

139210

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİF VE KAĞIT TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

KRAFT YÖNTEMİ İLE KARAÇAM (*Pinus nigra* Subsp. *Pallasiana*)
YONGALARININ PİŞİRİLMESİNDE KULLANILAN FARKLI DENEME DESENLERİ
YARDIMIYLA ELDE EDİLEN REGRESYON MODELLERİNİN
KARŞILAŞTIRILMASI

Orm.End.Yük.Müh. Saim ATEŞ

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"Doktor"
Ünvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 13.12.2003
Tezin Savunma Tarihi : 08.01.2004

139210

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Hüseyin KIRCI

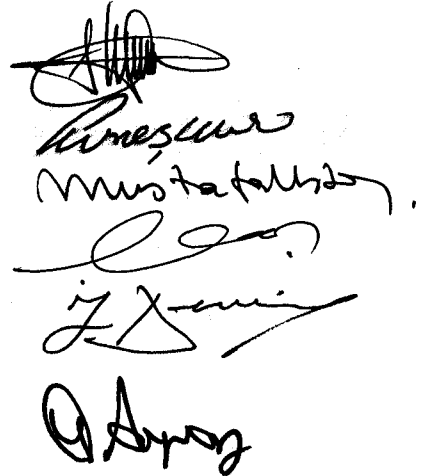
Jüri Üyesi : Prof.Dr. Güneş UÇAR

Jüri Üyesi : Prof.Dr. Mustafa USTA

Jüri Üyesi : Prof.Dr. Hakkı YAVUZ

Jüri Üyesi : Doç.Dr. İlhan DENİZ

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Yusuf AYVAZ



Trabzon 2004

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

ÖNSÖZ

“Kraft Yöntemi İle Karaçam (*Pinus nigra* subsp. *pallasiana*) Yongalarının Pişirilmesinde Kullanılan Farklı Deneme Desenleri Yardımıyla Elde Edilen Regresyon Modellerinin Karşılaştırılması” konulu doktora çalışmasında asıl olarak, son yıllarda kağıt hamuru pişirme deneylerinin planlarının oluşturulmasında kullanılan ve yapılacak olan deney sayılarını büyük oranda azaltılmasını hedefleyen Merkezi Bütünleşik Deneme Düzeni (CCD)’nin pratikte uygulanabilirliği, avantaj ve sakıncaları araştırılmıştır.

Araştırma konusu seçimi ve yürütülmesi aşamalarında tecrübe ve önerilerinden sınırsız ölçülerde yararlandığım saygıdeğer hocam Prof. Dr. Hüseyin KIRCI’ya sonsuz teşekkürler ederim.

Araştırma süresince değerli bilgi birikimlerinden ve desteklerinden faydalandığım sayın hocalarım Prof. Dr. Mustafa USTA, Prof. Dr. Hakkı YAVUZ, Doç Dr. İlhan DENİZ ve Prof. Dr. Ertuğrul BİLGİLİ’ye teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca yapmış olduğu katkılarından dolayı sayın hocam Prof. Dr. Hasan VURDU’ya da teşekkür etmeyi bir görev bilirim

Bu çalışmaya ait bir kısım deneylerin yapılmasında gerekli her türlü imkanın kullanılması konusunda yardım ve desteklerini esirgemeyen SEKA-Kastamonu Müessese Müdürü sayın Mehmet Ali DEMİRCİOĞLU’na ve laboratuvar çalışanlarına teşekkür ederim. Ayrıca çalışmanın tez formatına getirilmesi sırasındaki yardımlarından dolayı Dr. M.Hakan AKYILDIZ’a teşekkür ederim.

Tüm çalışma süreci içerisinde emeği geçenlere ve bütün mesai arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu çalışma 2001.113.2.2. Proje numarası ile K.T.Ü Araştırma Fonu tarafından desteklenmiştir.

Saim ATEŞ
Trabzon, 2004

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No:</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	VI
SUMMARY.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
TABLolar DİZİNİ.....	XII
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XV
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.1.1. Kraft Pişirmesinin Kinetiği ve Matematiksel Modellenmesi.....	3
1.1.2. Kinetik Prensipler:.....	4
1.1.3. Kinetik Modeller.....	6
1.1.3.1. Kraft Pişirmesinin Kimyasal Kinetikleri.....	6
1.1.3.2. Pişirmelerde Meydana Gelen Reaksiyon Sırası.....	8
1.1.3.3. Basit-Homojen Sistemler Olarak Değerlendirilen Pişirmelere Ait Modeller.....	10
1.1.3.4. Kompleks-Homojen Sistemler Olarak Değerlendirilen Pişirmelere Ait Modeller.....	16
1.1.3.5. Kombine (Kinetik ve Transport) Sistemler Olarak Değerlendirilen Pişirmelere Ait Modeller.....	17
1.1.4. Matematiksel Modeller.....	19
1.1.5. Ampirik Modeller.....	21
1.1.6. Kraft Pişirmesi.....	23
1.1.7. Kraft Pişirme Kimyası.....	25
1.1.7.1. Kimyasallar.....	25
1.1.7.2. Lignin Reaksiyonları.....	26
1.1.7.3. Karbonhidrat Reaksiyonları.....	27
1.1.7.4. Soyulma Reaksiyonu.....	28
1.1.7.5. Alkalen Hidroliz.....	29
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	31

2.1.	Deneme Materyali	31
2.1.1.	Karaçam Hakkında Genel Bilgiler.....	31
2.1.2.	Araştırma Materyalinin Seçimi.....	31
2.2.	Yöntem	32
2.2.1.	Lif Morfolojisine Ait Ölçme Yöntemleri	32
2.2.2.	Lif Boyut İlişkilerinin Hesaplanmasında Kullanılan Yöntemler.....	33
2.2.2.1.	Keçeleşme Oranı.....	33
2.2.2.2.	Elastiklik Katsayısı	33
2.2.2.3.	Katılık Katsayısı	33
2.2.2.4.	Runkel Oranı.....	34
2.2.3.	Kimyasal Analizlere Ait Yöntemler	34
2.2.3.1.	Kappa Numarasının Tayini.....	35
2.2.3.2.	Hamur Viskozitesinin Belirlenmesi.....	35
2.2.4.	Deneyel Planlamalarda Kullanılan Yöntemler.....	36
2.2.4.1.	Merkezi Bütünleşik Düzen (Central Composite Design, CCD).....	36
2.2.4.2.	Sonuç Yüzeyi Yöntemi (Responce Surface Methodology, RSM)	38
2.2.4.3.	Karaçamdan Kraft Yöntemiyle Kağıt Hamuru Üretiminde Uygulanan Deney Planı	40
2.2.5.	Kağıt Hamuru ve Deneme Kağıtlarının Yapılmasında Uygulanan Yöntemler	41
2.2.6.	Deneme Kağıtlarına Uygulanan Fiziksel ve Optik Testler.....	42
2.2.7.	H-Faktörü Hesaplamaları.....	43
2.2.8.	G-Faktörü Hesaplamaları.....	44
2.2.9.	Literatürde Geçen Bazı Ampirik Modellerin Elde Edilen Regresyon Denklemlerine Uygunluklarının Karşılaştırılması.....	46
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	47
3.1.	Liflerin Morfolojik Özelliklerinin ve Lif Boyut İlişkilerinin Belirlenmesi.....	47
3.2.	Kimyasal Analizlerin Gerçekleştirilmesi.....	48
3.3.	Faktöriyel Deneme Desenine Göre Yapılan Pişirmelere Ait Bulgular ve Tartışma	50
3.3.1.	Kağıt Hamurlarına Ait Verim ve Kimyasal Özelliklerin Belirlenmesi	50
3.3.1.1.	Başlangıç Pişirme Değişkenlerinin Viskozite Üzerine Etkileri.....	52
3.3.1.2.	Başlangıç Pişirme Değişkenlerinin Kappa Numarası Üzerine Etkileri	54
3.3.1.3.	Başlangıç Pişirme Değişkenlerinin Toplam Verim Üzerine Etkileri.....	57
3.3.1.4.	Başlangıç Pişirme Değişkenlerinin Elenmiş Verim Üzerine Etkileri.....	59
3.3.1.5.	Başlangıç Pişirme Değişkenlerinin Hamurun Holoselüloz İçeriği Üzerine Etkileri	61

3.3.1.6.	Başlangıç Pişirme Değişkenlerinin Hamurun α -selüloz İçeriği Üzerine Etkileri	63
3.3.2.	Elde Edilen Kağıt Hamurlarından Yapılan Test Kağıtlarının Fiziksel ve Optik Özelliklerinin Belirlenmesi	65
3.3.2.1.	Bağımsız Proses Değişkenlerinin Kağıdın Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi	69
3.3.2.2.	Bağımsız Proses Değişkenlerinin Kağıdın Patlama İndisi Üzerine Etkisi	72
3.3.2.3.	Bağımsız Proses Değişkenlerinin Kağıdın Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi	75
3.3.2.4.	Bağımsız Proses Değişkenlerinin Kağıdın Gerilme Yüzdesi Üzerine Etkisi	77
3.3.2.5.	Bağımsız Proses Değişkenlerinin Elde Edilen Hamurların Serbestlik Dereceleri Üzerine Etkisi	80
3.3.2.6.	Bağımsız Proses Değişkenlerinin Kağıdın Parlaklığı Üzerine Etkisi	82
3.4.	Faktöriyel Deneme Desenine Göre Düzenlenmiş Pişirmelere Ait Matematiksel Eşitliklerin Geliştirilmesi	85
3.4.1.	Pişirmelerden Elde Edilen Kağıt Hamurlarına Ait Analiz Sonuçlarının Matematiksel Olarak Modellenmesi	85
3.4.2.	Farklı Pişirme Koşullarında ve Üç Farklı Dövme Kademesinde Elde Edilmiş Olan Deneme Kağıtlarının Bazı Fiziksel ve Optik Özelliklerine Ait Analiz Sonuçlarının Matematiksel Olarak Modellenmesi	91
3.5.	Merkezi Bütünleşik Deneme Desenine Göre Düzenlenmiş Pişirmelere Ait Matematiksel Eşitliklerin Geliştirilmesi	99
3.5.1.	Pişirmelerden Elde Edilen Kağıt Hamurlarına Ait Analiz Sonuçlarının Matematiksel Olarak Modellenmesi	99
3.5.1.1.	CCD Yöntemine Göre Düzenlenmiş Pişirmelerden Elde Edilen Verilere İlişkin Regresyon Analizi Sonuçları İle Gerçek Deney Sonuçlarının Karşılaştırılması	112
3.5.2.	Farklı Pişirme Koşullarında ve Üç Farklı Dövme Kademesinden Elde Edilmiş Olan Deneme Kağıtlarının Bazı Fiziksel ve Optik Özelliklerine Ait Analiz Sonuçlarının Matematiksel Olarak Modellenmesi	113
3.5.2.1.	CCD Yöntemine Göre Düzenlenmiş Pişirmelerden Elde Edilen Kağıtların Fiziksel Özelliklerine İlişkin Regresyon Analizi Sonuçları İle Gerçek Deney Sonuçlarının Karşılaştırılması	122
3.6.	Bu Çalışma Kapsamında Elde Edilen Eşitlikler ile Literatürde Geçen Bazı Deneysel Modellerin Karşılaştırılması	125
3.7.	G-Faktörü	128
4.	SONUÇ VE ÖNERİLER	130
5.	KAYNAKLAR	136
6.	EKLER	144
	ÖZGEÇMİŞ	157

ÖZET

Bu çalışmada; Anadolu Karaçamı odunlarından kraft pişirmesi yöntemi ile elde edilen kağıt hamurları ve deneme kağıtlarına ait bir kısım kimyasal ve fiziksel sonuç değerleri kullanılarak, faktöriyel deneme deseni ve merkezi bütünleşik deneme deseni yöntemleri ile tasarlanmış pişirme programları sonucunda elde edilen matematiksel eşitliklerin karşılaştırmaları yapılmıştır.

Bu amaçla sülfidite oranı, H-faktörü ve aktif alkali oranlarının üçerli alt düzeyde kullanılması ile faktöriyel olarak ortaya çıkan 27 adet pişirme ve daha sonradan üç alt düzeyli dövme devir sayısının işleme katılması ile oluşan 81 adet deneme kağıdı örnekleri deneysel hataları da hesaplayabilmek için çift tekrarlı olarak yapılmış ve elde edilen sonuç değişkenleri ile bağımsız pişirme değişkenleri arasındaki ikinci dereceden polinomial eşitlikler türetilmiştir. Merkezi bütünleşik deneme deseni yöntemini kullanarak 27 adet pişirmenin 15'i ve 81 adet denemenin ise 25 adeti belirlenerek bunlara ait regresyonel eşitlikler de elde edilmiştir. Gerek faktöriyel ve gerekse de merkezi bütünleşik deneme deseni kullanılarak elde edilen eşitlikler çeşitli yönlerden karşılaştırılmıştır.

Sonuçta; kağıt hamuru özelliklerine ait kappalar numarası, viskozite, toplam verim, elenmiş verim, holoselüloz içeriği ve alfa-selüloz içeriklerinin tanımlanmasında kullanılan eşitlikler açısından merkezi bütünleşik deneme deseninin yeterli sonuçlar verdiği, yalnız kağıt özelliklerinden kopma uzunluğu, patlama indisi ve gerilme değerlerinde bu yöntem kullanılarak elde edilen modellerin tahmin yeteneklerinin azaldığı görülmüştür.

Ayrıca; faktöriyel deneme desenine göre, Anadolu Karaçamı'nın kraft yöntemi kullanılarak pişirilmesinde optimum hamur ve kağıt özelliklerini veren pişirme şartları aşağıdaki şekilde ortaya çıkmıştır;

Sülfidite oranı	:	%45
H-faktörü	:	1600
Aktif alkali oranı	:	%18
Dövme devir sayısı	:	600 devir

Anahtar Kelimeler: Anadolu Karaçamı, *Pinus nigra* subsp. *Pallasiana*, Kraft Pişirmesi, H-Faktörü, G-Faktörü, Matematiksel Modeller, Merkezi Bütünleşik Deneme Deseni, Faktöriyel Deneme Deseni,

SUMMARY

Comparative Regression Models on Experimental Designing of the Kraft Pulping Conditions of Anatolian Black Pine (*Pinus nigra* subsp. *pallasiana*) Wood

In this study, 27 kraft-cooking experiments were made from Anatolian Black Pine wood chips, changing systematically the most effective cooking parameters on pulp properties. Each experiment was duplicated for computing the standard errors. Then pulps converted to papersheets and some chemical, physical and mechanical properties of pulps and sheets were determined. Factorial experimental design (FED) and central composite design (CCD) were chosen to set the regression models.

In factorial design, results of total 27 pulping experiments to examine the influence of independent cooking variables such as sulphidity ratio, H-factor, active alkali ratio and beating revolution on pulp and sheet properties were used. Whereas, in central composite design, results of 15 in the 27 total pulping experiments and results of 25 in the total 81 papermaking experiments were used. The results were fitted to a second order polynomial function and prediction ability of the equations derived both FED and CCD methods were compared.

As a result, predicting of pulp properties such as kappa number, viscosity, total yield, screened yield, holocellulose and alpha-cellulose content with equations derived from CCD methods gave satisfactory results. But it is determined that prediction ability of CCD method for breaking length, burst index and stretch of papersheets was remained low.

According to results of factorial experimental design applied on kraft pulping conditions of Crimean pine wood, optimum pulp and paper properties were obtained at 45% sulphidity charge, 1600 H-factor, 18% active alkali ratio and 600 rev. beating degree level.

Key Words: Anatolian Black Pine, *Pinus nigra* subsp. *pallasiana*, Kraft Pulping, H-factor, G-factor, Regression Models, Central Composite Design, Factorial Experimental Design

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No:

Şekil 1. Kraft pişirmesinde kütle transferi ve reaksiyon adımları.....	4
Şekil 2. Kesintili pişirmelerde birincil işlem parametrelerinin kontrolü	5
Şekil 3. Çam odunlarının kraft pişirmesinde etkili alkali oranı ile lignin verimi arasındaki ilişki.....	9
Şekil 4. H-faktörüne bağlı olarak kalıntı lignin oranı ve hamur verimindeki değişim	12
Şekil 5. Farklı alkali yüklerinde viskozite ile G-faktörü arasındaki ilişki	14
Şekil 6. Kesintili pişirme prosesi kontrol sistemlerine ait bir blok diyagramı.....	20
Şekil 7. a) Faktöriyel dizayn, b) Merkezi bütünleşik dizayn	36
Şekil 8. Üç boyutlu bir şekilde gösterilmiş sonuç yüzeyi	39
Şekil 9. Pişirme sırasında bağlı viskozite kaybı oranındaki değişim. bağlı kayıp oranı eğrisi (koyu renkli) altında kalan alan toplam "G-faktörü" değeridir	45
Şekil 10. Denemesi yapılan üç farklı sülfidite oranı ve aktif alkali oranının 800 (a), 1600 (c) ve 2400 (b) H-faktörü oranları için hamurun ortalama viskozite değeri üzerine etkileri	54
Şekil 11. Denemesi yapılan üç farklı sülfidite oranı ve aktif alkali oranının 800 (a), 1600 (b) ve 2400 (c) H-faktörü oranları için hamurun ortalama kappası numarası değeri üzerine etkileri.....	56
Şekil 12. Denemesi yapılan üç farklı sülfidite oranı ve aktif alkali oranının 800 (a), 1600 (b) ve 2400 (c) H-faktörü oranları için hamurun ortalama toplam verim değeri üzerine etkileri	58
Şekil 13. Denemesi yapılan üç farklı sülfidite oranı ve aktif alkali oranının 800 (a), 1600 (c) ve 2400 (b) H-faktörü oranları için hamurun ortalama elenmiş verim değeri üzerine etkileri	61
Şekil 14. Denemesi yapılan üç farklı sülfidite oranı ve aktif alkali oranının 800 (a), 1600 (c) ve 2400 (b) H-faktörü oranları için hamurun ortalama holoselüloz içeriği üzerine etkileri	63
Şekil 15. Denemesi yapılan üç farklı sülfidite oranı ve aktif alkali oranının 800 (a), 1600 (c) ve 2400 (b) H-faktörü oranları için hamurun ortalama α -selüloz içeriği üzerine etkileri	65
Şekil 16. Sülfidite oranı (a), H-faktörü (b), aktif alkali oranı (c) ve dövmenin kraft hamurlarından elde edilen deneme kağıtlarının kopma uzunlukları üzerine etkileri	71
Şekil 17. Sülfidite oranı (a), H-faktörü (b), aktif alkali oranı (c) ve dövmenin kraft hamurlarından elde edilen deneme kağıtlarının patlama indisleri üzerine etkileri	74

Şekil 18. Sülfidite oranı, H-faktörü, aktif alkali oranı ve dövmenin, kraft hamurlarından elde edilen deneme kağıtlarının yırtılma indisleri üzerine etkileri	77
Şekil 19. Sülfidite oranı (a), H-faktörü (b), aktif alkali oranı (c) ve dövmenin, kraft hamurlarından elde edilen deneme kağıtlarının gerilme yüzdeleri üzerine etkileri	79
Şekil 20. Sülfidite oranı, H-faktörü, aktif alkali oranı ve dövmenin, kraft hamurlarından elde edilen deneme kağıtlarının gerilme yüzdeleri üzerine etkileri	82
Şekil 21. H-faktörü'nün 800 (a), 1600 (c) ve 2400 (b) oranlarında kullanımıyla, sülfidite oranı ve aktif alkali oranındaki değişime bağlı olarak kraft hamurlarından elde edilen deneme kağıtlarının parlaklık değerlerindeki değişimler.....	84
Şekil 22. Kappa numarasının ölçülen ve bağımsız pişirme değişkenlerine bağlı olarak model 31 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki (a) ve hata terimleri dağılımı (b).	87
Şekil 23. Viskozitenin ölçülen ve bağımsız pişirme değişkenlerine bağlı olarak model 32 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki (a) ve hata terimleri dağılımı (b)	88
Şekil 24. Toplam verimin ölçülen ve bağımsız pişirme değişkenlerine bağlı olarak model 33 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki (a) ve hata terimleri dağılımı (b).	89
Şekil 25. Elenmiş verimin ölçülen ve bağımsız pişirme değişkenlerine bağlı olarak model 34 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki (a) ve hata terimleri dağılımı (b)	90
Şekil 26. Hamurun holoselüloz oranının ölçülen ve bağımsız pişirme değişkenlerine bağlı olarak model 35 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki (a) ve hata terimleri dağılımı (b).....	90
Şekil 27. Hamurun alfa-selüloz oranının ölçülen ve bağımsız pişirme değişkenlerine bağlı olarak model 36 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki (a) ve hata terimleri dağılımı (b).....	91
Şekil 28. Kopma uzunluğunun ölçülen ve bağımsız değişkenlere bağlı olarak model 37 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki (a) ve hata terimleri dağılımı (b)	93
Şekil 29. Patlama indisinin ölçülen ve bağımsız değişkenlere bağlı olarak model 38 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki (a) ve hata terimleri dağılımı (b).	94
Şekil 30. Yırtılma indisinin ölçülen ve bağımsız değişkenlere bağlı olarak model 39 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki (a) ve hata terimleri dağılımı (b).	94
Şekil 31. Gerilmenin ölçülen ve bağımsız değişkenlere bağlı olarak model 40 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki (a) ve hata terimleri dağılımı (b).	95
Şekil 32. Shopper-Reigler dövme derecesinin ölçülen ile bağımsız değişkenlere bağlı olarak model 42 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki (a) ve hata terimleri dağılımı (b).....	96

Şekil 33. Parlaklık değerinin ölçülen ve bağımsız değişkenlere bağlı olarak model 41 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki (a) ve hata terimleri dağılımı (b).	96
Şekil 34. CCD yöntemine göre kappa numarasının ölçülen ve bağımsız pişirme değişkenlerine bağlı olarak model 43 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki (a) ve hata terimleri dağılımı (b).....	102
Şekil 35. CCD yöntemine göre elde edilen 43 no'lu eşitlik yardımıyla tahmin edilen kappa numarası değerlerinin sülfidite oranına bağlı olarak değişimleri.....	102
Şekil 36. CCD yöntemine göre elde edilen 43 no'lu eşitlik yardımıyla tahmin edilen kappa numarası değerlerinin H-faktörü ve aktif alkali oranlarına bağlı olarak değişimleri	103
Şekil 37. CCD yöntemine göre viskozitenin ölçülen ve bağımsız pişirme değişkenlerine bağlı olarak model 44 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki (a) ve hata terimleri dağılımı (b).....	104
Şekil 38. CCD yöntemine göre elde edilen 44 no'lu eşitlik yardımıyla tahmin edilen viskozite değerlerinin sülfidite oranına bağlı olarak değişimleri.....	104
Şekil 39. CCD yöntemine göre elde edilen 44 no'lu eşitlik yardımıyla tahmin edilen viskozite değerlerinin H-faktörü ve aktif alkali oranlarına bağlı olarak değişimleri	105
Şekil 40. CCD yöntemine göre toplam verimin ölçülen ve bağımsız pişirme değişkenlerine bağlı olarak model 45 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki (a) ve hata terimleri dağılımı (b).....	106
Şekil 41. CCD yöntemine göre elde edilen 45 no'lu eşitlik yardımıyla tahmin edilen toplam verim değerlerinin H-faktörü ve aktif alkali oranlarına bağlı olarak değişimleri	106
Şekil 42. CCD yöntemine göre elde edilen 46 no'lu eşitlik yardımıyla tahmin edilen elenmiş verim değerlerinin H-faktörü ve aktif alkali oranlarına bağlı olarak değişimleri	107
Şekil 43. CCD yöntemine göre elenmiş verimin ölçülen ve bağımsız pişirme değişkenlerine bağlı olarak model 46 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki (a) ve hata terimleri dağılımı (b).....	108
Şekil 44. CCD yöntemine göre holoselüloz oranının ölçülen ve bağımsız pişirme değişkenlerine bağlı olarak model 47 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki (a) ve hata terimleri dağılımı (b).....	109
Şekil 45. CCD yöntemine göre elde edilen 47 no'lu eşitlik yardımıyla tahmin edilen holoselüloz içeriklerinin sülfidite oranına bağlı olarak değişimleri	109
Şekil 46. CCD yöntemine göre elde edilen 47 no'lu eşitlik yardımıyla tahmin edilen holoselüloz içeriklerinin H-faktörü ve aktif alkali oranlarına bağlı olarak değişimleri	110
Şekil 47. CCD yöntemine göre α -selüloz oranının ölçülen ve bağımsız pişirme değişkenlerine bağlı olarak model 48 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki (a) ve hata terimleri dağılımı (b).....	110
Şekil 48. CCD yöntemine göre elde edilen 48 no'lu eşitlik yardımıyla tahmin edilen α -selüloz içeriklerinin sülfidite oranına bağlı olarak değişimleri	111

Şekil 49. CCD yöntemine göre elde edilen 48 no'lu eşitlik yardımıyla tahmin edilen α -selüloz içeriklerinin H-faktörü ve aktif alkali oranlarına bağlı olarak değişimleri	111
Şekil 50. CCD yöntemine göre kopma uzunluğunun ölçülen ve bağımsız pişirme değişkenlerine bağlı olarak model 50 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki (a) ve hata terimleri dağılımı (b).....	116
Şekil 51. CCD yöntemine göre elde edilen 50 no'lu eşitlik yardımıyla tahmin edilen kopma uzunluklarının dövme devir sayısına bağlı olarak değişimleri	116
Şekil 52. CCD yöntemine göre patlama indisinin ölçülen ve bağımsız pişirme değişkenlerine bağlı olarak model 51 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki (a) ve hata terimleri dağılımı (b).....	117
Şekil 53. CCD yöntemine göre elde edilen 51 no'lu eşitlik yardımıyla tahmin edilen patlama indislerinin aktif alkali oranına bağlı olarak değişimleri	118
Şekil 54. CCD yöntemine göre elde edilen 51 no'lu eşitlik yardımıyla tahmin edilen patlama indislerinin dövme devir sayısı ve H-faktörüne bağlı olarak değişimleri	118
Şekil 55. CCD yöntemine göre yırtılma indisinin ölçülen ve bağımsız pişirme değişkenlerine bağlı olarak model 52 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki (a) ve hata terimleri dağılımı (b).....	119
Şekil 56. CCD yöntemine göre gerilme yüzdesinin ölçülen ve bağımsız pişirme değişkenlerine bağlı olarak model 53 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki (a) ve hata terimleri dağılımı (b).....	120
Şekil 57. CCD yöntemine göre hamurun serbestlik derecesinin ölçülen ve bağımsız pişirme değişkenlerine bağlı olarak model 54 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki (a) ve hata terimleri dağılımı (b).	121
Şekil 58. CCD yöntemine göre elde edilen 54 no'lu eşitlik yardımıyla tahmin edilen °SR değerinin dövme devir sayısı ve aktif alkali oranına bağlı olarak değişimleri	121
Şekil 59. G-faktörü ve başlangıç aktif alkali oranına bağlı olarak viskozite değerlerindeki değişim.....	128

TABLolar DİZİNİ

Sayfa No:

Tablo 1.	Kraft pişirmelerini etkileyen temel değişkenler.....	24
Tablo 2.	Kraft yöntemiyle karaçamdan kağıt hamuru elde edilmesinde uygulanan pişirme koşulları	41
Tablo 3.	H-faktörü hesaplanmasına ait tipik bir örnek	44
Tablo 4.	Tipik alkalen bir pişirmeye ait G-faktörü hesabı	46
Tablo 5.	Anadolu Karaçanı'na ait lif özellikleri ve lif boyut ilişkileri	47
Tablo 6.	Anadolu Karaçamının kimyasal analizlerine ve çözünürlüklere ait bulgular....	49
Tablo 7.	Yapraklı ve iğne yapraklı ağaç odunu asli hücre çeperi bileşenleri	49
Tablo 8.	Karaçamdan kraft yöntemi ile elde edilmiş hamurların verim ve kimyasal özelliklerine ait bulgular	51
Tablo 9.	Bağımsız pişirme değişkenleri ile bağımlı değişkenler arasındaki korelasyon ..	52
Tablo 10.	Bağımsız pişirme parametrelerinin hamurun viskozitesi üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve Tukey's-b Testi sonuçları.....	53
Tablo 11.	Bağımsız pişirme parametrelerinin hamurun kappa numarası üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve Tukey's-b testi sonuçları	55
Tablo 12.	Bağımsız pişirme parametrelerinin hamurun toplam verimi üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve Tukey's-b testi sonuçları	57
Tablo 13.	Bağımsız pişirme parametrelerinin hamurun elenmiş verimi üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve Tukey's-b testi sonuçları.....	60
Tablo 14.	Bağımsız pişirme parametrelerinin hamurun holoselüloz içeriği üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve Tukey's-b testi sonuçları	62
Tablo 15.	Bağımsız pişirme parametrelerinin hamurun alfa-selüloz içeriği üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve Tukey's-b testi sonuçları	64
Tablo 16.	Farklı pişirme koşullarından elde edilen kraft hamurlarının belirli dövme derecelerindeki fiziksel ve optik özellikleri.....	66
Tablo 17.	Başlangıç pişirme parametreleri ve dövmenin, kraft hamurlarından elde edilen deneme kağıtlarının kopma uzunlukları üzerine etkilerini gösteren varyans analizi ve Tukey's-b testi sonuçları.....	70
Tablo 18.	Başlangıç pişirme parametreleri ve dövmenin, kraft hamurlarından elde edilen deneme kağıtlarının patlama indisleri üzerine etkilerini gösteren varyans analizi ve Tukey's-b testi sonuçları.....	72
Tablo 19.	Başlangıç pişirme parametreleri ve dövmenin, kraft hamurlarından elde edilen deneme kağıtlarının yırtılma indisleri üzerine etkilerini gösteren varyans analizi ve Tukey's-b testi sonuçları.....	75

Tablo 20.	Başlangıç pişirme parametreleri ve dövmenin, kraft hamurlarından elde edilen deneme kağıtlarının gerilme yüzdeleri üzerine etkilerini gösteren varyans analizi ve Tukey's-b testi sonuçları.....	78
Tablo 21.	Başlangıç pişirme parametreleri ve dövmenin, kraft hamurlarının serbestlik dereceleri üzerine etkilerini gösteren varyans analizi ve Tukey's-b testi sonuçları.....	81
Tablo 22.	Başlangıç pişirme parametreleri ve dövmenin, kraft hamurlarından elde edilen deneme kağıtlarının parlaklıkları üzerine etkilerini gösteren varyans analizi ve Tukey's-b testi sonuçları.....	83
Tablo 23.	Elde edilen kağıt hamurlarına ait verim ve kimyasal analiz sonuçlarının bağımsız pişirme değişkenleri ile aralarındaki ilişkileri gösteren eşitliklere ait katsayılar, standart hata ve R^2 değerleri.....	86
Tablo 24.	Elde edilen deneme kağıtlarına ait bazı fiziksel ve optik analiz sonuçlarının bağımsız pişirme değişkenleri ile aralarındaki ilişkileri gösteren eşitliklere ait katsayılar, standart hata ve R^2 değerleri.....	92
Tablo 25.	Faktöriyel deneme düzenine göre bağımlı değişkenlerin bağımsız pişirme değişkenlerine bağlı olarak hesaplandığı matematiksel eşitliklerden elde edilen bulgulara ait optimum değerler ve bağımsız değişkenlerdeki maksimum değişimin bağımlı değişkenler üzerinde meydana getirdiği değişimler.....	97
Tablo 26.	CCD yöntemine göre gerçekleştirilmiş pişirmelere ait verim ve bazı kimyasal özelliklere ait ortalama sonuç değerleri.....	100
Tablo 27.	CCD yöntemine göre elde edilen kağıt hamurlarına ait verim ve kimyasal analiz sonuçlarının bağımsız pişirme değişkenleri ile aralarındaki ilişkileri gösteren eşitliklere ait katsayılar, standart hata ve R^2 değerleri.....	100
Tablo 28.	CCD yöntemine göre 15 adet pişirmeden elde edilen sonuç değişkenlerine ait eşitliklerden elde edilen tahmini sonuçların, 12 adet kontrol değişkenleri yardımıyla bulunan deneysel sonuçlarla karşılaştırılması.....	112
Tablo 29.	CCD yöntemine göre gerçekleştirilmiş pişirmelerden elde edilen deneme kağıtlarına ait fiziksel ve optik özellikler.....	114
Tablo 30.	CCD metoduna göre düzenlenmiş plana göre elde edilen deneme kağıtlarına ait bazı fiziksel test sonuçlarının bağımsız pişirme değişkenleri ile aralarındaki ilişkileri gösteren eşitliklere ait katsayılar, standart hata ve R^2 değerleri.....	115
Tablo 31.	CCD yöntemine göre 25 adet pişirmeden elde edilen kağıtların sonuç değişkenlerine ait eşitliklerden elde edilen tahmini sonuçların, 56 adet kontrol değişkenleri yardımıyla bulunan deneysel sonuçlarla karşılaştırılması.....	122
Tablo 32.	CCD deneme düzenine göre bağımlı sonuç değişkenlerinin bağımsız pişirme değişkenlerine bağlı olarak hesaplandığı matematiksel eşitliklerden elde edilen bulgulara ait optimum değerler ve bağımsız değişkenlerdeki maksimum değişimin bağımlı değişkenler üzerinde meydana getirdiği değişimler.....	124
Tablo 33.	Karaçam odunlarından kraft yöntemi ile elde edilen kağıt hamurlarına ait kappanumarası, toplam verim ve kalıntı lignin değerlerinin daha önceden	

elde edilmiş matematiksel modellerle karşılaştırılması sonucu bulunan katsayı ve R^2 değerleri	126
Tablo 34. FDD yöntemi ile elde edilen 31 ve 33 no'lu eşitlikler yardımı ile tahmin edilen bağımlı değişken değerlerinin Tablo 33'te katsayıları belirlenen modellerden elde edilen sonuçlarla karşılaştırılması.....	127
Tablo 35. Bazı iğne yapraklı ağaç türlerine ait kimyasal analiz sonuçları.....	130
Tablo 36. FDD ve CCD yöntemleri ile elde edilmiş regresyon eşitliklerinin R^2 ve standart hata değerleri yönünden karşılaştırılması.....	131
Tablo 37. FDD ve CCD yöntemleri ile geliştirilmiş modellerden elde edilen optimum sonuç değişkenlerine ait bağımsız değişken değerleri.....	133
Ek Tablo 1. Faktöriyel deneme desenine göre düzenlenmiş, üç alt düzeyli, üç bağımsız değişkenli ve çift tekrarlı olarak yapılmış 27 adet deney sonucunda elde edilen matematiksel eşitliklerden bulunan tahmini değerlerle bunların ölçümlerden sapma yüzdeleri	144
Ek Tablo 2. Faktöriyel deneme desenine göre düzenlenmiş, üç alt düzeyli, dört bağımsız değişkenli ve çift tekrarlı olarak yapılmış 25 adet deney sonucunda elde edilen matematiksel eşitliklerden bulunan tahmini değerlerle bunların hesaplanan sonuç değerlerinden gösterdikleri sapma yüzdeleri.....	146
Ek Tablo 3. CCD yöntemine göre düzenlenmiş, üç alt düzeyli, üç bağımsız değişkenli ve çift tekrarlı olarak yapılmış 15 adet deney sonucunda elde edilen matematiksel eşitliklerden bulunan tahmini değerlerle bunların hesaplanan sonuçlardan sapma yüzdeleri	150
Ek Tablo 4. CCD yöntemine göre düzenlenmiş, üç alt düzeyli, dört bağımsız değişkenli ve çift tekrarlı olarak yapılmış 25 adet deney sonucunda elde edilen matematiksel eşitliklerden bulunan tahmini değerlerle bunların hesaplanan sonuç değerlerinden gösterdikleri sapma yüzdeleri	152
Ek Tablo 5. Alkalin pişirmelerde viskozite kaybına ait bağıl reaksiyon oranları.....	156

SEMBOLLER DİZİNİ

As	α -selüloz oranı
BRH	Bağıl reaksiyon hızı
CCD	Merkezi bütünleşik deneme deseni yöntemi
EV	Elenmiş verim
OH	Ortalama hız
FDD	Faktöriyel deneme deseni yöntemi
GR	Gerilme
Ho	Holonselüloz oranı
KN	Kappa numarası
KU	Kopma uzunluğu
PI	Patlama indisi
PR	Parlaklık
RSM	Sonuç yüzeyi yöntemi
SR	Shopper Reigler serbestlik derecesi
TV	Toplam verim
Vs	Viskozite
YI	Yırtılma indisi

1.GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Bir çok endüstri kolunda olduğu gibi selüloz ve kağıt endüstrisi de hammadde darlığı ile karşı karşıyadır. Geçen yüzyılın sonunda bu endüstri kolu gerekli üretim faktörlerini bol ve ucuz olarak sağlayabilmişti. Şimdilerde darlıkla mücadele için kaynakların rasyonel olarak kullanılması gerekmektedir [1]. Hızlı nüfus artışı ile birlikte odun hammaddesine olan talebin çok hızlı arttığı ülkemiz gibi gelişmekte olan ülkeler için kağıtlık odun ihtiyacı gelecekte çok önemli bir sorun haline gelecektir [2]. Bundan dolayı var olan orman kaynaklarımızın sürdürülebilir bir şekilde ve çok verimli bir tarzda değerlendirilmesi gerekmektedir.

Dünya orman servetinin % 31'i iğne yapraklı % 69'u yapraklı ağaç ormanlarıdır. Dolayısıyla, yapraklı ağaç ormanları iğne yapraklı ormanlardan iki kat daha fazladır [3]. Dünya orman alanları, doğal plantasyon ormanları dahil, 1995 yılında 3.454 milyon hektar olarak tahmin edilmektedir. Bu miktar yeryüzünün kara alanlarının dörtte biridir. Dünya ormanlarının yaklaşık % 55'i gelişmekte olan ülkelerde, geri kalan % 45'i ise gelişmiş ülkelerdedir. Dünya ormanlarında alan olarak 1980-1995 yılları arasında 180 milyon hektar azalma olmuştur. Gelişmiş ülkelerde 20 milyon hektarlık bir artış sağlanmış olmasına rağmen, gelişmekte olan ülkelerde 200 milyon hektarlık bir azalma söz konusudur [4].

Türkiye ormanlarının kapladığı alan 20.712.894 hektar olup bunun ancak % 39.4'ü verimli orman niteliğindedir. Bu miktarın % 54'ü ibreli, % 46'sı yapraklı ağaçlardan oluşmakta ve genel ormanlık alanın 11.075.594 hektarı ibreli kuru ormanı, 3.207.717 hektarı yapraklı kuru ormanı, 33.501 hektarı ibreli baltalık ve 6.396.082 hektarı yapraklı baltalık ormanıdır. Ormanlarımızın dikili ağaç serveti 1.186.428.000 m³ olup bu miktarın 787.338.000 m³'ü ibreli ağaçlardan oluşmaktadır. Yıllık artım miktarı kuru ormanlarında 27.957.000 m³, baltalık ormanlarında 6.042.000 m³'dür. Toplam artım miktarı 33.999.000 m³ olup bunun 20.727.000 m³'ü ibreli, 13.272.000 m³'ü yapraklı türlerden oluşmaktadır. Yıllık eta miktarı ise kuru ormanlarında 12.214.000 m³, baltalık ormanlarında 5.884.000 m³ olmak üzere toplam 18.098.000 m³'dür [5]. 1973 yılı verilerine ait sonuçları yansıtan ve 1980 yılı Orman Genel Müdürlüğü (OGM) envanterinde yer aldığı şekli ile ormanlarımızın

dikili ağaç serveti 758.732.197 m³ olup, amenejman planlarında ise eta miktarı 22.498.000 m³ olarak görülmektedir [6].

1997 yılında ülkemizde 13.033.000 m³'ü endüstriyel, 18.300.000 m³'ü yakacak olmak üzere toplam 31.333.000 m³ odun üretimi gerçekleşmiştir. Bu üretimin 2.981.000 m³'ü özel ormanlardan sağlanmıştır. Aynı dönemde ülkemizde 11.530.000 m³ endüstriyel odun, 18.300.000 m³'ü yakacak olmak üzere toplam 29.830.000 m³ odun tüketilmiştir. Belirtilen yıl için 2.000.000 m³ odun dış alımı yapılmıştır [5], [7], [8].

Türkiye'de 1.396.511 ha. iyi koru, 807.870 ha. bozuk koru olmak üzere toplam 2.204.381 ha. yayılış alanı ile karaçam, kızılçamdan sonra en geniş doğal yayılış alanına sahip çam türüdür. Bu miktarın 464.438 ha.'lık bir kısmı Batı Karadeniz bölgesinde bulunmaktadır [9].

Yıllık bitkilerin büyük çoğunluğu ile geniş yapraklı orman ağaçlarının lifleri kısa, iğne yapraklı ağaç odunları ise genellikle uzun liflere sahiptir. Kağıt ve karton sanayii açısından iğne yapraklı orman ağaçlarının ayrı bir önemi vardır [10].

Şu anda dünyada üretilen kimyasal kağıt hamurunun çoğu kraft yöntemiyle gerçekleştirilmekte olup, 1950'li yıllara kadar en fazla kullanılan yöntem olan sülfite yöntemi hala dünya kağıt hamuru üretiminin %10'unu, kraft yöntemi ise %80'ini karşılamaktadır [11].

Bilindiği üzere ülkemizde ve dünyada kraft yöntemiyle kağıt hamuru üretimi yapan çok sayıda fabrika mevcuttur. Günlük hayatımızda artık her alanda kullanmaya başladığımız bilgisayarlı kontrol sistemlerinin dünyada kağıt hamuru üretimi yapan modern tesislerin hemen her kademesinde kullanımı mümkün hale gelmiştir. Bir üretim teknolojisinde üretimin ve kalitenin kontrolü her şeyden önce işlemin modellenmesiyle başlar. Modelleme söz konusu sistemin daha iyi anlaşılmasını sağladığı gibi ürün kalitesinin de belirli düzeyde tutulmasını sağlamaktadır.

Her odun türüne ait farklı olan kimyasal ve anatomik özelliklerden dolayı, uygulanacak pişirme planı da farklılık göstermektedir. Gelişmiş ülkelerde kendi odun türlerine ait modellerden elde edilmiş veriler mevcut olmakla birlikte, ülkemizde yetişen odun türlerini içine alan çalışmalara rastlanmamıştır. Dolayısıyla bu çalışmada, ülkemizde geniş yayılış alanına sahip olan Anadolu Karaçamı (*Pinus nigra subsp. pallasiana*)'na ait kraft pişirme parametrelerinin belirlenmesi ve pişirme sonucunda elde edilecek hamurlara ait verim, viskozite, kappa numarası, holoselüloz oranı ve α -selüloz oranlarının yanında, bu hamurlardan elde edilecek kağıt örneklerine ait kopma uzunluğu, patlama indisi,

yırtılma indisi, gerilme, serbestlik derecesi ve parlaklık değerlerinin belirlenmesi ve bu sonuçlar doğrultusunda gerekli ampirik modellerin geliştirilmesi hedeflenmiştir.

1.1.1. Kraft Pişirmesinin Kinetiği ve Matematiksel Modellenmesi

Temel olarak değerlendirdiğimizde kraft pişirmesi kimyasal ve fiziksel işlemlerden oluşan karmaşık bir olaydır. Bu karmaşık yapı içerisinde, iki işlem arasındaki ilişki ve hammadde-çözelti karışımının oranı ve pişirme sıcaklığı sistemin davranışında en önemli faktörlerdir. Bu işlem içerisinde, odunda bulunan karbonhidratları çok fazla tahribata uğratmadan ligninin uzaklaştırılması pişirme işlemi sırasındaki sıcaklık, pişirme süresi ve alkali oranı gibi parametrelere bağlıdır [12].

Yukarıda sözü edilen fiziksel ve kimyasal değişimler ile ilgili olarak kraft pişirmesinin kinetiği çok önemli bir konudur. Pişirme kinetiğinin bilinmesi, var olan prosesin modifiye edilmesi ve optimizasyonun sağlanması konularına önemli bir temel teşkil edebileceği gibi, bazen yeni gelişmelerin de meydana çıkmasına öncülük etmektedir. Bir proses içerisinde işlem kinetiğinin bilinmesi, prosesin kontrolünde teknik olarak önemli üstünlükler sağlamaktadır. Bu sebeple de son yıllarda yoğun ilgi gören konuların başında gelmektedir.

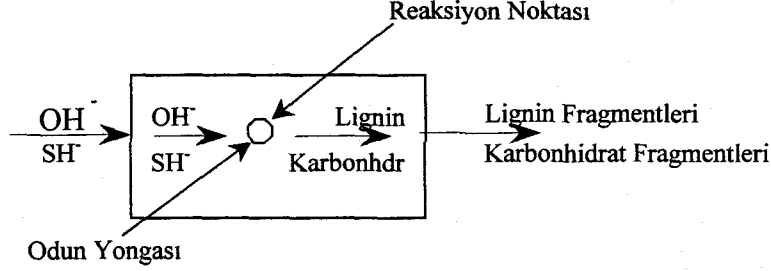
Geliştirilen kontrol sistemlerinde pişirme sırasındaki reaksiyonlara işlemin tüm aşamalarında tam bir hakimiyet esastır. Pişirme işlemi sırasında bazı önemli reaksiyonların istenilen sınırlar içerisinde gerçekleştirilebilmesi için bunların kinetiklerinin tam olarak bilinmesi gereklidir.

Kraft pişirmesi sırasında meydana gelen heterojen reaksiyonlardan dolayı prosesin tam olarak ifade edilebilmesi oldukça karmaşık bir olaydır. Buna dayanarak kraft pişirmesi sırasında meydana gelen reaksiyonlar kısaca aşağıdaki sıra ile açıklanabilir [13];

- Çözelti içerisinde yonga dış yüzeyine doğru gerçekleşen iyon transferi,
- İyonların yonga iç kısımlarına difüzyonu,
- İyonlar ile odun bileşenleri arasındaki kimyasal reaksiyonlar,
- Reaksiyon ürünlerinin yonga dış yüzeyine difüzyonu,
- Reaksiyon ürünlerinin çözelti içerisine transferi (Şekil 1).

Bütün aşamaları içerisine alan bir reaksiyon oranının belirlenmesinde bu beş aşamadan en yavaş olanı göz önünde bulundurulur. Normal şartlar altında transfer

aşamaları olan 1. ve 5. aşamalar reaksiyon oranının belirlenmesi açısından önemsizdir [14], [15]. Fakat yonga kalınlığı 3mm'den az olmamak şartıyla difüzyon aşamaları olan 2 ve 4. aşamalar önemlidir [16].

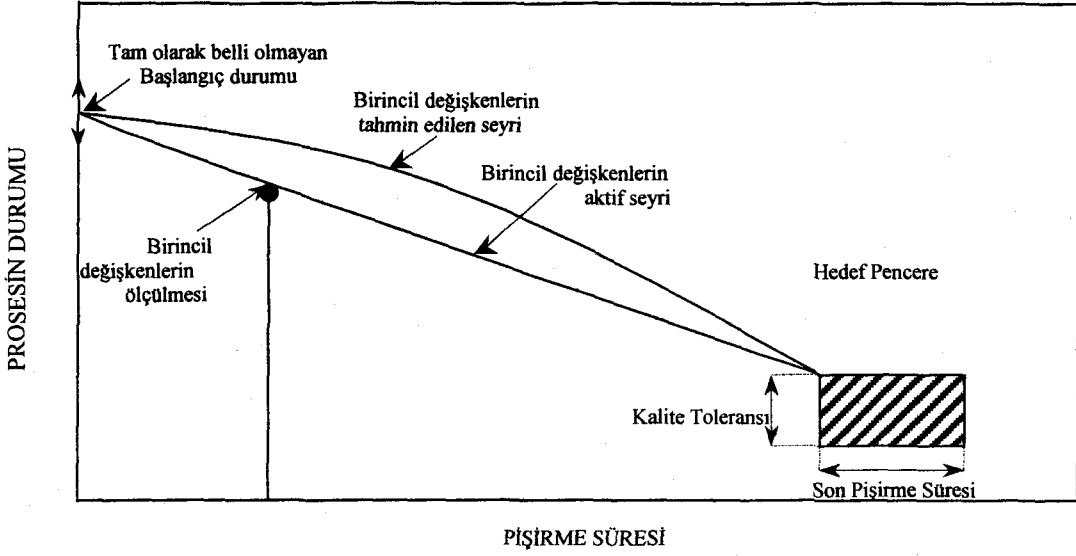


Şekil 1. Kraft pişirmesinde kütle transferi ve reaksiyon adımları

1.1.2. Kinetik Prensipler

Kesintili pişirme işlemi için teorik veya fizikokimyasal bir model kurmada ilk adım, odunda var olan lignin, karbonhidrat, v.b. bileşenlerin, pişirme çözeltisi içerisindeki kimyasallarla aralarındaki reaksiyon kinetiklerini belirlemektir.

Eğer delignifikasyonun kinetiği ve diğer reaksiyonlar doğru olarak bilinebilseydi dinamik bir materyal-denge eşitliği geliştirilebilirdi. Daha sonra bunların birleştirilmesiyle pişirme seyri içerisindeki sonuç değişkenleri tahmin edilebilirdi. Bunun yanında eşitliklerin oranları tamamıyla doğru bir tahmin gücüne sahip olsa bile (ki bu mümkün değildir), odun kalitesi, yonga boyutu ve dağılımı, rutubet içeriği, pişirme çözeltisi konsantrasyonu, yonga ve çözelti sıcaklığı, etkili alkali oranı, sülfidite, maksimum sıcaklığa çıkma süresi, v.b. gibi başlangıç pişirme değişkenlerinde meydana gelen küçük değişiklikler önemli etkiler meydana getirebilir. Bundan dolayı bilgisayar kontrollü pişirme prosesleri, Şekil 2'de görüldüğü üzere hareketli hedef penceredeki (target window) hedeflerin tam olarak sağlanabilmesi açısından azami derecede öneme sahiptir.



Şekil 2. Kesintili pişirmelerde birincil işlem parametrelerinin kontrolü

Pişirme prosesinin kontrolü başlangıç pişirme parametrelerinin devamlı olarak kontrol edilip düzenlenmesiyle daha iyi anlaşılabilir. Bunun da en kolay yolu sonuç hakkında dolaylı bilgi edinmemizi sağlayan pişirme çözültisi içerisindeki kimyasal madde konsantrasyonunun gözlemlenmesidir. Pişirme çözültisi içerisindeki değişimlerin gözlemlenerek sonuç değerlerinin istenilen aralıkta olabilmesi için başlangıç pişirme değişkenlerine müdahale etmede en geçerli metot, başlangıç pişirme değişkenlerinin devamlı olarak ölçümünün gerçekleştirildiği bir pişirme prosesidir. Bu ölçümleri yapabilen bir çok çeşit analizör tipleri bulunmaktadır. Önceleri bu amaçla yapılan çalışmalar, örnek alma, güvenilir olmayan ekipmanlar, pahalı kullanım maliyetleri, yüksek yatırım maliyetleri ve analizörden gelen bilgilerin uygulama zorlukları gibi sebeplerden dolayı çok fazla başarılı olamıyordu. Başlangıç pişirme değişkenleri ile sonuç değişkenleri arasındaki koordinasyonun tam olarak sağlanabilmesi ve proses ile ilgili belli olmayan bilgilerin nasıl değerlendirileceği konusunda sorunlar vardı [17].

1.1.3. Kinetik Modeller

1.1.3.1. Kraft Pişirmesinin Kimyasal Kinetikleri

Bilindiği üzere kraft pişirmesi esnasında katı ve sıvı fazın aynı ortamda bulunması ortamın heterojen bir sistem olduğunun açık bir göstergesidir. Bununla birlikte bazı durumlarda homojen bir sistem olarak değerlendirilmek istendiği ve bunun da doğru sonuçlar verdiği durumlar olmaktadır. 180 °C'den aşağı pişirme sıcaklıklarında 3 mm kalınlıktan daha düşük kritik boyutlara sahip olan odun parçacıkları pişirme sistemi içerisinde yonga boyutlarından bağımsız olarak düşünülürler [16], [18]. Bu ise difüzyonun belirtilen şartlar altında yonga boyutunun çok fazla kısalmış olmasından dolayı, pişirme kontrol aşamalarından birisi olarak düşünülemeyeceğini gösterir. Ayrıca bu görüş, kontrol adımlarından bir tanesinin de yonga yüzeyinde gerçekleşmeyeceğini gösterir. Yonga yüzey alanının artması, dolayısıyla yonga ebatlarının küçülmesi anlamına geldiğinden dolayı yonga boyutunun pişirme kontrolünde bir etkisi kalmamaktadır [12], [19].

Kraft pişirme sistemlerinin homojen bir sistem olarak değerlendirilmesinin bir yararı da, belirli sınırlar içerisinde odundaki kalıntı lignin konsantrasyonunun sıcaklıkla bağıntılı olduğunun anlaşılmasıdır. Sıcaklığın pişirme hızı üzerine etkisi çok yüksek derecededir. Bu sebeple de kimyasal reaksiyon kontrol oranlarının belirlenmesinde sıcaklığın etkisi birinci derecede değerlendirilmektedir. Difüzyon kontrol oranlarının belirlenmesinde ise sıcaklığa bağlı bir değişimin etkisi çok fazla görünmemektedir.

Bununla birlikte kraft pişirmeleri homojen sistemler olarak değerlendirildiğinde görünüşte odunun kompleks fiziksel yapısı ile iki fazlı sistem arasında bir uyumsuzluk varmış gibi görünmekle birlikte aslında görüldüğü kadar bir uyumsuzluk söz konusu değildir. Odunun yapısını şişiren alkali, dolayısıyla odunun farklı yönlerde çalışma potansiyelini de azaltır. Böylelikle şişmiş olan yapı içerisine doğru gerçekleşecek olan difüzyona karşı direnç de azalacaktır [20]. Dolayısıyla alkali ile şişmiş olan yonga içerisine, kendisini çevreleyen pişirme çözeltisi içerisindeki pişirme kimyasalları kolaylıkla girebilecektir. Bunun ötesinde, yonga içerisindeki çözünmüş bileşiklerin konsantrasyonu pişirme çözeltisi içerisindeki kimyasal madde konsantrasyonu ile doğrudan ilişkilidir ve çözelti içerisindeki kimyasal madde konsantrasyonunun gözlemlenmesi pişirme oranı ile ilgili doğru bilgiler edinmemizi sağlayacaktır [12].

Uygulaması kolay ve tahmin gücü yüksek bir matematiksel modelin kimyasal madde ve bunların reaksiyonları ile çok sıkı bir şekilde ilişkilendirilmiş olması gerekmektedir. Bununla birlikte, kimyasal reaksiyonlarda reaksiyon sonrasındaki durumun öneminin hiçbir zaman gözden kaçırılmaması gereklidir. Uygulamada çoğunlukla üniform kalınlıkta yongaların pişirmelerde kullanılması mümkün değildir. Kimyasal olarak kontrol altında olan ve homojenmiş gibi düşünülen laboratuvar pişirmeleri, proses hakkında çok net bilgiler edinmemiz açısından çok önemlidir. Daha sonra elde edilen eşitlik, ilgili benzer transport fenomenlerinin de kombine edilmesiyle birlikte, gerçek pişirme işleminin davranışını doğru olarak tahmin edebilmek için gerekli olan modellerin oluşturulmasında kullanılabilir.

Pişirme sırasında meydana gelen kimyasal mekanizmalar aslında oldukça karmaşık bir yapıya sahiptir. Bu ise odunun yapısında bir çok kimyasal bileşik türünün bulunmasının ve bu kimyasal yapıların çok yönlü reaktif olmalarının bir sonucudur.

Örneğin, sade bir kimyasal yapıya sahipmiş gibi algılanan lignin molekülü gerçekte, kimyasal olarak farklı gruplardan oluşan kompleks bir yapı sergiler. Dolayısıyla odun yapısındaki lignin pişirme çözeltisi içerisinde reaktifliğinin farklılığı ile karakterizedir. Delignifikasyon kinetiği ile ilgili yapılan bazı araştırmalarda [21], [22], [23], [24], [25], [26], [27], [28], [29], [30] odunda var olan reaktif lignin pişirmenin ilk aşamalarında uzaklaştırıldığı, sonraki aşamada lignin fraksiyonlarının büyük bir çoğunluğu uzaklaştırıldıktan sonra pişirmenin sonlarına doğru daha az reaktif olan kalıntı lignin fraksiyonlarının çözülmeye başladığına dikkat çekilmektedir.

Karbonhidratların uzaklaştırılmasına yönelik tanımlayıcı kinetik hesaplamalarda da farklı kimyasal bileşiklerin aynı ortamda bulunması ve bunların reaktifliklerinin de farklı olmalarından dolayı kompleks bir yapı mevcuttur. Bu yapılar genellikle selüloz, ksilan, glükomannan, galaktomannan, arabinogalaktan, pektin ve nişastadan ibarettir ve odundan soyulma, çözünme ve hidroliz reaksiyonları ile uzaklaşırlar.

Farklı bileşiklerin odundan uzaklaştırılma oranlarının birbirlerinden bağımsız olarak düşünülmesi gereklidir. Yapılan bazı çalışmalar [31], [32], hemiselülozların odunun yapısından uzaklaştırılmasıyla birlikte, odunun hücre çeperi yapısında porozitenin arttığını ve sonuçta da yapı içerisindeki çözülmüş ligninin liflerin dışına doğru daha kolay difüze olabildiğini ortaya koymuştur.

Pişirme reaksiyonlarından kinetik model formülasyonlarının yapılmasında gerekli olan faktörlerden birisi de, reaksiyon ürünlerinin katılma reaksiyonlarıdır. En çok bilinen

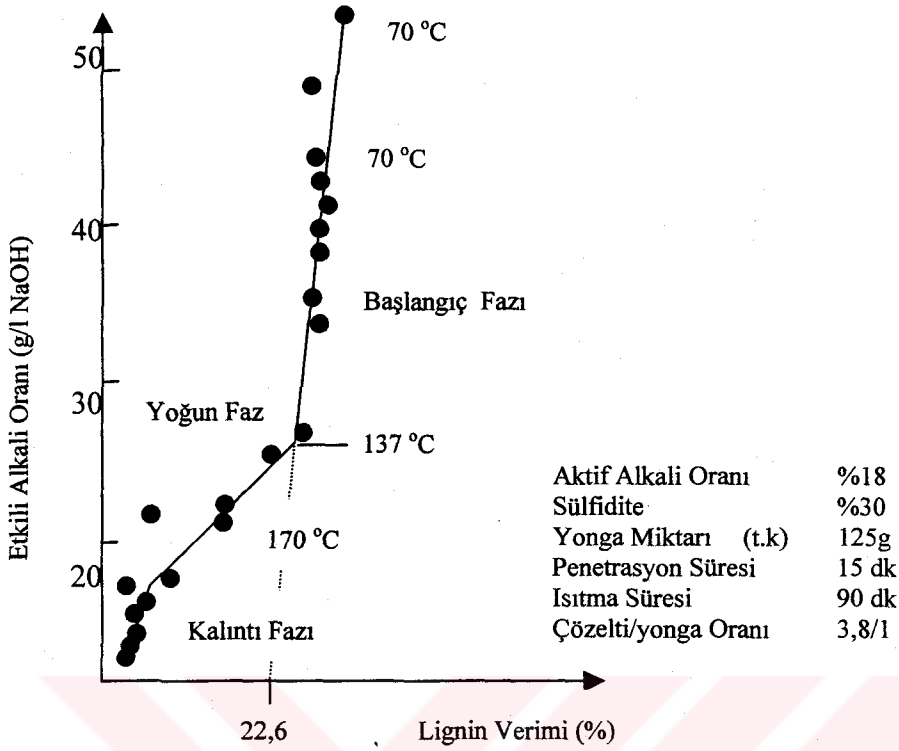
katılma reaksiyonu, pişirmenin sonlarına doğru pH'ın düştüğü aşamalarda, çözünen ksilanın lifler üzerine tekrar tutunduğu reaksiyondur [33], [34]. Benzer bir yeniden tutunma reaksiyonu ligninde de izlenebilmektedir [35]. Buradan çözülmüş lignin fragmentlerinin lifler üzerine yeniden kondense olabildiği sonucuna varılabilir. Hartler [36] yaptığı bir çalışmada, pişirme çözeltisi içerisinde lignin konsantrasyonu arttığında delignifikasyonun geciktiğini ortaya koymuştur. Aynı şekilde Kubo ve arkadaşları [37] ile Burazin ve çalışma arkadaşları [38], [39] tarafından yapılan çalışmalarda, oluşturulan kinetik model formülasyonlarında delignifikasyonun yön değiştirebilir bir nitelikte olduğu ifade edilmiştir.

1.1.3.2. Pişirmelerde Meydana Gelen Reaksiyon Sırası

Kraft pişirmesi sırasında, zamanın bir fonksiyonu olarak odunun kimyasal bileşimlerindeki değişimleri ele alan çok sayıda araştırma yapılmıştır [40], [41], [42].

Aurel and Hartler [42], [43] bir süre-sıcaklık programına bağlı kalarak kesintili pişirme yapan bir ticari pişirme kazanı ile sıcaklığı 70 °C'den 170 °C'ye 120 dakikalık bir periyot içerisinde doğrusal bir şekilde artırarak yaptıkları bir çalışmada, pişirmenin başlangıcında aniden pişirme çözeltisi içerisindeki alkali oranının düştüğünü, bunun da ksilanlar üzerindeki asetil gruplarının sabunlaşması, ekstraktiflerin nötralizasyonu ve alkalinin galaktoglukomannanlar ve arabinogalaktanlar gibi kolay uzaklaştırılabilen karbonhidratlarla kolaylıkla reaksiyon vermelerinden kaynaklandığı bildirilmiştir. Ekstraktiflerin büyük bir çoğunluğu pişirmenin bu ilk aşamalarında uzaklaştırılır [12].

Kraft pişirmesi sırasında delignifikasyon, ligninin çözünme oranına bağlı olarak üç safhaya ayrılır. Bunlar başlangıç delignifikasyonu, yoğun delignifikasyon ve kalıntı delignifikasyonu aşamalarıdır [44], [29], [45], (Şekil 3). Pişirmenin ilk aşamalarında lignin ayrışması daha yavaştır. Bu aşamadaki lignin ayrışması kimyasal olarak kontrol altına alınamaz. Sıcaklığın artmasıyla birlikte delignifikasyon hızlanır ve alkalinin etkisi daha belirgin hale gelir. Maksimum sıcaklığa ulaşıldığında odunda bulunan toplam ligninin %40'ından fazlası uzaklaştırılmıştır. Bu ise, ligninin daha sonraki aşamada kimyasal reaksiyonların pişirme kinetiği açısından önemli bir faktör olacağının bir göstergesidir. Pişirmenin diğer aşamasında odunun lignin içeriği aniden bir düşüş eğilimi gösterir. Yüksek alkali konsantrasyonlarında bu düşüş daha fazla gerçekleşmektedir.



Şekil 3. Çam odunlarının kraft pişirmesinde etkili alkali oranı ile lignin verimi arasındaki ilişki [46].

Hemiselüloz çözünmesi ise en iyi bir şekilde iki ana hemiselüloz grubu olan ksilan ve glukomannanın ayrışmasında izlenir. Pişirmenin ilk aşamalarında glukomannanın ayrışması nisbeten daha hızlı bir oranda gerçekleşmektedir. Bu oran 100 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda daha büyük boyutlara ulaşmaktadır. Odunda bulunan hemiselülozların %70'inin uzaklaştırılmasından sonra çözünme hızında aniden bir düşüş görülür.

Ksilan uzaklaştırılmasında da ligninin, pişirmenin başlangıcındaki çözünümüne benzer şekilde yavaş, maksimum sıcaklıkta hızlanan ve daha sonra sabit bir seviyeye gerileyen bir reaksiyon gözlemlenir.

Pişirme sırasında selüloz ayrışması 120-130 °C'lerde başlar ve maksimum sıcaklığa ulaşıldığında sabit bir seyir izler. Büyük ihtimalle bu ayrışma, yüksek sıcaklıkta glikozidik bağların alkalen hidrolizi sonucu başlayan soyulma reaksiyonu ile başlamaktadır. Bütün pişirme süresince odunda bulunan toplam selülozun yaklaşık %10'u, toplam odun ağırlığının da yaklaşık %4'lük bir kısmı kayba uğrar [12].

Odundan herhangi bir maddenin uzaklaştırılmasıyla ilgisi bulunmayan çok önemli bir diğer reaksiyon da, selüloz moleküllerinde meydana gelen hidrolitik ayrışmadır. Bu

olay selüloz moleküllerinin polimerizasyon derecesinin veya molekül ağırlığının düşmesi sonucunu doğurmaktadır. Bu reaksiyonla glikozidik oksijen köprülerinde kopmalar meydana gelir ve her kopma noktasında selüloza bir molekül su eklenir. Bu şekilde oluşan uçlardan birisi indirgenmekte ve dolayısıyla hamurun viskozitesi de düşmektedir [47].

1.1.3.3. Basit-Homojen Sistemler Olarak Değerlendirilen Pişirmelere Ait Modeller

Kraft pişirmelerinin karmaşık yapısı, tahmin gücü çok yüksek olan bir matematiksel model elde imkanlarını sınırlandırmaktadır. Bununla birlikte pişirmeleri kontrol edebilme ihtiyacından dolayı anlaşılması ve uygulanması kolay matematiksel modeller geliştirilmiştir. Bu amaçla geliştirilmiş olan H-faktörü ve G-faktörü modellerinde pişirme süresi ve sıcaklığına bağlı olarak pişirmelerde meydana gelen bir takım değişiklikler izlenmiştir. Bunlara ilaveten alkali konsantrasyonunun da bir bağımsız değişken olarak formülasyonlar içerisine girdiği yeni modeller türetilmiştir [12].

H-Faktörü: Bilindiği gibi kraft pişirmesi üzerine sıcaklığın etkisi oldukça fazladır. 100 °C'nin altındaki sıcaklıklarda yoğun delignifikasyon oranı düşüktür. Ama sıcaklık 160 °C'nin üzerlerine çıktığı zaman delignifikasyonda önemli oranlarda artışlar gerçekleşir. İstenilen delignifikasyon derecesine ulaşmak için ısıtma süresi, maksimum sıcaklık ve maksimum sıcaklıktaki pişirme süresinin optimum bir şekilde kombine edilmesi gereklidir [12].

Vroom [48] tarafından geliştirilen H-faktörü, pişirme işlemi içerisinde sözü edilen değişkenlerin kombine etkisini tek bir değişken suretinde birleştirir. Pişirme sıcaklığı ve süresinin tek bir sayısal değer olarak ifade edildiği bir metottur. H-faktörü, pişirmenin bağlı reaksiyon oranının zamana göre değişimini gösteren eğrinin altında kalan alan olarak tanımlanır. Aşağıdaki kinetik eşitlikle pişirme prosesindeki bileşiklerin zamana bağlı olarak değişimleri ifade edilmektedir.

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot f(\text{bileşim}) \quad (1)$$

burada k sıcaklığa bağlı bir sabit, x ise reaksiyon hızıdır. Belirtilen pişirme şartlarında odunun bileşimi ile reaksiyon derecesi arasında bir ilişki olduğu kabul edilir. Böylelikle yukarıdaki eşitlik;

$$f(x) = \int k dt \quad (2)$$

şeklinde yazılabilmektedir.

Vroom [48] tarafından reaksiyonun aktivasyon enerjisi 32 kcal/mol veya 132 kJ/mol olarak tespit edilmiştir. Kimyasal reaksiyon hız sabiti olarak adlandırılan k değeri Arrhenius kanununa göre sıcaklığa bağlı olarak aşağıdaki şekilde yazılabilir;

$$k = \exp (43.2 - 16113/T) \quad (3)$$

$T =$ Sıcaklık ($^{\circ}\text{K}$)

Buna göre;

$$H = \int k dt \quad (4)$$

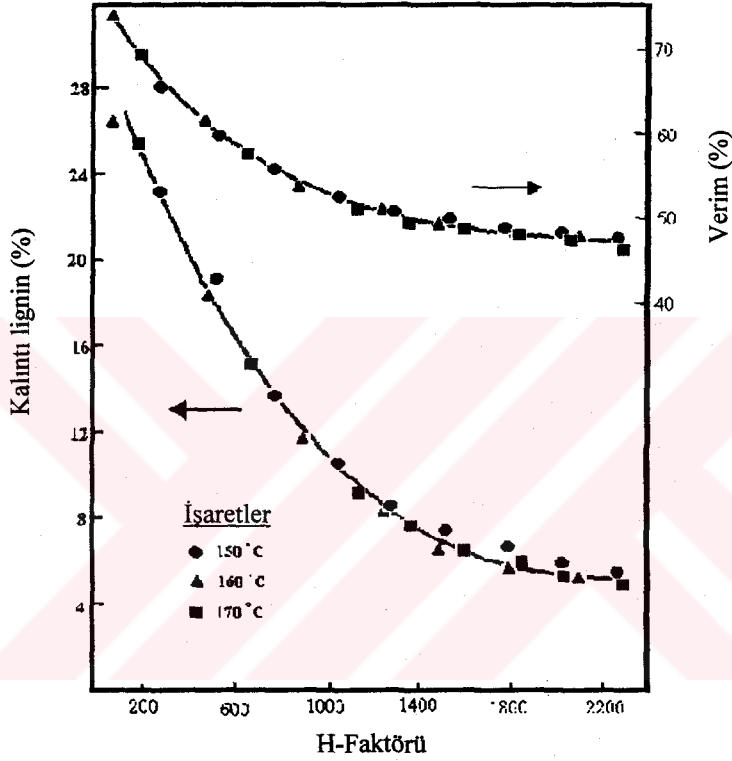
olarak ifade edilmektedir.

Pişirme sırasında sıcaklık-süre programının cebirsel olarak doğru bir şekilde ifade edilmesi oldukça güçtür. Bu şekilde ifade edilse bile, integral ifadelerinin analitik olarak değerlendirilmesi çok zordur. Bu nedenle H-faktörü sayısal olarak, bağıl reaksiyon hızı ile pişirme süresi arasındaki ilişkiyi gösteren eğrinin altında kalan alan olarak değerlendirilir [48] [12].

Hägglund ve Hedlund [49] üç farklı sıcaklık kademesinde ve %31 sülfidite oranında yaptıkları kraft pişirmeleri sonucunda elde ettikleri H-faktörü değerleri ile verim ve hamurda kalan lignin değerleri arasındaki ilişki Şekil 4'te gösterilmiştir [50].

Şekil 4'ten de açıkça anlaşılacağı üzere sabit H-faktörü seviyesinde sıcaklığın 150-170 $^{\circ}\text{C}$ arasında değiştirilmesi ne verim ne de kalıntı lignin üzerine önemli bir değişim göstermemiştir. Diğer taraftan etkili alkali oranı arttıkça aynı kappa numarasında hamur elde etmek için H-faktörü azalmaktadır. Bunun anlamı, daha düşük sıcaklık ve/veya daha kısa pişirme süresinin uygulanacağıdır.

H-faktörünün esas önemi, pişirme işleminin uzaktan takip ve kontrolünü mümkün kılmasıdır. Modern pişirme kazanlarında, kazan içerisindeki sıcaklık sensörler tarafından algılanıp sayısallaştırıldıktan sonra bilgisayar tarafından işlenebilmektedir. Dolayısıyla pişirmenin başlangıcından itibaren zaman ve sıcaklık verileri kullanılarak bir bilgisayar yardımıyla H-faktörü kolayca hesaplanabilmektedir. Böylece hem pişirme işleminin sıkı takibi hem de bitiş süresinin sağlıklı tespiti mümkün olmaktadır [51].



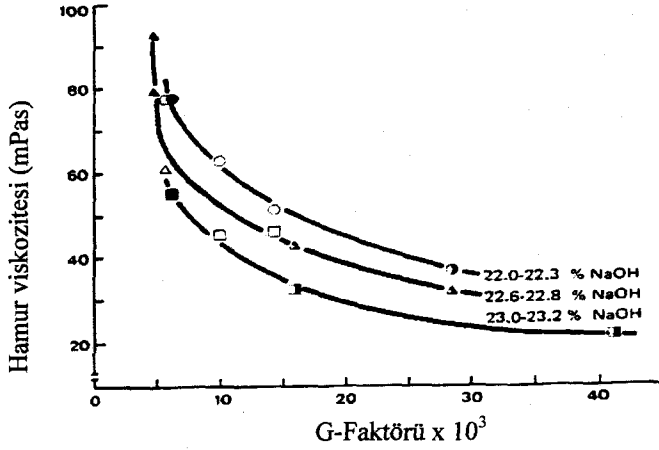
Şekil 4. H-faktörüne bağlı olarak kalıntı lignin oranı ve hamur verimindeki değişim [50].

H-faktörü yalnızca araştırma sonuçlarının korelasyonunda kullanılan bir faktör olmayıp, aynı zamanda fabrika ölçeğinde yapılan uygulamalar için de kullanışlıdır. Bu değer, sabit delignifikasyon derecesinde hamur üretiminde uygulanan sıcaklık-zaman seyri için fabrika ölçeğinde kontrolünü kolaylaştırmaktadır. Bu yüzden, modern pişirme kazanları pişirme işlemi sırasında H faktörünü hesaplayan ve kalite kontrolünde kullanan sistemlerle donatılmıştır. H faktörü bazı verilerle ilişkiye getirilerek, pişirme işlemi boyunca zamana bağlı hamur verimi ve kalıntı lignin içeriğindeki değişimin hesaplanmasında da kullanılabilir [51].

G-Faktörü: H-Faktörü hamurun hem lignin içeriğini hem de veriminin tahmin edilmesinde kullanılabilir. Fakat hamur viskozitesinin tahmin edilmesinde H-faktörü uygun değildir. Çünkü selüloz zincirinin parçalanmasındaki aktivasyon enerjisi delignifikasyon aşamasındaki aktivasyon enerjisiyle aynı değildir. Dolayısıyla özellikle yüksek pişirme sıcaklığında, selülozun bozunma hızını belirleyen bağıl reaksiyon hızı delignifikasyonun bağıl reaksiyon hızından çok daha hızlı artmaktadır [52]. Kubes ve arkadaşları [53] 170 °C'de pişirilmiş ve ağartılmamış alkali ladin hamurlarının viskozitelerinin pişirme süresi ve çözeltisinin alkali oranına bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca sabit alkali oranında zincir molekül ayrışmasının sabit olduğunu ve viskozite değişim oranıyla orantılı olduğunu görmüşlerdir. Farklı sıcaklık kademelerinde bu oranın belirlenmesiyle zincir bozunma reaksiyonunun aktivasyon enerjisi 179 kJ/mol olarak belirlenmiştir. G-faktörünün hesaplanmasında kullanılan sıcaklık süre kombinasyonu viskozite değerinin tahmin edilebilmesinde de kullanılabilir. Böylece H-faktörü ile kappa numarası arasında var olan ilişki gibi G-faktörü ile de viskozite arasında bir ilişki vardır. G-Faktörü aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır;

$$G = e^{[E/R \cdot (1/373 - 1/T)]} dt \quad (5)$$

Hart ve Strapp'ın [54] yaptıkları çalışmalarından alınan verilere göre çizilen Şekil 5'teki grafikte, kullanılan çeşitli alkali oranlarında yapılan ladin odunu kraft pişirmelerine ait alkali oranları ile G-faktörleri arasındaki ilişki görülmektedir. Her bir alkali düzeyi için G-faktörlerine göre viskozite değerlerinde yumuşak bir düşüş gözlemlenmektedir. Pişirme sıcaklıkları göz ardı edildiğinde aynı alkali yükünde yapılan bütün pişirmeler aynı G-faktörü eğrisi üzerine düşmektedir [12].



Şekil 5. Farklı alkali yüklerinde viskozite ile G-faktörü arasındaki ilişki

Yapılan çalışmalar, gerek kraft, gerek soda ve gerekse de soda-AQ pişirmelerinde istatistiksel hata payları içerisinde, viskozite kaybı için aynı aktivasyon enerjisine sahip olduklarını göstermiştir. Pişirme çözeltisi içerisine sülfür ve antrakinon ilavesi hamur viskozitesi üzerine herhangi bir etki göstermemektedir. Eşit şartlar altında sabit G-faktörü değeri için yapılan pişirmeler, eşit viskozite değerlerini verirler. Verilen sabit bir etkili alkali yükü veya konsantrasyonunda değişen pişirme süresi ve sıcaklığına bağlı olarak hamur viskozitesi, G-faktörü ile viskozite arasındaki ilişkiden önceden tahmin edilebilir. Çünkü viskozite kaybı delignifikasyondan daha yüksek bir aktivasyon enerjisine sahiptir. Yüksek pişirme sıcaklığı ise belirli bir lignin seviyesi için daha düşük bir hamur viskozitesi verir [12].

Kerr Modeli: İlk yapılan kinetik bazlı çalışmalardan bir tanesi Kerr [55] tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada alkali konsantrasyonu ile odunda kalan lignin arasındaki ilişki çalışılmış ve aşağıdaki eşitlik geliştirilmiştir;

$$\left[\frac{1}{b_1} \ln \frac{L}{L + b_1/a_1} \right]_{L_i}^{L_f} + \left[\frac{1}{b_2} \ln \frac{L}{l + b_2/a_2} \right]_{L_i}^{L_f} = a_3 H + a_4 \quad (6)$$

Burada; a_1 = Yüksek alkali tüketimi aşamasında alkali konsantrasyonu ile lignin verimi arasındaki ilişkiyi gösteren doğrunun eğimi

b_1 = Aynı doğrunun kesişimi

a_2 = Düşük alkali tüketimi aşamasında alkali konsantrasyonu ile lignin verimi arasındaki ilişkiyi gösteren doğrunun eğimi

b_2 = Aynı doğrunun kesişimi

a_3 = Delignifikasyon oran sabiti ile ilişkili bir sabit

a_4 = Yukarıdaki eşitliğin sol tarafı için düzeltme katsayısı.

Başlangıçtaki etkili alkali konsantrasyonunun pişirme süresi boyunca değişen etkinlik derecesi modele yansıtılmıştır. Bu model başlangıç odun ağırlığının yüzdesi cinsinden lignin verimini tahmin etmektedir. Kappa numarası ile ilişkili değildir. Dolayısıyla da doğrudan hamur verimi ile ilişkilendirilebilmektedir.

Bu model laboratuvar çalışmalarında başarılı sonuçlar vermesine karşılık, yalnızca sabit bir sülfidite, çözelti/yonga oranı ve yonga boyutlarında uygulanabilirliğe sahiptir. Daha sonraki çalışmalarında Ker ve Uprichard [56], yukarıda belirttiğimiz üç faktöründe değiştirilebildiği yeni bir model geliştirmişlerdir. Bu yeni eşitlik;

$$\left[\frac{1}{b_2} \ln \frac{L}{L + b_2 / a_2} \right]_{L_f}^{L_t} = a_3 H + a_4 \quad (7)$$

Bu çalışmada, sülfidite oranındaki herhangi bir değişimin etkili alkali konsantrasyonu ile delignifikasyon arasındaki ilişki üzerine önemli bir etki yapmadığı görülmüştür. Yalnızca H-faktörüyle ilişkili bir katsayı olan a_3 ile $S / (200-S)$ arasında doğrusal bir ilişki olduğu ortaya konulmuştur. Burada S = Sülfidite oranıdır.

Edwards / Norberg Modeli: Edward ve Norberg [57], kraft pişirmesinin bağımlı değişkenlerinden sülfidite oranı (S), etkili alkali oranı (EA), çözelti / yonga oranı ($L:W$) ve H-faktörünün (H) bireysel etkilerini içeren ve τ -faktörü ismini alan yeni bir eşitlik tanımlamışlardır.

$$\tau = [S / (200-S)] \cdot [EA / L:W]^2 \cdot H \quad (8)$$

Eğer sabit sülfidite oranında çalışılıyor ve bu oran hesaplamaya dahil edilmek istenmiyorsa bu durumda eşitlik aşağıdaki şekilde sadeleştirilebilmektedir;

$$\tau = [EA / L:W]^2 \cdot H \quad (9)$$

1.1.3.4. Kompleks-Homojen Sistemler Olarak Değerlendirilen Pişirmelere Ait Modeller

Daha önce adı geçen modeller pişirme işlemini basit bir reaksiyon şeklinde değerlendiren çalışmalardı. Oysa ki, daha önce belirtildiği gibi odunun yapısında bulunan lignin tamamen kompleks bir yapıdadır ve pişirme sırasında hiçbir zaman tek bir kimyasal bileşik gibi davranış göstermez. Bu sebeple de pişirme sırasında kimyasal reaksiyonların sıklık oranlarında keskin geçişler meydana gelir. Sülfiditenin etkisinin tam olarak tanımlandığı, içerisinde az miktarlarda parametrenin yer aldığı ve doğru kinetik yaklaşımların sunulmaya çalışıldığı çalışmalardır. Bununla birlikte bu tür modellerin, ileriye yönelik sağlıklı tahminler yapılabilmesi için pişirmelerde ince ve üniform yonga kullanılması zorunluluğu, pişirme aşamalarının başlangıç ve bitiş noktalarının tam olarak belirlenememesi ve karbonhidrat kayıplarını göz önünde bulundurmaması gibi bir takım sakıncaları mevcuttur [12].

Bu bağlamda Olm ve Tistad [58], pişirmenin başlangıç delignifikasyonu safhasında birinci derecede lignin reaksiyonları, daha sonra da hidroksit ve hidrosülfür iyonlarının etkili olduğu sonucuna varmışlardır. Ayrıca bu aşamada delignifikasyon oranının kimyasal reaksiyonlar tarafından değil de difüzyon oranları tarafından kontrol edildiği anlamına gelen 40 kJ/mol'lük düşük bir aktivasyon enerjisinin olduğu sonucuna varmışlardır.

Kondo ve Sarkanen [59], kraft pişirmesi başlangıç delignifikasyonu safhasının kinetik olarak ID1 ve ID2 şeklinde iki faza ayrıldığını ve odunda bulunan orijinal ligninin %11-13'lük bir kısmının bu aşamada çözüldüğünü tespit etmişlerdir.

Wildner ve Daleski [60] çalışmalarında, yoğun delignifikasyon aşamasında, delignifikasyon oran sabitindeki artışın birinci derecede, başlangıç fazındaki sülfidite artışıyla paralel olduğunu göstermişlerdir. Bu karmaşık ilişkiye rağmen geliştirdikleri kinetik eşitliğin çok geniş bir ön işlem aralığı için uygulanabilirliği vardır. Bu eşitliğe göre;

$$-dL / dt = [1,6 (OH^-) + 2,3 (OH^-)^{-0,5} \times (HS^-)^{0,4}] (L) \quad (10)$$

yoğun delignifikasyon fazına yönelik benzer bir kinetik model de Edwards ve arkadaşları [61] tarafından aşağıdaki şekilde geliştirilmiştir;

$$-dL / dt = [2,82 + 11,1 (HS^-)^{0,66}] \times (OH^-)^{0,49} (L - 1,1) \quad (11)$$

1.1.3.5. Kombine (Kinetik ve Transport) Sistemler Olarak Değerlendirilen Pişirmelere Ait Modeller

Şu ana kadar adı geçen modellerde pişirme çözeltilisinin odun içerisine kolaylıkla difüze olabildiği varsayılmış ve yongaların içerisinde meydana gelen konsantrasyon değişimlerinin etkileri dikkate alınmamıştır. Yalnızca pişirme işlemleri sırasında meydana gelen kimyasal reaksiyonlar değerlendirilerek eşitlikler türetilmeye çalışılmıştır. Oysa ki, endüstriyel uygulamalarda genellikle homojen olmayan ve çoğunlukla kalın yonga içeren materyal kullanıldığı için, pişirme sırasında gerek çözeltiliden yongaya, gerekse de yonga içerisinde çözünen maddelerin çözelti içerisine difüzyonu önemli rol oynamaktadır. Şüphesiz kinetik eşitlikler yalnızca pişirme sistemlerindeki bir takım sonuç değerlerinin sıhhatli bir şekilde tahmini için kullanılmazlar. Pişirme işlemi sırasında meydana gelen bazı temel mekanizmaların anlaşılması ve sonuç değerlerinin doğru bir şekilde tahmin edilmesine yönelik geliştirilecek modeller için temel verileri elde etmekte de kullanılırlar. Bu temel verilerden bir kısmı pişirme kimyasallarının hareketleri arasındaki ilişkiler ve kütle ve ısı transferleri arasındaki ilişkilidir.

Bu tür modellerin kurulmasında gerek deneysel olarak gerekse de matematiksel olarak bir takım zorluklar vardır. Bu sebeple bir takım kolaylaştırmalar yapılmak zorundadır. Örneğin yonga içerisine difüzyon söz konusu olduğunda bunun liflere dik yönde olmasıyla liflere paralel olması arasında bir farkın olmadığı kabul edilir. Bu modellerin uygulamalarında da bilgisayar altyapıları ve modellere uygun karmaşık hesaplamaları yapabilecek programlara ihtiyaç duyulmaktadır. Kullanılan hammaddenin kalitesi ve homojenitesi, modelin doğruluk derecesini etkilemekle birlikte kalın ve üniform olmayan yongalar için dahi iyi sonuçlar vermektedir. Ayrıca, bu tür yongalar kullanıldığında bile hamur özelliklerini tahmin gücü yüksektir. Bunların yanında, anlaşılmasının ve uygulanmasının zor olması, hesaplanmasının zaman alması ve verilerin elde edilmesindeki zorluklar gibi bir takım dezavantajları mevcuttur [12].

Bu görüşler doğrultusunda yapılan ilk çalışmalardan bir tanesi Johnson [62] tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada bütün bir pişirme sistemine ait dinamik bir model geliştirilmiştir. Johnson aşağıdaki kabuller ışığında çalışmalarını yoğunlaştırmıştır;

- Difüzyon bileşenleri yalnızca alkali ve reaksiyon ürünleridir,
- Difüzyon yalnızca yonganın kalınlığına yönde gerçekleşir,
- Odun homojen bir yapıdadır,
- Yonga içerisinde sıcaklık değişimi yoktur,

- Reaksiyon ısısı sıfırdır,
- Odun, karbonhidratlar, lignin, kolay ekstrakte edilebilen katılar ve ekstrakte edilemeyen katı maddeler olarak dört bileşenden oluşur,
- Pişirme çözeltisi içerisindeki alkali konsantrasyonu, etkili alkali oranı şeklinde ifade edilir.
- Lignin çözünürlük oranı aşağıdaki eşitlikle ifade edilir;

$$dL / dt = k [OH^-] [L] \quad (12)$$

- Çözelti içerisindeki odun yüzeyinde öncelikle asetil grupları ve ekstraktifler reaksiyon verirler,
- Karbonhidrat çözünürlüğü, çözünen lignin oranı miktarına bağlı olarak belirlenir.

Bu model uygulamada bulunan sürekli pişirme yapan bir sisteme adapte edilmiş ve sonuçta kütle transferi oranlarının tanımlamalarını içerisine alan güzel sonuçlar elde edilmiştir. Modelin, yonga özelliklerindeki değişimleri tahmin etmesi de en önemli özelliklerinden birisidir. Kendinden sonra yapılacak olan çalışmalar için önemli bir altyapı oluşturmuştur [12].

Bu kapsamda Gustafson ve Ricker [63] geliştirdikleri modelde delignifikasyon kinetiği ile ilgili çok fazla detaya girmesiyle Johnson'un modelinden farklılık gösterir. Bu modelde delignifikasyon başlangıç, yoğun ve kalıntı olmak üzere üç safhada incelenir ve tanımlayıcı eşitlikler;

$$dL / dt = 36,2 T^{1/2} e^{(-4808 / T)} L \quad (13)$$

$$dL / dt = [e^{(35,19 - 17200 / T)} OH + e^{(29,23 - 14400 / T)} OH^{0,5} S^{0,4}] L \quad (14)$$

$$dL / dt = e^{(19,64 - 10804 / T)} OH^{0,7} L \quad (15)$$

Bu konuda en son çalışmalardan bir tanesi Burazin ve arkadaşları [38] tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada yonga içerisine üç farklı yönden gerçekleşen difüzyon olayının sıcaklık, ağaç türü, pH ve verime bağlı olarak incelenmesi söz konusudur. Modelde ısı transferinin yanında NaOH, NaSH₄, antrakinin ve çözünen materyallerin yonganın üç farklı yüzeyindeki kütle transferleri hesaba katılmıştır. Bunlara bağlı olarak lignin, selüloz,

galaktoglukomannan ve arabinoksilanın reaksiyon kinetikleri de göz önünde bulundurulmuştur.

1.1.4. Matematiksel Modeller

Matematiksel modeller ve bilgisayar kontrol sistemleri son 40 yıl içerisinde farklı tür kağıt yapımı ve kağıt hamuru üretimlerinde kullanılmaya başlanmıştır. Bunlardan kesintili kraft pişirmesi en önemlilerindedir. [64]

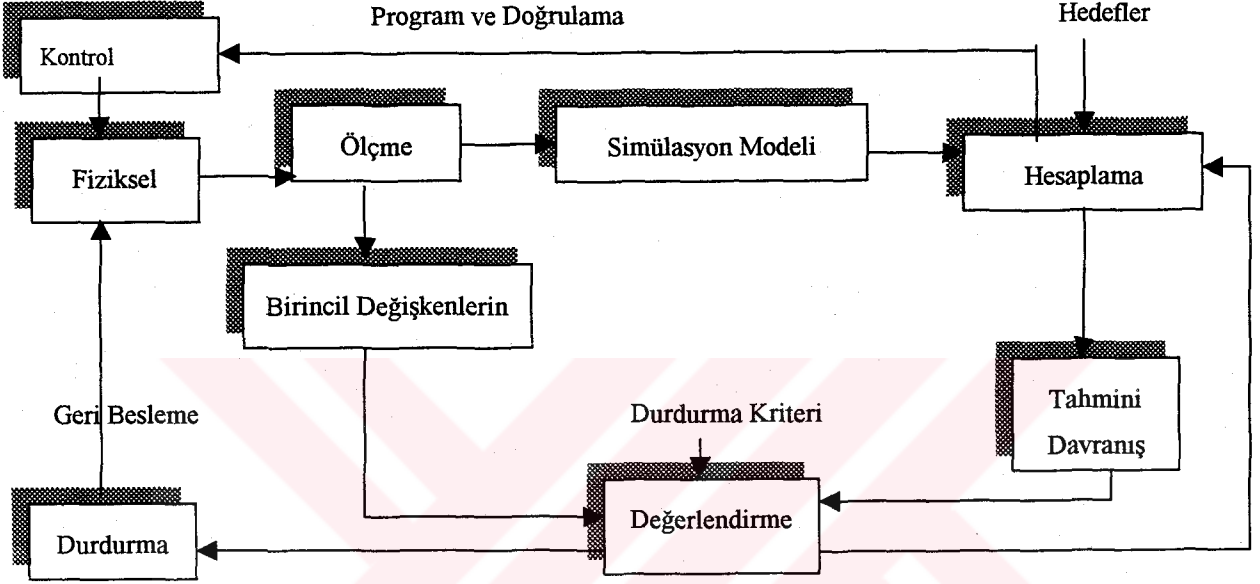
Kesintili kraft pişirmelerinde temel problem işlem döngüsü içerisinde ortaya çıkar. Yani pişirme için gerekli hazırlıkları yapıp pişirmeyi başlattıktan sonra prosesin gerçek davranışının belirlenebilmesi için gerekli verilerin sürekli ve düzenli olarak ölçülmesinde güvenilirliği tam olarak sağlamak mümkün değildir. Proses davranışı, odun bileşenlerinin çözünme davranışlarının bilinmesiyle tam olarak anlaşılabilir. Pişirme çözeltisi içerisindeki değişiklikleri tanımlayan faktörler sadece birincil proses değişkenleri değildir. Çünkü bu değişiklikler hammaddenin çözünürlük derecesi ve lif bileşimleri gibi birincil değişkenlerin durumu hakkında yalnızca dolaylı bilgi verirler. Bu şekilde birincil ve ikincil değişkenler arasındaki ilişkiyi belirlemek için bir veya daha fazla model kurmak gerekecektir [17].

Başlangıç şartlarını mümkün olduğunca doğru tahmin etmek ve işlemin akışını önceden belirlemek için dinamik bir simülasyon modelinin kullanımı gereklidir. Bu işlemler bir takım hedef tablolar kullanılarak veya sonuç değerlerini uygun bir şekilde tahmin ederek yapılmaktadır. Şekil 6'da da bu çeşit kontrol stratejilerinden bir tanesi şematik olarak gösterilmiştir.

Jutila ve çalışma arkadaşları [17] çözünebilir hamur üretiminde pratik bir pişirme kontrol modeli oluşturmak için göz önünde bulundurulması gereken temel ilkeleri aşağıdaki şekilde sıralamışlardır;

- Oluşturulacak model, proses karakteristiklerini en iyi şekilde temsil etmelidir. Yani, Model yapısı itibariyle temel değişkenleri içerisine almalı ve prosesin temel fiziko-kimyasal olaylarını doğru bir şekilde yansıtmalıdır.
- Kolay elde edilebilen, güvenilir verilere ve ölçümlere dayanmalıdır,
- Basit ve kullanışlı olmalıdır. Komplike modellerin gerek oluşturulmaları, gerek uygulamaları ve gerekse de güncellenmeleri oldukça zordur,

- Yeni kalite hedeflerine, yeni hammaddelere ve farklı tipteki ekipmanlara adaptasyonları kolay olmalıdır,
- Sayısal orijinli olmaktan çok proses orijinli olmalıdır. Yani modelde deneysel verilerden mümkün olduğunca fazla yararlanmak gereklidir,
- Kullanıcının ihtiyaçlarını en iyi şekilde karşılaması gereklidir.



Şekil 6. Kesintili pişirme prosesi kontrol sistemlerine ait bir blok diyagramı

Bunun yanında pratik bir bilgisayar kontrol sistemleri için matematiksel model oluşturmada dikkat edilmesi gerekli önemli noktalar aşağıdaki şekilde sıralanmıştır;

- Reaksiyon kinetiği ve diğer eşitliklerin yanında ilgili değişkenler de dikkatli bir şekilde çalışılmalı ve not edilmelidir,
- Doğrudan veya dolaylı olarak ölçülen değişkenler de model içerisinde yer almalıdır,
- Elde edilebilecek bütün veriler kullanılarak mümkün olduğunca basit bir model ortaya konulmalıdır,
- Pişirme sırasında yongaların ve pişirme çözeltilisinin sürekli olarak kontrolünün yapılacağı analizör sistemleri kullanılmalıdır,
- Yalnızca çözünebilir hamur üretimi değil, diğer kağıt hamuru üretimleri için de uygun olmalıdır.

Bu şekilde elde edilmiş bir modelin, kullanıcıya sağladığı pratik ve kolay kullanım olanaklarının yanı sıra kalite ve kapasitede sağladığı önemli katkıları da göz ardı edilmemelidir. Mesela; böyle bir modelin kullanımında, viskozite ve/veya kappa numarası arasındaki uyumsuzluklar hedeflenenden \pm %5-10 gibi düşük düzeylere indirebilir, üretim kapasitesi %15 dolaylarında artırılabilir, ağartma maliyetleri %10 azaltılabilir, %0,6 dolaylarında verim artışı sağlanabilir, bunların yanında %10 buhar tasarrufu, %70 oranında buhar basıncında bir homojenlik ve personel giderlerinde önemli oranlarda görülen azalmalar sağlanabilmektedir. Bütün bu iyileşmeleri tek başına bir simülasyon modelinin beraberinde getirmesi beklenemez. Bunun yanında diğer bilgisayar sistemleri tarafından da desteklenmesi gerekmektedir. Fakat simülasyon modelinin, kalite farklılıklarını azaltması, verimi artırması ve ağartma maliyetlerini düşürmesi gibi temel faydaları vardır [17].

1.1.5. Ampirik Modeller

Açıkça bilindiği üzere teorik pişirme modelleri, karmaşık bir yapı gösteren pişirme proseslerinin daha iyi anlaşılabilmesi ve proses içerisindeki ortalama yonga boyutu ve buna benzer bir takım heterojenlikleri kısmen de olsa önleme konusunda büyük avantajlara sahiptir. Bu konudaki en büyük sorunlardan bir tanesi, model geliştirme ve dolayısıyla bunu uygulamada ileriye dönük tahminler yapma safhası için gerekli verilerin doğru ve güvenilir bir şekilde elde edilme zorluğudur. Bir diğer problem ise, bu tür modellerde uygulanması zor ve uzun diferansiyel denklemlerin ve integral hesaplamalarının aynı anda yapılıp, sonuçlarının değerlendirilerek kararların verileceği sistemlere ihtiyaç vardır. Bu sebeple, ampirik modeller sıklıkla kullanılır. Ampirik modellerde, pişirme prosesi sonucunda elde edilen verim, kappa numarası ve viskozite gibi bağımlı değişkenler ile kontrol altına alınabilen etkili veya aktif alkali oranı, H-faktörü, sülfidite ve çözelti/yonga oranı gibi pişirmenin bağımsız değişkenleri arasında ilişkiler türetilir.

Ampirik modellerin, kendilerine özgü avantajları olduğu gibi dezavantajları da vardır. Çünkü, bu modeller tamamıyla teorik esaslı değildir, genellenemezler. Kurulan bir pişirme düzeneğinden elde edilen deneysel verilere dayanılarak türetilmiş bir modelin, farklı şartlar altında tasarlanmış bir pişirme düzeneğinin sonuçlarının tahmin edilmesinde kullanılması hatalı olmaktadır. Bu yargı özellikle hammadde karakteristiklerinin değiştiğinde doğruluğunu açıkça göstermektedir. Kullanılan odun türü ve odun türü karışımı değiştiğinde, sistem içerisindeki lignin içeriği, ekstraktif içeriği, yonga boyutu

dağılımı veya odun özgül ağırlığı değerlerindeki değişim, dolayısıyla modelin uygulanabilirliğini ciddi bir şekilde etkileyecektir. Bir başka deyişle, teorik bir modelin, odunun veya çözeltilinin lignin içeriği, delignifikasyon oranı ve yonga içerisine difüze olabilirlik gibi bir takım temel pişirme parametrelerindeki değişimlerin olduğu yeni sistemlere adaptasyonu daha kolaydır. Ampirik modellerin en önemli dezavantajlarından biri de, bu modellerde, kullanılan bağımsız değişkenlerdeki değişim aralığı dışında meydana gelen değişikliklerin doğru olarak tahmin edememesidir. Ampirik modeller, uygulamada bazen birbiriyle ilgisi olmayan ileriye dönük tahminlerin yapılmasına da sebep olabilirler. Bu dezavantaj, deney düzeneğinin dikkatli bir şekilde dizayn edilmesi veya model verilerinin tamamen uygulamadan alınmasıyla telafi edilebilmektedir. Çoğunlukla da tasarlanacak olan pişirme düzeneğindeki koşulların belirtilen veri aralığı içerisine düşüp düşmediği konusunda karar vermek oldukça zordur.

Bütün olumsuzluklarına rağmen ampirik modellerin türetilmesinin ve kullanımının tercih edildiği bir çok durum mevcuttur. Bunun en önemli sebeplerinden birisi, uygulama ve kullanım kolaylığıdır. Bir diğer tercih sebebi ise, sınırlı sayıda değişken kullanılması durumunda bağımlı değişkenlerin tahmin oranının oldukça yüksek olmasıdır. Yani belirlenen şartlar altında, belirtilen sonuç değişkenleri çok yüksek bir doğrulukla tahmin edilebilmektedir. Çok sıhhatli ölçümlere dayanan ve regresyon analizi temeline dayalı ampirik modellerin oldukça doğru öngörüler verdiği ve tahmin etme gücünün yüksek olduğu kanıtlanmıştır [12]. Literatürde ampirik ve polinomial modellerle ilgili çok sayıda çalışma mevcuttur. Bunlardan belli başlıları hakkında aşağıda kısaca söz edilmiştir;

Hotton [65], [66], Tasman [67], [68] ve Lin ve ark. [69] kraft pişirmesi sonucunda, pişirmeyi etkileyen başlangıç değişkenleri ile kappanın sayısı ve verim arasındaki ilişkileri ortaya koyan ampirik eşitlikler ortaya koymuşlardır. Bu konuda polinomial eşitlikler üzerine ilk çalışmalardan bir tanesi McDonald [70] tarafından gerçekleştirilmiştir. McDonough kraft pişirmelerine antrakinin ilavesi de yaparak bunun sonuç değişkenleri üzerine olan etkilerini de ifade etmiştir. Literatürde farklı pişirme materyalleri ve yöntemleri kullanarak merkezi bütünleşik deneme deseni yardımıyla polinomial eşitliklerin geliştirilmesi konusunda Jimenez ve arkadaşlarının çok sayıda çalışmaları mevcuttur [71], [72], [73], [74], [75], [76], [77]. Jimenez ve arkadaşları genelde hammadde olarak kullandıkları buğday saplarını metanol-su karışımı, asetik asit, etanol, etanol-aseton karışımı ve etanol-aseton-su karışımlarını kullanarak yaptıkları pişirme deneyleri sonucunda elde ettikleri hamurların verim ve bir takım kimyasal değerleri yanında bu

hamurlardan elde edilen kağıtların fiziksel ve optik özelliklerinin tahmin edilmesine yönelik çok sayıda polinomial eşitlik geliştirmişlerdir.

Bunun yanında Parajo ve arkadaşları [79] geliştirdikleri farklı bir dizayn yöntemini kullanarak HCl katalizörlüğünde asetosolv pişirmesi ile çam yongalarını pişirmişlerdir. Üç tane bağımsız değişken ile dört adet bağımlı değişken arasındaki matematiksel ilişkiyi yine polinomial bir eşitlik halinde ifade etmişlerdir. Vasquee ve arkadaşları [80] 3x3x3 faktöriyel dizayn kullanılarak okalıptusun asetosolv pişirmesi sonucunda elde edilen hamurların verim, lignin içeriği ve potansiyel glikoz içeriklerinin başlangıç pişirme değişkenleri ile olan matematiksel ilişkilerine ait katsayıları ve istatistiksel ilişkileri ikinci dereceden polinomial bir eşitliğe uygun olacak şekilde ortaya koymuşlardır.

Merkezi bütünleşik deneme deseninin kullanıldığı bir başka çalışma ise Abdul-Karim ve Rab [81] tarafından yapılmıştır. Buğday saplarının kraft yöntemi ile pişirilmesi ile elde edilen kağıt hamurlarına 15 adet deneyden ibaret olan bir ağartma programı uygulanmış ve ikinci dereceden polinomial ilişkiler esas alınarak elde edilen kappanın, verim, parlaklık, serbestlik derecesi, gerilme, patlama indisi ve yırtılma indisi değerlerine ait modeller geliştirmişlerdir.

“Zeytin Ağacı Odunlarının Kostik Pişirme İşleminin Modellenmesi” isimli çalışması ile Wan Doud ve Zainuddin [82] farklı düzeylerde üç tane bağımsız değişken kullanarak yaptıkları alkali pişirmeler sonucunda elde ettikleri hamurun kappanın numarası ve verim değerlerini, ikinci dereceden polinomial eşitliğe uygun şekilde bağımsız değişkenlerle ilişkiye getirmiştir.

1.1.6. Kraft Pişirmesi

Kraft yöntemiyle kağıt hamuru üretimi ilk olarak Alman Kimyacı Dahl tarafından 1879'da geliştirilmiştir [53], [83], [84]. Dahl, soda yöntemi alkali tüketiminde sodyum karbonatın sodyum sülfat ile yer değiştirebildiğini ve alkali tüketimi sırasında sülfatın sülfüre indirgenediğini keşfetmiştir. Sülfatın yanlış bir şekilde aktif pişirme bileşiği olarak bilinmesinden dolayı bu yöntemde sülfat yöntemi de denilmektedir. Oysaki gerçekte kraft pişirmelerinde aktif pişirme bileşenleri Na_2S ve NaOH 'dır. Bu yöntemle elde edilen hamurlar o zamana kadar odundan elde edilmiş hamurlara göre fiziksel direnç özelliklerinin oldukça yüksek olmasından dolayı bu yöntem ve hamura Almanca'da “sağlam” anlamına gelen kraft ismi verilmiştir [83], [84], [85], [53]. Kraft pişirme

sistemlerinde pişirmenin seyrini ve sonuç değerlerini etkileyen temel değişkenler Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Kraft pişirmelerini etkileyen temel değişkenler [84].

Odun Yongaları	- Ağaç Türü
	- Genel Yonga Kalitesi (boyut dağılımı, kirliliklerin durumu v.b.)
	- Rutubet İçeriği
Pişirme Çözeltisi	- Sülfidite
	- Kimyasal Madde (AA veya EA oranları)
	- Çözelti / Yonga Oranı
Pişirme Kontrolü	- Sıcaklık Döngüsü
	- Sıcaklık / Süre İlişkisi (H-Faktörü)
Kontrol Parametreleri	- Delignifikasyon Derecesi (Kappa veya permanganat no olarak)
	- Kalıntı Alkali

Kraft yönteminde kullanılan kimyasal maddeler NaOH ve Na₂S olup kimyasal madde oranı yarı kimyasal kağıt hamuru elde edildiğinde %6-10 ve kimyasal hamur elde etmek için de %10-15 arasında alınmaktadır. Maksimum sıcaklık 165-170 °C ve bu sıcaklıkta pişirme süresi 2 saattir. Endüstriyel uygulamalarda çözelti/sap oranı 3/1 ile 3.5/1 dolaylarındadır [86].

Kraft yöntemi; bütün odun türlerinin hammadde olarak kullanılabilmesi, pişirme süresinin kısalığı, hamurun direnç özelliklerinin yüksek oluşu, prosesin kabuğa karşı kısmen daha az duyarlı olması, hamurda zifilenme problemleri nispeten daha az olması, atık su ve pişirme kimyasallarının geri kazanılma kolaylığının yanında terabentin yağı, tall oil, lignin türevleri gibi kıymetli yan ürünlerin geri kazanılması gibi bir takım avantajlara sahiptir. Bunların yanında; kuruluş maliyetlerinin nispeten yüksek oluşu, kötü koku problemleri, hamurun renginin koyu olması ve dövme kabiliyetlerinin düşük olması gibi bir takım dezavantajları da mevcuttur. [53], [87], [88], [89].

1.1.7. Kraft Pişirme Kimyası

1.1.7.1. Kimyasallar

NaOH ve Na₂S içeren sulu çözeltiler için aşağıdaki eşitlik geçerlidir [90];



İki pişirme kimyasalı olarak HS⁻ ve HO⁻, lignin fenolik bağlarının ön hidrolizi ve lignin ve karbonhidratların alkalen degradasyonu ile oluşan asitlerin nötralizasyonunda bağımsız birer fonksiyon olarak kabul edilirler. Bu kimyasalların ligninle olan bu ana reaksiyonlarından başka delignifikasyonu da hızlandırdıkları bilinmektedir [86]. Fleming ve arkadaşlarına göre [91] bu hızlandırma etkisi ligninin indirgenmesi (birincil lignin bağlarını yükseltgemesinden dolayı) ve lignin fragmentleri veya serbest radikaller arasındaki çapraz bağların sonucunda meydana gelmektedir. Sülfür veya hidrosülfür iyonlarının kraft pişirmesi sırasında önemli birer fonksiyon olduğunu gösterir bir çok delil vardır. Bunlardan en önemlisi de benzil alkoller içerisindeki hidroksil grupları gibi reaktif grupları bloke ederek lignin fragmentlerinin kondenzasyonunu azaltmalarıdır [92], [90]. Pişirme işlemi boyunca azalan pişirme reaktifleri önemli miktarda ligninin uzaklaştırmasına ve hamur özelliklerinin iyileştirilmesine imkan sağlar .

Kocurek ve arkadaşları [12] yapısı alkali ile şişmiş olan ligninin reaktifliğinin hem HS⁻ hem de HO⁻ iyon konsantrasyonlarıyla doğrudan ilişkili olduğunu, bu iyonların da dörtte birinin lignin tarafından tüketildiğini belirtmişlerdir.

Lignin kısmen HS⁻ iyonlarının etkisiyle dimetillenir. Yani, pişirmenin ilk kademelerinde çözelti içerisinde bulunan Na₂S'in hidrolizi sonucu açığa çıkan HS⁻ iyonları ligninin metoksil gruplarını etkileyerek metil merkaptanı oluşturabilir. Daha sonra merkaptid (CH₃S⁻) dimetil sülfür oluşturmak için ligninin ikinci bir metoksil grubuyla reaksiyon verebilir. Adı geçen her iki reaksiyon da nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonudur. Sonuçta metilmerkaptan (dimetil sülfür ve dimetil disülfüre dönüşebilen ve kraft pişirmelerinde kötü koku sorunu oluşturan) ve az miktarda da metanol oluşur [93], [94].

1.1.7.2. Lignin Reaksiyonları

Ortalama molekül ağırlığı yaklaşık 20 bini bulan iğne yapraklı ağaç ligninleri çoğunlukla çözünmez orijinal formdadırlar. Fakat pişirme çözeltileri içerisindeki HO^- ve HS^- iyonları sayesinde katı-sıvı ara fazında çözünebilir fragmentler küçük parçalara ayrılır.

Lignin içerisindeki hidroksifenilpropan ünitelerinin üçte ikiden fazlası birbirlerine eter bağları ile bağlıdır. Geri kalanlar ise karbon-karbon bağları ile bağlıdırlar [95]. Sjöstrom [90]'e göre doğal ladin odunu ligninlerinde en çok görülen bağ tipleri α -0-4 (%50), $\text{C}_5\text{-C}_5$ (%10-11), β -5 (%9-12), β -1 (%7), α -0-4 (%2-8), 4-0-5 (%4) ve β - β (%2). Bu farklı bağ tiplerinin reaktivite dereceleri çok reaktif olanlardan (benzil aril eter ve arilgliserol- β -aril eter bağları gibi) reaktif olmayanlara (C-C yani bifenil bağları gibi) kadar değişir. Bununla birlikte ladin odunlarından izole edilen doğal ligninlerin reaktivite derecelerinin sırasıyla gövde, dal ve kök odununa doğru gidildikçe azaldığı belirtilmiştir [96].

Gallerstedt ve Lindfors [97]'un yaptıkları bir çalışmada, ligninin kimyasal yapısında pişirmenin başlangıcından sonuna kadar önemli değişiklikler olduğunu göstermişlerdir. Her üç delignifikasyon aşamasında da büyük değişiklikler olmasına rağmen, kraft pişirmesi esnasında ligninin değişik reaksiyonları iki gruba ayrılır. 1- lignin fragmentlerinin serbest kalmasına, çoğunlukla da çözünmesine sebep olan degradasyon reaksiyonu 2- Ligninin molekül yapısının büyüdüğü ve sonuçta da lifler üzerine çöklediği kondenzasyon reaksiyonu [98]. Bu değişimler başlangıç-yoğun ve yoğun-kalıntı delignifikasyon geçiş safhalarına tekabül etmektedir [94].

Alkalen pişirme sırasında meydana gelen lignin reaksiyonları nükleofilik reaksiyonlardır [85]. HS^- iyonlarının varlığı büyük oranda delignifikasyonu kolaylaştırır. Çünkü HS^- iyonlarının nükleofilikliği HO^- iyonları ile karşılaştırıldığında daha kuvvetlidir. Pişirmenin başlangıç safhasında kraft pişirme çözeltileri ligninle reaksiyon vermeye başlar. Yeni fenolik alanlar oluşur ve sonuçta çözeltilerin fenol içeriğinin artmasına sebep olur [97]. Ligninin depolimerizasyonu HO^- ve HS^- iyonları tarafından yükseltgenen eter bağları sayesinde olur. Hidroliz ayrıca lignin molekül ağırlığını azaltır ve ligninin hidrofilikliğini artıran serbest fenolik grupların açığa çıkmasına sebep olur. Sonuçta lignin yüksek derecede fenolik ve çözünebilir bir yapıya kavuşur [90].

Başlangıç delignifikasyonu fazındaki hızlı delignifikasyon oranının mekanizması, temel olarak aril-eter bağlarının (α -0-4 ve β -0-4) serbest OH^- grupları içeren komşu fenolik

arilpropan üniteleri ile arasındaki degradasyon reaksiyonuna atfedilir [98]. Pişirme başladığında fenolik guyasil uç gruplarının sayısında hızlı bir düşüş olur. Buna rağmen bifenil ve bifenileter yapıları artar [97]. Hamurda kalan ligninin yapısındaki bu değişim yaklaşık %20 oranında lignin uzaklaştırıldığı sonucunu doğurur.

Başlangıç fazında hem orijinal formda hem de serbest formda bulunan α ve β - aril eter tiplerinin bütün fenolik üniteleri reaksiyona girerler ve yoğun delignifikasyon aşamasındaki şiddetli lignin degradasyonuna sebep olurlar [98]. Bunun sebebi de pişirme başlangıcındaki bifenil ve bifenil eter yapılarının sayısındaki artıştır [97].

Yoğun delignifikasyon aşaması, pişirme işleminde 150 ile 170 °C arasındaki ısıtma periyodu ve 170 °C'deki pişirme periyodunu içine alır. Sonuçta traheitler içerisindeki ligninin önemli bir kısmı (%60) degrade olur [98]. Yoğun delignifikasyon safhasında fenolik olmayan aril-propan üniteleri içerisindeki β - aril eter bağlarının reaksiyonlarının, delignifikasyonda belirleyici karakteristik bir etki yaptığı kabul edilir [98], [99]. Bu sebeple odun türleri arasında lignin yapılarındaki kimyasal farklılıklar, belirli pişirme şartlarında yoğun delignifikasyon aşamasında farklılıklara sebep olmaktadır. Bununla birlikte bu safhada lignindeki yapısal değişim daha azdır ve fenolik grup içeriğindeki artış daha yavaştır [97].

Pişirmenin son aşamasında guyasil grupları tekrar artış gösterir [97]. Pişirme sonuna doğru stabil C-C bağının lignin yapısındaki oranı artış gösterir. Bu yeni kovalent-alkali stabil bağlarının oluşumu seçiciliği daha az olan bir delignifikasyona sebep olur [94].

Başlangıç delignifikasyon fazından yoğun delignifikasyon fazına geçiş çeşitli kriterler dikkate alınarak gözlemlenebilir. Lignin verimi ile H-faktörü, alkali tüketimi ile lignin verimi veya karbonhidrat verimi ile lignin verimi arasındaki ilişkileri gösteren grafiklerin seyrinden bu geçiş noktası belirlenebilir. Bu üç grafik de aynı sonucu verir [12].

1.1.7.3. Karbonhidrat Reaksiyonları

Odunda karbonhidratlarla birlikte ya mekanik bir kuvvetle veya kimyasal bir bağlanma ile bir arada duran bir miktar lignin vardır. Lignin ile karbonhidratlar arasındaki bu bağ tipleri oldukça karmaşıktır. En çok görülen şekli lignin ile hemiselülozlar arasındaki glikozidik bağlardır [12].

Buna göre kraft pişirmesi sırasında, delignifikasyon aşamasında ligninle birlikte hemiselüloz ve selülozlar gibi karbonhidratlar da degrade olmaktadır. Pişirme sırasında daha çok hemiselülozlar kayba uğrar. Bu kayıp iki şekilde olmaktadır [12];

- Alkali konsantrasyonuna bağlı polimer çözünmesi,
- Özellikle çözünebilir bileşikler için polimer degradasyonu.

Karbonhidratların alkali içerisinde uğradığı en önemli reaksiyonlar [86], [85], [12], [53];

1- Hücre çeperinde fiziksel değişikliklere sebep olan alkalen şişme,
 2- Kimyasal degradasyon meydana gelmeden karbonhidratlardaki alkalen çözünme,
 3-Çözünen karbonhidratların yeniden çökmesi ve lif yapıları üzerine adsorbsiyonu,

4- Asetillenmiş hemiselülozlar içerisindeki asetil gruplarının alkalen hidrolizi. Örneğin iğne yapraklı ağaçlardaki galaktoglukomannanların ve yapraklı ağaçlardaki 4-0 metilglukoronoksilanın sabunlaşması gibi,

5- İndirgen uç gruplarda alkalen soyulma reaksiyonu. Soyulma reaksiyonu bir dizi enolleşme reaksiyonunu içerir. β -alkoksikarbonil bağlarının hidrolizi ve buna ilaveten hidroliz ürünlerinin degradasyonu,

6- Dehidratasyon ve alkali stabil oluşumlara fragmentasyonunu içeren durdurma reaksiyonu,

7- β -glikozidik bağların alkalen hidrolizi. Bunun sonucunda zincir molekülünde depolimerizasyonun meydana gelmesi. Bu degradasyon reaksiyonu ise yoğun bir şekilde alkalen soyulma aşamasında açığa çıkmaktadır. Bu sebeple bu aşamaya "ikincil soyulma" da denilmektedir. Alkalinin büyük bir çoğunluğu bu soyulma reaksiyonlarında tüketilmekte ve aynı zamanda da verim kayıpları meydana gelmektedir. Bu reaksiyonların ortaya çıkma oranı alkalen ortamın sıcaklık ve PH'sına bağlıdır.

1.1.7.4. Soyulma Reaksiyonu

(1-4) bağlı selüloz ve çoğu hemiselülozları içeren polisakkaritler bir uç reaksiyon mekanizması sonucu degrade olur. Bu olay "birincil soyulma" olarak bilinir. Alkalen soyulma reaksiyonu alkalen delignifikasyondan daha düşük sıcaklık dereceleri gerektirdiği için karbonhidrat veriminde ve zincir yapılarındaki fiziksel ve kimyasal değişimler kaçınılmaz olacaktır [86]. Sjöstrom [90]'ün ifade ettiğine göre kraft pişirmesi sırasında

karbonhidratların %30'undan fazlası kayba uğramakta, bu kaybın da büyük bir kısmı ısıtma periyodunda gerçekleşmektedir. Bundan dolayı glikozidik bağların alkalen hidrolizi başlangıçtaki kayıplara önemli bir etki yapmaz. Yaklaşık 100 °C sıcaklıklarda başlayan alkalen pişirme sırasında meydana gelen karbonhidrat çözünmesine (aldehitik uç gruplardan başlayarak yayılan veya bazı keto gruplarından başlayan) soyulma reaksiyonu denir [86].

Serbest karbonil uç gruplara sahip olan karbonhidratlar alkali içerisinde stabil değildirler. Mannoza içeren polisakkaritler çok çabuk degrade olurlar. Bununla birlikte yapraklı ağaç odunlarında bol miktarda bulunan ksilanlar nisbeten alkalide stabildirler ve bunların yaklaşık %25-30'luk bir kısmı kraft pişirmesi sırasında odundan uzaklaştırılabilirler. Eğer PH 12'nin altında olursa çözünen ksilanın bir kısmı lifler tarafından yeniden absorplanır [92].

Kuvvetli alkali, polisakkaritlerin uç gruplarında olduğu gibi monosakkaritleri çeşitli karboksilik, sakkarinik ve diğer hidroksi asitlere dönüştürür. Buna ilaveten formikasit ve asetik asit ve az miktarda da dikarboksilik asit meydana gelir. Bu asidik gruplar pişirme çözeltisi içerisinde etkili alkali konsantrasyonunu düşürürler [90].

Polisakkarit zincirinin indirgen uç gruplarından meydana gelen ardışık şeker ünitelerinin degradasyonu yaklaşık 60-100 monomer uç grup ayrıldığında özellikle izosakkarinik asit olarak son bulur. Moleküller (C-3 pozisyonundan β -hidroksi eliminasyonu ile oluşan metasakkarinik asit uç gruplarını içeren) bir "durdurma reaksiyonu" tarafından stabilize edilir [90]. Durdurma reaksiyonu farklı tip karbonhidratlarda farklı oranlarda etki yapar. Büyük ölçüde ksilan, glukoz ve mannan dizisi içerisinde azalmaya sebep olur. Böylece kraft hamurlarının karbonhidrat içeriği hammaddenin içeriğinden büyük oranda sapma gösterir.

Kimyasal durdurma reaksiyonuna ilave olarak soyulma reaksiyonunu sınırlandıran bir diğer etmen de, selülozun kristalen bölgelerinin alkalen çözeltiye karşı duyarsız oluşundandır [12].

1.1.7.5. Alkalen Hidroliz

Durdurma reaksiyonuna maruz kalan polisakkaritler kısmen yüksek pişirme sıcaklığına ulaşıncaya kadar stabildirler. Yükselen sıcaklıkta glikozidik bağların alkalen hidrolizi (depolimerizasyon) tesadüfi olarak meydana gelir ve indirgen aldehitik uç

grupları meydana getirir. Bu ise daha fazla degradasyona sebep olur. Buna da ikincil soyulma denir. Bu reaksiyon en az 150 °C'lik bir sıcaklığı gerektirir ve viskozitenin düşmesine ve hamurun direnç değerlerinin azalmasına sebep olan karbonhidratların kristalen bölgelerinin zarar görmesine sebep olur. Sonuç olarak selüloz verimi ve zincir uzunluğu kraft pişirmesinde daima azalır. Selülozun daha kısa zincir yapıları ve amorf bölgeleri daha kolay bir şekilde degrade olur. Durdurma reaksiyonu indirgen uç grupları stabil karboksilik asit gruplarına dönüştürdüğü zaman ikincil soyulma reaksiyonu da sona erer. Genellikle yüksek hemiselüloz verimine sahip hamurlar elde edilmek istendiğinde ligninin büyük bir kısmı hamurda kalır.

Polisakkaritlerin reaktifliği onların yapılarına ve reaksiyon verme özelliklerine bağlı olarak değişir. Hammaddede var olan miktara oranla selüloz miktarının %10 ve hemiselülozların da % 40-60'lık bir kısmı kayba uğrar. Kalan hemiselülozlar ise alkalinin heterojen reaksiyonları ile yapısını değiştirmesi sonucunda ister istemez orijinal formdaki hemiselülozlardan yapısal olarak farklılık gösterir [12].

Hemiselüloz degradasyonundaki azalma, dolayısıyla verimde de artışa sebep olmaktadır. Eğer moleküllerin indirgen uç grupları alkali stabil gruplara dönüştürülebilirse soyulma reaksiyonu da önlenmiş olacaktır. Bu dönüşüm üç temel şekilde yapılır [94];

- Uç grupları primer alkol gruplarına sodyum borhidrür kullanarak indirgemek. NaBH_4 karbonil grupları ile reaksiyona girerek pişirme öncesi veya ilk aşamalarında zincire bağlanır.
- Uç grupların polisülfür (Na_2S_4) gibi maddelerle karboksilik asit gruplarına oksidasyonu
- Aldehitlerle reaksiyon veren reaktiflerle uç grupların bloke edilmesi.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Deneme Materyali

2.1.1. Karaçam Hakkında Genel Bilgiler

Çoğunlukla 30 metre, ender olarak 50 metre boylara ulaşan birinci sınıf bir orman ağacı olan Karaçam, yaygın olarak kalın dallı olup, öncelikle yaşlı bireylerde tepe geniş ve dağınıktır. Kozalaklar genellikle 5-8 cm boyunda, simetrik biçimde ve sapsızdır. Olgun kozalaklarının rengi sarımsı kahverengi, cilalı parlaktır [100].

Dünya üzerinde çok geniş bir alanda, parçalı küçük alanlar halinde yer alan Karaçamın asıl yayılış alanı, Güney Avrupa'dan başlamakta ve Türkiye'ye doğru uzanmaktadır. En geniş yayılışını ise Türkiye'de yapmaktadır. Bu doğal yayılış devamlılık göstermemekte, kesintili olarak seyretmektedir. Ayrıca, Afrika'nın Kuzey-Batısı ile Cezayir ve Fas'ta da doğal olarak bulunmaktadır [101], [102], [103], [104].

Biyolojisi gereği farklı iklim koşullarına uyum sağlayabilen bir tür olan Karaçam, bir taraftan İç Anadolu stebine kadar sokulurken, diğer taraftan Bursa yakınlarında Uludağ eteklerinde rutubetlice iklim mntikalarında da bulunmaktadır. Bu nedenle karaçamın gerek yaz kuraklığına, gerekse de kış soğuklarına karşı çok dayanıklı bir tür olduğu anlaşılmaktadır [105]. Ekolojik istekleri bakımından kanaatkar olan karaçam, yapılan ağaçlandırmalarda oldukça önemli bir paya sahiptir. 1994 yılı sonuna kadar, İç Anadolu Bölgesi'nde ağırlıklı 40.000 ha. karaçam ağaçlandırması yapılmıştır [106]. Ekstrem iklim koşullarına dayanıklılığı, kurak ve yarı kurak bölgelerin ağaçlandırmalarında kullanılacak türlerin başında gelmesine sebep olmaktadır [9].

Sarıçam ile eşit yetiştirme yeri şartlarında yetiştirildiğinde Karaçam daha hızlı büyür, daha geniş yıllık halkalar oluşturur ve öz odunu miktarı daha azdır [100].

2.1.2. Araştırma Materyalinin Seçimi

Bu araştırmaya konu olan Anadolu Karaçamı (*Pinus nigra subsp. pallasiana*) odunlarından lif elde etmek amacıyla odun örneği alınacak bölgeler seçilirken, öncelikle

dar bir kesim değil, Batı Karadeniz Bölgesi'nin büyük bir çoğunluğunu temsil edebilecek nitelikte olması düşünülmüştür. Bu amaçla bakı, yaş, çap, boy ve denizden yükseklik gibi özellikler dikkate alınarak Karabük, Kastamonu ve Sinop illeri sınırları içerisinde, normal tepe ve gövde yapılı, çürüksüz, sağlam ve düzgün lifli üçer tane karaçam tomruğu seçilmiştir.

Tomrukların dip kısımlardan tepeye doğru ve kabuktan öze doğru yoğunluk, lif uzunluğu ve kimyasal bileşimler bakımından farklılıklar gösterdiği dikkate alınarak, gövde üzerinden örnek almada 3 kesit alma yöntemi uygulanmıştır. Bu yöntemle göre, tomruk gövdesini en güzel biçimde temsil edecek, dip orta ve tepe kısmına yakın yerlerinden, 6 cm kalınlığından az olmamak şartıyla üçer tane dairesel enine kesit örneği alınmış ve bu kesitler dört eşit parçaya bölünerek her parçanın özden kabuğa kadarki kısımlarından örneklerle eşit olabilecek miktarlarda, eşit parçalar alınarak kullanılmıştır.

Kimyasal analizler için kibrit çöpü büyüklüğünde hazırlanan örnekler homojen bir şekilde karıştırılmışlar ve TAPPI-11 m-45 standardına göre laboratuvar tipi Willey değirmeninde öğütülmüştür. Sarsıntılı elek üzerinde yapılan elemelerden sonra 60 mesh'lik (250 mikron) elek üzerinde kalan kısım alınarak ağız kapalı cam kavanozlara konulmuştur [107]. Pişirme için kullanılacak yongalar ise dairesel tomruk kesitlerinin bir takım kesici aletler yardımıyla 2 cm uzunluğunda, 2 cm genişliğinde ve 2-4 mm kalınlığında tek tek ölçülerek kesilmesi suretiyle hazırlanmıştır.

2.2. Yöntem

2.2.1. Lif Morfolojisine Ait Ölçme Yöntemleri

Lifsel hücrelerin uzunluğu, genişliği, lümen ve çeper kalınlığı gibi özelliklerinin bilinmesi o lifin elde edildiği hammaddenin kağıt endüstrisinde değerlendirilip değerlendirilemeyeceği hakkında bilgi vermektedir [108].

Liflerin bireysel hale getirilmesinde, yani bir başka deyişle maserasyon için "Klorit" yöntemi uygulanmıştır. Gerekli ölçümlerin yapılabilmesi için elde edilen liflerden gliserin-jelatin çözeltisi ile preparatlar hazırlanarak lif morfolojisine ait ölçümler Projektina markalı ekranlı mikroskopta yapılmıştır. Lif uzunluklarının ölçümü için x90, lif genişliği, lümen genişliği ve çeper kalınlığı için x 560 büyütme oranları kullanılmıştır.

2.2.2. Lif Boyut İlişkilerinin Hesaplanmasında Kullanılan Yöntemler

Kullanılan hammaddenin lif özellikleri ile o liflerden yapılacak kağıtların özellikleri arasında ilişki kurmaya yarayan bazı oranlar aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

2.2.2.1. Keçeleşme Oranı

Lif uzunluğu / lif genişliği oranıyla ifade edilen bu değer kağıdın yırtılma direnci ile ilgili olduğu birçok araştırmacı tarafından belirtilmektedir. Bu oran iğne yapraklı ağaçlarda yapraklı ağaç ve çoğu yıllık bitkilerden daha yüksektir [109], [110].

2.2.2.2. Elastiklik Katsayısı

Lümen çapı x 100 / lif genişliği şeklinde hesaplanan bu oran söz konusu liflerin elde edildiği hammaddenin yoğunluğu ile ilişkili bir orandır. Elastiklik katsayısına göre lifler dört gruba ayrılmıştır [111].

1. Elastiklik katsayısı 70'den büyük olan lifler: İnce çeperli olup direnç özellikleri yüksek olan kağıtlar verirler.
2. Elastiklik katsayısı 50-70 arasında olan orta-kalın çeperli lifler: kolay yassılaştıklarından direnç özellikler çok iyi olan kağıtlar verirler.
3. Elastiklik katsayısı 30-50 arasında olan kalın çeperli lifler: kağıt yapımı sırasında preslerde yassılaştırmaları zor olup düşük dirençli kağıt sayfaları oluştururlar.
4. Elastiklik katsayısı 30'dan küçük olan lifler: Genellikle kağıt yapımında tercih edilmezler.

2.2.2.3. Katılık Katsayısı

Lif çeper kalınlığı x 100 / lif genişliği oranı ile hesaplanır. Katılık katsayısının artışı liflerin katılığının da artması anlamına geldiğinden, bu oranın yükselmesiyle kağıdın kopma, yırtılma ve katlanma dirençleri düşer [2].

2.2.2.4. Runkel Oranı

2 x lif genişliği / lümen çapı şeklinde hesaplanır. Runkel oranına göre lifler üç sınıfa ayrılmıştır [2]:

- Runkel oranı < 1 olan ince çeperli lifler
- Runkel oranı = 1 olan orta-kalın çeperli lifler
- Runkel oranı > 1 olan kalın çeperli lifler

2.2.3. Kimyasal Analizlere Ait Yöntemler

Araştırma materyalinin seçimi konusunda sözü edildiği gibi kimyasal analizler için hazırlanan odun örneklerine sırasıyla aşağıdaki kimyasal analizler uygulanmıştır;

- Rutubet miktarları, TAPPI T 264 om-88 standardına uygun olarak 105 ± 3 °C sıcaklıkta kurutularak bulunmuştur.
- Alkol benzende çözünen madde miktarları, TAPPI T 204 om-88 standardına uygun olarak, 2/1 oranında benzen-alkol karışımı ile granüle haldeki materyalin soksolet ekstraksiyon aparatında ekstrakte edilmesiyle belirlenmiştir.
- Sıcak suda ve soğuk suda çözünürlük oranı TAPPI T 207 om-88 standart yöntemine göre belirlenmiştir.
- %1'lik NaOH'ta çözünürlük oranı TAPPI T 212 om-88 standart yöntemine göre yapılmıştır.
- Holoselüloz oranının belirlenmesinde Wise'nin klorit yöntemi uygulanmıştır [112].
- α -selüloz oranı TAPPI T 203 os-71 standart yöntemine göre holoselüloz örnekleri üzerinde %17.5 luk NaOH kullanılarak tayin edilmiştir.
- Selüloz oranının tayini Kuschner-Hoffer'in nitrik asit yöntemine göre yapılmıştır [113].
- Lignin oranı, %72'lik sülfürik asidin kullanıldığı TAPPI T 211 om-88 standart yöntemine göre belirlenmiştir.
- Kül oranının tayininde, 575 ± 25 °C sıcaklıktaki etüvde yakmanın uygulandığı TAPPI T 211 om-85 standart yöntemi kullanılmıştır.

2.2.3.1. Kappa Numarasının Tayini

Kappa numarası özel şartlar altında 1 gr tam kuru kağıt hamuru tarafından tüketilen 0.1 N KMnO₄ çözeltisinin ml olarak miktarıdır. Kappa numarasının belirlenmesinde TAPPI T 236 om-85 standart yöntemi kullanılmıştır. Kappa numarası ile 0.15 faktörünün çarpılması sonucu elde edilen değer % olarak hamurdan kalan Klason ligninini vermektedir. Bu sebeple kappa numarası kağıt hamurlarının delignifikasyon oranı ve ağartılabilirlik derecesi hakkında iyi bir göstergedir [114], [115]. Ayrıca kappa numarası, Karbonhidrat veriminin (ligninden arındırılmış hamur verimi) bulunması yanında ağartmada kullanılacak kimyasal madde miktarının hesaplanmasında da önemli bir faktördür [86].

2.2.3.2. Hamur Viskozitesinin Belirlenmesi

Selülozun polimerizasyon derecesi ile ilişkili olan viskozite değeri dolaylı olarak hamurun direnç özelliklerini de etkileyen bir faktördür. Özellikle kağıdın yırtılma ve gerilme ile ilgili direnç değerleri viskozite artışı ile paralel olarak artmaktadır [114], [115].

Viskozite tayininde SCAN-CM 15:88 standardı kullanılmıştır. Bu yöntemde viskozitesi belirlenecek hamur içerisinde yüksek oranda lignin varsa Klorit delignifikasyonuna uğratılarak [116], ölçümde hataya sebep olan lignin uzaklaştırılır. Elde ettiğimiz hamurlardaki lignin oranı düşük olduğundan bu işlem uygulanmamıştır. Standartta belirtilen miktarda hamur SCAN-C 16:88 göre uygun şekilde hazırlanan 0.5 M bakiretilendiamin (CED) çözeltisinde çözündürüldükten sonra pipet tipi viskozimetre kullanılarak bağıl viskozitesi bulunmuş, bu değer daha sonra Martin'in formülüne göre düzenlenen tablodan cm³/g olarak gerçek viskoziteye dönüştürülmüştür. Hesaplanan viskozite ile hamurun polimerizasyon derecesi (DP) arasında aşağıdaki ilişki vardır;

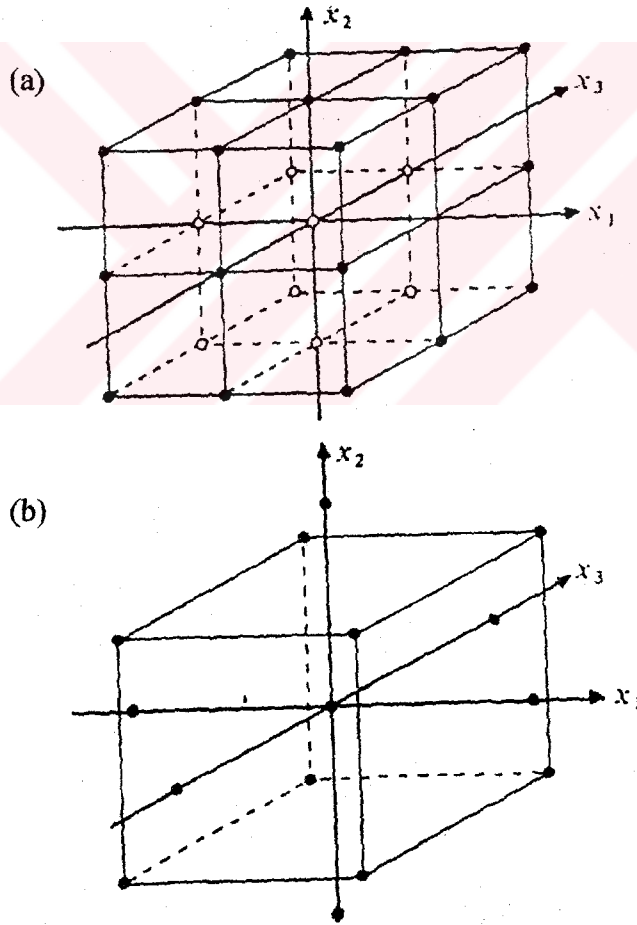
$$DP^{0.905} = 0.75 \times \text{Viskozite} \quad (17)$$

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

2.2.4. Deneysel Planlamalarda Kullanılan Yöntemler

2.2.4.1. Merkezi Bütünleşik Düzen (Central Composite Design, CCD)

İkinci dereceden polinomial eşitlikler için en yaygın olarak kullanılan deneme düzeni Merkezi Bütünleşik Düzendir. Bu düzene göre, test edilen modelde kullanılan noktaların tümü faktöriyel olarak yapılması gereken deneyleri temsil etmektedir. Orta nokta olarak merkezi bir deney seçilir ve buna bağlı olarak belirlenmiş ilave noktalar tespit edilir (Şekil.7). Bu dizayn, oluşturulacak matematiksel model içerisinde yer alan her bir bağımlı değişkenin mümkün olan en az sayıda deney ile doğru bir şekilde tahmin edilebilmesine imkan sağlar [117], [118].



Şekil 7. a) Faktöriyel düzen, b) Merkezi bütünleşik düzen

Merkezi bütünleşik düzende toplam yapılması gereken deney sayısı, üç farklı düzeyde denenen üç değişkenli sistemlerde faktöriyel olarak 27 olması gerekli iken (Şekil 7) aşağıda kullanılan eşitlik yardımıyla 15 olarak belirlenebilmektedir [119].

$$N = 2^k + 2*k + 1 \quad (18)$$

Bu eşitlikte k bağımsız değişken sayısıdır. Tasarladığımız deneme düzeninde üç farklı düzeyde üç değişken kullandığımızdan dolayı formüle göre $N = 2^3 + 2*3 + 1 = 15$ olarak ortaya çıkmaktadır. Bu yöntem sayesinde her bir faktörün denenmemiş olan düzeyleri için de anlamlı tahminler yapılabilmektedir.

Kullanılan bağımsız değişkenlerin değerleri aşağıdaki eşitlik yardımıyla, oluşturulacak modellerin karmaşıklığını önlemek ve değerlendirme ve karşılaştırmalarda kolaylık amacıyla, -1, 0 ve +1 olarak standardize edilmiştir.

$$X_n = 2 \frac{X - \bar{X}}{X_{\max} - X_{\min}} \quad (19)$$

Burada, X_n bağımsız değişkenler için normalize edilmiş değer, X ilgili değişkenin deneysel değeri, \bar{X} ilgili bağımsız değişkenin kullanılan tüm düzey değerleri ortalaması, X_{\max} ve X_{\min} ise değişkenin en küçük ve en büyük değerleridir. Bu tür standardizasyonlar, doğrusal ve parabolik ifadeler arasındaki farkı azalttığı için belirtme katsayılarının daha güvenilir bir biçimde tahmin edilmesine katkı sağlamaktadırlar [117], [118].

$$Z = a + bX_S + cX_H + dX_A + eX_S^2 + fX_H^2 + gX_A^2 + hX_SX_H + iX_SX_A + jX_HX_A \quad (20)$$

Deneysel verilere bağlı olarak 20 numaralı ikinci dereceden regresyon modeli oluşturulmuştur. Burada Z, sonuç değişkenleri olan verim, kappa numarası, viskozite, kopma uzunluğu, patlama indisi, yırtılma indisi, gerilme direnci, holoselüloz oranı, lignin oranı ve α -selüloz oranlarından herhangi birisini ifade etmektedir. X_S , X_H ve X_A ; sülfidite, H-faktörü ve aktif alkali oranlarının standardize edilmiş değerleridir. a' dan j'ye kadar olan semboller ise regresyon denkleminin katsayılarını, diğer bir ifade ile parametrelerini göstermektedir.

2.2.4.2. Sonuç Yüzeyi Yöntemi (Response Surface Methodology, RSM)

Yüzey metodolojisi yöntemi, kısaca RSM, istatistik ve matematiksel tekniklerin birlikte değerlendirildiği çok kullanışlı bir yöntemdir. Çeşitli değişkenlerden etkilenen bir bağımlı değişkenin tanımlanmasında ve optimizasyonunda kullanılır. Örneğin sıcaklık (x_1) ve basınca (x_2) bağlı olarak verimin (y) hesaplandığı kimyasal bir proseste, prosesin verimi aşağıdaki şekilde ifade edilebilir

$$y = f(x_1, x_2) + \varepsilon \quad (21)$$

Burada; ε , y gerçek değeri ile regresyon denkleminde tahmin edilen değer arasındaki farktır ve hata terimi olarak verilmiştir. Eğer tahmin edilen sonuç değerini $E(y) = f(x_1, x_2) = \eta$ şeklinde ifade edersek, düzlem aşağıdaki şekilde tanımlanır ve buna da sonuç yüzeyi (response surface) denilir;

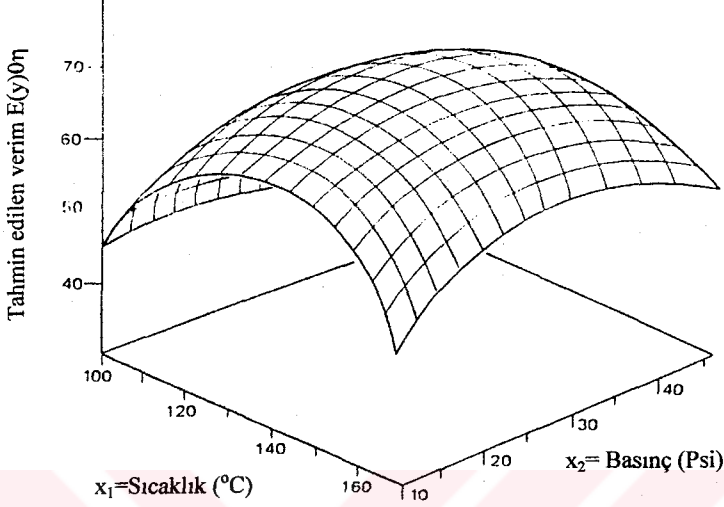
$$\eta = f(x_1, x_2) \quad (22)$$

Sonuç yüzeyi Şekil 8'de grafik olarak gösterilmiştir. Grafikte η 'in, x_1 ve x_2 'ye göre değişimi üç boyutlu olarak verilmiştir. Bir çok RSM problemlerinde sonuç ile bağımsız değişkenler arasındaki gerçek fonksiyonel ilişkinin biçimi bilinmemektedir. Böyle durumlarda genellikle basit polinomial eşitlikler kullanılmaktadır. Eğer bağımlı değişken ile tüm bağımsız değişkenler arasındaki ilişki doğrusal ise (23) no'lu eşitlikle verilen birinci dereceden bir polinomial model ile bağımlı değişken değeri kolaylıkla hesaplanabilir.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (23)$$

Eğer bağımlı sonuç değişkeni, bağımsız değişkenlerin doğrusal bir fonksiyonu değilse, diğer bir anlatımla bağımsız değişkenler bağımlı değişkeni doğrusal olmayan bir trand biçiminde etkiliyorsa, bu durumda daha yüksek dereceden polinomial eşitlikler kullanılabilir [117]. Daha önce yapılan benzer çalışmalardan da açıkça anlaşılacağı üzere [120], hamur özellikleri ile pişirme parametreleri arasındaki ilişki polinomial bir seyir

izlemektedir. Bu çalışma kapsamında da değerlendirmeler ikinci dereceden polinomial eşitlikler kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 8. Üç boyutlu bir şekilde gösterilmiş sonuç yüzeyi

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ij} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \epsilon \quad (24)$$

Deney düzeneğinin RSM'ye uygun hale getirilerek analiz edilebilmesinde uygun bir deneme düzeninin seçilmesi, yapılacak olan çalışmalarda büyük kolaylıklar sağlayacaktır. Bu bağlamda seçilecek olan uygun bir deneme düzeni aşağıdaki faydaları da beraberinde getirmektedir;

- Elde edilen verilerin uygun bir şekilde dağılım göstermesini sağlar,
- Araştırma sonucunda elde edilen modelin doğruluk derecesini artırır,
- Çalışma kapsamındaki deneylerin belirli bir düzen içerisinde yapılmasını sağlar,
- Yüksek dereceden eşitlikler içeren modellerin bir düzen içerisinde yapılmasını sağlar,
- Deneysel düzen içerisinde meydana gelebilecek hataların önceden tahmin edilmesini sağlar,
- Karmaşık matematiksel işlemlerden kaçınılır,

- Bağımsız değişkenlerde çok sayıda farklı düzeylerin kullanımına ihtiyaç yoktur, Model parametrelerinin basit ve kolay bir şekilde hesaplanmasına yardımcı olur.

Gerek kimyasal işlemler sonucu elde edilen veriler ve gerekse yapmış olduğumuz bu çalışma kapsamında tam bir regresyon analizinin uygulanabilmesi oldukça güçtür. Çünkü regresyon analizinde sonuç yüzeyinin bütün noktalarının birer birer belirlenmesi gerekmektedir. Oysa bu durum hem ekonomik açıdan hem de zaman açısından imkansızdır. Bunun yerine kullanılan değişkenlerin sonuç üzerine olan etkisini incelemek için, değişkenlerin eşit aralıklarla minimum, maksimum ve orta değerlerine yakın noktalarından üçer ayrı deneme değeri seçilmiştir. Bir deneme düzeninin ikinci dereceden polinomial bir eşitliğe uydurulması için her bir bağımsız değişkenin en az üç düzeyde denenmesi gereklidir [117]. Deneysel verilerle sözü edilen modellerin belirlenmesi SPSS (Statistical Pages for Social Science) İstatistiksel Paket Programı'nda Doğrusal Regresyon Analizi tekniği adı altında Aşamalı (stepwise) Regresyon kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.2.4.3. Karaçamdan Kraft Yöntemiyle Kağıt Hamuru Üretiminde Uygulanan Deney Planı

Anadolu Karaçamı (*Pinus nigra* subsp. *pallasiana*) odunlarından kraft yöntemi ile laboratuvar ölçeğinde kağıt hamuru elde edilmesinde uygulanacak deney planının tespit edilmesinde literatür bulgularına dayalı olarak Merkezi Bütünleşik Düzen ve Sonuç Yüzeyi Yöntemi yöntemleri kullanılmıştır. CCD yöntemi ile faktöriyel olarak 27 adet olan deney sayısı 15 olarak belirlenebilse de yapılan bu çalışmada 27 deney tam olarak yapılmıştır (Tablo 2). Bu sayede CCD yönteminin geçerlilik derecesi de test edilmiş olmaktadır. Bilindiği üzere hiçbir zaman eşit şartlar altında yapılan iki pişirme deneyinin birebir aynı sonucu vermesi düşünülemez. Gerek yonga homojenitesi ve pişirme ortamı koşulları gerekse ekipmanlardan kaynaklanan bir takım aletsel hatalardan dolayı farklılıklar meydana gelmektedir. İstatistiksel olarak bu deneysel hataları da tespit edebilmek için 27 adet pişirme deneyi çift tekrarlı olarak yapılmıştır. Bu şekilde yapılan iki deney arasında aşırı derecede farklılıklar meydana geldiğinde, deney yeniden tekrar edilmiştir.

Tablo 2. Kraft yöntemiyle karaçamdan kağıt hamuru elde edilmesinde uygulanan pişirme koşulları

Pişirme no	Sülfidite Oranı (%)	H-Faktörü	Aktif Alkali Oranı (%)	X_S	X_H	X_A
1	15	800	14	-1	-1	-1
2	15	800	18	-1	-1	0
3	15	800	22	-1	-1	1
4	15	1600	14	-1	0	-1
5	15	1600	18	-1	0	0
6	15	1600	22	-1	0	1
7	15	2400	14	-1	1	-1
8	15	2400	18	-1	1	0
9	15	2400	22	-1	1	1
10	30	800	14	0	-1	-1
11	30	800	18	0	-1	0
12	30	800	22	0	-1	1
13	30	1600	14	0	0	-1
14	30	1600	18	0	0	0
15	30	1600	22	0	0	1
16	30	2400	14	0	1	-1
17	30	2400	18	0	1	0
18	30	2400	22	0	1	1
19	45	800	14	1	-1	-1
20	45	800	18	1	-1	0
21	45	800	22	1	-1	1
22	45	1600	14	1	0	-1
23	45	1600	18	1	0	0
24	45	1600	22	1	0	1
25	45	2400	14	1	1	-1
26	45	2400	18	1	1	0
27	45	2400	22	1	1	1

X_S , X_H ve X_A değerleri sülfidite, H-faktörü ve aktif alkali bağımsız değişkenlerinin normalize edilmiş hallerini ifade etmektedir

2.2.5. Kağıt Hamuru ve Deneme Kağıtlarının Yapılmasında Uygulanan Yöntemler

4/1 sabit çözelti/yonga oranında yapılan kağıt hamuru pişirmeleri, 15 lt. kapasiteli 25 kg/cm² basınca dayanıklı, elektrikle ısıtılan, otomatik sıcaklık kontrollü, dakikada 4 defa devir yapan laboratuvar tipi döner kazanda, eşit ortam ve proses suyu sıcaklığı şartlarında gerçekleştirilmiştir.

Pişirilen materyal, 150 mesh'lik elek üzerinde bol su ile siyah çözelti uzaklaşmaya kadar yıkanmış ve bunu takiben laboratuvar tipi hamur disintegratöründe 15 dakika açıldıktan sonra yarık açıklığı 0,15 mm olan vakumlu elekte elenerek pişmeyen

kısımlardan ayrılmıştır. Elenen kısım sıkılarak yaklaşık %20-25 kuru madde içerecek hale getirilip polietilen torbalara konulmuştur. Elek üzerinde kalan kısım kurutulup tartılarak elek artığı olarak kaydedilmiştir. Her pişirmenin hamuru ayrı bir polietilen torbaya konulup, rutubetinin dengelenmesi için 24 saat ağzı kapalı bekledikten sonra, hamurun rutubeti TAPPI T 264 om-88 standart yöntemine göre belirlenmiş ve elenmiş hamur verimleri tayin edilmiştir.

Eşit koşullarda çift tekrar olarak yapılmış iki hamurdan PFI tipi dövücü için gerekli 30 gr'lık miktar 15'er gr olarak alınmıştır. Dolayısıyla 54 pişirme yerine 27 adet pişirmeye ait test kağıtları elde edilmiştir. Bu sayede iki hamura ait ortalama özelliklere sahip bir test kağıdı elde edilmiştir. Her bir pişirmenin hamuru TAPPI T 200 OS-70 standardına göre konsantrasyonu ayarlanarak PFI'da 0, 300 ve 600 devir kademelerinde dövülmüştür. Her hamur örneğinden yeterli miktarda örnek alınarak SCAN-C 20:65 standardına göre Schopper-Riegler aletinde serbestlik dereceleri belirlenmiştir. Daha sonra Frank'ın Rapid Köthen laboratuvar deneme kağıdı makinesinde 10' ar adet deneme kağıdı yapılmıştır.

2.2.6. Deneme Kağıtlarına Uygulanan Fiziksel ve Optik Testler

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

- TAPPI T 410 OM-93 standardına göre gramaj (m^2 ağırlığı),
- TAPPI T 412 OM-94 standardına göre rutubeti,
- Elrepho (Karl-Zeis) parlaklık ölçme aletinde $BaSO_4$ esas alınarak
- TAPPI T 452 OM-92 standardına göre parlaklığı,
- TAPPI T 404 OM-92 standardına göre Frank aletinde 100 mm uzunlukta ve 15 mm genişliğinde hazırlanan kağıt şeritler üzerinde kg cinsinden kopma direnci belirlenerek

$$\text{Kopma Uzunluğu} = \frac{1000 \times \text{Kopma Direnci}}{\text{gramaj} \times 15} \quad (25)$$

formülüne göre km cinsinden hesaplanmıştır.

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

$$\text{Patlama İndisi} = \frac{1000 \times \text{Patlama direnci} \times 0.0980665}{\text{Gramaj}} \quad (26)$$

formülünden KPa. m²/g olarak hesaplanmıştır.

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

$$\text{Yırtılma İndisi} = \frac{\text{Yırtılma Direnci} \times 16 \times 0.0980665}{\text{gramaj} \times 4} \quad (27)$$

formülünden mNm²/g olarak hesaplanmıştır.

2.2.7. H-Faktörü Hesaplamaları

Pişirme sıcaklığı ve süresinin tek bir değişken olarak değerlendirildiği H-faktörü, belirli bir pişirme sıcaklığındaki bağıl reaksiyon hızı olan k_r değeri Arrhenius kanununa uyar ve aşağıdaki denkleme göre hesaplanır;

$$k_r = e^{43,2 - (16113 / T)} \quad (28)$$

Burada T °K cinsinden sıcaklığı ifade etmektedir

Bir pişirme işleminde pişirme süresine bağlı olarak çizilen bağıl reaksiyon oranı eğrisi altında kalan alan H-faktörü olarak adlandırılmakta ve aşağıdaki formüle göre hesaplanmaktadır;

$$H = \int_0^t e^{A - B / T} dt \quad (29)$$

Burada; t = Pişirme Süresi, A= 43,2 , B=16113 ve T= Pişirme Sıcaklığı (°K) dir.

Literatürde H-faktörünün hesaplanmasında 15 dakikalık (0,25 saat) aralıklarla sıcaklık değişimleri not edilir [12], [48], [51]. Fakat bu çalışmada daha fazla hassas

olunması amacıyla 10 dakika aralıklarla sıcaklık değerleri kaydedilmiş ve hesaplanmıştır. Kaydedilen bu değerlere bağlı olarak 1 no'lu pişirmede 800 sabit H-faktörü değeri için 170 °C'de uygulanması gereken pişirme süresi miktarı aşağıda Tablo 3'de gösterildiği şekilde hesaplanmıştır.

Tablo 3. H-faktörü hesaplanmasına ait tipik bir örnek

Süre (dakika)	Süre (saat)	Sıcaklık (°C)	Sıcaklık (°K)	Bağlı Reaksiyon Hızı (BRH)	Zaman Aralığı (saat)	Ortalama Hız (OH)	ΔH
0	0	28,1	301,1	0	0,166	*	0
10	0,166	59,9	332,9	0	0,166	*	0
20	0,332	89,5	362,5	0	0,166	*	2,4
30	0,498	114	387	4,8	0,166	*	24,8
40	0,664	136	409	44,8	0,166	*	130,3
50	0,84	153	426	215,8	0,166	*	467,45
60	1	167	440	719,1	0,05	*	820,25
63		170	443	921,4			Σ
Maksimum sıcaklığa çıkıncaya kadar gerçekleşen H-Faktörü değeri							144,77

Buradan; $800 - 144,77 = 655,23 / 921,4 = 0,71$ saat = 42,67 dakika 170 °C'de ilave pişirme süresi olarak ortaya çıkmaktadır. Tabloda; $BRH = e^{43,2 - (16113/T)}$, $O.H. = (BRH_n + BRH_{n+1}) / 2$, $\Delta H = O.H * Zaman Aralığı$

2.2.8. G-Faktörü Hesaplamaları

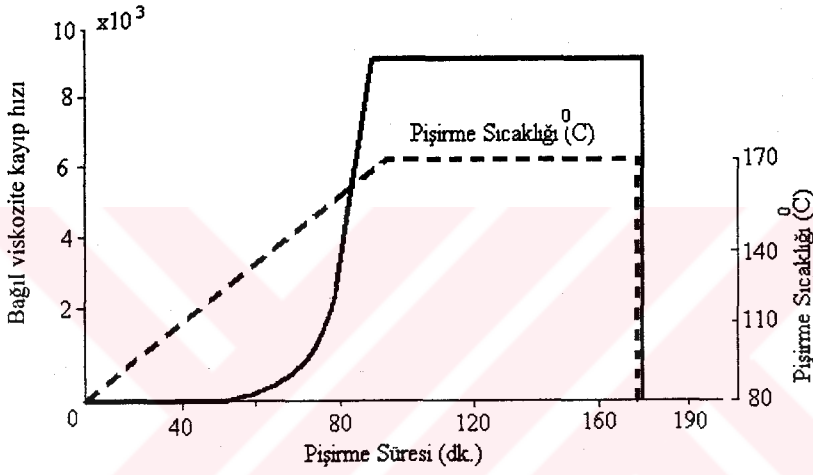
H-Faktörü hamurun hem lignin içeriğini hem de veriminin tahmin edilmesinde kullanılabilir. Fakat hamur viskozitesinin tahmin edilmesinde H-faktörü uygun değildir. Çünkü selüloz zincirinin parçalanmasındaki aktivasyon enerjisi delignifikasyon aşamasındaki aktivasyon enerjisiyle aynı değildir. Dolayısıyla özellikle yüksek pişirme sıcaklığında, selülozun bozunma hızını belirleyen bağlı reaksiyon oranı delignifikasyonun bağlı reaksiyon oranından çok daha hızlı artmaktadır [52]. Kubes ve arkadaşları [53] 170 °C de pişirilmiş ve ağartılmamış alkalin ladin hamurlarının viskozitelerinin pişirme süresi ve çözeltilsinin alkali oranına bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca sabit alkali oranında zincir molekül ayrışmasının sabit olduğunu ve viskozite değişim oranıyla orantılı olduğunu görmüşlerdir. Farklı sıcaklık kademelerinde bu oranın belirlenmesiyle zincir bozunma reaksiyonunun aktivasyon enerjisi 179 kJ/mol olarak belirlenmiştir. G-faktörünün tek fonksiyonu hamur viskozitesidir. G-faktörünün hesaplanmasında kullanılan sıcaklık süre kombinasyonu viskozite değerinin tahmin edilebilmesinde kullanılabilir. Böylece H-

faktörü ile kappa numarası arasındaki ilişkide olduğu gibi G-faktörü ile de viskozite arasında bir ilişki vardır.. G-Faktörü aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır; [53], [121].

$$G = \int e^{[(E/R) \cdot (1/373 - 1/T)]} dt \quad (30)$$

E = Selüloz degradasyonu için aktivasyon enerjisi 179 kJ/mol

R= Gaz sabiti 0.0082 lt.atm/mol.°K (Kimyasal olarak normal şartlar altında)



Şekil 9. Pişirme sırasında bağıl viskozite kaybı oranındaki değişim [Bağıl kayıp oranı eğrisi (koyu renkli) altında kalan alan toplam "G-faktörü" değeridir]

Vroom'un [48] H-faktörü hesaplamalarındaki yaklaşımı esas alınarak, G-faktörü hesaplamalarında sıcaklık değişimlerine bağlı olarak Bağıl Reaksiyon Hızlarındaki (BRH) değişimler ekler bölümünde Ek Tablo 5'te sunulmuştur.

Bu bilgiler ışığında, 170 °C olan pişirme sıcaklığına çıkış süresi 90 dakika ve maksimum sıcaklıkta pişirme süresi 100 dakika olan tipik bir kraft pişirmesine ait G-faktörü hesabı Tablo 4'te verilmiştir [53]

Tablo 4. Tipik alkalen bir pişirmeye ait G-faktörü hesabı

Süre (saat)	Sıcaklık (°C)	Viskozite Kaybı için BRH	Ortalama Hız	x	Zaman Aralığı	=	G-Faktörü
0,00	20,0	0	0		0,25		0
0,25	45,0	0	0		0,25		0
0,50	71,0	0	0		0,25		0
0,75	96,5	0	0		0,25		0
1,00	122,0	25	12,5	*	0,25	=	3
1,25	147,0	718	371,5	*	0,25	=	93
1,50	170,0	9100	4910	*	0,25	=	1228
3,16	170,0	9100	9100	*	1,67	=	15200
Toplam G-Faktörü						=	16524

2.2.9. Literatürde Geçen Bazı Ampirik Modellerin Elde Edilen Regresyon Denklemlerine Uygunluklarının Karşılaştırılması

Daha önce elde edilmiş literatürde geçen ampirik modeller ile yaptığımız bir kısım bağımlı değişken tahmin değerleri ile bu çalışma kapsamında faktöriyel deneme düzenine göre elde edilmiş regresyon eşitlikleri ile yapılan tahmin değerleri karşılaştırılmış, elde edilen sonuçlara göre belirli koşullar altında literatürde geçen bazı deneysel eşitliklerin uygulamada kullanılabilirlikleri araştırılmıştır. Bu kapsamda öncelikle daha önce farklı çalışmalar sonucu ortaya konulmuş olan deneysel eşitliklerin sabit katsayı değerleri, bu çalışma sonucunda elde edilen verilerin kullanılmasıyla, SPSS İstatistiksel Paket Programında Doğrusal Olmayan Regresyon Analizi yardımıyla belirlenmiştir. Yeni katsayı değerleri ile elde edilmiş olan bu eşitliklerle tahmin edilen bağımlı değişken sonuçları bu çalışma ile elde edilmiş regresyon eşitlikleri ile yapılan tahmin değerleri ile paired t-testi kullanılarak karşılaştırılmıştır.

Daha önceden yayınlanmış olan, yalnızca bu konu üzerine yoğunlaşmış benzer münferit çalışmalar bulunmaktadır [122], [123]. Bu şekilde elde ettiğimiz sonuçlar ışığında hem bu çalışma kapsamında elde edilen verilerin doğruluk dereceleri, hem de daha önce çalışılmış olan eşitliklerin farklı pişirme ortamları için adaptasyon olanakları ortaya konulmuş olmaktadır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Liflerin Morfolojik Özelliklerinin ve Lif Boyut İlişkilerinin Belirlenmesi

Anadolu Karaçamı odunlarının kağıt hamuru üretiminde değerlendirilebilmeleri açısından göz önünde bulundurulması gereken en önemli kriterlerden olan liflerinin morfolojik özelliklerine ve lif boyut ilişkilerine dair ölçüm ve hesaplama sonuçları toplu halde Tablo 5'te verilmiştir.

Tablo 5. Anadolu Karaçamı'na ait lif özellikleri ve lif boyut ilişkileri

Lif Boyutları	Minimum	Maksimum	Standart Sapma	Ortalama
Lif Uzunluğu (mm)	1.101	4.955	0.98	2.77
Lif Genişliği (μm)	28.56	57.12	9.26	40.6
Lümen Genişliği (μm)	14.28	49.98	12.44	27.32
Çeper Kalınlığı (μm)	3.57	10.71	2.19	6.64
Keçeleşme Oranı				68.2
Elastiklik Katsayısı				67.3
Katılık Katsayısı				16.4
Runkel Oranı				0.49

Klemlen lifleri uzunluklarına göre üç grup altında toplamıştır; uzunlukları 1 mm'nin altında olan kısa lifler, 1-2 mm arasında olan orta uzunlukta olan lifler ve 2 mm'nin üzerinde olan uzun lifler [83]. Bu sınıflandırmaya göre karaçam lifleri, ortalama 2.77 mm lif uzunluğu ile uzun lifler grubuna girmektedir.

Klemlen lifleri genişliklerine göre ise; kalın lifler (25-40 μm), orta kalın lifler (10-25 μm) ve ince lifler (10 μm 'den küçük) olmak üzere üç gruba ayırmıştır [83]. Bu sınıflandırmaya göre yapraklı ağaç odunu ve yıllık bitki sapı lifleri orta kalın ve ince çeperli lifler arasına girerken, iğne yapraklı ağaç lifleri 30-40 μm arasında değişen traheidleri ile kalın lifler arasına girmektedir [2].

Lif uzunluğu / lif genişliği şeklinde ifade edilen keçeleşme oranı, kağıdın sağlamlığını etkileyen en önemli özelliklerden birisidir. Bir çok araştırmacı keçeleşme oranının kağıdın yırtılma direnci üzerine etki ettiğini belirtmektedirler [87], [108].

Lif uzunluğu orantıyı olumlu yönde etkilediğinden uzun liflere sahip olan hamurun keğeleşmesi iyi olacaktır. Ancak kağıt yapımı sırasında hamur kısa ya da kırık lif materyali olmaksızın sadece uzun liflerden oluşsa, homojen bir dağılım gerçekleşmediğinden kümelenmeler meydana gelmekte ve düzgün yüzeyle kağıtlar elde edilmemektedir. Bu nedenle, kağıt yapılırken uzun lifli hamurlarla birlikte kısa lifli hamurların da kullanılması uygun olacaktır [114], [124].

Her ne kadar keçeleşme oranı 70'den küçük olan liflerin kağıtçılık açısından çok değerli olmadığı belirtilmekte ise de keçeleşme oranı 70'den küçük yapraklı ağaç odunu liflerinden elde edilen kağıtların fiziksel niteliklerinin iyi oluşu, bu oranın yırtılma direnci hariç kağıtın çeşitli fiziksel nitelikleriyle sistematik bir ilişki göstermediği belirtilmektedir [114]. Anadolu Karaçamı için keçeleşme oranı 68.23 olarak bulunmuştur.

Tablo 5'te görüldüğü üzere elastiklik katsayısı 67.29 bulunmuştur. Elastiklik katsayısı 50- 75 arasında olan lifler, lümen boşlukları büyük kabul edilmekte olup, kağıt yapımı sırasında kısmen yassılaşarak yüksek direnç özellikleri gösteren kağıtlar verirler [111]. Bu özellik göz önünde tutulduğunda kağıtçılık açısından karaçam liflerinin son derece uygun oldukları görülmektedir.

Karaçam liflerine ait katılık katsayısı 16,35 olarak bulunmuş olup, lif çeper kalınlığı x 100 / lif genişliği şeklinde ifade edilen katılık katsayısının büyüklüğü, elde edilecek kağıtın fiziksel direnç niteliklerinin, özellikle de patlama ve kopma dirençlerinin yüksek olacağını göstermektedir [111]. Buna dayanarak karaçam liflerinin, direnç değerleri yüksek kağıtlar vereceğini söylemek mümkündür

Herhangi bir odun türünden maserasyonla elde edilen liflerin morfolojik yapılarına dayanarak kağıt yapımına uygunluğu konusunda karar vermek çoğu zaman yanıltıcı olabilir. Zira kağıt hamuru üretimi sırasındaki kimyasal bozunma ve kağıt yapımı öncesi uygulanan dövme işlemleri ile liflerin kağıt yapım özelliklerinde önemli değişiklikler meydana gelmektedir.

3.2. Kimyasal Analizlerin Gerçekleştirilmesi

Kullanılan deneme materyalinin kimyasal analizlerine ve çözünürlük değerlerine ait bulgular Tablo 6'da gösterilmiştir.

Tablo 6. Anadolu Karaçamının kimyasal analizlerine ve çözünürlüklere ait bulgular

Bileşenler	Ortalama (%)	Standart Sapma (%)
Holoselüloz	72,34	0.21
Kuschner-Hoffer Selülozu	51,89	0.33
α - Selüloz	43,55	0.30
Lignin	26,4	0.27
Kül	0,18	0.26
Alkol Benzende Çözünürlük	3,45	0.29
Soğuk Suda Çözünürlük	2,02	0.22
Sıcak Suda Çözünürlük	3,17	0.26
%1'lik NaOH'da Çöz.	13,0	0.20

Bu çalışmamızda, Anadolu Karaçamı'nın hücre çeperinde ortalama %51.89 oranında selüloz olduğu tespit edilmiştir. Bu oran Tablo 7'de gösterilen iğne yapraklı ağaçlara ait ortalama selüloz miktarı olan %40-45 rakamlarından oldukça yüksek bir değerdir. Bunun temel sebebi ise Kuschner-Hoffer yöntemi ile elde edilen selüloz içerisinde bir miktar hemiselülozların da kalıyor olmasıdır. Dolayısıyla bu çalışmada holoselüloz oranı ortalama %72,64 bulunmuştur. Buna göre hemiselüloz oranı %20.75 çıkmaktadır. İğne yapraklı ağaçlar için Tablo 7'deki değerlerle karşılaştırıldığında ortalama %25-30 sınırlarının aşağısında bir oran olarak karşımıza çıkmaktadır.

Tablo 7. Yapraklı ve iğne yapraklı ağaç odunu asli hücre çeperi bileşenleri [125].

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

Hemiselülozlar suyu emerek liflerin şişmesine ve plastikleşmesine yardımcı oldukları gibi liflerde iyi bir fibrillenme sağlayarak kağıdın direnç özelliklerine de katkıda bulunmaktadır. Bunun yanında amorf yapıda olan hemiselülozların kağıdın kurutulması sırasında lif kıvrılmalarına sebep olduğu ve liflerin birbirine fazlaca yapışmasını sağladığı bilinmektedir. Ayrıca kağıtta fazla oranlarda bulunan hemiselülozların, kağıdın kullanımı sırasında çabuk çürüyüp bozulmasına sebep oldukları da bilinmektedir [114].

Hücre çeperinin önemli asli bileşenlerinden birisi olan lignin, bitkinin lifsel olmayan amorf yapıdaki hidrofobik bir bileşiği olduğundan, lifler arası hidrojen bağlarının

oluşumunu olumsuz yönde etkilemektedir. Dolayısıyla kimyasal yollarla kağıt hamuru elde edilmesinde istenmeyen ve uzaklaştırılması gereken bir maddedir [87], [86].

Bu çalışmada, karaçam odunu hücre çeperinde ortalama %26.4 oranında lignin olduğu görülmüştür. Tablo 7’de iğne yapraklı türler için tespit edilen ortalama %25-35 lignin oranı ile karşılaştırıldığında, bu tür için oldukça düşük bir oran olduğu görülmektedir.

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

3.3. Faktöriyel Deneme Desenine Göre Yapılan Pişirmelere Ait Bulgular ve Tartışma

3.3.1. Kağıt Hamurlarına Ait Verim ve Kimyasal Özelliklerin Belirlenmesi

Üç alt düzeyli olarak seçilmiş olan üç adet faktörün (sülfidite oranı, H-faktörü ve aktif alkali oranı) birlikte bütün kombinasyonların denenmesi esasına dayanan faktöriyel deneme desenine göre tasarlanmış 27 adet pişirme deneyi, deneysel hataların da hesaplanabilmesi için iki tekrarlı olarak yapılmış ve böylece elde edilen 54 adet pişirmeye ait G-faktörü, verim ve bazı kimyasal özelliklere ait bulgular Tablo 8’de sunulmuştur.

Pişirme değişkenleriyle, bağımlı değişkenler olarak nitelendirilen verim, kapa numarası ve viskozite arasındaki ilişkileri ortaya koymak için SPSS istatistik paket programı kullanılarak korelasyon ve regresyon analizleri yapılmıştır. Tablo 9’da görüldüğü gibi etkili alkali oranı ile viskozite ($r=-0,867$), kapa numarası ($r=-0,717$), toplam verim ($r=-0,761$) ve elenmiş verim ($r=-0,519$) arasında $P < 0,01$ düzeyinde anlamlı ve ters yönlü korelasyonlar belirlenmiştir. Aktif alkali oranı ise viskozite ($r=-0,811$), kapa numarası ($r=-0,835$) ve toplam verim ile negatif, elenmiş verim ile ($r=0,592$) pozitif yönlü bir korelasyon göstermiştir ($P < 0,01$).

Tablo 8. Karaçamdan kraft yöntemi ile elde edilmiş hamurların verim ve kimyasal özelliklerine ait bulgular

Piştirme no	Sülfidite oranı (%)	H-faktörü	G-faktörü	Aktif alkali oranı (%)	Viskozite (cm ³ /g)	Kappa no	Toplam verim (%)	Elenmiş verim (%)	Holoselüloz oranı (%)	α -selüloz oranı (%)
1	15	800	7600	14	981	118,35	65,75	2,63	81,04	70,64
2	15	800	7600	18	888	76	50,67	43,52	87,52	76,35
3	15	800	7600	22	782	50,7	45,5	44,2	91,5	79,11
4	15	1600	15500	14	1064	95,4	54,95	31,4	84,93	74,23
5	15	1600	15500	18	760	44,1	45,31	44,68	92,62	79,44
6	15	1600	15500	22	527	27,85	41,58	41,5	95,26	80,92
7	15	2400	23400	14	940	80,1	49,86	39,5	86,75	74,65
8	15	2400	23400	18	637	35	44,39	44,21	93,6	80,46
9	15	2400	23400	22	390	22,6	39,74	39,7	95,28	79,24
10	30	800	7600	14	1057	100,95	60,84	9,74	82,97	71,13
11	30	800	7600	18	947	61,05	47,86	44,1	90,31	77,88
12	30	800	7600	22	808	43,05	44,6	43,82	93,16	80,06
13	30	1600	15500	14	977	73,5	52,58	36,86	87,95	76,13
14	30	1600	15500	18	829	38,1	46,08	45,6	93,18	79,69
15	30	1600	15500	22	525	29,55	43,4	43,37	95,44	81,97
16	30	2400	23400	14	1083	79,65	50,67	31,87	89,19	76,3
17	30	2400	23400	18	674	29,3	42,96	42,9	93,24	80,28
18	30	2400	23400	22	505	20,3	40,84	40,83	95,03	81,09
19	45	800	7600	14	1238	92,7	58,26	27,15	85,26	73,56
20	45	800	7600	18	1052	57,55	48,13	43,46	90,11	78,21
21	45	800	7600	22	917	39,1	45,2	44,23	92,4	79,02
22	45	1600	15500	14	1211	76,6	54,28	32,17	87,69	76,65
23	45	1600	15500	18	1002	39,35	46,58	45,3	92,98	80,54
24	45	1600	15500	22	555	27	42,76	42,73	95,82	83,63
25	45	2400	23400	14	1164	71,9	52,27	37,31	88,63	76,82
26	45	2400	23400	18	856	33,35	45,85	45,55	92,39	79,76
27	45	2400	23400	22	513	21,35	42,42	42,41	96,01	83,11
28	15	800	7600	14	985	113,5	63,61	3,32	81,22	70,72
29	15	800	7600	18	938	78,35	50,8	43,27	87,6	76,21
30	15	800	7600	22	820	52,8	45,34	44,41	91,58	79,52
31	15	1600	15500	14	1029	93,6	54,96	32,54	84,73	73,39
32	15	1600	15500	18	742	46,1	46,31	45,46	92,58	79,58
33	15	1600	15500	22	553	28	42,73	42,7	95,2	80,6
34	15	2400	23400	14	963	82,45	49,74	36,9	86,81	74,91
35	15	2400	23400	18	669	35,2	43,88	43,63	93,59	79,68
36	15	2400	23400	22	415	20,9	40,23	40,21	95,29	79,74
37	30	800	7600	14	1157	95	58,14	20,61	83,13	70,91
38	30	800	7600	18	978	59,2	48,16	43,4	90,39	77,82
39	30	800	7600	22	773	40,6	45,45	44,97	93,02	79,78
40	30	1600	15500	14	1184	71,4	51,07	39,5	88,15	76,79
41	30	1600	15500	18	795	38,5	45,97	45,63	93,3	79,31
42	30	1600	15500	22	593	25,1	43,19	43,14	95,15	82,28
43	30	2400	23400	14	1075	61,1	49,15	41,6	89,51	75,08
44	30	2400	23400	18	721	31,3	44,72	44,6	93,58	80,51
45	30	2400	23400	22	511	20,2	41,85	41,84	95,37	81,31
46	45	800	7600	14	1268	88,6	59,25	17,02	84,34	72,64
47	45	800	7600	18	1096	55,7	48,51	42,46	90,36	77,91
48	45	800	7600	22	903	39,3	45,68	44,96	92,43	79,18
49	45	1600	15500	14	1180	73,4	54,46	31,94	87,53	75,83
50	45	1600	15500	18	1015	37,7	46,7	45,89	93,24	80,98
51	45	1600	15500	22	715	25,2	43,28	43,23	95,06	82,87
52	45	2400	23400	14	1083	67,6	51,46	33,47	88,76	77,08
53	45	2400	23400	18	898	34,3	45,2	44,99	92,58	80,2
54	45	2400	23400	22	641	20,1	41,3	41,3	95,63	83,23

Tablo 9. Bağımsız pişirme değişkenleri ile bağımlı değişkenler arasındaki korelasyon

	Sülfidite	H-faktörü	G-faktörü	Etkili Alkali Oranı	Aktif Alkali Oranı	Viskozite	Kappa No	Toplam Verim	Elenmiş Verim
Sülfidite	1,00								
H-faktörü	0,00	1,00							
G-faktörü	0,00	1,00**	1,00						
Etkili Alkali Oranı	-0,368**	0,00	-0,00	1,00					
Aktif Alkali Oranı	0,00	0,00	-0,00	0,927**	1,00				
Viskozite	0,319	-0,381**	-0,381**	-0,867**	-0,811**	1,00			
Kappa No	-0,17	-0,421**	-0,421**	-0,717**	-0,835**	0,786**	1,00		
Toplam Verim	-0,014	-0,438**	-0,437**	-0,761**	-0,821**	0,786**	0,957**	1,00	
Elenmiş Verim	0,094	0,281**	0,281**	-0,519**	0,592**	-0,443**	-0,772**	-0,858**	1,00

** 0,01 güven düzeyinde anlamlı

3.3.1.1. Başlangıç Pişirme Değişkenlerinin Viskozite Üzerine Etkileri

Pişirme üzerinde önemli etkisi bulunan ve bu çalışma kapsamında ele alınan sülfidite oranı faktörü ve aktif alkali oranı gibi değişkenlerin hamurun viskozitesi üzerine yaptıkları etkiler aşağıda ayrı ayrı ele alınmıştır.

Bağımsız pişirme değişkenlerinin 54 adet deney sonucunda elde edilen hamurların viskoziteleri üzerlerine gerek tek tek, gerek ikili olarak ve gerekse de üçünün birlikte etkilerini gösteren varyans analizi tablosu ile üç alt düzeyde kullanılan bağımsız değişkenlerin her bir düzeyinin viskozite üzerine olan etkilerini %5 önem düzeyi ile ortaya koyan Tukey's-b Testi sonuçları Tablo 10'da gösterilmiştir.

Tablo 10 incelendiğinde her bir bağımsız değişkenin ayrı ayrı viskozite üzerine $\alpha = 0,05$ için anlamlı bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca H-faktörü ile alkali oranının birlikte viskozite üzerine etkilerinin anlamlı olduğu, fakat sülfidite oranı- H-faktörü, sülfidite oranı-aktif alkali oranı ve sülfidite-H-faktörü-alkali oranı birlikteliklerinin aynı önem düzeyi içerisinde viskozite üzerine etkilerinin belirgin olmadığı kaydedilmiştir.

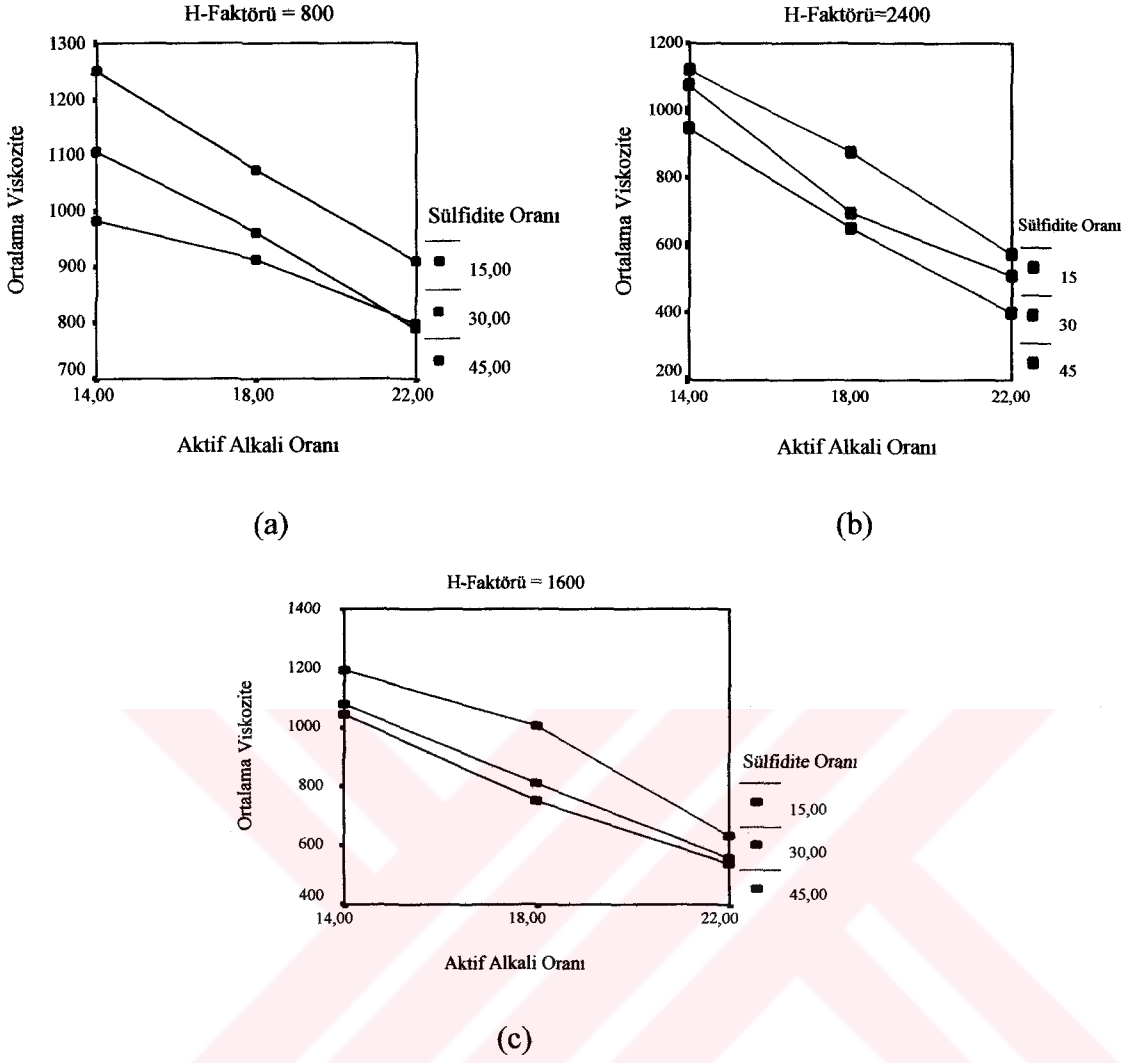
Aynı tablonun devamı olarak sunulan Tukey's-b testi sonucunda da bağımsız pişirme değişkenlerinde gruplar arası ikili karşılaştırmalar sonucunda sülfidite oranının, H-faktörünün ve aktif alkali oranının denenen her üç seviyesindeki değişimin de viskozite üzerine %5 önem düzeyi ile anlamlı olduğu gözlemlenmektedir.

Tablo 10. Bağımsız pişirme parametrelerinin hamurun viskozitesi üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve Tukey's-b Testi sonuçları

	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-Oranı	Önem Düzeyi									
Sülfidite	298098	2	149049	64	0,000									
H-Faktörü	417871	2	208936	90	0,000									
Aktif Alkali Oranı	1864667	2	932333	400	0,000									
Sülfidite * H-Faktörü	4853	4	1213	0,5	0,722									
Sülfidite * A.Alkali Oranı	18531	4	4633	2	0,125									
H-Faktörü * A.Alkali Oranı	143251	4	35813	15	0,000									
Sülfidite * H-Faktörü * A.Alkali Oranı	22245	8	2781	1	0,340									
Hata	62979	27	2333											
Toplam	43015508	54												
$R^2 = 0,978$ (Düzeltilmiş $R^2 = 0,956$)														
TUKEY'S-b TESTİ														
Sülf.	\bar{x}	%15	%30	%45	H-Fak.	\bar{x}	800	1600	2400	Akt.Alk.	\bar{x}	%14	%18	%22
%15	782		*	*	800	977		*	*	%14	1091		*	*
%30	844			*	1600	848			*	%18	861			*
%45	962				2400	763				%22	636			

* $P < 0,05$ ns= $P > 0,05$ \bar{x} = Bağımlı değişken ortalamaları

Farklı düzeylerde uygulanan başlangıç pişirme değişkenlerinin hamurun viskozite değeri üzerine etkileri Şekil 10'da grafikler halinde gösterilmiştir. Şekil 10 (a), (b) ve (c) grafiklerinin her üçünden de açıkça görülebileceği üzere aktif alkali oranının artması viskozitenin düşmesine sebep olmaktadır. Aynı şekilde H-faktörünün 800'den (a) 1600 (c) ve 2400'e (b) artışı ile birlikte de viskozite değeri azalmaktadır. Viskozitedeki bu değişimin rakamsal olarak ortalama 977, 848 ve 763 olarak değiştiği Tablo 10'da görülmektedir. Buna rağmen Tablo 10 ve Şekil 10'dan açıkça görülebileceği gibi sülfiditenin %15, %30 ve %45 oranlarında artırılması hamurun viskozite değerini sırasıyla ortalama 782, 844 ve 962 olarak artırmaktadır. Buna göre viskozite değeri açısından en yüksek sülfidite oranı ile en düşük H-faktörü ve aktif alkali oranı kullanımı önerilebilir.



Şekil 10. Denemesi yapılan üç farklı sülfidite oranı ve aktif alkali oranının 800 (a), 1600 (c) ve 2400 (b) H-faktörü oranları için hamurun ortalama viskozite değeri üzerine etkileri

3.3.1.2. Başlangıç Pişirme Değişkenlerinin Kappa Numarası Üzerine Etkileri

Anadolu Karaçamı'ndan kraft yöntemiyle kağıt hamuru üretiminde pişirme değişkenlerinin hamurun kappa numarası üzerine etkisi aşağıda incelenmiştir.

Bağımsız pişirme değişkenlerinin tek tek, ikişerli ve üçerli olarak kappa numarası üzerine etkilerinin araştırıldığı varyans analizi ve Tukey's-b Testi sonuçları Tablo 11'de verilmiştir. Tabloya göre sülfidite oranı, H-Faktörü ve aktif alkali oranının üçlü etkileşimlerinin dışındaki tüm ana faktör ve faktör etkileşimlerinin $\alpha = 0,05$ önem düzeyi ile kappa numarası üzerinde etkili oldukları görülmektedir.

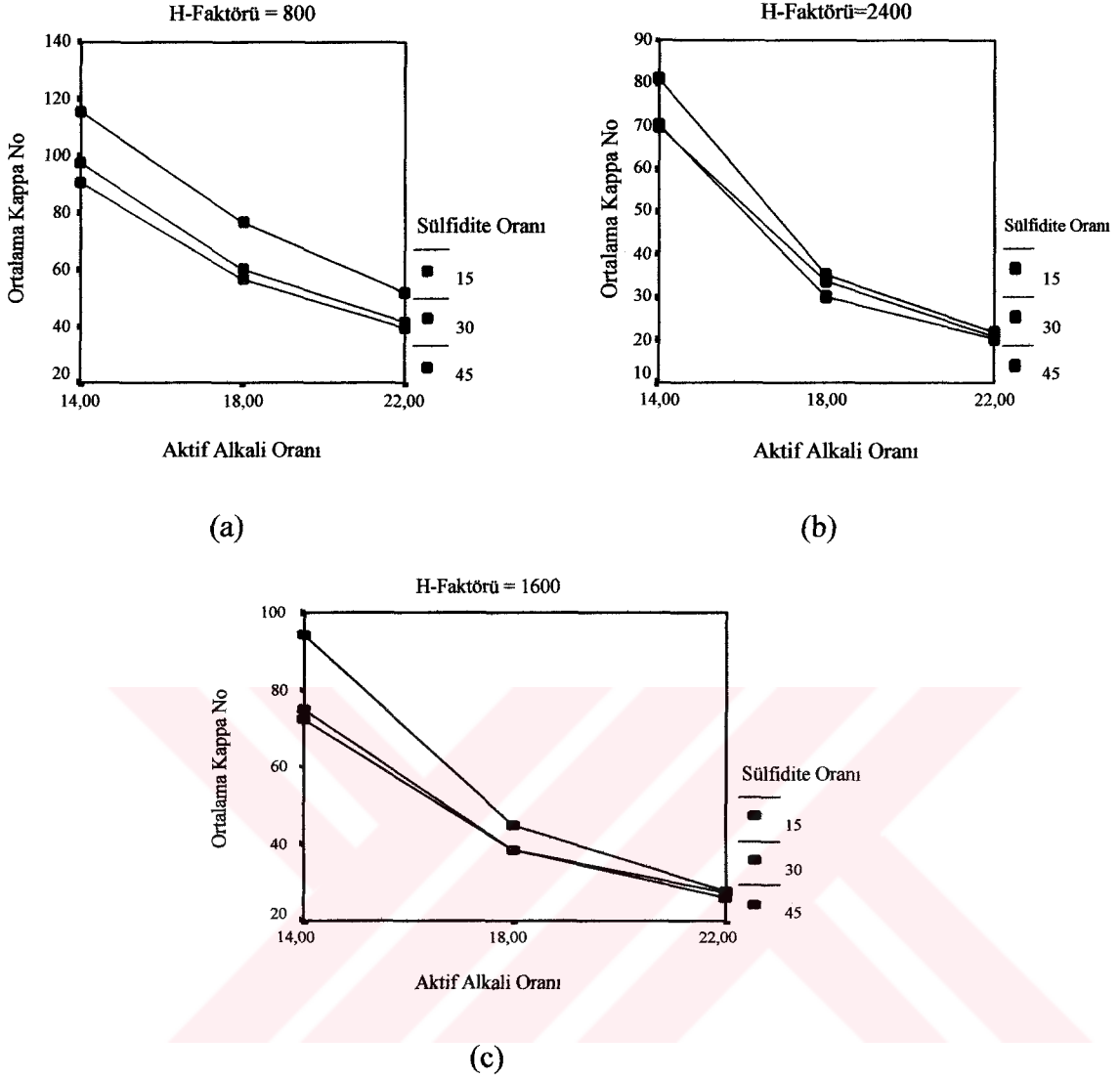
Tukey's-b Testi sonucunda da görüldüğü üzere sülfidite oranının %30'dan %45'e çıkartılmasının kapp numarası üzerine %5 önem düzeyi ile herhangi bir etki göstermediği belirlenmiştir. H-Faktörü ve aktif alkali oranlarının her bir alt düzeyindeki değişimin kapp numarası üzerinde belirgin etkilerinin olduğu görülmektedir.

Şekil 11'den de açıkça görüldüğü üzere sülfidite oranının %30 ile %45 oranlarında kullanılması kapp numarası üzerinde belirgin bir etki yapmamakla birlikte genel olarak sülfidite oranındaki artışın kapp numarasını düşürdüğü görülmektedir. Her ne kadar literatür verilerine göre etkili alkali miktarı sabit tutulduğunda, %50'ye kadar sülfidite oranının artırılması hamurun kalıntı lignin içeriğini azaltıcı yönde etki etmekte ise de [12], [52], %30 ve %45 oranları arasında çok da fazla farklılık olmadığı açıkça görülmektedir. Ayrıca şekilde H-Faktörü ve aktif alkali oranlarındaki artışın kapp numarasını hızlı bir şekilde düşürdüğü görülmektedir. Tablo 11'den de görüldüğü gibi 800 H-faktörü için kapp numarası 70,14 iken bu değer 1600 için 49,47 ve 2400 için 42,54'e düşmektedir.

Tablo 11. Bağımsız pişirme parametrelerinin hamurun kapp numarası üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve Tukey's-b testi sonuçları

	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-Oranı	Önem Düzeyi									
Sülfidite	1369	2	684	71	0,000									
H-Faktörü	7399	2	3699	381	0,000									
Aktif Alkali Oranı	28498	2	14249	1469	0,000									
Sülfidite * H-Faktörü	354	4	89	9	0,000									
Sülfidite * A.Alkali Oranı	367	4	92	9	0,000									
H-Faktörü * A.Alkali Oranı	117	4	29	3	0,036									
Sülfidite * H-Faktörü * A.Alkali Oranı	86	8	11	1	0,391									
Hata	262	27	9,8											
Toplam	196309	54												
$R^2 = 0,993$ (Düzeltilmiş $R^2 = 0,987$)														
TUKEY'S-b TESTİ														
Sülfid.	\bar{x}	%15	%30	%45	H-Fakt.	\bar{x}	800	1600	2400	Akt.Al.	\bar{x}	%14	%18	%22
%15	61,17		*	*	800	70,14		*	*	%14	85,32		*	*
%30	50,99			ns	1600	49,47			*	%18	46,12			*
%45	50,04				2400	42,54				%22	30,76			

* $P < 0,05$ ns= $P > 0,05$ \bar{x} =Bağımlı değişken ortalamaları



Şekil 11. Denemesi yapılan üç farklı sülfidite oranı ve aktif alkali oranının 800 (a), 1600 (b) ve 2400 (c) H-faktörü oranları için hamurun ortalama kappa numarası değeri üzerine etkileri

Tablo 11’de aktif alkali oranı %14 iken kappa numarası ortalama 85,32 iken, bu değer %18 ve %22 olduğunda kappa numarası da sırasıyla ortalama 46,12 ve 30,76 değerlerine düşmektedir.

Bu sonuçlar kappa numarası açısından değerlendirildiğinde, faktöriyel deneme desenine uygun bir şekilde yapılmış olan deneyler için optimum kappa numarası değerinin %30 sülfidite oranı, 1600 H-faktörü ve %22 aktif alkali oranlarında elde edildiği söylenebilir.

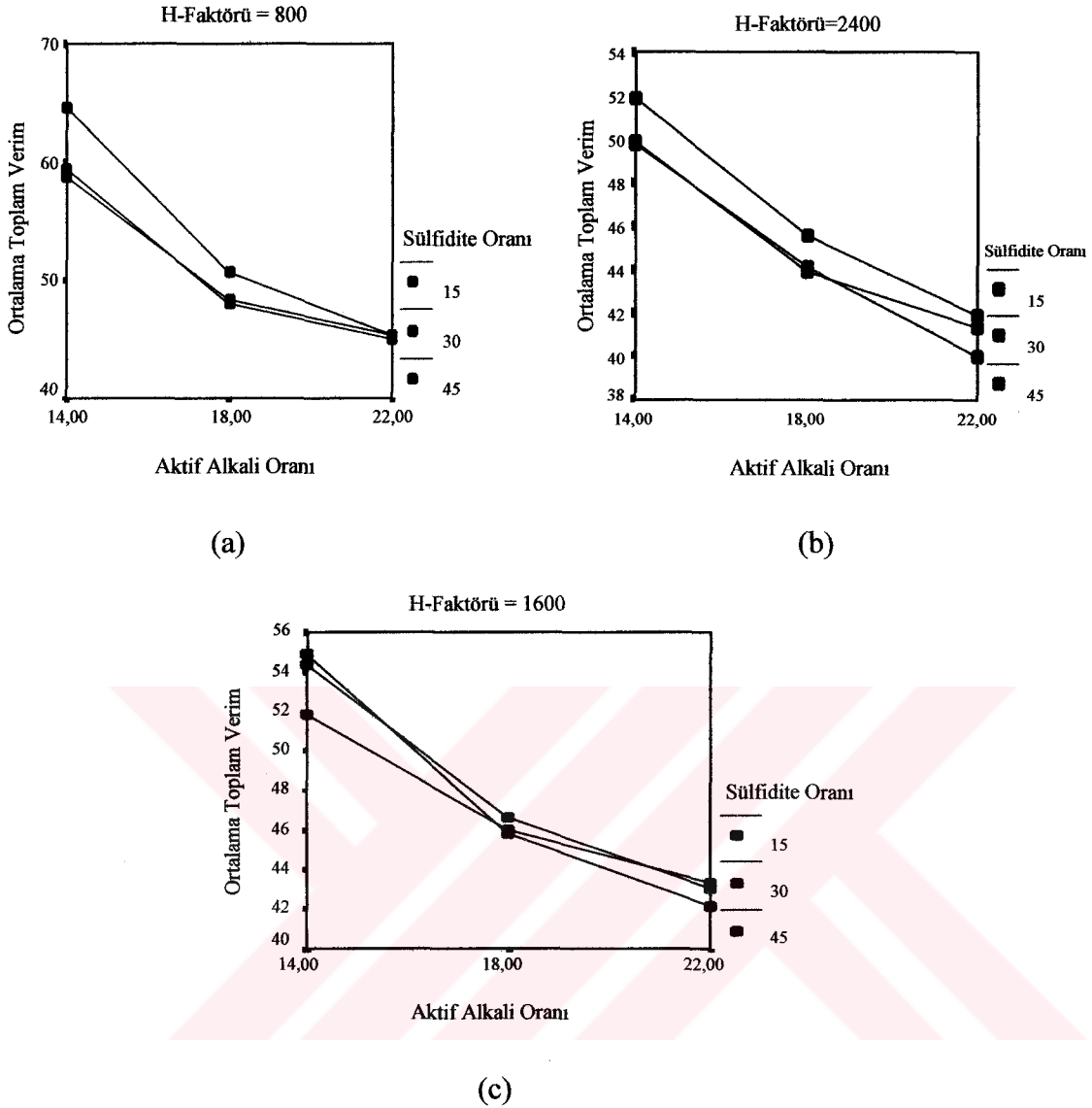
3.3.1.3. Başlangıç Pişirme Değişkenlerinin Toplam Verim Üzerine Etkileri

Bağımsız pişirme parametrelerinin gerek ana faktör ve gerekse faktörlerin ikili ve üçlü etkileşimlerinin hamurların toplam verimleri üzerine en az $\alpha = 0,05$ önem düzeyi ile anlamlı bir etki yaptığı Tablo 12’de açıkça görülmektedir. Ayrıca, Tabloda Tukey’s-b testi sonucunda H-faktörü ve aktif alkali oranlarının alt düzeylerindeki değişimlerin de $\alpha = 0,05$ önem düzeyi için toplam verim üzerinde belirgin etkilere sahip olduğu gözlemlenmektedir. Ancak, her ne kadar sülfidite oranının % 15’ten % 45’e çıkarılmasının $\alpha = 0,05$ önem düzeyi ile ortalama toplam verim üzerine herhangi bir etkisinin olmadığı görülüyorsa da Şekil 12’de bunun 1600 H-faktörü oranı için geçerli olduğu, 800 H-faktörü için bu değişimin toplam verimi düşürdüğü ve 2400 H-faktörü değerinde ise tam tersi bir etki ile toplam verimi arttırdığı gözlemlenmektedir. Buna benzer bir tarzda Şekil 12 (a), (b) ve (c)’de düşük alkali oranlarından sülfidite oranının toplam verim üzerine çok daha fazla etki ettiği görülmüştür.

Tablo 12. Bağımsız pişirme parametrelerinin hamurun toplam verimi üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve Tukey's-b testi sonuçları

	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-Oranı	Önem Düzeyi									
Sülfidite	9,8	2	4,9	9,3	0,001									
H-Faktörü	380,7	2	190,4	362,8	0,000									
Aktif Alkali Oranı	1373,9	2	686,9	1309,3	0,000									
Sülfidite * H-Faktörü	34,2	4	8,6	16,3	0,000									
Sülfidite * A.Alkali Oranı	18,8	4	4,7	8,9	0,000									
H-Faktörü * A.Alkali Oranı	80,5	4	20,1	38,3	0,000									
Sülfidite * H-Faktörü * A.Alkali Oranı	13,7	8	1,7	3,3	0,010									
Hata	14,2	27	0,5											
Toplam	127541,7	54												
$R^2 = 0,993$ (Düzeltilmiş $R^2 = 0,986$)														
TUKEY’S-b TESTİ														
Sülf.	\bar{x}	%15	%30	%45	H-Fak.	\bar{x}	800	1600	2400	Akt. Al.	\bar{x}	%14	%18	%22
%15	48,63		*	ns	800	51,76		*	*	%14	55,07		*	*
%30	47,64			*	1600	47,57			*	%18	46,56			*
%45	48,42				2400	45,36				%22	43,06			

* $P < 0,05$ ns= $P > 0,05$ \bar{x} = Bağımlı değişken ortalamaları



Şekil 12. Denemesi yapılan üç farklı sülfidite oranı ve aktif alkali oranının 800 (a), 1600 (b) ve 2400 (c) H-faktörü oranları için hamurun ortalama toplam verim değeri üzerine etkileri

Şekil 12'ye göre pişirme süresi ve sıcaklığının bir fonksiyonu olan H-faktöründe meydana gelen artış toplam verim üzerinde önemli seviyelerde bir azalmaya sebep olmaktadır. Bu eğilim ise literatür verileri ile uygunluk içerisindedir [50], [52]. Aktif alkali oranında %14'ten %18'e çıktığında toplam verimde ortalama %8.51'lik bir azalma meydana gelirken, %18 oranından %22 oranına çıktığında bu azalış %3.5'e düşmektedir.

Bu değerlendirmelere göre toplam verim açısından en uygun H-faktörü değeri 800 ve aktif alkali oranı ise %14 olmaktadır. Bunlara bağlı olarak da 800 H-faktörü için en uygun sülfidite oranı %15 olarak tavsiye edilebilir.

3.3.1.4. Başlangıç Pişirme Değişkenlerinin Elenmiş Verim Üzerine Etkileri

Anadolu Karaçamı'ndan kraft yöntemi ile, faktöriyel deneme deseni kullanılarak tasarlanmış pişirmeler sonucunda elde edilen hamurlara ait elenmiş verim yüzdeleri üzerine bağımsız pişirme değişkenleri olarak belirlenmiş sülfidite oranı, H-faktörü ve aktif alkali oranlarının etkileri ayrıntılı bir şekilde aşağıda irdelenmiştir.

Tablo 13'te verilmiş olan varyans analizi ve Tukey's-b testi sonuçlarına göre sülfidite oranı ile aktif alkali oranının birlikte elenmiş verim üzerine %5 önem düzeyi ile belirgin bir etkisinin olmadığı, bunun dışındaki tüm ana faktör ve faktör etkileşimlerinin de elenmiş verim üzerinde etkili oldukları görülmektedir. Bu tablodan ayrıca sülfidite oranının elenmiş verim üzerine diğer değişkenler kadar fazla bir etki göstermediği de anlaşılmaktadır. Tukey's-b testi sonuçlarına göre sülfidite oranının %15'ten %30'a çıkarılması elenmiş verim üzerine etkili olurken %30'dan %45'e çıkarılması $\alpha = 0,05$ önem düzeyi ile herhangi bir etki yapmamaktadır. Aynı şekilde H-faktörünün 1600'den 2400'e çıkarılması ve aktif alkali oranının da %18'den %22'ye çıkarılmasının elenmiş verim üzerine etkili olmadığı anlaşılmıştır. Buna rağmen en yüksek alkali ve H-faktörü oranlarında elenmiş verim oranının bir miktar düştüğü gözlemlenmektedir. Bunun nedeni olarak da; yüksek H-faktörü ve alkali yüklerinde hamurda bulunan karbonhidratların degradasyonunun artmaya başlaması gösterilebilir

Şekil 13'te 800, 1600 ve 2400 gibi sabit H-faktörü değerlerinde sülfidite oranı ve aktif alkali oranına bağlı olarak elenmiş verim yüzdelerinde meydana gelen değişimler görülmektedir. 800 H-faktörü değerinde (Şekil 13 (a)), aktif alkali oranı %14'ten %18'e çıktığında elenmiş verim değeri artmış ve alkali yükü %18 ile %22 arasında sabit bir seyir izlerken, 1600 ve 2400 H-faktörü oranlarında bu arada düşüş eğilimi göstermiştir

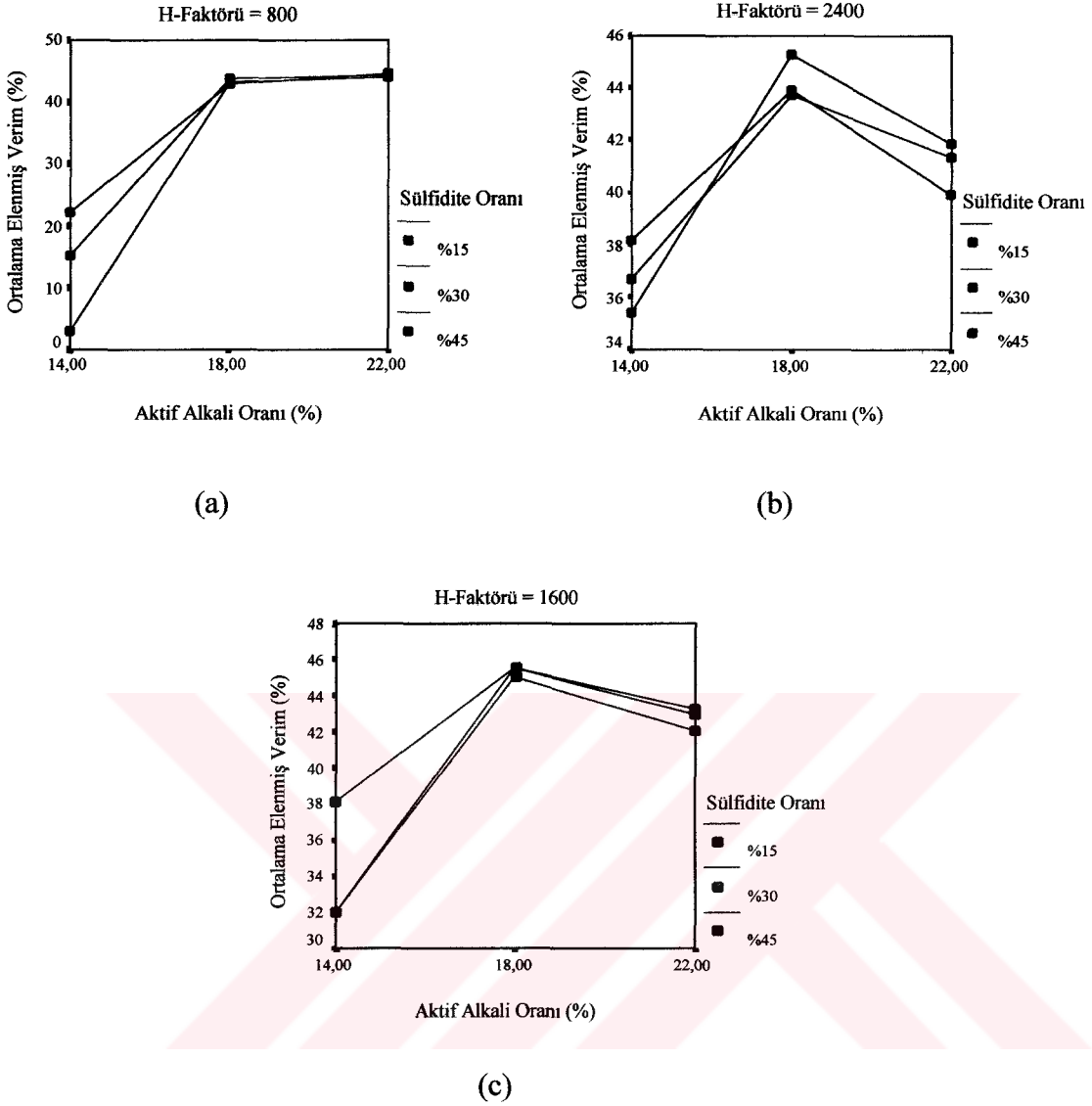
Tablo 13. Bağımsız pişirme parametrelerinin hamurun elenmiş verimi üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve Tukey's-b testi sonuçları

	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-Oranı	Önem Düzeyi									
Sülfidite	62,9	2	31,4	4,7	0,017									
H-Faktörü	587,6	2	293,8	44,3	0,000									
Aktif Alkali Oranı	2897,6	2	1448,8	218,5	0,000									
Sülfidite * H-Faktörü	85,2	4	21,3	3,2	0,028									
Sülfidite * A.Alkali Oranı	65	4	16,2	2,4	0,070									
H-Faktörü * A.Alkali Oranı	1419,2	4	354,8	53,5	0,000									
Sülfidite * H-Faktörü * A.Alkali Oranı	229,3	8	28,6	4,3	0,002									
Hata	179	27	6,6											
Toplam	85162	54												
R² = 0,968 (Düzeltilmiş R² = 0,936)														
TUKEY'S-b TESTİ														
Sülf.	\bar{x}	%15	%30	%45	H-Fak.	\bar{x}	800	1600	2400	Akt. Al.	\bar{x}	%14	%18	%22
%15	36,88		*	*	800	33,74		*	*	%14	28,04		*	*
%30	39,13			ns	1600	40,76			ns	%18	44,37			ns
%45	39,20				2400	40,71				%22	42,75			

* P < 0,05 ns= P > 0,05 \bar{x} = Bağımlı değişken ortalamaları

Şekilde dikkat çeken bir diğer husus ise; düşük alkali yüklerinde sülfidite oranlarında meydana gelen değişimin elenmiş verim üzerindeki etkisinin daha belirgin olduğudur. Bunun yanında düşük H-faktörü değerinde sülfiditenin artışı elenmiş verimi artırırken yüksek H-faktörü değerinde tam tersine azaltmaktadır. Bu etki ise; normalde sülfidite oranının artması hemiselülozları kararlı hale getirerek verimi artırdığı halde [52] yüksek H-faktörü ve alkali oranlarının bütün karbonhidratlar üzerine artan bir degradasyon etkisi oluşturduğu şeklinde açıklanabilir [12].

Sonuçta elenmiş verim açısından her üç bağımsız değişkenin de orta değerlerinin uygun olduğu söylenebilir.



Şekil 13. Denemesi yapılan üç farklı sülfidite oranı ve aktif alkali oranının 800 (a), 1600 (c) ve 2400 (b) H-faktörü oranları için hamurun ortalama elenmiş verim değeri üzerine etkileri

3.3.1.5. Başlangıç Pişirme Değişkenlerinin Hamurun Holoselüloz İçeriği Üzerine Etkileri

Karaçam odunlarının kraft yöntemi ile pişirilmesi sonucunda elde edilen hamurların holoselüloz oranları üzerine bağımsız pişirme değişkenlerinin etkileri aşağıda ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen holoselüloz oranları üzerine pişirme değişkenlerinin bireysel, ikiserli ve üçünün birden etkilerinin irdelendiği varyans

analizi ile gruplar arası ikili karşılaştırmaların yapıldığı Tukey's-b testi sonuçları Tablo 14'te verilmiştir. Varyans analizi sonuçlarından bağımsız değişkenlerin bütün bileşenlerinin hamurun holoselüloz içeriği üzerine etkisinin belirgin olduğu açıkça anlaşılmaktadır.

Tukey's-b testi sonucunda holoselüloz oranı %15 sülfidite oranı için ortalama %89,84 iken, bu oran %30 sülfidite oranı için %91,23'e çıkmıştır. Sülfidite oranı %45'e çıkarıldığında ise $\alpha=0,05$ için önemli bir değişim olmadığı hatta holoselüloz oranında bir miktar azalma dahi olduğu görülmektedir. Diğer taraftan gerek H-faktörü ve gerekse de aktif alkali oranlarında meydana gelen artışlara paralel olarak da holoselüloz oranında belirgin şekilde artış olduğu saptanmıştır.

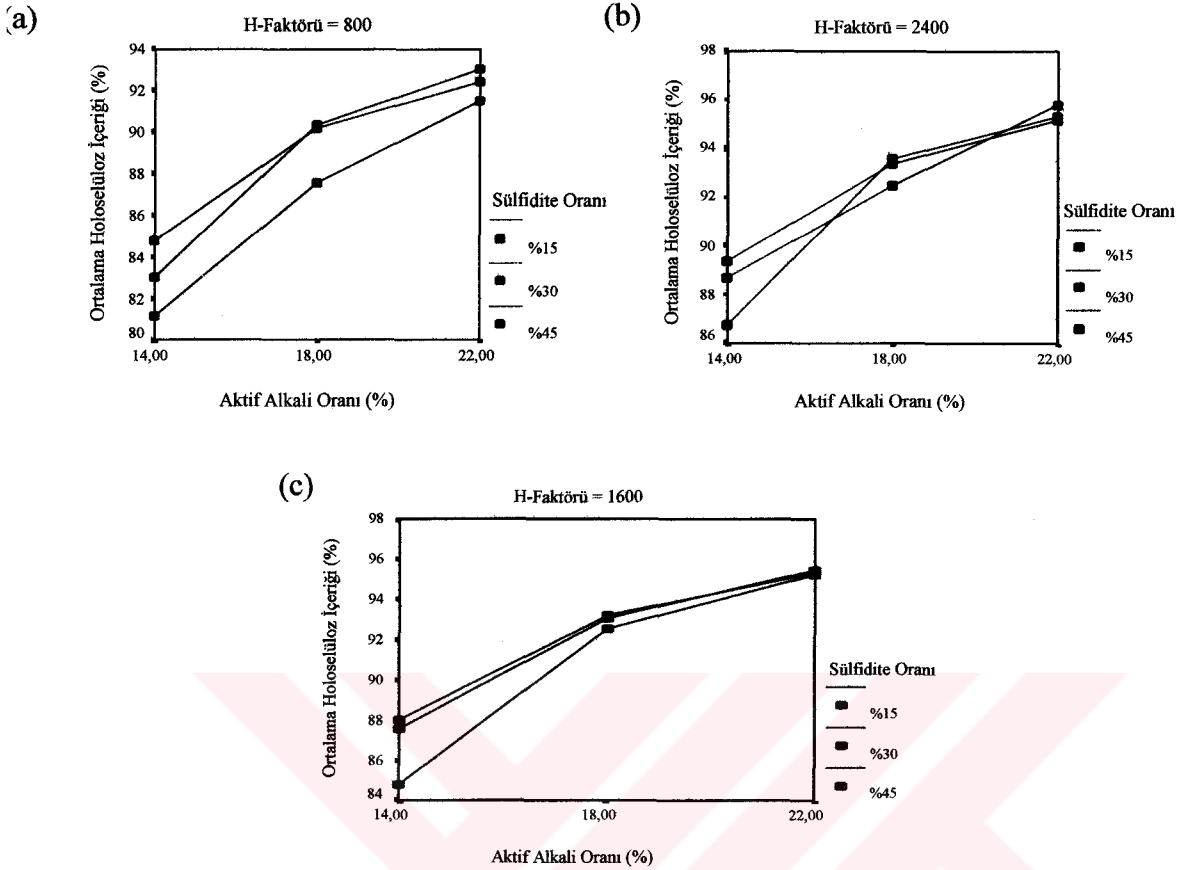
Her bir H-faktörü düzeyi için sülfidite oranı ve aktif alkali oranlarındaki değişime bağlı olarak hamurların holoselüloz içeriklerindeki farklılaşmalar Şekil 14 (a), (b) ve (c)'de gösterilmiştir. Şekilde %22 aktif alkali oranı için sülfidite oranındaki değişimin holoselüloz yüzdesi üzerine etkisinin belirgin olmadığı, bu etkinin düşük alkali oranları için daha belirgin olduğu görülmektedir.

Buna göre, toplam 54 adet pişirme deneyi sonucunda elde edilen hamurlara ait en yüksek holoselüloz oranı elde edebilmek için %30 sülfidite oranı, 2400 H-faktörü değeri ve %22 aktif alkali oranı tavsiye edilebilir.

Tablo 14. Bağımsız pişirme parametrelerinin hamurun holoselüloz içeriği üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve Tukey's-b testi sonuçları

	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-Oranı	Önem Düzeyi									
Sülfidite	22,3	2	11,2	251,7	0,000									
H-Faktörü	172,7	2	86,3	1946,2	0,000									
Aktif Alkali Oranı	657,7	2	328,8	7411,7	0,000									
Sülfidite * H-Faktörü	6,1	4	1,5	34,5	0,000									
Sülfidite * A.Alkali Oranı	11,2	4	2,8	63,3	0,000									
H-Faktörü * A.Alkali Oranı	8,1	4	2	45,5	0,000									
Sülfidite * H-Faktörü * A.Alkali Oranı	7,9	8	,98	22,2	0,000									
Hata	1,2	27	0,04											
Toplam	445587,6	54												
$R^2 = 0,999$ (Düzeltilmiş $R^2 = 0,997$)														
TUKEY'S-b TESTİ														
Sülfid.	\bar{x}	%15	%30	%45	H-Fak.	\bar{x}	800	1600	2400	Akt. Al.	\bar{x}	%14	%18	%22
%15	89,84		*	*	800	88,24		*	*	%14	86,03		*	*
%30	91,23			ns	1600	91,71			*	%18	91,84			*
%45	91,18				2400	92,29				%22	94,37			

* $P < 0,05$ ns= $P > 0,05$ \bar{x} = Bağımlı değişken ortalamaları



Şekil 14. Denemesi yapılan üç farklı sülfidite oranı ve aktif alkali oranının 800 (a), 1600 (c) ve 2400 (b) H-faktörü oranları için hamurun ortalama holoselüloz içeriği üzerine etkileri

3.3.1.6. Başlangıç Pişirme Değişkenlerinin Hamurun Alfa-selüloz İçeriği Üzerine Etkileri

Başlangıç pişirme değişkenlerinin, deneyler sonucunda elde edilen hamurların alfa-selüloz içerikleri üzerine etkilerini incelemek üzere gerçekleştirilmiş olan varyans analizi ve Tukey's-b testi sonuçları Tablo 15'te sunulmuştur.

Elde edilen varyans analizi sonuçlarına göre kraft hamurlarının alfa-selüloz içerikleri üzerine sülfidite oranı-H-faktörü etkileşiminin dışındaki ana faktör ve faktör etkileşimleri $\alpha = 0,05$ önem düzeyi ile anlamlı bulunmuştur. Ayrıca Tukey's-b testi sonuçları incelendiğinde artan sülfidite ve aktif alkali oranlarına bağlı olarak elde edilen ortalama alfa-selüloz içeriklerinde de yükselme olduğu izlenmektedir. H-faktörü değerinin 800 seviyesinden 1600 seviyelerine çıkarılmasıyla alfa-selüloz içeriğinde artış olmasına

1600'den 2400'e çıkıldığında α -0,05 için belirgin bir fark olmadığı görülse de çok az bir miktar düşüş olmuştur. Bu sonuç doğrultusunda, pişirmelerin sabit 170 °C sıcaklıkta yapıldığı göz önünde bulundurulduğunda, yüksek sıcaklıkta pişirme süresindeki artışın karbonhidrat verimini olumsuz yönde etkilediği sonucu çıkartılabilir.

Her bir sabit H-faktörü değeri için, sülfidite oranı ve aktif alkali oranlarındaki değişimlere bağlı olarak hamurların alfa-selüloz oranlarındaki değişimler Şekil 15'te görülmektedir. Şekilde tüm H-faktörü seviyeleri için %18 aktif alkali oranlarında sülfidite oranındaki farklılaşmanın hamurların alfa-selüloz içerikleri üzerinde önemli bir etki yapmadığı fakat %22 aktif alkali oranı için H-faktörü oranı arttıkça sülfiditedeki değişimin α -selüloz oranı üzerine etkisinin çok daha belirgin olduğu görülmektedir.

Bu değerlendirmeler ışığında karaçam odunlarından kraft yöntemi ile elde edilen hamurların alfa-selüloz içerikleri üzerine optimum etki H-faktörü için 1600 olarak seçildiğinde Şekil 13 (c)'da görüldüğü üzere, sülfidite oranı %45 olarak belirlenebilir. Aktif alkali oranı açısından değerlendirildiğinde ise %22'lik oranın maksimum α -selüloz içeriği verdiği görülmektedir.

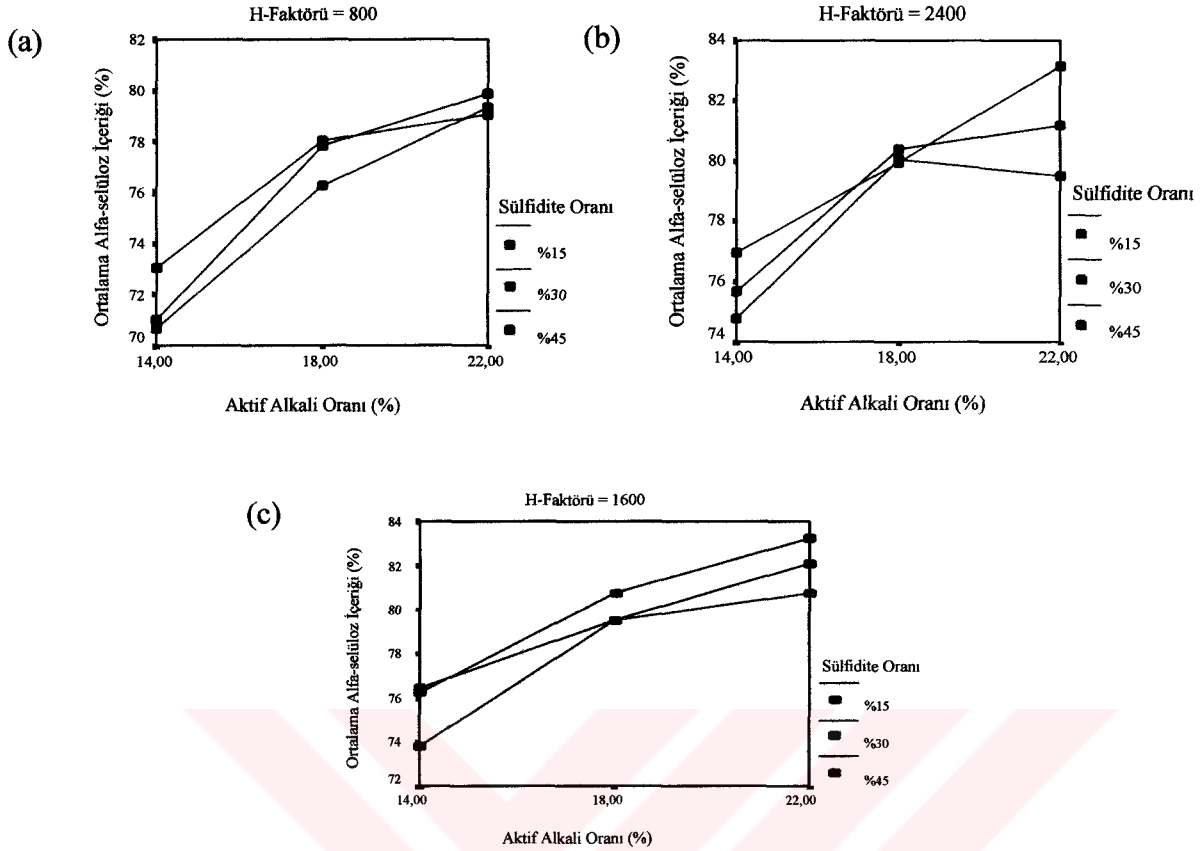
Tablo 15. Bağımsız pişirme parametrelerinin hamurun α -selüloz içeriği üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve Tukey's-b testi sonuçları

	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-Oranı	Önem Düzeyi
Sülfidite	28,5	2	14,2	109,5	,000
H-Faktörü	106	2	53	407,5	,000
Aktif Alkali Oranı	423,2	2	211,6	1626,5	,000
Sülfidite * H-Faktörü	1,1	4	0,3	2	,117
Sülfidite * A.Alkali Oranı	3	4	0,8	5,8	,002
H-Faktörü * A.Alkali Oranı	9,5	4	2,4	18,2	,000
Sülfidite * H-Faktörü * A.Alkali Oranı	14,3	8	1,8	13,7	,000
Hata	3,5	27	0,1		
Toplam	330207	54			

$R^2 = 0,994$ (Düzeltilmiş $R^2 = 0,988$)

TUKEY'S-b TESTİ														
Sülf.	\bar{x}	%15	%30	%45	H-Fak.	\bar{x}	800	1600	2400	Akt. Al.	\bar{x}	%14	%18	%22
%15	77,19		*	*	800	76,15		*	*	%14	74,30		*	*
%30	78,24			*	1600	79,16			ns	%18	79,16			*
%45	78,96				2400	79,08				%22	80,93			

* $P < 0,05$ ns= $P > 0,05$ \bar{x} =Bağımlı değişken ortalamaları



Şekil 15. Denemesi yapılan üç farklı sülfidite oranı ve aktif alkali oranının 800 (a), 1600 (c) ve 2400 (b) H-faktörü oranları için hamurun ortalama alfa-selüloz içeriği üzerine etkileri

3.3.2. Elde Edilen Kağıt Hamurlarından Yapılan Test Kağıtlarının Fiziksel ve Optik Özelliklerinin Belirlenmesi

Eşit koşullarda üç adet pişirme değişkeni kullanarak çift tekrarlı olarak yapılmış olan 54 adet pişirmeden elde edilen hamurlara, üç alt düzeyli bir faktör daha ilave edilmiştir. PFI'da 0, 300 ve 600 devir gibi üç farklı dövme kademesinde kağıtlar üretilmiştir. Ortalama özelliklere sahip test kağıtları elde edebilmek için iki hamurdan da eşit miktarda alınmış ve her bir gruba ait 14 adet kopma, 14 adet patlama, 14 adet yırtılma ve 10 adet de parlaklık deneyleri yapılmıştır. Böylece dört ana faktör ile bu faktörlerin ikili, üçlü ve dördü etkileşimlerinin incelenen bağımlı değişkenler üzerinde etkisi olup olmadıkları incelenmiştir. Ayrıca, hem sözü edilen etkilerin daha güvenilir bir şekilde saptanması, hem de deneysel hatanın mümkün olduğunca azaltılabilmesi amacıyla deneyler iki kez tekrarlanmıştır. Dört faktörlü ve her biri üç alt düzeyde, ayrıca iki tekrarlı

olarak üretilmiş 162 adet fiziksel test sonuçları ile 0 dövme devrinde üretilmiş kağıtların parlaklık sonuçları Tablo16'da gösterilmiştir.

Tablo 16. Farklı pişirme koşullarından elde edilen kraft hamurlarının belirli dövme derecelerindeki fiziksel ve optik özellikleri

Pişirme no	Sülfidite oranı (%)	H-Faktörü	Aktif alkali oranı (%)	Dövme (devir)	°SR	Kopma uzunluğu (m)	Patlama indisi (kpa.m ² /g)	Yırtılma indisi (mNm ² /g)	Gerilme (%)	0 dövme devrinde parlaklık
1	15	800	14	0	11	2210	1,16	16,07	0,97	21,8
	15	800	14	300	15	3991	3,11	15,47	1,87	
	15	800	14	600	21	5538	3,98	14,33	2,59	
2	15	800	18	0	11	1209	0,52	10,02	0,59	19,1
	15	800	18	300	18	3201	2,47	12,18	1,31	
	15	800	18	600	28	4941	3,34	13,08	1,85	
3	15	800	22	0	11	1234	0,68	11,8	0,65	22,2
	15	800	22	300	21	3825	3,14	13,18	1,76	
	15	800	22	600	33	5714	4,16	13,48	2,51	
4	15	1600	14	0	11	1095	0,43	7,77	0,51	17,3
	15	1600	14	300	16	3882	2,41	11,31	1,71	
	15	1600	14	600	22	5751	3,67	13,05	2,37	
5	15	1600	18	0	11	1305	0,47	12,73	1,01	22,2
	15	1600	18	300	26	3839	2,69	11,13	1,61	
	15	1600	18	600	41	5581	3,65	10,41	2,08	
6	15	1600	22	0	11	1261	0,61	14,31	1,09	24,5
	15	1600	22	300	36	4002	2,11	10,84	1,93	
	15	1600	22	600	59	5699	2,89	8,47	2,23	
7	15	2400	14	0	11	1233	0,58	12,28	0,69	15,6
	15	2400	14	300	14	4847	2,97	15,79	2,12	
	15	2400	14	600	22	5937	3,82	12,94	2,43	
8	15	2400	18	0	11	1177	0,52	10,16	1	21,3
	15	2400	18	300	18	4794	2,32	10,73	1,71	
	15	2400	18	600	55	5781	2,8	8,77	2,02	
9	15	2400	22	0	11	1128	0,44	10,48	1,07	24,9
	15	2400	22	300	50	4247	2,07	7,37	1,62	
	15	2400	22	600	72	5426	2,18	5,73	1,67	
10	30	800	14	0	11	966	0,3	10,15	0,33	14,9
	30	800	14	300	12	4794	2,74	15,76	2,07	
	30	800	14	600	16	5439	3,45	13,66	2,59	
11	30	800	18	0	11	1510	0,73	12,67	0,71	19,8
	30	800	18	300	15	5058	3,07	14,66	2,17	
	30	800	18	600	22	6345	3,75	12,01	2,42	
12	30	800	22	0	11	1495	0,7	14,87	0,82	20,8
	30	800	22	300	14	5481	2,98	14,72	2,24	
	30	800	22	600	30	6172	3,53	12,04	2,36	
13	30	1600	14	0	11	1305	0,46	13,13	0,69	16,3
	30	1600	14	300	11	5026	3,24	15,53	2,46	
	30	1600	14	600	18	5420	3,75	13,43	2,39	

Tablo 16'nin devamı

14	30	1600	18	0	11	1443	0,52	13,99	0,89	19,4
	30	1600	18	300	15	5496	3,04	12,66	2,47	
	30	1600	18	600	34	5971	3,4	10,15	2,11	
15	30	1600	22	0	11	1236	0,62	10,68	0,84	21,4
	30	1600	22	300	27	4539	2,72	10,22	1,88	
	30	1600	22	600	64	5586	2,59	9,12	1,8	
16	30	2400	14	0	11	992	0,47	8,27	0,47	14,8
	30	2400	14	300	12	4512	3	15,24	2,1	
	30	2400	14	600	19	5580	3,98	13,14	2,46	
17	30	2400	18	0	11	1448	0,64	13,62	1,07	20,0
	30	2400	18	300	18	4891	2,77	10,6	1,89	
	30	2400	18	600	50	5857	2,9	9,36	1,81	
18	30	2400	22	0	11	1049	0,32	9,99	1,13	22,9
	30	2400	22	300	23	4036	2,2	9,14	1,8	
	30	2400	22	600	64	4888	2,09	7,26	1,61	
19	45	800	14	0	11	991	0,36	9,65	0,36	14,9
	45	800	14	300	13	4732	2,93	15,69	1,99	
	45	800	14	600	15	5127	3,39	14,05	2,22	
20	45	800	18	0	11	1582	0,7	14,78	0,93	19,3
	45	800	18	300	13	4962	3,22	15,9	2,09	
	45	800	18	600	17	5932	4,25	14,17	2,44	
21	45	800	22	0	11	1523	0,67	15,06	0,9	21,5
	45	800	22	300	13	5037	2,94	15,81	2,11	
	45	800	22	600	24	6039	4,49	12,86	2,43	
22	45	1600	14	0	11	1210	0,41	11,15	0,56	15,3
	45	1600	14	300	12	4983	3,33	15,81	2,15	
	45	1600	14	600	16	5724	4	13,38	2,42	
23	45	1600	18	0	11	1533	0,74	15,05	0,84	19,8
	45	1600	18	300	14	5187	3,15	14,69	2,18	
	45	1600	18	600	22	6332	4,3	11,74	2,41	
24	45	1600	22	0	11	1278	0,41	9,98	1,01	21,1
	45	1600	22	300	23	4940	2,69	10,27	2,05	
	45	1600	22	600	57	5679	3,01	8,82	2,07	
25	45	2400	14	0	11	1310	0,61	7,32	0,76	14,7
	45	2400	14	300	13	5007	3,3	15,16	2,04	
	45	2400	14	600	18	5705	3,95	13,01	2,64	
26	45	2400	18	0	11	1067	0,31	13,89	0,92	18,8
	45	2400	18	300	14	5111	3,45	15,14	2,14	
	45	2400	18	600	25	5789	3,55	10,8	2,27	
27	45	2400	22	0	11	864	0,49	10,87	0,48	21,4
	45	2400	22	300	15	4599	2,53	13,01	1,83	
	45	2400	22	600	42	5092	2,72	10,85	2,07	
28	15	800	14	0	11	2107	1,21	14,62	1,02	21,4
	15	800	14	300	15	3825	3,04	13,86	1,74	
	15	800	14	600	21	5381	3,97	13	2,28	
29	15	800	18	0	11	1160	0,48	10,86	0,56	18,5
	15	800	18	300	18	3391	2,04	12,54	1,79	
	15	800	18	600	28	5153	3,06	12,78	2,3	

Tablo 16'nin devamı

30	15	800	22	0	11	1261	0,62	12,92	0,69	21,6
	15	800	22	300	21	3866	2,36	13,73	1,48	
	15	800	22	600	33	5805	3,38	13,46	2,15	
31	15	1600	14	0	11	1004	0,39	9,39	0,44	16,2
	15	1600	14	300	16	3930	2,07	12,01	1,76	
	15	1600	14	600	22	5849	3,21	12,81	2,36	
32	15	1600	18	0	11	1128	0,59	11,44	0,89	21,2
	15	1600	18	300	26	4073	2,42	10,77	1,58	
	15	1600	18	600	41	5885	3,35	10,26	2,09	
33	15	1600	22	0	11	1333	0,6	10,58	1,02	23,8
	15	1600	22	300	36	4026	1,92	9,34	1,59	
	15	1600	22	600	59	5728	2,7	8,18	1,8	
34	15	2400	14	0	11	1270	0,49	11,48	0,67	15,3
	15	2400	14	300	14	4888	2,96	15,48	2,13	
	15	2400	14	600	22	5763	3,41	12,45	2,93	
35	15	2400	18	0	11	1179	0,47	8,87	1,07	21,1
	15	2400	18	300	18	4777	2,54	10,41	1,91	
	15	2400	18	600	55	5849	2,7	8,46	2,09	
36	15	2400	22	0	11	1104	0,45	10,32	1,02	25,1
	15	2400	22	300	50	4193	1,79	7,37	1,79	
	15	2400	22	600	72	5384	2,01	5,98	1,86	
37	30	800	14	0	11	1007	0,4	8,97	0,37	15,3
	30	800	14	300	12	4764	2,64	15,28	2,05	
	30	800	14	600	16	5459	3,48	13,66	2,24	
38	30	800	18	0	11	1566	0,66	12,82	0,81	20,3
	30	800	18	300	15	5320	3,04	14,34	2,21	
	30	800	18	600	22	5443	3,85	11,68	2,29	
39	30	800	22	0	11	1579	0,62	14,71	0,9	21,3
	30	800	22	300	14	5906	3,05	14,41	2,39	
	30	800	22	600	30	6206	3,64	11,87	2,31	
40	30	1600	14	0	11	1345	0,55	12,49	0,67	16,8
	30	1600	14	300	11	4903	3,23	14,99	2,22	
	30	1600	14	600	18	5392	3,46	12,85	2,37	
41	30	1600	18	0	11	1494	0,58	12,43	0,92	19,9
	30	1600	18	300	15	5525	3,16	12,97	2,23	
	30	1600	18	600	34	5788	3,44	9,99	2,16	
42	30	1600	22	0	11	1342	0,53	9,87	0,93	21,3
	30	1600	22	300	27	4517	2,5	10,22	1,95	
	30	1600	22	600	64	5480	2,94	9,12	1,85	
43	30	2400	14	0	11	980	0,42	8,67	0,48	15
	30	2400	14	300	12	4294	3,22	15,08	2,06	
	30	2400	14	600	19	5748	3,6	12,82	2,13	
44	30	2400	18	0	11	1433	0,74	12,99	1,06	19,9
	30	2400	18	300	18	4971	2,66	10,45	2,04	
	30	2400	18	600	50	5896	2,85	9,2	1,76	
45	30	2400	22	0	11	1127	0,39	9,99	0,9	22,8
	30	2400	22	300	23	3982	2,19	8,49	1,74	
	30	2400	22	600	64	4948	2,25	7,91	1,74	
46	45	800	14	0	11	1025	0,32	9,23	0,47	15,1

Tablo 16'nın devamı

46	45	800	14	300	13	4839	3,01	15,36	2,17	15,1
	45	800	14	600	15	5388	3,08	13,74	2,37	
47	45	800	18	0	11	1534	0,55	12,87	0,83	19,5
	45	800	18	300	13	5028	3	15,75	2,24	
	45	800	18	600	17	5970	3,52	13,85	2,66	
48	45	800	22	0	11	1618	0,62	14,75	0,93	21,3
	45	800	22	300	13	4976	3,48	15,81	2,17	
	45	800	22	600	24	6087	3,79	12,7	2,31	
49	45	1600	14	0	11	1216	0,36	10,48	0,63	15,1
	45	1600	14	300	12	4860	3,31	15,34	2,08	
	45	1600	14	600	16	6079	4	12,9	2,72	
50	45	1600	18	0	11	1509	0,68	14,58	0,84	19,7
	45	1600	18	300	14	5215	3,42	14,69	2,05	
	45	1600	18	600	22	6149	4	11,58	2,53	
51	45	1600	22	0	11	1390	0,53	9,24	1,04	21,4
	45	1600	22	300	23	4895	2,69	10,91	1,81	
	45	1600	22	600	57	5454	2,87	8,98	1,75	
52	45	2400	14	0	11	1397	0,65	6,84	0,75	15,1
	45	2400	14	300	13	4747	3,22	14,24	2,01	
	45	2400	14	600	18	6196	3,67	13,58	2,37	
53	45	2400	18	0	11	1065	0,32	10,89	0,94	19,1
	45	2400	18	300	14	4956	3,23	11,04	2,21	
	45	2400	18	600	25	5609	3,68	10,64	2,26	
54	45	2400	22	0	11	877	0,34	7,99	0,48	21,6
	45	2400	22	300	15	4620	2,35	9,92	1,98	
	45	2400	22	600	42	5230	2,8	7,66	2,2	

3.3.2.1. Bağımsız Proses Değişkenlerinin Kağıdın Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi

Sülfidite oranı, H-faktörü ve aktif alkali oranının üç değişik alt düzeyde denenmesiyle gerçekleştirilen kraft pişirme deneyleri sonucunda elde edilen hamurlardan üç farklı dövme kademesi için yapılan test kağıtlarına ait kopma uzunluğu değerleri üzerine adı geçen dört adet bağımsız değişkenin etkileri aşağıda irdelenmiştir.

Bağımsız pişirme parametreleri olan sülfidite oranı, H-faktörü, aktif alkali yükü ve dövme devir sayısının, elde edilen deneme kağıtlarının kopma uzunlukları üzerine etkilerini gösteren varyans analizi ve Tukey's-b testi sonuçları Tablo 17'de verilmiştir. Tabloya göre kopma uzunluğu üzerine dövme devir sayısı-aktif alkali oranı ikilisi ile dövme-sülfidite oranı-aktif alkali oranı üçlüsünün birlikte etkilerinin %5 önem düzeyi ile anlamlı olmadığı anlaşılmaktadır.

Tablo 17. Başlangıç pişirme parametreleri ve dövmenin, kraft hamurlarından elde edilen deneme kağıtlarının kopma uzunlukları üzerine etkilerini gösteren varyans analizi ve Tukey's-b testi sonuçları

	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	F Oranı	Önem Düzeyi
Dövme Miktarı	566466280	2	19162,7	0,000
Sülfidite Oranı	3189169,8	2	107,9	0,000
H-faktörü	431595,6	2	14,6	0,000
Aktif Alkali Oranı	911874,4	2	30,8	0,000
Dövme * Sülfidite	5078167,8	4	85,9	0,000
Dövme * H-faktörü	480660	4	8,1	0,000
Sülfidite * H-faktörü	2698339,9	4	45,6	0,000
Dövme * Sülfidite * H-faktörü	3133949,6	8	26,5	0,000
Dövme * A.Alkali	958422	4	1,6	0,177
Sülfidite * A.Alkali	1992089,8	4	33,7	0,000
Dövme * Sülfidite * A.Alkali	198921,3	8	1,7	0,115
H-faktörü * A.Alkali	3650135,4	4	61,7	0,000
Dövme * H-faktörü * A.Alkali	1144672,8	8	9,7	0,000
Sülfidite * H-faktörü * A.Alkali	1974392,8	8	16,7	0,000
Dövme * Sülfidite * H-faktörü * A.Alkali	1135154,2	16	4,8	0,000
Hata	1197213	81		
Toplam	3015657396	162		

$R^2 = 0,998$ (Düzeltilmiş $R^2 = 0,996$)

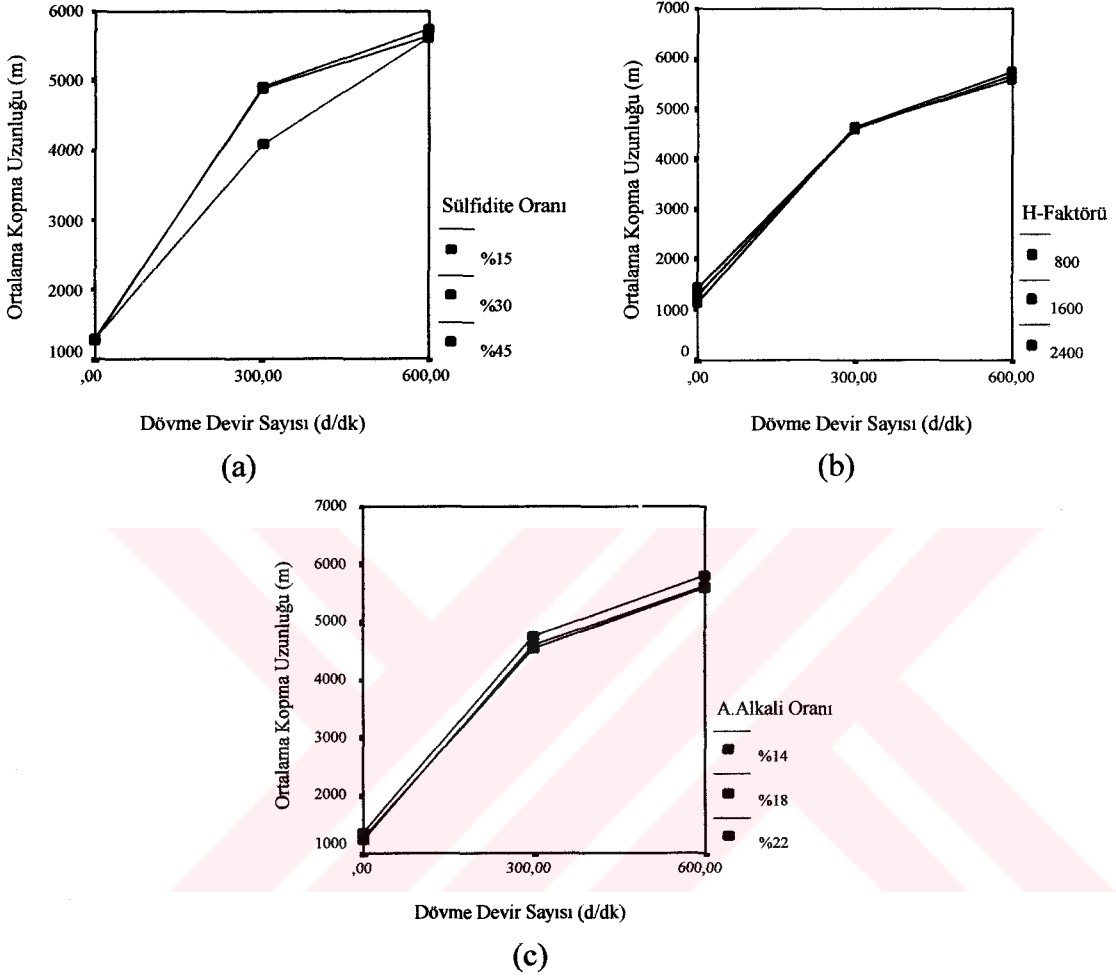
TUKEY'S-b TESTİ

Dövme	\bar{x}	0 dv.	300 dv	600 dv	Akt. Alk.	\bar{x}	%14	%18	%22
0 dv.	1291		*	*	%14	3833		*	ns
300 dv.	4635			*	%18	3971			*
600 dv.	5673				%22	3796			
Sülfid.	\bar{x}	%15	%30	%45	H-Fakt.	\bar{x}	800	1600	2400
%15	3670		*	*	800	3902		ns	*
%30	3944			ns	1600	3904			*
%45	3986				2400	3794			

* $P < 0,05$ ns= $P > 0,05$ \bar{x} = Bağımlı değişken ortalamaları

Tablo 17'de Tukey's-b testi sonucunda bağımsız değişkenlerin her bir alt düzeyi için kopma uzunluklarının ortalamaları değerlendirildiğinde kopma uzunluğu üzerine en çok dövme devir sayısının etki ettiği görülmektedir. Sülfidite oranlarında %30'dan %45 oranına çıkılması durumunda kopma uzunlukları ortalamasında $\alpha = 0,05$ için anlamlı bir değişim olmamaktadır. Aynı şekilde H-faktörü düzeyinin 800'den 1600'e çıkartılması da kopma uzunluğunda belirgin bir değişikliğe sebep olmamaktadır. Aktif alkali oranlarında %14 ile %22 kullanılması durumunda kopma uzunluğunda anlamlı bir değişimin görünmemesi ve %18 oranı için daha yüksek kopma uzunluğu ortalamasının elde edilmesi,

alkali yükünde meydana gelen artışın belirli bir noktaya kadar kopma uzunluğunu artırdığı ve bundan sonra ise düşüşüne sebep olduğu şeklinde yorumlanabilir.



Şekil 16. Sulfidite oranı (a), H-faktörü (b), aktif alkali oranı (c) ve dövmenin kraft hamurlarından elde edilen deneme kağıtlarının kopma uzunlukları üzerine etkileri

Bağımsız pişirme değişkenlerinin dövme ile birlikte, elde edilen deneme kağıtlarının kopma uzunlukları üzerine etkilerinin daha yakından izlemek için çizilen grafikler Şekil 16 (a), (b) ve (c)'de gösterilmiştir. Şekilde çok açık bir şekilde kopma uzunluğu üzerine birinci dereceden dövme devir sayısının etkili olduğu, H-faktörü ve aktif alkali oranındaki değişimin çok önemli bir etki göstermediği görülmektedir. Ayrıca sulfidite oranındaki değişimin ise yalnızca 300 devir dövme yapıldığında belirginleştiği anlaşılmaktadır.

Bu değerlendirmelere göre kopma uzunluğu açısından 600 devir dövme miktarı, %30 sülfidite oranı, %18 aktif alkali oranı ve 800 H-faktörünün optimum sonucu verdiği söylenebilir.

3.3.2.2. Bağımsız Proses Değişkenlerinin Kağıdın Patlama İndisi zerine Etkisi

Elde edilen deneme kağıtlarının patlama indisleri üzerine etki eden bağımsız değişkenlerin, farklı kombinasyonlar halinde ve ne düzeyde etki ettiğini anlamak amacıyla gerçekleştirilmiş olan varyans analizi ve Tukey's-b testi sonuçları Tablo 18'de gösterilmiştir.

Tablo 18. Başlangıç pişirme parametreleri ve dövmenin, kraft hamurlarından elde edilen deneme kağıtlarının patlama indisleri üzerine etkilerini gösteren varyans analizi ve Tukey's-b testi sonuçları

	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	F Oranı	nem Düzeyi
Dövme Miktarı	241,7	2	3974,1	0,000
Sülfidite Oranı	2,4	2	39,2	0,000
H-faktörü	2,8	2	45,5	0,000
Aktif Alkali Oranı	3,9	2	64,7	0,000
Dövme * Sülfidite	2,6	4	21,3	0,000
Dövme * H-faktörü	1,3	4	10,3	0,000
Sülfidite * H-faktörü	0,7	4	5,5	0,001
Dövme * Sülfidite * H-faktörü	0,4	8	1,7	0,118
Dövme * A.Alkali	2,1	4	17,4	0,000
Sülfidite * A.Alkali	1,1	4	8,9	0,000
Dövme * Sülfidite * A.Alkali	0,3	8	1,4	0,220
H-faktörü * A.Alkali	4,8	4	39,5	0,000
Dövme * H-faktörü * A.Alkali	2,2	8	8,9	0,000
Sülfidite * H-faktörü * A.Alkali	2,1	8	8,5	0,000
Dövme * Sülfidite * H-faktörü * A.Alkali	0,7	16	1,4	0,170
Hata	2,5	81		
Toplam	1084,2	162		

$R^2 = 0,991$ (Düzeltilmiş $R^2 = 0,982$)

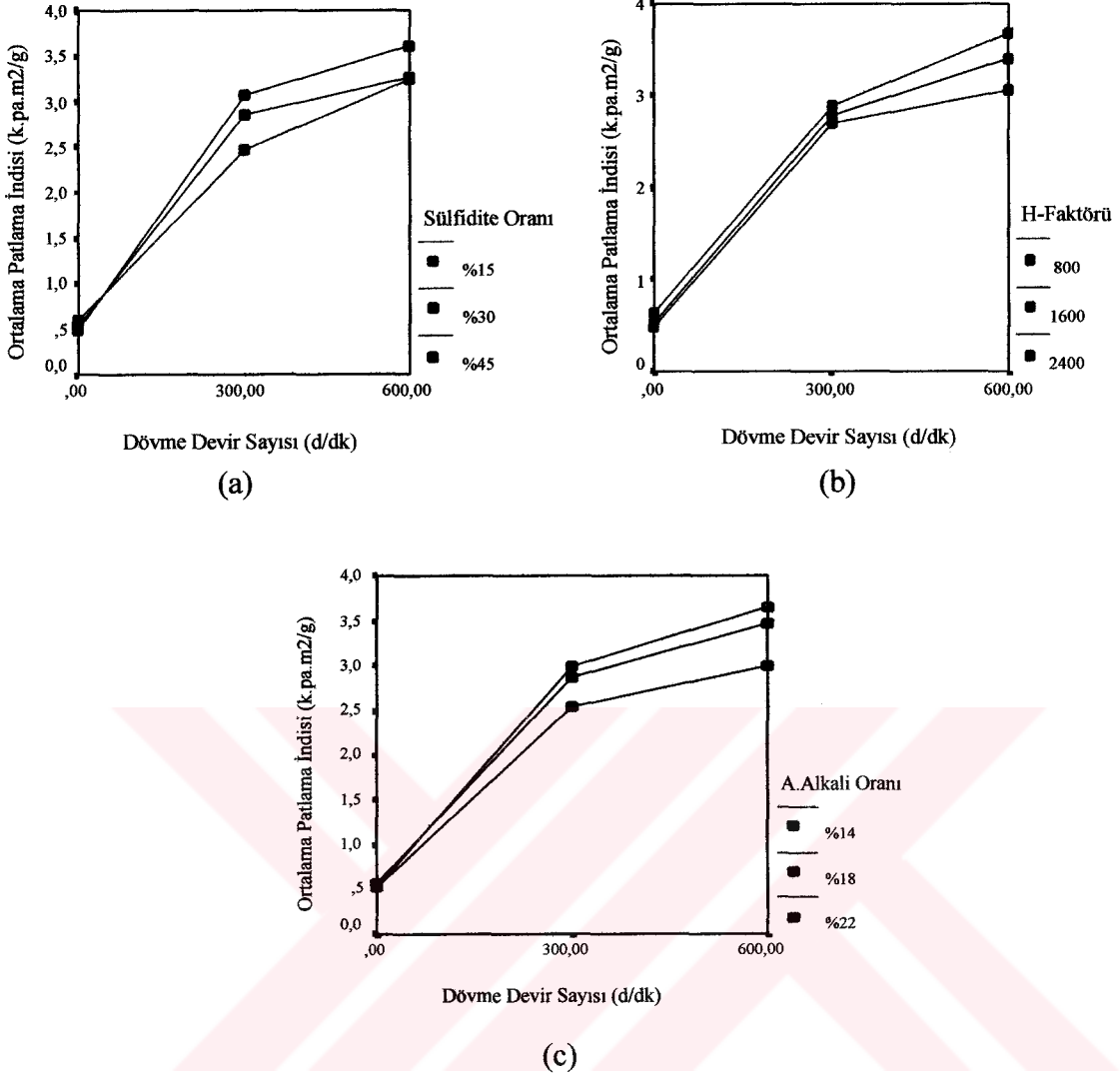
Tablo 18'in Devamı

TUKEY'S b TESTİ									
Dövme	\bar{x}	0 dv.	300 dv	600 dv	Akt. Al.	\bar{x}	%14	%18	%22
0 dv	0,545		*	*	%14	2,4		*	*
300 dv	2,799			*	%18	2,3			*
600 dv	3,38				%22	2,03			
Sülfid.	\bar{x}	%15	%30	%45	H-Fak.	\bar{x}	800	1600	2400
%15	2,1		*	*	800	2,4		*	*
%30	2,22			*	1600	2,24			*
%45	2,4				2400	2,08			

* $P < 0,05$ ns= $P > 0,05$ \bar{x} = Bağımlı değişken ortalamaları

Tablo 18'de kağıdın patlama indisi üzerine dövme devir sayısı - sülfidite oranı - H-faktörü, dövme miktarı - sülfidite oranı - aktif alkali oranı ve bunların dörtlü kombinasyonlarının etkilerinin dışında kalan bütün ana faktör ve faktör etkileşimlerinin $\alpha=0,05$ önem düzeyi ile belirgin olduğu görülmektedir. Ayrıca Tukey's-b testi sonuçlarına bakıldığında dört adet bağımsız değişkenin de bütün alt düzeylerdeki değişimlerin $\alpha=0,05$ önem düzeyi içerisinde deneme kağıtlarının patlama indisleri üzerine etkilerini belirgin olduğu gözlemlenmektedir.

Bağımsız değişkenlerdeki değişimin patlama indisi üzerine etkisinin grafik olarak incelendiği Şekil 17 (a), (b) ve (c)'de 0 dövme derecesi için gerek sülfidite oranı, gerek H-faktörü ve gerekse de alkali oranının etkisinin yok denecek kadar belirsiz olduğu görülmektedir. Bunun en önemli sebeplerinden birisi olarak da; dövülmemiş kraft hamuru liflerinin oldukça kaba olduğu, bu nedenle de formasyon sırasında liflerin birbirleri ile yeterince bağ yapamadıkları gösterilebilir. Daha yüksek dövme kademelerinde ise sülfidite oranındaki artışın patlama indisinde artmaya sebep olduğu fakat H-faktörü ve aktif alkali oranlarındaki artışların ise patlama indisi değerlerinde azalmaya neden oldukları açıkça görülmektedir.



Şekil 17. Sulfidite oranı (a), H-faktörü (b), aktif alkali oranı (c) ve dövmenin kraft hamurlarından elde edilen deneme kağıtlarının patlama indisleri üzerine etkileri

Patlama indisi üzerine en büyük etkinin dövme devir sayısındaki artış ile gerçekleştiği Tukey's-b testi sonuçlarında ortalama patlama indislerindeki değişimden görülebileceği gibi aynı zamanda Şekil 17 (a), (b) ve (c) deki grafiklerden de bu etkinin parabolik bir şekilde oluştuğu görülmektedir.

Buna göre 600 dövme devir sayısı, %45 sulfidite oranı, %14 aktif alkali oranı ve 800 H-faktörü değerleri için optimum patlama indisi verileri elde edilmektedir.

3.3.2.3. Bağımsız Proses Değişkenlerinin Kağıdın Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi

Kağıdın önemli bir kalite göstergesi olan yırtılma indisi üzerine pişirmede kullanılan sülfidite oranı, H-faktörü ve aktif alkali oranı ile birlikte, deneme kağıtları yapımı sırasında ilave bir bağımsız değişken olarak devreye giren dövme devir sayısının gösterdiği etkiler aşağıda ayrı ayrı ele alınarak incelenmiştir. Bu parametrelerde yapılan değişikliklerin yırtılma indisi ortalamaları üzerinde istatistiksel açıdan fark gösterip göstermediğini belirlemek için yapılan varyans analizi ve Tukey's-b testi sonuçları da Tablo 19'da verilmiştir.

Tablo 19. Başlangıç pişirme parametreleri ve dövmenin, kraft hamurlarından elde edilen deneme kağıtlarının yırtılma indisleri üzerine etkilerini gösteren varyans analizi ve Tukey's-b testi sonuçları

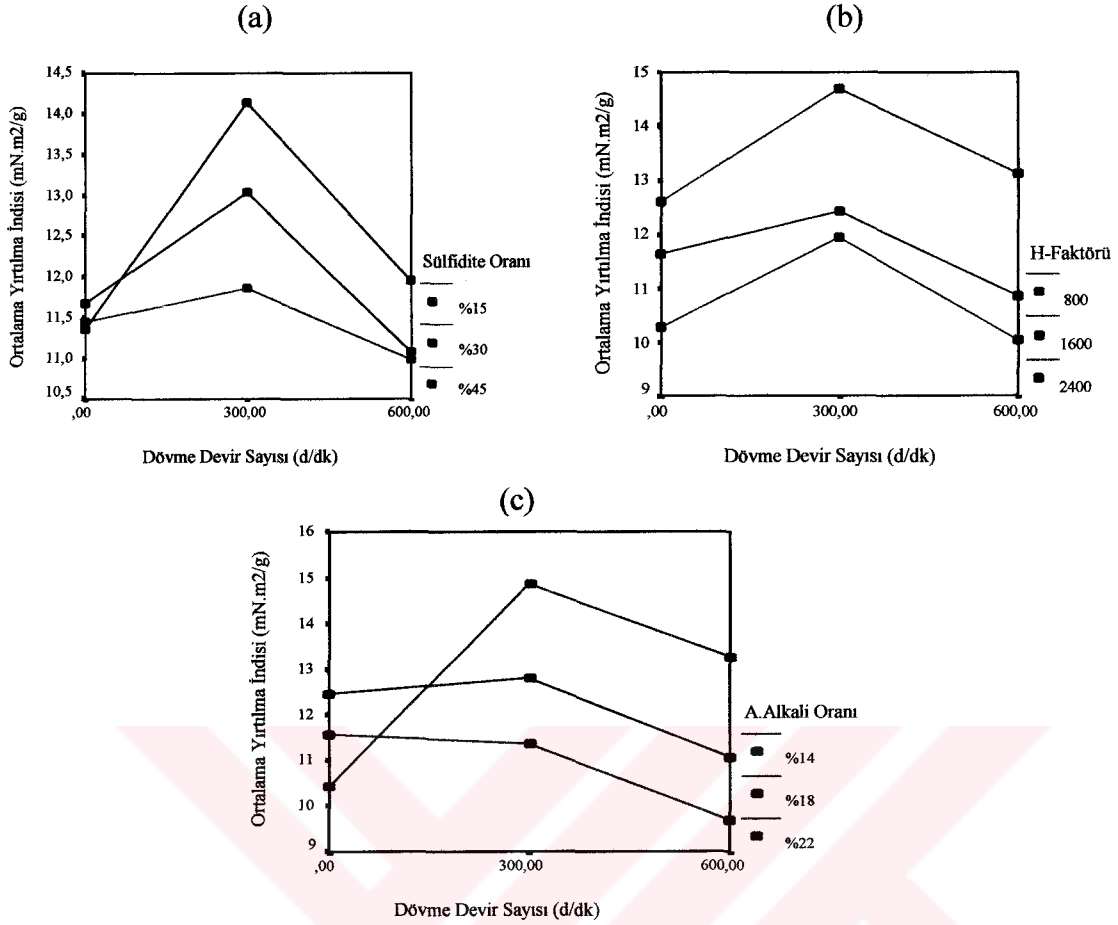
	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	F Oranı	Önem Düzeyi					
Dövme Miktarı	92,421	2	72,961	0,000					
Sülfidite Oranı	30,345	2	23,955	0,000					
H-faktörü	209,728	2	165,569	0,000					
Aktif Alkali Oranı	107,215	2	84,640	0,000					
Dövme * Sülfidite	28,002	4	11,053	0,000					
Dövme * H-faktörü	10,823	4	4,272	0,003					
Sülfidite * H-faktörü	4,746	4	1,873	0,123					
Dövme * Sülfidite * H-faktörü	13,234	8	2,612	0,014					
Dövme * A.Alkali	157,535	4	62,183	0,000					
Sülfidite * A.Alkali	40,538	4	16,001	0,000					
Dövme * Sülfidite * A.Alkali	25,962	8	5,124	0,000					
H-faktörü * A.Alkali	86,230	4	34,037	0,000					
Dövme * H-faktörü * A.Alkali	25,245	8	4,982	0,000					
Sülfidite * H-faktörü * A.Alkali	50,421	8	9,951	0,000					
Dövme * Sülfidite * H-faktörü * A.Alkali	53,707	16	5,300	0,000					
Hata	51,302	81							
Toplam	24125,282	162							
R² = 0,948 (Düzeltilmiş R² = 0,897)									
TUKEY'S-b TESTİ									
Dövme	\bar{x}	0 dv	300 dv	600 dv	Akt. Al.	\bar{x}	%14	%18	%22
0 dv	11,5		*	ns	%14	12,85		*	*
300 dv	13,02			*	%18	12,12			*
600 dv	11,34				%22	10,88			
Sülfid.	\bar{x}	%15	%30	%45	H-Fak.	\bar{x}	800	1600	2400
%15	11,43		*	*	800	13,48		*	*
%30	11,93			*	1600	11,63			*
%45	12,49				2400	10,74			

* P < 0,05 ns = P > 0,05 \bar{x} = faktör ortalamaları

Yapılan varyans analizi sonucunda yalnızca sülfidite-H-faktörünün ikilisinin birlikte etkisi dışında, yırtılma indisi üzerine bağımsız değişkenlerin tekli, ikişerli, üçlü ve dördünün birlikte etkilerinin $\alpha=0,05$ için anlamlı olduğu anlaşılmaktadır. Aynı tabloda sülfidite oranındaki %15 - %30 ve %45 seviyelerinde seyreden bir artışla hamur içerisindeki hemiselülozlar daha kararlı bir yapı kazandıkları için bunlardan elde edilen kağıtların ortalama yırtılma dirençlerinde de kayda değer bir şekilde 11,43 – 11,93 ve 12,49 şeklinde bir artış meydana gelmiştir. Yalnız, Şekil 18 (a) incelendiğinde görülecektir ki sülfidite oranına bağlı olarak yırtılma indisinde meydana gelen bu belirgin farkın orta düzeyde dövülmüş hamurlarda maksimuma ulaştığı görülmektedir.

Şekil 18 (a), (b) ve (c) olmak üzere her üç grafikte de dövme miktarı arttıkça yırtılma indisinin belirli bir düzeye kadar arttığı daha sonra da düşme eğilimi gösterdiği görülmektedir. Bilindiği üzere yırtılma direnci dövmenin hemen başlangıcında çok hızlı yükselir ve daha sonraki aşamalarda düşer [87]. Bu gerçek Tablo 19'da Tukey's-b testi sonuçlarından dövme ile ilgili bölümden de açıkça anlaşılmaktadır. Burada 0 ve 600 devir sayılarındaki dövme değerlerinde elde edilen ortalama yırtılma indisleri arasında %5 hata olasılığı dahilinde belirgin bir fark görülmezken, 300 devir dövme yapıldığında ortalama yırtılma indisi değerinde yaklaşık %13'lük bir artış olmaktadır.

Şekil 18 (b) ve (c)'de aktif alkali oranı ve H-faktörünün artmasına bağlı olarak yırtılma indisinde belirgin bir azalmanın meydana geldiğini söylemek mümkündür. Buna göre yırtılma indisi açısından bağımsız değişkenlerin 300 devir dövme miktarı, %45 sülfidite oranı, 800 H-faktörü ve %14 aktif alkali oranı şeklinde seçilmesi tavsiye edilebilir.



Şekil 18. Sulfidite oranı, H-faktörü, aktif alkali oranı ve dövmenin, kraft hamurlarından elde edilen deneme kağıtlarının yırtılma indisleri üzerine etkileri

3.3.2.4. Bağımsız Proses Değişkenlerinin Kağıdın Gerilme Yüzdesi Üzerine Etkisi

Deneme kağıtlarının gerilme yüzdeleri üzerine etki eden değişkenler üzerinde yapılan değişikliklerin, gerilme yüzdesi ortalamaları üzerinde istatistiksel açıdan fark gösterip göstermediğini belirlemek için yapılan ve varyans analizi ve Tukey's-b testi sonuçları da Tablo 20'de verilmiştir.

Tablo 20'de varyans analizi ve Tukey's-b testi sonuçlarına göre kağıtların gerilme dirençleri üzerine yalnız H-faktörü ile dövme miktarı-sulfidite oranı-aktif alkali üçlü etkileşiminin $\alpha=0,05$ önem düzeyi ile bir etkisinin olmadığı görülmektedir.

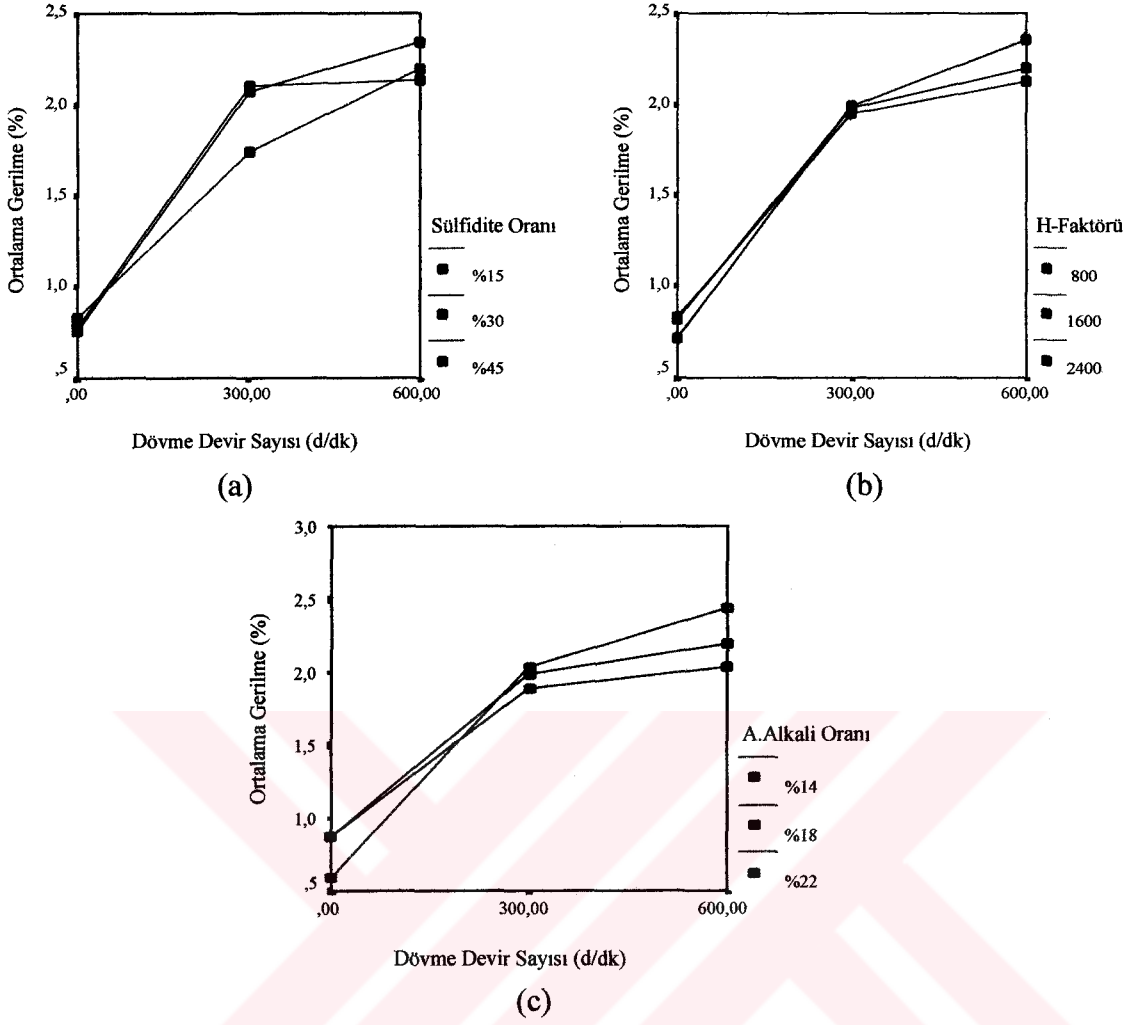
Tablo 20. Başlangıç pişirme parametreleri ve dövmenin, kraft hamurlarından elde edilen deneme kağıtlarının gerilme yüzdeleri üzerine etkilerini gösteren varyans analizi ve Tukey's-b testi sonuçları

	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	F Oranı	Önem Düzeyi					
Dövme Miktarı	63,5	2	2010,2	0,000					
Sülfidite Oranı	0,5	2	15,1	0,000					
H-faktörü	0,06	2	2	0,137					
Aktif Alkali Oranı	0,26	2	8,3	0,001					
Dövme * Sülfidite	1,4	4	22,5	0,000					
Dövme * H-faktörü	0,57	4	9,1	0,000					
Sülfidite * H-faktörü	0,38	4	6,1	0,000					
Dövme * Sülfidite * H-faktörü	0,4	8	3,1	0,004					
Dövme * A.Alkali	2,3	4	36,7	0,000					
Sülfidite * A.Alkali	0,4	4	6,8	0,000					
Dövme * Sülfidite * A.Alkali	0,14	8	1,1	0,349					
H-faktörü * A.Alkali	0,49	4	7,9	0,000					
Dövme * H-faktörü * A.Alkali	0,55	8	4,4	0,000					
Sülfidite * H-faktörü * A.Alkali	0,64	8	5,1	0,000					
Dövme * Sülfidite * H-faktörü * A.Alkali	0,82	16	3,3	0,000					
Hata	1,28	81							
Toplam	522	162							
$R^2 = 0,983$ (Düzeltilmiş $R^2 = 0,966$)									
TUKEY'S-b TESTİ									
Dövme	\bar{x}	0 dv	300 dv	600 dv	Akt. Al.	\bar{x}	%14	%18	%22
0	0,79		*	*	%14	1,69		ns	*
300 dv	1,98			*	%18	1,69			*
600 dv	2,23				%22	1,61			
Sülfid.	\bar{x}	%15	%30	%45	H-Fak.	\bar{x}	800	1600	2400
%15	1,59		*	*	800	1,69		ns	ns
%30	1,67			ns	1600	1,67			ns
%45	1,72				2400	1,64			

* $P < 0,05$ ns= $P > 0,05$ \bar{x} =Bağımlı değişken ortalamaları

Tukey's-b testi sonuçlarına göre dövme devir sayılarındaki değişimin etkisinin $\alpha=0,05$ önem düzeyi ile anlamlı olduğu görülmektedir. Bununla birlikte sülfidite oranının %30 ile %45 kullanımı ve aktif alkali oranının da %14 ile %18 oranlarında kullanımının gerilme yüzdeleri açısından herhangi bir fark oluşturmadığı gözlemlenmektedir.

Elde edilen deneme kağıtlarının gerilme yüzdeleri üzerine etki eden bağımsız değişkenlerin durumları grafiksel olarak Şekil 19'da gösterilmiştir. Burada dövülmemiş hamurlar için sülfidite oranı, H-faktörü ve aktif alkali oranlarındaki değişimin gerilme üzerine anlamlı bir etki göstermediği, dövme devir sayısındaki artışla birlikte bu etkinin daha da belirginleştiği dikkatleri çekmektedir.



Şekil 19. Sülfidite oranı (a), H-faktörü (b), aktif alkali oranı (c) ve dövmenin, kraft hamurlarından elde edilen deneme kağıtlarının gerilme yüzdeleri üzerine etkileri

Karaçam odunlarından üç farklı bağımsız değişken kullanarak elde edilmiş olan hamurlardan, 0, 300 ve 600 devir gibi üç farklı dövme kademesinde dövülerek yapılan deneme kağıtlarının, gerilme yüzdeleri açısından optimum sonuçları 600 dövme devir sayısı, %30 sülfidite oranı, %14 aktif alkali oranı ve 800 H-faktörü değerlerinde elde edildiği söylenebilir.

3.3.2.5. Bağımsız Proses Değişkenlerinin Elde Edilen Hamurların Serbestlik Dereceleri Üzerine Etkisi

Bu başlık altında, karaçam odunlarının kraft yöntemi ile pişirilmesi sonucunda elde edilen hamurların dövüldükten sonraki serbestlik dereceleri üzerine gerek başlangıç pişirme değişkenlerinin ve gerekse de dövmenin etkileri ele alınmış, bu konu kapsamında uygulanan istatistiksel analizlerin sonuçları ışığında yapılan değerlendirmelere yer verilmiştir.

Dört adet bağımsız değişkenin üç alt düzeyde denenmesinin elde edilen hamurların serbestlik dereceleri üzerine etkilerinin incelendiği varyans analizi ve Tukey's-b testi sonuçları Tablo 21'de verilmiştir. Tabloda sıfır hata ile faktörlerin ana, ikili, üçlü ve dörtlü etkileşimlerinin serbestlik derecesi üzerine etkilerinin anlamlı olduğu görülmektedir. Ayrıca Tukey's-b testi sonuçlarına göre dört adet bağımsız değişkenin alt düzeyleri arasındaki değişimlerin de hamurların serbestlik dereceleri üzerine $\alpha=0,05$ önem düzeyi ile anlamlı etkiler yaptığı görülmektedir.

Dövme devir sayısı, sülfidite oranı, H-faktörü ve aktif alkali oranlarındaki değişimlerin serbestlik derecesi üzerine etkilerinin daha ayrıntılı olarak incelenebileceği grafiksel gösterimler Şekil 20'de verilmiştir. Şekil 20 (a), (b) ve (c)'den görülebileceği gibi dövme miktarına paralel olarak °SR değeri de artmaktadır. Bu nedenle de süzülme yetenekleri azalmaktadır.

Sülfidite oranının %15, %30 ve %45 oranlarında artırılması ile hamurların ortalama °SR değerleri sırasıyla 24.67, 20.85 ve 17.22 birim olarak bulunmuştur. Sülfidite oranının artmasıyla hamurun dövülme yeteneğinin düşmesi literatür bulguları ile uygunluk arz etmektedir [115].

H-faktörü ve aktif alkali oranlarındaki artışların hamurların °SR değerlerinde etkili bir şekilde artışlara neden olduğu, dolayısıyla bu değişkenlerdeki artışların hamurlardaki serbestlik derecesi azalmasını da beraberinde getirdiği rakamsal olarak Tablo 21'de ve grafiksel olarak da Şekil 20'de açıkça görülmektedir. Fakat H-faktörü oranının 1600'den 2400 seviyesine çıkartılmasının çok büyük seviyelerde bu azalma üzerine etkisinin olduğu söylenemez. H- faktörü ve aktif alkali oranının artışına bağlı olarak hamurun dövülebilme yeteneğindeki artışı, daha fazla delignifikasyona uğrayan ve kısmen kimyasal degradasyona maruz kalmış ve yapısı gevşemiş liflerin dövmedeki mekanik işlemlere daha iyi cevap vermesine bağlayabiliriz. Şekil 17 ve 18'de görüldüğü gibi H-faktörü ve aktif

alkali oranlarındaki artışın hamurların mukavemet değerlerinde kayıplara neden olduğu hatırlanmalıdır.

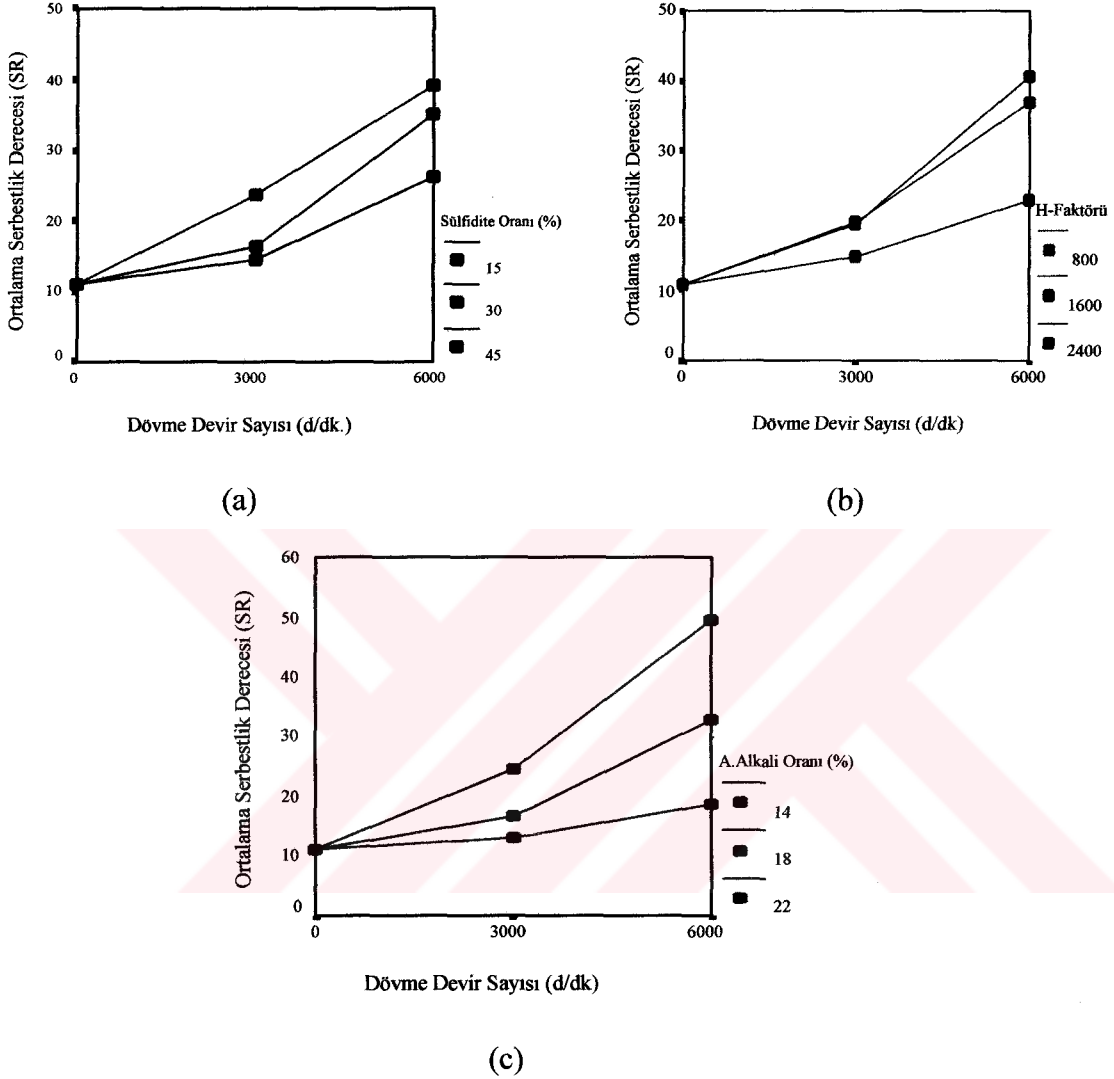
Tablo 21. Başlangıç pişirme parametreleri ve dövmenin, kraft hamurlarının serbestlik dereceleri üzerine etkilerini gösteren varyans analizi ve Tukey's-b testi sonuçları

	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	F Oranı	Önem Düzeyi	Kareler Toplamı				
Dövme Miktarı	14339,309	2	7169,654	,	,				
Sülfidite Oranı	1496,642	2	748,321	,	,				
H-faktörü	1790,272	2	895,136	,	,				
Aktif Alkali Oranı	5452,049	2	2726,025	,	,				
Dövme * Sülfidite	975,951	4	243,988	,	,				
Dövme * H-faktörü	1704,543	4	426,136	,	,				
Sülfidite * H-faktörü	255,210	4	63,802	,	,				
Dövme * Sülfidite * H-faktörü	232,198	8	29,025	,	,				
Dövme * A.Alkali Oranı	4411,654	4	1102,914	,	,				
Sülfidite * A.Alkali Oranı	363,654	4	90,914	,	,				
Dövme * Sülfidite * A.Alkali Oranı	506,864	8	63,358	,	,				
H-faktörü * A.Alkali Oranı	1259,358	4	314,840	,	,				
Dövme * H-faktörü * A.Alkali Oranı	1054,272	8	131,784	,	,				
Sülfidite * H-faktörü * A.Alkali Oranı	411,605	8	51,451	,	,				
Dövme * Sülfidite * H-faktörü * A.Alkali	343,210	16	21,451	,	,				
Hata	0,000	81	0,000						
Toplam	105452,000	162							
R² = 1,000 (Düzeltilmiş R² = 1,000)									
TUKEY'S-b TESTİ									
Dövme	\bar{x}	0 dv	300 dv	600 dv	Akt. Al.	\bar{x}	%14	%18	%22
0 dv	11		*	*	%14	14,22		*	*
300 dv	18,19			*	%18	20,15			*
600 dv	33,56				%22	28,37			
Sülfid.	\bar{x}	%15	%30	%45	H-Fak.	\bar{x}	800	1600	2400
%15	24,67		*	*	800	16,26		*	*
%30	20,85			*	1600	22,67			*
%45	17,22				2400	23,81			

* P < 0,05 ns= P > 0,05 \bar{x} = faktör ortalamaları

Ayrıca gerek sülfidite oranı, gerek H-faktörü ve gerekse de aktif alkali oranlarındaki değişimlerin 0 devir dövme derecesi için herhangi bir anlam taşımadığı dolayısıyla serbestlik derecesi üzerine birinci derecede dövme miktarının etkili olduğu söylenebilir.

Bu değerlendirmeler doğrultusunda serbestlik derecesi açısından 600 dövme devir sayısı, %15 sülfidite oranı, 1600 H-faktörü ve %22 aktif alkali oranları kullanımının uygun olduğu söylenebilir



Şekil 20. Sülfidite oranı, H-faktörü, aktif alkali oranı ve dövmenin, kraft hamurlarından elde edilen deneme kağıtlarının gerilme yüzdeleri üzerine etkileri

3.3.2.6. Bağımsız Proses Değişkenlerinin Kağıdın Parlaklığı Üzerine Etkisi

Başlangıç pişirme değişkenlerinin, pişirmeler sonucunda elde edilen hamurlardan yapılan deneme kağıtlarının parlaklık değerleri üzerine etkilerinin daha iyi anlaşılabilmesi için yalnızca 0 devir dövme kademesinde yapılan kağıtlar kullanılmıştır.

Sülfidite oranı, H-faktörü ve aktif alkali oranlarının elde edilen kağıtların parlaklıkları üzerine etkilerinin araştırılması amacıyla yapılan varyans analizi ve Tukey's-b

testi sonuçları Tablo 22'de verilmiştir. Varyans analizi sonuçlarına göre H-faktörü'nün ana etkisi ile H-faktörü-sülfidite oranı etkileşiminin dışındaki ana faktör ve faktör etkileşimlerinin parlaklık üzerine $\alpha=0,05$ için anlamlı etki gösterdiği anlaşılmaktadır.

Tablo 22. Başlangıç pişirme parametreleri ve dövmenin, kraft hamurlarından elde edilen deneme kağıtlarının parlaklıkları üzerine etkilerini gösteren varyans analizi ve Tukey's-b testi sonuçları

	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F-Oranı	Önem Düzeyi
Sülfidite	45,4	2	22,7	221,9	0,000
H-Faktörü	0,5	2	0,3	2,6	0,096
Aktif Alkali Oranı	342,4	2	171,2	1671,6	0,000
Sülfidite * H-Faktörü	0,9	4	0,2	2,3	0,085
Sülfidite * A.Alkali Oranı	6,2	4	1,5	15,1	0,000
H-Faktörü * A.Alkali Oranı	24,5	4	6,1	59,7	0,000
Sülfidite * H-Faktörü * A.Alkali Oranı	43,9	8	5,5	53,6	0,000
Hata	2,8	27	0,1		
Toplam	20910,5	54			

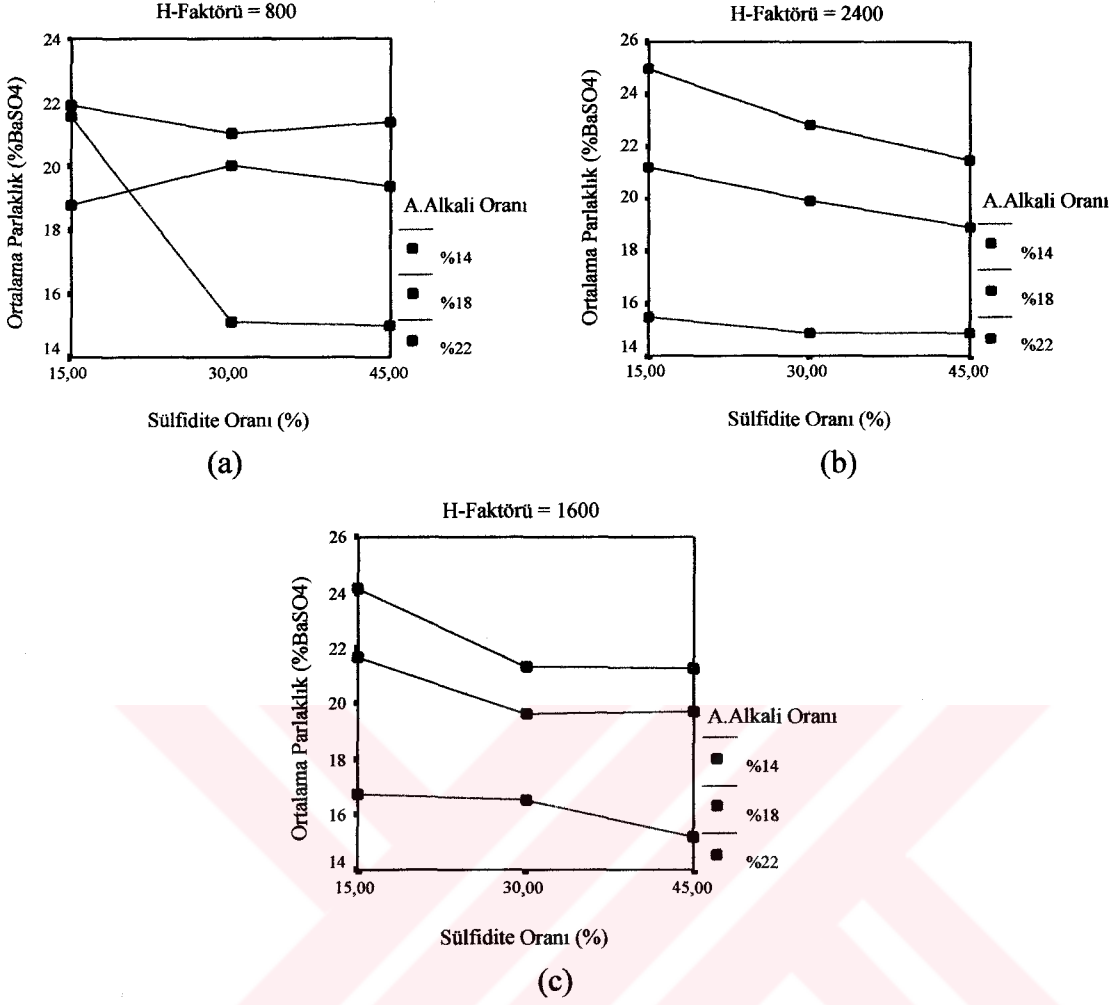
$R^2 = 0,994$ (Düzeltilmiş $R^2 = 0,988$)

TUKEY'S-b TESTİ

Sülfid	\bar{x}	%15	%30	%45	H-Fak.	\bar{x}	800	1600	2400	Akt.Al.	\bar{x}	%14	%18	%22
%15	20,73		*	*	800	19,37		ns	ns	%14	16,16		*	*
%30	19,05			*	1600	19,41			ns	%18	19,94			*
%45	18,59				2400	19,59				%22	22,27			

* $P < 0,05$ ns= $P > 0,05$ \bar{x} = Bağımlı değişken ortalamaları

Gerek sülfidite oranının ve gerekse de aktif alkali oranının üç farklı alt düzeyde kullanımlarının kağıdın parlaklığı üzerine belirgin etkiler gösterdiği Tukey's-b testi sonucundan anlaşılmaktadır. Ancak sülfiditenin %15, %30 ve %45 oranlarında artırılmasıyla parlaklık değerleri sırasıyla 20.73, 19,05 ve 18,56 şeklinde azalırken, aktif alkali oranının %14, %18 ve %22 oranlarında artırılması ile bu değerler 16.16, 19.94 ve 22.27 şeklinde artma eğilimi göstermektedir. Sülfiditedeki artışın hamurun rengi üzerindeki olumsuz etkisi literatür bilgileri ile uyusmaktadır [115].



Şekil 21. H-faktörü'nün 800 (a), 1600 (c) ve 2400 (b) oranlarında kullanımıyla, sülfidite oranı ve aktif alkali oranındaki değişime bağlı olarak kraft hamurlarından elde edilen deneme kağıtlarının parlaklık değerlerindeki değişimler

Değişen H-faktörü oranlarına bağlı olarak, sülfidite ve aktif alkali oranlarındaki değişimin test kağıtlarının parlaklık değerlerini ne yönde etkilediğinin grafiksel olarak gösterimleri Şekil 21'de sunulmuştur. Buradan da açıkça anlaşıldığı üzere H-faktörü parlaklığı belirgin düzeyde etkilemezken, aktif alkali oranının artması parlaklığı artırmakta ve sülfidite oranının artması ise azaltmaktadır. Ancak Şekil 21 (a)'dan da anlaşılacağı üzere 800 H-faktörü seviyesinde aktif alkali oranının artmasının kağıtların parlaklıkları üzerinde kararlı bir etki yapmadığı bunun sebebi olarak da; hammaddenin maksimum sıcaklıkta delignifikasyon için gerekli pişirme zamanına sahip olmadığı gösterilebilir. Zira kalıntı lignin fraksiyonunda ciddi anlamda kondenzasyon reaksiyonu olmaması halinde

artan aktif alkali oranının delignifikasyonu artırması ile hamurun rengini de açacağı beklenmelidir.

Buna göre; belirtilen şartlar dahilinde optimum parlaklık değeri elde etmek için %15 sülfidite oranı, 1600 H-faktörü ve %22 aktif alkali oranı kullanılması tavsiye edilebilir.

3.4. Faktöriyel Deneme Desenine Göre Düzenlenmiş Pişirmelere Ait Matematiksel Eşitliklerin Geliştirilmesi

3.4.1. Pişirmelerden Elde Edilen Kağıt Hamurlarına Ait Analiz Sonuçlarının Matematiksel Olarak Modellenmesi

Üç alt düzeyli üç adet faktöre bağlı olarak, çift tekrarlı bir şekilde yapılmış 54 adet pişirme sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının verim ve bir takım kimyasal analiz sonuçları Tablo 8'de gösterilmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda, bağımsız pişirme değişkenleri ile bağımlı değişkenler arasındaki matematiksel ilişkileri mümkün olduğunca basit ve anlaşılır bir biçimde ortaya çıkarmak amacıyla yapılan regresyon analizi sonuçları aşağıda Tablo 23'te verilmiştir. Regresyon denklemleri geliştirilmeden önce bağımlı değişkenler üzerine etki eden bağımsız değişkenlerin, matematiksel olarak ne tür bir etki gösterdikleri birer birer test edilmiş ve literatür bilgileri ile de uyumlu olacak şekilde en yüksek açıklayıcılığı sağlayan (maksimum R^2) ilişkinin hemen hemen bütün değişkenler için quadratik yani ikinci dereceden bir ilişki içerisinde bulunduğu anlaşılmıştır. Bu nedenle analizler, 20 no'lu ikinci dereceden polinomial eşitliklere bağlı olarak gerçekleştirilmiştir. Çünkü bağımlı ve bağımsız değişkenler arasında en iyi yüksek belirtme katsayısı (R^2) quadratik ilişki şeklinde ortaya çıkmaktadır.

Tablo 23. Elde edilen kağıt hamurlarına ait verim ve kimyasal analiz sonuçlarının bağımsız pişirme değişkenleri ile aralarındaki ilişkileri gösteren eşitliklere ait katsayılar, standart hata ve R² değerleri

Eşitliklere ait katsayılar, standart hata ve R ² değerleri	Eşitlikler					
	KN (31)	Vs (32)	TV (33)	EV(34)	Ho(35)	As(36)
a	+532,87	+1597,22	+148,06	-248,81	+15,28	+19,64
b	-3,12	-	-	-	+0,47	-
c	-0,06	-	-0,02	+0,06	+0,01	+0,012
d	-35,35	-27,28	-7,92	+25,32	+5,29	+4,59
e	+0,02	+0,1	-	-	-0,003	-
f	+1,1.10 ⁻⁵	+6,2.10 ⁻⁵	+1,6.10 ⁻⁶	-6.10 ⁻⁶	-2.10 ⁻⁶	-2.10 ⁻⁶
g	+0,75	-	+0,16	-0,56	-0,1	-0,1
h	+3,1.10 ⁻⁴	-	-	-	+4.10 ⁻⁵	3,3.10 ⁻⁵
i	+0,06	-	-	-	-0,009	-
j	-	-0,002	+4,9.10 ⁻⁴	+0,003	-2.10 ⁻⁴	-2.10 ⁻⁴
Standart Hata	3,58	54,31	1,54	4,49	0,563	0,72
R²	0,985	0,949	0,941	0,825	0,984	0,958
Düzeltilmiş R²	0,982	0,945	0,935	0,807	0,981	0,953

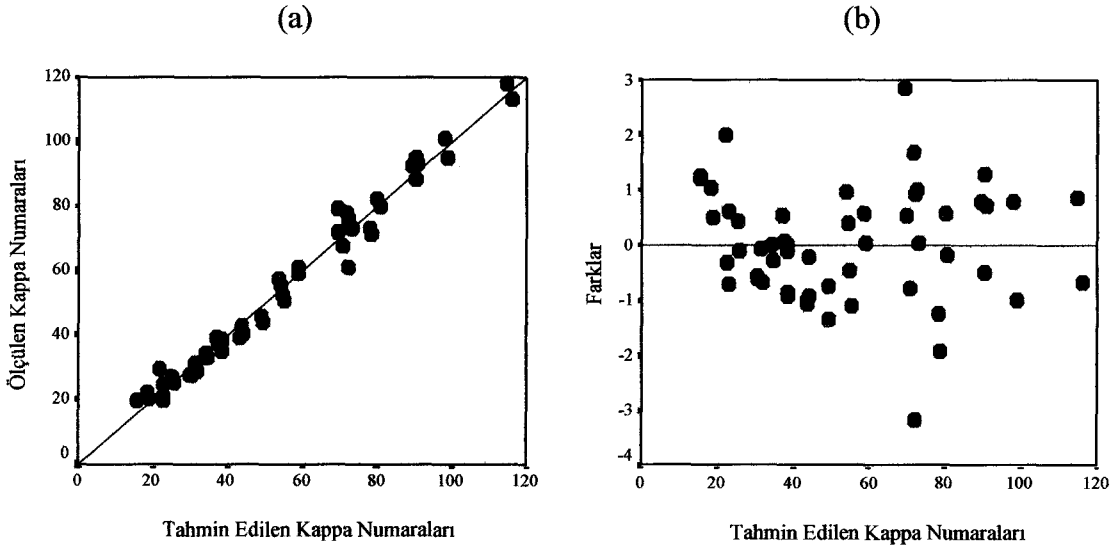
a= Sabit, b= Sülfidite oranı (S), c= H-faktörü (H), d= Aktif alkali oranı (A), e= S², f= H², g= A², h= SxH, i= SxA ve j= HxA KN= Kappa numarası, Vs= Viskozite, TV= Toplam verim, EV= Elenmiş verim, Ho= Holoselüloz içeriği, As= α-selüloz içeriği

Regresyon analizleri sonucunda geliştirilen modellerin yer aldığı Tablo 23 incelendiğinde kapa numarasındaki değişkenliğin %98.5'i sülfidite oranı (S), H-faktörü (H), aktif alkali oranı (A), S², H², A², SxH ve SxA'ya bağılı olarak açıklandığı görülmüştür. Yani bağımsız değişkenler yardımıyla, aşamalı regresyon (stepwise) yöntemi kullanılarak geliştirilen 31 no'lu regresyon modeli ile aşağıdaki denklem elde edilmektedir;

$$KN = 532.87 - 3,12S - 0,06H - 35,35A + 0,02S^2 + 1,1.10^{-5}H^2 + 0,75A^2 + 3,1.10^{-4}S.H + 0,06S.A \quad (31)$$

Elde edilen denkleme ait standart hatanın 3,58 ve düzeltilmiş R² değerinin de 0,982 olması denklemin uygulanabilirliğinin ve tahmin yeteneğinin yüksek oluşunu ifade etmektedir

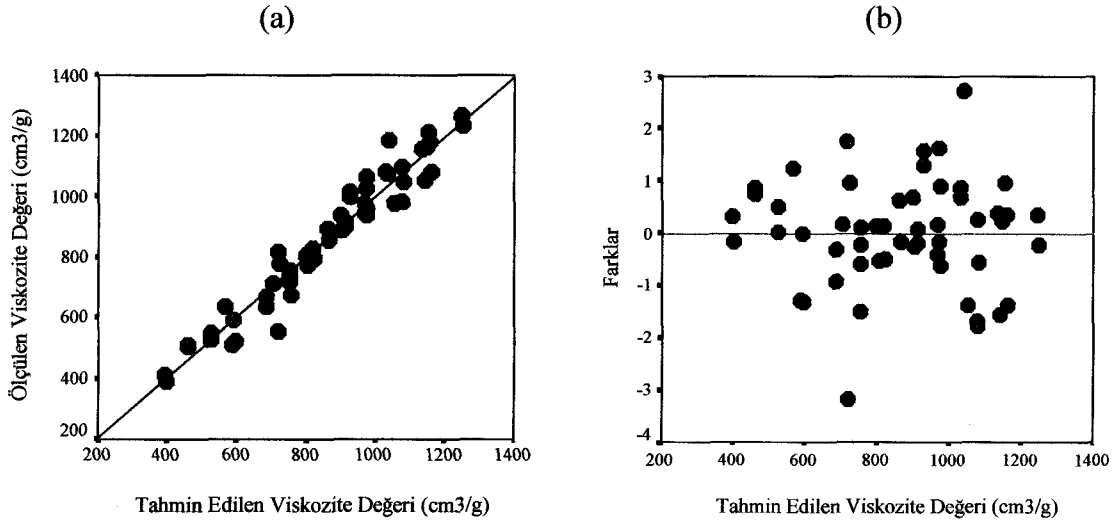
Kappa numarasının ölçülen ve bağımsız pişirme değişkenlerine bağılı olarak model 31 ile tahmin edilen değerleri arasında oldukça yüksek bir ilişki olduğu ve ayrıca hata terimlerinin ise ortalaması sıfır olan rasgele bir dağılım gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 22).



Şekil 22. Kappa numarasının ölçülen ve bağımsız pişirme değişkenlerine bağlı olarak model 31 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki (a) ve hata terimleri dağılımı (b)

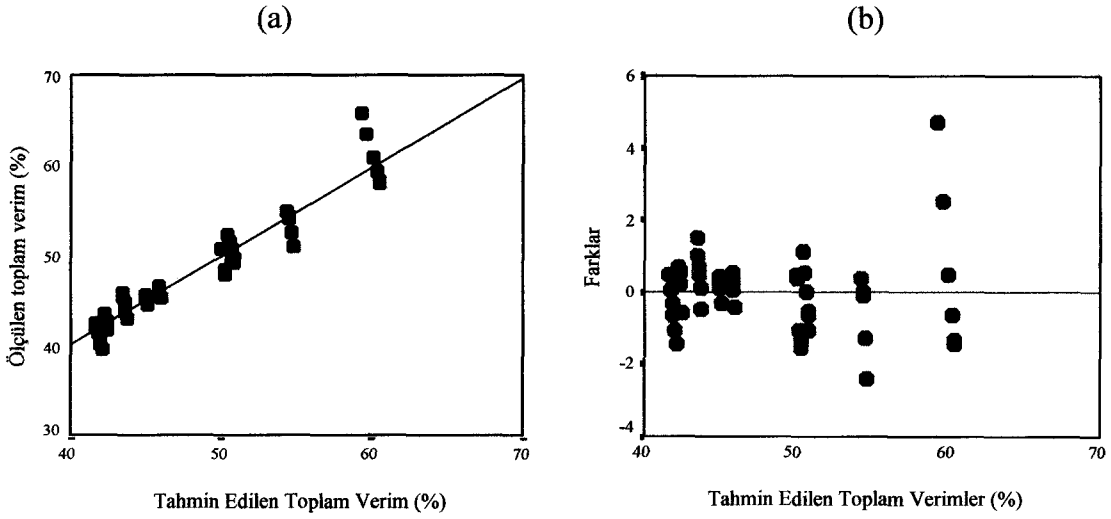
Faktöriyel deneme düzeni kullanılarak tasarlanmış deneysel veriler üzerine gerçekleştirilen regresyon analizleri sonucunda, elde edilen hamurların viskozite değerleri ile bağımsız pişirme değişkenleri arasındaki matematiksel ilişki Tablo 23 model 32’de görülmektedir. Tablodan viskozite değerindeki değişkenliğin %94,9 gibi yüksek bir belirtme katsayısı ile, aktif alkali oranı, sülfidite oranının karesi, H-faktörünün karesi ve H-faktörü x aktif alkali oranına bağlı olarak açıklandığı görülmektedir. Viskozite değerinin hesaplanması için türetilmiş olan model 32 için standart hata değeri 54,31 olarak hesaplanmıştır.

Şekil 23’te viskozite değerinin ölçülen ve model 32 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki ve hata terimleri dağılımı görülmektedir.



Şekil 23. Viskozitenin ölçülen ve bağımsız pişirme değişkenlerine bağlı olarak model 32 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki (a) ve hata terimleri dağılımı (b)

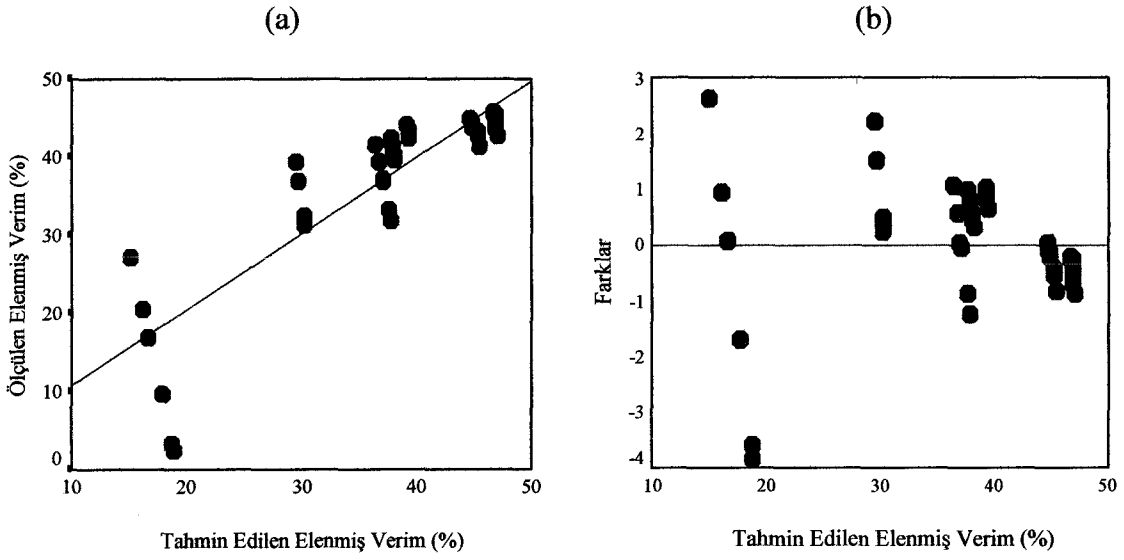
Aynı şekilde Tablo 23 incelendiğinde sülfidite oranı, H-faktörü ve aktif alkali oranına bağlı olarak toplam verim değerlerinin tahmin edilmesinde kullanılacak olan matematiksel eşitlik model 33'te verilmiştir. Toplam verim değerindeki değişimin, H-faktörü (H), aktif alkali oranı (A), H^2 , A^2 ve $H \times A$ tarafından $R^2=0,941$ oranında tahmin edilebildiği ve standart hatanın ise 1,54 olarak hesaplandığı görülmektedir. Toplam verim değerlerinin deneyler sonucunda ölçülen ve model 33 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki ve hata terimleri dağılımı Şekil 24'te gösterilmiştir.



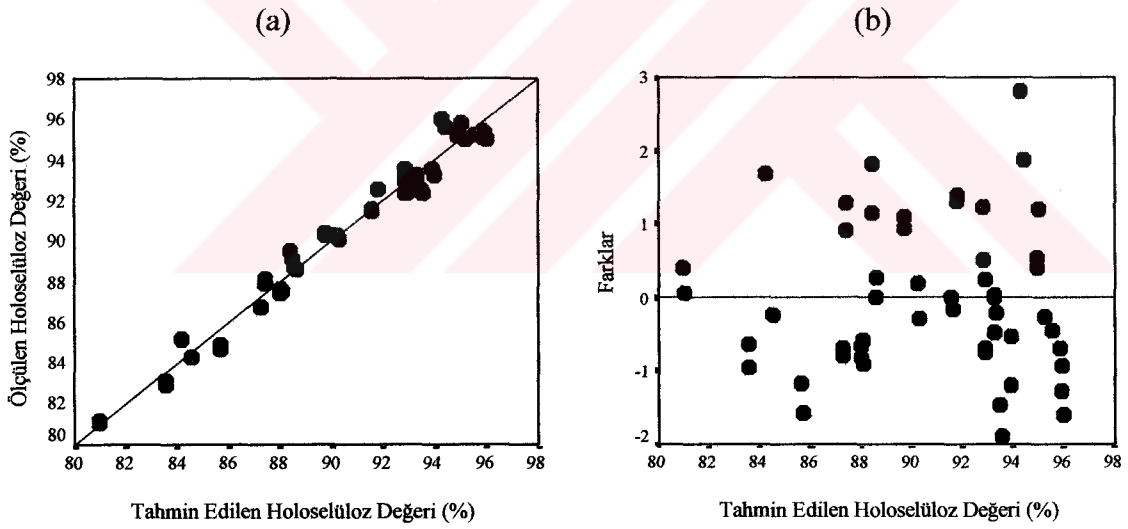
Şekil 24. Toplam verimin ölçülen ve bağımsız pişirme değişkenlerine bağlı olarak model 33 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki (a) ve hata terimleri dağılımı (b)

Başlangıç pişirme parametreleri ile elenmiş verim arasındaki ilişki, ikinci dereceden polinomial bir eşitlik elde edilecek biçimde tasarlandığında Tablo 23'te verilen ve elenmiş verimdeki değişkenliğin %82,5'ini temsil eden model 34'te standart hata 4,49 bulunmuştur. Diğer sonuç değişkenlerine oranla elenmiş verim değerinde tahmin edilen değerler için standart hatanın yüksek oluşu, pişirme deneylerinde özellikle H-faktörü ve aktif alkali oranlarındaki ekstrem uygulamaların elenmiş verimi aşırı şekilde etkilemesi şeklinde açıklanabilir. Elenmiş verim değeri için ölçüm değerleri ile tahmin edilen değerler arasındaki ilişki ve hata terimleri dağılımları Şekil 25'te gösterilmiştir.

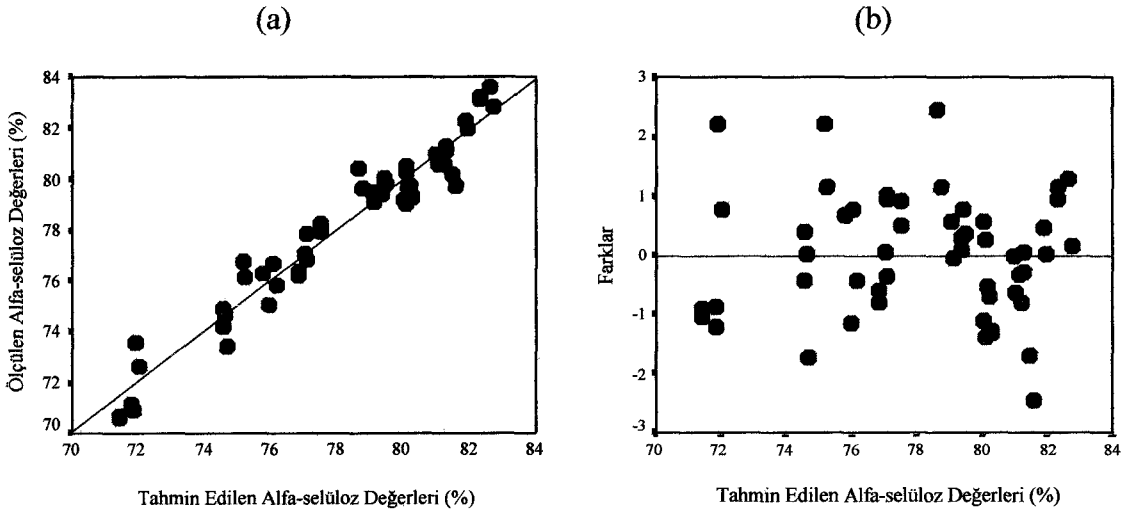
Elde edilen 54 adet hamur üzerinde yapılan holoselüloz ve alfa-selüloz tayinleri sonucunda bulunan değerlerle model 35 ve model 36 tarafından tahmin edilen sonuçlar arasındaki ilişkiler ve hata terimleri dağılımları Şekil 26 ve Şekil 27'de gösterilmiştir. Holoselüloz içeriği ile bağımsız değişkenler arasındaki matematiksel ilişki Tablo 23'te model 35 ile ortaya konulmuştur. Modelden de görüleceği üzere regresyon analizine giren bütün bağımsız değişkenler ve bileşimlerinin holoselüloz değişkenliğini $R^2 = 0,984$ gibi yüksek bir ilişki ile temsil ettiği ve bunun gerçekleşmesi sırasında standart hatanın da 0,563 gibi düşük bir değer aldığı gözlemlenmektedir. Benzer şekilde alfa-selüloz oranındaki değişim ise H-faktörü (H), alkali yükü (A), H^2 , A^2 , SxH ve HxA tarafından %95,8'lik bir yüzde ile temsil edilmekte ve $S.H.=0,72$ olmaktadır.



Şekil 25. Elenmiş verimin ölçülen ve bağımsız pişirme değişkenlerine bağlı olarak model 34 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki (a) ve hata terimleri dağılımı (b)



Şekil 26. Hamurun holoselüloz oranının ölçülen ve bağımsız pişirme değişkenlerine bağlı olarak model 35 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki (a) ve hata terimleri dağılımı (b)



Şekil 27. Hamurun alfa-selüloz oranının ölçülen ve bağımsız pişirme değişkenlerine bağlı olarak model 36 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki (a) ve hata terimleri dağılımı (b)

3.4.2. Farklı Pişirme Koşullarında ve Üç Farklı Dövme Kademesinde Elde Edilmiş Olan Deneme Kağıtlarının Bazı Fiziksel ve Optik Özelliklerine Ait Analiz Sonuçlarının Matematiksel Olarak Modellenmesi

Faktöriyel deneme düzeni (FDD) yöntemine göre sülfidite oranı, H-faktörü ve aktif alkali oranı gibi başlangıç bağımsız pişirme değişkenlerinin üzerli alt düzeylerinin kullanılması ile elde edilmiş olan kağıt hamurlarının PFI tipi hamur dövücünde 0, 300 ve 600 devir gibi üç farklı dövme kademesinde dövülmesinin ardından yapılan deneme kağıtlarına ait bir takım fiziksel ve optik test sonuçları toplu halde Tablo 16'da verilmiştir. Kullanılan dört faktör ve bunların ikinci dereceden polinomial bir eşitliğe uygun olacak şekilde türetilmiş bileşimleri ile hesaplanan kopma uzunluğu, patlama indisi, gerilme, yırtılma indisi, parlaklık ve Shopper-Reigler serbestlik dereceleri arasındaki matematiksel ilişkileri ortaya koymak amacıyla yapılan regresyon analizleri sonucunda sülfidite oranı, H-faktörü, aktif alkali oranı ve dövme miktarı gibi bağımsız değişkenler ile sonuç değişkenleri arasındaki ikinci dereceden polinomial ilişkilere ait geliştirilen matematiksel modeller Tablo 24'te verilmiştir.

Tablo 24. Elde edilen deneme kağıtlarına ait bazı fiziksel ve optik analiz sonuçlarının bağımsız pişirme değişkenleri ile aralarındaki ilişkileri gösteren eşitliklere ait katsayılar, standart hata ve R^2 değerleri

Eşitliklere ait katsayılar, standart hata ve R^2 değerleri	Eşitlikler					
	KU (37)	PI (38)	YI (39)	GR (40)	PR (41)	SR (42)
a	+974,074	-1,41	+14,905	0,222	+7,841	+11
b	+14,99	+0,013	-	+0,008	-	-0,103
c	+15,86	-	-	-	-7.10^{-2}	-
d	-	-0,0013	-	-	-	-
e	-	+0,114	-	+0,032	0,764	-
f	-0,01	-9.10^{-6}	-	-5.10^{-6}	-	$+4,5.10^{-5}$
g	-	-	-	-	-	-
h	-	-	-	-	-	-
i	-	-	-	-	-	-
j	-	$+3.10^{-5}$	-	$+1,4.10^{-5}$	-	-8.10^{-4}
k	-	-5.10^{-7}	-	-2.10^{-7}	-	$+1,7.10^{-5}$
l	-	-1.10^{-4}	-	-1.10^{-4}	-	+0,0061
m	-0,003	-	-	-	-	-
n	-	-	$+2,3.10^{-5}$	-	-	-
o	-	-7.10^{-5}	-1.10^{-4}	-	-	-
Standart Hata	389,4	0,285	1,96	0,211	1,325	5,867
R^2	0,960	0,952	0,384	0,906	0,808	0,845
Düzeltilmiş R^2	0,959	0,949	0,376	0,903	0,801	0,840

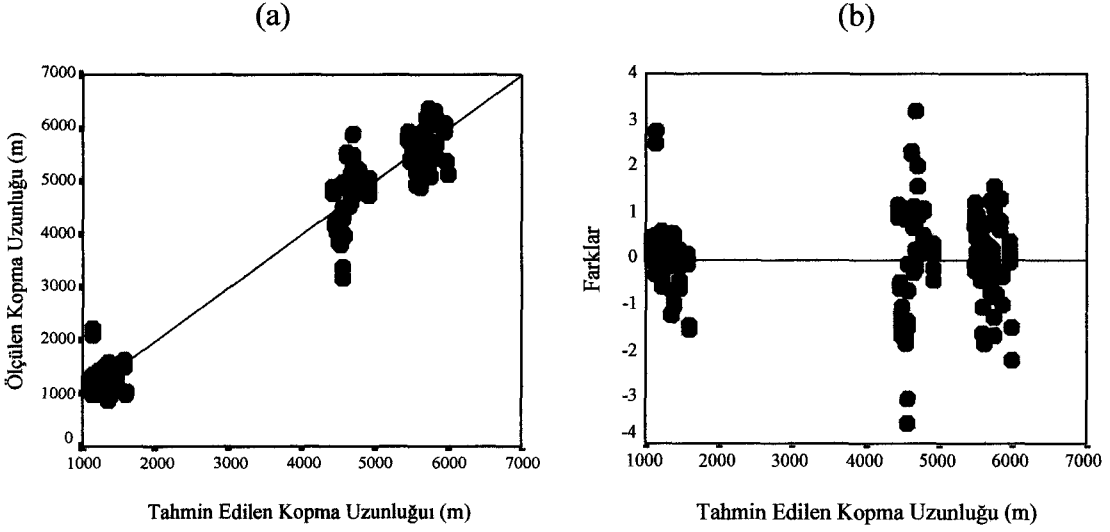
a= Sabit, b= Dövme devir sayısı (D), c= Sülfidite oranı (S), d= H-faktörü (H), e= Aktif alkali oranı (A), f= D^2 , g= S^2 , h= H^2 , i= A^2 , j= DxS, k= DxH, l= DxH, m= SxH, n= SxA, o= HxA, KU= Kopma uzunluğu, PI= Patlama indisi, YI= Yırtılma indisi, GR= Gerilme, PR= Parlaklık, SR= Shopper Reigler serbestlik derecesi

Dört adet bağımsız değişkenin üçerli alt düzeylerinin kullanılması ile faktöriyel olarak ortaya çıkan 81 adet deney sonucunda elde edilen deneme kağıtlarına ait fiziksel ve optik özelliklerine ait matematiksel eşitlikler, standart hata ve R^2 değerleri Tablo 24'te gösterilmiştir. Analizlerde gerek formüllerin basit ve anlaşılır olması ve gerekse de uygulama kolaylığı açısından aşamalı regresyon (Stepwise) modeli uygulanmıştır.

Tablo 24'te kopma uzunluğundaki değişkenliğin %96'sının dövme devir sayısı, sülfidite oranı, dövme devir sayısının karesi ve sülfidite oranı x H-faktörü tarafından $S.H= 389.4$ ile açıklanabildiği görülmektedir. Kopma uzunluğu için önerilen 37 nolu eşitlik aşağıdaki şekilde düzenlenebilir;

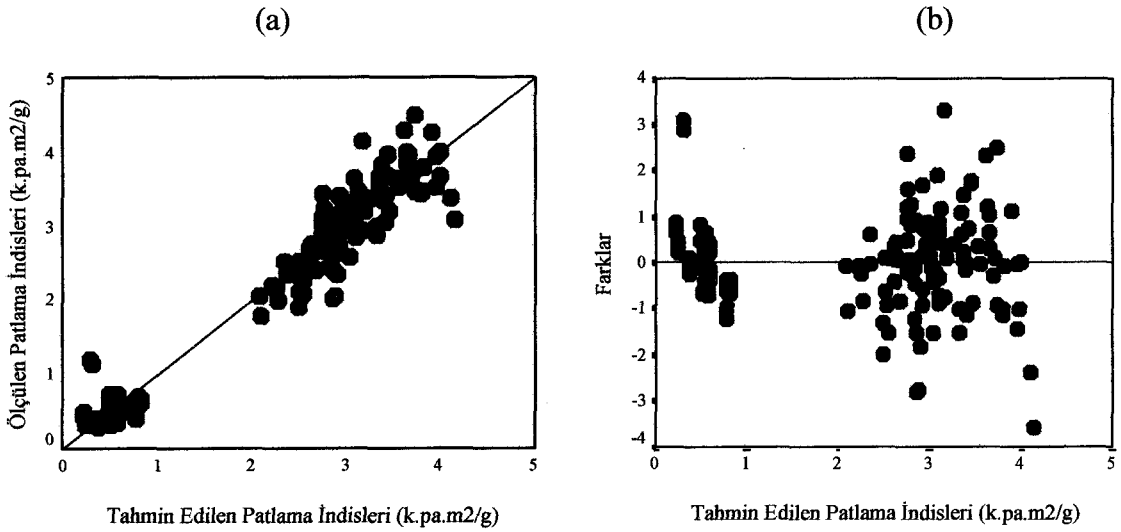
$$KU = 974.074 + 14.99D + 15.86S - 0,01D^2 - 0,003S.H \quad (37)$$

Kopma uzunluğunun deneysel sonuçları ile, model 37 tarafından tahmin edilen sonuçları arasındaki ilişki ve hata terimleri dağılımı Şekil 28'da gösterilmiştir.



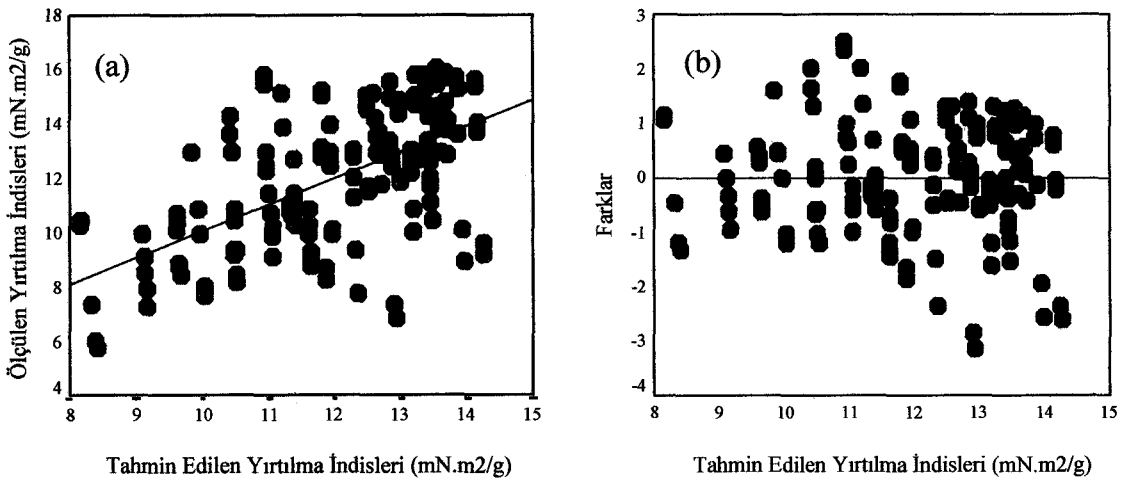
Şekil 28. Kopma uzunluğunun ölçülen ve bağımsız değişkenlere bağlı olarak model 37 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki (a) ve hata terimleri dağılımı (b)

Tablo 24'te görüldüğü üzere bağımsız değişkenlerle patlama indisi arasındaki matematiksel ilişki, bağımlı değişkenindeki değişimin %95,2'si dövme devir sayısı (D), H-faktörü (H), aktif alkali oranı (A), D^2 , $D \times S$, $D \times H$, $D \times A$ ve $H \times A$ tarafından temsil edilmektedir. Dolayısıyla elde edilen matematiksel eşitliğin tahmin yeteneğinin göstergelerinden birisi olan $S.H = 0,285$ olarak bulunmuştur. Şekil 29' dan da görüldüğü gibi regresyona giren değişkenler normal dağılım göstermekte, hata terimleri ise rastgele bir dağılım göstermekte olup ortalamaları sıfırdır.



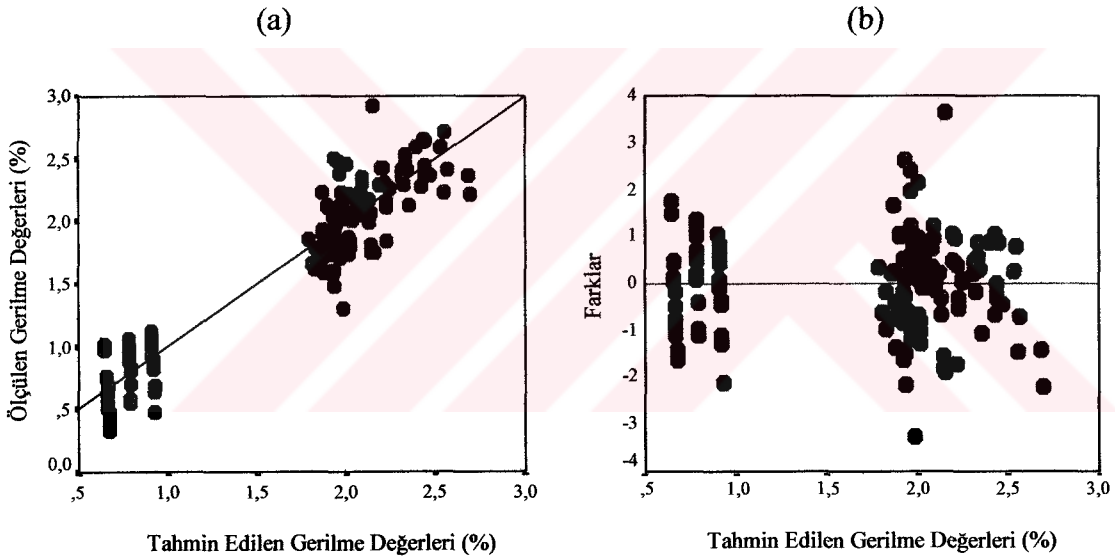
Şekil 29. Patlama indisinin ölçülen ve bağımsız değişkenlere bağlı olarak model 38 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki (a) ve hata terimleri dağılımı (b)

Şu ana kadar kullanılan polinomial regresyon analizleri ile elde edilen deneme kağıtlarının yırtılma indislerine ait değişimin %38,4 'ü gibi düşük bir oranı sülfidite oranı x alkali yükü ve H-faktörü x alkali yükü etkileşimleri ile temsil edilebilmektedir. Bunun yanında Tablo 24'te model 39 yardımıyla hesaplanan yırtılma indisleri ile deneyler sonucu bulunanlar arasındaki ilişki Şekil 30'da gösterilmiştir.



Şekil 30. Yırtılma indisinin ölçülen ve bağımsız değişkenlere bağlı olarak model 39 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki (a) ve hata terimleri dağılımı (b).

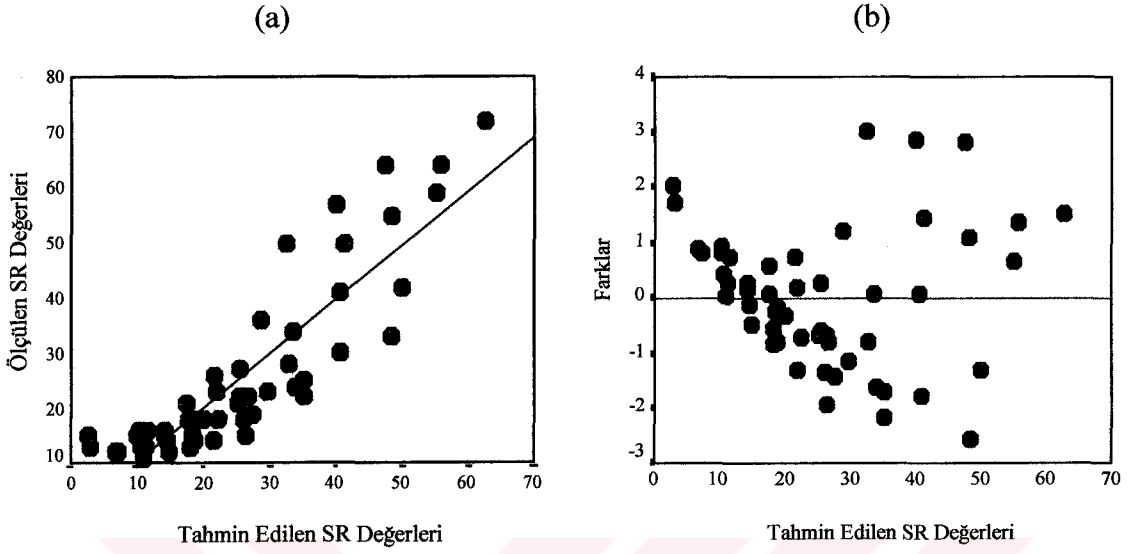
Tablo 24'te gerilme yüzdelerindeki değişimin $R^2=0,906$ 'sinin 0,211 standart hata ile dövme devir sayısı (D), aktif alkali yükü (A), D^2 , $D \times S$, $D \times H$ ve $D \times A$ tarafından temsil edilebildiği görülmektedir. Benzer şekilde hamurların Shopper-Reigler serbestlik derecelerindeki farklılaşma da %84,5 oranında bir doğruluk payı ile ve 5,867 standart hata oranıyla dövme devir sayısı (D), D^2 , $D \times S$, $D \times H$ ve $D \times A$ değişkenlerinin yardımıyla hesaplanabilmekte ve 42 no'lu matematiksel ilişki ortaya çıkmaktadır. Gerilme yüzdeleri ve Shopper-Reigler serbestlik derecelerinin deneysel bulguları ile Tablo 24'teki 40 ve 42 no'lu modeller yardımıyla tahmin edilen değerleri arasındaki ilişkiler ve hata terimleri dağılımları Şekil 31 ve Şekil 32'de sunulmuş ve regresyona giren değişkenlerin normal dağılım gösterdikleri ve hata terimlerinin ise rastgele bir dağılım göstererek ortalamalarının sıfır olduğu gözlemlenmiştir.



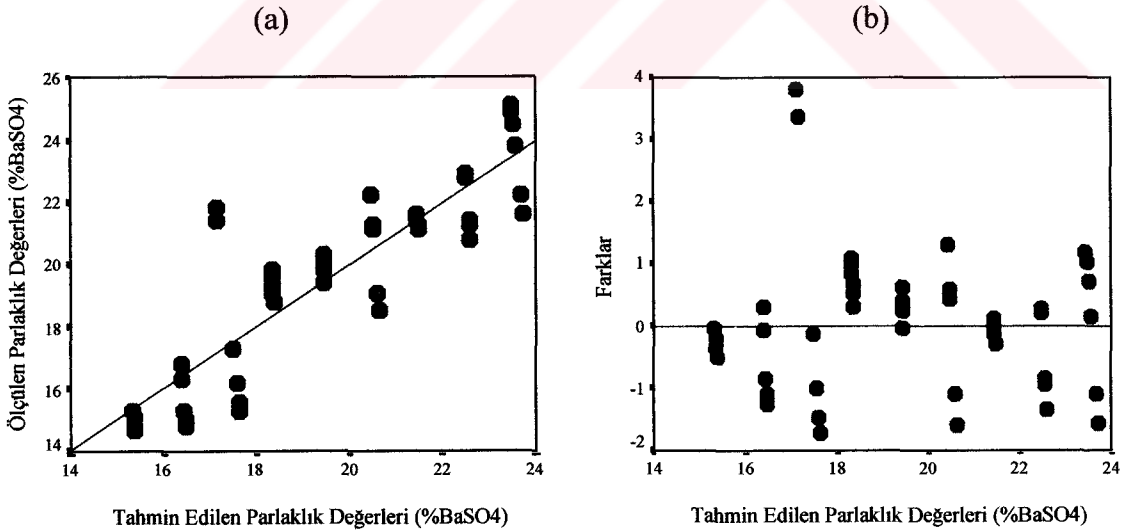
Şekil 31. Gerilmenin ölçülen ve bağımsız değişkenlere bağlı olarak model 40 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki (a) ve hata terimleri dağılımı (b).

Elde edilen deneme kağıtlarının parlaklık değerleri yalnızca 0 dövme kademesi için tespit edilmiştir. Dolayısıyla yalnızca sülfidite oranı, H-faktörü ve aktif alkali oranları ile bu değişkenlerin polinomial türevleri ve test kağıtlarının parlaklık değerleri arasındaki matematiksel ilişki araştırılmış ve Tablo 24'te 41 no'lu modelin $R^2=0,808$ belirtme katsayısı ile yalnızca sülfidite oranı (S) ve aktif alkali oranı (A) yardımıyla 1,325 standart hata oranı ile tahmin yapabilme yeteneğine sahip olduğu anlaşılmıştır. Tespit edilen

parlaklık değerleri ile model 41 yardımıyla hesaplanan değerler arasındaki ilişki ve hata terimleri dağılımı Şekil 33'te gösterilmiştir.



Şekil 32. Shopper-Reigler dövme derecesinin ölçülen ile bağımsız değişkenlere bağlı olarak model 42 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki (a) ve hata terimleri dağılımı (b).



Şekil 33. Parlaklık değerinin ölçülen ve bağımsız değişkenlere bağlı olarak model 41 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki (a) ve hata terimleri dağılımı (b).

Tablo 25. Faktöriyel deneme düzenine göre bağımlı değişkenlerin bağımsız pişirme değişkenlerine bağlı olarak hesaplandığı matematiksel eşitliklerden elde edilen bulgulara ait optimum değerler ve bağımsız değişkenlerdeki maksimum değişimin bağımlı değişkenler üzerinde meydana getirdiği değişimler.

Bağımlı değişkenler	Modellerden tahmin edilen bağımlı değişkenlerin deneysel bulgulardan gösterdikleri maksimum sapma	Bağımlı değişkenlerin optimum değer göstergileri				Bağımsız değişkenlerin en düşük değerinden en yüksek değerine değiştirilmesi durumunda, optimum değerine göre bağımlı değişkenlerde meydana gelen maksimum değişim			
		S	H	A	D	S	H	A	D
Kappa numarası	20	30	2400	22	*	3,1 (%19,14)	27,16 (170,37)	54,6 (% 337)	*
Viskozite	13	45	800	14	*	180 (%14,4)	98 (%7,84)	337 (%26,96)	*
Toplam verim	9	-	800	14	*	-	%9,6 (%15,95)	%15,2 (%25,25)	*
Elenmiş verim	536	-	2400	18	*	-	%7 (%14,99)	%1,3 (%2,78)	*
Holoselüloz içeriği	1	30	1600	22	*	%0,2 (% 0,2)	%2,9 (%3,03)	%8,3 (%8,66)	*
α -selüloz içeriği	2	45	1600	22	*	%0,8 (%0,97)	%2,6 (%3,14)	%6,7 (%8,09)	*
Kopma Uzunluğu	58	45	800	-	600	396 m (%6,65)	238 m (%4)	-	4383 m (%73,65)
Patlama İndisi	80	45	800	14	600	0,54 k.Pa.m ² /g (%13,37)	0,09 k.Pa.m ² /g (%2,23)	0,23 k.Pa.m ² /g (%5,69)	3,67 k.Pa.m ² /g (%90,84)
Yırtılma İndisi	85	45	800	14	-	0,56 mN.m ² /g (%3,95)	1,48 mN.m ² /g (%10,45)	0,9 mN.m ² /g (%6,36)	-
Gerilime	101	45	800	14	600	%0,25 (% 9,4)	%0,2 (%7,52)	%0,43 (%16,17)	%2 (%75,19)
°SR derecesi	75	15	2400	22	600	14 °SR (%22,22)	16 °SR (%25,4)	29 °SR (%46,03)	52 °SR (%82,54)
Parlaklık	20	15	-	22	*	2,2 %BaSO ₄ (%9,32)	-	6,1 %BaSO ₄ (%25,85)	*

Faktöriyel deneme düzeni kullanılarak düzenlenmiş deney planlarına göre yapılan denemeler sonucunda elde edilen kağıt hamurlarına ait verim ve bazı kimyasal analiz sonuçları ile bu hamurlardan elde edilen deneme kağıtlarına ait bazı fiziksel ve optik analiz değerlerinin bağımsız değişkenlerle aralarında olan istatistiksel ilişkiler Tablo 23 ve Tablo 24'te verilmiştir. Her bir deney için kullanılan bağımsız değişkenlerin regresyon denklemleri yardımıyla tahmin edilen bağımlı değişken değerleri ve bunların gerçek ölçüm değerlerinden gösterdikleri sapma yüzdeleri Ek Tablo 1 ve Ek Tablo 2'de gösterilmiştir. Regresyon denklemleri yardımıyla elde edilen tahmin değerleri içerisinde, hamurlara ait toplam verim, elenmiş verim, kappa numarası, viskozite, holoselüloz oranı ve -selüloz oranı ile bu hamurların dövülmesi sonucunda ölçülen shopper-reigler serbestlik derecesi değeri ve elde edilen test kağıtlarının kopma uzunluğu, patlama indisi, yırtılma indisi, gerilme ve parlaklık değerlerinin pratik kullanım açısından optimum olarak değerlendirilen ve genelde maksimum değerlerini ifade eden (kappa no hariç) sonuçlar tespit edilmiş ve bu sonuçları etkileyen bağımsız değişken değerleri Tablo 25'te gösterilmiştir. Ayrıca Tablo 25'te her bir sonuç (bağımlı) değişkenin optimum değerini etkileyen bağımsız değişkenin kullanılan maksimum ve minimum değerleri arasında bağımlı değişkende meydana gelen değişimler de yüzde olarak ifade edilmiştir.

Tablo 25'te regresyon denklemleri yardımıyla elde edilen tahmin değerlerinin gerçek değerlerden gösterdikleri maksimum sapmalar incelendiğinde görüleceği üzere elenmiş verim değeri dışında deneme kağıtlarına ait bağımlı değişken değerlerindeki sapmaların oldukça yüksek olduğu gözlemlenmektedir. Bu değişkenlikler, özellikle deneme kağıtlarının elde edilmesi ve testlerinin yapılması aşamalarındaki müdahalesi mümkün olmayan bir takım operasyonel şartlardan kaynaklanabilir.

Pişirmeler sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının viskozite değerleri ile bu hamurlardan elde edilen deneme kağıtlarına ait fiziksel direnç değerleri için optimum sonuçlar genellikle yüksek sülfidite oranı (%45), düşük H-faktörü (800), ve aktif alkali oranlarında (%14) gerçekleştiği Tablo 25'te görülmektedir. Ayrıca kağıtların fiziksel direnç değerlerindeki artışın, yırtılma direnci hariç, dövme devir sayısının maksimum değeri için en yüksek sonuç değerine ulaştığı gözlemlenmektedir.

Deneylerde üçerli alt düzeyler şeklinde kullanılan bağımsız değişkenlerin uygulanan en yüksek ve en düşük değerlerinin optimum sonuç değerleri üzerinde ne kadarlık bir sapma etkisi gösterdiği de yüzde olarak hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 25'e yansıtılmıştır. Kappa numarası üzerine sülfidite oranının %15 kullanılması ile %45

oranında kullanılması arasındaki fark 3,1 birim olmakta ve bu oran ise optimum kappa numarası değerinden %19,14 'lük negatif yönlü bir sapma olarak ifade edilmektedir. İlişki tablodan da görüldüğü gibi kappa numarası üzerine en yüksek etkiyi aktif alkali oranı gerçekleştirmektedir. Alkali yükünün %14 ile %22 oranlarında kullanılmaları durumunda optimum kappa numarası değerinden %337 oranında pozitif yönde bir sapma gözlemlenmektedir.

Geliştirilen eşitlikler yardımıyla kağıt hamurlarına ait holoselüloz ve alfa -selüloz oranlarının deneysel yollarla bulunan sonuçları ile modelden tahmin edilen sonuç değerleri arasında en fazla %1 ve %2 gibi çok küçük sapmaların olduğu Tablo 25'te görülmektedir. Bununla birlikte %95,8 holoselüloz oranı ve %82,8 alfa-selüloz değerleri elde etmek için orta düzeyde H-faktörü (1600) kullanımı ve yüksek alkali yükü (%22) kullanımı uygun görülmektedir. Her ne kadar sülfidite oranının bu değerler üzerine etkin olduğu görülse de, sülfidite oranının maksimum oranda kullanımıyla minimum oranda kullanımının yüzde olarak holoselüloz ve alfa-selüloz içerikleri üzerine çok büyük bir etkisinin olmadığı anlaşılmıştır.

3.5. Merkezi Bütünleşik Deneme Desenine Göre Düzenlenmiş Pişirmelere Ait Matematiksel Eşitliklerin Geliştirilmesi

3.5.1. Pişirmelerden Elde Edilen Kağıt Hamurlarına Ait Analiz Sonuçlarının Matematiksel Olarak Modellenmesi

Daha önceden iki tekrarlı olarak yapılmış 27 adet pişirme içerisinde CCD deneme düzenine göre seçilen 15 adet pişirmeye ait verim ve bazı kimyasal özelliklere ilişkin sonuçların ortalama değerleri Tablo 26'da gösterilmiştir.

Sülfidite oranı, H-faktörü ve aktif alkali oranlarının üç alt düzeyi kullanılarak Merkezi Bütünleşik Deneme Deseni'ne göre tasarlanmış pişirmelerden elde edilen hamurlara ait bazı kimyasal analiz sonuçlarının bağımsız pişirme değişkenleriyle aralarındaki ikinci dereceden polinomial eşitliklere ait katsayılar, R^2 ve standart hata oranları Tablo 27'de gösterilmiştir.

Tablo 26. CCD yöntemine göre gerçekleştirilmiş pişirmelere ait verim ve bazı kimyasal özelliklere ait ortalama sonuç değerleri

Pişirme No	X _S	X _H	X _A	Viskozite (cm ³ /g)	Kappa No	Toplam Verim (%)	Elenmiş Verim (%)	Lignin Oranı (%)	Holoselüloz Oranı (%)	α-selüloz Oranı (%)
1	-1	-1	-1	983	116,1	64,7	2,98	17,07	81,13	70,68
2	-1	-1	1	801	51,8	45,4	44,31	7,61	91,54	79,32
3	-1	0	0	751	45,1	45,8	45,07	6,63	92,60	79,51
4	-1	1	-1	952	81,3	49,8	36,90	11,95	86,77	74,78
5	-1	1	1	403	21,8	40,0	39,96	3,20	95,29	79,49
6	0	-1	0	963	60,2	48,0	43,75	8,85	90,35	77,85
7	0	0	-1	1081	72,5	51,8	38,18	10,66	88,05	76,46
8	0	0	0	812	38,3	46,0	45,62	5,63	93,24	79,50
9	0	0	1	559	27,4	43,3	43,26	4,03	95,30	82,13
10	0	1	0	697	30,3	43,8	43,75	4,45	93,41	80,40
11	1	-1	-1	1253	90,7	58,8	22,09	13,33	84,80	73,10
12	1	-1	1	910	39,2	45,4	44,60	5,76	92,42	79,10
13	1	0	0	1008	38,6	46,6	45,60	5,67	93,11	80,71
14	1	1	-1	1123	69,8	51,9	35,39	10,26	88,70	76,95
15	1	1	1	577	20,8	41,9	41,86	3,06	95,82	83,17

X_S, X_H, X_A; Normalize edilmiş sülfidite oranı, H-faktörü ve aktif alkali oranları

Tablo 27. CCD yöntemine göre elde edilen kağıt hamurlarına ait verim ve kimyasal analiz sonuçlarının bağımsız pişirme değişkenleri ile aralarındaki ilişkileri gösteren eşitliklere ait katsayılar, standart hata ve R² değerleri

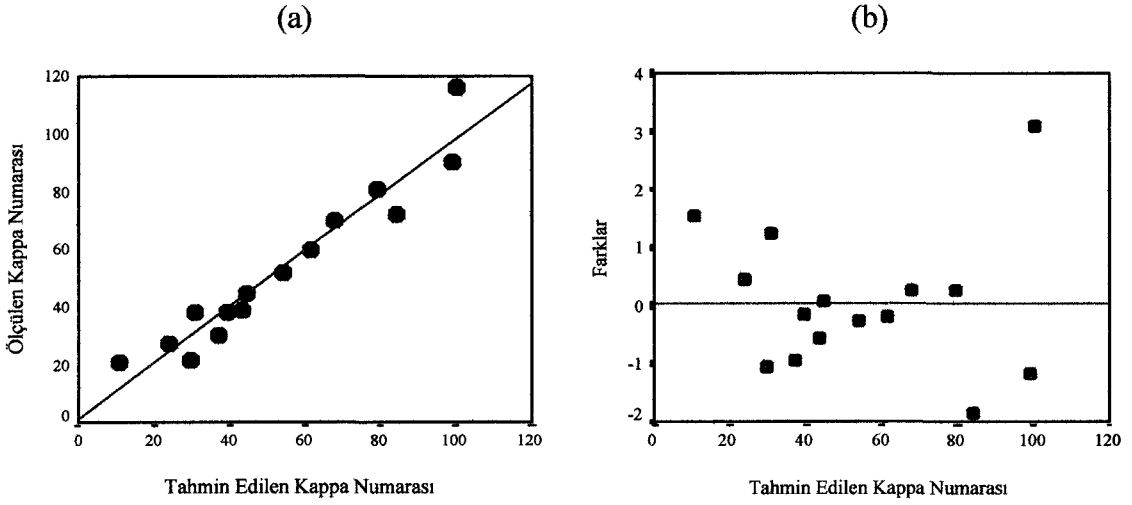
Eşitliklere ait katsayılar, standart hata ve R ² değerleri	Eşitlikler					
	KN (43)	Vs (44)	TV (45)	EV(46)	Ho(47)	As(48)
a	+39,089	+822,4	+46,04	+44,76	+93,22	+80,236
b	-5,7	+98,1	-	-	+0,75	+0,93
c	-13,4	-115,8	-3,49	-	+1,98	+1,47
d	-26,94	-214,2	-6,1	+7,85	+4,09	+3,12
e	-	+53,7	-	-	-	-
f	+8,53	-	-	-	-1,68	-1,60
g	+13,23	-	+3,26	-9,81	-1,89	-1,43
h	-	-	-	-	-	-
i	-	-	-	-	-	-
j	-	-71,25	-	-6,79	-	-
Standart Hata	5,44	41,39	2,41	7,03	0,83	0,94
R²	0,975	0,980	0,893	0,706	0,975	0,950
Düzeltilmiş R²	0,961	0,968	0,863	0,625	0,961	0,922

a= Sabit, b= Sülfidite oranı (S), c= H-faktörü (H), d= Aktif alkali oranı (A), e= S², f= H², g= A², h= SxH, i= SxA ve j= HxA, KN= Kappa numarası, Vs= Viskozite, TV= Toplam verim, EV= Elenmiş verim, Ho= Holoselüloz içeriği, As= α-selüloz içeriği

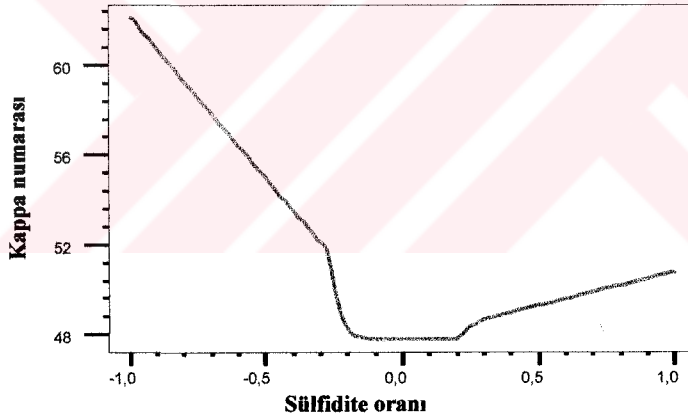
Bu çalışmanın temel amaçlarından biri, faktöriyel deneme düzeni kullanılarak yapılmış olan kimyasal pişirme deneyleri sonucunda elde edilen sonuçların benzer şekilde, merkezi bütünleşik deneme düzeni yardımıyla deneme sayılarının azaltılmasıyla da elde edilip edilemeyeceğidir. Bu bölümde faktöriyel deneme düzeni kullanılarak gerçekleştirilmiş deneylerin sonuç değişkenlerine ait matematiksel modellerin, CCD yöntemi ile geliştirilmiş olan eşitliklerle ne derece bir uyum içerisinde olduğu, deney sayılarının azaltılmasının eşitliklerin tahmin yetenekleri üzerine nasıl bir etki yaptığı ve eşitliklerin pratikte uygulanabilirliği üzerinde durulacaktır. Ayrıca deney sayılarının azaltılmasının bağımsız değişkenlerin, bağımlı sonuç değişkenleri üzerine olan genel eğilimleri üzerinde ne düzeyde bir etki yaptığı da gözler önüne sunulacaktır.

Tablo 27’de CCD yöntemi ile kağıt hamurlarına ait verim ve bir takım kimyasal analiz sonuçlarına ait eşitlikleri, Tablo 23’te verilmiş olan faktöriyel deneme düzenine göre türetilmiş modellerle karşılaştırdığımızda genel olarak CCD yönteminde eşitlikler içerisinde daha az sayıda bağımsız değişkenin yer aldığı ve dolayısıyla daha sade, anlaşılır ve uygulanması kolay modeller elde edildiği görülmektedir.

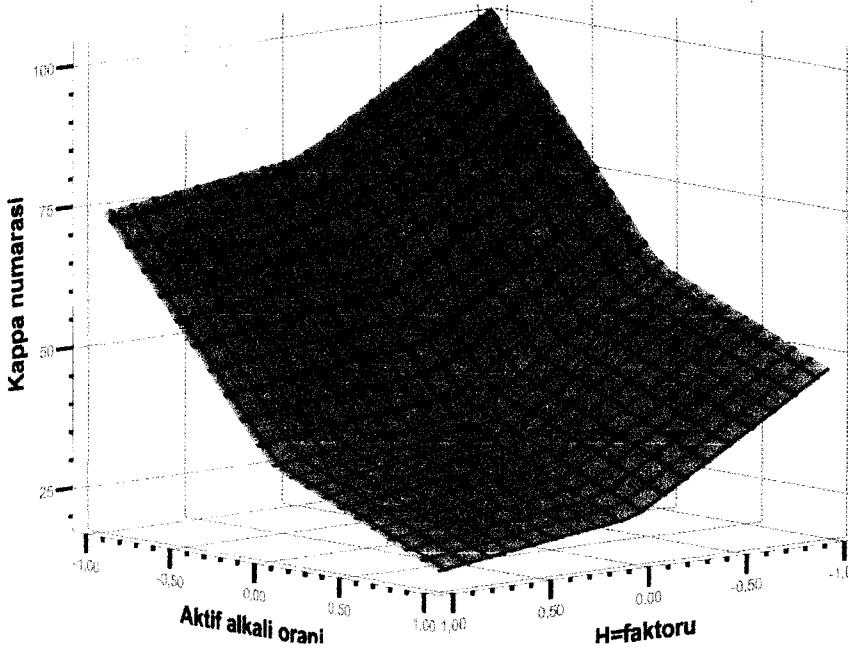
Kappa numarası için faktöriyel deneme deseni yardımıyla geliştirilen eşitlikle $R^2 = 0,985$ ve 3,58 standart hata ile tahmin yapılabilirken CCD yöntemi ile geliştirilen eşitlik, belirtme katsayısındaki 0,01’lik bir azalma ile $R^2 = 0,975$ ve 5,44 standart hata ile tahmin yapılabilmektedir. Kappa numarasının model 43 ile tahmin edilen değerleri ile ölçümler sonucu elde edilen değerleri arasındaki ilişki ve hata terimleri dağılımı Şekil 34’te görülmektedir. Şekilde regresyona giren değişkenlerin normal dağıldığı ve hata terimleri ortalamalarının ise sıfır olduğu görülmektedir. CCD yöntemine göre tahmin edilen kappa numaralarının sülfidite oranı, H-faktörü ve aktif alkali oranına bağlı olarak değişimleri Şekil 35 ve Şekil 36’da gösterilmiştir. Şekil 35’te sülfidite oranının artışına paralel olarak belli bir seviyeye kadar kappa numarası değerlerinde belirgin bir azalma daha sonra ise artma eğilimi görülmektedir. Şekil 36’da ise kappa numarasının aktif alkali oranı ve H-faktörü artışlarına bağlı olarak belirgin bir şekilde azaldığı görülmektedir. Şekil 11’de elde edilmiş olan ve bütün deneysel verilerin kullanıldığı sonuçlara göre çizilmiş olan grafiklerle karşılaştırıldığında benzer eğilimler olduğu göze çarpmaktadır.



Şekil 34. CCD yöntemine göre kappa numarasının ölçülen ve bağımsız pişirme değişkenlerine bağlı olarak model 43 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki (a) ve hata terimleri dağılımı (b).

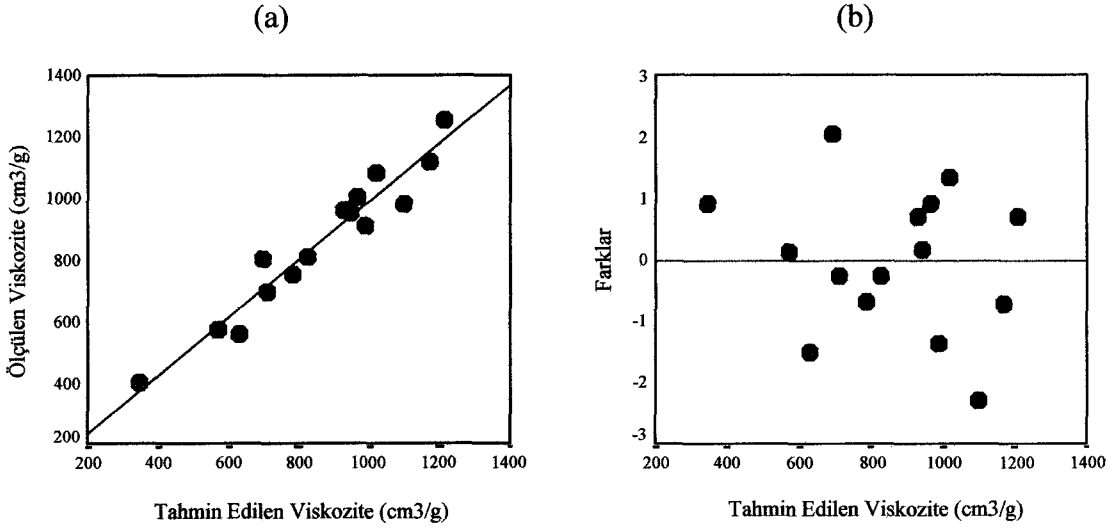


Şekil 35. CCD yöntemine göre elde edilen 43 no'lu eşitlik yardımıyla tahmin edilen kappa numarası değerlerinin sülfidite oranına bağlı olarak değişimleri

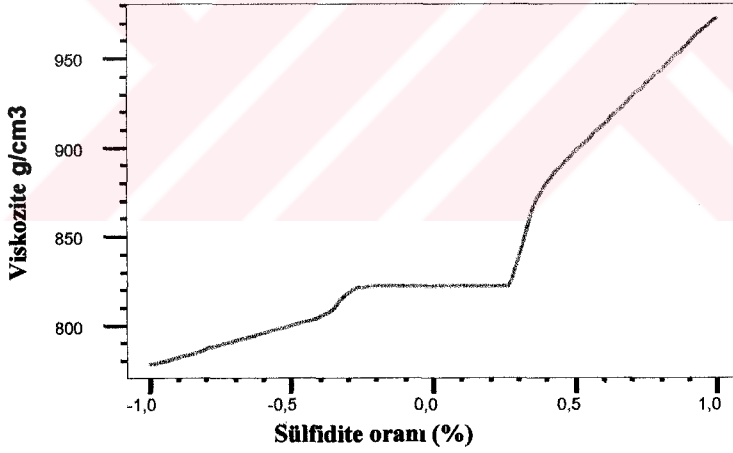


Şekil 36. CCD yöntemine göre elde edilen 43 no'lu eşitlik yardımıyla tahmin edilen kappa numarası değerlerinin H-faktörü ve aktif alkali oranlarına bağlı olarak değişimleri

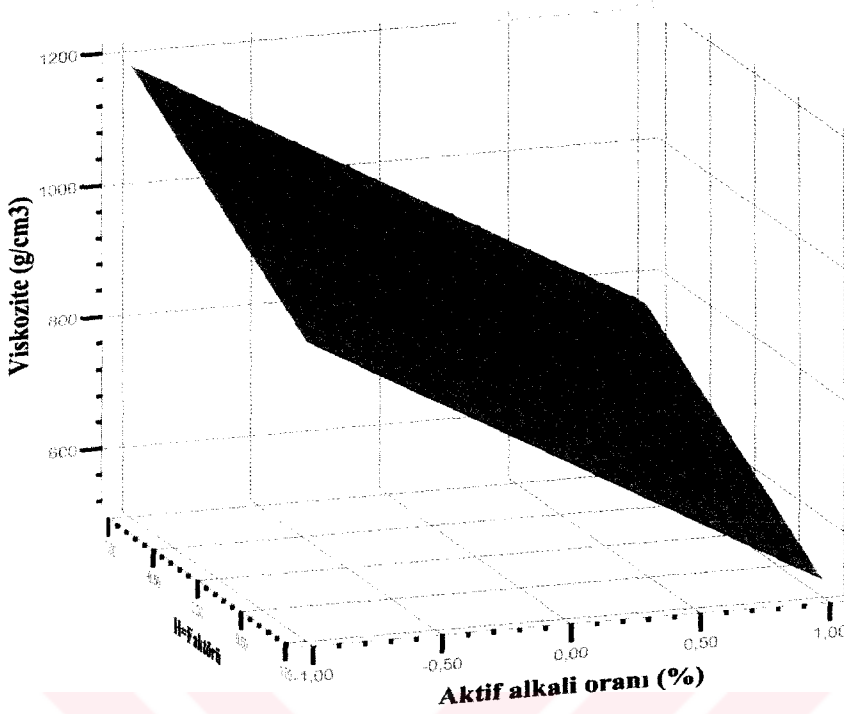
CCD yöntemine göre elde edilmiş 44 no'lu viskozite eşitliği, viskozitedeki değişimi %98 oranında ve 41,39 standart hata ile temsil ederken faktöriyel deneme desenine göre elde edilmiş 32 no'lu model bu değişimi $R^2=0,949$ ve 54,31 standart hata ile temsil etmektedir. Buradan, CCD yönteminin viskozite tahminlerinde, faktöriyel düzene göre daha uygun bir yöntem olduğu söylenebilir. 44 no'lu model yardımıyla tahmin edilen viskozite değerlerinin gerçek ölçümler sonucu elde edilen viskozite değerleri ile aralarındaki ilişki ve hata terimleri dağılımı Şekil 37'de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere regresyona giren değişkenler normal olarak dağılmakta ve bunların hata terimleri ortalaması da sıfır olmaktadır. Şekil 38 ve Şekil 39'de model 44'ten tahmin edilen viskozite değerleri ile bağımsız pişirme değişkenleri arasındaki ilişkiler gösterilmiştir. Gerek sülfidite oranındaki artışa bağlı olarak viskozite değerlerindeki sürekli artış ve gerekse de alkali yükü ve H-faktörünün artışına bağlı olarak viskozitenin azalma eğilimi içerisinde oluşu bütünüyle faktöriyel yöntemle elde edilen ilişkiye paralel bir seyir izlemektedir.



Şekil 37. CCD yöntemine göre viskozitenin ölçülen ve bağımsız pişirme değişkenlerine bağlı olarak model 44 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki (a) ve hata terimleri dağılımı (b).

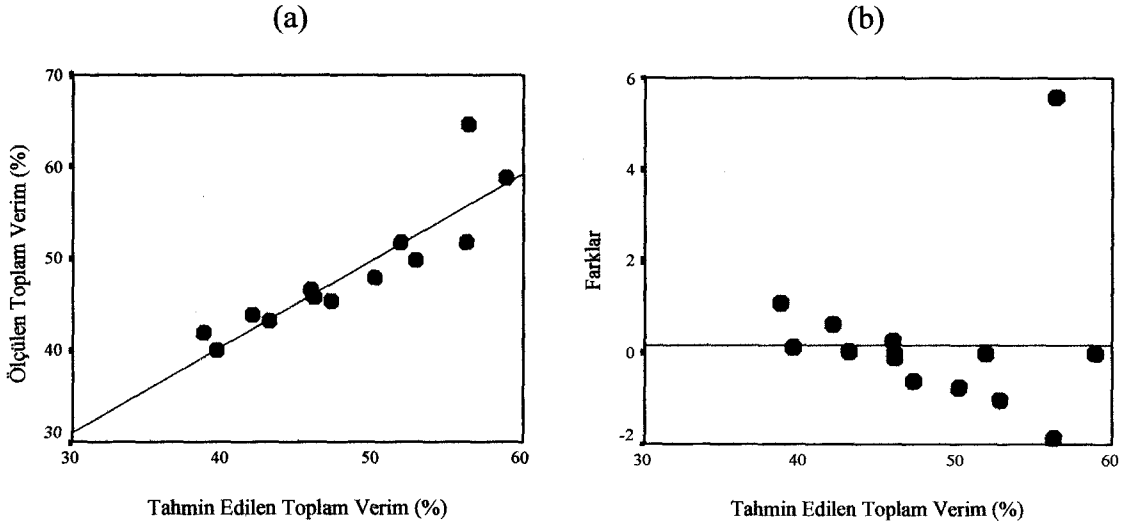


Şekil 38. CCD yöntemine göre elde edilen 44 no'lu eşitlik yardımıyla tahmin edilen viskozite değerlerinin sülfidite oranına bağlı olarak değişimleri

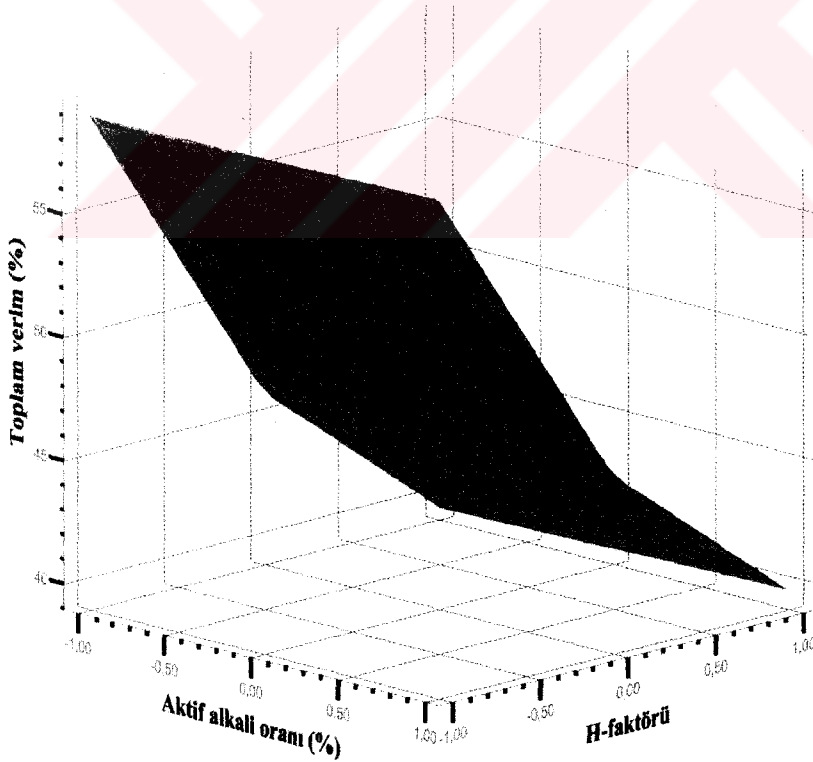


Şekil 39. CCD yöntemine göre elde edilen 44 no'lu eşitlik yardımıyla tahmin edilen viskozite değerlerinin H-faktörü ve aktif alkali oranlarına bağlı olarak değişimleri

Faktöriyel yöntemle tasarlanmış olan deneyler sonucunda yapılan regresyon analizleri ile toplam verim değerlerindeki değişimin %94,1'i 1,54'lük bir standart hata ile tahmin edilebilirken, deney sayısının 27'den 15'e indirilmesi esasına dayanan CCD yöntemi sonucunda ise toplam verimdeki değişim ancak 2,41 standart hata ve $R^2=0,893$ ile tahmin edilebilmektedir. 45 no'lu eşitlik yardımıyla hesaplanan toplam verim değerleri ile ölçümlerden elde edilen sonuçlar arasındaki ilişki ve bunların hata terimleri dağılımları Şekil 40'ta gösterilmiştir. Ayrıca 45 no'lu eşitlik yardımıyla tahmin edilen toplam verim değerlerinin, bağımsız değişken olarak modele giren aktif alkali oranı ve H-faktörüne bağlı olarak değişimleri Şekil 41'de verilmiştir. Şekilde bütün deneysel verilerin kullanılmasıyla elde edilmiş ilişkilere benzer şekilde H-faktörü ve alkali oranındaki artış ile birlikte toplam verim değerinde de önemli bir azalma gözlemlenmektedir.

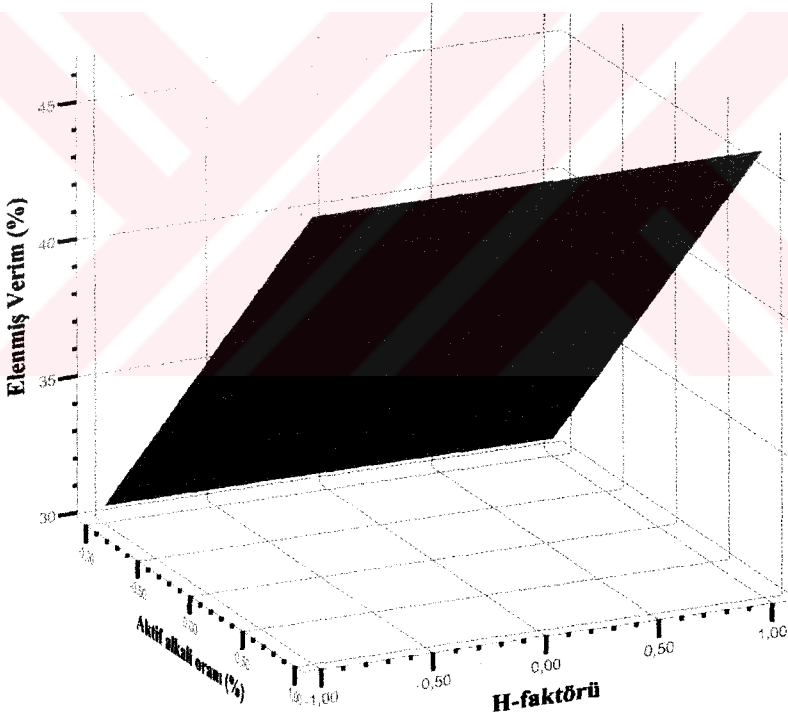


Şekil 40. CCD yöntemine göre toplam verimin ölçülen ve bağımsız pişirme değişkenlerine bağlı olarak model 45 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki (a) ve hata terimleri dağılımı (b).

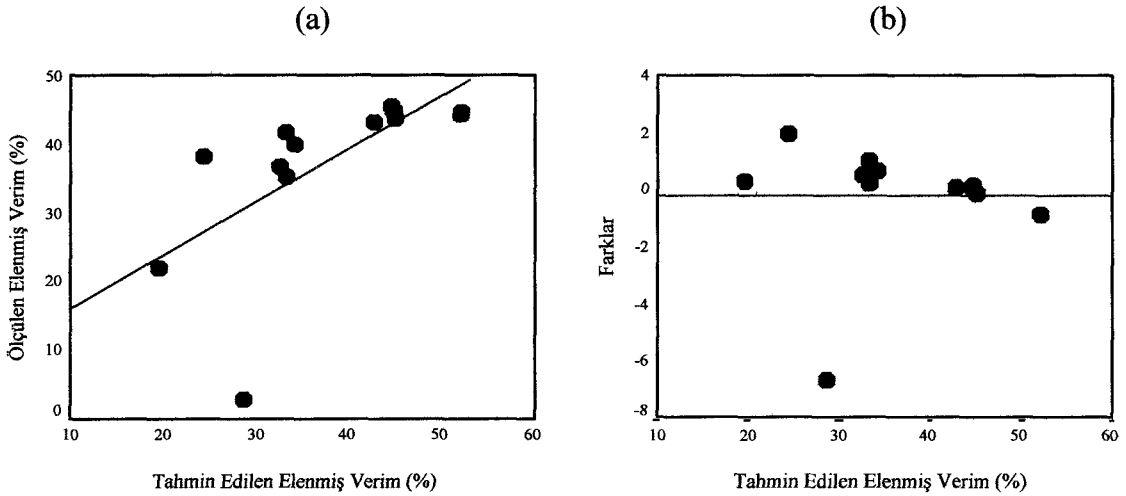


Şekil 41. CCD yöntemine göre elde edilen 45 no'lu eşitlik yardımıyla tahmin edilen toplam verim değerlerinin H-faktörü ve aktif alkali oranlarına bağlı olarak değişimleri

CDD yöntemi kullanılarak elde edilmiş olan ve elenmiş verim ile bağımsız pişirme parametreleri arasındaki ilişkiyi veren 46 no'lu matematiksel eşitlik, faktöriyel deneme düzenine göre oluşturulmuş 34 no'lu modele göre belirtme katsayısında yaklaşık %12 oranında bir kayıp ile sonucu tahmin edebilmektedir. Buna paralel olarak standart hata değerinde ise 2,54'lük bir artış meydana gelmektedir. 46 no'lu modelden tahmin edilen elenmiş verim değerleri ile aktif alkali oranı ve H-faktörü arasındaki ilişki Şekil 42'de verilmiştir. Şekil 42'de verilen grafik, tüm deney verilerinin kullanılması sonucu çizilen Şekil 13 ile karşılaştırıldığında, CCD yöntemi ile elde edilen grafikte H-faktörünün elenmiş verim üzerine olan etkisinin yok denecek kadar az olduğu görülmektedir. Model 46 ile tahmin edilen elenmiş verim değerleri ile gerçek değerler arasındaki ilişki ve hata terimleri dağılımı Şekil 43'te gösterilmiştir.

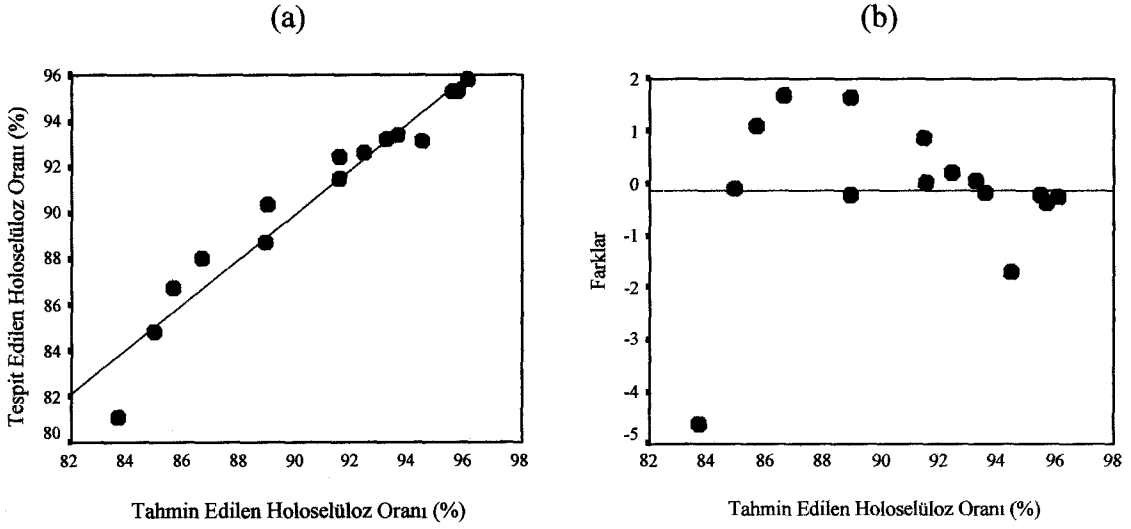


Şekil 42. CCD yöntemine göre elde edilen 46 no'lu eşitlik yardımıyla tahmin edilen elenmiş verim değerlerinin H-faktörü ve aktif alkali oranlarına bağlı olarak değişimleri

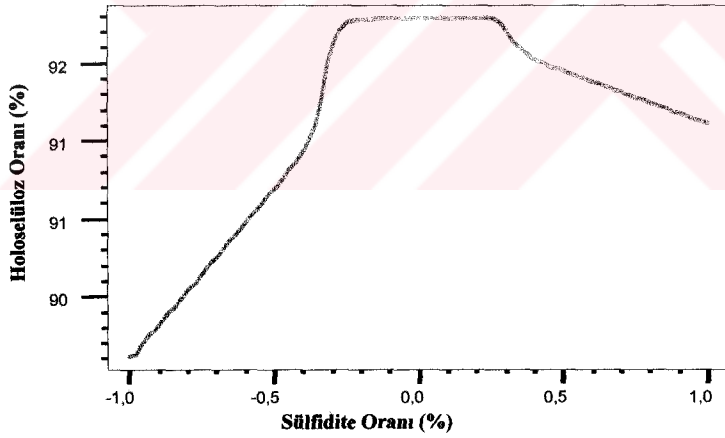


Şekil 43. CCD yöntemine göre elenmiş verimin ölçülen ve bağımsız pişirme değişkenlerine bağlı olarak model 46 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki (a) ve hata terimleri dağılımı (b)

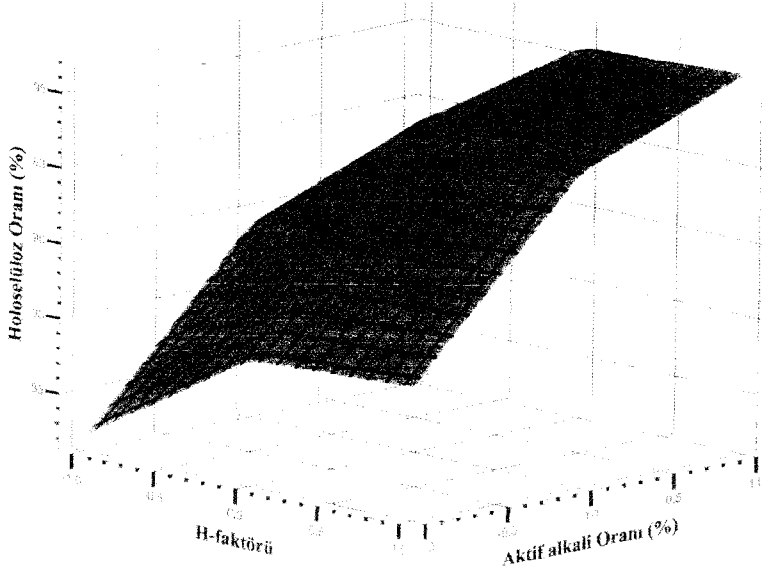
Pişirme işlemleri sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının holoselüloz ve α -selüloz içerikleri açısından CCD ve FDD yöntemleri ile geliştirilen modelleri karşılaştırdığımızda; holoselüloz içeriğinin tahmin edilmesi sırasında R^2 değerinde %0,9'luk bir azalma ve standart hata değerinde 0,27'lik bir artma meydana gelirken, α -selüloz oranlarının tahmin edilmesi sırasında ise R^2 'de %0,8'lik bir azalma, standart hata değerinde ise 0,22 birim artış olmuştur. Her iki bağımlı değişkenin model 47 ve model 48 ile tahmin değerleri ile gerçek değerleri arasındaki ilişkiler ve hata terimleri dağılımları incelendiğinde regresyona giren değişkenlerin normal dağıldıkları ve hata terimleri ortalamalarının ise sıfır olduğu Şekil 43 ve Şekil 47 de açıkça görülmektedir. Tahmin edilen holoselüloz içeriği ve alfa-selüloz içeriklerinin bağımlı pişirme değişkenleri ile aralarındaki ilişkiler Şekil 45, Şekil 46, Şekil 48 ve Şekil 49'de gösterilmiştir. Bu grafikler bütün deneysel veriler kullanılarak gerçekleştirilen grafiklerle (Şekil 14 ve Şekil 15) karşılaştırıldığında değişimlerin birbirine paralel olduğu görülmektedir.



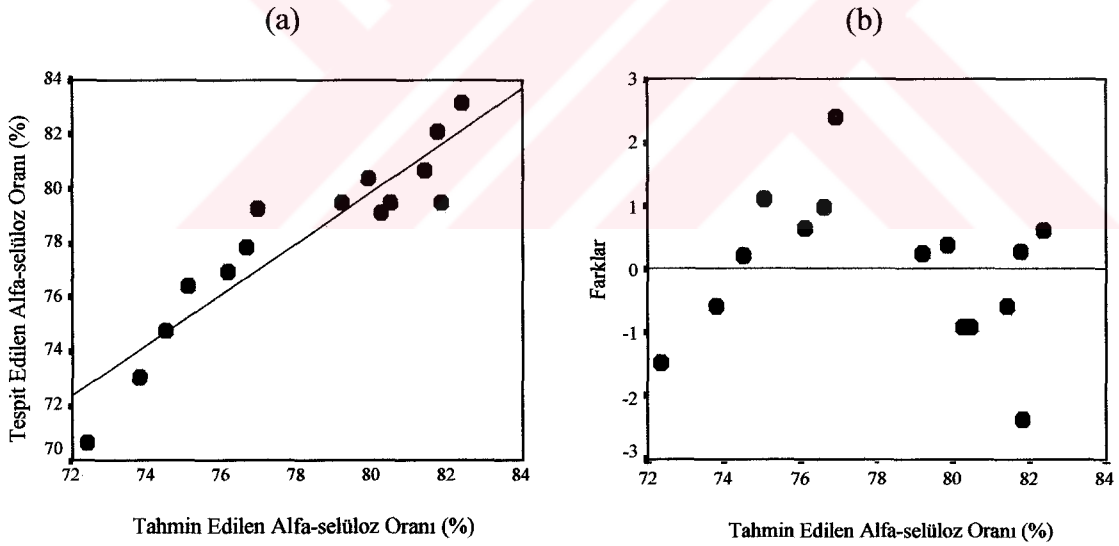
Şekil 44. CCD yöntemine göre holoselüloz oranının ölçülen ve bağımsız pişirme değişkenlerine bağlı olarak model 47 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki (a) ve hata terimleri dağılımı (b).



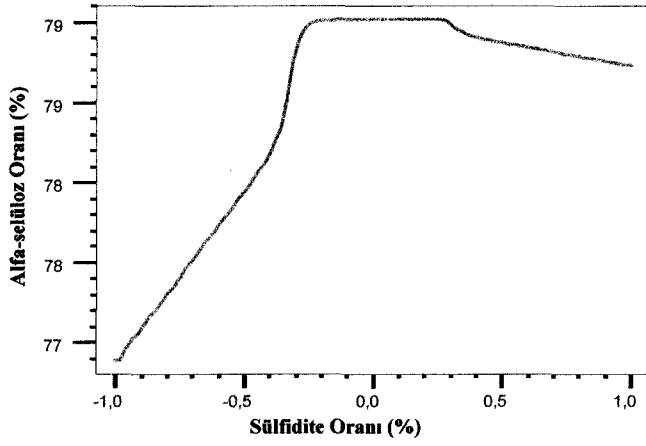
Şekil 45. CCD yöntemine göre elde edilen 47 no'lu eşitlik yardımıyla tahmin edilen holoselüloz içeriklerinin sülfidite oranına bağlı olarak değişimleri



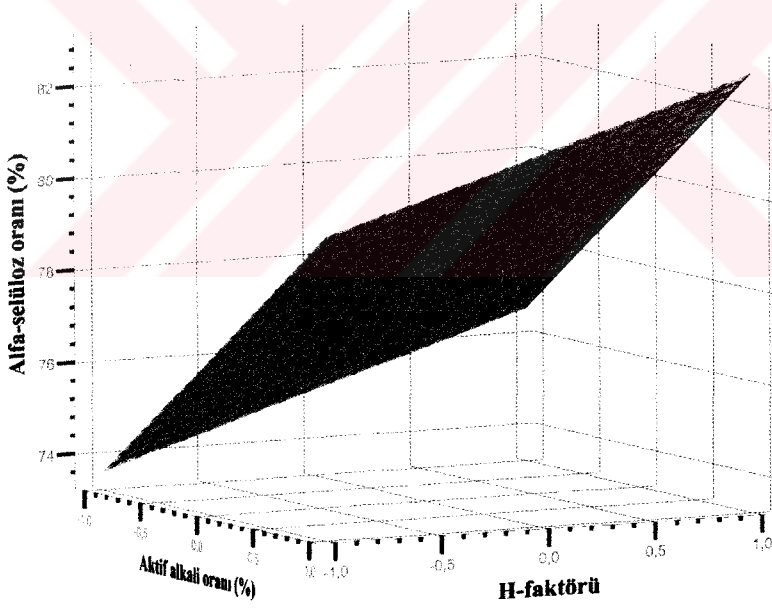
Şekil 46. CCD yöntemine göre elde edilen 47 no'lu eşitlik yardımıyla tahmin edilen holoselüloz içeriklerinin H-faktörü ve aktif alkali oranlarına bağlı olarak değişimleri



Şekil 47. CCD yöntemine göre alfa-selüloz oranının ölçülen ve bağımsız pişirme değişkenlerine bağlı olarak model 48 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki (a) ve hata terimleri dağılımı (b).



Şekil 48. CCD yöntemine göre elde edilen 48 no'lu eşitlik yardımıyla tahmin edilen α -selüloz içeriklerinin sülfidite oranına bağlı olarak değişimleri



Şekil 49. CCD yöntemine göre elde edilen 48 no'lu eşitlik yardımıyla tahmin edilen α -selüloz içeriklerinin H-faktörü ve aktif alkali oranlarına bağlı olarak değişimleri

3.5.1.1. CCD Yöntemine Göre Düzenlenmiş Pişirmelerden Elde Edilen Verilere İlişkin Regresyon Analizi Sonuçları İle Gerçek Deney Sonuçlarının Karşılaştırılması

Merkezi bütünleşik deneme düzenine (CCD) yöntemine göre düzenlenmiş 15 adet pişirme deneyi sonucunda elde edilen hamurlara ilişkin bazı kimyasal analiz sonuçlarına dayanarak yapılmış olan regresyon analizi sonucunda her bir bağımlı değişkene ait bir regresyon denklemi geliştirilmiştir. Elde edilen bu denklemlerin, faktöriyel deneme düzenine (FDD) göre 27 adet pişirmeden geriye kalan ve regresyon analizine girmemiş olan ve çift tekrarlı olarak yapılmış 12 adet kontrol pişirmeleri üzerinde tahmin yetenekleri test edilmiştir. Bu amaçla hamurun kappa no, viskozite, toplam verim, elenmiş verim, holoselüloz içeriği ve α -selüloz içeriklerinin geliştirilen eşitlikler yardımıyla hesaplanan değerleri ile deneysel işlem sonucunda bulunan değerleri arasındaki ilişki SPSS İstatistik Paket Programı'nda Eşleştirilmiş t-Testi (paired t-test) ile analiz edilmiş ve sonuçlar Tablo 28'de verilmiştir.

Tablo 28. CCD yöntemine göre 15 adet pişirmeden elde edilen sonuç değişkenlerine ait eşitliklerden elde edilen tahmini sonuçların, 12 adet kontrol değişkenleri yardımıyla bulunan deneysel sonuçlarla karşılaştırılması

	Ortalama	N	Std. Sapma	Std. Hata	Korelasyon katsayısı	t-istatistiği	Çift yanlı önem düzeyi
Ölçülen Viskozite	868,21	24	236,05	48,18	0,963	0,77	0,449
Hesaplanan Viskozite	858,20	24	224,44	45,81			
Ölçülen Kappa No	54,72	24	27,08	5,53	0,973	0,88	0,387
Hesaplanan Kappa No	53,60	24	26,15	5,34			
Ölçülen Toplam Verim	48,25	24	5,66	1,15	0,965	0,11	0,915
Hesaplanan Toplam Verim	48,21	24	6,07	1,24			
Ölçülen Elenmiş Verim	38,52	24	8,75	1,79	0,891	0,36	0,726
Hesaplanan Elenmiş Verim	38,22	24	9,01	1,84			
Ölçülen Holoselüloz Oranı	90,64	24	4,12	0,84	0,962	-0,86	0,401
Hesaplanan Holoselüloz Oranı	90,84	24	3,94	0,80			
Ölçülen α -selüloz Oranı	78,02	24	3,44	0,70	0,974	-1,10	0,281
Hesaplanan α -selüloz Oranı	78,21	24	3,07	0,63			

Tablo 28'de bağımlı değişkenlerin ölçülen ve regresyon denklemleri ile tahmin edilen değerlerinin kontrol deneyleri yardımıyla karşılaştırma sonuçları verilmiştir. Gerek ortalamalar, gerek standart sapmalar ve gerekse de standart hata değerlerine göre ölçülen

değerlerle hesaplanan değerler arasında çok küçük farklılıklar vardır. Her bir değişkenin hesaplanan ve ölçülen değerleri arasındaki farkların karşılaştırılması için kullanılan eşleştirilmiş t-testlerine ilişkin önem düzeylerinin tümü (Tablo 28 son sütun değerleri) seçilen önem düzeyinden ($\alpha= 0,05$) daha büyük olduklarından CCD yöntemine göre elde edilmiş olan regresyon denklemlerinin %95 güvenle uygulamada kullanılabilir oldukları sonucuna varılmıştır.

3.5.2. Farklı Pişirme Koşullarında ve Üç Farklı Dövme Kademesinden Elde Edilmiş Olan Deneme Kağıtlarının Bazı Fiziksel ve Optik Özelliklerine Ait Analiz Sonuçlarının Matematiksel Olarak Modellenmesi

Üç alt düzeyli üç faktör kullanarak elde ettiğimiz hamurlardan deneme kağıtları yaparken dördüncü bir faktör olarak da dövme miktarı göz önünde bulundurulmuştur. Bu şekilde üç alt düzeyli dört faktörün kullanılmasıyla faktöriyel deneme düzenine göre 81 adet deneme kağıdı üretilmesine karşın CCD yöntemindeki $N= 2k+2^k+1$ formülüne göre bu sayı 25'e indirilebilmektedir.

25 farklı ortama ait üretilen deneme kağıtlarının bazı fiziksel özelliklerine ilişkin test sonuçları Tablo 29'da verilmiştir. Bu tablodaki verilerle yapılan regresyon analizleri sonucunda geliştirilen ve bağımsız değişkenlerle (sülfidite, H-faktörü, aktif alkali oranı ve dövme miktarı) bağımlı sonuç değişkenleri (dövme derecesi, kopma uzunluğu, patlama indisi, yırtılma indisi ve gerilme) arasındaki ilişki aşağıdaki formüle göre ikinci derece polinomial eşitlikler şeklinde ifade edilmiş ve bu ilişkilere ait katsayılar, R^2 değerleri ve standart hatalar Tablo 30'da gösterilmiştir.

$$Z = a + b X_D + c X_S + d X_H + e X_A + f X_D^2 + g X_S^2 + h X_H^2 + i X_A^2 + j X_D X_S + k X_D X_H + l X_D X_A + m X_S X_H + n X_S X_A + o X_H X_A \quad (49)$$

Tablo 29. CCD yöntemine göre gerçekleştirilmiş pişirmelerden elde edilen deneme kağıtlarına ait fiziksel ve optik özellikler

Pişirme No	X _S	X _H	X _A	X _D	Dövme Dercesi (°SR)	Kopma Uzunluğu (m)	Patlama İndisi (k.pa.m ² /g)	Yırtılma İndisi (mN.m ² /g)	Gerilme (%)
1	-1	-1	-1	-1	11	2159	1,19	15,35	1,00
2	-1	-1	-1	1	21	5460	3,98	13,67	2,44
3	-1	-1	1	-1	11	1248	0,65	12,36	0,67
4	-1	-1	1	1	33	5760	3,77	13,47	2,33
5	-1	0	0	0	26	3956	2,56	10,95	1,60
6	-1	1	-1	-1	11	1252	0,54	11,88	0,68
7	-1	1	-1	1	22	5850	3,62	12,70	2,68
8	-1	1	1	-1	11	1116	0,45	10,40	1,05
9	-1	1	1	1	72	5405	2,10	5,86	1,77
10	0	-1	0	0	15	5189	3,06	14,50	2,19
11	0	0	-1	0	11	4965	3,24	15,26	2,34
12	0	0	0	-1	11	1469	0,55	13,21	0,91
13	0	0	0	0	15	5511	3,10	12,82	2,35
14	0	0	0	1	34	5880	3,42	10,07	2,14
15	0	0	1	0	27	4528	2,61	10,22	1,92
16	0	1	0	0	18	4931	2,72	10,53	1,97
17	1	-1	-1	-1	11	1008	0,34	9,44	0,42
18	1	-1	-1	1	15	5258	3,24	13,9	2,3
19	1	-1	1	-1	11	1571	0,65	14,91	0,92
20	1	-1	1	1	24	6063	4,14	12,78	2,37
21	1	0	0	0	14	5201	3,29	14,69	2,12
22	1	1	-1	-1	11	1354	0,63	7,08	0,76
23	1	1	-1	1	18	5951	3,81	13,3	2,51
24	1	1	1	-1	11	871	0,42	9,43	0,48
25	1	1	1	1	42	5161	2,76	9,26	2,14

X_S, X_H, X_A, X_D; Normalize edilmiş sülfidite, H-faktörü, aktif alkali oranı ve dövme miktarları

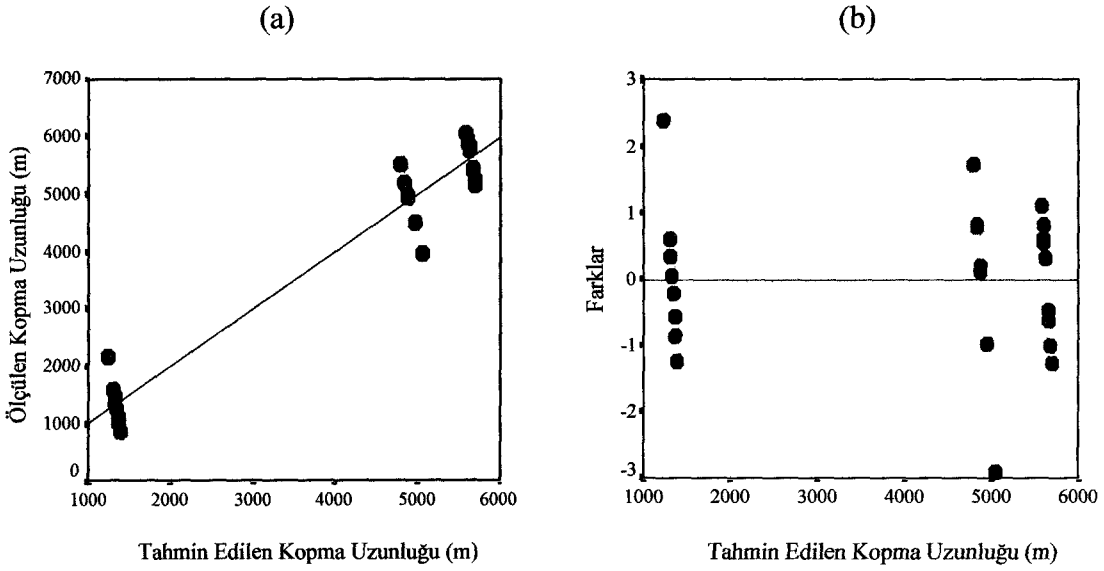
Bu başlık altında CCD yöntemine göre elde edilmiş eşitliklere ilişkin katsayıların yer aldığı Tablo 30 ile bu değerlerin faktöriyel deneme düzenine göre elde edilmiş sonuçlarının bulunduğu Tablo 24'ün karşılaştırılması ile her iki yöntemin birbirlerine göre olumlu ve olumsuz özellikleri değerlendirilecektir.

Tablo 30 incelendiğinde CCD yöntemi ile elde edilen kağıtların fiziksel özelliklerine ilişkin regresyon denklemlerinin çok sade oldukları ve yırtılma indisi dışındaki diğer özellikler üzerine birinci derecede, kağıt hamurlarına uygulanan dövme devir sayısının etkili olduğu göze çarpmaktadır.

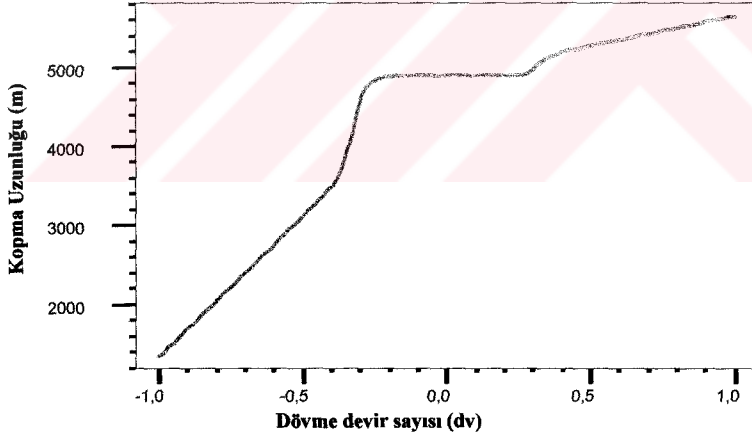
Tablo30. CCD metoduna göre düzenlenmiş plana göre elde edilen deneme kağıtlarına ait bazı fiziksel test sonuçlarının bağımsız pişirme değişkenleri ile aralarındaki ilişkileri gösteren eşitliklere ait katsayılar, standart hata ve R^2 değerleri

Eşitliklere ait katsayılar, standart hata ve R^2 değerleri	Eşitlikler				
	KU (50)	PI (51)	YI (52)	GR (53)	SR (54)
a	4897,29	2,94	11,922	2,07	20,24
b	2152,22	1,412	-	0,766	10,111
c	-	-	-	-	-
d	-	-0,221	-1,663	-	-
e	-	-	-	-	6,167
f	-1406,4	-0,926	-	-0,538	-
g	-	-	-	-	-
h	-	-	-	-	-
i	-	-	-	-	-
j	-	-	-	-	-
k	-	-	-	-	-
l	-	-	-	-	5,938
m	-	-	-	-	-
n	-	-	-	-	-
o	-	-0,208	-	-	-
Standart Hata	403,07	0,38	2,11	0,2491	8,45
R^2	0,963	0,937	0,326	0,898	0,673
Düzeltilmiş R^2	0,960	0,924	0,297	0,889	0,627

Kopma uzunluğuna ilişkin 50 no'lu model ile $R^2=0,96$ ve 389,4 standart hata ile tahmin yapabiliyorken deneme sayısının 81'den 25'e indirilmesi esasına dayanan CCD yöntemi ile elde edilen kopma uzunluğu eşitliğinin R^2 değerinde %0,3 birimlik bir artış gerçekleşmiş, bunun yanında standart hata değeri de 403,07'ye yükselmiştir. Regresyona giren değişkenlerin normal dağılım gösterdikleri ve hata terimleri ortalamalarının ise sıfır olduğu Şekil 50'deki grafikten görülmektedir. Model 50 yardımıyla tahmin edilen kopma uzunluğu değerleri ile dövme devir sayısı arasındaki ilişki Şekil 51'de gösterilmiştir. Buna göre dövme devir sayısı arttıkça kopma uzunluğu da artış göstermektedir. Bu veriler ışığında kopma uzunluğu açısından CCD yönteminin daha avantajlı olduğunu söylemek mümkündür.



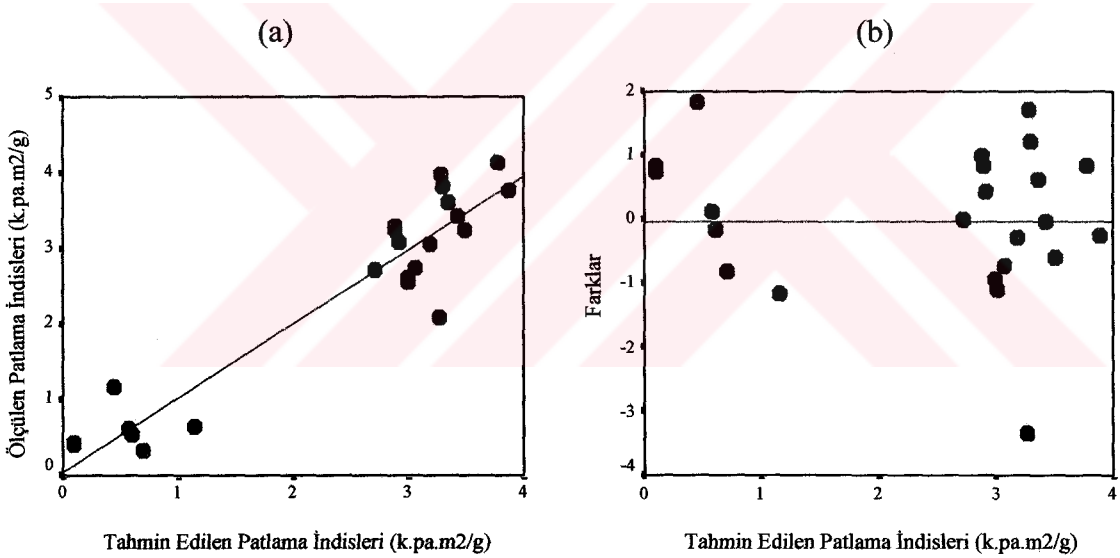
Şekil 50. CCD yöntemine göre kopma uzunluğunun ölçülen ve bağımsız pişirme değişkenlerine bağlı olarak model 50 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki (a) ve hata terimleri dağılımı (b).



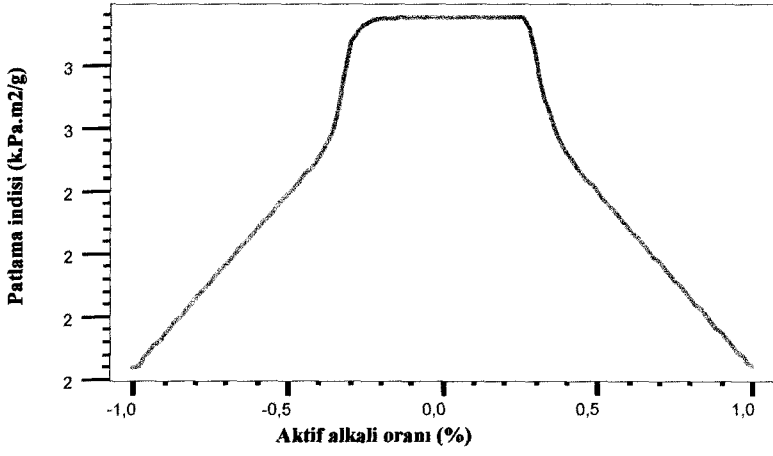
Şekil 51. CCD yöntemine göre elde edilen 50 no'lu eşitlik yardımıyla tahmin edilen kopma uzunluklarının dövme devir sayısına bağlı olarak değişimleri

Patlama indisleri açısından FDD yöntemi ile elde edilen 38 no'lu eşitlik, patlama indislerindeki değişimin % 95,2'sini 0,285 standart hata ile tahmin ederken CCD yöntemi ile elde edilen 51 no'lu eşitlik ise korelasyon katsayısında % 1,5'lik bir azalma ile %93,7 sini 0,38'lik standart hata ile tahmin edebilmektedir. Model 51 ile tahmin edilen patlama

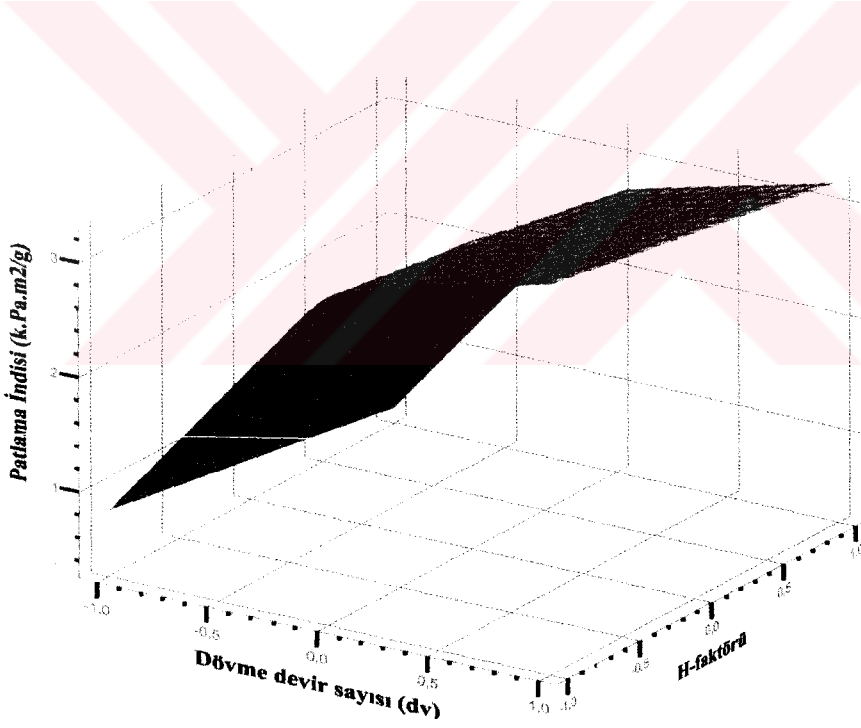
indisi değerlerinin dövme devir sayısı, H-faktörü ve aktif alkali oranlarına bağlı olarak değişimleri Şekil 53 ve Şekil 54'te gösterilmiştir. Pişirmelerde kullanılan aktif alkali miktarı ile patlama indisi arasındaki ilişkiye bakıldığında, bütün deneysel sonuçlar göz önünde bulundurularak çizilen Şekil 17'de alkali oranının artmasına bağlı olarak patlama indisi düşerken, Şekil 53'te alkali yükü minimumdan orta seviyeye yükselirken patlama indisinin arttığı görülmektedir. Dövme devir sayısı ve H-faktörüne bağlı olarak patlama indislerinin değişimi Şekil 17 ile paralellik göstermektedir. Regresyona giren değişkenlerin normal bir dağılım gösterdikleri ve hata terimleri ortalamalarının patlama indisleri için sıfır olduğu Şekil 52'de görülmektedir. Bu değerlendirmelere göre CCD yönteminin patlama indisi açısından standart hata değerinde hiçte küçümsenemeyecek derecede bir artışa neden olmasına karşın (yaklaşık %40) deney maliyetleri ve zaman kayıpları göz önünde bulundurulduğunda pratikte kullanılabilir olduğunu söylemek mümkündür.



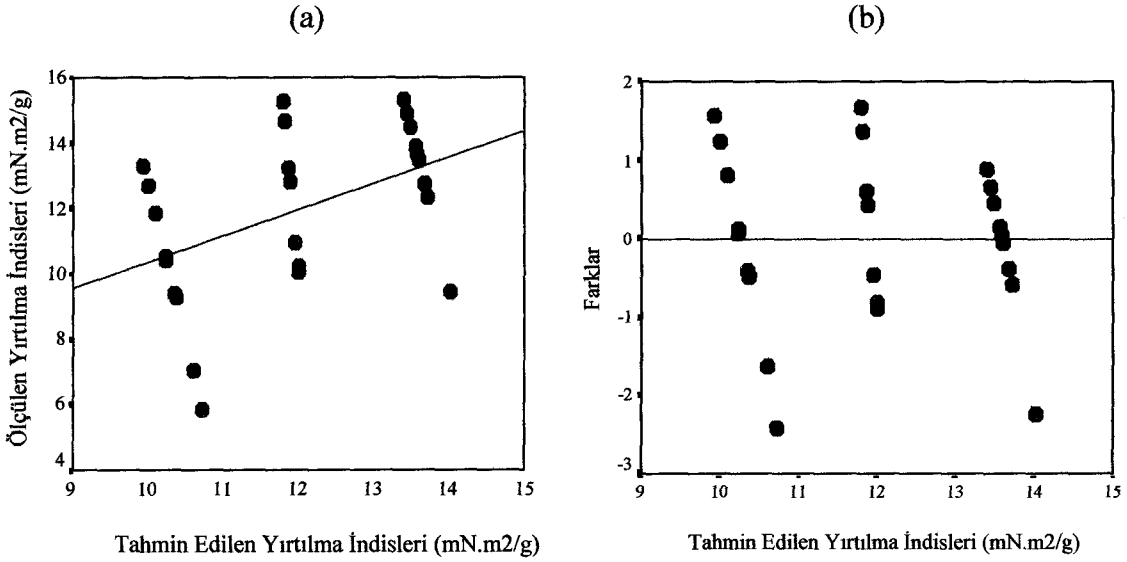
Şekil 52. CCD yöntemine göre patlama indisinin ölçülen ve bağımsız pişirme değişkenlerine bağlı olarak model 51 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki (a) ve hata terimleri dağılımı (b).



Şekil 53. CCD yöntemine göre elde edilen 51 no'lu eşitlik yardımıyla tahmin edilen patlama indislerinin aktif alkali oranına bağlı olarak değişimleri



Şekil 54. CCD yöntemine göre elde edilen 51 no'lu eşitlik yardımıyla tahmin edilen patlama indislerinin dövme devir sayısı ve H-faktörüne bağlı olarak değişimleri

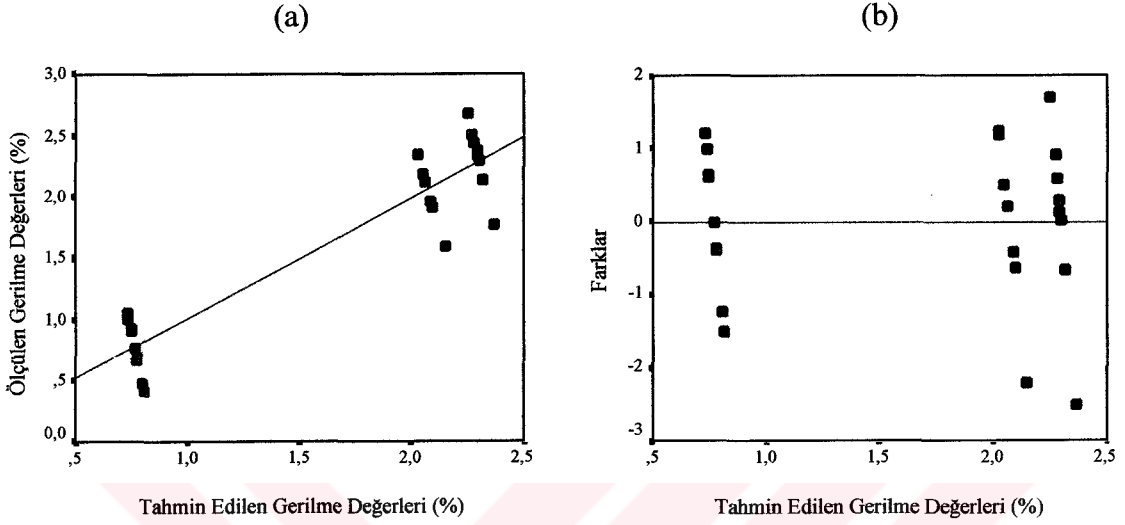


Şekil 55. CCD yöntemine göre yırtılma indisinin ölçülen ve bağımsız pişirme değişkenlerine bağlı olarak model 52 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki (a) ve hata terimleri dağılımı (b)

Deneme kağıtlarının elde edilmesi sırasında özellikle yırtılma direnci üzerine kontrol altında tutulamayan değişkenlerin etkilerinin fazla olmasından dolayı, gerek FDD ve gerekse de CCD yöntemleri ile elde edilmiş olan 39 ve 52 no'lu eşitliklerin belirtme katsayıları sırasıyla 0,384 ve 0,326 gibi düşük değerler çıkmıştır. Bunlara paralel olarak standart hata değerleri ise 1,96 ve 2,11 olarak hesaplanmıştır. Böylece, bağımsız değişkenlerin yırtılma indisindeki değişimin FDD'de %38,4, CCD'de ise ancak %32,6'sının açıklanabildiği, geriye kalan %61,6 ve %67,4 açıklanamayan varyasyonun ise, deneyde kontrol altına alınamayan etmenler ile bağımsız değişkenlerin yırtılma indisi ile daha karmaşık bir ilişki göstermesinden kaynaklanabilir. Buna göre yırtılma indisi için elde edilmiş olan eşitliklerin söz konusu değişkenin yaklaşık %70 oranındaki değişimini temsil etmediği söylenebilir.

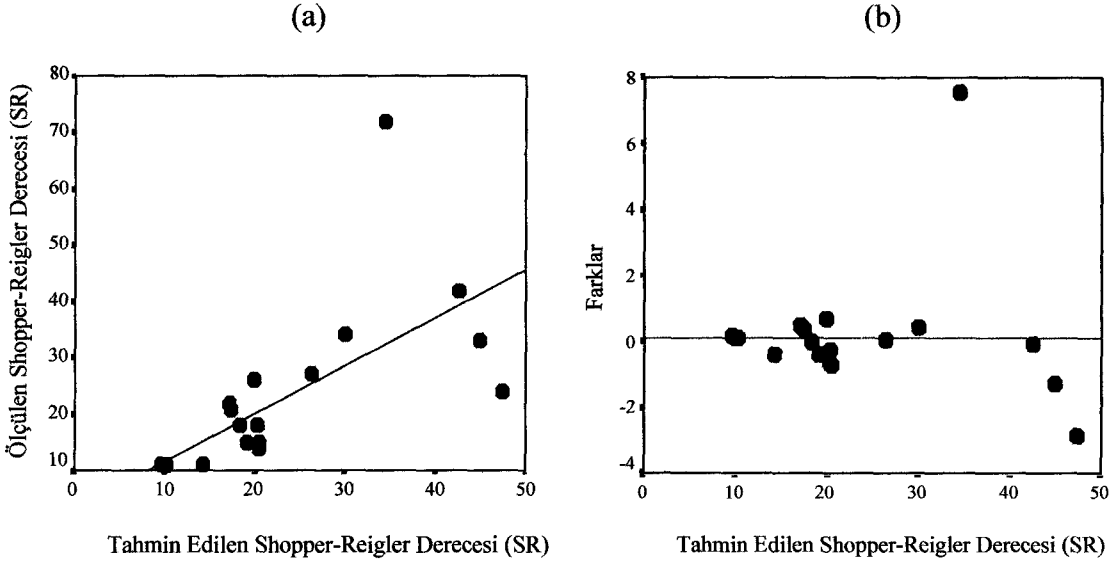
FDD yöntemine göre gerilme yüzdesinin tahmin edilebilmesi için geliştirilen 40 no'lu regresyon denklemi $R^2=0,906$ ve 0,211 standart hata ile ve bütün bağımsız değişkenlerin modele girmesiyle tahmin yapabilirken, daha sade ve uygulanabilirliği kolay olan ve CCD yöntemi ile elde edilen 53 no'lu eşitlik $R^2=0,898$ ve 0,25 standart hata ile çalışmaktadır. 81 yerine 25 adet deneysel verinin kullanılması belirtme katsayısı R^2 'de yalnızca 0,8'lik bir azalma ve standart hata değerinde ise 0,04 oranında bir artma meydana getirmektedir. Gerilme değerlerinin 53 no'lu eşitlik yardımıyla tahmin edilen değerleri ile

gerçek değerler arasındaki ilişki ve hata terimleri dağılımı Şekil 56'da gösterilmiştir. Maliyetler ve zaman kayıpları göz önünde bulundurulduğunda Gerilme yüzdelерinin tahmini açısından CCD yönteminin daha avantajlı sonuçlar verdiği söylenebilir.

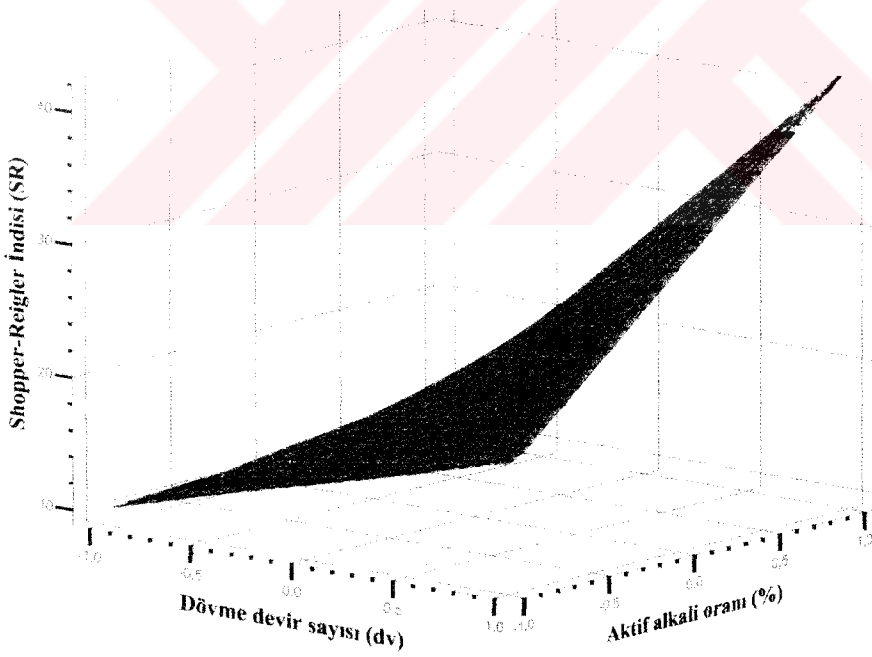


Şekil 56. CCD yöntemine göre gerilme yüzdesinin ölçülen ve bağımsız pişirme değişkenlerine bağlı olarak model 53 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki (a) ve hata terimleri dağılımı (b).

Pişirmeler sonunda elde edilen hamurların üç farklı dövme kademesinde dövüldükten sonraki Shopper-Reigler serbestlik derecesi verilerine bağlı olarak FDD yöntemi ile geliştirilen 42 no'lu matematiksel eşitlik $^{\circ}\text{SR}$ değerindeki değişimin %84,5'ini 5,87 standart hata ile tahmin edebiliyorken, CDD yöntemi ile geliştirilmiş olan 54 no'lu model ise bu değişimin %67,3'ünü 8,45'lik standart hata ile yani belirtme katsayısındaki 0,172'lik bir azalma ve standart hatada ise 2,58 birimlik bir artış ile tahmin edebilmektedir. Regresyona giren değişkenlerin normal bir dağılım gösterdikleri ve hata terimleri ortalamalarının ise sıfır olduğu Şekil 57'de görülmektedir. 54 no'lu eşitliği etkileyen bağımsız değişkenlerden dövme devir sayısı ve aktif alkali oranına bağlı olarak $^{\circ}\text{SR}$ değerindeki artışın oranı Şekil 58'de görülmektedir.



Şekil 57. CCD yöntemine göre hamurun serbestlik derecesinin ölçülen ve bağımsız pişirme değişkenlerine bağlı olarak model 54 ile tahmin edilen değerleri arasındaki ilişki (a) ve hata terimleri dağılımı (b).



Şekil 58. CCD yöntemine göre elde edilen 54 no'lu eşitlik yardımıyla tahmin edilen °SR değerinin dövme devir sayısı ve aktif alkali oranına bağlı olarak değişimleri

3.5.2.1. CCD Yöntemine Göre Düzenlenmiş Pişirmelerden Elde Edilen Kağıtların Fiziksel Özelliklerine İlişkin Regresyon Analizi Sonuçları İle Gerçek Deney Sonuçlarının Karşılaştırılması

27 farklı ortamda çift tekrarlı olarak yapılmış olan kağıt hamurlarından üç farklı dövme kademesinde elde edilen 81 denemeden, merkezi bütünleşik deneme düzenine (CCD) göre 25 adet deney seçilmiştir. Sonuçta elde edilen deneme kağıtlarının bazı fiziksel özelliklerine dayanarak yapılmış olan regresyon analizi sonucunda, her bir sonuç değişkenine ilişkin birer regresyon denklemi elde edilmiştir. Elde edilen bu eşitliklerin faktöriyel deneme düzenine (FDD) göre 81 adet deneyden geriye kalan ve regresyon analizine girmemiş olan ve çift tekrarlı olarak düzenlenmiş 56 adet kontrol deneyleri üzerinde tahmin yetenekleri test edilmiştir. Bu amaçla, kağıt hamurlarının Shopper-Reigler serbestlik dereceleri, kağıtlara ait kopma uzunluğu, patlama indisi, yırtılma indisi ve gerilme değerlerinin, geliştirilen eşitlikler yardımıyla hesaplanan değerleri ile deneysel işlem sonucunda bulunan gerçek değerleri arasındaki ilişki SPSS istatistik paket programında eşleştirilmiş t-Testi uygulanarak ortaya konulmuş ve sonuçlar Tablo 31’de toplu olarak gösterilmiştir.

Tablo 31. CCD yöntemine göre 25 adet pişirmeden elde edilen kağıtların sonuç değişkenlerine ait eşitliklerden elde edilen tahmini sonuçların, 56 adet kontrol değişkenleri yardımıyla bulunan deneysel sonuçlarla karşılaştırılması

	Ortalama	N	Std. sapma	Std. hata	Korelasyon katsayısı	t-istatistiği	Çift yanlı önem düzeyi
Ölçülen °SR Derecesi	21,21	112	15,12	1,43	0,828	1,171	0,244
Tahmin Edil. °SR Derecesi	20,24	112	10,18	0,96			
Ölçülen Kopma Uzunluğu	3858,52	112	1897,36	179,28	0,972	-3,222	0,002
Tahmin Edil. Kopma Uzn.	3993,18	112	1860,86	175,83			
Ölçülen Patlama İndisi	2,23	112	1,28	0,12	0,953	-3,238	0,002
Tahmin Edil. Patlama İnd.	2,34	112	1,24	0,12			
Ölçülen Yırtılma İndisi	11,97	112	2,45	0,23	0,400	0,200	0,842
Tahmin Edil. Yırtılma İnd.	11,92	112	1,33	0,13			
Ölçülen Gerilme	1,66	112	0,65	0,061	0,923	-2,784	0,006
Tahmin Edil. Gerilme	1,72	112	0,67	0,063			

Tablo 31’de bağımlı sonuç değişkenlerinin ölçülen ve matematiksel eşitlikler yardımıyla tahmin edilen değerlerinin kontrol deneyleri yardımıyla karşılaştırma sonuçları verilmiştir. Grup ortalamalarına, standart sapmalara ve standart hata değerlerine baktığımızda ikili grupların birbirine yakın değerler verdikleri göze çarpmakla birlikte, elde edilen modellerin uygulanabilirlikleri açısından birinci derecede değerlendirilmesi gereken önem düzeyleri incelendiğinde, kopma uzunluğu, patlama indisi ve gerilme değerleri için geliştirilen modellerin ($P>0,05$) için uygulanabilir olmadığı, °SR derecesi ve yırtılma indisi tahmini için geliştirilen modellerin ise pratikte kullanılabilir oldukları görülmektedir.

Merkezi bütünleşik deneme düzeni (CCD) kullanılarak düzenlenmiş deney planlarına göre yapılan denemeler sonucunda elde edilen kağıt hamurlarına ait verim ve bazı kimyasal analiz sonuçları ile bu hamurlardan elde edilen deneme kağıtlarına ait °SR derecesi ve bir takım fiziksel analiz değerlerinin bağımsız değişkenlerle gösterdikleri istatistiksel ilişkiler Tablo 27 ve Tablo 30’da verilmiştir. Her bir deney için kullanılan bağımsız değişkenlerin regresyon denklemleri yardımıyla tahmin edilen sonuç değerleri ve bu sonuçların gerçek ölçüm değerlerinden gösterdikleri sapma yüzdeleri Ek Tablo 3 ve Ek Tablo 4’te gösterilmiştir. Regresyon denklemleri ile elde edilen tahmin değerleri içerisinde, hamurlara ait toplam verim, elenmiş verim, kapa numarası, viskozite, holoselüloz oranı ve α -selüloz oranı ile bu hamurların dövülmesi sonucunda ölçülen Shopper-Reigler serbestlik derecesi değeri ve elde edilen test kağıtlarının kopma uzunluğu, patlama indisi, yırtılma indisi, gerilme ve parlaklık değerlerinin pratik kullanım açısından optimum olarak değerlendirilen ve genelde maksimum değerlerini ifade eden (kapa no dışındaki) sonuçlar belirlenmiş ve bu sonuçları etkileyen bağımsız değişken değerleri Tablo 32’de gösterilmiştir. Ayrıca, Tablo 32’de her bir bağımlı (sonuç) değişkenin optimum değerini etkileyen bağımsız değişkenin kullanılan maksimum ve minimum değerleri arasında bağımlı değişkende meydana gelen değişimler de yüzde olarak ifade edilmiştir.

Tablo 32’de matematiksel eşitlikler yardımıyla elde edilen tahmin değerlerinin gerçek değerlerden gösterdikleri maksimum sapmalar incelendiğinde genel olarak FDD yöntemindeki sapmalara göre biraz daha yüksek değerler elde edilmiştir. Bunu nedeni ise aynı eşitlikleri daha az sayıda deney kullanarak elde etmeye çalışmak olarak açıklayabiliriz.

Tablo 32. CCD deneme düzenine göre bağımlı sonuç değişkenlerinin bağımsız pişirme değişkenlerine bağlı olarak hesaplandığı matematiksel eşitliklerden elde edilen bulgulara ait optimum değerler ve bağımsız değişkenlerdeki maksimum değişimin bağımlı değişkenler üzerinde meydana getirdiği değişimler.

Bağımlı değişkenler	Modellerden tahmin edilen bağımlı değişkenlerin deneysel bulgulardan gösterdikleri maksimum sapma	Optimum (maksimum) değeri	Bağımlı değişkenlerin optimum değer gösterdikleri durumdaki bağımsız değişken değerleri				Bağımsız değişkenlerin en düşük değerinden en yüksek değerine değiştirilmesi durumunda (-1'den +1'e), bağımlı değişkenlerin optimum değerlerinde meydana gelen maksimum değişim			
			S	H	A	D	S	H	A	D
Kappa numarası	31	14,8 (min.)	+1	+1	+1	*	11,4 (%77,02)	26,8 (181,08)	53,9 (% 364,19)	*
Viskozite	37	1233 cm ³ /g	+1	-1	-1	*	196 (%15,9)	89 (%7,22)	286 (%23,2)	*
Toplam verim	10	%58,9	-	-1	-1	*	-	%7 (%11,88)	%12,2 (%20,71)	*
Elenmiş verim	672	%49,6	-	-1	+1	*	-	%13,6 (%29,42)	%28,9 (%58,27)	*
Holoseltloz içeriği	2	%96,5	+1	+1	+1	*	%1,5 (%1,55)	%4 (%4,15)	%8,2 (%8,49)	*
α -seltloz içeriği	2	%82,9	+1	0	+1	*	%1,9 (%2,29)	%2,9 (%3,5)	%6,3 (%7,6)	*
Kopma Uzunluğu	55	5643 m.	-	-	-	+1	-	-	-	4304 m (%76,27)
Patlama İndisi	105	3,86 k.Pa.m ² /g	-	-1	+1	+1	-	0,86 k.Pa.m ² /g (%22,28)	0,42 k.Pa.m ² /g (%10,88)	2,83 k.Pa.m ² /g (%73,32)
Yırtılma İndisi	79	13,58 mN.m ² /g	-	-1	-	-	-	13,32 mN.m ² /g (%24,45)	-	-
Gerilme	132	%2,30	-	-	-	+1	-	-	-	%1,53 (%66,53)
°SR derecesi	103	42 °SR	-	-	+1	+1	-	-	24 °SR (%57,14)	32 °SR (%76,19)

Pişirmeler sonucunda elde edilen hamurların optimum kimyasal özellikleri üzerine yüksek sülfidite oranı (%45) kullanımının etkili olduğu görölmektedir. Gerek viskozite ve gerekse de verim değerleri için optimum sonuçlar düşük H-faktörü kullanımı ile elde edilmiştir. Ayrıca, kappa numarası, elenmiş verim, holoselüloz içeriği ve alfa-selüloz içeriği açısından en uygun sonuçlar yüksek alkali yükü (%22) kullanımında sağlanmıştır. FDD yöntemi kullanılarak elde edilmiş eşitliklere ilişkin Tablo 25'deki sonuçlarla paralellik oluşturacak şekilde kağıtların fiziksel direnç değerlerindeki artışın, yırtılma direnci dışında, dövme devir sayısının maksimum değeri (600 dv.) için optimum sonuca ulaştığı gözlemlenmektedir. Bunun yanında patlama indisi ve °SR derecesi üzerine en yüksek alkali oranı (%22) etkili iken patlama indisi ve yırtılma indisinin maksimum sonucu üzerine minimum H-faktörü (800) kullanımının daha uygun olduğu görölmektedir.

Deneyselerde üç alt düzeyde kullanılmış olan faktörlerin uygulanan en yüksek ve en düşük değerlerinin optimum sonuç değışkenleri üzerine ne seviyede bir sapma etkisi gösterdiği yüzde olarak hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 32'ye yansıtılmıştır. Örneğin viskozite oranı üzerine, sülfidite oranının %15 kullanılması ile %45 oranında kullanılması arasındaki fark $196 \text{ cm}^3/\text{g}$ olmakta ve bu oran ise optimum viskozite değerinden %15,9'luk bir sapma olarak ifade edilmektedir. Viskozite üzerine en yüksek etkiyi aktif alkali oranı yapmaktadır. Alkali yükünün %14 ile %22 oranlarında kullanımları durumunda optimum viskozite değerinde %23,2 oranında bir sapma gözlemlenmektedir.

Tablo 25'te FDD yöntemi ile elde edilmiş eşitliklere ait verilerden kağıt hamurlarından optimum holoselüloz ve alfa-selüloz içerikleri elde etmede kullanılan sülfidite oranındaki değışim, optimum değerden çok büyük bir sapma göstermemesine karşın, Tablo 32'deki CCD verileri incelendiğinde bu sapma miktarının holoselüloz oranı için %1,55 ve alfa-selüloz oranı için ise %2,29 olduğu görölmektedir. Diğer bir ifade ile, CCD ile sülfidite oranının, hamurların holoselüloz ve alfa-selüloz içerikleri üzerine etkisinin daha iyi belirlendiği anlaşılmaktadır fazla olduğu görölmektedir.

3.6. Bu Çalışma Kapsamında Elde Edilen Eşitlikler ile Literatürde Geçen Bazı Deneysel Modellerin Karşılaştırılması

Pişirme deneyleri sonucunda FDD yöntemi kullanılarak elde edilen regresyon eşitliklerinin daha önce yapılmış olan bazı deneysel modellerle hangi düzeyde bir ilişki ya da farklılık gösterdiğini araştırmak için öncelikle SPSS istatistik paket programında

doğrusal olmayan regresyon analizi yardımıyla literatürde geçen eşitliklerin sabit katsayıları belirlenmiş ve Tablo 33'te verilmiştir. Bu şekilde elde edilen denklemler yardımıyla tahmin edilen bağımlı değişken değerleri ile FDD yöntemi kullanılarak deneysel verilerden elde edilmiş regresyon eşitlikleri yardımıyla tahmin edilen bağımlı değişken değerleri eşleştirilmiş t-testi yardımıyla karşılaştırılmış ve daha önceden farklı çalışmalar sonucu elde edilmiş olan denklemlerin pratikte kullanılabilirlikleri ortaya konulmuştur. Böylelikle aynı zamanda bir iğne yapraklı ağaç türü de olan karaçam için, daha önceden farklı iğne yapraklı türler için geliştirilmiş olan modellerin tahmin etme güçleri de test edilmiştir. Ayrıca bir düzeye kadar analizler sonucunda elde edilen bulguların literatür verileri ile olan tutarlılık düzeyleri de anlaşılmaktadır.

Tablo 33. Karaçam odunlarından kraft yöntemi ile elde edilen kağıt hamurlarına ait kapa numarası, toplam verim ve kalıntı lignin değerlerinin daha önceden elde edilmiş matematiksel modellerle karşılaştırılması sonucu bulunan katsayı ve R^2 değerleri

Katsayılar	Modeller							
	Model A	Model B	Model C	Model D	Model E	Model F	Model G	Model H
a	246,6	244	91,7	91,98	2129,59	6921,3	38,3	93888,5
b	10	15	3,31	2,45	-82,04			
c					52,58			
d					-0,49			
n	0,63	0,51	0,52	0,6				
x							-6,95	23114,9
y							2,24	-1,97
z							0,41	
R^2	0,89	0,71	0,77	0,86	0,95	0,69	0,91	0,92

Burada; KN: Kappa numarası, TV: Toplam verim, H: H-faktörü, A: Aktif alkali oranı, E: Etkili alkali oranı, Ç: çözelti/yonga oranı, S: sülfidite oranı

Model A [66]: $KN = a - b.[\text{Log}10(H).A^n]$

Model B [66]: $KN = a - b.[\text{Log}10(H).E^n]$

Model C [66]: $TV = a - b.[\text{Log}10(H).A^n]$

Model D [66]: $TV = a - b.[\text{Log}10(H).A^n]$

Model E [68]: $TV = 10^{**} \left[\frac{a-b.(E.\text{Log}10(S))/\text{Log}10(E)}{H} + \frac{[c+d.\text{Log}10(S)]}{\text{Log}10(E)} \right]$

Model F [69]: $KN = \frac{[a.(Ç^{0,136})]}{[(A^{1,171}).(H^{0,175})]}$

$$\text{Model G [69]: } KN = [a.(Ç^x)] / [(A^y).(H^z)]$$

$$\text{Model H [68]: } KN = [a-(x.Log10(H))] * [E.Log10(S)]^y$$

Tablo 34. FDD yöntemi ile elde edilen 31 ve 33 no'lu eşitlikler yardımı ile tahmin edilen bağımlı değişken değerlerinin Tablo 33'te katsayıları belirlenen modellerden elde edilen sonuçlarla karşılaştırılması

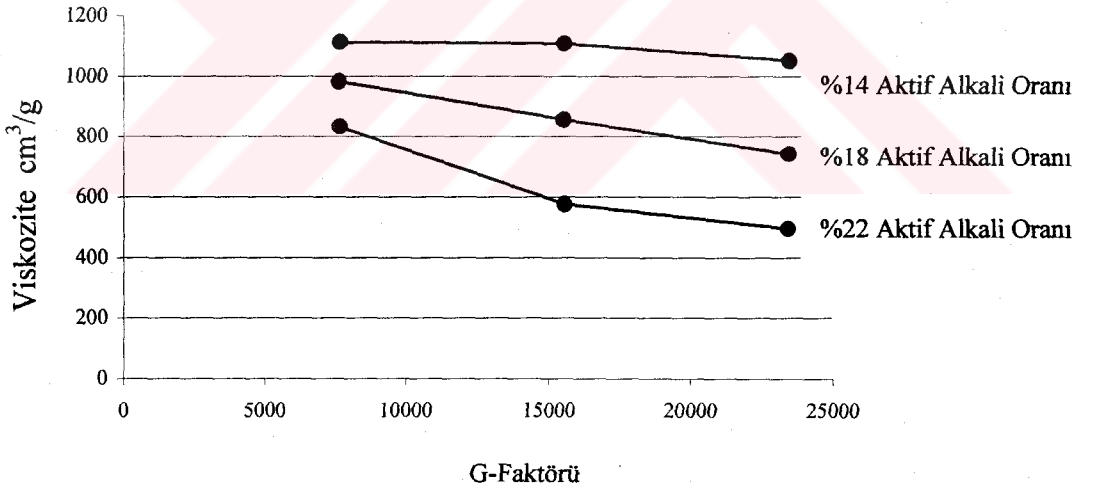
Çiftler	Ortalama	N	Std. sapma	Std. hata	Korelasyon katsayısı	t-istatistiği	Çift yanlı önem düzeyi
Model 31 ile tahmin edilen KN	54,07	54	26,73	3,64	0,951	1,84	0,071
Model A ile tahmin edilen KN	51,99	54	25,78	3,50			
Model 31 ile tahmin edilen KN	54,07	54	26,73	3,64	0,851	-0,89	0,929
Model B ile tahmin edilen KN	54,24	54	22,69	3,09			
Model 33 ile tahmin edilen TV	48,23	54	5,85	0,80	0,954	14,07	0,000
Model C ile tahmin edilen TV	44,84	54	5,39	0,73			
Model 33 ile tahmin edilen TV	48,23	54	5,85	0,80	0,903	-12,10	0,000
Model D ile tahmin edilen TV	52,35	54	5,35	0,73			
Model 33 ile tahmin edilen TV	48,23	54	5,85	0,80	0,946	-0,10	0,918
Model E ile tahmin edilen TV	48,25	54	5,55	0,76			
Model 31 ile tahmin edilen KN	54,07	54	26,73	3,64	0,958	-1,44	0,155
Model F ile tahmin edilen KN	56,90	54	13,37	1,82			
Model 31 ile tahmin edilen KN	54,07	54	26,73	3,64	0,957	1,46	0,150
Model G ile tahmin edilen KN	52,51	54	24,39	3,32			
Model 31 ile tahmin edilen KN	54,07	54	26,73	3,64	0,967	-0,31	0,975
Model H ile tahmin edilen KN	54,10	54	25,20	3,43			

Literatürde geçen bazı deneysel modellere ait sabit katsayı değerleri, bu çalışma sonucunda elde edilen bir kısım verilerin kullanılması ile tekrar hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 33'te sunulmuştur. Tablo 33'te oluşturulan yeni eşitlikler yardımıyla tahmin edilen sonuç değişkenleri ile FDD yöntemi ile elde edilen regresyon denklemleri sonucu tahmin edilen bağımlı değişkenler eşleştirilmiş t-testi ile karşılaştırılmış ve sonuçlar Tablo 34'te gösterilmiştir. Tablo 34 incelendiğinde, gerek bu çalışmada FDD yöntemi ile elde edilen eşitlikler ve gerekse de sabit terimleri bu çalışma verilerine göre belirlenmiş literatürde geçen bazı eşitlikler kullanılarak yapılan tahminler değerlendirildiğinde, ortalama, standart sapma ve standart hata değerleri açısından aralarında çok büyük farklılıklar olmamasına karşın, her iki tahmin değerleri arasındaki farkların karşılaştırılması için kullanılan eşleştirilmiş t-testlerine ilişkin önem düzeylerinin büyük çoğunluğu (Tablo 34 son sütun

değerleri), seçilen önem düzeyinden (0,05) daha büyük olduklarından, literatürden elde edilen modeller, bu çalışma sonucunda elde edilen eşitliklerin pratikte kullanılabilirlikleri oranında %95 güvenle uygulamada kullanılabilirler. Ancak Model C ve Model D kullanılarak elde edilmiş olan tahmini toplam verim değerleri ile bu çalışma ile elde edilmiş olan 33 no'lu eşitlik yardımı ile tahmin edilen değerler arasındaki çift yanlı önem düzeyleri ($P>0.05$) %95 güven sınırından düşük olduğu için, aynı değişkenlerin kullanılması halinde, pratikte kullanılabilir olmadıkları sonucuna varılmıştır.

3.7. G-Faktörü

Pişirme deneyleri sırasında her 10 dakika ara ile yapılan sıcaklık ölçümleri sonucunda elde edilen değerlerle pişirme süresi arasındaki ilişkiye bağlı olarak hesaplanan G-faktörü değerleri sırasıyla Tablo 8'de verilmiştir. G-faktörü değerlerinin aktif alkali yüküne bağlı olarak viskozite ile aralarındaki ilişki Şekil 59'da gösterilmiştir.



Şekil 59. G-faktörü ve başlangıç aktif alkali oranına bağlı olarak viskozite değerlerindeki değişim

Şekil 59'da görüldüğü gibi kullanılan her bir alkali düzeyi için G-faktörüne bağlı olarak viskozite değerlerinde, literatür verileri ile de uyumlu bir şekilde yumuşak bir azalma gözlemlenmektedir. Pişirme sıcaklıkları göz ardı edildiğinde aynı alkali yükünde yapılan bütün pişirmeler aynı G-faktörü eğrisi üzerine düşmektedir (53). Normal olarak

eşit şartlar altında sabit G-faktörü değeri için yapılan pişirmeler, eşit viskozite değerini verirler. Verilen sabit bir alkali yükü veya konsantrasyonunda G-faktörü ile viskozite arasındaki ilişkiden değişen pişirme süresi ve sıcaklığına bağlı olarak hamur viskozitesi önceden tahmin edilebilir. Çünkü viskozite kaybı delignifikasyondan daha yüksek bir aktivasyon enerjisine sahiptir. Yüksek pişirme sıcaklığı ise belirli bir lignin seviyesi için daha düşük bir hamur viskozitesine sebep olmaktadır.



4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Ülkemizde hammadde açısından önemli bir potansiyele sahip olan Karaçam yongalarının kağıt hamuru üretimi açısından değerlendirilme olanaklarını ortaya koymak amacıyla öncelikle lif morfolojisine ait ölçümler yapılmış ve daha sonra odunun kimyasal yapısı incelenmiştir. Liflerin morfolojik özellikler bakımından kağıt endüstrisi için uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Tablo 35'te bu çalışmada, karaçam için elde edilen kimyasal analizlere ait bulgular diğer iğne yapraklı ağaç türleri ile karşılaştırılmıştır.

Tablo 35. Bazı iğne yapraklı ağaç türlerine ait kimyasal analiz sonuçları

	Holoseülüz (%)	Selüloz (%)	Lignin (%)	Pentozanlar (%)	Kül (%)	Alkol-Benzen Çöz. (%)	%1 lik NaOH Çöz. (%)	Sıcak Su Çöz. (%)	Soğuk Su Çöz. (%)	Kaynak
<i>Pinus brutia</i>	70.8	54.1	27.4	13.3	0.37	5.8	8.5	5.0	3.0	126
<i>Pinus sylvestris</i>	71.6	54.8	26.7	10.9	0.4	3.7	19.4	4.4	2.8	93
<i>Pinus nigra</i>	--	49.5	27.2	11.0	0.2	--	--	--	--	85
<i>Pinus strobus</i>	70.6	41.4	27.6	13.2	0.5	6.6	--	4.1	--	85
<i>Pinus banksiana</i>	74.8	41.1	29.8	--	0.1	4.5	--	2.4	--	85
<i>Pinus nigra</i>	72.3	51.9*	26.4	--	0.18	3.5	13.1	3.2	2.0	Tespit

* Kuschner-Hoffer selülozu

Tablo 35'ten görüldüğü gibi birçok çam türüne göre karaçam odununun holoseülüz ve selüloz oranının daha yüksek, lignin oranını ise düşüktür. Alkol-benzen çözünürlüğünün düşük olması, karaçam odununda daha düşük seviyede ekstraktif madde olduğuna işaret etmektedir. Kül bileşimi açısından karaçam odunu en düşük değeri vermiştir. Bu değerlendirmeler ışığında karaçam odunlarının kağıtçılık endüstrisinde hammadde olarak değerlendirilmesi açısından uygun bir materyal olduğunu söylemek mümkündür.

Faktöriyel ve merkezi bütünleşik deneme düzeni olmak üzere iki farklı şekilde düzenlenen deneysel planlara göre kraft pişirmeleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen veriler yardımıyla geliştirilen regresyon modelleri birbirleriyle karşılaştırılarak CCD yönteminin kullanılabilirliği araştırılmıştır. Ayrıca CCD yöntemi kullanılarak elde edilmiş olan modellerin pratik olarak kullanılabilirlikleri istatistiksel analizler sonucunda ortaya konulmuştur. Bu kapsamda gerek FDD ve gerekse de CCD yöntemleri ile elde edilmiş olan

eşitliklerin R^2 ve standart hata değerleri karşılaştırmalı olarak Tablo 36'da gösterilmiştir. Bu tabloda ayrıca CCD yöntemi ile elde edilmiş eşitliklerden tahmin edilen değerlerin modele girmemiş olan kontrol verileri ile uygunluklarını ortaya koymak için yapılmış olan eşleştirilmiş t-testi sonuçları da gösterilmiştir.

Tablo 36. FDD ve CCD yöntemleri ile elde edilmiş regresyon eşitliklerinin R^2 ve standart hata değerleri yönünden karşılaştırılması

Bağımlı değişkenler	FDD		CCD		
	Belirtme katsayısı (R^2)	Standart hata ($S_{y,x}$)	Belirtme katsayısı (R^2)	Standart hata ($S_{y,x}$)	Eşleştirilmiş t-testi iki yanlı önem düzeyi
Kappa numarası	0,985	3,58	0,975	5,44	0,387
Viskozite	0,949	54,31	0,980	41,39	0,449
Toplam verim	0,941	1,54	0,893	2,41	0,915
Elenmiş verim	0,825	4,49	0,706	7,03	0,726
Holoselüloz içeriği	0,984	0,56	0,975	0,83	0,401
α -selüloz içeriği	0,958	0,72	0,950	0,94	0,281
Kopma uzunluğu	0,960	389,4	0,963	403,07	0,002
Patlama indisi	0,952	0,285	0,937	0,38	0,002
Yırtılma indisi	0,384	1,96	0,326	2,11	0,842
Gerilme	0,906	0,211	0,898	0,25	0,006
Parlaklık	0,808	1,325	-	-	-
$^{\circ}$ SR	0,845	5,867	0,673	8,45	0,244

Tablo 36 incelendiğinde açıkça anlaşılacağı üzere viskozite dışında CCD yöntemi ile elde edilmiş olan eşitliklerin R^2 değerlerinde azalma ve standart hata değerlerinde ise belirli düzeylerde artmalar meydana gelmiştir. Belirtme katsayıları açısından en büyük değişim %20,35'lik bir değişim ile Shopper-Reigler indisinde meydana gelmiştir. Bunu %14,4'lük azalma ile elenmiş verim ve %5.1'lik azalma ile de toplam verim değerleri izlemektedir. CCD yöntemi ile elde edilen viskozite eşitliklerinde gerek belirtme katsayıları açısından ve gerekse de standart hata değerleri açısından bir iyileşme olduğu görülmektedir. CCD yöntemi ile hamur özellikleri için 15 adet deney kullanılarak elde edilen eşitliklerin regresyona girmeyen ve çift olarak yapılmış 12 adet veri ile ve kağıt özellikleri için 25 adet veri ile elde edilen eşitliklerin ise yine çift olarak yapılmış ve

regresyon işlemine girmemiş 56 adet veri ile eşleştirilmiş t-testi yardımıyla karşılaştırılmaları sonucu elde edilen ikili önem düzeylerine bakıldığında, $P > 0,05$ için kopma uzunluğu, patlama indisi ve gerilme değerleri için geliştirilen regresyon modellerinin pratikte kullanışlı olmadıkları görülmektedir. Genel olarak, gerek geliştirilen eşitliklerin tahmin yeteneklerindeki azalmalar gerek deneysel maliyetler ve gerekse de zaman kayıpları açısından değerlendirildiğinde kağıt hamuruna yönelik, kappa numarası, viskozite, verim, holoselüloz ve α -selüloz içeriği gibi çeşitli kimyasal analiz sonuçlarının tahmin edilmesinde CDD yönteminin rahatlıkla kullanılabilceği, ancak elde edilen kağıt örneklerinin bazı fiziksel özellikleri ve $^{\circ}\text{SR}$ değerleri için ise bu yöntemin çok başarılı sonuçlar vermediği sonucuna varmak mümkündür.

FDD ve CCD yöntemleri ile tasarlanmış deneyler sonucunda, bağımsız değişkenlere bağlı olarak bağımlı (sonuç) değişkenlerinin tahmin edilmesine yarayan regresyon denklemleri sonucu elde edilen tahmin değerleri içerisinde, optimum sonuç değişkeni değeri için bağımsız değişkenlerin aldıkları değerler Tablo 37'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 37 incelendiğinde, öncelikli olarak özellikle kağıt özelliklerine ait modeller için CCD yöntemi ile elde edilen matematiksel eşitliklerin daha az değişkene sahip olduğu ve daha basit yapılı ve anlaşılabilir nitelikte olduğu görülmektedir. Ayrıca tablo geneline baktığımızda bağımlı değişkenlerin optimum değer aldığı andaki bağımsız değişken değerleri açısından FDD yöntemi ile CCD yöntemi arasında çok önemli farklılıkların bulunmadığı görülmektedir. Dolayısıyla elde edilen optimum sonuçlar açısından değerlendirildiğinde CDD yöntemini daha kullanışlı ve ucuz bir yöntem olarak tavsiye edilebilir.

Ayrıca, Anadolu Karaçanı'nın kraft yöntemi ile pişirilmesinde optimum pişirme parametrelerinin belirlenmesinde Tablo 36'daki FDD yönteminin verileri dikkate alınmıştır. Sonuçta böyle bir çalışma için %45 sülfidite oranı, 1600 H-faktörü, %18 aktif alkali oranı ve 600 dv. dövme miktarı kullanılması halinde genel olarak optimum hamur ve kağıt özellikleri elde edilmektedir.

Tablo 37. FDD ve CCD yöntemleri ile geliştirilmiş modellerden elde edilen optimum sonuç değişkenlerine ait bağımsız değişken değerleri

Bağımlı değişkenler	Optimum pişirme değişkeni değerleri için bağımsız değişkenlerin aldıkları değerler							
	FDD				CCD			
	S	H	A	D	S	H	A	D
Kappa numarası	30	2400	22	*	45	2400	22	*
Viskozite	45	800	14	*	45	800	14	*
Toplam verim	-	800	14	*	-	800	14	*
Elenmiş verim	-	2400	18	*	-	800	22	*
Holoselüloz içeriği	30	1600	22	*	45	2400	22	*
α -selüloz içeriği	45	1600	22	*	45	1600	22	*
Kopma uzunluğu	45	800	-	600	-	-	-	600
Patlama indisi	45	800	14	600	-	800	22	600
Yırtılma indisi	45	800	14	-	-	800	-	-
Gerilme	45	800	14	600	-	-	-	600
Parlaklık	15	-	22	*	*	*	*	*
$^{\circ}$ SR	15	2400	22	600	-	-	22	600

Yapılan bütün pişirmeler sıcaklık-süre değişkenlerinin tek bir parametre olarak ifade edildiği H-faktörü esas alınarak gerçekleştirilmiş, bununla birlikte viskozite üzerine doğrudan etkili olan G-faktörü hesaplamaları da yapılarak alkali yüküne bağlı olarak G-faktörünün viskozite üzerine etkisi ortaya konulmuştur. Sonuçta artan alkali yüküne bağlı olarak G-faktörü değeri arttıkça viskozitenin azaldığı gözlemlenmiştir. Bu çalışmada daha çok H-faktörü bazlı bir deney planı oluşturulup buna bağlı olarak pişirmeler gerçekleştirilmiş olduğu için G-faktörü-viskozite ilişkisi daha sınırlı bir alanda izlenmiştir. Bu konuda G-faktörüne bağlı olarak viskozitenin takip ve tahmin edilmesine yönelik daha kapsamlı çalışmalar yapmak gerekir.

Ayrıca literatürde geçen belli başlı ampirik modeller ile bu çalışmadan elde edilen bulguların ne düzeyde uygunluk gösterdiği istatistiksel yöntemler kullanılarak ortaya konulmaya çalışılmıştır. Daha önceden odun yongaları kullanılarak elde edilmiş olan ve literatürde sıkça karşımıza çıkan bir takım ampirik modellerdeki katsayıların, bazı analizler sonucunda bu çalışma verilerinden elde edilen katsayılarla değiştirilmesi sonucunda bu

formüllerin büyük çoğunluğunun karaçam yongalarının kraft pişirmesi sonuçlarına da adapte edilebileceği anlaşılmıştır. Olay tersinden ele alındığında ise; dünyada bir çok kaynakta yer alan bu eşitliklerin bir sağlanması yapılmış olup, elde edilen bu formülasyonlar bu ve benzer çalışma sonuçlarının tahminine dayalı fikirler vermesi açısından önemlidir.

Bu çalışma sonucunda elde edilen verilere göre;

1- Ülkemizde doğal olarak en geniş ikinci yayılış alanına sahip olan karaçam odunları, gerek lif morfolojisi ve gerekse de kimyasal içeriği bakımından kağıtçılık endüstrisinde rahatlıkla kullanılacak niteliklere sahip bir hammadde olarak tercih edilebilir.

2- Anadolu Karaçamı odunlarının kağıt endüstrisinde kraft yöntemi kullanılarak değerlendirilmesi durumunda optimum kağıt hamuru ve kağıt özellikleri elde etmek için %45 sülfidite oranı, 1600 H-faktörü, %18 aktif alkali oranı ve 600 dv. dövme miktarı tavsiye edilebilir.

3- Anadolu Karaçamı odunlarından FDD yöntemi uygulanarak kağıt hamuru elde etmek için 27 ve deneme kağıtları elde etmek için ise 81 deney çift olarak yapılmış ve elde edilen sonuçlar doğrultusunda gerçekleştirilen regresyon analizleri ile kapa numarası, viskozite, toplam verim, elenmiş verim, holoselüloz içeriği, alfa-selüloz içeriği, kopma uzunluğu, patlama indisi, yırtılma indisi, gerilme, parlaklık ve serbestlik derecelerine ait regresyon modelleri geliştirilmiştir. Aynı hammadde ve aynı pişirme yöntemi kullanılması halinde bahsi geçen sonuç değişkenlerinin herhangi bir ilave çalışmaya gerek duymadan yüksek bir güvenlikle tahmin edilmesinde geliştirilen bu modellerin kullanılması, hem maliyetler açısından hem de zaman açısından büyük yararlar sağlayacaktır.

4- Literatürde Merkezi Bütünleşik Deneme Deseni (CCD) yöntemi uygulanarak tasarlanmış deneysel verilerden elde edilen matematiksel modellere sıkça rastlanmaktadır. Bu çalışma ile ülkemizde kağıtçılık alanında şu ana kadar uygulanmamış olan CCD yönteminin, bir anlamda sağlanması yapılarak uygulanabilirlik derecesi araştırılmıştır. Bu yöntem kullanılarak kağıt özelliklerinin belirlenmesi için gerekli olan 27 adet deneyden 15 adeti, kağıt özelliklerinin belirlenmesi için gerekli olan 81 adet deneyin ise 25 adeti seçilerek analizler yapılmış ve eşitlikler elde edilmiştir. Bu eşitliklere ait bir takım özellikler ve tahmin yetenekleri test edildiğinde kağıt hamuru özelliklerine ait bağımlı değişkenlerin modellenmesinde CCD yönteminin uygulanabilirliğinin yüksek olduğu, fakat kağıt hamuru özelliklerinden kopma uzunluğu, patlama indisi ve gerilme değerlerinin ifade edilmesinde CCD yönteminin tam olarak uygulamaya yönelik sonuçlar vermediği

dolayısıyla da bu yöntemin kağıt özelliklerinin tahmininde yeterli olmadığı görülmüştür. Dünyada son zamanlarda yalnızca korelasyon katsayısı esas tutularak CCD yöntemine dayalı yayınların sıkça yapılıyor olması, konunun değerlendirilmesi açısından büyük önem taşımaktadır.

5- Karaçam odunları kullanılarak pişirme işlemi yapan herhangi bir tesisin kurulması durumunda, bu tesise ait proses değişkenlerinin kontrolünü ve otomasyonunu sağlamak için, bu çalışma ile elde edilmiş ve son derece uygulama kolaylığına sahip olan, sonuç değişkenlerine ait ikinci dereceden polinomial modeller rahatlıkla kullanılabilir.

6- Ülkemizde bu çalışma ile ilk defa ele alınan ve viskozitenin kontrolüne yarayan G-faktörü çalışması, literatür sonuçları ile uyumlu sonuçlar vermiştir. Fakat bu çalışmada yan bir çalışma olarak ele alınan G-faktörünün daha geniş bir şekilde araştırılması daha uygun olacaktır.

7- Literatürde odun yongalarının kraft pişirmesi sonucu elde edilmiş ve bir takım hamur özellikleri ve verimin tahmin edilmesi için geliştirilmiş ampirik modellerin, belirli bir güven aralığı için bu ve benzeri çalışmaların verileri için de kullanılabilirliği anlaşılmıştır. Benzer şekilde bu çalışmada karaçam için elde edilen eşitlikler de diğer bir kısım ibreli türlere ait pişirme sonuçları hakkında bir fikir vermesi bakımından kullanılabilir.

5. KAYNAKLAR

1. Anonim, Orman Genel Müdürlüğü ve İtalyan Intersada-ELTA, Türkiye Kavakçılığını Geliştirme Projesi, Kavak: Fidanlık, Ağaçlandırma ve Mekanizasyon Teknikleri Semineri, Türkiye Kavakçılığını Geliştirme Projesi Yayınları Sayı 1, Ankara, (1990).
2. Kırcı, H., Soda- Oksijen Yöntemiyle Göl Kamışından (*Phragmites communis L.*) Kağıt Hamuru Üretim Koşullarının Belirlenmesi, K.T.Ü araştırma Fonu, No: 95.113.002.6, Trabzon, (Nisan 1996).
3. Bozkurt, Y. ve Erdin, N., Ticarete Önemli Yabancı Ağaçlar Ders Kitabı, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yayınları, İ.Ü. Yayın No: 3572, F.B.E. Yayın No: 4, İstanbul, (1989).
4. Anonim, State of The World's Forests 1999, Food and Agriculture Organization of The United Nations, Roma, (1999).
5. Konukçu, M., Statistical Profile of Turkish Forestry, T.R. Prime Ministry, State Planning Organization, (1998) 43-48.
6. Anonim, Türkiye Orman Envanteri, T.C. Orman Bakanlığı, OGM, Sıra No: 13, Seri No: 630, Ankara, (1980).
7. Eroğlu, H. ve Usta, M., Liflevha Üretim Teknolojisi, K.T.Ü. Matbaası, Genel Yayın No: 200, Fakülte Yayın No: 30, Trabzon, (2000).
8. Anonim, Orman Bakanlığı, Orman Genel Müdürlüğü, 1998 Yılı Döner Sermaye Bütçesi, Ankara, (1998) 129.
9. Karadağ, M., Batı Karadeniz Bölgesinde Karaçam Doğal Gençleştirme Koşulları Üzerine Araştırmalar, Batı Karadeniz O. A. E. Yayınları, Teknik Bülten no:4, Bolu, (1999).
10. Anonim, Devlet Planlama Teşkilatı, 8. Beş Yıllık Kalkınma Planı Kağıtçılık Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Yayın No: DPT: 2525-ÖİK: 541, Ankara, (2000).
11. Johansson, A., Aaltonen, O. ve Ylinen, P., Organosolv Pulping Methods and Pulping Properties, Biomass, 13 (15), (1987) 45-52.
12. Kocurek, M.A., Alkaline Pulping, Tappi, Atlanta, USA, (1989).
13. Axegard, P., Moldenius, S. ve Olm, L., Basic Chemical Kinetic Equations are Usefull for an Understanding of Pulping Process, Svensk Papperstid, 82(5), (1979) 131.

14. Gonthier, Y. ve Renaud, M., ATIP Rev. 36(6-7) (1982) 268.
15. Gustafson, R.R., A Theoretical Model of The Kraft Pulping Process, Ph.D. Thesis, University of Washington, USA, (1982).
16. Hartler, N. ve Onisko, W., Swensk Papperstid, 65(22), (1962) 95-100.
17. Jutila, E., Paasila, M. ve Uronen, P., Mathematical Models for Producing Dissolving Pulps, Tappi, 64(8), (1981).
18. Kosaya, G.S., Ivanova, I.S. ve Karpova, Y.V., Sb. Tr. VNII Tsellyul.-Bumazh. Prom. (53), (1967) -102.
19. Ahlm, C.E. ve Leopold, B., Tappi, 46(2), (1963) 102-4
20. Stone, J.E., Tappi, 40(7), (1957), 539
21. Olm, L. ve Teder, A., Ekman Symposium Sponsored by SPCI, STFI Meddelande Serie D, nr 40, (Jan. 1978).
22. Burazin, M.A. ve McDonough, T.J., Building a Mechanistic Model of Kraft-antraquinone Pulping Kinetics, Tappi, (March 1998).
23. Yoon, S.H. ve Labosky, P., Ethanol Kraft Pulping and Paper Making Properties of Aspen and Spruce, Tappi, 81 (4), (1998).
24. Abbot, J. ve Bolker, H.I., Kinetics of Soda- antraquinone Delignification, Tappi, (September 1982).
25. Iribarne, J. ve Schroeder, L.R., High-pressure Oxygen Delignification of Kraft Pulps, Tappi, 80 (10), (1997).
26. Bhattacharya, P.K., Sirshendu, D., Raghunath, H. ve Thakur, R., Kinetic Studies on Soda-antraquinone Pulping of Indian Mixed Hardwoods, Tappi, August, (1992).
27. Zou, H.A., Liukkonen, B., Cole, B., Genco, J. ve Miller, W., Influence of Kraft Pulping on The Kinetics of Oxygen Delignification, Tappi, 83 (2), (2000).
28. Sen, S., Victor, M.S. ve Krishnagopalan, G.A., Modelling of Modified Kraft Process, Appita, 53 (1), (2000).
29. Varma, V.K. ve Krishnagopalan, G.A., Optimising Pulp Quality in Alkali Profiled Kraft Cooks, Appita, 53 (4), (2000).
30. Paulonis, M.A. ve Krishnagopalan, A., Kappa Number and Overall Yield Calculation Based on Digester Liquor Analysis, Tappi, November, 1998.

31. Procter, A.R., Yean, W.Q. ve Goring, D.A.I., Pulp Paper Mag. Can. 68(9): T445 (1967).
32. Kerr, A.J. ve Goring, D.A.I., Role of Hemicellulose in Delignification of Wood, Can. J. Chem., 53 (6), (1975) 952.
33. Yllner, S. ve Enstrom, B., Svensk Papperstid, 59 (6), (1956) 229.
34. Yllner, S. ve Enstrom, B., Svensk Papperstid, 60 (15), (1957) 549.
35. Surewicz, W., Tappi, 45(7), (1962) 570.
36. Hartler, N., Svensk Papperstid, Delignification of Wood: Theories on Sulphate Process, 81(2), (1973) 35-36.
37. Kubo, M., Yoshioka, H., Tamao, M. ve Veno, T., International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Preprints, Vol:2, p. 130, 1983.
38. Burazin, M.A., McDonough, T.J. ve Parker, P.E., Am. Inst. Of Chem. Engrs. Meeting, Seattle, 1985.
39. Burazin, M.A., A Dynamic Model of Kraft-Antraquinone Pulping (Kinetics), Ph.D. Thesis, The Institute of Paper Chemistry, USA, (1986).
40. Matthews, C.H., Carbohydrate Losses at High Temperature in Kraft Pulping, Svensk Papperstid, 77(17), (1974) 629.
41. Ahlm, C.E. ve Leopold, B., Tappi, 46(2), (1963) 102-4.
42. Aurel, R. ve Hartler, N., Svensk Papperstid, 68(3), (1965) 59-68.
43. Aurel, R. ve Hartler, N., Svensk Papperstid, 68(4), (1965) 97.
44. Sjostrom, E., Wood Chemistry, Fundamentals and Applications. Academic Press, NY, USA, (1892).
45. Axegard, P. ve Wiken, J.E., Delignification Studies-Factor Affecting The Amount of Residual Lignin, Svensk Papperstid R-178-R184, (1984).
46. Rekunen, S., Jutila, E., Lahtenmaki, E., Lonnberg, B. ve Virkola, N.E., Paperi Puu Och Tra 2:80, (1980).
47. Hafizoğlu, H., Orman Ürünleri Kimyası, Cilt I, Odun Kimyası, K.T.Ü. Orman Fakültesi Yayın No:52, Trabzon, (1982)
48. Vroom, K.E., Computing of H-Factor, Pulp and Paper Magazine of Canada, 58, (1957) 228-231.
49. Hägglund, E. ve Hedlund, R., Papier Fabrikant 30(6), (1932) 61.
50. Hägglund, E., Svensk Papperstid, 49 (2), (1946) 204.

51. Kırıcı, H., Kraft Pişirmesinin Kinetiği ve Ampirik Modelleri, KTÜ. Orman Fakültesi Seminer Serisi, Trabzon, (1999).
52. Kırıcı, H., Kağıt Hamuru Endüstrisi Ders Notları, KTU. Orman Fakültesi Yayınları, Yayın No: 63, Trabzon, (2000).
53. Kubes, G., Fleming, B.I., MacLeod, J.M. ve Bolker, H.I., Viscosities of Unbleached Alkaline Pulps. II. The G-Factor, Journal of Wood Chemistry and Techbology, 3(3), (1983) 313-333.
54. Hart, J.S. ve Strapp, R.K., Pulp Paper Mag. Can., Convention Issue, 151 (1948).
55. Kerr, A.J., Kinetics of Kraft Pulping- Batch Digester Control, Tappi, 59(5), (1976) 89-91.
56. Kerr, A.J. ve Uprichard, J.M., Kinetics of Kraft Pulping-Refinement of a Mathematical Model, Appita, 30(1), (1976) 48-546.
57. Edwards, L. ve Norberg, S., Alkaline Delignification Kinetics : General Model Applied to Oxygen Bleaching and Kraft Pulping, Tappi, 56(11), (1973) 108.
58. Olm, L., Tisdat, G., Kinetic of the Initial Stage of Kraft Pulping, Svensk Papperstid, 15: 458, (1979).
59. Kondo, R. ve Sarkanen, K.V., Kinetics of Lignin and Hemicellulose Dissolution During the Initial Stage of Alkaline Pulping, Holzforschung, 38(1), (1984) 1.
60. Wilder, H.D. ve Dalesky, E.J., Tappi, 48(5), (1965) 293.
61. Edwards, L., Norberg, S. ve Teder, A., Kinetics of Delignification in Kraft Pulping:2. Bulk Delignification of Birch, Svensk Papperstid, 77(3), (1974) 95-8.
62. Johnson, L., ACTA Politechnica Scandinavia Math. Comp., Mach. Ser. No: 22 ST'M, (1971)
63. Gustafson, R.R., Ricker, N.L., Use of Simulation in the Optimisation of the Kraft Pulping Process, Tappi, 65(11), (1982) 115.
64. Uronen, P. ve Williams, T.J., Hierarchical Computer Control in Pulp and Paper Industry, Report No: 111, Purdue University, Purdue Laboratory for Applied Industrial Control, West Lafayette, Ind., (1978).
65. Hotton, J.V. Process Control in Kraft Pulping, Tappi, 56(7), (1973) 97-100.
66. Hotton J.V., The Potential of Process Control in Kraft Pulping of Hardwoods Relative to Softwood, Tappi, 59(8), (1976) 48-50.
67. Tasman, J.E., Transaction of the Technical Section, CPPA, 61(1): TR19, (1980).

68. Tasman, J.E., Kraft Delignification Models, Tappi, 64(3), (1981) 175-176.
69. Lin, C.P., Mao, M.Y. ve Jane, C.Y., Development of a Kappa Number Prediction Equation in Kraft Pulping for All Types of Hardwood, Tappi, 61(2), (1978) 72-75.
70. McDonald, K.L., Statistical Based Kraft and Kraft-AQ Pulping Models, Tappi, 63(1), (1980) 79-83.
71. Jimenez, L., Maestre, F., Torre, M. ve Perez, I., Organosolv Pulping of Wheat Straw by Use of Methanol-Water Mixtures, Tappi, 80(12), (December 1997).
72. Jimenez, L., Torre, M., Maestre, F., Ferrer, J.L. ve Perez, I., Delignification of Wheat Straw of Low-Molecular-Weight Organic Acids, Holzforschung, 52(2), (1998) 191-196.
73. Jimenez, L., Torre, M., Ferrer, J.L. ve Garcia, J.C., Influence of Process Variables on The Properties of Pulp Obtained by Ethanol Pulping of Wheat Straw, Process Biochemistry, 35, (1999) 143-148.
74. Jimenez, L., Garcia, J.C., Perez, I., Ferrer, J.L. ve Chica, A., Influence of The Operating Conditions in The Asetone Pulping of Wheat Straw on The Properties of The Resulting Paper Sheets, Bioresource Technology, 79, (2001) 23-27.
75. Jimenez, L., Perez, I., Lopez, F., Ariza, J. ve Rodriguez, A., Ethanol-Asetone Pulping of Wheat Straw. Influence of The Cooking and The Beating of The Pulps on The Properties of The Resulting Paper Sheets, Bioresource Technology, 83, (2002) 139-143.
76. Jimenez, L., Perez, I., Garcia, J.C., Rodriguez, A. ve Ferrer, J.L., Influence of Ethanol Pulping of Wheat Straw on The Resulting Paper Sheets, Process Biochemistry, 37, (2002) 665-672.
77. Jimenez, L., Garcia, J.C. ve Perez, I., Influence of Cooking Variables in The Organosolv Pulping of Wheat Straw Using Mixtures of Ethanol, Asetone and Water, Tappi, 2 (1), (2003).
78. Tjeerdsma, B.F., Zomers, F.H.A., Wilkinson, E.C. ve Alvarez, R.S., Modelling Organosolv Pulping of Hemp, Holzforschung, 48(5), (1994) 415-422.
79. Parajo, J.C., Alonso, J.L., Vasquez, D. ve Santos, V., Optimization of Catalysed Asetosolv Fractionation of Pine Wood, Holzforschung, 47(3), (1993) 188-196.
80. Vasquez, G., Antorrena, G. ve Gonzalez, J., Asetosolv Pulping of *Eucalyptus globulus* Wood, Holzforschung, 49(1), (1995) 69-74.
81. Abdul-Karim, L.A. ve Rab, A., An Optimization Approach for The Oxygen Bleaching of Kraft Wheat Straw Cellulose, Tappi, 78 (1), (1995).

82. Wan Doud, W.R. ve Zainuddin, Z., Coustic Pulping Modelling of *Elaeis guineensis*, GAP IV. Mühendislik Kongresi Bildiriler Kitabı, Şanlıurfa, Türkiye, (2002) 1572.
83. Casey, J.P., Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology, John Wiley and sons, Vol:1, New York, USA, (1979).
84. Smook, G.A., Handbook for Pulp and Paper Technologists, Angulus Wilde Publications, Vancouver, Bellingham, (2000).
85. Fengel, D. ve Wegener, G., Wood, Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Walter de Gruyter, Berlin-New York, (1989).
86. Ryhdolm, R.A., Pulping Processes, Interscience Publishers, London, UK, (1965).
87. Eroğlu, H., O₂-NaOH Yöntemiyle Buğday (*Triticum aestivum* L.) Saplarından Kağıt Hamuru Elde Etme Olanaklarının Araştırılması, Doçentlik Tezi, Trabzon, (1980).
88. Bensed, D.W., Wood Technology Forestry 380, Depertman of Forestry Iowa State University, Ames, Iowa, (1975).
89. Gullichsen, J. ve Fogelbolm, C.J., Chemical Pulping, Papermaking Science and Technology Series, Gummerus Printing, Jyvaskyla, Finland, (2000).
90. Sjöstrom, E., Wood Chemistry Fundamentals and Paper Technology, Joint Textbook Committe of The Paper Industry, Tappi and CPPA, (1993) 69-75.
91. Fleming, B.I., Bolker, H.I., Kubes, G.J. ve McLeod, J.M., Tappi, 63(11), (1980) 73-77.
92. Kleppe, P.J., Kraft Pulping, Tappi, 53(1), (1970) 35-47.
93. Usta, M., Sülfat Pişirmesinde Açığa Çıkan Toplam İndirgenmiş Kükürt (TRS) Bileşiklerinin Oksijenle Yükseltgenmesi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Trabzon, (1989).
94. Peydeh, A.L., Chemistry of Kraft Pulping of Compression Wood in Black Spruce, Master Thesis, Graduate Depertman of Forestry, University of Toronto, Canada, (1994).
95. Levin, M. ve Goldstein I.S., Wood Structure and Composition, Marcel Dekker, (1991) 51-116.
96. Ebringerova, A. ve Kosikova, B., Properties and Distribution of Lignin and Polysaccarides in The Whole Tree Mass of Spruce (*Picea abies*), Drevarsky Vyskum, 126, (1990) 55-63.
97. Gallerstedt, G. ve Lindfors, E.L., Structure Changes in Lignin During Kraft Pulping, Holzforchung, 38, (1984) 151-158.

98. Gierer, J., Chemical Aspects of Kraft Pulping, Wood Science Technology, 14, (1980) 241-266.
99. Gierer, J. ve Noren, I., On The Course of Delignification During Kraft Pulping, Holzforschung, 34, (1980) 197-200..
100. Anşin, R. ve Özkan, C., Tohumlu Bitkiler, KTÜ. Orman Fakültesi, Genel Yayın No:167, Fakülte Yayın No:19, Trabzon, (1993).
101. Anşin, R., Tohumlu Bitkiler, I. Cilt Gymnospermea, KTÜ. Orman Fak. Yayın No:15, Trabzon, (1988).
102. Yaltırık, F., Dendroloji Ders Kitabı 1, Gymnospermea, İ.Ü. Orman Fak. Yayınları, İ.Ü. Yayın No: 3443, Orman Fak Yayın No: 386, 1.Baskı, İstanbul, (1993).
103. Gülcü, S., Göller Töresi Anadolu Karaçamında (*Pinus nigra* Arnold ssp.*pallasiana* Lamb. Holmboe) Populasyonlar Arası ve Populasyon İçi Genetik Çeşitlilik, KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Trabzon, (2002).
104. Alptekin, C.Ü., Anadolu Karaçamı (*Pinus nigra* Arnold ssp.*pallasiana* Lamb. Holmboe)'nın Coğrafik Varyasyonlar, İÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul, (1986).
105. Saatçioğlu, F., Silvikültür I. Silvikültürün Biyolojik Esasları ve Prensipleri, İ.Ü. Orman Fakültesi Yayınları, İ.Ü. Yayın no: 2187, O.F. Yayın no.222, 2. Baskı, İstanbul, (1976).
106. Şimşek, Y. ve Erkuloğlu, Ö.S., Tosun, S., Türkiye'de Karaçam Orijin Denemelerinin İlk Sonuçları, O.A.E. Yayınları, Teknik Bülten Serisi, No: 247, Ankara, (1995).
107. Anonymous, TAPPI Test Methods 1992-1992, Tappi Press, Atlanta, Georgia, USA., (1992).
108. Huş, S., Tank, T. ve Göksel, E., Türkiye (Tarsus Karabucak)'de Yetişen Okaliptus (*E. Camaldulensis* Dehnh.) Türlü Odunların Morfolojik Yönden Etüdü ve Yarı Kimyasal Selülozun Kağıt Sanayiinde Değerlendirilme İmkanları, Tübitak Yayınları, TOAG Seri no:46, Ankara, (1975).
109. Dadswell, H.E. ve Watson, A.J., Influence of Fiber Morphology of Wood Pulp Fiberation on Paper Properties, Published by Technical Section of British Paper and Board Maker's Association, London, (1961).
110. Haywood, G., Effect of in Size and Shape of Fibers on Papermaking Properties, Tappi, 33(8), (1950) 370-383.
111. Istaş, J.R., Heremans, R. ve Roekelboom, E.L., I.N.E.A.C. Serie Technique No: 043/39, (1954).

112. Wise, L.E. ve John, E.C., Wood Chemistry, 2. Ed. Vol:1-2, Reinhold Publication co., New York, USA., (1952).
113. Anonymous, Manipulations de Chimi Papetiere, E.F.P., Grenoble, France, (1969).
114. Bostancı, Ş., Kağıt Hamuru Üretimi ve Ağartma Teknolojisi, KTÜ Basımevi, No:144/13, Trabzon, (1987).
115. Christensen, P.K., Wood and Pulping Chemistry, Institutt for Treforedlingskjemi, Norges Tekniske Hogskole, (1981).
116. Nelson, P.J. ve Ivrine, G.M., Tearing Resistance in Soda-AQ and Kraft Pulps, Tappi, 75(1), (1992) 163-166.
117. Montgomery, D.C., Design and Analyses of Experiments, John Willey and sons, Inc., New York, (1998).
118. Mead, R., The Design of Experiments, Cambridge University Press, Cambridge, pp.538-576, (1994).
119. Aknazarova, S. ve Kafarov, V., Experiment Optimization in Chemistry and Chemical Engineering, Moskow, Mir, (1982).
120. Ateş, S. Buğday (*Triticum durum* L.) Saplarından Sülfat Yöntemiyle Kağıt Hamuru Üretim Koşullarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, KTÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, (1999).
121. Li, J., Moeser, G. ve Rosen, L., Nonuniformity of Carbohydrate Degradation During Kraft Pulping-Measurement and Modeling Using a Modified G-Factor, Industrial and Engineering Chemistry Research, 39(4), (2000) 916-921.
122. Bojana, K. ve Kopitoviç, S., Mathematical Model of Sulphate Pulping of Poplar Wood, Drevarsky Vyskum, c:1, (1995).
123. Hotton, J.V., Kraft Pulping of Second-Growth Jack Pine, Tappi, 76(5), (1993) 105-113.
124. Kırıcı, H., Yalancı Akasya (*Robinia pseudoacaia*) Odununun Kağıt Endüstrisinde Değerlendirilme Olanakları, K.T.Ü. Fen Bilimleri Endüstrisi, Yüksek Lisans Tezi, Trabzon, (1987).
125. Britt, K.W., Handbook of Pulp and Paper Technology, Second Edition, Van Nostrand Reinhold Co., New York, (1970).
126. Kırıcı, H., Alkali Sülfat Antrakinin Etanol Su (ASAE) yöntemiyle Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) Odunundan Kağıt Hamuru Üretim Koşullarının Belirlenmesi, KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Trabzon, (1991).

6. EKLER

Ek Tablo 1. Faktöriyel deneme desenine göre düzenlenmiş, üç alt düzeyli, üç bağımsız değişkenli ve çift tekrarlı olarak yapılmış 27 adet deney sonucunda elde edilen matematiksel eşitliklerden bulunan tahmini değerlerle bunların ölçümlerden sapma yüzdeleri

S	H	A	KN Tahmin	KN fark (%)	Vs tahmin	Vs fark (%)	TV tahmin (%)	TV fark (%)	EV tahmin (%)	EV fark (%)	Ho tahmin (%)	Ho fark (%)	As tahmin (%)	As fark (%)
15	800	14	115,6	2,3	1070	-9,1	60,2	8,5	16,7	-536,2	81,0	0,0	71,3	-1,0
15	800	18	73,0	3,9	902	-1,5	50,1	1,1	39,7	8,8	87,9	-0,5	76,8	-0,6
15	800	22	54,2	-7,0	733	6,2	45,0	1,0	44,8	-1,3	91,6	-0,1	79,1	0,0
15	1600	14	91,2	4,4	981	7,8	54,4	1,0	30,4	3,1	85,5	-0,7	74,5	-0,4
15	1600	18	48,6	-10,3	754	0,8	45,9	-1,3	46,7	-4,6	91,9	0,8	79,4	0,1
15	1600	22	29,9	-7,2	526	0,2	42,4	-2,0	45,1	-8,7	95,0	0,3	81,2	-0,3
15	2400	14	80,6	-0,7	972	-3,4	50,6	-1,6	37,1	6,1	87,1	-0,5	74,6	0,0
15	2400	18	38,0	-8,7	685	-7,5	43,7	1,6	46,7	-5,6	93,0	0,7	78,9	1,9
15	2400	22	19,3	14,8	398	-2,1	41,7	-5,1	38,4	3,3	95,5	-0,2	80,1	-1,1
30	800	14	98,3	2,6	1138	-7,6	60,2	1,1	16,7	-71,8	83,5	-0,6	71,7	-0,8
30	800	18	59,1	3,2	969	-2,3	50,1	-4,7	39,7	10,0	89,8	0,6	77,2	0,9
30	800	22	43,8	-1,6	801	0,9	45,0	-1,0	44,8	-2,2	92,9	0,3	79,5	0,7
30	1600	14	77,7	-5,6	1049	-7,4	54,4	-3,5	30,4	17,4	87,5	0,5	75,3	1,1
30	1600	18	38,5	-0,9	821	0,9	45,9	0,4	46,7	-2,5	93,3	-0,1	80,2	-0,6
30	1600	22	23,1	21,9	594	-13,1	42,4	2,3	45,1	-4,0	95,8	-0,4	82,0	0,0
30	2400	14	70,8	11,1	1039	4,0	50,6	0,0	37,1	-16,4	88,6	0,7	75,8	0,6
30	2400	18	31,6	-7,8	753	-11,6	43,7	-1,7	46,7	-8,8	93,9	-0,7	80,1	0,2
30	2400	22	16,2	20,1	466	7,8	41,7	-2,2	38,4	6,0	95,8	-0,9	81,3	-0,2
45	800	14	90,3	2,6	1250	-1,0	60,2	-3,3	16,7	38,4	84,5	0,9	72,1	1,9
45	800	18	54,5	5,4	1082	-2,8	50,1	-4,1	39,7	8,6	90,3	-0,2	77,6	0,8
45	800	22	42,5	-8,7	913	0,4	45,0	0,4	44,8	-1,2	92,8	-0,4	79,9	-1,2
45	1600	14	73,3	4,3	1161	4,1	54,4	-0,2	30,4	5,4	88,0	-0,3	76,1	0,7
45	1600	18	37,5	4,7	934	6,8	45,9	1,5	46,7	-3,2	93,2	-0,3	81,0	-0,6
45	1600	22	25,6	5,4	706	-7,2	42,4	0,9	45,1	-5,6	95,2	0,7	82,8	1,1
45	2400	14	70,1	2,5	1152	1,1	50,6	3,1	37,1	0,6	88,6	0,0	77,0	-0,3
45	2400	18	34,3	-3,0	865	-1,1	43,7	4,7	46,7	-2,5	93,3	-1,0	81,3	-1,9
45	2400	22	22,4	-4,9	578	-12,7	41,7	1,6	38,4	9,5	94,7	1,3	82,5	0,8
15	800	14	115,6	-1,9	1070	-8,6	60,2	5,4	16,7	-404,0	81,0	0,3	71,3	-0,9
15	800	18	73,0	6,8	902	3,9	50,1	1,4	39,7	8,2	87,9	-0,4	76,8	-0,7
15	800	22	54,2	-2,7	733	10,6	45,0	0,7	44,8	-0,8	91,6	0,0	79,1	0,5
15	1600	14	91,2	2,5	981	4,6	54,4	1,0	30,4	6,5	85,5	-0,9	74,5	-1,6
15	1600	18	48,6	-5,5	754	-1,6	45,9	0,9	46,7	-2,8	91,9	0,7	79,4	0,3
15	1600	22	29,9	-6,6	526	4,9	42,4	0,8	45,1	-5,6	95,0	0,2	81,2	-0,7
15	2400	14	80,6	2,2	972	-0,9	50,6	-1,8	37,1	-0,5	87,1	-0,4	74,6	0,4
15	2400	18	38,0	-8,1	685	-2,4	43,7	0,4	46,7	-7,0	93,0	0,7	78,9	1,0
15	2400	22	19,3	7,8	398	4,1	41,7	-3,8	38,4	4,6	95,5	-0,2	80,1	-0,4
30	800	14	98,3	-3,5	1138	1,7	60,2	-3,5	16,7	18,8	83,5	-0,4	71,7	-1,2
30	800	18	59,1	0,1	969	0,9	50,1	-4,0	39,7	8,5	89,8	0,6	77,2	0,8
30	800	22	43,8	-7,8	801	-3,6	45,0	0,9	44,8	0,4	92,9	0,1	79,5	0,3

Ek Tablo 1'in Devamı

S	H	A	KN tahmin	KN fark (%)	Vs tahmin	Vs fark (%)	TV tahmin (%)	TV fark (%)	EV tahmin (%)	EV fark (%)	Ho tahmin (%)	Ho fark (%)	As tahmin (%)	As fark (%)
30	1600	14	77,7	-8,8	1049	11,4	54,4	-6,5	30,4	22,9	87,5	0,8	75,3	1,9
30	1600	18	38,5	0,1	821	-3,3	45,9	0,2	46,7	-2,4	93,3	0,0	80,2	-1,1
30	1600	22	23,1	8,0	594	-0,1	42,4	1,8	45,1	-4,6	95,8	-0,7	82,0	0,4
30	2400	14	70,8	-15,8	1039	3,3	50,6	-3,1	37,1	10,9	88,6	1,0	75,8	-1,0
30	2400	18	31,6	-0,9	753	-4,4	43,7	2,3	46,7	-4,7	93,9	-0,3	80,1	0,5
30	2400	22	16,2	19,7	466	8,9	41,7	0,3	38,4	8,3	95,8	-0,5	81,3	0,0
45	800	14	90,3	-1,9	1250	1,4	60,2	-1,5	16,7	1,7	84,5	-0,1	72,1	0,7
45	800	18	54,5	2,2	1082	1,3	50,1	-3,3	39,7	6,5	90,3	0,1	77,6	0,4
45	800	22	42,5	-8,2	913	-1,1	45,0	1,4	44,8	0,4	92,8	-0,4	79,9	-1,0
45	1600	14	73,3	0,2	1161	1,6	54,4	0,1	30,4	4,7	88,0	-0,5	76,1	-0,4
45	1600	18	37,5	0,5	934	8,0	45,9	1,7	46,7	-1,8	93,2	0,0	81,0	0,0
45	1600	22	25,6	-1,4	706	1,2	42,4	2,0	45,1	-4,3	95,2	-0,2	82,8	0,1
45	2400	14	70,1	-3,7	1152	-6,4	50,6	1,6	37,1	-10,8	88,6	0,2	77,0	0,0
45	2400	18	34,3	-0,1	865	3,7	43,7	3,3	46,7	-3,8	93,3	-0,8	81,3	-1,4
45	2400	22	22,4	-11,4	578	9,8	41,7	-1,1	38,4	7,1	94,7	0,9	82,5	0,9

Burada; S= Sülfidite Oranı, H= H-faktörü ve A= Aktif Alkali Oranıdır

KN tahmin, Vs tahmin, TV tahmin, EV tahmin, Ho tahmin ve As tahmin geliştirilen matematiksel eşitlikler yardımıyla tahmin edilen sonuç değişkenleri,

KN fark, Vs fark, TV fark, EV fark, Ho fark ve As fark ise tahmin edilen değerlerin yüzde olarak, hesaplanan değişkenlerden gösterdikleri sapma miktarlarıdır.

Koyu renkli satırlara ait değerler, matematiksel eşitliklerin oluşturulmasında regresyon analizine giren bağımsız değişkenleri, açıkrenkli satırlar ise kontrol değişkenlerini göstermektedir.

Ek Tablo 2. Faktöriyel deneme desenine göre düzenlenmiş, üç alt düzeyli, dört bağımsız değişkenli ve çift tekrarlı olarak yapılmış 25 adet deney sonucunda elde edilen matematiksel eşitliklerden bulunan tahmini değerlerle bunların hesaplanan sonuç değerlerinden gösterdikleri sapma yüzdeleri

S	H	A	D	KU-T	PI-T	YI-T	GR-T	SR-T	PR-T	KU-S	PI-S	YI-S	GR-S	SR-S	PR-S
15	800	14	0	1172	0,37	13,60	0,66	11	17,5	46,96	68,20	15,37	31,63	0	19,87
15	800	14	300	4517	2,77	13,60	2,01	10		-13,17	10,92	12,09	-7,32	31,14	.
15	800	14	600	5555	3,50	13,60	2,41	18		-0,30	12,18	5,09	6,81	15,03	.
15	800	18	0	1172	0,59	13,15	0,79	11	20,5	3,04	-12,89	-31,21	-33,77	0	-7,46
15	800	18	300	4517	2,82	13,15	1,96	18		-41,10	-14,30	-7,94	-49,86	1,87	.
15	800	18	600	5555	3,38	13,15	2,20	33		-12,42	-1,29	-0,51	-18,94	-16,11	.
15	800	22	0	1172	0,81	12,69	0,92	11	23,6	5,01	-18,40	-7,58	-40,83	0	-6,21
15	800	22	300	4517	2,88	12,69	1,92	25		-18,08	8,41	3,69	-9,07	-19,03	.
15	800	22	600	5555	3,27	12,69	1,99	47		2,79	21,38	5,83	20,84	-42,96	.
15	1600	14	0	1132	0,56	12,30	0,66	11	17,5	-3,42	-30,90	-58,24	-30,03	0	-0,97
15	1600	14	300	4477	2,85	12,30	1,96	14		-15,33	-18,10	-8,71	-14,52	10,09	.
15	1600	14	600	5515	3,45	12,30	2,32	26		4,10	5,91	5,78	2,25	-17,98	.
15	1600	18	0	1132	0,55	11,39	0,79	11	20,5	13,22	-15,96	10,53	21,86	0	7,55
15	1600	18	300	4477	2,66	11,39	1,91	22		-16,62	1,00	-2,33	-18,93	16,47	.
15	1600	18	600	5515	3,10	11,39	2,10	41		1,18	14,94	-9,41	-1,12	0,92	.
15	1600	22	0	1132	0,53	10,48	0,92	11	23,6	10,19	13,59	26,74	16,02	0	3,76
15	1600	22	300	4477	2,48	10,48	1,87	29		-11,87	-17,54	3,29	3,05	19,3	.
15	1600	22	600	5515	2,76	10,48	1,89	55		3,23	4,62	-23,77	15,25	6,29	.
15	2400	14	0	1093	0,76	10,99	0,66	11	17,5	11,38	-30,48	10,50	3,89	0	-11,98
15	2400	14	300	4437	2,92	10,99	1,91	18		8,46	1,61	30,39	9,91	-31,72	.
15	2400	14	600	5475	3,41	10,99	2,22	34		7,78	10,71	15,06	8,66	-54,85	.
15	2400	18	0	1093	0,50	9,63	0,79	11	20,5	7,16	3,28	5,20	21,07	0	3,64
15	2400	18	300	4437	2,50	9,63	1,87	26		7,44	-7,89	10,23	-9,14	-43,19	.
15	2400	18	600	5475	2,83	9,63	2,01	49		5,29	-0,95	-9,83	0,68	11,39	.
15	2400	22	0	1093	0,25	8,27	0,92	11	23,6	3,13	43,38	21,06	14,45	0	5,3
15	2400	22	300	4437	2,08	8,27	1,82	33		-4,48	-0,67	-12,25	-12,51	33,79	.
15	2400	22	600	5475	2,24	8,27	1,79	63		-0,91	-2,86	-44,38	-7,37	11,94	.
30	800	14	0	1370	0,37	13,88	0,66	11	16,4	-41,86	-22,98	-36,76	-100,95	0	-10,08
30	800	14	300	4715	2,91	13,88	2,07	6,8		1,65	-6,06	11,92	0,11	43,36	.
30	800	14	600	5753	3,77	13,88	2,54	11		-5,77	-9,17	-1,62	2,11	32,64	.
30	800	18	0	1370	0,59	13,43	0,79	11	19,5	9,25	19,58	-5,98	-11,16	0	1,73
30	800	18	300	4715	2,96	13,43	2,02	14		6,79	3,62	8,40	6,73	5,8	.
30	800	18	600	5753	3,65	13,43	2,32	25		9,33	2,56	-11,81	4,05	-15,66	.
30	800	22	0	1370	0,81	12,97	0,92	11	22,5	8,34	-15,02	12,74	-11,63	0	-8,24
30	800	22	300	4715	3,01	12,97	1,98	21		13,98	-1,06	11,86	11,59	-53,31	.
30	800	22	600	5753	3,54	12,97	2,11	40		6,79	-0,33	-7,77	10,65	-33,7	.
30	1600	14	0	1291	0,56	12,86	0,66	11	16,4	1,09	-22,36	2,08	3,89	0	-0,62
30	1600	14	300	4635	2,98	12,86	2,02	11		7,77	7,97	17,21	17,92	1,35	.
30	1600	14	600	5673	3,72	12,86	2,44	19		-4,68	0,68	4,27	-2,02	-4,94	.
30	1600	18	0	1291	0,55	11,95	0,79	11	19,5	10,55	-4,81	14,57	11,32	0	-0,3
30	1600	18	300	4635	2,80	11,95	1,98	18		15,66	7,94	5,60	20,02	-21,23	.
30	1600	18	600	5673	3,38	11,95	2,22	34		4,98	0,71	-17,74	-5,45	1,31	.
30	1600	22	0	1291	0,53	11,05	0,92	11	22,5	-4,43	14,98	-3,42	-8,97	0	-5,2

Ek Tablo 2'nin Devamı

S	H	A	D	KU-T	PI-T	YI-T	GR-T	SR-T	PR-T	KU-S	PI-S	YI-S	GR-S	SR-S	PR-S
30	1600	22	300	4635	2,62	11,05	1,93	26		-2,12	3,84	-8,07	-2,76	5,49	.
30	1600	22	600	5673	3,03	11,05	2,01	48		-1,56	-16,89	-21,11	-11,76	24,65	.
30	2400	14	0	1211	0,76	11,83	0,66	11	16,4	-22,11	-61,02	-43,08	-41,10	0	-10,82
30	2400	14	300	4556	3,06	11,83	1,97	15		-0,97	-1,92	22,36	6,16	-24,23	.
30	2400	14	600	5594	3,68	11,83	2,34	27		-0,25	7,48	9,95	4,82	-42,11	.
30	2400	18	0	1211	0,50	10,47	0,79	11	19,5	16,35	21,41	23,10	26,24	0	2,71
30	2400	18	300	4556	2,64	10,47	1,93	22		6,85	4,74	1,19	-1,96	-23,56	.
30	2400	18	600	5594	3,10	10,47	2,13	42		4,49	-6,82	-11,90	-17,57	16,67	.
30	2400	22	0	1211	0,25	9,12	0,92	11	22,5	-15,47	22,15	8,76	18,99	0	1,69
30	2400	22	300	4556	2,22	9,12	1,88	30		-12,88	-0,89	0,27	-4,64	-28,58	.
30	2400	22	600	5594	2,51	9,12	1,91	56		-14,44	-20,26	-25,55	-18,92	11,98	.
45	800	14	0	1568	0,37	14,16	0,66	11	15,3	-58,27	-2,48	-46,75	-84,21	0	-2,92
45	800	14	300	4913	3,04	14,16	2,13	3,3		-3,82	-3,81	9,74	-6,96	74,9	.
45	800	14	600	5951	4,04	14,16	2,66	3,7		-16,07	-19,10	-0,79	-19,68	75,26	.
45	800	18	0	1568	0,59	13,71	0,79	11	18,4	0,86	16,14	7,25	15,13	0	4,71
45	800	18	300	4913	3,09	13,71	2,08	11		0,99	3,90	13,78	0,24	18,49	.
45	800	18	600	5951	3,93	13,71	2,44	18		-0,32	7,64	3,26	-0,15	-8,1	.
45	800	22	0	1568	0,81	13,26	0,92	11	21,4	-2,98	-20,17	11,98	-1,71	0	0,25
45	800	22	300	4913	3,15	13,26	2,04	18		2,46	-7,05	16,16	3,26	-37,92	.
45	800	22	600	5951	3,81	13,26	2,23	33		1,46	15,08	-3,08	8,22	-37,69	.
45	1600	14	0	1449	0,56	13,42	0,66	11	15,3	-19,77	-37,29	-20,34	-18,42	0	-0,23
45	1600	14	300	4794	3,12	13,42	2,08	7,3		3,80	6,38	15,13	3,26	39,01	.
45	1600	14	600	5832	4,00	13,42	2,56	12		-1,88	0,11	-0,29	-5,79	26,11	.
45	1600	18	0	1449	0,55	12,51	0,79	11	18,4	5,47	26,35	16,86	6,04	0	7,12
45	1600	18	300	4794	2,93	12,51	2,04	15		7,58	6,85	14,82	6,59	-4,66	.
45	1600	18	600	5832	3,65	12,51	2,35	26		7,90	15,19	-6,58	2,63	-20,4	.
45	1600	22	0	1449	0,53	11,61	0,92	11	21,4	-13,39	-28,57	-16,30	9,37	0	-1,64
45	1600	22	300	4794	2,75	11,61	1,99	22		2,96	-2,27	-13,01	2,79	4,41	.
45	1600	22	600	5832	3,30	11,61	2,13	41		-2,69	-9,59	-31,59	-3,06	27,8	.
45	2400	14	0	1330	0,76	12,68	0,66	11	15,3	-1,52	-24,07	-73,16	12,74	0	-4,32
45	2400	14	300	4674	3,19	12,68	2,03	11		6,64	3,23	16,39	0,42	12,51	.
45	2400	14	600	5713	3,95	12,68	2,46	20		-0,13	-0,08	2,57	6,70	-10,74	.
45	2400	18	0	1330	0,50	11,32	0,79	11	18,4	-24,64	-62,25	18,53	14,21	0	2,18
45	2400	18	300	4674	2,77	11,32	1,99	19		8,54	19,59	25,26	7,11	-33,62	.
45	2400	18	600	5713	3,37	11,32	2,25	35		1,32	5,10	-4,78	0,90	-38,4	.
45	2400	22	0	1330	0,25	9,96	0,92	11	21,4	-53,92	49,16	8,40	-90,70	0	-0,22
45	2400	22	300	4674	2,36	9,96	1,94	26		-1,64	6,92	23,46	-6,24	-73,6	.
45	2400	22	600	5713	2,78	9,96	2,04	49		-12,19	-2,37	8,23	1,63	-17,3	.
15	800	14	0	1172	0,37	13,60	0,66	11	17,5	44,37	69,51	6,98	34,99	0	18,37
15	800	14	300	4517	2,77	13,60	2,01	10		-18,08	8,87	1,87	-15,34	31,14	.
15	800	14	600	5555	3,50	13,60	2,41	18		-3,23	11,95	-4,62	-5,86	15,03	.
15	800	18	0	1172	0,59	13,15	0,79	11	20,5	-1,05	-22,30	-21,06	-40,94	0	-10,94
15	800	18	300	4517	2,82	13,15	1,96	18		-33,20	-38,39	-4,84	-9,68	1,87	.
15	800	18	600	5555	3,38	13,15	2,20	33		-7,80	-10,55	-2,87	4,33	-16,11	.
15	800	22	0	1172	0,81	12,69	0,92	11	23,6	7,04	-29,86	1,75	-32,66	0	-9,16
15	800	22	300	4517	2,88	12,69	1,92	25		-16,83	-21,87	7,54	-29,70	-19,03	.

Ek Tablo 2'nin Devamı

S	H	A	D	KU-T	PI-T	YI-T	GR-T	SR-T	PR-T	KU-S	PI-S	YI-S	GR-S	SR-S	PR-S
15	800	22	600	5555	3,27	12,69	1,99	47		4,31	3,24	5,69	7,58	-42,96	.
15	1600	14	0	1132	0,56	12,30	0,66	11	17,5	-12,79	-44,33	-30,94	-50,72	0	-7,83
15	1600	14	300	4477	2,85	12,30	1,96	14		-13,92	-37,50	-2,38	-11,27	10,09	.
15	1600	14	600	5515	3,45	12,30	2,32	26		5,71	-7,58	4,02	1,84	-17,98	.
15	1600	18	0	1132	0,55	11,39	0,79	11	20,5	-0,39	7,63	0,44	11,32	0	3,19
15	1600	18	300	4477	2,66	11,39	1,91	22		-9,92	-10,05	-5,75	-21,18	16,47	.
15	1600	18	600	5515	3,10	11,39	2,10	41		6,29	7,32	-11,01	-0,64	0,92	.
15	1600	22	0	1132	0,53	10,48	0,92	11	23,6	15,05	12,15	0,91	10,26	0	0,93
15	1600	22	300	4477	2,48	10,48	1,87	29		-11,20	-29,17	-12,24	-17,68	19,3	.
15	1600	22	600	5515	2,76	10,48	1,89	55		3,72	-2,09	-28,16	-5,00	6,29	.
15	2400	14	0	1093	0,76	10,99	0,66	11	17,5	13,96	-54,45	4,26	1,02	0	-14,17
15	2400	14	300	4437	2,92	10,99	1,91	18		9,22	1,28	29,00	10,34	-31,72	.
15	2400	14	600	5475	3,41	10,99	2,22	34		4,99	-0,03	11,72	24,24	-54,85	.
15	2400	18	0	1093	0,50	9,63	0,79	11	20,5	7,32	-7,01	-8,59	26,24	0	2,73
15	2400	18	300	4437	2,50	9,63	1,87	26		7,11	1,45	7,47	2,29	-43,19	.
15	2400	18	600	5475	2,83	9,63	2,01	49		6,39	-4,69	-13,85	4,00	11,39	.
15	2400	22	0	1093	0,25	8,27	0,92	11	23,6	1,02	44,64	19,83	10,26	0	6,06
15	2400	22	300	4437	2,08	8,27	1,82	33		-5,82	-16,42	-12,25	-1,82	33,79	.
15	2400	22	600	5475	2,24	8,27	1,79	63		-1,70	-11,56	-38,35	3,60	11,94	.
30	800	14	0	1370	0,37	13,88	0,66	11	16,4	-36,08	7,77	-54,75	-79,23	0	-7,2
30	800	14	300	4715	2,91	13,88	2,07	6,8		1,03	-10,07	9,16	-0,86	43,36	.
30	800	14	600	5753	3,77	13,88	2,54	11		-5,38	-8,23	-1,62	-13,18	32,64	.
30	800	18	0	1370	0,59	13,43	0,79	11	19,5	12,49	11,05	-4,74	2,56	0	4,15
30	800	18	300	4715	2,96	13,43	2,02	14		11,38	2,67	6,36	8,41	5,8	.
30	800	18	600	5753	3,65	13,43	2,32	25		-5,69	5,09	-14,96	-1,40	-15,66	.
30	800	22	0	1370	0,81	12,97	0,92	11	22,5	13,22	-29,86	11,80	-1,71	0	-5,69
30	800	22	300	4715	3,01	12,97	1,98	21		20,17	1,26	9,96	17,14	-53,31	.
30	800	22	600	5753	3,54	12,97	2,11	40		7,30	2,70	-9,31	8,72	-33,7	.
30	1600	14	0	1291	0,56	12,86	0,66	11	16,4	4,03	-2,34	-2,94	1,02	0	2,37
30	1600	14	300	4635	2,98	12,86	2,02	11		5,46	7,68	14,23	9,05	1,35	.
30	1600	14	600	5673	3,72	12,86	2,44	19		-5,22	-7,64	-0,05	-2,88	-4,94	.
30	1600	18	0	1291	0,55	11,95	0,79	11	19,5	13,60	6,03	3,85	14,21	0	2,22
30	1600	18	300	4635	2,80	11,95	1,98	18		16,10	11,43	7,86	11,41	-21,23	.
30	1600	18	600	5673	3,38	11,95	2,22	34		1,98	1,86	-19,63	-3,01	1,31	.
30	1600	22	0	1291	0,53	11,05	0,92	11	22,5	3,81	0,54	-11,91	1,57	0	-5,69
30	1600	22	300	4635	2,62	11,05	1,93	26		-2,62	-4,62	-8,07	0,93	5,49	.
30	1600	22	600	5673	3,03	11,05	2,01	48		-3,53	-2,98	-21,11	-8,74	24,65	.
30	2400	14	0	1211	0,76	11,83	0,66	11	16,4	-23,60	-80,19	-36,48	-38,16	0	-9,35
30	2400	14	300	4556	3,06	11,83	1,97	15		-6,10	5,04	21,53	4,34	-24,23	.
30	2400	14	600	5594	3,68	11,83	2,34	27		2,68	-2,28	7,70	-9,92	-42,11	.
30	2400	18	0	1211	0,50	10,47	0,79	11	19,5	15,47	32,03	19,37	25,54	0	2,22
30	2400	18	300	4556	2,64	10,47	1,93	22		8,35	0,80	-0,23	5,54	-23,56	.
30	2400	18	600	5594	3,10	10,47	2,13	42		5,12	-8,69	-13,85	-20,91	16,67	.
30	2400	22	0	1211	0,25	9,12	0,92	11	22,5	-7,48	36,12	8,76	-1,71	0	1,26
30	2400	22	300	4556	2,22	9,12	1,88	30		-14,41	-1,35	-7,36	-8,24	-28,58	.

Ek Tablo 2'nin Devamı

S	H	A	D	KU-T	PI-T	YI-T	GR-T	SR-T	PR-T	KU-S	PI-S	YI-S	GR-S	SR-S	PR-S
30	2400	22	600	5594	2,51	9,12	1,91	56		-13,05	-11,71	-15,24	-10,04	11,98	.
45	800	14	0	1568	0,37	14,16	0,66	11	15,3	-53,02	-15,29	-53,43	-41,10	0	-1,56
45	800	14	300	4913	3,04	14,16	2,13	3,3		-1,53	-1,05	7,80	1,91	74,9	.
45	800	14	600	5951	4,04	14,16	2,66	3,7		-10,45	-31,09	-3,07	-12,11	75,26	.
45	800	18	0	1568	0,59	13,71	0,79	11	18,4	-2,25	-6,73	-6,52	4,91	0	5,69
45	800	18	300	4913	3,09	13,71	2,08	11		2,29	-3,15	12,96	6,92	18,49	.
45	800	18	600	5951	3,93	13,71	2,44	18		0,32	-11,51	1,02	8,13	-8,1	.
45	800	22	0	1568	0,81	13,26	0,92	11	21,4	3,06	-29,86	10,13	1,57	0	-0,69
45	800	22	300	4913	3,15	13,26	2,04	18		1,27	9,56	16,16	5,93	-37,92	.
45	800	22	600	5951	3,81	13,26	2,23	33		2,23	-0,60	-4,38	3,45	-37,69	.
45	1600	14	0	1449	0,56	13,42	0,66	11	15,3	-19,18	-56,35	-28,04	-5,26	0	-1,56
45	1600	14	300	4794	3,12	13,42	2,08	7,3		1,36	5,82	12,53	0,00	39,01	.
45	1600	14	600	5832	4,00	13,42	2,56	12		4,07	0,11	-4,02	5,88	26,11	.
45	1600	18	0	1449	0,55	12,51	0,79	11	18,4	3,96	19,85	14,18	6,04	0	6,65
45	1600	18	300	4794	2,93	12,51	2,04	15		8,08	14,20	14,82	0,66	-4,66	.
45	1600	18	600	5832	3,65	12,51	2,35	26		5,16	8,82	-8,05	7,25	-20,4	.
45	1600	22	0	1449	0,53	11,61	0,92	11	21,4	-4,26	0,54	-25,61	11,98	0	-0,22
45	1600	22	300	4794	2,75	11,61	1,99	22		2,07	-2,27	-6,38	-10,10	4,41	.
45	1600	22	600	5832	3,30	11,61	2,13	41		-6,93	-14,93	-29,25	-21,90	27,8	.
45	2400	14	0	1330	0,76	12,68	0,66	11	15,3	4,80	-16,43	-85,31	11,58	0	-1,56
45	2400	14	300	4674	3,19	12,68	2,03	11		1,53	0,83	10,99	-1,07	12,51	.
45	2400	14	600	5713	3,95	12,68	2,46	20		7,80	-7,72	6,66	-3,92	-10,74	.
45	2400	18	0	1330	0,50	11,32	0,79	11	18,4	-24,87	-57,18	-3,91	16,04	0	3,71
45	2400	18	300	4674	2,77	11,32	1,99	19		5,68	14,11	-2,50	10,05	-33,62	.
45	2400	18	600	5713	3,37	11,32	2,25	35		-1,85	8,45	-6,36	0,46	-38,4	.
45	2400	22	0	1330	0,25	9,96	0,92	11	21,4	-51,64	26,73	-24,62	-90,70	0	0,71
45	2400	22	300	4674	2,36	9,96	1,94	26		-1,18	-0,21	-0,38	1,80	-73,6	.
45	2400	22	600	5713	2,78	9,96	2,04	49		-9,23	0,55	-29,99	7,44	-17,3	.

Burada; S= Sülfidite oranı, H= H-faktörü, A= Aktif alkali oranı ve D= Dövme miktarıdır.

SR-T= Hamurun 42 no'lu model ile tahmin edilen serbestlik derecesi

PI-T= 38 no'lu model ile tahmin edilen kağıdın patlama indisi

YI-T= 39 no'lu model ile tahmin edilen kağıdın yırtılma indisi

GR-T= 40 no'lu model ile tahmin edilen kağıdın gerilmesi

KU-T= 37 no'lu model ile tahmin edilen kağıdın kopma uzunluğu

KU-S, PI-S, YI-S, GR-S ve SR-S ise Kopma uzunluğu, patlama indisi, yırtılma indisi, gerilme ve serbestlik derecesinin modelden tahmin edilen değerlerinin gerçek ölçüm değerlerinden % olarak sapmalarıdır

Ek Tablo 3. CCD yöntemine göre düzenlenmiş, üç alt düzeyli, üç bağımsız değişkenli ve çift tekrarlı olarak yapılmış 15 adet deney sonucunda elde edilen matematiksel eşitliklerden bulunan tahmini değerlerle bunların hesaplanan sonuçlardan sapma yüzdeleri

X_S	X_H	X_A	KN-Tah	Vs-Tah	TV-Tah	EV-Tah	Ho-Tah	As-Tah	KN-Sap (%)	Vs-Sap (%)	TV-Sap (%)	EV-Sap (%)	Ho-Sap (%)	As-Sap (%)
-1	-1	-1	106,9	1037	58,9	20,3	82,8	71,7	-9,7	5,7	-10,4	672,6	2,2	1,5
-1	-1	0	66,7	894	49,5	44,8	88,8	76,2	-12,2	0,7	-2,2	2,8	1,5	-0,2
-1	-1	1	53,0	751	46,7	49,6	91,0	77,9	4,5	-4,0	2,6	12,2	-0,5	-1,5
-1	0	-1	85,0	992	55,4	27,1	86,5	74,8	-10,9	-6,7	0,8	-13,7	1,8	0,7
-1	0	0	44,8	778	46,0	44,8	92,5	79,3	1,6	2,4	1,6	0,2	-0,2	-0,2
-1	0	1	31,1	564	43,2	42,8	94,7	81,0	11,6	7,0	3,9	3,1	-0,6	0,1
-1	1	-1	80,1	948	51,9	33,9	86,8	74,6	0,0	0,8	4,1	-14,2	0,0	0,0
-1	1	0	39,9	662	42,6	44,8	92,8	79,2	14,0	4,0	-4,1	1,2	-0,9	-1,6
-1	1	1	26,2	377	39,7	36,0	95,0	80,9	16,0	-3,4	-0,1	-9,3	-0,3	2,1
0	-1	-1	101,2	1081	58,9	20,3	83,6	72,6	0,2	2,3	-3,2	108,6	0,7	2,1
0	-1	0	61,0	938	49,5	44,8	89,6	77,2	-0,1	-0,9	3,5	1,5	-0,8	-0,9
0	-1	1	47,3	795	46,7	49,6	91,8	78,8	9,9	-1,6	4,7	13,2	-1,5	-1,5
0	0	-1	79,3	1037	55,4	27,1	87,2	75,7	7,8	6,1	5,4	-26,5	-0,8	-0,6
0	0	0	39,1	822	46,0	44,8	93,2	80,2	2,6	-0,8	-0,1	-1,8	0,0	0,7
0	0	1	25,4	608	43,2	42,8	95,4	81,9	-14,1	15,8	-0,5	-1,3	0,0	-0,1
0	1	-1	74,4	992	51,9	33,9	87,5	75,5	-6,6	-8,4	2,4	6,4	-1,9	-1,0
0	1	0	34,2	707	42,6	44,8	93,5	80,1	16,8	4,8	-1,0	4,3	0,3	-0,2
0	1	1	20,5	421	39,7	36,0	95,7	81,8	1,0	-16,6	-2,8	-11,8	0,7	0,9
1	-1	-1	95,5	1233	58,9	20,3	84,3	73,5	3,0	-0,4	1,1	-25,2	-1,1	0,0
1	-1	0	55,3	1090	49,5	44,8	90,3	78,1	-3,9	3,6	2,9	3,0	0,2	-0,2
1	-1	1	41,6	947	46,7	49,6	92,5	79,8	6,4	3,3	3,3	12,1	0,1	1,0
1	0	-1	73,6	1188	55,4	27,1	88,0	76,6	-4,0	-1,9	2,1	-15,7	0,3	-0,1
1	0	0	33,4	974	46,0	44,8	94,0	81,2	-15,1	-2,8	-1,2	-1,2	1,1	0,8
1	0	1	19,7	760	43,2	42,8	96,2	82,9	-27,1	36,9	1,0	0,2	0,4	-0,9
1	1	-1	68,7	1144	51,9	33,9	88,3	76,5	-4,5	-1,7	-0,7	-9,1	-0,4	-0,5
1	1	0	28,5	858	42,6	44,8	94,3	81,0	-14,5	0,3	-7,2	-1,7	2,0	1,6
1	1	1	14,8	573	39,7	36,0	96,5	82,7	-30,7	11,7	-6,4	-15,1	0,5	-0,5
-1	-1	-1	106,9	1037	58,9	20,3	82,8	71,7	-5,8	5,3	-7,4	512,0	2,0	1,3
-1	-1	0	66,7	894	49,5	44,8	88,8	76,2	-14,8	-4,7	-2,5	3,4	1,4	0,0
-1	-1	1	53,0	751	46,7	49,6	91,0	77,9	0,4	-8,4	3,0	11,7	-0,6	-2,0
-1	0	-1	85,0	992	55,4	27,1	86,5	74,8	-9,2	-3,6	0,8	-16,7	2,1	1,9
-1	0	0	44,8	778	46,0	44,8	92,5	79,3	-2,8	4,9	-0,6	-1,5	-0,1	-0,3
-1	0	1	31,1	564	43,2	42,8	94,7	81,0	11,0	2,0	1,1	0,2	-0,6	0,5
-1	1	-1	80,1	948	51,9	33,9	86,8	74,6	-2,9	-1,6	4,4	-8,1	0,0	-0,4
-1	1	0	39,9	662	42,6	44,8	92,8	79,2	13,4	-1,0	-3,0	2,6	-0,9	-0,6
-1	1	1	26,2	377	39,7	36,0	95,0	80,9	25,4	-9,2	-1,3	-10,4	-0,3	1,4
0	-1	-1	101,2	1081	58,9	20,3	83,6	72,6	6,5	-6,6	1,3	-1,4	0,5	2,4
0	-1	0	61,0	938	49,5	44,8	89,6	77,2	3,1	-4,1	2,8	3,1	-0,9	-0,9
0	-1	1	47,3	795	46,7	49,6	91,8	78,8	16,5	2,9	2,7	10,3	-1,4	-1,2
0	0	-1	79,3	1037	55,4	27,1	87,2	75,7	11,0	-12,4	8,5	-31,4	-1,0	-1,4
0	0	0	39,1	822	46,0	44,8	93,2	80,2	1,5	3,4	0,2	-1,9	-0,1	1,2
0	0	1	25,4	608	43,2	42,8	95,4	81,9	1,1	2,6	0,0	-0,8	0,3	-0,4
0	1	-1	74,4	992	51,9	33,9	87,5	75,5	21,7	-7,7	5,6	-18,5	-2,2	0,6

Ek Tablo 3'ün Devamı

X_S	X_H	X_A	KN-Tah	Vs-Tah	TV-Tah	EV-Tah	Ho-Tah	As-Tah	KN-Sap (%)	Vs-Sap (%)	TV-Sap (%)	EV-Sap (%)	Ho-Sap (%)	As-Sap (%)
0	1	0	34,2	707	42,6	44,8	93,5	80,1	9,3	-2,0	-4,9	0,4	-0,1	-0,5
0	1	1	20,5	421	39,7	36,0	95,7	81,8	1,5	-17,6	-5,1	-13,9	0,4	0,6
1	-1	-1	95,5	1233	58,9	20,3	84,3	73,5	7,8	-2,8	-0,6	19,4	0,0	1,2
1	-1	0	55,3	1090	49,5	44,8	90,3	78,1	-0,7	-0,5	2,1	5,4	-0,1	0,2
1	-1	1	41,6	947	46,7	49,6	92,5	79,8	5,9	4,9	2,2	10,3	0,1	0,7
1	0	-1	73,6	1188	55,4	27,1	88,0	76,6	0,2	0,7	1,7	-15,1	0,5	1,0
1	0	0	33,4	974	46,0	44,8	94,0	81,2	-11,4	-4,0	-1,4	-2,5	0,8	0,2
1	0	1	19,7	760	43,2	42,8	96,2	82,9	-21,9	6,3	-0,2	-1,0	1,2	0,0
1	1	-1	68,7	1144	51,9	33,9	88,3	76,5	1,6	5,6	0,9	1,3	-0,5	-0,8
1	1	0	28,5	858	42,6	44,8	94,3	81,0	-16,9	-4,4	-5,9	-0,5	1,8	1,0
1	1	1	14,8	573	39,7	36,0	96,5	82,7	-26,3	-10,6	-3,8	-12,8	0,9	-0,6

Burada; X_S , X_H ve X_A Sülfidite Oranı, H-faktörü ve Aktif Alkali Oranlarının Normalize Edilmiş Halleri

KN-Tah, Vs-Tah, TV-Tah, EV-Tah, Ho-Tah ve As-Tah geliştirilen matematiksel eşitlikler yardımıyla tahmin edilen sonuç değişkenleri,

KN-Sap, Vs-sap, TV-Sap, EV-Sap, Ho-Sap ve As-Sap ise tahmin edilen değerlerin yüzde olarak, hesaplanan değişkenlerden gösterdikleri sapma miktarlarıdır.

Koyu renkli satırlara ait değerler, matematiksel eşitliklerin oluşturulmasında regresyon analizine giren bağımsız değişkenleri, açıkrenkli satırlar ise kontrol değişkenlerini göstermektedir.

Ek Tablo 4. CCD yöntemine göre düzenlenmiş, üç alt düzeyli, dört bağımsız değişkenli ve çift tekrarlı olarak yapılmış 25 adet deney sonucunda elde edilen matematiksel eşitliklerden bulunan tahmini değerlerle bunların hesaplanan sonuç değerlerinden gösterdikleri sapma yüzdeleri

X _S	X _H	X _A	X _D	KU-Tah	PI-Tah	YI-Tah	GR-Tah	SR-Tah	KU-Sap	PI-Sap	YI-Sap	GR-Sap	SR-Sap
-1	-1	-1	-1	1339	0,61	13,58	0,77	10	-39	-47	-15	-21	-10
-1	-1	-1	0	4897	2,95	13,58	2,07	14	23	-5	-12	11	-6
-1	-1	-1	1	5643	3,44	13,58	2,30	18	2	-14	-5	-11	-13
-1	-1	0	-1	1339	0,82	13,58	0,77	10	11	58	36	30	-8
-1	-1	0	0	4897	3,16	13,58	2,07	20	53	28	12	58	12
-1	-1	0	1	5643	3,65	13,58	2,30	30	14	9	4	24	8
-1	-1	1	-1	1339	1,03	13,58	0,77	10	8	52	15	18	-6
-1	-1	1	0	4897	3,37	13,58	2,07	26	28	7	3	18	26
-1	-1	1	1	5643	3,86	13,58	2,30	42	-1	-7	1	-8	29
-1	0	-1	-1	1339	0,60	11,92	0,77	10	22	40	53	50	-10
-1	0	-1	0	4897	2,94	11,92	2,07	14	26	22	5	21	-12
-1	0	-1	1	5643	3,43	11,92	2,30	18	-2	-7	-9	-3	-17
-1	0	0	-1	1339	0,60	11,92	0,77	10	3	28	-6	-24	-8
-1	0	0	0	4897	2,94	11,92	2,07	20	28	9	7	29	-22
-1	0	0	1	5643	3,43	11,92	2,30	30	1	-6	15	10	-26
-1	0	1	-1	1339	0,60	11,92	0,77	10	6	-1	-17	-30	-6
-1	0	1	0	4897	2,94	11,92	2,07	26	22	39	10	7	-27
-1	0	1	1	5643	3,43	11,92	2,30	42	-1	19	41	3	-28
-1	1	-1	-1	1339	0,59	10,26	0,77	10	9	2	-16	11	-10
1	1	-1	0	4897	2,93	10,26	2,07	14	1	-1	-35	-2	1
-1	1	-1	1	5643	3,41	10,26	2,30	18	-5	-11	-21	-5	-17
1	1	0	-1	1339	0,38	10,26	0,77	10	14	-27	1	-23	-8
-1	1	0	0	4897	2,72	10,26	2,07	20	2	17	-4	21	12
-1	1	0	1	5643	3,21	10,26	2,30	30	-2	15	17	14	-45
-1	1	1	-1	1339	0,17	10,26	0,77	10	19	-61	-2	-28	-6
-1	1	1	0	4897	2,51	10,26	2,07	26	15	21	39	28	-47
-1	1	1	1	5643	3,00	10,26	2,30	42	4	38	79	38	-41
0	-1	-1	-1	1339	0,61	13,58	0,77	10	39	105	34	132	-10
0	1	-1	0	4897	2,93	10,26	2,07	14	2	7	-35	0	17
0	-1	-1	1	5643	3,44	13,58	2,30	18	4	0	-1	-11	14
0	-1	0	-1	1339	0,82	13,58	0,77	10	-11	13	7	8	-8
0	-1	0	0	4897	3,16	13,58	2,07	20	-3	3	-7	-5	35
0	-1	0	1	5643	3,65	13,58	2,30	30	-11	-3	13	-5	38
0	-1	1	-1	1339	1,03	13,58	0,77	10	-10	47	-9	-7	-6
0	-1	1	0	4897	3,37	13,58	2,07	26	-11	13	-8	-8	89
0	-1	1	1	5643	3,86	13,58	2,30	42	-9	9	13	-3	42
0	0	-1	-1	1339	0,60	11,92	0,77	10	3	31	-9	11	-10
0	0	-1	0	4897	2,94	11,92	2,07	14	-3	-9	-23	-16	28
0	0	-1	1	5643	3,43	11,92	2,30	18	4	-9	-11	-4	1
0	0	0	-1	1339	0,60	11,92	0,77	10	-7	16	-15	-14	-8
0	0	0	0	4897	2,94	11,92	2,07	20	-11	-3	-6	-16	35
0	0	0	1	5643	3,43	11,92	2,30	30	-5	1	17	9	-11
0	0	1	-1	1339	0,60	11,92	0,77	10	8	-3	12	-9	-6
0	0	1	0	4897	2,94	11,92	2,07	26	8	8	17	10	-2

Ek Tablo 4'ün Devamı

X _S	X _H	X _A	X _D	KU-Tah	PI-Tah	YI-Tah	GR-Tah	SR-Tah	KU-Sap	PI-Sap	YI-Sap	GR-Sap	SR-Sap
0	0	1	1	5643	3,43	11,92	2,30	42	1	32	31	28	-34
0	1	-1	-1	1339	0,59	10,26	0,77	10	35	25	24	63	-10
0	1	-1	0	4897	2,93	10,26	2,07	14	9	-2	-33	-1	17
0	1	-1	1	5643	3,41	10,26	2,30	18	1	-14	-22	-7	-4
0	1	0	-1	1339	0,38	10,26	0,77	10	-8	-40	-25	-28	-8
0	1	0	0	4897	2,72	10,26	2,07	20	0	-2	-3	10	12
0	1	0	1	5643	3,21	10,26	2,30	30	-4	11	10	27	-39
0	1	1	-1	1339	0,17	10,26	0,77	10	28	-46	3	-32	-6
0	1	1	0	4897	2,51	10,26	2,07	26	21	14	12	15	15
0	1	1	1	5643	3,00	10,26	2,30	42	15	43	41	43	-34
1	-1	-1	-1	1339	0,61	13,58	0,77	10	35	71	41	113	-10
1	1	-1	0	4897	2,93	10,26	2,07	14	3	0	-35	4	8
1	-1	-1	1	5643	3,44	13,58	2,30	18	10	1	-3	4	22
1	-1	0	-1	1339	0,82	13,58	0,77	10	-15	18	-8	-18	-8
1	-1	0	0	4897	3,16	13,58	2,07	20	-1	-2	-15	-1	56
1	-1	0	1	5643	3,65	13,58	2,30	30	-5	-14	-4	-6	79
1	-1	1	-1	1339	1,03	13,58	0,77	10	-12	54	-10	-15	-6
1	-1	1	0	4897	3,37	13,58	2,07	26	-3	15	-14	-2	103
1	-1	1	1	5643	3,86	13,58	2,30	42	-7	-14	6	-5	77
1	0	-1	-1	1339	0,60	11,92	0,77	10	11	47	7	37	-10
1	0	-1	0	4897	2,94	11,92	2,07	14	-2	-12	-25	-4	17
1	0	-1	1	5643	3,43	11,92	2,30	18	-1	-14	-11	-5	14
1	0	0	-1	1339	0,60	11,92	0,77	10	-13	-19	-21	-9	-8
1	0	0	0	4897	2,94	11,92	2,07	20	-6	-7	-19	-5	45
1	0	0	1	5643	3,43	11,92	2,30	30	-11	-20	2	-5	38
1	0	1	-1	1339	0,60	11,92	0,77	10	5	47	19	-24	-6
1	0	1	0	4897	2,94	11,92	2,07	26	-1	9	16	1	15
1	0	1	1	5643	3,43	11,92	2,30	42	-1	14	35	11	-26
1	1	-1	-1	1339	0,59	10,26	0,77	10	2	-3	40	1	-10
1	1	-1	0	4897	2,93	10,26	2,07	14	-2	-11	-32	1	8
1	1	-1	1	5643	3,41	10,26	2,30	18	-1	-14	-21	-13	1
1	1	0	-1	1339	0,38	10,26	0,77	10	25	23	-26	-17	-8
1	1	0	0	4897	2,72	10,26	2,07	20	-4	-21	-32	-3	45
1	1	0	1	5643	3,21	10,26	2,30	30	-3	-10	-5	1	21
1	1	1	-1	1339	0,17	10,26	0,77	10	55	-65	-6	59	-6
1	1	1	0	4897	2,51	10,26	2,07	26	6	-1	-21	13	76
1	1	1	1	5643	3,00	10,26	2,30	42	11	10	-5	11	1
-1	-1	-1	-1	1339	0,61	13,58	0,77	10	-36	-49	-7	-25	-10
-1	-1	-1	0	4897	2,95	13,58	2,07	14	28	-3	-2	19	-6
-1	-1	-1	1	5643	3,44	13,58	2,30	18	5	-13	4	1	-13
-1	-1	0	-1	1339	0,82	13,58	0,77	10	15	71	25	37	-8
-1	-1	0	0	4897	3,16	13,58	2,07	20	44	55	8	16	12
-1	-1	0	1	5643	3,65	13,58	2,30	30	10	19	6	0	8
-1	-1	1	-1	1339	1,03	13,58	0,77	10	6	66	5	11	-6
-1	-1	1	0	4897	3,37	13,58	2,07	26	27	43	-1	40	26
-1	-1	1	1	5643	3,86	13,58	2,30	42	-3	14	1	7	29
-1	0	-1	-1	1339	0,60	11,92	0,77	10	33	54	27	74	-10

Ek tablo 4'ün Devamı

X_S	X_H	X_A	X_D	KU-Tah	PI-Tah	YI-Tah	GR-Tah	SR-Tah	KU-Sap	PI-Sap	YI-Sap	GR-Sap	SR-Sap
-1	0	-1	0	4897	2,94	11,92	2,07	14	25	42	-1	18	-12
-1	0	-1	1	5643	3,43	11,92	2,30	18	-4	7	-7	-3	-17
-1	0	0	-1	1339	0,60	11,92	0,77	10	19	2	4	-14	-8
-1	0	0	0	4897	2,94	11,92	2,07	20	20	21	11	31	-22
-1	0	0	1	5643	3,43	11,92	2,30	30	-4	2	16	10	-26
-1	0	1	-1	1339	0,60	11,92	0,77	10	0	0	13	-25	-6
-1	0	1	0	4897	2,94	11,92	2,07	26	22	53	28	30	-27
-1	0	1	1	5643	3,43	11,92	2,30	42	-1	27	46	28	-28
-1	1	-1	-1	1339	0,59	10,26	0,77	10	5	20	-11	14	-10
1	1	-1	0	4897	2,93	10,26	2,07	14	0	-1	-34	-3	1
-1	1	-1	1	5643	3,41	10,26	2,30	18	-2	0	-18	-22	-17
1	1	0	-1	1339	0,38	10,26	0,77	10	14	-19	16	-28	-8
-1	1	0	0	4897	2,72	10,26	2,07	20	3	7	-1	8	12
-1	1	0	1	5643	3,21	10,26	2,30	30	-4	19	21	10	-45
-1	1	1	-1	1339	0,17	10,26	0,77	10	21	-61	-1	-25	-6
-1	1	1	0	4897	2,51	10,26	2,07	26	17	40	39	16	-47
-1	1	1	1	5643	3,00	10,26	2,30	42	5	49	72	24	-41
0	-1	-1	-1	1339	0,61	13,58	0,77	10	33	54	51	107	-10
0	1	-1	0	4897	2,93	10,26	2,07	14	3	11	-33	1	17
0	-1	-1	1	5643	3,44	13,58	2,30	18	3	-1	-1	3	14
0	-1	0	-1	1339	0,82	13,58	0,77	10	-15	25	6	-5	-8
0	-1	0	0	4897	3,16	13,58	2,07	20	-8	4	-5	-6	35
0	-1	0	1	5643	3,65	13,58	2,30	30	4	-5	16	0	38
0	-1	1	-1	1339	1,03	13,58	0,77	10	-15	66	-8	-15	-6
0	-1	1	0	4897	3,37	13,58	2,07	26	-17	10	-6	-13	89
0	-1	1	1	5643	3,86	13,58	2,30	42	-9	6	14	-1	42
0	0	-1	-1	1339	0,60	11,92	0,77	10	0	9	-5	14	-10
0	0	-1	0	4897	2,94	11,92	2,07	14	0	-9	-20	-7	28
0	0	-1	1	5643	3,43	11,92	2,30	18	5	-1	-7	-3	1
0	0	0	-1	1339	0,60	11,92	0,77	10	-10	4	-4	-17	-8
0	0	0	0	4897	2,94	11,92	2,07	20	-11	-7	-8	-7	35
0	0	0	1	5643	3,43	11,92	2,30	30	-3	0	19	6	-11
0	0	1	-1	1339	0,60	11,92	0,77	10	0	14	21	-18	-6
0	0	1	0	4897	2,94	11,92	2,07	26	8	18	17	6	-2
0	0	1	1	5643	3,43	11,92	2,30	42	3	17	31	24	-34
0	1	-1	-1	1339	0,59	10,26	0,77	10	37	40	18	59	-10
0	1	-1	0	4897	2,93	10,26	2,07	14	14	-9	-32	0	17
0	1	-1	1	5643	3,41	10,26	2,30	18	-2	-5	-20	8	-4
0	1	0	-1	1339	0,38	10,26	0,77	10	-7	-48	-21	-28	-8
0	1	0	0	4897	2,72	10,26	2,07	20	-1	2	-2	1	12
0	1	0	1	5643	3,21	10,26	2,30	30	-4	12	12	31	-39
0	1	1	-1	1339	0,17	10,26	0,77	10	19	-56	3	-15	-6
0	1	1	0	4897	2,51	10,26	2,07	26	23	15	21	19	15
0	1	1	1	5643	3,00	10,26	2,30	42	14	33	30	32	-34
1	-1	-1	-1	1339	0,61	13,58	0,77	10	31	92	47	63	-10
1	1	-1	0	4897	2,93	10,26	2,07	14	1	-3	-33	-5	8
1	-1	-1	1	5643	3,44	13,58	2,30	18	5	12	-1	-3	22

Ek Tablo 4'ün Devamı

X_S	X_H	X_A	X_D	KU-Tah	PI-Tah	YI-Tah	GR-Tah	SR-Tah	KU-Sap	PI-Sap	YI-Sap	GR-Sap	SR-Sap
1	-1	0	-1	1339	0,82	13,58	0,77	10	-13	50	6	-8	-8
1	-1	0	0	4897	3,16	13,58	2,07	20	-3	5	-14	-8	56
1	-1	0	1	5643	3,65	13,58	2,30	30	-5	4	-2	-14	79
1	-1	1	-1	1339	1,03	13,58	0,77	10	-17	66	-8	-18	-6
1	-1	1	0	4897	3,37	13,58	2,07	26	-2	-3	-14	-5	103
1	-1	1	1	5643	3,86	13,58	2,30	42	-7	2	7	-1	77
1	0	-1	-1	1339	0,60	11,92	0,77	10	10	67	14	22	-10
1	0	-1	0	4897	2,94	11,92	2,07	14	1	-11	-22	0	17
1	0	-1	1	5643	3,43	11,92	2,30	18	-7	-14	-8	-16	14
1	0	0	-1	1339	0,60	11,92	0,77	10	-11	-11	-18	-9	-8
1	0	0	0	4897	2,94	11,92	2,07	20	-6	-14	-19	1	45
1	0	0	1	5643	3,43	11,92	2,30	30	-8	-14	3	-9	38
1	0	1	-1	1339	0,60	11,92	0,77	10	-4	14	29	-26	-6
1	0	1	0	4897	2,94	11,92	2,07	26	0	9	9	14	15
1	0	1	1	5643	3,43	11,92	2,30	42	3	19	33	31	-26
1	1	-1	-1	1339	0,59	10,26	0,77	10	-4	-9	50	2	-10
1	1	-1	0	4897	2,93	10,26	2,07	14	3	-9	-28	3	8
1	1	-1	1	5643	3,41	10,26	2,30	18	-9	-7	-24	-3	1
1	1	0	-1	1339	0,38	10,26	0,77	10	26	19	-6	-19	-8
1	1	0	0	4897	2,72	10,26	2,07	20	-1	-16	-7	-6	45
1	1	0	1	5643	3,21	10,26	2,30	30	1	-13	-4	2	21
1	1	1	-1	1339	0,17	10,26	0,77	10	53	-49	28	59	-6
1	1	1	0	4897	2,51	10,26	2,07	26	6	7	3	5	76
1	1	1	1	5643	3,00	10,26	2,30	42	8	7	34	4	1

Burada; X_S X_H X_A X_D Sülfidite, H-faktörü, Aktif Alkali Oranı ve Dövme Miktarının Normalize Edilmiş Durumları.

SR= Hamurun 54 no'lu Model ile Tahmin Edilen Serbestlik Derecesi

PI= 51 no'lu Model ile Tahmin Edilen Kağıdın Patlama İndisi

YI= 52 no'lu Model ile Tahmin Edilen Kağıdın Yırtılma İndisi

G= 53 no'lu Model ile Tahmin Edilen Kağıdın Gerilmesi

KU= 50 no'lu Model ile Tahmin Edilen Kağıdın Kopma Uzunluğu

KU-S, PI-S, YI-S, G-S ve SR-S ise Kopma uzunluğu, patlama indisi, yırtılma indisi, gerilme ve serbestlik derecesinin modelden tahmin edilen değerlerinin gerçek ölçüm değerlerinden % olarak sapmalarıdır.

Ek Tablo 5. Alkalen pişirmelerde viskozite kaybına ait bağıl reaksiyon hızları (53).

Sıcaklık (°C)	BRH	Sıcaklık (°C)	BRH	Sıcaklık (°C)	BRH
100	1	130	73	160	2960
101	1	131	84	161	3320
102	1	132	95	162	3720
103	2	133	109	163	4170
104	2	134	124	164	4670
105	2	135	141	165	5220
106	2	136	160	166	5840
107	3	137	182	167	6530
108	3	138	207	168	7300
109	4	139	235	169	8150
110	4	140	267	170	9100
111	5	141	303	171	10200
112	6	142	343	172	11300
113	7	143	389	173	12600
114	8	144	440	174	14100
115	9	145	498	175	15600
116	11	146	563	176	17400
117	12	147	636	177	19400
118	14	148	718	178	21600
119	16	149	811	179	26000
120	19	150	915	180	29600
121	22	151	1030	181	32800
122	25	152	1160	182	40300
123	28	153	1310	183	44700
124	33	154	1470	184	49500
125	37	155	1660	185	54800
126	43	156	1860	186	60100
127	49	157	2090	187	54800
128	56	158	2350	188	60700
129	64	159	2640	189	67200

ÖZGEÇMİŞ

Saim Ateş, 13. 05. 1973 tarihinde Sivas' ta doğdu. İlk ve Orta Öğrenimini Amasya Lisesi'nde tamamlayan Ateş, 1992 tarihinde 19 Mayıs Üniversitesi, Amasya Meslek Yüksekokulu, Elektrik Bölümü'nden mezun olduktan sonra aynı yıl K.T.Ü. Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü'nü kazandı ve 1996' da mezun oldu. Şubat 1997 döneminde Lif ve Kağıt Teknolojisi Anabüim Dalı'nda Yüksek Lisans Programına başladıktan sonra Temmuz 1998'de Gazi Üniversitesi, Kastamonu Orman Fakültesi, Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Anabilim Dalı'na Araştırma Görevlisi olarak atandı. Halen Şubat 1999 yılında girdiği K.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Lif ve Kağıt Teknolojisi Anabilim Dalı'nda Doktora öğrenimini sürdürmektedir.

Ateş, evli ve bir çocuk babası olup, İngilizce bilmektedir.

