

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

LİF VE KAĞIT TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

**FISTIK ÇAMI KRAFT HAMURUNUN OKSİJEN DELİGNİFİKASYONU
ORTAMINA İLAVE EDİLEN KİRAZ BALSAMININ REAKSİYONUN
SEÇİCİLİĞİNE ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Orm. End. Müh. Ayşegül EYÜBOĞLU

NİSAN 2012

TRABZON

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİF VE KAĞIT TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

FISTIK ÇAMI KRAFT HAMURUNUN OKSİJEN DELİGNİFİKASYONU
ORTAMINA İLAVE EDİLEN KİRAZ BALSAMININ REAKSİYONUN
SEÇİCİLİĞİNE ETKİSİ

Orm. End. Müh. Ayşegül EYÜBOĞLU

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"YÜKSEK LİSANS (LİF VE KAĞIT TEKNOLOJİSİ)"
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 09.03.2012
Tezin Savunma Tarihi : 09.04.2012

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hüseyin KIRCI

Trabzon 2012

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Lif ve Kağıt Teknolojisi Ana Bilim Dalında

Ayşegül EYÜBOĞLU tarafından hazırlanan

**FISTIK ÇAMI KRAFT HAMURUNUN OKSİJEN DELİGNİFİKASYONU
ORTAMINA İLAVE EDİLEN KİRAZ BALSAMININ REAKSİYONUN
SEÇİCİLİĞİNE ETKİSİ**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 13 /03 / 2012 gün ve 1449 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Hüseyin KIRCI

Üye : Prof. Dr. Mustafa USTA

Üye : Prof. Dr. Nurettin YAYLI

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

“Fıstık Çamı (*Pinus pinea*) Kraft Hamurunun Oksijen Delignifikasyonu Ortamına İlave Edilen Kiraz Balsamının Reaksiyonun Seçiciliğine Etkisi ” adlı bu çalışma Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Lif ve Kağıt Teknolojisi Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır.

Danışmanlığımı üstlenerek, çalışma konusunu belirleyen, çalışmanın her aşamasında ilgi ve desteğini esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Hüseyin KIRCI’ya sonsuz teşekkür ederim. Ayrıca istatistiksel analizlerin yapılması ve yorumlanması sırasında yardımını esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Gökay NEMLİ’ye teşekkürü bir borç bilirim. Tez çalışmam süresince her zaman değerli görüş ve tavsiyelerini esirgemeyen sayın hocalarım Prof. Dr. Esat GÜMÜŞKAYA’ya, Yrd. Doç. Dr. Evren ERSOY KALYONCU’ya çok teşekkür ederim. Tez çalışmam süresince yardımlarından dolayı Arş. Gör. Emir ERİŞİR’e, Arş. Gör. Onur Tolga OKAN’a, Arş. Gör. Bünyamin SARI’ya ve diğer tüm arkadaşlarıma içtenlikle teşekkür ederim.

Deneme kağıtlarının yapılmasında, fiziksel ve optik özelliklerinin analiz edilmesinde yardımlarını gördüğüm Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Orman Fakültesi öğretim üyelerinden Prof. Dr. Ahmet TUTUŞ, Doç. Dr. Arif KARADEMİR ve Arş. Gör. Mustafa ÇİÇEKLER’e de teşekkür ederim. Çalışmamın başından beri bana destek olan sevgili aileme ve eşime içtenlikle teşekkür ederim.

Çalışmanın yürütülmesi ve sonuçlanması için tüm desteği sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK) teşekkür ederim.

Ayşegül EYÜBOĞLU
Trabzon 2012

TEZ BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Fıstık Çamı (*Pinus pinea*) Kraft Hamurunun Oksijen Delignifikasyonu Ortamına İlave Edilen Kiraz Balsamının Reaksiyonun Seçiciliğine Etkisi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Hüseyin KIRCI'nın sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 08/03/2012

Ayşegül EYÜBOĞLU

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	III
TEZ BEYANNAMESİ	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	IX
SUMMARY	X
ŞEKİLLER LİSTESİ	XI
TABLolar LİSTESİ.....	XIII
KISALTMALAR LİSTESİ	XV
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş	1
1.2. Sülfat Yöntemi	2
1.2.1. Sülfat Yönteminde Kullanılan Standart Terimler	3
1.2.2. Sülfat Yönteminde Değişkenlerin Pişirme Üzerindeki Etkisi	4
1.2.2.1. Kullanılan Odun Türü.....	4
1.2.2.2. Odunun Durumu.....	5
1.2.2.3. Pişirme Çözeltileri	5
1.2.2.4. Pişirme Süresi ve Sıcaklığı	6
1.2.2.5. Sülfat Kağıt Hamurlarının Özellikleri	7
1.3. Oksijen Delignifikasyonu	8
1.3.1. Tarihi Gelişimi	8
1.3.2. Oksijen Delignifikasyonunun Mekanizması.....	9
1.3.3. Oksijen Delignifikasyonunun Avantajları ve Dezavantajları	11
1.3.4. Oksijen Delignifikasyonunun Kimyası	12
1.3.4.1. Oksijen Kimyası.....	12
1.3.4.2. Lignin Reaksiyonları	14
1.3.4.3. Karbonhidrat Reaksiyonları.....	19
1.3.5. Oksijen Delignifikasyonunda İşlem Değişkenleri	22
1.3.5.1. Hamur Kesafeti	22

1.3.5.2.	Alkali Oranı (Hamura Oranla Alkali Miktarı)	22
1.3.5.3.	Oksijen Basıncı	24
1.3.5.4.	Sıcaklık	24
1.4.	Oksijen Delignifikasyonunun Seçiciliği Üzerine Yapılan Çalışmalar	24
1.4.1.	Esmer Hamurun Oksijen Delignifikasyonu Öncesi Ön İşleme Tabi Tutulması.....	25
1.4.2.	Oksijen Delignifikasyonunu Takviye Edici Katkılar	26
1.4.3.	İki Kademeli Oksijen Delignifikasyonu Üzerine Yapılan Modifikasyonlar	27
1.4.4.	Oksijen Delignifikasyonu Polioksometalat (POM) ve Geçiş Metali Bazlı Komplekslerle Katalizlenmesi	29
1.4.5.	Katkı Maddeleri ile Oksijen Delignifikasyonunun Seçiciliğinin Arttırılması	29
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	32
2.1.	Materyal.....	32
2.1.1.	Fıstık Çamı (<i>Pinus pinea</i>) Odununun Botanik, Ekolojik, Kimyasal ve Teknolojik Özellikleri	32
2.1.2.	Fıstık Çamı Odununun Temin Edilmesi ve Hazırlanması.....	33
2.1.3.	Kiraz Balsamının Hazırlanması	33
2.2.	Metot.....	34
2.2.1.	Fıstık Çamı Odunundan Kraft Yöntemiyle Kağıt Hamuru Elde Edilmesinde Uygulanan Deneş Planı	34
2.2.2.	Fıstık Çamı Odunundan Kağıt Hamuru Elde Edilmesi	35
2.2.3.	Fıstık Çamı Kraft Hamurunun Oksijen Delignifikasyonu İçin Uygulanan Deneş Planı.....	35
2.2.4.	Oksijen Delignifikasyonunun Uygulanışı	36
2.2.5.	Oksijen Delignifikasyonu Ortamına Kiraz Balsamı İlavesi	36
2.2.6.	Oksijen Delignifikasyonunun Peroksitle Takviye Edilmesi.....	37
2.2.7.	Fıstık Çamı Kraft Hamurunun Oksijen Delignifikasyonu Ortamına Guar Balsamı İlavesi.....	38
2.2.8.	Kağıt Hamurunun Bazı Özelliklerinin Tayininde Kullanılan Yöntemler	39
2.2.8.1.	Elenmiş Verim, İşlem Verimi, Genel Verim Hesabı	39
2.2.8.2.	Kappa Numarası Tayini.....	39
2.2.8.3.	Kağıt Hamuru Viskozitesinin Belirlenmesi.....	40
2.2.9.	Kağıt Hamurundan Deneş Kağıtlarının Yapımını	40
2.2.10.	Deneş Kağıtlarına Uygulanan Fiziksel ve Optik Testler	41
2.2.11.	İstatistik Analizlerde Kullanılan Yöntemler	42
3.	BULGULAR.....	43

3.1.	Fıstık Çamı odunundan Sülfat Yöntemiyle Kağıt Hamuru Üretimine Ait Bulgular	43
3.2.	Fıstık Çamı Kraft Hamurunun Oksijen Delignifikasyonunun Optimizasyonu ...	43
3.3.	Fıstık Çamı Kraft Hamurunun Kiraz Balsamı İlaveli Oksijen Delignifikasyonu ile Elde Edilen Hamurlara Ait Bulgular	44
3.4.	Fıstık Çamı Kraft Hamurunun Peroksit İlavesi ile Oksijen Delignifikasyonunda Elde Edilen Hamurlara Ait Bulgular	44
3.5.	Fıstık Çamı Kraft Hamurunun Guar Balsamı (Gum) İlavesi ile Oksijen Delignifikasyonunda Elde Edilen Hamurlara Ait Bulgular	45
3.6.	Fıstık Çamı Kraft Hamurlarına Uygulanan Oksijen Delignifikasyonu ile Elde Edilen Hamurların (50 SR ⁰) Fiziksel ve Optik Özelliklerine Ait Bulgular	45
3.7.	Farklı Katkı Maddeleri İlavesiyle Elde Edilen Oksijen Delignifikasyonu Hamurundan Üretilen Kağıtlara Uygulanan Basit Varyans Analizi	46
3.7.1.	Kopma Uzunluğu İçin Basit Varyans Analizi Sonuçları.....	46
3.7.2.	Patlama İndisi İçin Basit Varyans Analizi Sonuçları	47
3.7.3.	Yırtılma İndisi İçin Basit Varyans Analizi Sonuçları	48
3.7.4.	Parlaklık Değeri İçin Basit Varyans Analizi Sonuçları.....	49
4.	İRDELEME	51
4.1.	Fıstık Çamı Kraft Hamurunun Oksijen Delignifikasyonuna Ait Bulguların İrdelenmesi.....	51
4.1.1.	Oksijen Delignifikasyonunda Kullanılan Alkalinin (NaOH) Hamurun Viskozitesi ve Kappa Numarası Üzerine Etkisi	51
4.1.2.	Oksijen Delignifikasyonunda Kullanılan Alkalinin (NaOH) İşlem Verimi Üzerine Etkisi.....	53
4.2.	Fıstık Çamı Kraft Hamurunun Oksijen Delignifikasyonu Üzerine Kiraz Balsamı İlavesinin Etkisi	54
4.2.1.	Oksijen Delignifikasyonu Reaksiyon Ortamına Kiraz Balsamı İlavesinin Hamurun Viskozitesi ve Kappa Numarasına Etkisi	55
4.2.2.	Oksijen Delignifikasyonu Reaksiyon Ortamına Kiraz Balsamı İlavesinin İşlem Verimine Etkisi	57
4.3.	Fıstık Çamı Kraft Hamurunun Oksijen Delignifikasyonunda Kiraz Balsamı ve Peroksit İlavesinin Hamur Özelliklerine Birlikte Etkisinin İrdelenmesi.....	57
4.3.1.	Oksijen Delignifikasyonu Reaksiyon Ortamına Kiraz Balsamı ve Peroksit İlavesinin Hamur Viskozitesi ve Kappa Numarası Üzerine Etkisi	58
4.3.2.	Oksijen Delignifikasyonu Reaksiyon Ortamına Kiraz Balsamı ve Peroksit İlavesinin İşlem Verimine Etkisi.....	60
4.4.	Fıstık Çamı Kraft Hamurunun Oksijen Delignifikasyonu Ortamına İlave Edilen Guar Balsamının Hamur Özelliklerine Etkisinin İrdelenmesi	61

4.4.1.	Oksijen Delignifikasyonu Reaksiyon Ortamına Guar Balsamı İlavesinin Hamur Viskozitesi ve Kappa Numarası Üzerine Etkisi	61
4.4.2.	Oksijen Delignifikasyonu Reaksiyon Ortamına Guar Balsamı İlavesinin İşlem Verimi Üzerine Etkisi.....	62
4.5.	Fıstık Çamı Kraft Hamurunun Oksijen Delignifikasyonunun Geliştirilmesinde En Uygun Koşulların Belirlenmesi	63
4.6.	Fıstık Çamı Kraft Hamurlarına Uygulanan Oksijen Delignifikasyonu ile Elde Edilen Hamurların 50 SR ⁰ 'sindeki Fiziksel ve Optik Özelliklerinin İrdelenmesi	65
4.6.1.	Oksijen Delignifikasyonunda Kullanılan Katkı Maddelerinin Kopma Uzunluğuna Etkisi.....	65
4.6.2.	Oksijen Delignifikasyonunda Kullanılan Katkı Maddelerinin Patlama İndisine Etkisi.....	66
4.6.3.	Oksijen Delignifikasyonunda Kullanılan Katkı Maddelerinin Yırtılma İndisine Etkisi.....	67
4.6.4.	Oksijen Delignifikasyonunda Kullanılan Katkı Maddelerinin Parlaklık Değerine Etkisi.....	68
5.	SONUÇLAR	70
6.	ÖNERİLER.....	72
7.	KAYNAKLAR	74
8.	EKLER	79
ÖZGEÇMİŞ		

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

FISTIK ÇAMI (*Pinus pinea*) KRAFT HAMURUNUN OKSİJEN
DELİGNİFİKASYONU ORTAMINA İLAVE EDİLEN KİRAZ BALSAMININ
REAKSİYONUNUN SEÇİCİLİĞİNE ETKİSİ
Ayşegül EYÜBOĞLU

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lif ve Kağıt Teknolojisi Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Hüseyin KIRCI
2012, 78 Sayfa, 3 Sayfa Ek

Bu çalışmanın amacı ağartma öncesi uygulanan oksijen delignifikasyonunun sınırlı olan lignin uzaklaştırma performansını artırmaktır. Bu amaçla, öncelikle oksijen delignifikasyonu ortamına radikal öldürücü özelliği bulunan kiraz balsamı ilave edilerek, bazik ortamda oksijenin hamurun polisakkarit fraksiyonu ile yaptığı zararlı oksidasyon reaksiyonları önlenip, viskozitesindeki kayıp önlenmeye çalışılmıştır. Daha sonra fazladan lignin çözebilmek için oksijen delignifikasyonu çözeltilisine peroksit ilave edilerek daha şiddetli bir oksitatif ortam oluşturulmuştur. Çalışmada kullanılacak olan deney materyali fıstık çamı odun yongasından kraft yöntemi ile üretilmiştir. Oksijen delignifikasyonu açısından en uygun alkali oranı % 3 olarak bulunmuştur. Hamura oranla %2 kiraz balsamı kullanımı ile geleneksel oksijen delignifikasyonuna göre hamurdaki kalıntı lignini uzaklaştırmada %2,1 ve hamur viskozitesinde ise %1,9 iyileşme sağlanmıştır. Reaksiyon ortamına yalnızca %1 peroksit ilave edildiğinde geleneksel uygulamaya göre delignifikasyon derecesi % 54,8'den %60,7'ye çıkarılabilmektedir. Klasik oksijen delignifikasyonunun kiraz balsamı ve peroksit ilavesiyle yapılan modifikasyonu en açık renkli hamurlar elde edilmiş. Ancak kiraz balsamı ve peroksit kombinasyonunun kopma uzunluğu, patlama ve yırtılma indisi üzerinde istatistiksel anlamda belirgin bir kayba yol açmadığı sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kraft hamuru, Oksijen delignifikasyonu, Kiraz Balsamı, Seçicilik,

Master Thesis

SUMMARY

EFFECTS OF CHERRY GUM ADDITION INTO THE OXYGEN
DELIGNIFICATION MEDIUM OF PINE (*Pinus pinea*) KRAFT PULP ON REACTION
SELECTIVITY

Ayşegül EYÜBOĞLU

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Fiber and Paper Technology Graduate Program
Supervisor: Prof. Hüseyin KIRCI
2012, 78 Pages, 3 Pages Appendix

The aim of this study is to increase the limited performance of the lignin removal of the oxygen delignification method that applied before the bleaching. For this purpose, primarily, cherry balsam that has a radical scavenger characteristic is added into the delignification medium with the aim of preventing the loss of pulp's viscosity caused by harmful oxidation reactions in an alkaline medium between oxygen and polysaccharide fraction of the pulp. Secondly, a more intensive oxidative medium is established thereby adding peroxide into oxygen delignification solution to solve additional lignin. The pulp specimens that used in this study is made by the method of kraft. In terms of oxygen delignification method the most suitable alkaline ratio is determined as %3. In comparison with the conventional oxygen delignification method, addition of only 2% cherry gum into the reaction medium occurred to %2.1 delignification and 1.9% viscosity improvements. The delignification degree of %54.8 in conventional method can be increased to %60.7 by adding %1 peroxide into reaction medium. As a result of modification in conventional oxygen delignification method with addition of cherry gum and peroxide, the most light-colored pulps are obtained. But the combination of cherry gum and peroxide doesn't lead to any statistical significant losses on breaking length, bursting and tearing indexes.

Key Words: Kraft pulp, Oxygen Delignification, Cherry Balsam, Selectivity

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Oksijen delignifikasyonunun basitleştirilmiş akım şeması	10
Şekil 2. Oksijenin indirgenmesi	13
Şekil 3. Oksijen delignifikasyonu ortamında gelişen reaksiyon adımları.....	14
Şekil 4. Oksijen delignifikasyonuna sebep olan başlangıç reaksiyonları	16
Şekil 5. Hidroperoksit ara ürünlerinin reaksiyonları	17
Şekil 6. Mukonik asitleri ve kinonları oluşturan hidroperoksit ara ürünlerinin reaksiyonları	18
Şekil 7. Selüloz zincirinin oksidasyonu ve ayrılması	20
Şekil 8. Zincirin kopmasına yol açmayan karbonhidrat reaksiyonları	21
Şekil 9. İğne yapraklı ağaç kraft hamurunun oksijen delignifikasyonunda süre, alkali oranı ve konsantrasyonun kapa numarasına etkisi	23
Şekil 10. İğne yapraklı ağaç kraft hamurunun oksijen delignifikasyonunda süre, alkali oranı ve konsantrasyonun hamur viskozitesine etkisi	23
Şekil 11. Oksijen delignifikasyonunda kullanılan alkalinin hamurun viskozite ve kapa numarası üzerinde gösterdiği değişim	52
Şekil 12. Fıstık çamı kraft hamurunun oksijen delignifikasyonunda kapa no, viskozite ilişkisi	53
Şekil 13. Oksijen delignifikasyonunda kullanılan alkalinin işlem verimi üzerinde gösterdiği değişim.....	54
Şekil 14. Oksijen delignifikasyonunda kiraz balsamı ilavesinin hamurun viskozitesi ve kapa numarası üzerinde gösterdiği değişim.....	56
Şekil 15. Oksijen delignifikasyonunda kullanılan kiraz balsamının hamurun işlem verimi üzerinde gösterdiği değişim.....	57
Şekil 16. Oksijen delignifikasyonu reaksiyon ortamına ilave edilen kiraz balsamı ve hidrojen peroksidin hamurun viskozitesi ve kapa numarası üzerine gösterdiği değişim.....	59
Şekil 17. Oksijen delignifikasyon reaksiyon ortamına ilave edilen hidrojen peroksidin işlem verimi üzerine etkisi	60
Şekil 18. Oksijen delignifikasyonu ortamına ilave edilen guar balsamının hamurun kapa numarası ve viskozitesi üzerindeki değişimi.....	61
Şekil 19. Oksijen delignifikasyon reaksiyon ortamına ilave edilen guar balsamının işlem verimi üzerinde gösterdiği değişim	63

Şekil 20. Oksijen delignifikasyonu ortamına ilave edilen katkı maddelerinin deneme kağıtlarının kopma uzunluğuna etkisi	66
Şekil 21. Oksijen delignifikasyonu ortamına ilave edilen katkı maddelerinin deneme kağıtlarının patlama indisine etkisi	67
Şekil 22. Oksijen delignifikasyonu ortamına ilave edilen katkı maddelerinin deneme kağıtlarının yırtılma indisine etkisi	68
Şekil 23. Oksijen delignifikasyonu ortamına ilave edilen katkı maddelerinin deneme kağıtlarının parlaklığına etkisi	69

TABLolar LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Kiraz balsamının kimyasal bileşimi	34
Tablo 2. Oksijen delignifikasyonunun optimizasyonunda uygulanan deney koşulları	36
Tablo 3. Kiraz balsamı ilaveli oksijen delignifikasyonu deney koşulları	37
Tablo 4. Kiraz balsamı ile stabilize edilen oksijen delignifikasyonu ortamına peroksit ilavesiyle gerçekleştirilen deneylere ait sitematik	38
Tablo 5. Fıstık çamı kraft hamurunun guar balsamı (gum) ilavesi ile oksijen delignifikasyonu deney koşulları	39
Tablo 6. Fıstık çamı kraft hamurunun oksijen delignifikasyonuna ait bulgular	43
Tablo 7. Kiraz balzamu ilaveli oksijen delignifikasyonu hamurlarına ait bulgular	44
Tablo 8. Fıstık çamı kraft hamurunun oksijen delignifikasyonu ortamına ilave edilen kiraz balsamı ve hidrojen peroksitin hamur özellikleri üzerinde gösterdiği değişim	44
Tablo 9. Guar balzamu ilaveli oksijen delignifikasyonu hamurlarına ait bulgular	45
Tablo 10. Fıstık çamı kraft hamurlarına uygulanan oksijen delignifikasyonu ile en uygun koşullarda elde edilen hamurların (50 SR ⁰) fiziksel ve optik özelliklerine ait bulgular	46
Tablo 11. Farklı katkı maddeleri ilavesiyle elde edilen oksijen delignifikasyonu hamurundan yapılan deney kağıtlarının kopma uzunluğu verilerine uygulanan basit varyans analizi sonuçları	47
Tablo 12. Farklı katkı maddeleri ilavesiyle elde edilen oksijen delignifikasyonu hamurlarından yapılan deney kağıtlarının kopma uzunluğu verilerine uygulanan Newman-Keuls Testi sonuçları	47
Tablo 13. Farklı katkı maddeleri ilavesiyle elde edilen oksijen delignifikasyonu hamurlarından yapılan deney kağıtlarının patlama indisi verilerine uygulanan basit varyans analizi sonuçları	48
Tablo 14. Farklı katkı maddeleri ilavesiyle elde edilen oksijen delignifikasyonu hamurlarından yapılan deney kağıtlarının patlama indisi verilerine uygulanan Newman-Keuls Testi sonuçları	48
Tablo 15. Farklı katkı maddeleri ilavesiyle elde edilen oksijen delignifikasyonu hamurlarından yapılan deney kağıtlarının yırtılma indisi verilerine uygulanan basit varyans analizi sonuçları	49
Tablo 16. Farklı katkı maddeleri ilavesiyle elde edilen oksijen delignifikasyonu hamurlarından yapılan deney kağıtlarının yırtılma indisi verilerine uygulanan Newman-Keuls Testi sonuçları	49

Tablo 17. Farklı katkı maddeleri ilavesiyle elde edilen oksijen delignifikasyonu hamurlarından yapılan deney kağıtlarının parlaklık verilerine uygulanan basit varyans analizi sonuçları.....	50
Tablo 18. Farklı katkı maddeleri ilavesiyle elde edilen oksijen delignifikasyonu hamurlarından yapılan deney kağıtlarının parlaklık verilerine uygulanan Newman-Keuls Testi sonuçları.....	50
Tablo 19. Fıstık çamı kraft hamurunun oksijen delignifikasyonunun geliştirilmesinde kullanılan katkı maddelerinin en uygun miktarları ve delignifikasyon değişimi	63

KISALTMALAR DİZİNİ

AOX	: Absorbe Edilebilir Organik Halojenürler
BOD	: Biyolojik Oksijen İsteği
COD	: Kimyasal Oksijen İsteği
DP	: Polimerizasyon Derecesi
ECF	: Elementel Klorsuz Ağartma
OD	: Oksijen Delignifikasyonu
OD/G	: Guar Balsamı İlaveli Oksijen Delignifikasyonu
OD/K	: Kiraz Balsamı İlaveli Oksijen Delignifikasyonu
OD/K/P	: Kiraz Balsamı ve Peroksit Katkılı Oksijen Delignifikasyonu
OO	: İki Kademeli Oksijen Delignifikasyonu
OPxO	: Peroksimonosülfirik Asit Ara İşlemi İçeren İki Kademeli Oksijen Delignifikasyonu
OXO	: Klor Ara İşlemi İçeren İki Kademeli Oksijen Delignifikasyonu
OZO	: Ozon Ara İşlemi İçeren İki Kademeli Oksijen Delignifikasyonu
PO	: Peroksit Takviyeli Oksijen Delignifikasyonu
POM	: Polioksimetalatlar
TCF	: Tamamıyla Klorsuz Ağartma
Pa	: Perasetik Asit Kademesi
Px	: Peroksimonosülfirik Asit
Z	: Ozon

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Kağıt tüketimi, ülkemizde ve dünyada artan talep karşısında, hızlı bir şekilde gelişmektedir. Bazı kullanım alanlarında, özellikle ofis, baskı ve temizlik amaçlı kullanılan kağıtların açık renkli olması istenir. Açık renkli kağıtların yapımında kullanılan hamurun çeşitli kimyasal maddeler ile ağartılması gerekmektedir. Bu talepler doğrultusunda ağartma işlemi, kağıt endüstrisinde ekonomik açıdan oldukça önemli bir yer edinmiştir. Ayrıca klor esaslı ağartıcıların kağıt hamurunun ağartılmasında kullanımını durumunda atık suda zehirli organik halojenürlerin oluşması, çevreye daha duyarlı oksijen esaslı yeni ağartma yöntemlerinin geliştirilmesi üzerine birçok araştırmanın yapılmasına da neden olmuştur. (Dahl, 1999).

1970'lerin başında keşfedilen oksijen delignifikasyonu 1980'li yıllarda uygulamaya geçirilmiştir. Böylece ağartma öncesinde hamurdaki kalıntı lignin oranı azaltılarak ağartma sırasında sarf edilen klor ve klorlu bileşiklerin miktarı dikkate değer ölçüde düşürülmüştür (McDough, 1996).

Son yıllarda oksijen delignifikasyonu işleminde lignin uzaklaştırma etkinliğini artırıcı yönde değişik araştırmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda temel amaç oksijen delignifikasyonu öncesinde kraft hamurundaki kalıntı lignini bazı oksidatif işlemlerle değişime uğratmak ve takip eden oksijen delignifikasyonu ile lignini seçici bir şekilde uzaklaştırmaktır. Aktivatör madde olarak klor, perasetik asit, azotdioksit ve bunun gibi bileşikler kullanılarak delignifikasyonda dikkate değer iyileştirmeler yapılması mümkündür. Peroksidin doğrudan oksijen delignifikasyonu ortamına ilavesi ile de oksijen delignifikasyonunda seçicilik artırılabilir (Suchy, 2002).

Bu çalışmanın amacı ağartma öncesi uygulanan oksijen delignifikasyonunun sınırlı olan lignin uzaklaştırma performansını artırmaktır. Bu amaca erişmek için önce oksijen delignifikasyonu ortamına radikal öldürücü özelliği bulunan kiraz balsamı ilave edilerek bazik ortamda oksijenin hamurun polisakkarit fraksiyonu (selüloz+hemiselüloz) ile yaptığı zararlı oksidasyon kontrol altına alınacak ve hamur viskozitesindeki kayıp önlenecektir.

Daha sonra fazladan lignin çözebilmek için oksijen delignifikasyonu çözeltisine peroksit ilavesi yapılarak reaksiyon koşullarının sertleştirilmesi yoluna gidilecektir.

Oksijen delignifikasyonu çözeltisine ilavesi rutin hale gelmiş olan $MgSO_4$ polisakkaritlerin C_2 , C_3 ve C_6 konumundaki -OH gruplarını hapsederek oksidasyona karşı korumaktadır. Bu çalışmada kullanılacak olan kiraz balsamı ise radikal öldürücü (radical scavenger) özelliği nedeniyle oksijen delignifikasyonu reaksiyon koşullarında oluşan hidroksil radikallerinin zararlı etkisini yok edeceği ve yol açacağı oksidasyonu önemli ölçüde önleyeceği beklenmektedir. Bu işlemin mekanizması Mg^{2+} iyonlarının koruma etkisinden oldukça farklı olup bu ikisinin oksijen delignifikasyonu reaksiyon koşullarında olumlu bir birliktelik sağlayacağı beklenmektedir. Sonuçta elde edilecek bu ilave koruyucu etki reaksiyon koşullarının da şiddetlendirilmesiyle hamur viskozitesinde ve sağlamlık özelliklerinde en az kayıpla delignifikasyonun artırılması hedefi ile bağdaştırılacaktır.

1.2. Sülfat Yöntemi

Burges ve Watt 1851 yılında, bugün soda yöntemi olarak bilinen pişirme yöntemini geliştirerek odundan kağıt hamuru üretmeyi başarmışlardır. Ancak elde ettikleri hamurun o günün şartları ile renginin koyuluğu yüzünden ağartılması pek kolay olmamıştır. 1853 yılında patenti alınan yöntem İngiltere’de kabul görmemiş bunun üzerine Burges, 15 ton/gün kapasiteli soda yöntemiyle çalışan ilk kağıt fabrikasını 1866 yılında Amerika Birleşik Devletleri’nin Philadelphia eyaletinde kurmuştur. Daha sonra M.L. Keen ile birlikte soda atık çözeltisinden alkalinin yeniden geri kazanılması üzerine patent almıştır. Bu tarihten sonra, yöntem üzerindeki modifikasyonlar ile kullanılan alet ve donanımlardaki değişimler göz önünde tutulmazsa, soda yöntemi temelde bir değişmeye uğramadan günümüze kadar gelmiştir (Kırcı, 2006).

Soda pişirme çözeltisine sodyum sülfür ilavesi ile yapılan pişirmelerde delignifikasyonun hızlandığı görülmüştür. Daha sonraları sülfat yöntemi ismini alan bu gelişme ile ilgili ilk patent Amerika Birleşik Devletleri’nde Eaton tarafından alınmıştır. Alman F. Dahl 1879 yılında sülfat yönteminin geliştirilmesi üzerine çalışmıştır. Dahl çalışmalarını yöntemin ekonomisi üzerine yoğunlaştırarak sülfat yönteminde kaybolan sülfürün sodyum sülfat, alkalinin ise sodyum karbonat ile telafi edilebileceğini keşfetmiş ve konu ile ilgili patenti 1884’te almıştır.

Çalışmaları Almanya’da fazla ilgi görmeyen Dahl İsveç’e giderek 1885’te Jonkoping ile birlikte iğne yapraklı ağaç odunu yongalarından kağıt hamuru üreten ilk sülfat hamuru üreten kağıt fabrikasının kurulmasında öncülük etmiştir. Elde edilen hamur o zaman üretilen diğer kağıt hamurlarına göre oldukça sağlam olduğu için yöntemin adı Alman ve İsveççe de “sağlam” anlamına gelen Kraft olarak adlandırılmıştır (Kırcı, 2006).

1.2.1. Sülfat Yönteminde Kullanılan Standart Terimler

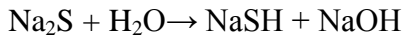
a. Toplam Kimyasal Madde: Pişirme çözeltisindeki toplam kimyasal madde miktarı çözelti içerisindeki bütün sodyum tuzlarını içine alır. Değişik molekül ağırlığına sahip bu tuzların belirli bir değer altında toplanabilmesi için bütün sodyum tuzlarının sodyum oksit (Na_2O) cinsine çevrilmesi standart bir uygulama haline gelmiştir.

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

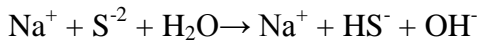
c. Aktif Alkali: sülfat yönteminde NaOH , Na_2S miktarları toplamı olarak ifade edilir. Hesaplara Na_2O cinsinden ilave edilir.

d. Toplam Titre Edilebilir Alkali: Sülfat pişirme çözeltisinde NaOH , Na_2CO_3 ve Na_2S miktarlarının toplamıdır. Na_2O cinsinden hesaplara dahil edilirler.

e. Tesirli (Efektif) Alkali: Çözeltinin hazırlanmasında kullanılan sodyum hidroksit miktarının tamamı ile sodyum sülfür miktarının yarısının toplamına eşittir ($\text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{S}$). Hesaplara yine Na_2O cinsinden yansıtılır. Tesirli alkali olarak sodyum sülfürün yarısının hesaba katılması, bu maddenin su ile birleştiğinde aşağıda gösterilen reaksiyon denklemine göre sodyum hidrosülfür ve sodyum hidroksite dönüşmesinden kaynaklanır. Hesaplamalarda kullanılan kimyasal madde miktarları Na_2O cinsine dönüştürülerek hesaplamalarda kullanılır.



veya iyon dengesi olarak;



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

g. Aktiflik Yüzdesi: Sülfat yönteminde aktif alkali miktarının toplam titre edilebilir alkaliye oranının yüzde olarak ifade edilmesidir. Hesaplamalarda kimyasal madde miktarları Na_2O cinsine dönüştürülmelidir.

h. İndirgenme Yüzdesi: Sülfat yönteminde yeşil çözeltilerin analizi sonucunda belirlenen sodyum sülfürün, sodyum sülfür ve sodyum sülfat toplamına oranının yüzde olarak ifadesidir. Hesaplamalarda bütün kimyasallar Na_2O cinsine dönüştürülerek kullanılır. İndirgenme yüzdesi kimyasal maddelerin geri kazanılmasında randıman hesabında kullanılır.

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

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

k. Beyaz Çözelti: Yeşil çözeltilerin kostikleştirme işlemine tabi tutulması ve elde edilen çözeltilerin temizlenmesi ile hazırlanan pişirmede kullanılacak özellikteki çözeltilerdir (Kırcı, 2006).

1.2.2. Sülfat Yönteminde Değişkenlerin Pişirme Üzerindeki Etkisi

1.2.2.1. Kullanılan Odun Türü

Sülfat yönteminde tüm iğne yapraklı ve yapraklı ağaç türleri, kereste fabrikası artıkları, aralama kesimi hasılatı bu yöntemde kullanılabilir. Ancak en iyi sonuç kabukları iyi soyulmuş, çürüklük ihtiva etmeyen iyi kaliteli iğne yapraklı ağaç türlerinden elde edilmektedir. Reçineli ağaçlar bu yöntemle hamur üretilmesinde sorun çıkarmazlar. Düşük vasıflı ucuz odun artıkları da sülfat yöntemiyle değerlendirilebilmektedir (Bostancı, 1987; Clayton, 1969).

1.2.2.2. Odunun Durumu

Kullanılacak odunun % 40-50 rutubet içermesi, pişirme sırasında çözeltinin penetrasyonu için en uygundur. Rutubet miktarındaki küçük değişiklikler hamurun kalitesi üzerinde fazla etkili olmamakla beraber, kuru yongadan elde edilen hamurun polimerizasyon derecesi (DP) 100 birim daha düşük olmaktadır (Bostancı, 1987).

Alkali çözeltisi yongaya daha kolay nüfuz eder ve bu etki her yönde aynı hızla olur. Çünkü NaOH, hücre çeperi içine kolaylıkla girebilir, odunun strüktürü içine düzenli olarak dağılması en önemli hususlardan biridir. Alkaliler odunun strüktürünü büyük ölçüde şişirdiğinden pişirme çözeltisi hemen her yönde odun yongaları içine eşit olarak nüfuz eder. Bununla birlikte yonga boyutları çözeltinin yonga içerisine tamamen nüfuzu için gerekli olan süreyi etkiler. Bu durum özellikle pişirmenin ilk safhasında önemlidir (Casey, 1980). Pişirme çözeltisinin yonga içerisindeki hareketi uzunluğuna yönde, kalınlığına yönden daha hızlı olduğundan, kalınlığın 3–5 mm arasında, yonga boyunun da 1,25–2 cm arasında tutulması en uygun olmaktadır (Kırcı, 2006).

1.2.2.3. Pişirme Çözeltisi

Aktif Alkalinin Başlangıçtaki Konsantrasyonu: Aktif alkalinin çoğu pentozanları çözmek ve pişirme sırasında oluşan organik asitleri nötralize etmek için kullanılır. Ancak, çözünen lignini çözeltide tutmak için bir miktar alkali fazlasına gerek vardır. Böylece kağıt hamuru açık renkli olur ve zift sorunu azalır (Bryce, 1980).

Çözelti/Yonga Oranı ve Çözelti Konsantrasyonu: Çözelti/Yonga oranı genellikle 3/1 ile 4/1 arasında değişir. Bu oranın düşmesi çözelti içindeki alkali derişimini arttıracığından ligninin çözünme hızı da artar ve pişirme süresi kısalmır. Aynı zamanda hamurdaki hemiselüloz miktarı azalarak verim düşer, ayrıca selüloz hidrolitik olarak degradasyona uğrayarak polimerizasyon derecesi (DP) düşer. Çözelti/yonga oranı yalnızca konsantrasyonu ayarlamaya yarar.

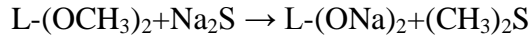
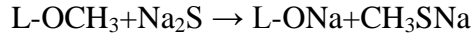
Alkali konsantrasyonunun aşırı yükselmesi karbonhidratların bozunmasını hızlandırır. Sülfat pişirmesinde Na₂O cinsinden hesaplanan toplam kimyasal madde odun ağırlığına oranla % 15–28 arasında değişmekte, bazı özel pişirmelerde % 30'un üzerine çıkmaktadır (Bostancı, 1987).

Sülfidite Yüzdesi: Pişirme çözeltisi içerisine katılan bir miktar kükürt, delignifikasyonu hızlandırmakta, pişirme süresini kısaltmakta, hızlı bir çözelti nüfuzu, homojen pişirme, yüksek verim ve direnç sağlayabilmekte ise de hamurun rengini oldukça koyulaştırmaktadır. Bu nedenle, sülfat yönteminde NaOH ve Na₂S daima birlikte kullanılır.

Sülfat pişirmesinde ligninin çözünme mekanizması tam olarak açıklanamamla birlikte Hagglund'a göre delignifikasyon iki aşamada olur (Bryce, 1980):

- OH grupları alkali merkaptanlarla yer değiştirir.
- Alkali hidroliz yoluyla lignin molekülü parçalanır ve lignini daha kolay çözüdüren fenolik -OH grupları oluşur.
- NaSH lignini sülfürleyerek kondenzasyona meyilli grupları bloke eder. Böylece lignin çökmesi önlenir, çözünmesi kolaylaşır.

Sülfat yönteminde merkaptanların oluşması Na₂S'ün etkisiyle metoksil (-OCH₃) grupları üzerinde olur.



Na₂S'ün oynadığı rol dikkate alındığında sülfidite, sülfat pişirme çözeltisinin özelliğini belirleyen en önemli etken olmaktadır.

Sülfidite % 0-20 arasında iken kağıt hamurunun kalitesi ve verimi üzerine etkisi çok belirgindir. % 20-30 arasında bu etki kısmen daha az belirgin olmaktadır. Düzenli olarak iyi kalitede hamur üretilmek istenirse sülfiditenin % 30'a yakın olması istenir. Kullanılan kükürdün büyük bir kısmı, pişirmenin başında tüketilir. Genellikle maksimum sıcaklığa eriştikten sonra kükürt tüketimi olmaz. Kükürdün % 50'si siyah çözeltide kalır. Sülfiditenin belirli bir optimum değer altına düşmesi sağlamlık özelliklerini önemli ölçüde etkiler.

1.2.2.4. Pişirme Süresi ve Sıcaklığı

Alkali pişirmelerinde pişirme dönemi genellikle 3 safhada gerçekleşir:

1. Maksimum sıcaklığa erişinceye kadar geçen süre: Buhar ve uçucu gazların etkisiyle basınç yükselir, çözeltilin yongalar içerisine penetrasyonu sağlanır (Emprenye devresi, çıkış süresi).
2. Maksimum sıcaklıkta bekleme süresi: Delignifikasyon olayı gerçekleştirilir ve yongalar içindeki lignin çözündürülür (Sıcaklığın ve Basıncın sabit kaldığı devre).
3. Basınç ve sıcaklığın düştüğü devre: Normal sülfat pişirmelerinde maksimum sıcaklık 160-180 °C, basınç 7-10 kg/cm² arasında değişir. Maksimum sıcaklıkta pişirme süresi üretilecek hamurun özelliğine bağlı olarak 1-6 saat arasında değişir (Bostancı, 1987).

Diğer koşullar sabit kalmak üzere pişirme süresinin uzatılması ile verim azalır, alfa selüloz oranı değişmemekle birlikte lignin oranı azalır. Maksimum sıcaklığın yükselmesi delignifikasyon hızını artırır. Çok yüksek sıcaklık selülozu degradasyona uğratar, verim düşer. Odun türü ve istenen pişirme derecelerine göre sülfat yönteminde değişkenler genellikle aşağıdaki sınırlar içinde kalır (Eroğlu, 1981; Bryce, 1980):

- Çözelti/yonga oranı : 3/1-4/1
- Alkali oranı (oduna oranla) : % 15-25
- Alkali konsantrasyonu : 50-60 g/l
- Sülfidite : % 15-30 (Genellikle % 25-30 tercih edilir)
- Maksimum sıcaklık : 160-170 °C
- Pişirme kazanı içerisindeki basınç : 8-9 kg/cm²
- Maksimum sıcaklıkta pişirme süresi : 1-6 saat

1.2.2.5. Sülfat Kağıt Hamurlarının Özellikleri

1. Aynı kappa numarasında bile sülfite hamurlarından daha koyu renklidir.
2. Sülfite hamurunun lifleri daha esnek olup, daha zor hidratlanır ve şişerler, dolayısıyla dövülmeleri bisülfite hamurundan çok daha zordur.
3. Bisülfite hamuru selüloz zincirlerinde zayıf noktalar belirli yerlere toplandığı halde sülfite hamurunda tesadüfi olarak dağılmıştır. Bu nedenle sülfite hamuruna ait lifler daha sağlamdır.

4. Pişirmeden sonra sülfat hamuru lignini lif içerisinde düzenli dağıldığı halde, bisülfite hamuru liflerinde daha çok liflerin dış kısmında toplanmıştır. Bu nedenle sülfat hamurları daha zor ağartılır.
5. Sülfat hamurundan elde edilen kağıtlar bisülfite hamuruna oranla özellikle yırtılma direnci yönünden çok daha üstündür.
6. Sülfat hamurlarının hemiselüloz oranı daha düşüktür. Bisülfite hamurunun hemiselülozları daha çok degradasyona uğramıştır. Bisülfite hamuru daha çok glukomannan daha az pentozan içerir. Sülfat hamurunda üronik asitler bulunmaz (Eroğlu, 1981; Bryce, 1980).

1.3. Oksijen Delignifikasyonu

Oksijen delignifikasyonu, oksijen kullanılarak alkali ortamda ağartılmamış hamurdaki kalıntı lignin fraksiyonunu uzaklaştırmak olarak tanımlanabilir. Bu işlem basınç altında yürütülmekte olup hamurdaki ligninin yaklaşık olarak %35-50'si uzaklaştırılır.

Oksijen delignifikasyonu genellikle kraft hamurları için kullanılmakta ise de sülfite hamurları, ikincil lif, odun harici lif ve diğer hamur tipleri için de kullanılabilir. En önemli özelliği çevreye karşı oldukça zararsız bir yöntem olmasıdır. Bu şekilde atık sudaki COD, BOD, renk ve klorlu organik bileşikler önemli ölçüde azaltılabilmektedir. Diğer önemli özellikleri ise; ağartma işleminde kullanılan kimyasal madde yükünü azaltması, kraft kimyasal madde döngüsüne uygun oluşudur (McDonough, 1986).

Pişirme ve ağartma arasında bir köprü oluşturan oksijen delignifikasyonu uygulama kolaylığı, işlem sonrası hamur kalitesi, toplam maliyet ve çevresel açıdan çeşitli avantajlar sağlar. Delignifikasyon işlemi ile lignin uzaklaştırma oranı % 45-50'nin altında kaldığı sürece direnç özelliklerinde ciddi kayıplara yol açmamaktadır (Suchy vd., 2002).

1.3.1. Oksijen Delignifikasyonunun Tarihi Gelişimi

Oksijen delignifikasyonunun gelişimi uzun bir zaman dilimi kapsamaktadır. İlk olarak Joy ve Camphell tarafından kağıt hamurlarının ağartılmasındaki iyileştirmeler üzerine bir patent alımıyla bu ağartma prosesi gündeme gelmiştir. Bu çalışmanın esası,

karıştırılan hamur süspansiyonu içerisinde, ısıtılan havanın geçişini kapsamaktaydı (Joy, 1967).

1915 yılında Mueller, basınçlı işlem ve birinci alkali toprak metal hidratının kullanılmasını önererek oksijen delignifikasyonunun gelişimine önemli fayda sağlamış ve bu konu üzerine patent almıştır (Mueller, 1985).

Harris, Marshall ve Sankey de 1954 yılında ilave iyileştirmeler gerçekleştirmişlerdir (Harris, 1954; Marshall, 1954).

Nikitin ve Akim ise 1956 ile 1960 yılları arasında selüloz türevleri endüstrisinde kullanılacak hamurların oksijenle delignifiye edilmesinde delignifikasyon ve viskozite kontrolü üzerinde çalışmışlardır (Nikitin vd., 1960).

1960 ve 1961 yıllarında Grangaard ve Saunders oksijen delignifikasyonu işlemini endüstriyel olarak uygulanabilir kılmak için çalışmalar yapmışlar ve bu konu üzerine patent almışlardır (Grangaard vd., 1961).

Bu ilerlemelere rağmen oksijen delignifikasyonu endüstriyel uygulamadan uzak kalmıştır. Bunun ana sebebi; oksijen delignifikasyonu ortamında selülozun şiddetle oksidasyona uğraması, hamur viskozite ve direncindeki düşmenin önlenememesiydi. Bu olumsuzluklar, Robert ve çalışma arkadaşlarının oksijen ağartması sırasında hamurun polisakkarit bileşiklerinin zarar görmesini azaltmak amacıyla küçük miktarlarda magnezyum tuzunun ilavesini keşfetmesiyle giderilmiştir (Robert, 1963).

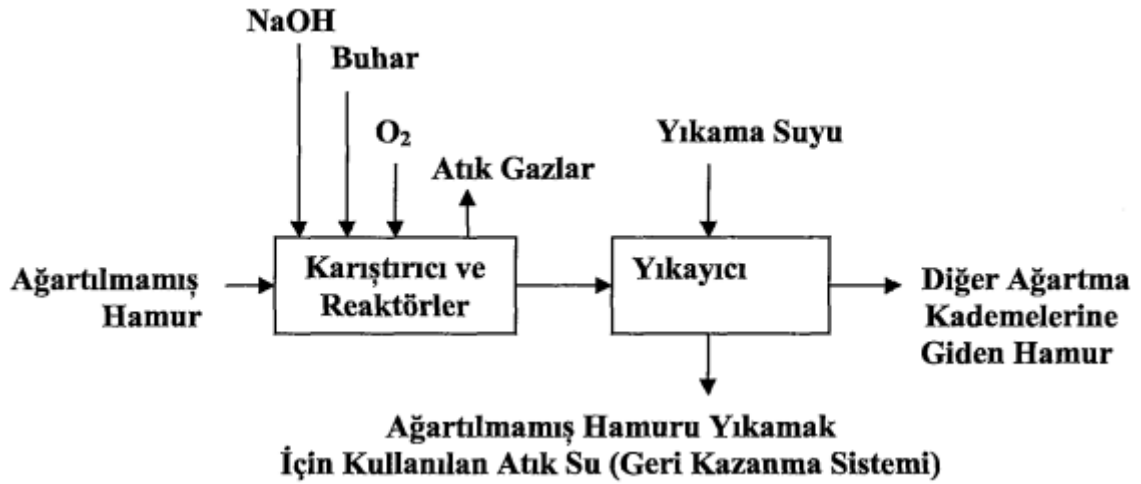
Ayrıca sistemin uygulamaya geçmesini engelleyen oksijenin sudaki düşük çözünürlüğü sorunu etkili karıştırıcıların keşfiyle ortadan kaldırılmış ve oksijen delignifikasyonu 1960 yılının sonlarında İsveç'te (Gibbons, 1989) ve 1970 yılında Güney Afrika'da ticari olarak üretime başlamıştır (McDonough, 1996).

1.3.2. Oksijen Delignifikasyonunun Mekanizması

Şekil 1'de gösterilen oksijen delignifikasyonuna ait akış şemasına göre, yıkanmış hamur buharla karıştırıldıktan sonra besleme tankına gönderilmektedir. Reaksiyon ortamını alkali yapmak için NaOH ya da asitlendirilmiş beyaz çözelti kullanılmakta olup, gerekli miktardaki alkali, besleme tankının üstündeki bir tahliye pompası ile hamura karıştırılır. Hamur daha sonra, ek buharla birlikte oksijen gazının da ilave edildiği bir veya daha fazla sayıdaki orta kesafette çalışan yüksek makaslama etkisine sahip karıştırıcıya gönderilir. Bu

karıştırıcı oksijenle hamuru homojen bir şekilde karıştırır. Daha sonra karışım, basınç altında idare edilen yukarı akımlı bir reaktöre gönderilir. Yaklaşık bir saatlik bir kalış süresinin ardından hamur, boşaltma tankının üzerindeki gaz ayırıcıdan tanka boşaltılır. Bu şekilde oluşan gazlar ve reaksiyona girmemiş oksijen uzaklaştırılır. Ardından hamur iki kademeli yıkama sistemine gönderilir. Yıkayıcı olarak döner tambur tipi yıkayıcı ya da basınç altında çalışan yıkayıcılar kullanılabilir. İki yıkama kademesinin kullanılması oksijen kademesinde çözünen maddelerin hamur içerisinde tamamen ayrılmasını sağlaması bakımından önemlidir. Bu İşlemden elde edilen süzuntu çözelti alkali ve hamurdan çözünen bileşenler dışında zararlı bileşik içermediğinden doğrudan çözelti geri kazanma sistemine gönderilebilir niteliktedir. Böylece atık çözelti içindeki alkali geri kazanılabilmekte ve çevre kirlenmesine yol açmamaktadır.

Orta kesafette (% 10-14) çalışan sistemlere ilaveten yüksek kesafette (% 20-28) idare edilen sistemlerin kullanımı da yaygın olup, genellikle ağartma dizininin başında kullanılmaktadır. Yüksek kesafetteki sistemlerin ana karakteristiği, kesafeti artırmak için bir hamur sıkıcısına ve ters akışlı bir reaktörün varlığına ihtiyaç duymasındır (McDonough, 1996).



Şekil 1. Oksijen delignifikasyonunun basitleştirilmiş akım şeması

1.3.3. Oksijen Delignifikasyonunun Avantajları ve Dezavantajları

Oksijen delignifikasyonunun bazı işletme maliyet avantajlarının yanı sıra ana avantajı çevresel parametreler üzerine olan olumlu etkileridir. Sistemin ana dezavantajı ise; kapital maliyetinin yüksek olması ve fabrika geri kazanma sistemine ilave yük getirmesidir.

Klor esaslı ağartıcıların kullanıldığı ağartma uygulamalarında (geleneksel ve ECF ağartma teknikleri) ağartma öncesinde oksijen delignifikasyonunun kullanılmasının en olumlu etkisi; ağartma dizininde sarf edilecek ağartma kimyasallarının azaltılmasıdır. Böylece klor ve klorlu bileşiklerin daha az kullanımı nedeniyle ağartma atık çözeltisindeki klorlanmış organik bileşiklerin oluşumu azaltılabilir. Ağartma kademesinin başında oksitleyici olarak klor yerine klordioksit kullanıldığında ağartma sonrasında daha az AOX (absorplanabilir organik halojen) oluşmaktadır.

Bu yöntemlerin dışında klor ve klordioksit içermeyen (TCF) ağartma yöntemleri kullanıldığında AOX oluşumu tümüyle önlenmektedir. Yani herhangi bir durumda oksijen kademesi biyolojik oksijen isteği (BOD), kimyasal oksijen isteği (COD) ve renkte belirgin bir azalmaya yol açar (McDonough, 1996).

Oksijen delignifikasyonunun kullanılması durumunda kimyasal madde ihtiyacının azalması klor, klordioksit ve ozon gibi oksitleyici kimyasal maddelerin daha az kullanılmasından ileri gelmektedir. Oksijen fazla pahalı değildir ve oksitlenmiş beyaz çözelti genellikle düşük maliyetteki oksijen kademesi için gerekli alkaliyi sağlamaktadır. Kimyasal maddedeki ilave tasarruflar ise son ağartma kademesi için ihtiyaç duyulan klordioksitteki azalmadan ileri gelmektedir. Bu da klordioksit üretmek için daha ufak çaplı reaktöre ihtiyaç duyulması bakımından önemli olacaktır. Bu tasarrufların yanı sıra ilk ekstraksiyon kademesinde gerekli olan kostikteki (sodyum hidroksit) azalmayla da tasarruf sağlanmaktadır (Peşman, 2005; McDonough, 1996).

Oksijen delignifikasyonunun en önemli dezavantajı, tesis kuruluşundaki toplam maliyetin yüksek oluşudur. 1987'de ağartma alternatiflerinin bir ekonomik karşılaştırılmasında orta yoğunluktaki bir oksijen delignifikasyon sisteminin kuruluş maliyeti 14,1 milyon dolar olarak tahmin edilmiştir (Arhipainen, 1987).

Günümüze daha uygun olan sonuçlara göre, iki yıkama kademeli böyle bir sistemin kuruluş maliyeti ekipman seçimine ve yerleşim yerine bağlı olarak 13–26 milyon dolar arasında değişmektedir (McDonough, 1996).

Diğer dezavantajlarından birisi de oksitlenmiş beyaz çözeltilinin bir alkali kaynağı olarak kullanılması halinde ilave kostikleştirme ünitesine ihtiyaç duyulmasıdır. Oksijen kademesi katı atıklarının geri kazanma sistemine verilmesi, geri kazanma yıkayıcılarının yükünü ve buharlaştırıcıların (evaporatörlerin) yükünü artırmaktadır (Anonymous, 1999).

Oksijen ağartmasının ilave bir dezavantajı da; delignifikasyonun ileri derecelerinde seçiciliğin kaybolmasıdır. Bu sorun uygun karbonhidrat koruyucusunun seçilmesiyle ve delignifikasyon derecesinin % 50'nin altında tutulması halinde sorun olmaktan çıkmaktadır. Bunların yanında, buhar tüketiminin artışıyla daha yüksek tesis kurma maliyeti ve proses kompleksliğindeki artış söylenebilir (McDonough, 1996).

1.3.4. Oksijen Delignifikasyonunun Kimyası

1.3.4.1. Oksijen Kimyası

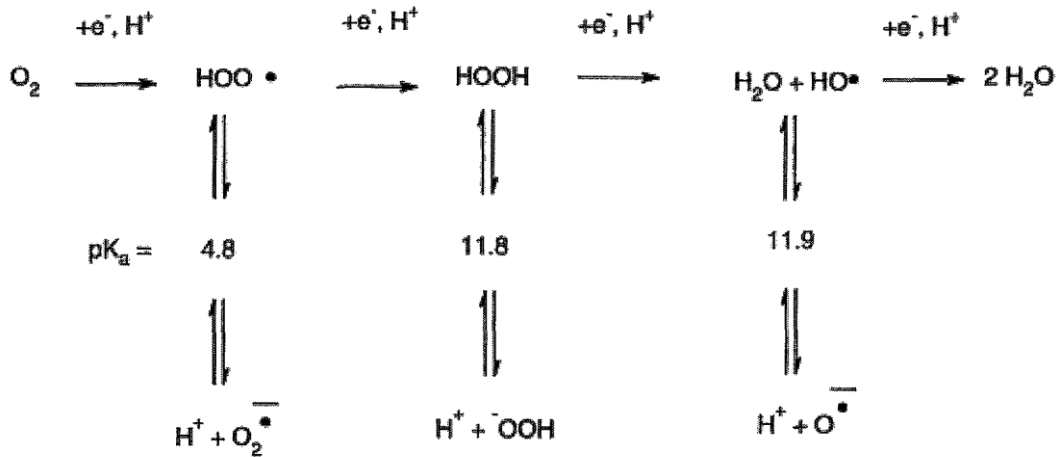
Oksijen, normal düzeninde üç farklı formda bulunabilen ender bir moleküldür. Oksijen, paralel enerji seviyelerinden dolayı eşleşmiş iki elektron içermektedir. Bu elektronların her biri, karşı enerji seviyesinin diğer elektronlarından dolayı bir çekime sahiptir. Diğer bir anlatımla; oksijen serbest bir radikaldir. Diğer serbest radikallerden daha az reaktif olmasına rağmen, yüksek elektron yoğunluğuna sahip bölgelerde yoğun maddelerle reaksiyona girme eğilimine sahiptir.

Oksijenin suya indirgenmesi ve substratının oksitlenmesi 4 aşamalı işlemin ilk adımını oluşturur. Bu durum Şekil 2'de açıklanmaktadır. İlk aşamanın ürünü, hidroperoksit radikalini (HOO^\cdot) oluşturmak için hidrojen iyonu ile birleşebilen süperoksit anyonu (O_2^-) olarak adlandırılan negatif yüklü bir iyondur. Bununla birlikte, zayıf bir asit olduğu için ($\text{pK}_a=4,8$) anyon oksijen aşamasının alkalen şartları altında birleşmeden arta kalmaktadır (McDonough, 1996).

Hem süperoksit anyon hem de hidroperoksit radikali başlangıçtaki oksijenden daha yüksek oksidasyon potansiyeline sahiptir. Bu yüzden prensip olarak, sırasıyla peroksit dianyon (O_2^{2-}) ve hidroperoksit anyonu (HOO^-) oluşturmak için her biri diğer elektrondan kolayca elde edilebilmektedir. Hidroperoksit anyonu hidrojen peroksitten ayrılmış bir formdur. Çünkü hidrojen peroksit zayıf bir asittir ($\text{pK}_a=11,8$), hidrojen peroksit ve anyonu

oksijen ağartması şartları altında önemli miktarlarda elde edilmektedir (McDonough, 1996).

Hidrojen peroksidin bir hidrosit iyonu ve bir hidroksil radikali ($\text{HO}\cdot$) oluşturmak için bir elektron aldığı an; oksijenin kademeli indirgenmesinin üçüncü aşamasında meydana gelmektedir. Hidroksil radikali, anyonu ile (O^-) dengede olan zayıf bir asittir. Sonuç olarak hidroksil radikali, hidrosit iyonu veya su oluşturmak için diğer bir elektronu alabilmektedir. Bu mekanizmada hidroksil radikallerinin oluşumu özellikle önemlidir, çünkü onlar lignin kadar selüloza da hücum eden, aşırı derecede reaktif ve karışık bir yapıya sahiptir. Dikkat edilecek son bir nokta türler arasında meydana gelebilen farklı reaksiyonlardır. Bunların bazılarında, hidrotrioksi radikali ($\text{HOOO}\cdot$) ve singlet oksijeni ($^1\text{O}_2$) gibi yeni türler oluşmaktadır (Guay, 2001).

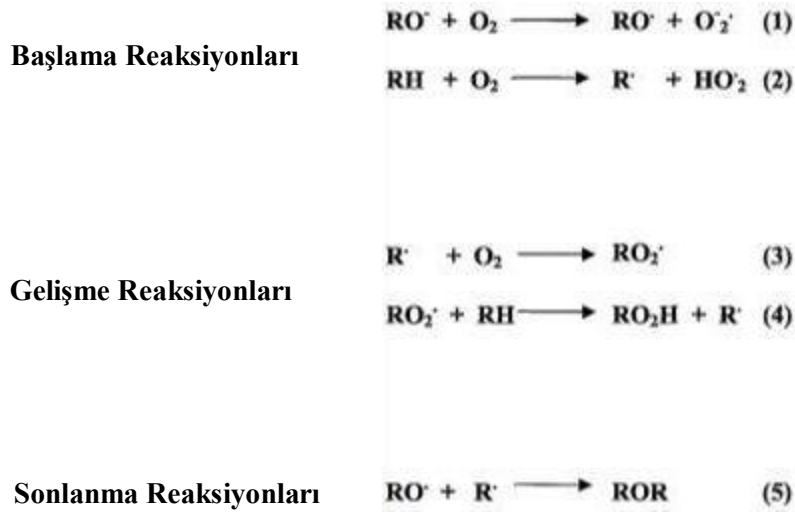


Şekil 2. Oksijenin indirgenmesi

Oksijen delignifikasyonu reaktöründe oluşan karmaşık oksidasyon reaksiyon mekanizması hem lignin hem de karbonhidrattan ortaya çıkan değişik organik bileşikleri içeren radikal zincir reaksiyonlarını içermektedir. Şekil 3 başlangıç, gelişme ve sonlanma adımlarını göstermektedir. Normal durumda oksijen zayıf oksitleyici bir ajandır, bu yüzden oksijenin, sıcaklık veya bir reaktif madde tarafından yükseltgenerek desteklenmesi gerekmektedir. Oksijen ağartmasında, artakalan lignindeki serbest fenolik hidroksil gruplarını iyonize etmek için alkali şartlar sağlanarak, madde harekete geçirilmektedir. Böylece ortaya çıkan anyonik yan gruplar elektronca zenginleşir ve oksijen tarafında

hücumu maruz kalır. Bir elektron, süperoksit anyonu ve bir fenoksi radikalini oluşturmak üzere açığa çıkarılır (Şekil 3, reaksiyon 1).

Radikal zincir reaksiyonunun başlaması için diğer bir yol; iyonize olmamış bir fenolik grup veya aynı organik radikali veren diğer fonksiyonel gruptan bir hidrojen atomunu çıkarmaktır. Ana zincir reaksiyonu bir peroksi radikali oluşturmak için oksijen ve bir organik radikal arasındaki reaksiyona benzer reaksiyonlar oluşturur ki bu reaksiyonlar yeni bir organik radikal oluşturmak üzere bir hidrojen atomunu açığa çıkarabilir. Zincir reaksiyon ortamında oluşan ürünlerin birleşmesi ile sonlanmaktadır (McDonough,1996).



Şekil 3. Oksijen delignifikasyonu ortamında gelişen reaksiyon adımları

Büyük önemdeki karmaşık reaksiyonlardan birisi de geçiş metallerinin küçük bir miktarının peroksit ayrışması için katalizör olarak rol oynamasıdır. Bu katalitik ayrışma hidroksil radikallerini oluşturur. Bu radikaller, oksijen delignifikasyonu sırasında selüloza zarar verir. Sonuç olarak serbest geçiş metallerinin konsantrasyonunun kontrolü oksijen delignifikasyonunda, seçiciliğin sağlanması bakımından önemlidir (McDonough, 1996).

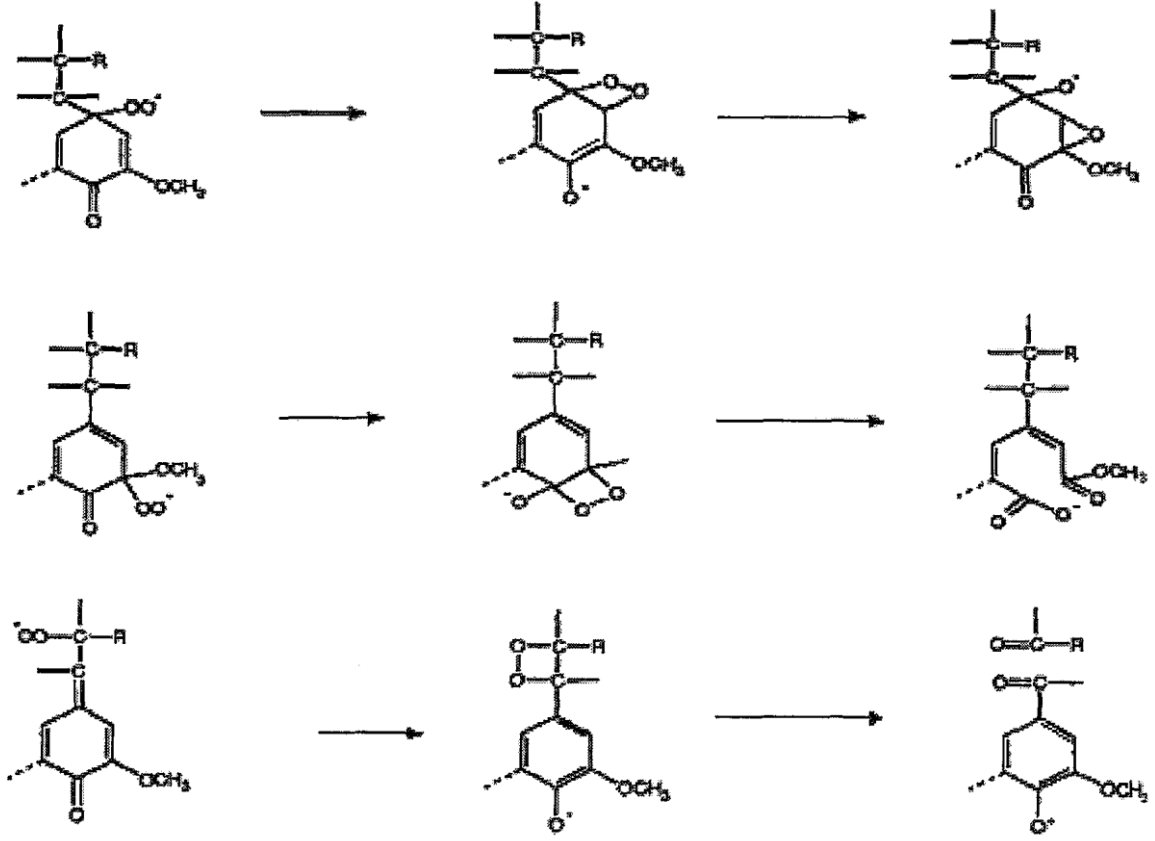
1.3.4.2. Lignin Reaksiyonları

Oksijen ağartması boyunca lignin uzaklaştırma mekanizmaları hakkında bilgi edinmek için iki genel yaklaşım tarzı kullanılmaktadır. 1960'larda başlayan model değişik çalışmaları ve bugüne kadar yapılan ayrıntılı çalışmalar birçok bilgiyi gün ışığına

çıkarmıştır. Daha yakın zamanlarda hem kalıntı hem de çözünen ligninin yapısal özellikleri üzerine prosesin etkisini ortaya koymakla ilgili çalışmalar mekanizmanın fiziksel ve kimyasal yönünün anlaşılmasına büyük katkı sağlamıştır (Gierer, 1993). Burada ana bulguların kısa bir özetine değinilecektir.

Serbest fenolik hidroksil grupları lignin reaksiyonlarında anahtar rolü oynamaktadır. Alkali ilavesi ile iyonlaşma sağlandığında fenolik hidroksil grupları oransal olarak zayıf şekilde oksitlenmiş moleküler oksijenle başlangıç reaksiyonları için ihtiyaç duyulan yüksek elektron yoğunluğunu sağlamaktadır. Bu, fenolik hidroksil gruplarının zayıf asidik yapısıyla birlikte dikkate değer delignifikasyon oranlarına ulaşmak için neden güçlü alkali koşullarının gerekli olduğunu açıklamaktadır (McDonough,1996).

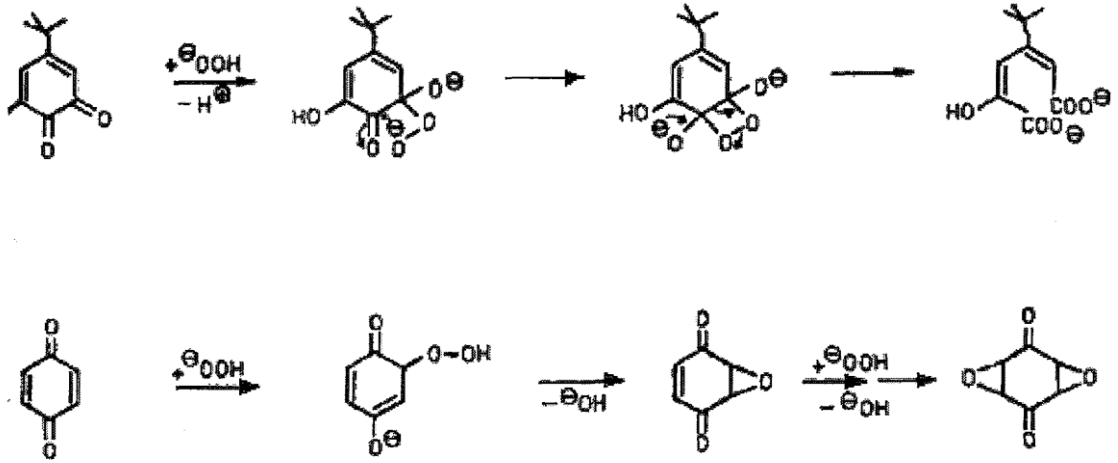
Başlangıç kademesi bir elektron kaybıyla uygun bir alıcıya yoğunlaşmış fenil grubunu bir fenoksi radikali olarak dönüştürmektedir. Burada alıcı, moleküler oksijen olabildiği gibi mevcut olan diğer radikal türleri de olabilir. Elde edilen fenoksi radikalleri; fenolik oksijende, aromatik halkadaki birçok karbon (C) atomundan birinde veya yan zincirin β -karbon (β -C) atomunda şekilsel olarak tek bir elektronun var olduğu hibrit yapılarıdır. Böylece bu pozisyonların hepsi reaksiyonun gelecek aşaması için potansiyel bir reaksiyon alanı oluşturur. Bu da hidroperokside dönüşümü ifade etmektedir. Diğer reaktantlar; moleküler oksijen, süperoksit anyon radikali veya hidroperoksi radikali. Şekil 4 bu kademeleri göstermektedir. (McDonough, 1996).



Şekil 5. Hidroperoksit ara ürünlerinin reaksiyonları

Aynı zamanda iyonlaşmamış hidroperoksitler ve hidroperoksitlerin orto ve para kinonlara dönüşümü için benzer reaksiyonlar da söz konusudur. Elde edilen kinonlar, hidrojen peroksit anyonu tarafından nükleofilik atağa karşı hassastır.

Şekil 6 reaksiyonda izlenen adımları göstermektedir. Bu reaksiyonlar kinon halkasının açılımına, lignini çözmeye yardımcı olan ve iyonize olabilen mukonik asit ve diğer asit yapılarının oluşumuna yol açar. Hidrojenperoksit, oksijen indirgenmesinin bir sonucu olarak ortaya çıkmakta ve yukarıda ifade edildiği üzere reaksiyon ortamında organik hidroperoksit ara ürünlerinin ayrışması veya hidrolizi de söz konusu olmaktadır (McDonough, 1996).



Şekil 6. Mukonik asitleri ve kinonları oluşturan hidroperoksit ara ürünlerinin reaksiyonları

İşlemin başlangıç evrelerinde oluşan fenoksi radikalleri lignin birimleri arasında yeni C-C bağlarını oluşturmak için eşlenme reaksiyonlarını oluşturmaya meyillidir. Bu tür kondenzasyonlar arzu edilmeyen reaksiyonlar olup ligninin moleküler boyutunu büyültür ve böylece ligninin çözünürlüğünü azaltır, ayrıca yoğunlaşan birimler sonraki reaksiyonlara karşı dirençli olurlar. Böylece lignindeki fenoksi radikallerinin değişkenliği nedeniyle oksijen ağartması sırasında bu reaksiyonların aşırı şekilde oluşması arzu edilmemektedir (Hagström vd., 1988).

Kalıntı lignin serbest fenolik hidroksil grubuna sahip birçok birim içerir ki bu yapılar Şekil 5 ve 6 da gösterilen reaksiyonlara konu olmaktadır. Bununla birlikte, bu reaksiyonların hepsi aynı oranda gerçekleşmezler. Bazısı oldukça yavaş şekilde yürürken bazıları da daha karardır. Değişik reaksiyonların oransal hızları Ljunggren ve Johansson'ın yaptığı birçok çalışmaya konu olmuştur (Johansson, 1993).

Kraft kalıntı lignininde uygun miktarlarda var olduğu bilinen belirli yapılar oldukça reaktiftir. Katechol, stilben ve enol eter içeren bu yapılar ilave fenolik hidroksil grupları ve doymamış yan zincirleri içermektedirler. Aynı zamanda aromatik halkadaki bir metoksi varlığı reaksiyon oranını da artırmaktadır. Diğer taraftan yan zincirin α pozisyonundaki bir karbonil grubu veya aromatik halkanın beş nolu pozisyonundaki bir ara birim bağlanması oranı azaltmaktadır.

Model bileşikler yerine hamur veya lignini konu alan çalışmalar model bileşiklerden daha fazla tartışma oluşturmuştur. Gellerstedt ve çalışma arkadaşları oksijenle ağartılmış

hamurdaki ligninin yapılarını araştırmışlar ve oksijen delignifikasyonunun, serbest fenolik birimlerinin içeriğini azalttığını ortaya koymuşlardır (Asgari vd., 1998). Buna karşın oksijen ağartması, bifenil tipi kondenze olmuş yapıları ve p-hidroksifenil tipi lignin birimlerini zenginleştirmektedir. Yapılan bu gözlemler daha önce model çalışmalarla elde edilen sonuçlarla uyumlu bulunmuştur.

Daha sonraki bir çalışmada hamurdaki fenolik hidroksil grubunun azaldığı, karboksilik asit grubunun sayısının arttığı ortaya konulmuştur. Hamur lignini üzerinde yürütülen yapısal çalışmalar da difenil metan tipi kondenze olmuş yapıların kısmen oksijen delignifikasyonuna dayanıklı olduğunu göstermiştir (Gellerstedt vd., 1987).

Oksijen delignifikasyonu sırasında lignin reaksiyonlarının kimyası ile ilgili son bir nokta; ligninin kendi içerisinde veya lif çeperinde yer alan bir veya daha fazla karbonhidrat birimiyle oluşturduğu kovalent bağlanmanın rolü ile ilgilidir. Bu konu Taneda ve çalışma arkadaşları tarafından incelenmiş olup, ksilen ve lignin arasında bir bağlanmanın oksijen delignifikasyonu ile gerçekleşebildiğini ortaya çıkarmıştır (Taneda, 1993).

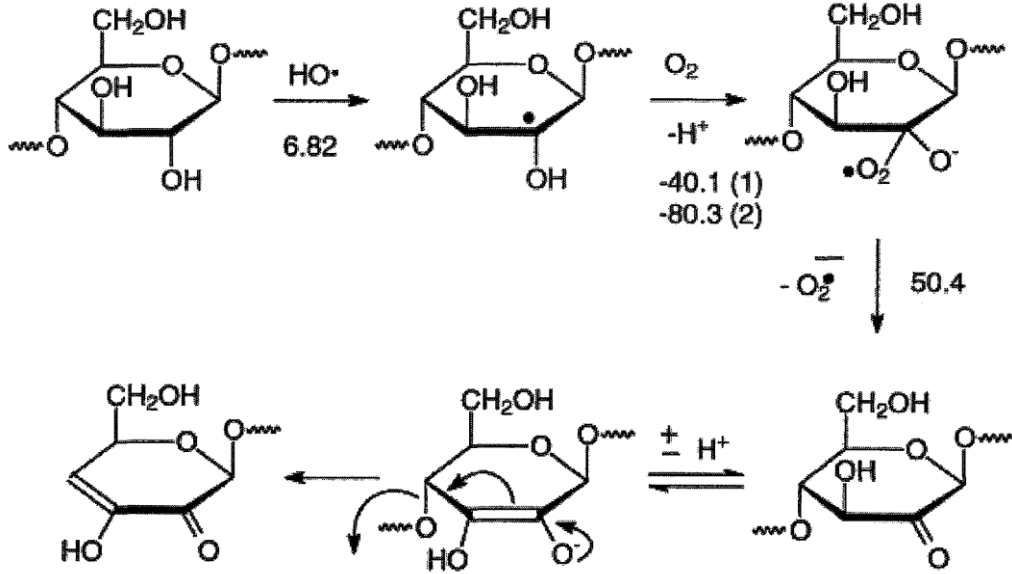
1.3.4.3. Karbohidrat Reaksiyonları

Oksijen delignifikasyonu sırasında karbonhidratlar klorlama ve alkali ekstraksiyonu ile karşılaştırıldığında daha büyük oranda bir etkiye maruz kalır. Bunun sonu olarak da oksijen delignifikasyonunda lignin ayrılma oranı %50 ile sınırlı kalmaktadır. Bunun anlamı oksijen delignifikasyonu sırasında hamurun içerdiği kalıntı lignin miktarının ancak yarısının uzaklaştırılabileceğidir.

Selülozun bozunması ile ilgili reaksiyonlar iki gruba ayrılarak incelemiş. Bunlar; halka açılma reaksiyonları ve soyulma reaksiyonlarıdır. Her iki tip reaksiyonda oksijen ağartması sırasında ortaya çıkabilir. Ancak halka açılması ile ilgili oksidasyon reaksiyonları daha baskındır (Sjöström, 1981).

Ağartılmamış hamurlarda kaçınılmaz şekilde var olan bazı metal iyonları (demir, manganez, bakır) zincir parçalanmasına neden olur. Bunlar hidroksil radikalleri gibi oksijen esaslı radikallerin ve reaktif bileşiklerin oluşumunu katalizlerler hatta selüloz zincirine etki ederek molekülün zayıf noktalarında zincir kopmalarına da yol açarlar. Selüloz zincirinin ortalama uzunluğundaki azalma; hamur viskozitesinde azalama olarak

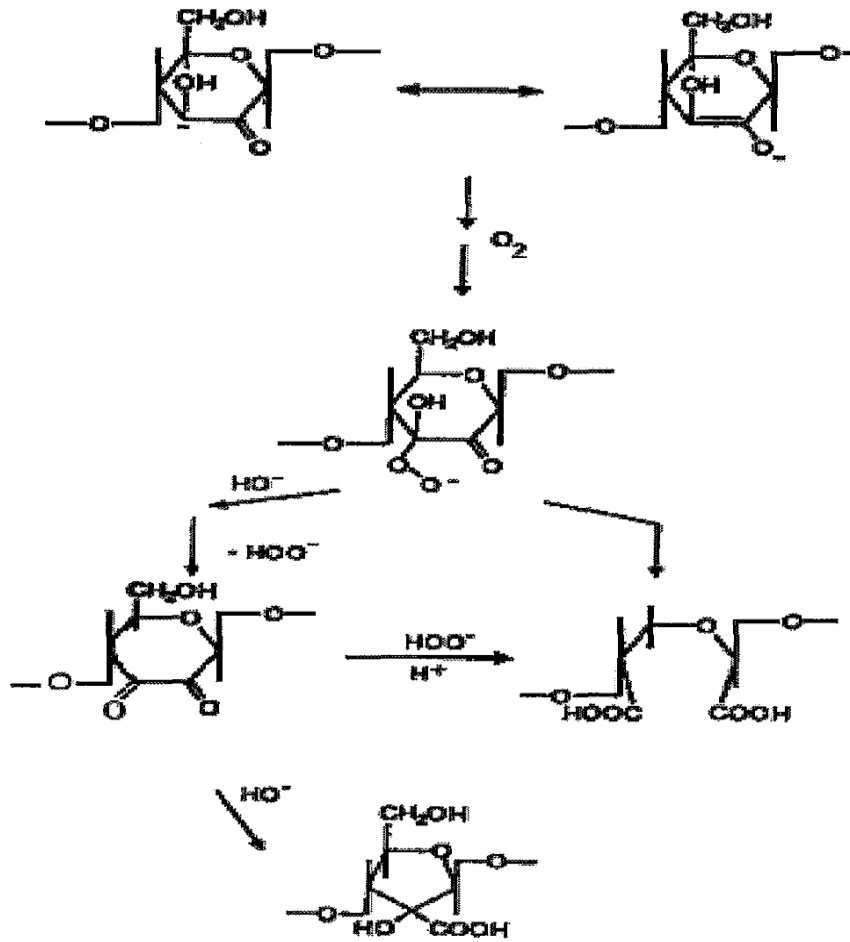
kendini hissettirir. Bu durum da hamurun direnç özelliklerinde azalmaya yol açmaktadır (McDonough, 1996).



Şekil 7. Selüloz zincirinin oksidasyonu ve ayrılması

Şekil 7’de görüldüğü gibi zincir parçalanma sürecinin başlangıç evresi bir hidroksil grubunun bir karbonil grubuna oksitlenmesini içermektedir (Guay, 2001; McDonough, 1996). Daha sonra elde edilen karbonili içeren birimin iyonize olmuş enol formu, bir β eliminasyon reaksiyonunu geliştirir. Böylece glikozidik bağlar kopar.

Başlangıçta oluşan bu karbonil yapıları yukarıda ifade edildiği gibi selüloz zincirinin kopması ile sonuçlanmayabilir. Bunun yerine oksijenin, iyonize olmuş keto formlarına atakta bulunması ile halkalı (siklik) karboksilik asit veya iki karboksilik asit grubu içeren açık bir zincir yapısı oluşur. Bu tip reaksiyonlarda zincir kopması gerçekleşmez. Şekil 8’de bu reaksiyon mekanizması gösterilmektedir (McDonough, 1996).



Şekil 8. Zincirin kopmasına yol açmayan karbonhidrat reaksiyonları

Alkali ortamda verim kaybına neden olan soyulma reaksiyonları genellikle oksijen delignifikasyonunda çok az öneme sahip olup zincir kopması reaksiyonlarından daha az öneme sahiptir. Soyulma reaksiyonları ile bir son grubun uzaklaştırılabilmesi için zincirin bir karbonil grubu içermesi gerekmektedir. Reaksiyonun oluşumu yeni bir karbonil grubu içeren son grubu ortaya çıkardığı için bu sürecin teknik olarak selüloz çözünen kadar devam etmesi beklenir. Ancak karbonil grubu içermeyen bir son grup oluşumu ile soyulma reaksiyonu sonlanır (durdurma reaksiyonu).

Kraft hamurlarının oksijen ağartmasında verim kaybı önemli bir sorun kaynağı oluşturmaz. Çünkü kraft hamuru üretimindeki pişirme sırasında hamur pişirme kazanındaki kuvvetli alkali koşullara uzun süre maruz kaldığı için selüloz zinciri üzerinde durdurma reaksiyonuna neden olan metasakkarinik asit uç gruplarının oluşumu tamdır ve molekül nadiren yeniden soyulmaya maruz kalır.

Soyulma reaksiyonunun haricinde selüloz molekülündeki indirgen uç grupların aldonik asit uç gruplarına dönüşmesidir ki bu reaksiyon, zinciri soyulma reaksiyonuna karşı kararlı hale getirir. Ancak nadiren oluşan ileri düzeydeki oksidasyonla selüloz zinciri tekrar kopup ikincil soyulma reaksiyonunu tetikleyebilir (McDonough, 1996).

1.3.5. Oksijen Delignifikasyonunda İşlem Değişkenleri

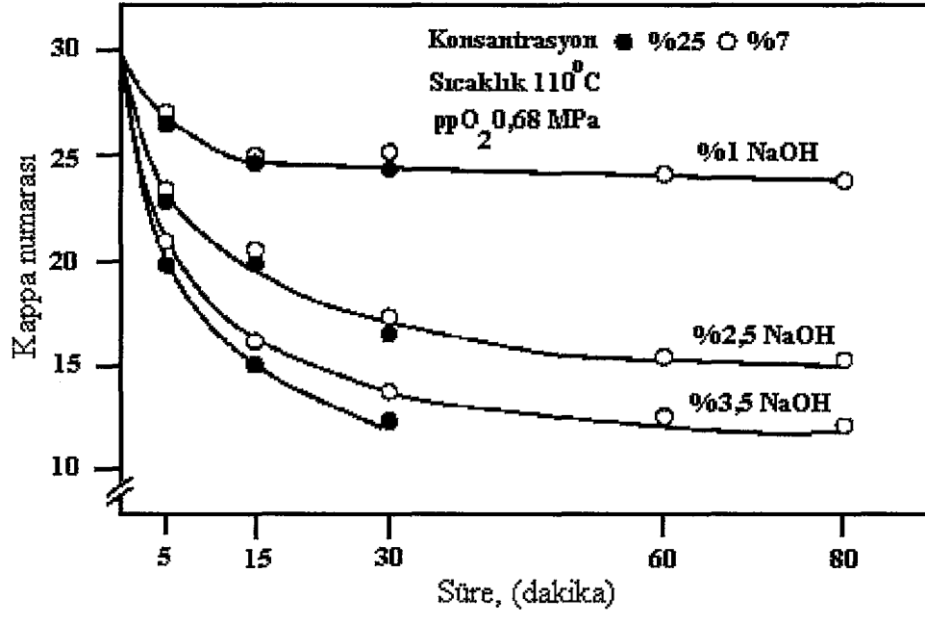
Oksijen delignifikasyonu işleminde yapılacak bir değişim doğrudan kimyasal reaksiyonlara etki ederek, reaksiyon bölgesinde kütle transferi oranlarını değiştirir. Olm ve Teder kinetik üzerine çalışmışlar ve bu etkileri tahmin etmek ve mantıklı açıklamalar yapmak için yararlı bir iskelet ortaya çıkarmışlardır (McDonough, 1996).

1.3.5.1. Hamur Kesafeti

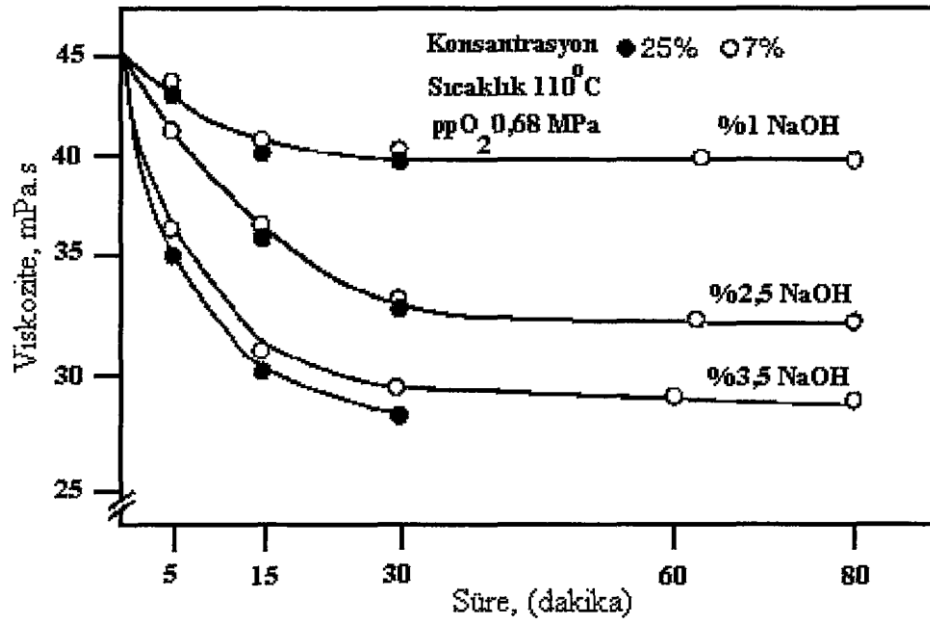
Sabit alkali oranlarında hamur kesafetinde yapılacak değişikliğin hamur özellikleri üzerine etkisi diğer faktörlere göre daha azdır. Hamur kesafetinin düşmesiyle çözelti içindeki alkalinin konsantrasyonu da düşmektedir ve bunun sonucu olarak da; delignifikasyon ve karbonhidrat reaksiyonlarının her ikisinin hızının ılımlı bir şekilde düşmesi gerçekleşmektedir (McDonough, 1996).

1.3.5.2. Alkali Oranı (Hamura Oranla Alkali Miktarı)

Sabit hamur kesafetinde hamura oranla alkali miktarının artması hem delignifikasyonu hem de selüloz bozunmasını önemli derecede hızlandırmaktadır. Şekil 9 ve 10 bu ilişkiyi göstermektedir (Liebergott, 1985).



Şekil 9. İğne yapraklı ağaç kraft hamurunun oksijen delignifikasyonunda süre, alkali oranı ve konsantrasyonun kappa numarasına etkisi



Şekil 10. İğne yapraklı ağaç kraft hamurunun oksijen delignifikasyonunda süre, alkali oranı ve konsantrasyonun hamur viskozitesine etkisi

1.3.5.3. Oksijen Basıncı

Oksijen delignifikasyonunda uygulamada kullanılan minimum bir değer olan 4 atm'den daha fazla olan oksijen basıncının hamur özelliklerine etkisi genellikle alkali yükün ve sıcaklığın etkisiyle karşılaştırıldığında daha düşüktür.

Diğer taraftan, daha önceden yapılan kinetik çalışmalarda; oksijen basıncındaki artışın sabit alkali konsantrasyonunda reaksiyonların hızında fark edilebilir bir etkiye sahip olduğu gözlenmektedir.

Konu üzerinde yapılan teorik çalışmalar ve gözlemlerden ekonomik sebeplerle, alkalinin sınırlı miktarda kullanılmasının uygun olacağı sonucuna varılmıştır. Aşırı orandaki alkali yokluğunda oksijen basıncındaki artışlar diğer değişkenlere göre çok küçük bir etkiye sahiptir (McDonough, 1996).

1.3.5.4. Sıcaklık

Sıcaklık arttıkça delignifikasyon ve karbonhidrat degradasyonu da artmaktadır. Bu paralellik viskozite ve kappa numarası arasında da gözlenir. Yüksek sıcaklıkta karbonhidrat bozunması daha fazla olmaktadır (Nelson, 1998; McDonough, 1986).

Ayrıca reaksiyon süresi ve pH da bu değişkenler arasında gösterilebilir. İki kademeli oksijen delignifikasyonu uygulanarak, optimum delignifikasyon derecesi % 65-70'lere çıkarılabilmektedir (Gullichsen, 1999).

1.4. Oksijen Delignifikasyonunun Seçiciliği Üzerine Yapılan Çalışmalar

Kağıt hamurundaki kalıntı ligninin oksijen içeren alkali ortamda uzaklaştırılabildiği ilk kez Rus bilgin V.M Nikitin ve çalışma arkadaşları tarafından keşfedilmiştir. Ancak işlem sonrasında elde edilen hamurun viskozitesinin ve bu hamurdan yapılan kağıtların yırtılma direncinin kabul edilemez düzeye düştüğü gözlenmiştir. (Nikitin ve Akim, 1958).

Robert ve arkadaşları tarafından Fransa'da yapılan çalışmalarda, alkali-oksijen delignifikasyonu ortamına ilave edilen magnezyum tuzlarının polisakkaritleri stabilize ederek hamur viskozitesindeki kaybı azaltıldığı ve hamur sağlamlığının korunduğunun

ortaya çıkışından sonra ağartma öncesinde oksijen delignifikasyonunun uygulanmasının önü açılmıştır (Robert vd.,1966).

Endüstriyel ölçekte oksijen delignifikasyonunun ilk uygulaması Güney Afrika'daki SAPPI Enstra kağıt hamuru fabrikasında yapılmıştır. Yüksek hamur kesafetinde uygulanan bu oksijen delignifikasyonu ile endüstriyel ölçekte ağartma öncesinde iğne yapraklı ağaç türlerinden üretilen kraft hamurun kalıntı lignin oranı %50 azaltılabilmektedir (Johnson, 1993).

Oksijen delignifikasyonuna uğratılmış hamurun esas ağartma kademesinde daha az ağartıcı madde ile ağartılabildiği ve bu sırada çevre kirletici özellikteki atık su oluşumunun azaltılabilmesi gibi avantajları nedeniyle 1980'li yıllardan itibaren endüstriyel ölçekte oksijen delignifikasyonu uygulamalarının hızla artmaya başladığı görülmektedir. Sonraki yıllarda orta hamur kesafetinde çalışan ve hamur mikserlerinin keşfiyle oksijen delignifikasyonu endüstriyel uygulamada dünya çapında büyük bir kabul görmüştür. 1980'li yılların başında oksijen delignifikasyonu uygulanmış hamur üretimi günde yalnızca 10.000 ton iken bu değer günümüzde 200.000 tonun üzerine çıkarak 20'ye katlanmıştır (Bajpai, 2005; Sixta, 2006).

Geçen bu süreçte oksijen delignifikasyonunun seçiciliği ve lignin uzaklaştırma performansı üzerine de birçok çalışma yapılmıştır.

1.4.1. Esmer Hamurun Oksijen Delignifikasyonu Öncesi Ön İşleme Tabi Tutulması

İğne yapraklı ağaç odunundan üretilen esmer kraft hamurunun oksijen delignifikasyonu öncesinde azot oksitleri ile iki kademeli ön işleme tabi tutulmasıyla takip eden oksijen delignifikasyonunda işlem seçiciliğinin ve delignifikasyon derecesinin dikkate değer ölçüde arttığı bildirilmiştir (Samuelson vd., 1987).

Bir başka çalışma da esmer kraft hamurunun %2'den daha düşük oranda klorla ön işlem görmesi oksijen delignifikasyonu sırasında karbonhidratları koruduğu ve hamurda ciddi viskozite kayıpları olmaksızın delignifikasyon derecesini %75'e kadar çıkardığı rapor edilmiştir (Lachenal vd., 1986; Soteland, 1988). Benzeri olumlu sonuçlar klordioksitle ön işlem sonrasında da elde edilmiştir (Suchy vd., 2002). Ancak bu uygulamanın oksijen delignifikasyonu atık çözeltilisine korozif özellikte iyonların geçmesine neden olduğu ve atık suyun yeniden kullanımını büyük ölçüde sınırladığı unutulmamalıdır.

Ozonla ön işlem görmüş esmer hamurun oksijen delignifikasyonu ile de delignifikasyon derecesini artırdığı belirlenmişse de bu uygulamanın klor ve klordioksit göre daha az seçici olduğu ve karbonhidrat bozunmasına yol açtığı ifade edilmiştir (Lachenal vd., 1986).

Daha sonra yapılan çalışmalarda ozon ve oksijen delignifikasyonu arasında hiçbir sinerjinin bulunmadığı belirlenmiştir, ancak asidik hidrojen peroksit uygulamasının oksijen delignifikasyonu öncesi bir aktivatör olarak kullanılabilceği bulunmuştur. Ancak yine de delignifikasyon derecesi ve seçicilikteki artışın klor ve klordioksit ön işleminin gölgesinde kaldığı bildirilmiştir.

Diğer taraftan kükürt dioksit, sodyum sülfid, ve sodyum hipokloritle ön işleminin oksijen delignifikasyonu uygulamasının seçiciliği üzerinde olumlu etkisinin bulunmadığı da tespit edilmiştir (Fossum vd., 1988).

Peroksiformik asit (PFA) önışleminin hamurdaki kalıntı ligninin reaktifliğini artırarak oksijen delignifikasyonu sırasında lignin uzaklaştırma etkinliğini artırdığı rapor edilmiştir (Poppius vd., 1989).

Springer ve arkadaşları (1993), OD öncesi esmer kraft hamurunun %1 klor önışlemine göre Caro asidi (peroksi mono sülfürik asit) ön işleme tabi tutulmasıyla delignifikasyon derecesinin arttığı ancak 10 cp kadar viskozite kayıplarının gözlemlendiği, fakat ön işlem öncesinde uygulanan asit yıkamasının viskozite kaybını bir miktar koruduğu rapor edilmiştir. Seçicilikte görülen bu artışın nedeni asit yıkaması sırasında zararlı metal iyonlarının ayrılmasına bağlanmıştır.

1.4.2. Oksijen Delignifikasyonunu Takviye Edici Katkılar

Oksijen delignifikasyonu çözeltisine hidrojen peroksit katılmasının (Eop teknolojisi) lignin ayrılma oranını artırdığı bilinen bir gerçektir. Hamura oranla yalnızca % 0,5 peroksit ilavesi ile esmer kraft hamurunun delignifikasyon derecesi %50'den %60'a çıkarılabilmektedir. Üstelik Eop uygulaması daha düşük sıcaklıkta da uygulanabilmektedir. Ayrıca klasik çift kademeli oksijen delignifikasyonunun (PO)(PO) şeklinde modifiye edilmesiyle delignifikasyon derecesi %61'den %73'e çıktığı rapor edilmiştir (Parthasarthy vd., 1990).

Odematt ve çalışma arkadaşları (1994) oksijen delignifikasyonu ortamına peroksit ilavesinin delignifikasyon derecesini artırdığını teyit etmiştir. Çalışma kapsamında siyanamid ile aktive edilmiş peroksit takviyesiyle uygulanan çift kademeli oksijen delignifikasyonu ile iğne yapraklı ağaç odunundan üretilen esmer kraft hamurunun viskozitesinde ciddi bir kayıp olmaksızın %82 delignifikasyon performansı ile hamurun kapa numarasının 4,4'e indiği bildirilmektedir.

Sonraki yıllarda peroksidin aktive edilmesinde polipiridin (Jachinski vd., 1998) ve molibdat (Agnemo, 1997) da denenmiş ve aynı şekilde başarılı sonuçlar alınmıştır. Normal oksijen delignifikasyonunu pH 5'te gerçekleştirmek mümkün değildir. Ancak ortama molibdat iyonu katıldığında pH 5 civarında oksijen delignifikasyonunu gerçekleştirmek ve daha düşük kapa numaralı hamur elde etmek mümkündür. Agnemo (2002), Normal OD ardından, 100 ppm molibdat ilaveli asidik koşulda uygulanan ikinci kademe oksijen delignifikasyonu ile hamur seçiciliği korunarak kapa numarasında 6,2 birimlik ilave bir düşüş elde etmiştir.

1.4.3. İki Kademeli Oksijen Delignifikasyonu Üzerine Yapılan Modifikasyonlar

İki kademeli oksijen delignifikasyonu Kleppe ve Peterson (1994) tarafından oksijen delignifikasyonunun performansını artırmak amacıyla geliştirilmiştir. Ancak iki kademeli oksijen delignifikasyonu uygulamasında, kademeler arasında aktivatör maddeler kullanılarak delignifikasyon oranını artırmak da mümkündür. Bu amaçla kullanılan aktivatör maddeler arasında azot oksitleri (Abrahamsson vd., 1981), ozon, peroksit, kükürt dioksit, sülfür, sülfit, hipoklorit (Fossum vd., 1988), klor, klordioksit (Liebergot, 1994) ve bazı enzimler (Nelson vd., 1995) anılmaya değer olanlardır.

İki kademeli oksijen delignifikasyonu kademeleri arasında hamurun klorla muamele edilmesine (OXO yöntemi) Lachenal ve çalışma arkadaşları tarafından 1989 yılında çalışılmıştır. Konu üzerinde daha detaylı çalışmalar Lachenal ve Muguet (1991) tarafından yürütülmüştür. İşlemden hamura oranla yalnızca %1,5 klor kullanıldığında son oksijen delignifikasyonu kademesinde hamur sağlamlığı korunarak dikkate değer bir ek delignifikasyon sağlanmıştır. Benzeri başarı klordioksitle de elde edilmekle birlikte klorun etkisine göre daha geride kalmıştır (Lachenal vd., 1991).

Yöntemin fabrika ölçeğinde ilk uygulaması 1990 yılında yapılmıştır. Ancak bu uygulamanın seçicilik ve delignifikasyondaki olumlu yönlerine karşın, atık suda klorlu organik madde oluşturması ve atık suyun tekrar kullanılması halinde ekipmanlar üzerinde klor iyonlarından kaynaklanan korozyon problemleri oluşturması nedeniyle beklenen ilgiyi görmediği ifade edilmiştir (Suchy vd., 2002).

Allison ve McGrouther (1995), iki kademeli OD uygulamasının arasında peroksi monosülfürik asit aktivasyonunu (OPxO yöntemi) önermiştir. Sonuçta hamura oranla %2 peroksi mono sülfürik asit kullanımıyla %70 delignifikasyon oranında yüksek viskoziteli hamurların üretilebildiği rapor edilmiştir. Peroksi mono sülfürik asit uygulaması hem asidik (pH 4) hem de alkalin (pH 10) koşullarda ılımlı sıcaklıkta (75 °C) ve 30 dakika sürede etkili olmuştur.

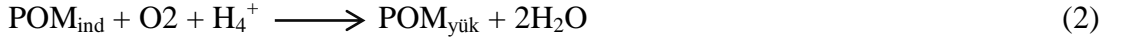
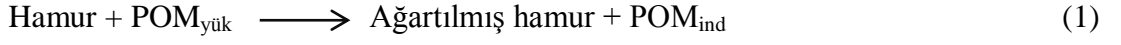
Çift kademeli oksijen delignifikasyonu arasında ozon kullanılarak hamurun aktive edilmesi konusunda yürütülen bir çalışmada (OZO yöntemi) klasik çift kademeli uygulamaya (OO) göre hamurun viskozitesi korunmak koşuluyla kappa numarasında 5 birimlik azalma kaydedilmiştir. Bu çalışmada ozonun lignini reaksiyonlara karşı aktive etme gücü 50 °C sıcaklık ve 4-5 pH derecesinde maksimum olduğu, sıcaklık ve pH artışı ile olumsuz yönde etkilendiği ortaya çıkarılmıştır (Rost vd., 1993).

Li ve arkadaşları (1995), çift kademeli OD uygulamasının kademeleri arasında peroksi mono sülfürik asit (Px), perasetik asit (Pa) ve ozon (Z) aktivasyonunu üzerinde çalışmışlardır. Buldukları verilere göre OPaO ve OPxO uygulamasıyla OZO ve klasik OO uygulamasına göre daha yüksek viskoziteli hamurlar elde edilmiştir.

Nelson ve çalışma arkadaşları (1995), iki oksijen kademesi arasında hamurun ksilanaz enzimi ile muamelesi üzerine çalışmışlar, sonuçta bu uygulamayla %15 daha fazla lignini hamurun viskozite değerini koruyarak elde etmeyi başarmışlardır. Enzimlerin hamur lifleri üzerindeki davranışı tam olarak açıklanmamış olsa da bazı araştırmacılara göre enzimlerin hamurda absorblanmış ve alkaliye dirençli ksilanları uzaklaştırdığı ve dolayısıyla ligninin ekstrakte edilebilirliğini artırdıkları öne sürülmüştür (Kantainen vd., 1991 ; Kantainen vd., 1993 ; Buchert vd., 1993).

1.4.4. Oksijen Delignifikasyonu Polioksimetalat (POM) ve Geçiş Metali Bazlı Komplekslerle Katalizlenmesi

Polioksimetalatlar (POM) üzerine yapılan ilk ayrıntılı çalışma USDA Orman Ürünleri Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir (Weinstok, 1995). Okside olmuş POM ile esmer hamur arasındaki reaksiyon tamamen kapalı ve anaerobik ortamda ve aşağıdaki mekanizmaya göre (1) gerçekleşmektedir. POM daha sonra ayırma sırasında oksijen ile tekrardan oksitlenmektedir (2). POM kompleksinin yeniden üretimi sırasında çözünmüş lignin fragmentleri karbondioksit ve suya dönüşür.



Oksijen delignifikasyonunun katalizlenmesinde iki farklı POM anyonunun fenolik lignin üniteleriyle ilgili reaksiyonlarına çalışılmıştır. Bu anyonlar $-\text{[SiVW}_{11}\text{O}_{40}]^{5-}$ ve $-\text{[PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$ dir (Weinstock vd., 1998(1); Weinstock vd., 1998(2)). Atalla ve çalışma arkadaşları (1998) tarafından yapılan bir diğer çalışmada asidik ortamda gerçekleştirilen ilk çalışmadan farklı olarak POM nötral ortamda uygulanmıştır. Bu işlemle selülozun hidrolizi önemli ölçüde azaltılmıştır. $\text{Na}_6\text{SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}$ formüllü POM ile hamur viskozitesinde önemli bir kayıp olmaksızın ağartılmamış kraft hamurunun kapa numarası 30'dan 10'a indirilmiştir. Aerobik koşulda uygulanan POM oksidasyonu ile de olumlu sonuçlar alınmıştır (Evtuguin, 1997).

Geçiş metallerinin meso-tetrasülfonatfenil (TSPP) ve tetrasülfopiyalosiyininle (TSPc) ile oluşturdukları kompleksler de oksijen delignifikasyonunun seçiciliğini artırmada denenmiştir. Bu çalışmada hamurda viskozite korunumu ve delignifikasyon derecesinin artırılması üzerine en başarılı sonuç $\text{Mn}(\text{TSPP})$ ile alınmıştır (Perng vd., 1994).

1.4.5. Katkı Maddeleri ile Oksijen Delignifikasyonunun Seçiciliğinin Arttırılması

Alkali oksijen delignifikasyonu sırasında, oksijen atomu içeren birçok radikal türü oluşmaktadır. Çoğu araştırmacı da selülozun bozunmasından, reaksiyon ortamında oluşan ve yüksek reaktivite özelliği sergileyen hidroksil radikallerinin sorumlu olduğunu

düşünmektedir. Hidroksil radikalleri, fenolik lignin birimlerinin indirgenmesini izleyen hidrojen peroksit iyonu teşekkülü sonrasında oluşmaktadır. Hidroksil radikallerinin oluşmasını geçiş metal iyonları fenton mekanizmasına göre katalizlemektedir (Van Heiningen vd., 2003).

Uygulamada oksijen delignifikasyonu sırasında selülozun zararlı radikaller tarafından bozunmasını azaltmak için hamurun çelatlanması veya geçiş metal iyonlarını uzaklaştırmak için bir ön işlem olan asit yıkaması ya da bu iyonların katalitik etkisini baskı altına alan magnezyum sülfat ilavesi yapılmaktadır.

Bu çalışmalara ilave olarak, laboratuvar ölçeğinde radikal öldürücü özelliği olan bazı maddelerin kullanımı gibi denemeler de gerçekleştirilmiştir. Radikal öldürücü olarak etanol, etilen glikol, sodyum glukonat gibi maddelerle kısmen başarılı sonuçlar alınmıştır. Ancak bu maddelerin yüksek oranda kullanımı endüstriyel ölçekte uygulanmalarını engellemiştir (Colodette vd., 1993; Solinas vd., 1997; Kang vd., 1998).

Anılan bu katkı maddeleri suda kolayca çözünebildiklerinden oksijen delignifikasyonu reaksiyon ortamında homojen biçimde dağılabilmektedir. Fakat zararlı radikaller ortamdaki alkali ve oksijenin katı liflerin mikro-poroz yapıları ile kalıntı ligninle reaksiyon sonucu meydana gelmekte ve oluşan bu radikallerin reaktifliğinin yüksek olması sebebiyle kısa zamanda tükenmekte ve çözelti içinde yalnızca çok kısa mesafelere difüze olmaktadır. Sonuçta bu radikaller genellikle katı madde moleküllerinin ekseriyetiyle etkileşime girmemektedir.

Bu bilgilerden hareketle ortamda oluşan oksijen radikallerinin küçük miktarlarda radikal temizleyici ajanlarla hapsedilebileceği düşüncesi doğmuştur. Eğer radikal öldürücü katkı maddeleri selülozik yüzey üzerinde çok iyi yoğunlaştırılabilirse selülozu koruyucu bir bariyer gibi davranacağına inanılmaktadır (Van Heiningen vd., 2003).

Galaktoglukomannan esaslı şeker bazlı polimerler (guar balsamı) yapı açısından odun hemiselülozuna benzerlik göstermektedir. Hemiselülozların hamurdaki varlığının fazla olması oksijen delignifikasyonunun seçiciliğini artırdığı bilinmektedir. Van Heiningen ve çalışma arkadaşları (2003), bu sonuçlardan yola çıkarak guar balsamının oksijen delignifikasyonu çözültisine ilave edilmesinin seçicilik üzerine etkisini araştırmış, aynı kappa numarasına kadar daha yüksek viskoziteli hamurlar elde etmiştir.

Heiningen ve çalışma arkadaşları (2003), guar balsamının oksijen delignifikasyonu reaksiyon ortamında polisakkaritleri stabilize ettiğini belirlemişlerdir.

Gümüşkaya ve çalışma arkadaşları (2010) tarafından gerçekleştirilen çalışmada polisakkaritleri stabilize etmek için erik zankı ve ilave delignifikasyon katkısı olarak da sodyum perborat kullanmışlardır. Bu çalışmada da erik zankı katkısıyla normal oksijen delignifikasyonuna göre %5 viskozite artışı, %0,25 aktif oksijen miktarına denk perborat kullanımıyla kontrole göre %5 viskozite artışının yanında %4 delignifikasyonun artırılabil-diği ortaya çıkarılmıştır.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Materyal

2.1.1. Fıstık Çamı (*Pinus pinea*) Odununun Botanik, Ekolojik, Kimyasal ve Teknolojik Özellikleri

Coniferae sınıfının pinoidae alt familyasının *pinus* cinsinin bir türüdür. Orta boylu, 20-25 metre boylara ulaşan, öteki çamlardan kolayca ayrılan, yaşlanınca şemsiye gibi dağılan bir tepe yapısı olan çam türüdür. Bu nedenle birçok literatürde “Şemsiye Çamı” da denilmektedir.

Gövde önce pulsu yapıda olup, kahverengi kırmızı, sonra derin çatlaklı ve büyük plakalar halinde kalın bir kabuğu vardır. Genç sürgünler incedir. Bunlar önceleri koyu yeşil sonraları sarımtırak kahverengidir. Reçinesiz tomurcuklar yumurta şeklinde ve sivridir. Tomurcuk pullarının uçları geriye doğru kıvrılmışlardır. 10–20 cm uzunluğunda iğne yapraklar parlak, batıcı ve sivri uçlu, kenarları dişli olup, açık yeşil renktedir. İğne yaprakların dip kısımlarını örten kın oldukça uzun, 10–12 mm, açık sarı esmer renktedir. Erkek çiçekler silindirik biçimde olup, uzundur. Terminal durumlu dişli çiçek teker teker, bazen de 2–3 adeti bir arada bulunur.

Kozalak çok kısa saplı, sürgüne hemen hemen oturmuş gibidir. Olgunlaşmasını üç yılda tamamlamakta, rengi parlak, kırmızımsı kestane rengindedir. Oval ve simetrik bir biçimde olan kozalağın pulları parlak kahverengidir. Bu çam türünün tohumları halk arasında “Çam Fıstığı” diye anılır ve yenmektedir.

Fıstık çamının kök sistemi genellikle kuvvetlidir. Uygun topraklarda daha ilk yıllardan başlayarak derine inen kazık kök oluşturur. Bu nedenle, deniz rüzgârlarına karşı, derin kökleri ve geniş tepeleri ile önemli ölçüde karşı koymaktadır.

Bu çam türünün odunu, her ne kadar sarıçam ve karaçam gibi değerli değilse de reçine üretimi ve kimi yerel gereksinimlerde kullanılmaktadır. Asıl yararlanma şekli ise, yenen yağlı tohumları olan yan ürünleridir. Aynı zamanda güzel bir park ağacıdır. Özellikle Akdeniz yörelerinde kurak ve sıcak yazlara çok iyi uyum sağlamaktadır.

Fıstık çamı esas yayılışını Anadolu’da yapar. Coğrafi yayılışına Portekiz’den başlar, Suriye’ye değin yayılır. Bir Akdeniz bireyidir. Batı Anadolu da Bergama yörelerinde,

Kozak, Aydın, Muğla yakınlarında geniş meşcereler oluşturur. Bu genel yayılışı dışında, Doğu Karadeniz sahil ve iç kesimlerinde çok dar ve parçalı halde Trabzon'un Kalenema Deresi, Düzköy yöresi ve bundan daha geniş olarak Artvin Çoruh vadisinde izlenmektedir (Anşin ve Özkan, 2001).

Makroskobik yapı bakımından fıstık çamının öz odunu açık kırmızımsı kahverengi, diri odun sarımsı beyazdır. Yıllık halka belirgin olup kaba ve dalgalıdır. İlkbahar odunundan yaz odununa geçiş anidir. Reçine kanalı yaz odunu içinde daha yoğun bulunmaktadır. Odun çıplak gözle incelendiğinde öz ışını görülmez. Boyuna reçine kanalları kahverengi çizgiler halinde görülür. Odun mat, orta ağırlık ve sertlikindedir.

Fıstık çamının anatomik yapısı incelendiğinde, traheid çapı 33.23 µm, traheid uzunluğu ise 2,623 mm'dir. Kenarlı geçitler tek sıralı, nadiren ilkbahar odununda iki sıralıdır. Öz ışını heterojen yapılı, tek sıralı olup traheidlerinin çeperleri dalgalıdır. Karşılaşma yeri geçitleri pinoid tipte, 1-4 adet boyuna reçine kanalı genelde yaz odununda vardır (Anşin ve Özkan, 2001).

2.1.2. Fıstık Çamı Odununun Temin Edilmesi ve Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan Fıstık çamı (*Pinus pinea* L.) odunu Karadeniz Teknik Üniversitesi Kanuni kampüsünden, taze halde kesilmek suretiyle elde edilmiştir. Elde edilen tomruğun çürük, budak ve benzeri kusurlar içermemesine dikkat edilmiştir.

Çalışmada kullanılan yongaların elde edilebilmesi için tomruk önce şerit testere ile 2-3 cm'lik dairelere ve kesici aletler kullanılarak 2-3 cm genişliğinde ve 2-4 mm kalınlığında yongalanmıştır.

2.1.3. Kiraz Balsamının Hazırlanması

Kiraz balsamı K.T.Ü. kampüsü içindeki kiraz ağacından Nisan 2011 yılında toplandı. Toplanan balsamın açık renkli ve aşırı oksidasyona uğramamış olması sağlandı. Toplanan jel kıvamındaki balsam laboratuvara getirilerek 1/10 saf su kullanılarak sulandırıldı ve bir karıştırıcı (shaker) kullanılarak homojenize edildi. Balsam çözeltisi içindeki safsızlıklar 100 mesh ölçüsündeki metal elekte tutularak ayrıldı.

Hazırlanan balsamdan alınan 100 gram örnek saat camı üzerine konularak önce ılımlı olarak buharlaştırıldı ve kalıntılar 105 ± 2 °C sıcaklıkta kurutularak kuru madde miktarı belirlendi. Ayrıca balsam çözeltisinde bakteri gelişimini önlemek için çözeltiliye birkaç pul (0,2 gr/L) fenol ilave edilmiştir.

Butler ve arkadaşları “kiraz balsamının kimyasal bileşimi” isimli makalesinde kiraz balsamının ayrıntılı kimyasal analizini çalışmışlardır (Butler ve Cretcher, 1931). Elde etlikleri sonuçlar Tablo 1’de gösterilmiştir.

Tablo 1. Kiraz balsamının kimyasal bileşimi (Butler ve Cretcher, 1931).

Bileşenler	Balsama oranla değer (%)
Kül	1,3
Galaktoz	27,7
Mannoz	17,0
Arabinoz*	31,6
Ksiloz	24,5
Toplam pentozlar	56,1
Uronik asitler	10,1

* Difenilhidrazon yöntemi

Tablodan görüleceği üzere kiraz balsamı temelde pentozanca zengin hemiselülozik yapı sergilemektedir.

2.2. Metot

2.2.1. Fıstık Çamı Odunundan Kraft Yöntemiyle Kağıt Hamuru Elde Edilmesinde Uygulanan Deney Planı

Bu çalışmada kullanılan kraft hamuru elde hazırlanan fıstık çamı odun yongaları kullanılarak kraft yöntemiyle laboratuvar koşullarında elde edilmiştir.

Fıstık çamı odunundan kraft yöntemiyle ağartılabilir vasıfta bir hamur örneği hazırlamak için basit bir optimizasyon çalışması yapılmıştır. Bu amaçla her bir deneyde 1000’er gram tam kuru fıstık çamı odunu yongası kullanılmıştır. İğne yapraklı ağaç odunları için literatürde kabul görmüş ortalama değerler dikkate alınarak, aktif alkali oranı

% 18, sülfidite oranı % 25, sıcaklık 170 °C, çözelti yonga oranı 4/1 oranında sabit tutulmuş ve pişirme süresi 90 dakika olacak şekilde oksijen delignifikasyonunda kullanılmak üzere yeterli miktarda pişirme işlemi yapılmıştır.

2.2.2. Fıstık Çamı Odunundan Kağıt Hamuru Elde Edilmesi

Pişirme işlemi 15lt kapasiteli 25kg/cm² basınca dayanıklı, otomatik sıcaklık kontrollü, elektrik ile ısıtılan ve dakikada iki kez devir yapabilen laboratuvar tipi döner kazanda gerçekleştirilmiştir. Kazanı doldurma ve boşaltma işlemi elle yapılmış olup her pişirmede 1000 gram tam kuru fıstık çamı odunu yongası kullanılmıştır.

Pişirme sonrası kazandan alınan siyah çözeltinin pH derecesi ölçüldükten sonra, pişen materyal 150 mesh'lik elek üzerinde bol su ile siyah çözelti uzaklaşmaya kadar yıkanmıştır. Yıkama işleminin ardından hamur, laboratuvar tipi hamur disintegratöründe 10 dakika açıldıktan sonra yarık açıklığı 0,15 mm olan vakumlu elekte elenerek pişmeyen kısımlardan ayrılmıştır. Elenen kısım, rutubet dağılımı homojen olacak şekilde sıkılmış ve her bir pişirme hamuru ayrı polietilen torbalara konulmuştur.

Daha sonra elde edilen hamurlar karıştırılıp rutubeti dengeye ulaşana kadar bekletilmiş ve tüm hamuru temsil kappalar ve viskozite değeri belirlenmiştir. Daha sonra hamurlar hava kurusu rutubete kadar kurutulup kuru madde miktarı belirlenmiştir. Polietilen torbalara tam kuru 100 gram hamur konularak ağzı kapatılmış ve deneyde kullanılmaya kadar ışık almayan bir yerde bekletilmiştir.

2.2.3. Fıstık Çamı Kraft Hamurunun Oksijen Delignifikasyonu İçin Uygulanan Deney Planı

En uygun koşullarda üretilen fıstık çamı kraft hamurunun oksijen delignifikasyonu koşullarını optimize etmek için 100'er gram tam kuru hamur örnekleri kullanılmıştır. Literatürde ve uygulamalarda kabul görmüş ortalama değerler dikkate alınarak her bir deneyde oksijen basıncı 7 kg/cm², sıcaklık 90 °C, süre 60 dakika, MgSO₄ oranı % 1 ve hamur konsantrasyonu % 12 olarak sabit tutulup, işlem üzerindeki etkisi en kritik değişken olan alkali oranı % 1, % 2, % 3, % 4 ve % 5 olacak şekilde değiştirilerek 5 adet deney yapılmıştır. En uygun koşulun belirlenmesinde işlem verimi, kappalar ve hamur viskozitesine ait veriler değerlendirilmiştir.

Tablo 2. Oksijen delignifikasyonunun optimizasyonunda uygulanan deney koşulları

Deney No	Oksijen Basıncı (kg/cm ²)	Konsan-trasyon (%)	Tam kuru hamur (gr)	Sıcaklık (°C)	Süre (dakika)	MgSO ₄ Oranı (%)	Alkali Oranı, (%NaOH)
1	7	12	100	90	60	1	1
2	7	12	100	90	60	1	2
3	7	12	100	90	60	1	3
4	7	12	100	90	60	1	4
5	7	12	100	90	60	1	5

Fıstık çamı sülfat hamurunun oksijen delignifikasyonu için belirlenen en uygun koşullar, oksijen delignifikasyonunun aktivasyonuna yönelik çalışmalarda temel olarak kullanılmıştır.

2.2.4. Oksijen Delignifikasyonunun Uygulanışı

Oksijen delignifikasyonu, 15 lt kapasiteli 25 kg/cm² basınca dayanıklı, elektrik ile ısıtılan otomatik ısı kontrollü ve dakikada iki kez devir yapabilen laboratuvar tipi döner kazanda gerçekleştirilmiştir. Kazanı doldurma ve boşaltma işlemi elle yapılmış olup her bir oksijen delignifikasyonu için 100 gr tam kuru fıstık çamı kraft hamuru kullanılmıştır. Oksijen kazana basınç tahliye vanasından verilmiştir.

Oksijen delignifikasyonu sonrası kazandan alınan siyah çözeltilerin pH derecesi ölçülmüş ve delignifikasyona uğrayan hamur 150 mesh'lik elek üzerinde bol su ile siyah çözelti uzaklaşınca kadar yıkanmıştır. Yıkanan hamur, rutubet dağılımı homojen olacak şekilde elle sıkılmış ve her bir ağartılmış hamur ayrı polietilen torbaya konulmuştur. Hamurlar rutubetin dengelenmesi için ağzı kapalı olarak 24 saat bekletilmiştir. TAPPI'ni standart yöntemlerine uygun olarak hamurun rutubeti, işlem verimi, kappa numarası ve hamur viskozitesi belirlenmiştir (Anonymous, 2003).

2.2.5. Oksijen Delignifikasyonu Ortamına Kiraz Balsamı İlavesi

Bu çalışmada düşük polimerizasyon dereceli, suda çözünebilir formda bir hemiselülozik madde olan kiraz balsamının oksijen delignifikasyonu sırasında seçiciliğe

katkısı araştırılmıştır. Oksijen delignifikasyonu ortamına ilave edilecek balsam miktarı tam kuru hamur ağırlığına oranla % 1, % 2, % 3, % 4 ve % 5 olacak şekilde hesaplanmıştır. Oksijen delignifikasyonu koşulları, daha önce belirlenmiş en uygun koşullarda tutulmuş olup işlem değerleri Tablo 3'te topluca gösterilmiştir.

Farklı oranlarda kiraz balzamu ilavesi ile 5 farklı oksijen delignifikasyonu yapılmıştır. Her bir deneyin ardından hamur musluk suyu ile elek üzerinde safsızlıklar uzaklaştırılmaya kadar yıkanmıştır. Daha sonra en uygun balsam miktarını belirlemek için hamurun işlem verimi, hamur viskozitesi ve kapa numarası belirlenmiştir. Elde edilen veriler bulgular kısmında tablo halinde gösterilmiştir.

Tablo 3. Kiraz balzamu ilaveli oksijen delignifikasyonu deney koşulları

Deney No	Oksijen Basıncı (kg/cm ²)	Hamur Kesafeti (%)	Tam kuru hamur (gr)	Sıcaklık (°C)	Süre (dak.)	MgSO ₄ Oranı (%)	Balsam Oranı (%)	Alkali Oranı (%)
1	7	12	100	90	60	1	1	3
2	7	12	100	90	60	1	2	3
3	7	12	100	90	60	1	3	3
4	7	12	100	90	60	1	4	3
5	7	12	100	90	60	1	5	3

2.2.6. Oksijen Delignifikasyonunun Peroksitle Takviye Edilmesi

Delignifikasyonda oksijen ve peroksidin birlikte kullanımı konusunda ilk çalışma 1980'lerde Lachenal ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Söz konusu çalışmada oksijen ve peroksitin hamurdan lignini seçici olarak uzaklaştırmada belirgin bir sinerjik etkisinin olduğu gösterilmiştir (Suchy ve Argyropoulos 2002; Lachenal vd., 1986).

Partasarathy ve arkadaşları oksijen delignifikasyonu çözeltisine %0,5 peroksit ilavesinin tek kademeli uygulamada viskozite kaybı olmaksızın delignifikasyon derecesini %50'den %60'a çıkarmıştır. Çalışmada oksijen delignifikasyonu ile aynı kapa numarasında ancak daha yüksek viskoziteli hamur elde edilmiştir (Partasarathy vd., 1990).

Bu düşüncelerden hareketle çalışma kapsamında, oksijen delignifikasyonu ortamına hem kiraz balzamu hem de peroksit ilave edilerek oksijen delignifikasyonunda reaksiyonun seçiciliğini artırıp ligninin uzaklaştırma (delignifikasyon) oranının artırılmasına yönelik 5

deney gerçekleştirilmiştir. Hidrojen peroksitin oksijen delignifikasyonu üzerindeki etkisini görebilmek için çözeltilere daha önceki deneylerin değerlendirilmesiyle belirlenen en uygun kiraz balsamı (%2) ilavesinin ardından reaksiyon ortamına % 0,5, % 1, % 2, % 3 ve % 4 oranlarında hidrojen peroksit takviyesi yapılmıştır.

Oksijen delignifikasyonu uygulaması ise daha önce belirlenen en uygun koşullar olan 7 kg/cm² oksijen basıncı, % 3 NaOH alkali oranı, % 1 koruyucu madde (MgSO₄) ilavesi ile 90 °C sıcaklık ve 60 dakika reaksiyon süresinde uygulanmıştır. Daha sonra hamur reaktif maddelerin uzaklaştırılması amacıyla bol su ile yıkandıktan sonra işlem verimi, kappa numarası ve hamur viskozitesi değerleri belirlenmiştir. Bu kısımdaki deney sistematığı Tablo 4’de gösterilmiştir.

Tablo 4. Kiraz balsamı ile stabilize edilen oksijen delignifikasyonu ortamına peroksit ilavesiyle gerçekleştirilen deneylere ait sistematik

Deney No	Oksijen Basıncı (kg/cm ²)	Hamur Kesafeti (%)	İşlem Sıcaklığı (°C)	İşlem Süresi (dak.)	MgSO ₄ Oranı (%)	Alkali Oranı (%)	Kiraz balsamı (%)	Peroksit Oranı (%)
1	7	12	90	60	1	3	2	0,5
2	7	12	90	60	1	3	2	1
3	7	12	90	60	1	3	2	2
4	7	12	90	60	1	3	2	3
5	7	12	90	60	1	3	2	4

2.2.7. Fıstık Çamı Kraft Hamurunun Oksijen Delignifikasyonu Ortamına Guar Balsamı İlavesi

Radikal tutucu özelliğe sahip olan guar balsamının ilavesi oksijen delignifikasyonunun seçiciliğinde önemli iyileştirme sağlamaktadır (VanHeiningen ve Violette, 2003). Bu çalışmada kiraz balsamının seçicilik üzerine gösterdiği etkiyi guar balsamı ile karşılaştırabilmek amacıyla deneme materyali olarak kullanılan fıstık çamı kraft hamuru için daha önce belirlenmiş olan en uygun oksijen delignifikasyonu koşulunda, çözeltilere içine %1, %2, %3, %4 ve %5 guar balsamı ilave edilerek 5 adet deney gerçekleştirilmiştir.

Tablo 5. Fıstık çamı kraft hamurunun guar balsamı (gum) ilavesi ile oksijen delignifikasyonu deney koşulları

Deney No	Oksijen Basıncı (kg/cm ²)	Hamur Kesafeti (%)	Tam kuru hamur (gr)	İşlem Sıcaklığı (°C)	İşlem Süresi (dak.)	MgSO ₄ Oranı (%)	Alkali Oranı, (%)	Guar balsamı (%)
1	7	12	100	90	60	1	3	1
2	7	12	100	90	60	1	3	2
3	7	12	100	90	60	1	3	3
4	7	12	100	90	60	1	3	4
5	7	12	100	90	60	1	3	5

2.2.8. Kağıt Hamurunun Bazı Özelliklerinin Tayininde Kullanılan Yöntemler

2.2.8.1. Elenmiş Verim, İşlem Verimi, Genel Verim Hesabı

Piştirme işleminin ardından elekten geçen tam kuru hamurun ağırlığının piştirme işleminde kullanılan tam kuru yonga ağırlığına oranı elenmiş verimi göstermektedir. İşlem verimi, oksijen delignifikasyonundan sonra kazandan boşaltılan hamurun yıkanmasından sonra elde edilen hamurun tam kuru ağırlığının, kazana giren hamurun tam kuru ağırlığına oranı olarak hesaplanmıştır. Genel verim ise, piştirme işleminden sonra elde edilen elenmemiş hamurun tam kuru hamur ağırlığının kazana giren tam kuru yonga ağırlığına oranı olarak hesaplanmıştır. Diğer ifade ile genel verim elenmiş verim ve elek artığı oranı olarak da hesaplanabilir (Anonymous, 2003).

2.2.8.2. Kappa Numarası Tayini

Kappa numarası özel şartlar altında 1 gram tam kuru kağıt hamuru tarafından tüketilen 0,1N KMnO₄ çözeltisinin mililitre cinsinden miktarıdır. Çam odunundan elde edilen kraft hamurunun kappa numarası ile 0,15 değerinin çarpılması sonucu elde edilen değer % olarak hamurda kalan klason ligninini vermektedir. Bu nedenle kappa numarası ağartma derecesinin belirlenmesinde, ligninden arındırılmış verim miktarının belirlenmesinde ve ağartmada kullanılacak kimyasal madde miktarının hesaplanmasında dikkate alınması gereken önemli bir faktördür.

Kappa numarası tayini TAPPI T 236 om-99 standardına göre her hamur için iki kez belirlenerek ortalamaları alınmıştır.

2.2.8.3. Kağıt Hamuru Viskozitesinin Belirlenmesi

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

Viskozite tayini SCAN-CM 15:88 standardına uygun olarak yapılmış olup hamur, 0,5M bakiretilendiamin (CED) çözeltisinde çözüldürüldükten sonra pipet tipi viskozimetre kullanılarak bağıl viskozitesi bulunmuş, daha sonra bu değer Martin'in formülüne göre düzenlenen tablodan cm^3/gr olarak gerçek viskoziteye dönüştürülmüştür. Hesaplanan viskozite ile hamurun polimerizasyon derecesi arasında aşağıdaki gibi bir ilişki vardır:

$$\text{DP}^{0,905} = 0,75 \times \text{Viskozite}$$

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

2.2.9. Kağıt Hamurundan Deney Kağıtlarının Yapımını

Hamur sağlamlığı ve optik testlerini yapabilmek için kağıt hamurlarının deney kağıdı (hand sheet) haline getirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla hamurlar önce Valey dövücüsünde TAPPI T 200 om-89 standardına göre konsantrasyonu ayarlanarak 9 ve 12 dakika aralıklarda 2 kademeli dövme işlemine uğratılmış ve serbertlik derecesi SCAN-C20:65 standardına göre Schopper-Riegler cihazı kullanılarak belirlenmiştir (Anonymous, 2000).

Deney kağıtları için dövülmemiş ve dövülmüş hamur örnekleri kullanılmış, kağıtların yapımında Rapid-Köthen makinesi kullanılmıştır. Üretilen deneme kağıtları üzerinden yapılan fiziksel testlerin her birine ait veriler SR^0 derecesi göz önünde

bulundurulacak ayrı ayrı kaydedildikten sonra enterpolasyon yoluyla 50 SR⁰ ye karşılık gelen değerler tek tek hesaplanmıştır.

2.2.10. Deney Kağıtlarına Uygulanan Fiziksel ve Optik Testler

Yapılan deneme kağıtları TAPPI T 402 om-88 standardına göre 23±3°C ve bağıl nemi % 50±3 olarak ayarlanmış kondisyonlama odasında 12 saat süreyle bekletildikten sonra aşağıdaki testlere tabi tutulmuştur.

- TAPPI T 410 om-88 standardına göre kağıt gramajı,
- TAPPI T 411 om-89 standardına göre kalınlık,
- TAPPI 425 om-91 standardına göre Elrepho parlaklıkölçer cihazında R10 filtresi kullanılarak Reflektans (R_o) ve Reflektivite (\square_{∞}) değerleri ve baskı opaklığı,
- TAPPI T 452 om-88 standardına göre beyazlık değeri,
- TAPPI T 220 om-88 standardına göre test kağıtlarının kesimi,
- TAPPI T 403 om-91 standardına göre Müllen cihazında kg/cm² cinsinden patlama direnci belirlenerek aşağıdaki formül yardımıyla kPa.m²/g cinsinden patlama indisi,

$$\text{Patlama indisi} = 1000 \cdot \text{patlama direnci} \cdot 0,0981 / \text{gramaj}$$

- TAPPI T 414 om-88 standardına göre Elmendorf cihazı kullanılarak 7 kat kağıt üzerinden gram cinsinden yırtılma direnci belirlenerek aşağıdaki formülden mN.m²/g cinsinden yırtılma indisi,

$$\text{Yırtılma İndisi} = \text{Yırtılma direnci} \cdot (16/7) \cdot 9,81 / \text{gramaj}$$

- TAPPI T 494 om-88 standardına göre Frank cihazında 100 mm uzunluğunda 15 mm genişliğinde hazırlanan kağıt şeritler üzerinde kg cinsinden kopma direnci belirlenerek aşağıdaki formülle km cinsinden kopma uzunluğu hesaplanmıştır.

$$\text{Kopma uzunluğu} = 1000 \cdot \text{kopma direnci} / (\text{gramaj} \cdot 15)$$

2.2.11. İstatistik Analizlerde Kullanılan Yöntemler

İşlem görmemiş kraft hamuru, % 3 oranında alkali ile, % 2 kiraz balsamı ilavesi ile, % 1 peroksit ve son olarak % 2 oranında guar balsamı ilavesiyle oksijen delignifikasyonuna uğratılan hamurlara ait kopma, patlama, yırtılma ve parlaklık değerleri SPSS istatistik paket programı kullanılarak %95 güven düzeyi esas alınarak analiz edilmiştir. Hamur türünün kağıtların kopma, patlama, yırtılma ve parlaklık değerleri üzerine etkisinin önemli olup olmadığını belirlemek amacıyla ayrı ayrı basit varyans analizi yapılmıştır. Basit varyans analizi sonuçlarına göre gruplar arasında belirgin bir farkın bulunması durumunda Newman-Keuls testi yapılmıştır.

3. BULGULAR

3.1. Fıstık Çamı odunundan Sülfat Yöntemiyle Kağıt Hamuru Üretimine Ait Bulgular

Oksijen delignifikasyonu deneylerinde kullanılmak üzere, fıstık çamı odunundan, kraft yöntemiyle ağartılabilir vasıfta sülfat hamuru üretiminde uygulamada kabul görmüş olan % 18 aktif alkali oranı, % 25 sülfidite oranı, 170 °C sıcaklık, 4/1 çözelti yonga oranı ve 90 dakika pişirme süresi uygulanıp bir miktar hamur üretilmiştir. Elde edilen hamurlara ait bazı değerler şöyledir;

- Hamur Viskozitesi : 859,40 cm³/gr
- Kappa Numarası..... : 32,1
- Hamur Verimi : % 46,8

3.2. Fıstık Çamı Kraft Hamurunun Oksijen Delignifikasyonunun Optimizasyonu

Fıstık çamı odununun yongalarından üretilen ağartılabilir özellikteki kraft hamurunun en uygun oksijen delignifikasyonu koşullarını belirlemek için uygulamada kabul görmüş değerler olan 7 kg/cm² oksijen basıncı, 90 °C sıcaklık, 60 dakika reaksiyon süresi, % 1 MgSO₄ oranı ve % 12 hamur kesafeti alınıp, alkali oranı %1–5 arasında değiştirilerek 5 farklı oksijen delignifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Uygulamaların ardından belirlenen hamur özelliklerine ait bulgular Tablo 6' da gösterilmiştir.

Tablo 6. Fıstık çamı kraft hamurunun oksijen delignifikasyonuna ait bulgular

Deney Kodu	OD1	OD2	OD3	OD4	OD5
NaOH Oranı (%)	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
İşlem Verimi (%)	96,2	96,2	95,7	94,5	93,7
Viskozite (cm ³ /gr)	871	833	807	792	785
Kappa Numarası	24,6	17,5	14,5	13,6	13,4

3.3. Fıstık Çamı Kraft Hamurunun Kiraz Balsamı İlaveli Oksijen Delignifikasyonu ile Elde Edilen Hamurlara Ait Bulgular

Tablo 6’da verilen bulguların irdelenmesi ile belirlenen en uygun oksijen delignifikasyonu işleminin ardından, oksijen delignifikasyonunda seçiciliği artırmak amacıyla çözeltiye belirli oranlarda kiraz balsamı ilave edilerek yapılan oksijen delignifikasyonu hamurlarına ait bulgular Tablo 7’ de gösterilmiştir.

Tablo 7. Kiraz balsamı ilaveli oksijen delignifikasyonu hamurlarına ait bulgular

Deney Kodu	OD*	OD/K1	OD/K2	OD/K3	OD/K4	OD/K5
Kiraz Balsamı Oranı (%)	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
İşlem Verimi (%)	95,7	95,9	96,0	96,3	96,7	97,1
Viskozite (cm ³ /gr)	807	816	822	822	817	816
Kappa Numarası	14,5	14,0	14,2	14,5	15,4	17,3

* En uygun koşulda elde edilen oksijen delignifikasyonuna ait hamurun özellikleri

3.4. Fıstık Çamı Kraft Hamurunun Peroksit İlavesi ile Oksijen Delignifikasyonunda Elde Edilen Hamurlara Ait Bulgular

Fıstık çamı kraft hamurunun oksijen delignifikasyonu ortamına belirli miktarlarda peroksit ilavesi ile yapılan oksijen delignifikasyonu deneyleri sonucunda elde edilen hamurların bazı özellikleri Tablo 8’ de gösterilmiştir.

Tablo 8. Fıstık çamı kraft hamurunun oksijen delignifikasyonu ortamına ilave edilen kiraz balsamı ve hidrojen peroksitin hamur özellikleri üzerinde gösterdiği değişim

Deney No	OD/K*	OD/K/P1	OD/K/P2	OD/K/P3	OD/K/P4	OD/K/P5
H ₂ O ₂ Oranı (%)	0,0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0
İşlem Verimi (%)	96,0	96,3	95,9	95,2	94,6	94,5
Viskozite (cm ³ /gr)	822	799	797	768	714	687
Kappa Numarası	14,2	13,0	12,6	11,7	11,3	10,4

* Oksijen delignifikasyonuna %2 kiraz balsamı ilave edilerek elde edilen hamurun özellikleri

3.5. Fıstık Çamı Kraft Hamurunun Guar Balsamı (Gum) İlavesi ile Oksijen Delignifikasyonunda Elde Edilen Hamurlara Ait Bulgular

Daha önce belirlenmiş olan en uygun oksijen delignifikasyonu koşulları baz alınarak, reaksiyon ortamına belirli miktarda Guar balsamı ilavesiyle gerçekleştirilen oksijen delignifikasyonu uygulamaları sonucu elde edilen hamurların bazı özellikleri Tablo 9'da verilmiştir.

Tablo 9. Guar balsamı ilaveli oksijen delignifikasyonu hamurlarına ait bulgular

Deney No	OD*	OD/G1	OD/G2	OD/G3	OG/G4	OD/G5
Guar Balsamı Oranı (%)	0	1	2	3	4	5
İşlem Verimi (%)	95,7	96,6	96,8	96,9	97,1	97,2
Viskozite (cm ³ /gr)	807	822	823	822	817	816
Kappa Numarası	14,5	13,9	13,6	14,3	14,8	15,4

* En uygun koşulda elde edilen oksijen delignifikasyonuna ait değerlerdir

3.6. Fıstık Çamı Kraft Hamurlarına Uygulanan Oksijen Delignifikasyonu ile Elde Edilen Hamurların (50 SR⁰) Fiziksel ve Optik Özelliklerine Ait Bulgular

Fıstık çamı kraft hamuruna değişik katkı maddeleri ilavesiyle uygulanan oksijen delignifikasyonu sonucu elde edilen kağıt hamurlarının dövme kademelerine göre gösterdikleri kopma uzunluğu, patlama indisi, yırtılma indisi, parlaklık değerleri, baskı opaklığı, beyazlık değerleri, gramaj ve kalınlık değerlerine ait bulgular Ek Tablolar bölümünde verilmiştir.

Söz konusu hamur türleri için elde edilen fiziksel ve optik özelliklerin karşılaştırılması amacıyla çoğu literatürde standart bir değer olarak kabul edilen 50 SR⁰ serbestlik derecesi seçilmiş ve bu noktadaki özellikler enterpolasyon yoluyla hesaplanarak Tablo 10'da gösterilmiştir.

Tablo 10. Fıstık çamı kraft hamurlarına uygulanan oksijen delignifikasyonu ile en uygun koşullarda elde edilen hamurların (50 SR⁰) fiziksel ve optik özelliklerine ait bulgular

Hamur Tipi		Kopma Uzunluğu (km)	Patlama indisi (kPa.m ² .g ⁻¹)	Yırtılma indisi (mN.m ² .g ⁻¹)	Kalınlık (mikron)	Gramaj (gr/m ²)	Baskı Opaklığı (%)	Parlaklık (%)
Kontrol	X	3,63	2,89	5,95	74,93	64,83	92,76	30,04
	δ	0,62	0,15	0,24	3,65	2,48	0,91	0,46
OD	X	3,69	2,73	5,48	78,00	64,6	83,84	49,69
	δ	0,49	0,20	0,24	2,73	1,9	0,75	0,47
OD/K	X	4,21	2,71	5,79	77,82	59,9	84,27	49,71
	δ	0,65	0,19	0,27	5,05	5,2	1,68	0,56
OD/K/P	X	4,02	2,95	5,56	79,12	65,7	80,41	54,59
	δ	0,48	0,24	0,00	3,63	2,7	1,26	0,31
OD/G	X	4,32	2,82	4,70	81,3	67,1	85,20	48,88
	δ	0,57	0,18	0,07	2,4	1,2	0,69	0,27

3.7. Farklı Katkı Maddeleri İlavesiyle Elde Edilen Oksijen Delignifikasyonu Hamurundan Üretilen Kağıtlara Uygulanan Basit Varyans Analizi

Hamur türünün kağıtların kopma, patlama, yırtılma ve parlaklık değerleri üzerine etkisinin önemli olup olmadığını belirlemek amacıyla yapılan basit varyans analizine ait sonuçlar ayrı ayrı başlıklar altında verilmiştir.

3.7.1. Kopma Uzunluğu İçin Basit Varyans Analizi Sonuçları

Hamur türünün kağıdın kopma uzunluğu üzerine etkilerinin istatistiksel olarak önemli olup olmadığını saptamak için basit varyans analizi yapılmış ve sonuçları Tablo 11'de gösterilmiştir.

Tablo 11. Farklı katkı maddeleri ilavesiyle elde edilen oksijen delignifikasyonu hamurundan yapılan deney kağıtlarının kopma uzunluğu verilerine uygulanan basit varyans analizi sonuçları

Varyans Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler Ortalaması	F - Hesap	Önem Derecesi
Gruplar Arası	5,269	4	1,317	4,094	0,005
Gruplar İçi	20,914	65	0,32		
Toplam	26,184	69			

Basit varyans analizi sonuçlarına göre hamur türleri arasında kağıdın kopma uzunluğu değerleri bakımından %5 önem düzeyi ile anlamlı istatistiksel farklılıklar saptanmıştır. Kopma uzunluğu değerleri arasındaki farklılığın kaynağını belirlemek amacıyla Newman-Keuls testi yapılmış ve homojenlik grupları Tablo 12’de verilmiştir.

Tablo 12. Farklı katkı maddeleri ilavesiyle elde edilen oksijen delignifikasyonu hamurlarından yapılan deney kağıtlarının kopma uzunluğu verilerine uygulanan Newman-Keuls Testi sonuçları

Hamur Tipi	Homojenlik Grupları	
	1	2
Kontrol	3,6286	
OD	3,6950	
OD/K/P	4,0200	4,0200
OD/K		4,2136
OD/G		4,3200

3.7.2. Patlama İndisi İçin Basit Varyans Analizi Sonuçları

Hamur türünün kağıdın patlama indisi üzerine etkilerinin istatistiksel olarak önemli olup olmadığını saptamak için basit varyans analizi yapılmış ve sonuçları Tablo 13’te verilmiştir.

Tablo 13. Farklı katkı maddeleri ilavesiyle elde edilen oksijen delignifikasyonu hamurlarından yapılan deney kağıtlarının patlama indisi verilerine uygulanan basit varyans analizi sonuçları

Varyans Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler Ortalaması	F - Hesap	Önem Derecesi
Gruplar Arası	0,295	4	0,074	1,988	0,122
Gruplar İçi	1,114	30	0,037		
Toplam	1,409	34			

Basit varyans analizi sonuçlarına göre, hamur türleri arasında kağıdın patlama indisi değerleri bakımından %5 önem düzeyinde anlamlı istatistiksel farklılıklar saptanmamıştır. Patlama indisi değerleri arasında farklılık olmadığı Newman-Keuls testi sonucunda Tablo 14'te görülmektedir.

Tablo 14. Farklı katkı maddeleri ilavesiyle elde edilen oksijen delignifikasyonu hamurlarından yapılan deney kağıtlarının patlama indisi verilerine uygulanan Newman-Keuls Testi sonuçları

Hamur Tipi	Homojenlik Grupları
	1
OD/K	2,7100
OD	2,7357
OD/G	2,8200
K	2,8957
OD/K/P	2,9514

3.7.3. Yırtılma İndisi İçin Basit Varyans Analizi Sonuçları

Hamur türünün kağıdın yırtılma indisi üzerine etkilerinin istatistiksel olarak önemli olup olmadığını saptamak için basit varyans analizi yapılmış ve sonuçları Tablo 15'te gösterilmiştir.

Tablo 15. Farklı katkı maddeleri ilavesiyle elde edilen oksijen delignifikasyonu hamurlarından yapılan deney kağıtlarının yırtılma indisi verilerine uygulanan basit varyans analizi sonuçları

Varyans Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler Ortalaması	F - Hesap	Önem Derecesi
Gruplar Arası	1,845	4	0,461	12,022	0,009
Gruplar İçi	0,192	5	0,038		
Toplam	2,037	9			

Basit varyans analizi sonuçlarına göre hamur türleri arasında kağıdın yırtılma indisi değerleri bakımından %5 önem düzeyi ile anlamlı istatistiksel farklılıklar saptanmıştır. Yırtılma indisi değerleri arasındaki farklılığın kaynağını belirlemek amacıyla Newman-Keuls testi yapılmış ve homojenlik grupları Tablo 16’da verilmiştir.

Tablo 16. Farklı katkı maddeleri ilavesiyle elde edilen oksijen delignifikasyonu hamurlarından yapılan deney kağıtlarının yırtılma indisi verilerine uygulanan Newman-Keuls Testi sonuçları

Hamur Tipi	Homojenlik Grupları	
	1	2
OD/G	4,7050	
OD		5,4800
OD/K/P		5,5600
OD/K		5,7900
K		5,9500

3.7.4. Parlaklık Değeri İçin Basit Varyans Analizi Sonuçları

Hamur türünün kağıdın parlaklık değeri üzerine etkilerinin istatistiksel olarak önemli olup olmadığını saptamak için basit varyans analizi yapılmış ve sonuçları Tablo 17’de verilmiştir.

Tablo 17. Farklı katkı maddeleri ilavesiyle elde edilen oksijen delignifikasyonu hamurlarından yapılan deney kağıtlarının parlaklık verilerine uygulanan basit varyans analizi sonuçları

Varyans Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler Ortalaması	F - Hesap	Önem Derecesi
Gruplar Arası	2537,769	4	634,442	3488,977	0,000
Gruplar İçi	5,455	30	0,182		
Toplam	2543,224	34			

Basit varyans analizi sonuçlarına göre, hamur türleri arasında kağıdın parlak değerleri bakımından, %5 önem düzeyi ile anlamlı istatistiksel farklılıklar saptanmıştır. Parlaklık değerleri arasındaki farklılığın kaynağını belirlemek amacıyla Newman-Keuls testi yapılmış ve homojenlik grupları Tablo 18’de verilmiştir.

Tablo 18. Farklı katkı maddeleri ilavesiyle elde edilen oksijen delignifikasyonu hamurlarından yapılan deney kağıtlarının parlaklık verilerine uygulanan Newman-Keuls Testi sonuçları

Hamur Tipi	Homojenlik Grupları			
	1	2	3	4
K	30,0400			
OD/G		48,8843		
OD			49,6871	
OD/K			49,7100	
OD/K/P				54,5929

4. İRDELEME

4.1. Fıstık Çamı Kraft Hamurunun Oksijen Delignifikasyonuna Ait Bulguların İrdelenmesi

Fıstık çamı yongalarından laboratuvar koşullarında üretilen kraft hamurunun uygun oksijen delignifikasyon koşullarını belirlemek için hamur özellikleri üzerine en fazla etkisi bulunan alkali oranı değiştirilerek 5 adet oksijen delignifikasyonu yapılmıştır. Elde edilen bulguların viskozite, kappa numarası ve verim üzerine etkileri aşağıdaki başlıklar altında değerlendirilmiştir.

4.1.1. Oksijen Delignifikasyonunda Kullanılan Alkalinin (NaOH) Hamurun Viskozitesi ve Kappa Numarası Üzerine Etkisi

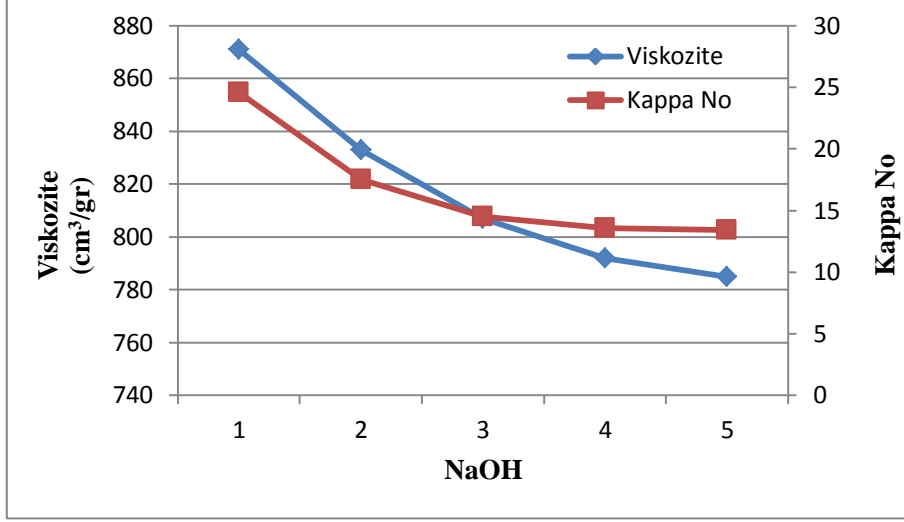
Şekil 11’de alkali oranının kappa numarası üzerine etkisi görülmektedir. Grafik incelendiğinde % 3 NaOH oranına kadar hızlı bir kappa numarası azalması gerçekleşirken %3 NaOH oranından sonra kappa numarasındaki azalış yavaşlamaktadır.

Oksijen delignifikasyonu üzerinde yapılan çalışmalarda hamura oranla alkali oranının hamur özellikleri üzerinde en önemli değişken olduğu ve ortamın pH derecesi açısından belirleyici olduğu ifade edilmektedir (Sixta, 2006). Oksijen delignifikasyonu sırasında hamur kesafeti ve işlem süresi sabit tutulup alkali oranı artırıldığında hem delignifikasyonun hem de selüloz bozunmasının arttığı bildirilmektedir (Liebergott , 1985).

Bir diğer çalışmada, alkali oranının artışı ile reaksiyon ortamının pH’sı artmasına bağlı olarak lignin ve polisakkaritler üzerine gelişen reaksiyonun şiddetlendiği vurgulanmıştır. Buna ilaveten, alkali oranı yüksek tutularak yapılan oksijen delignifikasyonunda reaksiyonun seçiciliğinin de azaldığı ve dolayısı ile karbonhidrat fraksiyonu üzerine yönelen ataklar sonucunda selülozun polimerleşme derecesinde önemli kayıpların da meydana geldiği bildirilmektedir (Gullichsen, 1999).

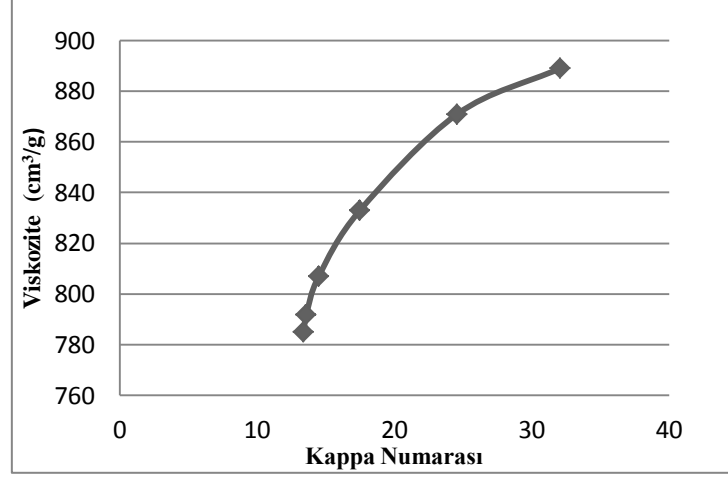
Laboratuvar koşullarında yapılan çalışmalarda alkali oranının artırılmasıyla reaksiyonun şiddetlendiği ve hamurdan daha fazla ligninin uzaklaştırılabileceği ifade edilmiştir. Ancak şiddetli reaksiyon koşullarında bozunma yalnızca ligninle sınırlı olmayıp

selüloz molekülleri de oksitlenir, kopar ve küçük moleküller halinde çözelti içinde çözünürler (Sues, 2010).



Şekil 11. Oksijen delignifikasyonunda kullanılan alkaninin hamurun viskozite ve kappa numarası üzerinde gösterdiği değişim

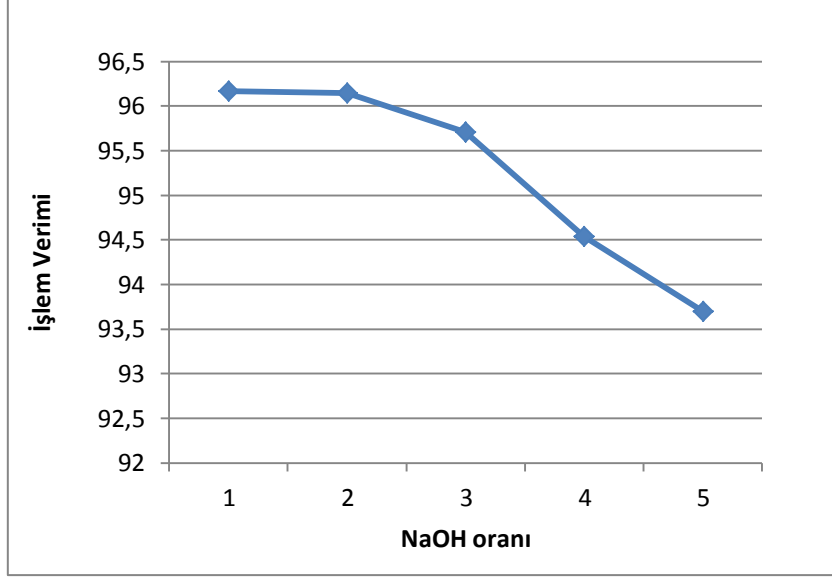
Delignifikasyonun seçiciliğini daha iyi görebilmek için hamurun kappa numarasına bağlı viskozite değişim grafiği çizilmiştir. Şekil 12’de gösterilen bu grafikte başlangıçta kappa numarasının azalmasıyla hamur viskozitesinde doğrusala yakın bir azalma görülmektedir. Ancak %3 alkali kullanımına karşılık gelen sınırın üzerinde kappa no-viskozite eğrisinin düşüş trendi artmaktadır. Bunun anlamı kappa numarasını azaltmak için daha fazla alkali kullanıldığında ani viskozite düşüşleri nedeniyle seçicilikteki azalma olarak ifade edilebilir. Bu nedenle seçicilik açısından en uygun alkali oranının %3 olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 12. Fıstık çamı kraft hamurunun oksijen delignifikasyonunda kappa no, viskozite ilişkisi

4.1.2. Oksijen Delignifikasyonunda Kullanılan Alkalinin (NaOH) İşlem Verimi Üzerine Etkisi

Şekil 13'te alkali oranının oksijen delignifikasyonu sonrası ölçülen toplam verim değeri üzerine etkisi görülmektedir. Grafikten görüldüğü gibi alkali oranının arttırılması ile verimde doğrusala yakın bir azalış görülmektedir. Bunun nedeni reaksiyona giren alkali miktarının arttırılması ile meydana gelen daha şiddetli reaksiyon ortamının hamurdan daha fazla bileşenin uzaklaştırmasına bağlanmıştır. Özellikle %3 alkali oranının üzerinde verim kayıplarının hızlandığı görülmektedir. Alkali oranına bağlı kappa numarasındaki ve polisakkarit bozunmasına bağlı viskozite kayıpları, oksijen delignifikasyonu işlemi ile hamurdaki verim azalmasını doğrudan niteliktedir.



Şekil 13. Oksijen delignifikasyonunda kullanılan alkalinin işlem verimi üzerinde gösterdiği değişim

Genel olarak değerlendirildiğinde fıstık çamı odunu yongalarından en uygun koşulda üretilen kraft hamurunda verim % 46,8 ; kappa numarası 32,1 ve viskozitesi 859,4 cm³/g dır. Bu hamur esasında delignifikasyon açısından ekonomik ölçütlerde kolay ağartılabilen hamur özelliklerini karşılarsa da hamur viskozitesi ve verim değerleri biraz düşük bulunmuştur. Bunun olası nedeni pişirmede kullanılan fıstık çamı odunu yongalarının uzun süre hava kurusu halde kalmış olmasına ve bu hali ile pişirmede kullanılması durumunda yaşanan penetrasyon zorluğu ve pişirmede daha şiddetli koşulların kullanılma zorunluluğundan kaynaklanmıştır.

4.2. Fıstık Çamı Kraft Hamurunun Oksijen Delignifikasyonu Üzerine Kiraz Balsamı İlavesinin Etkisi

Hemiselülozik yapı gösteren ancak polimerleşme derecesi daha düşük olan bazı doğal balsamların oksijen delignifikasyonu reaksiyon ortamında radikal öldürücü etki göstererek seçiciliği artırdığı önceki çalışmalarda ortaya çıkarılmıştır. Açık bir şekilde galaktomannan yapısı gösteren guar balsamı katkısı ile uygulanan oksijen delignifikasyonu ile reaksiyonun seçiciliği üzerinde dikkate değer bir iyileşme tespit edilmiştir. Benzeri durum erik balsamı ile de elde edilmiştir (Van Heiningen vd., 2003; Peşman, 2005).

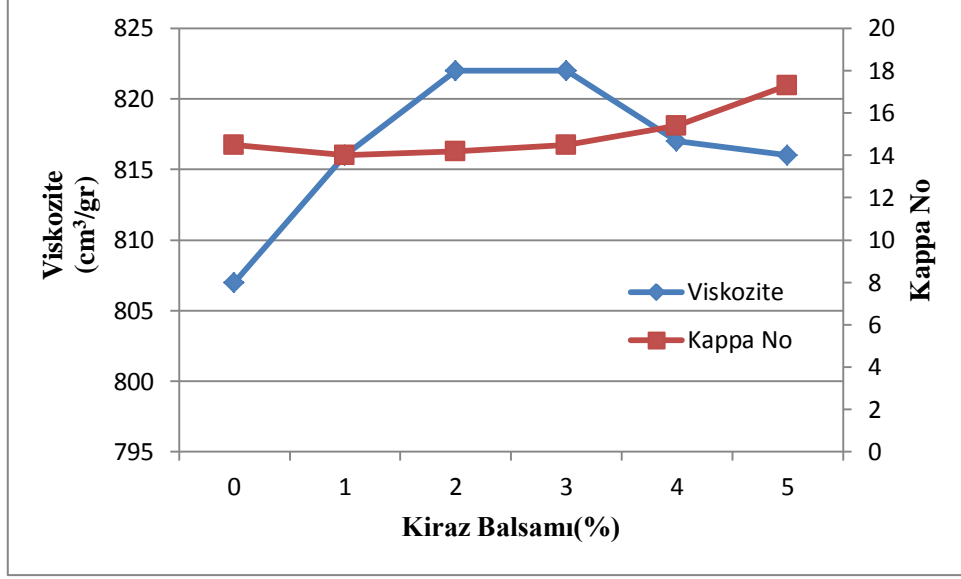
Ülkemizde yaygın plantasyonu yapılan kiraz ağacından salgılanan balsamın benzer bir radikal öldürücü mekanizmaya sahip olup olmadığını belirlemek için yapılan bu çalışmada guar balsamına göre daha farklı bir bileşen sergileyen ve özellikle pentozan şekerleri açısından zengin olan kiraz balsamının oksijen delignifikasyonunda reaksiyon seçiciliğini ne ölçüde artırdığı araştırılmıştır.

Kiraz ağacından elde edilen balsamın suda çözündürülmesi ile hazırlanan süspansiyonun, oksijen delignifikasyonu ortamına % 1, % 2, % 3, % 4 ve % 5 oranlarında ilave edilerek gerçekleştirilen oksijen delignifikasyonu deneyleri ile elde edilen hamurların özelliklerine ait veriler bulgular bölümünde Tablo 7’de verilmiştir. Bu bölümde kiraz balsamının hamurun kappa numarası, viskozitesi ve verimi üzerine etkileri aşağıdaki başlıklar altında irdelenmiştir.

4.2.1. Oksijen Delignifikasyonu Reaksiyon Ortamına Kiraz Balsamı İlavesinin Hamurun Viskozitesi ve Kappa Numarasına Etkisi

Şekil 14’te oksijen delignifikasyonu reaksiyon ortamına ilave edilen kiraz balsamı oranının oksijen delignifikasyonu sonrası hamurun kappa numarası ve viskozitesi üzerine gerçekleştirdiği etki görülmektedir. Grafik incelendiğinde kappa numarasında kontrole göre % 3 oranına kadar önemli bir değişiklik gerçekleşmezken bu sınırın üzerinde kappa numarasının artmaya başladığı görülmektedir.

Bu çalışmada oksijen delignifikasyonu ortamına kiraz balsamı ilavesinin temel amacı delignifikasyon artışından ziyade viskoziteyi korumaktır. Kaldı ki şeker bazlı polimerlerin kullanıldığı çalışmalarda delignifikasyon artışından ziyade viskozite üzerindeki koruyucu etki ön planda tutulmuştur. Bu çalışma ile elde edilen bulgular Van Heiningen vd. tarafından guar balsamıyla yapılan çalışma ile büyük paralellik göstermiş olup oksijen delignifikasyonu reaksiyon ortamına aşırı balsam ilavesiyle delignifikasyon olumsuz etkilenmiştir. Bunun nedeni, hemiselülozik yapıdaki balsamın gereğinden fazla miktarda ortamda bulunmasının lif yüzeyindeki mini boşlukları (porları) tıkayarak difüzyonu önlemesi ve oksijen delignifikasyonunu engellemesine bağlanmıştır (Van Heiningen vd., 2003, Peşman, 2005 ve Gümüşkaya vd., 2011).



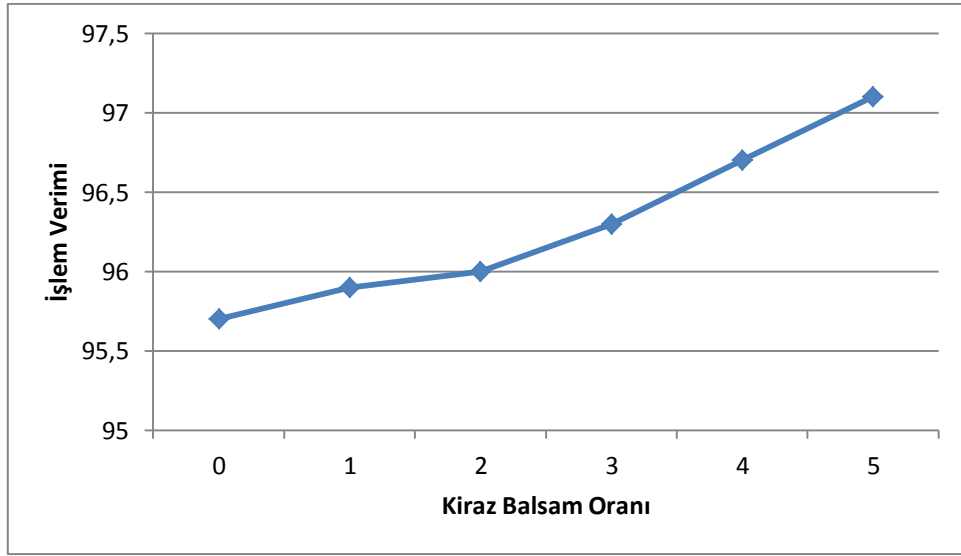
Şekil 14. Oksijen delignifikasyonunda kiraz balsamı ilavesinin hamurun viskozitesi ve kappa numarası üzerinde gösterdiği değişim

Şekil 14 incelendiğinde % 2 oranına kadar hamur viskozitesinde %1,7 oranında bir viskozite iyileşmesi sağlamış olup bu sınırın ötesinde viskozite artışının durakladığı ve özellikle %3'ün üzerinde azalmaya başladığı görülmektedir. Kaldı ki %2 oranının ötesinde bir balsam ilavesi viskoziteyi iyileştirmedeği gibi lignin ayrılması üzerine de olumsuz etki yapmaktadır. Absorbe olabilen bir polimer olarak guar balsamının oksijen delignifikasyonu ortamına ilave edildiği bir çalışmada reaksiyon seçiciliğinin %2 guar ilavesine kadar doğrusal olarak arttığı ve %5'lere yakın oranda bir viskozite iyileşmesi sağladığı belirlenmiştir (Van Heiningen vd., 2003). Bu çalışmada elde edilen bulgular, guar balsamının etkisine benzer olarak delignifikasyondan ziyade viskozite artışı sağladığı ve Van Heiningen vd. nin elde ettiği sonuçlarla büyük oranda tutarlılık gösterdiği belirlenmiştir. Bu nedenle oksijen delignifikasyonu açısından en uygun kiraz balsamı ilavesi %2 olarak belirlenmiştir.

Ancak bu çalışmada guar'a göre kiraz balsamının viskozite iyileştirme özelliği daha zayıf bulunmuş olup bunun nedeni kiraz balsamındaki bileşim farkına bağlanmıştır. Çünkü guar balsamı daha ziyade galaktomannan esaslı hemiselülozik bileşenlerden oluşurken kiraz balsamı bileşiminde de galaktomannan bulunmakla birlikte, balsam yapısının %65'i arabinoz ve ksiloz gibi pentozanica zengin monomerik şeker yapılarından oluşmaktadır (Butler vd., 1931). Bu bilgilere dayanılarak radikal öldürücü mekanizmaya daha ziyade heksozan türü hemiselülozik yapıların katkıda bulunduğunu söylemek mümkündür.

4.2.2. Oksijen Delignifikasyonu Reaksiyon Ortamına Kiraz Balsamı İlavesinin İşlem Verimine Etkisi

Kiraz balsamı ilavesine bağlı hamur verimi üzerindeki değişim Şekil 15'ten görüleceği üzere oldukça sınırlıdır. Kiraz balsamı oranının artmasına bağlı olarak hamur veriminde ılımlı bir artışın olduğu gözükmemektedir. Bu artışı hemiselüloz stabilizasyonu, kappa numarasının artmasına bağlı hamurda daha fazla lignin kalması veya daha fazla balsam kullanımına bağlı olarak bir kısım balsamın hamurda kalması ile açıklamak mümkündür. Kiraz balsamının hamur üzerine absorbe olması ve yıkama aşamasında uzaklaştırılmasındaki zorluk hamur veriminin daha sağlıklı belirlenmesini zorlaştırmıştır.



Şekil 15. Oksijen delignifikasyonunda kullanılan kiraz balsamının hamurun işlem verimi üzerinde gösterdiği değişim

4.3. Fıstık Çamı Kraft Hamurunun Oksijen Delignifikasyonunda Kiraz Balsamı ve Peroksit İlavesinin Hamur Özelliklerine Birlikte Etkisinin İrdelenmesi

Hidrojen peroksit gerek kendi başına gerekse diğer katkı maddeleriyle birlikte kullanıldığında renk açıcı ve lignin yapısını bozunduran bir oksitleyici olarak bilinmektedir. Bu amaçla kağıt hamurunun TCF (klor ve klor bileşikleri kullanılmayan ağartma) tekniği ile ağartılmasında yaygın bir kullanım yeri bulmuştur.

Bir katkı maddesi olarak hidrojen peroksitin oksijen delignifikasyonu ortamına ilavesi üzerinde yapılan çalışmalarda peroksitin delignifikasyonu arttırmanın yanında az da

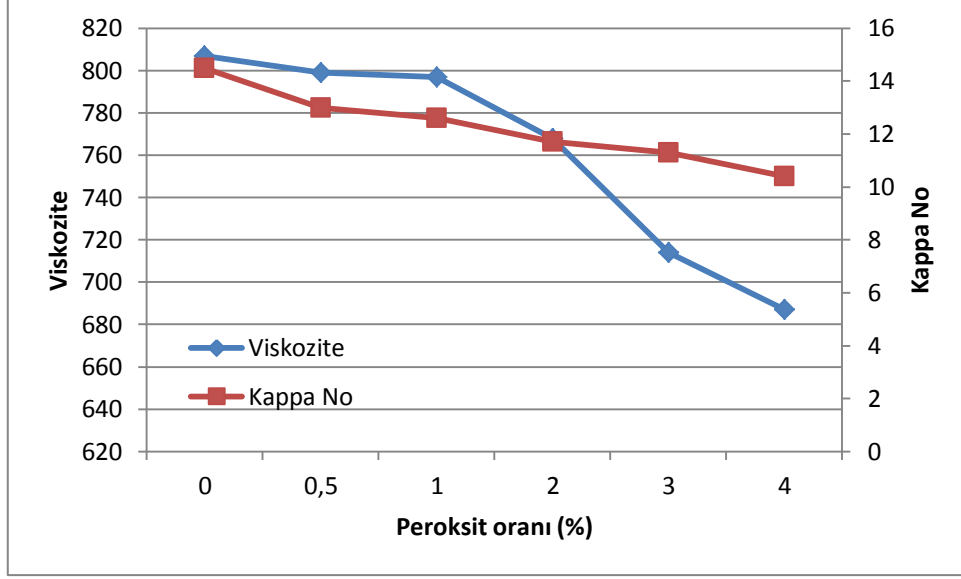
olsa hamur viskozitesi üzerinde koruyucu bir etkisi belirlenmiştir. Bu etki daha ziyade lignini oksitleyici etki gösteren perhidroksil iyonlarının ortamdaki artışından ve zararlı hidroksonyum iyonlarının azalmasından kaynaklanmaktadır. Bu çalışmada ayrıca kiraz balsamının radikal öldürücü etkisi ile peroksidin yol açtığı daha şiddetli oksidatif ortamın kombine edilmesiyle seçicilik korunarak delignifikasyonun artırılması amaçlanmıştır.

Bu amaçla oksijen delignifikasyonu ortamına daha önce en uygun olarak belirlenen %2 kiraz balsamı oranı sabit tutularak % 0,5, % 1, % 2, % 3 ve % 4 oranında hidrojen peroksit ilave edilerek oksijen delignifikasyon etkisi güçlendirilmiştir. Konu ile ilgili elde edilen veriler bulgular başlığı altında Tablo 8’de gösterilmiştir.

Aşağıda oksijen delignifikasyonunda reaksiyon ortamına ilave edilen kiraz balsamı ve peroksidin hamur özelliklerine etkisi irdelenmiştir.

4.3.1. Oksijen Delignifikasyonu Reaksiyon Ortamına Kiraz Balsamı ve Peroksit İlavesinin Hamur Viskozitesi ve Kappa Numarası Üzerine Etkisi

Şekil 16’da oksijen delignifikasyonu ortamına ilave edilen hidrojen peroksit oranının, hamurun kappa numarası ve viskozitesi üzerine gerçekleştirdiği etki görülmektedir. Şekilden açıkça görüldüğü gibi kiraz balsamı katkılı oksijen delignifikasyonu ortamına ilave edilen hidrojen peroksidin hamurun kappa numarasında hissedilebilir bir azalmaya neden olmaktadır.



Şekil 16. Oksijen delignifikasyonu reaksiyon ortamına ilave edilen kiraz balsamı ve hidrojen peroksidin hamurun viskozitesi ve kappa numarası üzerine gösterdiği değişim

Grafikte ayrıca hidrojen peroksit ilavesinin hamurun viskozite değerinde azalmaya da neden olduğu görülmektedir. Bu başlık altında uygulanan oksijen delignifikasyonu daha önce en uygun miktar olarak belirlenen %2 kiraz balsamı içeren çözeltiliye belirli miktarlarda peroksit takviyesi yapılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bulgular, Parthasarathy vd. 1990 ve Peşman, 2006 tarafından yapılan çalışmalardaki %0,5 hidrojen peroksit ilavesiyle elde edilen sırasıyla %20 ve %3 civarındaki viskozite artışına erişilememiştir. Ancak bu çalışmada elde edilen veriler, kiraz balsamı ve peroksitin hamur viskozitesi üzerine ciddi kayıba yol açmaksızın %1 peroksit takviyesinin mümkün olabileceği ve sonuçta hamur viskozitesinde yalnızca %3'lük bir kayıpla %11 lik dikkate değer bir ek delignifikasyon sağlaması bakımından önem arz etmektedir. Diğer çalışmalarda delignifikasyon viskozite kaybı olmadan elde edilen delignifikasyon artışı %3–4 arasında kalmıştır ki bunu kiraz balsamı ve peroksit birlikteliğinin olumlu etkisine bağlamak mümkündür.

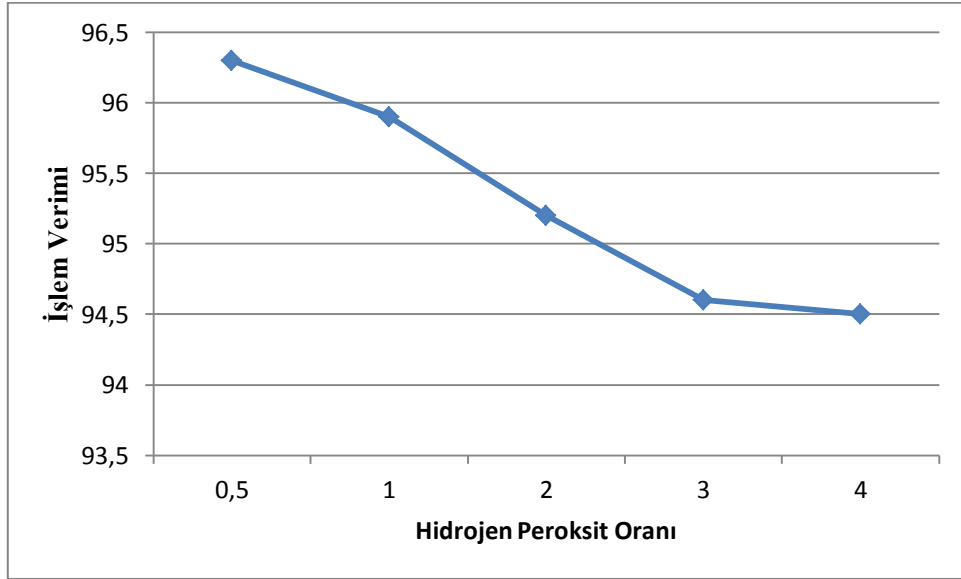
Konu ile ilgili yapılan çalışmalarda hidrojen peroksit takviyeli oksijen delignifikasyonunda oluşan hidroperoksit anyonlarının delignifikasyona önemli bir etkisinin olduğu vurgulanmıştır. Bunun yanında ortamdaki hidrojen peroksidin bozunması ile hidroperoksil ve hidroksil radikalleri de oluşmaktadır. Bu radikaller her türlü organik yapıya atakta bulunabilecek yetenektedir. Dolayısı ile reaksiyon ortamına fazla miktarda

peroksit ilavesiyle bu radikallerin daha yüksek konsantrasyonda oluşmaları halinde polisakkarit fraksiyonunu ve özellikle selülozu okside etmesi kaçınılmazdır (Parthasarathy, 1990; Peşman, 2005).

Ağartma aşamasında amaç en az viskozite kaybı ile en fazla lignini hamurdan uzaklaştırmak olduğu için bu çalışmada %2 kiraz balsamı ile stabilize edilmiş oksijen delignifikasyonu için takviye olarak %1 peroksit kullanımını en uygun ilave oranı olarak seçilebilir.

4.3.2. Oksijen Delignifikasyonu Reaksiyon Ortamına Kiraz Balsamı ve Peroksit İlavesinin İşlem Verimine Etkisi

Şekil 17'de oksijen delignifikasyonu reaksiyon ortamına ilave edilen hidrojen peroksitin hamur verimi üzerindeki etkisi gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde verimin peroksit kullanım oranının artmasıyla azaldığını görülmektedir.



Şekil 17. Oksijen delignifikasyon reaksiyon ortamına ilave edilen hidrojen peroksitin işlem verimi üzerine etkisi

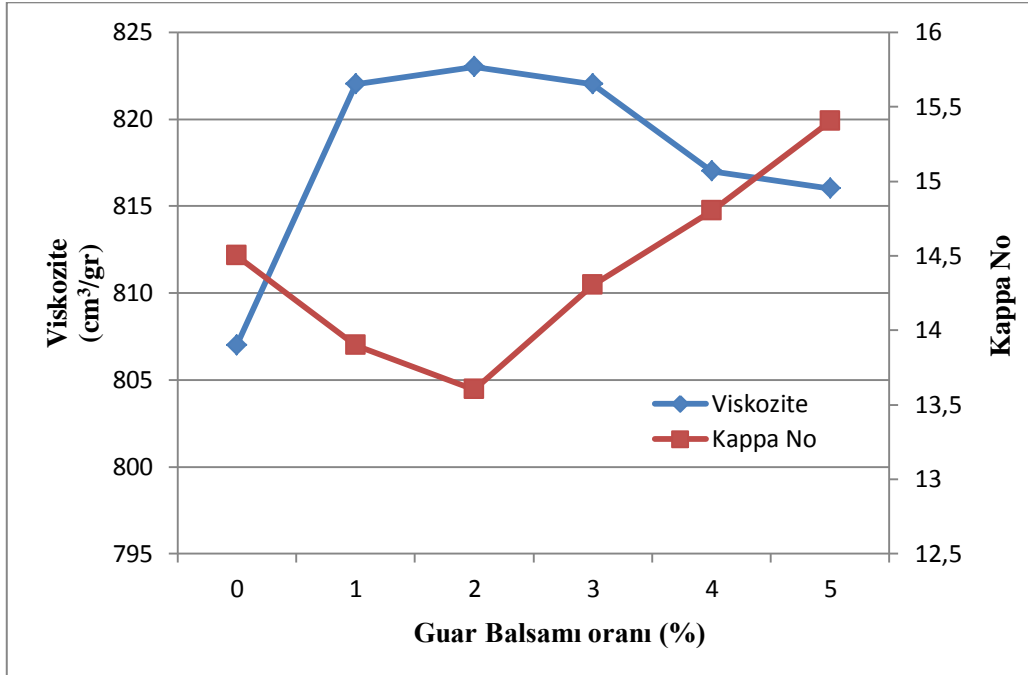
Bu sonuçtan hareketle hidrojen peroksit oranının artışıyla daha oksidatif hale gelen reaksiyon ortamında yalnızca lignini değil aynı zamanda polisakkaritlerin de bozunduğu ve bir kısmının hamurdan uzaklaştığını söylemek mümkündür. Aynı sonuç erik zıncığı ile yapılan çalışma sonucunda da teyit edilmiştir (Peşman, 2005).

4.4. Fıstık Çamı Kraft Hamurunun Oksijen Delignifikasyonu Ortamına İlave Edilen Guar Balsamının Hamur Özelliklerine Etkisinin İrdelenmesi

Bu çalışmada kiraz balsamı ile elde edilen sonucu guar balsamı ile mukayese edebilmek için fıstık çamı kraft hamurunun oksijen delignifikasyonu çözültisine guar balsamı ilave edilerek de bir seri deney yapılmıştır. Aşağıdaki başlıklar altında bu deneylerden elde edilen verilerin irdelenmesi yapılmıştır.

4.4.1. Oksijen Delignifikasyonu Reaksiyon Ortamına Guar Balsamı İlavesinin Hamur Viskozitesi ve Kappa Numarası Üzerine Etkisi

Şekil 18'de oksijen delignifikasyonu çözültisine guar balsamı ilave edilerek gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen hamurların kappa numarası ve viskozitesinde balsam ilavesine bağlı olarak meydana gelen değişim gösterilmiştir.



Şekil 18. Oksijen delignifikasyonu ortamına ilave edilen guar balsamının hamurun kappa numarası ve viskozitesi üzerindeki değişimi

Hemiselülozik bir yapı gösteren guar balsamının radikal öldürücü bir fonksiyonunun olduğu ve oksijen delignifikasyonu ortamına ilave edilmesi halinde hamurun kappa numarası üzerinde dikkate değer bir etki yapmamakla birlikte hamurun polisakkarit

fraksiyonunu oksidasyona karşı koruduğu ve hamur viskozitesini artırdığı daha önce yapılan bir çalışmada ortaya çıkarılmıştır. Bu çalışmada kappa numarası 26,8; viskozitesi 1188 cm³/g olan çam kraft hamuru kullanılmış olup oksijen delignifikasyonu metal iyonu kontrolü yapıldıktan sonra uygulanmıştır. Çalışma sonucunda reaksiyon ortamına yalnızca %2 oranında guar balsamı ilavesiyle reaksiyonun seçiciliğinde dikkate değer bir artışın olduğu belirlenmiştir (Van Heiningen vd., 2002).

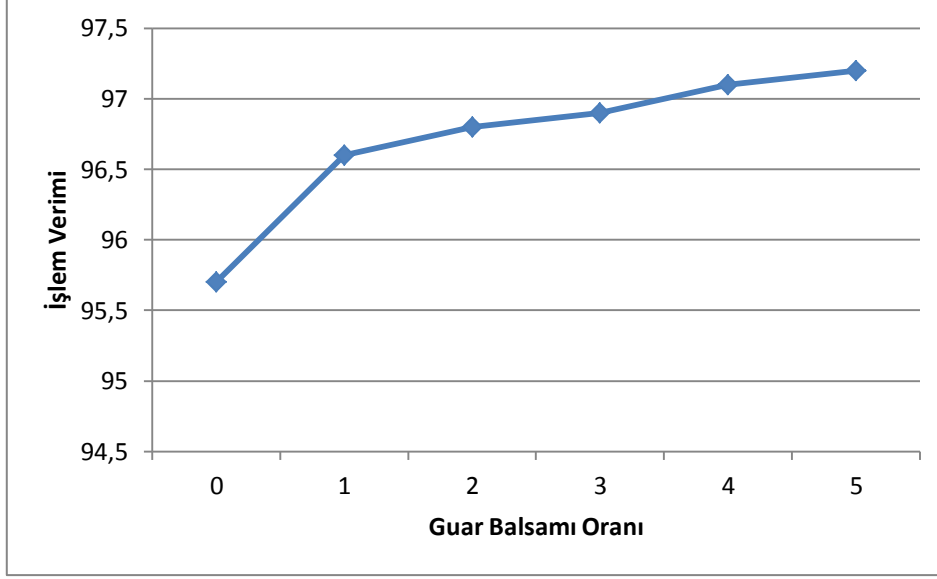
Bu çalışmada kullanılan hamur Heiningen vd.'nin çalışmasında kullanılanlara göre daha yüksek kappa numaralı ve daha düşük viskoziteli bir hamurdur. Ancak oksijen delignifikasyonu ortamına hamura oranla %3'e kadar ilave edilen guar balsamının literatür bilgilerine benzer şekilde hamurun hamur viskozitesi üzerinde koruyucu bir etki gösterdiği ve sonuçta viskozitede %2 civarında artış sağladığı bu çalışma ile de kanıtlanmıştır.

Oksijen delignifikasyonu ortamına ilave edilen guar balsamı ve kiraz balsamının viskozite korunumu üzerinde benzer bir reaksiyon etkisine sahip olduğu anlaşılmıştır. Ancak Şekil 14 ve Şekil 18 birlikte incelendiğinde guar balsamının delignifikasyon üzerine de olumlu bir katkısının olduğu gözükmektedir. Bunun muhtemel nedeni olarak, guar balsamını oluşturan şeker momomerlerinin türünün ve içerdiği polimerlerin DP'sinin kiraz balsamından farklılık göstermesinden kaynaklanmış olacağı ifade edilebilir. Çünkü lif yüzeyindeki porların kapatılması üzerine absorbe edilen balsamın büyük etkisinin olacağı açıktır.

Oksijen delignifikasyonunda gerek en fazla viskozite artışının elde edildiği, gerekse en düşük kappa numarasının belirlendiği nokta olan %2 guar kullanımı en uygun ilave oranı olarak kabul edilebilir.

4.4.2. Oksijen Delignifikasyonu Reaksiyon Ortamına Guar Balsamı İlavesinin İşlem Verimi Üzerine Etkisi

Şekil 19'da oksijen delignifikasyonu ortamına guar balsamı ilavesinin işlem verimi üzerine etkisi gösterilmiştir. Grafikten görüleceği üzere oksijen delignifikasyonu ortamına artan oranda guar balsamı ilave edimesinin işlem verimi üzerinde olumlu etki yaptığı görülmektedir. Bu etki Şekil 15'te gösterilen kiraz balsamının etkisine yakın bir trende sahiptir. Dolayısıyla kiraz balsamı ve guar balsamının radikal öldürücü katkı maddesi olarak benzer bir reaksiyon mekanizması gösterdiği ve birbirinin yerine kullanılabileceğini ifade etmek mümkündür.



Şekil 19. Oksijen delignifikasyon reaksiyon ortamına ilave edilen guar balsamının işlem verimi üzerinde gösterdiği değişim

4.5. Fıstık Çamı Kraft Hamurunun Oksijen Delignifikasyonunun Geliştirilmesinde En Uygun Koşulların Belirlenmesi

Fıstık çamı kraft hamurunun ağartılmasının kolaylığı ve ağartmada kullanılan kimyasal madde tüketimini azaltmak açısından oksijen delignifikasyonu ortamına ilave edilen katkı maddelerinin hamurun viskozitesi ve delignifikasyonu üzerindeki değişim oranı Tablo 19'da gösterilmiştir.

Tablo 19. Fıstık çamı kraft hamurunun oksijen delignifikasyonunun geliştirilmesinde kullanılan katkı maddelerinin en uygun miktarları ve delignifikasyon değişimi

Hamur Türleri	Alkali Oranı	Kiraz Balsamı	Peroksit Oranı	Guar Balsamı	Viskozite Değişimi	Delignifikasyon Değişimi
OD	%3	--	--	--	--	--
OD/K	%3	%2	--	--	+ %1,86	+ %2,06
OD/G	%3	--	--	%2	+ %1,98	+ %6,21
OD/K/P	%3	%2	%1	--	- %1,36	+ %13,10

Tablodaki hesaplamalarda, daha önce ayrı başlıklar altında irdelenen ve katkı maddeleri miktarının reaksiyonun seçiciliği (en yüksek viskozite düzeyinde veya minimum

viskozite kaybı ile en yüksek lignin uzaklaştırıldığı nokta) üzerine en olumlu sonuçları veren değerler kullanılıp uygulanan oksijen delignifikasyonu deneyleri sonucunda elde edilen hamur özellikleri dikkate alınmıştır.

Tablo 19'a göre oksijen delignifikasyonu reaksiyon ortamında radikal öldürücü olarak rol yapan kiraz balsamı ve guar balsamının her ikisi de hem delignifikasyon hem de viskozite korunumu üzerine olumlu etki yapmaktadır. Delignifikasyon açısından guar balsamı daha olumlu bir etkiye sahiptir. Diğer taraftan kiraz balsamı katkısıyla stabilize edilen reaksiyon ortamına yalnızca %1 oranında peroksit ilavesiyle geleneksel oksijen delignifikasyonuna göre %1,36 oranında bir kayıpla %13,10 delignifikasyon artışı sağlanmıştır. Böylece fıstık çamı kraft hamurunun geleneksel oksijen delignifikasyonu ile elde edilen %54,8 delignifikasyon derecesi oksijen delignifikasyonu reaksiyon ortamına kiraz balsamı ve peroksit katkısıyla %60,7'ye kadar çıkarılmıştır. Bunun anlamı kiraz balsamı ve peroksit katkılı oksijen delignifikasyonu işlemiyle ciddi bir viskozite kaybı olmaksızın daha düşük kappa numaralı hamur üretilmesi nedeniyle takip eden esas ağartma aşamasında hamurun kappa numarasına göre hesaplanan ağartma maddesi tüketiminin azaltılabilecek olmasıdır. Böylece hem ağartma masrafları düşecek hem de ağartma atık sularına daha az miktarda zehirli klorlu organik bileşikler karışacaktır.

İğne yapraklı ağaç odunu yongasından üretilen ağartılabilir özellikteki kraft hamurunun endüstriyel ölçekte, orta hamur kesafetinde tek kademeli oksijen delignifikasyonu ile erişilen lignin uzaklaştırma (delignifikasyon) derecesi %35–50 arasında değişmektedir. (Gullichsen vd., 1999). Ancak yine de bu işlem pişirme ile düşük kappa numaralı hamur üretimine (extending delignification) göre daha seçici bir uygulamadır (Bajpai vd., 2005). Bu bağlamda fıstık çamı kraft hamurunun laboratuvar koşullarında orta kesafette tek kademeli oksijen delignifikasyonu ile hamurun kappa numarasının 32,1'den 14,5'e indirilmesi, %54,8 delignifikasyon derecesine karşılık gelmektedir. Bu veri oksijen delignifikasyonunun agresif reaksiyon ortamında yapıldığına işaret etmektedir.

Gerçekten de bu çalışma kapsamında yapılan oksijen delignifikasyonu deneylerinde esas alınan en uygun alkali oran %3 olup bu oran ağartılabilir özellikteki iğne yapraklı ağaç kraft hamuru için yapılan endüstriyel oksijen delignifikasyonunda kullanılan oranın (%2-2,5 NaOH) üzerindedir (Sixta, 1996). Delignifikasyon oranının kiraz balsamı ve peroksit takviyesi ile hamur viskozitesinde ciddi bir kayıp olmaksızın %57,6 düzeyine çıkarılması önemli bir avantaj olarak ifade edilebilir.

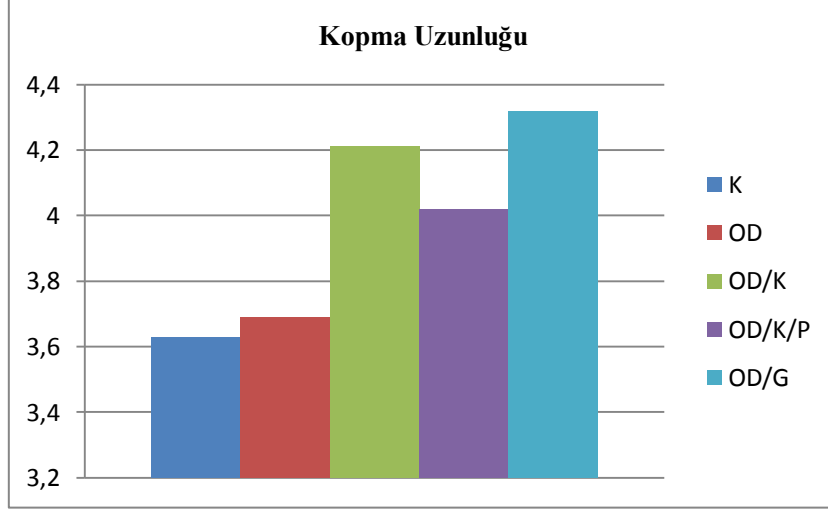
4.6. Fıstık Çamı Kraft Hamurlarına Uygulanan Oksijen Delignifikasyonu ile Elde Edilen Hamurların 50 SR⁰'sindeki Fiziksel ve Optik Özelliklerinin İrdelenmesi

Kraft yöntemiyle elde edilen fıstık çamı hamurlarına, koşulları daha önceki başlık altında irdelenen ve belirlenen işlem değişkenleri uygulanarak elde edilen geleneksel oksijen delignifikasyonu (OD), kiraz balsamı ilaveli oksijen delignifikasyonu (OD/K), kiraz balsamı ve peroksit katkılı oksijen delignifikasyonu (OD/K/P) ve guar balsamı ilaveli oksijen delignifikasyonu (OD/G) hamurlarından yapılan deney kağıtları için önemli fiziksel ve optik özelliklerin birbiriyle karşılaştırılması için çoğu literatürde standart bir değer olarak kabul edilen 50 SR⁰ serbestlik derecesi esas alınmış, bu serbestlik derecesine karşılık gelen önemli fiziksel ve optik özellikler enterpolasyon yoluyla hesaplanmış ve elde edilen bulgular Tablo 10'da gösterilmiştir.

Kağıdın en önemli mukavemet ve optik özellikleri olarak kabul edilen kopma uzunluğu, patlama indisi, yırtılma indisi ve parlaklık değerlerine, oksijen delignifikasyonunun uygulanış koşullarının etkisini araştırmak için yukarıda belirtilen 5 farklı grup kağıtlarına ait verilere basit varyans analizi uygulanmış, ayrıca basit varyans analizi sonuçlarına göre belirgin farkların bulunması durumunda da Newman- Keuls testi uygulanmıştır. Bu istatistik analizlere ait tablolar bulgular bölümünde Tablo 11-18'de verilmiştir. Aşağıda verilen alt başlıklar altında her bir mukavemet ve optik özellik için yapılan irdelemelere yer verilmiştir.

4.6.1. Oksijen Delignifikasyonunda Kullanılan Katkı Maddelerinin Kopma Uzunluğuna Etkisi

Deneme materyali olarak kullanılan kraft hamuru, geleneksel yöntemle ve farklı katkılarla daha önce belirlenen en uygun koşullarda gerçekleştirilen oksijen delignifikasyonu hamurlarının 50 SR⁰ serbestlik derecesinde dövüldükten sonra yapılan deney kağıtları üzerinde belirlenen kopma uzunluğuna ait bulgular Tablo 10'da, kopma uzunluğuna ait değerlerin ortalamasını gösteren diyagram Şekil 20'de ve gruplar arasındaki farklılığın önemli olup olmadığını belirlemek için uygulanan basit varyans analizi ve Newman- Keuls testi sonuçları Tablo 11 ve 12'de gösterilmiştir.

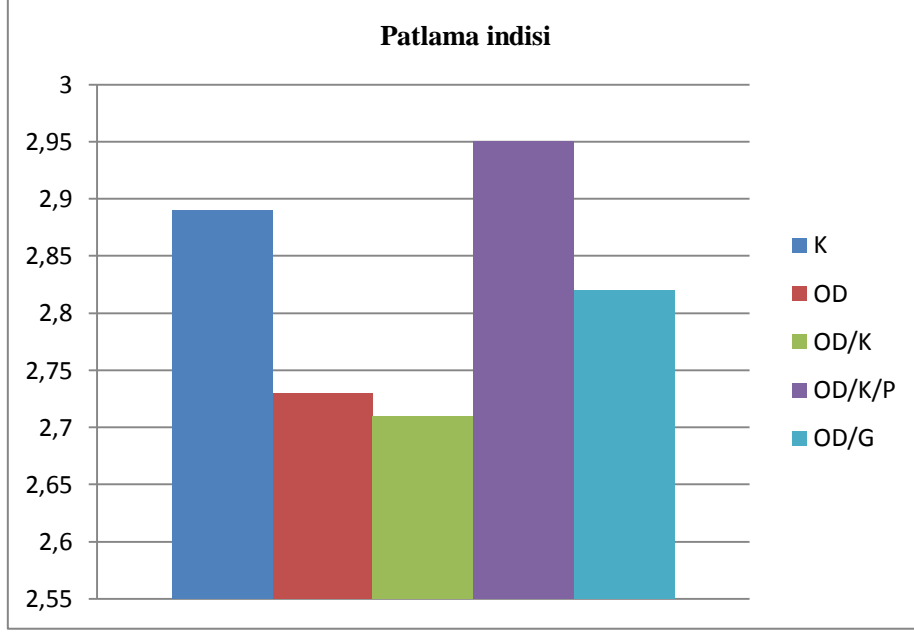


Şekil 20. Oksijen delignifikasyonu ortamına ilave edilen katkı maddelerinin deneme kağıtlarının kopma uzunluğuna etkisi

Tablo 11'e göre kopma uzunluğu açısından gruplar arasında belirgin bir farklılığın olduğu gözükmemektedir. Newman- Keuls testi sonucunda kiraz ve guar balsamı ilavesiyle elde edilen OD/K, OD/G hamurundan yapılan kağıtların en yüksek kopma direnci değerini verdiği ve bu değerlerin kraft kontrol hamuru (K) ve geleneksel oksijen delignifikasyonu (OD) ile elde edilen hamurdan yapılan kağıtlara göre kopma uzunluğu açısından oluşturduğu farkın %5 önem düzeyinde istatistiksel açıdan anlamlı olduğu belirlenmiştir. Şekil 20'den de açıkça görüldüğü gibi özellikle balsam ilavesiyle yapılan oksijen delignifikasyonu ile viskozite korunarak hamurdan daha fazla lignin uzaklaştırıldığından liflerin bağlanma dirençleri iyileşmekte ve sonuçta kopma direnci arttığı anlaşılmıştır.

4.6.2. Oksijen Delignifikasyonunda Kullanılan Katkı Maddelerinin Patlama İndisine Etkisi

Deneme materyali olarak kullanılan kraft hamuru ve farklı katkılarla daha önce belirlenen en uygun koşullarda gerçekleştirilen oksijen delignifikasyonu hamurlarının 50 SR⁰ serbestlik derecesinde dövüldükten sonra yapılan deney kağıtları üzerinde belirlenen patlama indisine ait bulgular Tablo 10'da, gruplar arasında ortalama patlama indisindeki değişimi ise Şekil 21'de gösterilmiştir. Gruplar arasındaki farklılığın önemli olup olmadığını belirlemek için uygulanan basit varyans analizi ve Newman- Keuls testi sonuçları Tablo 13 ve 14'te verilmiştir.



Şekil 21. Oksijen delignifikasyonu ortamına ilave edilen katkı maddelerinin deneme kağıtlarının patlama indisine etkisi

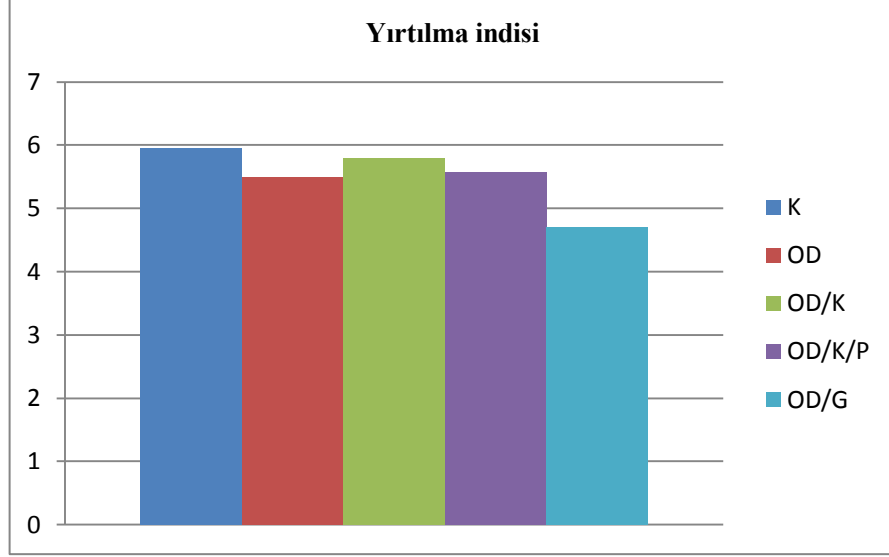
İstatistiksel analizler sonucunda gruplar arasında %5 önem düzeyinde önemli bir farkın olmadığı dolayısıyla delignifikasyon artışının kağıdın patlama indisi üzerinde baskın bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır.

4.6.3. Oksijen Delignifikasyonunda Kullanılan Katkı Maddelerinin Yırtılma İndisine Etkisi

Deneme materyali olarak kullanılan kraft hamuru ve farklı katkılarla daha önce belirlenen en uygun koşullarda uygulanan oksijen delignifikasyonu hamurlarının 50 SR⁰ serbestlik derecesinde dövüldükten sonra yapılan deney kağıtları üzerinde belirlenen yırtılma indisine ait bulgular Tablo 10'da, gruplar arasında ortalama patlama indisindeki değişimi ise Şekil 22'de gösterilmiştir. Gruplar arasındaki farklılığın önemli olup olmadığını belirlemek için uygulanan basit varyans analizi ve Newman-Keuls testi sonuçları Tablo 15 ve 16'da verilmiştir.

İstatistik analiz sonuçlarına göre gruplar arasında yırtılma indisi bakımından %5 önem düzeyi için belirgin bir farkın olduğu belirlenmiştir. En yüksek yırtılma indisi 5,95 mN.m²/g değeri oksijen delignifikasyonu uygulanmamış kraft kontrol hamurunda (K)

belirlenirken, en düşük yırtılma indisi değeri ise 4,71 mN.m²/g değeri ile guar balsamı ilaveli oksijen delignifikasyonu ile elde edilen hamurun kağıdında belirlenmiştir.



Şekil 22. Oksijen delignifikasyonu ortamına ilave edilen katkı maddelerinin deneme kağıtlarının yırtılma indisine etkisi

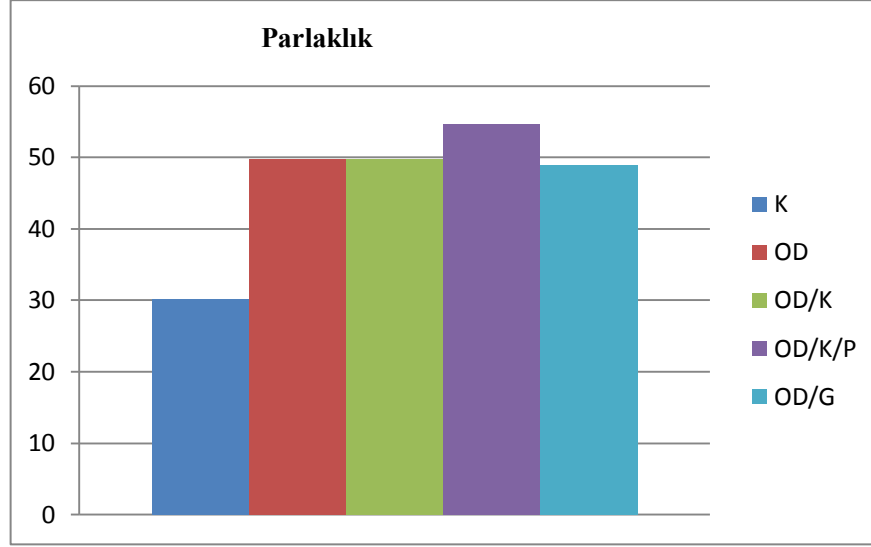
En yüksek değerlerin kraft kontrol hamurundan yapılan kağıtlarda elde edilmiş olmasının esas nedeni bu hamurun yüksek viskozite değerine sahip olmasına bağlanabilir. Çünkü hamur viskozitesi ile bu hamurdan yapılan kağıtların yırtılma direnci arasında düzgün bir ilişki bulunmaktadır (Bostancı, 1987).

4.6.4. Oksijen Delignifikasyonunda Kullanılan Katkı Maddelerinin Parlaklık Değerine Etkisi

Kraft kontrol hamuru ve farklı katkılarla daha önce belirlenen en uygun koşullarda gerçekleştirilen oksijen delignifikasyonu hamurlarının 50 SR⁰ serbestlik derecesinde dövüldükten sonra yapılan deney kağıtları üzerinde belirlenen parlaklık değerine ait bulgular Tablo 10'da, parlaklığa ait değerlerin ortalamasını gösteren diyagram Şekil 23'te ve gruplar arasındaki farklılığın önemli olup olmadığını belirlemek için uygulanan basit varyans analizi ve Newman-Keuls testi sonuçları Tablo 17 ve 18'de gösterilmiştir.

Optik özelliklerinden parlaklık değerlerine ait basit varyans analizine ait bulgular değerlendirildiğinde, gruplar arasında %5 önem düzeyinde belirgin bir farkın olduğu

belirlenmiştir. Newman- Keuls testi sonuçlarına göre, homojenlik gruplarına açısından parlaklık değeri en yüksek olan hamur OD/K/P hamuru iken en düşük hamur kraft kontrol (K) hamurudur.



Şekil 23. Oksijen delignifikasyonu ortamına ilave edilen katkı maddelerinin deneme kağıtlarının parlaklığına etkisi

Oksijen delignifikasyonunun uygulanmasındaki esas nedeni ağartılması kolay bir hamur elde etmek amacıyla hamurdaki kalıntı lignin oranını düşürmektir. Bir diğer ifade ile oksijen delignifikasyonu pişirme işleminin devamı gibidir. Ancak reaksiyon ortamında peroksit ve perhidroksil gruplarının oluşması bu grupların hamurdaki kalıntı lignin yapısını oksitleyerek rengini açması bu işlemin aynı zamanda bir ağartma kademesi gibi etkisi olduğunu da göstermiştir. Oksijen delignifikasyonu hammadde, pişirme teknolojisi ve kalıntı lignin oranına göre değişmek koşuluyla %15-20 ISO kadar parlaklık artışı sağlamaktadır (Kırcı, 2002; Gullichsen, 1999; Lindholm, 1993).

Bu çalışma ile fıstık çamı kraft hamuruna uygulanan guar balsamı katkılı oksijen delignifikasyonu ile %18,4 ISO; geleneksel oksijen delignifikasyonu ve kiraz balsamı ilaveli oksijen delignifikasyonu ile %19,7 ISO ve kiraz balsamı ve peroksit takviyeli oksijen delignifikasyonu ile %24,6 ISO kadar bir parlaklık artışı elde edilmiştir. En yüksek parlaklık artışının kiraz balsamı ve peroksit katkılı oksijen delignifikasyonu ile elde edilen hamurda belirlenmesi bu hamurun aynı zamanda en yüksek delignifikasyona sahip olmasına bağlanmıştır.

5. SONUÇLAR

Bu çalışma kapsamında fıstık çamı (*Pinus pinea L.*) odunu yongasından elde edilen kraft hamurunun geleneksel tek kademeli oksijen delignifikasyonu uygulamasının seçiciliğini artırmak amacıyla reaksiyon ortamına katkı maddesi olarak şeker bazlı doğal bir polimer olan kiraz balsamı kullanılmış, ayrıca peroksit takviyesiyle ciddi viskozite kayıpları olmadan delignifikasyonun artırılması hedeflenmiştir.

Elde edilen bulguların irdelenmesi ile erişilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde açıklanmıştır:

1. Çalışmada kullanılan deney materyali kağıt hamuru laboratuvar koşullarında elle hazırlanan fıstık çamı odun yongalarından kraft yöntemi ile üretilmiştir. Bu amaçla ağartılabilir özellikte kraft hamuru üretmek için en uygun koşulların tespiti için endüstriyel uygulamada iğne yapraklı ağaç odunu için kabul görmüş koşullar olan %18 aktif alkali oranı, %25 sülfidite yüzdesi, 170 °C işlem sıcaklığı, 4/1 çözelti-yonga oranı ve 90 dakika reaksiyon süresi sabit tutulup oksijen delignifikasyonu deneyleri için yeterli miktarda kraft hamuru elde edilmiştir. Bu koşulda üretilen hamur %46,8 verim, 32,1 birim kappa numarası ve 859,4 cm³/g değeri ile ağartılabilir vasıfta hamur özellikleri göstermiştir. Gerekli miktardaki hamuru üretmek için bu koşulda 8 adet pişirme yapılmış ve elde edilen hamurlar harmanlanmıştır.
2. Oksijen delignifikasyonu açısından en uygun koşulları belirlemek için, hamur kesafeti %12 sıcaklık 90 °C, süre 60 dakika oksijen basıncı 7 kg/cm² ve koruyucu olarak ilave edilen MgSO₄ oranı %1 olarak sabit tutulup, reaksiyon üzerine etkili faktör olan alkali oranı % 1-5 arasında değiştirilerek 5 adet deney yapıldı. Elde edilen hamurlara ait özellikler işlem seçiciliği açısından değerlendirilerek en uygun alkali oranı %3 olarak belirlendi. Bu koşullar altında uygulanan oksijen delignifikasyonu ile fıstık çamı kraft hamuru yalnızca % 6,1'lik bir viskozite kaybı ve % 54,8 delignifikasyon oranına erişilmiştir.
3. Klasik oksijen delignifikasyonu koşulları sabit tutulup reaksiyon ortamına % 1-5 arasında kiraz balsamı ilavesinin hamurun seçiciliğine etkisini görmek için yapılan çalışmalarda, %2 kiraz balsamı kullanımı ile geleneksel oksijen

delignifikasyonuna göre hamurdaki kalıntı lignini uzaklaştırmada %2,1 ve hamur viskozitesinde ise %1,9 iyileşme sağlanmıştır.

4. Benzer şekilde daha önceki çalışmalarda kullanılan guar balsamının reaksiyon ortamına ilavesi ile kiraz balsamının etkisine benzer sonuçlar alınmıştır. Ancak guar balsamının esas etkisinin delignifikasyon üzerine olduğu ve %6,2'lik bir delignifikasyon artışı sağladığı görülmüştür.
5. Geleneksel oksijen delignifikasyonunun lignin uzaklaştırma performansını artırmak için reaksiyon ortamına %2 kiraz balsamı ilavesinin ardından, Bu amaçla daha oksidatif bir reaksiyon ortamı oluşturmak için çözeltilere %0,5–4 arasında hidrojen peroksit ilave edilerek de bir seri deney yapılmıştır. Sonuçta ortama %1 peroksit ilave edildiğinde yalnızca %1,36'lık bir viskozite kaybına karşılık delignifikasyon %13,1 artırılabilir. Diğer ifade ile, geleneksel uygulamaya göre delignifikasyon derecesi % 54,8'den %60,7'ye çıkarılabilir.
6. Çalışma kapsamında ayrıca farklı katkı maddeleri ile elde edilen oksijen delignifikasyonu hamurlarından yapılan kağıtların bazı mukavemet ve optik özellikleri de birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak, klasik oksijen delignifikasyonunun kiraz balsamı ve peroksit ilavesiyle yapılam modifikasyonu en açık renkli hamurlar elde edilmiş olup hamurun parlaklık değeri %24,6'lık bir artışla 54,6 %ISO değerine erişmiştir.
7. Geleneksel oksijen delignifikasyonuna göre daha seçici bir reaksiyon elde etmek için reaksiyon ortamına radikal öldürücü olarak ilave edilen kiraz balsamı ve/veya daha oksidatif bir reaksiyon ortamı oluşturmak ve delignifikasyonu artırmak için ilave edilen hidrojen peroksit patlama direnci hariç diğer mukavemet özellikleri üzerine belirgin bir farka neden olmuştur. Ancak kiraz balsamı ve peroksit kombinasyonunun kopma uzunluğu, patlama ve yırtılma indisi üzerinde istatistiksel anlamda belirgin bir kayba yol açmadığı sonucuna varılmıştır.

6. ÖNERİLER

Bilindiği gibi kağıt hamurunun ağartılma öncesinde oksijen delignifikasyonuna tabi tutulması ile hamurdaki kalıntı ligninin %45-50'sinin uzaklaştırılmasını sağladığından gerek ağartmada kullanılacak kimyasal madde masraflarının azaltılması, gerekse ağartma sırasında ortaya çıkan atık sularda daha az klorlu organik madde oluşumunu sağlamaktadır. Oksijen delignifikasyonu aynı zamanda reaksiyon seçiciliği düşük bir uygulama olup %50 delignifikasyon derecesinin ötesinde, kuvvetli oksidatif ortamda hamurdaki polisakkarit (selüloz ve hemiselüloz) bileşenleri de bozunmaya uğramakta ve sonuç olarak hamur viskozitesi ve veriminde kabul edilemez kayıplar oluşmaktadır.

Son zamanlarda, oksijen delignifikasyonu işleminde reaksiyonun seçiciliğini artırmaya yönelik çalışmalarla delignifikasyon derecesinin %50'nin üzerine çıkarılması konusunda çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışma kiraz balsamının oksidatif ortamlarda radikal öldürücü özelliğinden yararlanarak oksijen delignifikasyonu ortamında meydana gelen zararlı radikallerin etkisizleştirilerek selüloz ve hemiselüloz üzerindeki zararlı reaksiyonların önlenmesi ve sonuçta hamur viskozitesi ve veriminin artırılması amaçlanmıştır. Ayrıca balsam katkısı ile polisakkaritler stabilize edildikten sonra reaksiyon ortamına peroksit ilavesi yapılarak oksidatif reaksiyon koşulları şiddetlendirilmiş ve delignifikasyon derecesinin artırılmasına da çalışılmıştır.

Çalışma sonucunda, yukarıda belirtilen her iki hedefe belirli bir başarı düzeyi ile erişilmiştir. Şeker bazlı polimer olarak gerek kiraz balsamı gerekse guar balsamı benzer etki gösterip %2 ye yakın bir viskozite korunumu sağlamış, reaksiyon ortamına yalnızca %1 peroksit ilave edildiğinde %1,3'lük viskozite kaybına karşılık %13 delignifikasyon artışı sağlanabilmiştir. Bu noktadan hareketle laboratuvar düzeyinde yakalanan performansın endüstriyel uygulama açısından uygulanabilmesi konusunda daha iyi karar verebilmek için aşağıda sıralanan konuların da yapılacak ardıl çalışmalarla aydınlatılmasına gerek bulunmaktadır:

1. Kiraz balsamı ve peroksit takviyesiyle elde edilen ilave delignifikasyonun kimyasal madde sarfiyatı ve uygulamaya adaptasyonu sırasında kurulum giderleri açısından, oksijen delignifikasyonunda performans artışı sağlayan bir diğer alternatif olan iki kademeli oksijen delignifikasyonu uygulaması ile

karşılaştırılmasına yönelik ek çalışmalara gerek bulunmaktadır. Bu kapsamda balsamın hazırlanış biçimi, reaksiyon ortamına ilavesindeki sıralama gibi konular daha ayrıntılı çalışılabilir.

2. Ara işlem kademesi olan veya olmayan iki kademeli oksijen delignifikasyonu uygulamalarında, her bir oksijen delignifikasyonunda balsam kullanımının delignifikasyon ve viskozite korunumu üzerine katkısı da ayrıca araştırılabilir.
3. Kiraz balsamının reaksiyon mekanizmasını açıklığa kavuşturmak ve viskozite korunum performansını iyileştirmek için balsamın sulu çözeltisinin hazırlanması sırasında alkali ve asidik uygulamalarla dispersiyon özelliklerinin ayarlanması, ayrıca radikal öldürücü özellikleri etkin olan şeker polimerlerinin elde edilmesi üzerinde çalışma yapılabilir. Daha ileri düzeyde, balsam bileşenlerinin ayrılması, rafine edilmesi ve oksijen delignifikasyonunda ayrı ayrı test edilmesi yanında, balsamın lif üzerinde tutunumunun iyileştirilmesi konuları da incelenebilir.
4. Endüstriyel uygulamada şeker bazlı polimer kullanımının atık su özelliklerine etkisi incelenmelidir. Bu sular fabrika içinde yıkama, seyreltme vb. gibi işlemlerde yeniden kullanılacaksa bu kademeler açısından da konunun değerlendirilmesi gerekmektedir. Bu kapsamda balsamın donanım (metal yüzeyler, elek, keçe ve silindirler) üzerinde birikmesi ve kopuk oluşumunu artırıp artırmaması gibi konular ele alınabilir.
5. Kiraz veya diğer bitkilerden elde edilen doğal balsamların jelli yapısı nedeniyle potansiyel olarak bir kuru sağlık maddesi gibi kullanılabileceği yaklaşımdan hareketle, özellikle hamur hazırlama sırasında balsamın lifler üzerine absorpsiyonu ile hamurun dövülmesine katkısı ve/veya kağıt yapımında sağlık artırıcı etkileri de ayrıca araştırılabilir.

7. KAYNAKLAR

- Abrahamsson, K., Löwendahl, L. ve Samuelson, O., 1981. Pretreatment of Kraft Pulp of Nitrogen Dioxide before Oxygen Delignification, *Svensk Paperstid*, 84,18, 152-158.
- Agnemo, R.A., 1997. Reinforcement of Oxygen-Based Bleaching Chemicals with Molybdates, 9th ISWPC, D2-1 D2-3, Montreal.
- Agnemo, R., 2002. Reinforcement of Oxygen-Containing Chemical with Molibdates, *Journal of Pulp and Paper Science*, 28,1, 23-25.
- Anşin, R. ve Özkan, Z.C., 2001. Tohumlu Bitkiler (*Spermatophyta*), Odunsu Taksonlar. KTÜ Basımevi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Genel Yayın No:167, Fakülte Yayın No: 119, Trabzon.
- Anonim, 1999. Oxygen Delignification, Kamyr. Inc., Glens Falls, Technical Bulletin No. KGD1801-WN1087, N.Y., USA.
- Anonim, 2000. SCAN Test Methods, Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee, Sweden.
- Anonim, 2003. TAPPI Standarts, Official Test Methods and Provisional Test Methods, Technical Association of the Pulp and Paper Industry Atlanta.
- Arhippainen, B. ve Malinen, R., 1987. Cost Competitiveness of Oxygen Bleaching, *Tappi International Oxygen Delignification Conference Proceedings*, TAPPI PRESS, 23, Atlanta.
- Asgari, F. ve Agrypoulos, D.S., 1998. Fundamentals of Oxygen Delignification Part II Functional Group Formation Elimination in Residual Kraft Lignin, *Can. J. Chem. Rev. Can. Chim.*, 76,11, 1605-1615.
- Atalla, R.H., Weinstock, I. A., Koutman, C.J., Sullivan, C., Hill, C.G., Wemple, M. ve Cowan, J., 1998. The Second Generation of Polyoxometalate Delignification Agents for Effluent Free Bleaching, *TAPPI Pulp Bleaching Conference*, 455-462, Montreal.
- Bajpai, P. 2005. Environmentally Benign Approaches for Pulp Bleaching, *Developments in Environmental Management*, Elsevier, 277.
- Bostancı, Ş., 1987. Kağıt Hamuru Üretimi ve Ağartma Teknolojisi, K.T.Ü. Basımevi, Genel Yayın No: 114, Fakülte Yayın No: 13, Trabzon.

- Bryce, J.R.C., 1980. Alkaline Pulping, Ed. by: Casey, J.P. in Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology, Vol: 1 Interscience Publishers Inc, 377-492, New York.
- Buchert, I.A., Siikaaho, M., Rauna, M., Katelinen, A., Viikari, L. ve Linko, M., 1993. Xylanases and Mannanase in the Treatment of Kraft Pulp Prior to Bleaching, 7th ISWPC, 1, 674-679, Beijing.
- Clayton D.W., 1969. The Chemistry of Alkaline Pulping in Pulp and Paper Manufacture, 2, New York.
- Colodette, J.L. ve Santos de Campos, A.S., 1993. Improvements in a Process for Delignifying Lignocellulosic Pulp by Means of Oxygen, European Patent 0524127A2.
- Dahl, O., 1999. Evaporation of Acidic Effluent from Kraft Pulp Bleaching Reuse of the Concentrate and Further Processing of The Concentrate, Academic Dissertation, Faculty of Technology, Oulu.
- Eroğlu, H., 1981. Sülfat Yöntemiyle Kağıt Hamuru Elde Edilmesi, KTÜ Orman Fakültesi Dergisi, 1, 65-68.
- Evtuguin, D.V., Pascoal Neto, C. ve Marques, V.M., 1997. Delignification of Oxygen in the Presence of Polyoxometalats: Mechanism Proposal and Possible Applications, 9th ISWPC, 25-1-25-4, Montreal.
- Fossum, G. ve Marklund, A., 1988. Pretreatments of Kraft Pulp in The Key to Easy Final Bleaching, Tappi Journal, 77,11, 79-84.
- Gellerstedt, G. ve Lindfors, E.L., 1987. Hydrophilic Groups in Lignin After Oxygen Bleaching, Tappi Journal, 70,6, 119-127.
- Gibbons, J. H., 1989. Technology for Reducing Dioxin in The Manufacture of Bleached Wood Pulp, Chapter.5, Technologies for Reducing Chlorinated Organics in Pulp Manufacture, OTE-BP-O-54, US Government Printing Office, Washington DC.
- Gierer, J., 1993. The Reactions of Lignins with Oxygen-Containing Species, Seventh International Symposium on Wood and Pulping Chemistry Proceedings, CTAPI, 1, 301, Beijing.
- Grangaard, D.H. ve Saunders, G.H., 1961. Can. Pat. No. 632,280.
- Guay, D.F., Cole, B.J.W., Fort, R.C., Hausman, Jr, M.C., Genco, J.M. ve Elder, T.J., 2001. Mechanisms of Oxidative Degradation of Carbohydrates During Oxygen Delignification, II. Reaction of Photochemically generated Hydroxyl Radicals with Methyl β -Cellobioside, Journal of Wood Chemistry and Technology, 21,1, 67-97.

- Gullichsen, J. ve Fogelholm, C.J., 1999. Chemical Pulping, Papermaking Science and Technology Series, 6A, Tappi Press, USA.
- Gümüşkaya, E., Peşman, E., Kırıcı, H. ve Uçar, M.B., 2011. Influence of Plum Gum and Sodium Perborate Addition on Spruce Kraft Pulp Properties During Oxygen Delignification, Wood Science and Technology, 45,3, 573-582.
- Hagström, C. ve Sjöström, E., 1988. Alkaline Oxygen Oxidation of Dioxane Lignin and Creosol in Aqueous Ethanol, J. Wood Chem. Technol., 8,3, 299-303.
- Harris, G.C., 1954. An Oxygen Digestion Process for Cellulosic Material Using High Oxygen Pressure, U.S. Pat. No. 2,673, 148.
- Jachinski, T. ve Patt, R., 1988. Effects of Polypyridines as Peroxide Activators in TCF Bleaching of Kraft Pulps, Tappi Pulp Conference Proceedings, 417-422, Montreal.
- Johansson, E. ve Ljunggren, S., 1993. The Reactivity of Lignin Model Compounds and The Influence of Metal Ions During Bleaching with Oxygen and Hydrogen Peroxide, Seventh International Symposium on Wood and Pulp Chemistry Notes, CTAPI, 1, 180, Beijing.
- Joy, W.C. ve Campbell, J., 1967. Improving of Pulp Bleaching, U.S. Pat. No. 66,353.
- Kang, G.J. ve Van Heiningen, A., 1998. Effects of Selected Chemicals in Recycled Filtrate on the Selectivity during O₂ Delignification, Tappi Pulping Conference Proceedings, 243-279, Montreal.
- Kantalinén, A., Sundquist, J., Linko, M. ve Viikari, L., 1991. The Role of Reprecipitated Xylan in the Enzymatic Bleaching of Kraft Pulp, 6th ISWPC, 1,493-500, Melbourne.
- Kantalinén, A., Hortling, J., Linko, M. ve Viikari, L., 1993. Proposed Mechanism of the Enzymatic Bleaching of Kraft Pulp with Xylanases, Holzforschung, 47,4, 318-324.
- Kırıcı, H., 2002. Kavak Organosolv Hamurunun Kloruz Ağartma Teknikleriyle Ağartılması, KTÜ BAP Projesi, 20,113,002.5, 55, Trabzon.
- Kırıcı, H., 2006. Kağıt Hamuru Endüstrisi, KTÜ Ders Notları Yayın No:88, 247, Trabzon.
- Lachenal, D. ve De Choudens, C., 1986. High-Efficiency Oxygen and Peroxide Delignification, Cell. Chem. Technol., 20,5, 553-557.
- Lachenal, D. ve Muguet, M., 1991. Reducing TOCl with the OxO Process, Pulp and Paper, Canada, 92,12, 297-301.

- Liebergott, N., Van Lierop, B., Teoderescu, G. ve Kubes, G.J., 1985. Comparison Between Low and High Consistency Oxygen Delignification of Kraft Pulp, Tappi Pulping Conference Proceedings, TAPPI PRESS, 213-217, Atlanta.
- Liebergott, N., 1994. Peracids Delignification and Bleaching, Tappi Pulp Conference Proceedings, 357-364, San Diego, California.
- Marshall, H.B. ve Sankey, C.A., 1954. Alkaline Pulping of Lignocellulose in Presence of Oxygen to Produce Pulp, Vanillin and Other Oxidation Products of Lignin Substract, U.S. Pat. No. 2,686,120.
- McDonough, T.J., 1986. Oxygen Bleaching Proseses, Tappi J. 69,6, 46.
- McDonough, T.J., 1996. Section IV: The Technology of Pulp Bleaching Chapter 1: Oxygen Delignification in Pulp Bleaching Principles and Practice, Ed. By Dence, C.W. ve Reeve, D.W., Tappi Press, 215-239, Atlanta.
- Mueller, R., 1985. U.S. Pat. 1915; cf. Liebergott, N., NTRI (Pretoria) Symp. Foredt Prods. Res. Int. Proc., 2, 7-1.
- Nelson, P.J., 1998. Elemental Chlorine Free (ECF) and Totally Chlorine Free (TCF) Bleaching of Pulps in Environmentally Friendly Technologies for the Pulp and Paper Industry by Young, R.A. ve Akthar, M., John Wiley & Sons. Inc., USA.
- Nikitin, V.M. ve Akim, G.L., 1960. Bumazhnaya Promyshlennost, Trudy. Leningr. Lesotekhn. Akad., 85,3.
- Odematt, J., Patt, R., Kordsachia, O. ve Troughton, N., 1994. TCF Bleaching of Conventional and EMCC © Softwood Kraft Pulp, TAPPI Pulp Bleaching Conference Proceedings, 77-85, Vancouver.
- Parthasarthy, V.R., Klein, R., Sundaram, V.S.M., Jammel, H. ve Gratzl, J.S., 1990. Hydrogen-Peroxide-Reinforced Oxygen Delignification of Southern Pine Kraft Pulp and Short Sequence Bleaching, Tappi Journal, 73,7, 177-185.
- Perng, Y.S., Oloman, C.W., Watson, P.A. ve James, B.R., 1994. Catalytic Oxygen Bleaching of Wood Pulp with Metal Porphyrin and Phthalocyanine Complexes, Tappi J., 77,11, 119-125.
- Peşman, E., 2005. Doğu Ladini Kraft Hamurunun Oksijen Delignifikasyonu Etkinliğinin Artırılması, Yüksek Lisans Tezi, KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Poppius, K., Hortling., B. ve Sundquist, J., 1989. Chlorine Free Bşeaching of Chemical Pulps-the Potential of Organic Peroxyacids, 5th ISWPC, 145-150, Raleigh.
- Robert, A., Traynard, P. ve Martin-Borret, O., 1963. Delignification and Bleaching of Cellulose Pulp with Oxygen Gas in an Alkaline Medium in the Presence of a Protector, Fr. Pat. No. 1, 387, 853.

- Rost, T., Prasad, B., Gratzl, J.S., Jameel, H. ve Magnotta, V.L., 1993. Ozone Activation of Oxygen Bleaching and TCF Cleaching Sequences, Tappi Pulp Conference Proceedings, 1109-1123, Atlanta.
- Samuelson, O. ve Ötjeg, U., 1987. Pretreatment of Kraft Pulp with NO₂ in a Two Stage Process, Journal of Pulp and Paper Science, 13,5, 150-153.
- Sjöström, E., 1981. The Chemistry of Oxygen Delignification, Pap. Puu, 63,6-7, 438.
- Sixta, H., 2006. Handbook of Pulp, Willey-VCH GmbH, 2, 1352, Weinheim.
- Solinas, M. ve Proust, A.M., 1997. Oxygen Bleaching Process for Cellulosic Pulps with a Polyhydric Alcohol Celulose Protector, US Patent 5, 609,723.
- Soteland, N., 1988. Pretreatment of Pulps with Chlorine before Oxygen Delignification, Nord. Pulp Paper Res. J., 3,3, 124-157.
- Suchy, M. ve Argyropoulos, D.S., 2002. Catalysis and Activation of Oxygen and Peroxide Delignification of Chemical Pulps, Tappi Journal, 1,2.
- Sues, H.U., 2010. Pulp Bleaching Today, Walter De Gruyter Inc., 310, Berlin.
- Taneda, H., Iwasw, Y. ve Matsukura, M., 1993. Heterogeneity of the Residual Lignin in Oxygen Delignified Kraft Pulp, Seventh International Symposium on Wood and Pulping Chemistry Notes, CTAPI, 1, 318-325, Beijing.
- Van Heiningen, A. ve Violette, S., 2003. Selectivity Improvement during Oxygen Delignification by Adsorbition of a Sugar-Based Polymer, Journal of Pulp and Paper Sci., 29,2, 48-53.
- Weinstok, I.A., Atalla, R.H., Reiner, R.S., Moen, M.A., Hammel, K.E., Hill, C.L. ve Houtman, C. J., 1995. Polyoxometalate Bleaching of Kraft Pulp: A Highly Selective Closed Mill Technology, Tappi Pulping Conference Proceedings, 152-156.
- Weinstok, I.A., Atalla, R.H., Reiner, R.S., Houtman, C.J. ve Hill, C.L., 1998, Selective Transition-Metal Catalysis of Oxygen Delignification Using Water-Soluble Salts of Polyoxometalat (POM) Anions, Part:1. Chemical Principles and Process Consept, Holzfoeschung, 52,3, 304-310.
- Weinstock, I.A., Hammel, K.E., Moen, M.A., Landucci, L.L., Ralp, S., Sullivan, C.E. ve Reiner, R.S., 1998. Selective Transition-Metal Catalysis of Oxygen Delignification Using Water-Soluble Salts of Polyoxometalat (POM) Anions, Part:2, Reactions of a $-\text{[SiVW}_{11}\text{O}_{40}]^{5-}$ with Phenolic Lignin Model Compounds, Holzforschung, 52,3, 311-318.

8. EKLER

Ek Tablo 1. Çeşitli katkı maddeleri ilavesiyle uygulanan oksijen delignifikasyonu ile elde edilen hamurdan yapılan deneme kağıtlarının dövme süresine bağlı kopma uzunluğundaki gelişim

Hamur Tipi	Dövme Kademeleri					
	Dövülmemiş		9 dakika		12 dakika	
	\bar{X} (km)	δ (km)	\bar{X} (km)	δ (km)	\bar{X} (km)	δ (km)
Kontrol	0,75	0,14	3,8	0,71	3,46	0,62
OD	0,95	0,19	3,6	0,78	3,0	0,53
OD/K	0,74	0,12	0,44	0,55	3,52	1,09
OD/K/B	0,85	0,09	4,53	0,60	3,43	0,35
OD/G	0,85	0,09	4,59	0,60	3,47	0,52

Ek Tablo 2. Çeşitli katkı maddeleri ilavesiyle uygulanan oksijen delignifikasyonu ile elde edilen hamurdan yapılan deneme kağıtlarının dövme süresine bağlı patlama indisindeki gelişim

Hamur Tipi	Dövme Kademeleri					
	Dövülmemiş		9 dakika		12 dakika	
	\bar{X} (kPa.m ² /g)	δ (kPa.m ² /g)	\bar{X} (kPa.m ² /g)	δ (kPa.m ² /g)	\bar{X} (kPa.m ² /g)	δ (kPa.m ² /g)
Kontrol	0,60	0,06	3,04	0,24	2,84	0,13
OD	0,66	0,05	2,80	0,23	2,64	0,16
OD/K	0,59	0,06	2,69	0,18	2,76	0,83
OD/K/B	0,58	0,04	3,10	0,32	2,78	0,15
OD/G	0,69	0,07	2,87	0,16	2,68	0,23

Ek Tablo 3. Çeşitli katkı maddeleri ilavesiyle uygulanan oksijen delignifikasyonu ile elde edilen hamurdan yapılan deneme kağıtlarının dövme süresine bağlı yırtılma indisindeki gelişim

Hamur Tipi	Dövme Kademeleri					
	Dövülmemiş		9 dakika		12 dakika	
	\bar{X} (mN.m ² /g)	δ (mN.m ² /g)	\bar{X} (mN.m ² /g)	δ (mN.m ² /g)	\bar{X} (mN.m ² /g)	δ (mN.m ² /g)
Kontrol	11,85	1,77	6,70	0,28	5,45	0,21
OD	11,85	1,77	6,70	0,28	5,45	0,21
OD/K	10,75	0,35	6,10	0,28	4,85	0,21
OD/K/B	12,70	0,00	6,30	0,00	4,70	0,00
OD/G	13,40	0,57	4,80	0,00	4,40	0,28

Ek Tablo 4. Çeşitli katkı maddeleri ilavesiyle uygulanan oksijen delignifikasyonu ile elde edilen hamurdan yapılan deneme kağıtlarının dövme süresine bağlı beyazlığındaki gelişim

Hamur Tipi	Dövme Kademeleri					
	Dövülmemiş		9 dakika		12 dakika	
	\bar{X} (%)	δ (%)	\bar{X} (%)	δ (%)	\bar{X} (%)	δ (%)
Kontrol	24,97	0,26	21,82	0,38	18,65	0,42
OD	38,57	0,41	33,50	0,87	29,23	0,44
OD/K	38,41	0,47	33,05	0,61	28,75	0,86
OD/K/B	45,02	0,23	38,30	0,55	33,64	0,54
OD/G	37,86	0,21	32,03	0,42	27,33	0,33

Ek Tablo 5. Çeşitli katkı maddeleri ilavesiyle uygulanan oksijen delignifikasyonu ile elde edilen hamurdan yapılan deneme kağıtlarının dövme süresine bağlı parlaklık gelişimi

Hamur Tipi	Dövme Kademeleri					
	Dövülmemiş		9 dakika		12 dakika	
	\bar{X} (%)	δ (%)	\bar{X} (%)	δ (%)	\bar{X} (%)	δ (%)
Kontrol	37,43	0,40	33,32	0,50	28,94	0,46
OD	37,43	0,40	33,32	0,50	28,94	0,46
OD/K	55,95	0,28	50,78	0,47	46,50	0,86
OD/K/B	62,44	0,14	56,60	0,28	52,27	0,36
OD/G	55,96	0,14	49,93	0,30	45,59	0,21

Ek Tablo 6. Çeşitli katkı maddeleri ilavesiyle uygulanan oksijen delignifikasyonu ile elde edilen hamurdan yapılan deneme kağıtlarının dövme süresine bağlı opaklık gelişimi

Hamur Tipi	Dövme Kademeleri					
	Dövülmemiş		9 dakika		12 dakika	
	\bar{X} (%)	δ (%)	\bar{X} (%)	δ (%)	\bar{X} (%)	δ (%)
Kontrol	97,63	0,9	92,09	1,78	92,99	0,72
OD	93,07	1,24	87,82	1,22	78,41	0,13
OD/K	86,37	1,69	86,61	1,54	77,26	2,24
OD/K/B	90,65	1,16	85,03	0,65	75,08	2,04
OD/G	93,7	0,69	88,4	0,62	74,80	1,42

Ek Tablo 7. Çeşitli katkı maddeleri ilavesiyle uygulanan oksijen delignifikasyonu ile elde edilen hamurdan yapılan deneme kağıtlarının dövme süresine bağlı gramajındaki gelişim

Hamur Tipi	Dövme Kademeleri					
	Dövülmemiş		9 dakika		12 dakika	
	\bar{X} (g/m ²)	δ (g/m ²)	\bar{X} (g/m ²)	δ (g/m ²)	\bar{X} (g/m ²)	δ (g/m ²)
Kontrol	63,35	3,34	55,0	3,24	68,11	2,36
OD	65,4	3,15	64,7	3,04	64,6	0,54
OD/K	49,1	1,50	60,6	3,89	57,8	10,78
OD/K/B	61,7	1,98	64,4	2,11	67,2	3,60
OD/G	65,4	1,52	68,2	1,24	63,5	1,04

Ek Tablo 8. Çeşitli katkı maddeleri ilavesiyle uygulanan oksijen delignifikasyonu ile elde edilen hamurdan yapılan deneme kağıtlarının dövme süresine bağlı safiha kalınlığındaki gelişim

Hamur Tipi	Dövme Kademeleri					
	Dövülmemiş		9 dakika		12 dakika	
	\bar{X} (□m)	Δ (□m)	\bar{X} (□m)	Δ (□m)	\bar{X} (□m)	Δ (□m)
Kontrol	172	9,76	73	6,78	76	3,64
OD	161	7,00	83	3,40	72	2,07
OD/K	127	5,52	81	5,19	70	4,79
OD/K/B	163	4,50	83	3,91	74	3,53
OD/G	172	6,23	86	2,50	67	2,15

Ek Tablo 9. Çeşitli katkı maddeleri ilavesiyle uygulanan oksijen delignifikasyonu ile elde edilen hamurdan yapılan deneme kağıtlarının dövme süresine bağlı serbestlik dereceleri

Hamur Tipi	Dövme Kademeleri		
	Dövülmemiş (SR°)	9 dakika (SR°)	12 dakika (SR°)
Kontrol	12	35	55
OD	12	39	65
OD/K	13	43	71
OD/K/B	13	37	65
OD/G	11	43	72

ÖZGEÇMİŞ

09.05.1986 yılında Trabzon ilinde doğan Ayşegül EYÜBOĞLU ilk öğrenimini Cudibey İlkokulu, orta öğrenimini Cumhuriyet Ortaokulu ve lise öğrenimini Trabzon Lisesi'nde tamamladı. 2004 yılında K.T.Ü. Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği bölümüne kayıt yaptırdı ve lisans öğrenimini 2008 yılında tamamladı. Aynı yıl K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Lif ve Kağıt Teknolojisi Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Halen yüksek lisans eğitimine devam etmekte ve orta derecede İngilizce bilmektedir.