

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

LİF VE KAĞIT TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

**KAĞIT ÜRETİMİNDE KATYONİK POLİAKRİLAMİD/BENTONİT ESASLI
MİKROPARTİKÜL KÜMELENDİRME SİSTEMİNİN DOLGU MADDESİ
TUTUNUMU VE SÜZÜLME PROSESİNDEKİ ETKİNLİĞİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Orm. End. Müh. Orçun Çağlar KURTULUŞ

**HAZİRAN 2010
TRABZON**

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
LİF VE KAĞIT TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

KAĞIT ÜRETİMİNDE KATYONİK POLİAKRİLAMİD/BENTONİT ESASLI
MİKROPARTİKÜL KÜMELENDİRME SİSTEMİNİN DOLGU MADDESİ
TUTUNUMU VE SÜZÜLME PROSESİNDEKİ ETKİNLİĞİ

Orm. End. Müh. Orçun Çağlar KURTULUŞ

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

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 08.06.2010

Tezin Savunma Tarihi : 25.06.2010

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Sedat ONDARAL

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Mustafa USTA

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Nurettin YAYLI

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Salih TERZİOĞLU

TRABZON 2010

ÖNSÖZ

Kağıt Üretiminde Katyonik Poliakrilamid/Bentonit Esaslı Mikropartikül Kümelenendirme Sisteminin Dolgu Maddesi Tutunumu ve Süzülme Prosesindeki Etkinliğinin araştırıldığı bu çalışma K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Lif ve Kağıt Teknolojisi Anabilim Dalında yüksek lisans tezi olarak hazırlanmıştır.

Yüksek lisans danışmanlığımı üstlenerek tez konumu belirleyen, çalışmalarım süresince her türlü bilgi ve desteğini esirgemeyen Sayın Hocam Yrd. Doç. Dr. Sedat ONDARAL' a sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunarım. Ayrıca, bilgi ve tavsiyelerinden yararlandığım Sayın Prof Dr. Mustafa USTA'ya ve Yrd. Doç. Dr. Cengiz DEMİR' e teşekkürlerimi borç bilirim.

Laboratuvarım esnasında yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Evren Ersoy KALYONCU, Arş. Gör. Sevda BORAN' a ve Meryem ONDARAL' a, lisans ve yüksek lisans dönem arkadaşım Emir ERİŞİR' e ve Burak Sıtkı ARABULAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman destek ve yardımlarını esirgemeyen çok değerli aileme de sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Orçun Çağlar KURTULUŞ
Trabzon 2010

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III-V
ÖZET.....	VI
SUMMARY.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII-X
TABLolar DİZİNİ.....	XII
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XIII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Kağıt Üretiminin Elektrokinetiği	2
1.2.1. Polielektrolitlerin Kağıt Hamuru Liflerine Adsorpsiyonu	4
1.3. Kağıt Üretiminde Tutundurma	7
1.3.1. Tutunma Mekanizması	8
1.3.2. Kümelenme Sistemleri ve Mekanizmaları	9
1.3.2.1. Yük Nötralizasyonu	9
1.3.2.2. Bölgesel Polielektrolit Adsorpsiyonu ile Kümelenme (Yama Oluşumu).....	10
1.3.2.3. Polimer Köprü Oluşumu ile Kümelenme.....	11
1.3.2.4. Kompleks Kümelenme Mekanizmaları	12
1.3.2.4.1. İkili Polimer Kullanımı ile Kümelenme	13
1.3.2.4.2. Ağ Şeklinde (Network) Kümelenme.....	13
1.3.2.4.3. Nano ya da Mikro Kümelenme.....	13
1.3.2.4.3.1. Mikropartiküller.....	15
1.3.2.4.3.1.1. Silika.....	16
1.3.2.4.3.1.2. Bentonit.....	18
1.3.2.4.3.1.3. Mikropolimerler.....	21
1.3.2.4.3.2. Tutunmayı Etkileyen Faktörler.....	22
1.3.2.4.3.2.1. Hidrodinamik Etkiler.....	22

1.3.2.4.3.2.2.	Küme Sağlamlığı.....	23
1.3.2.4.3.2.3.	Dozajlama Süresi.....	23
1.3.2.4.3.2.4.	Karıştırma.....	24
1.3.2.4.3.3.	Ticari Mikropartikül Sistemleri.....	24
1.3.2.4.3.3.1.	Nalco Ultra POSITEK.....	24
1.3.2.4.3.3.2.	CIBA Hydrocol.....	24
1.3.2.4.3.3.3.	CIBA Telioform.....	25
1.3.2.4.3.3.4.	KemForm.....	25
1.3.2.4.3.3.5.	Eka Compozil.....	26
1.3.2.4.3.3.6.	Hydrozil.....	26
1.3.2.4.3.3.7.	Buckman Mosaic.....	26
1.4.	Kağıt Üretiminde Su Uzaklaştırma (Süzülme) Prosesi.....	27
1.4.1.	Lif-Su İlişkisi.....	27
1.4.2.	Kağıt Üretiminde Süzülme Sistemi.....	28
1.4.2.1.	Kağıt Üretiminde Süzülmeyi Etkileyen Faktörler.....	33
1.4.2.1.1.	Süzülmeyi Sağlayan Kuvvetler.....	33
1.4.2.1.2.	Süzülme Direncini Etkileyen Faktörler.....	34
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	36
2.1.	Kullanılan Materyaller	36
2.2.	Metotlar	37
2.2.1.	Liflerin CMC ile Modifikasyonu.....	37
2.2.2.	Liflere PCC Tutunumu.....	38
2.2.3.	Serbestlik Derecesinin Belirlenmesi.....	39
2.2.4.	Süzülme Deneyi.....	40
2.2.5.	Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri.....	40
3.	BULGULAR.....	41
3.1.	KPAM/Bentonit Sistemi ile PCC Tutunumuna İlişkin Bulgular.....	41
3.1.1.	Süspansiyon Karıştırma Hızının PCC Tutunumu Üzerine Etkisi.....	43
3.1.2.	Liflerin Serbestlik Derecesinin PCC Tutunumuna Etkisi.....	43
3.1.3.	KPAM ve Bentonik Konsantrasyonunun PCC Tutunumuna Etkisi.....	45

3.1.4.	CMC ile Lif Yüzeyinin Modifikasyonunun PCC Tutunumuna Etkisi.....	47
3.2.	KPAM/Bentonit Sistemi İle Gerçekleşen Lif Süspansiyonun Süzülmesine İlişkin Bulgular.....	47
3.2.1.	Serbestlik Derecesinin Süzülme Prosesine Etkisi.....	47
3.2.2.	Bentonit Konsantrasyonunun Süzülme Prosesine Etkisi.....	48
3.2.3.	KPAM konsantrasyonunun farklı °SR'ne sahip liflerden hazırlanan lif-PCC süspansiyonunun süzülmesinde etkisi....	50
3.2.4.	KPAM ve Bentonit Konsantrasyonlarının Süzülme Prosesine Etkisi.....	53
3.2.5.	Karıştırma Hızının Süzülme Prosesine Etkisi.....	56
3.2.6.	CMC ile Lif Yüzeyinin Modifikasyonunun Süspansiyonun Süzülme Özelliğine Etkisi.....	59
3.3.	KPAM/Bentonit Kümeleme Sistemi ile Lifler Üzerine Tutunan PCC Kümelerinin SEM Fotoğrafları.....	61
4.	TARTIŞMA.....	67
4.1.	KPAM/BENTONİT Kümelenme Sistemi ile PCC Tutunumu	67
4.1.1.	Karıştırma Hızının ve Süresinin PCC Tutunumuna Etkisi....	67
4.1.2.	Liflerin Serbestlik Derecesinin PCC Tutunumuna Etkisi...	70
4.1.3.	KPAM ve Bentonit Konsantrasyonlarının PCC Tutunumuna Etkisi.....	70
4.1.4.	Lif Modifikasyonunun PCC Tutunumuna Etkisi.....	71
4.2.	KPAM/BENTONİT Kümelenme Sistemi ile Lif-PCC Süspansiyonunun Süzülme Özellikleri.....	73
4.2.1.	KPAM ve Bentonit İlave Miktarlarının Süzülme Üzerine Etkisi.....	73
4.2.2.	Karıştırma Hızının Süzülme Prosesi Üzerine Etkisi.....	74
4.2.3.	Lif Modifikasyonunun Süzülme Prosesi Üzerine Etkisi.....	74
5	SONUÇLAR.....	76
6	ÖNERİLER	78
7	KAYNAKLAR	79
ÖZGEÇMİŞ		

ÖZET

Bu çalışmada katyonik poliakrilamid (KPAM)/Bentonit kümeleme sisteminin kağıt üretiminde PCC tutunumu ve lif süspansiyonunun süzülmesindeki performansı incelenmiştir. Lif-PCC süspansiyonunun karıştırma hızının artması durumunda hem PCC tutunumunun hem de süspansiyonun süzülme özelliğinin olumsuz yönde etkilendiği tespit edilmiştir. Bu durum artan hızla birlikte şiddetli hidrodinamik kuvvetlerin bentonitte tabaka ayrılmasına neden olması ve buna ilaveten KPAM transferi ile PCC kümelerinin lif yüzeyinden ayrılmasından kaynaklanmaktadır.

İlave edilen kimyasal miktarı dikkate alındığında artan bentonit konsantrasyonlarında daha yüksek PCC tutunumu sağlandığı, yüksek konsantrasyonlardaki KPAM ilavesinde ise süspansiyon bileşenlerinin ve bentonitin KPAM ile kaplanarak tekrar kümelenmenin azaltıldığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte artan kimyasal konsantrasyonu ile lif-PCC süspansiyonunun süzülme prosesinin olumlu etkilendiği bulunmuştur.

Lif yüzeyinde bulunan karboksil gruplarının sayısının yani yük yoğunluğunun CMC ile modifiye edilerek artırılmasının PCC tutunumuna katkı sağladığı ancak bu katkının ilave edilen kimyasal miktarı ve yüzey modifikasyon oranına bağlı olarak değiştiği tespit edilmiştir. Diğer taraftan modifikasyon işleminin süzülme bir miktar yavaşlattığı ancak bu durumun ilave kimyasallarla kolaylıkla giderilebileceği ortaya konmuştur.

Anahtar Kelimeler: Mikropartikül kümelendirme sistemi, Tutundurma, Süzülme prosesi, KPAM, bentonit.

SUMMARY

The Efficiency of Cationic Polyacrylamide/Bentonite Flocculation System on Filler Retention and Dewatering Process in Papermaking

In this study, the performance of cationic polyacrylamide (KPAM)/bentonite flocculation system on retention of precipitated calcium carbonate (PCC) and dewatering process of fibre-PCC suspension was investigated. As a result of study, the increase in mixing speed caused to decrease in PCC retention and drainage of suspension. It was due to the fact that the delamination of bentonite at higher hydrodynamic forces and transfer of KPAM to bentonite resulted in detachment of PCC aggregates from the fibre surfaces.

It was found that the PCC retention increased with increasing bentonite addition and however, at higher KPAM addition, retention decreased because the excess KPAM adsorbed to bentonite resulting in the stabilization of bentonite and decreased its ability to form bridge between PCC particles and fibres. Additionally, dewatering was improved when KPAM and bentonite addition increased.

It was also found that with increasing charged carboxyl groups on the fibre surface via CMC modification promoted PCC retention but that is significantly affected with KPAM and bentonite concentration in the suspension and surface modification degree of fibre. On the other hand, the CMC modification of fibre slightly decreased dewatering properties of fibre-PCC suspension. However, it is also showed that that was easily compensated with increasing chemical concentrations

Key Words: Microparticle flocculation system, retention, dewatering, KPAM, Bentonite

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Negatif yüklü partikül etrafında oluşan iyon dağılımı ve elektriksel çift tabakanın şematik gösterimi.....	3
Şekil 2. Farklı elektrolit konsantrasyonlarında P-DADMAC adsorpsiyonu gösteren ağartılmış yumuşak odun kraft hamurunun yük oranı (lif yüzeyine adsorplanan polimer yükü/lifin toplam yükü)	5
Şekil 3. Düşük (a) ve yüksek (b) elektrolit konsantrasyonunda polielektrolit adsorpsiyonunun şematik gösterimi	6
Şekil 4. Lineer bir polimerin yüzeydeki konformasyonu.....	6
Şekil 5. Yük nötralizasyonu ile gerçekleşen kümelenme.....	10
Şekil 6. Bölgesel polielektrolit adsorpsiyonu ile kümelenme.....	11
Şekil 7. Partiküller arasında köprü oluşumu ile kümelenme.....	12
Şekil 8. Katyonik polimerin ilk adsorblanması ve bağlanma kümelenmesi, karıştırma işleminden sonra anyonik mikropartikül ile tekrar kümelenmeyi gösteren şema	15
Şekil 9. Tipik silika partikülleri.....	17
Şekil 10. Partiküllerin silika ile kümelenmesi.....	18
Şekil 11. Bentonit partikülünün temel bileşeni olan montmorillonitin düz yapısı..	18
Şekil 12. Genel olarak bentonit yapısı.....	21
Şekil 13. Yeni mikropolimer teknolojisinin şematik gösterimi.....	22
Şekil 14. Süzülme ve Yığılma Mekanizmaları.....	29
Şekil .15 Kağıt kalınlığı boyunca liflerin düzenlenme şekilleri.....	30
Şekil 16. Tabla silindirleri ve foillerde basınç vakum profilleri.....	33
Şekil 17. PCC tutunumunun hesaplamasında kullanılan PCC miktarına karşılık gelen EDTA tüketimini gösteren standart grafik.....	39
Şekil 18. Serbestlik Test Aygıtı (Schopper Aleti).....	40
Şekil 19. Farklı karıştırma hızlarında PCC tutunumu.....	41
Şekil 20. Farklı serbestlik derecelerine sahip lifler üzerine PCC tutunumu.....	43
Şekil 21. KPAM ve bentonit konsantrasyonunun maksimum noktada PCC tutunumu üzerine etkisi.....	44
Şekil 22. 10 mg/g CMC ile modifiye edilmiş lifler üzerine PCC tutunumu.....	45

Şekil 23.	40 mg/g CMC ile modifiye edilmiş lifler üzerine PCC tutunumu.....	46
Şekil 24.	22, 46, 60 °SR'ne sahip lif süspansiyonlarının sadece kümeleyici kimyasal madde ilavesi ile süzülmesine ait değerler.....	47
Şekil 25.	Lif-PCC süspansiyonunun 0.5 mg/g KPAM ve 0.5 mg/g bentonit ilavesiyle gösterdiği süzülme değerleri.....	48
Şekil 26.	Lif-PCC süspansiyonunun 0.5 mg/g KPAM ve 10 mg/g bentonit ilavesiyle gösterdiği süzülme değerleri.....	49
Şekil 27.	Lif-PCC süspansiyonunun 0.5 mg/g KPAM ve 15 mg/g bentonit ilavesiyle gösterdiği süzülme değerleri.....	50
Şekil 28.	22 °SR'ne sahip lifler ile hazırlanan süspansiyonun süzülme değerler.	51
Şekil 29.	46 °SR'ne sahip lifler ile hazırlanan süspansiyonun süzülme değerleri	52
Şekil 30.	60 °SR'ne sahip lifler ile hazırlanan süspansiyonun süzülme değerleri	53
Şekil 31.	0.5 mg/g KPAM ve farklı bentonit ilavelerinde süzülme sırasında kaydedilen süzülme hacmi ve süresi değerleri.....	54
Şekil 32.	2 mg/g KPAM ve farklı bentonit ilavelerinde süzülme sırasında kaydedilen süzülme hacmi ve süresi değerleri.....	55
Şekil 33.	8 mg/g KPAM ve farklı bentonit ilavelerinde süzülme sırasında kaydedilen süzülme hacmi ve süresi değerleri.....	56
Şekil 34.	Farklı karıştırma hızlarında lif-PCC süspansiyonunun süzülme değerleri.....	57
Şekil 35.	Farklı karıştırma hızlarında lif-PCC süspansiyonunun süzülme değerleri.....	57
Şekil 36.	0.5 mg/g KPAM ilavesiyle gerçekleşen süzülme değerleri.....	58
Şekil 37.	Farklı yüzey yüküne sahip lifler ile hazırlanan lif-PCC süspansiyonunun süzülme değerleri.....	59
Şekil 38.	Farklı yüzey yüküne sahip lifler ile hazırlanan lif-PCC süspansiyonunun süzülme değerleri.....	60
Şekil 39.	Farklı yüzey yüküne sahip lifler ile hazırlanan lif-PCC süspansiyonunun süzülme değerleri.....	61
Şekil 40.	Modifikasyonsuz dövülmemiş lif üzerine 2 mg/g KPAM ve 15 mg/g bentonit ilaveleriyle sağlanan PCC tutunumu (x2500 büyütme).....	62
Şekil 41.	10 mg/g CMAC ile modifiye edilmiş dövülmemiş lif üzerine 2 mg/g KPAM ve 15 mg/g bentonit ilaveleriyle sağlanan PCC tutunumu (x2500 büyütme).....	62
Şekil 42.	40 mg/g CMAC ile modifiye edilmiş dövülmemiş lif üzerine 2 mg/g KPAM ve 15 mg/g bentonit ilaveleriyle sağlanan PCC tutunumu(x2500 büyütme).....	63
Şekil 43.	Modifiye edilmemiş 60 °SR'ne sahip lif üzerine 2 mg/g KPAM ve 15 mg/g bentonit ilaveleriyle sağlanan PCC tutunumu (x2500 büyütme).....	63

Şekil 44.	Modifiye edilmemiş 60 °SR'ne sahip lif üzerine 2 mg/g KPAM ve 15 mg/g bentonit ilaveleriyle sağlanan PCC tutunumu (x3500 büyütme).....	64
Şekil 45.	4 mg/g CMC ile modifiye edilmiş 60 °SR'ne sahip lif üzerine 2 mg/g KPAM ve 15 mg/g bentonit ilaveleriyle sağlanan PCC tutunumu (x2500 büyütme).....	64
Şekil 46.	4 mg/g CMC ile modifiye edilmiş 60 °SR'ne sahip lif üzerine 2 mg/g KPAM ve 15 mg/g bentonit ilaveleriyle sağlanan PCC tutunumu (x3500 büyütme).....	65
Şekil 47.	7,6 mg/g CMC ile modifiye edilmiş 60 °SR'ne sahip lif üzerine 2 mg/g KPAM ve 15 mg/g bentonit ilaveleriyle sağlanan PCC tutunumu (x2500 büyütme).....	65
Şekil 48.	7,6 mg/g CMC ile modifiye edilmiş 60 °SR'ne sahip lif üzerine 2 mg/g KPAM ve 15 mg/g bentonit ilaveleriyle sağlanan PCC tutunumu (x3500 büyütme).....	66
Şekil 49.	Lif üzerine tutunan partikülün liften uzaklığına bağlı olarak yüzeyden ayrılması.....	68
Şekil 50.	Bentonitin tabaka ayrılması nedeniyle lif yüzeyinden PCC' nin uzaklaşması	68
Şekil 51.	KPAM'ın PCC üzerinden bentonite transferi ve bentonitin PCC' den ayrılması.....	69
Şekil 52.	KPAM'in iki yüzey arasındaki konformasyonel değişimi.....	69
Şekil 53.	pH 9.1 de gerçekleştirilen dövülmemiş lif üzerine KPAM adsorpsiyonu deneyleri	71
Şekil 54.	pH 9.1 de gerçekleştirilen modifiye edilmiş dövülmemiş lif üzerine KPAM adsorpsiyonu deneyleri	72

TABLULAR DİZİNİ

	Sayfa No
Tablo 1. Mikropartikül tutundurma sistemlerinin tipik kombinasyonları.....	16
Tablo 2. Bentonit gruplarında kimyasal bileşim.....	19
Tablo 3. Kağıt sanayinde kullanılan bentonite ait fiziksel ve kimyasal özellikler	20
Tablo 4. Dolgu maddesini selüloz yüzeyinden ayıran makaslama kuvveti.....	23
Tablo 5. Megafill 2000'e ait fiziksel ve kimyasal özellikler.....	36
Tablo 6. Fennopol K 7400 R' e ait özellikler.....	37
Tablo 7. Hydrocol OB' e ait özellikler	37

SEMBOLLER DİZİNİ

CMC	: Karboksi Metil Selüloz
KPAM	: Katyonik poliakrilamid
P- DADMAC	: Poli-diallildimetilenamonyum klorür
PAM	: Poliakrilamid
PCC	: Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat
PEI	: Polietilenimin
PEO	: Polietilen oksit
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
°SR	: Schopper Derecesi

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Kompozit bir malzeme olan kağıt biyolojik, sentetik ve inorganik esaslı maddelerden meydana gelmektedir. Odundan elde edilen lifler ve lifsel kırıntılar, inorganik ve organik dolgu maddeleri, doğal ve sentetik polimerler ile özel amaçlarla ilave edilen kimyasal maddeler kağıdın yapısını oluşturmaktadır. Kullanılan bu maddelerin kağıt içerisinde tutundurulması hem kağıdın özellikleri hem de kalitesi bakımından son derece önemlidir. Ayrıca kağıdın maliyeti açısından da kağıdın bileşenlerinin maliyeti büyük önem taşımaktadır. Bununla birlikte tutundurma performansının artması özellikle elek altına süzülen beyaz suyun tekrardan kullanımını mümkün kıldığı için fabrikanın kirlilik yükünü ve su gereksinimini azaltmaktadır. Bu amaçla çok farklı kağıt türleri için farklı sistemlere sahip tutundurucu kimyasallar yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Tutundurucu kimyasallar kağıt bileşenlerinin kümelenmesi esasına dayanmaktadır (Gess, 1998).

Kağıt yapım prosesinde kağıt makinası ıslak partisinde su uzaklaştırma prosesi kağıt yapımında bulunan diğer fazlardan çok daha fazla oranda araştırma ve çalışmaya konu olmuştur. Bunun başlıca sebebi ise kağıdın üretimi sırasında kağıt strüktürünün düzgünlüğünün, üretim yapıldığı kağıt makinası işlem hızının ve üretimde kullanılan ekipman ve tekniklerin karmaşıklığı ile birlikte direkt olarak ıslak bölgede uzaklaştırılan su miktarına bağlı olmasıdır. Kağıt süspansiyonu içerisine ilave edilen kümelendirici maddeler süzülme prosesine ciddi derecede etki etmektedir. Kümelenme meydana geldiğinde sıvı faz (serbest su) oluşan bu kümelerin etrafından akışa geçer ve formasyon keçesinden hızlı bir şekilde süzülür. Kümelendirici maddeler aynı zamanda lif üzerinde bulunan kırıntı materyallere de adsorbe olarak tutunurlar. Böylece serbest bir şekilde sistemde hareket ederek lif keçesinde bulunan boşluk ya da yarıkları kapatmayarak sıvı fazın süzülmesini kolaylaştırırlar (Unbehend, 1992).

Polielektrolitler özellikle kağıt üretimi ve atık su muamelesi gibi birçok endüstriyel uygulamalarda süspansiyonun kümelendirilmesi ve stabilize edilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Kağıt üretiminde polielektrolitler lif ve kırıntı materyali (dolgu maddesi ve lifsel kırıntı) kümeleyerek elek gözeneklerinden küçük boyuta sahip kırıntı materyalin

safiha içerisinde tutundurulması amacıyla ilave edilmektedir. Yüksek hidrodinamik kuvvetlere neden olan artan makine hızı, kimyasalların çok fazla oranda kullanılması, fabrika atık suyunun minimize edilmesi gibi etmenler yeni tutundurma sistemlerine yönelik araştırmaların yoğunlaşmasına neden olmuştur. Tutundurma sistemleri arasında lif süspansiyonuna katyonik polielektrolit ve mikropartiküllerin ardı sıra ilave edildiği mikropartikül tutundurma sistemi geliştirilmiş ve yaygın bir şekilde kullanım alanı bulmuştur. Bu sistem daha iyi materyal tutunumu ve formasyonu, daha iyi dayanım özellikleri ve kapalı beyaz su sistemi için yüksek performans sağlamaktadır. Mikropartikül tutundurma sistemi için kabul edilen genel mekanizma katyonik polielektrolitin lif ve kırıntı materyal üzerine adsorplanarak küme oluşumu sağlaması, sonrasında yüksek makaslama kuvvetleri ile kümelerin dağıtılması ve ardından anyonik bir mikropartikül ile dağılan kümelerin tekrardan kümelendirilmesidir. Mikropartikül tutundurma sisteminin performansı hidrodinamik kuvvetlerin büyüklüğü, süspansiyonun türbülansa maruz kalma süresi, pH, polimer ve anyonik mikropartiküllerin özellikleri, bu maddelerin ilave miktarları ve benzeri parametrelere bağlıdır (Simola, 2009).

Literatürde özellikle mikropartikül kümelenme sisteminde hidrodinamik kuvvetlerin ve ilave edilen kimyasalların özellikleri ve konsantrasyonlarının kırıntı materyal tutunumu üzerine etkisi hakkında deneysel çalışmalar mevcut olmasına rağmen kullanılan liflerin yüzey yük yoğunluğu ve serbestlik derecesinin hem dolgu maddesi tutunmasına hem de kümelenme ile gerçekteşecek olan süzülme değerlerine etkisine yönelik çalışma bulunmamaktadır. Gerçekteşirilen bu çalışmada KPAM/Bentonit mikropartikül kümelenme sisteminin hem çöktürölmüş kalsiyum karbonatın (PCC) tutundurulması hem de lif-PCC süspansiyonunun elek üzerinde süzölmesi üzerine etkisi incelenmiştir. Çalışmada karboksi metil selölöz (CMC) ile lif yüzey yükünün değiştirilmesi ve liflerin sahip olduğu serbestlik derecesinin etkisi yanında genel olarak karıştırma hızı, karıştırma süresi, ilave kimyasal maddelerin konsantrasyonu gibi parametreler de araştırılmıştır.

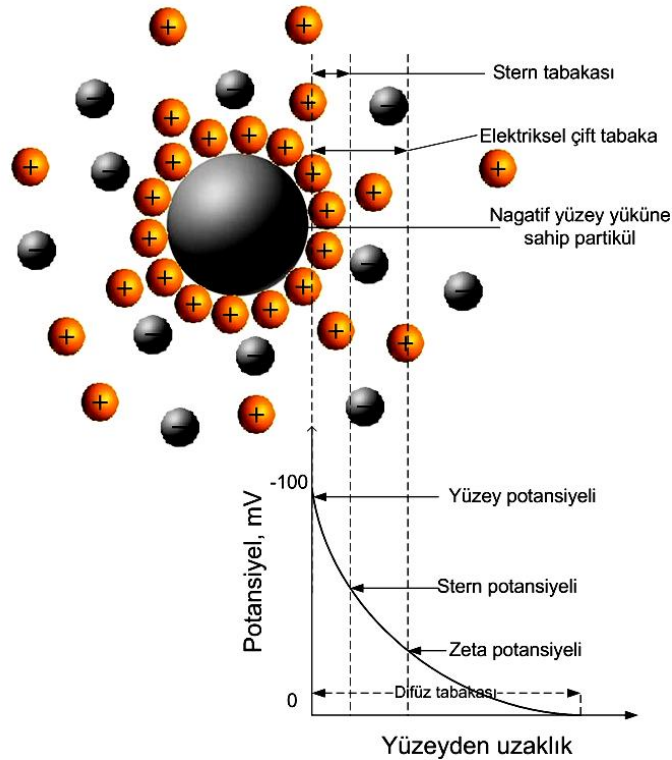
1.2. Kağıt Üretiminin Elektrokinetiği

Kağıt üretiminde, sulu lif süspansiyonunun oluşturduğu kolloidal sistemler kullanılan hammaddeden ortaya çıkan çözünmüş kolloidal madde (ÇKM) fraksiyonuna

ilaveten lif ve lifsel kırıntılar, dolgu maddesi ve pigmentler, doğal ve sentetik ilave maddelerini içermektedir (Lancaster, 1998). Bu maddelerin elektrokinetiğini anlamak kağıt üretiminde gerçekleştirilen tutunma, süzülme, iç yapıştırma işlemlerinin ve sağlamlık veren maddelerin kontrol edilmesi açısından son derece önemlidir (Ondaral, 2007).

Kolloidal sistemde partiküller arasında birçok itme ve çekme kuvvetleri mevcuttur. Bu kuvvetler partiküllerin yüzey özelliklerine, yüzey yüküne ve çarpışma frekansına bağlıdır. Bunlar arasında en iyi bilinen kuvvetler, elektrostatik kuvvetler, van der Waals kuvvetleri, adsorplanan moleküller arasında oluşan etkileşimler ve hidrodinamik kuvvetlerdir (Eklund ve Lindström, 1991; Ondaral, 2007).

Partiküllerin yüzeyinde bulunan yükler, yüzeydeki iyonik grupların disosiyasyonu olmasından, yüklü iyonların yüzeye adsorplanmasından, kristal kafesteki izomorfik yer değiştirmeden ya da yüzey gruplarının asit-baz dengesinden kaynaklanabilir. Yüklü bir yüzey, iyon içeren suya sokulduğu zaman yüzey etrafında Şekil 1'de görüldüğü gibi elektriksel çift tabaka meydana gelir (Lindström, 1996; Ondaral, 2007).



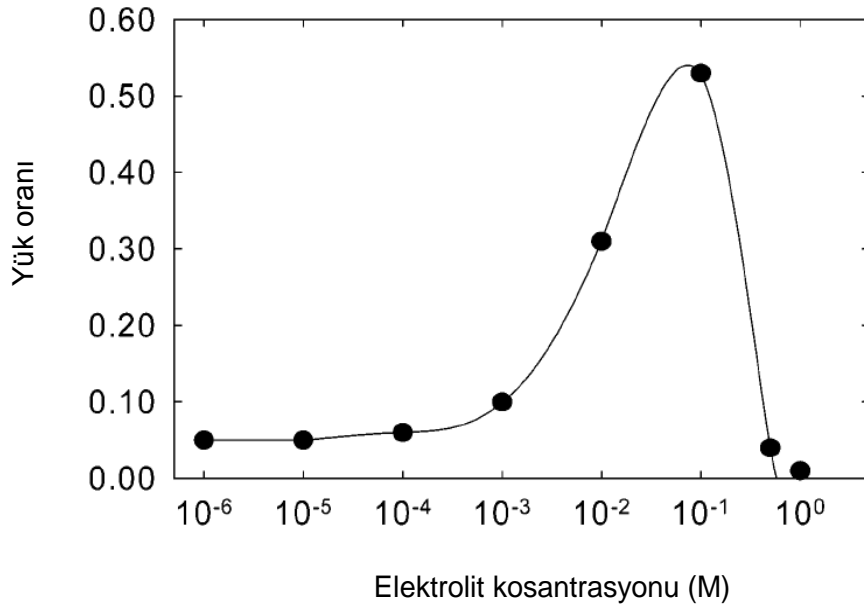
Şekil 1. Negatif yüklü partikül etrafında oluşan iyon dağılımı ve elektriksel çift tabakanın şematik gösterimi (URL-1).

Sistem her zaman elektronegatiflik oluşturmak için çaba sarf eder. Bu nedenle, dış tarafta yüzey yükünü dengelemek için bir iyon dağılımı meydana gelmektedir. Negatif yüklü yüzey, pozitif iyonları kendine çekerken aynı yüke sahip negatif iyonları iter. Yüzeye yakın olan pozitif yüklü tabaka “*stern tabakası*” olarak adlandırılmaktadır. Difüz tabakasında ise yüzeye olan mesafe arttıkça iyon konsantrasyonu azalmaktadır. Difüz tabakasının ötesinde iyon yoğunluğu eşit hale gelir. Stern tabakası ile zıt yüklü iyonların dağılımı gösterdiği difüz tabakası “*difüz elektriksel çift tabakayı*” oluşturmaktadır (Winters, 1998; Ondaral, 2007).

1.2.1. Polielektrolitlerin Kağıt Hamuru Liflerine Adsorpsiyonu

Hamur süspansiyonu içerisindeki maddeler (lif, dolgu maddesi, sentetik ve doğal polimerler ve diğer kimyasallar) arasında yukarıda belirtilen elektrostatik ve van der Waals etkileşimlerinin yanında hidrojen bağı oluşumuna dayalı etkileşimler de meydana gelir. Hidrojen bağları; hidroksil, karboksil, amin ve amid gruplarının asidik hidrojeniyle karbonil, eter veya hidroksil gruplarının bazik oksijeni ve amin ve amid gruplarının bazik azotu arasında meydana gelmektedir. Bu oluşum selüloz, hemiselüloz ve nişasta birimleri arasında meydana geldiği gibi hamur süspansiyonuna ilave edilen polimer, boya v.b. kimyasal maddeler ile kağıt bileşenleri arasında da meydana gelebilir (Norell vd., 1999; Ondaral, 2007).

Selülozik lifler, elde edildiği kaynak ve yöntem nedeniyle sahip olduğu farklılığın yanı sıra kaba ve gözenekli yapısı nedeniyle de polimerlerin lif yüzeyine adsorpsiyonu oldukça karmaşıktır (Horvath, 2006). Yapılan çalışmalarda, liflerin ~75 nm makro gözeneklere ve ~4 nm mikro gözeneklere (Alince ve van de Ven, 1997), ortalama olarak da 30-40 nm gözeneklere sahip olduğu (Duchasne ve Daniel, 1999; Anderson vd., 2003) belirlenmiştir. Liflerin yapısının gözenekli olmasından dolayı, polimerlerin buralara penetre olması adsorpsiyonu ciddi derecede etkilemektedir. Düşük molekül ağırlığına sahip polielektrolitler lifin hücre çeperi boşluklarından içeri girebilirken, yüksek molekül ağırlığına sahip polielektrolitler sadece yüzeyde bulunan negatif yüklerle etkileşime girerler. Bu nedenle, düşük molekül ağırlığına sahip polimerler lifler tarafından daha fazla tüketilir (Wagberg ve Hägglund, 2001; Wagberg vd., 2007; Ondaral, 2007).

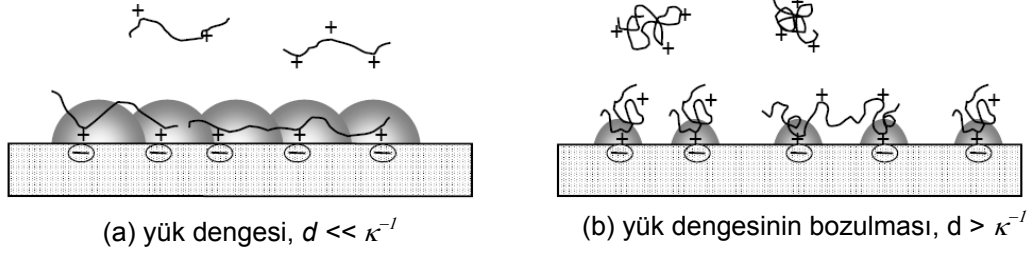


Şekil 2. Farklı elektrolit konsantrasyonlarında P-DADMAC adsorpsiyonu gösteren ağartılmış yumuşak odun kraft hamurunun yük oranı (lif yüzeyine adsorplanan polimer yükü/lifin toplam yükü) (Horwath vd., 2006).

Adsorpsiyon teorilerinde belirtildiği üzere, elektrolit konsantrasyonu polielektrolitlerin lif yüzeyine adsorplanmasında belirleyici faktörlerdendir. Şekil 2' de gösterildiği gibi, P-DADMAC' ın (9,2 kD) ağartılmış kraft hamuru üzerine adsorpsiyonu farklı elektrolit konsantrasyonlarında incelendiğinde, adsorplanan polielektrolit miktarının 0,1 M elektrolit konsantrasyonuna kadar arttığı görülmektedir. Bu noktadan itibaren, elektrolitler yükleri perdelemeye başladığından adsorplanan polimer miktarında azalma gerçekleşmiştir (Horvath vd., 2006, Ondaral, 2007).

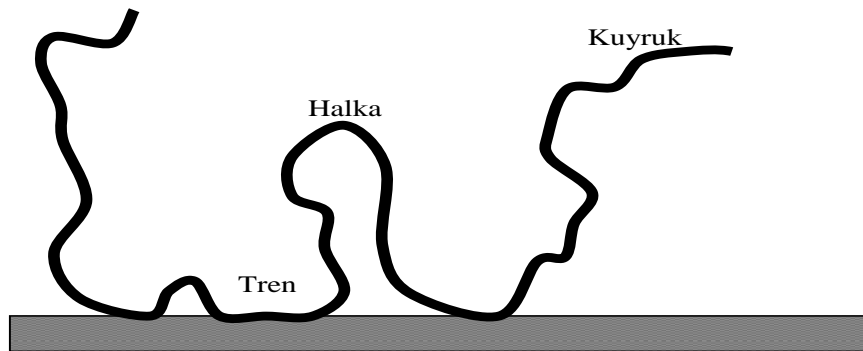
Bununla birlikte, lifin sahip olduğu yük yoğunluğu da polimer adsorpsiyonuna etki etmektedir. Yük yoğunluğu arttıkça lif üzerindeki yükler arası mesafenin azalması ve elektrolit ilavesi nedeniyle elektriksel çift tabaka kalınlığının daralması, polimer ile yüzey arasındaki stokiyometri oranını etkileyecektir. Şekil 3' de gösterildiği gibi elektrolit konsantrasyonu arttıkça çift tabaka kalınlığı (κ^{-1}) azalacaktır ve sonuçta, yükler arası mesafe (d), κ^{-1} değerini aşacaktır. Ayrıca, elektrolitler tarafından kapatılan polielektrolit iskeleti üzerindeki yükler arasındaki zincir içi itmenin azalmasından dolayı polielektrolit yumaklaşarak boyutunu azaltır. Polielektrolit yükleri ve lif yüzeyindeki yükler ayrı yükler gibi hareket eder ve adsorpsiyon 1:1 stokiyometrisinden sapar. Ayrıca polimerin boyutunun azalması ile polimerin liflerin gözeneklerinden girme olasılığı da artacaktır. Bu

durum düşük molekül ağırlığına sahip polimerler için geçerlidir. Büyük polimerler yumak haline gelse bile boyutları bu gözeneklerin boyutlarından daha fazla küçülemez (Horwath vd., 2006; Ondaral, 2007).



Şekil 3. Düşük (a) ve yüksek (b) elektrolit konsantrasyonunda polielektrolit adsorpsiyonunun şematik gösterimi (Horwath vd., 2006).

Lineer bir katyonik polielektrolit negatif yüke sahip bir yüzeye düz ya da kıvrılmış bir şekilde adsorbe olur. Yüze adsorplanan polimer kısmı “tren”, çözelti içerisine uzanan ve tekrar yüze adsorplanan kısmı “halka” ve çözelti içine uzanan polimer uçları da “kuyruk” olarak adlandırılmaktadır (Şekil 4). Polielektrolitin yük yoğunluğundaki artış ve çözeltinin düşük iyonik kuvvete sahip olması, ana zincir boyunca elektrostatik itmeyi artıracığından polielektrolitin düz bir şekil almasına neden olur. Böylece “tren” olarak ifade edilen adsorplanma şeklini daha baskın hale getirir. Çözeltinin sahip olduğu iyonikliğin artması polimer parçaları arasındaki ve polimer parçaları ile yüzey arasındaki etkileşimin azalmasına neden olacağından polimer konformasyonunu daha halkalı hale getirir. Ayrıca polimer yükünün azalması ve molekül ağırlığının artması halka oluşumunu arttırmaktadır (Sennerfors, 2002; Ondaral, 2007).



Şekil 4. Lineer bir polimerin yüzeydeki konformasyonu (Ondaral, 2007).

Yüksek yük yoğunluklu polielektrolitlerin tren konformasyonlarının fazla olması düşük yük yoğunluklu polielektrolitlerden daha az miktarda adsorplanmasına neden olmaktadır. Adsorplanan polielektrolit miktarı polielektrolitin yükü artıkça artar. Bunun nedeni, yüzeyin elektrostatik çekiciliğinin artmasıdır. Ancak, yük yoğunluğunun çok artması ile yüzey yükünün kapatılması için gereken polielektrolit miktarı azalacaktır. Bir başka deyişle adsorplanan polielektrolit miktarının belirli bir yük miktarı için maksimum noktası vardır (van de Steeg vd., 1992; Ondaral, 2007).

Polidispers bir polimerin adsorpsiyonunda, öncelikle düşük molekül ağırlığına sahip fraksiyonu yüzeye adsorbe olur. Yüksek molekül ağırlığına sahip polimerlerin adsorpsiyonu daha yavaş olmasına rağmen sistem içinde entropideki artıştan dolayı düşük molekül ağırlıklı polimerler ile yer değiştirir. Bununla birlikte, kopolimerlerin zincir bileşimi ve dolayısıyla da yüklerin dağılımı adsorpsiyona önemli derecede etki etmektedir. Yüksek çekiciliğe sahip bileşenden fazla orana sahip polimerler tercihli olarak yüzeye adsorbe olurlar (Fleer et al, 1993; Ondaral, 2007).

1.3. Kağıt Üretiminde Tutundurma

Genel olarak lif süspansiyonunun formasyon keçesi veya lif keçesi boyunca filtrasyon işlemi ile süzülmesi sırasındaki tutundurma işleminin kağıt makinası üzerinde süzme prosesine ait olduğu kabul edilmektedir. Kağıt üretim prosesinde yüksek verimliliğin sağlanması için iyi bir tutundurma oldukça önemlidir. Çünkü iyi bir tutundurma sistemi kağıt üretim prosesinde son ürün kalitesinde olduğu kadar kullanılan malzeme ve üretim maliyetleri üzerinde de geniş bir etkiye sahiptir. Kağıt üretiminde düşük oranda gerçekleşen tutunma aşağıda belirtilen birçok soruna neden olabilir:

- Düşük oranda gerçekleşen verimlilik,
- Kağıt üretiminde prosesler arasında artan ek birikinti materyaller,
- Daha yüksek malzeme maliyeti,
- Hamurun yıkanması ve benzer işlemler için gerekli sürenin normalden daha uzun olması,
- Yıkamaya bağlı olarak artan oranda su kullanımı ve aynı derecede artan atık su oranı.

Kağıt üretim prosesinde tutundurmayı arttırmak amacıyla kullanılan tutundurma maddeleri kağıt makinasında verimliliği arttırmaktadır. Bununla birlikte, kullanılan tutundurma maddeleri daha iyi bir süzülme için süzülme süresinde ciddi bir hız artışına olanak sağlar. Konsantrasyonu yüksek olan dolgu maddeleri ve kırıntı materyallerin ıslak bölgedeki sirkülasyonlardan meydana gelen kağıt kopmalarını ve birikinti materyallerin miktarını azaltır. Bu sayede, tutunumla birlikte dolgu maddesi ve diğer ilave maddelerin etkin kullanımıyla lif süspansiyonunun maliyeti azalmaktadır (Simola, 2009).

1.3.1. Tutundurma Mekanizması

1970 li yılların başlarında ortaya çıkan alkali kağıt yapımından beri kırıntı materyal (lifsel kırıntı ve dolgu maddeleri) tutunumunu arttırmak için birçok yeni kimyasal ve ilave sistemleri geliştirilmiştir. Alkali ortamda kağıt yapımı asidik ortamdaki kağıt yapımından hem mekanik olarak hem de geliştirilmiş kimyasal mekanizmalar bakımından önemli oranda farklılık göstermektedir. Artan oranda geri dönüşümden kazanılan lifler ve taze su kullanımının azaltılması gibi son trendler, sistemlerde çok daha yüksek oranda çözünmüş ve asılı materyaller sağlamaktadır. Bu sistemler ciddi derecede yüksek iletkenlikle karakterize edilmektedir. Sonuç olarak alkali ve yüksek iletkenliğe sahip sistemlerde maksimum tutunmaya ulaşmak için farklı uygulamalara gereksinim duyulmaktadır (Lancaster, 1998).

Kağıt ürünü içerisindeki değişik bileşenlerin tutunması genel olarak kimyasal tutunma, mekanik tutunma ya da bu iki mekanizmanın kombinasyonu ile sağlanmaktadır. Çözünmüş olarak sistemde bulunan materyaller, adsorbsiyon ya da kimyasal bağlanma ile asılı halde duran katı maddelere tutundurulabilirken, asılı halde duran katı fraksiyonlar ise mekanik filtrasyon ya da çöktürme vasıtasıyla liflerle bağlanarak sistemde tutundurulurlar. Bu olay, partiküller arasındaki çekici ya da itici kuvvetlerden bağımsız olarak belirli bir dereceye kadar gerçekleşir. Kırıntı fraksiyonunu oluşturan partiküllerin (inorganik dolgu maddeleri ve lifsel kırıntılar) çok küçük boyutlarda olmalarından dolayı sistem içerisinde tutunmaları oldukça zordur. Daha da önemlisi bu materyallerin elek altına geçmeye meyilli olması ve sisteme kırıntı fraksiyon tutunmasını arttıran tutundurma maddelerinin katılmaması halinde bu materyallerin beyaz su sistemine geçmesidir. Tutundurma maddeleri ya kırıntı fraksiyonlar arasında kümelenme sağlar ya da kırıntı fraksiyonunun sistem içerisindeki uzun liflere adsorbe olmasını sağlar. Bunlar hem kimyasal anlamda

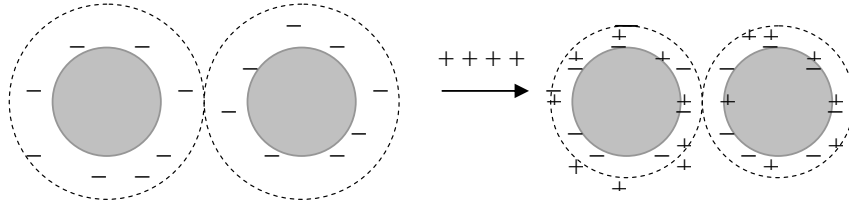
hem de mekanik anlamda daha fazla tutundurma oluşturan yüzey aktif maddelerdir (Lancaster 1998; Ondaral, 2007).

1.3.2. Kümelenme Sistemleri ve Mekanizmaları

Biyolojik, sentetik ve inorganik orijinli maddelerin kombinasyonundan meydana gelen kağıt karmaşık bir malzemedir. Esas olarak, kağıt bileşenleri lif ve dolgu maddesidir. Hem verim hem de istenen kalite ve özellikte kağıt üretmek için doğal ve sentetik ilave maddeleri de kağıt üretiminde kullanılmaktadır. Bu maddelerin kağıt oluşumu sırasında safiha içerisinde kalması hem verimliliği hem de kaliteli üretim yapmayı sağlamaktadır (Eroğlu ve Usta, 2004). Üretim sırasında kağıt makinesinin oluşum kısmında süzülmenin gerçekleştiği eleğin gözenek boyutundan küçük boyuta sahip materyaller (kırıntı lif, dolgu maddesi ve diğer ilave maddeleri) elek üstünde kalmayarak beyaz su sistemi içerisine geçer. Bu tür maddelerin liflerle ve/veya kendi aralarında küme oluşturması bu açıdan son derece önemlidir. Ancak, küme oluşumu bu maddelerin elektrostatik olarak birbirine çekiciliği olmamasından dolayı imkansızdır. Kağıt üretiminde bu amaç için kümeleyici/tutundurucu kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Genellikle katyonik polielektrolitler bu amaç için yaygın şekilde kullanılır. Bununla birlikte, proses özelliklerine göre anyonik ve iyonik olmayan polimerler ve inorganik maddelerin de kullanıldığı farklı mekanizmalarla da küme oluşumu gerçekleştirilir (Unbehend, 1992; Ondaral, 2007).

1.3.2.1. Yük Nötralizasyonu

Bu kümelenme mekanizmasında kümelenecek partiküllerin yükünün tersi yüke sahip polimer ya da diğer bir kümeleyici madde ilavesi ile benzer yüke sahip partiküllerin toplam yükleri nötralize edilir ve bu partiküller arasındaki elektrostatik itme ve elektrostatik çift tabaka kalınlığı DLVO teorisine göre azalarak çekme kuvveti baskın hale gelir. Böylece, kümelenme meydana gelir (Şekil 5). Optimum kümelenme, partiküllerin elektroforetik hareketliliğinin sıfıra yaklaştığı durumda yani sıfır zeta potansiyelinde elde edilir.

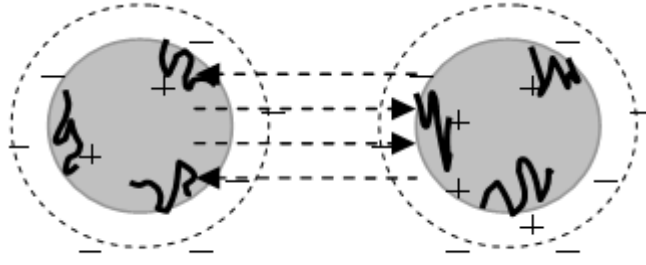


Şekil 5. Yük nötralizasyonu ile gerçekleşen kümelenme (Ondaral, 2007).

Genellikle, alümiyum sülfat ve alümiyum klorür gibi alümiyum bileşikleri ile düşük molekül ağırlıklı ve yüksek yük yoğunluklu polielektrolitler (polietilenimin, P-DADMAC, poliaminler, poliamidamin, epiklorohidrin) yük nötralizasyonu aracılığıyla kümelenmeyi gerçekleştirir (Eklund ve Lindström, 1991; Norell vd., 1999; Ondaral, 2007).

1.3.2.2. Bölgesel Polielektrolit Adsorpsiyonu ile Kümelenme (Yama Oluşumu)

Bu mekanizma, yük nötralizasyonundan farklı olarak lif ya da dolgu maddesi yüzeyinde yama olarak tabir edilen zıt yüklü polielektrolit bölgelerinin oluşumuna dayanmaktadır. Polielektrolit ile partikül arasındaki güçlü etkileşimin olması durumunda, polielektrolit negatif yüklü partikül yüzeylerinde katyonik yamalar meydana getirir. Böylece, kısmi yük nötralizasyonu meydana gelir. Partiküllerin üzerindeki zıt yüklü bölgeler arasındaki elektrostatik çekimden dolayı kümelenme gerçekleşmektedir (Şekil 6). Çekim kuvveti polielektrolitin yük yoğunluğuna ve yüzey kaplama derecesine bağlıdır. Etkileşim enerjisi lokal yamaların yüklerine kuvvetli şekilde bağlı olmasından dolayı, kümelenmenin olabilmesi için sistemin zeta potansiyelinin sıfır olmasına gerek yoktur. Diğer taraftan, maksimum kümelenmenin izoelektrik noktasında gerçekleştiği tespit edilmiştir (Eklund ve Lindström, 1991; Norell vd., 1999; Ondaral, 2007).

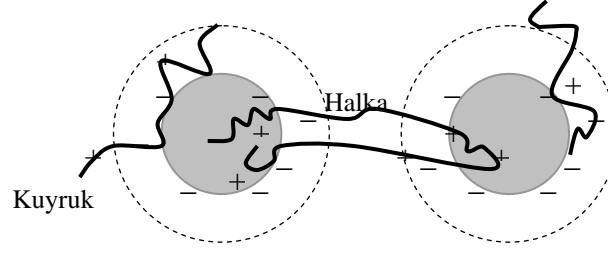


Şekil 6. Bölgesel polielektrolit adsorpsiyonu ile kümelenme(Ondaral, 2007).

Yüksek yük yoğunluğuna sahip molekül ağırlığı 10^5 - 10^6 Da olan katyonik polielektrolitler bu mekanizmayla kümelenme gerçekleştirmektedir. Bununla birlikte, yüzey kaplama oranının %50 olduğu durumlarda daha etkili kümelenmenin meydana geldiği belirlenmiştir. Oluşan kümeler türbülansa oldukça duyarlı, kolay dağılılabılır ancak tekrar kolayca oluşabilir yapıdadır (Doiron, 1998; Ondaral, 2007).

1.3.2.3. Polimer Köprü Oluşumu ile Kümelenme

Yüksek molekül ağırlığına sahip (1000 kDa üzeri) nötral polimer ve polielektrolitler partiküller arasında köprü oluşturarak kümelenme meydana getirmektedir. Polimerler bir çok noktadan partikül yüzeyine adsorbe olurken, adsorbe olmayan polimer kısımları dışarı doğru uzanır. Uzanan bu kısımlar diğer partikülün yüzeyine adsorbe olur ve böylece, partiküller arasında köprüler oluşur (Şekil 7). Partikül yüzeyinde oluşan polimer konformasyonu kümelenme için belirleyici bir faktördür. Bu köprü teşekkülü için adsorbe olmayan polimer uzantılarının partiküller arasındaki elektriksel çift tabakaya bağlı ortalama mesafeden daha büyük olması gerekmektedir. Halka ve kuyruk olarak adlandırılan bu uzantılar polimerin yük yoğunluğu ve molekül ağırlığına bağlı olarak değişir. Yüksek yük yoğunluğuna sahip polielektrolitler partikül yüzeyinde düz bir tabaka oluşturarak daha kısa uzantılar meydana getirir. İyonik olmayan ya da çok az iyonik olan polimerler daha büyük uzantılar oluşturur. Bu etki polimerin molekül ağırlığının artması ile artmaktadır (Norell vd., 1999; Ondaral, 2007).



Şekil 7. Partiküller arasında köprü oluşumu ile kümelenme (Ondaral, 2007).

Belirli bir molekül büyüklüğünde iyi bir adsorpsiyon için optimum bir yük yoğunluğu vardır. Molekül zincirindeki yükler arasındaki itme kuvveti yük yoğunluğu ile arttığı için, yüksek yük yoğunluğu tercih edilmektedir. Bununla birlikte, optimum yük yoğunluğundan daha yüksek yük yoğunluğuna sahip polielektrolit yüzeyde daha düz tabaka oluşturur ki bu köprü oluşumu için engel teşkil eder. Buna ilaveten, yüzeyin yükü de polimer konformasyonunu aynı yönde etkilemektedir. Çok fazla negatif yüke sahip lif ve dolgu maddesi yüzeyinde aynı şekilde düz bir polielektrolit tabakası oluşur. Bu nedenle, iyi bir kümelenme için ya polimerin yükü ya da yüzey yükü optimize edilmelidir. Süspansiyon içerisindeki elektrolit miktarı da oluşan polimer tabakasının oluşturacağı uzantıyı azaltır. Bu mekanizmayla oluşan kümeler türbülans kuvvetlerine daha çok dirençlidir. Ancak, kümeler bir defa dağıtıldığında kümelerin aynı derecede tekrar oluşumu mümkün değildir. Bu sistemle oluşan kümenin bölgesel polimer adsorpsiyonu ile oluşan kümelenmeden daha güçlü olduğu belirlenmiştir (van de Steeg vd., 1992; Tanaka vd., 1993; Ondaral, 2007).

1.3.2.4. Kompleks Kümelenme Mekanizmaları

Bu tip kümelenme mekanizmasında iki farklı kimyasal madde kullanılır. Kullanılan maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak yaygın olarak kullanılan üç farklı kompleks kümelenme mekanizması mevcuttur (Norell vd., 1999). Bunların açıklamaları aşağıda verilmiştir.

1.3.2.4.1. İkili Polimer Kullanımı ile Kümelenme

Bu sistemin uygulanışında, ilk olarak anyonik lif ve dolgu maddelerinin katyonik bir polimerle kümelenmesi sağlanır. Kümelerin şiddetli makaslama kuvvetleri ile dağıtılması sonucu daha küçük katyonik karakterde küçük kümelerin oluşumu sağlanır. Bu kümeler daha sonra anyonik polimer ile aralarında köprüler oluşturarak yeni kümeler meydana getirilir (Doiron, 1998). İkili polimer kullanımı ile oluşturulan kümenin tek bileşenli sistemle oluşturulan kümeye nazaran dağılmadan sonra daha fazla küme oluşturduğu bulunmuştur (Yoon ve Deng, 2004; Ondaral, 2007).

1.3.2.4.2. Ağ Şeklinde (Network) Kümelenme

Network flokülasyon mekanizması, fenolik reçine (fenol formaldehit)/polietilen oksit (PEO) ya da bentonit/poliakrilamid sistemleri ile hidrojen bağı etkileşimine dayanmaktadır. Uygulamada, PEO ve kofaktör karıştırılır ve böylece, PEO’te ait eter oksijenleri kofaktörün fenolik protonları arasında hidrojen bağları oluşur. Daha sonra PEO-kofaktör kompleksleri çözeltide geçici bir network olarak çökelir. Bu yapılar, fiziksel olarak kırıntı ve dolgu maddelerini boşluklu yapıları içerisinde tutarlar. Düşük konsantrasyonlu polimer çözeltisi genellikle kinetik olarak stabil olmadığı için networkların temizlenmesi ve dağılmadan önce dispers partiküllerin toplanması için liflerin sistemde bulunması gerekmektedir. Networkların yakalama performansı partikül boyutuna bağlıdır. Büyük partiküller küçük partiküllere kıyasla daha etkili yakalanırlar (Doiron, 1998; Lu ve Pelton, 2002; van de Ven vd., 2004; Ondaral, 2007).

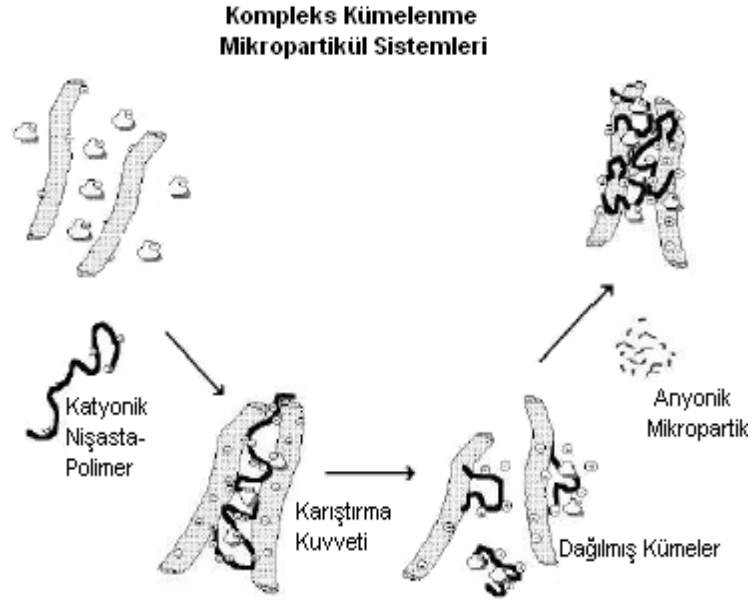
1.3.2.4.3. Nano ya da Mikro Kümelenme

Bu kümelenme sistemi 1980’ li yıllarda kağıt endüstrisine girmiştir. Genellikle, bu sistemde katyonik nişasta, zambak, akrilamid gibi bir polimer koloidal silika, alümina veya montmorillonit (bentonit) ile kombine edilmektedir (Wagberg vd., 2006; Doiron, 1998). Uygulamada ilk önce lif ve dolgu maddeleri katyonik polimerle kümelendirilir. Oluşan kümelerin dağıtılmasından sonra anyonik özellikteki nano ya da mikro partiküllerin ilavesi

ile daha küçük ve kuvvetli yeni kümeler oluşturulur. Bazı durumlarda mikro partikül anyonik polimerlerle de desteklenmektedir (Norell vd., 1999; Ondaral, 2007).

Bu tip kümelenme özellikle yüksek hıza sahip büyük makaslama kuvvetlerinin bulunduğu kağıt makinelerinde tutundurma ve su uzaklaştırma (süzülme) prosesleri için çok etkili bir performans göstermektedir. Sodberg ve Wagberg (2003) yaptıkları çalışmada, katyonik polimer konsantrasyonunun tekrarlanan stabilizasyon noktasından öteye geçmediği durumlarda silika partikülleri ile kümelenmenin çok etkili olduğunu belirlemişlerdir. Daha büyük boyuta sahip silikanın daha fazla mesafeye uzanmasına bağlanarak daha etkili olduğunu tespit etmişlerdir. Başka bir çalışmada ise anyonik mikro partiküllere ilaveten katyonik mikro partiküller de bu kümelenme sisteminde kullanılmıştır. Katyonik olarak modifiye edilmiş montmorillonitin modifiye edilmemiş olanla kıyaslandığında anyonik polimerle birlikte daha iyi kümelenme performansı verdiği ve bu kümelenmenin montmorillonitin yük yoğunluğunun artması ile arttığı tespit edilmiştir (Liu vd., 2003). Ono ve Deng (1997) yaptıkları çalışmada, çeşitli boyutlarda katyonik polimerik mikropartiküller sentezleyerek anyonik poliakrilamidle beraber PCC tutunumu ve kümelemede etkili olduğunu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, katyonik silika ve katyonik polimerik mikropartikülün PCC tutunumunda ikili sistemlerde oldukça etkili olduğu kaydedilmiştir (Yan ve Deng, 2000).

Mikropartikül sistemler, geleneksel tutundurma sistemlerine göre daha etkili ve daha iyi su uzaklaştırma, tutundurma ve formasyon işlemi sağlar. Mikropartikül tutundurma sistemi kırıntı tutunumu ve kağıt yapımı süresince süzülme için özellikle kaliteli kağıtların üretiminde artan oranda kullanılmaktadır. Ticari olarak uygulanan birçok mikropartikül sistemi vardır. Sistemler arasındaki temel fark anyonik silika, anyonik alüminyum hidroksit ve çapraz bağlı anyonik akrilat jel partikülleri, bentonit ve mikropolimer gibi farklı mikropartiküllerin kullanımınıdır (Simola, 2009).



şekil 8. Kationik polimerin ilk adsorblanması ve köprü oluşumu ve karıştırma işleminden sonra anyonik mikropartikül ile tekrar kümelenmeyi gösteren şema (Simola, 2009)

Mikropartikül sistemlerde kümelenme çift bileşenli polimerik sistemlerden farklıdır. Bununla birlikte mikropartikül ilavesinde kümelenme miktarının daha yüksek olabileceği gösterilmiştir. Mikro kümelenme ve geleneksel kümelenme arasındaki farkın karıştırmadan sonra meydana gelen tekrar kümelenme yeteneği olduğuna inanılmaktadır. Tekrar oluşan kümenin boyutu daha küçük olup karıştırma ile homojen olarak dağıtılır böylece kağıt içerisinde daha iyi dolgu dağılımı sağlanmış olur (Simola, 2009).

1.3.2.4.3.1. Mikropartiküller

Mikropartikül tutundurma sistemleri aşağıda verilen mikropartikül tipine bağlı olarak üç kategoriye ayrılır:

- Kolloidal silika
- Bentonit
- Mikropolimer

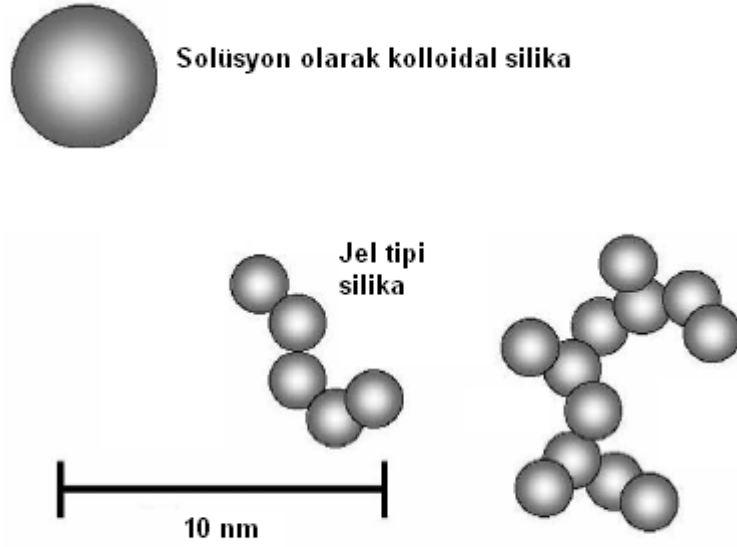
Bu sistemler Tablo 1'de gösterildiği gibi farklı kombinasyonlar halinde kullanılabilir.

Tablo 1. Mikropartikül tutundurma sistemlerinin tipik kombinasyonları (Simola, 2009)

Silika	Katyonic nişasta	Kolloidal silika
	Katyonic poliakrilamid	Kolloidal silika
	Kolloidal silika	Katyonic poliakrilamid
Bentonit	Katyonic poliakrilamid	Bentonit
	Bentonit	Katyonic poliakrilamid
	Bentonit	Non iyonik poliakrilamid
Mikropolimer	Alüminyum	Mikropolimer
	Katyonic poliakrilamid + Alüminyum	Mikropolimer
	Anyonik poliakrilamid + Alüminyum	Mikropolimer

1.3.2.4.3.1.1. Silika

Ticari kolloidal silika kimyasalları içerisindeki primer partikül boyutları 1-5 nm arasında değişme göstermektedir. Bu ilk partiküller poröz olmamasına rağmen yaklaşık olarak küreseldir ve belirtilen boyutlar yüzey alanının 500-3000 m²/g arasında değiştiğini göstermektedir. Silikanın yüzeyi, protonların silanol gruplarından disosiyasyon olarak negatif bir yük bıraktıkları anlamına gelen asidik olarak tanımlanabilir. Hem ayrılma hem de yüzey yükü yoğunluğu artan pH ile artış gösterir. Primer partiküller daha sonra küme olarak oluşan ya da hazırlanması sırasında zincir oluşturan farklı birimler olarak bulunabilir. Aşağıdaki şekilde tipik silika partikülleri görülmektedir (Simola, 2009).

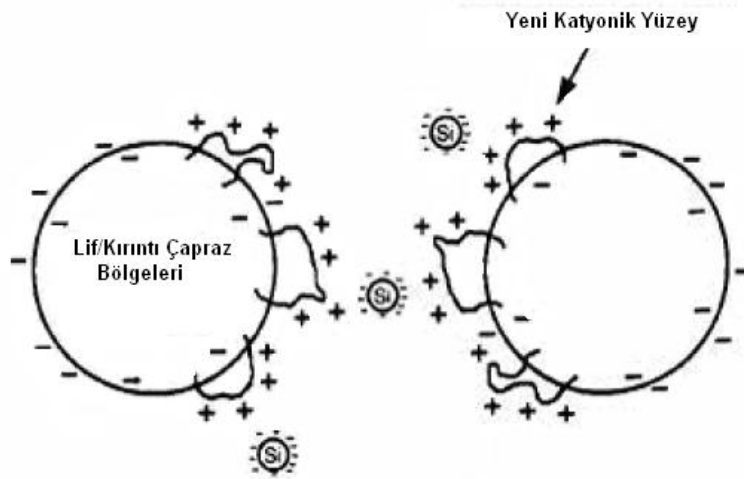


Şekil 9. Tipik silika partikülleri (Simola, 2009).

Eğer silika dövülmemiş lif süspansiyonuna ilave edilirse herhangi bir etkileşim meydana gelmez. Lifler kümelenme göstermezken aynı zamanda ayrılma da göstermez ve çözelti elendiğinde bırakılan serbest su miktarında herhangi bir değişme olmaz. Negatif yüklü partiküller dövülmemiş liflerin negatif yükleri ile çok küçük bir etkileşim kurarlar. Silikanın katyonik yüke sahip yüksek molekül ağırlıklı polielektrolit ile birlikte kullanımı, istenen miktarda kırıntı partikül tutunması ya da su uzaklaştırma açısından yüksek oranda fayda sağlar (Simola, 2009).

Silikanın mikropartikül tutunmasında gerçekleştirdiği gerçek mekanizma tam olarak bilinmemektedir. Mikrokümelenme ile geleneksel kümelenme arasındaki temel farklılık karıştırmadan sonra koloidal silikanın tekrar kümelenme yeteneği göstermesidir. Geleneksel kümeler dağıldıklarından sonra, silika kadar kolay kümelenme oluşturamazlar. Koloidal silika kağıt formasyonunun oluşumunda da yardımcı bir maddedir. Kağıtta daha homojen dolgu maddesi dağılıma yardımcı olan mikrokümelerin dağılımı çok daha iyidir. Mikropartiküller daha iyi ilk geçiş tutunumu sağlar ve aşırı kümelenme olmadan iyi bir kül tutunumu sağlar (Simola, 2009).

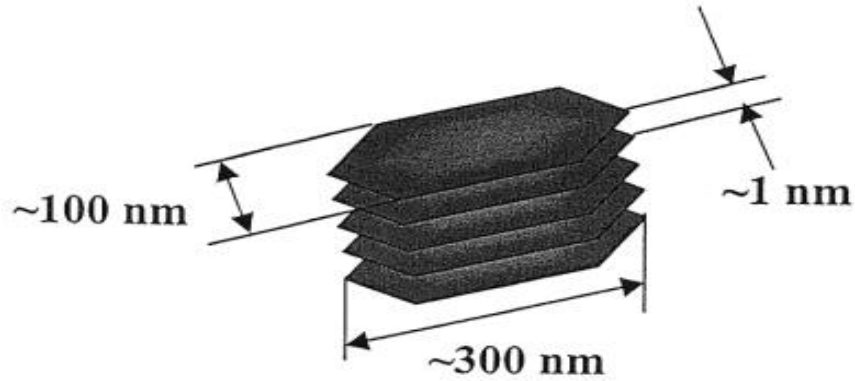
Geleneksel olarak kağıt yapımında su uzaklaştırma çalışmaları için silika sentetik polielektrolit ile değil katyonik nişasta ile beraber kullanılmıştır. Aşağıdaki şekilde silikanın bağlanmasına ait bir gösterim bulunmaktadır (Simola, 2009).



Şekil 10. Partiküllerin silika ile kümelenmesi (Simola, 2009).

1.3.2.4.3.1.2. Bentonit

Bentonit esas olarak montmorillonit $[(Na_{0.33}Al_{1.67}MgO_{0.33})SiO_4O_{10}(OH)]$ mineralinden oluşan (Şekil 11), genel olarak bazik tüf ve volkanik küllerin bozuşması sonucunda meydana gelen; $2.2-2.7 \text{ g/cm}^3$ yoğunluğa sahip, su emerek şişme özelliği gösteren ve yüksek plastikliğe sahip bir kildir (Url-2, 2009).



Şekil 11. Bentonit partikülünün temel bileşeni olan montmorillonitin düz yapısı (Alinec B., Bednar F., vd., 2001).

Bentonit kristal yapısı itibariyle, yapraksı ve katlı bir yapıdadır. Bu katlar, altgen şekilde dizilmiş oktaeder ve tetraeder katlardır. Tetraederlerin merkezinde Silis, oktaederlerin merkezinde ise Al, Mg, Na, Ca, Fe, Li vb. gibi katyonlar bulunur. Altı oktaeder boşluğunun tamamı dolu ise Trioktaedrik, dördü dolu ise Dioktaedrik(Kil) bentonit adını alır. Bentonitin tiksotropi özelliği, su ile temasa geçtiğinde jel,

çalkalandığında sıvı hale gelebilme özelliğidir. Bentonite bu özelliği veren ana mineral montmorillonittir. Montmorillonitin bileşimi, hem kafes yapısındaki ve hem de değişebilir iyonların bünyesindeki farklılıklardan dolayı birinden diğerine değişiklik gösterir. Bu nedenle bentonitin yapısına bakıldığında, bentonitin esas olarak iki adet silis ve oksijen yaprağı arasında bir oktahedral sulu arjilibrusit (Mg(OH)) yaprağından oluştuğu görülür. Montmorillonit yapısının en büyük özelliği, kafes yapısındaki tabakalar arasına su ve bazı organik maddelerin girebilmesi ve bu maddelerin yapı içerisinde şişme meydana getirebilmesidir (Url 2 ve 3, 2009).

Tablo 2. Bentonit gruplarında kimyasal bileşim

Kimyasal Bileşen	Oran (%)
SiO	64-59-62
AlO	21-19,7-15,9
FeO	3,5-5,9-3,0
MgO	2,3-5,5-2,6
CaO	0,5-1,7-4,5
NaO	2,6-0,2-2,0
KO	0,4-0,2-1,0

Bentonitin ticari olabilmesi için kendi hacminin en az beş katı oranında şişebilmesi gereklidir. Normal olarak iyi nitelikli bentonitler 10-20, çok kaliteli ender bentonitler ise 15-30 kat şişebilirler. Genel olarak kendi ağırlığının 5-6 katındaki suyu adsorbe ederek 12-15 kat hacim artışı gösteren bentonitler kaliteli bentonit olarak kabul edilmektedir.

Bentonitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirinden çok farklıdır ve değişik türleri bulunmaktadır. Partikülleri tamamen veya kısmen koloidal boyutlara sahip olduğundan su içinde uzun süre süspansiyon halinde kalabilirler. Küçük boyutların etkisi ile su ve organik maddeleri adsorblama yetenekleri sebebiyle plastisite özelliği gösterirler. Diğer bir deyişle ıslandığında biçimlendirilebilirler.

Bentonitler ve bentonitik killer montmorillonit mineralinden gelen değişken plastisite özelliğine sahiptir. Bu özelliği gösteren killer su içeriği sabit kaldığı halde, basınç ve sarsıntı gibi etkenlerle plastisitelerini değiştirirler ve hatta fazla basınç altında akıcı hale

de gelebilirler. Taneciklerin çok ince olmasından dolayı, bentonit partikülleri ancak elektron mikroskopunda görülebilecek kadar küçüktür (Url-4, 2009).

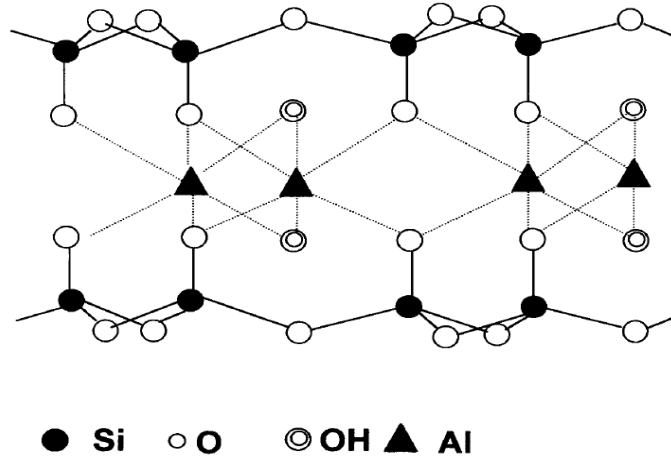
Tablo 3. Kağıt sanayinde kullanılan bentonite ait fiziksel ve kimyasal özellikler

Özellik	Değer
SiO ₂ , % (m/m) (Sınır değeri dahil)	55 – 72
Al ₂ O ₃ , % (m/m) en çok	15
Fe ₂ O ₃ , % (m/m) en çok	1
CaO+MgO, % (m/m) en çok	5
105 °C’de kütle kaybı % (m/m) en çok	15
Hakim mineral	Montmorillonit
Tane büyüklüğü dağılımı	10
10 mikrometreden büyük tane % (m/m) en çok	
5 mikrometreden küçük % (m/m) en az	50
Beyazlık derecesi (Mg rengi baz alınarak 504 nanometre dalga boyundaki ışığı yansıtma), en az	85
Aşındırma değeri, mg/100 g bentonit, en çok	15

Montmorillonitin yüzey alanı teorik olarak yaklaşık 800 m²/g’dir. Katyon değiştirme kapasitesi yer değiştiren katyonlara bağlıdır fakat genel olarak 1 meq/g değerindedir. (Simola, 2009).

0.3 nm kalınlığa sahip tabakalar arası boşluk hem değiştirilebilir katyonları hem de araya girebilen suyu içerir. Etkili olmayan yüklerden dolayı tabakanın kenarları pozitif yüke sahiptir. Kuru montmorillonit su ile karıştırıldığında, su molekülleri hızlı bir biçimde tabakalar arası boşluklara penetre olur. Düşük su içeriğinde, tabakalar arası boşluklarda birkaç nanometre açılmaya sebep olan şişme olayı bu sebepten meydana gelir. Bununla birlikte tabakalar tahmini olarak Van der Waals etkileşimi sebebiyle sabit kalır. Daha fazla su ilave edildiğinde tabakalar üzerinde elektriksel çift tabaka yaratılır ve tabakaların elektrostatik olarak geri itilmesi artar. Şişmeden dolayı Van der Waals etkileşimi azalır ve yapı daha düşük stabiliteye sahip olur (Simola, 2009).

Şişme derecesi elektrolit konsantrasyonuna ve katyonik yüke bağlıdır. Sodyum ve kalsiyum bentonit olarak iki çeşit bentonit türü vardır. Doğal sodyum tipi daha iyi şişme özelliği gösterir. Kalsiyum tipi bentonitin şişme özellikleri kostik soda (sentetik sodyum bentonit) ile aktivasyon yapılarak kalsiyum iyonlarını sodyuma dönüştürülerek arttırılır. Kuru halde, spesifik yüzey alanı düşüktür (yaklaşık 12 m²/g) fakat şiştikten sonra artar (300- 400 m²/g). Aşağıda Şekil 11’ de bentonitin genel olarak yapısı verilmiştir.



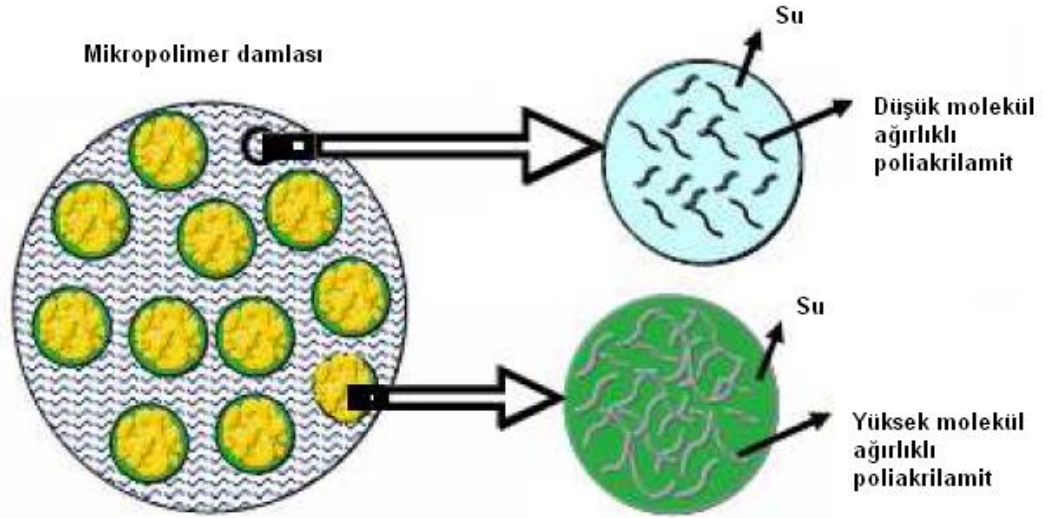
Şekil 12. Genel olarak bentonit yapısı (Simola, 2009)

1.3.2.4.3.1.3. Mikropolimerler

Uzun zincirli yüksek molekül ağırlıklı polimerlerden poliakrilamidler küme tutunumu için etkilidir. Genel olarak bu düşük yüklü polimerler doğrusal yapıdadır. Ayrıca bazı dallanmış ve strüktürlü versiyonlar da kullanılmaktadır. Kırıntı ve dolgu maddelerinin yeterli tutunumu için PAM köprü oluşumu ile daha büyük küme gelişimi gerektirmektedir. Dolgu maddelerinin varlığında, PAM dolgu partiküllerini aglomere edebilir ve böylece optik etkinlikte uyuşma sağlayabilen mineralin ortalama partikül boyutu artar. Kağıt içerisinde dolgu dağılımı ve partikül boyutu değişimiyle diğer fiziksel özelliklerde olduğu gibi hem opaklık hem de formasyon kötü olarak etkilenebilir.

Yeni jenerasyon mikropolimer teknolojisi kümelenme ile formasyon sırasında süzülmeyle maksimize ederek üretilen kağıdın homojen ve iyi bir strüktüre sahip olmasını sağlar. Bu teknoloji aynı zamanda hem CaCO_3 hem de kaolin tutunumu için oldukça etkilidir. Bu polimerler hem anyonik hem de katyonik yüklerle sentezlenirler (Ondaral, 2010).

Polimerler koagülant matriksinde polimerize edilmiş katyonik poliakrilamid molekül ağırlığı kullanılarak sentezlenir. Yüksek yük yoğunluğu ile sentez sonucunda düşük molekül ağırlıklı polimerler ve daha yüksek molekül ağırlıklı katyonik polimerler meydana gelir. Bu sistem Şekil 12'de gösterilmektedir (Simola, 2009).



Şekil 13. Yeni mikropolimer teknolojisinin şematik gösterimi (Simola, 2009).

Mikropolimerler çok düşük lineerlik gösteren yüksek strüktürlü polimerlerdir. Bu durum büyük oranda sentez sırasında hidrofobik grupların oluşmasından kaynaklanmaktadır.

1.3.2.4.3.2. Tutundurmayı Etkileyen Faktörler

1.3.2.4.3.2.1. Hidrodinamik Etkiler

Tutundurma kimyasalının ilk etkisi lif, dolgu maddesi ya da kırıntı materyallerin üzerine adsorbsiyonudur. İkinci fazda polimer yardımıyla partiküller bağ oluştururlar. Her iki faz partiküllerin çarpışmasını ya da birbirine oldukça yakın olmayı gerektirmektedir. Dolgu partikülleri ve lifler arasında çarpışma olmadığında Brownien akış meydana gelir. Küme partikülleri iki bağlanma mekanizmasına sahiptir, Brownien akış ve türbülans difüzyonu. Polimerler ile birlikte temel bağlantı mekanizması Brownien akıştır ve 1 μm boyuttaki partiküllerle türbülans difüzyonu mekanizması daha yaygındır (Simola, 2009).

Araştırmalar karıştırma işleminin tutundurma kimyası etkisini arttırdığını göstermiştir. Karıştırma partiküllerin akışını artırır ve böylece çarpışmanın sadece Brownien akış tarafından sağlandığı bölge ile ilişkili olarak partiküller arasında çarpışmalar artar (Simola, 2009).

1.3.2.4.3.2.2. Küme Sağlamlığı

Dolgu maddelerinin liflerle bağlantısı iyi bir tutundurma için yeterli değildir. Liflerle dolgu maddeleri bağlı kalabilmelidir. Araştırmacılar hidrodinamik kuvvetlerin arttığında kümenin dağıldığını bulmuşlardır. Kümenin dağılımı karıştırma miktarına, karıştırma açısına ve yöne göre değişme gösterir. Aynı zamanda küme boyutu, partiküllerin boyutları ve bağlar da dağılımda etkilidir (Simola, 2009).

Bağ sağlamlığı dolgu ve lifler arasındaki etkili kuvvetlere bağlıdır. Polimer ve polielektrolit gibi partikül üzerine adsorbe olan elektrolit ve moleküller bu kuvvetleri etkiler. Fazla miktarda dolgu ve kırıntı daha zayıf bağlar oluşturabilir ve dağılım meydana gelebilir. Partiküller ve lifler arasındaki bağı oluşturan tutundurma maddeleri bağ sağlamlığını ve mevcut dağılımı arttırlar (Simola, 2009).

Yapılan bir çalışmada daha geniş miktarda adsorbe olan polimerin daha güçlü bağlar oluşturduğu bulunmuştur. Aynı zamanda daha uzun polimer molekülleri kısa olan polimerlerden daha güçlü bağlar oluşturmaktadır. Dolgu maddeleri ile tutundurma maddeleri liflerle farklı sağlamlıkta bağlantı kurar. Tablo 4’de bazı sonuçlar verilmiştir.

Tablo 4. Dolgu maddesini selüloz yüzeyinden ayıran makaslama kuvveti (Simola, 2009)

Tutundurma Maddesi	Partikül Boyutu 0.1µm	Partikül Boyutu 0.5µm
pH=7 Tutundurma maddesi yok	84 1/s	6 1/s
pH=3 Tutundurma maddesi yok	510 1/s	34 1/s
Katyonik Nişasta	990 1/s	75 1/s
PEI	2600 1/s	190 1/s
KPAM	6700 1/s	150 1/s

Tablo 4’den anlaşılacağı gibi KPAM Van der Waals kuvvetleri ile daha güçlü bağlanma yaratan katyonik nişasta ve PEI’den daha sağlam bağ oluşturur (Simola, 2009).

1.3.2.4.3.2.3. Dozajlama Süresi

Kağıt yapımında farklı dozajlama bölgelerinin etkileri araştırılmış ve adsorbsiyonu etkileyen şu üç önemli faktör bulunmuştur:

- Süspansiyonun konsantrasyonu yüksekten (>3 %) düşüğe (< 1 %) doğru değişir

- Karıştırmanın etkisi hamur kasasının besleme pompası yakınında ve sonrasında daha yüksektir

- Temas süreleri hamur kasası yakınında daha kısadır.

Tutundurma maddeleri etkinliğin sağlanması için ekipman içerisinde eşit olarak karıştırılmalıdır. Karıştırmayı başarmak için akış türbülans olmalı ve kimyasal ilavesi olabildiğince hızlı olmalıdır. Türbülans akışta tutundurma maddesinin reaksiyon hızı çok hızlıdır hatta 1 saniyenin bile altındadır. Reaksiyondan hemen sonra adsorbe olan polimer etkililiğini kaybetmeye başlar ve 20 saniye sonra etkililik önemli bir şekilde düşer. Katyonik poliakrilamidlerle maksimum tutundurmaya ulaşmak için dozajlama hamur kasasından yaklaşık olarak 3 saniye önce olmalıdır (Simola, 2009).

1.3.2.4.3.2.4. Karıştırma

Tutundurma kimyasalları iyi bir karıştırma sağlamak için seyreltik çözeltide kullanılır. Karıştırma aynı zamanda birçok noktadan tutundurma maddelerini karıştırarak ya da türbülansı arttırarak arttırılabilir (Simola, 2009).

1.3.2.4.3.3. Ticari Mikropartikül Sistemleri

1.3.2.4.3.3.1. Nalco Ultra POSITEK

Ultra POSITEK flokülantların değişik ürünlerden seçilebileceği Nalco'nun bir ürünüdür. Bu sistemde kullanılan mikropartiküller ürün adı Nalco 8692 olarak bilinir. Bu sistemde ana mekanizma katyonik polimer ve anyonik mikropartiküllerdir (Simola, 2009).

1.3.2.4.3.3.2. CIBA Hydrocol

Bu iki bileşenli sistem bentonit mikropartikül tarafından takip edilen poliakrilamid ön ilavesini kapsamaktadır. Yüksek molekül ağırlıklı polimer ince stok (konsantrasyonu düşük lif süspansiyonu) sisteme önceden ilave edilir ve köprü oluşumu ile kümelenme fan pompası ve diğer karıştırma kuvvetlerinin hareketi tarafından hamur kasasına yaklaşan akımda dağıtılır. Kümelerin kırılmasıyla polimer lif ve dolgu partikülleri boyunca daha

hızlı dağılarak yüzeylerine kontrollü olarak yük verir. Mikropartikül kümelenmesi daha sonra modifiye bentonit kili ilavesi ile indüklenir. Bu mekanizma normal bağlanma mekanizması ile karşılaştırıldığında daha küçük, daha üniform kümeler oluşturur (Simola, 2009).

1.3.2.4.3.3.3. CIBA Telioform

Ciba Telioform mikropolimer ve mikropartikül sisteminin bir kombinasyonudur. Sistem katyonik flokülant, bentonit/silika ve anyonik mikropolimerden oluşur. Sistem ayrıca koagülant formunda dördüncü bir bileşen içerebilir. Formasyonu etkilemeden iyi bir tutunmaya ulaşmanın zor olduğu defalarca kanıtlanmış olan yüksek hızlı çift elekli kağıt makinalarında kullanıldığında maliyette iyileşme sağlamaktadır. Ayrıca sistemin zayıf formasyona neden olan hızlı serbest süzülme ve su uzaklaştırma karakteristikleri olan daha küçük makinelerde de önemli olduğu kanıtlanmıştır (Simola, 2009).

1.3.2.4.3.3.4. KemForm

Kemiras KemForm hem katyonik hem de anyonik mikropolimer kullanan yeni bir mikropartikül tutundurma sistemidir. Bu mikropolimerleri kullanan üç temel varyasyon vardır.

- KemForm S: Mikropolimer (Katyonik ya da anyonik) + Kolloidal Silika + Flokülant (Katyonik ya da Anyonik PAM veya Nişasta)
- KemForm B: Mikropolimer (Katyonik ya da anyonik) + Bentonit + Flokülant (Katyonik yada Anyonik PAM ya da Nişasta)
- KemForm P: Mikropolimer (Katyonik ya da anyonik) + Flokülant (Katyonik ya da Anyonik PAM ya da Nişasta) + Opsiyonel İnorganik Destekleyici (PAC/ACH/Alüminyum)
- KemForm P genel olarak anyonik mikropolimer kullanır.

Bu yeni jenerasyon mikropolimerler düşük ve yüksek oranlardaki kül içeriğinde tutundurmayı arttırırken kağıttan su uzaklaştırılması işlemindedey iyileştirme sağlar.

KemForm ile oluşmuş kağıt formasyonu hem gerilme hem de kopmada daha sağlam özellik gösterir (Simola, 2009).

1.3.2.4.3.3.5. Eka Compozil

Kompozil katyonik nişasta ve anyonik silika kullanan bir mikropartikül sistemidir. Compozil tutundurma sistemi karışıktır. Bir kısmı geleneksel köprü oluşumu ve yama kümelenmesidir. Silika, karıştırmadan sonra çok küçük bir bağ oluşturarak nişastaya adsorbe olur. Benzer bağlar iyi tutundurma ve formasyon verir. Aynı zamanda su uzaklaştırma geliştirilmiştir ve iyi bir nişasta tutunumu ile kağıdın kopma özellikleri iyileştirilmiştir (Simola, 2009).

Compozil S Compozil'in modifiye edilmiş versiyonudur. Compozil S kapalı su sistemleri için dizayn edilmiştir. Compozil S katyonik nişasta ve modifiye koloidal silika kullanır. Compozil P formasyon kaybı olmadan, yüksek hızlı su uzaklaştırma ve daha iyi tutunma için dizayn edilmiştir. Compozil P katyonik poliakrilamid ve silika kullanır (Simola, 2009).

1.3.2.4.3.3.6. Hydrozil

Hydrozil alkalin kağıt yapım prosesinde kullanılan bir mikropartikül sistemidir. Katyonik bileşen nişasta ve anyonik bileşen çöktürülmüş alüminyum hidroksittir. Anyonik koloidal alüminyum hidroksit kırıntı ve lifler arasında bağlanma ajanı olarak görev yapar. Katyonik nişasta liflere etki eder ve alüminyum hidroksitin kırıntıları bağlayacağı katyonik noktalar oluşturur. Böylece Hydrozil iyi kırıntı tutunması ve su uzaklaştırma işlemi yapar (Simola, 2009).

1.3.2.4.3.3.7. Buckman Mosaic

Buckman Mosaic 2-4 bileşen içeren hem inorganik mikropartikül ve /veya organik katyonik polimer kullanan tutunma sistemidir. Fonksiyonel olarak üç ya da dört bileşen PAM ve/veya katyonik polielektrolid olabilir (Simola, 2009).

1.4. Kağıt Üretiminde Su Uzaklaştırma (Süzülme) Prosesi

Kağıt yapım prosesinde ıslak partide su uzaklaştırma prosesi kağıt yapımında bulunan diğer fazlardan çok daha fazla oranda araştırma ve çalışmaya konu olmuştur. Bunun başlıca sebebi ise kağıdın üretimi sırasında kağıt strüktürünün düzgünlüğünün, üretimin yapıldığı kağıt makinası işlem hızının ve üretimde kullanılan ekipman ve tekniklerin karmaşıklığı ile birlikte direkt olarak ıslak bölgede uzaklaştırılan su miktarına bağlı olmasıdır (Unbehend, 1992).

1.4.1. Lif-Su İlişkisi

Kağıt safihasının oluşturulması sırasında uzaklaştırılan suyun mekanizması ve türleri tartışılırken, su ile lif/selüloz yüzeyi ve hücre çeperi arasındaki ilişkiye dikkat edilmesi fayda sağlar.

Selüloz yüzeyindeki hidroksil grupları ve polar su molekülleri arasında yoğun hidrojen bağları olması nedeniyle su selüloz yüzeyi ile güçlü bir şekilde bağ yapar. Bununla beraber, liflerdeki hemiselüloz ve lignin benzeri yapıda olan hücre çeperi bileşenleri arasında ilave hidrojen bağları bulunmaktadır.

Su, lifler içerisinde üç farklı şekilde bulunabilmektedir:

1. Birinci tip, serbest su, safihada bulunan lifler arasındaki boşluklarda ve kapillerlerde tutulan su. Bu su nispeten hiçbir zorluk olmadan safihadan uzaklaştırılabilir, çünkü lif bağı oluşumu için yer çekimi veya hidrolik basınç uygulanmaktadır.
2. Emilen su selüloz yüzeyine çok yakın adsorbe edilmiştir ve bu su hidrojen bağlarının çekim gücü tarafından güçlü bir şekilde bağlanmıştır.
3. Lifin kimyasal veya kristalen yapısında bulunan su.

Bu üç su tipini birbirinden ayırmak zordur. Emilen su yapısından, moleküler su yapısının ayrılması keskin bir biçimde gözlemlenemez. Genel olarak suyun liflerle temasa geçtiği anda buhar basıncının sıfır olduğu düşünülmektedir; bu su sıcaklığın 100 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda serbest hale geçer. Bu kriteri kullanmadaki temel sorun ise selülozun bu sıcaklıklarda degrade olmaya başlama olasılığıdır (Unbehend, 1992).

Emilen su ve serbest su arasındaki ayırım tam olarak tanımlanamasa da genel olarak bu ayırım 'lif doygunluk noktası' olarak adlandırılmaktadır. Lif doygunluk noktası, hücre

duvarını doldurmak için yeterli suyun olduğu fakat hücre lümeninin su ile dolmadığı zaman gerçekleşmektedir. Lif doygunluk noktası odun özellikleri, liflerin rafinasyon derecesi ve kırıntı içeriğine bağlı olarak değişecektir. Değerler dövülmemiş hamurlar için 0.67-2.2 g su/g hamur olarak değişebilir. Bu değerler rafinasyon prosesi boyunca emilen su içerisindeki hem lif hem de kırıntılar için rafine edilmiş hamurlar için daha yüksektir. Lif doygunluk noktası su tutma kapasitesinin belirlenmesi ile yaklaşık olarak hesaplanabilir. Su tutma kapasitesi deneysel olarak hamur örneğinin 3000 rpm'de 30 dakika santrifüjlenmesi ile ölçülebilir. Islak ağırlık ve kuru ağırlık tam kuru hamur için su miktarı belirlenerek karşılaştırılır. Bu sonuç su tutma kapasitesi olarak adlandırılır (Unbehend, 1992).

1.4.2. Kağıt Üretiminde Süzülme Sistemi

Kağıt hammaddesi su, kırıntı materyaller ve hem kolloidal hem de çözünebilir yapıda organik ve inorganik katı maddelerin lifsel süspansiyonda dağıtılmasıyla birlikte bu sıvı fazın uzaklaştırılması ile elde edilir.

Su uzaklaştırmanın, kağıt makinası üzerinde dört farklı bölgede meydana geldiği düşünülebilir.

1. Su uzaklaştırmanın ilk kısmı formasyon bölgesidir. Bu bölüm formasyon keçesine stoğun vurduğu bölgeden emici kasalara kadar yayılmaktadır.
2. İkinci bölge olan vakum bölgesi, emici kasalar ile başlar ve kağıdın emici silindirden ayrıldığı kısma kadar devam eder.
3. Pres kısmı üçüncü kısmı oluşturur ve tüm pres boyunca geçen kağıt tarafından karşılaşılan pres tepelerini içerir.
4. Su uzaklaştırmanın son kısmı kurutucu kısmıdır. Bu kısım presten bobine kadar ısıtılan tüm elemanları içerir (Unbehend, 1992).

Lif süspansiyonu cetvel ağzından yayıldığı sırada yaklaşık %0.5 konsantrasyondadır. Kağıt üretiminde su uzaklaştırma sistemi lif süspansiyonunun formasyon levhası üzerine yayılmaya başlamasıyla birlikte başlar. Lif süspansiyonunun formasyon levhası üzerine yayılmasıyla birlikte bu noktada gerek hamur kasasından kaynaklanan gerekse lif süspansiyonunun elek üzerine çarpmasından ve sıvı fazın elek boyunca akışından kaynaklanan oldukça fazla miktarda türbülans meydana gelmektedir. Lif keçesi tam bu noktada oluşmaya başlar fakat türbülans yüzünden defalarca dağılır ve

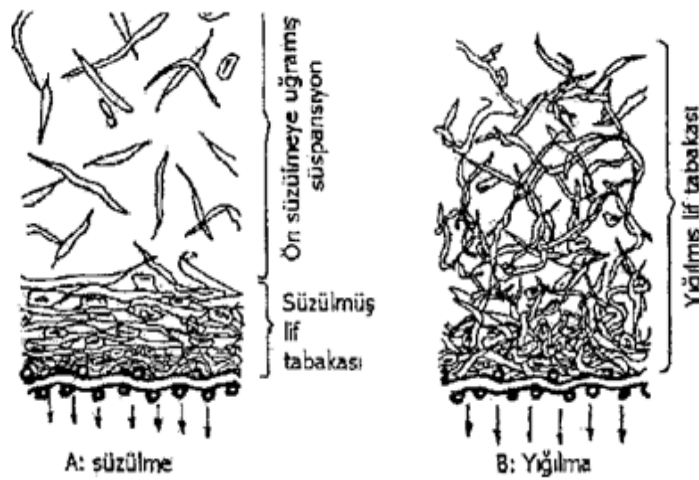
tekrar oluşur. Liflerin dikey olarak elek ya da keçe üzerinde süzülebildiği bu noktada sağlam kağıt keçesi oluşuncaya kadar fazla miktarda lifsel madde kaybı meydana gelir. Liflerle birlikte kırıntı materyaller de sıvı faz ile birlikte elek altına geçiş yapar (Unbehend 1992).

Fourdrinier kağıt makinasında göğüs silindiri ile emici kasalar arasında kalan ve nihai kağıdın şeklinin ortaya çıktığı kısma formasyon bölgesi denir. Kağıt üretiminde kullanılan liflerin üç temel özelliği safiha oluşumu sırasında sorun kaynağı olmaktadır.

Bunlar;

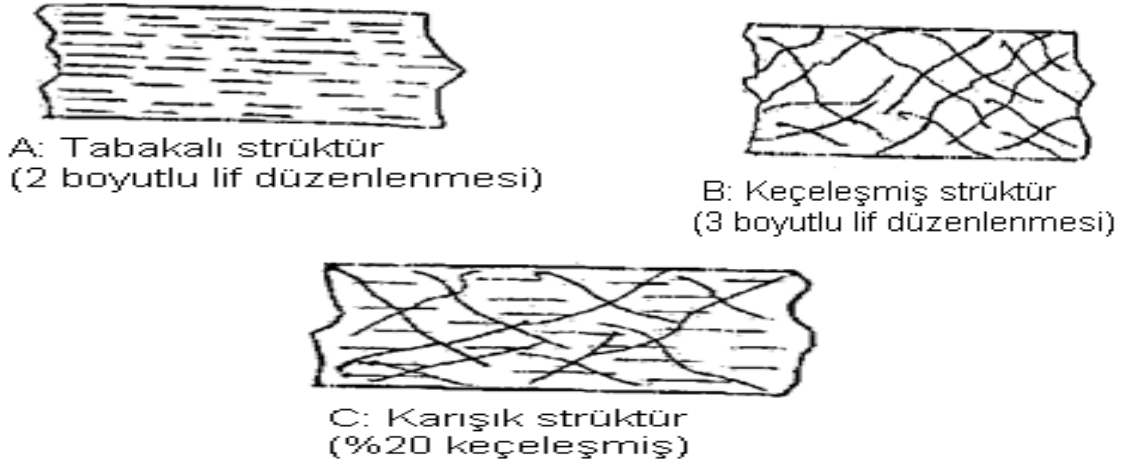
1. Ticari olarak kullanılan konsantrasyonlarda hamur lifleri çökme eğilimi gösterir. Bu eğilim; liflerin yüzey yükü, liflerin sulu ortamda çarpışma durumu gibi değişkenlere bağlı olarak oluşmaktadır.
2. Kağıt üretiminde ortaya çıkan lif çökelmelerini dağıtmak için gerek duyulan türbülans ve makaslama geriliminin boyut ve şekli lif uzunluğuna göre ayarlanır.
3. Arzu edilen lif özelliği milisaniye içinde liflerin yeniden kümelenmeye karşı meyli olup bu da küçük ölçekli türbülanslarla giderilir. Uzun elek makinası üzerinde 1 ve 2 de belirtilen özellikler nedeniyle çökme oldukça fazladır (Eroğlu ve Usta, 2004).

Lif süspansiyonundan suyun süzülmesi birbirinden oldukça farklı sistemlere sahip iki mekanizma tarafından gerçekleştirilebilir. Bu mekanizmalar süzülme ve yığılma mekanizmalarıdır. Her iki mekanizmanın şematik olarak gösterimi aşağıda verilmiştir.



Şekil 14. Süzülme ve Yığılma Mekanizmaları (Eroğlu ve Usta, 2004).

Süspansiyon içerisindeki lifler birbirinden bağımsız hareket edebiliyor ve nispeten serbest ise süzülme mekanizması söz konusu olur. Şekildeki gibi belirli kalınlıktaki geçiş zonundan sonra altta süzölmüş bir lif tabakası bulunur. En üstte ise ön süzölmeye uğramış süspansiyon bulunur. Yine şekilde göröldüğü üzere süzölmeyin aksine yığılma mekanizmasında belirgin sınırlar yoktur. Başlangıçta konsantrasyon o şekildedir ki lifler serbest olarak hareket etmeyip birbirlerine dolaşmış vaziyettedir. Yığılma halindeki lif tabakası süzölmeye sırasında sıkıştırılabilir bir ströktüre sahiptir. Çökelen tabaka içinde lifler daha çok üç boyutlu olarak yönlendirilmiştir. Radvan' ın incelemelerine göre kağıtların çoğu esas olarak tabakalı bir ströktüre sahiptir ve süzölmeye mekanizmasıyla oluşmuşlardır. Şekil 15' de kağıt kalınlığı boyunca liflerin düzenlenme şekilleri verilmiştir. Yalnızca yığılma mekanizması keçeleşmeye ve üç boyutlu bir düzenlemeye neden olabilir. Radvan tarafından incelenen kağıtların tamamı belirgin olarak tabakalı ströktür göstermiştir. Fakat Şekil 15 C' de göröldüğü gibi karışık düzenli kağıtlar da bulunmuştur (Eroğlu ve Usta2004).



Şekil 15. Kağıt kalınlığı boyunca liflerin düzenlenme şekilleri A) Tabakalı ströktüre sahip kağıt B) Keçeleşmiş ströktüre sahip kağıt C) karışık ströktüre sahip kağıt (Eroğlu ve Usta, 2004).

Akım hızı/elek hızı oranı, elek hızı ve hamur kasasından stoğun boşalma hızı arasındaki ilişkiden yararlanılarak belirlenir. Bu ilişki kağıt formasyonu ve kağıt safihasının direnç özellikleri üzerine kuvvetli bir etkiye sahiptir. Kağıt hamurunun elek temas noktasındaki akım hızı, elek hızı ile dengeli olmadığında stok içerisindeki

makaslama makine yönünde liflerin hızla çökmesine sebep olur. Buna bağlı olarak hızdaki fark arttıkça kuvvetli kümelenme oluşacaktır (Eroğlu ve Usta, 2004).

Geleneksel kâğıt makinelerinin çoğunda süzülme esas süzülme mekanizması ise de tek başına etkili değildir. Bir kum tabakası arasından suyun akış oranı aşağıdaki formüle göre ifade edilebilir:

$$Q = \frac{K' \times A \times \Delta P}{L} \quad [1]$$

Burada: Q: Hacimsel akım oranı, A: Geçirgen tabakanın kesit alanı, L: Akım yönünde tabaka derinliği, AP: Akım yönünde ve tabaka kalınlığı boyunca basınç düşmesi,

K: Geçirgenlik katsayısı, K' : K/M olup, K: Spesifik geçirgenlik, M : Akışkanın viskozitesidir (Eroğlu ve Usta, 2004).

Geçirgen lif tabakası arasından olan akım ortamın sıvı-katı temas yüzeyine ve boşluk hacmine bağlıdır. Bunun için en fazla kullanılan Kozeny Carman eşitliği aşağıdaki şekildedir:

$$Q = \frac{e^3}{K(1-e)^2 \times S_0^2} \times \frac{A \times \Delta P}{\mu \times L} \quad [2]$$

Burada ise, K Kozeny faktörü olup yaklaşık olarak 5,5 olarak alınır. S_0 katının birim hacmi için yüzey alanı, e: Boşluk fraksiyonu (geçirgenlik)dur.

Yukarıdaki eşitliğin değişik bir şekli spesifik süzülme direnci olarak aşağıdaki şekilde belirlenebilir,

$$V_s = \frac{1}{\mu \times R} \times \frac{\Delta P}{W} \quad [3]$$

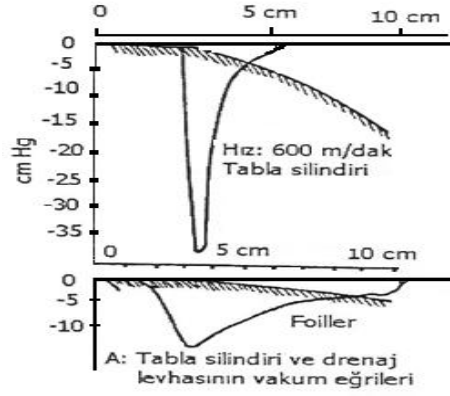
Burada, V_s : Q/A , W: Lif tabakasının birim ağırlığı, R: Spesifik süzülme direnci olup aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$R = \frac{K \times S_0^2(1 - e)}{e^3 \times V_0} \quad [4]$$

Burada ise, S_0 : Spesifik yüzey, liflerin birim kütlesi için yüzey alanı, V_0 : Spesifik hacim, liflerin birim kütlesi için hacimdir (Eroğlu ve Usta, 2004).

Lifler kompaktlaştığı zaman, porozitesi azalacağından süzülmeye karşı direnç artar. Lifler dövüldüğü zaman spesifik yüzey alanı (S_0) ile spesifik hacim (V_0) artar. Spesifik süzülme direnci % 0,01 konsantrasyonda lif süspansiyonunun özel bir süzülme tüpünde süzülmesiyle ölçülür. Süzülme ilerledikçe lif tabakasının kalınlığı artar ve tabaka arasından geçerken oluşan basınç düşüşü sürenin bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Lif süspansiyonu elek ve süzülme ekipmanlarından geçerken suyun süzülmesi devam eder. Tabla silindirlerinin kullanılması yüksek hızla çalışan kağıt makinelerinde kullanılan foillerin daha avantajlı olması sebebiyle büyük oranda düşüş göstermiştir. Her iki süzülme elemanı da keçe üzerlerinden geçtiği anda basınç-vakum zonu meydana getirecektir. Şekilde her iki elemana ait basınç-vakum şiddeti görülmektedir (Eroğlu ve Usta, 2004).

Kağıt makinasında elek, bu süzülme elemanları boyunca kağıt keçesini taşıırken lifler arası bağları bozan ve safihayı genişleten bir basınç meydana gelmektedir. Kağıt ilerleyen bölümlerdeki foillerden geçerken foil açısı tarafından yaratılan basınç düşüşü kağıda uygulanan vakum ile sonuçlanmaktadır. Bu durumda kağıttan daha fazla su süzülecektir. Yerçekimi ile süzülme foil ve tabla silindiri ile gerçekleştirilen vakumun daha fazla su uzaklaştıramayacağı bir noktaya ulaşılır. Formasyon bölgesinin sonunda kağıt safihasının konsantrasyonu safiha bileşenlerine bağlı olarak %2.5-5 katı madde aralığında değişmektedir. Eğer 45.36 kg. katı madde hamur kasasından geçerse %5 ile %4.0 aralığında olan rutubet artışı yaklaşık olarak 9.55 m^3 ya da 11.4 m^3 suyun %87 lik kısmının hamur kasasına girdiğini ifade etmektedir (Unbehend, 1992).



Şekil 16.. Tabla silindirleri ve foillerde basınç vakum profilleri (Eroğlu ve Usta, 2004)

Kağıt emme kasalarından geçerken sırayla vakuma maruz kalır. Kağıt vakuma maruz bırakıldığında keçe sıkıştırılır ve su keçeden uzaklaştırılır. İdeal olarak bu proses vakum silindiri boyunca devam ettiğinde su yeterli oranda ve etkili bir biçimde kağıttan uzaklaştırılır. Böylece vakum tarafından sağlanan maksimum su uzaklaştırılması tamamlanmış olur. Bu bölümün sonunda kağıt rutubeti %18 den %25 'e kadar çıkarılabilir (Unbehend 1992).

1.4.2.1. Kağıt Üretiminde Süzülme Etkileyen Faktörler

Kağıt makinasında süzülme mekanizması temel olarak formasyon keçesinden suyun akışına bağlıdır. Bu suyun akışı sırasında birçok faktör önemli oranlarda etkili olmaktadır. Süzülme etkileyen faktörler aşağıda açıklandığı gibidir.

1.4.2.1.1. Süzülme Sağlayan Kuvvetler

Kağıt makinası ıslak partisinde süzülme oluşturan kuvvetlerin hidrostatik basınç, atalet basıncı, hidrodinamik kuvvetler, harici olarak silindirler tarafından meydana getirilen vakum ve basınç olduğu bulunmuştur. Hidrostatik yönelme, elek üzerinde 2-5 cm'lik kağıt üretimi sırasında daha etkili olmaktadır. Kağıt safihası sulu kısımda olduğunda bu yönelme süzülmenin ilk basamağının bir faktörü olarak ortaya çıkmaktadır. Bu durum bu yönelmenin azaldığı tepe noktasında ve lifsel keçenin oluştuğu durumda daha az öneme sahip olur. Atalet basıncı hamur kasasının cetvel ağzından ayrılan süspansiyonun, elek üzerine hızla çarparak sıvı fazı ve bazı lifleri elek boyunca akmaya zorlaması ile oluşur. Bu

kuvvet ilk hamur süspansiyonunun elek ile temasından hemen sonra önem taşımaz (Unbehend, 1992).

Hidrodinamik kuvvetler formasyon keçesinin süzülme elemanları olan tabla silindirleri ve foiller üzerinde akışı süresince meydana gelir. Lif süspansiyonu bu noktalarda elek üzerinde akışını gerçekleştirirken oluşan vakum sistemde bir basınç meydana getirir ve böylece kağıttan su basınç ile uzaklaştırılır. Bu kuvvetler birleşmenin meydana geldiği ya da kağıt formasyonunun dönüşümü olmaksızın hasar görebileceği daha sonraki basamaklarda dikey yönde etki göstermelidir (Unbehend, 1992).

1.4.2.1.2. Süzülme Direncini Etkileyen Faktörler

Yapılan çalışmalarda formasyon keçesinin ne kadarlık bir direnç göstererek süzülme mekanizmasını oluşturabileceğini saptamak için muhtemel olarak bu işlemde etkili olan 8 faktörden bahsedilmektedir. Bu faktörler:

1. Hamur süspansiyonunun sıcaklığı
2. Yüzey aktif malzemelerin varlığı
3. Süspansiyon içerisinde bulunan hava miktarı
4. Kül ya da dolgu maddesi içeriği
5. Elek üzerinde bulunan süspansiyonun rutubeti
6. Lif yüzey kimyası
7. Kimyasal maddeler vasıtasıyla meydana getirilmiş kümelenme miktarı ve küme varlığı
8. Kırıntı materyallerin varlığı (Unbehend, 1992).

Eğer lifsel süspansiyonu oluşturan odunsu bileşenler çok yüksek oranda rafinasyon işlemine maruz bırakılırsa lif süspansiyonu çok yavaş bir süzülme eğilimi gösterecektir. Buna karşılık olarak kağıt üreticisi elek üzerinde süzülmeyi arttıracağı beklentisiyle lif süspansiyonunun sıcaklığını arttıracaktır. Sıvı fazın viskozitesinin azaltılması sonucunda süzülmenin geliştirileceği hissedilir. Sistemin ısıtılması porlar boyunca ve formasyon keçesinde kırıntı/lif çevresinde suyun daha kolay bir şekilde akmasına imkan sağlamaktadır (Unbehend, 1992).

Lif süspansiyonu içerisinde yüzey aktif maddelerinin varlığının süzülmeyi arttırdığı belirtilmiştir. Bunun yanında, yüzey aktif maddelerinin kullanılması ile bazı sorunlar da ortaya çıkmıştır. Eğer bu maddeler sisteme uygun olmayan bir biçimde ilave edilirse

sistemde köpüklenme oluşturarak bazı lif ve kırıntı materyallerin sistemde yüzmesine sebep olarak süzülme olumsuz yönde etkilerler.

Süspansiyon içerisinde bulunan hava miktarı sistemin çok şiddetli bir şekilde karıştırılmasından veya sistemin herhangi bir noktasından vortex oluşmasından kaynaklanmaktadır. Sistem içerisine girebilecek iki çeşit hava mevcuttur. Bunlar:

- Makroskobik baloncuklar (kabarcıklar)
- Çözünmüş gazlardır.

Yapılan çalışmalarda %2 oranındaki çözünmüş gazların bile süzülme miktarında önemli oranda azalma meydana getirdiği belirtilmektedir (Unbehend, 1992).

Lif süspansiyonu içerisinde dolgu olarak kül mevcudiyeti sistemde iki farklı şekilde etki gösterebilmektedir. İlk etki kül içeriğinin lif süspansiyonunda sıvı fazın lifler arasındaki bağlardan serbest olarak akışını yavaşlatmasıdır. Eğer dolgu partikülleri keçe içerisindeki boşluk bölgelere takılı kalırsa bu partiküller süzülme yavaşlatıcı etki gösterecek ve safihadan su uzaklaştırılması yavaşlayacaktır. Diğer taraftan bu maddelerin uygun gramajda verilmesi ile dolgu maddesi kağıt içerisindeki lif ya da selülozik maddenin yerine geçecektir. Çünkü dolgu maddeleri hidrofilik lifsel materyal gibi şişmez ve dolayısıyla daha az su çekerek süzülme miktarını artırır (Unbehend, 1992).

Lif süspansiyonunun rutubeti, kağıt içerisinde ve dolayısıyla süspansiyon içerisindeki liflerde bulunan serbest su ve bağlı suyun miktarının bir fonksiyonudur. Lif keçesinde bulunan her iki tür su, sisteme kümelenendirici maddelerin girmesiyle birlikte bu maddelerden ciddi oranda etkilenir. Süspansiyonda kümelenme meydana geldiğinde sıvı faz (serbest su) oluşan bu kümelerin etrafından akışa geçer ve formasyon keçesinden hızlı bir şekilde süzülür. Kümelenendirici maddeler aynı zamanda lif üzerinde bulunan kırıntı materyallere de adsorbe olarak tutunurlar. Böylece serbest bir şekilde sistemde hareket ederek lif keçesinde bulunan boşluk ya da yarıkları kapatmayarak sıvı fazın süzülmesini kolaylaştırır (Unbehend, 1992).

Serbest su ile ilgili bu özelliklere ilave olarak, kümelenendirici maddeler kağıt içerisinde emilen suyun miktarını da azaltabilirler. Kümelenendirici maddelerin ilavesi lif yüzeylerinde bulunan mikrofibrillerin birbirine daha da yaklaşmasını sağlar. Bu durum yüzeyde adsorbe olan suyun dışarı çıkarılmasına yardımcı olacaktır. Mikrofibriller birbirlerine doğru çekildiklerinde emilen suyun bir kısmı sıkılarak uzaklaştırılır ve tüm liflerde hidratlanma azaltılmış olur (Unbehend 1992).

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Materyaller

Tez kapsamında gerçekleştirilen deneylerde ağartılmış yumuşak odun kraft hamuru (Orion, Heinzl Group, Avusturya) kullanılmıştır. Tabaka olarak sağlanmış olan lifler PCC tutunumunun incelendiği çalışmalar için TAPPI standardına göre disintegratörde açılarak bireysel liflere dönüştürülmüştür. Farklı serbestlik derecelerine sahip lifler (22 °SR, 46 °SR and 60 °SR) TAPPI 200 sp-96 standardına göre dövülerek hazırlanmıştır. Tez kapsamında tüm çalışmalarda de-iyonize su kullanılmıştır. Tez kapsamında dolgu maddesi olarak kullanılan çöktürülmüş kalsiyum karbonat (PCC, Megafill 2000) Minerals Technologies- ABD şirketinden temin edilmiştir. Megafill 2000' e ait fiziksel ve kimyasal özellikler aşağıdaki tabloda belirtilmiştir.

Tablo 5. Megafill 2000'e ait fiziksel ve kimyasal özellikler

Görünüm	Beyaz Çözelti
Fiziksel Durum	Çözelti
Buhar Basıncı	Minimum
Su Çözünürlüğü	Az oranda Çözünür
pH	8.0-10.5
Spesifik Yoğunluk	2,71(kuru ürün)

Tez çalışmasında polimer olarak Kemira Oyj (Vaasa, Finland) şirketinden temin edilen katyonik poliakrilamit(KPAM) Fennopol K 7400 R kullanılmıştır. Kullanılan polimere ait genel özellikler aşağıda Tablo 6'da verilmiştir.

Tablo 6. Fennopol K 7400 R' e ait özellikler

Tuz Viskozitesi	45-70 mPas (%0.5, 25 °C, %5 NaCl)
Görünüm	Beyaz, higroskopik, kokusuz toz
Kimyasal Bileşim	Poliakrilamid
İyonik Karakter	Katyonik
Çözünürlük	İyi
Partikül Boyut Dağılımı	< 0.113 mm mak. %4, > 1.32 mm mak. %5
Spesifik Ağırlık	0.6 – 0.9 kg/dm ³

Tez çalışmasında kullanılan bentonit (Hydrocol OB) Ciba Specialty Chemicals (Bradford, UK) firmasından sağlanmıştır. Hydrocol OB'e ait genel özellikler aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 7. Hydrocol OB' e ait özellikler

Görünüm	Kırıntı toz
Rutubet	% 10 -13
Renk	Beyaz
İyonik Yük	Çözelti formda anyonik
Çözelti PH	9,4 -10,5

2.2. Metotlar

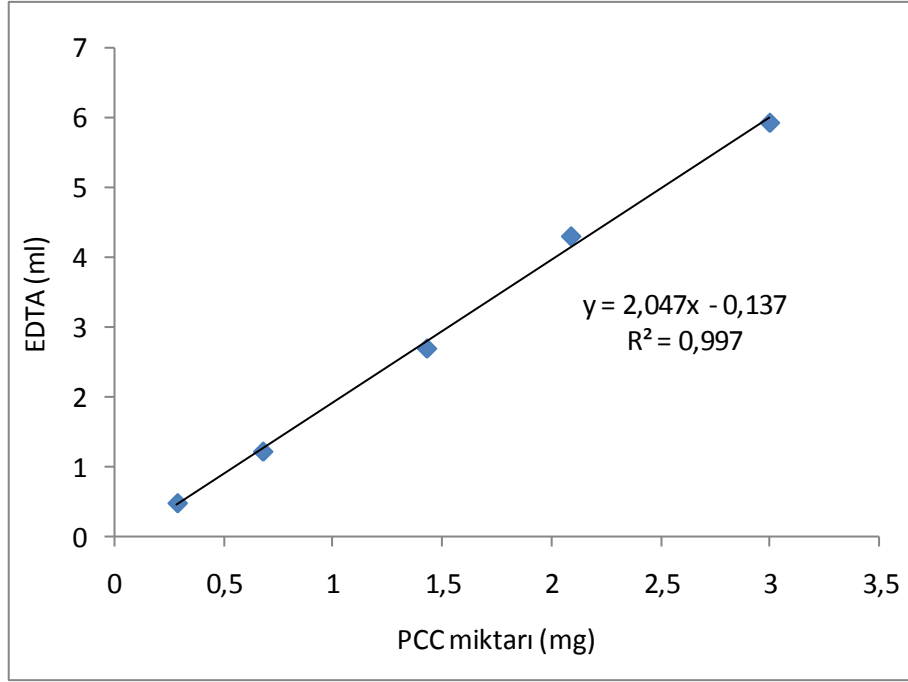
2.2.1. Liflerin CMC ile Modifikasyonu

Ağartılmış kraft hamuru lifleri lifler üzerindeki karboksil gruplarının sodyum formuna dönüştürülmesi ve önceden adsorbe olmuş istenmeyen metal iyonlarının uzaklaştırılması için 10^{-2} M HCl çözeltisi içerisinde (pH<2) 30 dakika bekletilmiştir. Hamur, filtre suyunun iletkenliği 5 μ S/cm altına düşünceye kadar de-iyonize su ile yıkanmıştır. Daha sonra, hamuru sodyum formuna dönüştürmek için 10^{-3} M NaHCO₃ çözeltisinde 10 dakika bekletilmiştir (hamur konsantrasyonu %1,2). Hamur

süspansiyonunun pH'ı NaOH ile 9' a ayarlanmış ve 30 dakika beklenmiştir. Hamur, filtre suyunun iletkenliği 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ olana kadar de-iyonize su ile yıkanmıştır (Ondaral et al., 2007). Daha sonra lifler belirtilen miktarda CMC ve 0.05 M CaCl_2 ile birlikte pH 7.5 de ve 80 °C de işleme tabi tutulmuştur (Zemljic et al., 2006). Bu işlemde sonra modifiye olan lifler, Ca^{+2} iyonlarının Na^+ iyonlarıyla yer değiştirmesi için pH 9'ta 0.001 M NaHCO_3 ile muamele edilmiş ve sonrasında de-iyonize su ile defalarca yıkanmıştır. İşlem sonrasında yaklaşık olarak %15 konsantrasyonda elde edilen lif pedi kullanımdan önce buzdolabında muhafaza edilmiştir.

2.2.2. Liflere PCC Tutunumu

Ağartılmış yapraklı ağaç kraft hamuru liflerine PCC tutunumuna ilişkin polimerlerin verimliliği süspansiyondan alınan PCC miktarının süre ve kimyasal konsantrasyonun fonksiyonu olarak saptanması ile belirlenmiştir. 1 gr lif 500 ml de iyonize su içerisinde pervaneli karıştırıcı ile 750 rpm' de karıştırılarak dağıtılmıştır. Daha sonra 300 mg PCC süspansiyona ilave edilmiştir ve ardından toplam hacmin 1000 ml olması amacıyla süspansiyona de iyonize su ilave edilmiştir. Bu işlemde sonra, daha önceden belirlenmiş miktarda KPAM süspansiyona ilave edilmiştir. Süspansiyon 500 rpm de 5 dakika karıştırıldıktan sonra süspansiyona bentonit ilavesi yapılmıştır. Kümelene süreci boyunca farklı sürelerde ucunda 200 mesh eleğe sahip olan ve lifleri içine almayacak şekilde dizayn edilmiş şırınga ile örnek (yaklaşık olarak 2 ml) alınmıştır. Sistemin devamında PCC tutunumunu belirlemek amacıyla örnek içerisindeki PCC miktarı belirlenmiştir. Süzölmüş süspansiyondan alınan örnek (10 ml) 1 ml 0.6 M HCl ilave edilerek çözöndürölmüş ve böylece Ca^{+2} iyonları oluşmuştur. Örneğin pH sı amonyak ilavesi ile 10 da sabitlenmiş ve 5-6 damla Eriochrom Black T indikatörü ilave edilmiştir. Daha sonra örnek standardize edilmiş Titriplex III (etilendiamintetraasetik asit disodium tuzu) kullanılarak renk pembeden menekşe rengine dönüşene kadar titre edilmiştir. Tutunmayan PCC miktarı daha önceden hazırlanmış olan standart grafik aracılığıyla hesaplanmıştır. Lifler üzerinde tutunan PCC, ilk ilave edilen PCC miktarından tutunmayan PCC miktarının çıkarılmasıyla bulunmuştur.



Şekil 17. PCC tutunumunun hesaplamasında kullanılan PCC miktarına karşılık gelen EDTA tüketimini gösteren standart grafik

2.2.3. Serbestlik Derecesinin Belirlenmesi

Kağıt hamurunun dövme derecesini belirlemek için birçok yöntem ortaya atılmıştır. Bunlardan en yaygın olarak kullanılanı serbestlik testidir. Serbestlik derecesi, liflerin serbestlik test aygıtının süzgeci üzerinde yaş bir safiha oluşturması sırasında suyun lif safihası arasından geçmesindeki kolaylık derecesiyle ölçülür. Yani, kağıt hamurunun süzülme hızının bir ölçüsüdür. Dövülmemiş veya serbest bir hamur, suyu kolaylıkla süzerken dövülmüş veya yağlı bir hamur suyu zor süzer ve kağıt makinesi üzerindeki süzülme hızıda buna benzer olacaktır.



Şekil 18. Serbestlik Test Aygıtı (Schopper Aleti)

2.2.4. Süzülme Deneyi

Lif-PCC süspansiyonundan su uzaklaştırılması sırasında KPAM/bentonit kümelenme sisteminin etkinliği temel amacı hamurun serbestliğini belirlemek olan Schopper Riegler aletinde süspansiyonun süzüldüğü anda süzülme süresi ve süzülme hacminin belirlenmesi vasıtasıyla saptanmıştır. Süzülme sırasında süzüntü suyun süzülme süresi 200 ml süzülme hacminden itibaren 100 ml lik seviyelerde süzülme süresinin ölçülmesiyle hesaplanmıştır. PCC ve lif konsantrasyonu, karıştırma süresi, karıştırma hızı, KPAM ve bentonit ilavesi gibi deneysel koşullar PCC tutunumu deneylerinde de yapıldığı şekilde sürekli olarak kontrol altında tutulmuştur.

2.2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri

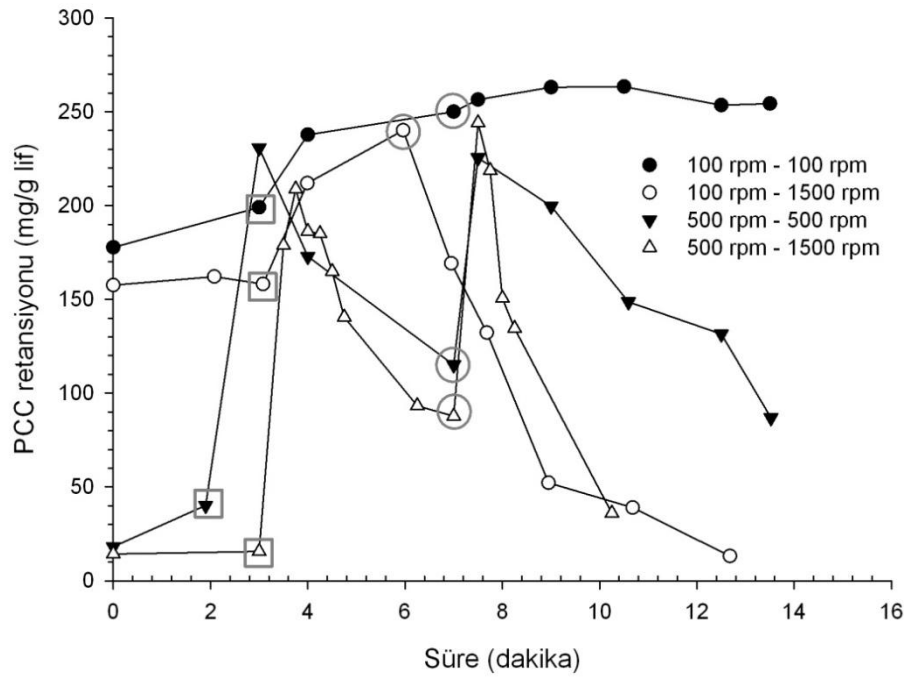
PCC partiküllerinin KPAM/bentonit kümeleme sistemi ile lifler üzerinde tutunumu görsel olarak SEM fotoğrafları ile incelenmiştir. Bu maksatla PCC tutunumu deneylerinden alınan lifler 80 °C’de kurutulduktan sonra SEM diski üzerine karbon bandı ile sabitlenmiştir. SEM görüntüleri Makine Mühendisliğine ait laboratuarda alınmıştır.

3. BULGULAR

3.1. KPAM/Bentonit Sistemi ile PCC Tutunumu İlişkin Bulgular

3.1.1. Süspansiyon Karıştırma Hızının PCC Tutunumu Üzerine Etkisi

Karıştırma hızının PCC tutunumu üzerine etkisinin araştırılmasına yönelik gerçekleştirilen deneylerde 1 gram tam kuru lif örneği için 0.5 mg/g KPAM, 0.5 mg/g bentonit ilave edilerek farklı karıştırma koşullarında PCC tutunumu incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 19’ da gösterilmiştir.



Şekil 19. Farklı karıştırma hızlarında PCC tutunumu

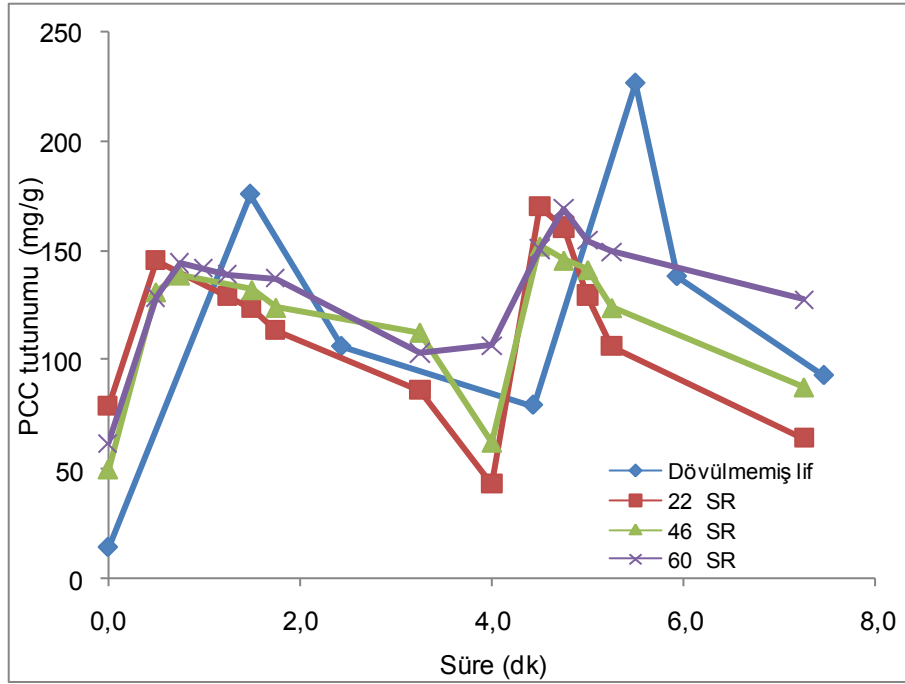
Şekilden görüleceği üzere 100 rpm sabit karıştırma hızında sadece PCC mevcudiyetinde PCC tutunumu 178 mg/g olarak bulunmuştur. Sisteme 0.5 mg/g KPAM ilave edildiğinde sistemde PCC tutunumu artış göstermiştir. Bu ilave ile PCC tutunumunun yaklaşık 250 mg/g değerlerine artarak ulaştığı görülmektedir. Sisteme bentonit ilave edildiğinde ise PCC tutunumu 263 mg/g’da maksimum değere ulaşmıştır. Maksimuma

ulaşan PCC tutunumu devam eden 100 rpm karıştırma ile ciddi derecede değişmeyecek yaklaşık 250 mg/g değerlerinde kalmıştır. Karıştırma hızının sabit olarak 500 rpm seçilmesiyle birlikte sadece PCC mevcudiyetinde PCC tutunması 100 rpm de aynı noktaya göre oldukça düşük olup 18.15 mg/g'dır. Sisteme KPAM ilave edildiğinde ise tutunma çok hızlı bir artış göstererek 230.67 mg/g' a ulaşmıştır. Devam eden karıştırma ile PCC tutunumunda azalma açık olarak görölmektedir. Sisteme bentonit ilave edildiğinde tutunmada yine bir artış meydana gelmiştir. Bu noktada PCC tutunumu 225.41 mg/g' a ulaşmıştır. Ancak devam eden 500 rpm karıştırma hızı ile sistemde tutunma küme dayanımının düşmesiyle birlikte azalmaya başlamıştır. Sistem içerisinde ayrıca karıştırma hızlarının değiştirilmesi ile de çalışma yapılmıştır. İlk olarak lif-PCC süspansiyonuna ilave edilen KPAM' ın hızı 100 rpm hızda karıştırılması sağlanmış ve ardından bentonit ilavesinden önce sistemde karıştırma hızı 1500 rpm'e çıkarılmıştır. Süspansiyon içerisinde sadece lif ve PCC mevcut iken PCC tutunumu 158mg/g olarak bulunmuştur. Daha sonra süspansiyona KPAM ilave edilmiştir ve 100 rpm hızda karıştırmaya devam edilmiştir. Polimerin ilavesiyle birlikte tutunmanın 240 mg/g'da maksimuma çıktığı bulunmuştur. Bu noktadan sonra bentonit ilavesi ve karıştırma hızı 1500 rpm'e ayarlanmış olup şekilde görüldüğü üzere PCC tutunumu maksimum değerinden azalmaya başlamıştır.

Karıştırma hızının PCC tutunumu üzerine etkisinin incelendiği çalışmada son olarak 500-1500 rpm karıştırma koşullarının tutunmaya olan etkisi incelenmiştir. Burada süspansiyon bentonit ilavesine kadar 500 rpm sabit bir hızda karıştırılmış bentonit ilavesiyle beraber karıştırma hızı 1500 rpm'e çıkarılmıştır. Şekilde görüldüğü gibi sadece PCC ilavesiyle beraber sistemde tutunma 500 rpm karıştırma hızında tutunma miktarı değişmemiştir. Lif-PCC süspansiyonunun 500 rpm ve 100 rpm hızlarda karıştırmaya başlandığı deneylerde kimyasal madde ilave edilmeden gerçekteşen PCC tutunumlarında bir miktar farklılık gözlenmiştir. Bu farklılığın deney içerisinde örnek alma işeminden kaynaklandığı düşünölmektedir. Sisteme KPAM ilavesiyle birlikte sistemde tutunma 240mg/g gibi yüksek bir seviyeye ulaşmıştır. Benzer şekilde PCC tutunumu diğer sistemlerdeki gibi karıştırma süresi uzadıkça azalmaya başlamıştır. Sisteme bentonit ilavesiyle birlikte tutunmada 1500 rpm hızda PCC tutunumu hızla artarak yaklaşık 250 mg/g' a yükselmiştir. Bununla birlikte karıştırmaya devam edildiği zaman PCC tutunumu hızla azalmaya başlamıştır.

3.1.2. Liflerin Serbestlik Derecesinin PCC Tutunumuna Etkisi

Liflerin dövülmesiyle oluşan farklı serbestlik derecelerinin PCC tutunumuna etkisini belirlemek için 22, 46 ve 60 °SR'sine sahip lifler hazırlanmış ve 0.5 mg/g KPAM ve 15 mg/g bentonit dozlarında PCC tutunumu zamanın fonksiyonu olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 20'de verilmiştir.



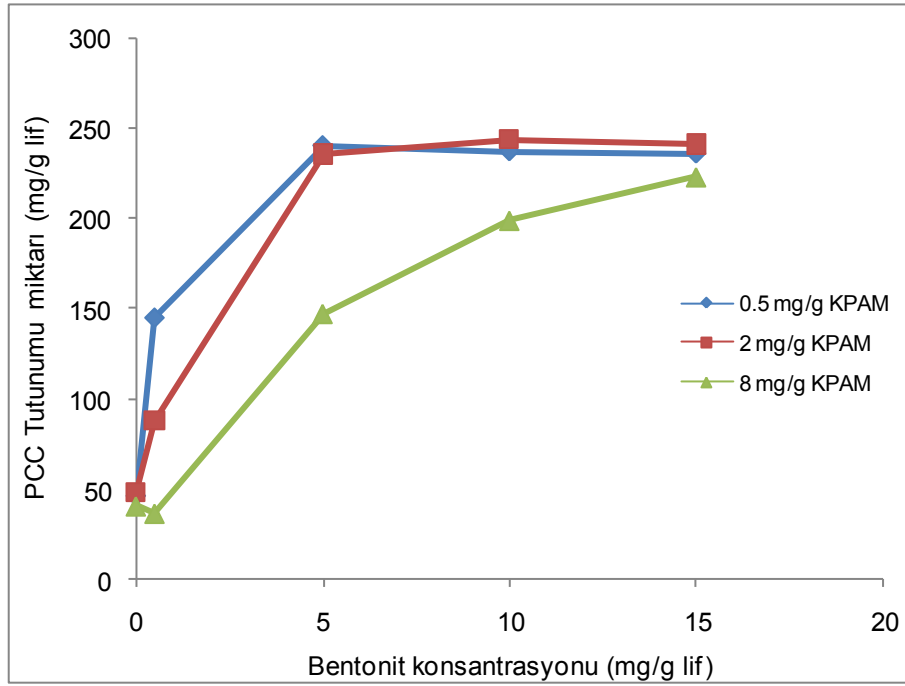
Şekil 20. Farklı serbestlik derecelerine sahip lifler üzerine PCC tutunumu

Liflerin serbestlik derecesinin KPAM ve bentonit ilavelerinden sonra oluşan PCC tutunumundaki maksimum noktaya ciddi derecede etki etmediği şekilde görülmektedir. Bununla birlikte karıştırma süresinin uzamasına bağlı olarak PCC tutunumundaki azalmanın 60 °SR'de daha az olduğu tespit edilmiştir.

3.1.3. KPAM ve Bentonik Konsantrasyonunun PCC Tutunumuna Etkisi

Farklı konsantrasyonlarda KPAM ve bentonitin PCC tutunumu üzerine etkisinin araştırıldığı deneylerde 1 gram tam kuru lif örneği için sırasıyla 0.5, 2 ve 8 mg/g KPAM ilavesi ile birlikte sisteme 0, 0.5, 5, 10 ve 15 mg/g bentonit ilavesi yapılmıştır. Bu çalışmada öncelikle deney süresine bağlı olarak önce en yüksek tutunmanın elde edilmiş

süresi olan 11. dakikada (bentonit ilavesinden 15 saniye sonra) örnekler alınarak PCC tutunumundaki seyir incelenmiştir. Deneylerde de bentonit ilavesine kadar süspansiyon 500 rpm karıştırma hızında karıştırılmış, daha sonra bentonit ilavesinden hemen önce karıştırma hızı 1500 rpm'e çıkarılmıştır. Aşağıdaki şekilde tutunmanın maksimum olarak sağlandığı Bentonit ilavesinden 15 saniye sonra alınan örneklerle farklı konsantrasyonlarda KPAM ve bentonit ilavesinin PCC tutunumuna etkisi verilmiştir.



Şekil 21. KPAM ve bentonit konsantrasyonunun maksimum noktada PCC tutunumu üzerine etkisi

Şekil 21' de görüleceği üzere kümeleyici kimyasallar ilave edilmeden önce elde edilen yaklaşık 50 mg/g PCC tutunumu, süspansiyona 0.5 mg/g KPAM ve 0.05 mg/g bentonit kombinasyonunun ilavesi ile tutunmanın yaklaşık 146 mg/g değerine yükseldiği tespit edilmiştir. Bentonit miktarının 0.5 mg/g'a yükseltilmesi ile lifler üzerine tutunan PCC miktarının yaklaşık 240 mg/g değerine yükseldiği görülmektedir. KPAM ile muamele edilmiş lif-PCC süspansiyonuna daha yüksek oranlarda bentonit (1 ve 1.5 mg/g lif) ilave edilmesi PCC tutunumunda ciddi bir değişikliğe neden olmamıştır.

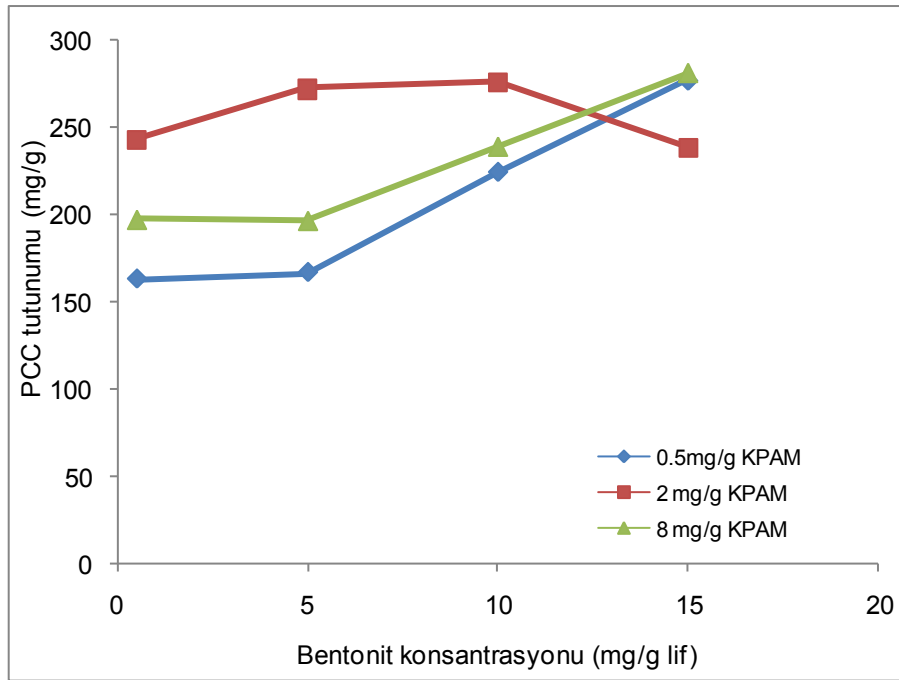
Bu çalışmada ikinci olarak KPAM ilavesi 2 mg/g'a çıkarılmış ve aynı miktarlarda bentonit ilaveleri yapılarak sistemde PCC tutunmasının nasıl değiştiği saptanmıştır. Süspansiyona 0.5 mg/g bentonit ilave edilmesiyle beraber sistemde tutunmanın artış gösterdiği şekilden açıkça görülmektedir. Bu noktada tutunma ise 0.5 mg/g KPAM

ilavesine oranla tutunmada meydana gelen artış daha az (89 mg/g) olmuştur. Süspansiyona ilave edilen bentonit miktarının arttırılmasıyla birlikte 0.5 mg KPAM ilavesine benzer biçimde tutunmada ciddi bir artış gözlemlenmiştir. 5 mg/g bentonit ilavesinde PCC tutunumunun 236 mg/g olduğu saptanmıştır. Bu noktadan sonraki bentonit ilavelerinde PCC tutunumu değişmemiştir.

Bu çalışmada son deneyler ise 8 mg/g KPAM ve aynı miktarlarda bentonit ilavesi ile gerçekleştirilmiştir. Şekilden de açıkça görüldüğü üzere 8 mg/g KPAM konsantrasyonunda bentonit PCC partiküllerini tutundurma etkililiği düşmüştür. Süspansiyona 0.5, 5, 10, 15 mg/g bentonit ilavelerinde PCC tutunumu sırası ile 147, 199 ve 223 mg/g olarak belirlenmiştir.

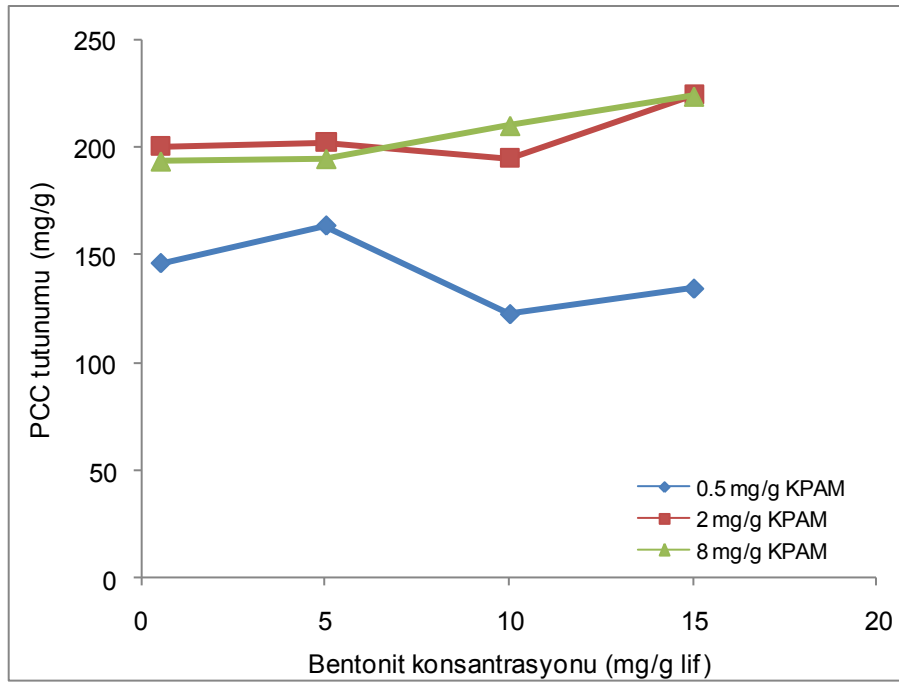
3.1.4. CMC ile Lif Yüzeyinin Modifikasyonunun PCC Tutunumuna Etkisi

Lif üzerindeki negatif yüklerin konsantrasyonu kağıt üretiminde liflerin diğer liflerle ve kimyasal maddelerle etkileşimi açısından son derece önemlidir. Tez çalışması kapsamında liflerin 10 ve 40 mg/g CMC ile modifiye edilerek farklı yüzey yük miktarlarına sahip olmaları sağlanmıştır. Modifiye edilmiş liflere PCC tutunumu KPAM ve bentonit konsantrasyonlarının fonksiyonu olarak Şekil 22 ve 23' de verilmiştir.



Şekil 22. 10 mg/g CMC ile modifiye edilmiş lifler üzerine PCC tutunumu

KPAM konsantrasyonunun 2 mg/g olduğu deneylerde bentonit miktarının 10 mg/g' a kadar artması PCC tutunumunda ciddi artışa (~275 mg/g) neden olduğu yukarıdaki şekilde açık olarak görülmektedir. Bununla birlikte 15 mg/g bentonit konsantrasyonunda ise PCC de tutunumunda azda olsa bir düşüşün olduğu görülmektedir. Düşük ve yüksek KPAM konsantrasyonlarında (0.5 ve 8 mg/g) ise gerçekleşen PCC tutunumunun aynı eğilimi izleyerek bentonit ilavesinin artmasıyla yükseldiği belirlenmiştir.



Şekil 23. 40 mg/g CMC ile modifiye edilmiş lifler üzerine PCC tutunumu

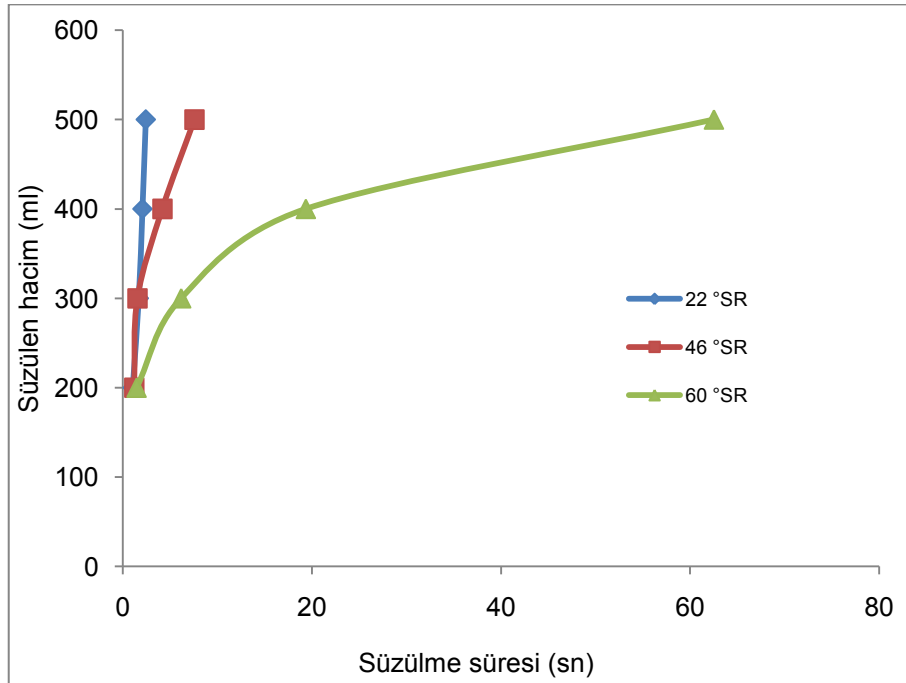
Liflerin 40 mg/g CMC ile modifiye edilmesi ile PCC tutunumundaki değişim 10 mg/g CMC ile modifiye edilmiş lif üzerine PCC tutunumundan oldukça farklıdır. Şekilden açık olarak görüleceği üzere 2 ve 8 mg/g KPAM konsantrasyonunda düşük konsantrasyonlarda PCC tutunumunun yaklaşık 200 mg/g olduğu ve artan bentonit dozu ile birlikte yaklaşık 225 mg/g' a kadar çıkmıştır. Bununla birlikte daha düşük KPAM dozunda (0.5 mg/g) PCC tutunumu 150 mg/g civarında seyretmektedir.

3.2. KPAM/Bentonit Sistemi ile Gerçekleşen Lif Süspansiyonun Süzülme İlişkin Bulgular

KPAM/bentonit sisteminin lif-PCC süspansiyonuna ilavesiyle oluşacak olan kümelenmenin süspansiyonun kağıt formasyonu sırasında gerçekleşen süzülme prosesine etki etmesi muhtemel bir sonuçtur. Ancak bu etkinin nasıl olacağına yönelik detaylı bir araştırma bulunmamaktadır. Bu amaçla literatürde eksik olan bu husus farklı serbestlik derecelerine ve yüzey yüküne sahip lif süspansiyonu ile farklı KPAM ve bentonit konsantrasyonlarında ve karıştırma şartlarında çalışılmıştır.

3.2.1. Serbestlik Derecesinin Süzülme Prosesine Etkisi

Lif-PCC süspansiyonunun elek üzerinde süzülmesine serbestlik özelliğinin etkisi farklı °SR'lerine sahip lifler kullanılarak araştırılmıştır. Bu maksatla 22, 46 ve 60 °SR'ne sahip lifler dövme işlemiyle hazırlanmıştır. Aşağıda Şekil 23'de kümeleyici kimyasal ilave edilmeden süspansiyonun sahip olduğu süzülme özellikleri verilmiştir.

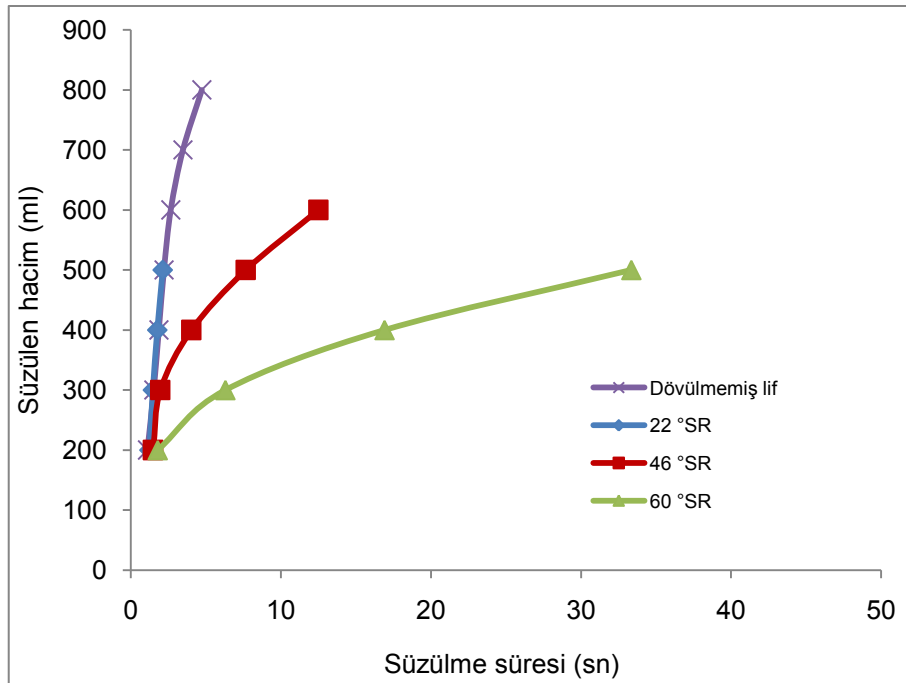


Şekil 24. 22, 46, 60 °SR'ne sahip lif süspansiyonlarının sadece kümeleyici kimyasal madde ilavesi ile süzülmesine ait değerler

Şekilde görüldüğü üzere hamurun serbestlik derecesinin artması ile süzülmenin yavaşladığı görülmektedir. 500 ml süzüntü hacmi için geçen süre 22, 46 ve 60 °SR'ne sahip hamurlarda yaklaşık olarak 2, 7. ve 62 saniye olarak bulunmuştur.

3.2.2. Bentonit Konsantrasyonunun Süzülme Prosesine Etkisi

Farklı serbestlik derecelerine sahip liflerden hazırlanan lif-PCC süspansiyonuna 0.5 mg/g KPAM ve 0.5 mg/g bentonit ilavesi ile gerçekleşen süzülme değerleri Şekil 25'de verilmiştir.

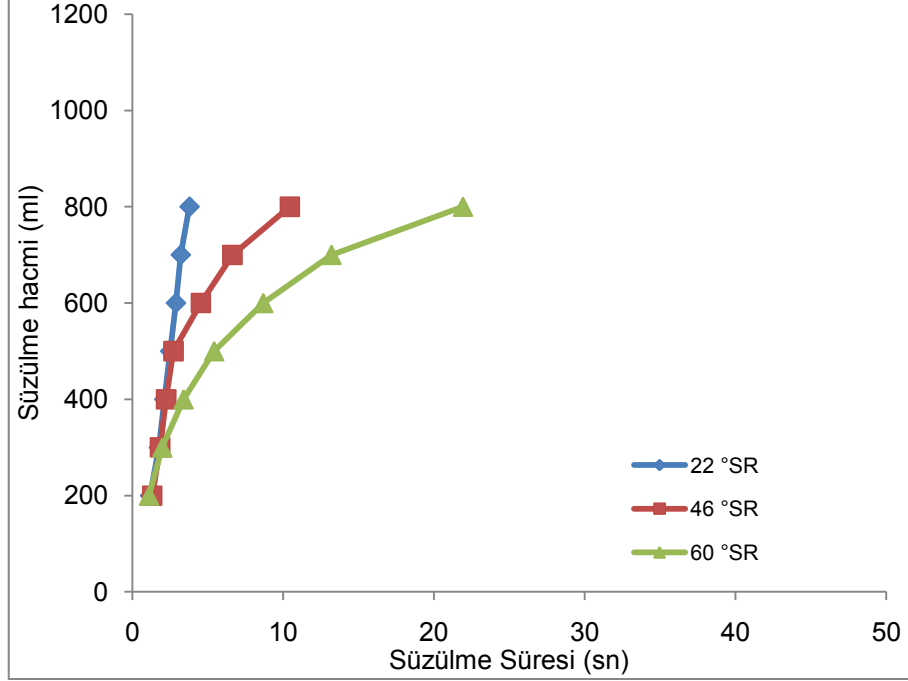


Şekil 25. Lif-PCC süspansiyonunun 0.5 mg/g KPAM ve 0.5 mg/g bentonit ilavesiyle gösterdiği süzülme değerleri

Şekilden de açıkça görüldüğü üzere 500 ml süzüntü hacmine 22 °SR ile hazırlanmış lif süspansiyonu ile dövülmemiş lif süspansiyonu aynı sürelerde erişmektedir. Bu süre her iki hamur süspansiyonu için de 2 saniye olarak tespit edilmiştir. Aynı süzülme hacmi için 46 °SR hamuru için 7 ve 60 °SR hamuru için ise 33 saniye olarak tespit edilmiştir. Lif serbestlik derecesinin bir noktadan daha yüksek değerlere artması serbestlik derecesinin de ifade ettiği gibi süzülmeyi yavaşlatmaktadır.

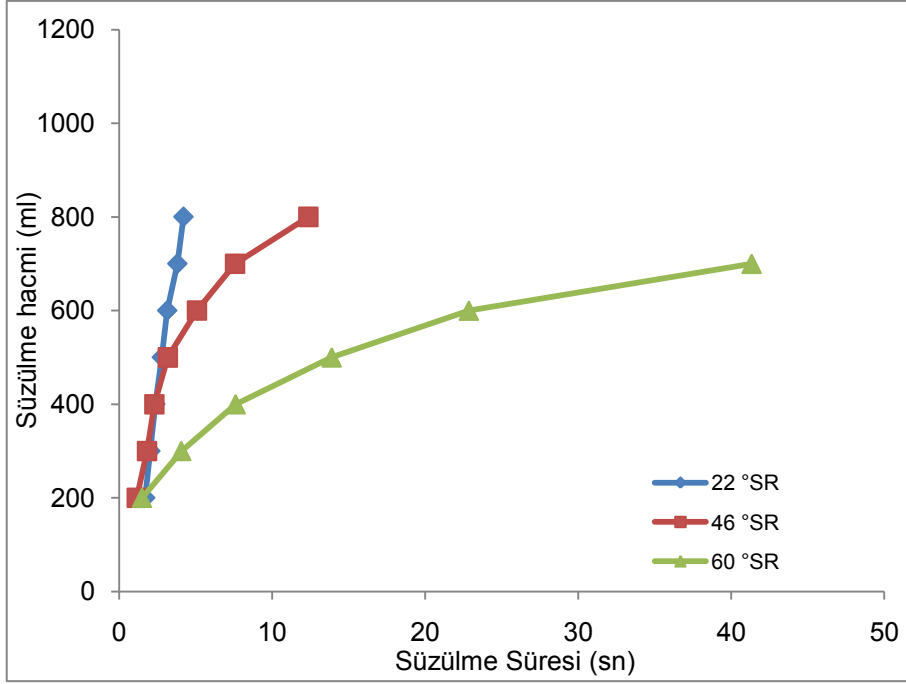
Farklı serbestlik derecelerine sahip liflerden hazırlanan lif-PCC süspansiyonuna 0.5 mg/g KPAM ve 10 mg/g bentonit ilavesi ile gerçekleşen süzülme değerleri Şekil 26'da

verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere 500 ml süzöntü hacmine 22,46 ve 60°SR'ne sahip hamurlarla hazırlanan lif süspansiyonları 2, 2 ve 5 saniyelik zaman dilimlerinde ulaşmışlardır.



Şekil 26. Lif-PCC süspansiyonunun 0.5 mg/g KPAM ve 10 mg/g bentonit ilavesiyle gösterdiği süzülme değerleri

Son olarak 0.5 mg/g KPAM ve 15 mg/g bentonit ilavesi ile farklı °SR deki hamurların süzülme değerlerine ilişkin sonuçlar aşağıda Şekil 27' de verilmiştir.



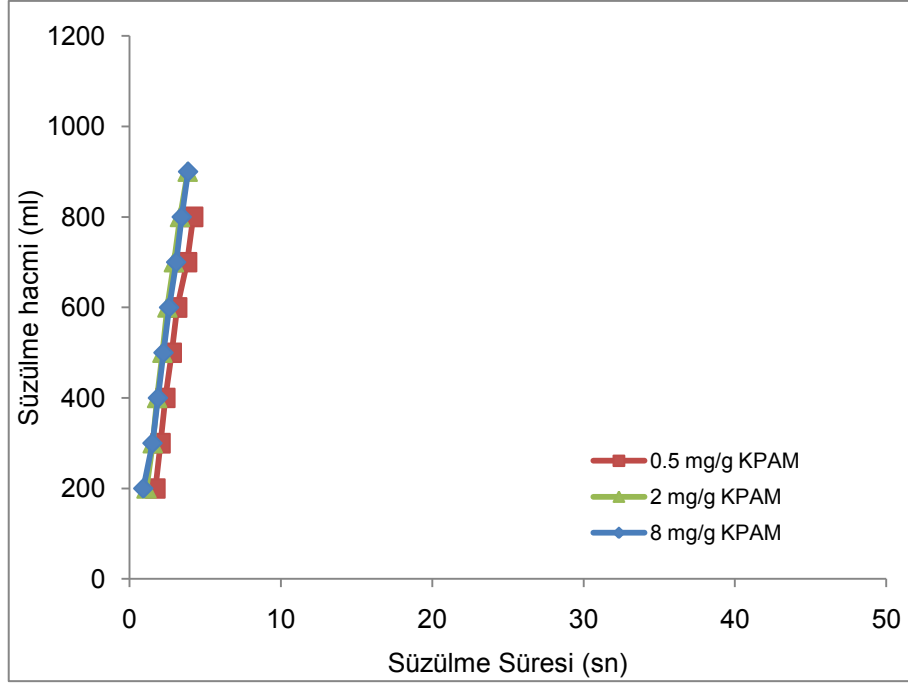
Şekil 27. Lif-PCC süspansiyonunun 0.5 mg/g KPAM ve 15 mg/g bentonit ilavesiyle gösterdiği süzülme değerleri

Şekil 27’de süspansiyona 0.5 mg/g KPAM ve 15 mg/g bentonit ilavesi yapılarak elde edilen süzüntü hacmi ve süresine ait değerler görülmektedir. 500 ml süzüntü hacmine 22 °SR hamuru 2 saniyede ulaşırken aynı süzüntü hacmine 46 °SR hamuru 3 saniyede, 60 °SR hamuru ise 13.9 saniyelik sürede ulaşmıştır.

3.2.3. KPAM Konsantrasyonunun Farklı °SR’ne Sahip Liflerden Hazırlanan Lif-PCC Süspansiyonunun Süzülmesinde Etkisi

Farklı KPAM miktarlarının farklı °SR’ne sahip liflerden hazırlanan lif-PCC süspansiyonunun süzülmesine etkisinin araştırıldığı çalışmada sisteme 0.5, 2 ve 8 mg/g KPAM ve 15 mg/g bentonit ilavesi yapılarak süzülme prosesi incelenmiştir.

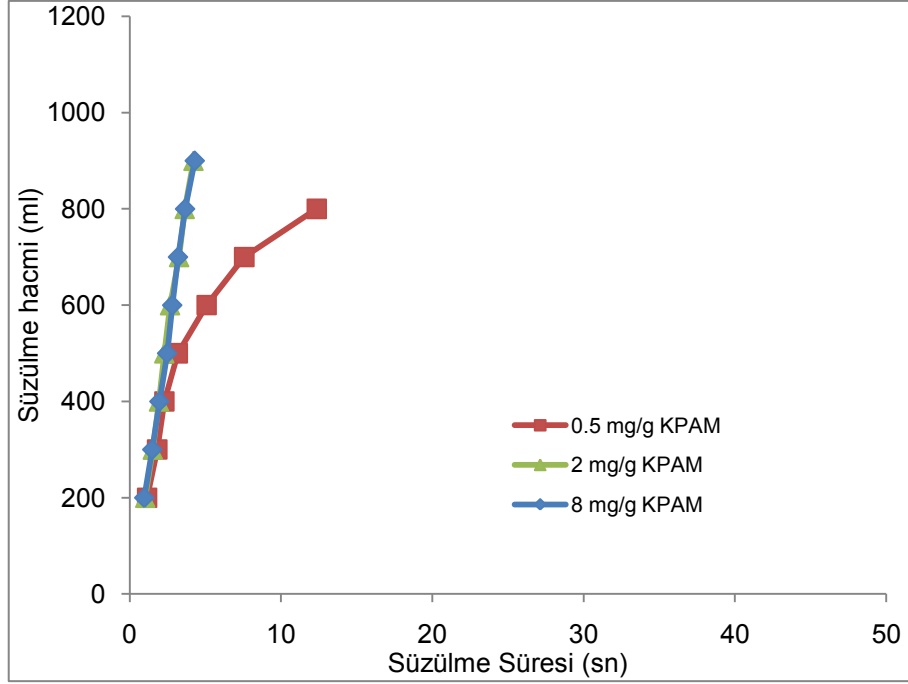
Şekil 28’de 22 °SR’ ne sahip lif süspansiyonuna farklı oranlarda KPAM ilavesi ile gerçekleşen süzülme sonucunda süzülme hacmi ve süresine ait değerler görülmektedir.



Şekil 28. 22 °SR'ne sahip lifler ile hazırlanan süspansiyonun süzülme değerleri

Şekilden de görüleceği üzere sisteme 0.5, 2, 8 mg/g KPAM ilavesi ile 500 ml süzülme hacmine 2.7, 2.1 ve 2.2 saniyelik zaman dilimlerinde ulaşılmıştır.

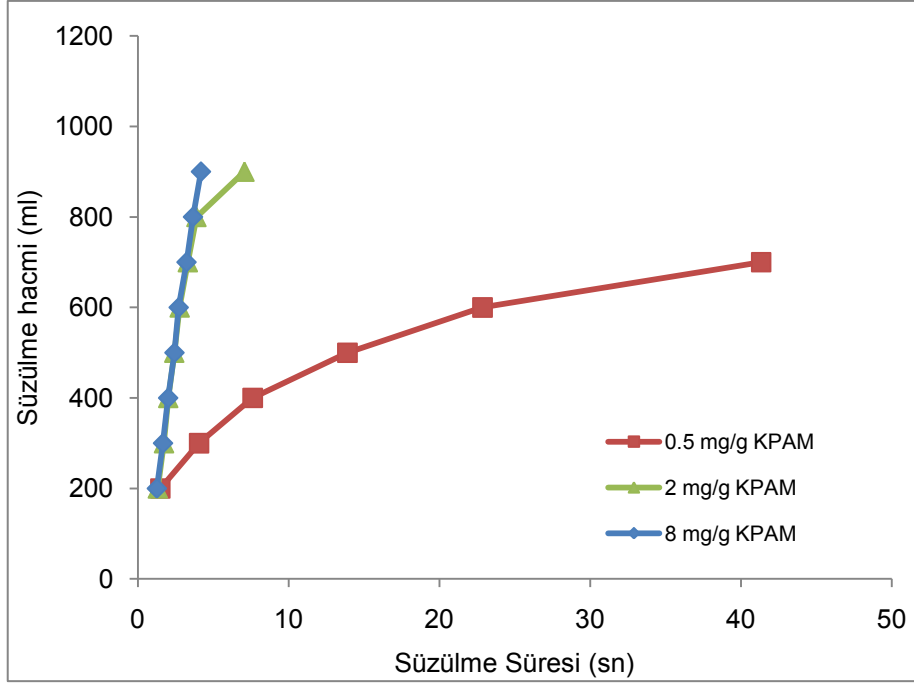
46 °SR'ne sahip lifler ile hazırlanan lif-PCC süspansiyonunun farklı KPAM miktarları ilave edilerek süzülmede meydana gelen değişim aşağıda Şekil 29' da görülmektedir.



Şekil 29. 46 °SR'ne sahip lifler ile hazırlanan süspansiyonun süzülme değerleri

Şekilde görüldüğü üzere 500 ml süzülme hacmine 0.5 mg/g KPAM ilave edilen süspansiyon 3 saniyede ulaşırken aynı süzülme hacmi 2 mg/g KPAM ilave edilen süspansiyonda bu süre 2.2 iken, 8 mg/g KPAM ilavesi ile ise 2.4 saniyede ulaşılmıştır.

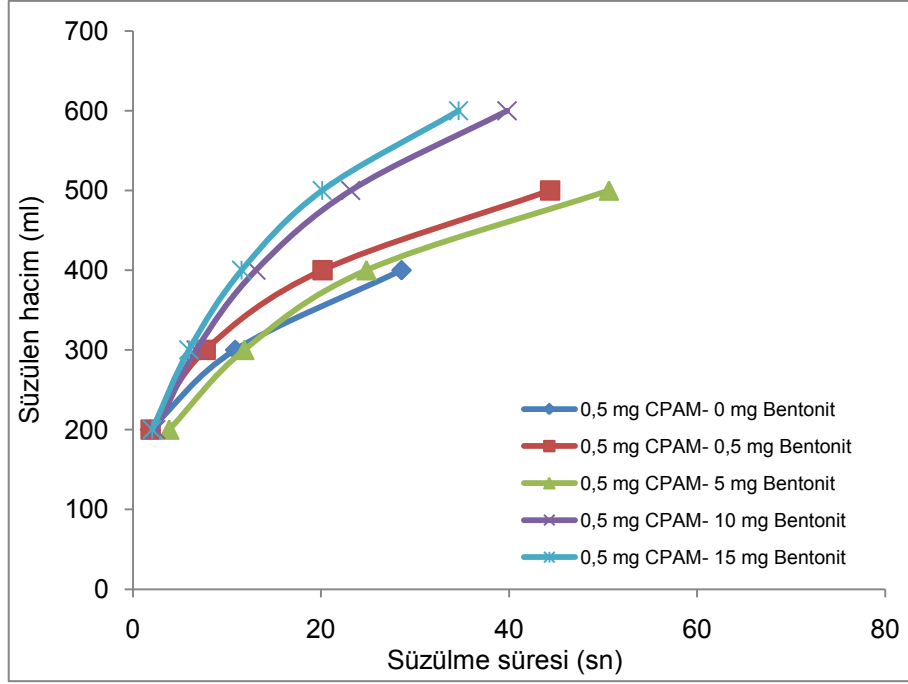
Aşağıda Şekil 30'da 60 °SR'ne sahip lifler ile hazırlanan süspansiyona farklı KPAM ilaveleri ile süspansiyonun süzülme değerleri verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere 60 °SR'ne sahip lifler ile hazırlanan hamur süspansiyonuna 0.5 mg/g KPAM ilave edilmesiyle birlikte 500 ml süzülme hacmine ulaşma süresi 14 saniyedir. Aynı süzülme hacmine ulaşma süreleri 2 mg/g KPAM ilave edilen hamur süspansiyonu için 2.02 saniye, 8 mg/g KPAM için ise 2.01 saniye olarak tespit edilmiştir.



Şekil 30. 60 °SR'ne sahip lifler ile hazırlanan süspansiyonun süzülme değerleri

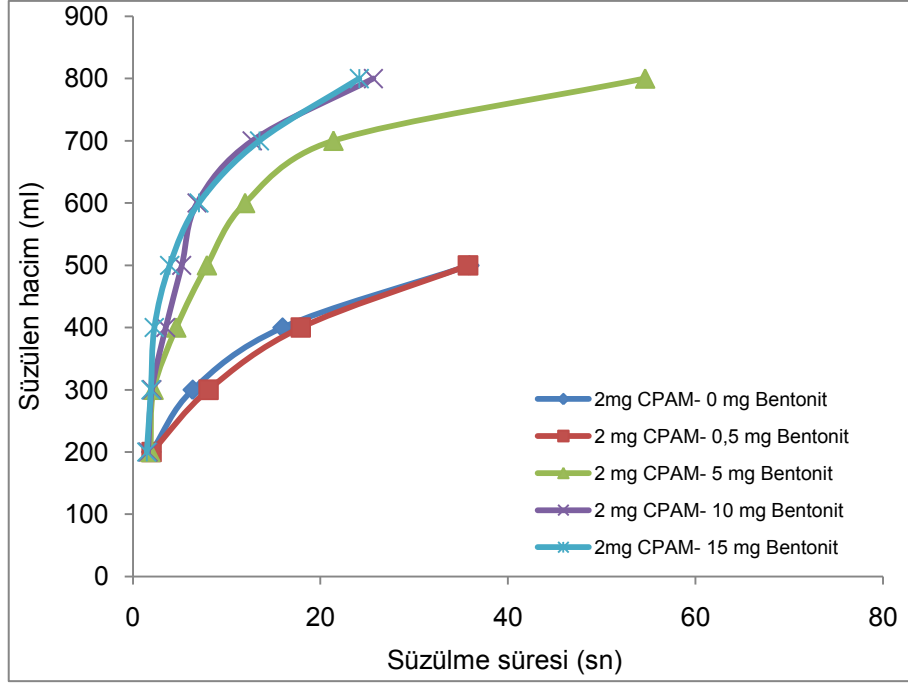
3.2.4. KPAM ve Bentonit Konsantrasyonlarının Süzülme Prosesine Etkisi

Lif-PCC süspansiyonuna kümeleyici kimyasalların konsantrasyonunun etkisini belirlemek üzere daha önce PCC tutunumuna yönelik deneylere benzer şartlarda çalışma gerçekleştirilmiştir. KPAM konsantrasyonu olarak 0.5, 2 ve 8 mg/g seçilirken bentonit konsantrasyonu olarak ise 0.5, 5, 10 ve 15 mg/g konsantrasyonlar seçilmiştir. Takip eden şekillerde sabit KPAM konsantrasyonlarında farklı bentonit ilavelerinde gerçekleşen süzülme değerleri verilmiştir (Şekil 31-32-33).



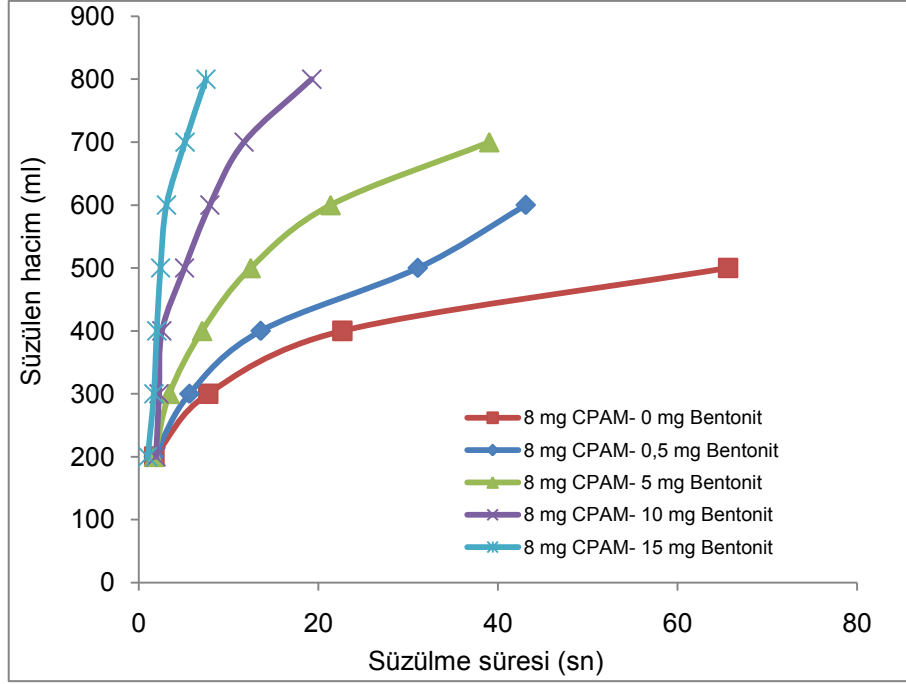
Şekil 31. 0.5 mg/g KPAM ve farklı bentonit ilavelerinde süzülme sırasında kaydedilen süzülme hacmi ve süresi değerleri

Şekilde görüldüğü gibi 0.5 mg/g KPAM ilave edilerek bentonit ilavesi yapılmamış lif süspansiyonunun 400 ml süzülme hacmine ulaşma süresi 28 saniye olarak kaydedilmiştir. Aynı süspaniyona 0.5 mg/g bentonit ilavesi yapıldığında ise bu süre 20 saniye olarak, 5 mg/g bentonit ilavesi yapıldığında ise 24 saniyelik süzülme süresi kaydedilmiştir. Sistemde bentonit ilavesi 10 mg/g miktarına çıkarıldığında aynı süzülme hacmi için süre 13 saniyeye düşerken maksimum bentonit dozajı olan 15 mg/g bentonit ilavesi için ise aynı süzülme hacmine 11 saniyede ulaşılmıştır.



Şekil 32. 2 mg/g KPAM ve farklı bentonit ilavelerinde süzülme sırasında kaydedilen süzülme hacmi ve süresi değerleri

Bu sistemde yukarıda açıklanmış olan 0.5 mg/g KPAM ilavesi ile gerçekleştirilen sistemin aynısı 2 mg/g KPAM ilavesi yapılarak gerçekleştirilmiştir. Sistemde sadece 2 mg/g KPAM varlığında sistemin 500 ml süzülme hacmine ulaşma süresi 35.8 saniye iken sisteme 0.5 mg/g bentonit ilave edildiğinde aynı süzülme hacmine ulaşma süresi 35.7 saniye olarak tespit edilmiştir. Sistemde bentonit varlığı 5 mg/g seviyesine ulaştığında ise 500 ml süzülme hacmine 7 saniye gibi kısa bir sürede ulaşılmıştır. Bentonit ilavesi 10 mg/g seviyesine ulaştığında sistem 500 ml süzülme hacmine 5 saniyede ulaşmış, maksimum bentonit miktarı olan 15 mg/g ilave ile birlikte ise aynı süzülme hacmi 4 saniye gibi çok kısa bir sürede gerçekleşmiştir.



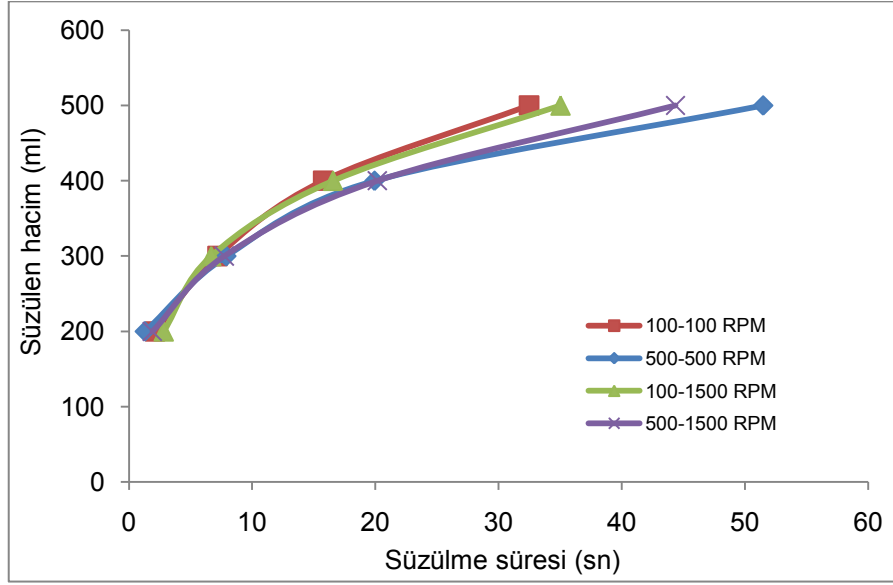
Şekil 33. 8 mg/g KPAM ve farklı bentonit ilavelerinde süzülme sırasında kaydedilen süzülme hacmi ve süresi değerleri

Şekil 33’de görüldüğü üzere maksimum KPAM dozağı olan 8 mg/g için sistem 500 ml süzülme hacmine 65 saniyede ulaşmıştır. Aynı KPAM miktarı için aynı süzülme hacmi sırası ile 0,5, 5, 10 ve mg/g bentonit için ise 31, 12, 5,08 ve 2. saniyelik sürelerde kaydedilmiştir.

3.2.5. Karıştırma Hızının Süzülme Prosesine Etkisi

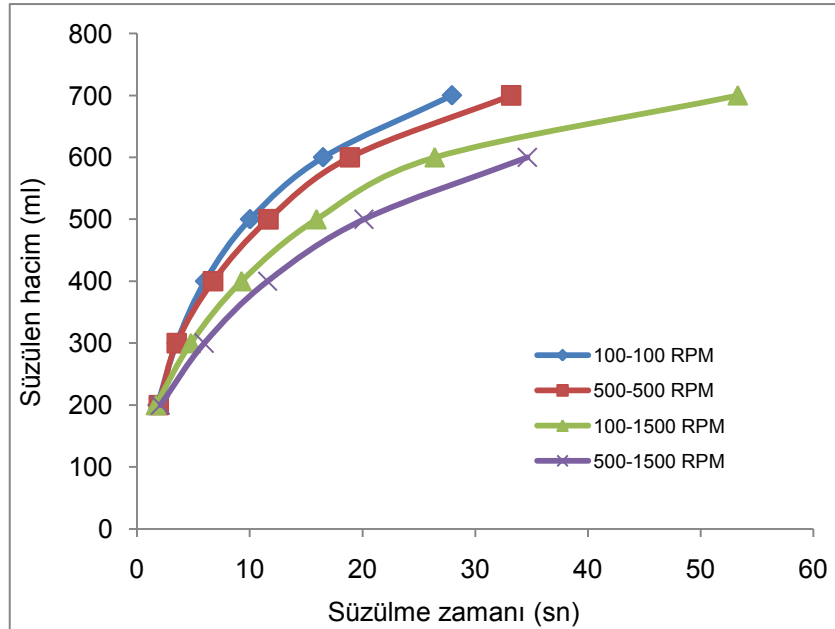
0,5 mg/g KPAM ve 0,5 mg/g bentonit ilavesi ile farklı karıştırma hızlarında lif-PCC süspansiyonunun süzülme değerleri aşağıda Şekil 34’de görülmektedir. Şekilde görüldüğü üzere sistemin 100 rpm sabit karıştırma hızında karıştırılması ile birlikte lif süspansiyonu 500 ml süzülme hacmine 32 saniyede ulaşmaktadır. Aynı sistem karıştırma hızı 500 rpm sabit karıştırma hızında çalışıldığında ise aynı süzülme hacmi için süzülme süresi 51 saniye olarak tespit edilmiştir. Diğer iki çalışmadan farklı olarak bentonit ilavesine kadar sistem 100 rpm sabit karıştırma hızında karıştırılmış, bentonit ilavesinden önce ise sistemin hızı 1500 rpm’e çıkarılmıştır. Bu sistemde lif süspansiyonu 500 ml süzülme hacmine 35 saniyede ulaşmıştır. Son olarak bir önceki sistem bentonit ilavesi yapılarına kadarki sürede 500 rpm sabit karıştırma hızında tutulmuş, bentonit ilavesinden önce sistemin hızı yine 1500 rpm’e çıkarılarak denenmiştir. Bu sistemde lif

süspansiyonunun 500 ml süzülme hacmine ulaşma süresi ise 44 saniye olarak tespit edilmiştir.



Şekil 34. Farklı karıştırma hızlarında lif-PCC süspansiyonunun süzülme değerleri

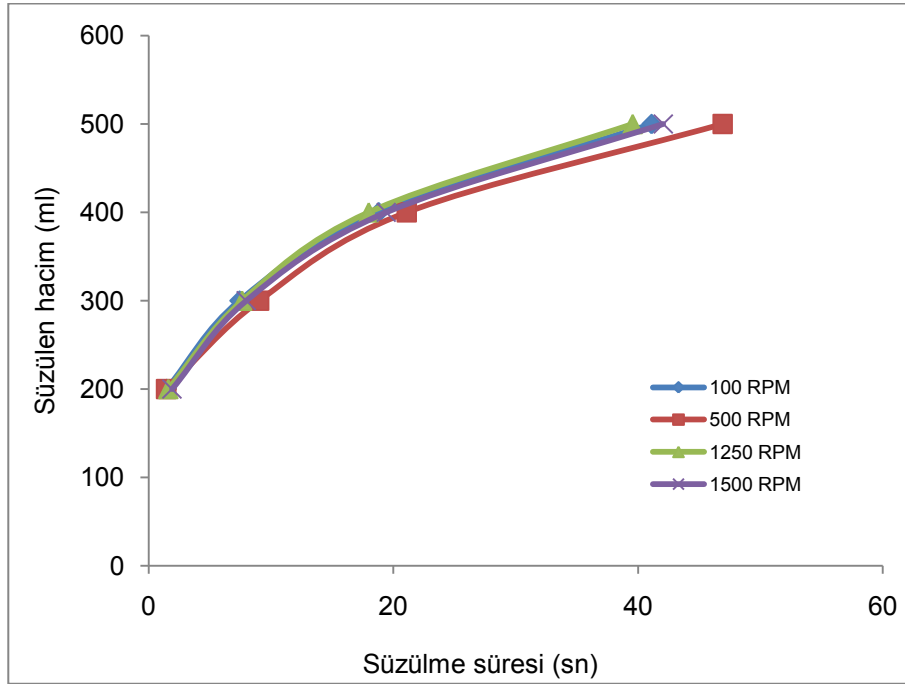
0.5 mg/g KPAM ve 15 mg/g bentonit ilavesi ile farklı karıştırma hızlarında lif-PCC süspansiyonunun süzülme değerleri aşağıda Şekil 35’de verilmektedir.



Şekil 35. Farklı karıştırma hızlarında lif-PCC süspansiyonunun süzülme değerleri

Şekil 35' de görüldüğü üzere 0.5 mg/g KPAM ve 15 mg/g bentonit ilave edilerek 100 rpm sabit karıştırma hızında gerçekleştirilen çalışmada 500 ml süzülme hacmine ulaşma süresi 10 saniye olarak tespit edilmiştir. Aynı sistem 500 rpm sabit karıştırma hızında gerçekleştirildiğinde ise sistem aynı süzülme hacmine 11 saniyede ulaşmıştır. Sistem bir önceki çalışmada olduğu gibi bentonit ilave edilinceye kadar 100 rpm sabit karıştırma hızında karıştırılıp, bentonit ilavesinden önce karıştırma hızının 1500 rpm'e çıkarılmasıyla birlikte 16 saniyelik süre içerisinde aynı süzülme hacmine ulaşmıştır. Sistem son olarak karıştırma hızı 500-1500 rpm seçilerek gerçekleştirildiğinde ise aynı süzülme hacmine ulaşma süresi 20 saniye olarak tespit edilmiştir.

Son olarak 0.5 mg/g KPAM ilavesi ile farklı karıştırma hızlarında lif-PCC süspansiyonunun süzülme değerleri aşağıda Şekil 36'da verilmiştir.



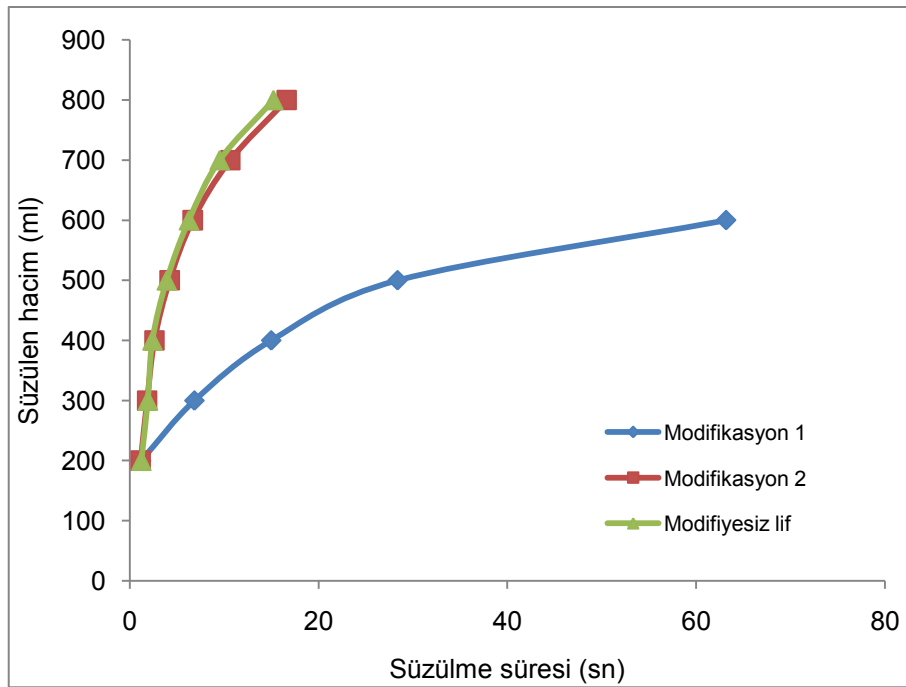
Şekil 36. 0.5 mg/g KPAM ilavesiyle gerçekleştirilen süzülme değerleri

Şekilde görüldüğü gibi 0.5 mg/g KPAM ilavesiyle çalışılan ilk sistem olan 100 rpm sabit karıştırma hızı için 400 ml süzülme hacmine 18 saniyede ulaşılmıştır. Aynı sistem 500 rpm sabit karıştırma hızında denendiğinde ise bu süre 21 saniye olarak tespit edilmiş olup 1250 ve 1500 rpm sabit karıştırma hızlarında aynı süzülme hacmi 17 ve 19 saniye olarak tespit edilmiştir.

3.2.6. CMC ile Lif Yüzeyinin Modifikasyonunun Süspansiyonun Süzülme Özelliğine Etkisi

CMC ile lif yüzeyinin modifiye edilmesinin süspansiyonun süzülme özelliğine olan etkisinin araştırıldığı bu çalışmada farklı yüzey yüküne sahip lifler 0.5, 2 ve 8 mg/g KPAM ilavesi ve sabit bentonit ilavesi(15 mg/g) kullanılmıştır. Liflerin modifikasyonunda 7.6 ve 4 mg/g CMC kullanılmış olup bu işlemler sırası ile modifikasyon 1 ve modifikasyon 2 olarak belirtilmiştir.

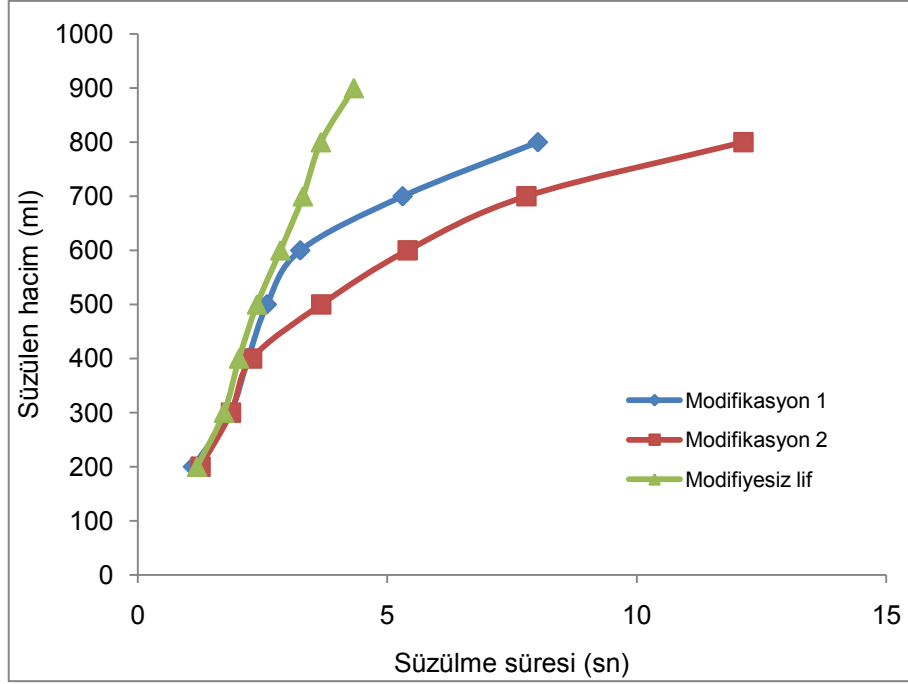
0.5 mg/g KPAM – 15 mg/g bentonit ilavesi ile farklı yüzey yüküne sahip lifler ile hazırlanan lif-PCC süspansiyonunun süzülme değerleri aşağıda Şekil 37’de verilmiştir.



Şekil 37. Farklı yüzey yüküne sahip lifler ile hazırlanan lif-PCC süspansiyonunun süzülme değerleri

Şekilde görüldüğü gibi 500 ml süzülme hacmine modifikasyon 1 (7.6 mg/g CMC) olarak işlem görmüş lif süspansiyonu 28 saniyede ulaşmıştır. Aynı süzülme hacmine modifiye edilmemiş ve modifikasyon 2 olarak işlem görmüş lif süspansiyonlarının modifikasyon 1’ e göre hemen hemen aynı sürede ulaştıkları görülmektedir.

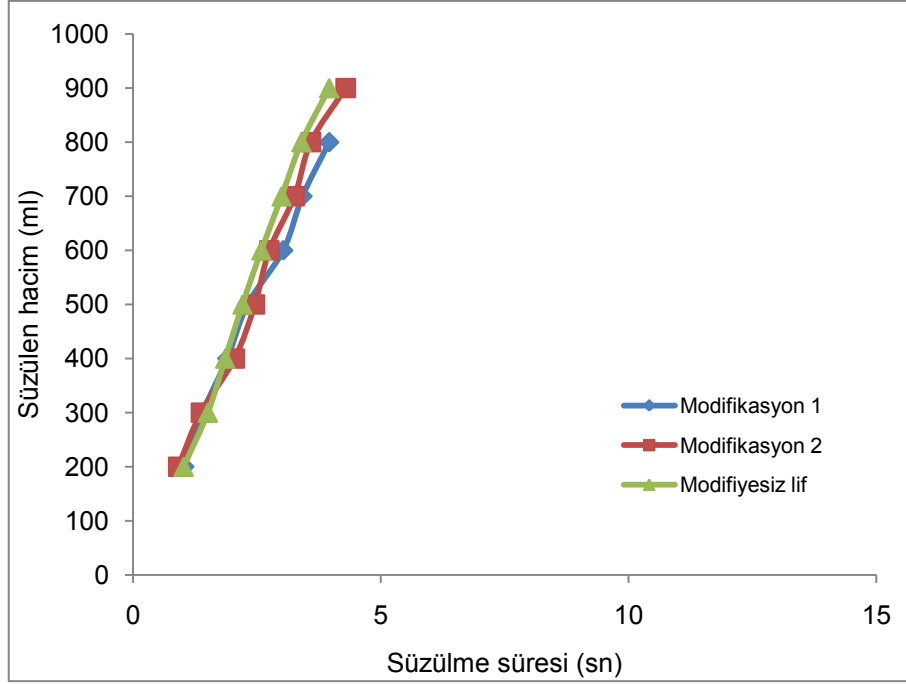
2 mg/g KPAM – 15 mg/g bentonit ilave edilerek gerçekleştirilen çalışmada süzülme hacmi ve süresine ait değerler aşağıda Şekil 38’de verilmiştir.



Şekil 38. Farklı yüzey yüküne sahip lifler ile hazırlanan lif-PCC süspansiyonunun süzülme değerleri

Yukarıda verilen şekilde açıkça görüldüğü üzere 2 mg/g KPAM ve 15 mg/g bentonit ilavesiyle modifikasyon 1 ile işlem görmüş lif süspansiyonu 500 ml süzülme hacmine 2.5 saniyede ulaşmıştır. Aynı sistemde modifikasyon 2 ile işlem görmüş lif süspansiyonunun 500 ml süzülme hacmine ulaşma süresi ise 3 saniye olarak tespit edilmiştir. Son olarak CMC ile modifiye edilmemiş lif süspansiyonu incelendiğinde aynı süzülme hacmine ulaşma süresi 2.3 saniye gibi kısa bir süre olarak tespit edilmiştir.

Sistemde son olarak yapılan çalışmada ise 8 mg/g KPAM ve 15 mg/g bentonit ilavesi yapılmış olup elde edilen süzülme hacmi ve süresine ait değerler aşağıda Şekil 39' da görülmektedir.

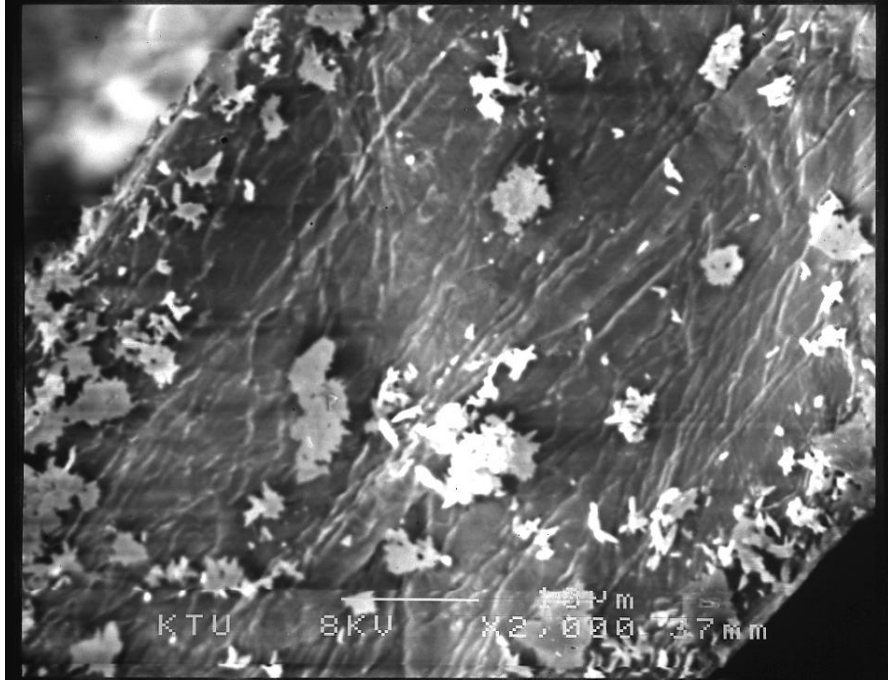


Şekil 39. Farklı yüzey yüküne sahip lifler ile hazırlanan lif-PCC süspansiyonunun süzülme değerleri

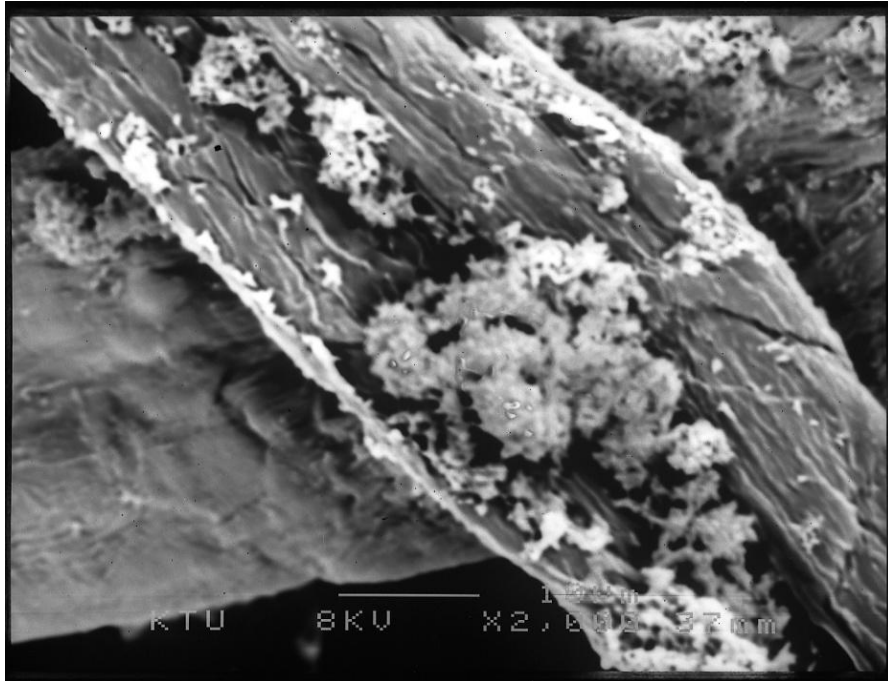
Yukarıda açıklanan iki şekilde olduğu gibi aynı sistem 8 mg/g KPAM ve 15 mg/g bentonit için de denenmiştir. Sistemde modifikasyon 1 ile işlem görmüş olan lif-PCC süspansiyonu 500 ml süzülme hacmine 2.3 saniyede, modifikasyon 2 ile işlem görmüş süspansiyon 2.4 saniyede ve son olarak modifiye işlemi görmemiş olan lif süspansiyonu ise 2.2 saniyede ulaşmışlardır.

3.3 KPAM/Bentonit Kümeleme Sistemi ile Lifler Üzerine Tutunan PCC Kümelerinin SEM Fotoğrafları

KPAM/Bentonit kümeleme sistemi ile morfolojik ve yüzey yükü farklı lifler üzerine PCC tutunması SEM fotoğraflarıyla da incelenmiştir. Şekil 40-42’de modifiyesiz, 10 mg/g ve 40 mg/g CMC ile modifiye edilmiş dövülmemiş lifler üzerine 2 mg/g KPAM ve 15 mg/g bentonit ilaveleriyle sağlanan PCC tutunmasını gösteren görüntüler verilmiştir. Lif-PCC süspansiyonunun süzülme özelliklerinin incelendiği deneylerde 60 °SR’ne sahip modifiyesiz ve 7.6 mg/g ve 4 mg/g CMC ile modifiyeli lifler üzerine PCC tutunumu ise Şekil 42-47’de verilmiştir.



Şekil 40. Modifikasyonsuz dövülmemiş lif üzerine 2 mg/g KPAM ve 15 mg/g bentonit ilaveleriyle sağlanan PCC tutunumu (x2500 büyütme)



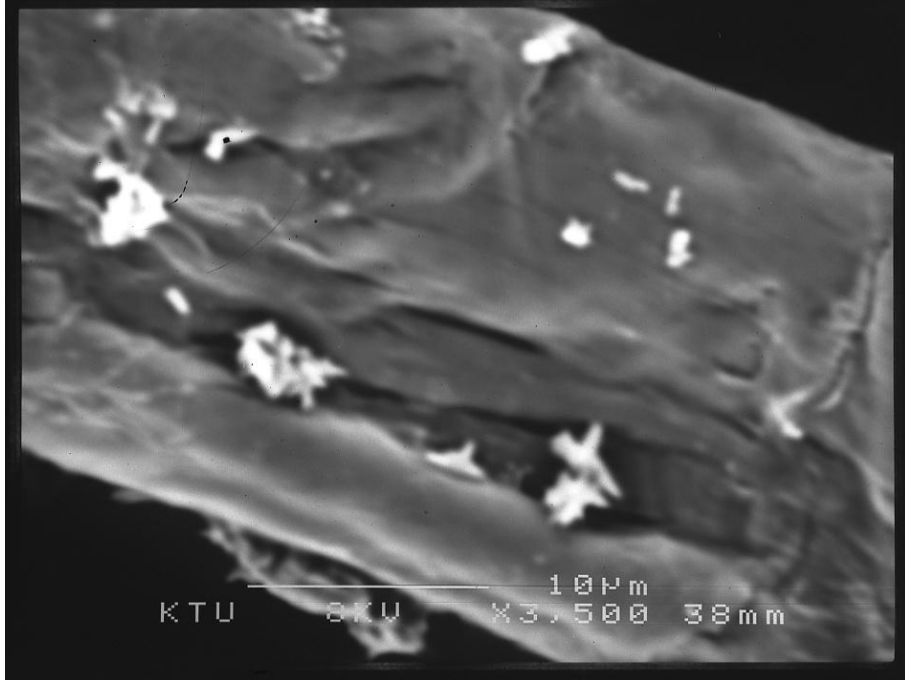
Şekil 41. 10 mg/g CMC ile modifiye edilmiş dövülmemiş lif üzerine 2 mg/g KPAM ve 15 mg/g bentonit ilaveleriyle sağlanan PCC tutunumu (x2500 büyütme)



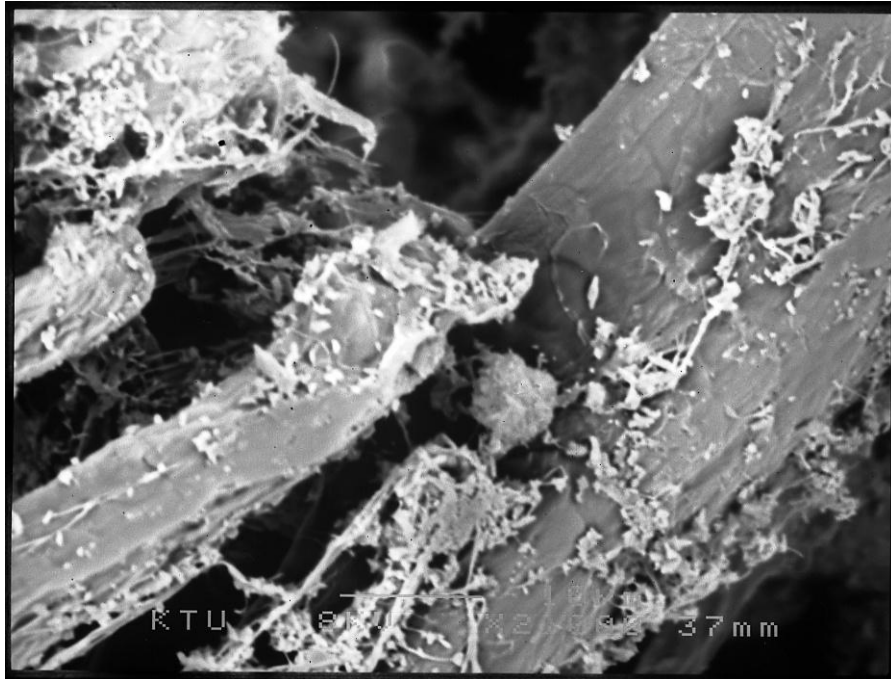
Şekil 42. 40 mg/g CMC ile modifiye edilmiş dövülmemiş lif üzerine 2 mg/g KPAM ve 15 mg/g bentonit ilaveleriyle sağlanan PCC tutunumu(x2500 büyütme)



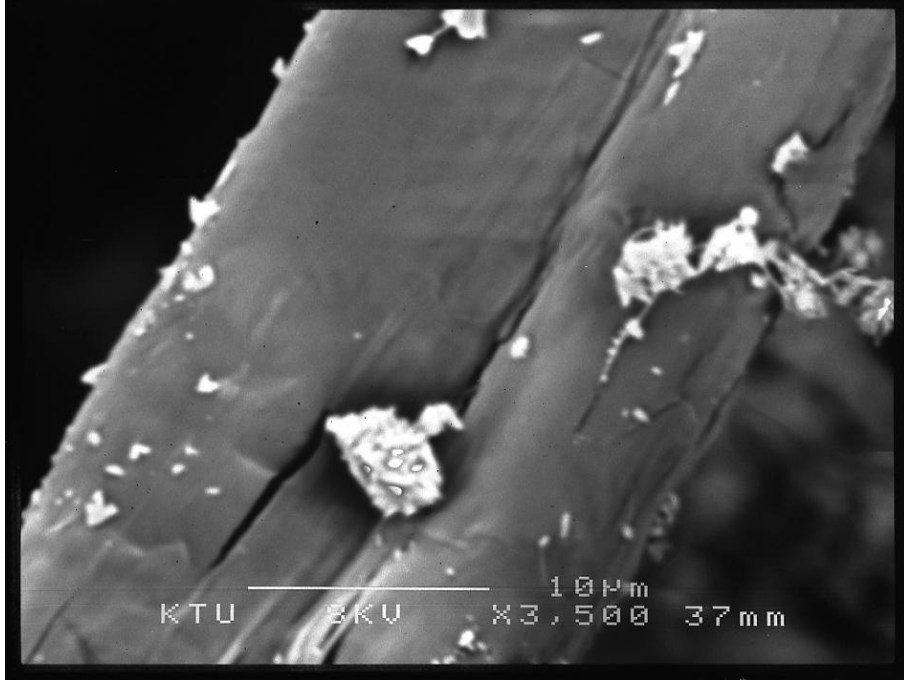
Şekil 43. Modifiye edilmemiş 60 °SR'ne sahip lif üzerine 2 mg/g KPAM ve 15 mg/g bentonit ilaveleriyle sağlanan PCC tutunumu (x2500 büyütme)



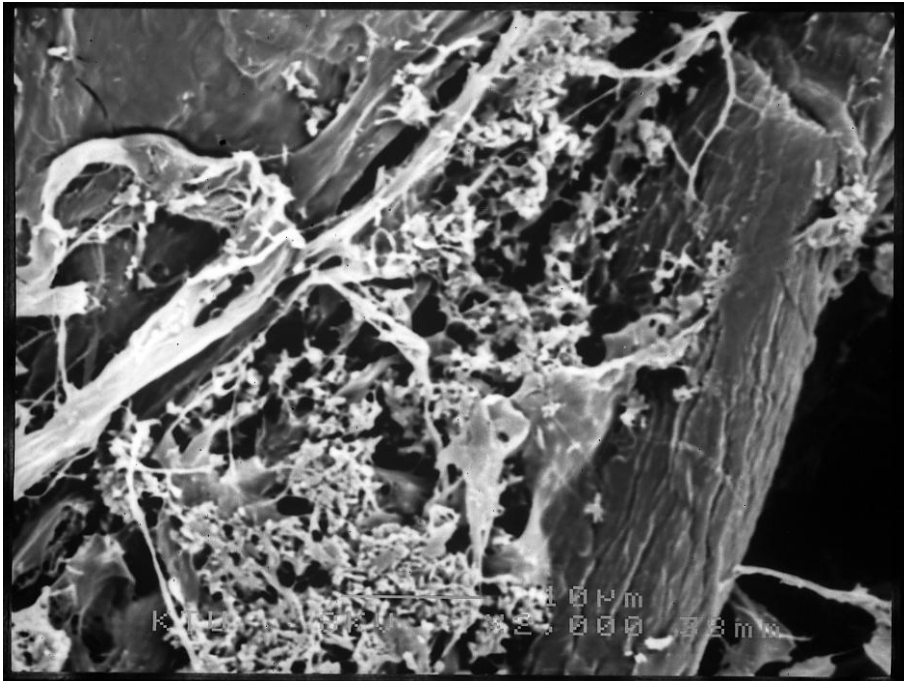
Şekil 44. Modifiye edilmemiş 60 °SR'ne sahip lif üzerine 2 mg/g KPAM ve 15 mg/g bentonit ilaveleriyle sağlanan PCC tutunumu (x3500 büyütme)



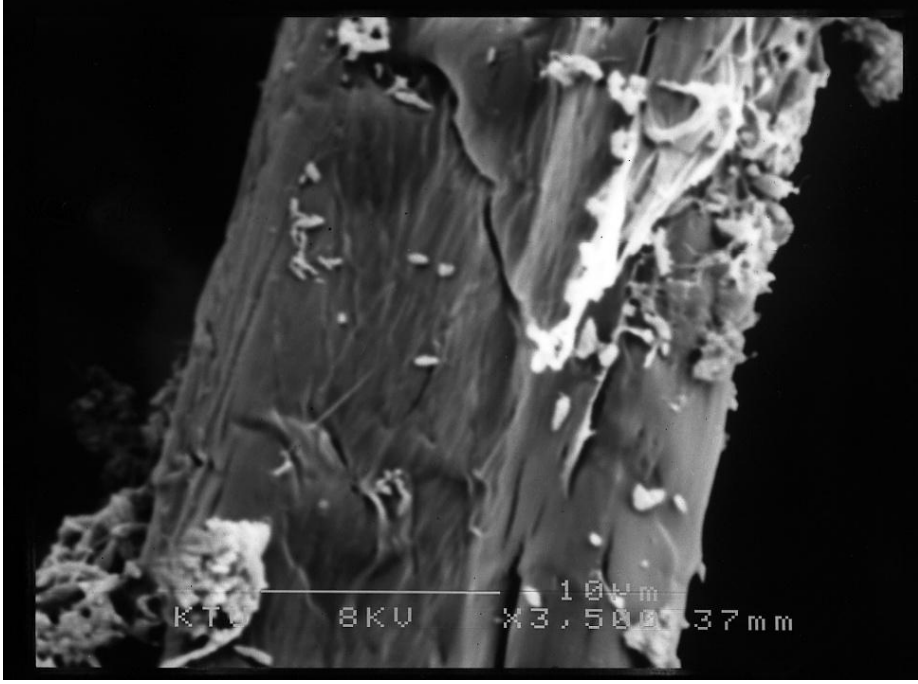
Şekil 45. 4 mg/g CMC ile modifiye edilmiş 60 °SR'ne sahip lif üzerine 2 mg/g KPAM ve 15 mg/g bentonit ilaveleriyle sağlanan PCC tutunumu (x2500 büyütme)



Şekil 46. 4 mg/g CMC ile modifiye edilmiş 60 °SR'ne sahip lif üzerine 2 mg/g KPAM ve 15 mg/g bentonit ilaveleriyle sağlanan PCC tutunumu (x3500 büyütme)



Şekil 47. 7,6 mg/g CMC ile modifiye edilmiş 60 °SR'ne sahip lif üzerine 2 mg/g KPAM ve 15 mg/g bentonit ilaveleriyle sağlanan PCC tutunumu (x2500 büyütme)



Şekil 48. 7,6 mg/g CMC ile modifiye edilmiş 60 °SR'ne sahip lif üzerine 2 mg/g KPAM ve 15 mg/g bentonit ilaveleriyle sağlanan PCC tutunumu (x3500 büyütme)

4. İRDELEME

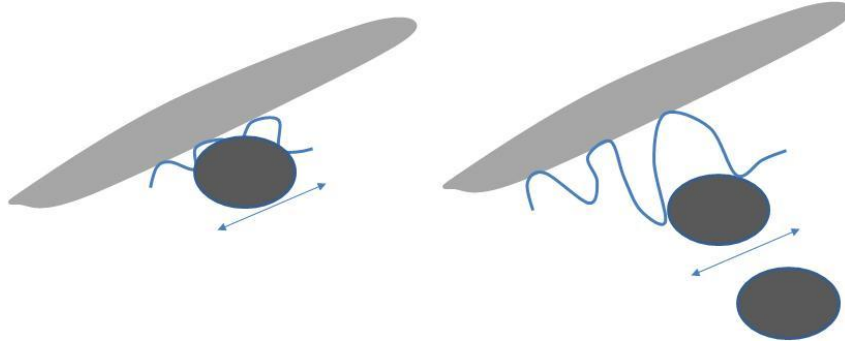
4.1. KPAM/BENTONİT Kümelenme Sistemi ile PCC Tutunumu

4.1.1 Karıştırma Hızının ve Süresinin PCC Tutunumuna Etkisi

Ağartılmış iğne yapraklı ağaç kraft hamuru kullanılarak hazırlanan lif-PCC süspansiyonu içerisindeki PCC partiküllerinin lif üzerine tutunması için KPAM/Bentonit sistemi araştırılmıştır. Araştırmada öncelikle mikropartikül kümelenme sisteminin hidrodinamik kuvvetlerden nasıl etkilendiği üzerinde durulmuştur. PCC partiküllerinin lifler üzerine tutunumunda PCC, lif ve kümeleyici kimyasalların yeterli şekilde çarpışması gerekmektedir. Şekil 25 incelendiğinde düşük hızda (100 rpm) PCC tutunum hızının yani grafikteki başlangıç eğiminin daha az olduğu görülmektedir. Bu durumun tersi olarak daha yüksek karıştırma hızında (500 rpm) PCC tutunumunun başlangıç eğiminin yüksek, yani tutunmanın daha hızlı olduğu görülmektedir. Langmuir- Smoluchowski kinetiğine göre dolgu partiküllerinin lifler üzerine tutunması makaslama kuvvetine, çarpışma hızına, lif ve dolgu maddelerinin konsantrasyonuna bağlıdır. Tez kapsamında kinetik hesaplamalara değinilmeyecek olup ancak kinetik çalışmaların ortaya koyduğu öğretilerden faydalanılacaktır.

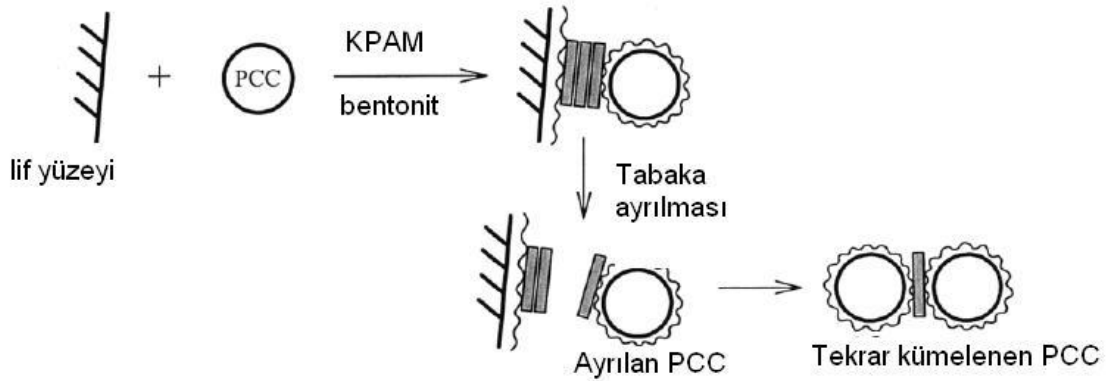
Hem düşük hem de yüksek hızlarda gerçekleşen PCC tutunumundaki fark, KPAM ilavesiyle gerçekleşen PCC tutunumundaki ani yükselme ve karıştırma süresiyle tutunumdaki azalma sistemde PCC tutunumunda ‘tutunma’ ve ayrılma parametreleri ile karakterize edildiğini göstermektedir. Tutunmanın ayrılmaya göre daha kuvvetli olduğu durumda PCC tutunumu artış göstermektedir. Polielektrolit ilavesiyle gerçekleşen PCC tutunumunda PCC-lif-polielektrolit bağlanmasının düşük direncinden dolayı ayrılmanın gerçekleştiği belirtilmiştir (Koper et al, 1999; Vanerek, 2000).

Adsorblanan PCC’ nin yüzeyden ayrılması ayrıca lif yüzeyinde oluşacak olan kümenin büyüklüğüne, lif yüzeyine bağlanma noktaları sayısına ve lif yüzeyinden uzaklığa bağlı olacaktır. Çünkü türbülans sırasında ortaya çıkan hidrodinamik kuvvetler sırasında büyük ve yüzeyden uzak olan kümenin sahip olacağı moment daha fazla olacaktır ve bu nedenle, PCC partikülleri yüzeyden ayrılmaya daha fazla kuvvetle zorlanacaktır (Şekil 49).



Şekil 49. Lif üzerine tutunan partikülün liften uzaklığına bağlı olarak yüzeyden ayrılması

Bulgular bölümünde Şekil 19’ da görüldüğü üzere bentonit ilavesiyle süspansiyonda lifler üzerine PCC tutunumu hızla artmakta ve ardından karıştırma süresine bağlı olarak azalmaktadır. PCC tutunumundaki artış, lif ve PCC partikülleri üzerinde bulunan katyonik polimerin negatif yüke sahip olan bentonit ile tekrar kümelenmesinden kaynaklanmaktadır. Bu durum genel bilgiler kısmında detaylı olarak açıklanmıştır. Bununla birlikte tutunmada gerçekleşen ani azalmanın nedeni olarak birçok faktör verilebilir. Literatürde bulunan çalışmalar incelendiğinde bu duruma ‘bentonitin tabaka ayrılması’, ‘KPAM’in PCC üzerinden bentonit üzerine transferi’ ve bunları da kapsayan oluşan kümelerin fiziksel olarak hidrodinamik kuvvetlere karşı dayanım gösterememesidir.

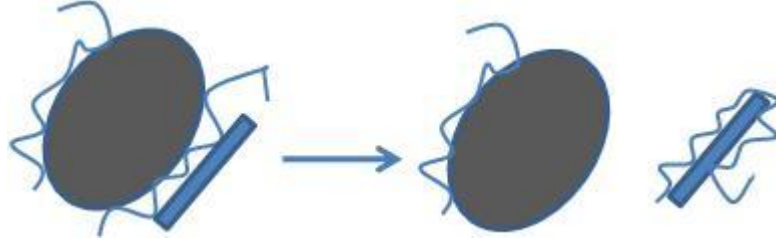


Şekil 50. Bentonitin tabaka ayrılması nedeniyle lif yüzeyinden PCC’ nin uzaklaşması (Alinec vd., 2001).

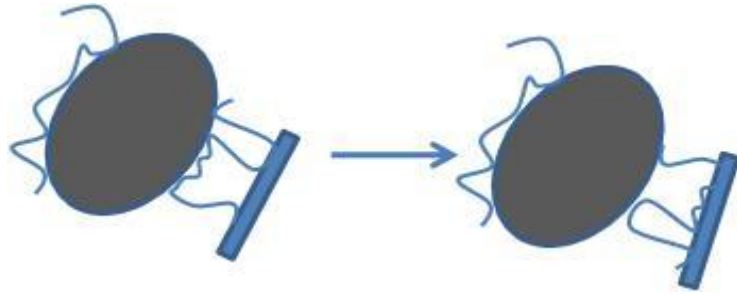
Bentonit yaklaşık olarak 1 nm kalınlığa sahip tabakaların bir araya gelmesinden oluşmaktadır. Bu tabakaların yüksek makaslama kuvvetlerinde ayrılması KPAM ile stabilize edilmiş bentonit miktarında artışa neden olmaktadır. Bununla birlikte, PCC-

KPAM-Bentonit-KPAM-Lif bağlantısında bentonitin tabaka ayrılması ile liften PCC partiküllerinin ayrılması muhtemeldir.

Maksimum PCC tutunmasından sonra gerçekleşen PCC tutunumundaki ani azalmanın bir diğer nedeni ise KPAM'ın düşük yüzey yüküne sahip PCC partiküllerinden yüksek yük yoğunluğuna sahip bentonit üzerine transferi ile gerçekleşmesinden kaynaklanabilir. Benzer şekilde lif üzerindeki KPAM'ın de bentonit üzerine transferi söz konusu olabilmektedir. Bu transfer yüksek hidrodinamik kuvvetlerde daha da belirgin hale gelecektir. Böylece bentonitin lif veya dolgu maddesi üzerinden ayrılması gerçekleşebilir (Şekil 50). Öncelikle KPAM'ın PCC partikülleri üzerinde oluşturduğu uzantılar bentonit tarafından adsorblanır ve ardından bentonitin yüksek yük yoğunluğu nedeni ile KPAM bentoniti başlangıçtaki noktadan daha da fazla noktadan yakalayacaktır. Böylece tren olarak belirtilen yüzey konformasyonu bentonit üzerinde meydana gelecektir. Bu durum aşağıdaki Şekil 51'de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 51. KPAM'ın PCC üzerinden bentonite transferi ve bentonitin PCC'den ayrılması



Şekil 52. KPAM'ın iki yüzey arasındaki konformasyonel değişimi

Bununla birlikte, Gray ve Ritche (2006) bir kümeleme sistemi için kritik bir karıştırma hızının yani hidrodinamik kuvvetlerinin şiddeti olduğunu belirtmiştir. Gray ve Ritche KPAM ile yaptıkları deneylerde bu noktanın ortalama olarak 400 rpm civarı

olduğunu tespit etmişlerdir. Tez kapsamında 100 rpm, 500 rpm karıştırma hızları arasındaki PCC tutunumunun dahi gözlenen farkta benzer durumu ortaya koyduğu tespit edilmiştir.

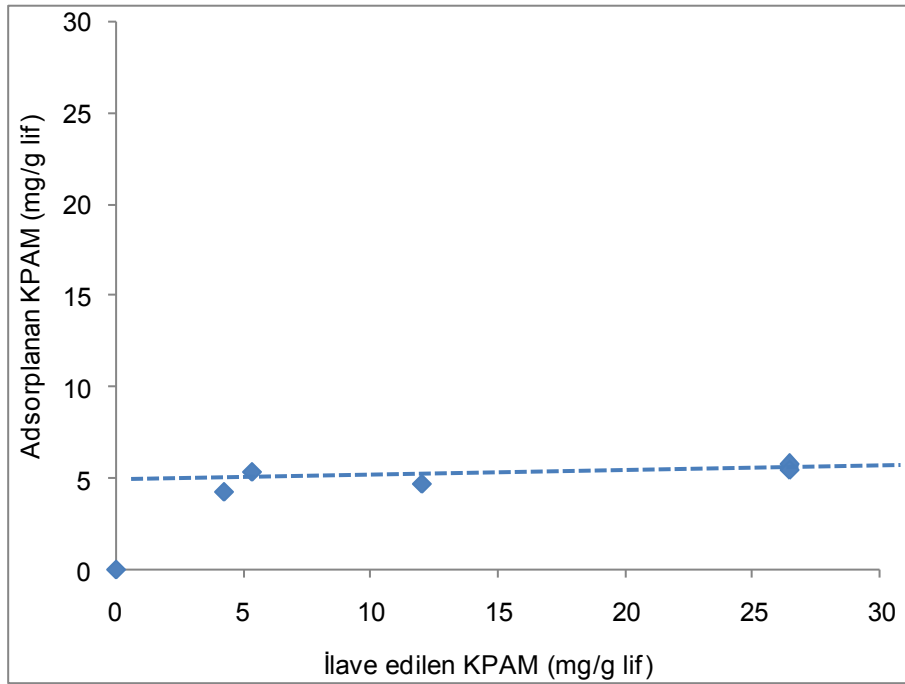
4.1.2. Liflerin Serbestlik Derecesinin PCC Tutunumuna Etkisi

Çalışma kapsamında gerçekleştirilen deneylerin çoğunda dövülmemiş lif kullanılmıştır. Bu durum dolgu tutunması deneyinde kullanılan filtrasyon işlemine elek üzerinde lif keçesi oluşumunu en aza indirmek amacıyla yapılmıştır. Bununla birlikte pratik uygulamalarda ortalama 40-60 °SR lif serbestlik derecesi dikkate alınarak bir dizi deney gerçekleştirilmiştir. 22, 46 ve 60 °SR'ne sahip lifler kullanılarak 0.5 mg/g KPAM ve 15 mg/g bentonit konsantrasyonlarında PCC tutunumu incelenmiştir. Şekil 20' de görüldüğü üzere KPAM ve bentonit ilaveleriyle gerçekleşen PCC tutunumları yaklaşık aynı düzeyde bulunmuştur. Diğer taraftan bentonit ilavesinden sonra ise 60 °SR' ne sahip lif üzerine daha fazla PCC tutunduğu grafikte gözlemlenmiştir. Bu durum dövme ile liflerin primer çeperinin uzaklaşarak sekonder çeperinin ortaya çıkması, saçaklanmış bir yapı oluşumu v.b. etkilerden dolayı daha çok kimyasalın etkileşime girmesiyle açıklanabilir. Ancak unutulmamalıdır ki dövme işlemi ile ortaya çıkan ve spesifik yüzey alanı fazla olan kırıntı lifler tercihen KPAM' i daha fazla adsorplayarak kırıntı dolgu kümelerinin oluşumunu sağlayacaktır. Bu kümelerin bazıları lif üzerine adsorplanırken bazıları bentonit ilavesi ile kendi aralarında veya liflerle tekrar küme oluşturacaktır. Yüksek türbülansla birlikte liflerden ayrılan kırıntı – dolgu kümelerinin filtrasyon sırasında elek üzerinde mekanik bir tıkanmaya neden olması söz konusudur. 60 °SR de oluşacak olan yüksek miktardaki kırıntı daha fazla mekanik tutunma ile yüksek miktarda PCC tutunumu sağlayacaktır.

4.1.3. KPAM ve Bentonit Konsantrasyonlarının PCC Tutunumuna Etkisi

Tez kapsamı içerisinde KPAM ve bentonit konsantrasyonlarının PCC tutunumuna etkisinin incelendiği çalışmalarda 0.5 mg/g KPAM ilavesinde artan bentonit miktarına bağlı olarak PCC tutunumunda 250 mg/g' a varan artış gözlenmiştir (Şekil 21). Bu durumda KPAM ile kısmen kaplanan lif ve dolgu partikülleri arasında bentonit etkin bir

şekilde kümelenme gerçekleştirmiştir. Artan KPAM konsantrasyonu ile özellikle düşük bentonit konsantrasyonlarında daha düşük PCC tutunumu sağlanmıştır. Şekil 53' de görüldüğü üzere lifler üzerine tutunabilen KPAM miktarı yaklaşık olarak 5 mg/g' dır. Özellikle 8 mg/g KPAM ilavesi süspansiyon içerisindeki PCC partiküllerinin miktarı bile dikkate alınsa oldukça fazladır. Lif ve PCC partiküllerinin tüketebildiği KPAM miktarından daha fazla KPAM ilavesi süspansiyon içerisinde adsorplanmamış serbest polimerlerin birikmesine neden olur. Bu serbest polimerler ilave edilen bentonit partikülleri üzerine adsorplanarak bentonitin köprü oluşturma yeteneğinin kaybolmasına neden olur. Şekil 21' de görüldüğü üzere 8 mg/g KPAM ilavesinin eğrisi takip edildiğinde bentonitin 15 mg/g konsantrasyona çıkmasıyla PCC tutunmasının arttığı görülmektedir. Bu durumu süspansiyon içerisinde bulunan serbest KPAM miktarının artan bentonit ile birlikte tolere edilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Allince vd., 2001).

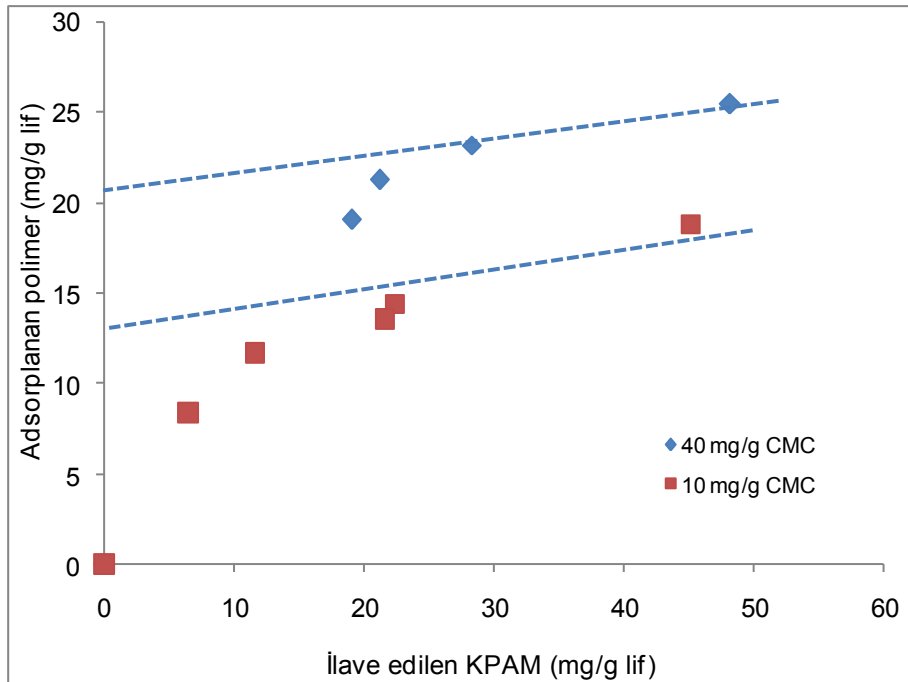


Şekil 53. Dövülmemiş lif üzerine KPAM adsorpsiyonu. Adsorpsiyon deneyleri pH 9.1 de gerçekleştirilmiştir.

4.1.4. Lif Modifikasyonunun PCC Tutunumuna Etkisi

Kağıt üretiminde liflerin sahip oldukları negatif yüzey yük yoğunluğu özellikle kümelenme ve kağıdın sağlamlığını iyileştiren polielektrolidlerle etkileşimini ciddi

derecede etkilemektedir. Çalışmada lif üzerindeki negatif yük sağlayan karboksil gruplarının miktarı lifin CMC ile modifikasyonu ile arttırılmaya çalışılmıştır. Lif 10 ve 40 mg/g CMC ile modifiye edilmiş ve farklı oranlarda KPAM ve betonit ilavelerinde PCC tutunumu değerlendirilmiştir (Şekil 22 ve 23). Bu iki şekil incelendiğinde genel anlamda PCC tutunumunun özellikle düşük KPAM ve bentonit dozlarında arttığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte yüksek KPAM ve bentonit dozları incelendiğinde bu iki modifikasyon arasında belirgin bir fark görülmüştür. Öncelikle Şekil 54 incelendiğinde 10 mg/g CMC ile modifiye edilen lifin yaklaşık 15 mg/g KPAM adsorplayabildiği, 40 mg/g CMC ile modifiye edilmiş olan lifin ise yaklaşık 22 mg/g KPAM adsorplayabildiği görülmektedir. Çalışmada asıl amaç dolgu tutunmasını iyileştirmek olduğu için lif yüzeyindeki yük yoğunluğunun belirli bir seviyeden sonra gereksiz olacağı gerçektir. Şekil 22 incelendiğinde PCC tutunumunu maksimuma çıkarmak için de adsorplanan KPAM miktarında bir sınırlama olduğu açıktır. Bu durumun hem dolgu hem de lif yüzeyinin KPAM ile kaplanma yüzdesi ile alakalı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 54. Modifiye edilmiş dövülmemiş lif üzerine KPAM adsorpsiyonu. Adsorpsiyon deneyleri pH 9.1 de gerçekleştirilmiştir.

Bununla birlikte Şekil 23' deki eğilim incelenirse burada da belirli bir KPAM ilavesinden sonra PCC tutunumunda bir değişme meydana gelmediği görülmektedir. Lif üzerinde CMC tarafından oluşturulan anyonik yükteki artışa ilaveten CMC' nin lif

yüzeyinde oluşturduğu polimerik tabakanın özellikleri de KPAM ve nihayetinde PCC tutunmasında etkili olmuştur. Ancak bu durum tez kapsamında incelenmemiş olup bu konuyla ilgili detaylı araştırmalar yapılacaktır. Modifiye edilmemiş ve modifiye edilmiş lifler üzerine 2 mg/g KPAM ve 15 mg/g bentonit ilavesiyle sağlanan PCC tutunumu Sem fotoğraflarıyla da gösterilmiştir (Şekil 40-42). Modifikasyon ile lif yüzeyinin PCC kümeleriyle daha fazla kaplandığı fotoğraflardan belirgin olarak görülmektedir.

4.2. KPAM/BENTONİT Kümelenme Sistemi ile Lif-PCC Süspansiyonunun Süzülme Özellikleri

4.2.1. KPAM ve Bentonit İlave Miktarlarının Süzülme Üzerine Etkisi

KPAM/Bentonit kümelenme sisteminin PCC tutunumuna ilaveten kümelenmenin süzülme üzerindeki etkisi de tez kapsamında incelenmiştir. Ancak dövülmemiş liflerin süzülmesi oldukça hızlı olması nedeniyle kümelenme sisteminin etkisi gözlenememiş bu nedenle farklı serbestlik derecelerine sahip (22–46–60 °SR) lifler üzerinde araştırmalar gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar KPAM /Bentonit sisteminin süzülme üzerinde ciddi derecede etkili olduğunu göstermiştir.

Sabit KPAM konsantrasyonunda bentonit miktarının değiştirildiği süzülme deneylerinde lif-PCC süspansiyonunun süzülme hızının artan bentonit miktarıyla iyileştiği bulunmuştur. Bununla birlikte aynı bentonit dozlarında ise KPAM ilavesinin artmasıyla da birim zamanda gerçekleşen süzülme hacmi iyileşmiştir. Lif- PCC süspansiyonu içerisinde gerçekleşen kümelenme mekanizması süspansiyonun süzülmesine ciddi derecede etki eder (Unbehend, 1992). Özellikle kırıntı materyal içeren ve tez kapsamında incelenen süspansiyonlarda spesifik yüzey alanı ve yük yoğunluğu yüksek olan kırıntı materyal ile kümeleyicilerin etkileşimi oldukça önemlidir. Kırıntı materyalin lifler üzerine tutundurulması süzülme prosesi sırasında elek üzerinde suyun süzülebileceği boş alanların artmasına ve böylece süzülme hızının yükselmesine neden olacaktır. KPAM ve bentonit ilavesi ile hem PCC hem de kırıntı materyal tutunumunun artması belirtilen nedenlerden dolayı süzülme hızını arttırmıştır. Ancak yapılan çalışmalarda sadece PCC tutunumu incelenmiş olup kırıntı materyalin de KPAM ve bentonit tüketiminde rol oynayarak sistemde etkili olduğu unutulmamalıdır.

Artan SR derecesi ile süzülme süresinin uzaması liflerin dövülmesiyle birlikte lifsel hücre içerisindeki primer çeperin uzaklaştırılarak, sekonder çeperin ortaya çıkması ve dolayısı ile lifin daha fazla oranda saçaklanmış bir yapı oluşturarak ilave edilen kimyasal maddeleri ve suyu bünyesinde daha fazla oranda absorbe etmesiyle ilgili olarak açıklanabilir. Lifler ilave edilen maddelerle birlikte kümelenme oluştururken aynı zamanda sistemde bulunan mevcut makaslama kuvveti süspansiyon içerisindeki liflere zayıf tutunmuş dolgu ve kırıntı materyalleri de dağıtarak elek üzerinde mekanik bir tıkanma oluşturur ve dolayısıyla süspansiyondan suyun yavaş süzülmesi gerçekleşmektedir.

4.2.2. Karıştırma Hızının Süzülme Prosesi Üzerine Etkisi

Lif-PCC süspansiyonunun maruz kaldığı farklı karıştırma hızlarında yani oluşan farklı hidrodinamik kuvvetler içerisinde mikropartikül kümelenme sistemi ile gerçekleşen süzülme özellikleri incelenmiştir. Elde edilen bulgular artan karıştırma hızının süzülme hızını düşürdüğünü göstermiştir. Bu durumun PCC tutunumuna ilişkin gerçekleştirilen deneylerin sonuçlarıyla paralel olduğu belirlenmiştir. Artan karıştırma hızı ile hem PCC hem de kırıntı materyalin lif yüzeyine adsorplandıktan sonra ayrılması veya tutundurulamaması süzülme prosesinde elek üzerinde mekanik tutunmayı oluşturarak lif keçesi içerisindeki boşlukları tıkaması süzülme hızını yavaşlatan faktör olarak düşünülmektedir.

4.2.3. Lif Modifikasyonunun Süzülme Prosesi Üzerine Etkisi

Lif yüzeyinin sahip olduğu negatif yüzey yük yoğunluğunun PCC tutunumuna etki ettiği daha önceki başlıklarda verilmiştir. Bununla birlikte süzülme süreci üzerine olan etkisi liflerin 4 mg/g ve 7.6 mg/g CMC ile modifiye edilerek incelenmiştir (Şekil 37-39). Sabit bentonit konsantrasyonunda (15 mg/g) KPAM' in etkisi incelendiğinde artan KPAM miktarıyla süzülmenin iyileştiği tespit edilmiştir. Modifikasyon işlemleri karşılaştırıldığında düşük KPAM dozlarında (0.5 ve 2 mg/g) 7.6 mg/g CMC ile modifiye edilmiş liflerle hazırlanan süspansiyonun daha yavaş süzüldüğü ancak 8 mg/g KPAM miktarında modifiye edilmemiş ve edilmiş liflerin benzer süzülme özellikleriyle çok hızlı şekilde süzüldüğü tespit edilmiştir (Şekil 39). Bu bulgu modifikasyon işlemi ile lifler üzerinde oluşturulan ekstra negatif yüzey yükünün belirli bir oranının kapanması ile hızlı

süzülmenin sağlanabileceğini göstermiştir. Lifler üzerinde KPAM ile pozitif yükle yüklenmemiş bölgelerin yoğun olması sonradan ilave edilen bentonitin liflere yaklaşmasını engellediği düşünülmektedir. Bununla birlikte lif yüzeyinin CMC ile modifiye edilmesi lif yüzeyinde bağlı su moleküllerini arttıracak için artan polimer adsorpsiyonu ile bağlı olan su moleküllerinin itileceği de unutulmamalıdır.

5. SONUÇLAR

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda kağıt üretiminde ve diğer endüstriyel alanlarda yaygın olarak kullanılan poleielektrolitlerden KPAM ve montmorillonit yapılı mikro partikül bentonit kombinasyonu ile mikro kümelenme sisteminin PCC tutunumu ve süzülme özelliklerinde oluşturduğu değişimler gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda:

- Süspansiyonun karıştırma hızı ile PCC tutunumu üzerine yapılan araştırmada sisteme KPAM ilavesi ile birlikte PCC tutunumunda artış meydana gelmiş ardından devam eden makaslama kuvveti ile birlikte tutunmada düşüş gözlemlenmiştir. Sisteme bentonit ilave edilmesiyle birlikte PCC tutunumu tekrar artış göstermiştir. Sistemde makaslama kuvveti arttıkça tutunan bentonit partiküllerinin ayrılması sebebiyle tutunmada azalma saptanmıştır.
- Farklı serbestlik derecelerinde KPAM ve bentonit ilaveleriyle gerçekleşen PCC tutunumları yaklaşık aynı düzeyde bulunmuştur. Diğer taraftan bentonit ilavesinden sonra PCC tutunumundaki azalma eğilimi 60 °SR' ne sahip lif için daha az olduğu bulunmuştur. Bu durum dövme ile liflerin primer çeperinin uzaklaşarak sekonder çeperinin ortaya çıkması, saçaklanmış bir yapı oluşumu v.b. etkilerden dolayı daha çok kimyasalın etkileşime girmesinden ve oluşan fazla miktarda kırıntı materyalin mekanik tutunmaya neden olduğu sonucuna varılmıştır.
- Artan KPAM konsantrasyonu ile özellikle düşük bentonit konsantrasyonlarında daha düşük PCC tutunumu sağlandığı ve yüksek konsantrasyonlardaki KPAM ilavesinde ise süspansiyon bileşenlerinin ve bentonitin KPAM ile kaplanarak tekrar kümelenmenin azaltıldığı sonucuna varılmıştır.
- Lif yüzeyinin CMC ile modifiye edilerek yük yoğunluğunun artırılmasının PCC tutunumuna katkı sağladığı ancak bu katkının ilave edilen kimyasal miktarı ve yüzey modifikasyon oranına bağlı olarak değiştiği tespit edilmiştir.

- Lif-PCC süspansiyonun süzülme prosesine ilişkin yapılan deneylerde artan KPAM ve bentonit ilavesiyle süzülmenin iyileştiği ancak karıştırma hızının artması ile süzülmenin yavaşladığı sonucuna ulaşılmıştır.
- Lif yüzeyinin CMC ile modifikasyonunun süzülme prosesine yüksek KPAM ve bentonit konsantrasyonlarında olumsuz etkilemediği tespit edilmiştir. Düşük ilave konsantrasyonlarında ise yetersiz yüzey kaplaması ile süzülme olumsuz etkilendiği bu durumun artan kimyasal adsorpsiyonu ile giderilebileceği sonucuna varılmıştır.

6. ÖNERİLER

Tez kapsamında elde edilen sonuçlar ışığında KPAM/Bentonit mikro kümeleme sisteminin dolgu maddesi tutunumunda maksimum performans göstermesi için kağıt formasyonuna oldukça yakın bir noktadan ilave edilmesi gerektiği ortaya çıkmıştır. Bu mesafenin 1500 rpm için yaklaşık 15 saniye olduğu ve daha yüksek karıştırma hızlarında daha da azalacağı göz önüne alınmalıdır. Bu durum maksimum süzülme için de geçerli olmakla birlikte pratik uygulamalarda parametrelerin optimizasyonu için çalışmalar yapılmalıdır. Lif yüzeyindeki negatif yük miktarının KPAM'ın adsorplanmasında artış sağlayacağı düşünülerek gerçekleştirilen deneylerde PCC tutunumunda sağlanan artışın hem modifikasyon miktarı hem de ilave edilen kimyasalların konsantrasyonu açısından kritik bir aralıkta gerçekleştiği gözlenmiştir. Bu kritik nokta üzerinde ilave parametrelerde dikkate alınarak optimizasyon gerçekleştirildiğinde PCC tutunumunda daha fazla artış sağlanabilecektir. Bu kazanım kağıt sağlamlığına da pozitif etki edeceği unutulmamalıdır. Yüzey modifikasyonunun süzülme prosesine az da olsa olumsuz etkisi bulunmuş ancak bu durumun kümeleyici konsantrasyonlarının yükseltilmesiyle giderileceği hususu modifikasyonun süzülme ve PCC tutunumu ve hatta kağıt sağlamlığı parametreleri ile optimize edilmesi gerektiğini ortaya koymuştur.

7. KAYNAKLAR

- Alinec, B. ve van de Ven, T. G. H., 1997. Porosity of swollen pulp fibers evaluated by polymer adsorption. In *The Fundamentals in Papermaking Materials: The Transaction of the 11th Fundamental Research Symposium*, Cambridge, UK. Baker C.F. 2, 771–788.
- Alinec, B. ve van de Ven, T. G. H., 2001. Deposition of Calcium Carbonate Particles on Fiber Surfaces Induced by Cationic Polyelectrolyte and Bentonite, Colloids and Surfaces, 190, 71-80.
- Andreasson, B., Forsström, J. ve Wagberg, L., 2003. The Porous Structure of Pulp Fibres With Different Yields and its Influence on Paper Strength, Cellulose, 10, 111–123.
- Doiron, B.E., 1998. Retention Aids System, Ed. J.M. Gess, *Retention of Fines and Fillers During Papermaking*, 1. Baskı, TAPPI Press, Atlanta, 159-195.
- Duchesne, I. ve Daniel, G., 1999. The Ultra Structure of Wood Fibre Surfaces as Shown by a Variety of Macroscopic Methods - a Review, Nordic Pulp and Paper Research Journal, 14,2, 129–139.
- Eklund, D. ve Lindström, T., 1991. *Retention and Dewatering, Paper Chemistry*. Dt Paper Science Publications, Grankula, Finlandiya.
- Eroğlu, H. ve Usta M., 2004. *Kağıt ve Karton Üretim Teknolojisi*, K.T.Ü. Basım Evi, Trabzon.
- Fleer, G. J., Cohen Stuart, M. A., Scheutjens, J. M. H. M., Cosgrove, T. ve Vincent, B., 1993. *Polymers at Interfaces*, Chapman & Hall: London.
- Gess, J. M., 1998. *Retention of Fines and Fillers During Papermaking*, Tappi Press, Atlanta.
- Gray, S.R. ve Ritche C.B., 2006. Effect of Organic Polyelectrolyte Characteristics on Floc Strength, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 273, 1-3, 184-188.
- Horvath, A.E., Lindström, T. ve Laine, J., 2006. On the Indirect Polyelectrolyte Titration of Cellulosic Fibers. Conditions for Charge Stoichiometry and Comparison with ESCA, Langmuir, 22, 824-830.
- Lancaster, E.P., 1998. Retention: Definitions, Methods, and Calculations, Ed. J.M. Gess, *Retention of Fines and Fillers During Papermaking*, 1. Baskı, TAPPI Press, Atlanta, 3-10.

- Lindström, T., 1996. *Electrokinetics of Papermaking Industry*, Paper Chemistry, 2. Baskı, Edt. J.C. Roberts, Blackie Academic & Professional, Glaskow, İngiltere, 25-43.
- Lu, C. ve Pelton, R., 2002. PEO Flocculation with Phenolic Microparticles, *Journal of Colloid and Interface Science* 254, 101–107.
- Koper G.J.M, Vanerek, A. Ve Van de Ven, T.G.M, 1999. Polypropylene imine dendrimers as retention aid for the deposition of Calcium Carbonate on pulp fibres, *Journal of Pulp and Paper Science*, 25, 3, 81-83.
- Norell, M., Johansson, K. ve Persson M., 1999. Retention and Drainage, Edt. J. Gullichsen, H. Paulapuro ve L. Neimo, Paper Chemistry, TAPPI Press, and Fapet Oy, Helsinki, Finlandiya, 43-81.
- Ondaral, S., 2007 Suda Çözülebilir Çapraz Bağlı Polimerlerin Dispersiyon Polimerizasyonu İle Sentezi ve Kağıt Üretiminde Farklı Uygulamalardaki Performansları, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Ondaral, S., Usta, M. ve Gümüşderelioğlu, M., 2009. The Synthesis of Water Soluble Cationic Microgels by Dispersion Polymerization: Their Performance in Kaolin Deposition Onto Fiber, *Journal of Applied Polymer Science*, 116, 1157–1164.
- Sennerfors, T., 2002. Interfacial Behaviour of Polyelectrolyte-Nanoparticle Systems, Licentiate Thesis, Royal Institute of Technology, Department of Pulp and Paper Chemistry and Technology, Stockholm, Sweden.
- Simola, A., 2009. Characterization of Microparticle Retention Systems with Retention Process Analyzer, Master's Thesis, Department of Chemical Technology, Sweden.
- Tanaka, H., Swerin, A. ve Ödberg, L., 1993. Transfer of Cationic Retention Aid From Fibers to Fine Particles And Cleavage of Polymer-Chains Under Wet-End Papermaking Conditions, *Tappi J.*, 76,5, 157-163.
- URL-1, <http://www.nbtc.cornell.edu/facilities/downloads/Zeta%20potential%20-%20An%20introduction%20in%2030%20minutes.pdf> 15/06/2009
- URL-2, <http://tr.wikipedia.org/wiki/Bentonit> 15/06/2009
- URL-3, <http://site.mynet.com/mcmgeology/geo/id5.htm> 15/06/2009
- URL-4, http://www.odevarsivi.com/dosya.asp?islem=gor&dosya_no=128208 15/06/2009
- Unbehend, J.E., 1992. *Wet-End Chemistry of Retention, Drainage, and Formation Aids*, Edt. R. W. Hagemeyer, D. W. Manson and M. J. Kocurek, Stock Preparation, 3. Baskı, TAPPI and CPPA Press: Montral, Canada, 112-157.

- Vanerek, A., Alince B. ve Van de Ven, T.G.M, 2000. Interaction of Calcium Carbonate Fillers with Pulp Fibers: Effect of Surface Charge and Cationic Polyelectrolytes, Journal of Pulp and Paper Science, 26, 9, 317-322.
- van de Steeg, H. G. M., Cohen Stuart, M. A., de Keizer, A. ve Bijsterbosch, B. H., 1992. Polyelectrolyte Adsorption: A Subtle Balance of Forces, Langmuir, 8, 2538-2546.
- van de Ven, T.G.M., Abdallah Qasaimeh, M. ve Pari, J., 2004. PEO-induced Flocculation of Fines: Effects of PEO Dissolution Conditions and Shear History, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 248, 151–156.
- Wagberg, L. ve Hagglund, R., 2001. Kinetics of Polyelectrolyte Adsorption on Cellulosic Fibers, Langmuir, 17,4, 1096–1103.
- Wågberg, L., Ondaral, S. ve Enarsson, L-E. 2007. Hyperbranched Polymers as a Fixing Agent for Dissolved and Colloidal Substances on Fiber and SiO₂ Surfaces, Ind. Eng. Chem. Res., 46, 2212-2219.
- Winters, J.C., 1998. Introduction to the Electrokinetics of Papermaking, Ed. J.M. Gess, Retention of Fines and Fillers During Papermaking, 1.Baskı, TAPPI Press, Atlanta, 29-50.
- Yan, Z. ve Deng, Y., 2000. Cationic microparticle based flocculation and retention systems, Chemical Engineering Journal, 80, 31–36.
- Yoon, S. ve Deng, Y., 2004. Flocculation and Reflocculation of Clay Suspension by Different Polymer Systems Under Turbulent Conditions, J. Colloid and Interf. Sci., 278,1, 139-145.

ÖZGEÇMİŞ

05. 06. 1984 yılında Kırklareli' nin Pınarhisar ilçesinde doğan Orçun Çağlar KURTULUŞ ilköğretimini Pınarhisar'da, lise öğrenimi Lüleburgaz ilçesinde tamamladı. 2003 yılında K.T.Ü. Orman Fakültesi Orman Endüstrisi Mühendisliği bölünme kayıt yaptırdı ve 2007 yılında lisans öğrenimini tamamladı. 2008 yılında K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Lif ve Kağıt Teknolojisi Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başlamış olup halen devam etmektedir. Orçun Çağlar KURTULUŞ iyi derecede İngilizce bilmektedir.