamuru klorlu ağartıcılara göre oksijen bazlı ağartıcılara daha zayıf karşılık vermiştir. Nötral ortamda uygulanan Pa kademelerini içeren OPa(EOP)PaPD dizini ile parlaklığı %81 ISO'nun üzerinde hamur üretmek mümkündür ancak aynı parlaklık düzeyinde hamurun viskozitesi, geleneksel ECF teknolojisi olan ODEDED dizini uygulanarak üretilen hamurunkine göre daha düşüktür.

2- Perasetik asit (Pa) kademesi ile ılımlı da olsa klor ve klordiokside benzer şekilde oksidasyon yapılabileceği anlaşılmıştır. Pa kademesinin seçiciliği, muadili olan klordioksit kademesine göre daha kötü olsa da, bu çalışmada incelenmemiş oksijen bazlı ağartıcı olan ozona göre daha iyi olacağı tahmin edilmektedir.

3- Oksijen bazlı ağartıcılarla yapılan ağartmada sarf edilen kimyasal maddelerin maliyeti geleneksel ODEDED ağartması ile karşılaştırıldığında yaklaşık %100 daha yüksektir. Bunun nedeni geleneksel klor bazlı ağartıcılara göre perasetik asit ve peroksidin maliyetinin yüksek oluşudur. Ancak bu konuda çevreyi kirletmenin de bir bedeli olduğunu düşünmek gerekir.

4- Mopak Dalaman Kağıt Fabrikasında üretilen hamurun kalıntı lignin içeriğini, ağartma öncesi uygulanan oksijen delignifikasyonu ile hamur viskozitelerinde ciddi kayıp olmaksızın %45'e düşürmek mümkündür. Dolayısı ile takip eden ağartma işleminde hem tüketilen kimyasal madde miktarını hem de AOX oluşumunu azaltmak olanaklı hale gelmiştir.

5- Mopak Dalaman Kağıt Fabrikasında halen uygulanmakta olan CEHDED ağartması ile parlaklık değeri yüksek ancak viskozitesi düşük hamurlar üretilmektedir. ODEDED ağartması ile kıyaslandığında ağartma maliyeti hissedilebilir ölçüde yüksek ve ağartma atık sularındaki AOX yükü dünya standartlarının bir hayli üzerindedir.

Oksijen bazlı ağartıcıların kraft hamurunun ağartılmasında kullanımı konusunda literatürde çok sayıda çalışma vardır. Özellikle klor bazlı ağartma sırasında, kanser yapıcı özelliğe sahip dioksinler ve furanlar gibi zehirli bileşiklerin oluştuğunun keşfinden bu yana

toplumda klor ve klor içeren ağartıcıların kullanımına karşı bir antipati oluşmuştur. Ancak oksijen bazlı oksidasyon maddeleri ile yapılan ağartmanın başarılı bir şekilde endüstriyel uygulamaya geçirilmesi için yapılması gereken çalışmalar şunlardır:

1- Oksijen delignifikasyonu öncesinde kraft hamurundaki kalıntı ligninin yapısının modifiyesine, çift oksijen delignifikasyonunun geliştirilmesine ve oksijen delignifikasyonu ortamına delignifikasyon arttırıcı ve selüloz degradasyonunu azaltıcı katkı maddeleri üzerine araştırmalar yoğunlaştırılmalıdır.

2- Oksijen bazlı reaktiflerin ucuz üretilmesi ve yaygın kullanımı konusundaki çabalar desteklenmelidir.

3- Endüstriyel ölçekte uygulanan ağartma çalışmaları çağın standartlarına getirilmeli yani ağartma teknolojileri sisteme adapte edilmelidir. Örneğin Mopak Dalaman Kağıt Fabrikasında ağartma öncesi oksijen delignifikasyonu uygulanması ve ağartma dizinlerinden C ve H kademelerinin çıkarılması gerekir.

4- Oksijen bazlı ağartıcıların etkinliğini arttırmak için oksijen delignifikasyonundan sonra hamurda oluşan hekseuronik asit oluşumları belirlenmeli, bu maddenin oluşumunu azaltıcı ve bu bileşiğin hamurdan yıkanarak uzaklaşmasını sağlayan ön işlemler üzerinde çalışılmalıdır.

5- Ülkemizde ağartma yapılan fabrikalarda, atık sudaki AOX miktarlarını sürekli belirleyen sistemlerin kurulması ve AOX ile ilgili verilerin daha sıkı takip edilmesi gereği değişik platformlarda vurgulanmalıdır.

6. KAYNAKLAR

1. Minor, J.L., Production of Unbleached Pulp, in Pulp Bleaching, Principles and Practice, Ed. by Dence, C.W., Reeve, D.W., Tappi Press, USA, 1996, 25-57.
2. Eroğlu, H. Kağıt ve Karton Üretim Teknolojisi, K.T.Ü. Matbaası, Yayın No: 90/6, Trabzon, 1990.
3. Kırıcı, H., Kağıt Hamuru Endüstrisi, K.T.Ü. Matbaası, Yayın No: 63, Trabzon 2000.
4. Kocurek, M.A., Alkaline Pulping, Vol: 5, Tappi Press, Atlanta USA, 1989.
5. Gullichsen, J. ve Fogelholm, C.J., Chemical Pulping, Papermaking Science and Technology Series, Vol: 6A, Tappi Press, USA, 1999.
6. Clark, J. d'A., Pulp Technology and Treatment for Paper, 2nd Edn., Miller Freeman Publications Inc., San Francisco USA, 1985.
7. Ersoy Kalyoncu, E. ve Kırıcı, H., New Developments on Bleaching of Kraft Pulp: Is Bleaching Being an Environmentally Friendly Technology?, 31st International Forestry Students Symposium, 1-15 September 2003, Istanbul, 315-322.
8. Dahl, O., Evaporation of Acidic Effluent from Kraft Pulp Bleaching Reuse of the Concentrate and Further Processing of the Concentrate, Academic Dissertation, Faculty of Technology, Oulu Finland, 1999.
9. Kırıcı, H., Kağıt Hamuru Endüstrisi, Geliştirilmiş 2. Baskı, Karadeniz Teknik Üniversitesi Orman Fakültesi, Yayın no: 72, Trabzon, 2003.
10. Reeve, D.W., Introduction to the Principles and Practice of Pulp Bleaching, in Pulp Bleaching Principles and Practice Ed. by Dence, C.W., Reeve, D.W., Tappi Press, Atlanta USA, 1996, 1-24.
11. Jääskeläinen, A.S., Poppius-Levlin, K., Mass Transfer in Peroxyacetic Acid Bleaching of Kraft Pulp, Tappi Journal, 84 (8), 2001, 1-10.
12. Leithe-Eriksen, R., Pulp Bleaching Around the Baltic Sea, Progress Report for Greenpeace International, Gothenburg Sweden, 2001, 24pp.
13. Higgins, S.H., A History of Bleaching, Longmans, Green&Co, New York, 1924.
14. Singh, R.P., The Bleaching of Pulp, Tappi Pres Inc., Tercera Edicion, Atlanta, 1979.
15. Gierer, J., Basic Principles of Bleaching 1. Cationic and Radical Processes, Holzforschung, 44(5), 1990, 387-394.

16. Nelson, P.J., Elemental Chlorine Free (ECF) and Totally Chlorine Free (TCF) Bleaching of Pulps, in Environmentally Friendly Technologies for the Pulp and Paper Industry by Young, R.A. ve Akthar, M., John Wiley & Sons. Inc., USA, 1998.
17. Kırıcı, H., Kavak Organosolv Hamurunun Klorsuz Ağartma Teknikleri ile Ağartılması, K.T.Ü. Araştırma fonu, Proje Kod No: 20.113.002.5, Trabzon, 2002.
18. Liias, P. ve Merikallio, T., Metsä-Rauma process – A Forerunner in TCF Quality, International Pulp Bleaching Conference, 1998, Helsinki Finland, 269-274.
19. Meuller, L., Herstad-Svärd, S., Basta, J. ve Wäne, G., Pulp Bleaching Without Chlorine- A Future Reality, Paper Asia, 14(4), 1998, 12-17.
20. Wang, S., Delignification and Bleaching with Peracids, Academic Dissertation, North Carolina State University, Raleigh, 1995.
21. Dahl, O., Niinimäki, J., Tirri, T., Jääskeläinen, A.S. ve Kuopanportti, H., Bleaching Softwood Kraft Pulp: The Role of Certain Common Chemical Elements in the Peracetic Acid Stage, Proc. Tappi Pulping Conference, USA, 1997, 1061-1067.
22. Hodson, P.V., In Environmental Fate and Effects of Pulp and Paper Mill Effluents, Ed. by Servos, M. R., Muntkittrick, K.R., Carey, J.H. ve Van Der Kraak, G.J., Sr. Lucia Press, Delroy Beach Fla., 1996.
23. Martel, P.H., Kovacs, T.G., O'Connor, B.J. ve Voss, R.H., A Survey of Pulp and Paper- Mill Effluents for Their Potential to Induce Mixed-Function Oxidase Enzyme- Activity in Fish, Water Research, 28(8), 1994, 1835-1844.
24. Schnell, A., Hodson, P.V., Steel, P., Melcer, H. ve Carey, J.H., Optimized Biological Treatment of Bleached Kraft Mill Effluents for the Enhanced Removal of Toxic Compounds and MFO Induction Response in Fish, 1993 Environ. Conf. of The Canadian Pulp and Paper Association, Thunder Bay, 1993, 26-28.
25. Fredette, M.C., Bleaching Chemicals: Chlorine Dioxide, in Pulp Bleaching Principles and Practice Ed. by Dence, C.W., Reeve, D.W., Tappi Press, USA, 1996.
26. Kovacs, T.G., Tana, J., Lehtinen, K.-J. ve Sangfärs, O., A Comparison of the Environmental Chlorine-Free (ECF) and Totally Chlorine-Free (TCF) Hardwood Bleach Plant Effluents, International Non-Chlorine Bleaching Conference, USA, 1995, 21p.
27. O'Connor, B.J., Kovacs, T.G., Voss, R.H., Martel, P.H. ve Van Lierop, B., A Laboratory Assessment of the Environmental- Quality of Alternative Pulp Bleaching Effluents, Pulp and Paper- Canada, 95(3), 1994, 47.

28. Folke, J., Renberg, L. ve McCubbin, N., In Environmental Fate and Effects of Pulp and Paper Mill Effluents Ed. by. Servos, M.R., Munkittrick, K.R., Carey, J.H. ve Van der Kraak, G. J., St Lucia Press, Delray Beach Florida, USA, 1996, 681p.
29. Södergen, A., In Biological Effects of Bleached Pulp Mill Effluent, National Swedish Environmental Protection Board Report, 3558, 1989.
30. Ritchlin, J. ve Johnston, P., Zero Discharge: Technological Progress Towards Eliminating Kraft Pulp Mill Liquid Effluent, Minimising Remaining Waste Streams and Advancing Worker Safety, ISBN 0-968043-2-7, Report for Greenpeace, Canada, 1998.
31. Ni, Y., Kang, G. ve van Heiningen, A.R.P., Are Hydroxyl Radicals Responsible for Degradation of Carbohydrates During Ozone Bleaching of Chemical Pulp, International Pulp Bleaching Conference, Canada, 1994,19-24.
32. Hobbs, G.C. ve Abbot, J., The Role of Radical Species in Peroxide Bleaching Processes, 46th Appita Annual General Conference, Australia, 1992, 99-106.
33. Gierer, J., Kertsin, J. ve Reitberger, T., Formation of Hydroxyl Radicals From Hydrogen Peroxide and Their Effect on Bleaching of Mechanical Pulps, Journal of Wood Chemistry and Technology, 13(4), 1993, 561-581.
34. Chirat, C. ve Lachenal, D., Effect of Hydroxyl Radicals on Cellulose and Pulp and their Occurrence During Ozone Bleaching, Holzforschung, 51(2), 1997a,147-154.
35. Gellerstedt, G. ve Pettersson, I., The Bleaching of Kraft Pulp, Chemical Aspects of Hydrogen Peroxide Bleaching, Journal of Wood Chemistry and Technology, Part II, 2(3), 1982, 231-250.
36. Heither, C., Chemistry of Brightness Reversion and Its Control, in Pulp Bleaching Principles and Practice Ed. By Dence, C.W. ve Reeve, D.W., Tappi Press, Quebec USA, 1996.
37. Landucci, L.L. ve Sanyer, N., Influence of Transition Metals in Oxygen Pulping. Tappi, 58(2), 1975, 60-63.
38. Lachenal, D., Cardona, D. ve Chirat, C., Fundamentals of Extended Oxygen Bleaching, 9th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Montreal Canada, 1997, D1-D5.
39. Chirat, C. ve Lachenal, D., Beneficial and Adverse Effects of Metal Ions in ZP Bleaching Sequences, Tappi Pulping Conference, USA, 1994, 1239-1244.
40. Thompson, N.S. ve Corbett, H.M., The Effect of Oxygen Consumption During Bleaching on the Properties of a Southern Pine Kraft Pulp, Tappi Journal, 59(3), 1976, 78-80.

41. Süss, H.U., Eul, W. ve Helmling, O., Semibleaching of Kraft Pulp Using Oxygen and Hydrogen Peroxide, Das Papier, 43(7), 1989, 318-323.
42. Parthasarathy, V.R. ve Peterson, R.C., Ozone Bleaching: The Decomposition of Ozone in Aqueous Solution - Influence of pH, Temperature and Transition Metals on the Rate Kinetics of Ozone Decomposition, Oxygen Delignification Symposium, 1990, Toronto Canada, Part I., 23-52.
43. Klenk, H., Götz, P.H., Siegmeier, R. ve Mayr, W., Peroxo Compounds, Organic, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Ed.by Elvers, B., Hawkins, S. ve Schulz, G., Volume A, VCH, Weinheim, 1991, p 199-233.
44. Lachenal, D., Joncourt, M.J., Froment, P. ve Chirat, C., Reduction of the Formation of AOX During Chlorine Dioxide Bleaching, Journal of Pulp and Paper Science, 24(1), 1998,14-17.
45. Kiviaho, I., Kvaerner Pulping, Proc. Int'l Non-Chlorine Bleaching Conf., Amelia Island, Florida, 1995, Paper2, 2.
46. Gierer, J. ve Imsgard, F., The Reactions of Lignins with Oxygen and Hydrogen Peroxide in Alkaline Media, Svensk Papperstidning, 80(16), 1977, 510.
47. Sjöström, E., The Chemistry of Oxygen Delignification, Paperi Ja Puu, 63(6-7), 1981, 438-442.
48. Suchy, M. ve Argyropoulos, D.S., Catalysis and Activation of Oxygen and Peroxide Delignification of Chemical Pulps, Tappi Journal, 1(2), 2002, 1-18.
49. Tench, L. ve Harper, S., Oxygen Bleaching Practices and Benefits- An Overview, Tappi J., 70(11), 1987, 55.
50. Hartler, N., Norrstro, H. ve Rydin, S., Oxygen- Alkali Bleaching of Sulphate Pulp, Svensk Papperstid, 73(21), 1970, 696.
51. McDonough, T.J., Oxygen Bleaching Proceses, Tappi J. 69(6), 1986, 46.
52. Moe, S.T. ve Ragauskas, A.J., Structural Changes in Kraft Pulp Residual Lignin Upon Peracetic Acid Treatment, 10th International Syposium on Wood and Pulping Chemistry, 1999, Yokohama Japan, 296.
53. Abrahamsson, K., Löwendahl, L. ve Samuelson, O., Pretreatment of Kraft Pulp with Nitrogen Dioxide Before Oxygen Bleaching, Svensk Papperstid, 1981, 84(18), R152-R158.
54. Lindeberg, O. ve Walding, J., Reactions of Nitrated Kraft Lignin in an Alkaline Oxygen Bleaching Stage, Tappi J. 70(22), 1987, 119-123.

55. Lindqvist, B., Marklund, A., Lindström, L.-A. ve Norden, S., Nitrogen Dioxide Preoxidation Before Oxygen Delignification- A Process For the Future, J. Pulp Pap.Sci., 12(6), 1986, J161-J165.
56. Samuelson, O. ve Ötjeg, U., Pretreatment of Kraft Pulp with NO₂ in a Two-Stage Process, J. Pulp Pap. Sci., 13(5), 1987, J150-J153.
57. Simonsson, O., Lindstrom, L.-A. ve Marklund, A., The Prenox[®] Process - Experiences from a Pilot Plant Installation, Tappi J., 70(8), 1987, 73-76.
58. Lachenal, D. ve de Choudens, C., High-efficiency Oxygen and Peroxide Delignification, Cell. Chem. Technol., 20(5), 1986b, 553-557.
59. Soteland, N., Pretreatment of Pulps with Chlorine before Oxygen Delignification, Nord. Pulp Pap. Res. J., 3(3), 1988, 124-127.
60. Fossum, G. ve Marklund, A., Pretreatment of Kraft Pulp is the Key to Easy Final Bleaching, Tappi J., 77(11), 1988, 79-84.
61. Poppius, K., Hortling, B. ve Sundquist, J., Chlorine-Free Bleaching of Chemical Pulps-The Potential of Organic Peroxyacids, 5th ISWPC, 1989, Raleigh N.C., 145-150.
62. Springer, E.L. ve McSweeney, J.D., Treatment of Softwood Kraft Pulps with Peroxymonosulfate before Oxygen Delignification, Tappi J., 76(8), 1993a, 194-199.
63. Kleppe, P.J., Knutsen, P.C. ve Jacobsen, F., Oxygen/Alkali Delignification at Medium Consistency: Mill-scale Trials to Commercial Installation, Tappi J., 64:6, 1981, 87-90.
64. Backlund, Å., Process for Oxygen Bleaching Using Two Vertical Reactors, SE-467582, Sweden Patent nr., 1990.
65. Ragnar, M., Towards an Environmentally Sustainable Bleaching of Kraft Pulp, 13th International Symposium on Cellulose Chemistry and Technology, September 3-5, 2003, Iasi Romania, 27-47.
66. Kleppe, P. ve Peterson, M., Mill-Scale Multistage Oxygen Delignification, Intl. Non- Chlorine Bleaching Conference, 1994, Rap. No: 1, 26p.
67. McDonough, T.J., Recent Advances in Bleaching Chemical Pulp Manufacturing Technology Part1: Extended Delignification, Oxygen Delignification, Enzyme Applications, and ECF and TCF Bleaching, Tappi J., 78(3), 1995, 55-62.
68. Argyropoulos, D.S. ve Liu, Y., The Role and Fate of Lignin's Condensed Structures During Oxygen Delignification, Journal of Pulp and Paper Science, 26(3), 107-113, 2000.

69. Asgari, F. ve Argyropoulos, D.S., Fundamentals of Oxygen Delignification Part II: Functional Group Formation/ Elimination in Residual Kraft Lignin, Can. J. Chem., 76, 1998, 1606-1615.
70. Akim, L., Colodette, J.L. ve Argyropoulos, D.S., Factors Limiting Oxygen Delignification of Kraft Pulps, Canadian Journal of Chemistry, 79(2), 2001, 201-210.
71. Lachenal, D., Bourson, L., Muguet, M. ve Chauvet, A., Lignin Activation Improves Oxygen and Peroxide Delignification, 5th ISWPC, 1989, Raleigh N.C., 205-209.
72. Liebergott, N., Peracids Delinification and Bleaching, Tappi Pulping Conference, 1994, San Diego CA, 357-370.
73. Nelson, P.J., Chin, C.W. J., Grover, S. G. ve Ryyänen, H., Elemental Chlorine-Free (ECF) and Totally Chlorine-Free (TCF) Bleaching of Eucalyptus Kraft Pulps, Appita Annual General Conference, 1995, Melbourne Australia, 179-186.
74. Lachenal, D. ve Muguet, M., Reducing TOCl with the OXO Process, Pulp Paper Con. 92(2), 1991, T297-T301.
75. Muguet, M., Joly, P., Lachenal, D. ve Bohman, G., Mill Scale Implementation of The Recycled Oxygen Process, Tappi J., 73(12), 1990, 127-132.
76. Allison, R.W. ve McGrouther, K.G., Improved Oxygen Delignification with Interstage Peroxymonosulfuric Acid Treatment, Tappi J., 78(10), 1995, 134-142.
77. Allison, R.W., Mc Grouther, K.G., Lachenal, D., de Choudens, C. ve Angelier, R., Improved Oxygen Delignification with Interstage Peroxymonosulfuric Acid Treatment, Tappi Pulping Conference Proceedings, 1994, San Diego, Part 2, 521-530.
78. McGrouther, K.G. ve Allison, R.W., Peroxymonosulfate and Dimethylhydroxirane as Interstage Treatments in Two-Stage Oxygen Delignification, Appita J., 48 (6), 1995, 445-448.
79. Allison, R.W., McGrouther, K.G., Ellis, M.J. ve Clark, T.A., Effect of Enzymes on Improved Oxygen Delignification with Peroxymonosulfate Treatments, Appita Annual General Conference, 1996, Melbourne Australia, 171-178.
80. Rost, T.B., Prasad, J., Gratzl, S., Jameel, H. ve Magnotta, V. L., Ozone Activation of Oxygen Bleaching and TCF Bleaching Sequences, Tappi Pulping Conference, 1993, Atlanta, 1109-1123.
81. Li, X., Fuhrmann, A. ve Toikkanen, L., Activation of Two-Stage Oxygen Delignification, 8th ISWPC, 1995 June 6-9, 337-342.

82. Troughton, N. A. ve Sarot, P., The Efficient Use of Hydrogen Peroxide as a Chemical Pulp Delignification Agent: The MACROX™ Process., Tappi Pulping Conference, November 1992, Boston, Massachusetts, Book 2, 519-535.
83. Basta, J., Holtinger, L. ve Hook, J., Wood and Pulping Chem., Proc. Sixth Int'l Symp., 1991a, Melbourne Australia, Vol. 1, 237.
84. Francis, R.C., Rodrigues, S.K., Bose, S.K., Granzow, S.G. ve Evans, T.D., The Critical Role of Transition Metals in High-temperature Peroxide (PO) Bleaching, 84th CPPA, 1998, A49-A55.
85. Roy, B.P., Berry, R., Van Lierop, B. ve Audet, A., High Temperature Alkaline Peroxide Bleaching of the Kraft Pulps, Tappi Pulping Conference, 1995 October 1-5, Chicago, 2, 771-778.
86. Breed, D., Pereira, E.R. ve Colodette, J.L., Cost-Effective Retrofit of Existing Bleach Plants to ECF and TCF Bleached Pulp Production Using a Novel Peroxide Bleaching Process, Tappi Pulping Conference, 1995 October 1-5, Chicago, 2, 779-788.
87. Jameel, H., Chang, H-M. ve Geng, Z.P., Modifying Existing Bleach Plants for ECF Sequences with Low Chlorine Dioxide, Tappi Pulping Conference, 1996 October 27-31, Nashville TN. Atlanta, 2, 651-661.
88. Desprez, F., Devenyns, J. ve Troughton N.A., Peroxygen Prebleaching and Bleaching Technologies for Step-Wise Conversion from Conventional Chlorine Bleaching via ECF to TCF, Tappi Pulping Conf., November 1993, Atlanta, Georgia, Book 2, 341-352.
89. Dillner, B. ve Tibbling, P., TCF Bleaching can be Carried out in Different Bleaching Systems, XXV. Eucepa Conf., October 1993, Viena, 1, 65-83.
90. Dillner, B., ve Tibbling, P., Optimum Use of Peroxide and Ozone in TCF Bleaching, Proc. Int'l Pulp Bleaching Conf., June 1994, Vancouver, B.C., Canada, Paper 319.
91. Lachenal, D., de Choudens, C. ve Monzie, P., Two-Stage Nitrogen Dioxide-Hydrogen Peroxide Bleaching of Kraft Pulps, Svensk Papperstid, 83(17), 1980, 494-497.
92. Lachenal, D. ve Papadopoulos, J., Improvement of Hydrogen Peroxide Delignification, Cell.Chem. Technol., 22(5), 1988, 537-546.
93. Geng, Z.P., Chang, H-M., Jameel, H., Evans, B., Amini, B. ve Webster, J.R., Mixed Peracids: Manufacture and Use as Non-Chlorine Delignification and Bleaching Agents, Tappi Pulping Conference, Nov. 1993, Atlanta, 353-357.
94. Poppius-Levlin, K., Toikkanen, L., Tuominen, I. ve Sundquist, J., Increased Reactivity of Kraft Pulps Towards Non-Chlorine Bleaching Chemicals, 6th ISWPC, 1991, Melbourne Australia, 99-106.

95. Cael, J.J., U.S. Patent 4,404,061, Sept. 13, 1983.
96. Cael, J.J., U.S. Patent 4,475,184, Oct.93, 1984.
97. Springer, E.L. ve Minor, J.L., U.S. Patent 5,004,523, April 2,1992.
98. Bailey, C.W. ve Dence, C.W., Peroxyacetic Acid Bleaching of Chemical Pulps, Tappi, 49(1), 1966, 9-15.
99. Sakai, K. ve Kanda, T., Kinetics of Peracetic Acid Oxidation of Lignin Model Compounds, Mokozai Gakkaishhi, 12(2), 1966, 57.
100. Farrand, J.C. ve Johnson, D.C., Peroxyacetic Acid Oxidation of 4-methylphenols and Their Methyl Ethers, J.Organic Chem., 36 (23), 1971, 3606-3611.
101. Thomasfolk, H., Myhrman, L.-E., ve Strandell, B., Mill Experience with Hydrogen Peroxide (PO) and Peracetic Acid (PAA), Non-Chlorine Bleaching Conference, 1996 March 24-28, Orlando, 13-3.
102. Kavcic, R. ve Plesnicar, B., Effect of Solvents with Basic Oxygen in Epoxidation with Organic Peroxy Acids, Journal of Organic Chemistry, 35(6), 1970, 2033.
103. Johnson, D.C., Lignin Reactions in Delignification with Oxygen, Ozone and Peroxides, 1975, Raleigh, NC, p 217-228.
104. Hill, R.T., Walsh, P.B. ve Hollie, J.A., Peracetic acid: An Effective Alternative for Chlorine Compound Free Delignification of Kraft Pulp, Tappi Pulping Conf., November 1992, Boston Massachusetts, Book 3, Part 1, p 1219-1230.
105. Devenyns, J., Desprez, F. ve Troughton, N.A., Peracetic Acid as a Selective Prebleaching Agent: An Effective Option for the Production of Fully Bleached TCF Kraft Pulps, Non-Chlorine Bleaching Conference, March 1993b. Hilton Head, 4-18.
106. Basta, J., Holtinger, L., Hällström, A-S. ve Lundgren, P., Peroxo Compounds in TCF Bleaching, Tappi Pulping Conference, 1994, 953-956.
107. Ruohoniemi, K., Heiko, J., Laakso, I., Martikainen, S., Väyrynen, V. ve Jäkärä, J., Experience in the Use of Peracetic Acid in ECF and TCF Bleaching, Tappi Pulp Bleaching Conference, 1998,1, 145-150.
108. Jakara, J., Paren, A. ve Patola, R., Peroxide Activation –A Key to High Brightness in TCF Bleaching of Softwood Kraft Pulp, 8th ISWCP, 1995b, 1, 377-382.
109. Vuorenvirta, K., Panula-Ontto, S. ve Fuhrmann, A., Peracetic Acid in Bleaching of Softwood Pulp, Tappi Pulp Bleaching Conference Proceedings, 1998, 521-525.

110. Jääskeläinen, A-S. ve Poppius-Levlin, K., Screening of Process Parameters Affecting the Kinetics of Pine Kraft Pulp Delignification with Peroxyacetic Acid, J. Pulp Pap. Sci., 25(2), 1999, 37-41.
111. Gratzl, J.P., Oxygen Delig. Symp. Notes, Tappi Press, 1990, Atlanta.
112. Sinkey, J.D. ve Thompson, N.S., The Function of Magnesium Compounds in a Oxygen- Alkali Carbonhydrate System, Paperi Ja Puu, 56(5), 1974, 473-486.
113. Lindahl, J.A.I., Swedish patent 416, 481, 1981.
114. Stevens, W.P. ve Marton, R., Effects of Peracetic Acid on the Properties of High Yield Pulps, Tappi, 49(10), 1966, 452-456.
115. Yuan, Z., Ni, Y. ve Heiningen, A., Peracetic acid and Hydrogen peroxide brightening of a softwood kraft pulp delignified by methanol-assisted ozonation, Paperi Ja Puu, 80(4), 1998b, 310-314.
116. Pazukhina, G.A. ve Teploukhova, M.V., Bleaching of Organosolvent Pulp by Oxygen- Containing Reagents, 1998, 75-78.
117. Muurinen, E., Organosolv Pulping, Academic Dissertation, Oulu University, Oulu, Finland, 2000.
118. Poljak, A., Holzoufschluss mit peressigsäure, Angewandte Chemie, 60A(2), 1948, 45-46.
119. Poljak, A., Holzoufschluss mit peressigsäure II, Holzforchung, 5(2), 1951, 31-33.
120. Haas, H., Schoch, W. ve Strole, U., Herstellung von skelett substanzen mit pressigsäure, Papier 9, (19/20), 1955, 469-475.
121. Kosaya, G.S., Mironava T.Y., Prokopeva, M.A. ve Kosheleva, V.D., Assignee. Pulp. USSR patent, 829.747.(CA 95:826847), All-Union Scientific-Industrial Enterprises of the Cellulose-Paper Industry, 1981.
122. Chang H.M., Jameel, H., Wang, S. ve Geng, Z.P., Mixed Peroxyacids as Bleaching Agents., Proc. Of the International Symposium 1994.
123. Lachenal, D. ve Delagoutte, T., Effect of Peracids on Lignin-Application to Bleaching, Fourth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, 1996, 203-210.
124. Poppius- Levlin K., Jaaskelainen A.S. ve Sundquist, Jn., Delignification of Oxygen-Treated Softwood Kraft Pulp by Different Peroxy Compounds, Fourth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, 1996, p216-222.

125. Jaaskelainen A.S. ve Poppius-Levlin, K., Factors Affecting the Kinetics of Pine Kraft Pulp Delignification with Peroxyacetic Acid, 9th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry Oral Presentations, 1997, Montreal Canada, D5, 1-5.
126. Liukko, S. ve Poppius-Levlin, K., Characteristics of Different Peroxyacid Effluents, 9th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry Poster Presentations, 1997, Montreal Canada, p 65:1-4.
127. Zhang, X.Z., Francis, R.C., Dutton, D.B. ve Hill, R.T., The Role of Transition Metal Species in Delignification with Distilled Peracetic Acid, J. Wood Chem Technol., 18(3), 1998, 253-266.
128. Bostancı, S., Kağıt Hamuru Üretimi ve Ağartma Teknolojisi, KTÜ Orman Fakültesi Yayınları, No: 114/13, Trabzon, 1987.
129. Yonghao, N. ve Teik, O., Laboratory Study on Bleaching Softwood Kraft Pulp by a Totally Chlorinefree Process Including the Novel Ozone Bleaching, Peer Reviewed, Tappi Journal, Vol 79: No.10, October 1996, 167-172.
130. Tappi Standarts, Official Test Methods and Provisional Test Methods, Technical Association of the Pulp and Paper Industry, Atlanta, USA, 1979.
131. Scan Test Methods, Scandinavian Pulp Paper and Board Testing Committee, Stockholm, Sweden, 1959-1973.
132. International Organization for Standardization, International Standard ISO 2470, Paper and Board- Measurement of Diffuse Blue Reflectance Factor (ISO brightness), second edition, 1977-02-15.
133. Ooi, T. ve Ni, Y., Development of an Ozone-Based TCF Sequence for Bleaching a Hardwood ALCELL® Pulp, Tappi Journal, 81(5), 1998, 255-259.
134. Gratzl, J.S., The Chemical Basis of Pulp Bleaching with Oxygen, Hydrogen Peroxide and Ozone- A Short Review, Papier 10A: V1-V8, 1995.
135. Van Heiningen, A. ve Violette, S., Selectivity Improvement During Oxygen Delignification by Adsorption of a Sugar-Based Polymer, Journal of Pulp and Paper Science, Vol.29 No.2 February 2003.
136. Linden, J. ve Ohman, L.O., Redox Stabilization of Iron and Manganese in the II Oxidation State by Magnesium Precipitates and Some Anionic Polymers, J. Pulp Paper Sci. 23(5): J193-J199, 1997.
137. Fengel, D. ve Wegener, G., Wood Chemistry, Ultrastructure Reactions, Walter de Gruyter inc., Berlin, Germany, 1989.
138. Browning, B.L., Methods of Wood Chemistry, Institute of Paper Chemistry Appleton, John Wiley & Sons, Wisconsin USA, 1967.

139. Lindholm, C.A., *Pulping Technology Lecture Notes, Vol: 1-2*, Helsinki University, Otoniemi, Finland, 1993.
140. Nimmerfroh, N. ve Suss, H.U., *Non-Chlorine Bleaching Conference Proceedings, Pulp and Paper Emerging Technologies Orlando, 1996, Paper 5-4*.
141. Homer, G. H. ve Govers, T., *TAPPI 1994 Pulping Conference Proceedings Tappi Press, Atlanta, p. 1051*.
142. Buchert, J., Teleman, A., Harjunpää, V., Tenkanen, M., Viikari, V. ve Vuorinen, T., *Effect of Cooking and Bleaching on the Structure of Xylan in Conventional Pine Kraft Pulp, Tappi J., 78(11):125-130, 1995*.
143. Jiang, Z.-H., Van Lierop, B. ve Berry, R., *Hexenuronic Acid Groups in Wood and Pulping Chemistry, Tappi J., 83(1):167, 2000*.
144. Vuorinen, T., Fagerström, P., Buchert, J., Tenkanen, M. ve Teleman, A., *Selective Hydrolysis of Hexenuronic Acid Groups and its Application in ECF and TCF Bleaching of Kraft Pulps, J. Pulp Paper Sci., 25(5), 1999, 155-162*.
145. Gemgråd, U. ve Larsson, S., *Oxygen Bleaching in the Modern Softwood Kraft Pulp-Mill, Paperi Ja Puu- Paper and Timber, 65(4), 1983, 287-290*.

ÖZGEÇMİŞ

26.03.1978 yılında Trabzon ilinde doğan Evren ERSOY KALYONCU, ilk öğrenimini 100.Yıl İlköğretim Okulu'nda, orta ve lise öğrenimini ise Trabzon Kanuni Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 1997 yılında K.T.Ü. Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği bölümüne kayıt yaptırdı ve lisans öğrenimini 2001 yılında tamamladı. Aynı yıl K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Lif ve Kağıt Teknolojisi anabilim dalında yüksek lisans öğrenimine başlayarak, Kasım 2002'de K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından araştırma görevlisi olarak atandı.

Halen yüksek lisans öğrenimine devam etmekte ve İngilizce bilmektedir.

