

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**KRAFT YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN BAMBU (*Phyllostachys bambusoides*) VE  
MELEZ KAVAK (*Populus x euramericana* (Dode) Guinier) KAĞIT HAMURLARININ  
AĞARTILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Orm. End. Müh. Onur Tolga OKAN**

**HAZİRAN 2010**

**TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

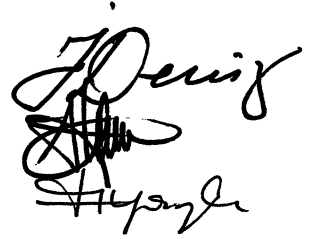
**KRAFT YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN BAMBU (*Phyllostachys bambusoides*) VE  
MELEZ KAVAK (*Populus x euramericana (Dode) Guinier*) KAĞIT  
HAMURLARININ AĞARTILMASI**

**Orm. End. Müh Onur Tolga OKAN**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde  
"Orman Endüstri Yüksek Mühendisi"  
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 11.06.2010  
Tezin Savunma Tarihi : 28.06.2010**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. İlhan DENİZ  
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Hüseyin KIRCI  
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Nurettin YAYLI**



**Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Salih TERZİOĞLU**

**Trabzon 2010**

## ÖNSÖZ

“Kraft Yöntemiyle Üretilen Bambu (*Phyllostachys bambusoides*) ve Melez Kavak (*Populus x euramericana* (Dode) Guinier) Kağıt Hamurlarının Ağartılması” adlı bu çalışma Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır.

Bu çalışmada, ülkemiz kağıt endüstrisinde azalan hammadde kaynaklarının yerine geçebileceği düşünülen, dünyada da çeşitli araştırmalara konu olan hızlı yetişen bambu ve kavak’ın kağıt özellikleri ve bu türlerden üretilen kağıt hamurlarının çevre dostu ağartıcılarla ağartılması amaçlanmıştır.

Tez konumun belirlenmesinde ve tezimde kullancağım materyallere ulaşmamda yardım ve desteklerini gördüğüm Sayın Prof. Dr. İlhan DENİZ’e teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca her zaman desteklerini gördüğüm ve tavsiyelerinden yararlandığım değerli hocam Prof. Dr. Hüseyin KIRCI’ya teşekkürü sunarım.

Yüksek lisans çalışmam sırasında bana laboratuvar ve kimyasal imkanlarını sağlayarak tezime büyük katkılar yapan, tezimle ilgili sıkıntıya düştüğüm anlarda bana yol gösteren, benden desteğini, sabrını ve bilgisini esirgemeyen çok değerli hocam Doç Dr. Ahmet TUTUŞ’a şükranlarımı sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında benimle birlikte gece gündüz çalışan ve sıkıntılara ortak olan değerli arkadaşım Arş. Gör. Hülya VARLIBAŞ’a teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Tezimin kimyasal analizleri sırasında yardımlarını gördüğüm Arş. Gör. Evren Ersoy KALYONCU’ya, her aradığımda tezimle ilgili sorularımı sabırla dinleyen ve şekillenmesine yardım eden değerli arkadaşım Öğr. Gör. Emrah PEŞMAN’a ve tezimin yazılması sırasında desteklerini gördüğüm değerli ağbeyim Arş. Gör. Cenk DEMİRKİR’a, istatistiksel analizlerde yardımlarını gördüğüm Arş. Gör. İbrahim YILDIRIM’a ve tüm mesai arkadaşlarıma içtenlikle teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca beni her türlü konuda teşvik eden, sıkıntımı paylaşarak bana destek olan canım annem Dilvin OKAN, sevgili babam Memet Mustafa OKAN ve kardeşim İlayda OKAN’a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın bu konuda çalışacak diğer araştırmacılara yol göstermesi ve insanlığa olumlu katkılar sunmasını temenni ederim.

Onur Tolga OKAN  
Trabzon 2010

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ .....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET .....	VII
SUMMARY .....	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	IX
TABLolar DİZİNİ .....	XII
KISALTMALAR DİZİNİ .....	XIV
1. GENEL BİLGİLER .....	1
1.1. Giriş .....	1
1.2. Dünya’da ve Türkiye’de Kağıt ve Kağıt Hamuru Üretim ve Tüketimi.....	3
1.2.1. Türkiye’de Kağıt Hamuru ve Kağıt Üretimi.....	4
1.2.1.1. Türkiye Kağıt-Karton Sanayi Kapasite Verileri.....	5
1.2.1.2. Türkiye Kağıt Karton Üretim Verileri .....	6
1.2.1.3. Türkiye’de Kağıt Hamuru Üretim Verileri .....	6
1.2.1.4.. Selüloz ve Kağıt Sanayi Vakfı’na Üye Kuruluşların Selüloz İthalatları.....	7
1.2.1.5. Türkiye’de Alt Gruplara Göre Kağıt ve Karton Tüketim Verileri .....	8
1.3. Kimyasal Kağıt Hamuru Üretim Yöntemi .....	8
1.3.1. Sülfat (Kraft) Yöntemi .....	8
1.3.2. Sülfat Pişirmesinin Kimyası.....	15
1.3.2.1. Sülfat Pişirmesinde Karbonhidratların Reaksiyonu.....	15
1.3.2.2. Sülfat Pişirmesinde Lignin Reaksiyonları .....	16
1.3.3. Kraft Yöntemi Üzerinde Yapılan Bazı Modifikasyonlar.....	17
1.3.3.1. Kraft (Sülfat)-Antrakininon (AQ) Yöntemi .....	17
1.3.3.2. Kraft (Sülfat)-Sodyumborhidrür (NaBH <sub>4</sub> ) Yöntemi .....	19
1.3.4. Sülfat Kağıt Hamurlarının Özellikleri.....	21
1.4. Kimyasal Hamurların Ağartılması .....	22
1.4.1 Ağartmanın Tanımı ve Amacı.....	22
1.4.2. Ağartmanın Tarihi Gelişimi .....	25
1.4.3. Kağıt Hamurunun Ağartılmasında Kullanılan Reaktifler .....	27
1.4.4. Ağartma Kademeleri ve Dizinleri.....	32

1.4.5.	Ağartmanın Çevresel Etkileri .....	36
1.4.6.	Oksijen Delignifikasyonu (O) .....	39
1.4.6.1.	Tarihi Gelişimi .....	41
1.4.6.2.	Prosesin İşleyişi .....	41
1.4.6.3.	Oksijen Delignifikasyonunun Avantajları ve Dezavantajları .....	42
1.4.6.4.	Oksijenin Ligninle Reaksiyonu .....	43
1.4.6.5.	Oksijen Delignifikasyonunda Seçicilik ve Koruyucu Maddelerin Rolü .....	47
1.4.6.6.	Oksijen Delignifikasyonunda Proses Değişkenleri.....	49
1.4.6.6.1.	Alkali Oranı, Süre ve Sıcaklığın Etkisi.....	50
1.4.6.6.2.	Oksijen Basıncı.....	51
1.4.6.6.3.	Konsantrasyon .....	51
1.4.7.	Çelat Yıkaması (Q) .....	51
1.4.8.	Bor Ağartması .....	55
1.4.8.1.	Bor Bileşiklerinin Dünya’da ve Türkiye’deki Durumu.....	55
1.4.8.2.	Sodyum Perboratın Ağartıcı Olarak Kullanılması .....	55
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR .....	57
2.1.	Materyal.....	57
2.1.1.	Bambu.....	57
2.1.1.1.	Türkiye’deki Bambu Türleri ve Yayılış Alanları .....	59
2.1.1.2.	Bambuların Yetiştirme Ortamı İstekleri.....	61
2.1.1.3.	Bambuların Anatomik Özellikleri .....	61
2.1.1.4.	Bambuların Fiziksel Özellikleri .....	62
2.1.1.5.	Bambuların Kimyasal Özellikleri.....	63
2.1.1.6.	Bambudan Kağıt Hamuru Üretimi .....	65
2.1.1.6.1.	Bambunun Hammadde Olarak Özellikleri .....	66
2.1.1.6.2.	Bambu Hamurlarının Ağartılması .....	68
2.1.2.	Kavak.....	70
2.1.2.1.	Euramericana Melez Kavakları .....	69
2.1.2.2.	Kavakların Yetiştirme Ortamı İstekleri.....	70
2.1.2.3.	Kavak Odununun Anatomik Özellikleri .....	71
2.1.2.4.	Kavak Odununun Fiziksel Özellikleri .....	72
2.1.2.5.	Kavak Odununun Kimyasal Özellikleri.....	73
2.2.	Metot.....	74

2.2.1.	Kağıt Hamurunun Elde Edilmesinde Uygulanan Metotlar.....	74
2.2.2.	Bambu ve Kavak Odunlarına En Uygun Kraft Pişirme Koşullarını Belirlemede Uygulanan Deney Planı.....	75
2.2.3	Bambu ve Kavak Odunlarından Elde Edilmiş Kraft Hamurlarına En Uygun Oksijen Delignifikasyonunun Belirlenmesi.....	76
2.2.4.	Çok Kademeli Ağartma Dizinlerinin Uygulanması.....	76
2.2.5.	Ağartılmış Bambu ve Kavak Hamurlarının Çeşitli Kademelerde Dövülmesi ve Test Kağıtlarının Yapılması.....	77
2.2.6.	Deneme Kağıtlarının Oluşturulmasında Uygulanan Metotlar ve Deneme Kağıtlarının Fiziksel Testlere Hazırlanması.....	78
2.2.7.	Deneme Kağıtlarına Uygulanan Fiziksel ve Mekaniksel Testler.....	78
2.2.8	Deneme Kağıtlarına Uygulanan Optik Testler.....	79
2.2.9	Kappa Numarası Tayini.....	80
2.2.10.	Viskozite Tayini.....	80
3.	BULGULAR.....	81
3.1.	En Uygun Pişirme Koşullarının Belirlenmesine Ait Bulgular.....	81
3.1.1.	Bambu ve Kavak Materyali İçin En Uygun Pişirme Metodunun Belirlenmesine Ait Bulgular.....	81
3.2.	En Uygun Oksijen Delignifikasyonunun Belirlenmesine Ait Bulgular.....	83
3.2.1.	Oksijen Basıncının Bambu ve Kavak Hamurlarından Elde Edilen Kağıtların, Fiziksel, Optik ve Kimyasal Özellikleri Üzerine Etkisi.....	83
3.3.	Sodyum Perborat Tetrahidrat Miktarının ve Uygulama Süresinin Değişimine Ait Bulgular.....	85
3.3.1	Sodyum Perborat Tetrahidrat Miktarındaki ve Uygulama Süresindeki Değişimin Bambu ve Kavak Hamurlarından Elde Edilen Kağıtların Fiziksel, Optik ve Kimyasal Özellikleri Üzerine Etkisine Ait Bulgular.....	88
4.	İRDELEME.....	88
4.1.	Bambu ve Kavak Odunlarının Kraft Pişirme Sonuçlarının İrdelenmesi.....	88
4.2.	Oksijen Delignifikasyonuna Uğratılan Kağıt Hamurlarının Viskozite ve Kappa Numarası Değerleri Değişimi.....	89
4.3.	Oksijen Delignifikasyonuna Uğratılan Kağıt Hamurlarının Fiziksel Özelliklerinin İrdelenmesi.....	91
4.3.1.	Kağıt Safihalarının Çekme İndisi Değerlerinin İrdelenmesi.....	91
4.3.2.	Kağıt Safihalarının Patlama İndisi Değerlerinin İrdelenmesi.....	93
4.3.3.	Kağıt Safihalarının Yırtılma İndisi Değerlerinin İrdelenmesi.....	95
4.4.	Kağıt Safihalarının Optik Özelliklerinin İrdelenmesi.....	97

4.4.1.	Kağıt Safihalarının Beyazlık Değerlerinin İrdelenmesi .....	97
4.4.2.	Kağıt Safihalarının Parlaklık ve Sarılık Değerlerinin İrdelenmesi .....	98
4.4.3.	Kağıt Safihalarının Opaklık Değerlerinin İrdelenmesi .....	100
4.4.4.	Kağıt Safihalarının Renk Değerlerinin İrdelenmesi.....	101
4.5.	Sodyum Perborat Tetrahidrat Ağartmasına Uğratılan Kağıt Hamurlarının Verim Özelliklerinin İrdelenmesi.....	102
4.6.	Sodyum Perborat Tetrahidrat Ağartmasında Kağıt Hamurlarının Kimyasal Özelliklerinin İrdelenmesi .....	104
4.6.1.	Sodyum Perborat Tetrahidrat Ağartmasında Kağıt Hamurlarının Viskozite Değerlerinin İrdelenmesi .....	104
4.6.2.	Sodyum Perborat Tetrahidrat Ağartmasının Kağıtların Kappa Numarasına Etkisi.....	105
4.7.	Sodyum Perborat Tetrahidrat Ağartmasının Kağıtların Fiziksel Özellikleri Üzerine Etkisi .....	108
4.7.1.	Kağıt Safihalarının Çekme İndisi Değerlerinin İrdelenmesi .....	108
4.7.2.	Kağıt Safihalarının Patlama İndisi Değerlerinin İrdelenmesi .....	111
4.7.3.	Kağıt Safihalarının Yırtılma İndisi Değerlerinin İrdelenmesi.....	114
4.8.	Sodyum Perborat Tetrahidrat Ağartmasının Kağıtların Optik Özelliklerine Etkisi.....	117
4.8.1.	Kağıt Safihalarının Beyazlık Değerlerinin İrdelenmesi.....	117
4.8.2.	Kağıt Safihalarının Parlaklık Değerlerinin İrdelenmesi.....	119
4.8.3.	Kağıt Safihalarının Sarılık Değerlerinin İrdelenmesi .....	122
4.8.4.	Kağıt Safihalarının Opaklık Değerlerinin İrdelenmesi .....	125
4.8.5.	Kağıt Safihalarının Renk Değerlerinin İrdelenmesi .....	127
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	129
6.	KAYNAKLAR.....	133
7.	EKLER .....	143
ÖZGEÇMİŞ		

## ÖZET

Bu çalışmada kağıt endüstrisinde hammadde sorununa ve ağartma sonrasında oluşan çevresel sorunlara çözüm bulmak amacıyla hızlı yetişen Bambu (*Phyllostachys bambosoides*) ve Kavak (*Populus x euramericana (Dode) Guinler*) türlerinin kağıt yapılabilme özellikleri incelenmiş ve bunlar çevreye dost ağartıcılar ile ağartılmıştır. Bu sebeple bu türlere öncelikle düşük kappa numarası ve yüksek verim elde etmek amacıyla çeşitli şartlarda pişirmeler yapılmıştır. Pişirmelerin sonucunda ağartılabilir hamur için en düşük kappa ve en yüksek verim bambu için sülfat-AQ pişirmesinde, kavak için sülfat-NaBH<sub>4</sub> pişirmesinde elde edilmiştir. Her iki tür için optimum pişirmeler yapıldıktan sonra elde edilen hamurlara en uygun oksijen delignifikasyonu şartlarını bulmak için farklı basınçlar altında optimizasyon çalışması yapılmıştır. Oksijen basıncı 5 bar ve NaOH oranı % 3 olarak % 12 konsantrasyondaki delignifikasyon şartları bu çalışmada her iki türden üretilen kağıt hamurunun mekanik özelliklerini en az etkileyen ve en ekonomik koşullar olarak tespit edilmiştir. Oksijen delignifikasyonu uygulanmış kağıt hamurlarına ara basamak olarak da bir çelatlama basamağı uygulanmış olup her iki türe de aynı koşullar altında bu yıkama yapılmıştır. Bu ağartma basamağından sonra son basamak olarak sodyum perborat basamağı uygulanmıştır. Sodyum perborat basamağında ağartma değişkenleri olarak sodyum perborat tetrahidrat oranı ve ağartma süresi seçilmiştir. Bambu ve kavak için SPBTH ağartmasına uğartılmış kağıt hamurlarının çekme indisinde, patlama indisinde ve yırtılma indisinde artış gözlemlenmiştir. Kappa numarası ve viskozite de azalma söz konusudur. Optik özelliklerden beyazlık, parlaklık'da artış tespit edilmiş fakat opaklık ve sarılık da azalma tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Ağartma, Sodyumperborat, Oksijen delignifikasyonu, Bambu, Kavak, Mekanik özellikler, Kağıt hamuru



## SUMMARY

### **Bleaching of Bamboo (*Phyllostachys bambusoides*) and Populus (*Populus x euramericana* (Dode) Guinier) Kraft Pulp**

The aim of the study is to solution of enviromental pollution after the bleaching and raw material problem in a pulp and paper industry. So, fast growed species of bamboo (*Phyllostachya bambusoides*) and poplar (*P. Euramericana x (Dode) Guinier*) trees were choosen as a raw material. Pulp from this species were bleached by enviromental friendly bleaching. Cooking were done various conditions to obtain high yield and low kappa number for bleachable pulping. The lowest kappa number and highest yield were determined in sulfate-AQ cooking for bamboo and sulfate-NaBH<sub>4</sub> cooking for Poplar. Optimization study under the different pressure were done to find convient condition of oxygen delignification for obtained pulping after the optimum cooking both of the two species. Mechanical properties of pulping obtained from both of two species were effected the lowest and also best economical conditions were determined in delignification conditions on O<sub>2</sub> pressure 5 bar, NaOH rate % 3 and concentration % 12. Chelatin sequence was applied after the oxygen delignification both of two species. Sodium perborate tetrahydrate bleaching as a last step After the chleating bleaching sequence. The rate of SPBTH and bleaching time were choosen as bleaching parameter in SPBTH sequence. For Bamboo and Poplar tensile index, burst index and tear index were rised after SPBTH. Kappa number and viscosity were decrease. Whitenes, brightness were increased but TAPPI Opacity and yellowness were decrease from Optical properties

**Key World:** Bleaching, Sodium Perborate, Oxygen delignification, Bamboo, Poplar, Mechanical properties, Pulp

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.	2004-2008 yılları arası dünya kağıt ve karton tüketimi..... 3
Şekil 2.	Piştirme ortamındaki antrakininonun katalitik etkisinin şematik gösterimi ..... 18
Şekil 3.	NaBH <sub>4</sub> 'ün pişirmedeki bazı önemli verim noktaları ..... 21
Şekil 4.	Ağartma sırasında meydana gelen genel reaksiyon mekanizması ..... 23
Şekil 5.	Ağartma sırasındaki reaksiyon kademeleri (Enine kesitteki lif) ..... 24
Şekil 6.	Kromoforik yapılardan bazıları ve ışığı absorbe ettiği maksimum dalga boyları ..... 30
Şekil 7.	Kraft hamurunun kademeli olarak ağartılması sonucunda elde edilen renk değişimi ..... 33
Şekil 8.	Dünya ağartılmış kimyasal hamur üretimi (1990-2002) ..... 39
Şekil 9.	Oksijen delignifikasyonuna uğratılmış hamurların dünyadaki üretim kapasitesi ..... 40
Şekil 10.	Oksijen delignifikasyonunun basitleştirilmiş akım şeması ..... 42
Şekil 11.	Oksijen delignifikasyonuna sebep olan başlangıç reaksiyonları ..... 44
Şekil 12.	Hidroperoksit ara ürünlerinin reaksiyonları ..... 45
Şekil 13.	Mukonik asitleri ve kinonları oluşturan hidroperoksit ara ürünlerinin reaksiyonları ..... 46
Şekil 14.	İlave edilen magnezyum iyonunun seçicilik üzerine etkisi ..... 48
Şekil 15.	İğne yapraklı ağaç kraft hamurunun oksijen delignifikasyonu üzerine sıcaklığın (a) ve konsantrasyonun etkisi (b) ..... 50
Şekil 16.	EDTA molekülünün metal iyonunu deaktif hale getirmesi ..... 53
Şekil 17.	EDTA'nın formülasyonu ..... 53
Şekil 18.	Sodyum perborattan, hidrojen peroksit oluşumuna ait reaksiyon şeması ..... 56
Şekil 19.	Leptomorph tip rizom ve bu tür bambuların oluşturduğu dağınık şekil ..... 58
Şekil 20.	Pachymorph tip rizom ve bu tip bambuların oluşturduğu küme veya topak şekil ..... 58
Şekil 21.	Metamorph form bambu rizomu ve oluşturduğu dağınık şekil ..... 59
Şekil 22.	Türkiye'de bulunan bambu türlerinin yetiştiği yerler ..... 60
Şekil 23.	Deneme kağıtlarının fiziksel testlere hazırlanmasında oluşturulan kesim şablonu ..... 78
Şekil 24.	Renk kordinatları ..... 79
Şekil 25.	Oksijen delignifikasyonuna uğratılan bambu ve kavak hamurlarının viskozite değerlerindeki değişimler ..... 89

Şekil 26.	Oksijen delignifikasyonuna uğratılan bambu ve kavak hamurlarının kappa numarasındaki değişmeler .....	90
Şekil 27.	Oksijen delignifikasyonun bambu ve kavak hamurlarından üretilen kağıt safihalarının çekme indisi üzerine etkisi .....	92
Şekil 28.	Oksijen delignifikasyonunun bambu ve kavak hamurlarından üretilen kağıt safihalarının patlama indisi üzerine etkisi .....	94
Şekil 29.	Oksijen delignifikasyonunun bambu ve kavak hamurlarından üretilen kağıt safihalarının yırtılma indisi üzerine etkisi .....	96
Şekil 30.	Oksijen delignifikasyonunun bambu ve kavak hamurlarından üretilen kağıt safihalarının beyazlık değerlerindeki değişmeler .....	97
Şekil 31.	Oksijen delignifikasyonunun bambu hamurlarından üretilen kağıt safihalarının parlaklık ve sarılık değerlerindeki değişim .....	98
Şekil 32.	Oksijen delignifikasyonunun kavak hamurlarından üretilen kağıt safihalarının parlaklık ve sarılık değerlerindeki değişim .....	99
Şekil 33.	Oksijen delignifikasyonuna uğratılmış kavak ve bambu hamurlarından üretilen kağıtların opaklık değerlerindeki değişim .....	100
Şekil 34.	Renk koordinat sistemi .....	101
Şekil 35.	Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış bambu odunundan üretilen kağıt hamurlarının ağartma verimi değerindeki değişmeler .....	102
Şekil 36.	Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış kavak odunundan üretilen kağıt hamurlarının ağartma verimi değerindeki değişmeler .....	103
Şekil 37.	Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış bambu odunundan üretilen kağıt hamurlarının viskozite değerindeki değişmeler .....	104
Şekil 38.	Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış kavak odunundan üretilen kağıt hamurlarının viskozite değerindeki değişmeler .....	105
Şekil 39.	Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış bambu odunundan üretilen kağıt hamurlarının kappa numarası değerindeki değişmeler .....	106
Şekil 40.	Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış kavak odunundan üretilen kağıt hamurlarının kappa numarası değerindeki değişmeler .....	107
Şekil 41.	Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış bambu hamurlarından üretilen kağıt safihalarının çekme indisi değerindeki değişmeler .....	109
Şekil 42.	Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış kavak hamurlarından üretilen kağıt safihalarının çekme indisi değerindeki değişmeler .....	110
Şekil 43.	Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış bambu hamurlarından üretilen kağıt safihalarının patlama indisi değerindeki değişmeler .....	112

Şekil 44.	Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış kavak hamurlarından üretilen kağıt safihalarının patlama indisi değerindeki değişimler.....	113
Şekil 45.	Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış bambu hamurlarından üretilen kağıt safihalarının yırtılma indisi değerindeki değişimler.....	115
Şekil 46.	Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış kavak hamurlarından üretilen kağıt safihalarının yırtılma indisi değerindeki değişimler.....	116
Şekil 47.	Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış bambu hamurlarından üretilen kağıt safihalarının beyazlık değerindeki değişimler.....	117
Şekil 48.	Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış kavak hamurlarından üretilen kağıt safihalarının beyazlık değerindeki değişimler.....	118
Şekil 49.	Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış bambu hamurlarından üretilen kağıt safihalarının parlaklık değerindeki değişimler.....	120
Şekil 50.	Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış kavak hamurlarından üretilen kağıt safihalarının parlaklık değerindeki değişimler.....	121
Şekil 51.	Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış bambu hamurlarından üretilen kağıt safihalarının sarılık değerindeki değişimler.....	123
Şekil 52.	Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış kavak hamurlarından üretilen kağıt safihalarının sarılık değerindeki değişimler.....	124
Şekil 53.	Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış bambu hamurlarından üretilen kağıt safihalarının opaklık değerindeki değişimler.....	126
Şekil 54.	Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış kavak hamurlarından üretilen kağıt safihalarının opaklık değerindeki değişimler.....	127

## TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Kağıt ve karton kapasitesinin alt gruplara göre dağılımı.....	5
Tablo 2. Kağıt ve karton üretiminin alt gruplara göre dağılımı.....	6
Tablo 3. Türkiye'deki selüloz üretiminin türlerine göre dağılımı .....	7
Tablo 4. Selüloz ve Kağıt Sanayi Vakfına üye kuruluşların selüloz ithalatları.....	7
Tablo 5. Türkiye'deki kağıt ve karton tüketiminin alt gruplara göre dağılımı .....	8
Tablo 6. Ağartmada kullanılan kimyasal maddelerin sınıflandırılması.....	29
Tablo 7. Ağartmada kullanılan kimyasal maddelerin sınıflandırılması.....	29
Tablo 8. Ağartma kimyasallarının görevleri, avantaj ve dezavantajları .....	31
Tablo 9. Simgeleri ve uygulama koşullarıyla en çok kullanılan ağartma kademeleri .....	35
Tablo 10. Kağıt fabrikasının atık sularında çeşitli bileşen gruplarının arıtma verimlerinin dağılımları.....	38
Tablo 11. İğne yapraklı ağaçlarla çalışan 43 tesisin oksijen delignifikasyonu performans değerlerinin ortalaması.....	40
Tablo 12. Odun türlerinde bulunan metal miktarları .....	52
Tablo 13. İğne yapraklı ağaçlardan elde edilen kraft hamurunda çelat (Q) basamağının metal miktarı üzerine etkisi.....	54
Tablo 14. Çelatlama (Q) kademesinin tipik proses şartları .....	54
Tablo 15. Peroksit (P) ve Perborat (SP) ağartma maliyetleri .....	56
Tablo 16. Bazı kavak türlerinin fiziksel özellikleri .....	73
Tablo 17. Bazı kavak türlerinin kimyasal özellikleri.....	73
Tablo 18. Bambu ve kavak yongalarından kraft yöntemiyle kağıt hamuru elde edilmesinde uygulanan deney planı.....	75
Tablo 19. Bambu ve kavak odunu yongalarından kraft yöntemi ile elde edilen kağıt hamurlarının verim ve kimyasal özellikleri.....	82
Tablo 20. Kavak ve bambu odunlarından elde edilen kağıt hamurlarına uygulanan oksijen basıncı oranının kağıdın kimyasal özellikleri üzerine etkisi.....	83
Tablo 21. Kavak ve bambu odunlarından elde edilen kağıt hamurlarına uygulanan oksijen basıncı oranının kağıdın direnç özellikleri üzerine etkisine ait bulgular.....	84
Tablo 22. Kavak ve bambu odunlarından elde edilen kağıt hamurlarına uygulanan oksijen basıncı oranının kağıdın optik özellikleri üzerine etkisine ait bulgular.....	84

Tablo 23.	Kavak ve bambu odunlarından elde edilen kağıt hamurlarına uygulanan sodyum perborat tetrahidrat miktarının ve uygulama süresindeki değişimin kağıdın kimyasal ve verim özellikleri üzerine etkisine ait bulgular.....	86
Tablo 24.	Kavak ve bambu odunlarından elde edilen kağıt hamurlarına uygulanan sodyum perborat tetrahidrat miktarının ve uygulama süresindeki değişimin kağıdın direnç özellikleri üzerine etkisine ait bulgular.....	86
Tablo 25.	Kavak ve bambu odunlarından elde edilen kağıt hamurlarına uygulanan sodyum perborat tetrahidrat miktarının ve uygulama süresindeki değişimin kağıdın optik özellikleri üzerine etkisine ait bulgular .....	87

## KISALTMALAR DİZİNİ

- AQ : Antrakinon  
SKSV : Selüloz ve Kağıt Vakfı  
SPBTH : Sodyum Perborat Tetrahidrat  
TAED : Tetra Asetilen Diamin

## 1.GENEL BİLGİLER

### 1.1. Giriş

Modern yaşamdaki kağıt ve kağıt hamurunun üretiminin önemi herkes için ortadadır. İnsan aktivitelerinde bu kadar önemli rol oynayan kağıdın dışında başka bir ürün yoktur. Kağıt kaydetmeye, ürünleri depolamaya, tüm yazılı veya basılı bilgileri yaymaya ve buna benzer daha birçok insan aktivitesi için hayati görevi tarih boyunca üstlenmiştir.

Kağıt ve kağıt hamuru üretiminin uygulama ve kullanım alanları neredeyse sınırsızdır. Günümüzde de kağıt ve kağıt hamurunun kullanım alanları, bu ürünlere yeni özellikler katılarak geliştirilmeye devam edilmektedir (Smook, 1992).

Kağıt tüketimi ülkemizde ve dünyada artan talep karşısında hızlı bir şekilde gelişmektedir. Ülkemiz kağıt sektörünün gelişmesinde, karşılaştığı önemli problemlerden biri, maliyetlerin rekabet edebilirliğidir. Hammaddenin sürekli ve ekonomik tedariki ise, maliyet içerisinde önemli bir yer tutmaktadır (Deniz ve ark., 2009). Artan talep ve gelişim karşısında kağıt endüstrisi hammadde darlığı ile karşı karşıyadır. Geçen yüzyıl sonunda bu endüstri kolu gerekli üretim faktörlerini bol ve ucuz olarak sağlayabilmişti. Şimdilerde darlıkla mücadele için kaynakların rasyonel olarak kullanılması gerekmektedir (Anonim, 1).Günümüzde ve gelecekte kağıt endüstrisi 4 ana problemle karşılaşmaktadır (Eroğlu, 1980).

- 1- Hammadde temini
- 2- Enerji tüketiminin azalması
- 3- Rasyonel kullanma ve değişik enerji kaynaklarından faydalanma
- 4- Çevre kirlenmesinin en az seviyeye indirilmesi ve az kirlenen tekniklerin geliştirilmesidir.

Bu problemler içerisinde en önemlisi hammadde temini olup, hammadde temini konusunda alınacak tedbirler şunlardır;

1- Boş alanların ağaçlandırılarak odun hammaddesinin arttırılması, hızlı büyüyen türlerin yetiştirilmesi dolayısıyla idare süresinin kısaltılarak kağıtlık odunun kısa sürede temin edilmesi.

2-Tüm ağaç kullanımı (whole tree utilization) ağacın kök, gövde, dal, kabuk gibi kısımlarının kağıt hamuru üretiminde kullanılmasıdır. Bu kısımların yongalanması ve



pişirmede karşılaşılan sorunlar tüm ağaç kullanımının kağıt kalitesine etkisi gibi konularda çalışmalar sürmektedir (Morton ve ark., 1976)

3-Özellikle tarıma dayalı ekonomiye sahip ve orman kaynakları sınırlı olan ülkelerde tarımsal artıklar (Agricultural residues) ile kültüre edilmiş veya edilmemiş yıllık bitki saplarının kağıt hamuru üretiminde kullanımı hammadde probleminde önemli bir çözüm sağlayacaktır.

Türkiye’de kağıt ve karton üretiminde faaliyet gösteren; kamu ve özel sektör işletmelerinde 1996 yılında yapılan bir araştırmada kağıt ve karton sanayi işletmelerinin % 53’ünde hammadde sorunu yaşanmaktadır. Hammadde probleminde öncelikler şöyle sıralanabilir (Duran, 1997).

- 1- Uygun kalitede hammadde bulunamaması, % 31
- 2- Uygun fiyatta hammadde bulunamaması, % 28
- 3- Yeterli miktarda hammadde bulunamaması, % 21
- 4- Zamanında hammadde bulunamama, %17
- 5- Diğer nedenler, % 3

Duran’a göre yukarıda sayılan bu sebeplerin yanında pazarlama sorunu, işgücü maliyetleri, finansman faaliyetleri ve enerji maliyetleri de diğer problemler arasında görülmektedir (Duran, 1997).

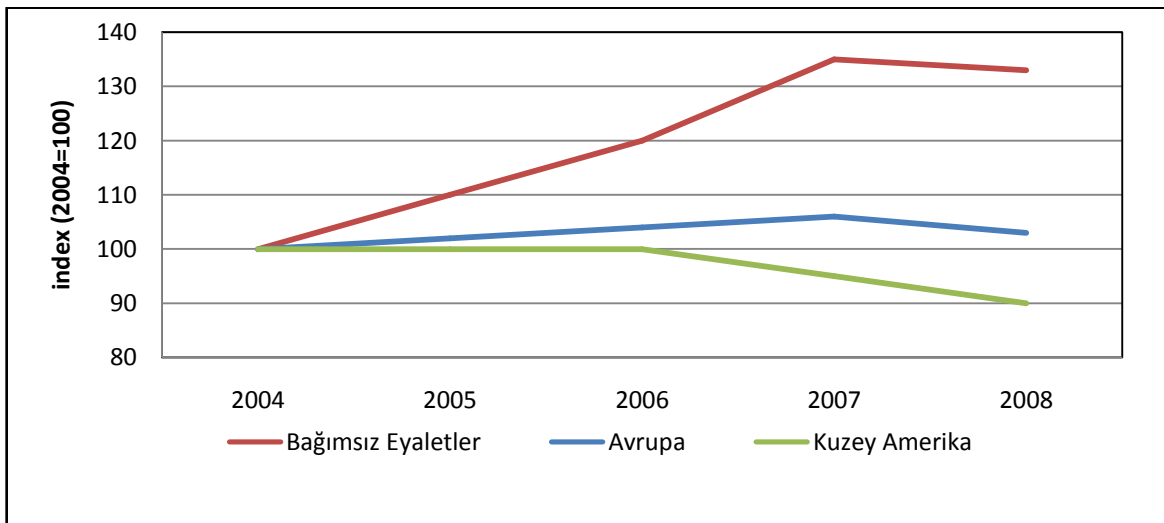
Kağıt endüstrisinde karşılaşılan bir diğer önemli sorun ise çevre kirlenmesinin en az seviyeye indirilmesi ve az kirlen tekniklerin geliştirilmesi problemidir (Eroğlu, 1980). Kağıt endüstrisinde çevre problemlerinin gittikçe artan baskısı sonucu çevre dostu kimyasal yöntemlerin kağıt hamuru ve kağıt üretiminde kullanılması gereği ortaya çıkmıştır (Tutuş ve ark., 2009). Kağıt hamurunun geleneksel yöntemlerle ağartılması sırasında kullanılan klor içeren bileşiklerin, hamur içindeki kalıntı ligninle reaksiyona girerek, çevre sağlığına zararlı klorlanmış fenolik maddelere dönüştüğü, ağartma atık sularında dioksin ve furan grubu zehirli, kansorejen bileşiklerin varlığı aydınlatıldıktan sonra kağıdın ağartılmasında klor, klordioksit, hipoklorit ve klorit gibi klor içeren bileşiklerin kullanımının sınırlandırılması için toplumsal baskılar meydana gelmiştir. Tüm bunlar, ağartılmış hamur üretmek üzere kağıt hamuru endüstrisini, çevre sağlığı açısından sorun oluşturmeyen yeni teknolojiler geliştirmeye sevk etmiştir (Kalyoncu, 2004). Günümüzde yürütülen çalışmalar da, mevcut teknolojilerin olumsuz yönlerinin ortadan kaldırılması, verimi yüksek, çevre kirliliği meydana getirmeyen, üretimde seçici kimyasalların kullanılması üzerine yoğunlaşmıştır (Tutuş ve ark., 2009). Bu nedenle de

ağartma teknolojisi son 20 yıl içinde oldukça hızlı bir değişiklik göstermiştir (Young, 1998).

Geleneksel yöntemle kağıt hamuru ağartan fabrikalarının atıklarında önemli miktarda atık su ve toksik kirleticilerin oluşmasının azaltılması, başka bir deyişle ağartma işleminde kullanılan klorlu bileşiklere alternatifler geliştirilerek proses atık suyu içerisindeki zararlı bileşiklerin oranını gösteren absorbe edilebilen organik holojenler (AOX) miktarının azaltılması üzerine çok sayıda araştırma yürütülmüştür. (Oktay, 2007; Kalyoncu, 2004). Oksijen delignifikasyonunun kullanılmaya başlanması, oksijen ve peroksit kademelerinin aktive edildiği yeni uygulamalar, perasetik asit gibi oksidasyon potansiyeline sahip oksijen esaslı ağartıcıların ticari uygulamada kullanılmaya başlanmıştır (Kalyoncu, 2004). Bununla birlikte Ozon gibi çok güçlü oksidant maddelerin ağartma kimyasalı olarak kullanılmasıyla hem ağartma etkinliği geliştirilmeye çalışılmış, hem de çevre ve dolayısıyla insan sağlığı, ayrıca ekosistem üzerinde olumlu etkiler sağlanmıştır (Kalyoncu, 2004; Gellerstedt, 2007).

## 1.2. Dünya’da ve Türkiye’de Kağıt ve Kağıt Hamuru Üretim ve Tüketimi

Food and Agriculture Organization of the United Nations’nun (FAO) 2008-2009 verilerine göre; Dünyada kağıt ve karton tüketimi azalma trendine girmiştir. (Şekil-1) (FAO, 2009).



Şekil 1. 2004-2008 yılları arası dünya kağıt ve karton tüketimi (FAO-2009).

Sekil-1 de de görüldüğü gibi Dünya ölçeğinde 2008 yılı itibariyle kağıt ve karton tüketiminde düşüş gözlemlenmektedir. Tüketimdeki bu düşüş % -7.4 ile en fazla Kuzey Amerika da gerçekleşirken, bunu takiben ikinci en büyük düşüş -3.7 ile Avrupa da üçüncü ve son olarak da % -0.5 bağımsız devletlerde görülmektedir. Bunun başlıca sebebi 2008 yılının ortalarında yaşanan ekonomik krizden dolayı ani bir şekilde tüketici taleplerinin azalmasıyla beraber global ölçekte yaşanan bu ekonomik krizden hemen önce ortaya çıkan enerji krizidir. Bunun yanı sıra bu krizlerden bazı kağıt türleri oldukça fazla etkilenirken bazı kağıt türleri ise oldukça az etkilenmiştir. Bunlardan ambalaj kağıdı ve karton ekonomik krizden en fazla etkilenen grupta yer alırken, hijyenik kağıt ürünleri en az etkilenen grupta yer almıştır (FAO, 2009).

Selüloz ve Kağıt Sanayi Vakfı' nın (SKSV) 2008 yılı için hazırlanmış olduğu yıllık raporunun verilerine göre: 2008 yılında ülkemizde kağıt sektörü dünyadaki seyire paralel olarak % 5.5 küçülmüştür. 2008 yılının son çeyreğinde yaşanan ekonomik kriz ülke ekonomisinde bir kayba neden olmuştur. 2009 yılında ekonomik krizin devam etmesi durumunda kırılgan olan kağıt sektörünün büyük bir yara alacağından endişe edilmektedir.

Türkiye' de kişi başına kağıt-karton tüketimi 2007 yılında 63.8 kg iken 2008 yılına gelindiğinde bu oran % 6.7 azalarak 59.5 kg inmiştir (Anonim-2, 2009). Bu azalış FAO'nun verileriyle de paralellik göstermektedir.

Gelişme potansiyeli yüksek Türkiye Kağıt-Karton sektörünün sıhhatli, sağlam ve kalıcı gelişimi ile rekabet edebilir güçlü yapısını oluşturmak için; ormanların işletme politikaları, AB uyumlu katı atıklar yönetmeliklerinin uygulama etkinliği, enerji fiyatlarında indirim teşvikleri uygulanması, gümrüklerin bilinçli kontrol altına alınması ve haksız rekabet konularının hali, sektörün önemli öncelikleri olarak belirlenmiştir (ANONİM-2, 2009).

### **1.2.1. Türkiye'de Kağıt Hamuru ve Kağıt Üretimi**

Ülkemizde bulunan kağıt fabrikalarının üretim kapasiteleri AB ülkelerine göre oldukça düşük, uluslar arası ticarete rekabet gücü zayıf olup, kağıt üretiminde kullandığı hammaddeyi yurtdışından tedarik etmektedir. Bu durumda dışa bağımlılığı artırmaktadır. Teknoloji ortaya koyma durumu hemen hemen hiç yoktur. Diğer taraftan kullandığı enerjiyi AB ülkelerine göre % 40-80 oranında daha yüksek maliyetle kullanmaktadır. Bu

sorunların aşılması için üretim kapasitesinin en az 100.000 tona çıkarılmalı, bilimsel kurumlarla daha fazla işbirliğine gitmeli, mevcut teknolojiler yerine yeni teknolojiler geliştirilmeli, üretim etkinliğini artırılarak maliyet düşürülmeli, toplam kalite olgusuna üretimin her aşamasında yer vererek kağıt üretimde verimlilik artırılmalıdır. Bunlar içerisinde en önemlisi kağıt üretiminde kullanılan hammaddeyi ülke içerisinde sağlayacak bir yapı oluşturulmalıdır (Usta 2004).

Ülkemiz kağıt sektörünün büyüklüğü bir çok Avrupa ülkesinden daha fazla olup, büyüme potansiyeli hayli yüksektir. Bugün için ülkemizde kağıt karton tüketimi kişi başına 42.5 kg olup, komşu ülke Yunanistan'da ise 77 kg'dır. Diğer AB ülkelerinde bu sayı daha da büyüktür. Dünya ortalaması kişi başına 52 kg'dır (Metin 2004). Ülkemizin hızla ihracatının artması ve nüfusunun hızla artması göz önüne alındığında dönüşüm endüstrilerinin de gelecek için önemli bir potansiyele sahip olduğu görülmektedir. Buna karşın ülkemizde demiryolu ve deniz yolu ile taşımacılık yaygın olmadığı için taşıma maliyetleri hayli yüksektir. Ayrıca çevresel görünüm ve düzenlemeler bakımından gelecekte ülkemiz kağıt sanayiini zor günler beklemektedir (Usta ve ark., 2005)

### 1.2.1.1. Türkiye Kağıt-Karton Sanayi Kapasite Verileri

Türkiye kağıt ve karton kapasitesinin alt gruplara göre dağılımı 2008 yılında 2007 yılına kıyasla % 18,6'lık bir artış göstererek 3.466.500 ton'a ulaşmıştır (Tablo-1).

Tablo 1. Kağıt- Karton kapasitesinin alt gruplara göre dağılımı (Anonim-2, 2009).

	2007 (Ton)	2008 (Ton)	2007/2008 (%)
Gazete Kağıdı	182.500	182.500	0.0
Yazı-Tabı Kağıdı	388.500	392.500	1.0
Sargılık Kağıtlar	30.500	30.500	0.0
Oluklu Mukavva Kağıtları	1.402.506	1.839.000	31.1
Kraft Torba Kağıdı	80.000	80.000	0.0
Kartonlar	517.722	542.500	4.8
Temizlik Kağıtları	306.500	384.500	25.4
Sigara ve İnce, Özel Kağıtlar	15.000	15.000	0.0
<b>Toplam</b>	<b>2.923.228</b>	<b>3.466.500</b>	<b>18.6</b>

Tablo-1 de görüldüğü üzere net kapasite artışı yazı-tabı kağıdı, oluklu mukavva kağıtları, kartonlar ve temizlik kağıtlarında olmuştur. Bu kapasite artışları, makinelerde yapılan modernizasyonlar ve işletmeye alınan yeni makineler ile gerçekleştirilmiştir (Anonim-2, 2009).

### 1.2.1.2. Türkiye Kağıt-Karton Üretim Verileri

Türkiye’ de kağıt-karton üretimi, 2007 verileri baz alındığında % 6,8 lik bir artış göstererek 2008 yılında 2.331.911 ton olarak gerçekleşmiştir. Karşılaştırmalı 2008/2007 tablosunda görüldüğü gibi; gazete kağıdı, kraft torba kağıdı, yazı-tabı kağıdı ve karton üretiminde bir azalma olurken diğer kağıt grupları üretiminde artış olmuştur (Tablo-2) (Anonim-2, 2009)

Tablo 2. Kağıt ve karton üretiminin alt gruplara göre dağılımı (Anonim-2, 2009)

	<b>2007 (Ton)</b>	<b>2008 (Ton)</b>	<b>2007/2008 (%)</b>
Gazete Kağıdı	5.000	-	-100,0
Yazı-Tabı Kağıdı	337.348	323.621	-4.1
Sargılık Kağıtlar	18.600	22.500	21.0
Oluklu Mukavva Kağıtları	1.026.475	1.170.806	14.1
Kraft Torba Kağıdı	69.349	55.030	-20.6
Kartonlar	451.777	432.454	-4.3
Temizlik Kağıtları	270.668	322.500	19.1
Sigara ve İnce, Özel Kağıtlar	5.000	5.000	0.0
<b>Toplam</b>	<b>2.184.217</b>	<b>2.331.911</b>	<b>6.8</b>

### 1.2.1.3. Türkiye’ de Kağıt Hamuru Üretim Verileri

Selüloz üretimine bakıldığında, 2008 yılında 2007 yılına nazaran -26.4 lük bir düşüş göstermiştir (Tablo-3) (Anonim-2, 2009).

Tablo 3. Türkiye’deki selüloz üretiminin türlerine göre dağılımı (Anonim-2, 2009).

	<b>2007 (Ton)</b>	<b>2008 (Ton)</b>	<b>2007/2008 (%)</b>
Mekanik Odun Hamuru	3.500	-	-100.0
CTMP	-	-	-
Ağartılmış Sülfat	-	-	-
Esmer Sülfat	60.841	50.864	-16.4
Kendir Hamuru	-	-	-
Saman + Kamış Hamuru	27.721	16.921	-39.0
<b>Toplam</b>	<b>92.062</b>	<b>67.785</b>	<b>-26.4</b>

#### 1.2.1.4. Selüloz ve Kağıt Sanayi Vakfı’na Üye Kuruluşların Selüloz İthalatları

Özel sektör fabrikaları hammadde ihtiyacını ithal selülozla karşılamaktadır. Bunun nedeni, Türkiye’de odun fiyatlarının dünya fiyatları ile kıyaslanamayacak mertebelerde yüksek olması ve kamu işletmelerinden kaynaklanan arzdaki belirsizliklerin özel sektör tarafından riske edilememesidir (URL-1, 2003). Aşağıda Tablo 4’ de Selüloz ve Kağıt Sanayii Vakfı’ na üye kuruluşların selüloz ithalatları alt gruplar bazında verilmiştir. Bu karşılaştırmalı tabloya göre ithalatta % -3.1 lik bir gerileme olduğu gözlemlenmektedir. Bu gerilemenin temel sebebi dünya ölçekli ekonomik krizin selüloz ithalatını etkilemesi gösterilebilir.

Tablo 4. Selüloz ve Kağıt Sanayii Vakfı’ na üye kuruluşların selüloz ithalatları (Anonim-2, 2009).

	<b>2007</b>	<b>2008</b>	<b>%</b>
Ağartılmış Uzun Lif	116.525	109.252	-6.2
Ağartılmış Kısa Lif	162.575	158.366	-2.6
Esmer Uzun Lifli	-	982	100.0
Esmer Kısa Lifli	-	-	-
CTMP	8.167	9.774	19.7
Okalıptüs Hamuru	-	-	-
<b>TOPLAM</b>	<b>287.267</b>	<b>278.374</b>	<b>-3.1</b>

### 1.2.1.5. Türkiye’de Alt Gruplara Göre Kağıt ve Karton Tüketim Verileri

Türkiye de 2008 yılında tüketilen kağıt miktarları, 2007 yılı ile kıyaslanması Tablo 5 de verilmiştir. Tabloya göre 2008 yılı kağıt tüketimi, 2007 yılına nazaran % 5.5’lik bir azalma göstererek 4.260.061 ton olarak gerçekleşmiştir. (ANONİM-2, 2009).

Tablo 5. Türkiyedeki kağıt ve karton tüketiminin alt gruplara göre dağılımı (ANONİM-2, 2009).

	<b>2007 (Ton)</b>	<b>2008 (Ton)</b>	<b>2007/2008 (%)</b>
Gazete Kağıdı	556.540	535.361	-3.8
Yazı-Tabı Kağıdı	996.565	942.551	-5.4
Sargılık Kağıtlar	117.339	125.154	6.7
Oluklu Mukavva Kağıtları	1.603.007	1.578.874	-1.5
Kraft Torba Kağıdı	212.578	100.055	-52.9
Kartonlar	772.935	698.763	-9.6
Temizlik Kağıtları	235.399	263.348	11.9
Sigara ve İnce, Özel Kağıtlar	14.215	15.955	12.2
<b>Toplam</b>	<b>4.508.578</b>	<b>4.260.061</b>	<b>-5.5</b>

### 1.3. Kimyasal Kağıt Hamuru Üretim Yöntemi

Kimyasal hamur üretmede amaç odundaki lifleri bir arada tutan ve çoğunlukla ligninden oluşan orta lameli kimyasal yolla çözerek (delignifikasyon=lignin giderme) lifleri bireysel hale getirmektir. Bu işlem sırasında hücre çeperi içindeki lignin ve hemiselülozların büyük bir kısmında çözüldüğünden bireysel hale geçen liflerin esneklikleri artar. Lifleri serbest hale getirmek için mekanik enerji kullanılmadığından, lifler üzerinde hasar bulunmaz. Dolayısıyla, mekanik ve yarıkimyasal hamurlara göre, kimyasal hamurdan yapılan kağıtlar daha sağlam liflerarası bağ yapar ve kağıdın direnç özellikleri yüksek olur (Kırcı, 2006).

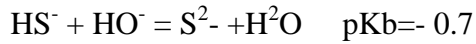
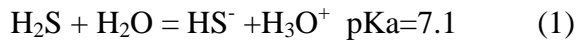
#### 1.3.1. Sülfat (Kraft) Yöntemi

Sülfat pişirme teknolojisinin temel ilkeleri, Alman kimyacı Carl DAHL tarafından 1879 yılında keşfedilmiştir. Bu yöntemde pişirme kimyasal olarak sodyum hidroksit ve sodyum sülfür kullanılmaktadır (Casey, 1960). Yöntemin çalışma prensibi temel olarak

hidroksit iyonları veya bisülfür iyonları tarafından hidrosülfür iyonlarının oluşmasıyla odundaki ligninin suda çözünür hale getirilmesiyle gerçekleşir (Gellerstedt, 2007). Sülfat alkali geri kazanma işlemi sırasında indirgenerek sülfüre dönüşür. Sülfat terimi aktif pişirme maddesinden ziyade eksilen kükürdü telafi etmek için kullanıldığından yönteme ismini vermiştir. Sülfat yöntemi koyu renkli hamurlardan yumuşak ve kolay beyazlatılabilir hamurlara kadar birçok cins kağıt hamuru üretiminde kullanılır. Kraft yöntemi sülfat yönteminin bir değişik şekli olup, koyu renkli ve son derece dayanıklı bir hamur üretimi anlamında kullanılır. Kraft kelimesi Almanca'dan alınmıştır ve 'kuvvetli, sağlam, dayanıklı' anlamına gelir (Casey, 1960).

Kraft yöntemi diğer yöntemlere göre oldukça üstündür, bu üstünlüğün sebebi dayanım özelliklerinden ileri gelmektedir. Buna ek olarak kraft yönteminde odun yongasının life dönüşme süresi oldukça kısadır. Hamurun rengi koyu olmasına rağmen, farklı hammaddelerden kuvvetli hamurlar elde edilebilmesi, kraft pişirmesini çekici kılmaktadır. Hamurun koyu renkli olması önceleri ağartma konusunda kraft pişirmesi için engel olarak görülüyor olsa da 1940 yılında klordioksitin ağartma reaktifi olarak geliştirilmesiyle tamamen ağartılmış kraft hamurlarının üretilmesi mümkün olmuştur.

Kraft pişirme çözeltisi sodyum hidroksit ve sodyum sülfürün karışımından oluşmuştur. Bu kimyasalların reaksiyona katılması genellikle etkili alkali ve sülfidite sırası temel alınarak açıklanır. Aşağıdaki formülasyonda gösterildiği gibi, sülfür sistemi ikili bir denge içerir ve denge sabiti kazandaki tüm koşullar altında kazanda egemendir.



Kraft pişirmesinde lignin ve karbonhidratların çözünme grafiği çizilirse, sonuç eğrisi üç ayırıcı faza ayrılabilir. Bunlar; başlangıç, esas (yoğun) ve kalıntı delignifikasyon olarak isimlendirilebilirler. Bu kısımlardan her birine ait karbonhidrat kaybı büyük değişiklikler gösterir. Ayrı ayrı değinilecek olursa başlangıç fazında ne alkalinin ne de sülfidin delignifikasyon üzerinde görünür bir etkisinin olmadığı yani aktivasyon enerjisinin başlangıç fazında düşük olduğu bildirilmektedir. Diğer taraftan mekanizmanın asıl (yoğun delignifikasyon) fazına geçildiğinde lignin ayrılmasının oldukça hızlandığı görülecektir. Açık olan şey delignifikasyon kinetiğinin üzerine sülfürün belirgin bir etkisi vardır. Ancak sülfürün esas etkisi hamur karakteristikleri üzerinedir. Asıl delignifikasyondan kalıntı delignifikasyona doğru geçişte hamurun vizkozitesi ve kappa numarası büyük oranda



değişecektir. Eğer sülfür konsantrasyonu düşük olursa (ki bu sülfür eksikliği başlangıç fazının sonuna doğru meydana gelir) bu kısımdaki düşük sülfür mevcudu, pişirme kalıntı delignifikasyon fazına ulaştığı zaman yüksek miktarda lignin ayrılmasıyla sonuçlanacaktır. Pişirmeye devam edilmesi durumunda lignin ayrılması giderek yavaşlayacak zararlı polisakkarit reaksiyonları sonucu viskozite ve hamur kalitesi düşecektir (Gellerstedt, 2001).

#### Sülfat Yönteminin Üstünlükleri ve Sakıncaları

Sülfat yönteminin 1930' lu yıllardan beri çok hızlı bir şekilde gelişmesine, bazı etkenlerin birleşmesi neden olmuştur. Bu nedenler şunlardır (Casey, 1960):

1. Odun cinsleri yönünden en büyük esneklik (her cins odun, hatta atık odun bile kullanılabilir).
2. Pişirme süresi kısadır
3. Kağıt hamuru daha yüksek beyazlık derecelerine kadar ağartılabilir.
4. Reçinelerden ileri gelen sorunlar yoktur.
5. Selülozun sağlamlık özellikleri yüksektir
6. Tall-oil ve terpentin şeklinde kıymetli ürünler elde edilir
7. Kullanılan çözeltilerin geri kazanılması oldukça kolaydır.

*Sülfat yönteminin başlıca sakıncaları ise (Casey, 1960):*

1. Tesislerin kuruluşları için gerekli yatırımların yüksekliği
2. Artık gazların ortaya çıkardığı koku sorunları
3. Esmer hamurun renklerinin kötülüğü, ağartma giderlerinin yüksekliği
4. Çözünür hamurların üretiminde alkali ekstraksiyonunun güçlük göstermesi
5. Selülozların yavaş dövülebilmeleridir.

#### Sülfat Yönteminde Kullanılan Standart Terimler

Alkali yöntemi ile kağıt üretiminde genel olarak kabul edilmiş bulunan terimler aşağıda verilmiştir (Kırcı, 2000).

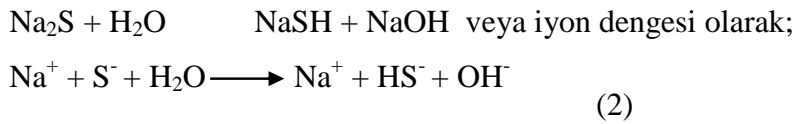
a. Toplam Kimyasal Madde: Pişirme çözeltilerindeki toplam kimyasal madde miktarı, çözelti içerisindeki bütün sodyum tuzlarını içine alır. Değişik molekül ağırlığına sahip bu tuzların belirli bir değer altında toplanabilmesi için bütün sodyum tuzlarının sodyum oksit ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) cinsine çevrilmesi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

b. Toplam Alkali Miktarı: Sülfat pişirme çözeltisindeki NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarları toplamıdır. Na<sub>2</sub>O cinsinden hesaba katılır.

c. Aktif Alkali: Sülfat yönteminde NaOH, Na<sub>2</sub>S miktarları toplamı olarak ifade edilir. Hesaplara Na<sub>2</sub>O cinsinden ilave edilir.

d. Toplam Titre Edilebilir Alkali: Sülfat pişirme çözeltisinde NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve Na<sub>2</sub>S miktarlarının toplamıdır. Na<sub>2</sub>O cinsinden hesaplara dahil edilir.

e. Tesirli (Efektif) Alkali: Çözeltinin hazırlanmasında kullanılan sodyum hidroksit miktarının tamamı ile sodyum sülfür miktarının yarısının toplamına eşittir (NaOH + ½ Na<sub>2</sub>S). Hesaplara yine Na<sub>2</sub>O cinsinden yansıtılır. Tesirli alkali olarak sodyum sülfürün yarısının hesaba katılması, bu maddenin su ile birleştiğinde aşağıda gösterilen reaksiyon denkleminde göre sodyum hidrosülfür ve sodyum hidroksite dönüşmesinden kaynaklanır. Hesaplamalarda kullanılan kimyasal madde miktarları Na<sub>2</sub>O cinsine dönüştürülerek hesaplamalarda kullanılır.



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

$$\text{Sülfidite} = \frac{\text{Na}_2\text{S}}{\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3} \times 100 \quad (3)$$

g. Aktiflik Yüzdesi: Sülfat yönteminde aktif alkali miktarının toplam titre edilebilir alkaliye oranının yüzde olarak ifade edilmesidir. Hesaplamalarda kimyasal madde miktarları Na<sub>2</sub>O cinsine dönüştürülmelidir.

h. İndirgenme Yüzdesi: Sülfat yönteminde yeşil çözeltinin analizi sonucunda belirlenen sodyum sülfürün, sodyum sülfür ve sodyum sülfat toplamına oranının yüzde ifadesidir. Hesaplamada bütün kimyasallar Na<sub>2</sub>O cinsine dönüştürülerek kullanılır. İndirgenme yüzdesi kimyasal maddelerin geri kazanılmasında randıman hesabında kullanılır.

$$\text{Aktiflik Yüzdesi} = \frac{\text{Na}_2\text{S}}{\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4} \times 100 \quad (4)$$

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

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

k. Beyaz Çözelti: Yeşil çözeltilerin kostikleştirme işlemine tabi tutulması ve elde edilen çözeltilerin temizlenmesi ile hazırlanan pişirmede kullanılacak özellikteki çözeltilerdir (Kırcı, 2000).

Sülfat yönteminde değişkenlerin pişirme üzerindeki etkisi incelenecek olursak;

Kullanılan Odun Türü

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

Odunun Durumu

Rutbet oranı %40-50 olduğunda, pişirme sırasında çözeltilerin penetrasyonu için en uygundur. Rutubet miktarındaki küçük değişiklikler hamurun kalitesi üzerinde fazla etkili olmamakla beraber, kuru yongalardan elde edilen hamurun polimerizasyon derecesi (DP) 100 birim daha düşük olmaktadır (Bostancı, 1987).

Alkali çözeltisi yongaya daha kolay nüfuz eder ve bu her yönde aynı hızla olur. Çünkü NaOH, hücre çeperi içine kolaylıkla girebilir, odunun strüktürü içine düzenli olarak dağılması en önemli hususlardan biridir. Alkaliler odunun strüktürünü büyük ölçüde şişirdiğinden pişirme çözeltisi hemen her yönde odun yongaları içerisine tamamen nüfusu için gerekli olan süreyi etkiler. Bu durum özellikle pişirmenin ilk safhasında önemlidir (Casey, 1980). Pişirme çözeltisinin yonga içerisindeki hareketi uzunluğuna yönde, kalınlığına yönde daha hızlı olduğundan, kalınlığının 1-3 mm arasında, yonga boyutunun da 1.25-2 cm arasında tutulması en uygun olmaktadır.

Depolama sırasındaki bozulmalar nedeniyle odunun özgül ağırlığı azalır. Çürüme ve küflenme yongalama sırasındaki mekanik zayıflığı artırır gibi hamur kalitesinde olumsuz yönde etkiler (Peşman, 2005).

### Piştirme Çözeltisi

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

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

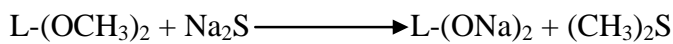
Alkali konsantrasyonunun aşırı yükselmesi karbonhidratların bozunmasını hızlandırır. Sülfat pişirmelerinde Na<sub>2</sub>O cinsinden hesaplanan toplam kimyasal madde odun ağırlığına oranla % 15-28 arasında değişmekte, bazı özel pişirmelerde % 30' un üzerine çıkmaktadır (Bostancı, 1987).

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

Sülfat pişirmesinde ligninin çözünme mekanizması tüm olarak açıklanmamakla birlikte Hagglund' a göre delignifikasyon iki aşamada olur:

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

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



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

Sülfidite %0-20 arasında iken kağıt hamurunun kalitesi ve verimi üzerine etkisi çok belirgindir. Bu etki %20-30 arasında kısmen daha az belirgin olmaktadır. Düzenli olarak iyi kalitede hamur üretilmek istenirse sülfiditenin % 30' a yakın olması istenir. Kullanılan kükürdün büyük bir kısmı, pişirmenin başında tüketilir. Genellikle maksimum sıcaklığa eriştikten sonra kükürt tüketimi olmaz. Kükürdün % 50' si siyah çözeltide kalır. Sülfiditenin belirli bir optimum değerinin altına düşmesi sağlamlık özelliklerini önemli ölçüde etkiler (Casey, 1960).

#### Pişirme Süresi ve Sıcaklığı

Alkali pişirme dönemi genellikle 3 safhada gerçekleşir:

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

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

3- Basınç ve sıcaklığın düştüğü devre: Normal sülfat pişirmelerinde maksimum sıcaklık 160-180 °C, basınç 7-10 kg/cm<sup>2</sup> arasında değişir. Maksimum sıcaklıkta pişirme süresi üretilen hamurun özelliğine bağlı olarak 1-6 saat arasında değişir (Bostancı, 1987).

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

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

### 1.3.2. Sülfat Pişirmesinin Kimyası

#### 1.3.2.1. Sülfat Pişirmesinde Karbonhidratların Reaksiyonu

Sülfat pişirmesinin temel amacı ligninin odun yongasından çözünerek uzaklaştırılmasıdır. Ancak sülfat pişirme çözeltisi ile karbonhidrat kısmından kayıp vermeden kağıt hamuru üretmek mümkün değildir. Özellikle düşük molekül ağırlığına sahip alkaliye dayanıksız hemiselüloz fraksiyonları pişirmenin henüz başlarında pişirme çözeltisine geçer.

Hemiselülozların büyük bir kısmı delignifikasyon reaksiyonları başlamadan önce odun yongasından uzaklaşır. İğne yapraklı ağaç odunundaki galaktoglukomannan en erken pişirme de çözülmeye başlayan hemiselülozlardandır. Sıcaklık 130 °C' a ulaştığında galaktoglukomannan'ın önemli bir kısmı çözeltilmeye geçerken çok az bir kısmı kararlı hale gelerek hamur içerisinde kalır.

Ksilan türü hemiselülozların 140 °C'in altında çözünmesi yavaştır. Sıcaklık ve alkali konsantrasyonu artırıldıkça ksilanların çözünmesi hızlanır. Çünkü ksilanlar parçalanmamış polimer zinciri olarak ayrılmaya eğilimlidir. Pişirme sıcaklığının artışı ve alkali konsantrasyonunun düşmeye başlamasıyla ksilan ayrılması yavaşlar. Pişirmenin ileri evrelerinde (pH'nın 12,5'in altına düşmesi) çözelti fazına geçen ksilanların tekrar lif üzerine çökmesi (reabsorpsiyon reaksiyonu) meydana gelir. Çökelen ksilanların % 20'sinin alkalide tekrar çözünmediği tesbit edilmiştir.

Selüloz alkali atağına karşı en dayanıklı polimer olmasına karşın kraft pişirmesi sırasında odundaki selülozun yaklaşık olarak % 5'i çözünüp pişirme çözeltisine geçmektedir. Selülozun parçalanma reaksiyonları 120-130 °C sıcaklıkta başlar ve sıcaklığın yükselmesi ile artar. Maksimum pişirme sıcaklığına (170 °C) çıkıldığında selülozdaki bozunma tedrici olarak yavaşlar. Kalıntı delignifikasyon fazında selülozun bozunma reaksiyonu oldukça yüksek bir seviyeye ulaşır. Öyle ki bu evrede selüloz, yüzeyine tutunan ligninle çözünür (Kırcı, 2006).

Böylece sülfat pişirmesinin kuvvetli alkali ortamında ve maksimum pişirme sıcaklığına erişildiği ve delignifikasyon reaksiyonlarının çok sınırlı geliştiği “ başlangıç delignifikasyonu” fazında odun ağırlığının % 20'sine yaklaşan ve çoğunlukla hemiselülozlardan kaynaklanan önemli verim kaybı söz konusudur.

Piştirme sıcaklığı 100 °C'a ulaştığında ortamda soyulma reaksiyonları hakim olmaya başlar. Polisakkarit zincirinin indirgen ucundan başlayan soyulma reaksiyonu ile monomerler ana zincirinden birer birer ayrılır. Birincil soyulma denilen bu reaksiyon sonucunda verim kaybı ve polimerleşme derecesinde (DP) düşüş meydana gelir. Soyulma reaksiyonu polisakkarit zincirinin indirgen ucunda meta-sakkarinik asit uç grubu oluşuncaya kadar (durdurma reaksiyonu) devam eder ve sonuçta zincir kararlı hale gelir.

Piştirme sıcaklığının 150 °C'ın üzerine çıkmasıyla alkalen hidroliz reaksiyonları da başlar. Alkalen hidroliz polisakkarit zincirini koparıp DP' de azalma meydana getirmenin yanında, molekül zincirinde soyulma reaksiyonuna karşı hassas yeni indirgen uç gruplarının oluşmasına sebep olur. Dolayısıyla alkalen hidroliz reaksiyonlarını çoğu kere ikinci soyulma reaksiyonları takip eder (Kırcı, 2006).

Soyulma reaksiyonları gerek hemiselüloz gerekse selüloz zincirinde gerçekleşmekle birlikte hemiselüloz zinciri selüloz zincirinden daha kolay soyulur. Soyulma hızını hemiselülozların molekül yapıları ve bu yapıyı oluşturan monomer türü önemli ölçüde etkiler (Kırcı, 2006).

Piştirme ortamında hava ve oksijen bulunuyorsa oksitlenme kaçınılmazdır. Monosakkarit birimindeki 2 ve/veya 3 nolu karbon atomunun karbonil grubuna dönüşmesi ile başlayan oksidasyon reaksiyonu zincir çekmesi (oksidatif depolimerizasyon) ve ardından soyulma reaksiyonuna karşı hassas yeni indirgen uçların meydana gelmesi ile sonuçlanabilir. Bazı durumlarda oksidatif ortamda aldonik asitler meydana gelerek, polisakkarit zincirini kararlı hale getirebilir (Kırcı, 2006).

### **1.3.2.2. Sülfat Pişirmesinde Lignin Reaksiyonları**

Kraft piştirme çözeltisi, ligninin  $\alpha$  ve  $\beta$ -aril eter bağları ile metoksil grubu içeren alkali-arileter bağlarının büyük çoğunluğunu koparır. Meydana gelen lignin fragmentleri zayıf asidik bir yapı gösterir ve alkali çözelti içerisinde çözünebilir. Ayrıca -SH gruplarının nükleofilik özelliği sebebiyle ..-karbonu ile reaksiyona girerek lignin fragmentlerinin kondensasyon (tekrar birleşme) reaksiyonuna girmesini engeller (Kırcı, 2006)

### 1.3.3. Kraft Yöntemi Üzerinde Yapılan Bazı Modifikasyonlar

Kraft yöntemi dünya üzerinde en yaygın uygulama alanı bulmuş kağıt hamuru üretim yöntemi olmasına karşın, kuvvetli alkaleen koşullarda meydana gelen polisakkarit bozunma reaksiyonlarına (başlıca soyulma reaksiyonu) bağlı verim kaybı fazladır. Bu nedenle aynı hammadde kullanılarak aynı lignin içeriğine sahip üretilen kraft hamuru sülfite hamuruna göre her zaman daha düşük verimde elde edilebilmektedir. Ancak bazı katkı maddelerinin ilavesiyle veya pişirmenin yapıldığı ekipmanlarda yapılacak bazı değişikliklerle orijinal kraft pişirmesinin modifiye edilmesi belirli bir başarı sınırı içinde kraft hamurunun verimini artırmak mümkündür (Kırcı, 2006).

#### 1.3.3.1. Kraft (Sülfat)-Antrakinon (AQ) Yöntemi

H. H. Holton, antrakinonu ilk olarak 1977 yılının başlarında alkali kağıt hamuru sisteminde delignifikasyon oranını hızlandırıcı bir katalizör olarak keşfetmiştir. 1977 tarihinden itibaren AQ ile ilgili çalışmalar büyük bir hızla devam etmiştir. Fakat yapılan çalışmalara rağmen AQ ticari anlamda kullanımı kabul görmemiştir. Bunun sebeplerinden biri AQ'nun maliyetli oluşu ve diğer bir sebebi ise de fabrika koşullarında AQ katkısıyla verim artışının sağlanmasının zorluğudur. Bugün birçok fabrika AQ kullanımını çeşitli endüstrilere uyarlamış olup, AQ kullanımını farklı endüstrilerdeki fabrikalarda farklılık göstermektedir (Goyal, 1997).

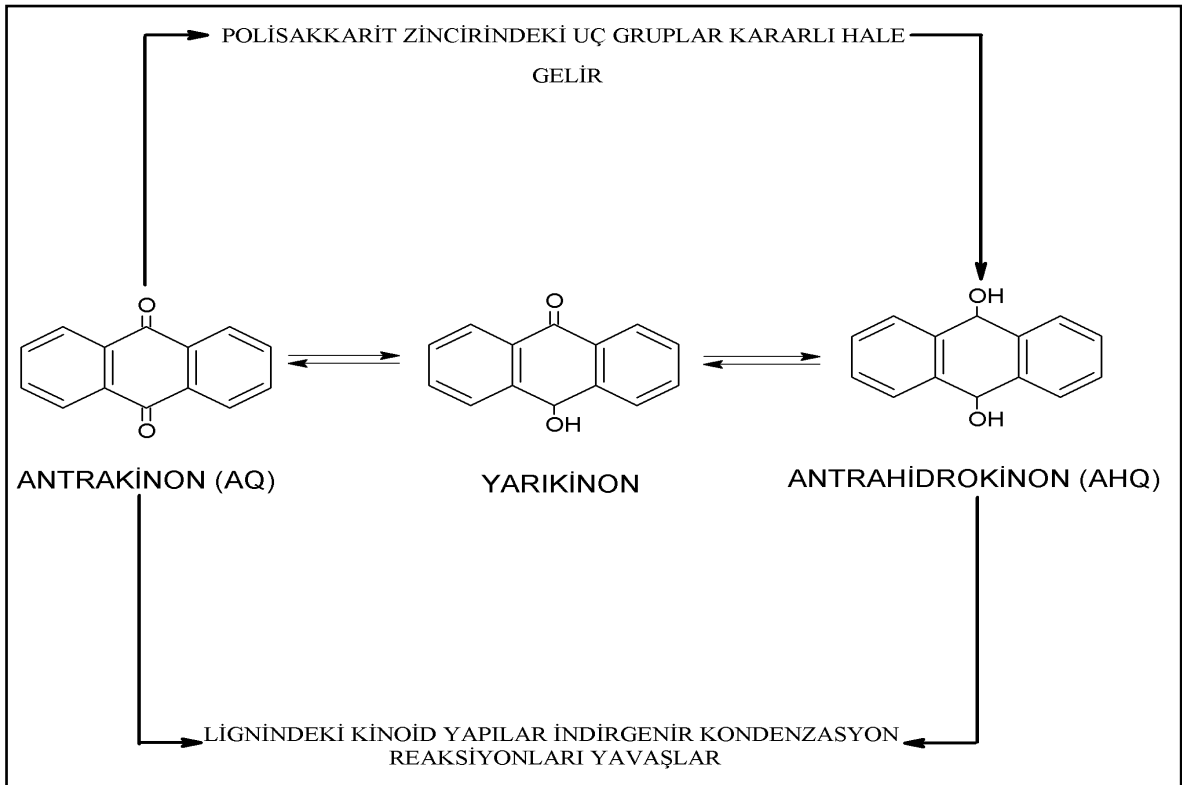
Antrakinonun kraft prosesinde kullanımı geniş alanda kabul kazanmıştır. Birçok kraft fabrikasında AQ kullanılmaktadır. Kraft prosesinde sülfürün kullanımı çevresel olarak bakıldığında çok arzu edilir değildir. Ancak delignifikasyon oranını hızlandırmaktadır. AQ' un kullanımının delignifikasyon oranını değiştirmeden sülfiditeyi azaltması üzerine oldukça geniş çalışmalar yapılmaktadır. AQ delignifikasyon oranını hızlandırması ve geleneksel kraft hamurunun üretiminde AQ eklenmesine, çok yatırım maliyeti olmaksızın delignifikasyonunun genişlemesini sağladığı için izin verilmiştir.

Diğer fabrikalar'da AQ' nu hamur verimini yükselttiği için, özellikle piyasadaki kağıt hamuru üreticileri fabrikalarda yüksek hamur veriminin sağlanması çok zor olmasına rağmen kullanılmaktadır. AQ'nun diğer avantajlı kullanımı beyaz likörün kullanımını azaltmasıdır. Yapılan çalışmalar sonucunda AQ kullanıldığında kappa için verilen aktif



alkali miktarı yaklaşık olarak % 10 kadar düşürülmüştür. AQ'nun en fazla arzu edilen kullanımlarından biri geri kazanma fırınında darboğazı gidermesidir. Yüksek hamur verimi nedeniyle AQ geri kazanma fırınındaki aşırı yüklenmeyi azaltır (Goyal, 1997).

Kraft-AQ yönteminde yapraklı ağaç türleri için %0.05; iğne yapraklı ağaç türleri için % 0.1-0.2 AQ kullanımı uygun bulunmuştur. Şekil-2'de pişirme ortamındaki antrakininonun katalitik etkisi görünmektedir (Boran, 2003; Kırıcı 2006).



Şekil 2. Pişirme ortamındaki antrakininonun katalitik etkisinin şematik gösterimi (Kırıcı, 2006)

Antrakininonun verim artırıcı yönü pişirme sırasında polisakkarit zincirindeki indirgen uçları soyulma reaksiyonuna karşı kararlı bir yapı olan aldonik asit uç gruplarına dönüştürülmesinden kaynaklanmaktadır. Bu işlem sırasında antrakininon antrahidrokinona (AHQ) dönüşür. AHQ ise ligninle reaksiyona girerek lignin molekülünde veya çözelti fazına geçmiş lignin fragmentlerindeki kinometid yapılarını indirgeyerek onların kondenzasyon reaksiyonuna girmesini önler. Bu işlem sırasında AHQ tekrar AQ formuna yükseltgenir. Bunun anlamı ise delignifikasyon reaksiyonlarının artacağıdır. Bir katkı maddesi olarak antrakininonun pişirme ortamındaki bu çift yönlü olumlu etkisi ideal bir katalizör özelliği sergiler (Kırıcı, 2000). Pilot tesis ve fabrika ölçeğinde yapılan çalışmalar

%0.05 AQ kullanımı ile % 1 verim artışı elde edilebileceğini göstermiştir. Bunun yanında AQ ilavesi ile aynı özellikte hamur üretimi için daha az alkali ile daha düşük sülfidite veya daha kısa süreli pişirme yapma seçenekleri de bulunmaktadır. Kraft-AQ pişirmesi ile elde edilen hamurların kalitesinde dikkate değer bir değişim söz konusu değildir. Ayrıca % 0.11' in altında AQ kullanımının çevre açısından herhangi bir soruna neden olmadığı bildirilmiştir (Holton and Chapman, 1977; Holton, 1997).

### **1.3.3.2. Kraft (Sülfat)-Sodyumborhidrür (NaBH<sub>4</sub>) Yöntemi**

Gelecekte kağıt fabrikalarının çevreye en az etki eden endüstri kollarından olması öngörülmektedir. Burada en az etki edenden kasıt verimin maksimuma çıkartılmasıyla beraber hem sera gazının yayılımını aza indirmek hem de hammadde tüketimini azaltmaktır (İstek, 2009). Kağıt hamuru endüstrisi, son zamanlarda kağıt hamuru üretim prosesindeki çevresel avantajları sebebiyle boron bileşiklerinin bu daldaki kullanılabilirliğini araştırmaktadır. Kağıt hamuru verimi, kimyasal reaksiyonların modifikasyonu ve hamurlaştırma işlemi boyunca hammaddenin bileşimi gibi bazı faktörlere bağlıdır. Kağıt hamuru üretiminde verim kaybının etkisini yok etmek için, polisülfid, antrakinon ve borhidratlar kullanılarak birçok çalışma yapılmıştır. Buradaki çalışmaların amacı yüksek hamur verimine ulaşmak için, tekrarlanan alkali ataklarına karşın selüloz ve hemiselülozları stabil hale getirerek alkali tarafından delignifikasyonunu minimize etmektir (Courchene, 1998; Tutus and Eroğlu, 2003). Bu amaçla sodyum borhidrürün sulu çözeltileri kağıt endüstrilerinde hem ağartıcı olarak sodyum hidrosülfid elde etmek hem de kağıt hamuru pişirmelerinde verimi artırmak için kullanılmaktadır (Bilici, 2004).

Örs ve arkadaşlarına göre (2002) sodyum borhidrürün en önemli tüketicisi Avrupa'daki kağıt endüstrisidir. Sodyum borhidrür tüketiminde yıllık % 4 oranında bir artış beklenmektedir (Örs ve ark. 2002).

Kağıt hamuru üretimi ile ilgili araştırmalar bu zamana kadar kullanılan indirgen kimyasallardan birinin de sodyum borhidrür ve sodyum perborat olduğunu belirtmektedir. Bunların sudaki çözeltileri biraz alkalen olup alkalen koşullarda oldukça kararlıdır (Hafızoğlu ve Deniz, 2007).

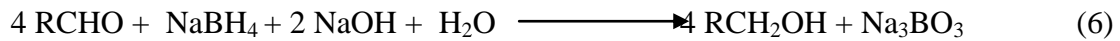
Vizkozite ve polimerizasyon derecesi genellikle alkalen çözeltilerde ölçüldüğü ve bu çözeltilerde karbonil içeren molekül zincirleri kolaylıkla depolimerize olduğundan

önemlidir. Aynı zamanda borhidrür indirgenmesiyle selülozun uç gruplarında indirgenerek alkalin çözeltilerde soyulma reaksiyonlarına karşı stabil hale gelir (Lierop, 1996). Başka bir deyişle alkali degradasyonuna karşı polisakkaritlerin stabilizasyonu, indirgeyici bir ajan olan sodyum borhidrür'ün karbonil gruplarını hidroksil gruplarına dönüştürmesiyle yani indirgenmesiyle meydana gelir ve bu reaksiyon ise ileride oluşabilecek soyulma reaksiyonunu önler. Kağıt hamuruna bu katkı maddelerinin eklenmesiyle hemiselülozlar büyük oranda tutularak hamur verimi artar (İstek, 2009). Bununla birlikte ağartılmış selülozun sararma eğilimi de azalmaktadır. Bunun nedeni sodyum borhidrürün indirgen uç grupları ve diğer aldehit keton gruplarını kolayca indirgeyerek hidroksil grubuna çevirmesidir (Deniz, 2009).

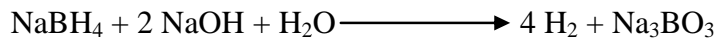
Ligninin renk gruplarına etkisi nedeniyle sodyum borhidrür lignini koruyucu ağartma elemanı olarak kullanılmaktadır (Leary, 1997). Sülfat pişirmesinde katalizör olarak ilave edilen sodyum borhidrür karbonhidratların indirgen uç gruplarını soyulma reaksiyonuna karşı koruyarak kağıt hamurunun elenmiş verimini ve dolayısıyla kağıdın fiziksel direnç özelliklerini artırdığını tespit edilmiştir.

Alkali pişirme ortamında selülozun karbonil grupları hidroksil gruplarına indirgenebilir. Ayrıca, pişirme esnasında katalizör görevi görerek işlem sıcaklığı ve pişirme süresinin kısa tutulmasını sağlamaktadır (Hafizoğlu ve Deniz, 2007; Tutuş, 2004; İstek ve ark. 2005).

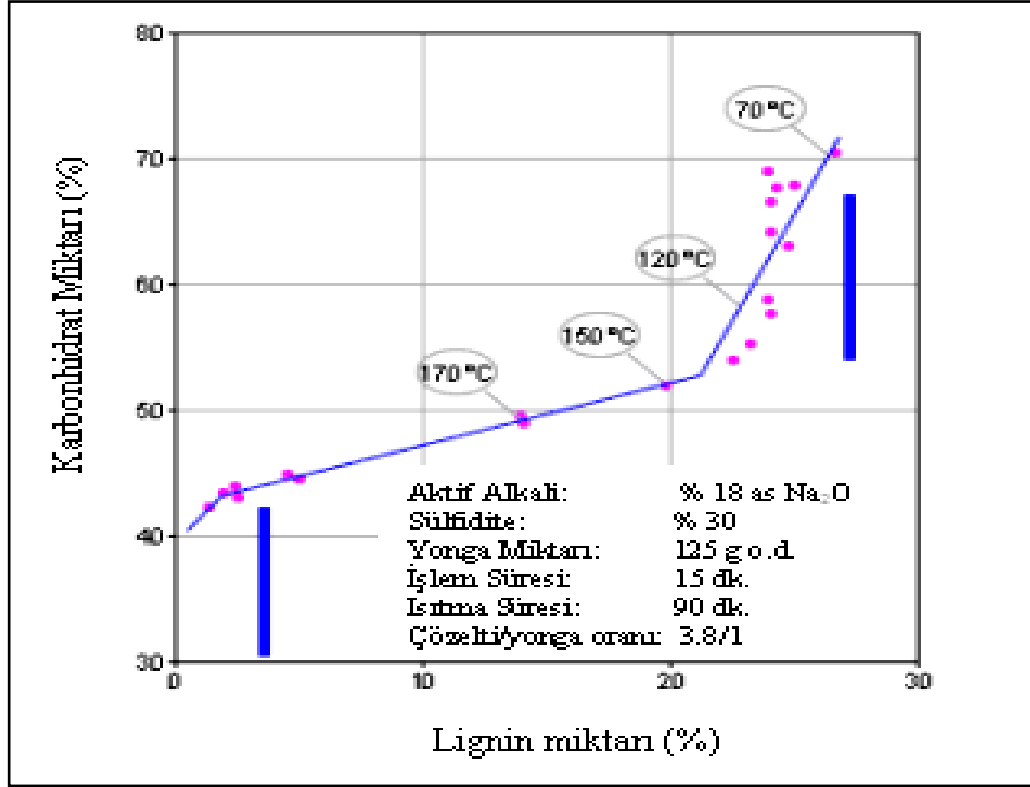
Sodyum borhidrür (NaBH<sub>4</sub>) alkalin ortamda selülozun karbonil gruplarını aşağıdaki reaksiyon gereğince hidroksil gruplarına indirgeyebilir. NaBH<sub>4</sub> karboksil gruplarını etkileyemez. NaBH<sub>4</sub>'ün bozunmasının oldukça hızlı olduğu alkalin koşullarda laktonların da karbonillere indirgendiği savunulmaktadır. Karbonillerde daha sonra hidroksillere indirgenmektedir (Hafizoğlu ve Deniz, 2007).



Yan reaksiyon olarak da;



Sodyum borhidrür ilaveli kraft pişirmelerinde, borhidrürün en büyük etkisi, 100 °C 'de yapıdan uzaklaşabilen glukomananın ortamdan uzaklaşmasını önlemesidir. Bu durum da verimi artırıcı yönde önemli bir rol oynamaktadır (İstek, 2009). Şekil 3' de Sodyum borhidrürün pişirme sırasındaki verim değişikliğine ait grafik gösterilmiştir (Deniz ve ark.,2009).



Şekil 3. NaBH<sub>4</sub>'ün pişirmedeki bazı önemli verim noktaları (Deniz ve ark.,2009).

Borhidrür pişirmesi için alkali konsantrasyonunu, aynı derecede kraft pişirmesinde meydana gelen delignifikasyon derecesine ayarlaması başarılı olduğu zaman, toplam verim % 52,6 ile 59,2 arasına gelecek, aktif alkali ile ilgili olarak da tüketimde % 17 lik bir azalma yaşanacağı belirtilmiştir. Lakin kraft pişirmelere borhidrür eklenerek yapılan etkileyici verim artışına rağmen, sodyum borhidrür kimyasalının pahalı olması nedeniyle bu durum kimyasalın geniş oranda kullanımını engellemektedir (Courchene, 1998).

#### 1.3.4.Sülfat Kağıt Hamurlarının Özellikleri

Sülfat yöntemi ile elde edilen kağıt hamurlarının özelliklerini aşağıdaki gibi açıklamak mümkündür.

1. Aynı kappa numarasında bile sülfite hamurlarından daha koyu renklidir
2. Sülfat hamurunun lifleri daha esnek olup, daha zor hidratlanır ve şişerler, dolayısıyla dövülmeleri bisülfite hamurundan çok daha zordur.

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

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

5. Sülfat hamurlarından elde edilen kağıtlar bisülfıt hamuruna oranla özellikle yırtılma direnci yönünden çok daha üstündür.

6. Sülfat hamurlarının hemiselüloz oranı daha düşüktür. Bisülfıt hamurunun hemiselülozları daha çok degradasyona uğramıştır. Bisülfıt hamuru daha çok glukomannan daha az pentozan içerir. Sülfat hamurunda üronik asitler bulunmaz (Casey, 1980; Eroğlu,1981).

## **1.4. Kimyasal Hamurların Ağartılması**

### **1.4.1. Ağartmanın Tanımı ve Amacı**

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

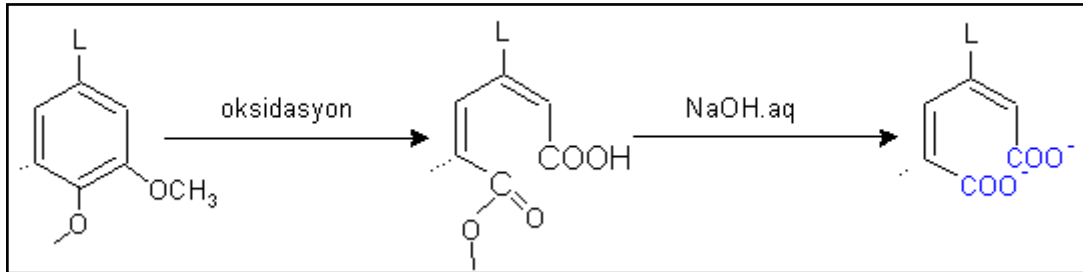
Görünür ışığın odun hamuru lifleri tarafından absorbe edilmesi, odunun başlıca bileşenlerinden biri olan ligninden kaynaklanır. Başlangıçta ligninin odunu renklendirme özelliği az iken özellikle alkalen ortamda uygulanan pişirme sırasında meydana gelen reaksiyonlar sonucunda ligninin rengine koyulaşma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

Hamurun ağartma kimyasalları ile muamelesi, hamur içersindeki oksitlenebilir yapıları da etkilemektedir. Bu yüzden ağartmada, lignin kadar hemiselüloz ve selüloz da

bozunmaya uğrayabilir. Ancak ağartmada kullanılan kimyasal maddeler pişirmede kullanılan kimyasal maddelere göre lignin uzaklaştırma açısından oldukça seçici olduğundan ağartma işlemi bir ölçüde etkili bir temizleme prosesi olarak tanımlayabiliriz (Reeve, 1996).

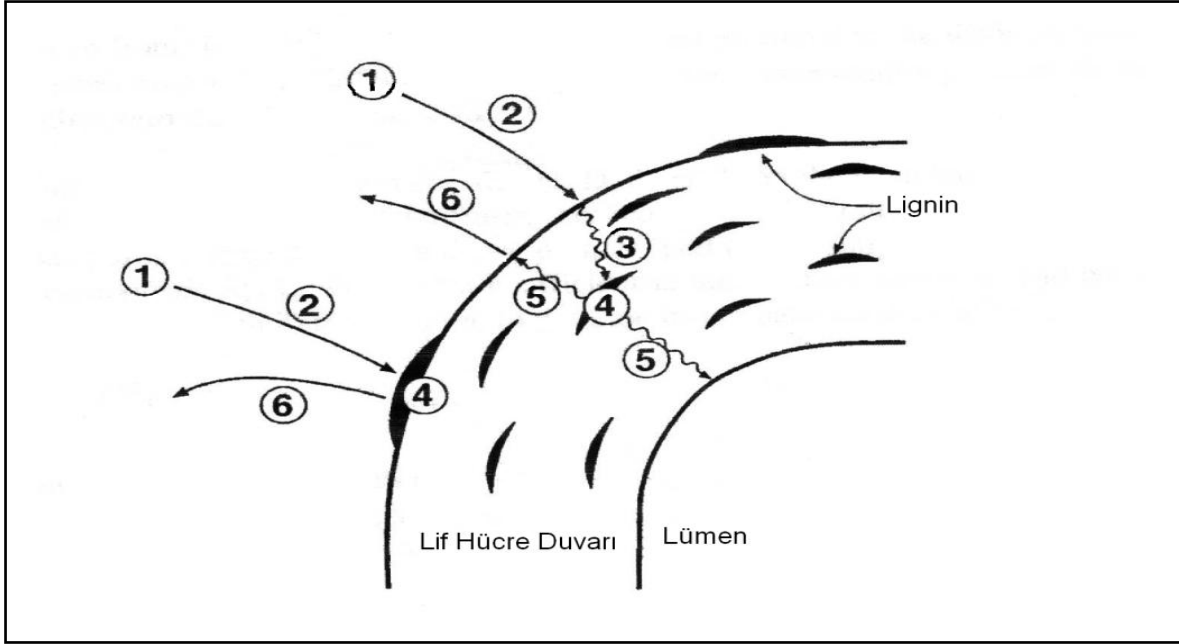
Kraft pişirmesinde, hamurun kalitesi ve verimi sebebiyle tamamen delignifikasyona izin vermez (Gellerstedt, 2007). Kağıt hamurundaki ligninin büyük bir kısmı pişirme sırasında ortamdaki uzaklaşır. Sülfite yöntemi ile pişirilmiş ve ağartılmamış iğne yapraklı ağaçlardan elde edilen kağıt hamurunda fırın kurusu lignin miktarı % 3-6 olarak belirlenmişken, aynı yöntemle pişirilmiş ve ağartılmamış yapraklı ağaçlardan elde edilen kağıt hamurunda ise fırın kurusu lignin ağırlığı %1.5-4 arasında bulunduğu tespit edilmiştir (Sixta ve ark, 2006).

Hamurda kalan ligninin liflere özellikle kraft yöntemiyle üretilen hamurlarda koyu kahverengi bir renk vermektedir, bu yüzden de beyaz lif elde edilmesi için liflerin ilave bir delignifikasyonla ağartılması gerekmektedir. Bu bir seri birbirini izleyen oksidasyon ve ekstraksiyon uygulamaları lignin liflerden tamamen ayrılncaya kadar devam eder. Şekil 4 'de ağartma işlemi sırasında oluşan genel reaksiyon mekanizması verilmiştir (Gellerstedt, 2007).



Şekil 4. Ağartma sırasında meydana gelen genel reaksiyon mekanizması

Hamur ağartma çok kademeli, komplike bir uygulamadır. Bir ağartma prosesini tam anlamıyla anlayabilmek için, farklı fazlar arasındaki farklı bileşiklerin reaksiyon kinetiklerini ve mekanizmalarını bilmek gerekir (Jääskeläinen, 2001).



Şekil 5. Ağartma sırasındaki reaksiyon kademeleri (Enine kesitteki lif)(Jääskeläinen, 2001)

Şekil 5' de görüldüğü üzere ağartma prosesi altı kademeye ayrılabilir. Birinci kademede ağartma reaktifi sıvı faza geçer. Bu kademe daha çok, ağartma reaktifi klordioksit, oksijen, ozon gibi gaz fazındaysa görülür. Bu kademenin hızı gazın su içerisinde çözünürlük derecesine bağlıdır. Reaksiyon hızının karıştırmaya bağlı olduğu ikinci kademede, reaktifler lignin veya diğer bazı bileşiklerle reaksiyon girdiği lif hücre çeperine tutunur. Üçüncü kademede ise reaksiyon noktalarına taşınır. Dördüncü kademede, kimyasal reaksiyon oluşur. Beşinci kademe de reaksiyon ürünlerinin lif hücre duvarından dışarıya doğru diffzyonu gerçekleşir ki bu kademede lif hücresinin dış yüzeyine veya liflerin lümenine doğru ilerler. Reaksiyon oranı yine karıştırmaya bağlı olan altıncı kademede ise, oluşan reaksiyon ürünleri çözelti içerisine geçer. Dördüncü kademe hariç, tüm kademelerde kütle transferi söz konusudur (Jääskeläinen, 2001).

Hamurun ağartılmasında kullanılan kimyasalları oksidantlar (klor, klordioksit, oksijen, ozon ve hidrojen peroksit) ve alkali (sodyum hidroksit) olarak sıralayabiliriz. Kimyasallar hamur süspansiyonuna karıştırılır ve karışım, belirli pH, sıcaklık ve konsantrasyonda, belirli bir süre muamele edilir. Oluşan ağartma reaksiyonları, lignin kompleksliğine ve ağartma reaktiflerinin özelliğine bağlı olarak farklılık göstermektedir. Etkin ağartma işlemi tek kademede yapılamayacağı için, bu işlem yıkama ve farklı kademeler içeren dizinler şeklinde gerçekleşir (Reeve, 1996).

Lignini ayırmanın maliyeti pişirme prosesinde ağartma prosesinde olduğundan daha düşüktür ve bu nedenle, yüksek beyazlık derecesine sahip selülozların üretimi sırasında, ‘ham’ veya ‘az’ pişirilmiş hamuru ağartmaya girişmekten çok hamuru ‘kolaylıkla ağartılabilir’ biçimde pişirmek genellikle daha ekonomik olur (Casey, 1960).

Ağartma maliyetlerini oluşturan kalemler kimyasallar, buhar ve elektrik tüketimidir. Kullanılan ağartıcı kimyasallar insan ve çevre sağlığı, ayrıca çalışanların güvenliği içinde uygun olmalıdır.

Kaliteli kağıtlar, depolama sırasında rengini kaybetmeyen veya güneş ışığında sararmayan ve direnç özelliğini koruyan hamurlardan üretilir. Ağartma işlemi, tüm bu gereksinimlerin yanında absorpsiyon kapasitesini artırma, toprak ve kıymık gibi tüm kirlilik verici maddeleri uzaklaştırma avantajlarını da sağlar (Leithe, 2001).

Ağartmadaki kritik parametreleri özet olarak ürün kalitesi, fiyatı, güvenliği, sağlığa ve çevreye karşı etkisi olarak sıralanabilir (Reeve, 1996).

#### **1.4.2. Ağartmanın Tarihi Gelişimi**

Ragauskas; eski Fransızlar tarafından bitkisel liflerin odun ve meyve küllerinden elde edilen alkali ile güneş ışığı altında yıkanması, daha sonra bunun temizlenmesi ve tekrar yıkanmasından sonra son basamakta da süttten elde edilen laktik asitle muamele edilerek ağartma işleminin gerçekleştirildiğini belirtmiştir (URL-2). Pliny ise benzer şekilde ketenin meyve küllerinden elde edilen alkali temizlemesi ardından, yıkanması ve güneşe bırakılması sonucu beyazladığını anlatmıştır. Uygulamada, asit muamelesi olarak ayran ve kiraz suyu kullanılmıştır. Bu uygulamalar neredeyse 1800’ lere kadar değişmeden gelmiştir (Reeve, 1996).

1756 yılında Francis Home (İskoçya), ağartma işleminin son basamağında laktik asit yerine seyreltilmiş sülfürik asidin kullanılmasının uygulama süresini azalttığını keşfetmiştir. O yıllarda hala bitkisel lifler güneş altında ağartılıyor ve ağartmanın kağıda uygulanması henüz gerçekleştirilmemiş olup, beyaz kağıt ise çeşitli beyaz bez parçalarından elde edilmekteydi. İsveçli bir kimyacı olan Karl Wilhelm Scheele 1774 yılında kloru keşfetti ve bu kimyasal bitkisel lifleri ağartmada öncü olarak kullanıldı.

Fransız kimyacı Berthollet klorun kostik potasyum hidrat çözeltisine absorplanabileceğini keşfetti ve sonuç olarak da elde edilen bu kimyasalın son ürüne



dönüşümünde az bir degradasyonla etkili bir ağartma yapabileceğini ortaya çıkartmıştır. Daha sonra İngiliz Thomas Henry ağartma çözeltilisini bitkisel liflerden, bez parçalarından elde edilen kağıtların ağartılmasında kullanılmasında denemiştir. Yine İskoç bir bilim adamı olan Charles Tennant 1798 yılında kireç sütü ile klor gazını reaksiyona sokarak kalsiyum hipokloriti formüle etmiştir. Charles Tennant 1799 yılına geldiğinde sönmüş kireçe klor gazını absorbe edip ağartma tozu elde edilmesi üzerine patent almıştır. Daha sonraları bu buluş dünyada en çok kullanılan ağartma reaktifi olmuştur (URL-2). Klor gazıyla yapılan deneylerde, birçok bilim adamı klora direkt maruz kaldıklarından dolayı ya hemen ya da birkaç yıl sonra yaşamlarını yitirmişlerdir.

İki kademeli ağartmaya 1920 li yıllarda başlanmış olup, iki basamaklı kesintisiz ağartma operasyonu Thorne tarafından uygulanmıştır. Ancak bu uygulamanın oldukça pahalı ve hamurun direnç özellikleri için zarar verici olduğu belirlenmiş ve liflere zarar vermeyen başka ağartma yolları aranmaya başlamıştır. Bunun sonucu olarakta iki hipoklorit basamağının arasına alkali ekstraksiyonunun yerleştirilmesiyle ortaya çıkan HEH ağartma dizini olmuştur (Reeve, 1996, URL-2). Klordioksitin fabrikasyon ölçeğinde kullanılması ancak 1940'lı yıllarda mümkün olabilmıştır (URL-2).

İlk ticari beş basamaklı CEDED ağartması 1950 yılında geliştirilmiştir ve 1960' ların başında % 90' ın üzerinde ağartma bu şekilde gerçekleştirilmiştir. Fakat 1960' ların sonunda çevre ile ilgili yasaların sertleştirilmesiyle oksijen esaslı ağartma reaktiflerinin piyasaya sürülmesi zorunluluğu doğmuştur. (Dahl, 1999). Çevre yasaları sertleştirilmeden önce en fazla kullanılan ağartıcı maddeler klor içeren bileşiklerdi. Fakat bu bileşiklerin aşırı derecede çevre kirliliği meydana getirmesi ve özellikle atık sulara geçen klorlu bileşiklerin kanserojen özellikteki kloroformu oluşturması sebebiyle kullanımına sınırlama getirilmiş olup, 1960' lı yılların sonlarında ağartma işleminde tümüyle oksijen bazlı kimyasallar (ozon, peroksit ve sodyum hidroksit) kullanılarak, kağıt hamurunun klor kullanılmadan ağartılmasına yönelik çalışmalar başlatılmıştır. İlk klorsuz ağartma işlemi 1968 yılında "Scott Paper Company" tarafından uygulamaya geçirilmiştir. Bu gelişme aynı zamanda, kağıt hamuru fabrikalarının kapalı su döngüsüne doğru gidişinde ilk adımı olmuştur. Ancak oksijen bazlı kimyasal reaktiflerin kağıt hamurunda ılımlı bir renk açılmasının sağlanması, bu reaktiflerin endüstriyel uygulamada çok sınırlı kullanılmasına neden olmuştur. Klorun kullanımının İskandinav ülkelerinde tamamen yasaklanması 1995 yılından sonra gerçekleşmiştir (Kalyoncu ve ark., 2003). Geleneksel ağartma yöntemleri ile yapılan ağartmalarda ortaya çıkan toplam organik klor (TOCI) bileşiklerinin miktarı 5.9

kg/ton olup 1990 yılında geçerli olmak üzere İsveç'te ağartma sonucu ortaya çıkan TOCI bileşiklerinin miktarı 1.8 kg/ton olarak sınırlandırılmıştır (Myers et al., 1989).

Oksijen esaslı ağartma kimyasallarının kullanımı ile kağıt hamurunda sınırlı bir parlaklık artışı olmakla birlikte, 1970' li yıllarda keşfedilen ve kraft hamuruna ağartma öncesi uygulanan oksijen delignifikasyonu kademesi ile hem hamurdaki kalıntı lignin miktarı hem de kanalizasyona verilen ağartma atık suyu debisinin önemli ölçüde azaltılmıştır. Böylece bir yandan ağartmada kullanılan kimyasal madde miktarı azalırken diğer yandan atık su kalitesi iyileştirildi. Oksijen delignifikasyonu için reaktör, orta konsantrasyonda çalışan hamur pompası ve on-line ölçüm ekipmanları 1980'li yıllarda geliştirildi ve oksijen delignifikasyonu standart bir uygulama haline getirildi (Kalyoncu, 2003; Kırıcı, 2002 ve Reeve, 1996).

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

Son yıllarda klor ve klor içermeyen bileşiklerle yapılan ve tamamıyla klorsuz ağartma (TCF = Totally Chlorine Free) olarak adlandırılan ağartma prosesi üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu yeni teknolojinin geliştirilmesinde temel hedef ağartma atık sularındaki klorlanmış organik maddelerde kaynaklanan kirlenme yükünü sıfırlamak ve fabrikada tümüyle kapalı bir su çevrimi uygulamaktır. TCF ağartma teknolojisinde oksijen, hidrojen peroksit, ozon ve perasitler gibi oksijen bazlı reaktifler kullanılmaktadır (Reeve, 1996).

### 1.4.3 Kağıt Hamurunun Ağartılmasında Kullanılan Reaktifler

Selüloz ve hemiselüloz, hamurun verimine katkısı olan ve üretilen kağıtlara mukavemet veren başlıca bileşenlerdir. Bundan dolayı kimyasal ve mekanik hamur üretiminde bunların kimyasallarla reaksiyona girmesi ve bozunması istenmez. Kimyasal hamurların ağartılmasında asıl istenen, ligninin ayrışması ve çözünmesidir. İstenen asıl

özelikle, ekstraktiflerin çözünmesi ve hamur içindeki renkli partiküllerin renksiz hale getirilmesi ve uzaklaştırılmasıdır (Reeve, 1996). Başka bir deyişle kimyasal kağıt hamurlarının ağartılmasıyla birçok amaç aynı anda gerçekleşmiş bulunmaktadır. Bu amaçlardan en önemlisi kağıt hamurunun parlaklığını artırmaktır ki böylece bu hamurlardan elde edilen kağıtlar yazı, basım ve temizlik kağıtlarının yapımında kullanılabilirler. Lifler arasındaki bağın azaltılarak liflerin bireysel hale gelmesi ve kıymık benzeri istenmeyen maddelerin kabuk parçacıkları ile beraber kaldırılması kimyasal hamurlar için en önemli kazançtır. Kimyasal ağartılmış hamurlarda, kalıntı ligninlerin mümkün mertebede uzaklaştırılmasıyla kağıdın ışıktaki sararması önlenmiş olur. Ağartılmamış hamurda bulunan reçine ve diğer ekstraktif maddeler ağartma boyunca ortamdaki kaybolurlar ve bu sebeple de kağıdın ışık absorbanlığı gelişmiş olur. Bu özellikte temizlik kağıtları için aranan özelliklerin başında gelir. Kağıt hamurundan yeniden selüloz üretmek için (rayon selülozu, selüloz asetat gibi selüloz türevleri) tüm odun bileşenleri ligninden ve hemiselülozlardan uzaklaştırılmalıdır. Bu gibi durumlarda ağartıcı reaktifler hemiselüloz ve odun reaktiflerinin kaldırılmasına ek olarak lignini de ortamdaki uzaklaştıran etkili bir arıtıcı prostestir (Bajpai, 2005).

Kimyasal hamurlarda ağartmadan sonra kağıt yapma özelliklerinde bazı değişimler olur. Bu değişimler ilk kez Voelker tarafından 1979 yılında incelenmiştir. Kabul edilen görüşe göre hamurdaki kalıntı lignin uzaklaştırıldığı zaman liflerin esnekliği ve dayanımı artar, diğer yandan düşük hemiselüloz miktarı nedeniyle düşük şişme potansiyeli gerçekleşir ve lif yüzeyinde bağ yapma yeteneği azalır. Eğer şiddetli ağartma koşulları uygulanırsa, lifler oldukça zarar görecektir bu da kağıdın fiziksel özelliklerinin düşmesine sebep olacaktır (Bajpai, 2005).

Ağartma etkinliği, uzaklaştırılan veya renksizleştirilen lignin miktarına bağlıdır ve uzaklaştırılan birim lignine karşın tüketilen kimyasal miktarıyla belirlenir. Kimyasalların etkinliği odun türüne, pişirme yöntemine ve ağartma koşullarına göre değişir (Reeve, 1996).

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

Ağartma kimyasallarının reaktifliklerine göre üç kategoriye ayrılması önerilmiştir. Bunlar Tablo 6'da gösterilmiştir (Kalyoncu, 2004, URL-3).

Tablo 6. Ağartmada kullanılan kimyasal maddelerin sınıflandırılması

	<b>I.GRUP</b>	<b>II. GRUP</b>	<b>III. GRUP</b>
Lignin molekülünde reaksiyona girdiği noktalar	Aromatik halkalar	Serbest fenolik halkalar	Karbonil grupları
Klor esaslı ağartıcılar	Cl <sub>2</sub>	ClO <sub>2</sub>	NaOCl
Oksijen esaslı muadil ağartıcılar	O <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> COOOH	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>

Tablo 6' da gösterildiği gibi ağartma maddeleri reaktifliklerine göre üç gruba ayrılmıştır. Gruplara ayrılmada söz konusu maddenin, ligninin hangi noktaları ile reaksiyona girdiği hesaba katılmıştır (Kırcı, 2002).

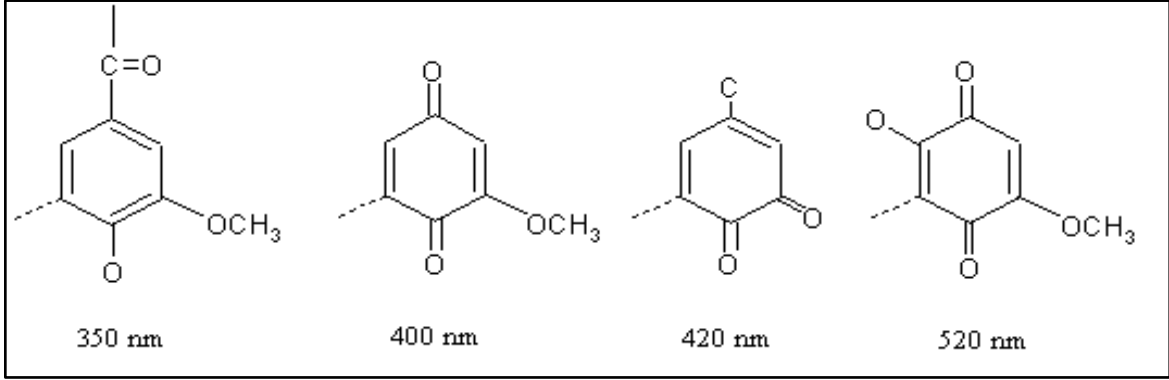
Rydholm'a (1965) göre'de ağartma kimyasalları reaktifliklerine göre üç gruba ayrılmaktadır. Fakat bunlar ligninle ve karbonhidratlara verdiği reaksiyona göre sınıflandırmıştır. Bu sınıflandırma Tablo 7' de gösterilmiştir (Rydholm, 1965).

Tablo 7. Ağartmada kullanılan kimyasal maddelerin sınıflandırılması

	<b>A.Lignini Ağartan Methodlar (Rydholm, 1965)</b>	<b>B. Lignini Uzaklaştıran Methodlar (Rydholm, 1965, Sjöström, 1993)</b>	<b>C. Karbonhidratları Uzaklaştıran Methodlar (Rydholm, 1965)</b>
	1.Sodyum Bisülfid 2.Sodyum veya Çinko ditiyonit 3.Sodyum borhidrür 4.Sodyum veya Hidrojen Peroksit	1. Klor 2. Hipoklorit 3. Alkali Ekstraksiyonu 4. Klor Dioksit 5. Hidrojen Peroksit ve Oksijen 6. Ozon	1.Sıcak ve Soğuk Alkali Saflaştırması

Hangi ağartma metodunu kullanacağımızın seçimine ağartılmamış hamurun karakteri ve ağartıldıktan sonra kağıt hamurunda arzu edilen kalite belirler. Bazı durumlarda mümkün olduğunca az materyalin kaldırılarak hamur veriminin yüksek tutulması ve yüksek parlaklık arzu edilir. Bu durum için en uygun hamurlar mekanik ve yarı mekanik hamurlardır. Bu hamurlarda renk maddesini baskın olarak lignin oluşturur. Lignini ağartan metotlar bu hamurların ağartılmasında kullanılabilir. Burada lignin renk kromoforları (Şekil 6) yıkılmaksızın önemli ölçüde uzaklaşır. Burada bir yada iki kademe peroksit yada ditiyonit ağartması veyahut bu ikisinin kombinasyonu uygulanabilir. Bu metot da kağıt hamurunda çok yüksek parlaklıklar elde edilmez aynı zamanda renk stabilizesini sağlamakta oldukça zordur. Fakat kağıt hamurunda istenilen amaçların

gerçekleştirilmesine yardımcı olabilir. Bu tip ağartmaya uğramış kağıt hamurları gazete kağıdı ve belirli kalitedeki kartonların imalinde kullanılabilir (Rydholm, 1965). Şekil 6 da kağıt hamuruna renk veren kromoforik yapıların örnekleri gösterilmiş olup bu yapıların ışığı absorbe ettiği maksimum dalga boyları verilmiştir (Sjöström, 1993).



Şekil 6. Kromoforik yapılardan bazıları ve ışığı absorbe ettiği maksimum dalga boyları

Eğer yüksek bir parlaklık elde edilmek isteniyorsa lignini uzaklaştıran metotlara başvurmamız gerekecektir. Bu yöntemin uygulandığı hamurlar kimyasal ve bazı yarı kimyasal hamurlardır. Ligninin uzaklaştırılması kimyasal ve yarı kimyasal hamurlardan elde edilen kağıtların özelliklerini iyileştirir ve bu hamurlarda yüksek verim elde etmemize yardımcı olur. Lignini yapıdan uzaklaşması, genellikle ağartma dizinleri uygulayarak gerçekleşir. Bunun en önemli sebebi ekonomiklik olup diğer bir sebebi de bu tür çok basamaklı ağartma dizinlerinin hamura kattığı niteliksel sebepler nedeniyledir. Temelde bir yada iki basamaktan oluşan klor içeren ağartmalar lignini degrade etmek içindir. Arkasından gelen alkali ekstraksiyonu da degradasyon ürünlerini nötralizasyon ve çözmek içindir (Rydholm, 1965).

Karbonhidratları uzaklaştıran yöntem ise genellikle alkali ekstraksiyonu basamağında gerçekleştirilir, bu kağıt hamurundan elde edilen kağıtlar modifiye edilmiş olur ve çözülmüş hamurun kalitesi artar. Vizkozite ayarlanması yada depolimerizasyon başlıca yükseltgeyici basamakta meydana gelir. Birçok kağıt hamurunda bu reaksiyonlar kağıdın direnç özelliklerini düşürdüğü için istenmez, fakat burada ki amaç çözülmüş hamurda üniform vizkozite derecesini yakalamaktır ki bu durum ilerleyen aşamalarda hayati önem taşımaktadır (Rydholm, 1965). Tablo 8'de ağartma kimyasalları ile bunların görevleri, avantaj ve dezavantajları yer almaktadır (Reeve, 1996).

Tablo 8. Ağartma kimyasallarının görevleri, avantaj ve dezavantajları (Reeve, 1996).

Oksidant	Görevi	Hamur Tipi	Avantajları	Dezavantajları
Klor	• Lignini oksitler veya klorlar	K	• Etkili, ekonomik delignifikasyon • Mükemmel temizlik	• Organoklor formasyonu • Metal aksanda korozyon
Hipoklorit	• Lignini oksitler, çözer ve rengini açar	K	• Kolay yapılı ve kullanılır • Ucuzdur	• Hamurda direnç kaybı • Kloroform oluşumu
Klordioksit	• Lignini oksitler, rengini açar ve çözer • Selüloz ve hemiselülozla sınırlı reaksiyon	K	• Hamur direncinde kayıp olmadan yüksek parlaklık sağlar • İyi partikül ağartması yapar	• Fiyatlı • Bazı organoklor oluşumu • Yüksek korozyon
Oksijen	• Lignini oksitler ve çözer	K	• Fiyatı düşüktür • Geri dönüşüm için klorsuz atık oluşturur	• Büyük miktarlarda kullanıldığında önemli ekipmanlar gerektirir.
Hidrojen Peroksit	• Lignini oksitler ve rengini açar	K veya M	• Kullanımı kolaydır • Yatırım maliyeti düşüktür.	• Kimyasal fiyatı yüksektir • Partikül ağartması zayıftır • Hamur direncinde kayıplar oluşur
Perasetik Asit	• Lignini oksitler ve çözer	K	• Hamur direncinde kayıp olmaksızın yüksek parlaklık sağlar • Uygulanması kolaydır	• Çabuk bozulur • Maliyeti yüksektir
Ozon	• Lignini oksitler, rengini açar ve çözer	K	• Etkili • Geri dönüşüm için klorsuz atık oluşturur	• Fiyatı • Hamur direnci ve partikül ağartması zayıftır
<u>Enzimler</u> Ksilaniz	• Ksilan enziminin hidrolizini katalizler • Lignini uzaklaştırmada etkilidir	K	• Kullanımı kolaydır • Düşük yatırım maliyeti	• Etkinliği sınırlıdır • Fiyatı
<u>Alkali</u> Sodyum Hidroksit	• Klorolignini hidroliz eder ve çözer	K	• Etkili ve ekonomiktir	• Hamurun rengini koyulaştırır.
<u>Çelatlar</u> EDTA DTPA	• Metal iyonlarını uzaklaştırır.	K	• Peroksit seçiciliğini ve etkinliğini artırır	• Fiyatı yüksektir.

K: Kimyasal Hamur, M: Mekanik Hamur

#### 1.4.4. Ağartma Kademeleri ve Dizinleri

Ağartma ilk olarak tek basamaklı bir proses olarak karşımıza çıkmıştır, ancak 1920'li yıllarda iki basamaklı hipoklorit ağartması odun hamuru endüstrisine girmiştir. Bu yıllardan sonrada ağartma dizinleri geliştirilerek günümüze kadar gelmiştir (Rydholm, 1965).

Kimyasal hamur için ağartma dizini, her biri farklı spesifik fonksiyon içeren bir dizi kademededen oluşur. Dizinin ilk kademeleri, hamurdaki ligninin uzaklaştırılmasında ve nihai hamurda istenen parlaklık değerinin sağlanmasında en büyük görevi üstlenir. Sonraki kademeler ise, hamurdaki fazla lignini uzaklaştırdığı, dolayısıyla parlaklığın yüksek seviyeye ulaştırıldığı kademelerdir (Nelson, 1998).

Ağartma basamaklarının ağartma fonksiyonlarına yüklediği özel görevler vardır, bu görevler kalsiyum ve ligninin uzaklaştırılması ve uygun miktardaki karbonhidratların ekstraksiyonu bu görevler arasında sayılabilir. Bu görevlerin de yapılabilmesi için özel tekniklere ve ekipmanlara ihtiyaç vardır (Rydholm, 1965).

Çoğu ağartma kimyasalları, kalıntı ligninde asidik gruplar oluşturan oksitlenme ajanlarıdır. Asidik koşullar altında yapılan bir ağartma kademesinin ardından yapılan alkali ekstraksiyon kademesi ile ortamda oluşan, suda çözünmeyen asidik lignin ürünlerinin uzaklaşması sağlanır (Nelson, 1998).

Kimyasalların tek kademe halinde uygulanması, parlaklık gelişiminde veya delignifikasyonda sınırlı bir etkiye sahiptir. Ağartma kimyasallarının çok kademeli olarak kullanılmasının ağartma üzerine etkisi büyük olup, bu sayede kalıntı lignin liflerden mümkün olduğunca seçici şekilde uzaklaştırılır. Ayrıca ara kademe yıkamaları ile çözülmüş partiküller hamurdan uzaklaştırılarak, ağartmanın etkisi geliştirilmiş olur. Çok kademeli ağartma dizinleri ile her kademedede kullanılan farklı kimyasalların, farklı ağartma özelliklerinden yararlanılmış olur (Reeve, 1996).

Çok kademeli ağartmanın başarılı olabilmesi için hamurun makineye girişinin kontrolü çok iyi ayarlanması son derece önemlidir. Buna ilaveten ek kimyasallar ve konsantrasyonları da son derece önemlidir.

Kraft yöntemiyle elde edilen kağıt hamurları en koyu renkli hamurlar olup, aynı zamanda ağartılması en zor hamur türüdür (Bknz. Şekil 7). Alkali hamur liflerinin çok zor ağartılmasının asıl nedeni klor basamağından sonra kalıntı ligninin suda çözünmeyişinden dolayıdır. Bu yüzden klor lignini tam anlamıyla çözemez dolayısıyla yapıdaki lignin klora

daha az mazur kalır. Onun yerine klorolignin sonradan gelen alkali ekstraksiyonu basamağı tarafından uzaklaştırılır. Bu basamaktan sonra geriye kalan kalıntı lignin kloro veya yükseltgenmeye açık hale gelebilir. Daha sonra ilave bir orta dereceli alkali ekstraksiyonu da yüksek parlaklık derecelerine ulaşmak için gereklidir. Bu yüzden çok basamaklı kraft hamurlarının ağartılmasında, kalıntı ligninin durumu, en son olarak elde edilecek parlaklık için baskın bir rol oynar. Kraft hamurların ağartılmasında daha çok ağartma dizini basamaklarına ve daha fazla kimyasala ihtiyaç duyulur.

Aşağıdaki Şekil 7' de kraft hamurunun kademeli ağartılması sonucunda renkteki gelişim görülmektedir (URL-3).



Şekil 7. Kraft hamrunun kademeli olarak ağartılması sonucunda elde edilen renk değişimi

Yukarıdaki Şekil 7 de de görüldüğü gibi oldukça koyu renkte olan kraft hamuru çeşitli kademelerde ağartıldıktan sonra yapıdaki lignin uzaklaşarak hamurun renginin daha beyaz bir hal aldığı görülmektedir. Başka bir deyişle pişirmeden sonra hamurumuzda kalan kalıntı lignin her ağartma kademesinde daha da azalarak koyu olan hamurun rengi kademeli olarak açılmaktadır. (URL-3).



Ağartma dizinlerindeki çeşitli kademeler için kullanılan simgeler ise şöyledir (Reeve, 1996, URL-4).

- O : Oksijen delignifikasyonu
- C : Klor Kademesi
- D : Klordioksit kademesi
- (C +D) : Klor ve klordioksit kademesi
- H : Hipoklorit kademesi
- E : Alkali kademesi
- (EO) : Oksijenle modifiye edilmiş alkali ekstraksiyonu
- (EP) : Hidrojen peroksit ilaveli alkali ekstraksiyonu
- (EOP) : Oksijenle modifiye edilmiş, hidrojen peroksit ilaveli alkali ekstraksiyonu
- Q : Metal-çelatlayıcı kimyasal ile muamele
- A : Asitle muamele
- Z : Ozon kademesi
- P : Alkali hidrojen peroksit kademesi
- (PO) : Oksijen takviyeli alkali hidrojen peroksit kademesi
- Pa : Peroksiasetik (Perasetik) asit kademesi
- Px : Peroksimonosülfür asit kademesi
- F : Formomidin sülfürik asit
- M : Klormonoksit veya hipoklorit
- N : Nitrojen bileşikleri
- X : Enzim

Kraft hamurunun tam anlamıyla ağartılabilmesi için, ağartma dizini her kademe arasında yıkama yapılacak şekilde, sırayla alkali ve asidik kademeler olarak düzenlenmelidir (Dahl, 1999).

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

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

Uygun ağartma dizinini belirlemede, ağartma kimyasallarının seçiciliği olduğu kadar maliyeti de oldukça önemlidir. Lignin miktarının fazla olduğu ağartma dizinin ilk kademelerinde, daha ekonomik olduğu için klordioksit yerine klor kullanımı tercih edilir. Ayrıca lignin miktarının az olduğu ağartma dizininin son kademelerinde ise

karbonhidratları degrade etme olasılığı fazla olan, klor kullanımı önerilmez. Bu yüzden DEC yerine CED ağartma dizini tercih edilir (Reeve, 1996).

Yapılan bir araştırmaya göreyse, en uygun ağartma dizini CEDED olarak belirlenirken, klor elementi kullanılmadan yapılan ağartma için DEDED olarak belirlenmiştir. Tamamıyla klorsuz ağartma için en uygun ağartma dizini belirlenememiş ancak, yapılan denemeler sonucunda O(ZQ)PO(ZQ)PO dizini bu alanda başarılı olmuştur (Dahl, 1999).

Ağartma kademeleri, son pH'larına göre alkali ve asidik olarak sınıflandırılabilir. En çok kullanılan ağartma kademeleri, simgeleri ve tipik uygulama koşullarıyla birlikte Tablo 9' da yer almaktadır (Reeve, 1996; Dahl, 1999).

Tablo 9. Simgeleri ve uygulama koşullarıyla en çok kullanılan ağartma kademeleri (Reeve, 1996; Dahl, 1999).

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

Ağartmanın değişen teknolojisi ve geniş seçim olanakları, gelecekteki gelişmelerden yararlanılabilmesi için ağartma tesisi düzenlemesinin esnek tutulması önemlidir (Casey, 1960).

### 1.4.5 Ağartmanın Çevresel Etkileri

Kağıt ve karton endüstrisi suyu en yoğun olarak kullanan endüstrilerin başında gelir. Öyle ki metal ve kimya endüstrisinden sonra su kullanımı bakımında üçüncü büyük endüstridir. Dioksin ve furan gibi klorlu organik maddelerin emisyonları 1970 ve 1980' li yıllarda tespit edilmesiyle, bilimsel ve endüstriyel topluluklar, kimyasal ağartılmış hamurda organoklor bileşenlerinin atıklarını azaltmak ve mevcut teknolojileri en iyi şekilde geliştirmek için araştırmalar yapmışlardır (Lövsblad, 1999, Barroca ve ark., 2001). Bu yüzden, kağıt fabrikaları ve ilgili mühendislik endüstrileri, oksijen esaslı bileşiklere uyumlu yeni yıkama sistemleri ve proses suyunun tekrar kullanılabilmesini sağlayan tamamıyla kapalı su döngüsü için yeni ekipmanlar geliştirmişlerdir (Reeve, 1996).

Kraft hamurunun ağartılmasıyla oluşan atık suyun zehirlilik özelliği gösterdiği suda yaşayan canlılara ve su ekosistemine zarar verdiği belirlenmiştir (Leithe-Eriksen, 2001). Atık suların toksik özelliklerini belirlemek için su yosunlarına, balıklara, balık yumurtalarına ve diğer bazı deniz canlılarına birtakım biyolojik testler yapılmıştır. Maliyetinin yüksek ve tekrarlanmasının da zor olmasına karşın bu testler, yaşayan canlılar üzerinde, ağartma atıklarının etkilerinin belirlenmesinde oldukça önemlidir (Reeve, 1996).

Yapılan testler göstermiştir ki, fabrika atıklarının, balıklarda fiziksel bozukluklar ve hormonal değişiklikler, ciğer hastalıkları, solunum sisteminde düzensizlikler, kan bileşiminde farklılıklar, deri ve solungaçlarında görülen deformasyon, hücre fonksiyonlarında görülen bozukluk ve yeni nesillerde görülen yapısal farklılıklar gibi etkilere neden olduğu belirlenmiştir (Leithe-Eriksen, 2001).

Fabrika atık sularında potansiyel toksik özellik gösteren maddeler arasında ligninin bozunmasıyla oluşan fenoller, kateşoller, guyasiller ve aromatik hidrokarbonlar ile, ekstraktif madde kaynaklı düşük miktarda reçine ve yağ asitleri bulunur. Ağartma işlemi sırasında bu maddelerin klorlanması ile toksiklik etki artar. Ağartma sırasında toksik özellikteki maddelerin oluşumunu azaltmanın bir yolu, ağartma işleminin başında hamurdaki ligninin miktarını azalmaktır (Reeve, 1996). Bunun için geleneksel beş basamaklı klor temelli kimyasal hamurların ağartılmasında, dışarıya verilen toplam klor miktarını azalmak için kimyasal hamur ağartma tesisine girmeden önce lignin miktarını azalma yoluna gidilmeli veya ön delignifikasyon basamağında modifikasyon yapılmalıdır. Bunlara örnek verilecek olursa; pişirmede delignifikasyonu uzatmak, oksijen delignifikasyonu, ön enzim uygulaması, klor basamağının modifiye edilmesi, oksijen

ve/veya hidrojen peroksitle güçlendirilmiş kostik ekstraksiyonu sayılabilir. (Barroca ve ark., 2001).

Modern kraft hamuru ağartma fabrikalarında hassas testler yapılmasına karşın, düşük düzeyde toksiditeye rastlanmaktadır. Yapılan çalışmalar toksiditeye sadece klor içeren bileşiklerin değil, odun ekstraktiflerinde neden olduğu belirlenmiştir (Kalyoncu, 2004).

Ağartma tesisi atıklarının kirlilik karakteristiklerini belirlemek için kullanılan yaygın işlem parametreleri özet olarak şu şekilde açıklanabilir (Fredette, 1996).

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

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

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

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

DO (Çözünmüş Oksijen): Atığın suya verilmeden önceki çözünmüş oksijen miktarını ölçen parametredir. Örneğin tuzluluk oranı, ortam sıcaklığı ve atmosferik basınç suda çözünen oksijen miktarını etkiler (URL-5).

F/M (Besin, Biyokütle Oranı): Atık suda mikroorganizmaların gelişmesi için gerekli olan besin miktarını ölçen değerdir (Anonim-3).

HRT (Hidrolik Tutunma Zamanı): Reaktörün içinde çözünen artık bileşenlerin ortalama ne kadar zamanda çözündüğünü ölçen birimdir (URL-6).

MLSS (Karışık Sıvıda Askıda Kalan Katılar): Arıtma tesislerinde büyüyen askıda katı madde miktarını kontrol altında tutmak için yapılan testtir (URL-7).

SVI (Çamur Hacim İndeksi): Çamurda aktif olarak kalan tortunun fiziksel karakteristiklerini ölçen bir standarttır. Başka bir deyişle Sıvı-tortu karşımı 30 dakikada havalandırıldıktan sonra 1 gr aktif tortu tarafından meydana getirilen hacmin ml cinsinden değerine denir (Dick ve ark., 1969).

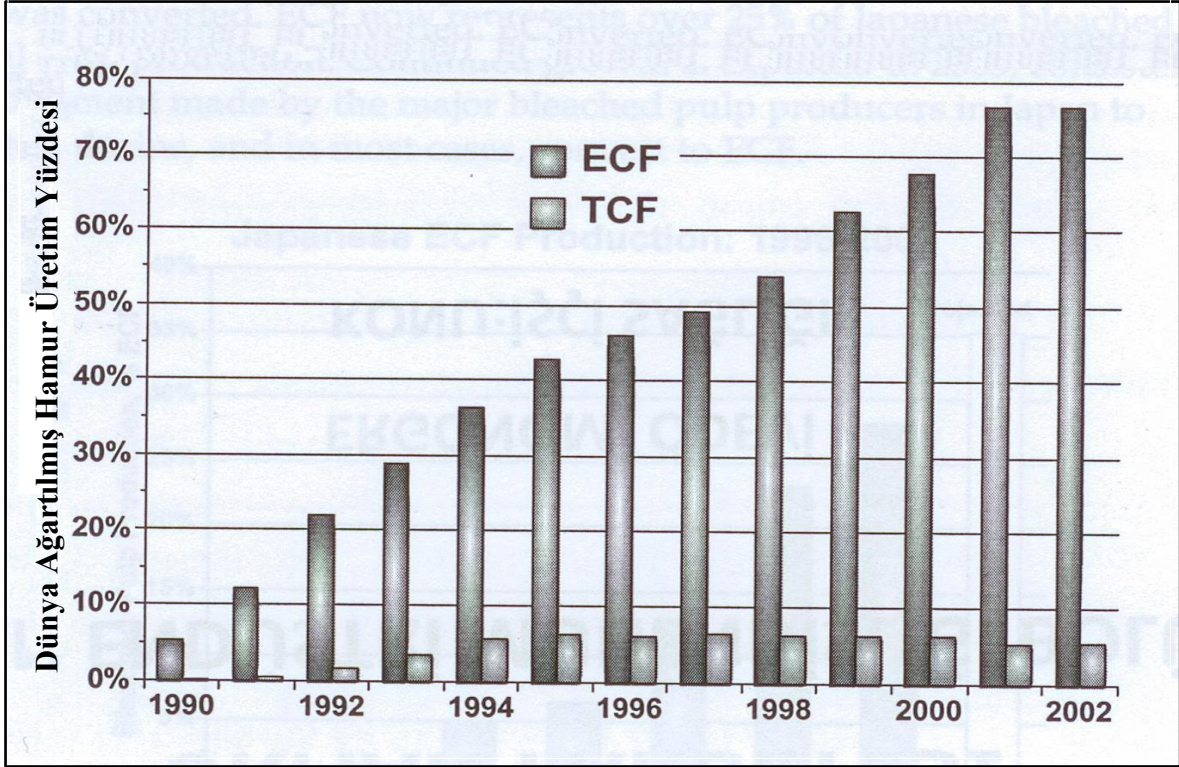
Renk: Atıkların renkleri kullanılan kimyasallara göre değişmektedir (Fredette, 1996).

Solomon'un 1996 yılında yapmış olduğu çalışmaya göre Kuzey Amerikada kraft yöntemi ile çalışan fabrikaların klor yöntemi kullanılarak ağartma yapıldıktan sonra işlem görmüş atık sularında yapılan analiz sonucunda klorofenoller, kloroform ve dioksin gibi hidrofobik bileşenlerin artıma sonrasında uzaklaştığı görülmüştür. Bunların yanında aşağıdaki Tablo 10' da gösterilen bileşiklerin de uzaklaştığını tespit etmiştir (Solomon, 1996).

Tablo 10. Kağıt fabrikasının atık sularında çeşitli bileşen gruplarının arıtma verimlerinin dağılımları (Solomon, 1996).

<b>Bileşikler</b>	<b>Uzaklaşma Yüzdeleri</b>
Kloro/Reçine Yağ Asitleri	% 60
Kloroasetonlar	% 34
Kloroasetik Asitler	% 40
Klorosülfonlar	% 5
$\frac{3}{4}$ Klorofenoller	% 60
$\frac{1}{2}$ Klorofenoller	% 20
Fenoller	% 7
Yağ Asitleri	% 20
Streoller	% 35
Diterpen Reçine Asitleri	% 50
Diterpen Aldehitler	% 40
Monoterpenler	% 20

Elemental Chlorine-Free (ECF) ve Totally Chlorine-Free (TCF) ağartma teknikleri TOC ve AOX miktarını azaltmak için geliştirilen teknolojilerdir. ECF ağartmasında ağartma prosesinde elemental klor kullanılmayacağı anlamına gelir, ancak ağartma basamaklarında klordioksit kullanılabilir. Ağartma basamaklarında hiçbir klor bileşiğinin kullanılmadığı durumlarda, prosesin tümüne birden verilen ad TCF' dir. ECF hamurları giderek büyümekte olan ve şu an dünya üzerinde kimyasal hamurların ağartılmasında en çok uygulanan procestir. Şekil 8' de Dünya'da 1990-2002 yılları arasında ağartılmış olan kimyasal hamur üretimi verilmektedir (Anonim-4).



Şekil-8 Dünya ağartılmış kimyasal hamur üretimi (1990-2002).

Şekil 8’de de görüldüğü üzere ECF yöntemi ile yapılan ağartma Dünyada en çok uygulanan ağartma yöntemi olarak karşımıza çıkmaktadır. Dünyada yapılan ağartmaların % 75’i ECF yöntemi ile yapılmakta olup, bu miktar rakamsal olarak 64 milyon tondan fazla kimyasal kağıt hamuruna denk düşmektedir. Gelecekte bu eğilimin yeni yatırım planlarıyla artacağı öngörülmektedir (Anonim-4).

#### 1.4.6. Oksijen Delignifikasyonu (O)

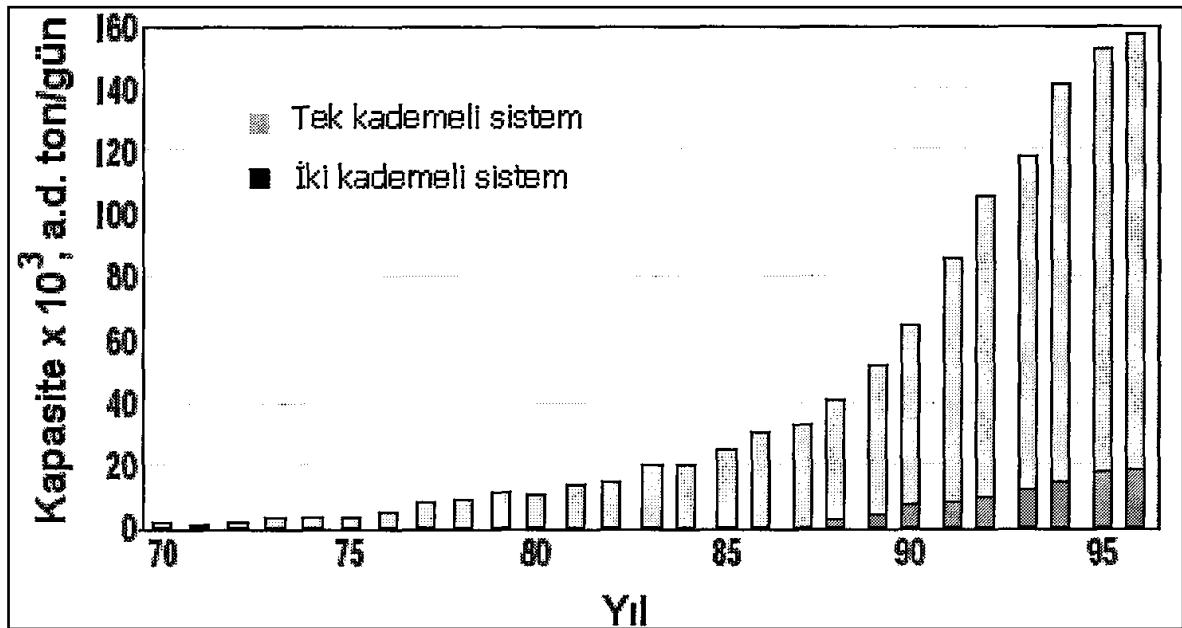
Oksijen delignifikasyonu; alkali ortamda oksijen kullanılarak ağartılmamış hamurdaki kalıntı lignin fraksiyonunu uzaklaştırmak olarak tanımlanabilir. Bu işlem basınç altında yürütülmekte olup normalde hamurdaki lignin %35-50’ si uzaklaştırılır (McDonough, 1996). Tablo 11’de hammadde olarak ibrelî ağaçları seçen 43 firmanın delignifikasyon oranları ve kappa düşüş oranlarının ortalamaları verilmiştir (Carter ve ark., 1997). Delignifikasyon derecesi tabloya göre % 47 olarak bulunmuştur (Peşman, 2005).

Tablo 11. İğne yapraklı ağaçlarla çalışan 43 tesisin oksijen delignifikasyonu performans değerlerinin ortalaması

	Min ve Max	Ortalama
Giriş Kappa No	16-35	26.4
Çıkış Kappa No	8-20	13.7
Delignifikasyon (%)	28-67	47.5

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

Oksijen delignifikasyonu hakkında yapılan çalışmalar çok eskilere dayanmakta olsa da sistemin ticari uygulaması 1970 yılına kadar başlatılamamıştır. Bunun yanında faydaları ve kullanılabilirliği sayesinde oksijen delignifikasyonunun endüstriyel uygulaması son yıllarda hızlı bir şekilde artış göstermiştir. Dünya kapasitesi 1980 yılında sadece 10.000 ton civarındayken, takvimler 1992 yılını gösterdiğinde bu kademeyi içeren işletme sayısı günde yaklaşık 85.000 ton kapasite ile 155 kadar olmuştur (McDonough, 1996). Şekil 9'da oksijen delignifikasyonunun hızlı gelişimi gösterilmektedir (Carter ve ark., 1997).



Şekil 9. Oksijen delignifikasyonuna uğratılmış hamurların dünyadaki üretim kapasitesi

### 1.4.6.1. Tarihi Gelişimi

Oksijen delignifikasyonun gelişimi uzun bir zaman dilimini kapsamaktadır. İlk olarak Joy ve Campbell tarafından kağıt hamurlarının ağartılmasındaki iyileştirmeler üzerine bir patent alımıyla bu ağartma prosesi gündeme gelmiştir. Bu çalışmanın esası, karıştırılan hamur süspansiyonu içerisinden, ısıtılan havanın geçişini kapsamaktaydı. Mueller 1915 yılında, basınçlı işlem ve birinci alkali toprak metal hidratın kullanılmasını önererek oksijen delignifikasyonunun gelişimine önemli bir fayda sağlamış ve bu konu üzerine patent almıştır. Harris, Marshall ve Sankey' de 1954 yılında ilave iyileştirmeler gerçekleştirmişleridir. Nikitin ve Akim ise 1956 ile 1960 yılları arasında selüloz türevleri endüstrisinde kullanılacak hamurların oksijenle delignifiye edilmesinde delignifikasyon ve viskozite kontrolü üzerinde çalışmışlardır. Grangaard ve Saunders prosesi endüstriyel olarak uygulanabilir kılmak için çalışmalar yapmışlar ve bu konu üzerine patent almışlardır (McDonough, 1996).

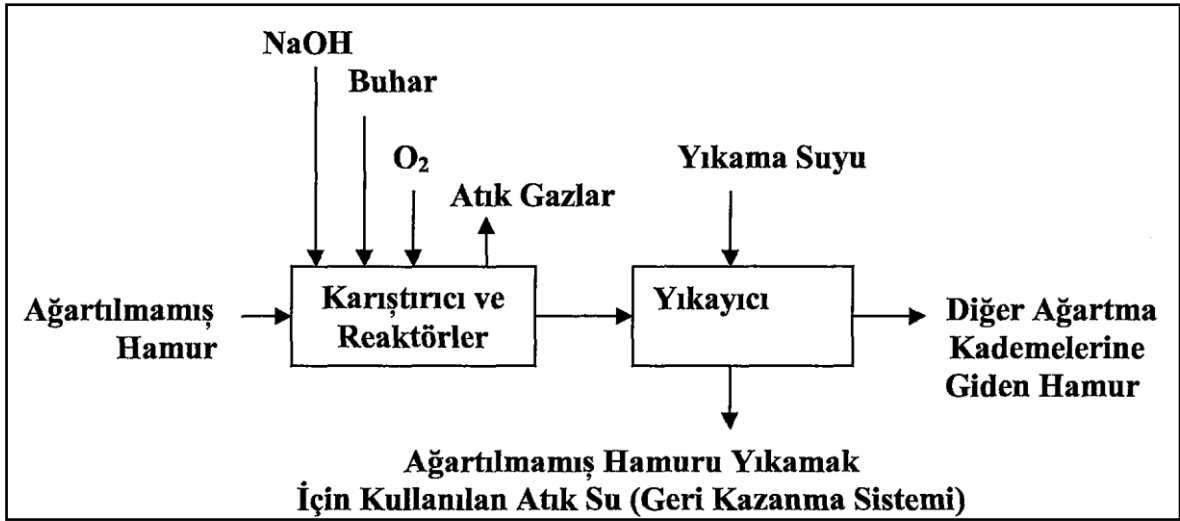
Bu ilerlemelere rağmen oksijen delignifikasyonu endüstriyel uygulamadan uzak kalmıştır. Bunun ana sebebi; oksijen delignifikasyonu ortamında selülozun şiddetle oksidasyona uğraması, hamur viskozite ve direncindeki düşmenin önlenememesiydi. Bu olumsuzluklar, Robert ve çalışma arkadaşlarının oksijen ağartması sırasında hamurun polisakkarit bileşiklerinin zarar görmesini azaltmak amacıyla küçük miktarlarda magnezyum tuzunun ilavesini keşfetmesiyle giderilmiştir. Ayrıca sistemin uygulamaya geçmesini engelleyen oksijenin sudaki düşük çözünürlüğü sorunu etkili karıştırıcıların keşfiyle ortadan kaldırılmış ve oksijen delignifikasyonu 1960 yılının sonlarında İsveç'te ve 1970 yılında Güney Afrika'da ticari olarak üretime başlamıştır (McDonough, 1996).

### 1.4.6.2. Prosesin İşleyişi

Oksijen delignifikasyonuna ait basitleştirilmiş bir akış şeması şekil 10'da gösterilmiştir. Bu sistemde, yıkanmış hamur buharla karıştırıldıktan sonra besleme tankına gönderilmektedir. Reaksiyon ortamını alkali yapmak için NaOH ya da asitlendirilmiş beyaz çözelti kullanılmakta olup, gerekli miktardaki alkali, beslenme tankının üstünde bir tahliye pompası ile hamura karıştırılır. Hamur daha sonra, ek buharla birlikte oksijen gazının da ilave edildiği bir veya daha fazla sayıdaki orta konsantrasyonda çalışan yüksek



makaslama etkisine sahip karıştırıcıya gönderilir. Bu karıştırıcı oksijeni hamura homojen bir şekilde karıştırır. Daha sonra karışım basınç altında idare edilen yukarı akımlı bir reaktöre gönderilir. Yıkayıcı olarak döner tambur tipi yıkayıcı ya da basınç altında çalışan yıkayıcılar (difüzör) kullanılabilir. İki yıkama kademesinin kullanılması oksijen kademesinde çözünen maddelerin hamur içerisinden tamamen ayrılmasını sağlaması bakımından önemlidir. Bu proste elde edilen süzöntü çözeltili alkali ve hamurdan çözünen bileşenler dışında zararlı bileşikler içermediğinden doğrudan çözeltili geri kazanma sistemine gönderilebilir niteliktedir. Böylece atık çözeltili içindeki alkali geri kazanılabilmekte ve çevre kirlenmesine yol açmamaktadır (McDonough, 1996).



Şekil 10. Oksijen delignifikasyonunun basitleştirilmiş akım şeması

Orta konsantrasyonlu (%10-14) sistemlere ilaveten yüksek konsantrasyonlu (%20-28) sistemlerin kullanımı da yaygın olup, genellikle ağartma dizininin başında kullanılmaktadır. Yüksek konsantrasyonlu sistemlerin ana karakteristiği; yüksek konsantrasyon elde etmek için bir yoğunluk arttırıcıya veya ters akışlı bir reaktörün varlığına ihtiyaç duymasıdır. (McDonough, 1996).

#### 1.4.6.3. Oksijen Delignifikasyonunun Avantajları ve Dezavantajları

Oksijen delignifikasyonunun bazı işletme maliyet avantajlarının yanı sıra ana avantajı çevresel parametreler üzerine olan olumlu etkilerdir. Sistemin ana dezavantajı ise;

kapital maliyetlerinin yüksek olması ve fabrika geri kazanma sistemine ilave yük getirmesidir.

Klor esaslı ağartıcıların kullanıldığı ağartma proseslerinde ağartma öncesinde oksijen delignifikasyonunun kullanılmasının en olumlu etkisi; ağartma dizininde sarf edilecek ağartma kimyasallarının azaltılmasıdır. Böylece klor ve klorlu bileşiklerin daha az kullanımı nedeniyle ağartma atık çözeltisindeki klorlanmış organik bileşiklerin oluşumunu azaltılabilir. Delignifikasyon kademesindeki oksidant klordioksit olduğunda ise klordioksitin çok az AOX (absorplanabilir organik halojen) içermesi nedeniyle etki daha da azalır. Bu yöntemlerin dışında klor ve klordioksit içermeyen (TCF) ağartma yöntemleri kullanıldığında bu zararlı etkiler önemli derecede azaltılabilmektedir. Yani herhangi bir durumda oksijen kademesi biyolojik oksijen isteği (BOD), kimyasal oksijen isteği (COD) ve renkte belirgin bir azalmaya yol açar (McDonough, 1996).

Oksijen delignifikasyonunun kullanılması durumunda kimyasal madde ihtiyacının azalması, klor, klordioksit ve ozon gibi oksitleyici kimyasal maddelerin daha az kullanılmasından ileri gelmektedir. Oksijen fazla pahalı bir kimyasal değildir ve oksitlenmiş beyaz çözelti genellikle düşük maliyetteki oksijen kademesi için gerekli alkaliyi sağlamaktadır. Kimyasal maddedeki ilave tasarruflar ise son ağartma kademesi için ihtiyaç duyulan klordioksitdeki azalmadan ileri gelmektedir. Bu da klordioksit üretmek için daha ufak çaplı reaktöre ihtiyaç duyulması bakımından önemli olacaktır. Bu sorun uygun karbonhidrat koruyucusunun seçilmesiyle ve delignifikasyon derecesinin çok yüksek olmasıyla ki bu değer yaklaşık % 50 den daha düşük olmasında sorun olmaktan çıkmaktadır. Bunların yanında dezavantaj olarak; artan buhar tüketimi, daha yüksek tesis kurma maliyeti ve proses kompleksliğindeki artış söylenebilir (McDonough, 1996).

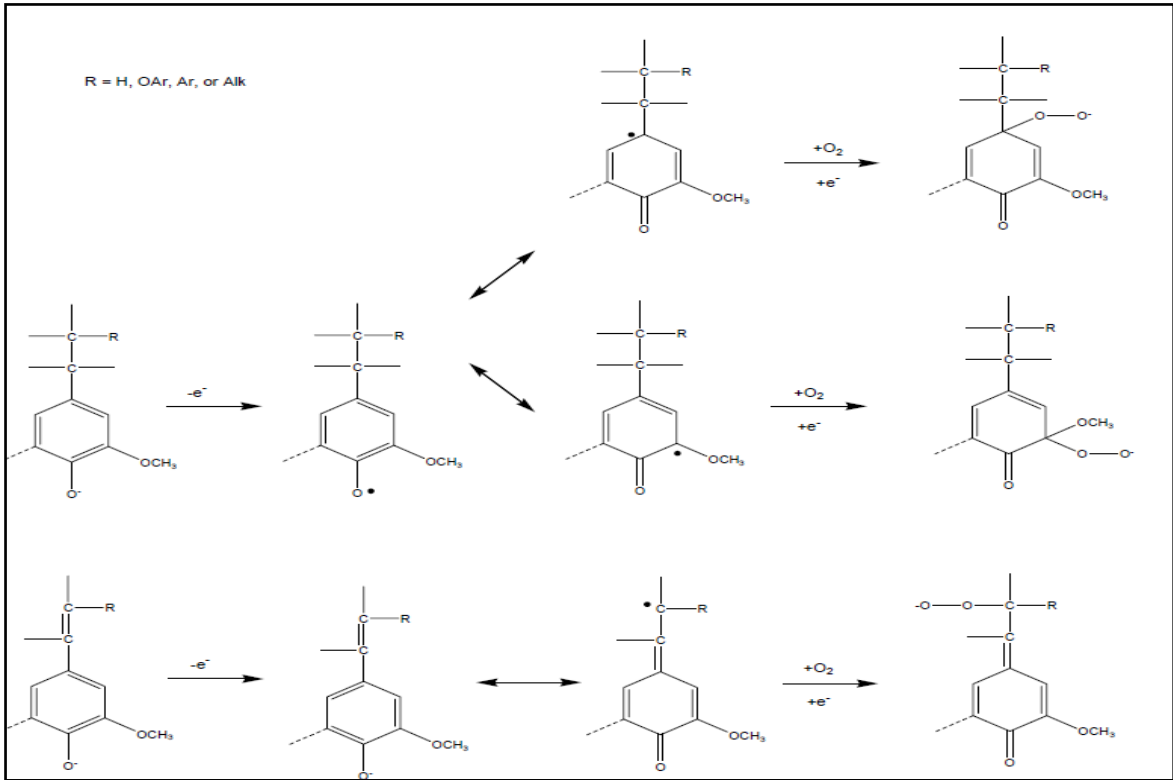
#### **1.4.6.4. Oksijenin Ligninle Reaksiyonu**

Oksijen ağartması boyunca lignin uzaklaştırma mekanizmaları hakkında bilgi edinmek için iki genel yaklaşım tarzı kullanılmaktadır. Bugüne kadar yapılan ayrıntılı çalışmalar ve 1960'lı yıllarda başlayan model bileşik çalışmaları birçok bilgiyi gün ışığına çıkarmıştır. Daha yakın zamanlarda hem kalıntı, hem de çözünen ligninin yapısal özellikleri üzerine prosesin etkisini ortaya koymakla ilgili çalışmalar mekanizmanın

fiziksel ve kimyasal yönünü anlaşılmasına büyük katkı sağlamıştır. Burada ana bulguların kısa bir özetine değinilecektir.

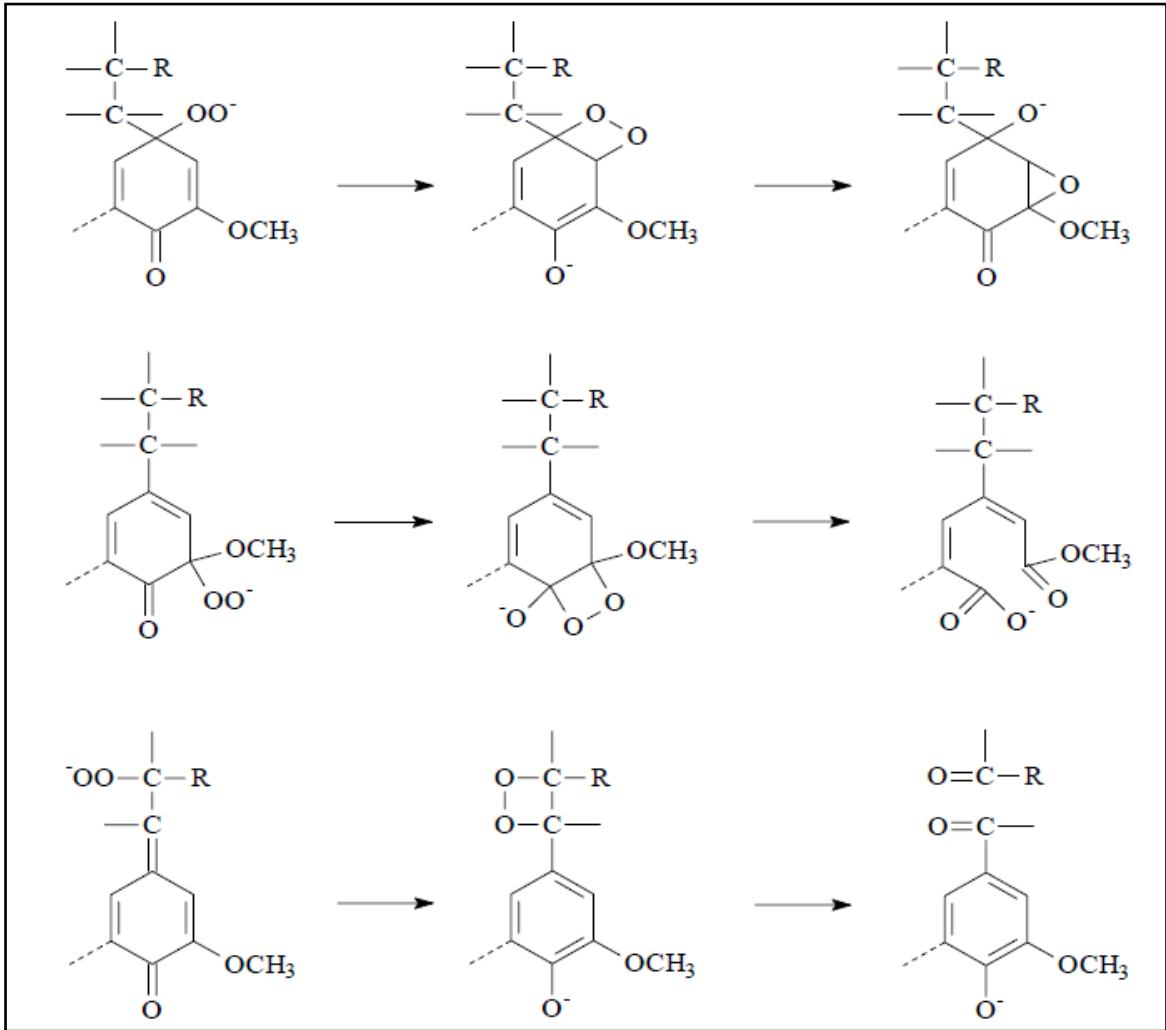
Serbest fenolik hidroksil grupları lignin reaksiyonlarında anahtar rolü oynamaktadır. Alkali ilavesi ile iyonlaşma sağlandığında fenolik hidroksil grupları oransal olarak zayıf şekilde oksitlenmiş moleküler oksijenle başlangıç reaksiyonları için ihtiyaç duyulan yüksek elektron yoğunluğunu sağlamaktadır.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

Başlangıç kademesi bir elektron kaybıyla uygun bir alıcıya iyonlaşmış fenil grubunu bir fenoksi radikali olarak dönüştürmektedir. Burada alıcı, moleküler oksijen olabildiği gibi mevcut olan diğer radikal türleride olabilir. Elde edilen fenoksi radikalleri; fenolik oksijende, aromatik halkadaki birçok karbon (C) atomundan birinde veya yan zincirin  $\beta$ -karbon ( $\beta$ -C) atomunda şekilsel olarak tek bir elektronun var olduğu hibrit yapılarıdır. Böylece bu pozisyonların hepsi reaksiyonun gelecek aşaması için potansiyel bir reaksiyon alanı oluşturur. Bu da hidroperokside dönüşümü ifade etmektedir. Diğer reaktanlar; moleküler oksijen, süperoksit anyon radikali veya hidroperoksi radikalidir. Şekil 11’ de bu kademeler gösterilmektedir (McDonough, 1996).



Şekil 11. Oksijen delignifikasyonuna sebep olan başlangıç reaksiyonları

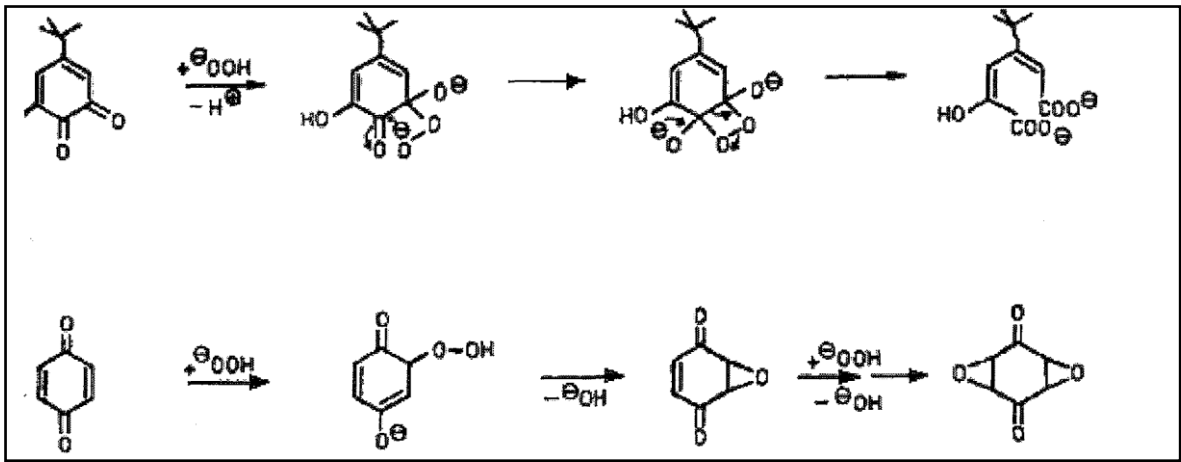
Oksijen delignifikasyonu işleminde alkali ortamda hidroperoksit ara ürünü, bir anyon olarak ortaya çıkmaktadır. Bu anyon, lignin molekülünün farklı bir noktasında nükleofilik reaksiyona yol açabilir. Bu bölgeler, hidroperoksi grubunun gelişimine bağlı olarak kinonmetidin karbonil grubu, bununla konjuge olmuş bir halka karbonu veya bir komşu yan zincir karbonu olabilir. Şekil 12’de gösterilmiş olan bu reaksiyonlar, oksiran mukanik asit ve karbonil yapılarının oluşumuna yol açmaktadır (McDonough, 1996).



Şekil-12 Hidroperoksit ara ürünlerinin reaksiyonları

Sonucusu, iki lignin monomerik birimini birleştiren bir bağın ortadan kaldırılmasına denk gelmektedir. Böylece ligninin parçalanmasına yol açar. Diğer oluşumlar polar karakterleri yansıtan hidrofilik grupların girişine uygun düşmektedir. Reaksiyonların her iki tipi de reaksiyonda alkali ortamda ligninin çözünürlüğünün artmasını açıklayabilmektedir (McDonough, 1996).

Aynı zamanda iyonlaşmamış hidroperoksitler ve hidroperoksitlerin orto ve para kinonlara dönüşümü için benzer reaksiyonlar da söz konusudur. Elde edilen kinonlar, hidrojen peroksit anyonu tarafından nükleofilik atağa karşı hassastır. Şekil 13’ da reaksiyonda izlenen adımları göstermektedir. Bu reaksiyonlar kinon halkasının açılımına, lignini çözmeye yardımcı olan ve iyonize olabilen mukonik asit ve diğer asit yapılarının oluşumuna yol açar. Hidrojenperoksit, oksijen indirgenmesinin bir sonucu olarak ortaya çıkmakta ve yukarıda ifade edildiği üzere reaksiyon ortamında organik hidrojen peroksit ara ürünlerinin ayrışması veya hidrolizi de söz konusu olmaktadır (McDonough, 1996).



Şekil 13. Mukonik asitleri ve kinonları oluşturan hidroperoksit ara ürünlerinin reaksiyonları

Prosesin başlangıç evrelerinde oluşan fenoksi radikalleri lignin birimleri arasında yeni C-C bağlarını oluşturmak için eşlenme reaksiyonları oluşturmaya meyilidir. Bu tür kondenzasyonlar arzu edilmeyen reaksiyonlar olup ligninin moleküler boyutunu büyültür ve böylece ligninin çözünürlüğünü azaltır, ayrıca yoğunlaşan birimler sonraki reaksiyonlara karşı dirençli olurlar. Böylece lignindeki fenoksi radikallerinin değişkenliği nedeniyle oksijen ağartması sırasında bu reaksiyonların aşırı şekilde oluşması arzu edilmemektedir (McDonough, 1996).

Kalıntı lignin serbest fenolik hidroksil grubuna sahip birçok birim içerir ki bu yapılar şekil 12 ve 13’ de gösterilen reaksiyonlara konu olmaktadır. Bununla birlikte, bu reaksiyonların hepsi aynı oranda gerçekleşmezler. Bazısı oldukça yavaş şekilde yürürken bazıları da daha kararlıdır. Kraft kalıntı lignininde uygun miktarlarda var olduğu bilinen belirli yapılar oldukça reaktiftir. Katechol, stilben ve enol eter içeren bu yapılar ilave fenolik hidroksil grupları ve doymamış yan zincirleri içermektedirler. Aynı zamanda

aromatik halkalardaki bir metoksi varlığı reaksiyon oranını da artırmaktadır. Diğer taraftan yan zincirin  $\alpha$  pozisyonundaki bir karbonil grubu veya aromatik halkanın beş nolu pozisyonundaki bir ara birim bağlanması oranı azaltmaktadır.

Model bileşikler yerine hamur veya lignini konu alan çalışmalar model bileşiklerden daha fazla tartışma oluşturmuştur. Gellerstedt ve çalışma arkadaşları hamurdaki lignin yapılarını araştırmışlar ve oksijen delignifikasyonunun, serbest fenolik birimlerinin içeriğini azalttığını ortaya koymuşlardır. Buna karşın oksijen ağartması, bifenil tipi kondenze olmuş yapıları ve p-hidroksifenil tipi lignin birimlerini zenginleştirmektedir. Yapılan bu gözlemler daha önce model çalışmalarla elde edilen sonuçlarla uyumlu bulunmuştur. Daha sonraki bir çalışmada hamurdaki fenolik hidroksil grubunun azaldığı, karboksilik asit grubunun sayısının arttığı ortaya konulmuştur. Hamur lignini üzerinde yürütülen yapısal çalışmalarda difenil metan tipi kondenze olmuş yapıların kısmen oksijen delignifikasyonuna dayanıklı olduğunu göstermiştir (Peşman, 2005).

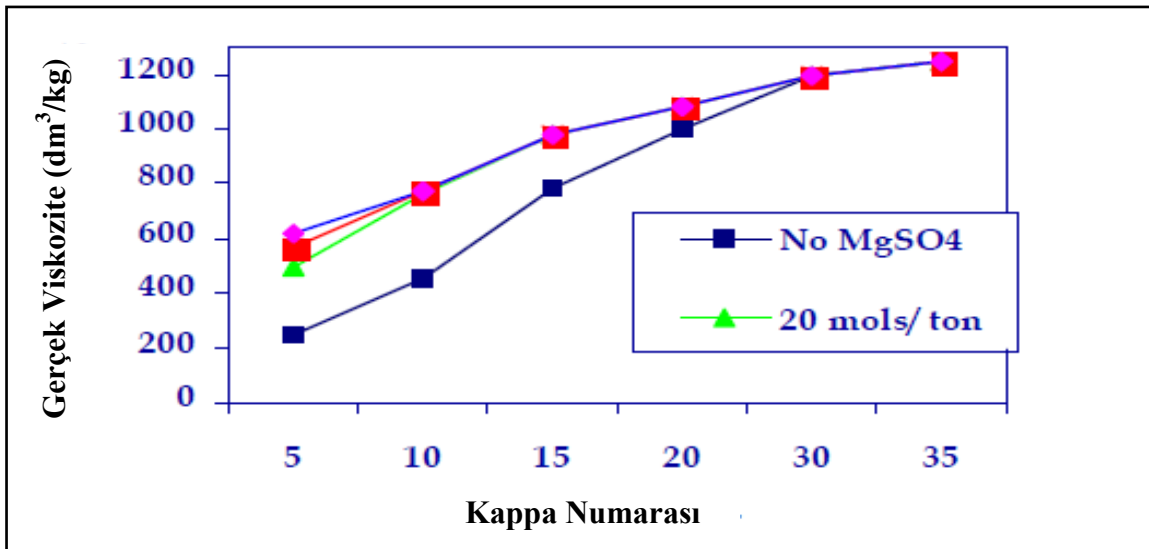
Oksijen delignifikasyonu sırasında lignin reaksiyonlarının kimyası ile ilgili son bir nokta; ligninin kendi içerisinde veya lif çeperinde yer alan bir veya daha fazla karbonhidrat birimi ile oluşturduğu kovalent bağlanmanın rolü ile ilgilidir. Buna göre, ksilen ve lignin arasında bir bağlanmanın oksijen delignifikasyonu ile gerçekleşebildiğini ortaya çıkarmıştır (Peşman, 2005).

#### 1.4.6.5. Oksijen Delignifikasyonunda Seçicilik ve Koruyucu Maddelerin Rolü

Seçicilik; lignin üzerine olan etkinin karbonhidrat üzerine olan etkiye oranı olarak tarif edilebilir. Formüle edecek olursak  $\Delta\kappa_{(Başlangıç-Final)}/\Delta\text{viskozite}_{(Başlangıç-Final)}$  olarak da ifade edilebilir. Seçicilik, proses şartlarının seçimi ve hamurda bulunan metal iyonları varlığından etkilenmektedir. Oksijen delignifikasyonunda dikkate alınması gereken faktörlerin en önemlilerinden biri hamurun geçiş metalleri içermesidir. Çünkü bu metaller zararlı radikal türlerin oluşumunu katalizlemektedir. Çoğu hamur, önemli miktarda demir, bakır ve manganez içerir ki bunların hepsi bu etkiye sahiptir. Geçiş metallerinin üstesinden gelmenin bir yolu oksijen aşamasından önce asidik yıkamayla hamur içerisinden uzaklaştırılmalarıdır. Diğer bir yol ise; hamura karbonhidrat degradasyonunu engelleyen bileşikler eklemektir. Bu bileşikler ‘‘karbonhidrat koruyucular’’ olarak adlandırılırlar (Lucia, 2005).

En büyük ticari öneme sahip koruyucu magnezyum iyonudur. Bu maddenin etkisinin keşfi 1963 yılında Robert ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiş ve oksijen delignifikasyonunun gelişmesi için büyük bir güç sağlamıştır. O zamandan beri birçok önemli bileşik bulunmuştur, fakat hiçbiri magnezyum sülfat ve onun heptahidratı Epsom tuzu kadar ekonomik değildir. Koruyucu normal olarak fırın kurusu hamura oranlar %0.05-0.1  $Mg^{+2}$  'den daha düşük seviyelerde uygulanmaktadır. Mg tuzlarının metal iyonlarını çöktürme üzerine olan etkisi metal iyonlarını absorplama ve magnezyum hidroksit olarak çöktürmesi veya kompleks oluşturması ile gerçekleşir (Lucia, 2005, McDonough, 1996).

Şekil 14' de hamurun viskozitesini korumada, magnezyum tuzlarının etkisi görülmektedir (Lucia, 2005).



Şekil 14. İlave edilen magnezyum iyonunun seçicilik üzerine etkisi

Şekil 14'de eğrilerin doğrusal olmayan yapılarından görüldüğü üzere, hamurun kappa numarası çok düşük seviyelere düşürülmedikçe, seçicilik sabit kalmaktadır. Bununla birlikte, seçicilik genellikle ligninin % 50'si bozulana kadar hemen hemen sabit kalmaktadır. Tüm hamur proseslerinin varoluşundan beri hedeflenen ağartma oranı %60 veya daha az bir seviyedir. Seçicilik farklı proses tiplerinde farklı olabilir ve proses değişkenlerinden etkilenebilir. Bu etkilerin temel sebepleri muhtemelen reaktif oksijen içeren türlerin çokluğu ve onlardan elde edilebilen lignin ve karbonhidrat yapıları ile onların reaktiflerinin iyice açıklanmasıyla anlaşılmaktadır. Reaktif türler içerisinde en az seçiciliğe sahip olan hidroksil radikalının lignin ve karbonhidrat yapılarıyla ilgili bileşiklerle verdiği reaksiyon oranlarının ölçümünü konu alan birçok çalışma

gerçekleştirilmiştir. Bu konudaki çalışmalar lignin ve karbonhidrat reaksiyon hızının karbonhidratların 5-6 katı olduğu yönündedir. Hidrojen peroksit kimyasal maddelerin bileşimini etkilediği için sisteme ilave edilmesi durumunda, seçiciliği geliştirebilmektedir. Oksijen delignifikasyonu aşamasında hamurda yetersiz yıkama ile siyah çözeltilerin kalması seçiciliği olumsuz yönde etkilemektedir (McDonough, 1996).

Azotdioksit ön müamelesiyle seçiciliğin iyileşmesi dikkate değer faydalı bir gelişmedir. Yethon'un öncülük ettiği bu proses üzerinde yoğun şekilde çalışılmış ve Samuelson ve çalışma arkadaşları tarafından iyice geliştirilmiştir (McDonough, 1996). Oksijen varlığında azotdioksit ile muamele edilmiş kraft hamurunun, takip eden bir oksijen aşaması ile daha seçici ve daha etkili delignifiye edilmesi mümkündür. Böylece oksijen delignifikasyonunda lignin % 80 inden fazlasının uzaklaştırılması sonucu atıkların oluşturduğu kirlilik önemli ölçüde azaltılabilmektedir. Azotdioksit muamelesinin etki mekanizması, lignin monomerik ünitelerinin nitrolanmasıyla lignin molekülünün oksijen delignifikasyonu sırasında daha kolay parçalanmasını kapsamaktadır. Nitekim nitrolanmış üniteler orta seviyedeki eter bağlarının kopmasıyla komşu ünitelerden çok hızlı bir şekilde ayrılmaktadır. Bir diğer muhtemel faktör azotdioksit muamelesiyle ligninin oksidatif fragmentasyonudur. Proses pilot fabrika aşamasında kadar gelmiş fakat endüstriyel uygulamaya henüz geçirilmemiştir. İşlem sırasında karşılaşılan sorunlar içerisinde ilk önce çözülmesi gereken; asidik nitrojen dioksit aşamasından kraft kimyasal geri dönüşüm sistemine giren azotlu bileşikleridir. Asidik azotdioksit kademesinde açığa çıkan çözeltiler metal iyonları içerir ve gaz halindeki azotdioksit emisyonunu artırır. Etkili bir oksijen delignifikasyonu seçiciliği için çalışılan diğer ön muameleler klor, kordioksit ve asidik hidrojen peroksit işlemleridir (McDonough, 1996).

#### **1.4.6.6. Oksijen Delignifikasyonunda Proses Değişkenleri**

Prosesteeki değişikliklerin bir oksijen delignifikasyonu sistemine cevabı; kimyasal reaksiyonlar ve kütle transferi oranlarında görülen farklılıklar ile açıklanabilir. Olm ve Teder kinetik üzerine çalışmışlar ve bu etkileri tahmin etmek ve mantıklı açıklamalar yapmak için yararlı bir iskelet ortaya çıkarmışlar (McDonough, 1996).

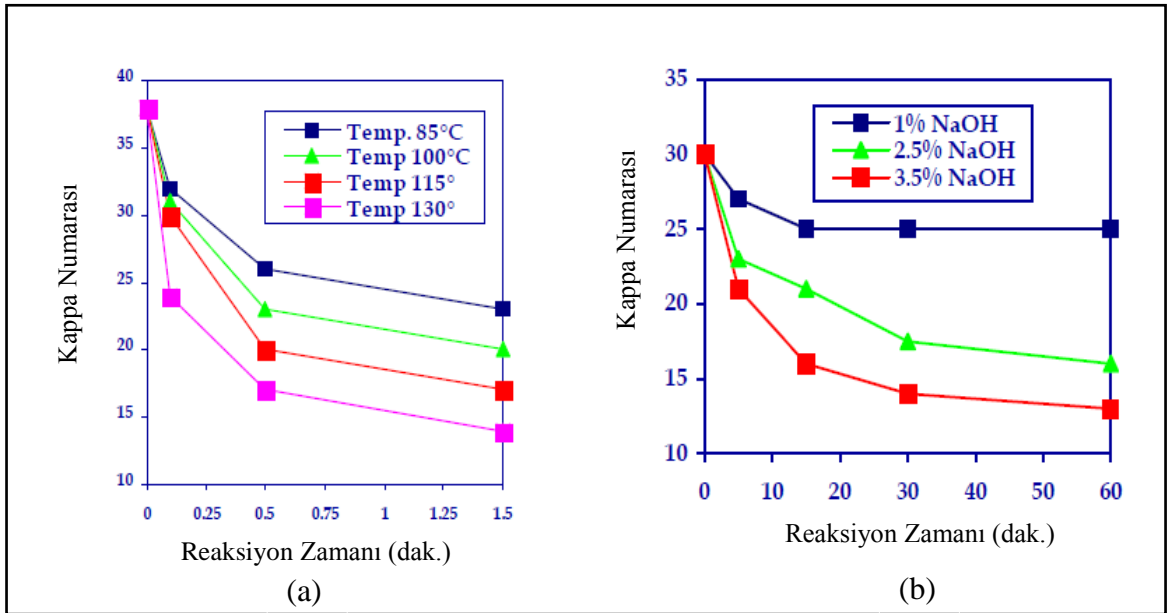


#### 1.4.6.6.1. Alkali Oranı, Süre ve Sıcaklığın Etkisi

Sabit alkali konsantrasyonunda kapa numarasındaki düşüş iki aşamada gerçekleşmektedir. Toplam sürenin başında hızlı bir kapa numarası düşüşü gerçekleşir. Bu sürenin ardından kapa numarası yavaş bir şekilde azalış göstermektedir (McDonough, 1996).

Delignifikasyon prosesinin ilk aşamasının bir sonucu olarak; yeterli alkali verildiği takdirde kapa numarasındaki azalış belirsiz şekilde düşmeye devam edecektir. Bu durum, sınırlı bir kapa numarasına ulaşıldığı zaman Şekil 15’ de gösterildiği gibi sona erecektir. Alkalinin tüketimine bağlı olarak kapa numarasındaki düşüş duraklamaya başlar. Şekil 15 ayrıca sıcaklığın artışıyla birlikte delignifikasyonun önemli derecede hızlandığını da göstermektedir, alkalinin bittiği noktaya 130 °C’ de 85 °C’ den çok daha hızlı bir şekilde ulaşılmaktadır.

Sabit konsantrasyonda artan alkali yükü ile alkali konsantrasyonunun artması hem delignifikasyonu hem de selüloz degradasyonunu önemli derecede hızlandırmaktadır. Şekil 15’ de ki (b) grafiğinde bu ilişki açık şekilde görülmektedir (McDonough, 1996).



Şekil 15. İğne yapraklı ağaç kraft hamurunun oksijen delignifikasyonu üzerine sıcaklığın (a) ve alkali konsantrasyonunun etkisi (b) (Lucia, 2005).

#### **1.4.6.6.2. Oksijen Basıncı**

Minimum bir değer olan 4 atm'den daha fazla olan oksijen basıncının etkisi genellikle alkali y¼k¼ ve sıcaklığın etkisiyle karşılaştırıldığında d¼ş¼kt¼r. Diğer taraftan, daha ¼nceden yapılan kinetik ¼alıřmalarda; oksijen basıncının sabit alkali konsantrasyonunda reaksiyon oranlarında fark edilebilir bir etkiye sahip olduğu g¼zlenmektedir. Teorik tahminlerin g¼zleminden; ekonomik sebepler, alkalinin sınırlı miktarda bulunması sonucunu doğurmaktadır. Aşırı orandaki alkali yokluğunda oksijen basıncındaki artışlar diğer değişkenlere g¼re ¼ok k¼c¼k bir etkiye sahiptir (McDonough, 1996).

#### **1.4.6.6.3 Konsantrasyon**

Sabit alkali oranlarında konsantrasyonun etkisi diğer fakt¼rlere g¼re daha azdır. Konsantrasyonun d¼řmesiyle alkali konsantrasyonu d¼řmektedir ve bunun sonucunda; delignifikasyon ve karbonhidrat reaksiyonlarının her ikisinin de ılımlı bir şekilde d¼řmesi ger¼ekleşmektedir (McDonough, 1996).

#### **1.4.7. ¼elat Yıkaması (Q)**

Ağartılmış kimyasal ve yarı kimyasal hamurlardaki kirletici metal iyonlarının ana kaynağı odun liflerinden kaynaklanmaktadır. (Presley ve ark., 1996). Diğer bir metal kaynağı da kağıt fabrikalarından gelen proses sularıdır (Anonim-5, 2010). Metal iyonlarının tipleri ve miktarı ağaç t¼r¼ne ve gelişme b¼lgesine bağlı olarak değişmektedir. Tablo 12' de d¼rt farklı kağıt hamur ¼rneęinde bulunan metal iyonlarının miktarları verilmiştir (Presley ve ark., 1996).

Tablo 12. Odun türlerinde bulunan metal miktarları

Odun Türü	Metal Miktarı, ppm		
	Demir	Manganaz	Bakır
Katran Ağacı, Batı	115	105	14
Katran Ağacı, Doğu	20	110	1
Titrek Kavak, Ortabatı	55	4	5
Ladin, Doğu	17	136	1

Hidrojen peroksit basamağının birincil görevi, olabildiğince az miktarda hidrojen peroksit tüketerek, düşük kappa numarası ve yüksek parlaklık elde etmektir. Aynı zamanda viskoziteden de olabildiğince az kayıp yaşayarak düşük kappa numarasına ulaşmak hedeflenir. Bu amaçları gerçekleştirmek için de ortamda en az metal miktarı bulunmalıdır (Anderson ve ark., 1996).

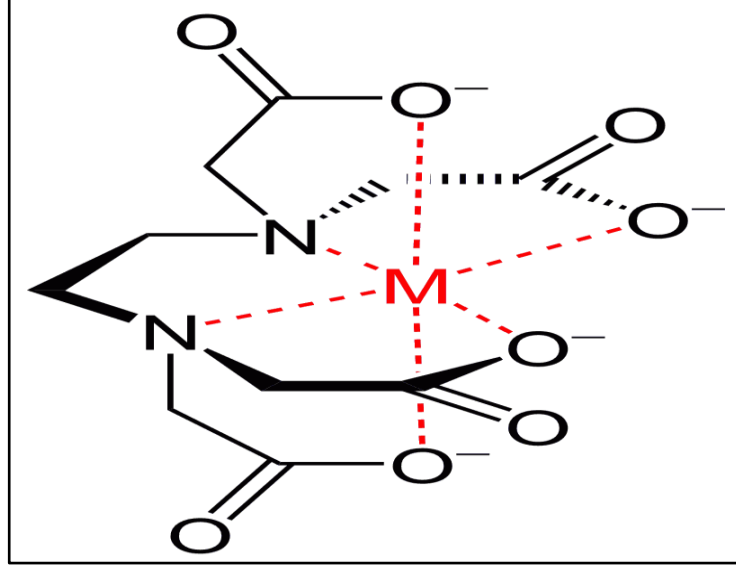
Bazı geçiş metalleri (mangan, bakır ve demir), hidrojen peroksitin bozulmasını katalizler ve bunları hidroksil radikalleri ile superoksit anyon radikallerine çevirirler. Bu tür radikallerin düşük konsantrasyonda bulunması hidrojen peroksit ağartmasının geliştirilmesi için gerekli olabilir, ancak bu radikallerin yüksek konsantrasyonda bulunması düşük seçiciliğe ve ağartmanın bozulmasına sebebiyet verecektir. Bazı araştırmacılara göre, metal katalizörleri arasında bulunan  $Mn^{+2}$  'nin radikal mekanizması tarafından peroksidin bozundurmadağını belirtmişlerdir. Bu yüzden hidroksil radikallerinin oluşumunda bunların payı olmayabilir. Ancak; diğer araştırmacılarda, hidrojen peroksit ağartma basamağında mangan seviyesinin artmasıyla kağıt hamurunun parlaklık ve direnç özelliklerinde ciddi düşüşlerin gözlemlendiğini belirtmişlerdir (Anderson ve ark., 1996).

Alkali bileşiklerden olan magnezyum ve kalsiyum ile sodyum silikat, hidrojen peroksitin bozulmasını önler. Bu bileşikler geçiş metalleri ile kompleks bir form oluşturabilme yeteneğine sahiptirler. Geçiş metalleri peroksidin bozulmasına ve düşük katalitik aktivasyona sebebiyet verirler. Geçiş metallerinin başarılı bir şekilde deaktive edilmesinde iki metot uygulanmaktadır:

- 1- Ortamın pH'ın 5-7 arasına getirilip metallerin çelatlanmasını takiben yıkanması veya sıvının ortamda kaldırılması basamakları
- 2- Ortamın pH'ın  $\leq 3$  getirilip asitle muamele edilmesinden sonra yıkanması ve daha sonra yıkama basamağında ortamdan kaybolan magnezyum iyonlarının yerine getirilmesi için magnezyum tuzları ile hamrurun muamele edilmesi.

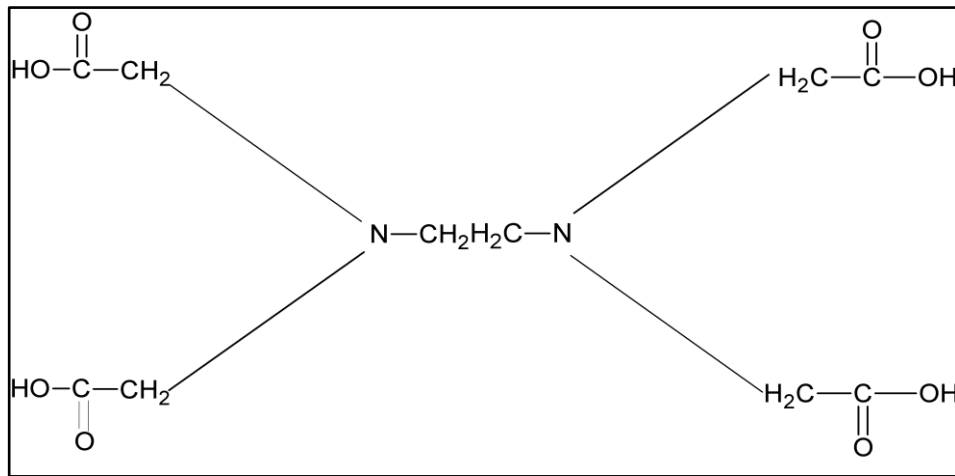
Çelatlar polidental ligand molekülleridir, kinonlar metal katyonlarını yardımcı atomlar arasında bağlarla tutarlar (Anderson ve ark., 1996). Şekil 16' da Çelat

reaktiflerinden olan EDTA molekülünün altı reaktif kenarla metal iyonları üzerindeki blokajı tasvir edilmiştir. (URL-8, 2010).



Şekil 16. EDTA molekülünün metal iyonunu deaktif hale getirmesi

Metal iyonları arasındaki bağların durumu, iyonik bağlardan kovalent bağlara kadar olabilmektedir. Kağıt endüstrisinde öncelikli olarak kullanılan çelatlar etilendiamintetraasetik asit (EDTA) ve dietilentriaminpentaasetik asit (DTPA)'dır (Anderson ve ark., 1996). Şekil 17'de çelat ajanlarından biri olan EDTA'nın yapısı görülmektedir (Anonim-5,2010).



Şekil 17. EDTA'nın formülasyonu

Çelatlama ajanı olan EDTA ile hamur bir saat boyunca 90 °C sıcaklıkta, 4-7 pH aralığında muamele edilerek peroksit tüketiminde fazla kayıp olmaksızın, hamurun kappa numarasında azalış, parlaklık ve viskozitesinde ise artış gözlemlenmiştir. En düşük metal içeriği, pH 5-7 arasında elde edilmiştir (Nelson, 1998). Tablo 13’de İYA’dan elde edilen kraft hamurunda çelat basamağından önce ve sonraki metal miktarları görülmektedir (Lapierre ve ark., 1995).

Tablo 13. İYA’dan elde edilen kraft hamurunda çelat (Q) basamağının metal miktarı üzerine etkisi

	Metal Miktarı (ppm)				
	Ca	Mg	Fe	Mn	Cu
Çelat Uygulamasından Önce	1400	300	11	47	0.6
Çelat Uygulamasından Sonra *	500-1000	120-280	6-8	□5	0.1-0.2
* <b>Q basamağı koşulları:</b> %0.2 EDTA (hava kurusu hamura göre), 90 °C, 1 saat, pH 5-7					

Hamurdaki Mn içeriği, sıcaklık ve nin yüksek tutulmasıyla önemli oranda azalmaktadır. Q kademesinden sonra hamurdaki çözünmüş metalleri ortamdan uzaklaştırmak için, etkili bir yıkama işlemi gereklidir. Kağıt fabrikalarında kullanılan Q kademesinin uygulama şartları Tablo 14’ de verilmiştir (Gullichsen ve ark., 1999).

Tablo 14. Çelatlama (Q) kademesinin tipik proses şartları

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

Asit ön uygulaması metal iyonlarının kaldırılmasında çelat uygulamasına nazaran daha az seçicidir (Devenyns ve ark., 1994).

Kağıt hamuru yapısında zayıf asidik gruplar içerdiği için iyon değiştirme özelliği gösterir. Hem çelat, hemde asit ön yıkaması tüm geçiş metallerini hamurdan uzaklaştırır. Ancak demirin iyonlarının hamurdan uzaklaştırılması oldukça zordur. Çünkü fenolik gruplar dan doayı ligninle bir akrabalığı vardır ve demir hamurdaki karboksilik asit gruplarına karşı iyon olarak bulunabilir. Bu tür asit grupları diğer geçiş metalleri ile toprak alkali metallerine bağlanır. Bu da asit ön uygulamasının çelat basamağına nazaran neden daha az seçici olduğunu açıklamaktadır (Anderson ve ark., 1996).

### **1.4.8 Bor Ağartması**

#### **1.4.8.1. Bor Bileşenlerinin Dünyada ve Türkiye’ deki Durumu**

Dünya bor üretiminin % 90’ ı Türkiye ve ABD’ de yapılmaktadır. Türkiye’ de kolemanit, ülkesit, ve boraks mineralleri ve borik asit, boraks dekahidrat, boraks pentahidrat, sodyum perborat monohidrat ve susuz boraks ticari olarak üretilmekte ve üretimin büyük bir bölümü ihraç edilmektedir. ABD’ de kernit minerali ve borik asit, boraks pentahidrat, susuz boraks, bor asit, sodyum metaborat, sodyum penta borat, potasyum pentaborat ve solubor gibi bor ürünleri ticari amaçlarla üretilmektedir (Bayça ve ark, 2004).

Dünyada bor tüketimi bölgesel olarak değişmektedir. Bor minerali Kuzey Amerika’da cam, Avrupa’da deterjan ve Latin Amerika ve Asya’ da seramik endüstrisinde kullanılmaktadır. Bor minerallerinin kullanım alanı ve miktarında ABD ve Batı Avrupa’da farklılıklar gözlenmektedir, buna göre bor tüketiminin % 68’i cam, % 5’i deterjan, % 3.5’i seramik ve %3.5’ de alev geciktirici endüstrisinde kullanılmaktadır (Bayça ve ark, 2004).

Türkiye’ de boratların tüketimi çok düşük seviyelerde olup, dünya tüketiminin % 1-2’ si civarındadır. Türkiye’ de 2000 yılı itibariyle borun %27’ si demir-çelik, %12’ si cam ve cam elyafı, % 38’i seramik ve firit, %12 si deterjan, % 5’i kimya ve % 6’ sı diğer sektörlerde tüketilmiştir (URL 9, 2000). Yapılan araştırmalar sonucunda bor bileşenlerinin kağıtçılıkla ilgili kullanımına endüstriyel ölçekte rastlanmamıştır.

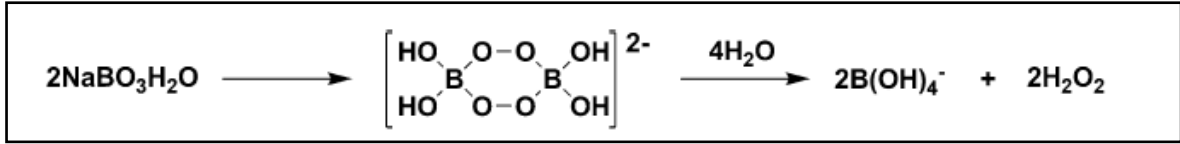
#### **1.4.8.2. Sodyum Perboratın Ağartıcı Olarak Kullanılması**

Sodyum perborat ve diğer perborik asit tuzları, kimyacılar tarafından geçmişten beri ağartıcı olarak biliniyor olmasına rağmen, ağartma amacıyla birkaç yıldan beri kullanılmaktadır. Sodyum perborat içerik olarak sodyum peroksit olduğuna benzerdir. Bu benzerlik önemli ölçüde serbest olarak oksijenle yaptıkları bağ miktarına bağlı olarak değişmektedir. Uygun şartlar oluşturulduğunda başlangıç durumundaki bağ yapısından serbestleşmeye hazırdırlar ve bu yüzden ağartma yapmaya uygundur (Matthews, 1911).

Ağartıcı özelliği olan sodyum perboratın bileşiminde boraks ve hidrojen peroksitin birlikte reaksiyonu sonucu elde edilen beyaz, katı, kararlı bir bor bileşimidir. Bazı

kaynaklara göre de sodyum perboratın yapısında sodyum peroksit ve boraks bulunmaktadır (Matthews, 1911). Sodyum perborat iki şekilde piyasa da var olmaktadır. Sodyum perborat tetrahidrat % 10.5 aktif oksijen içerir. Tetrahidratın dehidrasyonu ile üretilen sodyum perborat monohidrat % 15.5 aktif oksijen içerir (Bayça ve ark, 2004).

Sodyum perborat tetrahidrat ilk olarak 1898 yılında sentezlenmiştir. Ancak bileşiğin yapısının aydınlatılması 1901 yılında sodyum hidroksit ve boraks karışımına hidrojen peroksit ilavesi ile gerçekleşmiştir. Anyonunun molekül formülü iki peroksit köprülü  $[(HO)_2BOO]_2^{2-}$  şeklindedir (Köroğlu ve ark., 2003). Şekil 18 ' de sodyum perboratmono hidratın hidrojen peroksit bozulması görülmektedir (Xu ve ark., 2010).



Şekil 18. Sodyum perborattan, hidrojen peroksit oluşumuna ait reaksiyon şeması

Sodyum perboratlar oldukça ucuz, güvenilir ve kolay depolanabilen oksidantlardır (Mckillop ve ark., 1988). Hidrojen peroksit göre TEAD tarzı aktivatörler kullanılarak düşük sıcaklıklarda etkinliği artırılabilir (Bayça ve ark, 2004). Hidrojen peroksitle, sodyum perboratın ağartma maliyetleri karşılaştırıldığında hidrojen peroksitin sodyum perborat ağartmasına göre % 16 daha fazla maliyetli olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Tablo 15' de hidrojen peroksit ve sodyum perboratın karşılaştırmalı maliyet analizleri verilmiştir ( Leduc ve ark., 1996).

Tablo 15. Peroksit (P) ve Perboratın (SP) Ağartma maliyetleri

Ağartma Çözeltilisinde Kullanılan Kimyasallar	Kimyasallar		Peroksit Ağartması		Perborat Ağartması	
	Maliyeti (\$US/Kg)	Konsantrasyonu (%)	Uygulama Oranı (%)	Maliyeti (\$US/Ton)	Uygulama Oranı (%)	Maliyeti (\$US/Ton)
DTPA	1.1243	40	0.20	5.62	0.20	5.62
MgSO <sub>4</sub>	0.3913	100	0.05	0.20	0.05	0.20
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0.2105	41°Be	3.00	6.32	3.00	6.32
NaOH	0.3472	50	3.00	20.83	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.7551	50	3.50	52.86	-	-
NaBO <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	0.5511*	96	-	-	10.50	60.28
Toplam Maliyeti			85.83		72.42	

\*Sodyum perborat monohidratın tahmini maliyetidir.

## **2. YAPILAN ÇALIŞMALAR**

### **2.1. Materyal**

Bu çalışmada hızlı yetişen türlerden olan, Bambu ve Melez Kavak hammadde seçilerek, denemeler bu iki tür üzerinden yürütülmüştür. Bambular Rize' nin Pazar ilçesinden alınmıştır. Alınan bambu örnekleri 5-7 cm çapta olup, gövde üzerindeki çürük kısımlar ve boğumlar uzaklaştırılmıştır. Melez kavak odunu' da Trabzon ili, Sağlık Meslek lisesi bahçesinden 20-25 cm çaplı ağaçtan, dip, orta ve üst kısmından 2.3-3 cm genişliğinde üç tekerlek alınmıştır. Her tekerlekten çeyrek kısımlar alınarak önce 25 mm eninde kestirilmiş, sonra kesici aletlerle 1.5-2 x 20-25 mm boyutlarında yongalanmıştır. Kusurlu yongalar ayrılmıştır.

#### **2.1.1. Bambu**

Bambular Graminaea familyasından olup, 76 cins ve 1200' den fazla türe sahiptir. Dünya üzerinde en fazla yayılış gösterdiği alan, Asya' nın güneydoğusu ile Hint Okyanusu ve Büyük Okyanus' daki adalardır (Isagi ve ark., 1993).

Bambuların gövde içerisi, tropikal bölgelerde yetişenlerin bazılarında olduğu gibi dolu ya da, Rize-Pazar Bölgesi' nde yetişen türlerde olduğu gibi nodlar, yani boğumlar arası boş olup, gövdeler toprak altı kısımlarını meydana getiren rizomlardan çıkar. Gövde uzunluğu, 10-15 cm' den başlayıp, 40 m' nin üstüne kadar çıkabilir. Şeritsi yaprakları saplı olup dallardan çıkar.

Bambular, dünya üzerinde 14 milyon hektardan fazla alan kaplamakta ve bu alanların %80' i Güneydoğu Asya' nın tropikal bölgelerinde bulunmaktadır (Uchimura, 1978). Bir bitki olarak geniş anlamda bambular bir ottur. Ilıman iklimde yetişen otların saplarında dallanma olmasına rağmen tropikal iklimde yetişen otlarında ise dallanma olmaz. Campbel, 1926' da bambuları "Dev Otlar" (Giant Grasses) olarak adlandırmıştır. Schimper ise 1985' deki yayınlarında bambuları "Rizomlu ağaca benzer otlar" olarak tanımlamıştır (Numata, 1979)



Bambular; morfoloji, yapı, büyüme şekli, topluluklar ve diğer ekolojik farklılıklar bakımından genel olarak ikiye ayrılırlar (Watanabe, 1986);

1. Odunsu formda bulunanlar (Woody form),
2. Otsu formda olanlar (Herbaceous form),

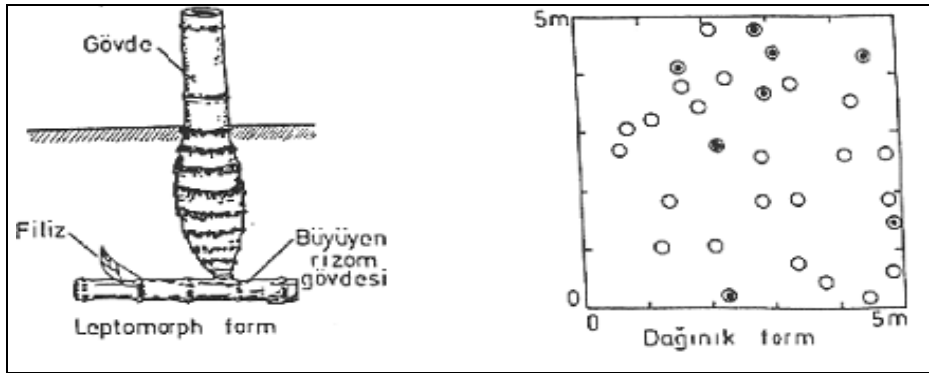
Bambuların toprak altı rizomları Ueda tarafından üç tipe ayrılmıştır Bunlar (Watanabe, 1986);

1. Monopoidal tip,
2. Sympoidal tip,
3. Intermediate tiptir.

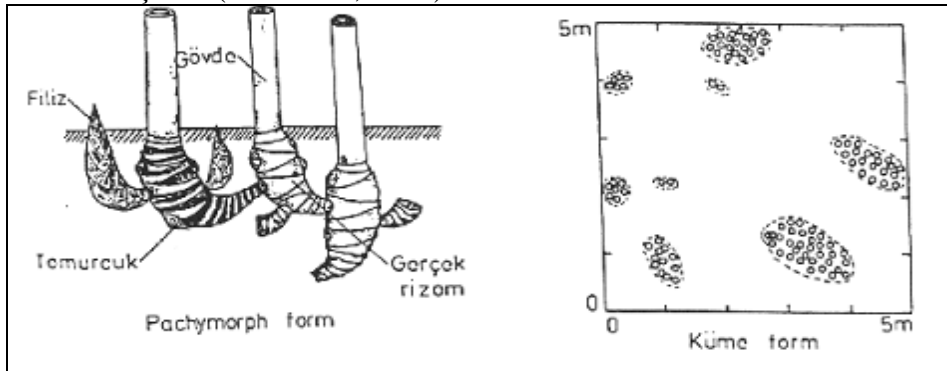
Mc Clur ise, bambuların rizom sistemini şu şekilde ayırmıştır.

1. Leptomorph tip,
2. Pachymorph tip,
3. Metamorph I ve Metamorph II

Mc Clur' un yaptığı sınıflandırmada Leptomorph tip, Monopoidal tipe; Pachymorph tip ise Sympoidal tipe karşılık gelmektedir. Rizomların yayılma şekline bakıldığında Leptomorph (Şekil 19) tipte; uzayan rizomun her nodunda tomurcuk bulunur.

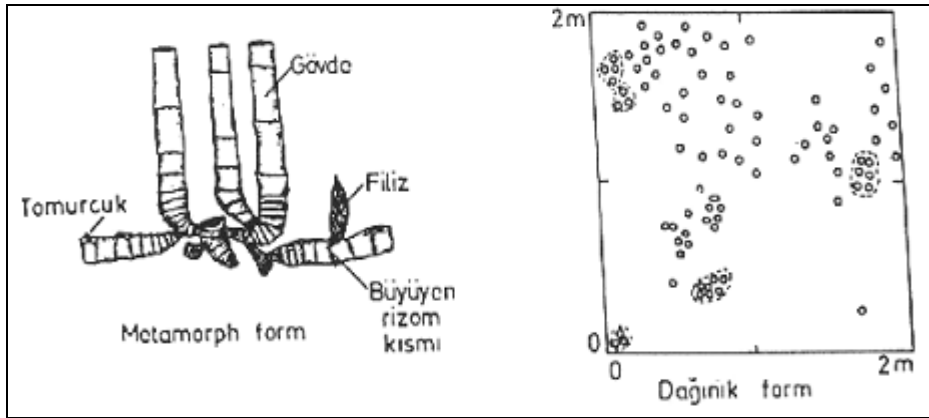


Şekil 19. Leptomorph tip rizom ve bu tür bambuların oluşturduğu dağınık şekil (Watanabe, 1986).



Şekil 20. Pachymorph tip rizom ve bu tip bambuların oluşturduğu küme veya topak şekil (Watanabe, 1986).

Buradaki tomurcuklardan her biri doğrudan toprak üstüne çıkarak yeni bir gövdeye dönüşebileceği gibi, yeraltında uzayarak yeni bir rizoma da dönüşebilir. Leptomorph tipi rizomlara sahip bambular “Dağınık Şekil” (Diffuse form) yapısındadırlar. Dağınık şekilde, toprak üstüne çıkan her bir gövde birbirinden bağımsızdır. Çin’ de doğal olarak bulunan bambuların yarısı Leptomorph yarısı da Pachymorph tipindedir. Metamorph form bambular yayılma döneminde Leptomorph ile Pachymorph karışımı bir şekil gösterirler (Şekil 19, 20, 21).



Şekil 21. Metamorph form bambu rizomu ve oluşturduğu dağınık şekil (Watanabe, 1986)

Bambuların büyümeleri çok hızlıdır ve bazı türleri 30 metreden daha yüksektirler. Diğer ağaçlardan farklı olarak, sürgünler çap yönünde kalınlaşmazlar, 15 cm veya daha fazla kalınlığa kadar erişirler ve bitki 10 yılda maksimum yüksekliğe erişir. Diğer bir ayrıcalığı, bir tohumdan elde edilen bambu kümesi 40–60 yıl ölmüş bir görünümde bulunsalar dahi kökün herhangi bir yerinden kesilmesiyle tekrar sürgün vermeye başlarlar (Watanabe, 1986).

### 2.1.1.1. Türkiye’deki Bambu Türleri ve Yayılış Alanları

Türkiye’de doğal olarak yetişen bambu türü bulunmamaktadır. Ancak; bambu ailesinden sayılan *Arundo donax* ve *Phragmites* türleri ülkenin hemen hemen her tarafında bulunmaktadır.

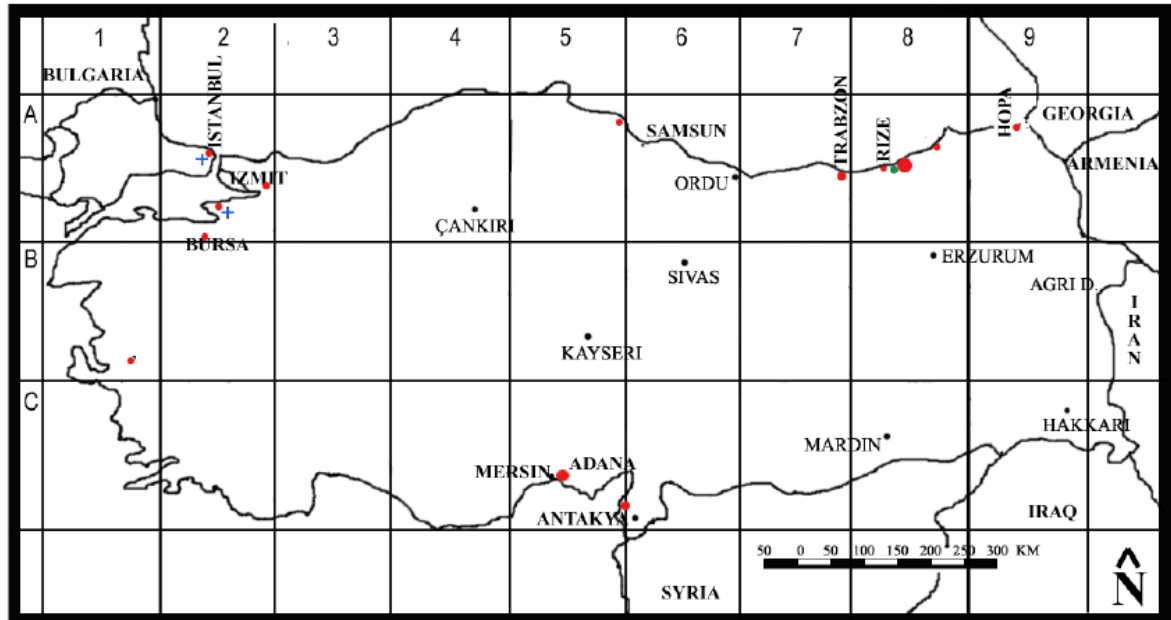
Bambu türleri Türkiye’ye ilk olarak 100 yıldan çok daha fazla zamandan önce başta Gürcistan olmak üzere çeşitli ülkelerden getirilmiştir. Ülkemizde çok önemli bir alan

kaplamayan bazı *Phyllostachys* türleri ve ülkemize 30-40 yıl önce sokulmuş olan *Pleioblastus* ve *Sasa* türleri en fazla bilinir.

Türkiye’de bazı bambu türleri kırsal kesimlerde erozyon kontrol etmek için kullanılmaktadır. *Phyllostachy* türleri yakın gelecekte özellikle Türkiye’ nin kuzey kıyılarında erozyonu önlemek için kullanılması düşünülmektedir (Var, 2005).

Türkiye’de bambu miktarı ton bazında 2000 yılında 110.4 iken 2005 yılında 157.3 ton olarak tespit edilmiştir. Yine 2005 yılı verilerine göre bambu miktarı hektar başına 14.3 ton olarak belirtilmiştir (Var, 2005).

Aşağıdaki şekil’de Türkiye’de yetişen bambu türleri ve yetiştiği yerler görülmektedir.



- *Phyllostachys bambusoides* Sieb. & Zucc. (A2,A5,A7,A8,A9)
- *Phyllostachys pubescens* Mazel ex H de leh (A8)
- *Pleioblastus simonii* Nakai (A8)
- *Phyllostachys nigra* var. *Henonis* Muroi. (A7,A2)
- + *Sasa veitchii* Rchd. (A2)

Şekil 22. Türkiye’de bulunan bambu türlerinin yetiştiği yerler

Türkiye’ de bulunan bambu türlerinin tamamı özel arazilerde bulunmaktadır. Bu sayı 1990 yılında 0.007 hektar alanda, 2000 yılında 0.008 hektar alanda ve nihayet 2005 yılına gelindiği vakit ise 0.011 hektar alanda bulunduğu tespit edilmiştir (Var, 2005).

### 2.1.1.2. Bambuların Yetiştirme Ortamı İstekleri

Genel olarak bambuların yayılışını sınırlayan faktörler yağış, toprak, sıcaklık, yükseklik ve enlem derecesidir. Bambu ormanları genelde yumuşak iklimlerde bulunur, fakat bazen soğuk bölgelerde (-17°C) ve daha düşük dereceli bölgelerde de bambu ormanları bulunmaktadır (Numata, 1987). Verimli balçıklı topraklarda, kışın soğuk rüzgârlara korunaklı olan az gölgeli yerlerde, nemli fakat iyi drenajlı alanlar bambuların yetişmesi için uygundur. Kuru mevsimde toprak nemi az olduğundan bambularda transpirasyonu azaltmak için yaprak dökümü görülür, yağmurlarla birlikte topraktaki nem artışıyla yine sürgünler toprak yüzeyine ard arda çıkarlar ve kısa sürede bambularda tekrar yapraklanma başlar. Bu durum, bambuların vejetatif büyümelerinde, topraktaki nemin, sıcaklığa göre bambuların büyümelerinde daha etkili olduğunu göstermektedir. Nehir, göl ve su kenarlarında yetişen bambular yıl boyunca yapraklarını muhafaza ederler (Uchimura, 1978). Numata, iyi kalitede bambu üreten bölgelerde yılda 1500 mm yağış görüldüğünü belirtmektedir (Numata, 1979).

Bambular; iyi drenajlı, kumlu balçıklı topraklarda ve killi balçıklı nehir alüvyonlarında veya taşlık, kayalık alanlarda en iyi gelişmektedir. Uygun toprak rengi; sarı, kırmızımsı sarı ve kahverengimsi sarıya kadar değişir. PH değeri, 5 ile 6.5 arasında olan topraklar bambuların yetişmesi için uygundur. *Phyllostachys pubescens*' in gövde üretimi için kumlu topraklar uygundur (Uchimura, 1986). Uygun nemlilikte çakıllı topraklar, yamaçlarda dahil olmak üzere *Phyllostachys bambusoides* türü için uygundur.

Bambu yetiştirilmesinden farklı türlerin sıcaklık istekleride farklıdır. *P. Bambusoides* (madake) için bir ay içinde günlük en düşük sıcaklık ortalaması 5 °C olmalıdır. Japonya'da ise en düşük -3 °C, en yüksek ise 33 °C olmalıdır (Uchimura, 1986). *Phyllostachys* türleri için 1500 m yüksekliğe kadar olan alanlar uygun bulunmaktadır.

### 2.1.1.3. Bambuların Anatomik Özellikleri

Primer bünyeli bitkilerden, aynı yıl içinde gelişmesini ve boy büyümesini tamamlayanlara "sonradan kalınlaşmayan kısa ömürlü bitkiler" denir. İletim demetleri, konsantrik veya kapalı kollateral iletim demetleri şeklindedir. Ksilem ve Floem arasında sekonder kalınlaşmayı sağlayacak kambiyum tabakası yoktur. Eğreltiler (Pterodophyta),

bir çenekli bitkilerin çoğu (Monocotyledonae veya Liliatae) ve otsu bambular bu tip bitkilerdendir. Otsu bambular adından da anlaşılacağı gibi sapları odunlaşmayan gövdelere sahip bambulardan oluşur (Qimin, 1986).

Bazı bitkiler ise primer bünyelerini bir yıl içinde değil uzun senelerde kurar, böyle bitkilere "sekonder kalınlaşma yapmayan uzun ömürlü bitkiler" denir. Kalın gövdeli Eğreltiler (Pterodophyta), Hurma Ağaçları (phoenix dactylifera), Palmiyeler (Phoenix canariensis, Trachycarous fortunei, Washingtonia filifera) ve Bambular (Odunsu bambumsu otlar) bu gruba girer. Odunsu bambular, tarımı yapılan ve endüstriyel kullanımda yeri olan bambulardır. Bu bambulara aynı zamanda Ağaç Otlarda denilmektedir (Baykan, 1999).

Monokotil bitkilerde iletim demetlerinin ksilem ve floem dokusu arasında kambiyum tabakası yoktur. İletim demetleri kapalı kollateral iletim demetleridir. Bu demetler esasi doku denilen paranzimatik dağınık bir şekilde yerleşmiştir. Gövde; epidermis, esasi doku ve bu dokuya yerleşen kapalı kollateral iletim demetlerinden ibaret olup, gövdede korteks, merkezi silindir ve öz gibi doku farklılaşması görülmez (Şahin, 2006).

#### **2.1.1.4. Bambuların Fiziksel Özellikleri**

Bambuların 70' den fazla türü üzerinde mekanik, fiziksel ve kimyasal özellikleriyle ilgili çalışmalar 1940 yılından bu yana sürdürülmektedir. Araştırma sonuçlarına göre hava kurusu rutubeti % 15-18, lif doygunluğu rutubeti % 30-35, hacim yoğunluk değeri 0.60-0.77 gr/cm<sup>3</sup>, radyal daralma % 3-4, teğetsel daralma % 0.3-0.5, ısı değeri 4550-4680 kcal/kg' dır. Gerilme dayanımı odunun iki katı ve basınca karşı dayanımı da oduna oranla % 40-50 daha fazla olup, lif uzunluğu 1.5-2.0 mm, genişliği de 12-17 µ arasında değişmektedir (Hsuing, 1986).

Özgül ağırlığı 0.5-0.9 gr/cm<sup>3</sup> arasında olup, gövdenin dış kısmının özgül ağırlığı iç kısmından çok fazladır. Özgül ağırlığı gövdenin alt kısmından üst kısmına gidildikçe artmaktadır. Mekanik özellikler özgül ağırlıkla bağlantılı olduğundan, örneğin eğilme dayanımı gövdenin dış kısmında, iç kısmına oranla 2-3 kat daha fazladır. Gövde kalınlığının azalmasıyla gövde içindeki paranzim hücreleri miktarı azalır, lif miktarı arttığından, gövde içi özgül ağırlığında ve mekanik özelliklerinde artış olmaktadır. Oysa gövdenin dış kısmı, fiziksel mukavemet yönüyle, kalınlık değişiminden çok az

etkilenmektedir (Liese, 1986). Boğum arasının çekme kuvveti ladin, çam, meşe ve kayın odununa göre 1-2 kat daha fazladır. Boğumlardaki bütün dayanım özellikleri önemli ölçüde azalmaktadır (Liese, 1986). Ayrıca, kuru haldeki dayanım özellikleri, yaş haldekine oranla daha fazladır. Dayanım özelliklerinin gelişmesinde yaş önemli bir faktördür. Genel olarak bambular üç yıldan sonra olgunlaşırlar ve bundan sonra maksimum dayanım özelliklerine ulaşırlar. Kuru halde ise, ikinci yılda yaşlı formlara göre daha yüksek dayanım kuvveti elde edilmektedir (Liese, 1986).

Özgül ağırlık yüksek olduğundan defibratöre, aynı hacimdeki ağaç odunlarından daha fazla yonga kütlesi girmektedir. Bambu yogalarının, tam kuru halde pişirme kazanına doldurma oranı  $230-250 \text{ kg/m}^3$ , yumuşak odunlardaki  $130-160 \text{ kg/m}^3$  ve sert odunlardaki  $160-190 \text{ kg/m}^3$  civarındadır (Nomura ve ark., 1986). Narinlik oranı çok yüksek olduğundan yüksek oranda yumuşaklık ve esnekliğin arandığı baskı ve yazı kağıtlarının üretilmesi için çok uygundur (Nomura ve ark., 1986). Tropikal bambuların lif uzunluğu yumuşak odunlarınkinden daha fazladır. Narinlik (slenderness ratio) ise odun liflerinin iki katıdır. Kül içeriği yaklaşık % 1.8'dir. Bu değer iğne yapraklı ve yapraklı ağaç odunlarına göre (% 0.5) yüksektir. Bu yüksek kül içeriği, kağıt hamuru üretiminde her bir ton hammaddede 18 kg kağıt hamuru kaybına neden olmaktadır. Fakat, yapraklı ve iğne yapraklı ağaçlardaki lignin içeriğine göre bambunun daha az lignin içermesi (%14-15) külden gelen bu olumsuzluğu gidermektedir (Nomura ve ark., 1986).

#### **2.1.1.5. Bambuların Kimyasal Özellikleri**

Bambu gövdesinin ana bileşenleri, selüloz % 55, pentozanlar % 20 ve lignin % 25 oranında bulunmaktadır. Tropikal bambuların  $\alpha$ -selüloz miktarı % 49.2, lignin oranı % 14.5, pentozan oranı % 22.3, % 1 lik NaOH çözünürlüğü % 33.4, sıcak su çözünürlüğü, % 15.0 ve kül oranı %1.8 civarındadır. Selüloz üretiminde  $\alpha$ -selüloz miktarı çok önemlidir. Tropikal bambulardan *G. nigrosiliata* %52.1, *G. apus* %52.1, *B. polymorpha* %53.6, *P. reticulata* % 42.2 oranında  $\alpha$ -selüloz içermektedir (Liese, 1986).

Düşük oranlarda reçine, tanen, vax ve inorganik tuzlar bulunmaktadır. Bileşimi türe, yetiştirme şartlarına, yaşına ve örneğin alındığı yere göre değişmektedir. Çünkü gövde, olgunlaşmasını bir senede tamamlar. Taze ve kırılğan sürgünler sertleşir ve kuvvetlenir.

Lignin ve karbonhidrat oranı olgunlaşma zamanı içerisinde değişir. Gövdenin olgunlaşmasından sonra kimyasal bileşim büyük ölçüde sabit kalmaktadır (Liese, 1986).

Boğumlarda, boğum arasına göre daha az suda çözünen ekstraktifler, pentozan, kül ve lignin fakat daha çok selüloz bulunmaktadır. Suda çözünen maddeler kuru mevsimlerde, yağışlı mevsimlere göre daha fazladır. Nişasta miktarı yağış mevsimi sürgün verme zamanından önceki en kuru ayda maksimuma ulaşır. Kül miktarı % 1-5 gövdenin iç kısmında dış kısmından daha fazladır. Silika oranı % 0.5 - % 4 arasında değişmektedir ve bu oran gövdenin alt kısmından üst kısmına doğru yükseldikçe artmaktadır. En fazla silika gövdenin dış tabakasındaki epidermis hücrelerinde toplanmıştır. Boğumlarda az oranlarda silika bulunurken, boğum arasında hemen hemen hiç silika bulunmamaktadır (Liese, 1986). Silika içeriği bambunun kağıt hamuru üretimi özelliklerini etkilemektedir.

Bambu lignini tipik bir odun lignini olup, serbest ve C-5' de kondanse formda guayasil, siringil ve p-hidroksifenil ünitelerinden meydana gelmiştir. Bu ana ünitelerin bulunma oranı siringil>guayasil>p-hidroksifenildir. Nitrobenzen oksidasyonunda büyük miktarda vanilin, siringil aldehit ve p-hidroksibenzaldehit elde edilmektedir. p-hidroksibenzaldehit büyük oranda % 5-10 lignin polimeriyle esterlenmiş p-kumarik asit içermektedir ve aldehit miktarı ligninin alkali hidroliziyle 1/3 oranında uzaklaşmaktadır (Higuchi, 1969). *Dendrocalamus strictus* lignini % 15-20 oranlarında metoksil içermektedir.

Boğum arasındaki ligninleşme, gövdenin gelişimi sırasında; gövdenin üst kısmından başlayarak alt kısımlarına doğru ve iç kısımlardan dış kısımlara doğru artarak ilerlemektedir. Gövdenin tamamen ligninleşmesi bir büyüme mevsimi sonunda tamamlanır.

Bambu hemiselülozu % 90 oranında ksilan tipinde olup, ana zincir birbirine 1-4-β glikozidik bağlarla eklenmiş β-D- ksilopiranoz birimlerinden meydana gelmiştir. Ana zincire 1-2-α-D-glikozidik bağlarla eklenmiş 4-O-metil-glukuronik asit grupları bulunmaktadır. Ayrıca, ana zincire α-L-arabinofuranoz birimleri bağlanmıştır. Bunların molar konsantrasyonları, sırasıyla 1.0: 1.3: 25 dir (Wang, 1986). Bununla beraber, bambu ksilanı % 6.5 oranında sert ağaç odunlarında bulunan O-asetil grupları içermektedir. Bambu ksilanı sert ağaç odununa benzemekte, fakat arabinoz yan zincirini taşıdığından daha çok yumuşak ağaç ksilanı özelliğinde bulunmaktadır. Yukarıdaki özelliklere göre, bambu ksilanı yumuşak ve sert ağaç odunu ksilanı arasında bir özelliğe sahiptir (Maekawa, 1976).

Madake (*P. bambusoides*) ve Maso (*P. pubescens*) bambularının kimyasal analizleri çalışılmıştır. Buna göre; sırasıyla sıcak su çözünürlüğü % 10.73, % 8.85, alkol benzen çözünürlüğü % 6.36 % 5.48, % 1 lik NaOH çözünürlüğü % 29.43, % 27.04, holoselüloz miktarı % 71.04, % 71.39,  $\alpha$ -selüloz miktarı % 43.10, % 42.24, pentozan miktarı % 23.79, % 25.48, ve kül oranı da % 1.52, % 1.47' dir (Wang, 1986).

Bambuların lif uzunluğu türden türe, bazı türlerde gövdenin farklı kısımlarında ve bazı durumlarda da boğum arasında bile değişim göstermektedir. Lif uzunluğundaki değişim gövdenin iç ve dış kısımları arasında da bulunmaktadır. Bundan dolayı, bambunun fiziksel olarak karışık lif tipleri içerdiği söylenebilir. Aynı türün lif uzunluğu, maksimum ve minimum olarak 2.34 mm - 1.14 mm, lif genişliği ise 26.4  $\mu$  – 13.2  $\mu$  olarak bildirilmiştir (Wang, 1986). Boy artımıyla paranzim hücrelerinin oranlarında azalma olurken, lif hücresi oranı artmaktadır.

Japonya Okayama Üniversitesinde, *P. pubescens* türünün, yaşlı (üç yaş ve üzeri), genç (iki yaş) ve taze (bir yıl ve daha az) bambu gövdelerindeki ve bu yaş sınıflarında bulunan gövdelerin farklı çap sınıflarındaki selüloz miktarı değişimi araştırılmıştır. *P. pubescens* bir yıl ve daha kısa bir sürede maksimum boya ulaşmakta ve daha sonra çap artımı başlamaktadır. Ayrıca, aynı yaşlı bir bambu alanında farklı çapta bambular bulunmaktadır. Çalışmanın sonuçlarına göre; yaşlı gövdelerde çap kalınlığı arttıkça selüloz oranının arttığı rapor edilmiştir. Ayrıca, kışın kesilen bireylerde üç yaş ve daha yaşlı gövdelerde selüloz miktarı çap ve gövde üzerindeki yerine bağlı olarak % 34-56 arasında, genç (iki yaş) bireylerde ise bu oran % 25-61 arasında değiştiği bulunmuştur (Var ve ark. 1998).

Şahin'in 2008 yılında Rize'nin Pazar ilçesinden getirilen bambu bitkisinden yaptığı analizler sonucunda; Sıcak su çözünürlüğü % 6.47, % 1'lik NaOH çözünürlüğü % 25.01, alkol-benzen ekstraksiyonu % 3.94, holoselüloz oranı % 70.5, selüloz oranı % 50.1,  $\alpha$ -selüloz oranı % 43.1, lignin oranı % 24.5, kül oranı % 1.35 ve silis oranı % 1.03 olarak tespit edilmiştir (Şahin, 2008).

#### **2.1.1.6. Bambudan Kağıt Hamuru Üretimi**

Günümüzde bambudan dünya kağıt hamuru üretimi 1.5 milyon hava kurusu ton olup, bu miktar yıllık olarak 7-8 milyon ton bambu hammaddesine karşılık gelmektedir. Bambu



lifleri yüksek derecede narin ve esnek olduğundan kağıt üretimine elverişlidirler. Oduna oranla daha yüksek derecede safsızlık içerdiğinden kağıt hamuru üretimi oduna oranla daha pahalı ve verimi düşük olduğu rapor edilmiştir (Liese, 1986).

#### **2.1.1.6.1. Bambunun Hammadde Olarak Özellikleri**

Kağıt hamuru üretiminde bambuların avantajları şöyle sıralanabilir.;

- a. Çok hızlı büyümesi
- b. Kabuk soymaya ihtiyaç olmayan bir hammadde olması
- c. Kappa numarasına bağlı olarak kraft (sülfat) yönteminde hayli yüksek verim vermesi (Kapa numarası 31.8 ve 51.8 olan hamurlarda toplam verimler sırasıyla 49.2 ve 54.3'tür).
- d. Kimyasal madde sarfiyatının düşük olması
- e. Kağıt hamurunun bir çok tropikal ağaç odunlarından daha yüksek özelliklere sahip olmasıdır.

Bunun yanında dezavantajları da bulunmaktadır;

- a. Ormanlarda küme halinde ve düzensiz bir şekilde çimlenme özelliği, hammadde olarak düzenli tedarikini engellemesi
- b. İç kısmı boş olan gövdenin yongalanma zorluğu
- c. Boğumlu ve değişik çaplarda olması nedeniyle, mekanik olarak işlenme zorluğu boğumların yoğunluğunun fazla olması nedeniyle kağıt hamuru üretiminde problemler çıkarması
- e. Yüksek silika içeriği nedeniyle çoklu buharlaştırıcıda tabaka teşekkülü
- f. Kireç ve çamurun yeniden yakılmasının zorluğu
- g. Paranşim hücrelerinin fazla olması (Bhargava, 1987).

Dünyada yıllık potansiyel bambu miktarı 50 milyon ton olup pratik olarak yılda toplanabilen 25 milyon ton civarındadır. Brezilya' da kağıt endüstrisi için yetiştirilen *Bambusa vulgaris*, ilk kesim için yeterli çapa 4-5 yılda ulaşmakta, sonraki kesimler için de uygun çapa 2-4 yılda gelmektedir. Bir kaç ay içerisinde 20 cm çap ve 20 m boyuna ulaşmaktadırlar. Brezilya' da 1989 yılında 4 milyon ton kısa lifli hamur üretilmiş, uzun lifli hamur ihtiyacı içinde 114 bin ton hamur ithal edilmiştir. Uzun lifli hamur ihtiyacını karşılamak için bambu özel olarak ele alınmaktadır. Ülke' de bambu kimyasal kağıt

hamuru üretimi, ülkenin toplam uzun lifli hamur üretiminin % 3.7' si civarında olup, bambular daha çok yüksek mukavemetli hamur üretiminde kullanılmaktadır.

Kağıt hamuru ve kağıt üretiminde, bambu odununun sert, dış yüzeyinin yağlı ve gövdenin silika oranının yüksek olması nedeniyle özel teknikler uygulanmasını gerektirmektedir. Hammadde tedarikinin sürekli olarak sağlanması da diğer bir problem olarak görülmektedir (Hsuing, 1986).

Bambu ormanlarının iyileştirilerek sürekliliğin sağlanması, dünya kağıt üretiminde görülen hammadde darlığı, mekanizasyon ve kağıt hamuru üretim yöntemlerinin gelişmesi bambu kağıt hamuru üretimini gelecek yıllarda önemli ölçüde artıracaktır. Bambunun kullanımındaki bu artışın gerçek nedeni, bir kağıt hamuru hammaddesi olarak kendi doğal yapısındaki oduna olan üstünlükleridir.

Ağaçlar, örneğin çam, bireysel olarak yetiştirilmektedir ve 15-30 yıl içerisinde olgunlaşarak sadece bir kesimle verim elde edilmektedir. Her kesimden sonra tekrar plantasyon yapılmalıdır. Oysa bambu, yetiştirildikten sonra kendi rizomundan hayatı boyunca yüzlerce bambu gövdeleri vermektedir. Çin' de 24 bambu (*P. pupencens*) plantasyonu yapıldıktan sonra 20 sene hasat edilmeden beklenmiş ve 20 yıl sonunda 3200 gövde elde edilmiştir (Clark, 1978).

Bambu 3-6 yıl içerisinde olgunlaşmakta fakat kağıt hamuru üretimi için 1-4 yıl içinde hazır hale gelmektedir. Bununla beraber, bambu ormanı düzenli kesimle 1-4 yılda tamamen tekrar yetiştirilebilmektedir. Bir çam ormanı 30 yılda hasat edildiği halde aynı sürede bir bambu ormanı tür ve kesim planına göre belirlenen diğer faktörlere bağlı olarak 10 veya 20 defa hasat edilmektedir (Baykan, 1999).

Bambu uzaklaştırılması gereken kabuk taşımamaktadır ve yüksek yoğunluğu (0.6 kg/m<sup>3</sup>), pişirme kazanında % 10-20 oranında daha fazla hamur kapasitesine ulaşmasını sağlamaktadır. Bambudan hektar başına, diğer odun türlerine göre 6-7 kat daha fazla kağıt hamuru hammaddesi elde edilmektedir. Bambu liflerinin uzunluğunun genişliğine oranı odun liflerinden daha fazladır. Ayrıca, liflerin mukavemeti yüksek ve esnek olup, rijit ve kırılğan değildir. Bu özelliklerinden dolayı, yüksek kalitede yazı, para ve senet kağıtları üretilebilmektedir. Bambu sülfat hamurları, % 80 pirinç sapı hamuru ile % 20 uzun lifli hamur karışımından üretilen yazı kağıdı kalitesine eş değerdedir. Kağıt üretiminde verim %30 civarındadır ve bu oran pirinç sapı hamuru ile aynı orandadır. Mukavemet ve parlaklık değerleri pirinç samanı hamurundan üretilen kağıda oranla daha yüksektir. Bambu hamurundan çok tabakalı oluklu mukavva üretiminde verim % 45.8, bagas'ta

%50-65 ve yumuşak odunlarda %60-75 civarındadır. Fakat bazı sert ağaç odunlarında verim %45'in altındadır (Farrely, 1984).

#### **2.1.1.6.2. Bambu Hamurlarının Ağartılması**

Bambu hamuru ağartmaya karşı daha dirençlidir. Bunun nedeni; çözeltilinin, hücre lümenlerine, yapraklı ağaç lif traheitlerinde olduğu gibi kolayca penetre olamamasıdır. Bu durum ligninin uzaklaşmasını zorlaştırmaktadır.

Bambu kağıtlarının kalitesi hayli yüksektir. Yüksek yırtılma direncine sahiptir ve bu özellikte yumuşak odun kraft hamurlarıyla karşılaştırılabilir. Bununla beraber çekme ve patlama dirençleri oduna oranla daha düşüktür. Pek çok kullanım yeri için bambu hamurları bagas, odun, paçavra ve atık kağıt hamurlarına karıştırılarak kullanılırlar. Bambu hamurları yazı, baskı, örtü ve değişik amaçlı kağıtların üretiminde kullanıldıkları gibi, aynı zamanda reyon ve selofan üretimi için de kullanılırlar (Liese, 1986).

Ağartma işleminde, Hindistan' da C-E-H-H kademeleri genelde uygulanmaktadır ve büyük bir problemle karşılaşmamaktadır. Klorlama safhasında toplam klorun yaklaşık %45-60'ı harcanmaktadır. İlk hipoklorit kulesinde toplam klorun % 30, ikinci hipoklorit kulesinde ise kalan % 10'u tüketilmektedir. Kappa değeri 18-20 olan hamuru ağartmak için % 10-12, buna karşın 20-28 Kappa değerindeki hamuru ağartmak için ise % 14-16 klor kullanılmaktadır. Düşük Kappa nolu hamurlar için alkali oranı % 2-3, yüksek Kappa değerindeki hamurlar için de alkali oranı % 3-4 civarındadır. Parlaklık değeri % 76-80' e kadar ulaşmaktadır (Bhargava, 1987).

#### **2.1.2. Kavak**

Kavaklar (*Populus L.*), Spermatophyta (tohumlu bitkiler) grubunun, Angiospermae (kapalı tohumlular) alt şubesine bağlı Dicotyledonae (iki çenekliler) sınıfına giren Monochlamydeae alt sınıfının, Salicales takımına ait Salicaceae familyası içinde yer alırlar. Bir cinsli ve iki evcikli olan kavaklar anemogamdır. Çiçek tozları dışı çiçeklere rüzgarla taşınmaktadır (Anonim-6).

Bütün örnekleri boylu ağaç halini alan *Populus* (kavak) cinsinin her iki yarı kürenin ılıman yerlerinde yayılmış olan yüzden fazla türü, bir çok varyetesi ve her gün yenileri elde edilen sayısız melezleri ve klonları vardır (Kayacık, 1963 ve Gökmen, 1973).

Türkiye de kavakçılık çalışmaları 1987' de yapılan Türkiye kavakları envanter çalışmalarında elde edilen verilere göre Türkiye' de;

-339.000 ha alanda ekonomik kavakçılık çalışması,

-185.000 km uzunluktaki akar suların 100.000 km'lik kısmında 100.000 /ha galeri kavakçılığı

- Orman içi ve mülkiyeti devlete ait alanlarda ve küçük alanlar halinde 36.000 /ha olmak üzere 475.000 / ha alanda kavakçılık çalışması yapma imkanının bulunduğu anlaşılmaktadır (Uludağ, 1997).

Halen Türkiye de toplam 26.000 / ha galeri ağaçlanması şeklinde olmak üzere 150.000 / ha sahada kavakçılık çalışması yapıldığı tespit edilmiştir. Her yıl 1000 / ha kamu sektörü ve 9000 / ha da özel sektör tarafından ağaçlandırmak üzere 10.000 / ha alanda yeni kavak fidanları dikilmektedir ve bu çalışmalar için 16-17 milyon fidan üretilmektedir. Ayrıca yukarıda belirtilen 150.00 / ha sahada yıllık ortalama 350.000 m<sup>3</sup> kavak odunu üretilmektedir. Özel sektörün yada kişilerin ürettiği fidanlarda bu rakama eklenirse üretilen kavak fidanlarının sayısı daha da artmaktadır (Şefik, 1995).

Ormanlarımızın hektardaki yıllık artımı 0.9 m<sup>3</sup>'dür. Buna rağmen bazı kavak melezleri iyi yetişme ortamında yılda ve hektarda 25-30 m<sup>3</sup> ürün verebilmektedir. Öte yandan diğer türlerin çoğu 40 ile 100 yıl gibi uzun bir sürede kesime olgun yaşa gelmektedir. Buna karşılık kavaklar 11-13 yıl sonunda kesilmesi ve kesildiğinde hektarda 350-600 m<sup>3</sup> genel odun hacmi elde edilmesi mümkündür (Uludağ, 1997).

Kavak odunu, yüksek büyüme enerjileri, çelikten kolayca yetiştirilebilmeleri gibi nedenlerle diğer türlere göre tercih edilir. Kavaklardan çok kısa idare süreleri (mini rotasyon) sonunda yüksek miktarda biokütle sağlanabilmekte ve bu ürün selüloz, lif-yonga, kimyasal maddeler, enerji ve hayvan yemi üretiminde değerlendirilmektedir (Tunçtanır ve ark, 1992).

### 2.1.2.1. Euramericana Melez Kavakları

*P. deltoides* ve *p. nigra* arasındaki döllenmelerden elde edilmiş olan tüm melez kùltüvarlara *populus x euramericana* (Dode) Guiner ismi verilmiştir. Amerika karakavaklarının 17. Yüzyıl başlarında Avrupa'ya ithal edilmesinden sonra bu gruptaki melezler kendiliğinden meydana gelmeye başlamıştır. Sekawin (1976), euramerican melezlerinin meydana gelişlerini şu şekilde açıklamaktadır (Anonim-7).

İlk euramerican melezi 1750 de Fransada ortaya çıkmıştır. Başlangıçta *populus serotna hartig* veya *Populus canadensis moench* ismini alan bu dişi kùltüvar "serotina"dır. Bu melez ile *P. nigra* arasında yapılan geri çaprazlamalar sonucunda yeni melezler elde edilmiştir. Fransa dan İtalya' ya ithal edilmiş olan bu melezlerden İtalya'da "Kanada Kavakları" olarak bilinen melez grubu ile yakın ilişkisi olduğu bilinmektedir. Jacometti 1929'da "Kanada kavağı" ile bir erkek "Karolin kavağı" arasında yapmış olduğu çaprazlamalar sonucunda İtalya'nın en çok bilinen melezlerinden olan I-214, I-448, I-455 klonlarını ortaya çıkarmıştır (Anonim-7).

'Robusta', 'Eugenei', 'Heidemij', 'Gelrica', 'Virginie de frignicourt', 'Tardif de Champegne' ve 'Blanc du poitou' isimli euramerica klonları 19. yüzyıl sonlarında selekte edilmiş olup ayrıca, 1900 yılı ikinci dünya savaşı arasında sadece Batı Avrupa' da değil bütün Dünya' da kavak kùltürünün gelişmesinde öneme sahip olmuşlardır. İkinci dünya savaşından sonra I-214 melez klonu önce İtalya' da sonra Dünyanın bir çok ülkesinde yüksek uyum yeteneğı ve son derece hızlı büyüme özellikleri sebebiyle geniş ölçüde yetiştirilmeye başlanmıştır (Anonim-7).

### 2.1.2.2. Kavakların Yetiştirme Ortamı İstekleri

Türkiye'nin tüm kıyı ve kıyı ardı bölgelerinde (600-700 m'ye kadar) Orta Andolu'nun Batı ve Güney Doğu Anadolu'nun güney kesimlerinde melez kavakların yetiştirilebileceğini ortaya koymuştur. Orta Andolu'nun doğu yarısı ile Doğu ve Güney Doğu Anadolu'nun kuzey kısımlarında yerli kavakların melezleri için uygundur (Yahyaoğlu, 1997).

Fizyolojik olarak hızlı bir büyüme potansiyeline sahip olan kavakların ekolojik istekleri de oldukça yüksektir. Bu nedenle kavaklar bugün artık bir kùltür ağacı niteliğı

taşımaktadır. Hızlı gelişmelerine paralel olarak yetiştirme ortamı istekleri de fazladır. Diğer orman ağaçlarına göre kısa kabul edilen idare müddeti içerisinde cansız çevrenin iklimik, fizyografik ve pedolojik koşullarından da olumlu veya olumsuz daha çabuk etkilenir. Bu etmenlerin iyi değerlendirilmesi halinde ise yüksek hasılat alınabilen ekonomik kavakçılık gerçekleştirilebilir.

Ilıman iklim bölgesine sahip bölgelerimizde (tüm kıyı ve kıyı ardı bölgelerimiz, Orta Anadolu'nun batısı ve Güneydoğu Anadolu bölgemizin güneyi) euramericana melezlerinin yetiştirilmesi için daha uygundur. Kavaklar, hızlı yetiştirmeleri sebebiyle çok miktarda su tüketirler. Bu gereksinimlerini karşıladıkları kaynaklardan biride yağışlardır. Özellikle vejetasyon mevsimi içerisinde toprakta su açığının başladığı devrelerde düşecek bol yağışların kavak yetiştiriciliği açısından büyük önemi vardır. Kavak yetiştiriciliği için ideal sayılabilecek araziler, vadi tabanı bir akarsu kenarında bulunan, büyüme mevsimlerinde uzun süreli su taşkınlarına uğramayan düzlükler, ova gibi ve düze yakın genel meyile sahip, dalgalı yapı göstermeyen yerler olarak belirtilir (Anonim-6).

Kavak yetiştirilmesi bakımından en uygun topraklar, içerisinde kil miktarı % 35' in altında olan kumlu balçık, balçık veya kumlu killi balçık türünde topraklardır (Anonim-6).

### **2.1.2.3. Kavak Odunun Anatomik Özellikleri**

Kavak odunu yeni kesildiğinde taze halde genellikle açık renklidir. *P. alba* L., *P. tremula* L. ve bunların melezlerinin diri odunları hafif fildişi; *P. nigra* L. Ve euramerican melezlerinin diri odunları ise sarımsı beyazdır (Anonim-7, 1979). Tirek kavak odunu ise kirlili beyaz renkte, yıllık halkalar geniş olup yaz odunu tabakası koyuca, kokusuz, çok hafif ve yumuşaktır (Berkel, 1970 ve Bozkurt, 1971).

Öz odunu, örneğin *P. alba*' da hafif açık tütün rengi, euramerican melezlerinde yeşilimsi kahverengi veya tunç rengi gibi koyu renklerde olmasına karşın, bu renk farklılığı diri odundan öz oduna geçişin açık işareti değildir. Öz odun ile diri odun arasındaki ayrım, *P. alba* ve *P. ciliata*'da sarımsı yapışkan bir salgı ile belirginleşir (Anonim-7, 1979).

Kuruduktan sonra bütün kavaklarda öz odunu rengi uçuklaşır ve euramerican melezlerinde çok soluk yeşilimsi kahverengi ve beyazımsı renge dönüşür. Bazen koyu kahverengi, kırmızımsı veya yeşil-mavi renkli lekeler ve mantar lekeleri görülebilir. Kavak

odunu, özellikle bazı euramerican melezlerinde taze halde hoş a gitmeyen, tiksindirici bir koku yaymasına rağmen, kurduktan sonra bu koku hemen tamamen ortadan kalkar (Anonim-6, 1994).

Kavalar dağınık traheli olup, yıllık halka içerisinde sayıları farklılık göstermektedir. Trahelerin oranı % 26.4, liflerin % 60.9 ve öz ışınlarının %12.7' dir. Trahelerin perforasyon tablası basittir (Atik, 1995).

Kavak odunu genellikle ince veya orta tekstürlü, düzgün lifli bir odundur. Uzunkları ortalama 1 mm civarında olmak üzere nadiren 2 mm olabilir. Lif çapları genellikle 20-40, lümen genişlikleri 10-20, çeper kalınlıkları ise 3-10 mikron arasında değişir (Anonim-6, 1994).

Atik' e göre kavakların lif boyu 1.366 mm, lif çapı 24.479 µm, lümen 17.563 µm olarak tespit edilmiştir (Atik, 1995).

Trahelerin radyal yöndeki çapları, gerek ilkbahar, gerekse yaz odunun teğetsel yöndeki çaplarından daha fazla olmaktadır. Dolayısıyla, trahelerin enine kesitlerdeki görünüşleri, radyal yönde uzun, tek traheler elips, oval grup traheler ise köşeli veya yuvarlak kenarlı olmalıdır (Aytuğ, 1984 ve Bozkurt, 1967).

Kavak odununun tanımını kolaylaştıran çok önemli özelliklerden biri de, öz ışınlarını oluşturan hücrelerin homoselüler bir yapıda olmasıdır (Bozkurt, 1986).

#### **2.1.2.4. Kavak Odunun Fiziksel Özellikleri**

Bir ağacın fiziksel ve mekanik özellikleri ağacın nerede kullanılacağına tespitinde belirleyici olmaktadır. Aşağıdaki Tablo 16 da bazı kavak türlerine ait fiziksel ve mekanik özellikler sunulmuştur.

Tablo 16. Bazı Kavak Türlerinin Fiziksel Özellikleri

Ölçülen Karakteristik	Titrek Kavak (Öner, 1996)	Titrek Kavak (Erten, 1995).	Melez Kavak (Çavuş, 2008)
Hava Kuru Özgül Ağırlık (g/cm <sup>3</sup> )	0.421	0.519	0.332
Tam Kuru Özgül Ağırlık (g/cm <sup>3</sup> )	0.383	0.495	0.305
Hacim Ağırlık Değeri (g/cm <sup>3</sup> )	0.336	-	0.277
Yıllık Halka Genişliği (mm)	-	1.981	-
Yaz Odunu Genişliği (mm)	-	0.685	-
İlkbahar Odunu Genişliği (mm)	-	1.29	-
Radyal Yönde Şişme (%)	4.37	8.29	2.64
Teğet Yönde Şişme (%)	8.28	6.26	6.98
Liflere Paralel Yönde Şişme (%)	0.37	-	-
Radyal Yönde Çekme (%)	3.94	6.36	1.97
Teğet Yönde Çekme (%)	8.05	5.52	6.44
Liflere Paralel Yönde Çekme (%)	0.35	-	-

Kavak odunu günümüzde kibrit, kağıt sanayi dallarının en çok aranan temel hammaddesidir. Ayrıca ormanı olmayan İç ve Doğu Anadolu Bölgemizde yapı işlerinde, mobilya sanayinde iskelet olarak, özellikle kaplama ve kontrplak sanayinde ayrıca protez sanayinde de ıhlamurla birlikte kullanılmaktadır (Anşin ve ark. 1997).

### 2.1.2.5. Kavak Odununun Kimyasal Özellikleri

Melez kavak odununda lignin oranının % 19.40 ile diğer kavak türlerinin çoğundan daha düşük oranlarda olması, tersine selüloz oranının yüksek olması, kolayca ağartılması gibi nedenlerle kağıt üretimine elverişli bir tür olduğu söylenebilir. Euramericana (Melez) kavak ve diğer bazı kavak türü odunlarının kimyasal özellikleri Tablo 17' de verilmiştir.

Tablo 17. Bazı kavak türlerinin kimyasal özelliklerine ait bulgular

Kavak Türü	Holoselüloz	Selüloz	Alfa Selüloz	Lignin	Pentozan	Kül	Alkol-Benzen	%1'lik NaOH	Sıcak Su	Soğuk Su
Melez <sup>1</sup>	% 80.6	%49.2	%42.8	%19.3	%28.9	%0.51	%1.85	%20.04	2.5	1.88
Titrek <sup>2</sup>	%80.3	%49.4	-	%18.1	%17.2	%0.40	%3.8	-	2.8	-
Titrek <sup>3</sup>	-	-	-	%17.40	%26.13	%0.28	%3.53	%19.89	3.44	-
Ak <sup>4</sup>	-	%49.0	-	%23.1	%25.6	%0.2	-	-	-	-
Ak <sup>5</sup>	-	-	%45.55	%23.03	%24.61	%0.49	%4.65	%18.88	4.44	-
Fırat <sup>6</sup>	-	-	-	%25.44	%23.41	%1.75	%2.52	%20.45	3.96	-

Kaynak: 1-Akgül, 2001, 2- Fengel, 1984, 3- Atik, 1995, 4- Fengel, 1984, 5-Öner, 2002, 6-Toplu, 1999.

Kavak ağacı'nın hızlı büyümesi, idare süresinin kısa oluşu, kavak yetiştiriciliğinin günümüzde güncel bir olay haline gelmesine sebep olmuştur. Birçok kuruluşun başlıca çalışma alanıdır (Anşin ve ark. 1997). Bununla beraber, kavak odununun kimyasal ve



morfolojik özellikleri sebebiyle de kağıt hamuru üretimine uygundur ve kullanılmaktadır (Rydholm, 1965).

## 2.2. Metot

### 2.2.1. Kağıt Hamurunun Elde Edilmesinde Uygulanan Metotlar

Kavak Odunları 15-20 mm uzunluğunda, 1.5-2 mm kalınlığında, 20-25 mm genişliğinde kağıt hamuru pişirme işleminde kullanılmak üzere yongalanmıştır. Bambu odunları da 2 mm kalınlığında halka şeklinde kesilerek boğumlarından uzaklaştırılmıştır. Daha sonra bu halka kalınlığı azaltılarak belirli boyutta yongalanmıştır.

Pişirme işlemi 15 litre kapasiteli, elektrikle ısıtılan, 25 kg/cm<sup>2</sup> basınca dayanıklı, dakikada 4 devir yapabilen ve otomatik kontrol tablosu ile sıcaklığı termostatlı olarak kontrol edilebilen laboratuvar tipi döner kazanda yapılmıştır. Pişirme sıcaklığı seyri kumanda tablosundan ayarlandıktan sonra kazan üzerindeki termometre ile de kontrol edilerek  $\pm 2$  °C hassasiyetle çalışmak mümkün olmaktadır. Doldurma ve boşaltma elle yapılmış olup her iki tür için pişirme işlemlerinde tam kuru 1000 gram yonga oranı kullanılmıştır.

Pişirme sonunda kazandan pişen materyal alınıp, 150 mesh'lik elek üzerinde bol su ile siyah çözelti uzaklaşınca kadar yıkanmıştır. Yıkama ile kimyasal maddeler uzaklaştırıldıktan sonra laboratuvar tipi hamur disintegratöründe belli bir konsantrasyonda 10 dakika süreyle açılıp, yarık açıklığı 0.15 mm olan sarsıntılı vakum eleğinde elenerek pişmeyen kısımlar ayrılmıştır.

Elenen kısmın rutubet dağılımı homojen olacak şekilde % 20-25 kuru madde oranına kadar suyu sıkılarak uzaklaştırıp, karıştırdıktan sonra polietilen torbalara alınarak rutubetin dengelenmesi için 24 saat ağzı kapalı şekilde bekletilmiştir. Sonra hamurun rutubeti TAPPI T 210 cm-86 standart metoduna göre belirlenerek elenmiş verim tayini yapılmıştır. Elek üzerinde kalan pişmemiş kısımlar alınıp kurutulduktan sonra tam kuru yonga ağırlığına oranlanarak elek artığı oranı tayin edilmiştir.

### 2.2.2. Bambu ve Kavak Odunlarına En Uygun Kraft Pişirme Koşullarını Belirlemede Uygulanan Deney Planı

Uygulanacak ağartma işleminden önce, uygulamada kullanılacak hamur için en uygun kraft pişirme yöntemini belirlemek üzere çeşitli pişirme işlemleri uygulanmıştır. Referans olarak seçilen pişirme şartları bambu için Şahin'in 2006 yılında yaptığı yüksek lisans tezi referans olarak seçilmiştir (Şahin, 2006). Kavak için ise Deniz'in 2009 yılında yapmış olduğu kavak pişirmeleri referans olarak kullanılmıştır (Deniz ve ark, 2009).

Uygulama şartları her deneme türü için aşağıdaki şekildedir

Tablo 18. Bambu ve kavak yongalarından kraft yöntemiyle kağıt hamuru elde edilmesinde uygulanan deney planı

Pişirme No	Örnek	Aktif Alkali (%)	Süre (Dak)	Sülfidite (%)	AQ (%)	NaBH <sub>4</sub> (%)	Sıcaklık (°C)	Çöz/Sap Oranı
1	<b>BAMBU</b>	12	60	25	-	-	165	4/1
2			90	25	-	-	165	4/1
3			120	25	-	-	165	4/1
4			150	25	-	-	165	4/1
5		14	60	25	-	-	165	4/1
6			90	25	-	-	165	4/1
7			120	25	-	-	165	4/1
8			150	25	-	-	165	4/1
9		16	60	25	-	-	165	4/1
10			90	25	-	-	165	4/1
11			120	25	-	-	165	4/1
12			150	25	-	-	165	4/1
13		18	60	25	-	-	165	4/1
14			90	25	-	-	165	4/1
15			120	25	-	-	165	4/1
16			150	25	-	-	165	4/1
10.1		16	90	25	-	0.3	165	4/1
10.2					0.1	-	165	4/1
11.1		16	120	25	-	0.3	165	4/1
11.2					0.1	-	165	4/1
14.1	18	90	25	-	0.3	165	4/1	
14.2				0.1	-	165	4/1	
15.1	18	120	25	-	0.3	165	4/1	
15.2				0.1	-	165	4/1	
1	<b>KAVAK</b>	16	150	26	-	-	170	5/1
2		18	130	28	-	-	150	5/1
3		18	130	28	-	0.3	150	5/1
4		18	130	28	0.1	0.3	150	5/1

### 2.2.3. Bambu ve Kavak Odunlarından Elde Edilmiş Kraft Hamurlarına En Uygun Oksijen Delignifikasyonunun Belirlenmesi

Bambu ve kavak odunlarından elde edilen kraft hamrunun ağartılmasında, ilk kademe olarak kullanılacak olan oksijen delignifikasyonu için en uygun oksijen basıncının belirlenebilmesi amacıyla diğer koşullar sabit kalacak şekilde, yalnızca oksijen basıncı 3 bar, 5 bar, 7 bar olacak şekilde değiştirilerek oksijen delignifikasyonu işlemi gerçekleştirilmiştir. Her bir deneyde 150 gr tam kuru hamurla çalışılmıştır.

Oksijen delignifikasyonu ile ilgili uygulama şartları her iki tür içinde aşağıdaki şekilde gerçekleştirilmiştir.

Oksijen Basıncı	: 3 bar, 5 bar, 7 bar
NaOH Oranı	: % 3
Sıcaklık	: 100 °C
Uygulama Süresi	: 60 dak.
Hamur Konsantrasyonu	: % 12
MgSO <sub>4</sub>	: % 0.5

### 2.2.4. Çok Kademeli Ağartma Dizilerinin Uygulanması

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

1. Oksijen Ağartması (O)
2. Çelat Yıkaması (Q)
3. Sodyum Perborat Tetrahidrat Ağartması (SPBTH).

Söz konusu ağartma kademelerinin uygulanışına ait bilgiler aşağıda verilmiştir.

#### Oksijen Delignifikasyon Kademesi

Oksijen Basıncı	: 5 bar
Sıcaklık	: 100 °C
Süre	: 60 dak.
Hamur Konsantrasyonu	: % 12
Alkali Miktarı	: % 3
MgSO <sub>4</sub> Oranı	: % 0.5

**Çelat Yıkaması (Q)**

EDTA	:	% 0.3
Sıcaklık	:	80 °C
Süre	:	60 dak.
Hamur Konsantrasyonu	:	% 12
pH	:	5-7 Arası

**Sodyum Perborat Tetrahidrat Kademesi (SPBTH)**

Sodyum Perborat Tetrahidrat	:	<u>% 2</u>	<u>%4</u>	<u>% 6</u>
EDTA	:	% 0.5	% 0.5	% 0.5
MgSO <sub>4</sub>	:	% 0.5	% 0.5	% 0.5
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	:	% 3	% 3	% 3
Hamur Konsantrasyonu	:	%12	%12	%12
Süre (dak.)	:	60,70,80	60,70,80	60,70,80
Sıcaklık	:	70 °C	70 °C	70 °C

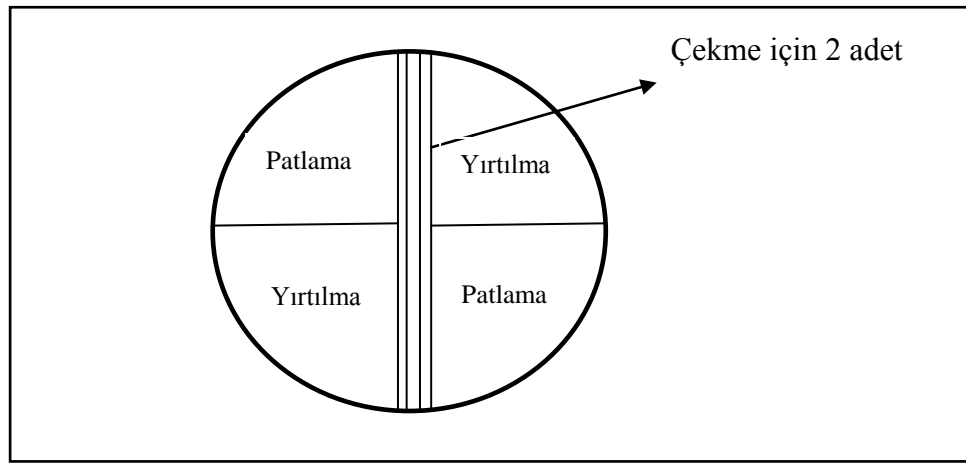
**2.2.5. Ağartılmış Bambu ve Kavak Hamurlarının Çeşitli Kademelerde Dövülmesi ve Test Kağıtlarının Yapılması**

Örneklere yukarıda daha önceden bahsettiğimiz koşullarda ağartma kademeleri uygulandıktan sonra, her bir ağartma koşulu için TAPPI'nin T 248 sp-00 standardına uygun olarak, dakikada 1460 devir yapan laboratuvar tipi PFI' da 25 tam kuru hamur örneği üzerinden dövme işlemi gerçekleştirilmiştir. Hamurdaki rutubet de hesap edilerek toplam 300 ml su eklenerek dövme işlemi gerçekleştirilmiştir. Kontrol ve her ağartma kademeleri sırasıyla 50 ±5 ile 60 ±5 serbestlik derecelerine kadar dövülmüş, yeterli miktarda hamur alındıktan sonra SCAN-C 20:65 standardına göre Schopper-Riegler test aletinde serbestlik dereceleri belirlenmiştir.

### 2.2.6. Deneme Kağıtlarının Oluşturulmasında Uygulanan Metotlar ve Deneme Kağıtlarının Fiziksel Testlere Hazırlanması

Hamurlar PFI'da  $50 \pm 5$  ile  $60 \pm 5$  serbestlik derecesinde dövme işlemine uğratıldıktan sonra Regmed marka Rapid Köthen laboratuvar tipi kağıt makinesinde  $70 \pm 5$  g/m<sup>2</sup> ağırlığında kağıtlar yapılmıştır.

Elde edilen kağıtlar TAPPI T 402 sp-88 standardına göre sıcaklığı  $23 \pm 1$  °C ve bağıl nemi  $50 \pm 1$  olan klima odasında 12 saat kondisyonladıktan sonra safiha olarak optik özelliklerine bakılmıştır. Daha sonra da aşağıda Şekil 23 ' de gösterildiği gibi kesilerek fiziksel özelliklerine bakılmak üzere test kağıtları hazırlanmıştır.



Şekil 23. Deneme Kağıtlarının Fiziksel Testlere Hazırlanmasında Oluşturulan Kesim Şablonu

### 2.2.7. Deneme Kağıtlarına Uygulanan Fiziksel ve Mekanik Testler

Yapılan deneme kağıtları TAPPI T 402 sp-98 standardına göre  $23 \pm 3$ °C ve bağıl nemi %  $50 \pm 3$  olarak ayarlanmış kondisyonlama odasında 12 saat süreyle bekletildikten sonra aşağıdaki testlere tabi tutulmuştur:

- TAPPI T 410 om-98 standardına göre gramaj (m<sup>2</sup> ağırlık),
- TAPPI T 411 om-97 standardına göre kalınlık,
- TAPPI T 412 om-94 standardına göre rutubet,
- TAPPI T 404 cm-92 standardına göre Frank aletinde 100 mm uzunlukta ve 15 mm genişliğinde hazırlanan kağıt şeritler üzerinde kg cinsinden çekme direnci belirlenerek,

$$Kopma\ uzunlu\u011fu = \frac{1000 \times Kopma\ Direnci}{Gramaj \times 15} \quad (7)$$

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

$$\text{Patlama indisi} = \frac{1000 \times \text{Patlama Direnci} \times 0,0980665}{\text{Gramaj}} \quad (8)$$

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

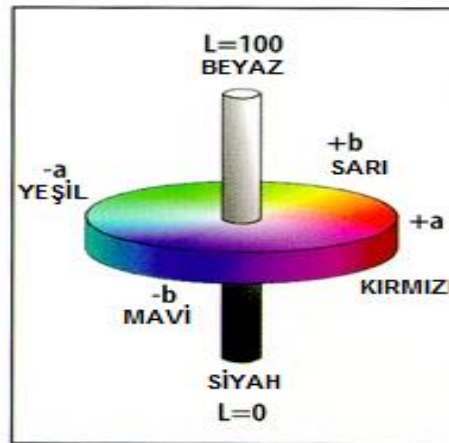
- TAPPI T 414 om-98 standardına göre Elmendorf aletinde 4 kat kağıt üzerinde gram cinsinden yırtılma direnci belirlenerek,

$$\text{Yırtılma indisi} = \frac{\text{Yırtılma Direnci} \times 16 \times 0,0980665}{\text{Gramaj} \times 4} \quad (9)$$

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

### 2.2.8. Deneme Kağıtlarına Uygulanan Optik Testler

Standart yöntemlere göre elde edilen kâğıtların optik özelliklerinin tespitinde Elrepho-3300 model spektroskopik alet kullanılmıştır. Kâğıtların parlaklık ölçümleri ISO/DIS 2470 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Beyazlık ölçümleri ise ISO/DIS 11476 standart yöntemine göre tespit edilmiştir. Elde edilen deneme kâğıtlarının opaklık değerleri ise ISO/ DIS 2470 difüz reflektans metoduna göre belirlenmiştir. Renk ölçümleri ISO/CD 5631 standardına uygun olarak yapılmıştır. Renk değerlendirmeleri CIE (Commission International de l'Eclairage) tarafından 1971 yılında kağıt endüstrisi için önerilen sistemle  $L^*$ ,  $a^*$  ve  $b^*$  CIELAB koordinatlarının hesaplanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Renk koordinatları Şekil 24'de gösterilmiştir.



Şekil 24. Renk koordinatları

### 2.2.9. Kappa Numarası Tayini

Kraft hamurunun ağartılması kademeleri arasında, delignifikasyonun kontrolü ve ağartma reaktiflerinin hesaplanması için kapa numarası belirlenmiştir. Kappa numarası 1 g tam kuru hamurun, belirli koşullar altında tükettiği 0.1 N  $\text{KMnO}_4$  çözeltisinin mililitre cinsinden ölçüsüdür.

Kappa numarası, hamur üretim yöntemi ve kullanılan hammaddeye bağlı olarak belirlenmiş 0,15 faktörünün çarpılması sonucu elde edilen değer % olarak hamurda kalan Klason lignini vermektedir. Bu nedenle kapa numarası, ağartma da kullanılacak reaktiflerin miktarının hesaplanmasında ve ligninden arındırılmış hamur veriminin bulunmasında yararlanılan kullanışlı bir değerdir.

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

### 2.2.10 Viskozite Tayini

Selülozun polimerizasyon derecesi (DP) ile ilişkili olan viskozite değeri dolaylı olarak hamurun direnç özelliklerini de etkileyen önemli bir faktördür. Kağıt hamurunun viskozitesi, ağartma öncesinde ve her bir ağartma kademesi sonrasında ayrı ayrı belirlenerek ağartmada kullanılan reaktiflerin hamur üzerinde yaptığı bozunma etkisini tayin edilmiştir.

Hamur Viskozite tayini SCAN-C 15:62 standardına uygun olarak yapılmış olup hamur, 0,5 M bakiretilendiamin (CED) çözeltisinde çözündürüldükten sonra pipet tipi viskozimetre kullanılarak bağıl viskozitesi bulunmuş, daha sonra bu değer Martin'in formülüne göre düzenlenen tablodan  $\text{cm}^3/\text{g}$  olarak gerçek viskoziteye dönüştürülmüştür. Hesaplanan viskozite ile hamurun polimerizasyon derecesi arasında aşağıdaki gibi bir ilişki vardır:

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

Burada, DP: Selülozun ortalama polimerleşme derecesi,  $\eta$ : SCAN viskozitesi'dir. Viskozite tayini her hamur örneği için iki kez tekrarlanmış olup sonuçlar ortalama olarak verilmiştir.

### **3. BULGULAR**

Çalışma kapsamında bambu (*Phyllostachys bambusoides*) ve kavak (*P.euramericana*) odunları kullanılmak çeşitli pişirme şartları uygulanmış, daha sonra da optimum pişirme şartları belirlenerek kağıt hamurları elde edilmiştir. Elde edilen bu kağıt hamurları birinci basamak oksijen delignifikasyonuna uğratılmıştır. Bunun sonucunda elde edilen kağıtlara  $50\pm 5$  SR° dövme uygulanarak, oksijen delignifikasyonundaki oksijen basıncının kağıdın fiziksel, optik ve kimyasal özellikleri üzerinde ne gibi bir değişiklik yaptığı tespit edilmiştir. Bu çerçevede en uygun delignifikasyon koşulları belirlenerek, bir sonraki sodyum perborat tetrahidrat için ara bir çelatlama basamağı uygulanmıştır. Hemen akabinde sodyum perborat tetrahidrat ağartması yapılmıştır. Sodyum perborat tetrahidratın uygulama miktarı ve değişken olarak alınarak, bu değişkenlerin kağıdın fiziksel, optik ve mekanik özellikleri üzerinde yapmış olduğu değişiklikler tespit edilmiştir.

#### **3.1. En Uygun Pişirme Koşullarının Belirlenmesine Ait Bulgular**

##### **3.1.1. Bambu ve Kavak Materyali İçin En Uygun Pişirme Metodunun Belirlenmesine Ait Bulgular**

Kağıt hamuru eldesinde kullanılan bambu ve kavak odun yongalarına pişirme şartları yüksek verim ve düşük lignin miktarı hedeflenerek yapılmıştır. Çalışma sırasında pişirme işlemi için aktif alkali oranı, her iki tür için yüksek oranda seçilerek pişirme işlemi gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. Ancak ortama AQ ve NaBH<sub>4</sub> ilave etmeden elde edilen hamurlarda verimi düşük çıkmıştır. Ayrıca ortamda AQ ilave etmeden gerçekleştirilen pişirmelerin kapa numaraları diğer pişirmelere göre yüksek çıkmıştır.

Yapılan denemeler sonucunda bambu ve kavak hamurları ile ilgili pişirme koşullarının belirlenmesi önceki çalışmalar göz önüne alınarak karar verilmiştir (Deniz, 2009; Şahin, 2006; Vu ve ark., 2003). Tablo 19' da bambu ve kavak odun yongalarından kraft yöntemi ile elde edilen kağıt hamurlarının verim ve kimyasal özelliklerine ait değerler verilmiştir.



Tablo 19. Bambu ve Kavak Odun Yongalarından Kraft Yöntemi İle Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Verim ve Kimyasal Özellikleri

Piştirme No	Aktif Alkali %	Süre Dak.	Elenmiş Verim %	Elek Artığı %	Toplam Verim	Kappa No	Viskozite			
1	12	60	47,10	8,50	55,6	49,1	1370			
2		90	47,50	6,10	53,6	47,3	1350			
3		120	47,20	6,01	53,2	45,7	1275			
4		150	46,30	5,75	52,1	44,5	1251			
5	14	60	49,93	5,3	55,2	43,5	1315			
6		90	48,70	4,40	53,10	40,5	1265			
7		120	47,06	3,35	50,38	37,3	1210			
8		150	45,70	2,00	47,70	35,3	1185			
9	16	60	47,13	1,77	48,90	28,1	1290			
10		90	46,71	1,50	48,21	26,3	1226			
11		120	45,10	1,00	46,10	25,4	1204			
12		150	44,71	0,75	45,46	21,3	1170			
13	18	60	45,33	0,52	45,85	21,01	1250			
14		90	44,4	0,31	44,07	20,03	1164			
15		120	43,0	0,15	43,15	19,08	1153			
16		150	42,30	0,10	42,40	19,05	1170			
<b>Modifiye Pişirmeler</b>										
10.1	0,3 NaBH <sub>4</sub>	90	47,2	0,87	48,1	25,07	1230			
10.2	0,1 AQ	90	48,1	0,53	48,6	24,08	1210			
11.1	0,3 NaBH <sub>4</sub>	120	45,6	0,43	46,0	24,03	1230			
11.2	0,1 AQ	120	47,3	0,15	47,50	24,1	1215			
14.1	0,3 NaBH <sub>4</sub>	90	45,1	0,30	45,40	19,71	1235			
14.2	0,1 AQ	90	45,8	0,25	46,05	20,03	1164			
15.1	0,3 NaBH <sub>4</sub>	120	43,7	0,10	43,8	18,57	1125			
15.2	0,1 AQ	120	44,1	0,30	44,4	18,35	1121			
<b>Kavak Pişirmeleri</b>										
	Aktif Alkali	Sülfidite	Süre	AQ (%)	NaBH <sub>4</sub> (%)	Elenmiş Verim %	Elek Artığı (%)	Toplam Verim	Kappa No	Viskozite
1	16	26	150	-	-	44,67	0	44,67	13,30	655
2	18	28	130	-	-	56,10	2,06	58,16	34,32	1249
3	18	28	130	-	0,3	58,80	1,64	59,44	32,52	1217
4	18	28	130	0,1	0,3	59,56	0,21	59,77	22,40	1168

Bambu için; Sıcaklık : 165 °C, Sülfidite: % 25, Çözelti/ Sap : 4/1

Kavak için; Çözelti/ Sap : 5/1

### 3.2. En Uygun Oksijen Delignifikasyonunun Belirlenmesine Ait Bulgular

#### 3.2.1. Oksijen Basıncının Bambu ve Kavak Hamurlarından Elde Edilen Kağıtların, Fiziksel, Optik ve Kimyasal Özellikleri Üzerine Etkisi

Bambu ve kavak odunları kullanılmak suretiyle yukarıdaki pişirme koşullarının en optimumu ile yongalar pişirildikten sonra elde edilen kağıt hamurlarından ilk ağartma kademesi olan oksijen delignifikasyonu için optimizasyon çalışması yapılmıştır.

Yapılan denemeler sonucunda oksijen basıncı 3 bar, 5 bar ve 7 bar alınarak oksijen delignifikasyonundaki değişken parametre olarak belirlenmiştir. Oksijen delignifikasyonu sırasında NaOH: % 3, MgSO<sub>4</sub>: % 0.5, süre: 60 dak., sıcaklık 100 °C ve hamur konsantrasyonu: % 12 olarak sabit alınmıştır.

Oksijen delignifikasyonuna uğratılmış kağıt hamurlarından üretilmiş kağıt sayfalarına, oksijen basıncındaki değişimin direnç, optik ve kimyasal özelliklerine olan etkisinin belirlenmesi yine bu çalışma kapsamında değerlendirilmiştir. Elde edilen deneme kağıtlarına uygulanan testler sonucunda Tablo 20’ de kağıt hamurunun kimyasal özellikleri ile ilgili değerler, Tablo 21’de çekme, patlama ve yırtılma direnci değerleri, Tablo 22’de optik özelliklerine ait değerler verilmiştir. Tablo 20, 21 ve 22 içerisinde hem bambu hem de kavak odunundan elde edilen kağıt hamurlarından üretilen test kağıtlarına ait değerleri görmek mümkündür.

Tablo 20. Kavak ve bambu odunlarından elde edilen kağıt hamurlarına uygulanan oksijen basıncı oranının kağıdın kimyasal özellikleri üzerine etkisi

Tür	Oksijen Basıncı	Kappa Numarası	Viskozite (cm <sup>3</sup> /g)	Tür	Kappa Numarası	Viskozite (cm <sup>3</sup> /g)
Bambu	Kontrol	20.01	1175	Kavak	29.14	1188
	3 Bar	7.08	889		14.30	1043
	5 Bar	6.71	882		11.36	838
	7 Bar	6.25	750		11.08	809

**Not:** Tüm denemelerde NaOH:%3, MgSO<sub>4</sub>:% 0.5, Süre: 60 dk., Sıcaklık:100 °C ve Konsantrasyon: % 12 olarak sabit alınmıştır.

Tablo 21. Kavak ve bambu odunlarından elde edilen kağıt hamurlarına uygulanan oksijen basıncı oranının kağıdın direnç özellikleri üzerine etkisine ait bulgular (50±5 SR°).

TÜR	BAMBU						TÜR	KAVAK					
Oksijen Basıncı (Bar)	ÇEKME İNDİSİ (Nm.g <sup>1</sup> )		PATLAMA İNDİSİ (kPa.m <sup>2</sup> .g <sup>1</sup> )		YIRTIK İNDİSİ (mN.m <sup>2</sup> .g <sup>1</sup> )		Oksijen Basıncı (Bar)	ÇEKME İNDİSİ (Nm.g <sup>1</sup> )		PATLAMA İNDİSİ (kPa.m <sup>2</sup> .g <sup>1</sup> )		YIRTIK İNDİSİ (mN.m <sup>2</sup> .g <sup>1</sup> )	
	ORT	SS	ORT	SS	ORT	SS		ORT	SS	ORT	SS	ORT	SS
Kontrol	39.04	1.23	2.41	1.12	7.93	1.21	Kontrol	36.31	5.03	1.96	0.26	3.82	0.28
3	50.72	2.27	3.59	0.19	9.32	0.22	3	53.80	2.26	3.35	0.19	4.96	0.16
5	46.34	2.00	3.17	0.26	8,85	0.46	5	42.89	7.98	2.82	0.27	4.72	0.45
7	41.13	2.00	2.86	0.35	8,53	0.28	7	42.04	6.80	2.76	0.28	4.15	0.34

Tablo 22. Kavak ve bambu odunlarından elde edilen kağıt hamurlarına uygulanan oksijen basıncı oranının kağıdın optik özellikleri üzerine etkisine ait bulgular (50±5 SR°)

TÜR	BAMBU								TÜR	KAVAK							
Oksijen Basıncı (Bar)	ISO Beyazlık (%)	ISO Parlaklık (%)	Sarılık (E 313)	ISO Opaklık (%)	L*	a*	b*	Oksijen Basıncı (Bar)	ISO Beyazlık (%)	ISO Parlaklık (%)	Sarılık (E 313)	ISO Opaklık (%)	L*	a*	b*		
Kontrol	39.06	26.91	45.76	97.33	68.79	5.29	18.07	Kontrol	45.92	35.49	33.52	97.83	73.55	3.89	13.56		
3	60.22	43.59	37.91	88.38	81.96	1.81	18.53	3	61.95	48.56	29.77	91.16	82.59	1.29	14.37		
5	67.02	53.29	27.41	83.38	85.51	0.09	14.02	5	71.31	61.10	19.26	87.63	87.64	-0.03	9.84		
7	67.62	53.82	27.27	83.90	85.82	0.03	14.01	7	72.86	63.04	17.81	87.56	88.28	-0.05	9.13		

### **3.3. Sodyum Perborat Tetrahidrat Miktarının ve Uygulama Süresinin Değişimine Ait Bulgular**

#### **3.3.1. Sodyum Perborat Tetrahidrat Miktarındaki ve Uygulama Süresindeki Değişimin Bambu ve Kavak Hamurlarından Elde Edilen Kağıtların Fiziksel, Optik ve Kimyasal Özellikleri Üzerine Etkisine Ait Bulgular**

Çalışma sırasında farklı basınç parametrelerinde oksijen delignifikasyonuna uğratılmış bambu ve kavak hamurları, fiziksel, optik ve ekonomik özellikleri bakımından en uygun olan koşullar tespit edilerek bu koşullar ilk kademe oksijen ağartması olarak belirlenmiştir. Geri kalan bambu ve kavak odunlarından elde edilen hamurlar da belirlenen koşullarda oksijen ağartmasına uğratılmıştır.

İlk kademe oksijen ağartmasına uğratılan hamurlara ikinci kademe olarak bir çelat yıkaması yapılmıştır. Yapılan denemeler sonucunda hamura ön bir çelatlama işlemi yapılması, ortamdaki ağartma etkinliğini düşüren metal iyonlarını etkisiz hale getirerek, ağartma etkinliğini artırmaktadır (Gullichsen, 1999). Ayrıca çelatlama ajanı ile oluşan metal kompleksinden sonra, bu kompleks belli bir mesafeye kadar lignini ayrıştırır. Bu sebeple de ağartma kademesi olarak kabul edilebilir (Lindhahl, 1981). Çelatlama koşulları; % 0.3 EDTA, 80 °C’de, % 12 hamur konsantrasyonu ve pH: 5-7 arası olarak belirlenmiştir. Her iki tür hamura da yukarıdaki koşullarda çelat yıkaması yapılmıştır. Bununla birlikte çelatlama koşullarının belirlenmesinde önceki çalışmalar göz önüne alınarak karar verilmiştir (Gullichsen, 1999).

İkinci kademe çelat ağartmasına uğratılmış hamurlara, son kademe olarak sodyum perborat tetrahidrat ağartması uygulanmıştır. Bu ağartma basamağında her iki deneme materyali içinde sodyum perborat tetrahidrat (SPBTH) miktarı ile sodyum perborat tetrahidrat’ ın uygulama süresi değişken parametreler olarak belirlenmiştir. Buna göre bu değişkenlerin öncede iki kademe ağartma işlemine uğratılmış bambu ve kavak hamurlarından elde edilen kağıt safihalarının kimyasal, mekanik ve optik özellikleri üzerine ne gibi bir etki yaptığı incelenmiştir. Elde edilen deneme kağıtlarına uygulanan testler sonucunda Tablo 23’ de kağıt hamurunun kimyasal özellikleri ve ağartma verimi ile ilgili değerler, Tablo 24’de çekme, patlama ve yırtılma direnci değerleri, tablo 25’de optik özelliklerine ait değerler verilmiştir. Tablo 23, 24 ve 25 içerisinde hem bambu hem de kavak odunundan elde edilen kağıt hamurlarından üretilen test kağıtlarına ait değerleri görmek mümkündür.

Tablo 23. Kavak ve bambu odunlarından elde edilen kağıt hamurlarına uygulanan sodyum perborat tetrahidrat miktarının ve uygulama zamanındaki değişimin kağıdın kimyasal ve verim özellikleri üzerine etkisine ait bulgular (50±5 SR°).

Tür	R Oranı (%)	Ağartma No	Süre (dk)	Kappa No	Viskozite (cm <sup>3</sup> /g)	Ağartma Verimi (%)	Tür	R Oranı (%)	Ağartma No	Süre (dk)	Kappa No	Viskozite (cm <sup>3</sup> /g)	Ağartma Verimi (%)
BAMBU	% 2	1A	60	4.96	836.40	98.63	KAVAK	% 2	4A	60	8.10	827.31	96.32
		1B	70	4.80	827.17	98.57			4B	70	8.08	820.25	96.26
		1C	80	4.55	822.59	98.06			4C	80	7.98	813.47	96.19
	% 4	2A	60	4.40	831.19	97.85		% 4	5A	60	7.82	822.69	96.13
		2B	70	4.38	817.55	97.29			5B	70	7.78	811.06	95.81
		2C	80	4.35	800.51	97.20			5C	80	7.35	807.43	95.61
	% 6	3A	60	4.04	810.27	96.23		% 6	6A	60	7.12	806.93	94.96
		3B	70	3.72	796.44	96.21			6B	70	6.98	783.55	94.57
		3C	80	2.26	749.90	96.06			6C	80	6.70	777.23	94.52

Tablo 24. Kavak ve bambu odunlarından elde edilen kağıt hamurlarına uygulanan sodyum perborat tetrahidrat miktarının ve uygulama süresindeki değişimin kağıdın direnç özellikleri üzerine etkisine ait bulgular (50±5 SR°)

BAMBU									KAVAK								
R Oranı (%)	Ağrt No	Süre (dk)	Çekme İndisi (Nm.g)		Patlama İndisi (kPa.m <sup>2</sup> .g)		Yırtılma İndisi (mN.m <sup>2</sup> .g)		R Oranı (%)	Ağrt. No	Süre (dk)	Çekme İndisi (Nm.g)		Patlama İndisi (kPa.m <sup>2</sup> .g)		Yırtılma İndisi (mN.m <sup>2</sup> .g)	
			ORT	SS	ORT	SS	ORT	SS				ORT	SS	ORT	SS	ORT	SS
% 2	1A	60	42.44	1.87	2.95	0.16	9.39	0.41	% 2	4A	60	53.59	2.64	3.83	0.25	3.71	0.85
	1B	70	53.45	3.24	4.00	0.20	9.47	0.92		4B	70	58.17	3.18	3.89	0.44	4.11	0.63
	1C	80	54.12	3.16	4.19	0.51	9.59	1.30		4C	80	58.27	1.91	3.94	0.86	4.33	0.72
% 4	2A	60	51.51	1.80	3.83	0.17	10.78	1.28	% 4	5A	60	53.80	2.28	3.52	0.19	4.87	0.64
	2B	70	53.96	1.95	4.12	0.22	10.81	0.46		5B	70	58.71	4.27	3.55	0.36	4.96	0.23
	2C	80	57.83	2.64	4.51	0.31	10.99	0.09		5C	80	59.12	2.59	3.60	0.78	5.03	0.01
% 6	3A	60	51.01	5.12	3.75	0.47	7.99	0.60	% 6	6A	60	44.81	4.51	2.67	0.21	4.91	0.24
	3B	70	51.50	3.87	4.05	0.24	8.08	0.46		6B	70	46.56	3.15	3.34	0.34	5.09	0.67
	3C	80	52.95	2.94	4.10	0.22	8.17	0.28		6C	80	50.98	4.77	3.36	0.32	5.37	0.76

Tablo 25. Kavak ve bambu odunlarından elde edilen kağıt hamurlarına uygulanan sodyum perborat tetrahidrat miktarının ve uygulama zamanındaki değişimin kağıdın optik özellikleri üzerine etkisine ait bulgular (50±5 SR°).

BAMBU										KAVAK									
R Oranı (%)	A.N	Süre (dk)	ISO Beyazlık (%)	ISO Parlaklık (%)	Sarılık (E 313)	ISO Opaklık (%)	L*	a*	b*	R Oranı (%)	A.N	Süre (dk)	ISO Beyazlık (%)	ISO Parlaklık (%)	Sarılık (E 313)	ISO Opaklık (%)	L*	a*	b*
%2	1A	60	71.53	60.02	21.62	83.34	87.76	-0.64	11.42	% 2	4A	60	75.94	66.63	13.09	81.83	88.93	-0.69	6.94
	1B	70	73.25	60.75	21.17	82.39	88.32	-0.84	11.32		4B	70	75.99	67.42	12.21	80.53	89.05	-0.73	6.50
	1C	80	73.74	61.11	20.99	81.83	88.48	-0.85	11.26		4C	80	76.31	69.10	11.90	80.29	89.17	-0.74	6.34
%4	2A	60	74.22	61.38	20.04	81.29	88.34	-0.92	10.74	% 4	5A	60	76.15	70.09	10.94	81.22	89.50	-0.75	6.49
	2B	70	74.48	64.16	19.85	80.77	89.03	-1.15	10.69		5B	70	77.15	71.54	10.62	79.92	89.59	-0.78	5.71
	2C	80	74.77	64.70	19.45	79.64	89.15	-1.15	10.50		5C	80	77.49	71.57	10.17	79.77	89.99	-0.82	5.47
%6	3A	60	75.31	65.30	17.79	79.42	89.25	-1.18	9.67	% 6	6A	60	77.73	72.67	9.31	79.67	89.55	-0.97	5.04
	3B	70	75.46	65.71	17.63	79.35	89.67	-1.22	9.57		6B	70	77.80	72.81	9.20	79.26	89.93	-1.56	4.86
	3C	80	75.63	65.80	17.47	79.31	89.94	-1.23	9.46		6C	80	78.45	73.08	9.02	77.60	90.13	-1.74	4.72

## 4. İRDELEME VE DEĞERLENDİRME

### 4.1. Bambu ve Kavak Odunlarının Kraft Pişirme Sonuçlarının İrdelenmesi

Bambu ve kavak odunları kullanılarak çeşitli koşullarda gerçekleştirilen pişirmeler sonucunda elde edilen kağıt hamurlarının özellikleri Tablo 19’ da verilmiştir.

Sadece koşullar dikkate alınarak Tablo 19 incelendiğinde en yüksek kağıt hamuru verimi bambu için 1 numaralı pişirmede kavak için de 4 numaralı pişirmeden elde edildiği görülmüştür. Genel olarak bakıldığında  $\text{NaBH}_4$  ve AQ ilavesiyle verimin arttığı görülmüştür. Ancak kavak pişirmesinde AQ’un  $\text{NaBH}_4$  ‘ e oranla verimi çok daha iyi koruduğu gözlemlenmiştir. Diğer bir hususta  $\text{NaBH}_4$  ilave edildikçe her iki tür için elek artışı miktarında bir artış meydana gelmesidir.

Gümüşkaya ve arkadaşları (2010) tarafından yapılan çalışmada ladin ve çam odunu kullanılarak ASA, ASAE ve ASAB yöntemleriyle elde edilen kağıt hamurlarında  $\text{NaBH}_4$  ilaveli pişirmelerde,  $\text{NaBH}_4$  oranı artıkça elek artışı miktarında artış meydana geldiğini raporlamışlardır (Gümüşkaya ve ark, 2010).

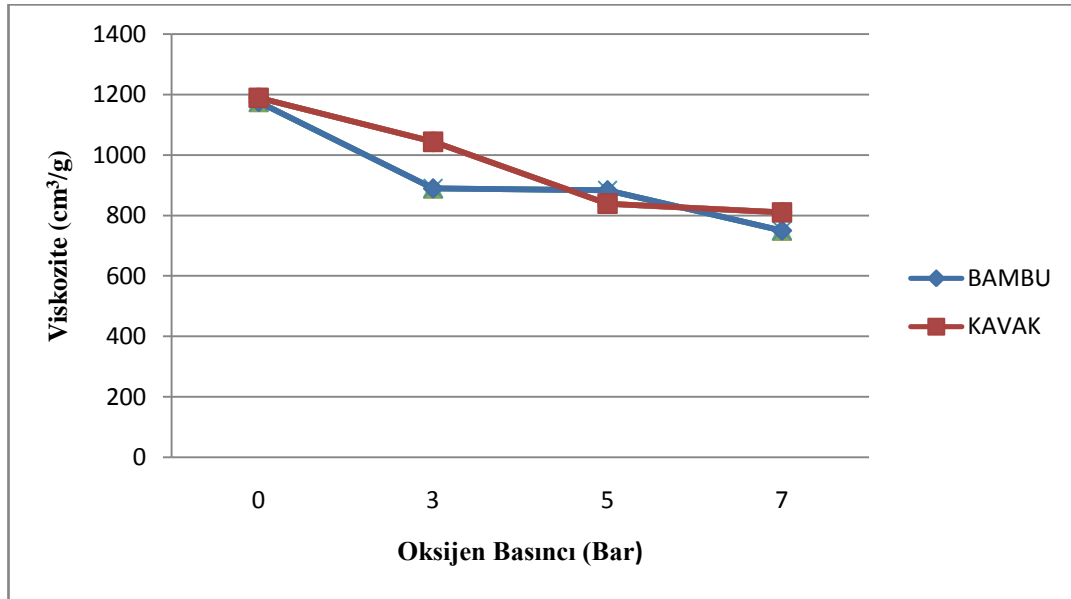
Yapılan bir başka çalışmada ise kızılçam odunundan kraft yöntemiyle kağıt hamuru üretimi sırasında ortama AQ ve Sodyum borhidrür ilavesinin verim değeri üzerinde (%1.2-2.6) olumlu etkileri olduğu belirlenmiştir (Çöpür ve ark., 2008).

Benzer bir çalışmada ise lignin degradasyonu yapan *Ceriporiopsis subvermispota* mantarı ile ön işleme tabi tutulan kızılçam yongalarının AQ ve Sodyum borhidrür ilaveli kraft yöntemiyle pişirilmesi sonucunda kontrol (biyokraft pişirmesi) örneğine göre verim değeri artışının % 2.6-3.5 olduğu tespit edilmiştir (Çöpür ve ark., 2007).

Kağıt hamuru eldesinde kullanılan bambu ve kavak odun yongalarına pişirme şartları yüksek verim, düşük lignin miktarı ve ekonomiklik hedeflenerek yapılmıştır. Bu çerçeveden bakıldığında bu şartları bambu için 10.2 numaralı pişirmenin sağladığı görülmüştür. Ağartma işlemi de yine 10.2 numaralı pişirmeden elde edilen hamurlara uygulanmıştır. Kavak içinde 3 numaralı pişirme görülmektedir.

#### 4.2. Oksijen Delignifikasyonuna Uğratılan Kağıt Hamurlarının Viskozite ve Kappa Numarası Değerleri Değişimi

Oksijen delignifikasyonuna uğratılan bambu ve kavak hamurlarının viskozite değerleri göz önüne alındığında her iki tür içinde 7 bar'lık oksijen basıncı uygulanmış hamurların viskozite değerleri en düşük iken, 3 bar'lık oksijen basıncı uygulanmış hamurların en yüksek olduğu görülmektedir. Fakat oksijen basıncındaki değişimin hamurun viskozitesi üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Yine aynı şekilde her iki tür için de kappa numaralarındaki düşüş de viskozite ile benzer bir şekilde gerçekleşmektedir. Yani 3 barlık oksijen basıncı uygulanmış örneklerde kappa numarası en yüksek iken, 7 barlık oksijen delignifikasyonuna uğratılmış hamurlarınki en düşüktür. Aynı zamanda viskozite ve kappa numarası değerlerinde kavak hamurlarının değerleri, bambu hamurlarının değerlerine göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durum Tablo 20, Şekil 25 ve Şekil 26 'de açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 25. Oksijen delignifikasyonuna uğratılan bambu ve kavak hamurlarının viskozite değerlerindeki değişimler

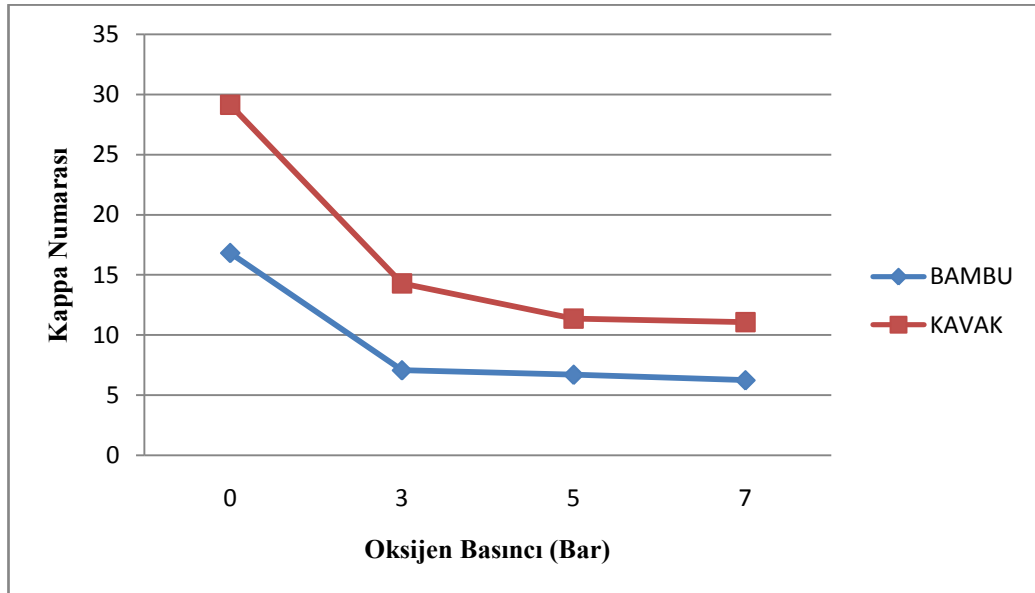
Man ve arkadaşları (2004) tarafından yapılan çalışmada bambu (*Bambusa procera acher*) odunlarına çeşitli şartlarda kraft pişirmesi yapılmış ve ardından da oksijen basıncı 5 bar, NaOH miktarı % 2-3 arasında, sıcaklık 90 °C' de ve % 10 hamur konsantrasyonun da 60 dk. oksijen delignifikasyonu uygulanmıştır. Bu durumda viskozite de başlangıçtaki duruma göre % 7 ile % 20 arasında düşüşler görülmüştür (Vu ve ark., 2004).



Başka bir çalışmada ise, fabrika ölçeğinde iki kademeli oksijen delignifikasyonu uygulanması sonucunda, ilk kademe uygulanan oksijen delignifikasyonuna göre, ikinci kademede uygulanan oksijen delignifikasyonunun hamur viskozitesini belirli miktarda düşürdüğü raporlanmıştır (Joutsimo ve ark., 2002).

Muli Bambu'nun (*Melocanna Baccifera*) deneme materyali olarak seçildiği bir çalışmada ise bu materyalden elde edilen yongalara, % 15 aktif alkali, % 20 sülfidite, 3:1 yonga/çöz. oranında ve maksimum sıcaklık 165 °C' de kraft pişirmesi uygulanmış, ardından da 2, 5, 7 barlık oksijen basıncı uygulanmıştır. Bu durumda hamurda oksijen delignifikasyonu sırasında oksijen basıncı artıkça viskozitesinde azalmalar görüldüğü tespit edilmiş olup, bu azalmanın hamur viskozitesi üzerinde kısmen az bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir (Thomas ve ark, 2007).

Buğday Organosolv hamuruna oksijen delignifikasyonu uygulanması sonucunda hamurdaki ligninin yanı sıra selülozun da bozunmaya uğradığı tespit edilmiş ve oksijen delignifikasyonuna uğratılmış referans hamurlarıyla karşılaştırıldığında delignifikasyonu koşullarına bağlı olarak hamur viskozitesinde 190-255 cm<sup>3</sup>/g arasında değişen miktarlarda kayıplar meydana geldiği tespit edilmiştir (Kırcı ve ark., 2000).



Şekil 26. Oksijen delignifikasyonuna uğratılan bambu ve kavak hamurlarının kappa numarasındaki değişimler

Thomas ve arkadaşlarının muli bambu hamurlarına uyguladığı 2, 5, 7 bar oksijen basıncı uygulanması sonrasında kappa numarasında 2 barlık oksijen basıncı uygulanan

hamurların en yüksek iken 7 bar oksijen uygulanan hamurların ise en düşük olduğu tespit edilmiştir (Thomas ve ark., 2007).

Organosolv yöntemiyle elde edilen buğday samanı hamurlarına 10 barlık bir O<sub>2</sub> basıncı uygulandığında kappa numarasının referans örneğine göre yaklaşık % 20 azaldığı raporlanmıştır (Kırcı ve ark., 2000).

Fabrika ölçeğinde iki kademeli oksijen delignifikasyonu uygulanması sonucunda, ilk kademe uygulanan oksijen delignifikasyonuna göre, ikinci kademe uygulanan oksijen delignifikasyonunun hamurun kappa numarasını belirli miktarda düşürdüğü tespit edilmiştir (Joutsimo ve ark., 2002).

Farklı bir çalışmada bambu hamurlarının tek kademe oksijen delignifikasyonuna uğratılmasıyla, başlangıçtaki oksijen delignifikasyonuna uğratılmamış bambu hamurlarına göre kappa numarasında % 26 oranında bir düşüş gerçekleştirildiği belirtilmiştir (Mittal, 1994).

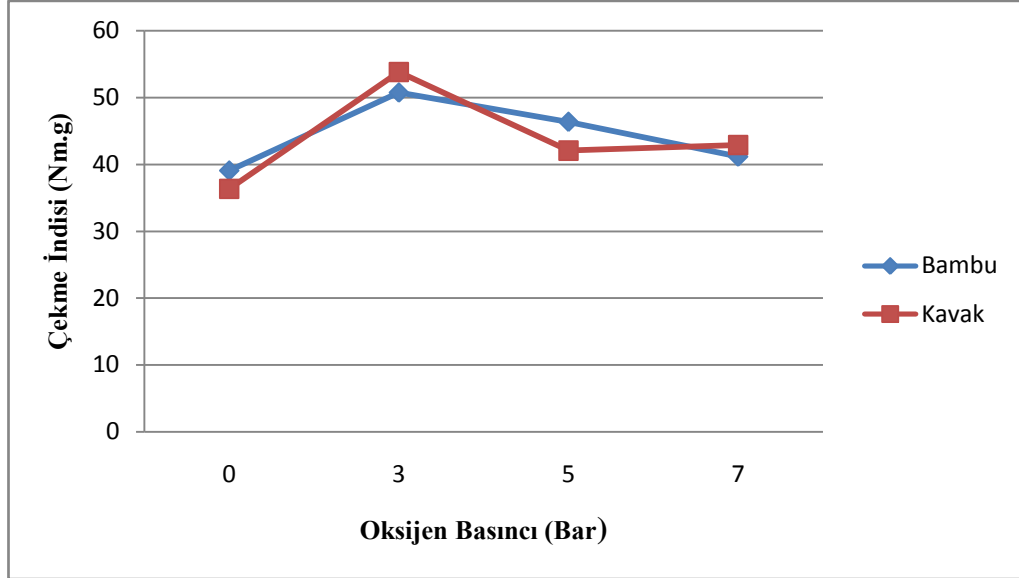
### **4.3. Oksijen Delignifikasyonuna Uğratılan Kağıt Hamurlarının Fiziksel Özelliklerinin İrdelenmesi**

#### **4.3.1. Kağıt Safihalarının Çekme İndisi Değerlerinin İrdelenmesi**

Farklı oksijen basınçlarında oksijen delignifikasyonuna uğratılan bambu ve kavak hamurlarından standart yöntemlere göre deneme kağıtları üretilmiştir. Üretilen kağıtların çekme, patlama ve yırtılma indisleri tespit edilmiş olup, bu değerlerle ilgili veriler Tablo 21’ de sunulmuştur. Elde edilen sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde bambu ve kavak hamurlarının çekme indisleri birbirlerine yakın bulunmuştur.

Oksijen delignifikasyonuna uğratılmış olan örneklerden elde edilen deneme kağıtlarının çekme indisi değerleri, kontrol örneğine göre daha yüksek olduğu sonrada oksijen basıncının artırılmasıyla kademeli bir düşüş meydana geldiği Tablo 21’ de gözlemlenmektedir.

Oksijen delignifikasyonuna uğratılmış bambu ve kavak kağıt hamurlarından elde edilen kağıt safihalarının çekme indisi değerlerindeki değişimler Şekil 27 ‘ de verilmiştir.



Şekil 27. Oksijen delignifikasyonun bambu ve kavak hamurlarından üretilen kağıt safihalarının çekme indisi üzerine etkisi.

Şekil 27’de görüldüğü üzere oksijen delignifikasyonuna uğratılmış olan bambu ve kavak hamurlarından elde edilen kağıt safihalarının çekme indisi değerlerinde, oksijen basıncı 3 bar’ dan 5 bar’a çıkarıldığında belirgin bir düşüş gözlemlenmektedir. Basıncı 5 bar’dan 7 bar’a çıkarıldığında çekme indisinde düşüş bambu için daha belirgin iken, kavak için ise daha ılımlı olduğu görülmektedir. Bunun dışında başka bir noktada, hiç oksijen delignifikasyonuna uğratılmamış hamura nazaran oksijen delignifikasyonuna uğratılan hamurun çekme indisindeki belirgin yükselme her iki tür içinde dikkat çekmektedir. Bu durum su itici ve hidrojen bağlarını azaltıcı etkileri bulunan ligninin hamurlardan ayrılması ile liflerin bağ yapabilme kabiliyeti arttırıldığından, oksijen delignifikasyonuna uğratılmamış hamurdan elde edilen kağıtlara nazaran viskozitede azalma meydana gelse bile çekme indisi değerlerinde artış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Kırcı ve ark., 2000).

Kontturi ve arkadaşları tarafından (2008) yapılan çalışmada, 8 bar oksijen basıncı, %2.5 NaOH ve 100 °C’ de oksijen delignifikasyonu uygulanmış kraft hamurlarından elde edilen kağıtların, çekme indislerinde oksijen delignifikasyonu uygulanmamış kağıt hamurlarına göre artış meydana geldiği gözlemlenmiştir (Kontturi ve ark., 2008).

Başka bir çalışmada ise *P. deltoides* ve *E. tereticornis* yongalarının karışımından elde edilen kraft hamurlarına oksijen delignifikasyonu uygulanmış ve çekme indisi oksijen delignifikasyonuna uğratılmamış hamurlardan elde edilen kağıtlara göre % 3.25 oranında azalma göstermiştir (Dutt, 2009).

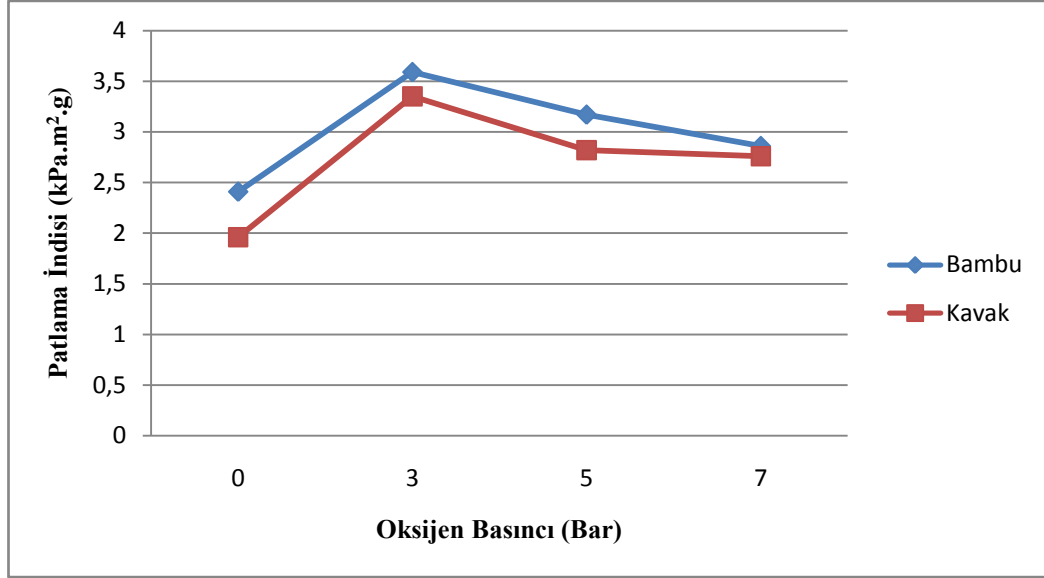
Fabrika ölçeğinde yapılan iki kademeli oksijen delignifikasyonunda ise çekme indisi değerlerinde ilk kademedeki oksijen delignifikasyonu değerlerine göre ikinci kademedeki oksijen delignifikasyonu değerlerinde düşüş gözlemlendiği belirtilmiştir (Joutsimo,2002).

#### 4.3.2. Kağıt Safihalarının Patlama İndisi Değerlerinin İrdelenmesi

Farklı oksijen basınçlarında oksijen delignifikasyonuna uğratılan bambu ve kavak hamurlarından elde edilen deneme safihalarının patlama direnci özellikleri incelenmiştir. Elde edilen veriler Tablo 21’ de görülmektedir. Genel olarak sonuçlar değerlendirildiğinde: Oksijen delignifikasyonuna uğratılmış bambu hamurlarından elde edilen kağıtların patlama indisi açısından oksijen delignifikasyonuna uğratılmış kavak hamurlarından elde edilen kağıtlara nazaran kısmen iyi bir patlama indisi değeri verdiği tespit edilmiştir. Ancak bu fark çok fazla değildir.

Oksijen delignifikasyonuna uğratılmış bambu ve kavak hamurlarından elde edilen kağıtların patlama indisi değerleri, oksijen delignifikasyonunda uygulanan oksijen basıncı oranı artıka, azalma göstermektedir. Öyle ki oksijen basıncının 3 bar seçilmesiyle patlama indisi değeri bambu için; 3.59 kPa.m<sup>2</sup>.g iken, kavak için; 3.35 kPa.m<sup>2</sup>.g’ dir. Basınç 5 bar’a çıkarıldığında bambu için patlama indisi değeri; 3.17’ye, kavak için ise: 2.82 ye indiği görülmüştür. Basınç 7 bar’a çıkarıldığında bu değer bambu için; 2,86 kPa.m<sup>2</sup>.g iken, kavak için; 2.76 kPa.m<sup>2</sup>.g olarak tespit edilmiştir. Dikkat edilmesi gereken başka bir hususta oksijen delignifikasyonuna uğratılmış olan örneklerden elde edilen deneme kağıtlarının patlama indisi değerleri, kontrol örneğine göre daha yüksek olduğu sonrada oksijen basıncının artırılmasıyla kademeli bir düşüş meydana geldiği Tablo 21’ de gözlemlenmektedir. Bu durum lignin uzaklaşma oranındaki artışa bağlı olarak kağıdın mekanik özellikleri üzerine olumlu bir etki yaptığı sonucu çıkarılabilir (Kırcı, 2000).

Oksijen delignifikasyonuna uğratılmış bambu ve kavak kağıt hamurlarından elde edilen kağıt safihalarının patlama indisi değerlerindeki değişimler Şekil 28 ‘ de verilmiştir.



Şekil 28. Oksijen delignifikasyonun bambu ve kavak hamurlarından üretilen kağıt safihalarının patlama indisi değerlerindeki değişimler

Şekil 28' den görüleceği üzere oksijen delignifikasyonuna uğratılmış bambu ve kavak odundan elde edilen kağıt hamurlarından üretilen kağıt safihalarının çekme indisi değerleri ile patlama indisi değerleri arasında paralellik bulunmaktadır.

*P. deltoides* ve *E. tereticornis* yongalarının karışımından (90:10) elde edilen kraft hamurlarına oksijen delignifikasyonu uygulanmış ve patlama indisi oksijen delignifikasyonuna uğratılmamış hamurlardan elde edilen kağıtlara göre % 2.83 oranında artma göstermiştir (Dutt, 2009).

Buğday saplarından organosolv yöntemlerle elde edilen kağıt hamurları oksijen delignifikasyonuna uğratılmış ve bunlardan elde edilen kağıt safihalarının patlama indisi, oksijen delignifikasyonuna uğratılmamış olanlara göre yüksek bir patlama indisi verdiği tespit edilmiştir (Kırcı ve ark., 2000).

Diğer yandan bambudan kraft yöntemiyle elde edilen kağıt hamurlarına fabrika ölçeğinde uygulanan oksijen delignifikasyonu sonrasında patlama indisi, oksijen delignifikasyonuna uğratılmamış hamurlara göre % 8 oranında azalma gösterdiği tespit edilmiştir (Mittal ve ark., 1994).

Başka bir çalışmada kraft yöntemiyle pişirilen buğday sapından elde edilen kağıt hamurları 4 ve 6 bar olmak üzere oksijen delignifikasyonuna uğratılmıştır. Elde edilen kağıt safihalarında yapılan mekanik testler sonucunda, patlama indisi değerleri genel olarak oksijen basıncının artmasıyla azalmaya başladığını raporlamışlardır (Abdul ve ark., 1995).

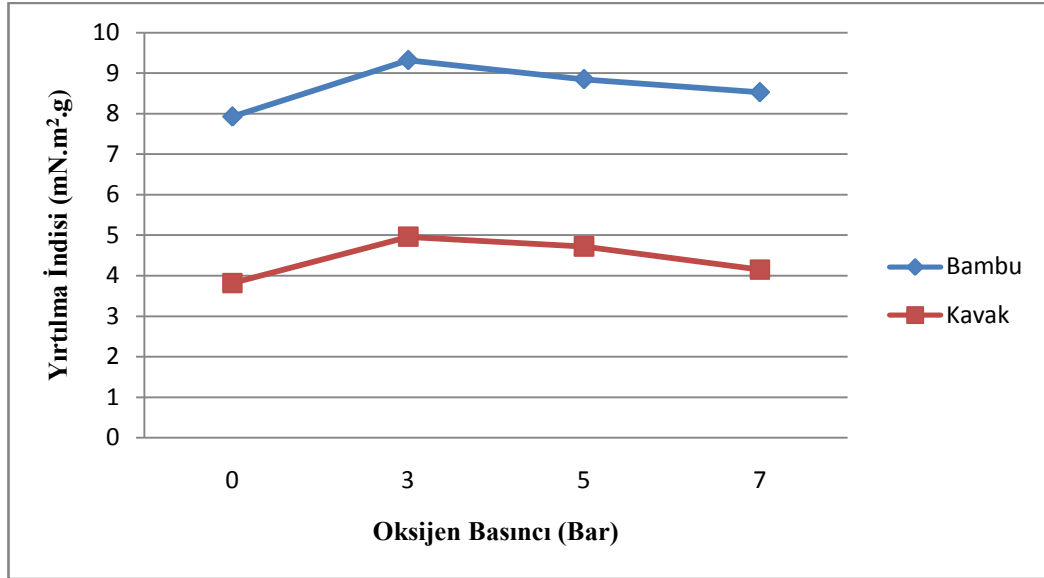
### 4.3.3. Kağıt Safihalarının Yırılma İndisi Değerlerinin İrdelenmesi

Çalışma kapsamında oksijen delignifikasyonunda farklı oksijen basınçları uygulanarak elde edilen kağıt hamurlarından üretilen kağıt safihalarının yırılma indisi özellikleri karşılaştırıldığında en yüksek değerler bambu hamurlarından üretilen kağıtlardan elde edilmiştir.

Lif uzunluğunun yırılma direnci için önemli bir etken olduğu bilinmektedir. Lif uzunluğu arttıkça yırılma direnci artmaktadır (Eroğlu, 2003). Bu çerçevede bakıldığında kavak hamurlarının lif uzunluğu 1.17 mm iken (Akgül, 2001), bambu hamurlarının lif uzunluğu ise 1,50 ile 2.00 mm arasındadır (Şahin,2006). Bunun dışında lifler arası bağ da yırılma direncini etkileyen bir başka faktördür (Eroğlu, 2003). Dolayısıyla hamurdaki lignin oranının azalmasıyla lifler daha iyi bağ yapacaktır (Kırcı, 2000). Başka bir deyişle hamurda kappa numarası miktarı arttıkça yırılma direnci azalacaktır. Şekil 25’ de de görüleceği üzere kavak hamurlarının kappa numarası, bambu hamurlarının kappa numarasına göre daha yüksektir. Dolayısıyla lif uzunluğu bakımından bambu hamurlarından elde edilen kağıtların kavak hamurlarından elde edilen kağıtlara nazaran daha fazla olması, yapıdaki lignin bakımından ise bambu hamurlarında bulunan ligninin hem oksijen delignifikasyonundan önce, hem de oksijen delignifikasyonundan sonra kavak hamurlarında bulunan ligninden daha az olması, yırılma indisinin bambu hamurunda daha yüksek olmasına sebep olmaktadır.

Tablo 21 ‘den de açıkça görüldüğü üzere çekme ve patlama indisinde olduğu gibi her iki tür için oksijen delignifikasyonunda oksijen basıncı arttıkça, yırılma indisi değerlerinde bir düşüş tespit edilmiştir. Bu durumun ligninin yanı sıra oksijen delignifikasyonu ile beraber karbonhidratların da yapıdan uzaklaştırılmasının sebep olduğu düşünülmektedir. Bununla beraber oksijen delignifikasyonunda, oksijen basıncının artmasıyla beraber yırılma indisindeki azalama ılımlı olmaktadır.

Oksijen delignifikasyonuna uğratılmış bambu ve kavak kağıt hamurlarından elde edilen kağıt safihalarının yırılma indisi değerlerindeki değişimler Şekil 29 ‘ de verilmiştir.



Şekil 29. Oksijen delignifikasyonun bambu ve kavak hamurlarından üretilen kağıt sayfalarının yırtılma indisi değerlerindeki değişimler

Buğday saplarından organosolv yöntemlerle elde edilen kağıt hamurları oksijen delignifikasyonuna uğratılmış ve bunlardan elde edilen kağıt sayfalarının yırtılma indisi, oksijen delignifikasyonuna uğratılmamış olanlara göre yüksek bir değer verdiğini tespit etmiştir (Kırcı ve ark., 2000).

Farklı bir çalışmada ise *P. deltoides* ve *E. tereticornis* yongalarının karışımından (90:10) elde edilen kraft hamurlarına oksijen delignifikasyonu uygulanmış ve yırtılma indisi oksijen delignifikasyonuna uğratılmamış hamurlardan elde edilen kağıtlara göre, oksijen delignifikasyonuna uğratılmış hamurlardan elde edilen kağıtlarda % 3.78 oranında azalma göstermiştir (Dutt, 2009).

Bambu yongalarından kraft yöntemiyle elde edilen hamurlara oksijen delignifikasyonunun uygulanmasıyla, yırtılma indisinde kontrol örneğine göre bir yükselme meydana gelmiştir. Kontrol örneğinde yırtılma indisi 7.0 mN.m<sup>2</sup>.g iken delignifikasyona uğratılmış olan örnekte yırtılma indisi 7.2 mN.m<sup>2</sup>.g olarak tespit edilmiştir (Mittal, 1994).

Abdul-Karim ve arkadaşları tarafından (1995) yapılan çalışmada buğday saplarından kraft yöntemiyle kağıt hamurları elde edilmiş ve bunlara 4 ve 6 bar'da oksijen delignifikasyonu uygulanmıştır. Bu işlem sonrasında yırtılma indisinde oksijen basıncı arttıkça bir azalma meydana geldiği tespit edilmiştir (Abdul ve ark., 1995).

Yapraklı ağaç yongalarından elde edilen kraft hamurlarına, 3,4,5 ve 6 barlık değişen oksijen basınçlarında oksijen delignifikasyonu uygulanmış ve oksijen delignifikasyonu

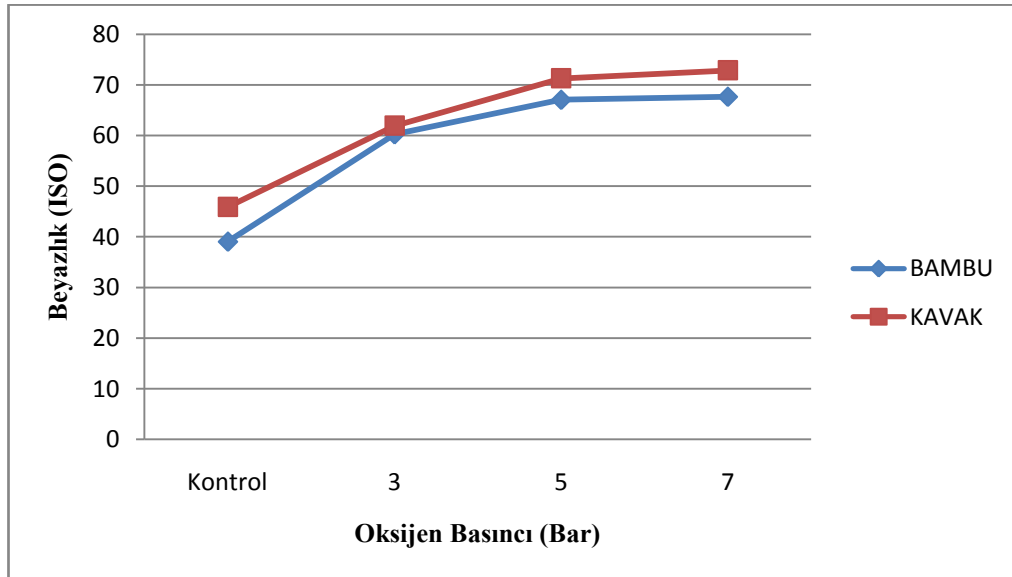
uygulanan hamurlardan deneme kağıtları yapılmış olup bunların yırtılma indislerinin oksijen basıncı artıkça azaldığı gözlemlenmiştir. Bu azalma ortalama % 0.7 civarında olup oldukça ılıman gerçekleşmiştir (Nenkova ve ark., 2003).

#### 4.4. Kağıt Safihalarının Optik Özelliklerinin İrdelenmesi

##### 4.4.1 Kağıt Safihalarının Beyazlık Değerlerinin İrdelenmesi

Farklı oksijen basınçlarında oksijen delignifikasyonuna uğratılan bambu ve kavak hamurlarından üretilen kağıt safihalarının optik özellikleri standart yöntemlere göre tespit edilmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda elde edilen veriler Tablo 22’ de verilmiştir.

Bambu ve kavak odunu kullanılarak elde edilen kağıt hamurlarına farklı oksijen basınçlarında oksijen delignifikasyonu uygulandığında, oksijen basıncının artmasıyla beyazlık değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Beyazlık değerlerindeki değişim Şekil 30’ da verilmiştir.



Şekil 30. Oksijen delignifikasyonun bambu ve kavak hamurlarından üretilen kağıt safihalarının beyazlık değerlerindeki değişimlere etkisi

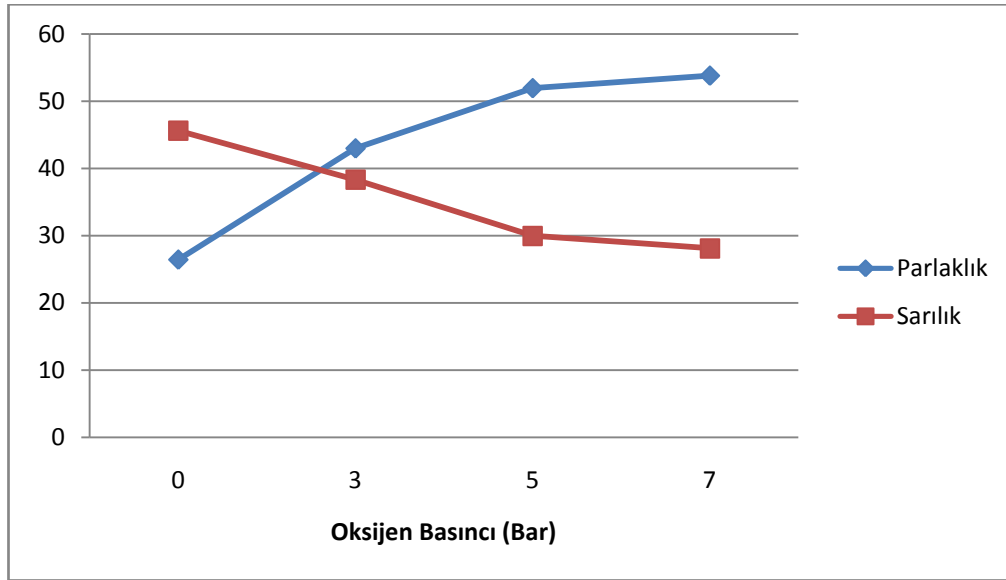
Şekil 30’ da görüldüğü üzere oksijen basıncı 3 bar’a çıkarıldığında beyazlık değerlerindeki artış her iki tür içinde hızlı bir şekilde gerçekleşiyorken, oksijen basıncı artıkça bu hız tedrici olarak azalmaktadır.



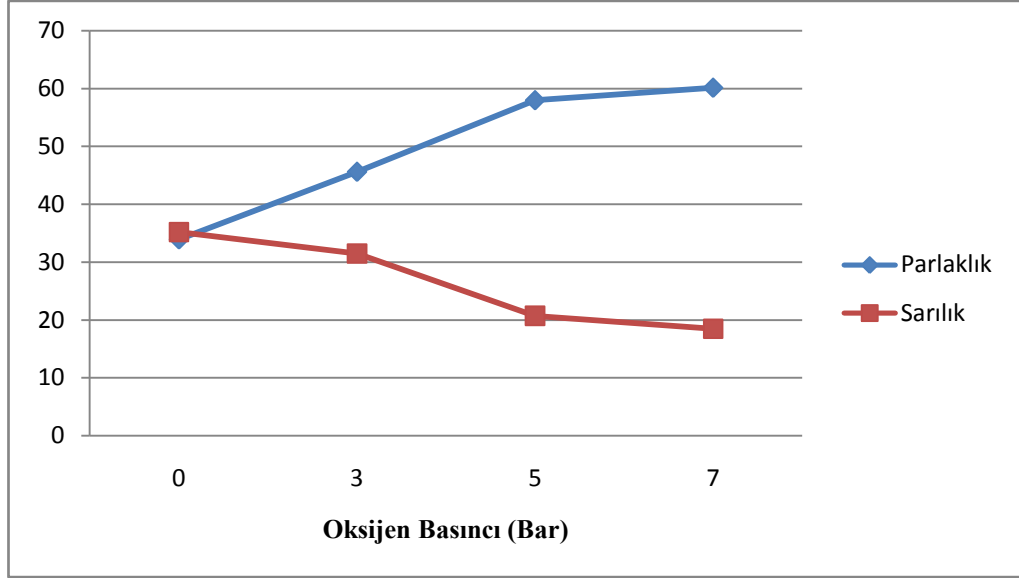
#### 4.4.2 Kağıt Safihalarının Parlaklık ve Sarılık Değerlerinin İrdelenmesi

Oksijen delignifikasyonuna uğratılmış bambu ve kavak hamurlarından üretilen kağıt safihalarının parlaklık değerleri oksijen basıncının artmasına bağlı olarak arttığı görülmektedir. Sarılık değerlerinin ise oksijen basıncının artmasıyla parlaklık değerlerine paralel olarak azaldığı görülmektedir.

Oksijen delignifikasyonuna uğratılmış bambu hamurlarından üretilen kağıt safihalarının parlaklık ve sarılık değerlerindeki değişim Şekil 31' de, oksijen delignifikasyonuna uğratılmış kavak hamurlarından üretilen kağıt safihalarının parlaklık ve sarılık değerlerindeki değişim Şekil 32' de verilmiştir.



Şekil 31. Oksijen delignifikasyonuna uğratılmış bambu hamurlarından üretilen kağıtların parlaklık ve sarılık değerlerindeki değişim



Şekil 32. Oksijen delignifikasyonuna uğratılmış kavak hamurlarından üretilen kağıtların parlaklık ve sarılık değerlerindeki değişim

Şekil 31 ve Tablo 22 incelendiğinde, oksijen delignifikasyonuna uğratılmış bambu hamurları için parlaklık değerlerindeki kazanç % 50 ‘ den fazla olduğu tespit edilmiştir. Oksijen delignifikasyonuna uğratılmış kavak hamurları için şekil 32 ve Tablo 22 incelendiğinde parlaklık değerindeki kazancın % 43 oranında olduğu görülecektir. Tablo 22 ve Şekil 31 incelendiğinde oksijen delignifikasyonuna uğratılmış bambu hamurlarının sarılık değerlerindeki azalma % 62 civarında gerçekleşmiştir. Tablo 22 ve Şekil 32 incelendiğinde oksijen delignifikasyonuna uğratılan kavak hamurlarının sarılık değerlerindeki azalma ise % 74 civarında bulunmuştur.

*P. deltoides* ve *E. tereticornis* yongalarının karışımından (90:10) elde edilen kraft hamurlarına oksijen delignifikasyonu uygulanmış ve kontrol örneklerine göre parlaklık değerlerindeki kazancı %33.4 olduğu raporlanmıştır (Dutt ve ark., 2009).

Farklı basınçlarda oksijen delignifikasyonuna uğratılan bambu hamurlarında, oksijen basıncı arttıkça parlaklık değerlerinde artış olduğu tespit edilmiştir. Fakat bu artış 90 °C üzerindeki oksijen delignifikasyonun da yavaşlamış ve daha yüksek sıcaklıklarda azalmaya başladığı belirtilmiştir (Thomas ve ark., 2007).

Kraft yöntemiyle elde edilen buğday sapı hamurlarına 4 ve 6 barlık oksijen delignifikasyonu uygulandığı bir çalışmada, genel olarak oksijen basıncı arttıkça parlaklığında arttığı tespit edilmiştir (Abdul-Karim ve ark., 1995).

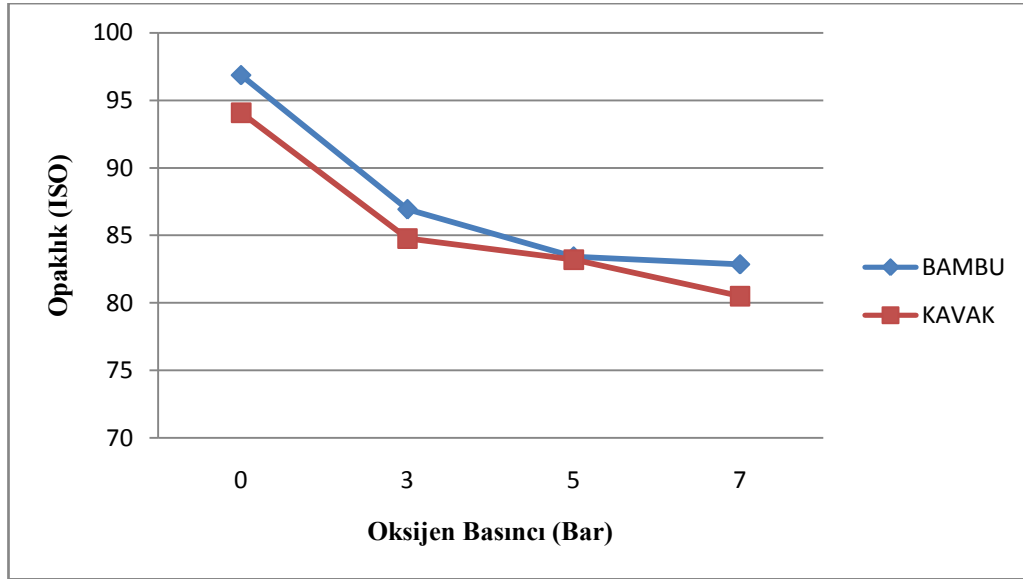
Farklı bir çalışmada ise soda ve soda-AQ yöntemiyle elde edilen şeker kamışı hamurlarına oksijen delignifikasyonu uygulanmıştır. Parlaklık artışı AQ kullanılan hamurda daha fazla olduğu tespit edilmiştir (Mohta ve ark., 1998).

#### 4.4.3. Kağıt Safihalarının Opaklık Değerlerinin İrdelenmesi

Bambu ve kavak hamurlarına farklı oksijen basınçlarında uygulanan oksijen delignifikasyonu sonucu üretilen deneme kağıtlarında opaklık değerleri her iki tür içinde oksijen basıncı arttıkça azaldığı belirlenmiştir.

Oksijen basıncı arttıkça opaklık değerlerindeki değişim her iki tür içinde yaklaşık % 14 oranında değiştiği görülmüştür. Tablo 22’de de bu durum açıkça görülmektedir.

Farklı basınçlarda oksijen delignifikasyonuna uğratılmış bambu ve kavak hamurlarından üretilen safihaların opaklık değerlerindeki değişim Şekil 32’ de verilmiştir.

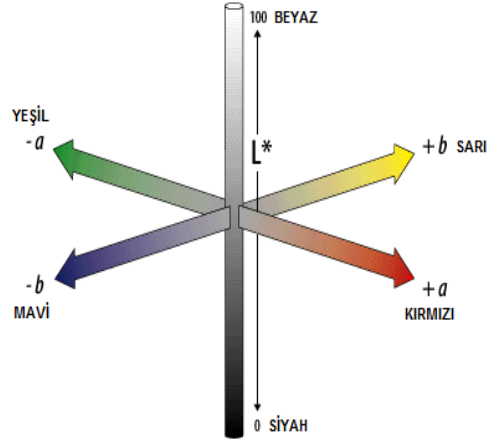


Şekil 33. Oksijen delignifikasyonuna uğratılmış kavak ve bambu hamurlarından üretilen kağıtların opaklık değerlerindeki değişim

Şekil 33 ‘ den de görüldüğü üzere oksijen delignifikasyonuna uğratılmamış hamura göre oksijen delignifikasyonuna uğratılmış hamurun opaklık değerindeki azalma miktarı çok hızlı bir şekilde gerçekleşiyorken, basınç arttıkça opaklık değerindeki azalma hızda tedrici olarak yavaşlamaktadır.

#### 4.4.4. Kağıt Safihalarının Renk Değerlerinin İrdelenmesi

Oksijen delignifikasyonuna uğratılan bambu ve kavak hamurlarından üretilen kağıt safihalarının renk özellikleri önceki bölümlerde belirtilen standart yöntemlere baz alınarak aşağıda Şekil 33' de gösterilen renk koordinat sistemine göre belirlenmiştir.



Şekil 34. Renk koordinat sistemi

L\* değeri her iki tür içinde oksijen delignifikasyonunda, oksijen basıncı arttıkça arttığı gözlemlenmektedir. L\* değerindeki değişme Tablo 22 ve Şekil 34 incelendiğinde beyaza doğru gittiği tespit edilmiştir. Kavak ve bambu hamurları için L\* değerindeki değişme hemen hemen aynı oranlarda gerçekleştiği ve değerlerinde birbirine yakın olduğu görülmektedir.

Tablo 22 incelendiğinde genel olarak bambu ve kavak hamurları için elde edilen a\* değeri, L\* değerinde olduğu gibi hemen hemen aynı oranlarda gerçekleştiği tespit edilmiştir. Aynı şekilde oksijen basıncı arttıkça, bambu ve kavak hamurlarından elde edilen kağıt safihaları kırmızıdan yeşile doğru gittiği gözlemlenmiştir.

Farklı oksijen basınçlarında oksijen delignifikasyonu uygulandığında oksijen basıncı arttıkça her iki tür içinde b\* değeri düşüş eğilimine girdiği belirlendi. Ayrıca oksijen delignifikasyonuna uğratılmış bambu hamurlarından üretilen kağıt safihalarının b\* değeri en yüksek olduğu tespit edilmiştir. Her iki tür içinde, oksijen basıncı arttıkça b\* değişkeni sarıdan maviye doğru gittiği görülmüştür.

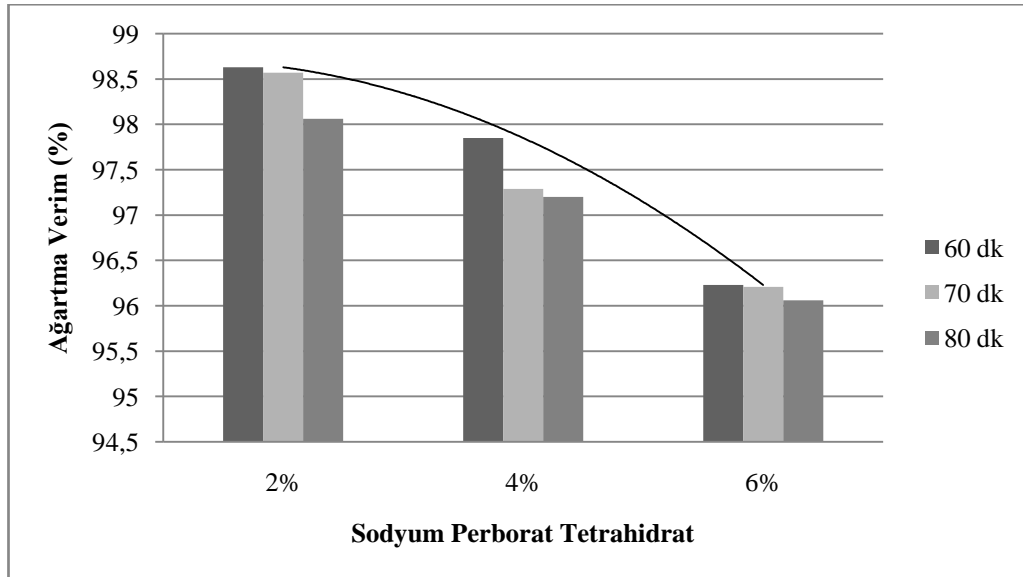
Oksijen delignifikasyonuna uğratılmış bambu ve kavak hamurlarının yukarıda irdelenen optik, fiziksel ve kimyasal özellikleri dikkate alındığında en uygun oksijen

basıncının 5 bar olması gerektiği sonucuna varılmıştır. Bunun sebebi fiziksel özellikler de kontrol örneğine göre düşüş oldukça az yaşanmış olmasıdır. Ayrıca kappa numarası dikkate alındığında diğer kademeler için kolay ağartılabilir hamurları viskozitede değerinde büyük bir düşüş gerçekleşmeksizin vermesidir. Bundan sonra gelecek olan ikinci kademe çelat ve son kademe sodyum perborat tetrahidrat ağartması 5 barlık oksijen delignifikasyonuna uğratılmış hamurlara uygulanmıştır.

#### 4.5. Sodyum Perborat Tetrahidrat Ağartmasına Uğratılan Kağıt Hamurlarının Verim Özelliklerinin İrdelenmesi

Oksijen delignifikasyonuna uğratılmış olan bambu ve kavak hamurları, ara basamak olarak çelat ağartması yapıldıktan sonra çeşitli oranlarda ve farklı uygulama zamanlarında sodyum perborat tetrahidrat (SPBTH) ağartması yapılmıştır. Elde edilen kağıt hamurlarının ağartma verimleri tablo 23' de verilmiştir. Tablo 23 incelendiğinde sodyum perborat tetrahidrat miktarı ve artıkça her iki tür içinde ağartma veriminin azaldığı gözlemlenmiştir.

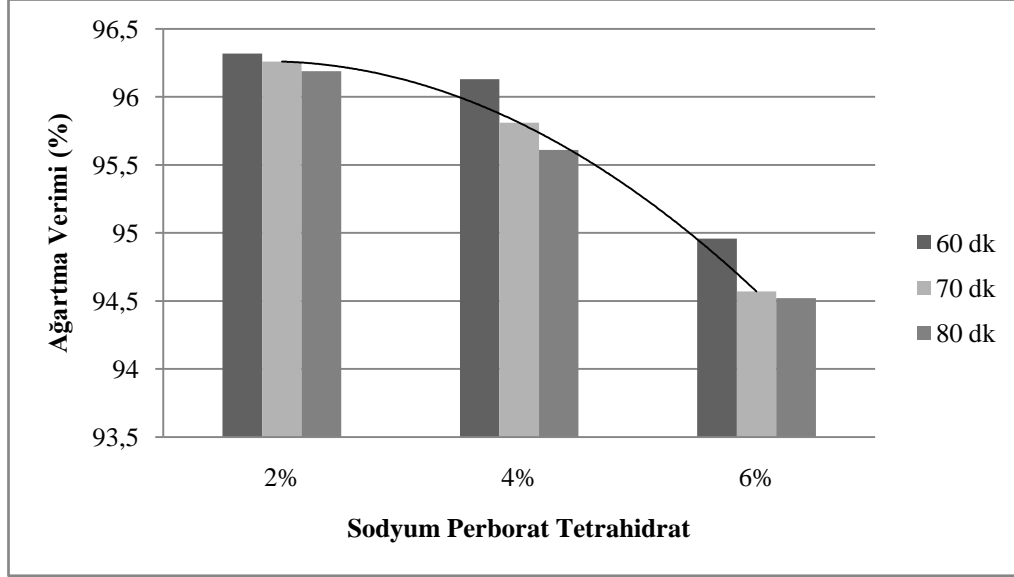
Bambu hamurları kullanılarak gerçekleştirilen üçüncü kademe ağartmaya ait verim sonuçları şekil 35'de verilmiştir.



Şekil 35. Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış bambu odunundan üretilen kağıt hamurlarının ağartma verimi değerindeki değişimler

Şekil 35 incelendiğinde sodyum perborat tetrahidrat miktarı artıkça ağartma verimi azalmaktadır. Ayrıca ağartma süresindeki artışın ağartma verimini azalttığı tespit edilmiştir.

Kavak hamurları kullanılarak gerçekleştirilen üçüncü kademe ağartmaya ait verim sonuçları Şekil 36'de verilmiştir.



Şekil 36. Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış kavak odunundan üretilen kağıt hamurlarının ağartma verimi değerindeki değişimler

Üçüncü kademe sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış bambu odunundan üretilen kağıt hamurlarında olduğu gibi kavak hamurlarında da ağartma süresi ve sodyum perborat tetrahidrat miktarı arttıkça verimde azalmaların olduğu gözlemlenmiştir.

Tutuş ve arkadaşlarının (2009) kraft-sodyumborhidrür yöntemiyle üretilmiş kağıt hamurlarının ikinci kademe sodyum perborat monohidrat (SPMH) ile ağartılması sonucunda SPMH oranı arttıkça verimde bir azalma olduğu raporlanmıştır. Aynı çalışmada SPMH oranı sabit tutulmuş ve ağartma süresi değiştirilmiş, bunun sonucunda ise ağartma süresi arttıkça da verim de azalmaların görüldüğü tespit edilmiştir.

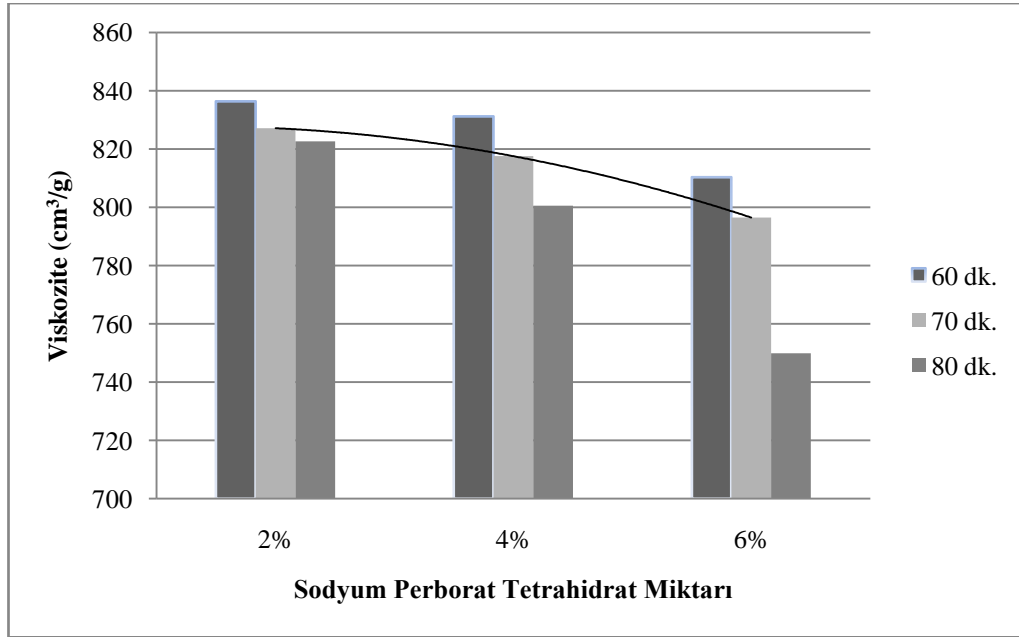
Başka bir çalışmada ise kraft yöntemiyle doğu ladini odununda elde edilmiş kağıt hamurlarına oksijen delignifikasyonu kademesi sodyum perborat monohidrat ile takviye edilmesi sonucunda AQ cinsinden sodyum perborat monohidrat % 1 oranında ilavesiyle delignifikasyon işlemine bağlı bir verim kaybı olduğu gözlemlenmiş, bu değerden sonra da verim kaybının durduğu tespit edilmiştir (Kırcı ve ark, 2004).

#### 4.6. Sodyum Perborat Tetrahidrat Ağartmasında Kağıt Hamurlarının Kimyasal Özelliklerinin İrdelenmesi

##### 4.6.1. Sodyum Perborat Tetrahidrat Ağartmasının Kağıt Hamurlarının Viskozite Değerlerine Etkisi

Oksijen delignifikasyonuna uğratılmış kağıt hamurlarının viskozite değerleri incelendiğinde ağartma süresi ve sodyum perborat tetrahidrat miktarı artıkça azaldığı tespit edilmiştir.

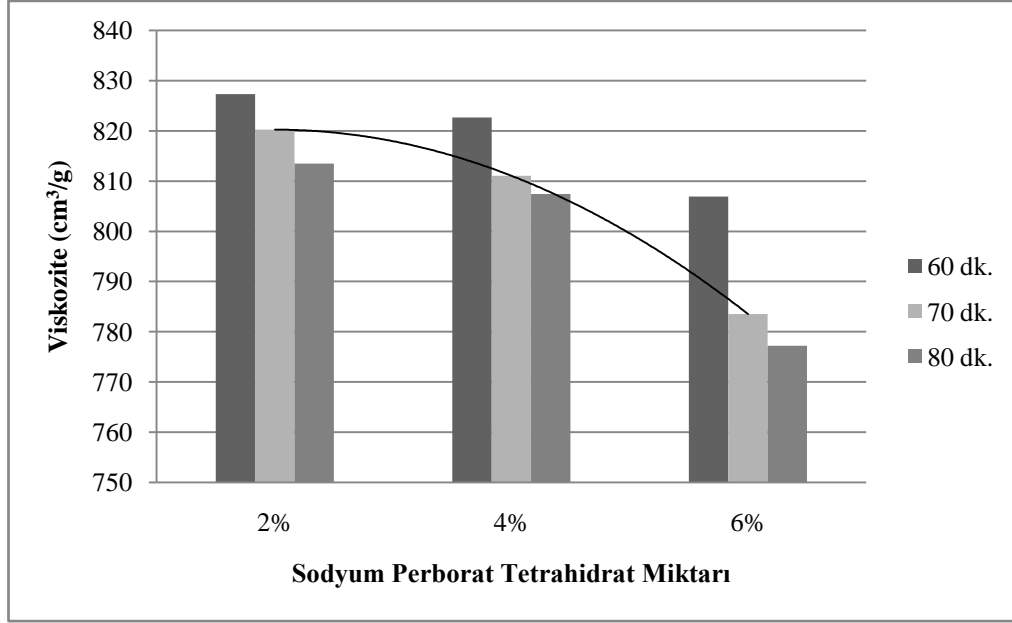
Oksijen delignifikasyonuna uğratılmış bambu odununda üretilen kağıt hamurlarına sodyum perborat tetrahidrat oranı ve ağartma süresi artıkça viskozitenin azaldığı Tablo 23 ve Şekil 37’de açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 37. Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış bambu odunundan üretilen kağıt hamurlarının viskozite değerindeki değişimler

Şekil 37’den anlaşıldığı üzere bambu hamurları için viskozite değerlerindeki azalma nispeten ılımlı olarak gerçekleşmektedir. Yalnız sodyum perborat tetrahidrat miktarı % 6 ve ağartma süresi 80 dk olarak alındığında viskozitedeki kayıp oldukça büyüktür.

Oksijen delignifikasyonuna uğratılmış kavak odunundan üretilen kağıt hamurlarında ise aynı bambu odunundan üretilen kağıt hamurlarında olduğu gibi, sodyum perborat tetrahidrat oranı ve ağartma süresi artıkça viskozitenin azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum Tablo 23 ve Şekil 38’de açıkça görülmektedir



Şekil 38. Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış kavak odunundan üretilen kağıt hamurlarının viskozite değerindeki değişimler

Şekil 38' de görüldüğü gibi kavak odunundan üretilen kağıt hamurlarına üçüncü kademe sodyum perborat tetrahidrat ağartması uygulandığında ağartma süresi ve sodyum perborat tetrahidrat miktarı artıkça viskozite de azalmalar gözlemlenmiştir. Viskozitedeki bu azalmalar bambu odunundan üretilen kağıt hamurlarındaki azalmalar kadar ılıman olmayıp % 6 oranında sodyum perborat tetrahidrat uygulandığında kayıp oldukça fazladır. Bu düşüş parabolün aldığı kavisli şekilden de açıkça görülmektedir.

Literatür de benzeri etkiler peroksit takviyeli oksijen delignifikasyonu çalışmalarında da belirlenmiştir (Parthasathya ve ark., 1990). Buna göre reaksiyon ortamındaki perhidroksi iyonlarının artışı seçiciliği düşürmekte ve Hg<sub>2</sub> ile reaksiyonunun yanı sıra karbonhidratları da bozundurmaktadır (Dence ve Reeve, 1996).

Bu konuyla ilgili yapılan başka bir çalışmada ise, sodyum perborat monohidrat (SPMH) takviyeli hamurların, SPMH oranı artıkça viskozitede önemli düşüşlerin olduğu belirlenmiştir (Kırcı ve ark.,2004).

#### 4.6.2. Sodyum Perborat Tetrahidrat Ağartmasına Uğratılan Kağıt Hamurlarının Kappa Numarasına Etkisi

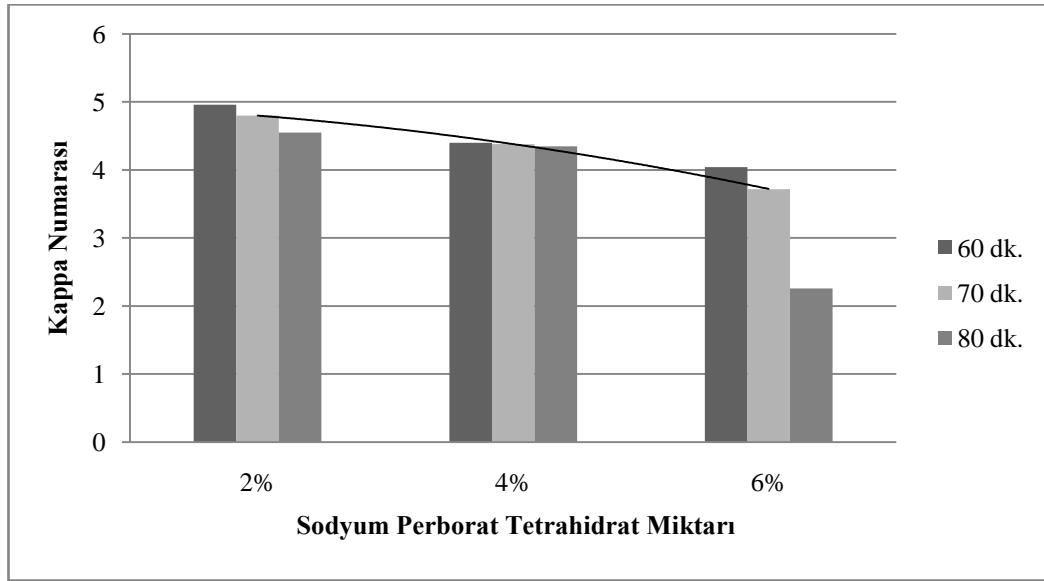
Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış bambu ve kavak odunlarından üretilen kağıt hamurlarının kappa numarasındaki değişmelere ait değerler Tablo 24' de verilmektedir. Tablo incelendiğinde her iki tür içinde genel bir düşüş gözlemlenmektedir.



Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış bambu ve kavak odunlarından elde edilen kağıt hamurlarından, kavak odunundan üretilen kağıt hamurunun kappa numarası, bambu odunundan üretilen kağıt hamurunun kappa numarasından daha yüksek olup bunun nedeni kavak odunundan elde edilen hamurunun yüksek lignin içermesinden dolayıdır.

Üçüncü kademe sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış bambu hamurlarının kappa numaralarındaki değişme, sodyum perborat tetrahidrat miktarı artıkça azalmaktadır. Kappa numarasındaki bu azalma sodyum perborat tetrahidrat oranları % 2 ve % 4 olarak alındığında ılımlı olarak gerçekleşirken, % 6 alındığında ise bu azalma hızlı bir şekilde gerçekleştiği tespit edilmiştir. Ağartma süresi artıkça kappa numarasındaki değişim yine azalma yönünde olduğu bulunmuştur. Şekil 39 incelendiğinde ağartma süresi artıkça gruplar arasındaki kappa numarasındaki azalma ılımlı gerçekleşiyorken, sodyum perborat tetrahidrat miktarı % 6 ve ağartma süresi 80 dk. alındığında bu azalma oranı artmaktadır.

Şekil 39' da bambu odunundan üretilen kağıt hamurlarına uygulanan sodyum perborat tetrahidrat ağartmasının ağartma süresi ve sodyum perborat tetrahidrat oranına göre kappa numarasındaki değişimi görülmektedir.

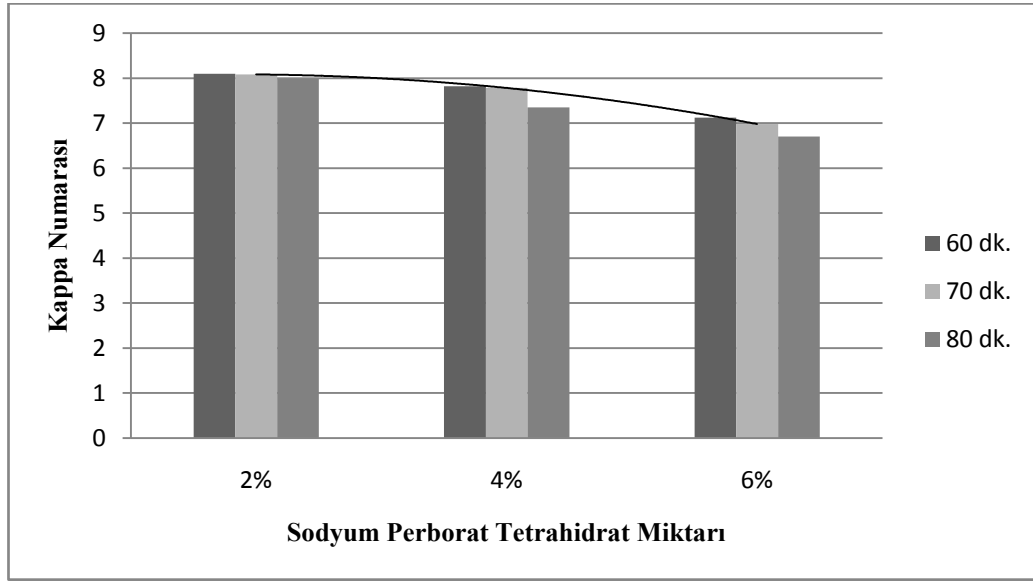


Şekil 39. Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış bambu odunundan üretilen kağıt hamurlarının kappa numarası değerindeki değişimler

Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış kavak odunundan üretilen kağıt hamurlarının kappa numaraları değerleri incelendiğinde, bambu odunlarından elde edilen kağıt hamurlarında olduğu gibi kavak odunundan üretilen kağıt hamurlarında sodyum perborat tetrahidrat miktarı ve ağartma süresi artıkça kappa numarasının azaldığı tespit

edilmiştir. Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış bambu odunundan üretilen kağıt hamurları ile karşılaştırıldığında sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış kavak odununun kappa numarasındaki azalmanın daha yavaş olduğu görülecektir.

Şekil 40' da kavak odunundan üretilen kağıt hamurlarına uygulanan sodyum perborat tetrahidrat ağartmasının ağartma süresi ve sodyum perborat tetrahidrat oranına göre kappa numarasındaki değişimi görülmektedir.



Şekil 40. Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış kavak odunundan üretilen kağıt hamurlarının kappa numarası değerindeki değişimler

Literatürde, sodyum perborat monohidrat (SPMH) takviyeli hamurların, SPMH oranı artıkça kappa numarasında önemli düşüşlerin olduğu raporlanmıştır (Kırcı ve ark.,2004).

Peroksit takviyeli oksijen delignifikasyonu ile ilgili yapılmış bir başka çalışmada ise oksijen basamağından sonra uygulanan hidrojen peroksitin kappa numarasını düşürdüğü tespit edilmiştir (Parthasathay ve ark., 1990).

## 4.7. Sodyum Perborat Tetrahidrat Ağartmasının Kağıtların Fiziksel Özelliklerine Etkisi

### 4.7.1. Kağıt Safihalarının Çekme İndisi Değerlerinin İrdelenmesi

Daha önce 5 barlık oksijen delignifikasyonuna uğratılmış kağıt hamurları, ara kademe olarak çelat yıkaması yapıldıktan sonra, üçüncü kademe sodyum perborat tetrahidrat ağartması uygulanmıştır. Bu kağıt hamurlarından standart yöntemlere göre deneme kağıtları üretilmiştir. Üretilen kağıtların çekme, patlama ve yırtılma direnç özellikleri tespit edilmiş olup Tablo 24’de sunulmuştur. Elde edilen sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde bambu hamurlarından üretilen kağıt safihalarının çekme direnci özellikleri, kavak odunundan elde edilenlere göre daha düşük bulunmuştur. Bu durum sebebi liflerin boyutu ile ilgili olup, yüksek çekme direnci lif genişliği küçük daha kısa lifler kullanıldığında elde edilmiştir (Eroğlu, 2003).

Çekme indisi değerlerinde bambu odunundan üretilen kağıt safihalarına ait değerler incelendiğinde yüksek sodyum perborat tetrahidrat oranı uygulandığında düşük değerler bulunduğu Tablo 24’ de görülmektedir. Çekme indisi değerlerine bakıldığında en yüksek değer sodyum perborat tetrahidrat oranı % 4 ve ağartma süresi 80 dk. olarak uygulanan kağıt hamurlarından üretilen safiha için bulunmuştur.

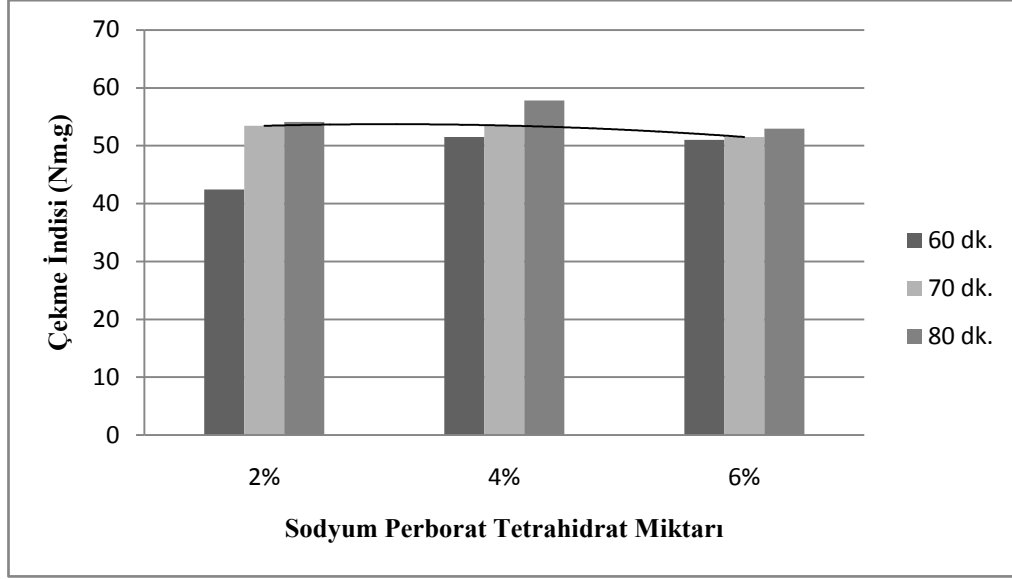
Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış bambu hamurlarından üretilen kağıt safihalarının çekme indisi değerlerine bakıldığında ağartma süresi artıkça değerlerde bir artma görülmektedir. Fakat bu artış oldukça ılıman olarak gerçekleşmektedir. Aynı şekilde sodyum perborat tetrahidrat oranı artıkça da çekme indisi değerlerinde artış görülmektedir; ancak sodyum perborat tetrahidrat miktarı % 6 alındığında çekme indisindeki bu artış, azalmaya doğru seyretmektedir.

Ek Tablo 1’de verilen ağartılmış bambu hamurlarından üretilen kağıtların çekme indislerinin istatistiksel analizinde; SPBTH oranlarının ve süre kademelerinin çekme indisi değerleri bakımından aralarında %5 yanılma olasılığı sınırında önemli bir fark olup olmadığının belirlenmesi için tek yönlü varyans analizi uygulanmıştır. Aralarında fark olanların belirlenmesi ve gruplandırılmasında ise Duncan testinden yararlanılmıştır.

Ek Tablo 1’de görüldüğü üzere SPBTH oranı bakımından % 2’ lik perborat oranında 60 dk’lık, % 4’lük perborat oranında ise her biri farklı bir grupta yer almıştır. Süre bakımından ise 60 dk’lık ağartma süresinde % 2’lik SPBTH oranı diğerlerinden farklı bir

grupta yer alırken, 80 dk’lık ağartma süresinde ise % 4’lük perborat farklı bir grupta yer almıştır.

Şekil 41’de Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış bambu hamurlarından üretilen kağıt safihalarının çekme indisi değerindeki değişimler görülmektedir.

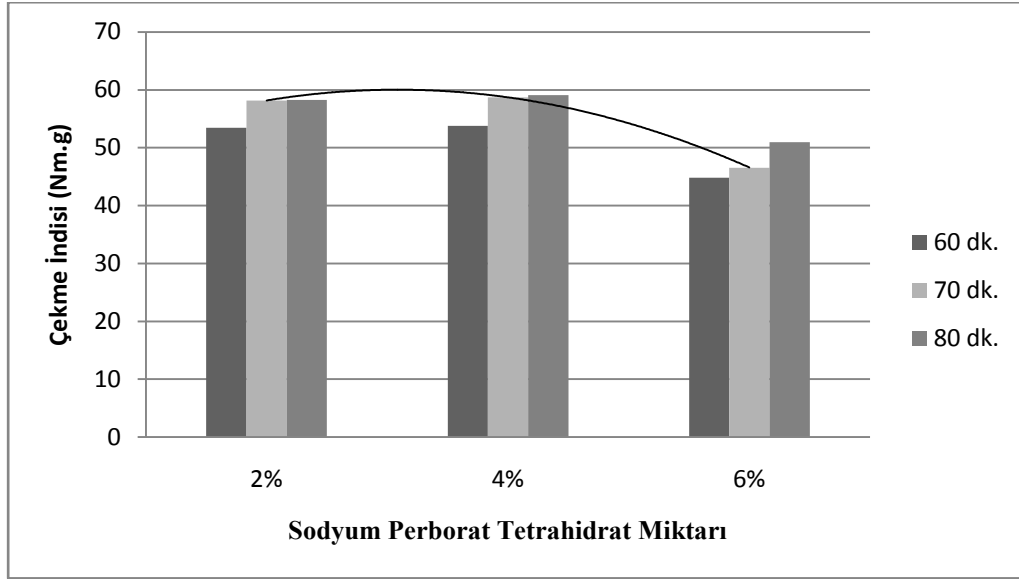


Şekil 41. Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış bambu hamurlarından üretilen kağıt safihalarının çekme indisi değerindeki değişimler

Kavak hamurunun kullanıldığı denemelerde Tablo 23’ e bakıldığında genel olarak sodyum perborat tetrahidrat miktarı artıkça aynı bambu hamurundan elde edilen kağıt safihalarında olduğu gibi belli bir noktaya kadar artma gözlemlenmektedir. Sodyum perborat tetrahidrat miktarı % 6 olarak alındığında çekme indisinde, % 4’ e göre bir düşüş gerçekleşmektedir. Aynı zamanda ağartma süresi artıkça ağartma grupları arasında artış gözlemlenmektedir. Bu artış aynı bambu hamurlarından üretilen kağıt hamurlarında olduğu gibi ılıman bir şekilde gerçekleşmiştir. Kavak odunundan elde edilen kağıt hamurlarına uygulanan sodyum perborat tetrahidrat ağartması sonucu üretilen kağıt safihalarının çekme indisi değerleri Şekil 42’ de verilmiştir.

Ek Tablo 2’de verilen ağartılmış kavak hamurlarından üretilen kağıtların çekme indislerinin istatistiksel analizinde; SPBTH oranlarının ve süre kademelerinin çekme indisi değerleri bakımından aralarında %5 yanılma olasılığı sınırında önemli bir fark olup olmadığının belirlenmesi için tek yönlü varyans analizi uygulanmıştır. Aralarında fark olanların belirlenmesi ve gruplandırılmasında ise Duncan testinden yararlanılmıştır.

Ek Tablo 2’de görüldüğü üzere SPBTH oranı bakımından % 2’ lik perborat oranında ve % 4’lük perborat oranında, 60 dk’lık ağartma süresinde her biri farklı bir grupta yer almıştır. % 6’ lık SPBTH’ın ise 80 dk’lık ağartma süresi diğerlerinden farklı bir grupta yer aldığı tespit edilmiştir. Süre bakımından ise 60 dk, 70 dk ve 80 dk’lık ağartma süresinde % 6’lik SPBTH oranı diğerlerinden farklı bir grupta yer almıştır.



Şekil 42. Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış kavak hamurlarından üretilen kağıt safihalarının çekme indisi değerindeki değişimler

Yapılan literatür çalışmaları incelendiğinde termomekanik hamurların % 6.5 oranında sodyum perborat tetrahidrat ile ağartılması sonucunda çekme indisi değerinde çok az bir düşüş gerçekleşmiştir (Varenes ve ark., 1996).

Kırıcı ve arkadaşları tarafından (2000) saman organosolv hamurlarına oksijen takviyeli hidrojen peroksit uygulamasının yapılmasıyla, sadece oksijen delignifikasyonu uygulanmış hamurlara nazaran oksijen delignifikasyonu ile beraber hidrojen peroksit uygulanmış hamurların çekme indisleri daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (Kırıcı ve ark., 2000).

Başka bir çalışmada ise %75 ladin ve % 25 balsam odunlarından mekanik yöntemlerle kağıt hamuru üretilmiştir. Üretilen bu hamurlara % 6 ve % 15 oranında sodyum perborat uygulanmış ve bunun sonucunda da çekme indisinde perborat miktarı artıkça artmalarının olduğu raporlanmıştır (Leduc ve ark., 2000).

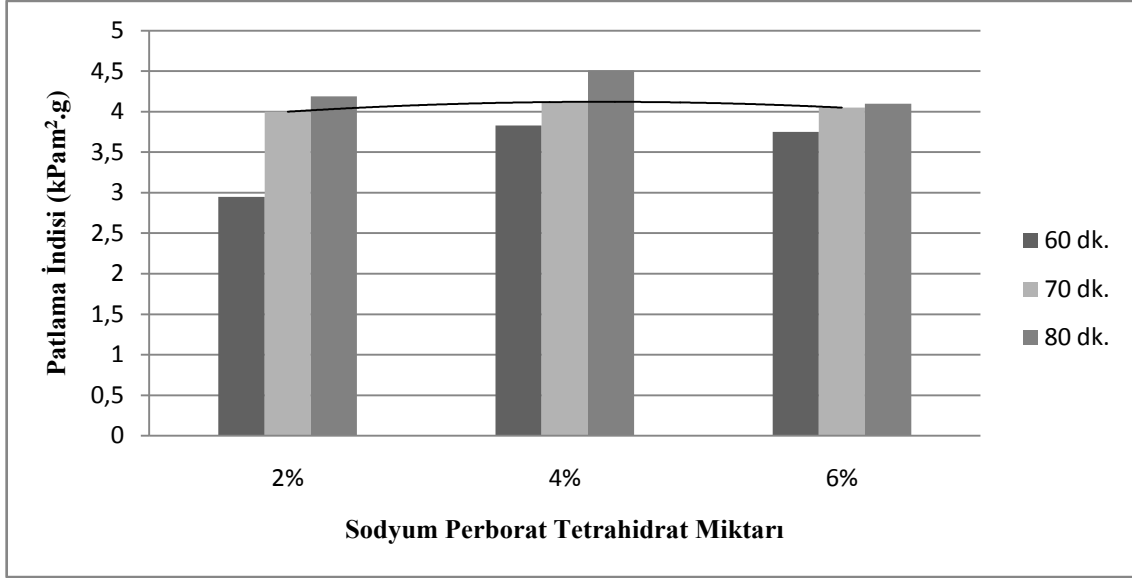
#### 4.7.2. Kağıt Safihalarının Patlama İndisi Değerlerinin İrdelenmesi

Bir kademe oksijen delignifikasyonuna uğratılmış olan bambu ve kavak hamurlarından üretilen deneme safihalarının patlama direnci özellikleri incelenmiştir. Elde edilen veriler Tablo 23’de verilmiştir. Patlama direnci değerleri genel olarak incelendiğinde oksijen delignifikasyonuna uğratılmış bambu hamurlarından üretilen kağıt safihaları kavak hamurundan üretilenlere göre daha iyi sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. Patlama direncinin bambu hamurlarından üretilen kağıtlarda daha yüksek olmasının sebebi lif uzunluğu ile ilişkilendirilmektedir. Eroğlu (2000) patlama direncini etkileyen önemli iki faktörü lif uzunluğu ve iç bağlanma olarak belirtmiştir (Eroğlu, 2000).

Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış bambu hamurlarından üretilen kağıt safihalarının ağartma süresi artıkça gruplar arasında patlama indisi değerlerinin arttığı belirlenmiştir. Sodyum perborat tetrahidrat miktarı % 2’ den, % 4’ e artırıldığında patlama indisi değerlerinin arttığı, ancak bu oran % 6 ya geldiğinde patlama indisi değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir.

Ek Tablo 3’de görülen istatistiksel analiz sonucunda; SPBTH oranı % 2’ ve ağartma süresinde 60 dk alındığında patlama indisi değerleri diğerlerinden farklı bir grupta bulunmuştur. SPBTH oranı % 4’lük gruplar arasında belirgin bir farklılık bulunmuştur. Perborat oranı % 6 olarak seçildiğinde ise gruplar arasında 70 dk’lık ağartma süresi için anlamlı bir farklılık bulunamamış iken 60 ve 80 dk ağartma süreleri arasında belirgin farklılık bulunmuştur. Süre bakımından incelendiğinde ise %2 SPBTH oranı 60 dk’lık ağartma süresinde farklı bir grupta yer almışken 80 dk ağartma süresinde %4 ve % 6’lık SPBTH ağartmasında gruplar arasında belirgin bir farklılık bulunmuştur.

Oksijen delignifikasyonuna uğratılmış bambu hamurlarından üretilen deneme safihalarına ait patlama indisi değerlerindeki değişimler şekil 43 ‘ de verilmiştir.

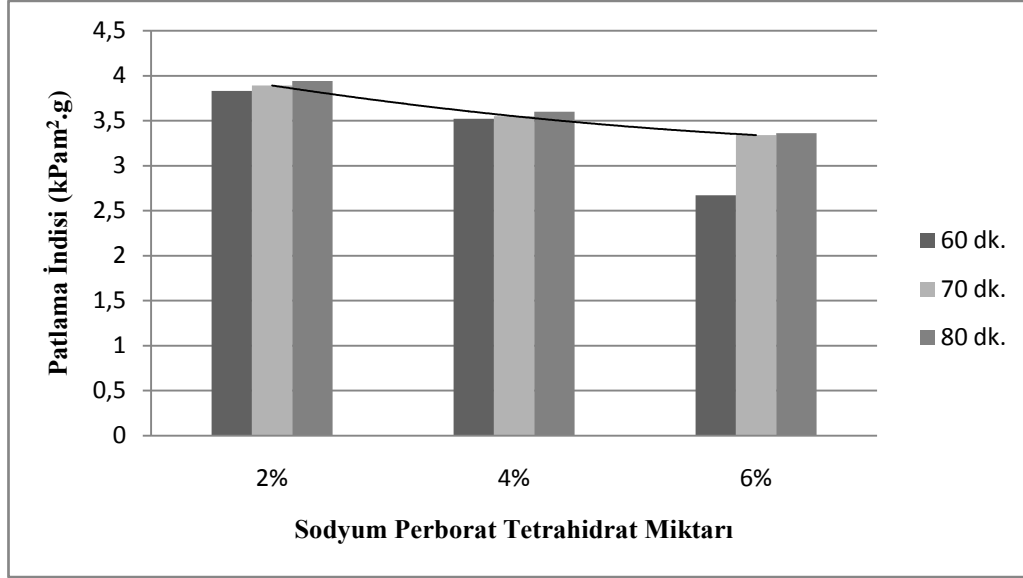


Şekil 43. Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış bambu hamurlarından üretilen kağıt safihalarının patlama indisi değerindeki değişimler.

Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış kavak hamurlarından üretilen kağıt safihalarının ağartma süresi arttıkça patlama indisi değerlerinde genel olarak bir artış görülmüştür. Sodyum perborat tetrahidrat miktarı % 2' den % 4 ' e çıkarıldığında patlama indisi değerlerinde bir artış gözlemlenmiş olup, % 4 den % 6' ya çıkarıldığında patlama indisi değerlerinde düşüş tespit edilmiştir. Buna göre oksijen delignifikasyonuna uğratılmış kavak hamurunda sodyum perborat ağartması sonucunda üretilen kağıt safihalarında en yüksek patlama indisi değerlerine % 4 sodyum perborat tetrahidrat miktarı ve 80 dk. ağartma süresi sonunda elde edilmiştir.

Ek Tablo 4' de görüldüğü üzere SPBTH oranı bakımından % 2' lik perborat oranında ve % 4' lük perborat oranı kullanıldığında ağartma sürelerinde belirgin bir farklılık gözlemlenmemiştir. SPBTH' in % 6 ve ağartma süresi 60 dk olarak belirlendiğinde diğerlerinden farklı bir grupta yer aldığı tespit edilmiştir. Süre bakımından ise 60 dk' lık ağartma süresinde % 6' lık SPBTH oranı diğerlerinden farklı bir grupta yer almışken, 70 dk' lık ağartma süresinde ise gruplar arasında belirgin farklılıklar tespit edilmiştir. Ağartma süresi 80 dk olarak seçildiğinde ise patlama indisi için gruplar arasında belirgin bir farklılık tespit edilememiştir.

Kavak odununun kullanılması suretiyle sodyum perborat tetrahidrat ağartması sonucunda patlama indisindeki değişimler Şekil 44' de verilmiştir.



Şekil 44. Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış kavak hamurlarından üretilen kağıt safihalarının patlama indisi değerindeki değişimler

Dikkat edilmesi gereken başka bir hususta her iki tür için çekme indisi değerleri ile patlama indisi değerleri arasında eğim açısından bir paralellik olmasıdır. Literatürde bu durumu desteklemektedir (Eroğlu, 2000).

Mekanik hamurlara uygulanan % 6.5' lik sodyum perborat tetrahidrat ağartması sonucunda patlama indisinde ılıman bir düşüş gerçekleştiği tespit edilmiştir (Varenes, 1996).

Başka bir literatür çalışmasında ise, %75 ladin ve % 25 balsam odunlarından mekanik yöntemlerle kağıt hamuru üretilmiştir. Üretilen bu hamurlara % 6 ve % 15 oranında sodyum perborat uygulanmış ve bunun sonucunda da patlama indisinde perborat miktarı arttıkça artmaların olduğu raporlanmıştır (Leduc ve ark., 2000).

Aynı araştırmacıların ladin-balsam karışımı yongalarından termomekanik yöntemlerle elde edilen kağıt hamurlarının tek kademe olarak sodyum perborat ağartmasına uğratılması sonucunda, başlangıçtaki hamura göre patlama indisinde az miktarda bir artış görülmüştür (Leduc ve ark.,1997).

Tutuş ve ark.(2009) buğday saplarına bir kademe oksijen delignifikasyonu yapılmış ve farklı oran ve zamanlarda sodyum perborat monohidrat (SPMH) ağartması uygulamıştır. Bu çalışmaya göre SPMH oranı arttıkça patlama indisi artmıştır. Ayrıca SPMH oranı sabit tutulup, zaman artırıldıkça da patlama indisi değerlerinde artış gözlemlenmiştir (Tutuş ve ark., 2009).



### 4.7.3. Kağıt Safihalarının Yırılma İndisi Değerlerinin İrdelenmesi

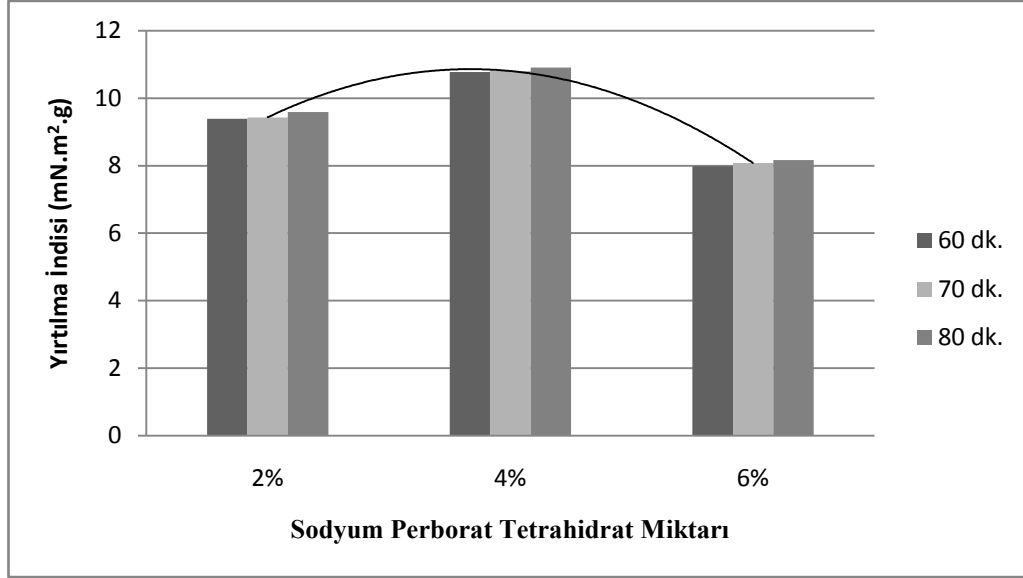
Aşağıda şekil 45 ve 46 da ve yukarı'da Tablo 24' de bambu ve kavak hamurlarına ikinci kademe sodyum perborat tetrahidrat ağartma koşullarının uygulanmasıyla elde edilen kağıtların fiziksel direnç özelliklerinden yırtılma indisine ait sonuçlar gösterilmiştir.

Diğer irdelenen fiziksel özelliklerde olduğu gibi yırtılma indisinde de bambu hamurlarından üretilen kağıtlarda sodyum perborat tetrahidrat oranının artmasıyla önce artmış daha sonra sodyum perborat tetrahidrat oranının % 6'ya çıkarılmasıyla da azalmıştır. Ağartma süresinin artmasıyla her sodyum perborat tetrahidrat oranları için artışı gözlemlenmiştir.

Ek Tablo 5'de verilen ağartılmış bambu hamurlarından üretilen kağıtların yırtılma indislerinin istatistiksel analizinde; SPBTH oranlarının ve süre kademelerinin yırtılma indisi değerleri bakımından aralarında %5 yanılma olasılığı sınırında önemli bir fark olup olmadığının belirlenmesi için tek yönlü varyans analizi uygulanmıştır. Aralarında fark olanların belirlenmesi ve gruplandırılmasında ise Duncan testinden yararlanılmıştır.

Ek Tablo 5'de görüldüğü üzere SPBTH kademelerinin yırtılma indisi üzerinde belirgin bir farklılığı tespit edilememiştir. Süre bakımından ise 60 dk'lık ağartma süresinde % 6'lık ve % 4'lük SPBTH kademeleri birbirlerinden ayrı bir grupta yer almışken, % 2lik SPBTH her iki grupta da yer aldığı tespit edilmiştir. Ağartma süreleri 70 dk. ve 80 dk. olarak seçildiğinde ise yırtılma indisleri için gruplar arasında belirgin bir farklılık tespit edilmiştir.

Şekil 45' de oksijen delignifikasyonuna uğratılmış bambu hamurlarından üretilen deneme safihalarına ait yırtılma indisi değerlerindeki değişimler verilmiştir.



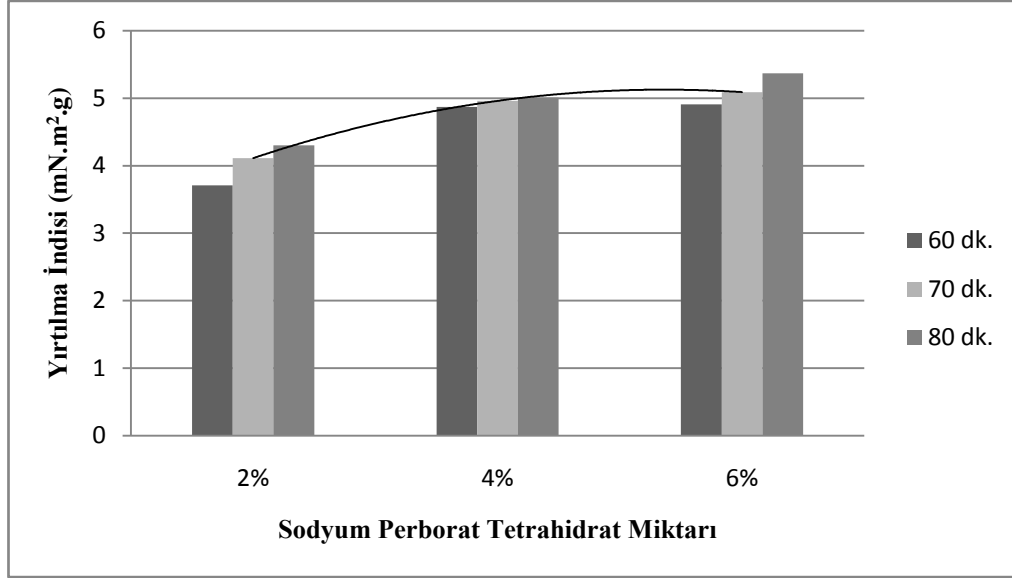
Şekil 45. Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış bambu hamurlarından üretilen kağıt safihalarının yırtılma indisi değerindeki değişimler

Şekil 45 ve 46 incelendiğinde, bambu hamurlarından üretilen kağıt safihalarının yırtılma direnci, kavak hamurlarından üretilen kağıt safihalarının yırtılma direncinden oldukça fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu durum lif uzunluğu ile bağlantılı olduğu için bambu hamurlarından üretilen kağıt safihalarının yırtılma direncinin fazla olması beklenen bir durumdur.

Ek Tablo 6'de verilen ağartılmış kavak hamurlarından üretilen kağıtların yırtılma indislerinin istatistiksel analizinde; SPBTH oranlarının ve süre kademelerinin yırtılma indisi değerleri bakımından aralarında %5 yanılma olasılığı sınırında önemli bir fark olup olmadığının belirlenmesi için tek yönlü varyans analizi uygulanmıştır. Aralarında fark olanların belirlenmesi ve gruplandırılmasında ise Duncan testinden yararlanılmıştır.

Ek Tablo 6'da görüldüğü üzere SPBTH kademelerinin yırtılma indisi üzerinde belirgin bir farklılık belirlenememiştir. Süre bakımından ise 60 dk ve 70 dk'lık ağartma süresinde % 2'lik SPBTH kademeleri diğer kademelerden ayrı bir grupta yer almıştır. Ağartma süresi 80 dk. olarak seçildiğinde ise yırtılma indisleri % 2 ve % 6'lık SPBTH kademelerinde ayrı gruplarda yer aldığı görülmüş olup % 4'lük SPBTH kademesi içinde gruplar arasında belirgin bir farklılık tespit edilememiştir.

Şekil 46' de sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış kavak hamurlarından üretilen kağıt safihalarının yırtılma indisi değerindeki değişimler gösterilmektedir.



Şekil 46. Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış kavak hamurlarından üretilen kağıt safihalarının yırtılma indisi değerindeki değişimler

Şekil 46 incelendiğinde bambu hamurlarından üretilen kağıt safihalarının yırtılma indisinden farklı olarak, kavak hamurlarından üretilen kağıt hamurlarının yırtılma indisi sodyum perborat tetrahidrat miktarı arttıkça artma göstermiştir. Ağartma sürelerinin yırtılma indisine etkisi ise bambu hamurlarından elde edilen kağıt safihalarının yırtılma indisi gibi ağartma süresi arttıkça artma göstermektedir.

Tutuş ve ark., (2009) buğday saplarına bir kademe oksijen delignifikasyonu yapılmış ve ikinci kademe olarak da farklı oran ve zamanlarda sodyum perborat monohidrat (SPMH) ağartması uygulanmıştır. Bu çalışmaya göre SPMH oranı arttıkça yırtılma indisi artmıştır. Ayrıca SPMH oranı sabit tutulup, zaman artırıldıkça da yırtılma indisi değerlerinde artış gözlemlenmiştir (Tutuş ve ark., 2009).

Başka bir çalışmada ise sodyum perborat tetrahidrat (SPBTH) ile mekanik hamurlarda ağartma çalışması yapılmıştır. Bunun sonucunda ağartılmamış hamurlara göre yırtılma indisi değerlerinde ılımlı bir azalma olduğu tespit edilmiştir (Varenes, 1996).

Termomekanik yöntemlerle %75 ladin ve % 25 balsam odunlarının karışımından kağıt hamuru üretilmiştir. Üretilen bu hamurlara % 6 ve % 15 oranında sodyum perborat uygulanmış ve bunun sonucunda da perborat miktarı arttıkça yırtılma indisinde artmaların olduğu raporlanmıştır (Leduc ve ark., 2000).

Aynı araştırmacıların ladin-balsam karışımı yongalarından termomekanik yöntemlerle elde edilen kağıt hamurlarının tek kademe olarak sodyum perborat ağartmasına uğratılması sonucunda, başlangıçtaki hamura göre 40 °C'de ki sodyum

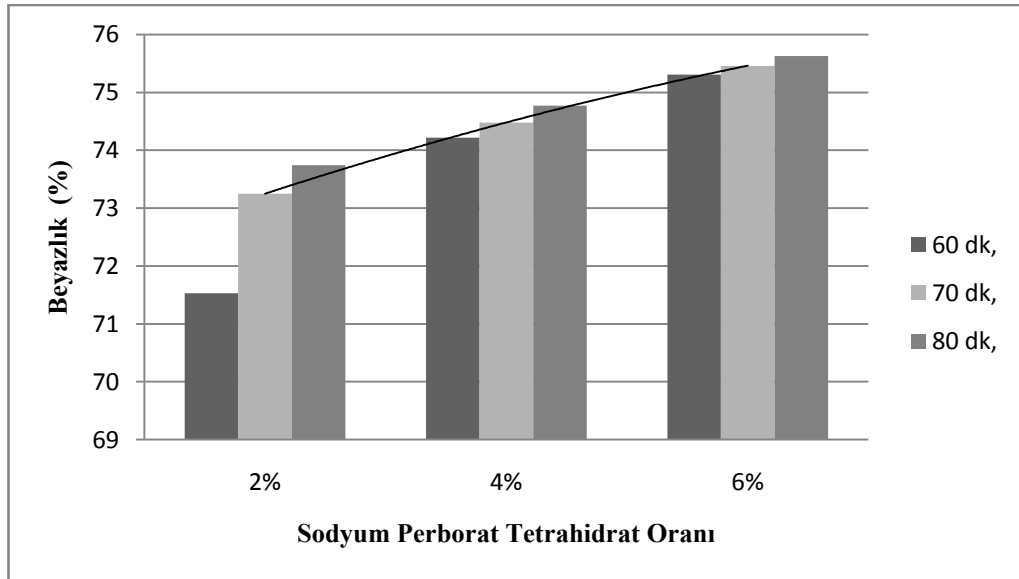
perborat ağartmasının yırtılma indisinde artış sağladığı rapor edilmiştir (Leduc ve ark.,1997).

#### 4.8. Sodyum Perborat Tetrahidrat Ağartmasının Kağıtların Optik Özelliklerine Etkisi

##### 4.8.1. Kağıt Safihalarının Beyazlık Değerlerinin İrdelenmesi

Her iki tür içinde iki kademeli oksijen ve sodyum perborat tetrahidrat ağartma deneylerinde ağartma koşullarından sodyum perborat tetrahidrat oranındaki artışa bağlı olarak elde edilen kağıtların beyazlık değerleri de artmıştır. Hiç ağartma yapılmamış bambu kraft-AQ hamurunda ISO beyazlık %39,06 iken, I. kademe oksijen ağartmada ISO beyazlık % 67,02 ve % 6 SPBMH ve 80 dakika ağartma süresinde beyazlık değeri %75.63' e kadar yaklaşık 36 birim artmıştır.

İki kademeli oksijen ve sodyum perborat tetrahidrat ağartma işleminde bambu hamurlarına uygulanan ağartma koşullarından elde edilen kağıdın CIE beyazlık değeri üzerine etkisi yukarıda Tablo 25 ve Şekil 47' de verilmiştir.



Şekil 47. Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış bambu hamurlarından üretilen kağıt safihalarının beyazlık değerindeki değişimler

Şekil 47'den açıkça görüldüğü üzere, sodyum perborat tetrahidrat oranı arttıkça bambu hamurlarından üretilen kağıtların beyazlık değerlerinde bir artış görülmektedir. Bu artış SPBTH oranı %2'den, %4'e çıkarıldığında oldukça hızlı ilerlerken % 4'den sonra

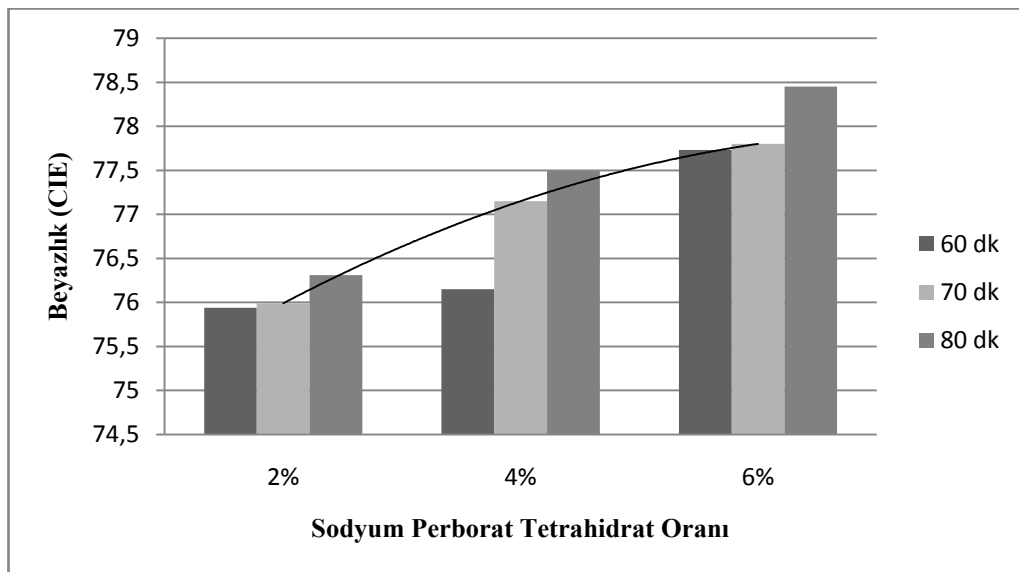
artış hızı yavaşlamaktadır. Ağartma süreleri incelendiğinde ise ağartma süreleri arttıkça beyazlık değerlerinde artış olduğu gözlemlenmiştir. Ağartma süresi 80 dk. ve SPBTH oranı % 6 alındığında bambu hamuru için en yüksek beyazlık değeri elde edilmiştir.

Ek Tablo 7’de verilen ağartılmış bambu hamurlarından üretilen kağıtların beyazlık değerlerinin istatistiksel analizinde; SPBTH oranlarının ve süre kademelerinin beyazlık değerleri bakımından aralarında %5 yanılma olasılığı sınırında önemli bir fark olup olmadığının belirlenmesi için tek yönlü varyans analizi uygulanmıştır. Aralarında fark olanların belirlenmesi ve gruplandırılmasında ise Duncan testinden yararlanılmıştır.

Ek Tablo 7’de görüldüğü üzere SPBTH oranları bakımından incelendiğinde; SPBTH oranı %2 seçildiğinde gruplar arasında belirgin bir farklılık belirlenmiştir. SPBTH oranı % 4 seçildiğinde ise 60 ve 80 dk’lık ağartma süreleri birbirlerinden farklı gruplarda yer alıyor iken 70 dk’lık ağartma süresi ise istatistiksel olarak her iki grupta da yer alabilmektedir. Süre bakımından ise % 95 güvenirlilikte her süre basamağında belirgin farklılıklar tespit edilmiştir.

Hiç ağartma yapılmamış kavak kraft- $\text{NaBH}_4$  hamurunda ISO beyazlık % 45,92 iken, I. kademe oksijen ağartmada ISO beyazlık % 71,31 ve % 6 SPBMH ve 80 dakika ağartma süresinde beyazlık değeri % 78.45’e kadar yaklaşık 32 birim artmıştır.

İki kademeli oksijen ve sodyum perborat tetrahidrat ağartma işleminde kavak hamurlarına uygulanan ağartma koşullarından elde edilen kağıdın CIE beyazlık değeri üzerine etkisi yukarıda Tablo 25 ve aşağıda Şekil 48’ da verilmiştir



Şekil 48. Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış kavak hamurlarından üretilen kağıt sayfalarının beyazlık değerindeki değişimler

Şekil 48 incelendiğinde SPBTH'nin bambu hamurundan üretilen kağıt safihalarının beyazlık değerlerine benzer şekilde kavak hamurundan üretilen kağıt safihalarının beyazlık değerlerinin etkilendiği görülmektedir. Başka bir deyişle SPBTH oranı arttıkça kavak hamurlarından üretilen kağıt safihalarının beyazlık değeri artmaktadır. Ağartma süreleri bakımından ele alındığında, ağartma süresi arttıkça kağıt safihalarının beyazlık değerlerinin arttığı tespit edilmiştir.

Ek Tablo 8'de verilen ağartılmış kavak hamurlarından üretilen kağıtların beyazlık değerlerinin istatistiksel analizinde SPBTH oranlarının ve süre kademelerinin beyazlık değerleri bakımından aralarında %5 yanılma olasılığı sınırında; SPBTH oranı % 2 olarak alındığında gruplar arasında belirgin bir farklılık tespit edilememiştir. SPBTH oranı % 4 olarak sabit alındığında 60 dk ağartma süresi diğerlerinden farklı bir grupta yer almışken, SPBTH oranı % 6 olarak alındığında 80 dk'lık ağartma süresi diğerlerinden farklı bir grupta yer almıştır. Süre bakımından incelendiğinde ise Ağartma süresi 60 dk olarak sabit alındığında % 6'lık SPBTH kademesi diğerlerinden ayrı bir grupta istatistiksel olarak yer almışken, 70 ve 80 dk sabit zaman sürelerinde ise SPBTH oranları arasında belirgin farklılıklar tespit edilmiştir.

Buğday sapsarına bir kademe oksijen delignifikasyonu yapılmış ve ikinci kademe olarak da farklı oran ve zamanlarda sodyum perborat monohidrat (SPMH) ağartması uygulanmıştır. Elde edilen kağıtların optik özellikleri incelenmiş ve sonuç olarak da SPMH oranı arttıkça beyazlık değerinin arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca SPMH oranı sabit tutulup, ağartma süresi artırıldıkça da beyazlık değerlerinde artış gözlemlenmiştir (Tutuş ve ark., 2009).

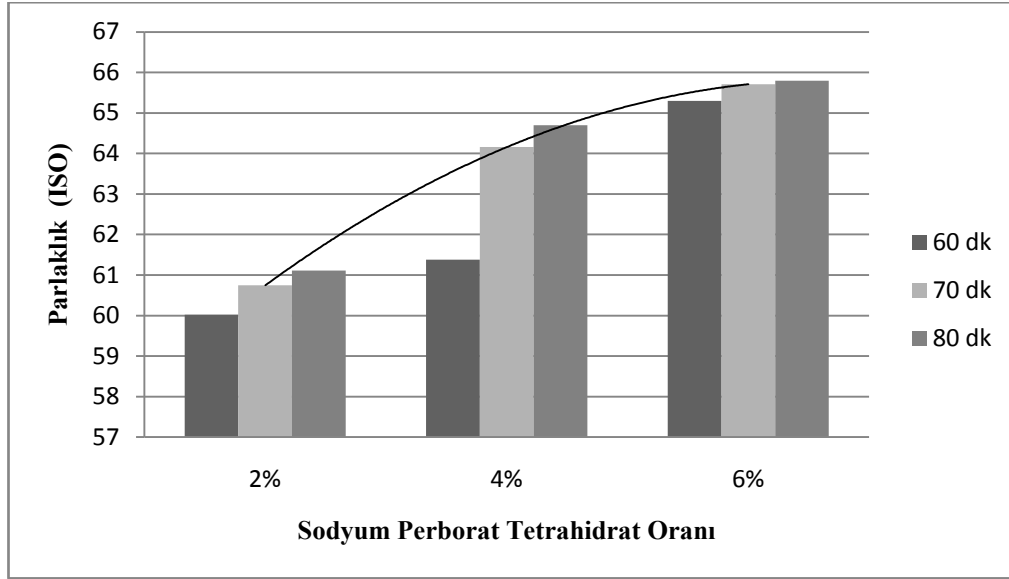
#### **4.8.2. Kağıt Safihalarının Parlaklık Değerlerinin İrdelenmesi**

Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış bambu ve kavak odunlarından üretilen kağıt hamurlarının parlaklık değerindeki değişmelere ait değerler Tablo 25' de verilmektedir. Genel olarak her iki tür içinde ağartma süreleri ve sodyum perborat tetrahidrat oranları arttıkça parlaklık değerlerinde bir artış gözlemlenmektedir.

Bambu hamurlarının parlaklık değerleri irdelendiğinde Hiç ağartma yapılmamış bambu kraft-AQ hamurunda parlaklık %26,91 iken, I. kademe oksijen ağartmada parlaklık

% 53,29 ve % 6 SPBMH ve 80 dakika ağartma süresinde parlaklık değeri % 65.80'e kadar yaklaşık 38 birim artmıştır.

İki kademeli oksijen ve sodyum perborat tetrahidrat ağartma işleminde bambu hamurlarına uygulanan sodyum perborat tetrahidrat ağartma koşullarının elde edilen kağıdın parlaklık değeri üzerine etkisi Şekil 49' da verilmiştir.



Şekil 49. Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış bambu hamurlarından üretilen kağıt safihalarının parlaklık değerindeki değişimler

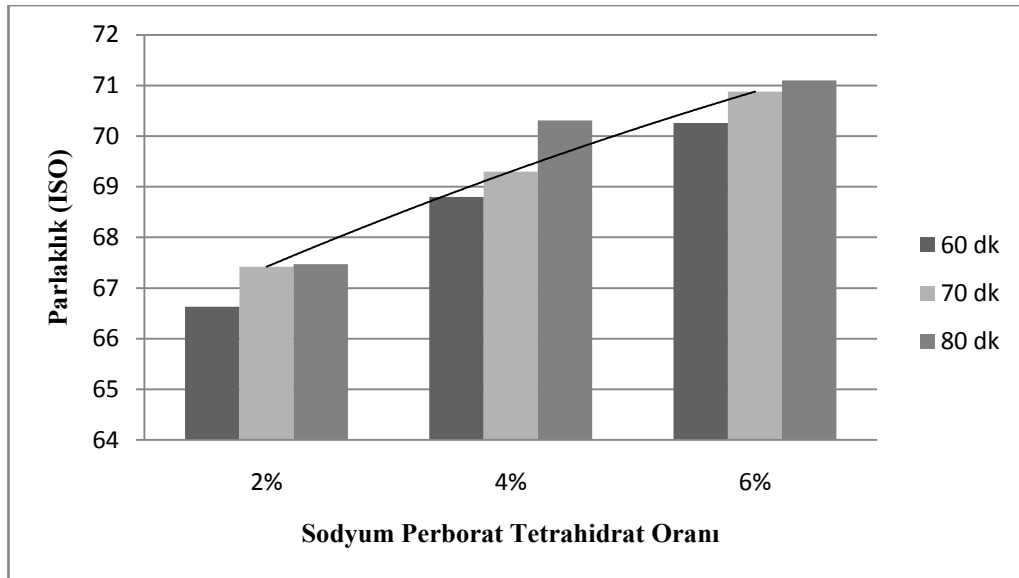
Şekil 49 incelendiğinde bambu hamurundan üretilen kağıtların parlaklık değerleri sodyum perborat tetrahidrat oranı arttıkça artmaktadır. Ağartma sürelerine bakıldığı zaman ise ağartma süresi arttıkça parlaklık değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca parlaklık değerleri ile beyazlık değerleri arasında paralellik olduğu da tespit edilmiştir.

Ek Tablo 9'de verilen ağartılmış bambu hamurlarından üretilen kağıtların parlaklık değerlerinin istatistiksel analizinde; SPBTH oranlarının ve süre kademelerinin parlaklık değerleri bakımından aralarında %5 yanlış olma olasılığı sınırında önemli bir fark olup olmadığının belirlenmesi için tek yönlü varyans analizi uygulanmıştır. Aralarında fark olanların belirlenmesi ve gruplandırılmasında ise Duncan testinden yararlanılmıştır.

Ek Tablo 9'de görüldüğü üzere SPBTH oranları bakımından incelendiğinde; SPBTH oranı % 2 seçildiğinde gruplar arasında belirgin bir farklılık tespit edilmiştir. SPBTH oranı % 4 ve % 6 olarak seçildiğinde ise 60 ağartma sürelerinin diğerlerinden farklı gruplarda yer aldığı görülmüştür. Süre bakımından incelendiğinde ise % 95 güvenirlilikte ağartma süresi bakımından belirli farklılıklar tespit edilmiştir.

Bir kademe oksijen delignifikasyonundan sonra farklı oran ve zamanlarda sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış olan kavak hamurlarından üretilen kağıt safihalarının parlaklık değerleri Tablo 25’de verilmiştir. Hiç ağartma yapılmamış kraft-NaBH<sub>4</sub> kavak hamurunda parlaklık değeri % 35.49 iken I. kademe oksijen ağartmasında parlaklık % 61.10 ve % 6 SPBTH ve 80 dakika ağartma süresinde parlaklık değeri % 71.10’a kadar yaklaşık 35 birim artmıştır.

Üç kademeli oksijen, çelat ve sodyum perborat tetrahidrat ağartma işleminde kavak hamurlarına uygulanan sodyum perborat tetrahidrat ağartma koşullarının elde edilen kağıdın parlaklık değeri üzerine etkisi Şekil 50’ de verilmiştir.



Şekil 50. Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış kavak hamurlarından üretilen kağıt safihalarının parlaklık değerindeki değişimler

Ek Tablo 10’da görüldüğü üzere SPBTH oranları bakımından incelendiğinde; SPBTH oranı % 2 seçildiğinde gruplar arasında belirgin bir farklılık tespit edilmiştir. SPBTH oranı % 4 olarak seçildiğinde ise 60 dk’lık ağartma süresi diğerlerinden farklı gruplarda yer aldığı belirlenmiştir. SPBTH oranı % 6 olarak seçildiğinde ise gruplar arasında belirgin farklılıklar tespit edilememiştir. Süre bakımından incelendiğinde ise % 95 güvenirlikte ağartma süreleri arasında belirgin farklılıklar tespit edilmiştir.

Buğday saplarından elde edilen kağıt hamurlarına uygulanan birinci kademe oksijen delignifikasyonundan sonra ikinci kademe olarak sodyum perborat tetrahidrat ağartması farklı süre ve oranlarda uygulanmıştır. Elde edilen kağıt safihalarının optik özelliklerinden olan parlaklık değeri SPMH oranı ile paralel olarak artış gösterdiği raporlanmıştır. SPMH



oranı sabit alındığında ağartma süresi artıkça parlaklık değerleri de artma gösterdiği belirtilmiştir (Tutuş ve ark., 2009).

Termomekanik yöntemlerle %75 ladin ve % 25 balsam odunlarının karışımından kağıt hamuru üretilmiştir. Üretilen bu hamurlara % 6 ve % 15 oranında sodyum perborat uygulanmış ve bunun sonucunda da perborat miktarı artıkça parlaklık değerlerinde artmaların olduğu raporlanmıştır (Leduc ve ark., 2000).

Başka bir çalışmada esmer kraft hamurunun oksijen delignifikasyonu kademesinin sodyum perborat monohidrat ile takviye edilmesi sonucunda sodyum perborat monohidrat oranı artıkça parlaklık değerlerinde bir artışın gözlemlendiği bildirilmiştir (Kırcı ve ark.,2004).

Mekanik hamurlarla ilgili olarak yapılan başka bir perborat ağartmasında % 2, % 3 ve % 6 oranlarında sodyum perborat tetrahidrat ağartması yapılmış ve sonuç olarak da sodyum perborat oranı artıkça parlaklığın artışı tespit edilmiştir (Varennes ve ark., 1995).

Leduc ve ark. (1997) termomekanik yöntemle ladin ve balsam odunlarının karışımından elde ettiği kağıt hamurlarına farklı oranlarda sodyum perborat ağartması uygulamış ve sonuç olarak sodyum perborat miktarı artıkça parlaklıkta bir artışın gerçekleştiğini tespit etmiştir. Leduc ve ark. bu artışı yaklaşık 16 birim olarak raporlamıştır (Leduc ve ark., 1997).

#### **4.8.3. Kağıt Safihalarının Sarılık Değerlerinin İrdelenmesi**

Oksijen delignifikasyonuna uğratılmış bambu ve kavak hamurlarının çelat yıkamasından sonra sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılması sonucunda bu hamurlardan üretilen kağıt safihalarına ait sarılık değerleri Tablo 25' de verilmiştir. Sarılık değerleri her iki tür için değerlendirildiğinde sodyum perborat tetrahidrat oranı ve ağartma süresi artıkça azaldığı tespit edilmiştir.

Kraft-AQ yöntemiyle elde edilen bambu hamurlarına üçüncü kademe sodyum perborat ağartması uygulandığında sodyum perborat tetrahidrat oranı artıkça sarılık değerlerinde bir azalma olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte ağartma süresinin artması da sarılık değerlerini azaltma yönünde etkilemektedir.

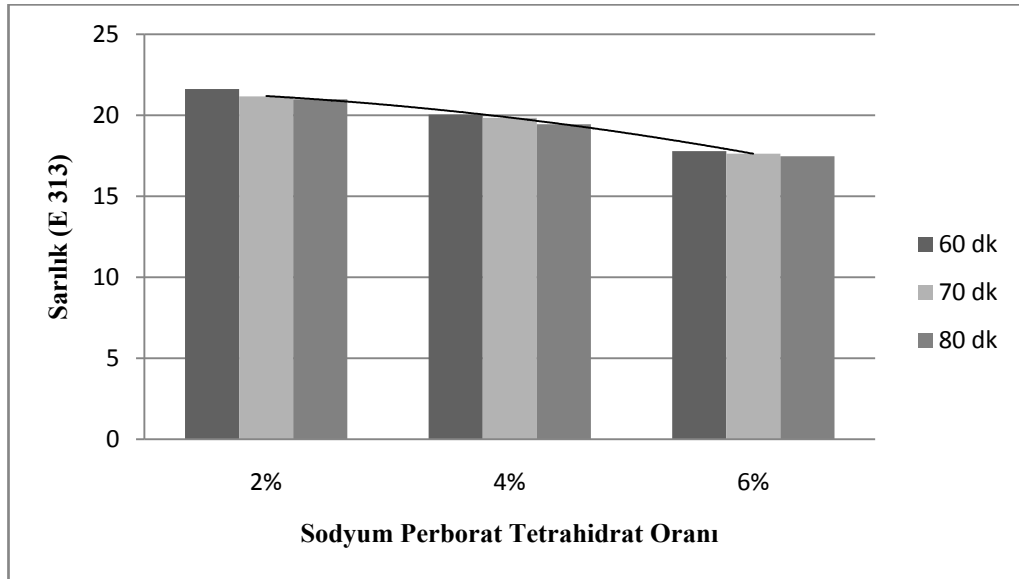
Hiç ağartılmamış bambu hamurlarından üretilen kağıt safihalarının sarılık değerleri % 45,76 olarak bulunmuş, bunlara I. kademe oksijen ağartmasına uğratıldığında bu değer

% 27, 41 düşmüş ve % 6'lık 80 dk. sodyum perborat tetrahidrat ağartması uygulandığında sarılık değeri % 17.47'ye kadar toplamda yaklaşık olarak 28 birim kadar düşmüştür.

Ek Tablo 11'de verilen ağartılmış bambu hamurlarından üretilen kağıtların sarılık değerlerinin istatistiksel analizinde; SPBTH oranlarının ve süre kademelerinin sarılık değerleri bakımından aralarında %5 yanılma olasılığı sınırında önemli bir fark olup olmadığının belirlenmesi için tek yönlü varyans analizi uygulanmıştır. Aralarında fark olanların belirlenmesi ve gruplandırılmasında ise Duncan testinden yararlanılmıştır.

Ek Tablo 11'de görüldüğü üzere SPBTH oranları bakımından incelendiğinde; SPBTH oranı % 2 seçildiğinde 60 ve 80 dk'lık ağartma süreleri birbirlerinden ayrı gruplarda yer aldığı tespit edilmiştir. SPBTH oranı % 4 ve % 6 olarak seçildiğinde ise gruplar arasında belirgin farklılıklar tespit edilememiştir. Süre bakımından incelendiğinde ise % 95 güvenirlilikte ağartma süresi bakımından belirli farklılıklar tespit edilmiştir.

Şekil 51' da üç kademeli oksijen, çelat ve sodyum perborat tetrahidrat ağartma işleminde bambu hamurlarına uygulanan sodyum perborat tetrahidrat ağartma koşullarının elde edilen kağıdın sarılık değeri üzerine etkisi verilmiştir.



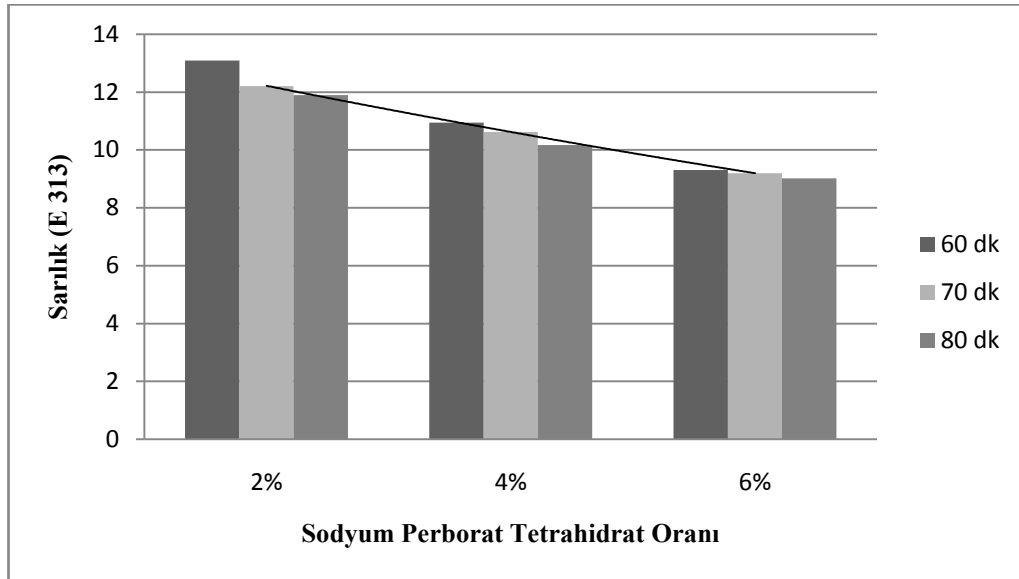
Şekil 51. Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış bambu hamurlarından üretilen kağıt safihalarının sarılık değerindeki değişimler

Kraft-NaBH<sub>4</sub> yöntemiyle elde edilen kavak odunlarından elde edilen hamurların üçüncü kademe olarak sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmasından üretilen kağıt safihalarının sarılık değerleri Tablo 25'de de görüldüğü gibi sodyum perborat oranı ve ağartma süresi artıçça azalmaktadır.

Hiç ağartılmamış kavak hamurlarından üretilen kağıt safihalarının sarılık değeri % 33.52 olarak bulunmuştur. Birinci kademe olarak oksijen delignifikasyonuna uğratılmış kavak hamurlarından üretilen kağıt hamurlarının sarılık değerleri % 19.26 olarak belirlenmiştir. Çelat basamağından sonra üçüncü kademe olarak sodyum perborat miktarı % 6 ve süre 80 dk alındığında sarılık değeri 9.02 düşmüştür. Toplam da sarılık değeri kavak hamuru için yaklaşık 24 birimlik bir düşüş söz konusudur.

Ek Tablo 12’de görüldüğü üzere SPBTH oranları bakımından incelendiğinde; SPBTH oranı % 2 olarak alındığında gruplar arasında belirgin farklılıklar tespit edilmiştir. SPBTH oranı % 4 olarak seçildiğinde 60 ve 80 dk’lık ağartma süreleri birbirlerinden ayrı gruplarda yer aldığı gözlemlenmiştir. SPBTH oranı % 6 olarak seçildiğinde ise gruplar arasında belirgin farklılıklar tespit edilememiştir. Süre bakımından incelendiğinde ise % 95 güvenirlkte ağartma süresi bakımından belirli farklılıklar tespit edilmiştir.

Şekil 52’ de üç kademeli oksijen, çelat ve sodyum perborat tetrahidrat ağartma işleminde kavak hamurlarına uygulanan sodyum perborat tetrahidrat ağartma koşullarının elde edilen kağıdın sarılık değeri üzerine etkisi verilmiştir.



Şekil 52. Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış kavak hamurlarından üretilen kağıt safihalarının sarılık değerindeki değişimler

Çelik ve ark., (2008) tarafından yapılan “Taze Kağıt Hamurunun İşletme Koşullarında Sodyum Perborat Monohidrat ile Ağartılması” başlıklı çalışmada hidrojen peroksit ile birlikte aynı ortamda kullanılan sodyum perborat monohidrat taş mekanik hamurların parlaklık değerlerinde artış ve sarılık değerlerinde ise azalmalar meydana

getirmiştir. Hiçbir ağartma uygulanmamış kontrol hamurunun parlaklığı %50.7 elrepho, sarılığı ise %30.9 iken %2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve %2 sodyum perborat monohidrat (NaBO<sub>3</sub>. H<sub>2</sub>O) ilavesiyle parlaklık % 62' ye yükseltilmiş sarılık değeri ise %27.5' e kadar düşürülmüştür (Çelik ve ark., 2008).

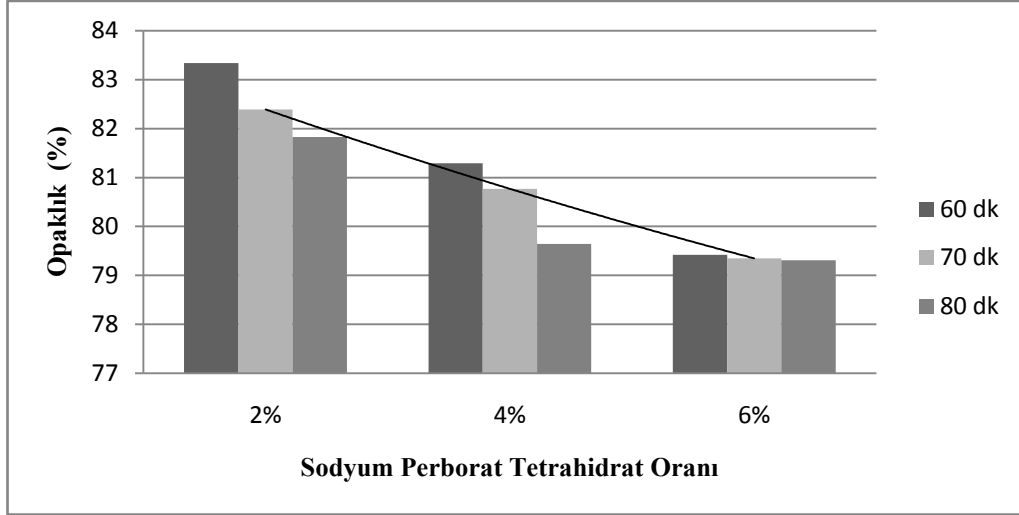
Buğday saplarından elde edilen kağıt hamurlarına uygulanan birinci kademe oksijen delignifikasyonundan sonra ikinci kademe olarak sodyum perborat tetrahidrat ağartması farklı süre ve oranlarda uygulanmıştır. Elde edilen kağıt safihalarının optik özelliklerinden olan sarılık değeri SPMH oranının artması ile azalma gösterdiği raporlanmıştır. SPMH oranı sabit alındığında ağartma süresi artıkça sarılık değerlerinin de azaldığı belirtilmiştir (Tutuş ve ark., 2009).

#### 4.8.4. Kağıt Safihalarının Opaklık Değerlerinin İrdelenmesi

Bambu odunundan elde edilen kağıt hamurlarına üçüncü kademe olarak sodyum perborat tetrahidrat ağartması uygulandığında ağartma süresi artıkça opaklık değerlerinde düşmeler meydana geldiği gözlemlenmiştir. Meydana gelen bu değişme oldukça ılımlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Sodyum perborat tetrahidrat oranının artırılmasıyla birlikte opaklık değeri yine azalmaya devam etmiştir. Bu durum Tablo 25' de açıkça görülmektedir.

Ek Tablo 13'de ağartma değişkenlerinin bambudan elde edilen kağıt hamurlarının opaklık değerleri üzerindeki istatistiksel analizi sonucu görülmektedir. Buna göre SPBTH oranları bakımından incelendiğinde; SPBTH oranı % 2 seçildiğinde 60 dk'lık ağartma süresi diğerlerinden ayrı gruplarda yer aldığı tespit edilmiştir. SPBTH oranı % 4 seçildiğinde ise gruplar arasında belirgin farklılıklar tespit edilemişken, % 6 olarak seçildiğinde gruplar arasında belirgin bir farklılık tespit edilememiştir. Süre bakımından incelendiğinde ise % 95 güvenirlikte yapılan istatistikler sonucunda, 60 ve 70 dk'lık ağartma sürelerinde gruplar arasında belirgin farklılıklar gözlemlenmiş olup, 80 dk'lık ağartma süresinde ise % 2'lik SPBTH kademesinin diğerlerinden ayrı bir grupta yer aldığı tespit edilmiştir.

Üçüncü kademe sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış bambu hamurlarından elde edilen kağıtların opaklık özelliklerine ait değişmeler Şekil 53' de verilmiştir.

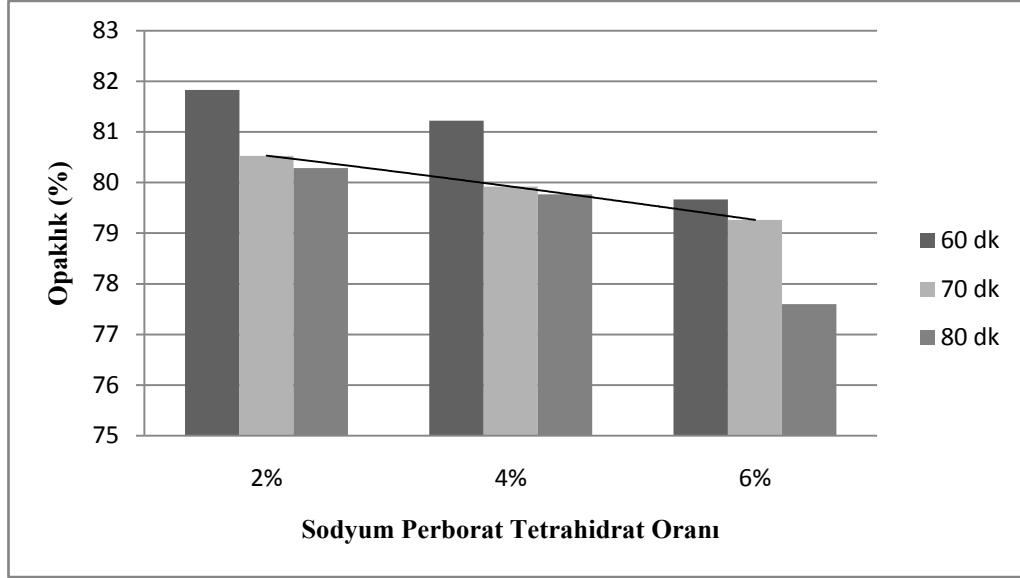


Şekil 53. Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış bambu hamurlarından üretilen kağıt safihalarının opaklık değerindeki değişimler

Kavak odunundan elde edilen kağıt hamurlarına üçüncü kademe olarak sodyum perborat tetrahidrat ağartması uygulandığında ise bambu hamurlarında olduğu gibi sodyum perborat tetrahidrat oranı ve ağartma süresi arttıkça opaklık değerlerinde düşüş söz konusudur.

Ek Tablo 14’de ağartma değişkenlerinin kavakdan elde edilen kağıt hamurlarının opaklık değerleri üzerindeki istatikselsel analizi sonucu görülmektedir. Buna göre SPBTH oranları bakımından incelendiğinde; SPBTH oranı % 2 ve % 4 seçildiğinde 60 dk’lık ağartma süresi diğerlerinden ayrı gruplarda yer aldığı tespit edilmiştir. SPBTH oranı % 6 olarak seçildiğinde ise 80 dk’lık ağartma süresi farklı grupta yer aldığı görülmüştür. Süre bakımından incelendiğinde ise % 95 güvenirlilikte yapılan istatistikler sonucunda, 60, 70 ve 80 dk’lık ağartma sürelerinde % 6’lık SPBTH kademesi diğerlerinden ayrı bir grupta yer aldığı tespit edilmiştir.

Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış bambu hamurları ile kavak hamurlarının opaklık değeri karşılaştırıldığında ise, kavak hamurundan üretilen kağıtların opaklık değerleri bambuya göre daha ılıman bir düşüş göstermiştir. Bu durum Tablo 25 ve Şekil 53 ve 54 ‘den de açık bir şekilde görülebilmektedir.



Şekil 54. Sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış kavak hamurlarından üretilen kağıt safihalarının opaklık değerindeki değişimler

Konuyla ilgili yapılmış literatür çalışmaları incelendiğinde Tutuş ve ark., (2009) buğday saplarına iki kademeli oksijen ve farklı oranlarda ve farklı sürelerde sodyum perborat monohidrat ağartmasına uğratılması sonucunda opaklık değerlerinin süre ve sodyum perborat tetrahidrat oranı ile artışı tespit edilmiştir (Tutuş ve ark., 2009).

Leduc ve ark., (2000) termomekanik yöntemlerle %75 ladin ve % 25 balsam odunlarının karışımından kağıt hamuru üretmiştir. Üretilen bu hamurlara % 6 ve % 15 oranında sodyum perborat uygulanmış ve bunun sonucunda da perborat miktarı artıkça opaklık değerlerinde azalmaların olduğunu raporlamışlardır (Leduc ve ark., 2000).

Başka bir literatür çalışmasında ise termomekanik yöntemler üretilen kağıt hamurlarına sodyum perborat tetrahidrat ağartması yapılmıştır. Bu hamurlardan üretilen kağıtlar hiç ağartmaya uğratılmamış hamurlardan elde edilen kağıtların opaklık değerleri düştüğü tespit edilmiştir (Varenes ve ark., 1995).

#### 4.8.5. Kağıt Safihalarının Renk Değerlerinin İrdelenmesi

Üçüncü kademe sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılan bambu ve kavak hamurlarından üretilen kağıt safihalarının renk özellikleri önceki bölümlerde belirtilen standart yöntemler baz alınarak şekil 33' de gösterilen renk koordinat sistemine göre belirlenmiştir. Buna göre:

L\* değeri oksijen delignifikasyonuna uğratılmış bambu ve kavak odunlarından elde edilen kağıt hamurları için sodyum perborat tetrahidrat oranı ve ağartma süresi artıkça artış göstermiştir. Başka bir deyişle üçüncü kademe sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış olan kavak ve bambu hamurlarından elde edilen kağıt safihaları ağartma süresi ve SPBTH oranı artıkça optik olarak beyaza doğru ilerlemektedir.

Tablo 25 incelendiğinde genel olarak üçüncü kademe sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış olan bambu ve kavak hamurları için elde edilen a\* değeri sodyum perborat tetrahidrat oranı ve ağartma süresi artıkça – (eksi) yönde bir artış söz konusudur. Başka bir deyişle şekil 33' e göre sodyum perborat tetrahidrat oranı ve ağartma süresi artıkça kağıtlar yeşile doğru bir renk almaktadır. Her iki tür içinde yeşilliğin şiddeti SPBTH oranı ve ağartma süresi artıkça artmaktadır.

Tablo 25 incelendiğinde b\* değeri üçüncü kademe sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmış bambu ve kavak hamurlarından üretilen kağıt safihaları için maviye doğru bir artışın varlığı tespit edilmiştir. Bu durum her iki tür için de sodyum perborat tetrahidrat oranı ve ağartma süresi artıkça maviliğin şiddeti de artmaktadır. Literatür de sodyum perborat tetrahidrat oranının artmasıyla bu hamurlardan üretilmiş olan kağıt hamurlarının b\* değerlerinin maviye doğru olduğunu doğrulamaktadır (Leduc ve ark., 2000).

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında bambu ve kavak odunlarına çeşitli şartlarda pişirme işlemi yapılmıştır. Pişirmede en uygun koşullar ekonomik olarak kolay ağartılabilen hamurların elde edilmesi çerçevesinde incelenmiştir. Bu koşullara en uygun kraft pişirme yöntemi ve koşulları aşağıdaki gibi seçilmiştir.

### BAMBU

<u>Şartlar</u>		<u>Özellikler</u>	
Aktif Alkali (% Na <sub>2</sub> O)	: 18	Elenmiş Verim (%)	: 47.2
Sülfidite (%)	: 25	Elek Artığı (%)	: 0.87
AQ Oranı (%)	: 0.1	Toplam Verim (%)	: 48.1
Sıcaklık	: 165	Kappa No	: 25.07
Zaman	: 90	Viskozite	: 1230
Çöz/Sap Oranı	: 4/1		

### KAVAK

<u>Şartlar</u>		<u>Özellikler</u>	
Aktif Alkali (% Na <sub>2</sub> O)	: 18	Elenmiş Verim (%)	: 58.80
Sülfidite (%)	: 28	Elek Artığı (%)	: 1.64
NaBH <sub>4</sub> Oranı (%)	: 0.3	Toplam Verim (%)	: 59.44
Sıcaklık	: 150	Kappa No	: 32.52
Zaman	: 130	Viskozite	: 1217
Çöz/Sap Oranı	: 5/1		

Yukarıdaki her iki türe ait şartlar incelendiğinde özellikle kappa numaralarının diğer pişirmelere göre düşük olması bu şartlarda elde edilen kağıt hamurlarını kolay ağartılabilir, dolayısıyla da ağartma maliyetlerinde düşme olması beklenmektedir.

Bambu ve kavak odunlarından yukarıdaki pişirme şartlarında elde edilen kağıt hamurlarına 3 kademe ağartma uygulanmış olup ilk kademe için oksijen ağartması tercih edilmiştir. Oksijen ağartması için yapılan optimizasyon çalışması yine ekonomiklik ve



ılımlı viskozite kaybı gözetilerek yapılmıştır. Sonuç olarak bambu ve kavak hamurları için en uygun oksijen delignifikasyon şartları aşağıdaki gibi seçilmiştir.

<b>BAMBU</b>		<b>KAVAK</b>	
<b>Şartlar</b>		<b>Şartlar</b>	
Oksijen Basıncı (bar)	: 5	Oksijen Basıncı (bar)	: 5
NaOH (%)	: 3	NaOH (%)	: 3
MgSO <sub>4</sub> (%)	: 0.5	MgSO <sub>4</sub> (%)	: 0.5
Süre (dk)	: 60	Süre (dk)	: 60
Sıcaklık (°C)	: 100	Sıcaklık (°C)	: 100
Konsantrasyon (%)	: 12	Konsantrasyon (%)	: 12
<b>Fiziksel Özellikler</b>		<b>Fiziksel Özellikler</b>	
Çekme İndisi (Nm.g <sup>-1</sup> )	: 46.34	Çekme İndisi (Nm.g <sup>-1</sup> )	: 42.89
Patlama İndisi (kPa.m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	: 3.17	Patlama İndisi (kPa.m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	: 2.82
Yırtılma İndisi (Mn.m <sup>2</sup> .g)	: 8.85	Yırtılma İndisi (Mn.m <sup>2</sup> .g)	: 4.72
<b>Kimyasal Özellikler</b>		<b>Kimyasal Özellikler</b>	
Viskozite (cm <sup>3</sup> /g)	: 882	Viskozite (cm <sup>3</sup> /g)	: 838
Kappa Numarası	: 6.71	Kappa Numarası	: 11.36
<b>Optik Özellikler</b>		<b>Optik Özellikler</b>	
Beyazlık (ISO)	: 67.02	Beyazlık (ISO)	: 71.31
Parlaklık (ISO)	: 53.29	Parlaklık (ISO)	: 61.10
Sarıklık (E 313)	: 27.41	Sarıklık (E 313)	: 19.26
Opaklık (TAPPI)	: 83.38	Opaklık (TAPPI)	: 87.63
L	: 85.51	L	: 87.64
a*	: 0.09	a*	: -0.03
b*	: 14.02	b*	: 9.84

Her iki türe de yukarıda belirtilen şartlarda oksijen basıncı uygulandıktan sonra hamurun yapısında bulunabilecek ve ağartmanın etkinliğini düşüren metal iyonlarını ortadan kaldırmak için çelat yıkaması yapılmıştır. Çelatlama işlemi her iki türe aynı koşullarda uygulanmıştır. Her iki türe çelat yıkaması yapıldıktan sonra çeşitli zamanlarda ve farklı oranlarda sodyum perborat tetrahidrat ağartmasına uğratılmıştır. Her iki türe ait en uygun koşullar aşağıda verilmiş olup bu koşulların belirlenmesinde ekonomiklik, yüksek fiziksel ve optik özellikler ışığında seçilmiştir.

<b>BAMBU</b>		<b>KAVAK</b>	
<b>Şartlar</b>		<b>Şartlar</b>	
SPBTH (%)	: 4	SPBTH (%)	: 4
EDTA (%)	: 0.5	EDTA (%)	: 0.5
MgSO <sub>4</sub> (%)	: 0.5	MgSO <sub>4</sub> (%)	: 0.5
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (%)	: 3	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (%)	: 3
Süre (dk)	: 80	Süre (dk)	: 80
Sıcaklık (°C)	: 70	Sıcaklık (°C)	: 70
Konsantrasyon (%)	: 12	Konsantrasyon (%)	: 12
<b>Fiziksel Özellikler</b>		<b>Fiziksel Özellikler</b>	
Çekme İndisi (Nm.g <sup>-1</sup> )	: 57.83	Çekme İndisi (Nm.g <sup>-1</sup> )	: 59.12
Patlama İndisi (kPa.m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	: 4.51	Patlama İndisi (kPa.m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	: 3.60
Yırtılma İndisi (mN.m <sup>2</sup> .g)	: 10.99	Yırtılma İndisi (Mn.m <sup>2</sup> .g)	: 5.03
<b>Kimyasal Özellikler</b>		<b>Kimyasal Özellikler</b>	
Viskozite (cm <sup>3</sup> /g)	: 800.51	Viskozite (cm <sup>3</sup> /g)	: 807.43
Kappa Numarası	: 4.35	Kappa Numarası	: 7.35
<b>Optik Özellikler</b>		<b>Optik Özellikler</b>	
Beyazlık (ISO)	: 74.77	Beyazlık (ISO)	: 71.49
Parlaklık (ISO)	: 64.70	Parlaklık (ISO)	: 70.31
Sarıklık (E 313)	: 19.45	Sarıklık (E 313)	: 10.17
Opaklık (TAPPI)	: 79.64	Opaklık (TAPPI)	: 79.77
L	: 89.15	L	: 89.99
a*	: -1.15	a*	: -0.82
b*	: 10.50	b*	: 5.47

Tablo 24 incelendiğinde fiziksel özellikler genel olarak SPBTH oranı artıka, artış gösterdiği görülmüştür. Ancak bu oran % 6 çıktığında fiziksel özelliklerde bir düşme görülmektedir. Bu yüzden ekonomiklik göz önüne alındığında % 6'lık SPBTH ağartılan hamurların seçilmesi uygun değildir. Optik özellikler bakımından ise % 6'lık SPBTH ağartmasına uğratılmış kağıtlar daha iyi optik özellikler vermesine rağmen, fiziksel özelliklerdeki kayıpla beraber düşünüldüğünde ekonomik görülmemektedir. Kappa numarası ve viskozite bakımından incelendiğinde ise SPBTH oranı artıka bir düşüş sözü konusu olup, fiziksel ve optik özellikler ile beraber ele alındığında en uygun kappa numarası ve viskozitenin % 4 SPBTH seçildiğinde elde edildiği görülmüştür.

Sürenin fiziksel ve optik özellikler üzerine olan etkisi incelendiğinde ise % 2, %4 ve % 6 SPBTH oranlarında SPBTH sabit alındığında süre artıka fiziksel ve optik

değerlerde bir iyileşme kappa ve viskozitede de bir düşüş gözlemlenmektedir. Ancak % 4 SPBTH oranı ve 80 dk sürenin fiziksel değerler bakımından en yüksek sonuçları verdiği için her iki tür için süre 80 dk. olarak seçilmiştir.

Çalışma sonucunda öneriler aşağıdaki şekilde özetlenebilir;

**1.** Pişirme esnasında yongaların boyutu ve geometrik özellikleri verimi etkileyen önemli bir faktördür. Dolayısıyla yonga boyutlarının pişirmede verim üzerine etkisi araştırılmalıdır.

**2.** Bambu ve kavak hamurlarının yapısında bulunan yüksek miktardaki pentozan sebebiyle pişirme sırasında verim kayıpları yaşanmaktadır. Bu yüzden pişirme işlemi yapılırken koşulların belirlenmesinde bu türler için siyah çözeltilerin içerisindeki pentoz ve heksoz yapısındaki şekerlerin kimyasal olarak tespiti ekonomik bir pişirme işlemi gerçekleştirmek için gereklidir.

**3.** Ağartma için yapılan pişirmelerde ekonomik olarak kolay ağartılabilir hamurlar seçilmesi düşük kappa numarası ile mümkün olabilmektedir. Bu sebeple ağartma için yapılan pişirmelerde yapraklı ve iğne yapraklı ağaçlar için ayrı ayrı düşük kappa numarası elde edilebilecek pişirmeler üzerinde çalışılmalıdır. Ayrıca oluklu mukavva üretiminde yüksek kappa numaralı kağıt hamurları istendiğinden 5 ve 6 numaralı pişirmelerden elde edilen kağıtlar bu tür kağıtların üretimi için uygundur.

**4.** Verim üzerindeki olumsuz etkiyi ortadan kaldırmak için verimi korumaya yönelik modifiye pişirme yöntemlerin özellikle yüksek pentozan içeriği olan türlerde kullanılması gereklidir. Böylelikle verim korunmuş olarak daha ekonomik kağıt hamuru pişirmeleri gerçekleştirilmiş olur. Bu sebeple pişirme sırasında verimi artıran ve/veya koruyan kimyasalların ekonomik olarak etkilerinin ne derecede olduğunun araştırılması gerekir.

**5.** Oksijen delignifikasyonu seçiciliği az olan bir kimyasal olması sebebiyle, oksijen delignifikasyonu yapılacak ağartma çalışmalarında verimi artırmak için lignin seçiciliğini artıran araştırmaların yapılması gerekmektedir.

**6.** Borlu ağartıcıların farklı (100 °C'nin altındaki) sıcaklıklarda etkinliği üzerinde araştırmalar yapılmalı ayrıca ağartma dizinlerinde farklı ağartıcılarla denenerek en uygun borlu ağartma dizini kombinasyonu tespit edilmelidir.

## 6. KAYNAKLAR

- Abdul, A.L. ve Rab, A., 1995. An optimization approach for the oxygen bleaching of kraft wheat straw cellulose, January, TAPPI Journal, 83-89 p.
- Akgül, M., 2001. Kavak Odunundan Organosolv Yöntemlerle Çözünebilir Hamur Elde Edebilme Olanaklarının Araştırılması, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon
- Anderson, J.R., ve Amini, B., 1996. The Technology of Chemical Pulp Bleaching Chapter 10: Hydrogen Peroxide Bleaching, in Pulp Bleaching Principles and Practice Ed. By. Dence, C. W.ve Reeve, D. W., Tappi Press, Atlanta,413-435 p.
- Anonim-1, 1990. Orman Genel Müdürlüğü ve İtalya intersada-ELTA, Türkiye Kavakçılığını Geliştirme Projesi, Kavak: Fidanlık, Ağaçlandırma ve Mekanizasyon Teknikleri Semineri, Türkiye Kavakçılığını Geliştirme Projesi Yayınları Cilt:1
- Anonim-2, Selüloz ve Kağıt Sanayii Vakfı (SKSV), 2009. Türkiye Kağıt-Karton Sanayininin 2008 yılı Yıllık Raporu, İstanbul.
- Anonim-3, 2005. Old Age Bucks, Air Product and Chemicals, 338-05-039, USA
- Anonim-4, 2002. Trends in World Bleached Chemical Pulp Production: 1990-2002, The Alliance for Enviromental Technology, Germany.
- Anonim-5, 2010. DOW Chelating Agent, The Dow Chemical Company, Form No. 113-01259-1001AMS, Midland, Michigan, USA.
- Anonim-6, 1994. Türkiye’ de Kavakçılık (Polar Cultivation in Turkey). T.C. Orman Bakanlığı, Kavak ve Hızlı Gelişen Tür Orman Ağaçları Araştırma Müdürlüğü, İzmit.
- Anonim-7, 1979. Poplars and Willows, Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAO Forestry Series No. 10, Rome 328 p.
- Anşin, R. ve Özkan, Z.C., 1997. Tohumlu Bitkiler, Odunsu Taksonlar, K.T.Ü. Basımevi, II. Baskı, K.T.Ü. Orman Fakültesi Yayın No.19, Trabzon, 513 s.
- Atik, C., 1995. Titrek Kavak (*Populus Tremula*) ve Kağıt Sanayii, Yüksek Lisans Tezi İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Aytuğ, B., 1984. Odun Anatomisi, İ.Ü. Orman Fakültesi, Roto Baskı, İstanbul,61-63 s.
- Bajpai, P., 2005. Enviromentally Benign Approaches For Pulp Bleaching, Vol.1, Thapar Center for Industrial Research Development Patiala India, Elsevier B. V., ISBN: 0-444-51724-3, ISSN: 1527-7793, Netherlands.

- Barroca, M. J. M. C., Seco, I. M., Fernandes P. M. M., Ferreira, L. M. G. A., and Castro A. A. M., 2001. Reduction of AOX in the Bleach Plant of a Pulp Mill, *Environmental Science & Technology*, 21, 35, 4390-4393 p, Coimbra, Portugal
- Bayça, S.U., Köseoğlu, K., ve Batar, T., 2004. Bor Mineral ve Bileşiklerinin Endüstride Başlıca Kullanım Alanları, *Soma Meslek Yüksek Okulu Teknik Bilimler Dergisi*, 2, Manisa.
- Baykan, C.S.,1999. *Phyllostachys bambusoides* Sieb. Et. Zuec. Türünün Rizom Çelikleri ile Üretimi ve Bambuların Kullanım Alanları, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Berkel, A., 1970. Ağaç Malzeme Teknolojisi, İ.Ü. Yayın No: 1148, O.F. Yayın No: 147, İstanbul, 168-169 s
- Bhargava, R.L., 1987. Bamboo, Pulp and Paper Manufacture, Vol.3, Secondary Fibers and Non wood Pulping, Canada, TAPPI CPPA, 71-81.
- Bilici, U., 2004. Enerji Taşıyıcısı Hidrojen, Hidrojen Taşıyıcısı Sodyum Borhidrür, TMMOB Madencilik Bülteni, Ocak, 43-47 s., Ankara
- Boran, S., 2003. Antrakinin Kullanılarak veya Kullanılmadan Sülfat Yönteminin Etil Alkol ve Etilen Glikolle Modifiye Edilmesinin Hamur ve Kağıt Özellikleri Üzerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Bostancı, Ş., 1987. Kağıt Hamuru Üretimi ve Ağartma Teknolojisi, KTÜ Basımevi, Genel Yayın No:114, Fakülte Yayın No: 13, Trabzon.
- Bozkurt, Y., 1967. Yapraklı Ağaç Odunlarının Anatomik Yapısı, İ.Ü. Orman Fakültesi Dergisi, Seri B, XVII, 2, İstanbul, 45-63 s
- Bozkurt, Y., 1971. Önemli Bazı Ağaç Türleri Odunlarının Tanımı, Teknolojik Özellikleri ve Kullanış Alanları, İ.Ü. Yayın No: 1653, O.F. Yayın No: 177, İstanbul, s 89.
- Bozkurt, Y., Ağaç Teknolojisi Ders Kitabı, İ.Ü. Orman Fakültesi, Yayın No: 3403, İstanbul, 1-218 s
- Carter, D.N., McKenzie, D.G., Johnson, A.P., ve Idner, K., 1997. Performance Parametres of Oxygen Delignification, *Tappi Journal*, 80(10), 111-117.
- Casey, J. P., 1960. Selüloz ve Kağıt Kimyası ve Kimyasal Teknolojisi, Selüloz Basımevi, Birinci Cilt, İzmit.
- Casey, J.P., 1980. Pulp and Paper,1, Interscience Publishers inc, New York
- Clark, J.A., 1978. Raw Materials for Pulp, Section IV, Pulp Technology, USA, 639-663.

- Clayton, D.W., 1969. The Chemistry of Alkaline Pulping, in Pulp and Paper Manufacture, 2, Newyork.
- Courchene, C.E., 1998. The tried, the true and the new-getting more pulp from chips-modifications to the kraft process for increased yield, Proceedings of the Breaking the Pulp Yield Barrier Symposium, Tappi Press, Atlanta, 11-20 s.
- Çavuş, V., 2008. Populus x Euramericana (Melez Kavak) Klonundan Fenol Formaldehit ve Üre Formaldehit Tutkalı Kullanılarak Üretilmiş Paralel Şerit Kerestelerinin (PŞK) Bazı Fiziksel ve Mekanik Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- Çelik, A. G., Saka, M., Çelen, E. M., ve Çakal, Ö. G., 2008. Taze Kağıt Hamurunun İşletme Koşullarında Sodyum Perborat Monohidrat ile Ağartılması, II. Ulusal Bor Çalıştayı, 311-31s.
- Çöpür. Y. ve Tozluoğlu A., 2008. A Comparison of Kraft, PS, Kraft-AQ and Kraft-NaBH<sub>4</sub> pulps of Brutia Pine, Bioresource Technology, Bioresarches, 99, 909-913
- Çöpür. Y. ve Tozluoğlu A., 2007. The Effect of AQ and NaBH<sub>4</sub> (*Ceriporiopsis subvermispota*) of Brutia Pine Chips, International Biodeterioration and Biodegradation, Bioresarches, 60, 126-131
- Dahl, O., 1999. Evaporation of Acidic Effluent from Kraft Pulp Bleaching Reuse of the Concentrate and Further Processing of the Concentrate, Acedemic Dissertation, Faculty of Technology, Oulu.
- Deniz, İ., Yaylı, N., Kırıcı, H., Tutuş, A., Polat, T., Altun, L., Kolaylı, H. ve Şahin, H.İ., 2009. Şanlıurfa Bölgesindeki Ekin Saplarının Kağıt Özelliklerine Yetiştirme Ortamının Etkisi, TOVAG 1050188, Trabzon
- Devenyns, J., Desprez, E., Throughton, N. ve Plumet, L., 1994. Metals Control in TCF Bleaching: Implication for Kraft Bleaching Sequence Design. Tappi Pulping Conference Proceedings, Tappi Press, Atlanta, 381 p.
- Dick, R.I. and Vesilind, P. A., 1969. The Sludge Volume Index- What Is It, Journal Water Pollution Control Federation, 41, 7, USA, 1285-1291 p.
- Duran, O., 1997. AB ile Gümrük Birliği İçinde Baskı Sektörü ve Kağıt Sanayi ile İlişkilerindeki Değişmeler, SEKA Kağıtçılık Dergisi 59, 12-15 İstanbul
- Dutt, D., Tyagi, C.H., Upadhyaya, J.S. ve Mittal, A., 2009. Oxygen Delignification: An Effective Back-End Modification to Reduce Pollution Load and Improve Mechanical Strength Properties Prior to Bleching
- Eroğlu, H., 1980 O<sub>2</sub>-Soda Yöntemiyle Buğday (*Triticum aestivum* L.) Saplarından Kağıt Hamuru Elde Etme Olanaklarının Araştırılması, Doçentlik Tezi, KTÜ Basımevi, Trabzon, 174 s.

- Eroğlu, H., 1981. Sulfat Yöntemiyle Kağıt Hamuru Elde Edilmesi, KTÜ Orman Fakültesi Dergisi, Trabzon, 65-68 s.
- Eroğlu, H., 2003. Kağıt Hamuru ve Kağıt Fiziği Ders Notları, Üniversite Yayın No:23, Fakülte Yayın No: 13, Bartın.
- Erten, P., Önal, S. ve Özer, S., 1995. Titrek Kavak (*Populus Tremula L.*) Odununun Bazı Fiziksel ve Mekaniksel Özellikleri Üzerine Araştırmalar, İç Anadolu Ormancılık Araştırma Müdürlüğü Yayınları, Dergi Serisi No: 79, Ankara, 51-74 s
- Farrelly, D., 1984. *The Book of Bamboo*, Sierra Club Books, San Francisco, 332.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), 2009. *Forest Products Annual Market Review*, Chapter 8, ISBN: 978-92-1-117007-8, ISSN: 1020-2269, 2008 Geneva.
- Fredette, M.C., *Bleaching Chemicals: Chlorine Dioxide*, in *Pulp Bleaching Principles and Practice* Ed. By. Dence, C. W., Reeve, D. W., Tappi Pres, USA.
- Gellerstedt, G., 2001. *Pulping Chemistry, Wood and Cellulosic Chemistry*, Edited by David N.-S. Hon, Nobuo Shiraishi, Second Edition, Marcel Dekker Press, New York
- Gellerstedt, G., 2007. *Chemistry of Bleaching of Chemical Pulp, The Ljungberg Textbook Wood Chemistry and Wood Biotechnology*, 3D1058, Stockholm, 2-37 p.
- Goyal, C. G., 1997. *Anthraquinone Pulping*, Tappi Press, Atlanta
- Gökmen, H., 1973. *Kapalı Tohumlular, Angiospermae*, OGM Yayın No. 564/53, Şark Matbaası, Ankara.
- Gullichsen, J. ve Fogelholm, C.J., 1999. *Chemical Pulping, Papermaking Science and Technology Series*, 6A, Tappi Pres, Atlanta, U.S.A.
- Gümüşkaya, E. ve Erişir, E., 2010. Alkali Sülfite Yönteminin Delignifikasyon Oranının ve Veriminin Artırılması, TUBİTAK, Proje No: 108O875, Trabzon.
- Hafizoğlu, H., Deniz, İ., 2009. *Odun Kimyası (Wood Chemistry)*, KTÜ, Orman Fakültesi, Trabzon, 207 p.
- Jääskeläinen, A. S. and Poppius-Levin K., 2001. Mass Transfer in Peroxyacetic Acid Bleaching of Kraft Pulp, *Tappi Journal*, 84, 8, August, Peer Reviewed Paper, Finland, p.1-10.
- Joutsimo, O., Vuorenvirta, K. ve Fuhrmann, A., 2002. Leaching Phenomena in Pulp-With and Witout Oxygen Delignification, TAPPI International Pulp Bleaching Conference, Finland.

- Kalyoncu, E. E. ve Kırıcı, H., 2003. New Developments on Bleaching of Kraft Pulp: Is Bleaching Being an Enviromentally Friendly Technology, 31st International Forestry Students Symposium, 1-15 September, Bildiriler Kitabı İstanbul, 315-322
- Kalyoncu, E. E., 2004. Endüstriyel Kraft Hamurunun Ağartılmasında Yeni Yaklaşımlar, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon
- Kayacık, H., 1963. Orman ve Park Ağaçlarının Özel Sistematiği, II Cilt, Angiospermae, İ.Ü. Orman Fakültesi Yayınları No. 985/83 İstanbul.
- Kırıcı, H., 2000. Kağıt Endüstrisi Ders Notları, KTÜ Basımevi, Orman Fakültesi Yayını, No:63, Trabzon
- Kırıcı, H., 2002. Kavak Organosolv Hamurunun Klorsuz Ağartma Teknikleri ile Ağartılması, K.T.Ü Araştırma Fonu, Proje Kod. No: 20.113.002.5, Trabzon.
- Kırıcı, H., Peşman, E. ve Kalyoncu, E.E., 2004. Kraft Hamurunun Oksijen Delignifikasyonu Kademesinin Sodyum Perborat Monohidrat ile Takviye Edilmesi, II. Uluslararası Bor Sempozyumu 23-25 Eylül, Eskişehir, s:339-343.
- Kırıcı, H., Usta, M. Ve Akgül M., 2000. Saman Organosolv Hamurlarının Oksijen Delignifikasyonu, Turk Journal of Agriculture Forestry, 24, p.757-765
- Kontturi, E., Eklund, M., ve Vuorinen T., 2008. Strength Enhancement of a Fiber Network by Carboxymethyl Cellulose During Oxygen Delignification of Kraft Pulp, Bioresources, 3(1),.34-45 s.
- Köroğlu, J. H., Kocakkuşak, S., Akçay, K., ve Tolun, R., 2003. Akışkan Yatakta Sodyum Perborat Monohidrat Üretimi, BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 5.1. Gebze.
- Lapierre, L., Bouchard, J., Berry, R.M., van Lierop, B., 1995. Chelation Prior to Hydrogen Peroxide Bleaching of Kraft Pulp: An Overview, 81<sup>st</sup> CPPA Annual Meeting Pre-prints, Tech. Sect., CPPA, Montreal,. B223 p.
- Leary, G., Wong, D., and Giampaolo., 1997. The Bleaching of Mechanical Pulp With Oxygen and Borohydride, Vol:51, Holzforschung, Germany, 445-451 p.
- Leduc, C., Sain, M.M., Daneault, C., Lanoutte, R., ve Valade, J.L., 1996. Use of New Oxidizing Agents in a Refiner – a Route to High Brightness Pulp, Tappi Pulping Conference Proceedings, Tappi Press, Atlanta.
- Leduc, C., Sain, M.M., Daneault, C., Lanouette, R. ve Valade, J.L., 2000. Use of New Oxidizing Agents in Refiner-A Route to High Brightness Pulp, TAPPI pres, 83(4).
- Leduc, C., Sain, M.M., Daneault, C., Lanouette, R. ve Valade, J.L., 1997. Peroxide-Activated Peroxide- Perborate Which One to Use and Where to Use and Where to Add it the Bleaching of Mechanical Pulp, TAPPI Pulping Conference.



- Leithe-Eriksen, R., 2001. Pulp Bleaching Around The Baltic Sea, Progress Report For Greenpace International, April, Gothenburg Sweden, 24 p.
- Lierop, B. V., Skothons, A., and Liebergott., N., 1996. The Technology of Chemical Pulp Bleaching, Ozone Delignification, Pulp Bleaching Principles and Practice, Eds: Carloton W. Dence and Ouglas W. Reeve,5, TAPPI Pres, Atlanta, 323-340 p.
- Liese, W., 1986.Characterization and Utilization of Bamboo, XXIII IUFRO World Congress, Proceedings of The Production and Utilization of Bamboo and Related Species, September, Ljubljana, Yugoslavia, 11-16 p.
- Lindahl, J.A.I., 1981. Swedish Patent, 416,481.
- Lövblad, R., 1999. Clean Technology Development in Kraft Pulping-Södra Cell's Strategy for Minimising Environmental Impacts of Effluent Discharges, Environ. Protection Bull 062, 3-6 p.
- Lucia, L., A., 2005. Higher Selectivity Oxygen Delignification, Institute of Paper Science and Technology, Georgia Institute of Technology, Atlanta.
- Maekawa, E., 1976. Studies on Hemicellulose of Bamboo, Wood Research, 59-60 p.
- Marton, R., Lengyel, P. and Koltai, G., 1955. Considerations Theoriques Sur La Chimie de Divers Cussons de Pailles, Sulfate, Monosulfite, Bisulfite, ATIP. 4/5, 120-128. p
- Matthews, M., 1911. Bleaching with Sodium Perborate, Industrial Engineering Chemistry, DOI: 10.1021/ie 50027a16, USA, 191-190 p,
- McDonough, T.J., 1996. The Technology of Pulp Bleaching Chapter 1: Oxygen Delignification, in Pulp Bleaching Principles and Practice, Ed. By. Dence, C. W., ve Reeve, D. W., Tappi Press, Atlanta, 215-239 p.
- McKillop, A., ve Kemp, D., 1988. Further Functional Group Oxidations Using Sodium Perborate, Tetrahedron, 45, 11, USA, 3299 p.
- Mittal, S.K. ve Maheshwari, S., 1994. Extended Delignification of Bamboo Pulp by Oxygen- A Mill Experience, TAPPI Proceeding, Pulping Conference, 243-249 s.
- Mohta, D., Upadhyaya, J.S., Kapoor, K.S., Ray, A.K. ve Roy, D.N., 1998. Oxygen Delignification of Soda and Soda-Aq Bagasse Pulps, TAPPI Journal, June.
- Myers, M., Edwards, L. and Haynes, J., 1989. Oxygen Delignification System: Synthesizing the Optimum Desing, Tappi Journal, 72, 4, 131-134 p.
- Nelson, P.J., Elemental Chlorine Free (ECF) and Totally Chlorine Free (TCF) Bleaching of Pulps, in Enviromentally Friendly Technologies for the Pulp and Paper Industry by Young, R.A. ve Akthar, M., JohnWiley & Sons. Inc., USA.

- Nenkova, S., Valchev, I., ve Simeonova, G., 2003. Possibilities for Increasing the Effectiveness of Oxygen Delignification of Hardwood Kraft Pulp, *Journal of Pulp and Paper Science*, 29(10), 3214-327 p.
- Nomura, T., Tomazello, M.T., ve Azzini, A., 1986. Production and Utilization of Bamboo in Brasil, XXIII. IUFRO World Congress, , Proceedings of The Production and Utilization of Bamboo and Related Species, September, Ljubljana, Yugoslavia, 61-69.
- Numata, M., 1979. The Ecology of Grasland and Bambooland in the World, Dr. W. Junk by Publishers The Hague, Boston-London.
- Numata, M., 1987. The Ecology of Bamboo Forest, Particularly on Temperate Bamboo Forest, *Bamboo Journal*, 118-131.
- Oktaç, Y., ve Şahiner E. B., 2007. Kağıt Endüstrisinde Oluşabilecek Çevre Sorunları ve Çözüm Önerileri, Üniversite Öğrencileri 2. Çevre Sorunları Kongresi, Bildiriler Kitabı, Konu 26, Mayıs, İstanbul.
- Öner, M. N., 1996. Kütahya-Gediz-Yağmurlar Yöresinde Doğal Olarak Yetişen Titrek Kavak (*Populus tremula L.*) Odununun Fiziksel ve Mekanik Özellikleri Üzerine Araştırmalar, Yüksek Lisans Tezi, D.P.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 95 s.
- Öner, N., ve Aslan, S., 2002. Titrek Kavak (*Populus tremula L.*) Odununun Teknolojik Özellikleri ve Kullanım Yerleri, *Süleyman Demirel Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, A, 1, ISSN: 1302-7085, Isparta, 135-146 s.
- Örs, N., Behmenyar, G., Özdemir, S. S., Boyacısan, F.G., Bahar, T., 2002. Hidrojen Üretimi ve Depolama, TÜBİTAK-Marmara Araştırma Merkezi, MKTAE. 1.02.007.
- Parthasarathy, V.R., Klein, R., Sundaram, V.S.M., Jammel, H. ve Gratzl J.S., 1990. Hydrogen Peroxide-Reinforced Oxygen Delignification of Sothern Pine Kraft Pulp and Short Sequence Bleaching, *Tappi Journal*, 73(7), 177-185 s.
- Peşman, E., 2005. Doğu Ladini Kraft Hamurunun Oksijen Delignifikasyonu Etkinliğinin Artırılması, Yüksek Lisans Tezi, KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Presley, J. R., 1996. The Technology of Mechanical Pulp Bleaching Chapter 1: Peroxide Bleaching of (Chemi)mechanical Pulps, in *Pulp Bleaching Principles and Practice* Ed. By Dence, C. W., ve Reeve, D. W., Tappi Press, Atlanta, 459-488 p.
- Qimin, H., 1986. The Research About Biomas and Photosynthesis of Bamboo, XVIII. IUFRO World Congress, Proceedings of The Production and Utilization of Bamboo and Related Species, September, Ljubljana, Yugoslavia, 37-41 p.
- Reeve, D. W., 1996. Introduction to The Principles and Practise of Pulp Bleaching, In *Pulp Bleaching Principles and Practice* Ed. By Dence, C. W., Reeve, D.W., Tappi Press, Atlanta, USA.

- Rydholm, S.A., 1965. Pulping Processes, Interscience Publishers, U.S.A., 839-1023 p.
- Sixta, H., Süs, H. U., Potthast, A., Schwanninger, M., and Krotscheck, W. A., 2006. Handbook of Pulp, Edited By Sixta, H., 1, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, ISBN: 3-527-30999-3, Weinheim, 609-613 p.
- Sjöström, E., 1993. Wood Chemistry Fundamentals and Applications, Second Edition, Elsevier, Academic Press, ISBN: 0-12-6474481-8, U.S.A
- Smook, G.A., 1992. Handbook For Pulp & Paper Technologists, Second Edition, Angus Wilde Publications, Vancouver Canada, 1-8.
- Solomon, K.R., 1996. Chlorine in the Bleaching of Pulp and Paper, Pure & Applied Chemistry, 68, 9, IUPAC, Great Britain, 1721-1730 p.
- Şahin H.A., 2006. Bambu (*Phyllostachys bambusoides*)' dan Sülfat Yöntemi ile Kağıt Hamuru Üretim Koşullarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Şefik, Y., 1995. Tarımsal Ormancılık, Agroforestry, K.T.Ü. Basımevi, K.T.Ü. Orman Fakültesi Yayın No.21, s. 98, Trabzon
- Thomas, R., Singh, P.S. ve Subrahmanyam, S.V., 2007. A Study on Oxygen Delignification of *Melocanna Baccifera* (Muli Bamboo) Kraft Pulp, *Bioresources* 2(3), 430-441 p.
- Toplu, F., 1999. Fırat Kavağı, Güneydoğu Anadolu Ormancılık Araştırma Enstitüsü Yayınları, Çeşitli Yayınlar Serisi,1,87 s.
- Tunçtanır, K., ve Tulukçu, M., 1992. Biokütle Üretimine Uygun Kavak Klonlarının Seçimi Üzerine Araştırmalar, Kavak ve Hızlı Gelişen H.G.Y.T.O. Ağaçları Araştırma Müdürlüğü Teknik Bülten, 158, İzmit.
- Tutuş, A, Kırcı, H, Alma, M.H, Deniz, İ ve Karademir, A, 2009. “Buğday Saplarından Kraft-Sodyumborhidrür Yöntemiyle Kağıt Hamuru Üretimi ve Oksijen-Sodyum Perborat Monohidrat ile Ağartılması” Ulusal Bor Araştırmalar Enstitüsü Projesi Sonuç Raporu, Proje No: BOREN-2006-Ç-01, Ankara, 116 s.
- Tutuş, A. ve Eroğlu, H., 2003. Pratical Solution to Silica Problem in Straw Pulping, Appita Journal, 56, Kahramanmaraş, p. 111-115
- Tutuş, A., 2004. Buğday Saplarından Soda-Oksijen-Antrakinin (SOAQ) Yöntemiyle Elde Edilen Hamurların Hidrojen Peroksit ve Sodyum Borhidrür ile Ağartılması, II. Uluslar arası Bor Sempozyumu, 23-25 Eylül, Eskişehir.
- Tutuş, A., ve Çelik, G. A., 2009. Buğday Sapı Kraft-Sodyumborhidrür Kağıt Hamurlarının Oksijen+Sodyum Perborat Monohidrat ile Ağartılması, IV Uluslararası Bor Sempozyumu, Ekim, ISBN: 978-9944-89-790-7, Eskişehir, syf 51-57.

- Uchimura, E., 1978. Expansion and Growth of Tropical Bamboo by Culm Cutting, Jarg, 12, 117-119.
- Uchimura, E., 1978. The Ecological Distribution and Characteristic of Some Philippine Bamboos, Bulletin of The Forestry and Forest Products Research Institute, 301, 118-131.
- Uchimura, E., 1986. The Present State and Prospect of Bamboo Resources in Japan, XVIII. IUFRO World Congress, Proceedings of The Production and Utilization of Bamboo and Related Species, September, Ljubljana, Yugoslavia, 89-93
- Uludağ, S., 1997. Türkiye Kavakçılığında Yapılmış Silvikültürel Araştırmaların Sonuçları, Kavak ve Hızlı Gelişen Orman Ağaçları Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Çeşitli Yayınlar Serisi:9 Müdürlük Yayın No. 212, İzmit.
- URL-1, [www.kagitsanayi.com/component/content/article/20-kagit-kagidi-kagidlari-ambalaj-matbaa-kutu/140-turk-kagit-kagidi-kagidlari-kad-katlar-ambalaj-matbaa-kutu-oluklu-mukavva-karton.html](http://www.kagitsanayi.com/component/content/article/20-kagit-kagidi-kagidlari-ambalaj-matbaa-kutu/140-turk-kagit-kagidi-kagidlari-kad-katlar-ambalaj-matbaa-kutu-oluklu-mukavva-karton.html), 2003
- URL-2, [www.ipst.gatech.edu/faculty\\_newfaculty\\_biosragauskas...clo2.pdf](http://www.ipst.gatech.edu/faculty_newfaculty_biosragauskas...clo2.pdf)
- URL3, [www.knowpulp.com/english/demo/english/pulping/bleaching.htm](http://www.knowpulp.com/english/demo/english/pulping/bleaching.htm)
- URL-4, [www.paperonweb.com/bleach.htm](http://www.paperonweb.com/bleach.htm)
- URL-5, [www.thermo.com/com/cda/products/product\\_application\\_details/1,,20291,00.html](http://www.thermo.com/com/cda/products/product_application_details/1,,20291,00.html)
- URL-6, [en.wikipedia.org/wiki/Hydraulic\\_retention\\_time](http://en.wikipedia.org/wiki/Hydraulic_retention_time)
- URL-7, [www.norweco.com/html/lab/test\\_methods/2540dfpMLSS.htm](http://www.norweco.com/html/lab/test_methods/2540dfpMLSS.htm)
- URL-8, <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Medta.png>
- Var, M., 2005. Country Report On Bamboo Report in Turkey, Global Forest Resources Assessment , International Network for Bamboo and Rattan (INBAR), Turkey.
- Var, M., Kazuto, S., ve Arkadaşları, 1998. Rize – Pazar İlçesinde Bambu Plantasyonları ve Bu Bitkinin Doğu Karadeniz Bölgesi İçin Önemi, Kasnak Meşesi ve Türkiye Florası Sempozyumu, 12 – 23 Eylül, İstanbul, Bildiriler Kitabı
- Varenes, S., Daneault, C. ve Parenteau, M., 1996. Bleaching of Thermomechanical Pulp with sodium perborate, Tappi Journal, 79, 3, 245-250 s.
- Vu, M.H.T., Pakkanen, H., ve Alen, R., 2004. Delignification of Bamboo (*Bambusa Procer Acer*) Part 1. Kraft Pulping and the Subsequent Oxygen Delignification to Pulp with a Low Kappa Number, Industrial Crops and Products, 59-57 s.

- Wang, H., 1986. Studies on The High Yield Pulping of some Taiwan Bamboo Species, XXIII. IUFRO World Congress, Proceedings of The Production and Utilization of Bamboo and Related Species, Yugoslavia, September, Ljubljana, 49-55.
- Watanabe, M.,1986. Proposal on The Life Form of Bamboos and The Ecological Typification of Bamboo Forest, XVIII. IUFRO World Congress, Proceedings of The Production and Utilization of Bamboo and Related Species, September 7-21,Ljubljana, Yugoslavia, 94-98.
- Xu, C., Hinks, D. and Shamey R., 2010. Bleaching Celulosic Fiber via Pre-Sorption of *N*-[4-(triethylammoniomethyl)-benzoyl]-butyrolactam chloride, Cellulose DOI: 10.1007/s10570-010-9412-z, Springer Science.
- Yahyaoğlu, Z., 1997. Ağaçlandırma Tekniği, Ders Notu (Üçüncü Baskı), K.T.Ü. Orman Fakültesi Ders Teksirleri Serisi: 44, Trabzon, 100 s.

## 7.EKLER

Ek Tablo 1. Ağartma Değişkenlerinin Bambudan Üretilen Kağıt Hamurunun Çekme İndisi Üzerindeki Etkisini Gösteren Duncan Testi Sonuçları.

SPBTH Oranı	1	2	3
% 2	42,4370 (60dk)		
		53,4510 (70dk)	
		54,1230 (80dk)	
% 4	51,5140 (60dk)		
		53,9590 (70dk)	
			57,8270(80dk)
% 6	51,0060 (60dk)		
	51,4960 (70dk)		
	52,9500 (80dk)		
Süre	1	2	3
60 dk	42,4370 (% 2)		
		51,0060 (%6)	
		51,5140 (%4)	
70 dk	51,4960 (%6)		
	53,4510 (% 2)		
	53,9590 (% 4)		
80 dk	52,9500 (%6)		
	54,1230 (% 2)		
		57,8270 (% 4)	

Ek Tablo 2 Ağartma Değişkenlerinin Kavaktan Üretilen Kağıt Hamurunun Çekme İndisi Üzerindeki Etkisini Gösteren Duncan Testi Sonuçları.

SPBTH Oranı	1	2	3
% 2	53,5900 (60 dk)		
		58,1640 (70dk)	
		58,2710 (80 dk)	
% 4	53,8010 (60 dk)		
		58,7144 (70 dk)	
		59,1110 (80 dk)	
% 6	44,8080 (60 dk)		
	46,5620 (70 dk)		
		50,9800 (80dk)	
Süre	1	2	3
60 dk	44,8080 (%6)		
		53,5900 (%2)	
		53,8010 (%4)	
70 dk	46,5620 (%6)		
		58,1640 (%2)	
		58,7144 (%4)	
80 dk	50,9800 (%6)		
		58,2710 (%2)	
		59,1110 (%4)	

Ek Tablo 3 Ağartma Değişkenlerinin Bambudan Üretilen Kağıt Hamurunun Patlama İndisi Üzerindeki Etkisini Gösteren Duncan Testi Sonuçları.

SPBTH Oranı	1	2	3
% 2	2,9450 (60 dk)		
		4,0050 (70 dk)	
		4,1920 (80 dk)	
% 4	3,8310 (60 dk)		
		4,1260 (70 dk)	
			4,5150 (80 dk)
% 6	3,7530 (60 dk)		
	4,0520 (70 dk)	4,0520 (70 dk)	
		4,1040 (80 dk)	
Süre	1	2	3
60 dk	2,9450 (%2)		
		3,7530 (%6)	
		3,8310 (%4)	
70 dk	4,0050 (%2)		
	4,0520 (%6)		
	4,1260(%4)		
80 dk	4,1040 (%6)		
	4,1920 (%2)	4,1920 (%2)	
		4,5150 (%4)	

Ek Tablo 4 Ağartma Değişkenlerinin Kavaktan Üretilen Kağıt Hamurunun Patlama İndisi Üzerindeki Etkisini Gösteren Duncan Testi Sonuçları.

SPBTH Oranı	1	2	3
% 2	3,8330 (60 dk)		
	3,8910 (70 dk)		
	3,9440 (80 dk)		
% 4	3,5230 (60dk)		
	3,5447 (70 dk)		
	3,5980 (80 dk)		
% 6	2,6660(60dk)		
		3,3360 (70 dk)	
		3,3590 (80 dk)	
Süre	1	2	3
60 dk	2,6660 (% 6)		
		3,5230 (% 4)	
			3,8330 (% 2)
70 dk	3,3360 (% 6)		
	3,5470 (% 4)	3,5470 (% 4)	
		3,8910 (% 2)	
80 dk	3,3590 (% 6)		
	3,5980 (% 4)		
	3,9440 (% 2)		

Ek Tablo 5 Ağartma Değişkenlerinin Bambudan Üretilen Kağıt Hamurunun Yırtılma İndisi Üzerindeki Etkisini Gösteren Duncan Testi Sonuçları.

SPBTH Oranı	1	2	3
% 2	9,3140 (60 dk)		
	9,4680 (70 dk)		
	9,5933 (80 dk)		
% 4	10,7860 (60 dk)		
	10,8100 (70 dk)		
	10,9840 (80 dk)		
% 6	7,9940 (60 dk)		
	8,0760 (70 dk)		
	8,1740 (80 dk)		
Süre	1	2	3
60 dk	7,9940 (% 6)		
	9,3140 (% 2)	9,3140 (%2)	
		10,7860 (% 4)	
70 dk	8,0760 (% 6)		
		9,4680 (% 2)	
			10,8100 (% 4)
80 dk	8,1740 (% 6)		
		9,5933 (% 2)	
			10,9840 (% 4)

Ek Tablo 6 Ağartma Değişkenlerinin Kavaktan Üretilen Kağıt Hamurunun Yırtılma İndisi Üzerindeki Etkisini Gösteren Duncan Testi Sonuçları

SPBTH Oranı	1	2	3
% 2	3,7100 (60 dk)		
	4,2980 (70 dk)		
	4,3360 (80 dk)		
% 4	4,8680 (60 dk)		
	4,9640 (70 dk)		
	5,0280(80 dk)		
% 6	4,9060 (60 dk)		
	5,0860 (70 dk)		
	5,3720 (80 dk)		
Süre	1	2	3
60 dk	3,7100 (%2)		
		4,8680 (%4)	
		4,9060 (%6)	
70 dk	4,2980 (% 2)		
		4,9640 (% 4)	
		5,0860 (% 6)	
80 dk	4,3360 (% 2)		
	5,0280 (% 4)	5,0280 (% 4)	
		5,3720 (% 6)	



Ek Tablo 7 Ağartma Değişkenlerinin Bambudan Üretilen Kağıt Hamurunun Beyazlık Üzerindeki Etkisini Gösteren Duncan Testi Sonuçları

SPBTH Oranı	1	2	3
% 2	71,5271 (60 dk)		
		73,2490 (70 dk)	
			73,7400 (80 dk)
% 4	74,2200 (60 dk)		
	74,4770 (70 dk)	74,4770 (70 dk)	
		74,7690 (80 dk)	
% 6	75,3070 (60dk)		
	75,4550 (70 dk)		
	75,6260 (80 dk)		
Süre	1	2	3
60 dk	71,5271 (% 2)		
		74,2200 (% 4)	
			75,3070 (% 6)
70 dk	73,2490 (% 2)		
		74,4770 (% 4)	
			74,4550 (% 6)
80 dk	73,7400 (% 2)		
		74,7690 (% 4)	
			75,6260 (% 6)

Ek Tablo 8 Ağartma Değişkenlerinin Kavaktan Üretilen Kağıt Hamurunun Beyazlık Üzerindeki Etkisini Gösteren Duncan Testi Sonuçları

SPBTH Oranı	1	2	3
% 2	75,9370 (60 dk)		
	74,9870 (70 dk)		
	76,3080 (80 dk)		
% 4	76,1510 (60 dk)		
		77,1471 (70 dk)	
		77,4860 (80 dk)	
% 6	77,7280 (60 dk)		
	77,7980 (70 dk)		
		78,4510 ( 80 dk)	
Süre	1	2	3
60 dk	75,9370 (% 2)		
	76,1510 (% 4)		
		77,7280 (% 6)	
70 dk	75,9870 (% 2)		
		77,1471 (% 4)	
			77,7980 (% 6)
80 dk	76,3080 (% 2)		
		77,4860 (% 4)	
			78,4510 (% 6)

Ek Tablo 9. Ağartma Değişkenlerinin Bambudan Üretilen Kağıt Hamurunun Parlaklık Değerleri Üzerindeki Etkisini Gösteren Duncan Testi Sonuçları

SPBTH Oranı	1	2	3
% 2	60,0171 (60 dk)		
		60,7500 (70 dk)	
			61,1070 (80 dk)
% 4	61,3740 (60 dk)		
		64,1640 (70 dk)	
		64,7020 (80 dk)	
% 6	65,3030 (60 dk)		
		65,7120 (70 dk)	
		65,8000 (80 dk)	
Süre	1	2	3
60 dk	60,0171 (% 2)		
		61,3740 (% 4)	
			65,3030 (% 6)
70 dk	60,7500 (% 2)		
		64,1640 (% 4)	
			65,7120 (% 6)
80 dk	61,1070 (% 2)		
		64,7020 (% 4)	
			65,8000 (% 6)

Ek Tablo 10. Ağartma Değişkenlerinin Kavaktan Üretilen Kağıt Hamurunun Parlaklık Değerleri Üzerindeki Etkisini Gösteren Duncan Testi Sonuçları

SPBTH Oranı	1	2	3
% 2	66,6300 (60 dk)		
		67,4220 (70 dk)	
			69,0960 (80 dk)
% 4	70,0880 (60 dk)		
		71,4700 (70 dk)	
		71,5710 (80 dk)	
% 6	72,6730 (60 dk)		
	72,8050 (70 dk)		
	73,0820 (80 dk)		
Süre	1	2	3
60 dk	66,6300 (% 2)		
		70,0880 (% 4)	
			72,6730 (% 6)
70 dk	67,4220 (% 2)		
		71,4700 (% 4)	
			72,8050 (% 6)
80 dk	69,0960 (% 2)		
		71,5710 (% 4)	
			73,0820 (% 6)

Ek Tablo 11. Ağartma Değişkenlerinin Bambudan Üretilen Kağıt Hamurunun Sarılık Değerleri Üzerindeki Etkisini Gösteren Duncan Testi Sonuçları

SPBTH Oranı	1	2	3
% 2	20,9890 (80 dk)		
	21,1740 (70 dk)	21,1740 (70 dk)	
		21,6229 (60 dk)	
% 4	19,4520 (80 dk)		
	19,8520 (70 dk)		
	20,0370 (60 dk)		
% 6	17,4730 (80 dk)		
	17,6330 (70 dk)		
	17,7890 (60 dk)		
<b>Süre</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
<b>60 dk</b>	17,7890 (% 6)		
		20,0370 (% 4)	
			21,6229 (% 2)
<b>70 dk</b>	17,6330 (% 6)		
		19,8520 (% 4)	
			21,1740 (% 2)
<b>80 dk</b>	17,4730 (% 6)		
		19,4520 (% 4)	
			20,9890 (% 2)

Ek Tablo 12. Ağartma Değişkenlerinin Kavaktan Üretilen Kağıt Hamurunun Sarılık Değerleri Üzerindeki Etkisini Gösteren Duncan Testi Sonuçları

SPBTH Oranı	1	2	3
% 2	11,7140 (80 dk)		
		12,2110 (70 dk)	
			13,0860 (60 dk)
% 4	10,1650 (80 dk)		
	10,6186 (70 dk)	10,6186 (70 dk)	
		10,9370 (60 dk)	
% 6	9,0190 (80 dk)		
	9,1970 (70 dk)		
	9,3080 (60 dk)		
<b>Süre</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
<b>60 dk</b>	9,3080 (% 6)		
		10,9370 (% 4)	
			13,0860 (% 2)
<b>70 dk</b>	9,1970 (% 6)		
		10,6186 (% 4)	
			12,2110 (% 2)
<b>80 dk</b>	9,0190 (% 6)		
		10,1650 (% 4)	
			11,7140 (% 2)

Ek Tablo 13. Ağartma Değişkenlerinin Bambudan Üretilen Kağıt Hamurunun Opaklık Değerleri Üzerindeki Etkisini Gösteren Duncan Testi Sonuçları

SPBTH Oranı	1	2	3
% 2	81,8310 (80 dk)		
	82,3910 (70 dk)		
		83,3771 (60 dk)	
% 4	76,6390 (80 dk)		
		80,7670 (70 dk)	
			81,3030 (60 dk)
% 6	79,3130 (60 dk)		
	79,3460 (70 dk)		
	79,4190 (80 dk)		
Süre	1	2	3
60 dk	79,4190 (% 6)		
		81,3030 (% 4)	
			83,3771 (% 2)
70 dk	79,3460 (% 6)		
		80,7670 (% 4)	
			82,3910 (% 2)
80 dk	79,3130 (% 6)		
	76,6390 (% 4)		
		81,8310 (% 2)	

Ek Tablo 14. Ağartma Değişkenlerinin Kavakdan Üretilen Kağıt Hamurunun Opaklık Değerleri Üzerindeki Etkisini Gösteren Duncan Testi Sonuçları

SPBTH Oranı	1	2	3
% 2	80,2850 (80 dk)		
	80,5280 (70 dk)		
		81,8300 (60 dk)	
% 4	79,7700 (80 dk)		
	79,9214 (70 dk)		
		81,2210 (60 dk)	
% 6	77,5960 (80 dk)		
		79,2560 (70 dk)	
		79,6690 (60 dk)	
Süre	1	2	3
60 dk	79,6690 (% 6)		
		81,2210 (% 4)	
		81,8300 (% 2)	
70 dk	79,2560 (% 6)		
		79,9214 (% 4)	
		80,5280 (% 2)	
80 dk	77,5960 (% 6)		
		79,7700 (% 4)	
		80,2850 (% 2)	

## ÖZGEÇMİŞ

Onur Tolga OKAN 08.08.1984'de Mersin ilinin Nusratiye mahallesinde dünyaya geldi; ilk, orta ve lise öğrenimini Mersin' de tamamladı. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Orman Endüstri Mühendisliği bölümüne 2003 yılında yerleştirildi. Aynı üniversitenin 2005 yılında yapmış olduğu dil sınavını kazanarak ERASMUS hareketliliğiyle Avsutyarın Viyana şehrinde bulunan Universität für Bodenkultur' de üniversite yaşamına misafir öğrenci statüsünde devam etti. Bölüm üçüncüsü olarak üniversite eğitimini 2007 yılında tamamlayarak, aynı yıl Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine Doç. Dr. Ahmet TUTUŞ danışmalığında başladı. Karadeniz Teknik Üniversitesinin 2009 yılında açmış olduğu Araştırma Görevliliği sınavını kazanarak 2009 yılının Şubat ayında Araştırma Görelisi olarak çalışmaya başladı. Aynı yıl yatay geçişle Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimini yapmak üzere kaydını aldı ve halen aynı anabilim dalında yüksek lisans eğitimini sürdürmektedir. Orta derecede İngilizce bilen Onur Tolga Okan bekar olup, amatör olarak yelkencilikle uğraşmaktadır.