

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ - FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

6562

SÜLFAT PIŞİRMESİNDE AÇIĞA ÇIKAN

TOPLAM İNDİRGENMİŞ KÜKÜRT (TRS) BİLEŞİKLERİNİN

OKSİJENLE YÜKSELTGENMESİ

Or. End. Yük. Müh. Mustafa USTA

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde

"Doktor"

Ünvanının Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25.5.1989

Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 18.7.1989

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hüda-verdi EROĞLU

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Şahin BOSTANCI

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Turan TANK

Enstitü Müdür V. : Doç.Dr. İlhan SUNGUR

Mayıs 1989

TRABZON

Y. C.  
Yükseköğretim Kurulu  
Bakımantasyon Merkezi

## Ö N S Ö Z

Sülfat yönteminde oksijenin ağartıcı etkisinden yararlanmanın mümkün olup olmadığını anlamak amacıyla yaptığımız ön deneylerde, kâğıt hamurlarının verim, fiziksel ve optik özelliklerinin olumsuz yönde etkilendiği gözlenmiştir. Bu arada dikkatimizi çeken önemli bir husus, sülfat pişirmesine oksijen ilave edildiğinde, bu yöntem için önemli bir sorun olan ve çevre kirliliği yaratan kötü kokunun hissedilmediği olmuştur. Oksijen ilavesinin kâğıt hamuru üzerinde yaptığı olumsuz etkileri ortadan kaldırmak ve koku problemini minimum bir düzeye indirmek amacıyla ele alınan "Sülfat Pişirmesinde Açığa Çıkan Toplam İndirgenmiş Kükürt (TRS) Bileşiklerinin Oksijenle Yükseltgenmesi" konusundaki bu araştırma bir doktora tezi olarak hazırlanmıştır.

Tüm başvurularında daima imkanlarını çömertce sunan, çalışmalarımın her aşamasında yardım ve teşviklerini gördüğüm Sayın Hocam Prof. Dr. Hüdaverdi EROĞLU'ya; yapıcı görüşlerinden yararlandığım Sayın Hocam Prof. Dr. Şahin BOSTANCI'ya ve Sayın Hocam Prof. Dr. Turan TANK'a teşekkürü yerine getirilmesi zevkli bir borç bilirim.

Ayrıca, gaz kromatografisiyle yaptığım analizler için laboratuvar olanağı yaratan ve zaman zaman karşıma çıkan güçlüklerin aşılmasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Tuncel ÖZDEN'e ve Sayın Prof. Dr. Seçkin ÖZDEN'e; analizlerle ilgili olarak A.Ü. Eczacılık Fakültesi'nde bulunduğum sürece yardımlarını gördüğüm Sayın Prof. Dr. Mekin TANKER'e ve Sayın Doç. Dr. Semra KURUCU'ya da teşekkür ederim.

Trabzon, Mayıs 1989

Mustafa USTA

## İ Ç İ N D E K İ L E R

	<u>Sayfa</u>
TÜRKÇE ÖZET .....	VII
İNGİLİZCE ÖZET .....	VIII
I. GİRİŞ .....	1
II. LİTERATÜR ÖZETİ .....	4
III. MATERYAL VE YÖNTEM .....	20
3.1. MATERYAL .....	20
3.1.1. Doğu Kayınının Biyolojik, Ekolojik ve Teknolojik Özellikleri .....	20
3.1.2. Sarıçamın Biyolojik, Ekolojik ve Teknolojik Özellikleri .....	21
3.1.3. Araştırma Örneklerinin Seçilmesi .....	22
3.2. YÖNTEM .....	22
3.2.1. Lif Morfolojisine ve Kimyasal Analizlere Ait Yöntemler .....	22
3.2.2. Sülfat Yöntemiyle Kayın Yongalarından Kâğıt Hamuru Elde Edilmesinde Uygulanan Deney Planı .....	23
3.2.3. Sülfat Yöntemiyle Sarıçam Yongalarından Kâğıt Hamuru Elde Edilmesinde Uygulanan Deney Planı .....	25
3.2.4. TRS Bileşiklerinin Yükseltgenmesi Amacıyla Uygulanan Deney Planı .....	27
3.3. KÂĞIT HAMURU ve DENEME KÂĞITLARININ ELDE EDİLMESİNDE UYGULANAN YÖNTEMLER .....	30
3.3.1. Kâğıt Hamuru Elde Edilmesinde ve Elde Edilen Kâğıt Hamurlarından Deneme Kâğıdı Yapılmasında Uygulanan Yöntemler .....	30
3.3.2. Yapılan Deneme Kâğıtlarının Fiziksel ve Optik Testleri .....	31
3.3.3. KAPPA Numarasının Belirlenmesi .....	32
3.3.4. İstatistik Değerlendirmelerde Kullanılan Yöntemler .....	33
IV. BULGULAR .....	34
4.1. LİF MORFOLOJİSİ ve KİMYASAL ANALİZLERE AİT BULGULAR .....	34

4.2. DOĞU KAYINI( <i>F. orientalis</i> Lipsky.) YONGALARINDAN SÜLFAT YÖNTEMİYLE KÂĞIT HAMURU ELDE EDİLMESİNE A- İT BULGULAR .....	34
4.2.1. Sülfat Yöntemine Çeşitli Kademelerde Oksijen İlave Edilerek TRS Bileşiklerini Yükseltmek Amacıyla Pişirmelere Temel Oluşturacak Pişirme Koşullarının Belirlenmesi .....	34
4.2.2. Sülfat Yöntemiyle Yapılan Pişirmelere Çeşitli Kademelerde Oksijen İlave Edilerek Gerçekleştirilen Denemeler Sonucu Elde Edilen Kâğıt Hamurlarının Verim Durumu ve Kimyasal Özellikleri .....	36
4.2.3. Sülfat Yöntemiyle Gerçekleştirilen Pişirmelere Çeşitli Kademelerde Oksijen İlave Edilerek Yapılması Durumunda Elde Edilen Kâğıtların Fiziksel ve Optik Özellikleri .....	39
4.2.4. Sülfat Yöntemine Çeşitli Kademelerde Oksijen İlave Edilerek Kayın Yongalarının Pişirilmesinde Pişirme Koşullarının Kâğıt Özellikleri Üzerine Etkisi ...	47
4.2.4.1. TRS Bileşiklerini Yükseltmek Amacıyla Pişirme Başlangıcında Sülfat Pişirmesine Oksijen İlave Edilerek Pişirme Sıcaklığını Değiştirmenin Kâğıt Özellikleri Üzerine Etkisi .....	49
4.2.4.2. Oksijenle TRS Bileşiklerini Yükseltmek Amacıyla Sülfat Pişirmesine Pişirme Başlangıcında Değişik Miktarlarda Oksijen İlave Etmenin Kâğıt Özellikleri Üzerine Etkisi .....	51
4.2.4.3. Pişirme Kazanının Sıcaklığı 150°C ye Kadar Düşürüldüğünde Pişirme Kazanına 5 kg/cm <sup>2</sup> Oksijen İlave Edilerek ve Değişik Sürelerde Etki Ettirilerek TRS Bileşiklerini Yükseltgemenin Kâğıt Özellikleri Üzerine Etkisi .....	54
4.2.4.4. Pişirme Kazanının Sıcaklığı 130°C ye Kadar Düşürüldüğünde Pişirme Kazanına 5 kg/cm <sup>2</sup> Oksijen İlave Edilerek ve Değişik Sürelerde Etki Ettirilerek TRS Bileşiklerini Yükseltgemenin Kâğıt Özellikleri Üzerine Etkisi .....	57

4.2.4.5. Pişirme Kazanının Sıcaklığı 130°C ye Kadar Düşürüldüğünde Pişirme Kazanına 10 kg/cm <sup>2</sup> Oksijen Vererek ve Değişik Sürelerde Etki Ettirilerek TRS Bileşiklerini Yükseltgemenin Kâğıt Özellikleri Üzerine Etkisi .....	60
4.2.4.6. Pişirme Tamamlandıktan Sonra TRS Bileşiklerini Yükseltgemek Amacıyla Oksijenin İlave Edileceği Sıcaklığı Değiştirmenin Kâğıt Özellikleri Üzerine Etkisi .....	63
4.2.4.7. Pişirme Kazanının Sıcaklığı 130°C ye Kadar Düşürülüp TRS Bileşiklerinin Yükseltgenmesi Amacıyla Pişirme Kazanına İlave Edilen Oksijen Miktarını Değiştirmenin Kâğıt Özellikleri Üzerine Etkisi .....	64
4.2.4.8. Duncan-testi Sonuçlarına Göre TRS Bileşiklerini Yükseltgemek İçin Sülfat Pişirmesine Çeşitli Kademelerde Oksijen İlave Etmedeki Uygun Koşullar .....	66
4.3. SARIÇAM(P. silvestris L.) YONGALARI KULLANILARAK SÜLFAT YÖNTEMİYLE KÂĞIT HAMURU ELDE EDİLMESİNE AİT BULGULAR .....	69
4.3.1. Sülfat Yöntemine Çeşitli Kademelerde Oksijen İlave Edilerek TRS Bileşiklerini Yükseltgemek Amacıyla Gerçekleştirilecek Pişirmelere Temel Oluşturacak Pişirme Koşullarının Belirlenmesi .....	69
4.3.2. Sülfat Yöntemiyle Yapılan Pişirmelere Çeşitli Kademelerde Oksijen İlave Edilerek Gerçekleştirilen Denemeler Sonucu Elde Edilen Kâğıt Hamurlarının Verim Durumu ve Kimyasal Özellikleri .....	70
4.3.3. Sülfat Yöntemiyle Yapılan Pişirmelere Çeşitli Kademelerde Oksijen İlave Edilerek Gerçekleştirilen Denemeler Sonucu Elde Edilen Kâğıtların Fiziksel ve Optik Özellikleri .....	74
4.3.4. Sülfat Pişirmesine Çeşitli Kademelerde Oksijen İlave Edilerek Sarıçam Yongalarının Pişirilmesinde Pişirme Koşullarının Kâğıt Özellikleri Üzerine Etkisi .....	80
4.3.4.1. TRS Bileşiklerini Yükseltgemek Amacıyla Pişirme Başlangıcında Oksijenin İlave Edileceği Pişirme Sıcaklığını Değiştirmenin Kâğıt Özellikleri Üzerine Etkisi .....	83

4.2.4.5. Pişirme Kazanının Sıcaklığı 130°C ye Kadar Düşürüldüğünde Pişirme Kazanına 10 kg/cm <sup>2</sup> Oksijen Vererek ve Değişik Sürelerde Etki Ettirilerek TRS Bileşiklerini Yükseltgemenin Kâğıt Özellikleri Üzerine Etkisi .....	60
4.2.4.6. Pişirme Tamamlandıktan Sonra TRS Bileşiklerini Yükseltgemek Amacıyla Oksijenin İlave Edileceği Sıcaklığı Değiştirmenin Kâğıt Özellikleri Üzerine Etkisi .....	63
4.2.4.7. Pişirme Kazanının Sıcaklığı 130°C ye Kadar Düşürülüp TRS Bileşiklerinin Yükseltgenmesi Amacıyla Pişirme Kazanına İlave Edilen Oksijen Miktarını Değiştirmenin Kâğıt Özellikleri Üzerine Etkisi .....	64
4.2.4.8. Duncan-testi Sonuçlarına Göre TRS Bileşiklerini Yükseltgemek İçin Sülfat Pişirmesine Çeşitli Kademelerde Oksijen İlave Etmedeki Uygun Koşullar .....	66
4.3. SARIÇAM(P. silvestris L.) YONGALARI KULLANILARAK SÜLFAT YÖNTEMİYLE KÂĞIT HAMURU ELDE EDİLMESİNE AİT BULGULAR .....	69
4.3.1. Sülfat Yöntemine Çeşitli Kademelerde Oksijen İlave Edilerek TRS Bileşiklerini Yükseltgemek Amacıyla Gerçekleştirilecek Pişirmelere Temel Oluşturacak Pişirme Koşullarının Belirlenmesi .....	69
4.3.2. Sülfat Yöntemiyle Yapılan Pişirmelere Çeşitli Kademelerde Oksijen İlave Edilerek Gerçekleştirilen Denemeler Sonucu Elde Edilen Kâğıt Hamurlarının Verim Durumu ve Kimyasal Özellikleri .....	70
4.3.3. Sülfat Yöntemiyle Yapılan Pişirmelere Çeşitli Kademelerde Oksijen İlave Edilerek Gerçekleştirilen Denemeler Sonucu Elde Edilen Kâğıtların Fiziksel ve Optik Özellikleri .....	74
4.3.4. Sülfat Pişirmesine Çeşitli Kademelerde Oksijen İlave Edilerek Sarıçam Yongalarının Pişirilmesinde Pişirme Koşullarının Kağıt Özellikleri Üzerine Etkisi .....	80
4.3.4.1. TRS Bileşiklerini Yükseltgemek Amacıyla Pişirme Başlangıcında Oksijenin İlave Edileceği Pişirme Sıcaklığını Değiştirmenin Kâğıt Özellikleri Üzerine Etkisi .....	83

4.3.4.2. Oksijenle TRS Bileşiklerini Yükseltmek İçin Sülfat Pişirmesine Pişirme Başlangıcında Değişik Miktarlarda Oksijen İlave Etmenin Kâğıt Özellikleri Üzerine Etkisi .....	86
4.3.4.3. Pişirme Kazanının Sıcaklığı 150°C ye Kadar Düşürüldüğünde Pişirme Kazanına 5 kg/cm <sup>2</sup> Oksijen İlave Edilerek ve Değişik Sürelerde Etki Ettirilerek TRS Bileşiklerini Yükseltgemenin Kâğıt Özellikleri Üzerine Etkisi .....	88
4.3.4.4. Pişirme Kazanının Sıcaklığı 130°C ye Kadar Düşürüldüğünde Pişirme Kazanına 5 kg/cm <sup>2</sup> Oksijen İlave Edilerek ve Değişik Sürelerde Etki Ettirilerek TRS Bileşiklerini Yükseltgemenin Kâğıt Özellikleri Üzerine Etkisi .....	91
4.3.4.5. Pişirme Kazanının Sıcaklığı 130°C ye Kadar Düşürüldüğünde Pişirme Kazanına 10 kg/cm <sup>2</sup> Oksijen İlave Edilerek ve Değişik Sürelerde Etki Ettirilerek TRS Bileşiklerini Yükseltgemenin Kâğıt Özellikleri Üzerine Etkisi .....	94
4.3.4.6. Pişirme Tamamlandıktan Sonra TRS Bileşiklerini Yükseltmek Amacıyla Oksijenin İlave Edileceği Sıcaklığı Değiştirmenin Kâğıt Özellikleri Üzerine Etkisi .....	96
4.3.4.7. Pişirme Kazanının Sıcaklığı 130°C ye Kadar Düşürülüp TRS Bileşiklerini Yükseltmek İçin Pişirme Kazanına İlave Edilen Oksijen Miktarını Değiştirmenin Elde Edilen Kâğıdın Özellikleri Üzerine Etkisi .....	97
4.3.4.8. Duncan-testi Sonuçlarına Göre TRS Bileşiklerini Yükseltmek İçin Sülfat Pişirmesine Çeşitli Kademelerde Oksijen İlave Etmedeki Uygun Koşullar	99
4.4. TRS BİLEŞİKLERİNİN OKSİJENLE YÜKSELTGENMESİNE AIT BULGULAR .....	103
4.4.1. Kayın Yongaları Kullanılarak Yapılan Pişirmelerde Oluşan TRS Bileşiklerinin Oksijenle Yükseltgenmesine Ait Bulgular .....	104

4.4.2. Sarıçam Yongaları Kullanılarak Yapılan Pişirme- lerde Oluşan TRS Bileşiklerinin Oksijenle Yük- seltgenmesine Ait Bulgular .....	110
V. SONUÇ VE ÖNERİLER .....	114
KAYNAKLAR .....	117
EK TABLOLAR .....	121
ÖZ GEÇMİŞ .....	154





## Ö Z E T

Sülfat yönteminin diğer yöntemlere göre en önemli sakıncalarından biri toplam indirgenmiş kükürt (TRS) bileşiklerinin neden olduğu hava kirliliğidir. TRS bileşikleri  $H_2S$ ,  $CH_3SH$ ,  $CH_3SCH_3$  ve  $CH_3SSCH_3$  den meydana gelen bir karışım olup pişirme sırasında çözünen ligninden açığa çıkan metoksil gruplarından ileri gelmektedir.

Bu güne kadar sülfat yönteminde görülen hava kirliliğini azaltmak için çeşitli yöntemler denenmiştir. Denenen yöntemlerin önemlilerinden elektrostatik toz tutucuların kullanılması, boşaltma ve basınç düşürme gazlarının yoğunlaştırılması ve arta kalanlarının yakılması, siyah çözeltilerin oksitlenmesi ve absorplayıcı maddelerin atık gazlara katılması sayılabilir.

Bu çalışmada ise pişirmeye çeşitli aşamalarda belli miktarda oksijen gazı ilave edilip değişik sürelerde etki ettirilerek kaynama noktası düşük olan metil merkaptanın kaynama noktası yüksek olan dimetil disülfüre yükseltgenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla hem kayın hem de sarıçam yongaları kullanılarak gerçekleştirilen deneylerden elde edilen verilerin değerlendirilmesi sonucunda, oksijenle TRS bileşiklerini yükseltgemek için iki alternatifin var olduğu belirlenmiştir. Bunlardan biri, TRS bileşiklerinin kapalı bir ortama alınarak ortam sıcaklığını  $130^{\circ}C$  veya  $150^{\circ}C$ , etkime süresini 30 dak., ortama ilave edilen oksijen miktarı ise  $5 \text{ kg/cm}^2$  veya  $10 \text{ kg/cm}^2$  olarak alınıp TRS bileşiklerinin yükseltgenmesidir. TRS bileşiklerini yükseltgemek için diğer bir yol ise pişirme tamamlandıktan sonra pişirme kazanının sıcaklığı belli dereceye kadar düşürülerek pişirme kazanına oksijen ilave etmektir. Bu şekilde yapılacak bir yükseltgemedeki yükseltgeme değişkenleri etkime süresi 15 dak., etkime sıcaklığı  $130^{\circ}C$  veya  $150^{\circ}C$ , ortama ilave edilen oksijen miktarı  $5 \text{ kg/cm}^2$  veya  $10 \text{ kg/cm}^2$  olarak uygulanabilir. Fakat, bu uygulama oksijen ilavesiyle kâğıt hamurunun fiziksel ve optik özelliklerinde meydana gelebilecek düşmelerin az olması durumunda geçerli olabilir.

## S U M M A R Y

One of the main disadvantage of the sulphate process is air pollution. The total reduced sulfur (TRS) compounds giving rise to air pollution in the sulphate process are methyl mercaptan, dimethyl sulfide and dimethyl disulfide. They are formed from the methoxyl groups of lignin by reactions with hydrogen sulfide ions during the sulphate cooking.

There are many techniques which have been suggested to reduce air pollution in sulphate process. Some of them are using of the electrostatic precipitators, oxidation of black liquor, passing the relief and blow gases to a condenser and burning the noncondensable gases in a boiler, adding the masking agents to the waste gases.

In this study, we have aimed to oxidize the methyl mercaptan to the dimethyl sulfide and dimethyl disulfide by adding oxygen at the different stages of cooking, in order to decrease malodorous effect of more volatile methyl mercaptan. The experiments were made on chips of Scotch pine (*Pinus silvestris* L.) and beech (*Fagus orientalis* Lipsky.).

Primarily, the experiments were made by adding oxygen at the beginning of cooking were proven that the screened yield, and physical and optical properties of pulp were decreased. Therefore, It was concluded that this procedure was not suitable to oxidize the TRS compounds by adding oxygen at the beginning of cooking.

Secondarily, the experiments were made by adding oxygen when the temperature of digester was reduced from 170°C to 130°C and 150°C after cooking was completed at the maximum temperature. In these experiments the oxidation time, oxidation temperature and oxygen pressure were varied as indicated below.

oxidation time : 0 min., 15 min., 30 min., 45 min.

oxidation temperature: 130°C, 150°C

oxygen pressure : 0 kg/cm<sup>2</sup>, 5 kg/cm<sup>2</sup>, 10 kg/cm<sup>2</sup>

In this way, we have aimed to determine the influence of each oxidation variable on pulp properties and optimum levels of variables.

After the analyses of variance, the comparison of the means was made by Duncan's test for screened yield, breaking length, burst index, tear index and brightness values of the pulps. Optimum oxidation conditions for TRS compounds were determined by means of these tests as a function of their influences on the pulp properties mentioned above.

Optimum oxidation conditions for Scotch pine and beech chips were found as follows:

oxygen pressure : 5 kg/cm<sup>2</sup>  
oxidation time : 0 min., 15 min.  
temperature of oxidation : 130°C

The most important two factors are oxygen pressure and oxidation time for oxidation of TRS compounds by adding oxygen. Pulp properties of Scotch pine and beech chips were decreased when oxygen pressure and oxidation time were increased. It was determined that the ratio of methyl mercaptan was reduced, whereas dimethyl sulfide and dimethyl disulfide ratio were increased when oxygen pressure and oxidation time are increased as a result of the oxidation experiments of TRS compounds.

Two alternative ways for the oxidation of TRS compounds by the addition of oxygen at the end of cooking may be suggested. The first way is the oxidation of TRS compounds after transferring these compounds into another digester at the conditions indicated below.

oxidation temperature : 130°C  
oxidation time : 30 min.  
oxygen pressure : 5 kg/cm<sup>2</sup>  
pH : 12

Another way suggested is the oxidation of TRS compounds by adding oxygen when the temperature of digester was reduced from maximum temperature 170°C to 130°C at the oxidation conditions indicated below.

oxidation temperature : 130°C  
oxidation time : 15 min.  
oxygen pressure : 5 kg/cm<sup>2</sup>

This way may be applied when the harmful effects on pulp properties are negligible.

## GİRİŞ

Her üretim faaliyeti sağladığı fayda yanında birçok zararlar da içermektedir. Bu zararlar maddi içerikli olabildiği gibi sosyal içerikli hatta canlıların yaşamlarını etkiler özellikle de olabilmektedir. Bilindiği gibi, artan kâğıt üretimi ülkelerin kültürüne ve sosyal yaşamlarına daha fazla fayda sağlarken, bir taraftan orman kaynaklarının yok olmasına diğer taraftan da yarattığı çevre kirliliği ile de doğal dengenin bozulmasına neden olmaktadır. Bu nedenledir ki, günümüzde üretim faaliyetleri gerçekleştirilirken doğal dengenin korunmasına da çalışılmaktadır.

Gelişmiş ülkelerdeki çevre kirliliğini üretim ve tüketim belirlemesine rağmen geri kalmış ülkelerde üretim ve tüketim düşük düzeylerde gerçekleştiği için çevre kirliliğinin nedeni olmamaktadır. Bu ülkelerde çevre kirlenmesi plansızlık ve denetimsizliğin sonucu çevrenin yanlış ve düzensiz kullanılmasından ortaya çıkmaktadır. Buna karşın, ülkemizde özellikle sanayiinin yoğun olduğu yerlerde ve büyük kentlerde bu durum belirgindir(Kürün 1984).

Hava kirliliği atmosferde toz, gaz, duman, koku, subuharı şeklinde bulunabilecek olan kirleticilerin insan ve diğer canlılar ile eşyaya zarar verici miktarlara yükselmesi olarak tarif edilebilir. Kirleticilerin hangi miktarlarının zararlı olduğu gerek uluslararası kuruluşlar, gerekse çeşitli ülkeler tarafından "Hava Kirliliği Standartları" olarak tespit edilmektedir. Türkiye'de bu standart tespitleri henüz yapılmamıştır(Uluğ et al. 1983).

Kâğıt fabrikalarında görülen çevre kirliliği hava ve su kirliliği şeklindedir. Oysa, sülfat yöntemindeki hava kirlenmesi üretimde açığa çıkan hidrojen sülfür ( $H_2S$ ), metil merkaptan ( $CH_3SH$ ), dimetil sülfür ( $CH_3SCH_3$ ) ve dimetil disülfür ( $CH_3SSCH_3$ ) karışımından oluşan toplam indirgenmiş sülfürler (Total Reduced Sulfurs; TRS) ve partikül maddelerden oluşur(Casey 1966, Lang et al.1975).

Sülfat yönteminde kokuya neden olan yukarıdaki gazlardan bir kg. kadarı bir hektar arazide havaya bırakılırsa insan burnu tarafından hissedilebilecek bir koku yayılacaktır(Casey 1980, Eroğlu 1985). Toplam indirgenmiş kükürt bileşikleri farklı sıcaklıklarda kaynamakta olup  $H_2S$   $-60^{\circ}C$ ,  $CH_3SH$   $5.8^{\circ}C$ ,  $CH_3SCH_3$   $37^{\circ}C$ ,  $CH_3SSCH_3$   $110^{\circ}C$  de kaynamaktadır(Richter 1928). Son yıllarda, A.B.D. Çevre Koruma Birliği (EPA) tarafından tavsiye niteliğinde çıkarılan tüzüklerde kraft fabrikası geri kazanma fırınlarından serbest bırakılan TRS bileşiklerinin emülsiyon miktarı hacim olarak 20 ppm. olarak sınırlandırılmıştır(McGlynn et al. 1981).

Kâğıt endüstrisinde özellikle sülfat yöntemiyle çalışan fabrikalarda görülen hava kirliliğini azaltmak için çeşitli yöntemler denenmiş olup bugün de denenmeye çalışılmaktadır. Denenen yöntemlerin önemlilerinden elektrostatik toz tutucuların kullanılması, boşaltma ve basınç düşürme gazlarının yoğunlaştırılması ve arta kalanlarının yakılması, siyah çözeltilerin oksitlenmesi ve absorplayıcı maddelerin atık gazlara katılması sayılabilir(Casey 1966).

Bu çalışmada ise sülfat yöntemine çeşitli aşamalarda belli miktarda oksijen gazı ilave edilip değişik sürelerde etki ettirilerek toplam indirgenmiş kükürt bileşiklerinin düşük molekülülükten yüksek molekülülük bileşiklere yükseltgenmesi amaçlanmıştır. Diğer bir ifade ile kaynama noktası düşük olan metil merkaptanın kaynama noktası yüksek olan dimetil disülfüre dönüşümü üzerinde durulmuştur.

Sülfat pişirmesine oksijen ilave edilerek yapılan ön denemeler sonucunda, çevreye serbest bırakılan gazların neden olduğu kokunun azaldığı gözlenmiş olup literatür incelemeleri sonucunda bu olumlu gelişmenin TRS bileşiklerinin oksijenle yükseltgenmesinin sonucu ortaya çıktığı anlaşılmıştır. Burada gerçekleşen reaksiyon mekanizması oda sıcaklığında uçuculuğu fazla olan metil merkaptanın uçuculuğu az olan dimetil disülfüre dönüşümü şeklindedir. Dolayısıyla, dimetil disülfür oda sıcaklığında sıvı fazda bulunduğu için TRS bileşiklerinin neden olduğu hava kirliliği büyük ölçüde azalmaktadır. TRS bileşiklerini, pişirme sırasında çözünen ligninden ağığa çıkan metoksil grupları oluşturmaktadır. İğne yapraklı ağaç odunları ile yapraklı ağaç odunlarında metoksil grubunun oranı farklı olup iğne yapraklı ağaçlarda bu oran %15 iken yapraklı

ağaçlarda yaklaşık %20 dir(Clark 1978). İğne yapraklılar ile yapraklılar arasındaki bu farkın etkisini belirlemek amacıyla çalışma iğne yapraklılardan sarıçam, yapraklılardan da kayın yongaları kullanılarak gerçekleştirilmiş olup hem sarıçam hem de kayın için oksijenin TRS bileşiklerini yükseltgeme durumları incelenmiştir.

Yapılan literatür incelemeleri sonucunda; bugüne kadar ülkemizde TRS bileşiklerinin yükseltgenmesi üzerine hiçbir araştırmanın yapılmamış olduğu anlaşılmıştır. Hatta dünyada da sülfat pişirmesine oksijen ilave edilerek TRS bileşiklerinin yükseltgenmesi üzerine çalışma yapılmamıştır. Oysa; SEKA Dalaman, Çaycuma ve Silifke Müesseselerinde TRS bileşiklerinin emülsiyon sorunu vardır. Bu fabrikaların üretim miktarları kullanılan hammadde ile birlikte dikkate alındığında fabrika çevresinde yaşayan canlılar için oldukça yüksek miktarlarda hava kirliliği yarattığı gerçeği anlaşılabilir.

TRS bileşiklerinin oksijenle yükseltgenmesi amacıyla yürütülen bu çalışma iki bölümde ele alınmıştır. Birinci bölümde, hem kayın hem de sarıçam için sülfat pişirmesine çeşitli aşamalarda oksijen ilave edilerek gerçekleştirilen pişirmelerden elde edilen sonuçların değerlendirilmesiyle oksijenin pişirmeye ilave edileceği uygun sıcaklık kademesinin ve bu kademedeki yükseltgeme koşullarının belirlenmesine çalışılmıştır. Bu amaçla her iki tür için toplam 51 adet pişirme gerçekleştirilmiştir. İkinci bölümde ise gaz kromatografisi yardımıyla oksijenin TRS bileşiklerinde meydana getirdiği değişimin ortaya konulması amaçlanmıştır. Bu amaçla da gerçekleştirilen 13 adet pişirmeye ait yükseltgeme durumları incelenmiştir. Böylece, oksijenin ilave edileceği sıcaklık kademesi, ilave edilecek oksijen miktarı ve oksijenin etkiye süresinin ortaya konulmasına çalışılmıştır.

## II. LİTERATÜR ÖZETİ

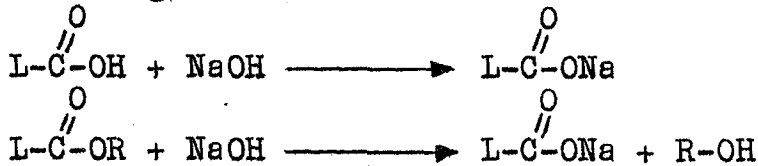
1889 yılında Dahl adında bir Alman kimyager tarafından ortaya konan sülfat yöntemi soda yönteminden daha yeni bir yöntem olup bu yöntemde tüketilen alkali  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  yerine  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  kullanılarak tamamlanmaktadır. Gerçekte, geri kazanma sırasında  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $\text{Na}_2\text{S}$  şekline indirgenmektedir. Kullanılan aktif kimyasal pişirme maddeleri  $\text{Na}_2\text{S}$  ve  $\text{NaOH}$  dir (Casey 1966). Alkali yöntemlerde kullanılan alkali;

- 1- Lignin ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda,
- 2- Karbonhidratların çözünmesinde,
- 3- Odun içinde doğal olarak bulunan ve pişirme sırasında oluşan organik asitlerin nötralize edilmelerinde,
- 4- Reçineli ve tenenli maddelerle gerçekleştirilen reaksiyonlarda tüketilir (Tank 1980).

Alkali pişirmelerde orta lamelde bulunan lignin diğer çeperlerdeki lignin ayrılmadan önce çözünmektedir. Ligninin  $\text{NaOH}$  ile reaksiyonları iyi bilinmemekle birlikte  $\text{NaOH}$  lignin molekülünün fenolik hidroksil grupları ile reaksiyona girerek lignat oluşturmaktadır.



Ayrıca,  $\text{NaOH}$  ligninin asit ve ester gruplarıyla da reaksiyon vermektedir (Eroğlu 1981).



1960'lı yılların başında sülfat yöntemindeki reaksiyon mekanizmasının lignin doğal polimerindeki temel bağları alkali hidroliziyle ortadan kaldıran delignifikasyon olduğuna inanılırdı. Ayrıca, pişirme ortamında bulunan sülfid ve hidrosülfid iyonları delignifikasyon sırasında açığa çıkan aktif grupları stabilize etmekte ve parçalanma ürünlerinin yeniden yoğunlaşmasını



engellemektedir(Fleming et al. 1980). Ligninin degradasyonu ve çö-  
zünmesine paralel olarak delignifikasyonu yavaşlatan bazı yan re-  
aksiyonlar da ortaya çıkmakta olup bu reaksiyonlar aşağıdaki gibi  
sınıflandırılabilir(Eroğlu 1981).

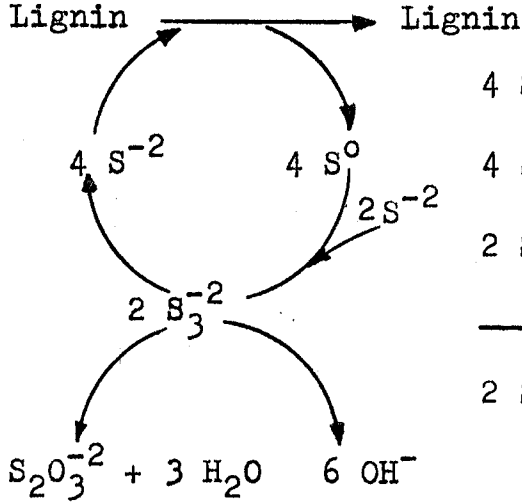
- a- Ligninin kondenzasyonu;
- b- Ligninin, karbonhidratların degradasyonu sonucu açığa çıkan ü-  
rünlerle kondenzasyonu;
- c- Pişirmenin son aşamasında daha önce çözünmüş organik bileşikler-  
in lifler tarafından absorpsiyonu.

Sülfat pişirmesi çözeltisinde bulunan  $\text{Na}_2\text{S}$  indirgen karakter-  
de olduğundan karbonhidratların oksidasyon sonucu degradasyonunu  
büyük ölçüde önlemekte olup sulu ortamda hidroliz olduğu için NaOH  
konsantrasyonunu dengede tutmaktadır. Diğer taraftan, hidroliz so-  
nucu oluşan NaSH ve SH iyonları, ligninle hızla reaksiyona girerek  
alkali ortamda çok daha kolay çözünen tiyoligninleri meydana ge-  
tirmektedir. Sülfat yöntemini soda yönteminden ayıran en büyük  
fark da bu olmaktadır(Eroğlu 1981).

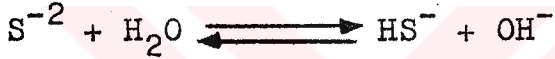
Degrade edilmiş ligninde bulunan aktif grupları stabilize et-  
mek için sülfat iyonlarının rol oynayıp oynamadığı fikri yıllarca  
tartışıldıktan sonra 2 farklı görüş ortaya atılmıştır. Enkvist'in  
başkanlığını yaptığı grup kondenzasyona çok duyarlı olduğu söyle-  
nen  $\text{HS}^-$  veya  $\text{H}_2\text{S}$  in disülfat veya tiyollerini oluşturmak için lig-  
nindeki  $\alpha$ -hidroksil veya  $\alpha$ -alkoksil guayesilpropan reaktif grupla-  
larına tutunarak bağlandığına inanmaktadır. Tishchenko'nun başkan-  
lık ettiği grup ise sülfat pişirmesindeki sülfat iyonunun rolünü  
ligninle oksidasyon-redüksiyon reaksiyonlarına katılması olduğunu  
kabul ederler. Bu görüşe göre  $\text{Na}_2\text{S}$  ün oksidasyonu ile  $\text{S}^{-2}$  meydana  
gelir ve daha sonra da tiyosülfat oluşur. Tishchenko ve Chirkin  
tarafından yürütülen çalışmalar pişirme çözeltisindeki  $\text{Na}_2\text{S}$  in  
hidroksifenilmetanı indirgeyerek parçaladığını ortaya koymuştur.  
Tishchenko'nun ileri sürdüğü görüş Nikitin ve Shchegolev tarafın-  
dan da yapılan çalışmalarla doğrulanmıştır(Fleming et al. 1980).

Aşağıdaki şemada görüldüğü gibi Flemig ve arkadaşları (1980)  
tarafından sülfat hamurunun reaksiyon kinetiği üzerine yapılan ça-  
lışmalar sonucunda 2 sülfat iyonu ve 6  $\text{OH}^-$  iyonunun sürekli reak-  
siyona girdiği ve bir tiyosülfat iyonu ile 8 elektron açığa

çıkardığı ortaya konulmuştur.



Gonthier ve çalışma arkadaşları (1983), sülfat yönteminde Na<sub>2</sub>S kullanılması nedeniyle pişirme çözeltilisindeki sülfid iyonunun aşağıdaki gibi hidroliz olduğunu belirtmektedirler. Ayrıca, S<sup>-2</sup> i-



yonunun +20°C da tamamen hidroliz olduğunu ve Na<sub>2</sub>S içeren bir çözeltide OH<sup>-</sup> iyonunun etkililiği OH<sup>-</sup> iyonunun aynı konsantrasyonuna sahip NaOH çözeltilisinden daha düşük olduğunu ifade etmektedirler.

Bugün kalıntı ligninin yapısı ve özellikleri güçlükle bilinmekte olup bu konudaki en büyük zorluk herhangi bir yapısal değişikliğe neden olmadan kalıntı ligninin izolasyonu için uygun bir yöntemin bulunamamış olmasından ileri gelmektedir. Buna rağmen, yapılan çeşitli çalışmalar sonucunda delignifikasyonun sonuna doğru kalıntı lignindeki fenolik grupların oranının hızla düşmekte olduğu bulunmuştur(Pekkala 1985).

Özetle, odun türüne ve istenen pişirme derecesine göre sülfat yöntemindeki değişkenler aşağıdaki sınırlar içinde kalmaktadır(Eroğlu 1981).

Çözelti/yonga oranı : 3/1- 4/1

Alkali oranı(oduna oranla) : %15-25

Alkali konsantrasyonu : 50- 60 gr/lt.

Maksimum sıcaklık : 160°C- 170°C

Maksimum sıcaklıkta pişirme süresi : 1- 6 saat

Sülfidite %15-30 arasında olup genellikle %25-30 tercih edilmektedir.

Yapraklı ağaç yongaları kullanılarak sülfat yöntemiyle yapılan pişirmelerde daha fazla alkali kullanılmakta ve pişirme sıcaklığına çıkmak için gereken süre daha uzun olmaktadır. Diğer taraftan, yapraklı ağaçlardan elde edilen hamur iğne yapraklılara oranla daha zor yıkanmakta ve geri kazanma işlemi daha uzun sürmektedir. Ayrıca, sülfat pişirmesinde iğne yapraklı ağaç yongaları kullanılacak olursa verim soda pişirmesinden daha fazla olmasına karşın yapraklı ağaç yongalarının kullanılması durumunda ise fark çok az olmaktadır(Bostancı 1987).

Sülfat yönteminin diğer yöntemlere göre üstünlükleri şunlardır:

- 1- Her cins oduna kolaylıkla uygulanabilmektedir.
- 2- Pişirme süresi kısadır.
- 3- Elde edilen hamur yüksek parlaklık derecelerine kadar ağartılabilmektedir.
- 4- Reçineden ileri gelen problemler yoktur.
- 5- Elde edilen hamurlardan yapılan kâğıtların fiziksel özellikleri yüksektir.
- 6- Çeşitli yan ürünler elde edilmektedir.
- 7- Kullanılan çözeltilerin geri kazanılması kolaydır(Casey 1966).

Buna karşılık sülfat yönteminin aşağıdaki sakıncaları vardır.

- 1- Sülfat yöntemiye çalışacak tesislerin yatırım tutarları oldukça yüksektir.
- 2- Sülfat hamurundan yapılan kâğıtların parlaklıkları düşüktür.
- 3- Elde edilen kâğıt hamurlarının dövülmesi zordur ve ağartma giderleri yüksektir.
- 4- Pişirme kazanından çevreye bırakılan kötü kokulu gazlar hava kirliliği yaratmaktadır(Casey 1966).

Kâğıt endüstrisinde özellikle de kâğıt hamuru üretiminde geri kazanma önemli olmaktadır. Çünkü, hamur üretimi ancak kullanılan kimyasal maddelerin geri kazanılması ile ekonomik olmakta ve bu nedenle de kimyasal yöntemlerle hamur üreten fabrikalarda pişirme ve kimyasal maddeleri geri kazanmaya yarayan tesisler bir arada

yer almaktadır. Alkali pişirmelerde kimyasal maddelerin geri kazanılması temelde şu 6 kademede gerçekleştirilir(Bostancı 1987, Tomlinson and Richter 1969):

- 1- Siyah çözeltilerin hamurdan ayrılması,
- 2- Yanmaya uygun olabilecek bir konsantrasyona kadar siyah çözeltinin buharlaştırılması,
- 3- Konsantre siyah çözeltinin uygun fırınlarda yakılarak organik maddelerden ayrılması ve sodyum tuzlarının sülfid tuzları haline getirilmesi,
- 4- Sodyum tuzlarının fırınlardan geri alınarak suda çözündürülmek suretiyle zayıf yeşil çözeltinin elde edilmesi,
- 5- Kostikleştirme,
- 6- Yeşil çözeltinin tasnifi ve beyaz çözelti ile kullanılması.

Alkali yöntemlerle elde edilen hamurlar, hamurun temizlenmesi ve siyah çözeltilerdeki kimyasal maddelerin geri kazanılması için yıkanır. Yıkamada ne kadar su kullanılırsa geri kazanılan kimyasal maddede o kadar fazla olup yıkama işlemi hamur içindeki alkali oranının %98-99 u geri kazanılacak şekilde yapılmaktadır(Casey 1966)

Yıkama sonunda elde edilen siyah çözelti içinde ortalama %17 kimyasal madde bulunmaktadır. Buharlaştırma, ilk olarak vakumlu buharlaştırıcılarda yapılır. Daha sonra, çözelti elektrostatik toz tutuculardan geçirilip direkt akımlı buharlaştırıcılara gönderilir Burada konsantrasyon %65-70 e ulaştırılır. Çözelti buharlaştırmadan sonra kaybolan kimyasal maddelerin ilave edileceği karıştırma tanklarına alınır(Bostancı 1987).

Yoğunlaştırılmış artık suları ikinci buharlaştırma kademesinden sonra yakma fırınlarına gönderilir. Yakma fırınlarının görevi siyah çözelti içindeki sodyum tuzlarının geri kazanılması ve organik maddelerin yakılması sonucu ortaya çıkan ısının fabrika ihtiyacına sunulmasıdır. Yakma fırınlarından elde edilen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{Na}_2\text{S}$  suda çözündürülerek zayıf yeşil çözelti elde edilir. Yeşil çözelti içinde bulunan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ın  $\text{NaOH}$  e dönüştürülmesi kademesine kostikleştirme denmekte olup iki kademede gerçekleştirilir. İlk kademede kalsiyum oksit şeklindeki kireç taşı su ile işleme sokularak kalsiyum hidroksit elde edilir. İkinci kademede ise ilk kademede elde edilen  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ile  $\text{NaCO}_3$  reaksiyona gererek  $\text{CaCO}_3$  ve

NaOH meydana getirilir. Böylece sülfat pişirmesi için gerekli olan NaOH ve  $\text{Na}_2\text{S}$  maddelerini içeren çözelti elde edilmiş olur (Bostancı 1987).

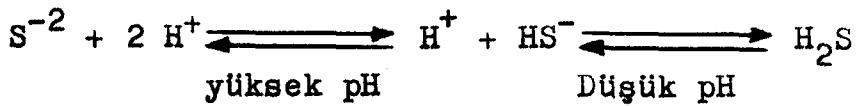
Sülfat pişirmesinde TRS bileşiklerini içeren gazlar basınç düşürmede, hamur yıkamada, yakma fırınlarında, ham sülfat terabantininin geri kazanılmasında (Wilson and Hrutfiord 1971), pişirme kazanının boşaltılmasında ve buharlaştırıcılarda (Casey 1966) açığa çıkmaktadır. Ayrıca, kireç fırınlarından ve soda kazanından  $\text{SO}_2$  gazı açığa çıktığı gibi  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve NaCl gibi partikül maddelerde açığa çıkmaktadır (Casey 1980, Eroğlu 1985).

Hava kirleticiler içinde en tahrip edici olanlar "S" atomu içeren bileşikler olup genellikle kükürt oksitleri şeklinde bulunurlar ve kötü kokuludurlar. Kükürt dioksit ( $\text{SO}_2$ ) kükürt oksitleri içinde en çok sorun yaratan olması nedeniyle havada önce  $\text{SO}_3$  e, daha sonra da subuharı ile reaksiyona girerek  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e dönüşür. Kükürt dioksitin havadaki 0.3 ppm. i hoş olmayan bir his uyandırmasına karşın 1 ppm. i belirgin bir etki yapmaktadır (Arthur 1977, Ross 1972, Eroğlu 1985).

Sülfat yöntemindeki hava kirlenmesi hem gaz hem de partikül maddeler şeklinde ortaya çıkmaktadır. Partikül maddelerin başında  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  gelmekte olup soda kazanından çıkan gazlarda  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve NaCl; kireç fırını ve çözelti tankından çıkan gazlarda ise kalsiyum ve sodyum tuzları, karbonat, hidroksit, sülfat ve klorür partikülleri bulunmaktadır. Gaz kirleticilerini ise hidrojen sülfür, metil merkaptan, dimetil sülfür, dimetil disülfürün meydana getirdiği TRS bileşikleri oluşturur. Ayrıca, soda kazanında ve diğer yüksek sıcaklık yakmalarında azot monoksit ve azot dioksit çıkmaktadır (Casey 1980, Eroğlu 1985).

İğne yapraklı ağaç odunu lignini ile yapraklı ağaç odunu lignininde bulunan metoksil grubunun oranı farklı olup iğne yapraklılarda bu oran %15 iken yapraklı ağaçlarda yaklaşık %20 dir. Diğer taraftan, her iki tür lignininin ise %10 ununu hidroksil grupları meydana getirmektedir (Clark 1978). Ayrıca, Nikitin, iğne yapraklı ağaç türü lignininin %13 oranında metoksil grubu içerdiğini ileri sürmektedir (Nikitin 1960). Metoksil grubunun sarıçamdaki oranı

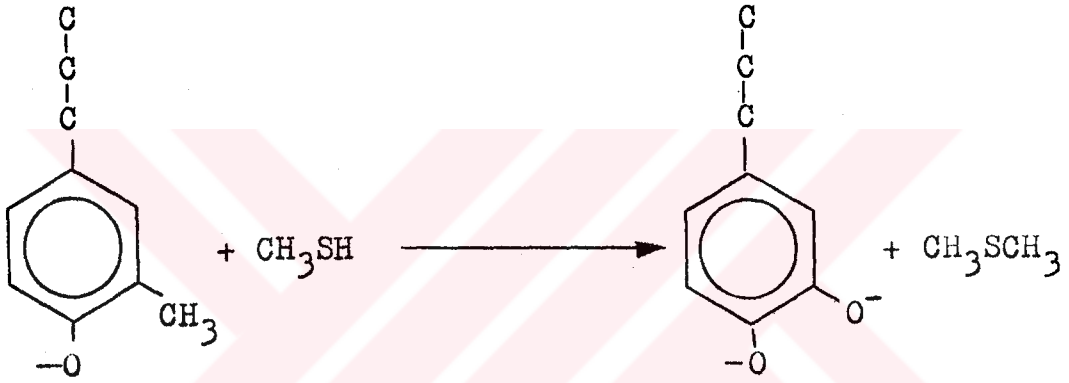
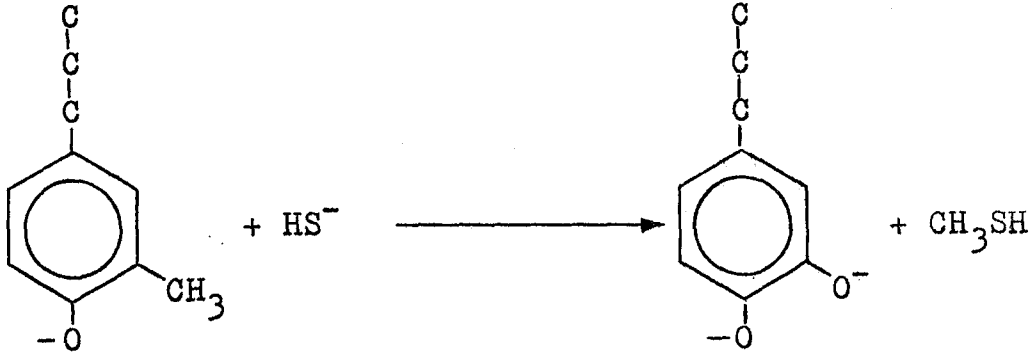
%15.7, Avrupa kayınındaki oranı %21.4 olarak belirtilmektedir(Rydholm 1965). Lignindeki metoksil grupları genellikle alkali hidrolize karşı dayanıklı olmasına rağmen 200°C deki sıcaklıklarda belli oranda hidroliz olabilir. Buna karşın, lignindeki bu metoksil grupları hidroksil iyonlarından daha kuvvetli nükleofilik olup HS<sup>-</sup> ve merkaptid iyonları ile daha hızlı reaksiyona girerler ve sırası ile metil merkaptanı ve dimetil sülfürü oluşturabilirler(Sarkanen et al. 1971). HS<sup>-</sup>, pH a bağlı olarak H<sub>2</sub>S gazının iyonlaşması sonucu aşağıdaki eşitlikte görüldüğü gibi ortaya çıkabilir.



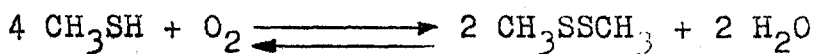
Piştirme ilerledikçe alkali tüketimi artmakta ve pH düşmektedir. pH 8 civarında HS<sup>-</sup> iyonları mevcut olup pH daha fazla düşerse H<sub>2</sub>S gazı çıkmaya başlar. Buna göre, piştirme sırasında pH 12 nin üzerinde tutulursa H<sub>2</sub>S gazı %90 oranında azalabilir (Casey 1980, Eroğlu 1985).

Son yıllarda, sülfat yöntemi ile kâğıt hamuru üretiminde ortaya çıkan uçucu organik bileşiklerin yapısı hakkında çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Yapılan araştırmalar sonucunda uçucu organik bileşiklerin alkoller, ketonlar, fenoller, terpenler, kükürtlü bileşikler ve diğerleri olarak 6 grup içinde 42 adet olduğu belirtilmektedir. Uçucu organik bileşikler sülfat yöntemi ile kâğıt hamuru üreten fabrikaların çevresinde hissedilen rahatsız edici kokudan ve BOİ<sub>5</sub> (Biyolojik Oksijen İsteği) in 1/3 ünden sorumlu olup yapılarına bağlı olarak kötü kokularını kontrol altına almak için çeşitli yollara başvurulabilir(Wilson and Hrutfiord 1971).

Eterleşmiş fenolik grupları içeren bileşikler eterleşmemiş fenolik grupları içeren bileşiklerden 15-30 defa daha fazla metil merkaptan oluşturabilir ve yan zincirlerdeki karbonil grubunun varlığı metil merkaptan oluşumunu kolaylaştırabilir. Karakteristik sülfat fabrikası kokusundan sorumlu başlıca bileşikler TRS bileşikleri olarak adlandırılmakta olup bunlardan metil merkaptan ve dimetil sülfürün aşağıdaki reaksiyonlardan ortaya çıktığı ileri sürülmektedir(Kringstad et al. 1976).



İlk kademede pişirme çözeltisi içinde bulunan  $\text{Na}_2\text{S}$  in hidrolizi sonucu açığa çıkan  $\text{HS}^-$  iyonları ligninin metoksil gruplarına etki ederek metil merkaptanı oluşturabilir. Daha sonra, merkaptid ( $\text{CH}_3\text{S}^-$ ) anyonu dimetil sülfürü oluşturmak için ligninin ikinci bir metoksil grubuyla reaksiyon verebilir. Burada söz edilen her iki reaksiyonda biyomoleküler nükleofilik süstitüsyon reaksiyonudur (Kringstad et al. 1976). Metil merkaptan ve dimetil sülfür oluşumu sıcaklığa, pH a, sülfiditeye, metoksil gruplarının miktarına bağlıdır. Yüksek sıcaklık dimetil sülfür oluşumunu azaltır. Buna karşın, pişirme süresinin uzaması ve sülfiditenin artması TRS bileşiklerinin oluşumunu artırır. Eğer, siyah çözelti hava ile temas ettirilirse aşağıdaki reaksiyon gereği dimetil disülfür ( $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$ ) oluşabilir.

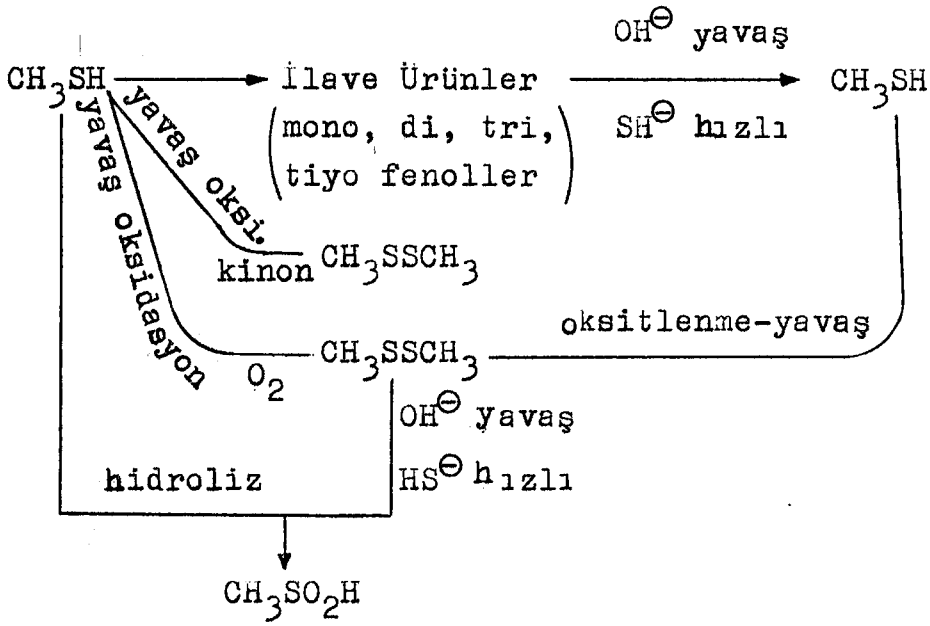


Dimetil disülfürün kaynama noktası yüksek olduğundan siyah çözelti içinde daha kolay tutunabilir(Casey 1980, Eroğlu 1985).

İğne yapraklı ağaç odunu yongaları kullanılarak gerçekleştirilen sülfat pişirmesinde her ton hamur için 1 kg metil merkaptan ve 2 kg da dimetil sülfür oluştuğu; ancak, bu miktarın ligninde mevcut metoksil gruplarının %5-6 sını ifade ettiği ileri sürülmektedir. Eterleşmiş fenolik gruplar serbest fenolik gruplara oranla 15-30 defa daha yüksek oranda metil merkaptan oluşturabilir. Bu farkın, birbirine komşu olan metoksil gruplarında bulunan daha büyük bir elektron yoğunluğu nedeniyle fenolik grubun iyonizasyonundan ileri geldiği sanılmaktadır. Sarıçam yongaları kullanılan ve pişirme süresi 120 dak. olarak sabit tutulan bir sülfat pişirmesinde pişirme sıcaklığına bağlı olarak oluşan metil merkaptan miktarı her ton hamur için 170°C de 2.5 kg ve 166°C de ise 2 kg olarak gerçekleştiği bildirilmektedir(Kringstad et al. 1976).

Bentvelzen ve arkadaşları (1976), geleneksel siyah çözelti oksidasyon sıcaklığı olan 70°C-90°C de metil merkaptanın kinon yapılarına nükleofilik 1,4 katılmasıyla bağlandığını ve izlenen siyah çözelti oksidasyonu süresince sülfid konsantrasyonu, sıcaklık ve bekleme süresine bağlı olarak yavaş şekilde serbest kaldığını ortaya koymuşlardır. Siyah çözelti oksidasyonu süresince Na<sub>2</sub>S varlığı yaklaşık 0.2 g/lt nin üzerinde ise çok az metil merkaptan oksidasyonu meydana gelebilir. Ancak, oksidasyon süresi düşük sülfid konsantrasyonuna ulaşmak için uzatıldığında metil merkaptanın önemli miktarda oksitlenebildiği ileri sürülmektedir. Bu sonuçlar geleneksel siyah çözelti oksidasyonunda metil merkaptan ve dimetil disülfürün nasıl açığa çıktığını gösterebilir. Diğer taraftan, yaklaşık 125°C in üzerindeki sıcaklıklarda metil merkaptan, dimetil disülfür ve sodyum sülfürün hızlı ve sürekli dönüşümü uçucu olmayan bileşiklere meydana getirmekte olup siyah çözelti oksidasyonu süresince metil merkaptan reaksiyonlarının şematik gösterilmesi aşağıdaki şekilde özetlenebilir(Bentvelzen et al. 1976).





Kringstad ve çalışma arkadaşları (1976), tarafından metil merkaptan oluşumunu azaltmak için pişirme kazanı maksimum sıcaklığa eriştiğinde kazana 1-bütan etanol, 2-metil 2-propan etanol ve 2-merkapt etanol ilave edilerek çeşitli pişirmeler gerçekleştirilmiştir. Metil merkaptanın bu pişirmelerdeki durumunu ortaya koymak için pişirme kazanından alınan 5 ml lik siyah çözelti, içinde 2 ml su, 3 ml 1 N HCl ve internal standart olarak 20  $\mu$ l n-bütanol içeren 250 ml lik bir şişeye alınıp şişenin ağzı sıkı şekilde kapatılarak 30 dak süre ile 25 $\pm$ 0.2<sup>o</sup>C de bekletildikten sonra çözelti üzerinde oluşan gazdan 10 ml lik bir hacim gaz enjektörü yardımı ile alınıp gaz kromatografisine enjekte edilmiştir. Bu incelemeler sonucunda 1-bütan etanol ve 2-metil 2-propan etanol ilave edilerek gerçekleştirilen denemelerde metil merkaptanın %60 oranında ve 6.45 mmol 2-merkapt etanol ilavesiyle gerçekleştirilen pişirmede ise metil merkaptanın oluşumunun belirgin şekilde azaldığı gözlenmiştir.

A.B.D. nde bazı kâğıt fabrikalarının TRS emisyonunu azaltmak için çeşitli siyah çözelti oksidasyon yöntemleri kullandıkları ileri sürülmektedir. Bu amaçla en fazla uygulama alanı bulmuş olan yöntem kuvvetli siyah çözeltinin tek kademeli hava oksidasyonuna uğratılması olup siyah çözelti boru şeklindeki bir kanalın yukarı-sından aşağıya bırakılırken direkt enjeksiyonla oksijen gazının içinden geçirildiği belirtilmektedir. Burada akan siyah çözelti gaz kabarcıkları ve sıvı türbülansı oluşturmak için boru şeklindeki kanalın diğer uçundaki çözelti içine hızla düşürülmeyi gerektirir.

Bu uygulamada etkime süresi iyi ayarlanırsa siyah çözelti içindeki  $\text{Na}_2\text{S}$  in kalıntı konsantrasyonu  $0.1 \text{ kg/m}^3$  e kadar düşürülebilmektedir (Mc Glynn et al. 1981).

Siyah çözelti içindeki  $\text{Na}_2\text{S}$  in reaktif olmayan  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  e oksitlenmesi direkt buharlaştırıcıdaki TRS nin oluşumunu engellediği ileri sürülmektedir. Siyah çözelti oksidasyonu için kullanılan en yaygın oksitleyici hava olup farklı sistemlerde kullanılmaktadır. Genellikle, hava-siyah çözelti oksidasyon sistemi bir veya iki dağıtım tankı ile köpük ayrıştırmak ve söndürmek için ilave aygıtlar içermekte olup bu sistemin sakıncaları yatırım için yüksek kapital, aşırı köpüklenme ve bu köpüklenmenin neden olduğu pompalama güçlüğüdür. Hava-siyah çözelti oksidasyon sistemleri ile ilişkili olan uygulamaya ait sorunları gidermek ve kapital bedelini azaltmak için tüm fabrikalar hava-siyah çözelti oksidasyon sistemlerini yeniden düzenlemektedirler. Tek kademeli oksijen püskürtme sisteminin iki veya üç kademeli oksijen püskürtme sistemine göre üstünlüğü yatırım masraflarının azalmasından ileri gelmektedir. Tek kademeli siyah çözelti oksidasyon sistemi içinde  $\text{Na}_2\text{S}$  ün oksidasyonu için gerekli olan ısı yaklaşık  $7 \times 10^6 \text{ J/kg}$  olup stokiyometrik kullanım için sınırlandırıldığında bu değer  $5.4 \times 10^6 \text{ J/kg}$  olmaktadır. Isı değerindeki kayıpların bazısı ekzotermik oksidasyon reaksiyonundan ısının geri kazanılması ile sağlanabilir (Zecchini and Mattimore 1988).

Oksidasyon reaksiyonundan ısının geri kazanılmasını en yüksek düzeye çıkarmak için toplam ısı geri kazanılması (Total heat recovery, THR) olarak adlandırılan siyah çözelti oksidasyonu için yeni bir yöntem geliştirilmiş olup bu yöntemde geri kazanılan buharın miktarı oksitlenen  $\text{Na}_2\text{S}$  in miktarı ile orantılı olduğu belirtilmektedir. Bu sistemin üstünlükleri,

- 1- Siyah çözelti köpüklenmesinin azalması,
- 2- Düşük yatırım bedeli,
- 3- Basit dizayn,
- 4- Çalışma kolaylığı olarak sayılabilir. THR olarak adlandırılan bu sistemin belli başlı bileşenleri ince boru şeklinde bir reaktör, bir oksijen enjeksiyon aygıtı ve akış kontrol ekipmanı olarak özetlenebilir (Zecchini and Mattimore 1988).

Metil merkaptanla polisülfid arasındaki reaksiyonun derecesi, reaksiyon koşullarına bağlı olup artan alkali oranı metil merkaptanın çözünmesini artırabilir ve polisülfid iyonlarının azalmasına neden olabilir. Politiyonat, polisülfitten daha aktif olup sülfid varlığında ve  $\text{OH}^-$  iyon konsantrasyonunda polisülfidin dengesini bozabilir. Polisülfid ve politiyonat siyah çözeltili oksidasyonu süresince ortaya çıkar ve metil merkaptan ile verdiği reaksiyon TRS yayılmasının azaltılmasında etkili olur. Son yıllarda, siyah çözeltiliden metil merkaptan yayılmasının azaltılmasını sağlayacak çeşitli yollar ortaya konulmuştur. Bunlar arasında,

- 1- Siyah çözeltilinin kısmi olarak oksitlenmesi,
- 2- Polisülfid, politiyonat ve sülfid çözeltilileriyle kokulu organik kükürt bileşiklerinin muamelesi,
- 3- Polisülfid ve politiyonat çözeltililerinin hazırlanarak siyah çözeltilide veya hamur yıkamada ilave edilmesi,
- 4- Metil merkaptanın kolay bir şekilde toplanabildiği ve yakılabildiği bir noktada sülfid ilavesiyle siyah çözeltilideki polisülfid bağlı metil merkaptanın serbest bırakılması sayılabilir (Teder and Tormund 1982).

1960 lı yıllarda da TRS bileşiklerinin kötü kokusunu azaltmak için çeşitli yöntemler denenmiştir. Denenen bu yöntemler arasında, geri kazanma fırınlarının bacasında elektrostatik toz tutucuların kullanılması, kötü koku oluşturan organik kükürt bileşiklerinin organik peroksitlerin katalizörlüğünde daha stabil bileşiklere yükseltgenmesi ve soğutulmuş baca gazlarının aktif karbon tarafından absorplanması gibi çeşitli yöntemlerin bulunduğu belirtilmektedir (Casey 1966).

Sülfat geri kazanma fırınlarından çıkan gazlarda : bulunan indirgenmiş kükürt bileşikleri kolorimetrik titrasyon veya gaz kromatografisi kullanılarak izlenebilir ve miktarları belirlenebilir. Kolorimetrik yöntem brom titrasyonu ve her sülfür bileşiği için tek tek kalibrasyon esasına dayanır. Alev fotometrik detektör (flame photometric detector, FPD) ü kullanan gaz kromatografisi ppm. seviyelerindeki indirgenmiş kükürt bileşiklerini ayıran yöntem olarak en hızlı sonuç vermektedir. Yeni geliştirilmiş ve TRS

bileşiklerinin analizi için kullanılabilen aygıtlar şunlardır:

- 1- Gaz absorpsiyon spektroskopisi.
- 2- Elektrolitik membran sensor analizörü.
- 3- Islak kimyasal yöntemler.
- 4- Sürekli ölçüm alan aygıtlar.
- 5- Kolorimetrik titrasyonlar.
- 6- FPD ile donatılmış aygıtlar.
- 7- SO<sub>2</sub> izleyicileri.
- 8- Ayrıntılı analizler için gaz kromatografisi.

Bu yöntemler içinde kükürt bileşiklerinin miktarlarını ayrı ayrı belirlemek için en sağlıklı sonuç veren sistem gaz kromatografisi olup bu konuda uygun kolon dolgusu ve detektör geliştirilmesi için büyük çabalar harcandığı bildirilmektedir. Termal iletkenlik detektörlerinin çeşitli TRS bileşiklerine karşılık vermesine rağmen hassasiyetten mahrum oldukları, alev iyonizasyon detektörlerinin ise TRS bileşiklerine karşı çok hassas fakat H<sub>2</sub>S ve SO<sub>2</sub> ye cevap vermediği için kullanımının sınırlı kaldığı ileri sürülmektedir. Ayrıca, FPD ise atmosferdeki toplam kükürtün veya ayrı ayrı kükürt bileşiklerinin izlenmesi için uygun olduğu belirtilmektedir. Ayrı ayrı kükürt bileşiklerinin tespiti söz konusu olduğunda kolon dolgu maddesi "Propaks QS" olarak önerilmektedir (Bhatia 1978).

TRS bileşiklerinin izlenmesinde ortaya çıkan belli başlı sorunlar aşağıdaki gibi özetlenebilir (Eld 1980).

- a- Analiz için örnek almak zordur.
- b- Gazla birlikte rutubet ve partikül maddelerin bulunması analizi güçleştirir.
- c- TRS bileşiklerinin absorpsiyonu veya sistemde başka bileşiklerin bulunması sorunu vardır.
- d- TRS bileşikleri için kalibrasyon zorluğu vardır.
- e- TRS bileşiklerini izleme tertibatının muhafazası zordur.

Turoski ve çalışma arkadaşları (1983), tarafından kâğıt endüstrisindeki organik kökenli kirleticilerin GS/MS le belirlenmesi üzerine yürütülen çalışmalar sonucunda 113 adet bileşik tespit edilmiştir. Bileşikler kromatografik retansiyon süreleri dikkate alınarak tespit edilmiş ve doğrulukları kütle spektrumları

kullanılarak kontrol edilmiştir. Yıkanabilir uçucu bileşikler için 1,4-diklor bütan; bazik, nötral ve asit kökenli bileşikler için ise Anthracene-d<sub>10</sub> un internal standart olarak kullanıldığı belirtilmiştir.

Piştirme kazanından serbest bırakılan gazlardaki toplam kükürtün belirlenmesinde kullanılan diğer bir yöntemin potansiyometrik yöntem olduğu ileri sürülmektedir. Bu yöntemde organik madde içeren gaz örnekleri HNO<sub>3</sub> ve HClO<sub>4</sub> le, organik madde içermeyen gaz örnekleri ise pH 10-11 de %3-30 luk hidrojen peroksit ve NH<sub>4</sub>OH kullanılarak oksitlendiği belirtilmektedir. Fakat, bazı kâğıt fabrikalarını kükürtü sülfat şeklinde kullandığı için serbest bırakılan gazların oksitlenmesine gerek duymazlar. Sülfatı korumak için peroksit oksitlemesi oda sıcaklığında 4-24 saat olarak uygulanır. Potansiyometrik yöntemin uygulanmasında tamamen oksitlenmiş veya 1-10 mg sülfat içeren gaz örneği alınarak NaOH veya HClO<sub>4</sub> le pH 1 5.5 a ayarlandığı ve bunu takiben bir miktar p-dioxanın gaz örneğine ilave edildikten sonra özel bir kurşun elektrot kullanılarak 0.01 M Pb(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> le titre edildiği ve örnekteki toplam kükürt içeriğinin aşağıdaki eşitlikle hesaplandığı belirtilmektedir (Boczkowski 1977).

$$S(\text{ppm}) = \frac{V \times m \times 32.06}{W}$$

V: Pb(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> nin tüketilen miktarı

m: " " molaritesi

W: Titre edilen örneğin ağırlığı veya hacmi

1978 yılında ilk olarak A.B.D. de TRS bileşiklerinin analizi için gaz kromatografisi-alev fotometrik analiz sistemini kullanan Metod 16 geliştirilmiş olmakla birlikte yöntem aşağıda belirtilen sakıncalarından dolayı fazla uygulama alanı bulmamıştır.

- 1- Bu yöntemle çalışan sistem ancak havalandırmaya sahip özel bir binaya konabilir.
- 2- Yöntem için gerekli olan ekipmanlar karmaşık ve pahalıdır.
- 3- Sistem analiz edilecek 4 TRS bileşiği için ayrı ayrı kalibrasyon edilmeyi zorunlu kılar.
- 4- Yüksek doğruluk derecesine ulaşmak zordur.
- 5- Karmaşık bir örnekleme sistemine sahiptir.

Bu nedenle, yöntemin sakıncalarını ortadan kaldırmak için çeşitli

çalışmalar yapılmaktadır(Rosenfeld 1982).

Kolorimetrik ve spektrofotometrik yöntemler belli nedenlerden dolayı sülfat çözeltisindeki kükürtlü bileşiklerin oksitlenme durumlarının izlenmesi ve değişik şekillerdeki kükürtün belirlenmesi için kullanılamamaktadır. Bu kompleks karışımdaki sülfid, sülfat, tiyosülfat ve hidrosülfidin birbirini etkilemeksizin ve kantitatif olarak belirlenmesi için en başarılı yöntem elektrokimyasal yöntemler olduğu ileri sürülmektedir. Bu konuda geliştirilen ilk potansiyometrik yöntem 1946 yılında Borlew tarafından bir sülfid iyonuna karşı seçiciliği olan elektrotu veya civa tuzları ile gerçekleştirilen titrasyonlarda dönüm noktasını belirginleştirmeye yarayan indikatör kullanılmasını gerektirir. Kükürtlü bileşiklerin analizi için kullanılan diğer bir elektrokimyasal teknik çarpma (pulse) polarografisidir. Bu yöntemde ana ilke dalganın damlayan civa elektrodun yüzeyinde HgS in oluşumuna tekabül etmesidir. Düşük konsantrasyonlarda polarografik akım sülfid iyonunun konsantrasyonu ile orantılıdır. Akım-konsantrasyon ilişkisi konsantrasyonun artmasına bağlı olarak doğrusallıktan sapor ve civa damlası üzerinde film oluşumu tamamlanmış olur(Noel 1978).

SO<sub>2</sub> ve TRS bileşiklerinin birlikte analiz teknikleri infrared absorpsiyonu, gaz kromatografisi, otomatik titredecici, elektrokimyasal kaydediciler ve ultraviole absorpsiyonu üzerine kurulmuş teknikleri içermekte olup ultraviole absorpsiyonunun aşağıdaki kriterleri sağladığı için dikkat çekici olduğu ileri sürülmektedir(Lang et al. 1975).

- 1- Yüksek ayırma gücü,
- 2- Çok az bir örnekle yüksek güvenilirlik,
- 3- Hızlı sonuç elde etme,
- 4- Yüksek hassasiyet,
- 5- SO<sub>2</sub> ve TRS bileşiklerine ilaveten azot oksitlerini izleme kabiliyeti.

SO<sub>2</sub>-TRS bileşiklerini analiz yapma sistemi kuars ocak içinde TRS yi SO<sub>2</sub> ye dönüştürmeden önceki ve sonraki SO<sub>2</sub> konsantrasyonlarını seri şekilde ölçme esasına dayanır. İki okuma arasındaki fark TRS bileşiklerinin konsantrasyon ölçümüdür. Bu sistemde örnekleme aygıtı, fırını kuars ocaklı ve bazı açıp-kapama vanaları

ilave edilmiş  $SO_2$  analiz etme sistemindeki aynısıdır. Analiz aygıtının sıfır kalibrasyonu yapıldıktan sonra örnek bir vanadan geçirilerek analiz yapma bölmesine alınır. Bu arada analiz yapıcı aygıt örnek buharındaki  $SO_2$  konsantrasyonunu okur. İşlemden 4 dak. sonra vana kapatılır. Bundan sonra örnek kuars ocaklı fırının içine alınır. Bu işlem 2 dak. kadar sürdürülür. Analiz yapıcı aygıt toplam  $SO_2$  yi ve TRS yi karşılaştırmalı olarak okur(Lang et al. 1975).

Bugüne kadar ülkemizde TRS bileşikleri üzerine araştırma yapılmamış olup sadece sarıçam ve kayın türlerinin kâğıt endüstrisinde değerlendirilmesi üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bunlar arasında, Tank(1978), tarafından "kayın ve gürgen türlerinin NSSC ile değerlendirilmesi" ile Akkayan(1983), tarafından "iğne yapraklı türlerle yapraklı türlerin selüloz karışımlarından kâğıt üretimi" en önemlileridir.

### III.MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. MATERYAL

##### 3.1.1. Doğu Kayınının Biyolojik, Ekolojik ve Teknolojik Özellikleri

Fagaceae familyasına dahil olan kayın memleketimizde Doğu Kayını (*Fagus orientalis* Lipsky.) ile temsil edilmektedir. Doğu Kayını batıda Balkanlar'dan başlayarak Anadolu, Kafkasya, Kuzey İran üzerinden Kırım'a kadar uzanmaktadır(Kayacık 1981). Anadolu'da kayın yoğun olarak Karadeniz kıyısı, Marmara çevresi ile az miktarda Karadeniz ardı, Ege Bölgesi ve Doğu Akdeniz'de bulunur(Saatcioğlu 1976).

Doğu Kayını 30-40 m. ye kadar boylanan bir metrenin üstünde çap yapabilen dolgun ve düzgün gövdeli birinci sınıf orman ağacıdır. Açık kül renkli kabuk ince ve düzgündür. Genç sürgünler tüylüdür. Yapraklar elips, ters yumurta biçiminde, sivri uzun veya kısa uçlu olup 6-12 cm. uzunluğundadır. Körpe iken kenarları kırpiklidir ve 7-10 çift yan damar vardır. Bunlar tam yaprak kenarlarına ulaşmadan uçları kıvrılır. 5-15 mm. uzunluğundaki yaprak sapı tüylüdür(Kayacık 1981).

Kayın odunu, doğal halde kırmızımsı-beyaz renktedir. Kırmızımsı kahverenkli öz odunu 80-100 yaşından sonra oluşmaktadır. Buna aynı zamanda kırmızı yürek oluşumu da denir. Diri odun genişliği 5-15 cm. arasında değişmektedir(Bozkurt 1982). Anatomik yapısında traheler yıllık halkanın içersinde dağınık biçimde yer alırlar. İlkbahar odunu içersinde geniş çaplı ve ince zarlıdır. Yaz odununa doğru çapları azalır. Geniş öz ışınları çıplak gözle fark edilirler. Trahelerin çapları ilkbahar odununda 37.91 mikron, yaz odununda ise 49.96 mikron olarak bulunmuştur. Boyları ise 0.431 mm. arasında değişmektedir(Şanlı 1978).

Doğu Kayını'nın tam kuru haldeki özgül ağırlığı ortalama



0.63 gr/cm<sup>3</sup>, hacim-yoğunluk değeri ise 0.53 gr/cm<sup>3</sup> olarak belirlenmiştir(Berkel 1970). Teknolojik özellikleri iyi bir ağaç türü olan kayın odunu geniş kullanım alanına sahiptir. Özellikle mobilya sanayiinde, maden direği, kontraplak, demir yolu traversleri, vagon ve araba karoseri yapımında, tornacılık ve ambalaj sanayiinde geniş ölçüde faydalanılmaktadır(Berkel et al. 1968). Ayrıca, bazı ülkelerde olduğu gibi ülkemizde de NSSC yöntemi ile kâğıt hamuru üretiminde kullanılmaktadır(Tank 1978).

### 3.1.2. Sarıçamın Biyolojik, Ekolojik ve Teknolojik Özellikleri

Sarıçam Gymnospermae alt şubesinin Coniferae sınıfının Pinaceae familyasının bir türü olup ülkemizin önemli ve ekonomik değere sahip ağaç türlerinden biridir(Alemdağ 1967). Daha ziyade Karadeniz ardı orman bölgesinde toplanmış olmasına rağmen yer yer Orta Anadolu Bölgesine de sokulduğu görülür. Kuzey yayılış sınırında, Karadeniz sahil dağlarının deniz görmeyen yamaçlarına bağlı kalarak sahile 30 m. kadar sokulur. Türkiye'de ve güney yayılış sahalarında yüksek rakımların orman ağacı olan sarıçamın dikey yayılışı 200 m. ile 2700 m. arasında bulunmaktadır(Pamay 1962). Karadeniz'in etkisini fazla hissettirdiği sahalarda sarıçamın yayılış alanı 700 m. yüksekliklere kadar indiği halde nispeten kurak sahalara geçiş mantıklarında 1400 m. den itibaren başlayıp orman sınırına kadar yükselmektedir(Gökmen 1970).

Değişik yetiştirme yerlerine göre 20-40 m. boylanan gençlikte narin gövdeli, sivri tepeli, ince dallı, yaşlılıkta dolgun gövdeli, yayvan tepeli ve kalın dallı bir ağaçtır(Sevim 1960, Kayacık 1967). Fakir topraklar, kayalıklar üzerinde ve arktik bölgelerde çalı halinde, bodur bir durumda bulunmaktadır. Genç gövdelerde, yaşlı ağaçların yukarı kısımlarında ve kalın dallarda tilki sarısı rengindeki kabuk gayet ince levhalar halinde ayrılır; yaşlı gövdelerde ise gri kahverenkli, kalın ve çatlaklıdır. Yetiştirme yerine göre uzunlukları 2-8 cm. arasında değişen iğne yaprakları mavi-yeşil renktedir. Uçları sivri, batıcı kenarları dişlidir. Olgun kozalakları sarkık yumurta biçiminde, dip tarafı çarpık durumda, boz mat renkte ve 2.5-7 cm. uzunluğundadır. Kozalaklar ikinci yılın sonbaharında olgunlaşır(Kayacık 1967).

Sarıçamda derine giden kazık kökler tipiktir. Bu bakımdan derin köklü bir ağaç türüdür. 2-3 m. derinlikte kazık köklerle 10 m. ye kadar yayılan yan kökler yapabilir(Saatçioğlu 1976)

Sarıçamın tam kuru haldeki özgül ağırlığı ortalama  $0.49 \text{ gr/cm}^3$  olup diri odunu sarımsı ve kırmızımsı beyaz, öz odunu kırmızımsı kahverengindedir(Berkel 1970). Sarıçam diğer çam türleri gibi geniş ölçüde inşaat kerestesi ve doğrama olarak, toprak üstü, su ve köprü inşaatı, uçak ve gemi güverte döşemeleri, tel direği, travers, ambalaj sandığı, kontrplak üretiminde kullanılır. Ayrıca, kâğıt endüstrisinde de kullanılmaktadır(Bozkurt 1971).

### 3.1.3. Araştırma Örneklerinin Seçilmesi

İğne yapraklı ve yapraklı ağaç türlerinin lignininde bulunan metoksil gruplarının oranı farklı olduğu için araştırmanın farklı iki tür üzerinde yürütülmesi düşünülmüştür. Bunun için, iğne yapraklı ağaç türü olarak sarıçam, yapraklı ağaç türü olarak da kayın seçilmiştir. Bu türlerin seçilmesinde ülkemiz kâğıt hamuru üretiminde bu türlerin değerlendirilmekte olması etkili olmuştur. Gerçekleştirilecek kimyasal analizlere ve pişirmelere yetecek kadar örnek SEKA Çaycuma Müessesesi Müdürlüğünden sağlanmıştır. Örnek seçimi TAPPI T 11 m-45 standartına bağlı kalınarak yapılmış olup sarıçam için fabrika deposundaki tomruk yığınlarından, kayın için ise açık sahada depolanmış yongalardan ana kütleyle temsil edecek şekilde tesadüfi seçilerek alınmıştır. Daha sonra sarıçam tomrukları fabrikada bulunan yongalama makinesinde yongalanmış ve her iki türe ait yongalar ayrı ayrı torbalara konularak laboratuvara getirilmiştir.

## 3.2. YÖNTEM

### 3.2.1. Lif Morfolojisine ve Kimyasal Analizlere Ait Yöntemler

Hem kayın hem de sarıçam için SEKA Çaycuma Müessesesinden sağlanan endüstriyel yongaların tesadüfi ve pişirmelerde kullanılanını temsil edecek şekilde 1000-1500 gramı alınarak lif ölçümleri için maserasyon işleminde ve kimyasal analizler için de öğütülerek kullanılmıştır.

Odun hücrelerinin serbest hale getirilmesinde Spearing ve Isenberg'in geliştirdikleri "maserasyon" yöntemi uygulanmıştır (Spearing and Isenberg 1947). Serbest hale getirilen hücelere ait ölçümler Vizopan araştırma mikroskobunda ve her tür için ayrı ayrı yapılmıştır.

Kimyasal analizler için odun örnekleri TAPPI T 11 m-59 standardına uygun olarak hazırlanmıştır (TAPPI Stand. 1972). Karbonhidratların tümü anlamına gelen holoselüloz oranının belirlenmesinde karbonhidratları en iyi şekilde koruyan Wise'nin klorit yöntemi (Wise 1952) uygulanmış olup elde edilen holoselüloz daha sonra gerçekleştirilecek olan alfaselüloz tayini için saklanmıştır. Bulunan holoselüloz oranları üzerinde %2 lignin düzeltmesi uygulanmıştır (Rydholm 1965, Browning 1967). Alfaselüloz oranı daha önce elde edilen holoselüloz örnekleri üzerinde TAPPI 203 os-71, lignin oranı TAPPI T 13 m-59, pentozan oranı ise TAPPI T 19 m-50 standardına uygun olarak belirlenmiştir. Selüloz oranı Kurschner ve Hoffner'in nitrik asit yöntemine göre tespit edilmiştir (E.F.P. 1969). Kül oranı TAPPI T 15 m-58, %1 lik NaOH'de çözünürlük TAPPI T 4m-59, alkol-benzende çözünürlük TAPPI T 6m-59, sıcak ve soğuk suda çözünürlük oranları ise TAPPI T 1m-59 standardına bağlı kalınarak gerçekleştirilmiştir.

### 3.2.2. Sülfat Yöntemi İle Kayın Yongalarından Kâğıt Hamuru Elde Edilmesinde Uygulanan Deney Planı

Sülfat yöntemiyle kayın yongalarından kâğıt hamuru üretimi için uygun pişirme koşullarının belirlenmesi amacıyla sülfidite %15, %20, %25; aktif alkali miktarı %12, %14, %16; pişirme süresi 60 dak., 90 dak., 120 dak.; pişirme sıcaklığı 130°C, 150°C ve 170°C olarak değiştirilip 9 adet pişirme gerçekleştirilmiştir. Bu dene- melerde çözelti/yonga oranı 4/1 ve pişirme sıcaklığına çıkış süresi 60 dak. olarak sabit alınmıştır. Pişirme sonunda elde edilen kâğıt hamurlarının elek verimi ve bu hamurlardan yapılan kâğıtların 45 SR<sup>0</sup> deki kopma uzunluğu, patlama indisi, yırtılma indisi ve parlaklık değerleri üzerinde uygulanan varyans analizi ve Duncan-testi sonuçlarına dayanarak kayın için en uygun pişirme koşulları belirlenmiştir. Daha sonra, TRS bileşiklerinin oksijenle yükseltgenmesi amacıyla pişirmeye değişik aşamalarda oksijen ilave

Tablo 1: Kayın yonçalarından sülfat yöntemiyle karıt hamuru üretiminde oluşan TRS bileşiklerini yükseltmek için uygulanan deney planı

Deney No	Kullanılan kimyasal madde NaOH % Na <sub>2</sub> S %	Aktif alkali miktarı % Na <sub>2</sub> O	Pişirme sıcaklığı °C	Pişirme süresi dak.	En yüksek basınç kg/cm <sup>2</sup>	Kazan sıcaklığı 150°C e kadar dönüşürme süresi dak.	Kazan sıcaklığı 150°C e kadar dönüşürme süresi dak.	Soğutma sonundaki basınç kg/cm <sup>2</sup>	Uygulanan O <sub>2</sub> başıncı kg/cm <sup>2</sup>	Hekleme süresi dak.	Hekleme sonundaki basınç kg/cm <sup>2</sup>
1	15.35 2.65	14	170	60	12	-	-	-	-	-	-
2	15.35 2.65	14	150	60	10	-	-	-	-	-	-
3	15.35 2.65	14	130	60	4.5	-	-	-	-	-	-
4	15.35 2.65	14	150	60	20.5	-	-	-	10	-	-
5	15.35 2.65	14	170	60	23	-	-	-	5	-	-
6	15.35 2.65	14	150	60	10	-	-	-	5	-	-
7	15.35 2.65	14	130	60	8	-	-	-	5	-	-
8	15.35 2.65	14	130	60	17	-	-	-	10	-	-
9	15.35 2.65	14	170	60	12	60	-	5	10	45	-
10	15.35 2.65	14	170	60	12	60	-	5	10	30	12
11	15.35 2.65	14	170	60	12	60	-	5	10	15	12
12	15.35 2.65	14	170	60	12	60	-	5	5	30	8
13	15.35 2.65	14	170	60	12	60	-	5	5	15	8
14	15.35 2.65	14	170	60	12	60	-	5	5	45	8
15	15.35 2.65	14	170	60	12	-	30	9	5	30	11
16	15.35 2.65	14	170	60	12	-	30	9	5	15	11
17	15.35 2.65	14	170	60	12	-	30	9	5	45	11

Not: Tüm denemelerde çözelti/yonca oranı 4/1 ve pişirme sıcaklığına çıkış süresi 60 dak. olarak sabit alınmıştır.

etmenin elde edilen kâğıt hamurlarının elenmiş verim, kopma uzunluğu, patlama indisi, yırtılma indisi ve parlaklık değerleri üzerine nasıl bir etki yaptığı gözlenmeye çalışılmıştır.

Sülfidite %15, aktif alkali miktarı %14, pişirme süresi 60 dak. olarak sabit alınıp pişirme sıcaklığı 130°C, 150°C, 170°C ve pişirme başlangıcında pişirme kazanına ilave edilen oksijen miktarı 5 kg/cm<sup>2</sup> ve 10 kg/cm<sup>2</sup> şeklinde değiştirilerek 5 adet pişirme gerçekleştirilmiştir(4,5,6,7 ve 8 No'lu pişirmeler). Böylece, TRS bileşiklerini yükseltgemek için pişirme başlangıcında pişirme kazanına oksijen ilave etmenin elde edilen kâğıt hamurlarının elenmiş verim ve bu hamurlardan yapılan kâğıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine olan etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Bunu takiben, daha önce kayın için belirlenen en uygun pişirme koşullarında pişirme gerçekleştirildikten sonra pişirme kazanının sıcaklığı 130°C ve 150°C a kadar düşürülerek bu sıcaklıklarda pişirme kazanına 5 kg/cm<sup>2</sup> ve 10 kg/cm<sup>2</sup> oksijen ilave edilmiştir. Böylece, oksijen ilave edilmiş pişirme kazanı 15 dak., 30 dak. ve 45 dak. süre ile sabit sıcaklıkta bekletilerek TRS bileşiklerinin oksijenle yükseltgenmesine ve bu işlemin elde edilen kâğıt hamuru üzerine yaptığı etkinin belirlenmesine çalışılmıştır(9,10,11,...., 17 No'lu pişirmeler). Bu denemelerde pişirme kazanının sıcaklığını pişirme sıcaklığı olan 170°C den 150°C ye kadar düşürmek için gerekli olan süre 30 dak., 130°C ye kadar düşürmek için gerekli olan süre ise 60 dak. olarak sabit alınmıştır.

Bu çalışma sırasında 17 değişik koşulda yapılan pişirmelere ait deney planı tablo 1 de verilmiştir.

### 3.2.3. Sülfat Yöntemi İle Sarıçam Yongalarından Kâğıt Hamuru Elde Edilmesinde Uygulanan Deney Planı

Sülfat yöntemiyle sarıçam yongalarından kâğıt hamuru üretimi için uygun pişirme koşullarının belirlenmesi amacıyla pişirme sıcaklığı 130°C, 150°C, 170°C; pişirme süresi 60 dak., 90 dak., 120 dak.; sülfidite %15, %20, %25 ve aktif alkali miktarı %12, %14,%16 olarak değiştirilip 9 adet pişirme gerçekleştirilmiştir. Bu denemelerde çözelti/yonga oranı 4/1 ve pişirme sıcaklığına çıkış süresi 60 dak. olarak sabit alınmıştır. Elde edilen kâğıt hamurlarının

Tablo 2: Çarışım yöntemlerinden sülfat yöntemiyle kağıt hamuru üretiminde oluşan TRC bileşiklerini yükseltmek için uygulanan deney planı

Seri No	Kullanılan kimyasal madde NaOH % Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	Aktif ekali miktarı % Na <sub>2</sub> O	Pişirme sıcaklığı °C	Pişirme süresi dak.	En yüksek basınç kg/cm <sup>2</sup>	Kazan sıcaklığını 150°C'e kadar düşürme süresi dak.	Kazan sıcaklığını 150°C'e kadar düşürme süresi dak.	Sofütma sonundaki basınç kg/cm <sup>2</sup>	Uyulanan O <sub>2</sub> basıncı kg/cm <sup>2</sup>	Pekleme süresi dak.	Pekleme sonundaki basınç kg/cm <sup>2</sup>
1	15.35 2.65	14	170	60	15	-	-	-	-	-	-
2	15.35 2.65	14	150	60	9	-	-	-	-	-	-
3	15.35 2.65	14	130	60	4	-	-	-	-	-	-
4	15.35 2.65	14	130	60	7	-	-	-	5	-	-
5	15.35 2.65	14	130	60	12	-	-	-	10	-	-
6	15.35 2.65	14	170	60	18	-	-	-	5	-	-
7	15.35 2.65	14	150	60	9	-	-	-	5	-	-
8	15.35 2.65	14	170	60	15	60	-	5	10	45	12
9	15.35 2.65	14	170	60	15	60	-	5	10	15	12
10	15.35 2.65	14	170	60	15	60	-	5	10	30	11
11	15.35 2.65	14	170	60	16	60	-	5	5	45	6
12	15.35 2.65	14	170	60	15	60	-	5	5	15	8
13	15.35 2.65	14	170	60	16	60	-	5	5	30	6
14	15.35 2.65	14	170	60	15	-	30	7	5	45	8
15	15.35 2.65	14	170	60	15	-	30	7	5	15	9
16	15.35 2.65	14	170	60	15	-	30	7	5	30	8

Not: Tüm deneylerde çözelti/yanma oranı 4/1 ve pişirme sıcaklığına çıkış süresi 60 dak. olarak sabit alınmıştır.

elenmiş verim ve bu hamurlardan yapılan kâğıtların 45 SR<sup>o</sup> deki kopma uzunluğu, patlama indisi, yırtılma indisi ve parlaklık değerlerine uygulanan varyans analizi ve Duncan-testi sonuçlarına dayanarak sarıçam için en uygun pişirme koşulları belirlenmiştir.

TRS bileşiklerinin oksijenle yükseltgenmesi amacıyla pişirmeye değişik aşamalarda oksijen ilave etmenin elde edilen kâğıtların fiziksel ve optik özelliklerine nasıl bir etki yaptığı gözlenmeye çalışılmıştır. Bunun için diğer değişkenler sabit tutulup pişirme sıcaklığı 130<sup>o</sup>C, 150<sup>o</sup>C, 170<sup>o</sup>C ve pişirme başlangıcında pişirme kazanına ilave edilen oksijen miktarı 5 kg/cm<sup>2</sup> ve 10 kg/cm<sup>2</sup> şeklinde değiştirilerek 4 adet pişirme gerçekleştirilmiştir (4,5,6 ve 7 No'lu pişirmeler). Bunu takiben daha önce sarıçam için belirlenen en uygun pişirme koşullarında pişirme gerçekleştirildikten sonra pişirme kazanının sıcaklığı 130<sup>o</sup>C ve 150<sup>o</sup>C ye kadar düşürülerek bu sıcaklıklarda pişirme kazanına 5 kg/cm<sup>2</sup> ve 10 kg/cm<sup>2</sup> oksijen ilave edilmiştir. Böylece, oksijen ilave edilmiş pişirme kazanı 15 dak., 30 dak. ve 45 dak. süre ile sabit sıcaklıkta bekletilerek TRS bileşiklerinin oksijenle yükseltgenmesine ve bu işlemin elde edilen kâğıt hamuru üzerine yaptığı etkinin belirlenmesine çalışılmıştır (8, 9, ....., 16 No'lu pişirmeler). Bu denemelerde pişirme kazanının sıcaklığını pişirme sıcaklığı olan 170<sup>o</sup>C den 150<sup>o</sup>C ye kadar düşürmek için gerekli olan süre 30 dak., 130<sup>o</sup>C ye kadar düşürmek için gerekli olan süre ise 60 dak. olarak sabit alınmıştır.

Konu ile ilgili olarak gerçekleştirilen 16 değişik pişirmeye ait deney planı tablo 2 de verilmiştir.

#### 3.2.4. TRS Bileşiklerinin Yükseltgenmesi Amacıyla Uygulanan Deney Planı

Değişik pişirmelerin değişik aşamalarında pişirme kazanına oksijen ilave etmenin TRS bileşiklerinde yarattığı değişmeyi gözlemek amacıyla hem sarıçam hem de kayın yongaları kullanılarak pişirmeler gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, sülfidite %15, aktif alkali miktarı %14, pişirme sıcaklığı 170<sup>o</sup>C, pişirme süresi 60 dak. olarak alınıp kayın ve sarıçam için ayrı ayrı pişirme denemeleri gerçekleştirilmiştir. Daha sonra aynı pişirme koşullarında 5 kg/cm<sup>2</sup>

Tablo 3: Sarıçam ve Kayın yongalarından kafıt hamuru üretiminde oluşan TRS bileşiklerinin oksijenle yükseltgenme durumlarını izlemek için uygulanan deney planı

Agac Türü	Piştirme No	Kullanılan kimyasal Madde NaOH % Na <sub>2</sub> S %	Aktif Alkali Miktarı % Na <sub>2</sub> O	Piştirme sıcaklığı °C	Piştirme süresi dak.	En yüksek basınç kg/cm <sup>2</sup>	Piştirme kaz. sıcaklığını 130°e kadar düşürme süresi dak.	Düşürme sonundaki basınç kg/cm <sup>2</sup>	Uygulanan O <sub>2</sub> basıncı kg/cm <sup>2</sup>	Hekleme süresi dak.
KAYIN	1	15.35 2.65	14	170	60	12	-	-	-	-
	2	15.35 2.65	14	170	60	12	-	-	5	-
	3	15.35 2.65	14	170	60	12	60	5	5	30
	4	15.35 2.65	14	170	60	12	60	5	5	15
	5	15.35 2.65	14	170	60	12	60	5	5	45
	6	15.35 2.65	14	170	60	12	60	5	10	30
SARILÇAM	1	15.35 2.65	14	170	60	12	-	-	-	-
	2	15.35 2.65	14	170	60	15	-	-	5	-
	3	15.35 2.65	14	170	60	15	60	5	5	45
	4	15.35 2.65	14	170	60	15	60	5	10	30
	5	15.35 2.65	14	170	60	15	60	5	5	30
	6	15.35 2.65	14	170	60	15	60	5	5	15

\* Piştirme tamamlandığında, piştirme kazanından 2kg/cm<sup>2</sup> lik TRS bileşiklerini içeren gaz pH 13 ve sıcaklığı 130°C olan ikinci bir piştirme kazanına alınarak ikinci kazana 5 kg/cm<sup>2</sup> oksijen ilave edilip 30 dak. süre ile TRS bileşiklerinin yükseltgenmesi amaçlanmıştır.



oksijen ilave edilerek de pişirmeler gerçekleştirilmiştir.

Yine, her iki tür için ayrı ayrı uygun pişirme koşullarında pişirmeler gerçekleştirilip pişirme kazanının sıcaklığı  $170^{\circ}\text{C}$  den  $130^{\circ}\text{C}$  ye kadar düşürüldükten sonra pişirme kazanına  $5\text{ kg/cm}^2$  ve  $10\text{ kg/cm}^2$  oksijen ilave edilerek 15 dak., 30 dak. ve 45 dak. süre ile oksijenin TRS bileşiklerini yükseltmesi amaçlanmıştır. Diğer taraftan, normal sülfat pişirmesinin karakteristiğini bozmadan pişirme tamamlandığında kazandaki TRS bileşiklerini içeren gaz ikinci bir kazana alınarak alkali ortamda ve  $130^{\circ}\text{C}$  deki sıcaklıkta belli süreyle TRS bileşiklerinin oksijenle etkileşimi sağlanmıştır. Bu şekilde, TRS bileşiklerinin yükseltgenmesi amaçlanmış olup kâğıt hamuru üretiminde beklemeden dolayı ortaya çıkabilecek üretim kaybını önüne geçilebileceği düşünülmüştür. TRS bileşiklerinin yükseltgenme durumlarını gaz kromatografisi kullanılarak izlemek amacıyla gerçekleştirilen pişirmelere ait deney planı tablo 3 de verilmiştir.

Yukarıda belirtilen değişkenlikler dikkate alınarak gerçekleştirilen pişirmeler tamamlandıktan sonra pişirme kazanı  $+10^{\circ}\text{C}$  e kadar soğutulup açılarak 50 ml. kadar siyah çözelti alınıp havayla temasını kesecek şekilde özel bir cam kapta analiz için  $+4^{\circ}\text{C}$  deki buzdolabında saklanmıştır.

Analiz için gaz kromatografisine verilecek örnek Kringstad ve arkadaşlarının (1976), geliştirdiği yonteme bağlı kalınarak hazırlanmıştır. Çünkü, TRS bileşiklerini analiz etmek için geliştirilmiş diğer yöntemlerde örnek almak büyük sorun teşkil etmekte olup örnek almak için özel bir aygıtın gerekmesi ve bu aygıtın da çoğu sistemlerde gaz kromatografisi ile bağlantılı olması gerektiği için sahip olduğumuz laboratuvar olanaklarına uygun düşmemektedir. Bu nedenle, analiz için Kringstad ve arkadaşlarının geliştirmiş oldukları yöntem tercih edilmiştir. Analiz için 10 ml. siyah çözelti; 6 ml. 1 N HCl ve 4 ml.  $\text{H}_2\text{O}$  karışımı içeren bir cam şişeye konularak önce ağzı kapatılmış; daha sonra teflon bantla kapak sarılarak ikinci bir kapakla daha kapatılmıştır. Bu şekilde şişe, içinde oluşacak basınca karşı dayanıklı hale getirilmiştir. Örneğin içine konulduğu şişe  $+100^{\circ}\text{C}$  de 30 dak. süre ile kaynatılıp sıvı ve gaz dengesi sağlandıktan sonra bir gaz geçirmez (gastight) enjektörle 10 ml. gaz alınıp gaz kromatografisine enjekte edilmiştir.

Kullanılan gaz kromatografisine ve çalışma koşullarına ait bilgiler aşağıya çıkarılmıştır.

Gaz kromatografisi	: PACKARD 419 model
Detektör	: FID (alev iyonizasyonu detektörü)
Kolon uzunluğu	: 2 m., paslanmaz çelik
Kolon çapı	: 1 mm. iç çap
Katı faz	: Propaks Q
Kolon sıcaklığı	: 130°C
Enjeksiyon sıcaklığı	: 200°C
Detektör sıcaklığı	: 200°C
Taşıyıcı gaz	: Azot
Azot akış hızı	: 30 ml/dak.
H <sub>2</sub> " "	: 15 ml/dak.
Hava " "	: 30 ml/dak.
Yazıcı hızı	: 5 mm/dak.

Ayrıca, standart olarak metil merkaptan, dimetil sülfür ve dimetil disülfür de ayrı ayrı aynı koşullarda gaz kromatografisine enjekte edilerek gaz kromatogramları alınmıştır. Elde edilen tüm standart kromatogramlar değişik denemelere ait gaz kromatogramları ile karşılaştırılarak pikler teşhis edilmiştir. Çeşitli denemelere ait TRS yi oluşturan gazların miktarları kromatogramların planimetre yardımıyla alanları ölçülerek hesaplanmıştır. Denemelerde uçucu organik kükürtlü bileşiklerden üzerinde önemle durulan metil merkaptan, dimetil sülfür ve dimetil disülfürün toplam miktarı 100 olarak kabul edilip bu bileşiklerin kendi aralarındaki % oranları hesaplanarak elde edilen sonuçların ışığı altında oksijenin etkisi değerlendirilmiştir.

### 3.3. KÂĞIT HAMURU ve DENEME KÂĞITLARININ ELDE EDİLMESİNDE UYGULANAN YÖNTEMLER

#### 3.3.1. Kâğıt Hamuru Elde Edilmesinde ve Elde Edilen Kâğıt Hamurlarından Deneme Kâğıdı Yapılmasında Uygulanan Yöntemler

Denemelerde SEKA-Çaycuma Müessesesi'nden alınan yongalar kullanılmıştır. Ayrıca, pişirme kazanı olarak 15 lt. kapasiteli elektrikle ısınan, 25 kg/cm<sup>2</sup> basınca dayanıklı, üstten otomatik

karıştırmalı ve otomatik ısı kontrollu pişirme kazanı kullanılmıştır. Pişirme kazanının doldurulup boşaltılması ele yapılmış ve her pişirmede 1200 gr. tam kuru yonga kullanılmıştır. Bu şekilde elde edilen kâğıt hamurlarından deneme kâğıtları yapılmıştır.

Pişirme kazanının boşaltılmasından sonra, alınan siyah çözeltili örneği üzerinde 20°C de pH tayini ve 0.1 N HCl ile nötralizasyon yapılarak pH metre yardımıyla tüketilen alkali miktarı belirlenmiştir. Boşaltma sonucu elde edilen hamur önce 150 mesh'lik elek üzerine konularak bol su ile siyah çözeltili giderilinceye kadar yıkanmıştır. Bunu takiben yarık açıklığı 0.15 mm. olan sarsıntılı elekten elenerek pişmeyen kısımlar ayrılmıştır. Ayrılan bu kısımlar alınarak, kurutulup tartılmış ve tam kuru yonga ağırlığına oranla elek artığı miktarı belirlenmiştir. Elenmiş kısım suyunu bırakması amacıyla sıkılmış ve naylon torbalara konularak rutubetinin homojenleşmesi için 24 saat bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda her pişirme için 3'er adet tesadüfi örnekler alınarak rutubet oranları belirlenip elenmiş verim tayini yapılmıştır.

Pişirme sonucu elde edilen kâğıt hamurlarından ayrı ayrı deneme kâğıdı üretimi için hamurlar laboratuvar tipi Valley hollanderinde dövülmüştür. Dövme TAPPI T 200 os-70 standardına göre yapılmış olup, her hamur örneği için 15 SR°, 30 SR°, 45 SR° ve 60 SR° serbestlik derecelerinde 4 kademe de 20 şer gramlık örnekler alınarak önce SCAN-C 20:65 standardına uygun olarak Schopper Riegler aletinde serbestlik dereceleri belirlenmiş, daha sonra da Frank'ın Rapid Köthen laboratuvar deneme kâğıdı makinesinde 10'er adet deneme kâğıdı yapılmıştır.

### 3.3.2. Yapılan Deneme Kâğıtlarının Fiziksel ve Optik Testleri

Yapılan deneme kâğıtları SCAN-P 2:61 standardına uygun olarak 20±1°C de ve %65±1 bağıll nemdeki klima odasında testlerden önce 24 saat kondisyonlanmaya bırakılmıştır.

- SCAN-M 8:69 standardına göre 24 saat süre ile kondisyonlanmış kâğıtların m<sup>2</sup> ağırlıkları (gramajları) gr/m<sup>2</sup> cinsinden;

- TAPPI T 220 os-71 standardına göre tek bir safihanın mikron cinsinden ortalama kalınlığı;

- SCAN-M 8:69 standardına uygun olarak yoğunluk =  $\frac{\text{esas ağırlık}}{\text{kalınlık}}$  formülüne göre  $\text{gr/cm}^3$  cinsinden yoğunluk;

- Hacimlilik =  $\frac{\text{kalınlık}}{\text{esas ağırlık}}$  formülüne göre  $\text{cm}^3/\text{gr}$  cinsinden bulunmuştur.

Elrepho parlaklık ölçme aletinde % 96 parlaklıkta  $\text{BaSO}_4$  standardı kullanılarak  $457_{\mu}$  m. dalga boyunda, 10 adet deneme kâğıdı deste halinde kullanılarak parlaklık ( $R_{\infty}$ ) değerleri ölçülmüştür. Bunu takiben tek safiha arkasına tam siyah cisim konularak  $R_0$  (reflektans) değerleri okunmuştur.

Baskı opaklığı ise baskı opaklığı =  $\frac{R_0}{R_{\infty}} \times 100$  formülüne göre hesaplanmıştır (Rydholm 1965).

Yukarıda sözü edilen testler tamamlandıktan sonra deneme kâğıtları TAPPI T 220 os-71 standardında belirtildiği şekilde kesilerek özel boyutlarda parçalara ayrılmıştır.

Kopma uzunluğu SCAN-P 16:65 standardına göre yapılmış ve her örnek için 12 adet ölçme,

Patlama indisi SCAN-P 24:68 standardına uygun olarak yapılmış olup her örnek için 12 adet ölçme yapılmıştır.

Yırtılma indisi ise SCAN-P 11:64 standardına göre gerçekleştirilmiştir.

### 3.3.3. KAPPA Numarasının Belirlenmesi

KAPPA numarası özel şartlar altında bir gram tam kuru kâğıt hamuru tarafından tüketilen 0.1 N  $\text{KMnO}_4$  çözeltisinin ml. olarak miktarıdır.

KAPPA numarasını belirlemenin çeşitli yararları vardır. Çünkü, kâğıt hamurunun delignifikasyon oranı hakkında bir fikir verdiği gibi hamurların ağartılabilirlik derecesi hakkında da iyi bir göstergedir. Kalıntı lignin çıkarıldıktan sonra geriye kalan kısım karbonhidratlardır. Genel bir kural olarak KAPPA numarası  $\times 0.15 =$  Klason lignini olarak belirtilmektedir (Rydholm 1965, Bostancı 1987, Tank 1978).

KAPPA numaraları SCAN-C 1:59 standardına göre belirlenmiştir. Her örnek için iki adet belirleme yapılmıştır.

### 3.3.4. İstatistik Değerlendirmelerde Kullanılan Yöntemler

Bu çalışmada elde edilen deney sonuçlarının ortalamaları, standart sapma hesaplamalarında kullanılan formüller için (Kalıpsız 1976, 1981) den, varyans analizinde kullanılan formüller için (Kalıpsız 1976, 1981, Batu 1978) den yararlanılmıştır. Varyans analizinde kullanılan F-tablo değerleri, Duncan-testinde kullanılan q değerleri ise (Weber 1967) den alınmıştır.

Yapılan varyans analizleri sonucunda gruplar arasındaki farklılığın istatistiksel anlamda belirgin bulunması durumunda Duncan-testi uygulanmıştır. Duncan-testinden elde edilen sonuçlar ise ilgili tablolarda 0 ve 1 rakamları ile gösterilmiştir.

Burada:

0 : Gruplara ait ortalamalar arasındaki farkın istatistiksel anlamda belirgin olmadığını,

1 : Gruplara ait ortalamalar arasındaki farkın %1 yanılma olasılığı için belirgin olduğunu göstermektedir.

#### IV. BULGULAR

##### 4.1. LİF MORFOLOJİSİ ve KİMYASAL ANALİZLERE AİT BULGULAR

Daha önce belirtilmiş olan standart yöntemlere bağlı kalınarak Sarıçam(*P. silvestris* L.) ve Doğu Kayını(*F. orientalis* Lipsky.) örnekleri üzerinde gerçekleştirilen lif morfolojisi ve kimyasal analizlere ait sonuçlar tablo 4 de verilmiştir. Ayrıca, aynı tabloda Sarıçam ve Doğu Kayını üzerinde yapılmış çeşitli araştırmalardan elde edilen değerler de özetlenmiştir.

Tablo 4 de görüldüğü gibi, lif morfolojisi ve kimyasal analizlere ait elde edilen bulgular değişik çalışmalarda bu iki tür için ortaya konulan değerlere çok yakındır.

##### 4.2. DOĞU KAYINI(*F. orientalis* Lipsky.) YONGALARINDAN SÜLFAT YÖNTEMİYLE KÂĞIT HAMURU ELDE EDİLMESİNE AİT BULGULAR

###### 4.2.1. Sülfat Yöntemine Çeşitli Kademelerde Oksijen İlave Edererek TRS Bileşiklerini Yükseltgemek Amacıyla Gerçekleştirilecek Pişirmelere Temel Oluşturacak Pişirme Koşullarının Belirlenmesi

Sülfat yöntemine çeşitli kademelerde oksijen ilave ederek gerçekleştirilecek denemelere esas oluşturacak pişirme koşullarını belirlemek amacıyla sülfidite %15, %20, %25; aktif alkali %12, %14, %16; pişirme sıcaklığı 130°C, 150°C, 170°C ve pişirme süresi 60 dak., 90 dak., 120 dak. olarak değiştirilip 9 adet pişirme gerçekleştirilmiştir. Bu pişirmelerde çözelti/yonga oranı 4/1 ve pişirme sıcaklığına çıkış süresi 60 dak. olarak sabit alınmıştır. Bu denemeler sonucu elde edilen kâğıt hamurlarının elenmiş verim, kopma uzunluğu, patlama indisi, yırtılma indisi ve parlaklık değerlerine uygulanan varyans analizi ve Duncan-testi sonucunda TRS bileşiklerinin yükseltgemek amacıyla yapılacak pişirmelere esas oluşturacak uygun pişirme koşulları aşağıda belirtildiği şekilde ortaya konmuştur.

ç 4: Araştırma için kullanılan sarışam (P.silvestris L.) ve Doğu kayın (F.orientalis Lipsky.) yoncaları üzerinde yapılan lif ölçümü ve kimyasal analiz sonuçları ile bu iki tür üzerinde daha önce yapılmış analiz sonuçlarının karşılaştırılması

İsoloselüloz %	Alfaselüloz %	Selüloz %	Lignin %	Pentozan %	51'lik MeOH da çöz. %	Sıcak suda çöz. %	Alkol-Lenz. çöz. %	Sofuk suda çöz. %	Kül %	Lif uz. mm.	Lif geniş. mikron	Lümen geniş. miktarı	Yift çeper kalınlığı mikron	KAYNAK
71.33 ± 1.02	48.22 ± 1.09	54.81 ± 0.98	26.73 ± 0.91	10.87 ± 0.73	19.42 ± 0.23	4.37 ± 0.34	3.71 ± 0.12	2.82 ± 0.07	0.40 ± 0.04	3.34 ± 0.84	38.03 ± 1.07	25.71 ± 1.92	12.32 ± 2.23	Usta
78.29 ± 0.71	43.69 ± 0.60	52.47 ± 1.03	23.50 ± 0.57	25.81 ± 0.43	13.42 ± 0.81	1.66 ± 0.10	1.03 ± 0.04	1.06 ± 0.08	0.52 ± 0.01	1.19 ± 0.23	18.03 ± 6.74	4.68 ± 1.83	13.74 ± 2.48	Usta
69.77 ± 3.24	56.03 ± 1.91	-	25.83 ± 0.96	10.93 ± 1.04	14.23 ± 1.82	2.57 ± 0.81	4.13 ± 1.72	-	0.31 ± 0.008	2.87 ± 0.30	36.65 ± 2.51	22.00 ± 2.72	14.64 ± 0.90	Akkayan 1983
78.99 ± 1.75	41.54	-	22.57 ± 0.88	25.21 ± 1.20	15.62 ± 2.08	1.92 ± 0.71	1.50 ± 0.82	-	0.61 ± 0.12	1.17 ± 0.23	19.54 ± 2.40	5.23 ± 1.72	14.60 ± 1.23	Taşak 1978
-	51.9	53.8	28.20	11.20	-	2.60	-	-	0.20	-	-	-	-	Akkayan 1966

Aktif alkali miktarı	: %14
Piştirme sıcaklığı	: 170°C
Piştirme süresi	: 60 dak.
Sülfidite	: %15
Çözelti/yonga oranı	: 4/1

#### 4.2.2. Sülfat Yöntemiyle Yapılan Pişirmelere Çeşitli Kademelerde Oksijen İlave Edilerek Gerçekleştirilen Denemeler Sonucu Elde Edilen Kâğıt Hamurlarının Verim Durumu ve Kimyasal Özellikleri

Toplam indirgenmiş kükürt (TRS) bileşiklerinden kaynama noktası düşük olan metil merkaptanın kaynama noktası yüksek olan dimetil disülfüre yükseltgenmesi amacıyla pişirmenin değişik aşamalarında oksijen ilave etmenin elde edilen kâğıt hamurları üzerine olan etkisini gözlemek amacıyla 17 adet piştirme gerçekleştirilmiştir. Bu pişirmelerden elde edilen kâğıt hamurlarının verim miktarları, beyaz ve siyah çözelti pH değerleri, alkali tüketimi ve KAPPA numaraları ile TRS bileşiklerinin neden olduğu kokunun insan tarafından algılanma durumları tablo 5 de verilmiştir.

Tablo 5 de görüldüğü gibi, sülfidite %15, aktif alkali miktarı %14, piştirme süresi 60 dak. , piştirme sıcaklığı 150°C ve 130°C olarak sabit alınıp TRS bileşiklerini yükseltgemek amacıyla piştirme başlangıcında piştirme kazanına ilave edilen oksijen miktarı 0 kg/cm<sup>2</sup>, 5 kg/cm<sup>2</sup> ve 10 kg/cm<sup>2</sup> olarak değiştirilerek 6 adet piştirme gerçekleştirilmiştir(2, 3, 4, 6, 7 ve 8 No'lu pişirmeler). Ayrıca, sülfidite %15, aktif alkali miktarı %14, piştirme süresi 60 dak. ve piştirme sıcaklığı 170°C olarak sabit alınıp piştirme kazanına ilave edilen oksijen miktarı 0 kg/cm<sup>2</sup>, 5 kg/cm<sup>2</sup> olarak değiştirilerek 2 adet piştirme daha yapılmıştır(1 ve 5 No'lu pişirmeler).

Piştirme başlangıcında piştirme kazanına oksijen ilave edilerek gerçekleştirilen 5 adet pişirmeden elde edilen veriler değerlendirildiğinde oksijen ilavesinin elenmiş verimi düşürdüğünü ve KAPPA numarasını artırdığını söylemek mümkündür. Bu durum, oksijen ilavesinin organik asit oluşumunu hızlandırması sonucu pH'ın düşmesiyle açıklanabilir. Bilindiği gibi, alkali pişirmelerde kullanılan alkalinin büyük bir kısmı pentozanları çözmek ve oluşan organik



Tablo 5: Kayın yongaları kullanılarak sülfat yönteminde çeşitli kademelerde oksijen vererek TRS bileşiklerini yükseltmek amacıyla gerçekleştirilen denemelerden elde edilen keğit hamurlarının veric durumu ve kimyasal özellikleri

S. No	Kullanılan kimyasal madde % NaOH % Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Aktif alkali miktarı % Na <sub>2</sub> O	Pişirme sıcaklığı °C	Pişirme süresi dak.	Pn yüksele başlangıç hızı kg/cm <sup>2</sup>	130°C a kadar soğutma süresi dak.	130°C a 150°C a kadar soğutma süresi dak.	Soğutma sonun- daki basınç kg/cm <sup>2</sup>	Üçgenle- man O <sub>2</sub> basıncı kg/cm <sup>2</sup>	Bekleme süresi dak.	Bekleme sonun- daki basınç kg/cm <sup>2</sup>	Elemanış verim %	Defibre edilen hacirinin verimi %	Elek Artığı %	Toplam verim %	Pevaz çöz. pH	Siyah Çöz. pH	Alkali Tüketimi %	KAPPA No.	Lifin %	Koku varlığı
1	15,35 2,65	14	170	60	12	-	-	-	-	-	-	0,84	-	-	45,44	13,65	10,97	78,90	46,47	6,04	Koku var
2	15,35 2,65	14	150	60	10	-	-	-	-	-	-	5,54	-	-	48,16	13,65	11,49	74,07	32,21	4,19	Koku var
3	15,35 2,65	14	130	60	4,5	-	-	-	-	-	-	27,27	-	-	55,22	13,65	12,52	62,96	60,30	7,84	Koku var
4	15,35 2,65	14	150	60	20,5	-	-	-	10	-	-	23,71	-	-	56,35	13,65	9,55	86,89	109	14,23	Çok az koku var
5	15,35 2,65	14	170	60	23	-	-	-	5	-	-	7,21	-	-	48,45	13,65	9,74	89,81	140	18,20	Çok az koku var
6	15,35 2,65	14	150	60	10	-	-	-	5	-	-	22,48	-	-	54,62	13,65	9,92	83,33	109	14,20	Çok az koku var
7	15,35 2,65	14	130	60	8	-	-	-	5	-	-	13,11	42,35	2,82	58,28	13,65	11,58	78,70	115	15,03	Çok az koku var
8	15,35 2,65	14	130	60	17	-	-	-	10	-	-	13,66	42,16	5,13	60,95	13,65	11,24	77,78	125	16,28	Çok az koku var
9	15,35 2,65	14	170	60	12	60	-	5	10	45	12	43,97	-	1,64	45,61	13,65	9,64	89,81	71,63	9,25	Çok az koku var
10	15,35 2,65	14	170	60	12	60	-	5	10	30	12	44,08	-	1,31	45,39	13,65	9,74	87,03	64,23	8,35	Çok az koku var
11	15,35 2,65	14	170	60	12	60	-	5	10	15	12	43,50	-	1,24	44,74	13,65	10,06	87,03	62,55	8,13	Çok az koku var
12	15,35 2,65	14	170	60	12	60	-	5	5	30	8	43,99	-	0,95	44,94	13,65	10,09	87,03	68,86	8,95	Az koku var
13	15,35 2,65	14	170	60	12	60	-	5	5	15	8	44,38	-	0,65	45,03	13,65	10,07	86,11	53,70	6,98	Az koku var
14	15,35 2,65	14	170	60	12	60	-	5	5	45	8	43,79	-	1,25	45,04	13,65	10,04	86,89	72,11	9,37	Az koku var
15	15,35 2,65	14	170	60	12	-	30	9	5	30	11	45,00	-	0,33	45,33	13,65	10,10	85,19	66,60	8,66	Pisirs koku var
16	15,35 2,65	14	170	60	12	-	30	9	5	15	11	44,59	-	0,85	45,44	13,65	10,15	83,33	55,91	7,27	Pisirs koku var
17	15,35 2,65	14	170	60	12	-	30	9	5	45	9	44,71	-	0,78	45,49	13,65	10,01	87,03	68,84	8,95	Pisirs koku var

Not: Tüm denemelerde çözültü/yoncu oranı 4/1 ve Fajirime sıcaklığına çıkış süresi 60 dak. olarak sabit alınmıştır.

asitleri nötralize etmek için kullanılmaktadır. Pişirme çözeltisindeki alkalinin çok az bir miktarı lignini çözmek için gerekli olup çözünen ligninin çözeltide tutulabilmesi için çözeltide belli oranda bir alkali fazlalığı gereklidir (Casey 1966, Clayton 1969).

Koku varlığı gözönüne alındığında başlangıçta oksijen ilave edilmiş pişirmeler, oksijen ilave edilmemiş pişirmelere göre daha az koku salıvermektedir. Bu durum, oksijen ilave edilerek yapılan pişirmelerde çok az liflenme gerçekleştiği için açığa çıkan metoksil grubunun az olması nedeniyle TRS bileşiklerinin oluşumunu sağlayan reaksiyon mekanizmasının yavaşlamasından ileri gelebilir. Ayrıca, az da olsa açığa çıkan metoksil grubunun oluşturduğu metil merkaptan da, oksijenin etkisiyle, dimetil disülfüre yükseltgenmiş olabilir.

Sülfidite %15, aktif alkali miktarı %14, pişirme süresi 60 dak., pişirme sıcaklığı 170°C ve çözelti/yonga oranı 4/1 alınarak gerçekleştirilen pişirmelerde, pişirme kazanının sıcaklığı 150°C ve 130°C ye kadar düşürüldükten sonra pişirme kazanına 0 kg/cm<sup>2</sup>, 5 kg/cm<sup>2</sup> ve 10 kg/cm<sup>2</sup> oksijen ilave edilerek belli süre ile oksijenin pişirme kazanında bulunan TRS bileşiklerine etki etmesi sağlanmıştır. Böylece, pişirme süresince oluşan TRS bileşiklerinin çevreye serbest bırakılmadan önce yükseltgenmesi amaçlanmış olup bu amaçla 9 adet pişirme gerçekleştirilmiştir (9,10,11, .....,17 No'lu pişirmeler).

Tablo 5 de görüldüğü gibi, pişirme kazanının sıcaklığı 130°C ve 150°C ye kadar düşürüldüğünde pişirme kazanına oksijen ilave edilmesinin verim üzerinde önemli bir etkisi olmadığı, buna karşın pH ın hızla düştüğünü ve alkali tüketiminin arttığını söylemek mümkündür. Ayrıca, KAPPA numarasında görülen artış pH ın düşmesi sonucu çözünen ligninin tekrar lifler üzerine çökmesinden ileri gelebilir. Bu şekilde, belli miktar oksijen pişirme kazanına ilave edildiğinde ve oksijenle TRS bileşiklerini içeren gazların sabit sıcaklıkta etkileşimi sağlandığında, etkime süresi sonunda pişirme kazanındaki basıncın düştüğü gözlenmiştir. Bu durum, pişirme kazanına ilave edilen oksijenin tüketildiğinin yani ortamda reaksiyona girdiğinin kanıtı olabilir. Pişirme kazanının sıcaklığı 130°C ve 150°C ye kadar düşürüldüğünde oksijen ilavesiyle gerçekleştirilen

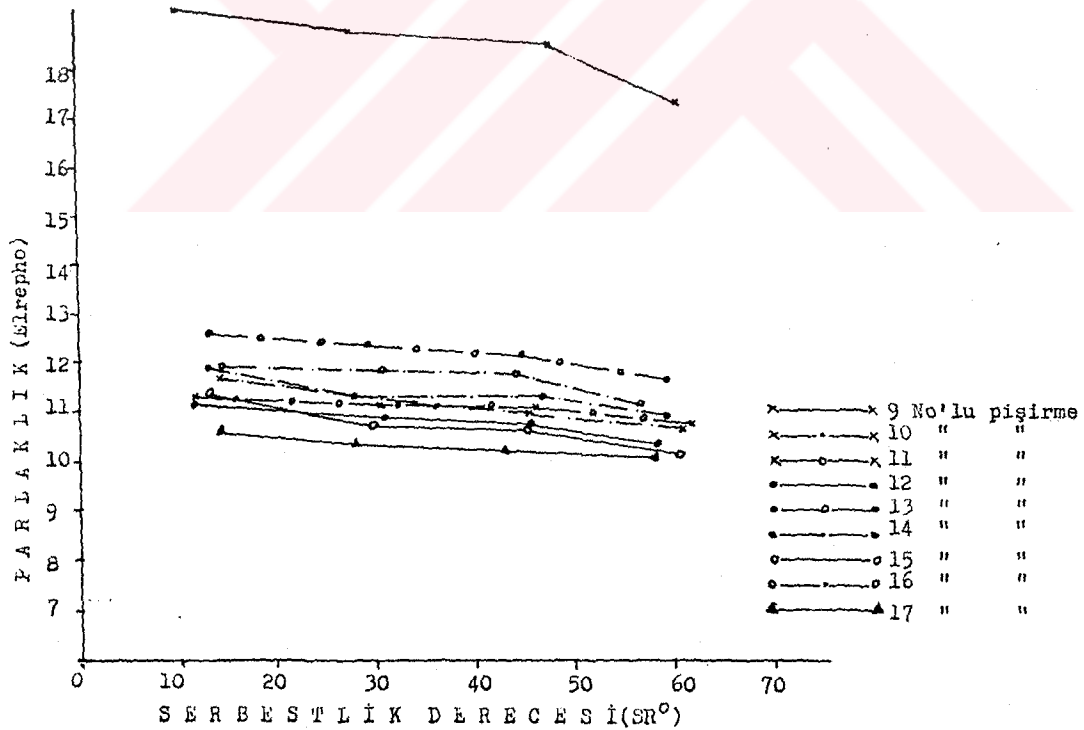
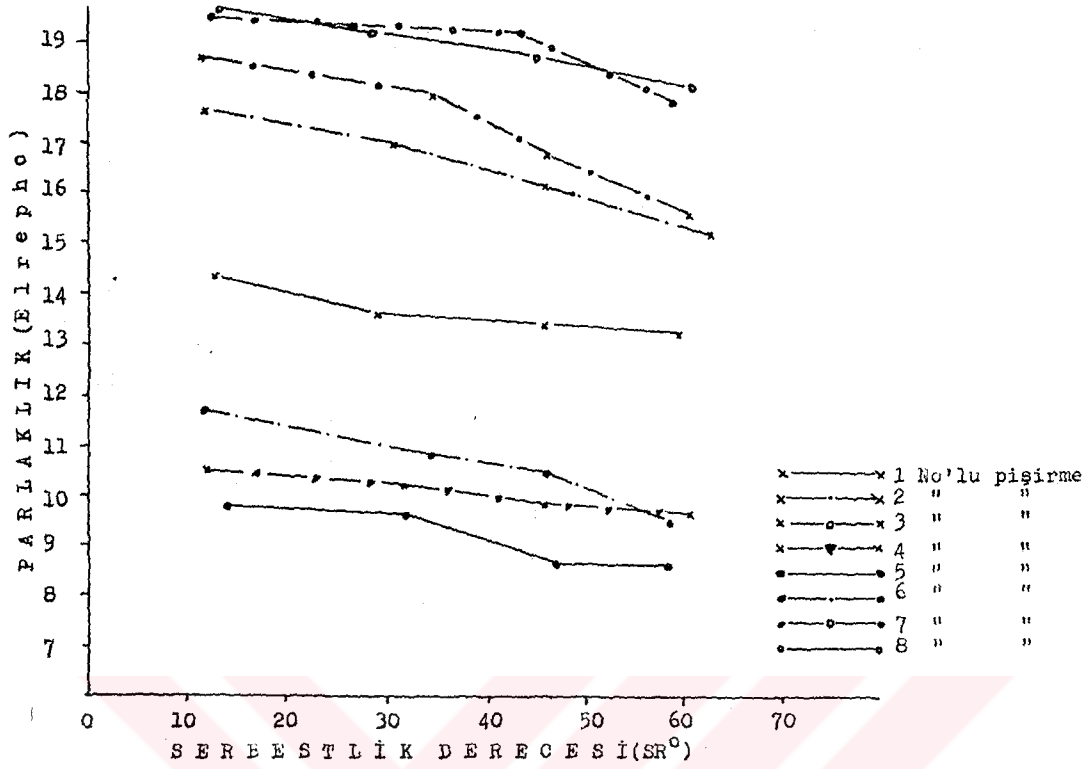
pişirmelerdeki koku varlığı incelendiğinde kokunun oksijen miktarına, etkime süresine ve etkime sıcaklığına bağlı olarak azaldığı anlaşılmaktadır. Tablo 5 in en sağdaki kolonu çalışmanın yürütüldüğü laboratuvarında insan burnu tarafından algılanan koku durumunu ifade etmektedir. Bununla birlikte, TRS bileşiklerinin 1 kg. kadarı bir hektarlık alana yayıldığında insan burnu tarafından hissedilebilecek bir koku yaydığı için belirtilen koku varlıkları yüksek kapasiteli fabrikalar için ifade edilmeye çalışıldığında durum farklı olabilir. Bu nedenle, yüksek kapasiteli fabrikalarda TRS bileşiklerinin oksijenle yükseltgenmesi düşünüldüğünde konunun tekrardan ele alınarak üretim kapasitesi ile olan ilişkisi ortaya konulmalıdır.

#### 4.2.3. Sülfat Yöntemiyle Gerçekleştirilen Pişirmelere Çeşitli Kademelerde Oksijen İlave Edilerek Yapılması Durumunda Elde Edilen Kâğıtların Fiziksel ve Optik Özellikleri

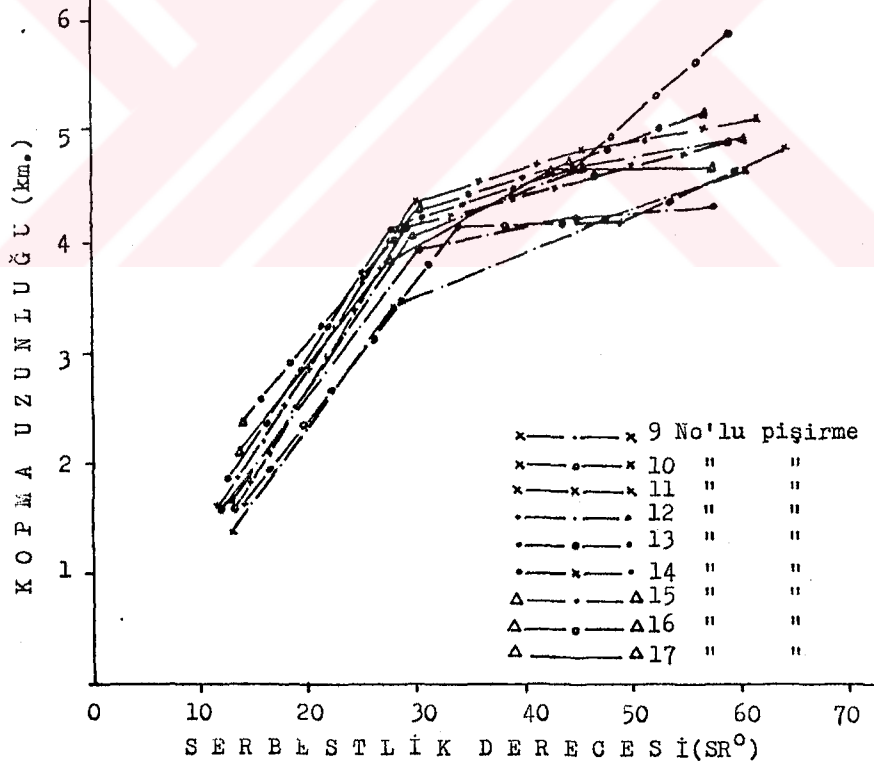
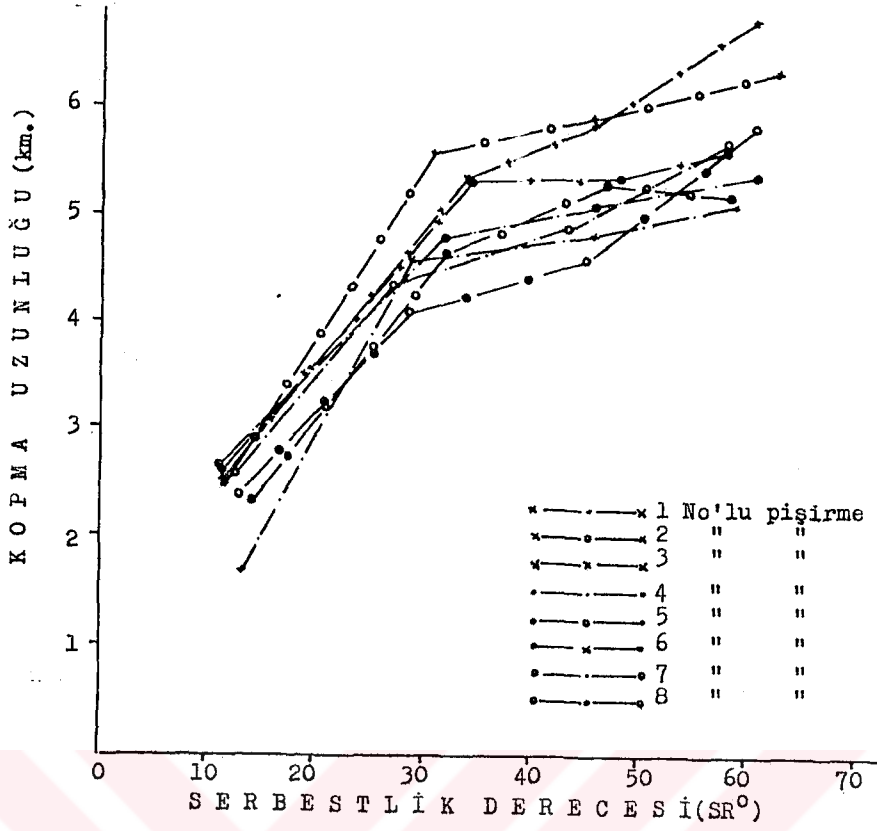
Sülfat yöntemiyle gerçekleştirilen pişirmelere çeşitli kademelerde oksijen ilave edilerek elde edilen kâğıt hamurlarının önemli özelliklerinden olan kopma uzunluğu, patlama indisi, yırtılma indisi ve parlaklık değeri ortalamalarının  $45 \pm 2$  SR<sup>0</sup> deki değerleri tablo 6 da verilmiştir.

Ayrıca, sülfat yöntemine oksijen ilave edilerek değişik koşullarda gerçekleştirilen 17 adet pişirmeye ait pişirme koşulları ve elde edilen kâğıt hamurlarının çeşitli dövme kademelerine göre belirlenen fiziksel ve optik özellikleri her pişirme için ayrı ayrı tablo halinde ek tablolar bölümünde verilmiştir (Ek tablolar A1, A2, A3, ....., A17). Buna ilaveten, yapılan 17 adet pişirmeye ait kopma uzunluğu, patlama indisi, yırtılma indisi ve parlaklık değerlerinin dövme kademelerine göre değişimleri grafik 1, 2, 3, 4 de ve bu kâğıt özelliklerinin  $45$  SR<sup>0</sup> deki değerleri 1, 2, 3 ve 4 No'lu histogramlarda verilmiştir.

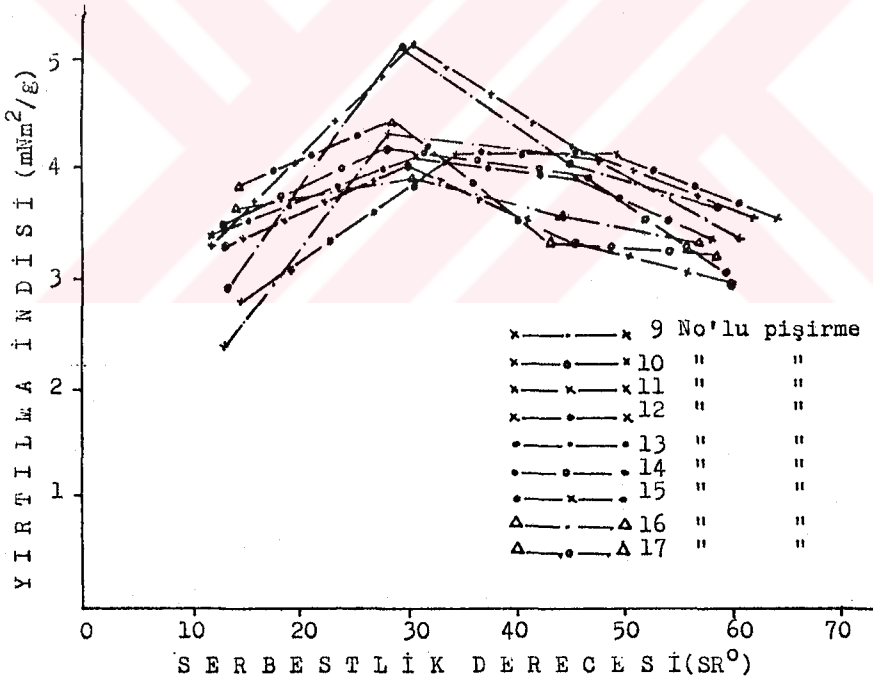
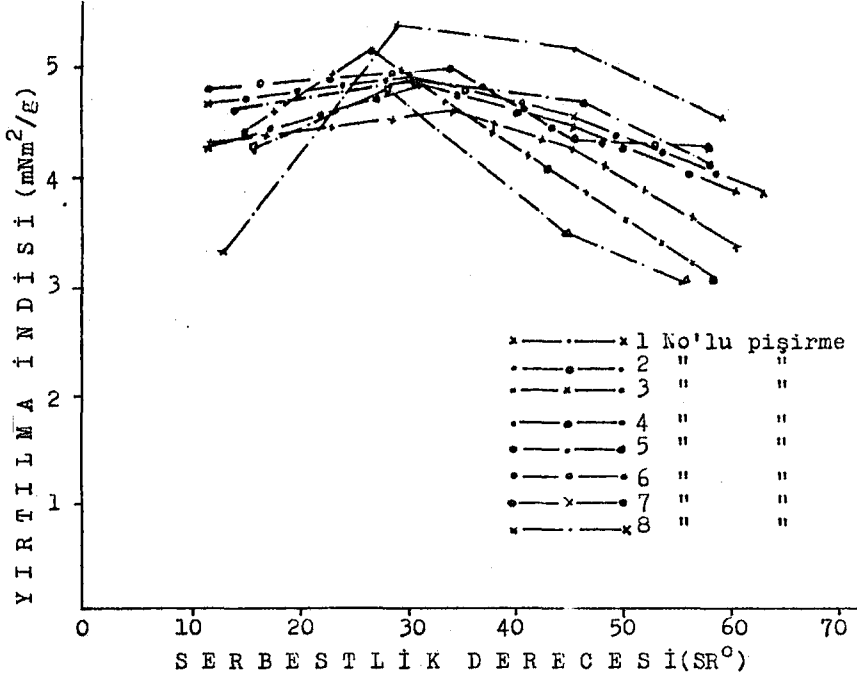
Genel olarak, oksijen ilave edilmeden gerçekleştirilen normal sülfat pişirmesi sonucu elde edilen kâğıtların tüm fiziksel özelliklerinin oksijen ilave edilerek gerçekleştirilen pişirmelere göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Diğer taraftan, oksijen ilave edilerek gerçekleştirilen pişirmelerden elde edilen kâğıt hamurlarının parlaklıkları düşük, KAPPA numaraları yüksektir. Bu durum,



Grafik 1: Kayın yongaları kullanılarak yapılan sülfat pişirmesine çeşitli kademelerde oksijen ilave edildiğinde elde edilen kâğıtların parlaklığının dövme kademelerine göre değişimi



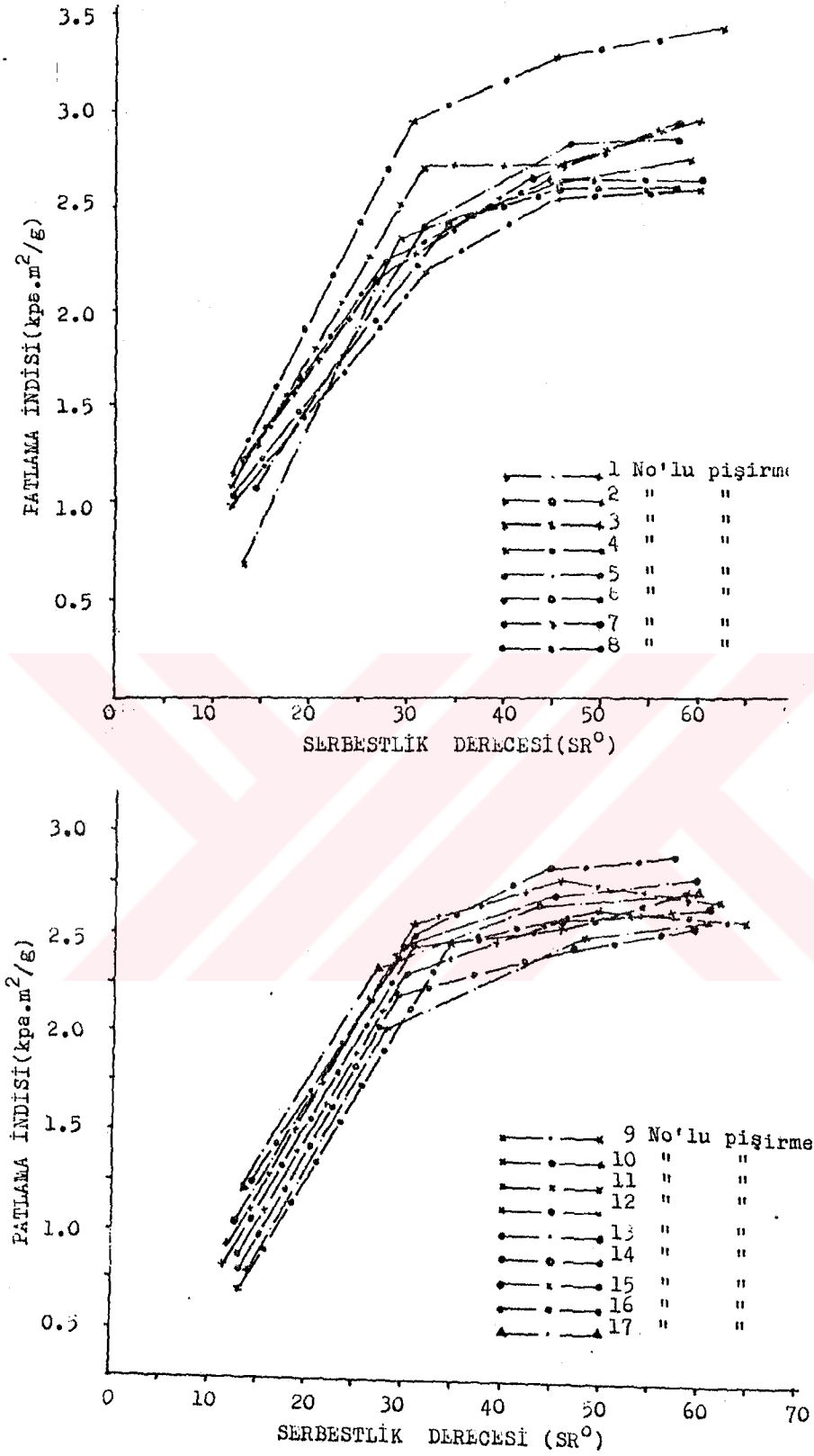
Grafik 2: Kayın yongaları kullanılarak yapılan sülfat pişirmesine çeşitli kademelerde oksijen ilave edildiğinde elde edilen kâğıtların kopma uzunluğunun dövme kademelerine göre değişimi



Grafik 3: Kayın yongalarıyla yapılan sülfat pişirmesine çeşitli kademelerde oksijen ilave edildiğinde elde edilen kâğıtların yırtılma indisinin dövme kademelerine göre değişimi

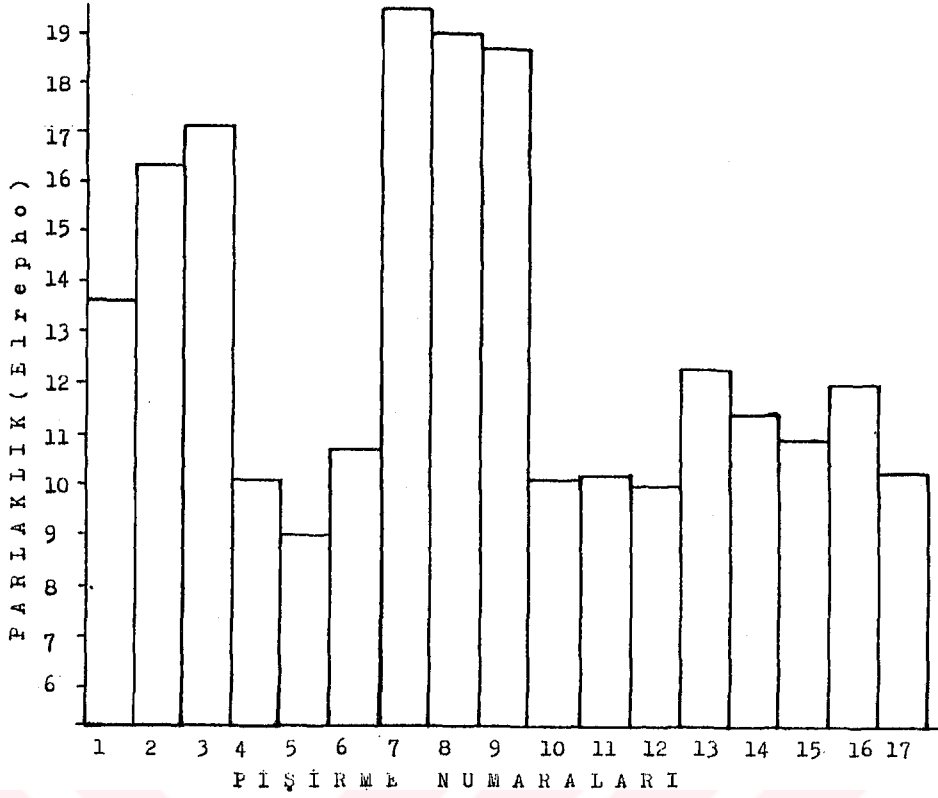
Tablo 6: Kayın yonçaları kullanılarak sülfat yönteline çeşitli koşullarda O<sub>2</sub> verilerek elde edilen kağıt hamurlarından yapılan kağıtların 45 + 2 SR<sup>0</sup> deki fiziksel ve optik özellikleri

Sıra No	Kullanılan Kimy. Mad. NaOH % Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> %	İzmitim	Aktif alkali miktarı % Na <sub>2</sub> O	g O <sub>2</sub> / g kuru madde	Figür-me süresi dak.	En yüksek basınç kg/cm <sup>2</sup>	130°C a kadar soğutma dak.	150°C a kadar soğutma dak.	Soğutma sonundaki basınç kg/cm <sup>2</sup>	Uygulanan O <sub>2</sub> bas. kg/cm <sup>2</sup>	Bekleme süresi dak.	Bekleme son. basınç kg/cm <sup>2</sup>	$\frac{V}{S}$	Kopma uzunluğu km.	Patlama indisi kpa. m <sup>2</sup> /g	Yarıtlma indisi mN m <sup>2</sup> /g	Parlaklık elrepho %
1	15.35 2.65	15	14	170	60	12	-	-	-	-	-	-	46.4	4.80	2.63	5.23	17.40
2	15.35 2.65	15	14	150	60	10	-	-	-	-	-	-	32.2	5.90	3.26	4.53	16.10
3	15.35 2.65	15	14	130	60	4.5	-	-	-	-	-	-	60.3	5.93	2.73	4.24	16.90
4	15.35 2.65	15	14	150	60	20.5	-	-	-	10	-	-	109	5.08	2.54	4.49	9.92
5	15.35 2.65	15	14	170	60	23	-	-	-	5	-	-	140	5.32	2.83	4.71	8.88
6	15.35 2.65	15	14	150	60	10	-	-	-	5	-	-	109	5.27	2.62	4.37	10.50
7	15.35 2.65	15	14	130	60	8	-	-	-	5	-	-	115	4.82	2.66	4.05	19.24
8	15.35 2.65	15	14	130	60	17	-	-	-	10	-	-	125	4.66	2.61	3.49	18.82
9	15.35 2.65	15	14	170	60	12	60	-	5	10	45	12	71.6	4.24	2.13	4.09	18.50
10	15.35 2.65	15	14	170	60	12	60	-	5	10	30	12	64.2	4.31	2.44	4.17	10.90
11	15.35 2.65	15	14	170	60	12	60	-	5	10	15	12	62.5	4.76	2.53	4.24	11.60
12	15.35 2.65	15	14	170	60	12	60	-	5	5	30	8	68.8	4.20	2.28	3.97	10.72
13	15.35 2.65	15	14	170	60	12	60	-	5	5	15	8	53.7	4.69	2.48	4.02	12.16
14	15.35 2.65	15	14	170	60	12	60	-	5	5	45	8	72.1	4.58	2.21	3.97	11.24
15	15.35 2.65	15	14	170	60	12	-	30	9	5	30	11	66.6	4.62	2.29	3.30	10.66
16	15.35 2.65	15	14	170	60	12	-	30	9	5	15	11	55.9	4.69	2.61	3.52	11.84
17	15.35 2.65	15	14	170	60	12	-	30	9	5	45	9	68.8	4.55	2.28	3.28	10.24

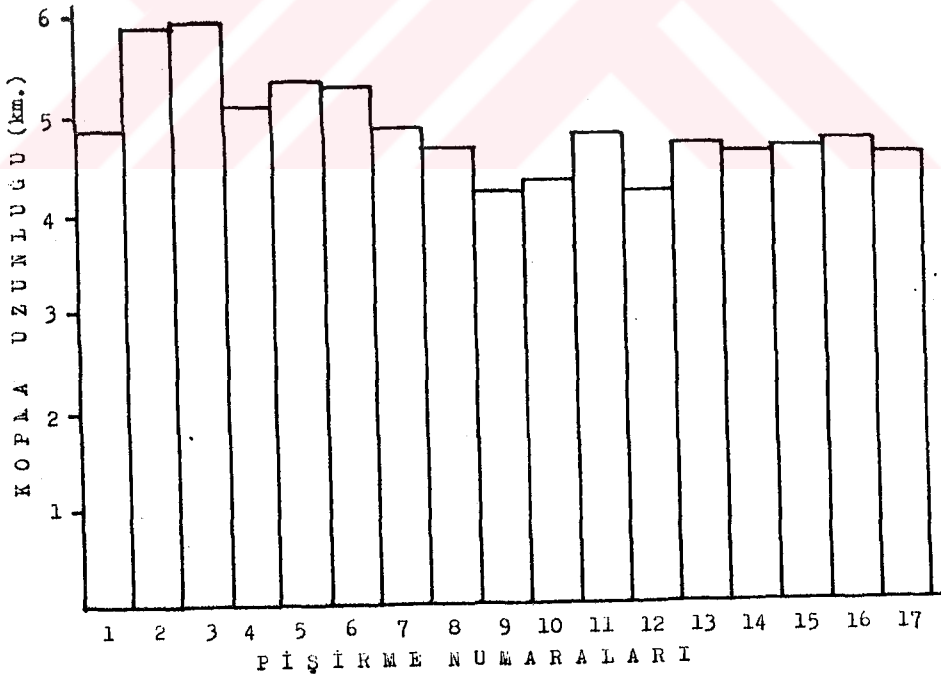


Grafik 4: Kayın yongalarıyla yapılan sülfat pişirmesine çeşitli kademelerde oksijen ilave edildiğinde elde edilen kâğıtların patlama indisinin dövme kademelerine göre değişimi

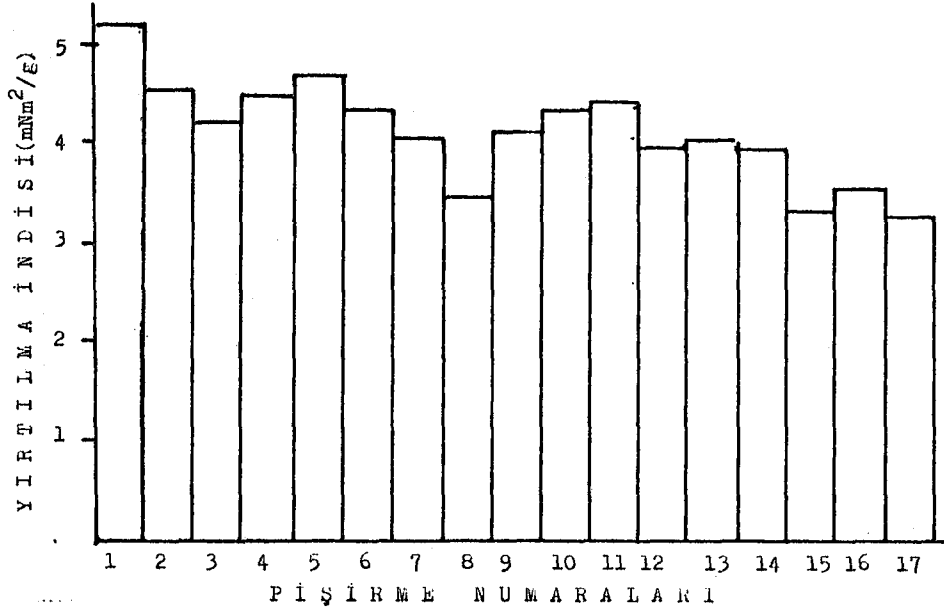




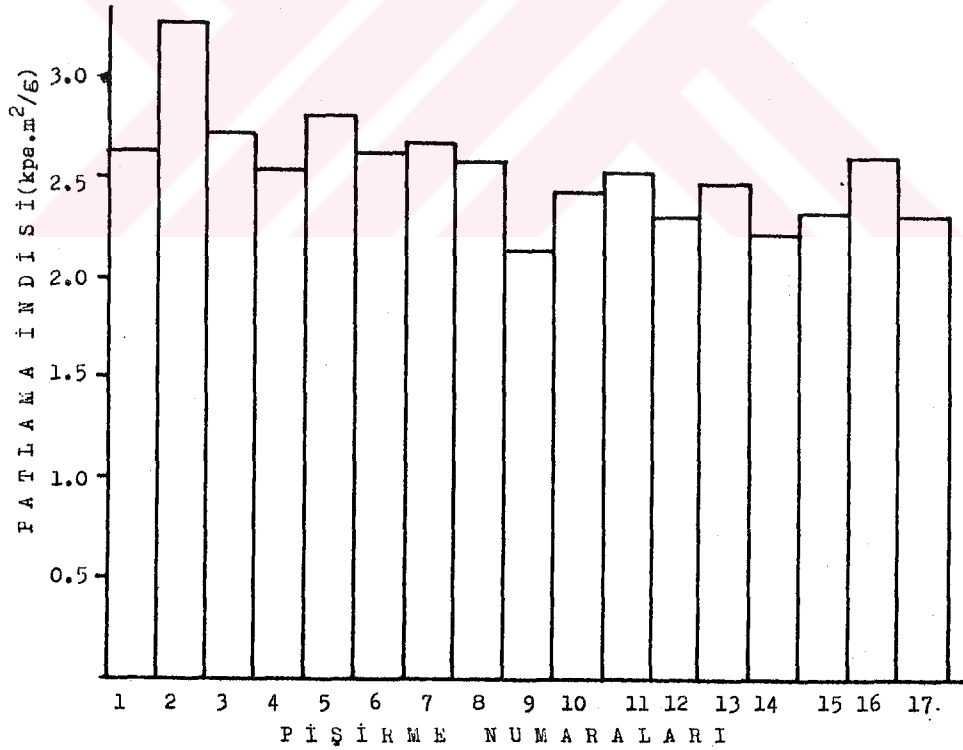
Histogram 1: Kayın yongalarıyla yapılan sülfat pişirmesine çeşitli kademelerde oksijen ilave edildiğinde elde edilen kâğıtların 45 SR° deki parlaklık değerleri



Histogram 2: Kayın yongalarıyla yapılan sülfat pişirmesine çeşitli kademelerde oksijen ilave edildiğinde elde edilen kâğıtların 45 SR° deki kopma uzunluğu değerleri



Histogram 3: Kayın yongalarıyla yapılan sülfat pişirmesine çeşitli kademelerde oksijen ilave edildiğinde elde edilen kâğıtların 45 SR<sup>0</sup> deki yırtılma indisi değerleri



Histogram 4: Kayın yongalarıyla yapılan sülfat pişirmesine çeşitli kademelerde oksijen ilave edildiğinde elde edilen kâğıtların 45 SR<sup>0</sup> deki patlama indisi değerleri

organik asit oluşumunun hızlanması sonucu pH ın düşmesiyle ve çözünen ligninin tekrar lifler üzerine çökmesiyle açıklanabilir.

Piştirme başlangıçında piştirme kazanına oksijen ilave edilerek gerçekleştirilen pişirmelerden elde edilen kâğıtların kopma uzunluğu, patlama ve yırtılma indisi ile parlaklıklarının, piştirme tamamlandıktan sonra piştirme kazanının sıcaklığı  $130^{\circ}\text{C}$  ve  $150^{\circ}\text{C}$  ye kadar düşürülüp bu sıcaklıklarda piştirme kazanına oksijen ilave edilerek gerçekleştirilen pişirmelerden elde edilen kâğıtların kopma uzunluğu, patlama ve yırtılma indisi ile parlaklıklarından daha yüksek olduğu gözlenmiştir(4, 5, 6,....., 17 No'lu pişirmeler). Bu durum, piştirme sonunda piştirme kazanına ilave edilen oksijenin piştirme başlangıçında ilave edilene göre kâğıt hamuru üzerinde daha fazla degradasyona neden olmasıyla ve lignin çökmesiyle açıklanabilir. Çünkü, pişirmenin sonuna doğru yongalar liflerine ayrılacak duruma geldiği için bu aşamada ilave edilen oksijenin liflere etki etmesi daha kolay olmaktadır.

Piştirme kazanının sıcaklığı  $130^{\circ}\text{C}$  ye kadar düşürüldüğünde, piştirme kazanına ilave edilen oksijen miktarı  $5\text{ kg/cm}^2$  den  $10\text{ kg/cm}^2$  ye çıkarılarak gerçekleştirilen pişirmeden elde edilen kâğıtların yırtılma indisi artmaktadır(9, 10, ..., 14 No'lu pişirmeler). Genel olarak, kopma uzunluğu ve patlama indisi azaldığında yırtılma indisinin arttığı iyi bilinen bir husustur.

#### 4.2.4. Sülfat Yöntemine Çeşitli Basamaklarda Oksijen İlave Edilerek Kayın Yongalarının Pişirilmesinde Piştirme Koşullarının Kâğıt Özellikleri Üzerine Etkisi

Oksijen basıncı, oksijenin etkime şekli, etkime sıcaklığı ve etkime süresi gibi sülfat pişirmesine oksijen ilavesiyle ortaya çıkan çeşitli piştirme koşullarının elde edilen kâğıdın çeşitli özellikleri üzerine olan etkisini belirlemek amacıyla 17 adet piştirme gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen pişirmeler sonucu sözü edilen piştirme koşullarının elenmiş verim, kopma uzunluğu, patlama indisi, yırtılma indisi ve parlaklık gibi önemli kâğıt özellikleri üzerine olan etkileri istatistiksel testlerle incelenmeye çalışılmıştır.

Testler, elde edilen hamurların dövme işleminden etkilenme durumları da dikkate alınarak  $45 \pm 2$  SR<sup>0</sup> deki değerleri üzerinde gerçekleştirilmiştir.

İlk olarak, TRS bileşiklerini yükseltgemek amacıyla yapılacak pişirmelere esas oluşturacak pişirme koşullarından sülfidite %15, aktif alkali miktarı %14, pişirme süresi 60 dak. ve çözelti/yonga oranı 4/1 olarak sabit alınıp pişirme sıcaklığı 130°C, 150°C ve 170°C olarak değiştirilip üç adet sülfat pişirmesi yapılmıştır(1, 2 ve 3 No'lu pişirmeler). Yine aynı koşullarda TRS bileşiklerini yükseltgemek amacıyla pişirme başlangıcında 5 kg/cm<sup>2</sup> ve 10 kg/cm<sup>2</sup> oksijen ilave edilerek 5 adet daha pişirme gerçekleştirilmiştir(4, 5, .., 8 No'lu pişirmeler). Gerçekleştirilen 8 pişirmenin sonuçları değerlendirilerek pişirmeye oksijen ilave edilmeden yapılan denemelerle pişirme başlangıcında oksijen ilave edilerek gerçekleştirilen denemeler arasında elenmiş verim, kopma uzunluğu, patlama indisi, yırtılma indisi ve parlaklık ortalamaları bakımından ortaya çıkan farklılık varyans analizi ve Duncan-testi uygulanarak incelenmiştir.

Daha sonra, sülfidite %15, aktif alkali miktarı %14, pişirme süresi 60 dak., pişirme sıcaklığı 170°C ve çözelti/yonga oranı 4/1 alınarak gerçekleştirilen pişirmeler, pişirme kazanının sıcaklığı 150°C veya 130°C ye kadar düşürüldüğünde kazana 5 kg/cm<sup>2</sup> ve 10 kg/cm<sup>2</sup> oksijen ilave edilerek 0 dak., 15 dak., 30 dak. ve 45 dak. süre ile TRS bileşiklerinin yükseltgenmesi sağlanmıştır(1, 9, 10, .., 17 No'lu pişirmeler). Böylece, TRS bileşiklerini yükseltgemek amacıyla oksijen ilavesi sonucu ortaya çıkan parametrelerden oksijenin etkime süresi, etkime sıcaklığı, etkime şekli ve uygulanan oksijen basıncının elde edilen hamurların elenmiş verim, kopma uzunluğu, patlama indisi, yırtılma indisi ve parlaklık üzerine olan etkileri varyans analizi ve Duncan-testi uygulanarak incelenmiştir. Ayrıca, oksijenin ilave edileceği uygun sıcaklığın ve ilave edilecek oksijen miktarının belirlenmesi amacıyla da t-testi uygulanmıştır(13 ile 16 ve 11 ile 13 No'lu pişirmeler).

#### 4.2.4.1. TRS Bileşiklerini Yükseltgemek Amacıyla Pişirme Başlangıcında Sülfat Pişirmesine Oksijen İlave Edilerek Pişirme Sıcaklığını Değiştirmenin Kâğıt Özellikleri Üzerine Etkisi

Sülfidite oranı %15, aktif alkali miktarı %14, pişirme süresi 60 dak., çözelti/yonga oranı 4/1 ve pişirme başlangıcında pişirme kazanına verilen oksijen miktarı  $5 \text{ kg/cm}^2$  olarak sabit tutulup, pişirme sıcaklığı  $130^\circ\text{C}$ ,  $150^\circ\text{C}$  ve  $170^\circ\text{C}$  olarak değiştirildiğinde elde edilen kâğıt hamurlarının elenmiş verim ve bu hamurlardan yapılan kâğıtların kopma uzunluğu, patlama indisi, yırtılma indisi ve parlaklık değerlerine uygulanan varyans analizi ve Duncan-testi sonuçları tablo 7 de verilmiştir (5, 6 ve 7 No'lu pişirmeler).

Yapılan varyans analizi ve Duncan-testi sonucunda parlaklık ortalamaları yönünden fark ikişer ikişer %1 yanılma olasılığı için belirgin bulunmuştur. En yüksek parlaklık 19.24 ortalaması ile  $130^\circ\text{C}$  de, en düşük parlaklık ise 8.88 ortalaması ile  $170^\circ\text{C}$  de yapılan pişirmede elde edilmiştir. Buna göre, pişirme sıcaklığındaki artış parlaklığı olumsuz yönde etkilemektedir. Tablo 5 deki alkali tüketimi ile tablo 8 deki varyans analizi sonuçları karşılaştırıldığında, pişirme sıcaklığı arttıkça alkali tüketimi de artmakta, dolayısıyla çözünen ligninin lifler üzerine çökmesinin hızlandığı anlaşılmaktadır.

Tablo 7 de görüldüğü gibi, kopma uzunluğu ortalamaları bakımından fark %1 yanılma olasılığı için önemli bulunmamıştır. Diğer taraftan, yırtılma indisi ortalamaları bakımından pişirme sıcaklığı  $170^\circ\text{C}$  alınarak gerçekleştirilen pişirme ile pişirme sıcaklığı  $130^\circ\text{C}$  ve  $150^\circ\text{C}$  alınarak gerçekleştirilen pişirmeler arasındaki fark %1 yanılma olasılığı için belirgin bulunmuştur. Ayrıca, diğer koşullar aynı kalmak üzere pişirme sıcaklığı  $130^\circ\text{C}$  alınarak gerçekleştirilen pişirme ile pişirme sıcaklığı  $150^\circ\text{C}$  alınarak gerçekleştirilen pişirme arasında yırtılma indisi ortalamaları bakımından fark %1 yanılma olasılığı için belirgin bulunmamıştır.

Patlama indisi ortalamaları bakımından farklılığın araştırılması amacıyla uygulanan testler sonucunda, ortaya çıkan farkın %1 yanılma olasılığı için anlamlı olmadığı anlaşılmıştır. Buna göre,

Tablo 7: Sülfat pişirmesine pişirme başlangıcında 5 kg/cm<sup>2</sup> oksijen ilave edilerek pişirme sıcaklığını değiştirmenin parlaklık, kopma uzunluğu, yırtılma indisi, patlama indisi ve elenmiş verim üzerine etkisini belirlemek için 45 SR<sup>0</sup> deki değerler üzerinde gerçekleştirilen varyans analizi ve Duncan-testi sonuçları (5, 6 ve 7 No' lu pişirmeler)

VARYANS ANALİZLERİ							DUNCAN-TESTİ SONUÇLARI						
Özellikler	Varyans Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbest Derece.	Kareler Ortalaması	F tablo	F hesap							
PARLAKLIK	G. Arası	310.57	2	155.29	%1	31058	140°C	19.24	19.24	130°C			
	G. İçi	0.06	12	0.005	6.93		150°C	10.50			1	10.50	150°C
	Genel	310.63	14				170°C	8.88			1	1	170°C
YIRTILMA İNDİSİ	G. Arası	0.65	2	0.33	%1	25.38	170°C	4.71	4.71	170°C			
	G. İçi	0.08	6	0.013	10.92		150°C	4.37			1	4.37	150°C
	Genel	0.73	8				130°C	4.05			1	0	4.05
KOPMA UZUNLUĞU	G. Arası	1.83	2	0.92	%1	4.16	170°C	5.32	5.32	170°C			
	G. İçi	7.87	33	0.22	5.32		150°C	5.27			0	5.27	150°C
	Genel	9.70	35				130°C	4.82			0	0	4.82
PATLAMA İNDİSİ	G. Arası	0.29	2	0.15	%1	3.85	170°C	2.83	2.83	170°C			
	G. İçi	1.29	33	0.04	5.32		130°C	2.66			0	2.66	130°C
	Genel	1.58	35				150°C	2.62			0	0	2.62
ELENMİŞ VERİM	G. Arası	1236.25	2	618.12	%1	7725	170°C	41.24	41.24	170°C			
	G. İçi	0.48	6	0.08	10.92		150°C	32.14			1	32.14	150°C
	Genel	1236.73	8				130°C	13.11			1	1	13.11

oksijen varlığında pişirme sıcaklığını değiştirmenin patlama indisi üzerine önemli bir etkisi yoktur.

Yapılan varyans analizi ve Duncan-testi sonucunda elenmiş verim ortalamaları bakımından fark ikişer ikişer %1 yanılma olasılığı için önemli bulunmuştur. Öyle ki, pişirme sıcaklığı 170°C olarak gerçekleştirilen pişirmede elenmiş verim %41.24 iken pişirme sıcaklığı 130°C ye düşürüldüğünde elenmiş verim %13.11 e düşmektedir. Pişirme sıcaklığına bağlı olarak elenmiş verimde görülen azalma düşük pişirme sıcaklıklarında tam bir liflenmenin gerçekleşmemesiyle açıklanabilir. Hatta, 130°C de oksijen ilave edilmeden gerçekleştirilen pişirme sonucu elde edilen elenmiş verim %27.27 iken aynı sıcaklıkta ve aynı pişirme koşullarında pişirme kazanına 5 kg/cm<sup>2</sup> oksijen ilave edilerek gerçekleştirilen pişirmede ise bu oran %13.11 e düşmektedir. Elenmiş verimdeki bu düşme, oksijenin kimyasal maddelerle lignin reaksiyon vermeden önce organik asit oluşumunu hızlandırması, dolayısıyla pH ın hızla düşmesiyle veya oksijenin ligninle olan reaksiyon mekanizmasını olumsuz etkilemesi ve çözeltinin yongaya nüfuzunu engellemesiyle açıklanabilir.

#### 4.2.4.2. Oksijenle TRS Bileşiklerini Yükseltgemek Amacıyla Sülfat Pişirmesine Pişirme Başlangıcında Değişik Miktarlarda Oksijen İlave Etmenin Kâğıt Özellikleri Üzerine Etkisi

Oksijenle TRS bileşiklerini yükseltgemek amacıyla pişirme başlangıcında pişirme kazanına ilave edilen oksijen miktarını değiştirmenin kâğıt özellikleri üzerine olan etkisini belirlemek için sülfidite %15, aktif alkali miktarı %14, pişirme sıcaklığı 150°C, pişirme süresi 60 dak. ve çözelti/yonga oranı 4/1 olarak sabit tutulup pişirme başlangıcında ilave edilen oksijen miktarı değiştirilerek pişirmeler gerçekleştirilmiştir. Oksijen miktarı 0 kg/cm<sup>2</sup>, 5 kg/cm<sup>2</sup> ve 10 kg/cm<sup>2</sup> olarak değiştirilip elde edilen kâğıt hamurlarının elenmiş verim ve bu kâğıt hamurlarından yapılan kâğıtların kopma uzunluğu, patlama indisi ve yırtılma indisi ile parlaklık değerlerine uygulanan varyans analizi ve Duncan-testi sonuçları tablo 8 de verilmiştir(2, 4 ve 6 No'lu pişirmeler).

Tablo 8 de görüldüğü gibi, parlaklık ortalamaları bakımından fark ikişer ikişer %1 yanılma olasılığı için belirgin bulunmuştur. En yüksek parlaklık oksijen ilave edilmemiş pişirmede, en düşük parlaklık ise 10 kg/cm<sup>2</sup> oksijen ilave edilmiş pişirmeden elde edilmiştir. Bu durum, artan oksijen miktarıyla pH'ın düşmesi sonucu çözünen ligninin tekrar lifler üzerine çökmesinin bir sonucu olabilir.

Yapılan varyans analizi ve Duncan-testi sonucunda kopma uzunluğu ortalamaları arasındaki fark oksijen miktarı 0 kg/cm<sup>2</sup> olan pişirme ile 5 kg/cm<sup>2</sup> ve 10 kg/cm<sup>2</sup> olan pişirmeler arasında %1 yanılma olasılığı için belirgin bulunmuştur. Diğer taraftan, oksijen miktarı 10 kg/cm<sup>2</sup> olan pişirme ile oksijen miktarı 5 kg/cm<sup>2</sup> olan pişirme arasında kopma uzunluğu ortalamaları bakımından fark %1 yanılma olasılığı için önemli bulunmamıştır. Sonuçlar irdelendiğinde, oksijen ilavesinin kopma uzunluğunu olumsuz yönde etkilediğini söylemek mümkündür.

Diğer taraftan, yırtılma indisi değerleri üzerinde uygulanan varyans analizi ve Duncan-testi sonucunda ortalamalar arasındaki fark %1 yanılma olasılığı için belirgin bulunmamıştır. Elde edilen bu sonuç, TRS bileşiklerini yükseltgemek için pişirme başlangıcında verilen oksijen miktarını artırmamanın yırtılma indisi üzerine önemli bir etkisi olmadığını göstermektedir. Bilindiği gibi, yırtılma indisi lif uzunluğuna ve lifler arası oluşan bağ miktarına bağlı olup pişirme sırasında ortaya çıkan degradasyondan çok az etkilenmektedir.

Tablo 8 de görüldüğü gibi, patlama indisi ortalamaları arasındaki fark oksijen uygulanmayan pişirme ile oksijen basıncı 5 kg/cm<sup>2</sup> ve 10 kg/cm<sup>2</sup> olarak değiştirilen pişirmeler arasında %1 yanılma olasılığı için anlamlı bulunmuştur. Ayrıca, oksijen basıncı 5 kg/cm<sup>2</sup> olarak uygulanan pişirme ile oksijen basıncı 10 kg/cm<sup>2</sup> olarak uygulanan pişirme arasında %1 yanılma olasılığı için fark anlamlı değildir. Bu durum, oksijen basıncının artması sonucu patlama indisinin düştüğünü göstermektedir.

Yapılan varyans analizi ve Duncan-testi sonucunda elenmiş verim ortalamaları arasındaki fark oksijen ilave edilmemiş pişirme



Tablo 8: Sülfat pişirmesine pişirme başlangıcında değişik miktarlarda oksijen ilave etmenin parlaklık, yırtılma indisi, kopma uzunluğu, patlama indisi ve elenmiş verim üzerine etkisini belirlemek için 45 SK<sup>0</sup> deki değerler üzerinde gerçekleştirilen varyans analizi ve Duncan-testi sonuçları(2, 4 ve 6 No'lu pişirmeler)

V A R Y A N S A N A L İ Z L E R İ							DUNCAN- TESTİ SONUÇLARI			
Özellikler	Varyans kaynağı	Kareler Toplama	Serbest Derece.	Kareler Ortalaması	F tablo	F hesap				
PARLAKLIK	G. Arası	116.48	2	58.24	%1		Okç/cm <sup>2</sup>	16.10		
	G. İçi	0.04	12	0.003	6.93	17648	5 "	10.50	1	16.10
	Genel	116.52	14				10 "	9.92	1	10.50
YIRTI LMA İNDİSİ	G. Arası	0.04	2	0.02	%1		Okç/cm <sup>2</sup>	4.53		
	G. İçi	0.34	6	0.06	10.92	0.36	10 "	4.49	0	4.53
	Genel	0.38	8				5 "	4.37	0	4.49
KOPMA UZUNLUĞU	G. Arası	4.42	2	2.21	%1		Okç/cm <sup>2</sup>	5.90		
	G. İçi	5.75	33	0.175	5.32	12.6	5 "	5.37	1	5.90
	Genel	10.18	35				10 "	5.08	1	5.37
PATLAMA İNDİSİ	G. Arası	3.73	2	1.86	%1		Okç/cm <sup>2</sup>	3.26		
	G. İçi	1.54	33	0.05	5.32	39.6	5 "	2.62	1	3.26
	Genel	5.27	35				10 "	2.54	1	2.62
ELENMİŞ VERİM	G. Arası	252.67	2	126.34	%1		Okç/cm <sup>2</sup>	42.62		
	G. İçi	0.35	6	0.06	10.92	2178	10 "	32.64	1	42.62
	Genel	253.02	8				5 "	32.14	1	32.64

ile oksijen miktarı  $5 \text{ kg/cm}^2$  ve  $10 \text{ kg/cm}^2$  olarak gerçekleştirilen pişirmeler arasında %1 yanılma olasılığı için önemli bulunmuştur. Diğer taraftan, oksijen basıncı  $5 \text{ kg/cm}^2$  olarak gerçekleştirilen pişirme ile oksijen basıncı  $10 \text{ kg/cm}^2$  olarak gerçekleştirilen pişirme arasında elenmiş verim ortalaması bakımından fark %1 yanılma olasılığı için önemli bulunmamıştır. Sonuçların irdelenmesinden de anlaşılacağı gibi oksijen kullanımını elenmiş verimi olumsuz yönde etkilemektedir. Bu olumsuz durum, pişirme kazanına başlangıçta oksijen ilave edildiğinde pişirme kazanında organik asit oluşumunun hızlanması ve oluşan bu asitlerin alkaliyi hızla tüketmesi sonucu pH'ın düşmesiyle açıklanabilir. Dolayısıyla, kullanılan kimyasal madde yongalarla reaksiyona girmeden önce oluşan organik asitler tarafından tüketilmiş olabilir. Ayrıca, pişirme kazanına ilave edilen oksijen miktarı pişirmede kullanılan kimyasal maddelerin yongalara nüfuz etmesini engellemiş olabileceği gibi ligninle gerçekleştirilen reaksiyonları da engellemiş olabilir.

#### 4.2.4.3. Pişirme Kazanının Sıcaklığı $150^\circ\text{C}$ ye Kadar Düşürüldüğünde Pişirme Kazanına $5 \text{ kg/cm}^2$ Oksijen İlave Edilerek ve Değişik Sürelerde Etki Ettirilerek TRS Bileşiklerini Yükseltgemenin Kâğıt Özellikleri Üzerine Etkisi

Pişirme kazanının sıcaklığı  $150^\circ\text{C}$  ye kadar düşürüldükten sonra pişirme kazanına  $5 \text{ kg/cm}^2$  oksijen ilave edilerek TRS bileşiklerini yükseltgemek amacıyla değişik sürelerde etki ettirmenin kâğıt özellikleri üzerine olan etkisini belirlemek için sülfidite %15, aktif alkali miktarı %14, pişirme sıcaklığı  $170^\circ\text{C}$ , pişirme süresi 60 dak. ve çözelti/yonga oranı 4/1 alınarak gerçekleştirilen pişirmelere pişirme kazanının sıcaklığı  $150^\circ\text{C}$  ye kadar düşürüldüğünde  $5 \text{ kg/cm}^2$  oksijen ilave edilerek devam edilmiştir. Oksijenle TRS bileşiklerinin etkime süresi 0 dak., 30 dak., 15 dak. ve 45 dak. olarak değiştirilip gerçekleştirilen pişirmelerden elde edilen kâğıt hamurlarının elenmiş verim ve bu hamurlardan yapılan kâğıtların kopma uzunluğu, patlama indisi, yırtılma indisi ile parlaklık değerlerine uygulanan varyans analizi ve Duncan-testi sonuçları tablo 9 da verilmiştir (1, 15, 16 ve 17 No'lu pişirmeler).

Tablo 9 da görüldüğü gibi, parlaklık ortalamaları bakımından 150°C de 5 kg/cm<sup>2</sup> oksijen ilave edilerek etkime süresi değiştirildiğinde ortaya çıkan farklılık %1 yanılma olasılığı için belirgin bulunmuştur. Buna göre, oksijenin TRS bileşiklerine etkime süresi uzadıkça parlaklık düşmektedir. Bu durum, etkime süresi arttıkça çözünen ligninin tekrar lifler üzerine çökmesiyle açıklanabilir.

Yapılan varyans analizi ve Duncan-testi sonucunda yırtılma indisi ortalamaları yönünden ortaya çıkan farklılık etkime süresi 0 dak. yani TRS bileşikleri yükseltgenmeye uğratılmadan gerçekleştirilen pişirme ile etkime süresi 15 dak., 30 dak. ve 45 dak. alınarak gerçekleştirilen pişirmeler arasında %1 yanılma olasılığı için önemli bulunmuştur. Ancak, diğer etkime süreleri arasındaki fark %1 yanılma olasılığı için önemli bulunmamıştır. Genel olarak, TRS bileşiklerini yükseltgemek amacıyla pişirme kazanının sıcaklığı 150°C ye düşürüldüğünde, 5 kg/cm<sup>2</sup> oksijen ilavesinin yırtılma indisini olumsuz yönde etkilediğini ve oksijenin etkime süresini artırmanın bu olumsuzluğu daha da artırdığını söylemek mümkündür.

Diğer taraftan, kopma uzunluğu değerleri üzerinde uygulanan varyans analizi ve Duncan-testi sonucunda ortalamalar arasındaki fark %1 yanılma olasılığı için anlamlı değildir. Elde edilen bu sonuç, 150°C de 5 kg/cm<sup>2</sup> oksijen ilave edilerek, oksijenin TRS bileşiklerine değişik sürelerde etki etmesini sağlamanın kopma uzunluğu üzerine önemli bir etkisi olmadığını göstermektedir.

Patlama indisi değerlerine uygulanan varyans analizi ve Duncan-testi sonucunda ortalamalar bakımından ortaya çıkan farklılık, etkime süresi 0 dak. yani TRS bileşikleri yükseltgenmeye uğratılmadan gerçekleştirilen pişirme ile etkime süresi 15 dak. alınarak gerçekleştirilen pişirme; ve etkime süresi 30 dak. alınarak gerçekleştirilen pişirme ile etkime süresi 45 dak. alınarak gerçekleştirilen pişirme arasında %1 yanılma olasılığı için belirgin değildir. Ancak, etkime süresi 0 dak. yani TRS bileşikleri yükseltgenmeye uğratılmadan gerçekleştirilen pişirme ile etkime süresi 30 dak. ve 45 dak. alınarak gerçekleştirilen pişirmeler; diğer taraftan, etkime süresi 15 dak. alınarak gerçekleştirilen pişirme ile etkime süresi 30 dak. ve 45 dak. alınarak gerçekleştirilen pişirmeler arasındaki fark %1 yanılma olasılığı için belirgin

Tablo 9: Pişirme kazanının sıcaklığı 150°C ye kadar düşürüldüğünde, pişirme kazanına 5 kg/cm<sup>2</sup> oksijen ilave edilip, oksijenin TRS bileşiklerine etkiye süresini değiştirmenin parlaklık, yırtılma indisi, kopma uzunluğu, patlama indisi ve elenmiş verim üzerine etkisini belirlemek için 45 SR<sup>0</sup> deki değerler üzerinde gerçekleştirilen varyans analizi ve Duncan-testi sonuçları(1, 15, 16, 17 No' lu pişirmeler).

VARYANS ANALİZLERİ							DUNCAN- TESTİ SONUÇLARI							
Özellikler	Varyans Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbest Derecesi	Kareler Ortalaması	F tablo	F hesap								
PARLAKLIK	G. Arası	29.82	3	9.940	%1	764	0 dak.	13.40	13.40	11.84	15 "	10.66	30 "	45 "
	G. İçi	0.21	16	0.013	5.29		15 "	11.84						
	Genel	30.03	19				30 "	10.66						
							45 "	10.26						
YIRTILMA İNDİSİ	G. Arası	9.88	3	3.29	%1	109	0 dak.	5.23	5.23	3.52	15 "	3.30	30 "	45 "
	G. İçi	0.23	8	0.03	7.59		15 "	3.52						
	Genel	10.11	11				30 "	3.30						
							45 "	3.28						
KOPMA UZUNLUĞU	G. Arası	0.31	3	0.10	%1	0.60	0 dak.	4.76	4.76	4.69	15 "	4.62	30 "	45 "
	G. İçi	7.31	44	0.166	4.29		15 "	4.69						
	Genel	7.62	47				30 "	4.62						
							45 "	4.55						
PATLAMA İNDİSİ	G. Arası	1.32	3	0.440	%1	23	0 dak.	2.63	2.63	2.61	15 "	2.29	30 "	45 "
	G. İçi	0.84	44	0.019	4.29		15 "	2.61						
	Genel	2.16	47				30 "	2.29						
							45 "	2.28						
ELENMİŞ VERİM	G. Arası	0.318	3	0.106	%1	1.17	30 dak.	45.00	45.00	44.71	45 "	44.60	0 "	15 "
	G. İçi	0.716	8	0.090	7.59		45 "	44.71						
	Genel	1.034	11				0 "	44.60						
							15 "	44.59						

bulunmuştur. Buna göre, TRS bileşiklerini yükseltmek amacıyla oksijen ilavesinin etkime süresine bağlı olarak patlama indisini olumsuz yönde etkilediği söylenebilir. Fakat, sözü edilen bu etki kısa etkime sürelerinde önemli değildir.

Tablo 9 da görüldüğü gibi, elenmiş verim ortalamaları arasındaki fark %1 yanılma olasılığı için önemli bulunmamıştır. Buna göre pişirme kazanının sıcaklığı 150°C ye düşürüldüğünde; pişirme kazanına 5 kg/cm<sup>2</sup> oksijen ilave edilerek TRS bileşiklerini yükseltmek istendiğinde etkime süresinin elenmiş verim üzerine önemli bir etkisi yoktur.

#### 4.2.4.4. Pişirme Kazanının Sıcaklığı 130°C ye Kadar Düşürüldüğünde Pişirme Kazanına 5 kg/cm<sup>2</sup> Oksijen İlave Edilerek ve Değişik Sürelerde Etki Ettirilerek TRS Bileşiklerini Yükseltgemenin Kâğıt Özellikleri Üzerine Etkisi

Sülfidite %15, aktif alkali %14, pişirme sıcaklığı 170°C, pişirme süresi 60 dak. ve çözelti/yonga oranı 4/1 alınarak gerçekleştirilen pişirmelere, pişirme kazanının sıcaklığı 130°C ye kadar düşürüldüğünde 5 kg/cm<sup>2</sup> oksijen ilave edilerek devam edilmiştir. Oksijenle TRS bileşiklerinin etkime süresi 0 dak., 15 dak., 30 dak ve 45 dak. olarak değiştirilip gerçekleştirilen pişirmelerden elde edilen kâğıt hamurlarının elenmiş verim ve bu hamurlardan yapılan kâğıtların kopma uzunluğu, patlama indisi, yarıtlma indisi ile parlaklık değerlerine uygulanan varyans analizi ve Duncan-testi sonuçları tablo 10 da verilmiştir(1, 12, 13 ve 14 No'lu pişirmeler).

Tablo 10 da görüldüğü gibi, parlaklık ortalamaları arasındaki fark %1 yanılma olasılığı için etkime süresi 0 dak. alınan pişirme ile etkime süresi 15 dak., 30 dak ve 45 dak. alınan pişirmeler arasında, etkime süresi 15 dak. alınan pişirme ile etkime süresi 30 dak. ve 45 dak. alınan pişirmeler arasında belirgin bulunmuştur. Diğer taraftan, etkime süresi 30 dak. alınan pişirme ile etkime süresi 45 dak. alınan pişirme arasında ise fark %1 yanılma olasılığı için belirgin bulunmamıştır. Buna göre, etkime süresi arttıkça parlaklık düşmektedir. Bu durum, lifler üzerine çökelen ligninin hamur rengini koyulaştırması sonucu ortaya çıkmaktadır. Uygulanan Duncan-testi sonucunda elde edilen tablo 10 daki

Tablo 10: Pişirme kazanının sıcaklığı 130°C ye kadar düşürüldüğünde, pişirme kazanına 5 kg/cm<sup>2</sup> oksijen ilave edilip, oksijenin TRS bileşiklerine etkiye süresini değiştirmenin parlaklık, yırtılma indisi, kopma uzunluğu, patlama indisi ve elenmiş verim üzerine etkisini belirlemek için 45 SR<sup>0</sup> deki değerler üzerinde gerçekleştirilen varyans analizi ve Duncan-testi sonuçları (1, 12, 15 ve 14 no' lu pişirmeler).

VARYANS ANALİZLERİ							DUNCAN- TESTİ SONUÇLARI						
Özellikler	Varyans Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbest. Dereces.	Kareler Ortalaması	F tablo	F hesap							
PARLAKLIK	G. Arası	20.72	3	6.910	%1	767	0 dak.	13.40	13.40	12.16	11.24	10.72	
	G. İçi	0.15	16	0.009	5.29		15 "	12.16	1	1			
	Genel	20.87	19					45 "	11.24	1	1	0	
								30 "	10.72	1	1	0	
YIRTIKLIK İNDİSİ	G. Arası	4.81	3	1.60	%1	160	0 dak.	5.23	5.23	4.02	3.97	3.97	
	G. İçi	0.08	8	0.01	7.59		15 "	4.02	1	0			
	Genel	4.89	11					30 "	3.97	1	0	0	
								45 "	3.97	1	0	0	
KOPMA UZUNLUĞU	G. Arası	2.47	3	0.823	%1	7.99	0 dak.	4.80	4.80	4.69	4.58	4.20	
	G. İçi	4.55	44	0.103	4.29		15 "	4.69	0	0			
	Genel	7.02	47					45 "	4.58	0	0	1	
								30 "	4.20	1	1	1	
PATLAMA İNDİSİ	G. Arası	1.32	3	0.440	%1	26.19	0 dak.	2.63	2.63	2.48	2.28	2.21	
	G. İçi	0.74	44	0.017	4.29		15 "	2.48	1	1	1		
	Genel	2.06	47					30 "	2.28	1	1	1	
								45 "	2.21	1	1	1	
ELENMİŞ VERİM	G. Arası	1.21	3	0.403	%1	8.39	0 dak.	44.60	44.60	44.38	43.99	43.79	
	G. İçi	0.38	8	0.048	7.59		15 "	44.38	0	0			
	Genel	1.59	11					30 "	43.99	1	0	0	
								45 "	43.79	1	0	0	

verilerle, siyah çözeltilerin pH değerlerinin verildiği tablo 5 deki sonuçlar arasında büyük bir benzerlik olduğu görülmektedir.

Yapılan varyans analizi ve Duncan-testi sonucunda yırtılma indisi ortalamaları yönünden etkime süresi 0 dak. olarak alınan pişirme ile etkime süresi 15 dak., 30 dak. ve 45 dak. olarak alınan pişirmeler arasındaki fark %1 yanılma olasılığı için önemli bulunmuştur. Ayrıca, etkime süresi 15 dak. olarak alınan pişirme ile etkime süresi 30 dak. ve 45 dak. olarak alınan pişirmeler arasında; yine, etkime süresi 30 dak. olarak alınan pişirme ile etkime süresi 45 dak. olarak alınan pişirme arasında ise fark %1 yanılma olasılığı için önemli bulunmamıştır. Genel olarak, oksijen ilavesi yırtılma indisini olumsuz yönde etkilemekte ve bu etki süreye bağlı olarak artmaktadır.

Diğer taraftan, kopma uzunluğu değerlerine uygulanan varyans analizi ve Duncan-testi sonucunda, ortalamalar arasındaki fark etkime süresi 30 dak. olarak alınan pişirme ile etkime süresi 0 dak., 15 dak. ve 45 dak. olarak alınan pişirmeler arasında %1 yanılma olasılığı için anlamlıdır. Ancak, diğer etkime süreleri arasındaki fark %1 yanılma olasılığı için anlamlı değildir ve mutlak değerler olarak farklılık oldukça düşüktür.

Patlama indisi değerlerine uygulanan varyans analizi ve Duncan-testi sonucunda, ortalamalar arasındaki fark ikişer ikişer %1 yanılma olasılığı için belirgin bulunmuştur. Buna göre, TRS bileşiklerini oksijenle yükseltgemek için etkime süresi uzatıldığında patlama indisi düşmektedir.

Tablo 10 da görüldüğü gibi, elenmiş verim ortalamaları arasındaki fark etkime süresi 0 dak. olarak alınan pişirme ile etkime süresi 30 dak. ve 45 dak. olarak alınan pişirme arasında %1 yanılma olasılığı için önemli bulunmuştur. Ancak, mutlak değerler olarak farklılık oldukça düşüktür. Ayrıca, diğer etkime süreleri arasındaki fark ise %1 yanılma olasılığı için önemli bulunmamıştır.

#### 4.2.4.5. Pişirme Kazanının Sıcaklığı 130°C ye Kadar Düşürüldüğünde Pişirme Kazanına 10 kg/cm<sup>2</sup> Oksijen Vererek ve Değişik Sürelerde Etki Ettirilerek TRS Bileşiklerini Yükseltgemenin Kâğıt Özellikleri Üzerine Etkisi

Pişirme kazanının sıcaklığı 130°C ye kadar düşürüldüğünde kazana 10 kg/cm<sup>2</sup> oksijen ilave edilerek TRS bileşiklerini yükseltmek amacıyla değişik sürelerde etki ettirmenin kâğıt özellikleri üzerine olan etkisini belirlemek amacıyla sülfidite %15, aktif alkali miktarı %14, pişirme sıcaklığı 170°C, pişirme süresi 60 dak. ve çözelti/yonga oranı 4/1 alınarak gerçekleştirilen pişirmelere, pişirme kazanının sıcaklığı 130°C ye kadar düşürüldüğünde 10 kg/cm<sup>2</sup> oksijen ilave edilerek devam edilmiştir. Oksijenle TRS bileşiklerinin etkime süresi 0 dak., 15 dak., 30 dak. ve 45 dak. olarak değiştirilip gerçekleştirilen pişirmelerden elde edilen kâğıt hamurlarının elenmiş verim ve bu hamurlardan yapılan kâğıtların kopma uzunluğu, patlama indisi, yırtılma indisi ve parlaklık değerlerine uygulanan varyans analizi ve Duncan-testi sonuçları tablo 11 de verilmiştir(1,9, 10, 11 No'lu pişirmeler).

Yapılan varyans analizi ve Duncan-testi sonucunda, parlaklık ortalamaları arasındaki fark etkime süresi 15 dak. olarak alınan pişirme ile etkime süresi 30 dak. olarak alınan pişirme arasında %1 yanılma olasılığı için anlamlı bulunmamıştır. Ayrıca, diğer etkime süreleri arasında parlaklık ortalamaları bakımından ikişer ikişer fark %1 yanılma olasılığı için anlamlı bulunmuştur.

Tablo 11 de görüldüğü gibi, yırtılma indisi ortalamaları bakımından pişirme kazanının sıcaklığı 130°C ye düşürüldüğünde, pişirme kazanına 10 kg/cm<sup>2</sup> oksijen ilave edilerek etkime süresi 0 dak. alınıp gerçekleştirilen pişirme ile etkime süresi 15 dak., 30 dak. ve 45 dak. alınarak gerçekleştirilen pişirmeler arasındaki fark %1 yanılma olasılığı için önemli bulunmuştur. Ayrıca, etkime süresi 15 dak. alınarak gerçekleştirilen pişirme ile etkime süresi 30 dak. ve 45 dak.; yine, etkime süresi 30 dak. alınarak gerçekleştirilen pişirme ile etkime süresi 45 dak. alınarak gerçekleştirilen pişirmeler arasında ise fark %1 yanılma olasılığı için önemli bulunmamıştır. Genel olarak, oksijen ilavesi yırtılma indisini



Tablo 11: Pişirme kazanının sıcaklığı 130°C ye kadar düşürüldüğünde, pişirme kazanına 10 kg/cm<sup>2</sup> oksijen ilave edilip oksijenin TRS bileşiklerine etkiye süresini değiştirmenin parlaklık, yırtılma indisi, kopma uzunluğu, patlama indisi ve elenmiş verim üzerine etkisini belirlemek için 45 SR<sup>0</sup> deki değerler üzerinde gerçekleştirilen varyans analizi ve Duncan-testi sonuçları(1, 9, 10 ve 11 No'lu pişirmeler)

VARYANS ANALİZLERİ							DUNCAN- TESTİ SONUÇLARI					
Özellikler	Varyans Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbest. Dereces.	Kareler Ortalaması	F tablo	F hesap						
PARLAKLIK	G. Arası	190.05	3	63.35	%1	10558	45 dak.	18.50				
	G. İçi	0.10	16	0.006	5.29		0 "	13.40	1			
	Genel	190.15	19				15 "	11.00	1	1		
								30 "	10.90	1	1	0
YIRTIKLIK İNDİSİ	G. Arası	3.74	3	1.25	%1	24.9	0 dak.	5.23				
	G. İçi	0.40	8	0.05	7.59		15 "	4.24	1			
	Genel	4.14	11				30 "	4.17	1	0		
								45 "	4.09	1	0	0
KOPMA UZUNLUĞU	G. Arası	3.17	3	1.06	%1	8.90	0 dak.	4.80				
	G. İçi	5.25	44	0.12	4.29		15 "	4.76	0			
	Genel	8.42	47				30 "	4.31	1	1		
								45 "	4.24	1	1	0
PATLAMA İNDİSİ	G. Arası	1.70	3	0.57	%1	30.5	0 dak.	2.63				
	G. İçi	0.82	44	0.019	4.29		15 "	2.53	0			
	Genel	2.52					30 "	2.44	1	0		
								45 "	2.13	1	1	1
ELENMİŞ VERİM	G. Arası	1.83	3	0.61	%1	2.70	0 dak.	44.60				
	G. İçi	1.82	8	0.23	7.59		30 "	44.08	0			
	Genel	3.65	11				45 "	43.97	0	0		
								15 "	43.50	0	0	0

olumsuz yönde etkilemektedir.

Kopma uzunluğu değerlerine uygulanan test sonucunda, etkime süresi 0 dak. olarak alınan pişirme ile etkime süresi 30 dak. ve 45 dak.; yine, etkime süresi 15 dak. olarak alınan pişirme ile etkime süresi 30 dak. ve 45 dak. olarak alınan pişirmeler arasındaki farklılık %1 yanılma olasılığı için belirgin bulunmuştur. Diğer taraftan, etkime süresi 0 dak. olarak alınan pişirme ile etkime süresi 15 dak. olarak alınan pişirme ve etkime süresi 30 dak. olarak alınan pişirme ile etkime süresi 45 dak. olarak alınan pişirme arasındaki fark %1 yanılma olasılığı için belirgin bulunmamıştır. Test sonuçlarına göre, TRS bileşiklerinin oksijenle etkime süresi arttıkça kopma uzunluğu düşmektedir. Çünkü, etkime süresine bağlı olarak pH'ın düşmesi sonucu çökelen lignin kâğıt yapımı sırasında bağ oluşumunu azaltmaktadır.

Yapılan varyans analizi ve Duncan-testi sonucunda, patlama indisi ortalamaları bakımından etkime süresi 45 dak. olarak alınan pişirme ile etkime süresi 0 dak., 15 dak. ve 30 dak.; ayrıca, etkime süresi 0 dak. olarak alınan pişirme ile etkime süresi 30 dak. olarak alınan pişirme arasındaki fark %1 yanılma olasılığı için önemli bulunmuştur. Diğer taraftan, etkime süresi 0 dak. olarak alınan pişirme ile etkime süresi 15 dak. olarak alınan pişirme ve etkime süresi 30 dak. olarak alınan pişirme ile etkime süresi 15 dak. olarak alınan pişirme arasındaki farklılık ise %1 yanılma olasılığı için önemli bulunmamıştır. Test sonuçlarına göre, etkime süresi arttıkça patlama indisi düşmekte olup düşme sonucu ortaya çıkan farklılık mutlak değer olarak oldukça düşüktür.

Tablo 11 de görüldüğü gibi, elenmiş verim ortalamaları arasındaki fark %1 yanılma olasılığı için belirgin bulunmamıştır. Buna göre, pişirme kazanının sıcaklığı 130°C ye kadar düşürüldüğünde pişirme kazanına 10 kg/cm<sup>2</sup> oksijen ilave edilerek TRS bileşiklerini yükseltgemek için etkime süresini uzatmanın elenmiş verim üzerine önemli bir etkisi yoktur.

#### 4.2.4.6. Pişirme Tamamlandıktan Sonra TRS Bileşiklerini Yükseltmek Amacıyla Oksijenin İlave Edileceği Sıcaklığı Değiştirmenin Kağıt Özellikleri Üzerine Etkisi

Sülfidite %15, aktif alkali miktarı %14, pişirme süresi 60 dak., pişirme sıcaklığı  $170^{\circ}\text{C}$  ve çözelti/yonga oranı 4/1 olarak gerçekleştirilen pişirmeler, pişirme tamamlandıktan sonra pişirme kazanının sıcaklığı  $130^{\circ}\text{C}$  ve  $150^{\circ}\text{C}$  düşürülerek pişirme kazanına  $5 \text{ kg/cm}^2$  oksijen ilave edilerek TRS bileşiklerine oksijenin 15 dak. süre ile etki etmesi sağlanmıştır (13 ve 16 No'lu pişirmeler). Bu pişirmelerde pişirme kazanının düşürüldüğü sıcaklık  $130^{\circ}\text{C}$  ve  $150^{\circ}\text{C}$  olarak değiştirildiğinde elde edilen kâğıt hamurlarının elenmiş verim ve bu hamurlardan yapılan kâğıtların kopma uzunluğu, yırtılma indisi, patlama indisi ve parlaklık değerleri üzerinde t-testi uygulanmıştır.

Uygulanan t-testi sonucuna göre, parlaklık ortalamaları bakımından  $150^{\circ}\text{C}$  ile  $130^{\circ}\text{C}$  arasındaki fark %1 yanılma olasılığı için belirgin bulunmuştur. Öyle ki,  $\hat{t} = 3.720$  bulunduğu halde  $t_{\alpha; (2n-2)}$  %1 için 3.445 dir. Buna göre, oksijen varlığında TRS bileşiklerini yükseltmek istendiğinde yüksek sıcaklıkların parlaklığı olumsuz yönde etkilediği anlaşılmıştır.

Yırtılma indisi ortalamalarına uygulanan t-testine göre, sıcaklık kademeleri arasındaki fark %1 yanılma olasılığı için önemli bulunmamıştır. Nitekim,  $\hat{t} = 3.14$  bulunduğu halde  $t_{\alpha; (2n-2)}$  %1 için 5.993 dür. Buna göre, yırtılma indisi bakımından pişirme sonunda, TRS bileşiklerini yükseltmek amacıyla pişirme kazanına oksijenin ilave edileceği sıcaklık  $130^{\circ}\text{C}$  olarak tercih edilebileceği gibi  $150^{\circ}\text{C}$  olarak da tercih edilebilmektedir.

Sıcaklık kademeleri arasında kopma uzunluğu ortalamaları bakımından farklılığın araştırılması amacıyla uygulanan t-testine göre farkın %1 yanılma olasılığı için belirgin olmadığı görülmüştür. Yapılan test sonucunda  $\hat{t} = 1.453$  bulunduğu halde  $t_{\alpha; (2n-2)}$  %1 için 2.830 dur. Bu durum, TRS bileşiklerini yükseltmek amacıyla oksijenin ilave edileceği sıcaklığın kopma uzunluğu üzerine etkisi olmadığını göstermektedir.

Gerçekleştirilen t- testi sonucuna göre, patlama indisi ortalamaları bakımından sıcaklık kademeleri arasındaki fark %1 yanılma olasılığı için belirgin bulunmamıştır. Öyle ki,  $\hat{t} = 2.766$  bulunduğu halde  $t_{\alpha};(2n-2)$  %1 için 2.830 dur.

Elenmiş verim ortalamalarına uygulanan t- testi sonucuna göre sıcaklık kademeleri arasındaki fark %1 yanılma olasılığı için önemli bulunmuştur. Nitekim,  $\hat{t} = 9.495$  bulunduğu halde  $t_{\alpha};(2n-2)$  %1 için 5.993 dür. Buna göre, oksijen varlığında TRS bileşikleri yükseltgenmek istendiğinde yüksek sıcaklıkların elenmiş verimi düşürdüğü anlaşılmaktadır. Bu durum, oksijen varlığında ve yüksek sıcaklıklarda kâğıt hamurunun daha fazla degradasyona uğramasının sonucu olabilir.

#### 4.2.4.7. Pişirme Kazanının Sıcaklığı 130°C ye Kadar Düşürülüp TRS Bileşiklerinin Yükseltgenmesi Amacıyla Pişirme Kazanına İlave Edilen Oksijen Miktarını Değiştirmenin Kâğıt Özellikleri Üzerine Etkisi

Sülfidite %15, aktif alkali miktarı %14, pişirme süresi 60 dak., pişirme sıcaklığı 170°C ve çözelti/yonga oranı 4/1 alınarak gerçekleştirilen pişirmelere, kazanın sıcaklığı 130°C ye düşürüldükten sonra 5 kg/cm<sup>2</sup> ve 10 kg/cm<sup>2</sup> oksijen ilave edilerek 15 dak. süre ile devam edilmiştir. Pişirme kazanına ilave edilen oksijen miktarı 5 kg/cm<sup>2</sup> ve 10 kg/cm<sup>2</sup> olarak değiştirildiğinde elde edilen hamurların elenmiş verim ve bu hamurlardan yapılan kâğıtların kopma uzunluğu, yırtılma indisi, patlama indisi ve parlaklık değerleri üzerinde t- testi uygulanmıştır.

Parlaklık ortalamalarına uygulanan t- testine göre, 5 kg/cm<sup>2</sup> ile 10 kg/cm<sup>2</sup> oksijen ilavesi arasındaki fark %1 yanılma olasılığı için belirgin bulunmuştur. Öyle ki,  $\hat{t} = 22.789$  olarak hesaplandığı halde  $t_{\alpha};(2n-2)$  %1 yanılma olasılığı için 3.445 dir. Buna göre, pişirme kazanına ilave edilen oksijen miktarı arttıkça parlaklık azalmaktadır. Bu durum, pişirme kazanında organik asit oluşumunun hızlanması sonucu pH ın düşmesi ve çözünen ligninin lifler üzerine çökmesi ile açıklanabilir. Ayrıca, 10 kg/cm<sup>2</sup> oksijen basıncında 15 dak. lık etkime süresinde elde edilen kâğıt hamurunun KAPPA numarası 5 kg/cm<sup>2</sup> oksijen basıncında ve 15 dak. lık etkime süresinde

elde edilenden daha yüksektir. Öyle ki, pişirme kazanına  $5 \text{ kg/cm}^2$  oksijen ilave edildiğinde KAPPA 53.70 olarak bulunduğu halde kazanına  $10 \text{ kg/cm}^2$  oksijen ilave edildiğinde bu değer 62.55 olarak belirlenmiştir.

Uygulanan t- testi sonucuna göre,  $5 \text{ kg/cm}^2$  ile  $10 \text{ kg/cm}^2$  oksijen ilavesi arasında yırtılma indisi bakımından fark %1 yanılma olasılığı için belirgin bulunmamıştır. Nitekim,  $\hat{t} = 1.91$  olarak hesaplandığı halde  $t_{\alpha}; (2n-2)$  %1 yanılma olasılığı için 5.993 dür. Buna göre, pişirme kazanına ilave edilen oksijen miktarını artırmanın yırtılma indisi üzerine bir etkisi yoktur.

Pişirme kazanına ilave edilen oksijen miktarları arasında kopma uzunluğu ortalamaları bakımından farkın araştırılması amacıyla uygulanan t- testine göre farkın %1 yanılma olasılığı için belirgin olmadığı görülmüştür. Nitekim,  $\hat{t} = 0.867$  bulunduğu halde  $t_{\alpha}; (2n-2)$  %1 yanılma olasılığı için 2.83 dür. Bu durum, pişirme kazanına  $130^{\circ}\text{C}$  de ilave edilen oksijen miktarını artırmanın kopma uzunluğu üzerine olumsuz etkisi olmadığını göstermektedir.

Patlama indisi ortalamalarına uygulanan t- testine göre, ilave edilen oksijen miktarları arasındaki fark %1 yanılma olasılığı için önemli bulunmamıştır. Öyle ki,  $\hat{t} = 0.847$  olarak hesaplandığı halde  $t_{\alpha}; (2n-2)$  %1 yanılma olasılığı için 2.83 dür. Buna göre, pişirme kazanına ilave edilen oksijen miktarını artırmanın patlama indisi üzerine önemli bir etkisi yoktur.

Uygulanan t- testi sonucuna göre, elenmiş verim ortalamaları bakımından pişirme kazanına  $5 \text{ kg/cm}^2$  oksijen ilave edilen pişirme ile  $10 \text{ kg/cm}^2$  oksijen ilave edilen pişirme arasındaki fark %1 yanılma olasılığı için önemli bulunmamıştır. Nitekim,  $\hat{t} = 2.976$  olarak hesaplandığı halde  $t_{\alpha}; (2n-2)$  %1 yanılma olasılığı için 5.993 dür. Bu durum,  $130^{\circ}\text{C}$  de pişirme kazanına ilave edilen oksijen miktarını artırmanın elenmiş verim üzerine önemli bir etkisi bulunmadığını gösterir.

#### 4.2.4.8. Duncan-testi Sonuçlarına Göre TRS Bileşiklerini Yükseltmek İçin Sülfat Pişirmesine Çeşitli Kademelerde Oksijen İlave Etmekteki Uygun Koşullar

Kayın yongaları kullanılarak sülfat pişirmesine pişirme başlangıcında ilave edilen oksijen miktarını, 5 kg/cm<sup>2</sup> oksijen ilave edilerek pişirme sıcaklığını; ayrıca, pişirme kazanının sıcaklığı 130°C ye kadar düşürüldükten sonra pişirme kazanına 5 kg/cm<sup>2</sup> ve 10 kg/cm<sup>2</sup>; yine, pişirme kazanının sıcaklığı 150°C ye kadar düşürüldükten sonra pişirme kazanına 5 kg/cm<sup>2</sup> oksijen ilave edilerek etkiye süresi üçlü veya dördü kademelerde değiştirilerek yapılan pişirmelerin sonuçlarına uygulanan Duncan-testlerinin toplu bir özeti tablo 12 de verilmiştir. Bu tabloda en yüksek değeri veren kademenin bir sonraki kademe ile arasında ortalamalar yönünden istatistiksel anlamda bir fark var ise yalnızca birinci kademenin altı çizilmiştir. Buna göre, 5 özellik yönünden en fazla sayıda en yüksek değeri veren kademe, en uygun yükseltgeme koşulu seçilmiştir. Altına ise onu takip eden en uygun ikinci kademe yazılmıştır.

TRS bileşiklerini oksijenle yükseltmek amacıyla pişirme başlangıcında pişirme kazanına oksijen ilave edilip pişirme sıcaklığı değiştirildiğinde en uygun pişirme sıcaklığı 170°C olarak bulunmuştur. Buna göre, pişirme başlangıcında oksijen ilave edilerek yapılan pişirmelerde pişirme sıcaklığı düşürülecek olursa elenmiş verim ve kopma uzunluğu azalmaktadır.

Tablo 12 de görüldüğü gibi, TRS bileşiklerini oksijenle yükseltmek amacıyla pişirme başlangıcında oksijen ilave edilerek gerçekleştirilen pişirmelerde, uygulanan oksijen miktarını artırmanın kâğıdın fiziksel ve optik özelliklerini olumsuz yönde etkilediği belirlenmiş olup oksijen ilave edilmeden gerçekleştirilen pişirmelerden elde edilen elenmiş verim, kopma uzunluğu, patlama indisi ve parlaklık değerleri oksijen ilave edilerek gerçekleştirilen pişirmelerden elde edilen değerlerden daha yüksek bulunmuştur.

Sülfat pişirmesi normal pişirme sıcaklığında tamamlandıktan sonra pişirme kazanının sıcaklığı 150°C ve 130°C ye kadar düşürülerek belli miktarda oksijen pişirme kazanına ilave edilip TRS

Tablo 12: Test sonuçlarına göre sülfat pişirmesine TRS bileşiklerini yükseltmek amacıyla çeşitli kademelerde oksijen ilave edilerek gerçekleştirilen pişirmeler için uygun koşullar

KOŞULLAR	ELENNİŞ ZEMİN		KOPMA UZUNLUĞU		PATALAMA İNDİSİ		YIRTILMA İNDİSİ		PAHALLIK		UYGUN KOŞULLAR
	170°C	150°C	170°C	150°C	170°C	150°C	170°C	150°C	170°C	150°C	
Pişirme sıcaklığı (Pişirme başlangıcında 5 kg/cm <sup>2</sup> oksijen ilave edilmiş)	41.24	32.14	5.32	5.27	2.83	2.66	4.71	4.37	19.24	10.50	170°C
	170°C	150°C	170°C	150°C	170°C	150°C	170°C	150°C	130°C	150°C	150°C
	0 kg/cm <sup>2</sup>	10 kg/cm <sup>2</sup>	0 kg/cm <sup>2</sup>	5 kg/cm <sup>2</sup>	0 kg/cm <sup>2</sup>	5 kg/cm <sup>2</sup>	0 kg/cm <sup>2</sup>	10 kg/cm <sup>2</sup>	0 kg/cm <sup>2</sup>	5 kg/cm <sup>2</sup>	10 kg/cm <sup>2</sup>
Pişirme başlangıcında verilen oksijen miktarı kg/cm <sup>2</sup>	42.62	32.64	5.90	5.37	3.26	2.62	4.53	4.49	16.10	10.50	0 kg/cm <sup>2</sup>
	10 kg/cm <sup>2</sup>	5 kg/cm <sup>2</sup>	5 kg/cm <sup>2</sup>	10 kg/cm <sup>2</sup>	10 kg/cm <sup>2</sup>	5 kg/cm <sup>2</sup>	10 kg/cm <sup>2</sup>	5 kg/cm <sup>2</sup>	5 kg/cm <sup>2</sup>	10 kg/cm <sup>2</sup>	10 kg/cm <sup>2</sup>
	0 dak.	15 dak.	0 dak.	15 dak.	0 dak.	15 dak.	0 dak.	15 dak.	0 dak.	15 dak.	0 dak.
Etkime süresi dak. (130°C de 5 kg/cm <sup>2</sup> oksijen ilave edilip)	44.60	44.36	4.80	4.69	2.63	2.48	5.23	4.02	13.40	12.16	0 dak.
	30 dak.	45 dak.	30 dak.	45 dak.	30 dak.	45 dak.	30 dak.	45 dak.	30 dak.	45 dak.	15 dak.
	0 dak.	15 dak.	0 dak.	15 dak.	0 dak.	15 dak.	0 dak.	15 dak.	0 dak.	15 dak.	0 dak.
Etkime süresi dak. (130°C de 10 kg/cm <sup>2</sup> oksijen ilave edilip)	44.60	44.08	4.80	4.76	2.63	2.53	5.23	4.24	18.50	13.40	0 dak.
	30 dak.	45 dak.	30 dak.	45 dak.	30 dak.	45 dak.	30 dak.	45 dak.	30 dak.	45 dak.	15 dak.
	0 dak.	15 dak.	0 dak.	15 dak.	0 dak.	15 dak.	0 dak.	15 dak.	0 dak.	15 dak.	0 dak.
Etkime süresi dak. (150°C de 5 kg/cm <sup>2</sup> oksijen ilave edilip)	43.97	43.50	4.31	4.24	2.44	2.13	4.17	4.09	11.00	10.90	0 dak.
	15 dak.	30 dak.	15 dak.	30 dak.	15 dak.	30 dak.	15 dak.	30 dak.	15 dak.	30 dak.	15 dak.
	0 dak.	15 dak.	0 dak.	15 dak.	0 dak.	15 dak.	0 dak.	15 dak.	0 dak.	15 dak.	0 dak.
Etkime süresi dak. (150°C de 10 kg/cm <sup>2</sup> oksijen ilave edilip)	45.00	44.71	4.76	4.69	2.63	2.61	5.23	3.52	13.40	11.84	0 dak.
	30 dak.	45 dak.	30 dak.	45 dak.	30 dak.	45 dak.	30 dak.	45 dak.	30 dak.	45 dak.	15 dak.
	0 dak.	15 dak.	0 dak.	15 dak.	0 dak.	15 dak.	0 dak.	15 dak.	0 dak.	15 dak.	0 dak.
Etkime süresi dak. (150°C de 5 kg/cm <sup>2</sup> oksijen ilave edilip)	44.60	44.59	4.62	4.55	2.29	2.28	3.30	3.28	10.66	10.26	0 dak.
	15 dak.	30 dak.	15 dak.	30 dak.	15 dak.	30 dak.	15 dak.	30 dak.	15 dak.	30 dak.	15 dak.
	0 dak.	15 dak.	0 dak.	15 dak.	0 dak.	15 dak.	0 dak.	15 dak.	0 dak.	15 dak.	0 dak.
Etkime süresi dak. (150°C de 10 kg/cm <sup>2</sup> oksijen ilave edilip)	44.38	43.59	4.95	4.69	2.61	2.48	4.02	3.52	12.16	11.84	130°C
	130°C	150°C	130°C	150°C	130°C	150°C	130°C	150°C	130°C	150°C	130°C
	0 dak.	15 dak.	0 dak.	15 dak.	0 dak.	15 dak.	0 dak.	15 dak.	0 dak.	15 dak.	0 dak.
Uygulanan oksijen baş- sıncı (Pişirme sonun- da TRS bileşiklerini yükseltmek için	44.38	43.50	4.95	4.80	2.53	2.48	4.24	4.02	12.16	11.00	5 kg/cm <sup>2</sup>
	5 kg/cm <sup>2</sup>	10 kg/cm <sup>2</sup>	5 kg/cm <sup>2</sup>	10 kg/cm <sup>2</sup>	5 kg/cm <sup>2</sup>	10 kg/cm <sup>2</sup>	5 kg/cm <sup>2</sup>	10 kg/cm <sup>2</sup>	5 kg/cm <sup>2</sup>	10 kg/cm <sup>2</sup>	10 kg/cm <sup>2</sup>
	0 dak.	15 dak.	0 dak.	15 dak.	0 dak.	15 dak.	0 dak.	15 dak.	0 dak.	15 dak.	0 dak.

bileşiklerinin yükseltgenmesi amaçlandığında en uygun etkiye süresi 0 dak. olarak belirlenmiştir. Yani, TRS bileşiklerini içeren gazlar kapalı bir ortama alınarak bu yeni ortamda belli koşullar altında yükseltgenme reaksiyonunun gerçekleştirilmesinin daha uygun olacağı anlaşılmıştır. İkinci en uygun etkiye süresi ise 15 dak. olarak belirlenmiştir. TRS bileşiklerini yükseltgemek için oksijenle TRS bileşiklerinin etkiye süresi artırıldığında kâğıt hamurunun fiziksel ve optik özelliklerinde düşmeler gözlenmektedir. Çünkü, artan etkiye süresine bağlı olarak bir taraftan lifler degradasyona uğrayabileceği gibi diğer taraftan oluşan organik asitler nedeniyle pH düşmekte ve çözünen lignin tekrar lifler üzerine çökelmektedir.

Yapılan testler sonucunda, pişirme tamamlandıktan sonra TRS bileşiklerini yükseltgemek için oksijenin ilave edileceği etkiye sıcaklığı  $130^{\circ}\text{C}$ , bu sıcaklıkta pişirme kazanına ilave edilecek oksijen miktarı  $5 \text{ kg/cm}^2$  ve  $10 \text{ kg/cm}^2$  olarak ortaya konulmuştur. Ancak,  $5 \text{ kg/cm}^2$  oksijen basıncının uygulanması teknik ve ekonomik yönden daha uygun olacaktır.

Yapılan değerlendirmelere göre, TRS bileşiklerini yükseltgemek için pişirme başlangıcında pişirme kazanına oksijen ilave edilerek değişik sıcaklıklarda pişirmeyi gerçekleştirmek kokunun giderilmesi için yeterli olmasına rağmen elde edilen kâğıt hamurlarının verim durumları ve bu hamurlardan yapılan kâğıtların fiziksel ve optik özellikleri dikkate alındığında bunun uygulanabilir olmadığı anlaşılmıştır. Buna karşın, TRS bileşiklerinin yükseltgenmesi için pişirme  $170^{\circ}\text{C}$  de tamamlandıktan sonra pişirme kazanı açılmadan kazanda bulunan TRS bileşiklerini içeren gaz bir başka tanka alınarak belli sıcaklıkta, belli süre ile oksijenin etki etmesi sağlandığında TRS bileşiklerinin yükseltgenmesi tamamlanmış olacaktır. Bu şekilde yapılacak bir yükseltgemedeki gazların toplandığı tankın sıcaklığı  $150^{\circ}\text{C}$  veya  $130^{\circ}\text{C}$ , oksijen basıncı ise  $5 \text{ kg/cm}^2$  veya  $10 \text{ kg/cm}^2$  olarak uygulanabilir. Yükseltgenme reaksiyonu gerçekleştirilirken gazların toplandığı tankın pH'ının alkalen olmasına dikkat edilmelidir. Çünkü, metil merkaptan ve dimetil sülfür oluşumu pH'a, sıcaklığa, sülfiditeye ve metoksil gruplarının miktarına bağlıdır (Casey 1980, Eroğlu 1985). Ayrıca,



Bentvelzen ve arkadaşları, metil merkaptanın dimetil disülfüre yükseltgenmesinde ortam pH ını 12 olarak önermektedir (Bentvelzen et al. 1976). Pişirmeden sonra TRS bileşiklerini içeren gazların toplandığı tankta yükseltgenmeye uğratılacak gazların miktarına bağlı olarak yükseltgenme değişkenlerine karar verirken etkiye süresi, etkiye sıcaklığı, ortamın pH ı, uygulanacak oksijen miktarı tekrardan incelenerek etkileri ortaya konulmalıdır. TRS bileşiklerinin yükseltgenmesi için bu yolun izlenmesi, oksijenin kâğıt hamuru üzerinde yapabileceği olumsuz etkilerin önlenmesini sağlamış olacaktır.

Eğer, pişirme kazanının sıcaklığı belli dereceye kadar düşürülerek TRS bileşiklerini yükseltgemek için pişirme kazanına oksijen ilavesi düşünülüyorsa bu durumda, yükseltgenme değişkenleri, etkiye süresi 15 dak., etkiye sıcaklığı 130°C, oksijen basıncı 5 kg/cm<sup>2</sup> veya 10 kg/cm<sup>2</sup> olarak uygulanabilir.

#### 4.3. SARIÇAM (P. silvestris L.) YONGALARI KULLANILARAK SÜLFAT YÖNTEMİYLE KÂĞIT HAMURU ELDE EDİLMESİNE AİT BULGULAR

##### 4.3.1. Sülfat Yöntemine Çeşitli Kademelerde Oksijen İlave Edilerek TRS Bileşiklerini Yükseltgemek Amacıyla Gerçekleştirilecek Pişirmelere Temel Oluşturacak Pişirme Koşullarının Belirlenmesi

TRS bileşiklerini yükseltgemek amacıyla sülfat pişirmesine çeşitli kademelerde oksijen ilave edilerek gerçekleştirilecek denemelere temel oluşturacak pişirme koşullarını belirlemek amacıyla aktif alkali miktarı %12, %14, %16; pişirme sıcaklığı 130°C, 150°C, 170°C; sülfidite %15, %20, %25 ve pişirme süresi 60 dak., 90 dak., 120 dak. olarak değiştirilip 9 adet pişirme gerçekleştirilmiştir. Bu pişirmelerde çözelti/yonga oranı 4/1 ve pişirme sıcaklığına çıkış süresi 60 dak. olarak sabit alınmıştır. Pişirmelerden elde edilen kâğıt hamurlarının elenmiş verim ve bu hamurlardan yapılan kâğıtların kopma uzunluğu, patlama indisi, yırtılma indisi ve parlaklık değerlerine uygulanan varyans analizi ve Duncan-testi sonucunda Sarıçam'dan sülfat yöntemiyle kâğıt hamuru üretimi için uygun pişirme koşulları aşağıdaki gibi belirlenmiştir.

Sülfidite :%15, %20

Aktif alkali miktarı :%14

Piştirme süresi :60 dak.

Piştirme sıcaklığı : 150°C

Çözelti/yonga oranı :4/1

Yapılan testler sonucunda uygun piştirme sıcaklığı 150°C olarak belirlenmiş olmasına rağmen uygulamada sülfat yöntemiyle yapılan pişirmeler için piştirme sıcaklığı genellikle 170°C olarak tercih edilmektedir. Bu nedenle, TRS bileşiklerinin yükseltgenmesi amacıyla yapılacak pişirmeler için piştirme sıcaklığı 170°C olarak seçilmiştir. Öyle ki, TRS bileşiklerini yükseltgemek için yapılacak pişirmelerde piştirme tamamlandıktan sonra piştirme kazanının sıcaklığı belli derecelere kadar düşürülüp kazana belli miktarda oksijen ilave edilerek ve belli süre etki ettirilerek pişirmeler gerçekleştirileceğinden piştirme sıcaklığının yüksek tutulması amaçlanmıştır.

#### 4.3.2. Sülfat Yöntemiyle Yapılan Pişirmelere Çeşitli Kademelerde Oksijen İlave Edilerek Gerçekleştirilen Denemeler Sonucu Elde Edilen Kâğıt Hamurlarının Verim Durumu ve Kimyasal Özellikleri

TRS bileşiklerinin yükseltgenmesi amacıyla pişirmenin değişik aşamalarında oksijen ilave etmenin elde edilen kâğıt hamurları üzerine olan etkilerini gözlemek amacıyla 16 adet piştirme gerçekleştirilmiştir. Bu pişirmelerden elde edilen kâğıt hamurlarının verim miktarları, beyaz ve siyah çözelti pH değerleri, alkali tüketimi ve KAPPA numaraları ile TRS bileşiklerinin neden olduğu kötü kokunun laboratuvarında insan tarafından algılanma durumları tablo 13 de verilmiştir.

Tablo 13 de görüldüğü gibi, piştirme süresi 60 dak., sülfidite %15, aktif alkali miktarı %14 ve piştirme sıcaklığı 130°C, 150°C ve 170°C olarak sabit alanıp TRS bileşiklerini yükseltgemek amacıyla piştirme başlangıcında piştirme kazanına ilave edilen oksijen miktarı 0 kg/cm<sup>2</sup> ve 5 kg/cm<sup>2</sup> olarak değiştirilip 6 adet piştirme gerçekleştirilmiştir(1, 2, 3, 4, 6 ve 7 No'lu pişirmeler).

Tablo 13: Sarıçam yongaları kullanılarak sülfat yöntemiyle yüksekliklerini artırarak TBS bileşiklerini yükseletmek amacıyla gerçekleştirilen denemelerden elde edilen kağıt hamurlarının verim durumu ve kimyasal özellikleri

Deney No	Kullanılan kimyasal maddelerin oranları % Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> % Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> % Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> %	2. Dönemdeki %	Aktif alkali miktarı % Na <sub>2</sub> O	Pisirme sıcaklığı °C	Pisirme Süresi dak.	En yüksek basınç kg/cm <sup>2</sup>	130°C a kadar soğutma süresi dak.	150°C a kadar soğutma süresi dak.	Soptuma dak.	Uygulanmış O <sub>2</sub> basıncı kg/cm <sup>2</sup>	Bekleme süresi dak.	Bekleme sonundaki basıncı kg/cm <sup>2</sup>	Elemanlı verim %	Defibre edilen hamur verimi %	Elek Artışı %	Toplam verim %	Beyaz çözümlü pH	Elvat. Çöz. pH	Alkali Tüketimi %	KAPPA No.	Lapınin %	Koku varlığı
1	15,35 2,65	15	14	170	60	15	-	-	-	-	-	-	43,68	-	1,82	45,30	13,65	10,75	66,73	55,05	7,16	Koku var
2	15,35 2,65	15	14	150	60	9	-	-	-	-	-	-	42,70	-	3,46	46,16	13,65	12,16	72,22	59,96	7,79	Koku var
3	15,35 2,65	15	14	130	60	4	-	-	-	-	-	-	-	57,14	1,46	58,60	13,65	13,48	67,19	67,32	8,83	Az koku var
4	15,35 2,65	15	14	130	60	7	-	-	-	5	-	-	-	54,38	4,20	58,58	13,65	10,10	66,85	120	15,66	Hemen hemen koku yok
5	15,35 2,65	15	14	130	60	12	-	-	-	10	-	-	-	53,21	4,46	57,67	13,65	9,82	67,81	128	16,69	Hemen hemen koku yok
6	15,35 2,65	15	14	170	60	18	-	-	-	5	-	-	-	53,18	2,90	56,08	13,65	9,92	67,81	133	17,30	Hemen hemen koku yok
7	15,35 2,65	15	14	150	60	9	-	-	-	5	-	-	-	54,31	1,84	56,15	13,65	9,15	67,18	123	16,00	Hemen hemen koku yok
8	15,35 2,65	15	14	170	60	15	60	-	5	10	45	12	42,16	-	1,82	43,98	13,65	9,92	67,81	101	13,23	Çok az koku var
9	15,35 2,65	15	14	170	60	15	60	-	5	10	15	12	42,81	-	1,58	44,39	13,65	10,22	67,04	71,53	9,30	Çok az koku var
10	15,35 2,65	15	14	170	60	15	60	-	5	10	30	11	42,59	-	1,76	44,35	13,65	10,03	68,89	86,15	11,20	Çok az koku var
11	15,35 2,65	15	14	170	60	16	60	-	5	5	45	6	42,07	-	1,12	43,19	13,65	9,93	67,81	75,82	9,86	Çok az koku var
12	15,35 2,65	15	14	170	60	15	60	-	5	5	15	8	42,03	-	1,82	43,85	13,65	10,36	64,26	62,09	8,07	Çok az koku var
13	15,35 2,65	15	14	170	60	16	60	-	5	5	30	6	41,73	-	1,96	43,69	13,65	10,16	65,19	74,59	9,70	Çok az koku var
14	15,35 2,65	15	14	170	60	15	-	30	7	5	45	8	42,54	-	1,54	44,08	13,65	10,37	64,26	78,13	10,16	Az koku var
15	15,35 2,65	15	14	170	60	15	-	30	7	5	15	9	42,05	-	1,73	43,78	13,65	10,28	64,26	74,61	9,70	Az koku var
16	15,35 2,65	15	14	170	60	15	-	30	7	5	30	8	42,07	-	1,84	44,91	13,65	10,19	65,19	77,84	10,12	Az koku var

Not: Çözelti/yccga 4/1 ve pisirme sıcaklığına çıkış süresi 60 dak. olarak sabit alınmıştır.

Ayrıca, sülfidite %15, aktif alkali miktarı %14, pişirme süresi 60 dak., pişirme sıcaklığı 130°C ve pişirme başlangıcında pişirme kazanına ilave edilen oksijen miktarı 10 kg/cm<sup>2</sup> alınarak da pişirme gerçekleştirilmiştir(5 No'lu pişirme).

TRS bileşiklerini yükseltmek amacıyla yapılacak pişirmelere esas oluşturacak pişirme koşullarından sülfidite %15, aktif alkali miktarı %14, pişirme süresi 60 dak., çözelti/yonga oranı 4/1 olarak sabit tutulup pişirme sıcaklığı 130°C, 150°C ve 170°C olarak gerçekleştirilen pişirmelerin elenmiş verim değerleri pişirme sıcaklığı arttıkça artmakta fakat KAPPA numaraları azalmaktadır. Öyle ki, pişirme sıcaklığı 130°C olarak alınıp gerçekleştirilen pişirmeden elde edilen hamur defibratörden geçirilerek liflendirilmiştir. Ayrıca, aynı pişirme koşullarında ve pişirme başlangıcında oksijen ilave edilerek gerçekleştirilen pişirmelerin verim durumları incelendiğinde hamurların defibratörden geçirilerek liflendirildiği anlaşılmaktadır. Nitekim, elde edilen bu hamurların pişirme sıcaklığına bağlı olarak elenmiş verim değerlerinde önemli bir değişiklik gözlenmezken KAPPA numaraları pişirme sıcaklığı arttıkça artmaktadır. Çünkü, oksijen mevcudiyetinde ve yüksek sıcaklıklarda lignin çökmesi daha fazla olmaktadır.

Genel olarak, pişirme başlangıcında pişirme kazanına oksijen ilavesinin elenmiş verimi düşürdüğünü ve KAPPA numarasını artırdığını söylemek mümkündür. Bu durum, oksijen ilavesinin organik asit oluşumunu hızlandırması sonucu pH'ın düşmesiyle ve çözeltinin yongaya nüfuzunu veya alkalinin ligninle olan reaksiyon mekanizmasını engellemesiyle açıklanabilir. Bilindiği gibi, alkali pişirmelerde kullanılan alkalinin büyük bir kısmı pentozanları çözmek ve oluşan organik asitleri nötrale etmek için kullanılmaktadır. Pişirme çözeltisindeki alkalinin çok az bir miktarı lignini çözmek için gerekli olup çözünen ligninin çözeltide tutulabilmesi için çözeltide belli oranda bir alkali fazlalığı gereklidir(Casey 1966, Clayton 1969).

Pişirme başlangıcında pişirme kazanına oksijen ilave edilerek gerçekleştirilen pişirmeler, oksijen ilave edilmeden gerçekleştirilen pişirmelere göre daha az koku salıverirler. Bu durum, oksijen ilavesiyle gerçekleştirilen pişirmelerde yongalar çok az

piştiği için açığa çıkan metoksil grubunun de az olması nedeniyle TRS bileşiklerinin oluşumunu sağlayan reaksiyon mekanizmasının yavaşlamasından ileri gelebilir. Ayrıca, açığa çıkan metoksil grubunun oluşturduğu metil merkaptan da oksijen etkisiyle dimetil di-sülfüre yükseltgenmiş olabilir.

Sülfidite %15, aktif alkali miktarı %14, pişirme süresi 60 dak., pişirme sıcaklığı 170°C ve çözelti/yonga oranı 4/1 alınıp gerçekleştirilen pişirme, pişirme kazanının sıcaklığı 150°C ve 130°C ye kadar düşürülüp pişirme kazanına 5 kg/cm<sup>2</sup> ve 10 kg/cm<sup>2</sup> oksijen ilave edilerek belli süre ile TRS bileşiklerine etki etmesi sağlanmıştır. Bu şekilde, pişirme kazanında oluşan TRS bileşiklerinin çevreye bırakılmadan önce yükseltgenmesi amaçlanmış olup bu amaçla 9 adet pişirme gerçekleştirilmiştir(8, 9, 10,..., 16 No'lu pişirmeler).

Tablo 13 de görüldüğü gibi, pişirme tamamlandıktan sonra pişirme kazanının sıcaklığı 130°C veya 150°C ye kadar düşürülerek pişirme kazanına oksijen ilave etmenin elenmiş verimi olumsuz yönde etkilediği ortaya konmuştur. Öyle ki, elenmiş verim, oksijen ilave etmeden gerçekleştirilen pişirmede %43.68 iken 150°C de oksijen ilave edilerek gerçekleştirilen pişirmede ise ilave edilen oksijen miktarına bağlı olarak ortalama %41.94- %42.52 arasında değişmektedir. Ayrıca, pişirme kazanının sıcaklığı 150°C ve 130°C ye kadar düşürülerek oksijen ilavesiyle gerçekleştirilen pişirmelerden elde edilen kâğıt hamurlarının KAPPA numaraları oksijen ilave edilmeden gerçekleştirilenlerden daha yüksektir. Bu durum, oksijen ilavesiyle organik asit oluşumunun hızlanması ve oluşan bu asitleri nötralize etmek için pişirme çözeltisindeki al-kalinin tüketilmesiyle açıklanabilir. Tablo 13 de görüldüğü gibi, oksijen ilavesiyle gerçekleştirilen pişirmelerin pH ı düşmekte; dolayısıyla, çözünen lignini çözeltide tutacak alkali fazlalığı pişirme ortamında bulunmadığı için çözünen lignin tekrar lifler üzerine çökelmektedir. Bu nedenle, oksijen ilave edilerek gerçekleştirilen pişirmelerin KAPPA numaraları yüksek olmaktadır.

Pişirme tamamlandıktan sonra, pişirme kazanının sıcaklığı 130°C ve 150°C ye kadar düşürülerek pişirme kazanına oksijen ilave edildiğinde ve oksijenle TRS bileşiklerinin yükseltgenmesini

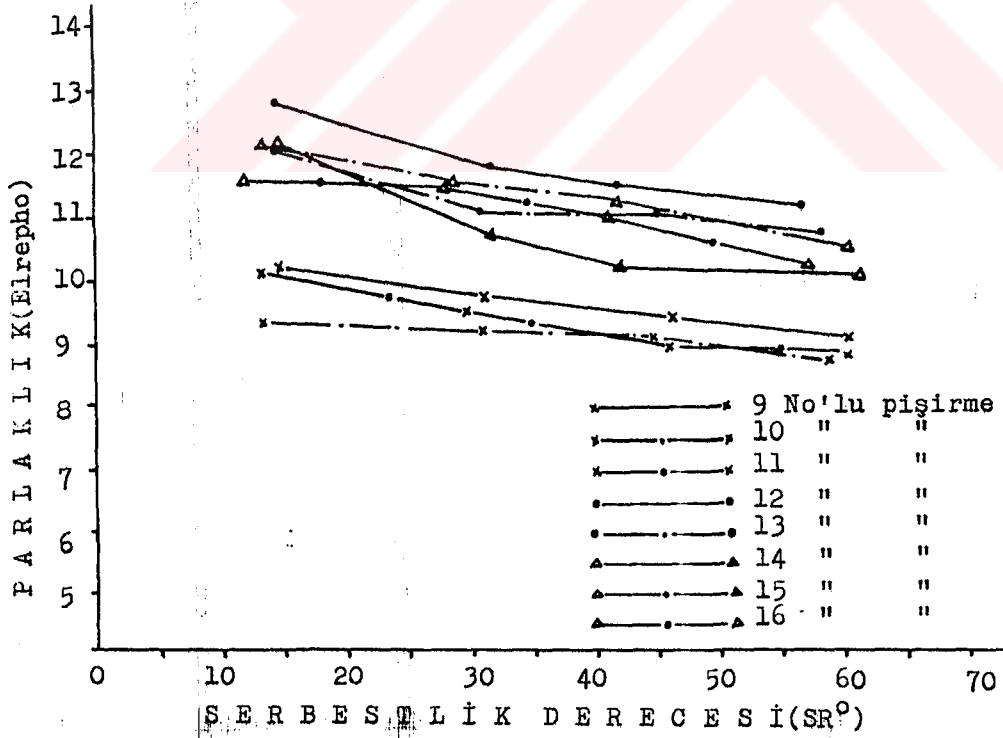
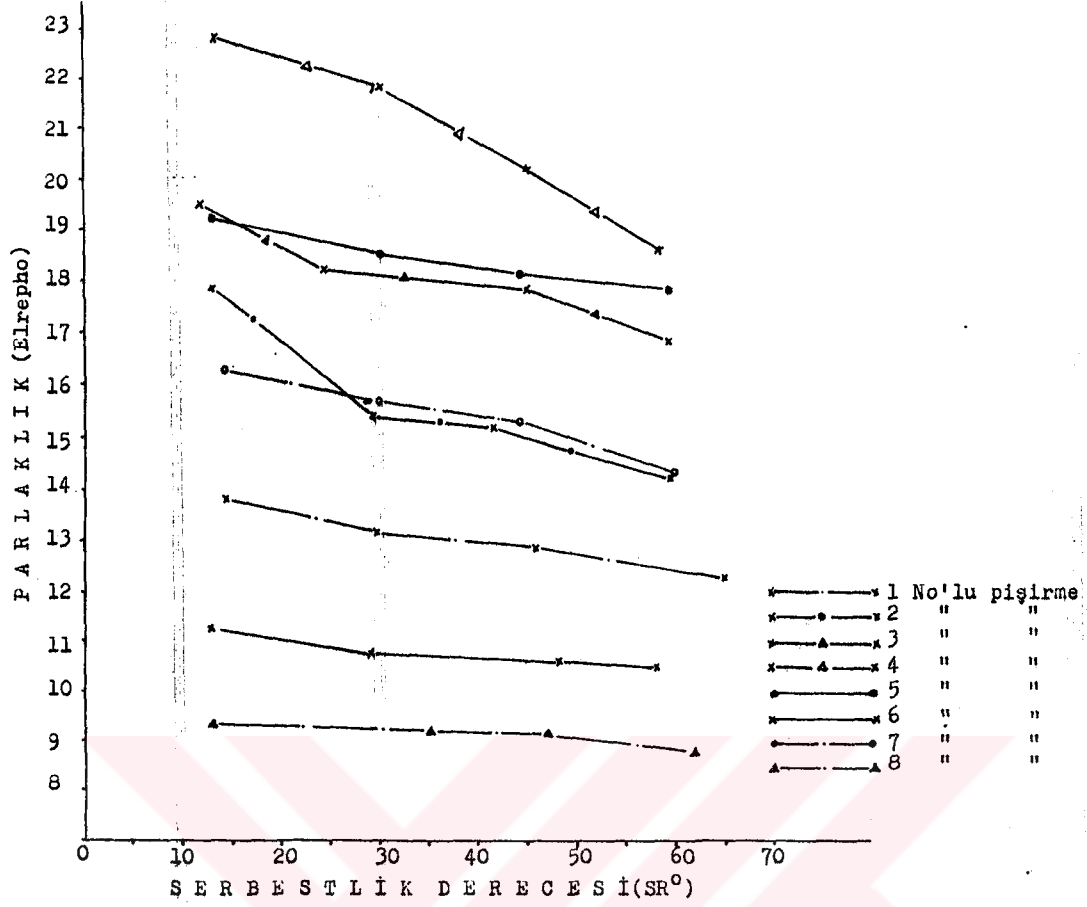
sağlamak amacıyla pişirme kazanı belli süre bu sıcaklıkta bekletildiğinde pişirme kazanındaki basıncın düştüğü gözlenmiştir. Bu durum, pişirme kazanına ilave edilen oksijenin tüketildiğinin yani ortamda reaksiyona girdiğinin kanıtı olabilir. Bu çeşit pişirmelerde koku varlığı incelendiğinde, kokunun azaldığı söylenebilir. Tablo 13 ün en sağındaki koku varlığı çalışmanın yürütüldüğü laboratuvarında insan burnu tarafından algılanan koku durumunu ifade etmektedir. Eğer, belirtilen koku durumları yüksek kapasiteli fabrikalar için ifade edilmek istenirse durumun yeniden incelenerek kapasiteyle olan ilişkisinin ortaya konulması yerinde olacaktır.

#### 4.3.3. Sülfat Yöntemiyle Yapılan Pişirmelere Çeşitli Kademelerde Oksijen İlave Edilerek Gerçekleştirilen Denemeler Sonucu Elde Edilen Kâğıtların Fiziksel ve Optik Özellikleri

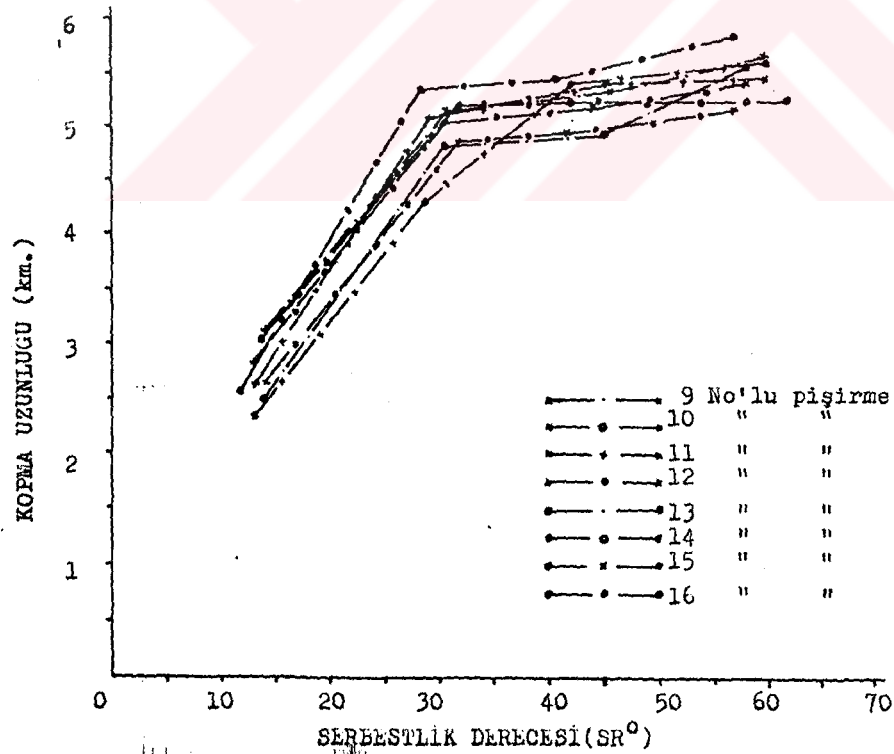
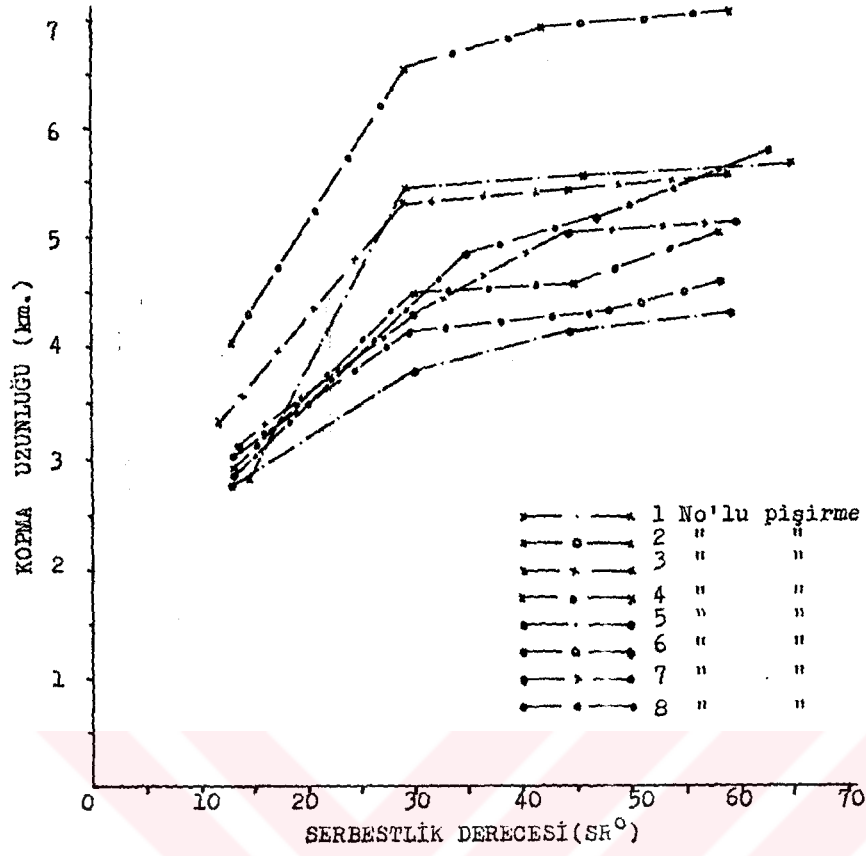
TRS bileşiklerini yükseltgemek için sülfat yöntemiyle yapılan pişirmelere çeşitli kademelerde oksijen ilave edilerek gerçekleştirilen denemelerden elde edilen kâğıt hamurlarının kopma uzunluğu, patlama indisi, yırtılma indisi ve parlaklık ortalamalarının  $45 \pm 2 \text{ SR}^{\circ}$  deki değerleri tablo 14 de verilmiştir.

Ayrıca, TRS bileşiklerini yükseltgemek amacıyla değişik koşullarda gerçekleştirilen 16 adet pişirmeye ait pişirme koşulları ve elde edilen kâğıt hamurlarının çeşitli dövme kademelerine göre belirlenen fiziksel ve optik özellikleri her pişirme için ayrı ayrı tablo halinde ek tablolar bölümünde verilmiştir (Ek tablolar B1, B2, B3, ....., B16). Buna ilaveten, gerçekleştirilen 16 adet pişirmeye ait kopma uzunluğu, patlama indisi, yırtılma indisi ve parlaklık değerlerinin dövme kademelerine göre değişimleri grafik 5, 6, 7, 8 de ve bu kâğıt özelliklerinin  $45 \text{ SR}^{\circ}$  deki değerleri 5, 6, 7 ve 8 No'lu histogramlarda verilmiştir.

Genel olarak, oksijen ilave edilmeden sarıçam yongaları kullanılarak yapılan normal sülfat pişirmesi sonucu elde edilen kâğıtların tüm fiziksel özelliklerinin oksijen ilave edilerek gerçekleştirilen pişirmelere göre daha yüksek olduğunu söylemek mümkündür. Diğer taraftan, oksijen ilave edilerek yapılan pişirmelerden elde edilen kâğıt hamurlarının parlaklıkları düşük, buna

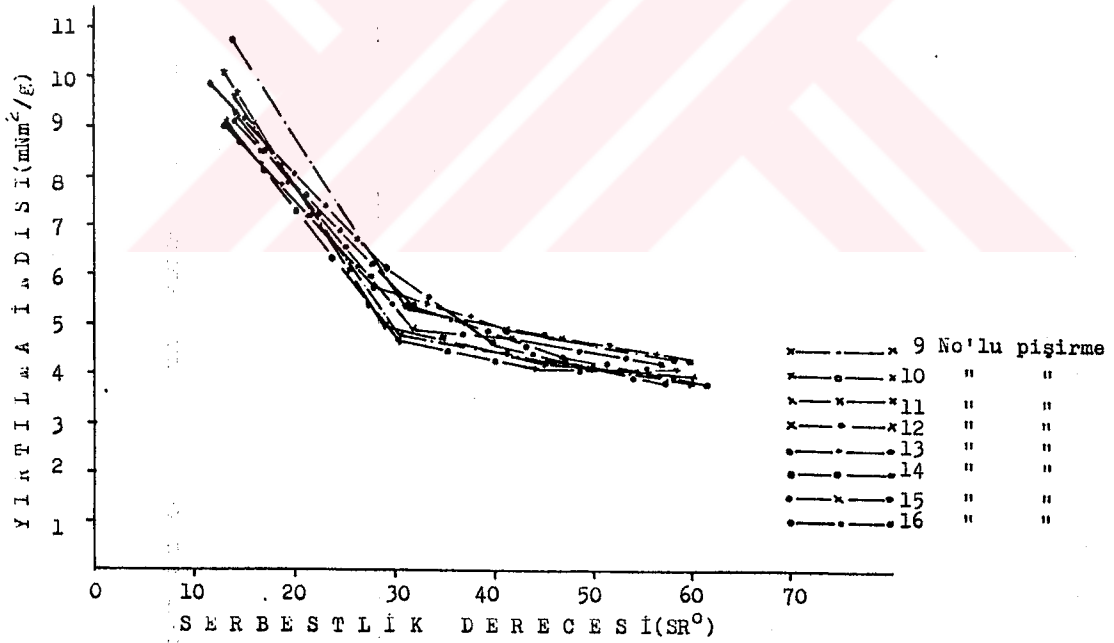
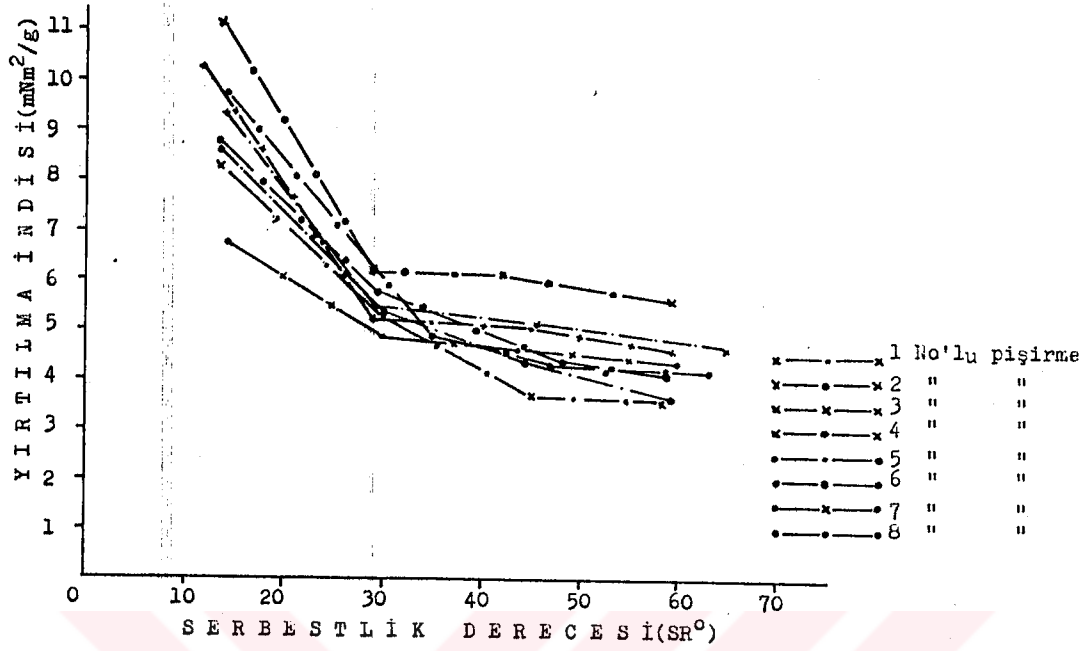


Grafik 5: Sarıçam yongalarıyla yapılan sülfat pişirmesine çeşitli kademelerde oksijen ilave edildiğinde elde edilen kâğıtların parlaklığının dövme kademelerine göre değişimi



Grafik 6: Sarıçam yongalarıyla yapılan sülfat pişirmesine çeşitli kademelerde oksijen ilave edildiğinde elde edilen kâğıtların kopma uzunluğunun dövme kademelerine göre değişimi



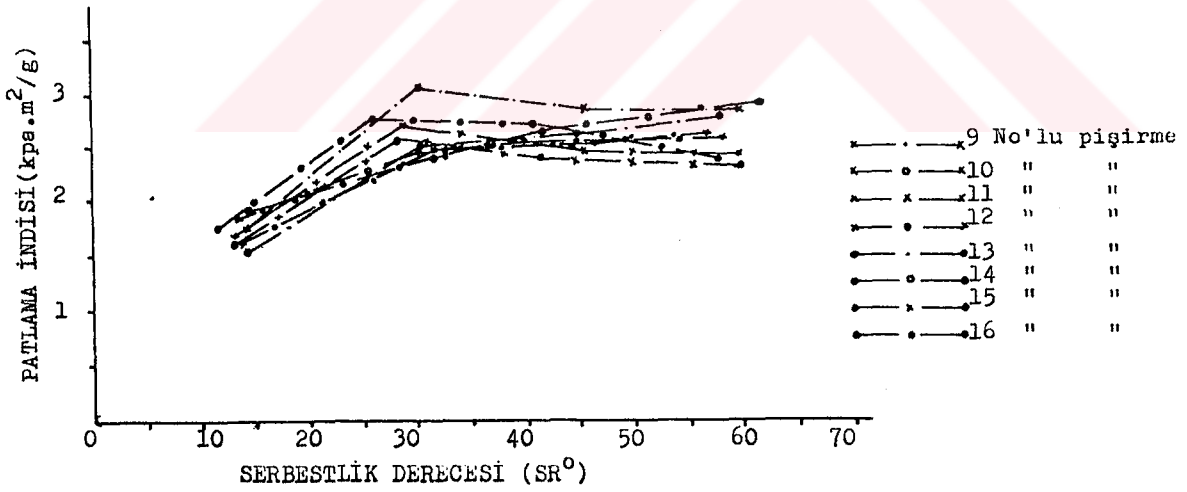
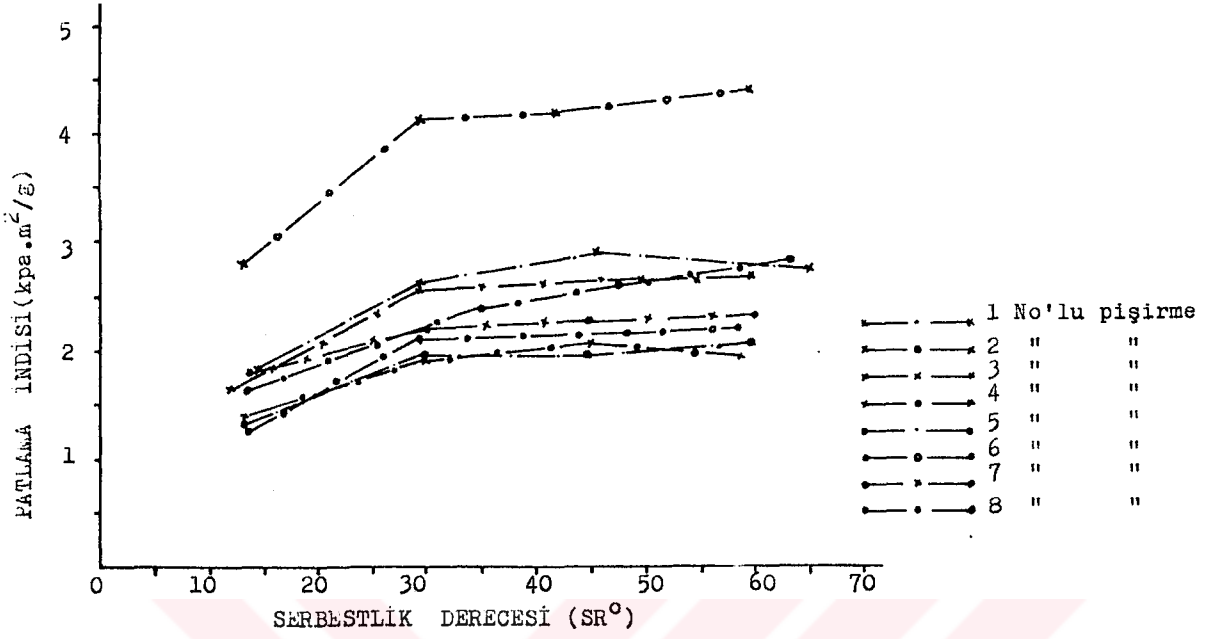


Grafik 7: Sarıçam yongalarıyla yapılan sülfat pişirmesine çeşitli kademelerde oksijen ilave edildiğinde elde edilen kâğıtların yırtılma indisinin dövme kademelerine göre değişimi

ab. 14 Sarıçam yoncaları kullanılarak sülfat yönteminde çeşitli kademelerde O<sub>2</sub> verilerek elde edilen kağıt hamurlarından yapılan kağıtların 45 + 2 SR<sup>0</sup> deki fiziksel ve optik özellikleri

Öz	Kullanılan Kity. Mad. NaOH % Na <sub>2</sub> S %	Aktif alkali miktarı % Na <sub>2</sub> O	Çözünme hızı g/l	Pişirme süresi dak.	En yüksek basınç kg/cm <sup>2</sup>	130°C a kadar soğutma dak.	150°C a kadar soğutma dak.	Sofutma sonundaki basınç kg/cm <sup>2</sup>	Uygulan O <sub>2</sub> bas. kg/cm <sup>2</sup>	Bekleme süresi dak.	Bekleme son. basınç kg/cm <sup>2</sup>	Öz KAPPA	Kopma uzunluğu km.	Patlama indisi kpa. m <sup>2</sup> /g	Yırtılma indisi mN m <sup>2</sup> /g	Parlaklık elrepho %
1	15,35 2,65	14	170	60	15	-	-	-	-	-	-	55.0	5.54	2.90	5.02	12.92
2	15,35 2,65	14	150	60	9	-	-	-	-	-	-	59.9	6.98	4.19	6.19	15.20
3	15,35 2,65	14	130	60	4	-	-	-	-	-	-	67.9	5.42	2.65	5.37	17.90
4	15,35 2,65	14	130	60	7	-	-	-	5	-	-	120	4.56	2.01	3.80	20.10
5	15,35 2,65	14	130	60	12	-	-	-	10	-	-	128	4.19	1.98	4.39	18.10
6	15,35 2,65	14	170	60	18	-	-	-	5	-	-	133	4.33	2.14	4.47	10.64
7	15,35 2,65	14	150	60	9	-	-	-	5	-	-	123	5.02	2.26	4.65	15.22
8	15,35 2,65	14	170	60	15	60	-	5	10	45	12	101	5.24	2.48	4.32	9.40
9	15,35 2,65	14	170	60	15	60	-	5	10	15	12	71.5	5.29	2.88	4.37	9.50
10	15,35 2,65	14	170	60	15	60	-	5	10	30	11	86.1	5.21	2.50	4.18	9.20
11	15,35 2,65	14	170	60	16	60	-	5	5	45	6	75.8	4.80	2.51	4.10	9.00
12	15,35 2,65	14	170	60	15	60	-	5	5	15	8	62.0	4.97	2.57	4.87	11.90
13	15,35 2,65	14	170	60	16	60	-	5	5	30	6	74.5	4.91	2.57	4.81	11.18
14	15,35 2,65	14	170	60	15	-	30	7	5	45	8	78.1	5.22	2.59	4.83	10.40
15	15,35 2,65	14	170	60	15	-	30	7	5	15	9	74.6	5.40	2.60	4.96	11.60
16	15,35 2,65	14	170	60	15	-	30	7	5	30	8	77.8	5.37	2.60	4.90	11.30

Not: Tüm denemelerde çözelti/yonca 4/1 ve pişirme sıcaklığına çıkış süresi 60 dak. olarak sabit alınmıştır.



Grafik 8: Sarıçam yongalarıyla yapılan sülfat pişirmesine çeşitli kademelerde oksijen ilave edildiğinde elde edilen kâğıtların patlama indisinin dövme kademelerine göre değişimi

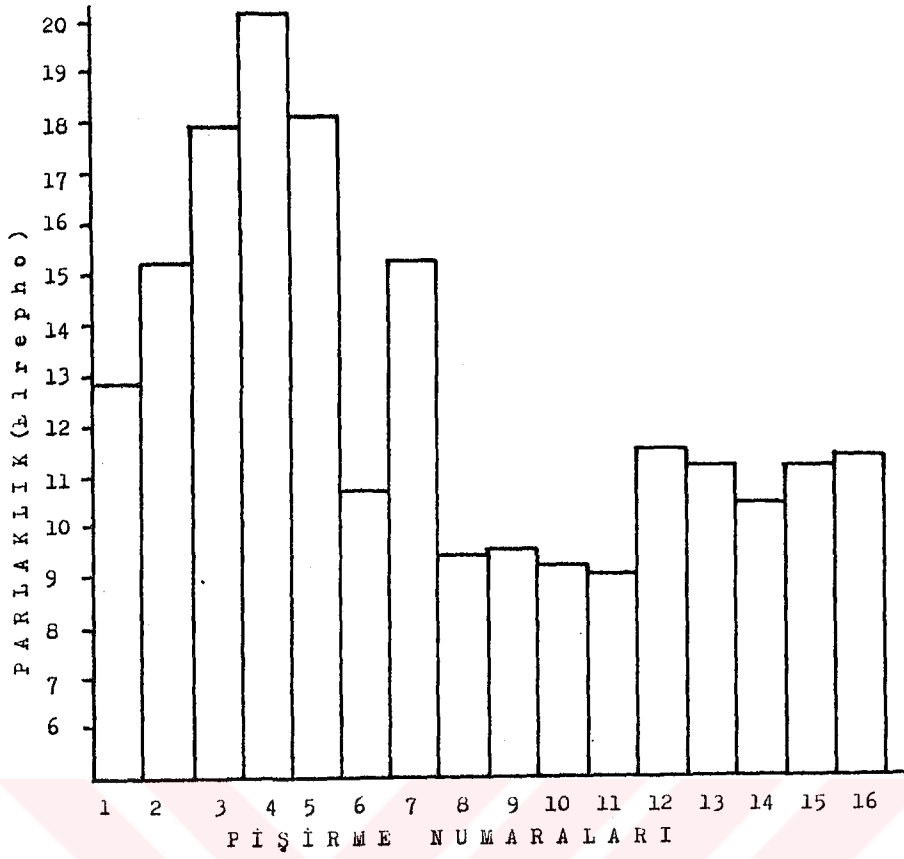
karsın KAPPA numaraları yüksektir. Bu durum, oksijen ilavesi ile organik asit oluşumunun hızlanması sonucu pH'ın düşmesi ve çözünen ligninin tekrar lifler üzerine çökmesiyle açıklanabilir.

#### 4.3.4. Sülfat Pişirmesine Çeşitli Kademelerde Oksijen İlave Edilerek Sarıçam Yongalarının Pişirilmesinde Pişirme Koşullarının Kâğıt Özellikleri Üzerine Etkisi

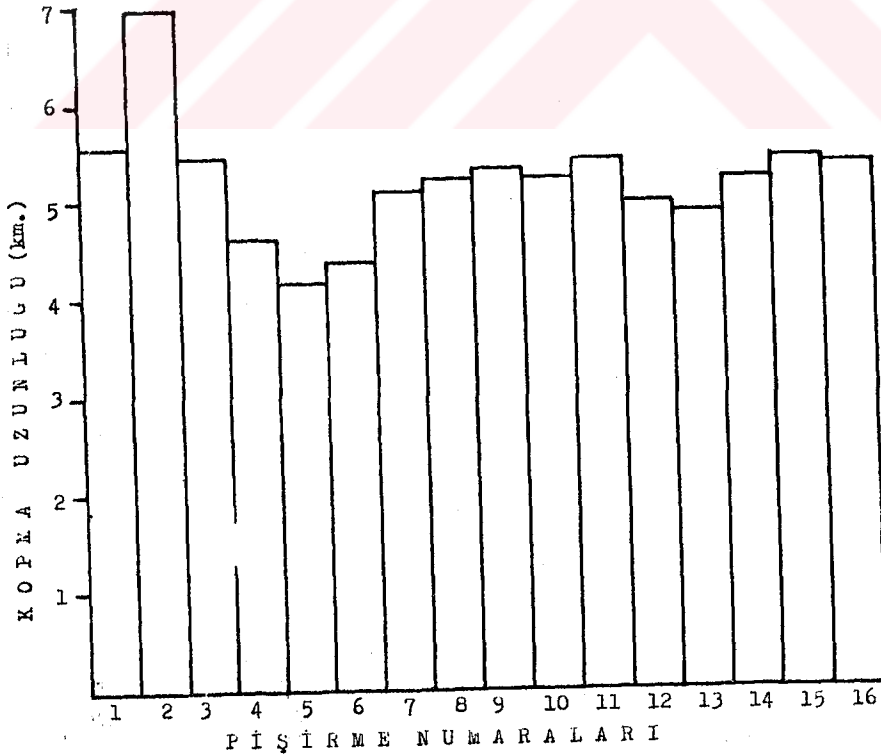
TRS bileşiklerini yükseltmek amacıyla sülfat pişirmesine oksijen ilave edildiğinde, oksijenin etkiye süresi, etkiye sıcaklığı, etkiye şekli ve oksijen basıncı gibi ortaya çıkan çeşitli değişkenlerin elde edilen kâğıdın çeşitli özellikleri üzerine olan etkilerini belirlemek için 16 adet pişirme gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen pişirmeler sonucunda sözü edilen pişirme koşullarının elenmiş verim, kopma uzunluğu, patlama indisi, yırtılma indisi ve parlaklık gibi önemli kâğıt özellikleri üzerine olan etkileri istatistiksel testlerle incelenmeye çalışılmıştır.

Testler, elde edilen kâğıt hamurlarının dövme işleminden etkilenme durumlarında dikkate alınarak 45+2 SR<sup>0</sup> deki değerleri üzerinde gerçekleştirilmiştir.

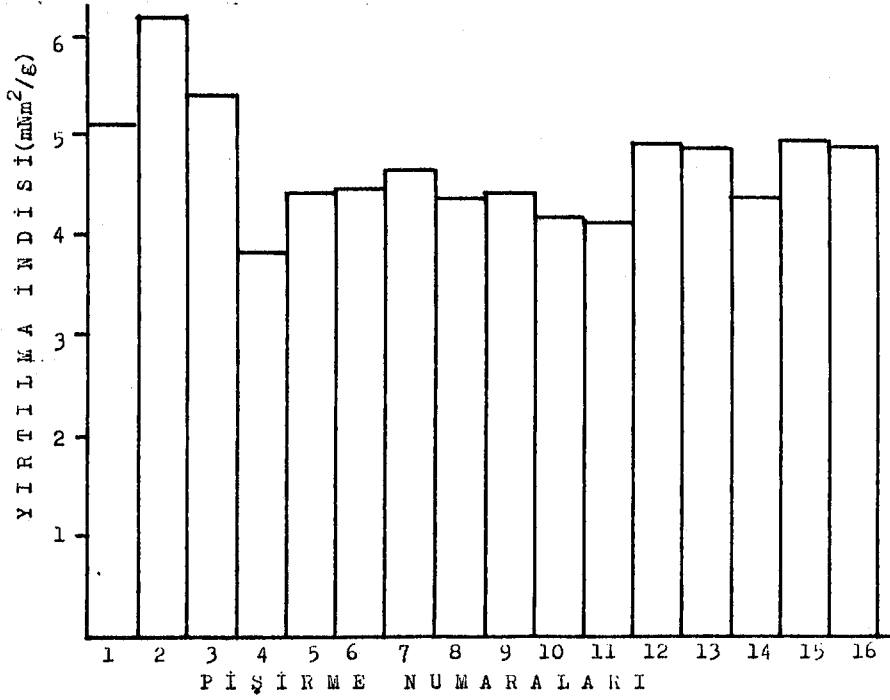
İlk olarak, TRS bileşiklerini yükseltmek amacıyla yapılacak pişirmelere temel teşkil edecek pişirme koşullarından sülfidite %15, aktif alkali miktarı %14, pişirme süresi 60 dak. ve çözültü/yonga oranı 4/1 olarak sabit alınıp pişirme sıcaklığı 130°C, 150°C ve 170°C olarak değiştirilip 3 adet sülfat pişirmesi yapılmıştır(1, 2, 3 No'lu pişirmeler). Yine, aynı koşullarda TRS bileşiklerini yükseltmek amacıyla pişirme başlangıcında 5 kg/cm<sup>2</sup> ve 10 kg/cm<sup>2</sup> oksijen ilave edilerek 4 adet pişirme daha gerçekleştirilmiştir(4, 5, 6 ve 7 No'lu pişirmeler). Gerçekleştirilen bu pişirmelerin sonuçları değerlendirilerek pişirmeye oksijen ilave edilmeden yapılan denemelerle pişirme başlangıcında oksijen ilave edilerek gerçekleştirilen denemeler arasında elenmiş verim, kopma uzunluğu, patlama indisi, yırtılma indisi ve parlaklık ortalamaları bakımından ortaya çıkan farklılık varyans analizi ve Duncan testi uygulanarak incelenmiştir. Böylece, pişirme başlangıcında pişirme kazanına oksijen ilavesinin etkisi belirlenmeye çalışılmıştır.



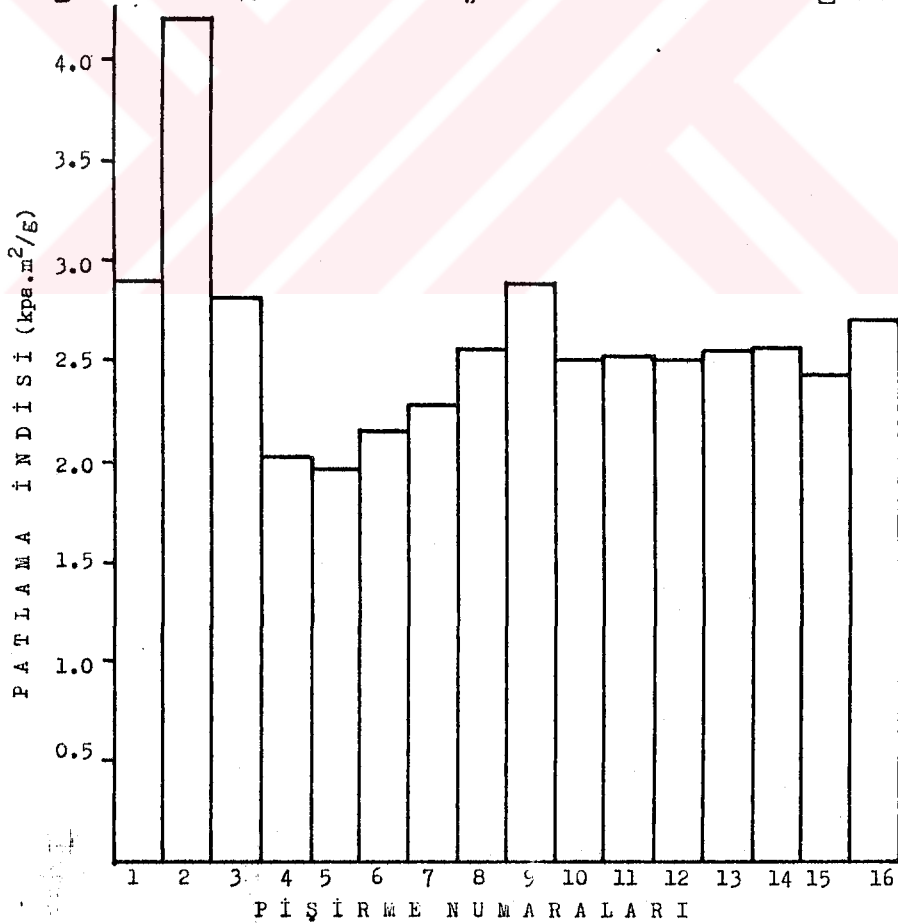
Histogram 5: Sarıçam yongalarıyla yapılan sülfat pişirmesine çeşitli kademelerde oksijen ilave edildiğinde elde edilen kâğıtların 45 SR° deki parlaklık değerleri



Histogram 6: Sarıçam yongalarıyla yapılan sülfat pişirmesine çeşitli kademelerde oksijen ilave edildiğinde elde edilen kâğıtların 45 SR° deki kopma uzunluğu değerleri



Histogram 7: Sarıçam yongalarıyla yapılan sülfat pişirmesine çeşitli kademelerde oksijen ilave edildiğinde elde edilen kâğıtların 45 SR<sup>0</sup> deki yırtılma indisi değerleri



Histogram 8: Sarıçam yongalarıyla yapılan sülfat pişirmesine çeşitli kademelerde oksijen ilave edildiğinde elde edilen kâğıtların 45 SR<sup>0</sup> deki patlama indisi değerleri

Daha sonra, sülfidite %15, aktif alkali miktarı %14, pişirme süresi 60 dak., pişirme sıcaklığı  $170^{\circ}\text{C}$  ve çözelti/yonga oranı 4/1 alınarak gerçekleştirilen pişirmeler pişirme kazanının sıcaklığı  $150^{\circ}\text{C}$  ve  $130^{\circ}\text{C}$  ye kadar düşürüldükten sonra pişirme kazanına  $5\text{ kg/cm}^2$  ve  $10\text{ kg/cm}^2$  oksijen ilave edilerek 0 dak., 15 dak., 30 dak. ve 45 dak. süre ile TRS bileşiklerinin yükseltgenmesi sağlanmıştır(1, 8, 9, 10, ... 19 No'lu pişirmeler). Böylece TRS bileşiklerini yükseltmek amacıyla oksijen ilavesi sonucu ortaya çıkan parametrelerden oksijenin etkime süresi, etkime sıcaklığı ve uygulanan oksijen basıncının elde edilen kâğıt hamurlarının elenmiş verim ve bu hamurlardan yapılan kâğıtların kopma uzunluğu, patlama indisi, yırtılma indisi ve parlaklık değerleri üzerine olan etkileri varyans analizi ve Duncan-testi uygulanarak incelenmiştir. Daha sonra, oksijenin ilave edileceği uygun sıcaklığın ve ilave edilecek oksijen miktarının belirlenmesi amacıyla t- testi uygulanmıştır(9 ile 12 ve 13 ile 16 No'lu pişirmeler).

#### 4.3.4.1. TRS Bileşiklerini Yükseltmek Amacıyla Pişirme Başlangıcında Oksijenin İlave Edileceği Pişirme Sıcaklığını Değiştirmenin Kâğıt Özellikleri Üzerine Etkisi

Daha önce belirlenen uygun pişirme koşullarından sülfidite %15 aktif alkali miktarı %14, pişirme süresi 60 dak., çözelti/yonga oranı 4/1 ve pişirme başlangıcında pişirme kazanına ilave edilen oksijen miktarı  $5\text{ kg/cm}^2$  olarak sabit tutulup pişirme sıcaklığı  $130^{\circ}\text{C}$ ,  $150^{\circ}\text{C}$  ve  $170^{\circ}\text{C}$  olarak değiştirildiğinde elde edilen kâğıt hamurlarının elenmiş verim ve bu hamurlardan yapılan kâğıtların kopma uzunluğu, patlama indisi, yırtılma indisi ve parlaklık değerlerine uygulanan varyans analizi ve Duncan-testi sonuçları tablo 15 de verilmiştir(4, 6 ve 7 No'lu pişirmeler).

Tablo 15 de görüldüğü gibi, parlaklık ortalamaları arasındaki fark %1 yanılma olasılığı için ikişer ikişer anlamlı bulunmuştur. En yüksek parlaklık pişirme sıcaklığı  $130^{\circ}\text{C}$  alınan pişirmede, en düşük parlaklık ise pişirme sıcaklığı  $170^{\circ}\text{C}$  alınan pişirmede elde edilmiştir. Buna göre, sıcaklık arttıkça parlaklığın düştüğü görülmektedir.

Diğer taraftan, yırtılma indisi değerlerine uygulanan varyans

analizi ve Duncan-testi sonucunda ortalamalar arasındaki fark ikişer ikişer %1 yanılma olasılığı için önemli bulunmuştur.

Yapılan varyans analizi ve Duncan-testi sonucunda kopma uzunluğu ortalamaları arasındaki fark pişirme sıcaklığı  $150^{\circ}\text{C}$  olarak alınan pişirme ile  $170^{\circ}\text{C}$  ve  $130^{\circ}\text{C}$  olarak alınan pişirmeler arasında %1 yanılma olasılığı için anlamlı bulunmuştur. Ayrıca, pişirme sıcaklığı  $130^{\circ}\text{C}$  olarak alınan pişirme ile  $170^{\circ}\text{C}$  olarak alınan pişirme arasında ise fark aynı yanılma olasılığı için anlamlı bulunmamıştır.

Tablo 15 de görüldüğü gibi, patlama indisi ortalamaları arasındaki fark pişirme sıcaklığı  $130^{\circ}\text{C}$  olarak gerçekleştirilen pişirme ile pişirme sıcaklığı  $150^{\circ}\text{C}$  ve  $170^{\circ}\text{C}$  olarak gerçekleştirilen pişirmeler arasında %1 yanılma olasılığı için belirgindir. Ayrıca, pişirme sıcaklığı  $150^{\circ}\text{C}$  olarak gerçekleştirilen pişirme ile pişirme sıcaklığı  $170^{\circ}\text{C}$  olarak gerçekleştirilen pişirme arasında patlama indisi ortalamaları bakımından fark %1 yanılma olasılığı için belirgin değildir. Daha önce, Sarıçam'dan sülfat yöntemiyle kâğıt hamuru üretimi için uygun pişirme sıcaklığı  $150^{\circ}\text{C}$  olarak belirlenmiş olup pişirme başlangıcında oksijen ilave edilerek gerçekleştirilen denemeler sonucunda da en yüksek yırtılma indisi, kopma uzunluğu ve patlama indisi değerleri yine  $150^{\circ}\text{C}$  de yapılan pişirmelerden elde edilmiştir.

Uygulanan varyans analizi ve Duncan-testi sonucunda elenmiş verim değerleri arasındaki fark %1 yanılma olasılığı için pişirme sıcaklığı  $170^{\circ}\text{C}$  alınan pişirme ile pişirme sıcaklığı  $130^{\circ}\text{C}$  ve  $150^{\circ}\text{C}$  alınan pişirmeler arasında önemli bulunmuştur. Ayrıca, pişirme sıcaklığı  $130^{\circ}\text{C}$  alınan pişirme ile pişirme sıcaklığı  $150^{\circ}\text{C}$  alınan pişirme arasındaki fark %1 yanılma olasılığı için önemli bulunmamıştır. Tablo 15 deki Duncan-testi sonuç değerleri incelendiğinde elenmiş verimin pişirme sıcaklığı arttıkça azaldığı görülmektedir. Öyle ki, elenmiş verim değeri pişirme sıcaklığı  $130^{\circ}\text{C}$  alınan pişirmede %54.38 iken pişirme sıcaklığı  $170^{\circ}\text{C}$  alınan pişirmede %53.18 e düşmektedir. Ayrıca, elde edilen bu elenmiş verim değerleri normal bir sülfat pişirmesinden elde edilen elenmiş verim değerinden oldukça yüksektir. Bu farklılık, pişirme başlangıcında oksijen ilave edilerek gerçekleştirilen pişirmelerden elde



Tablo 15: Sülfat pişirmesine pişirme başlangıcında 5 kg/cm<sup>2</sup> oksijen ilave edip pişirme sıcaklığını değiştirmenin parlaklık, yırtılma indisi, patlama indisi, kopma uzunluğu ve eleme verim üzerine olan etkisini belirlemek için 45 SR<sup>0</sup> deki değerlere uygulanan varyans analizi ve Duncan-testi sonuçları(4, 6 ve 7 No'lu pişirmeler)

VARYANS ANALİZLERİ							DUNCAN- TESTİ SONUÇLARI			
Özellikler	Varyans Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbest Derece.	Kareler Ortalaması	F tablo	F hesap				
PARLAKLIK	G. Arası	223.80	2	111.90	%1	22380	130°C	20.10		
	G. İçi	0.06	12	0.005	6.93		150°C	15.22	1	
	Genel	223.86	14				170°C	10.64	1	1
YIRTILMA İNDİSİ	G. Arası	1.20	2	0.60	%1	375	150°C	4.65		
	G. İçi	0.01	6	0.0016	10.92		170°C	4.47	1	
	Genel	1.21	8				130°C	3.80	1	1
KOPMA UZUNLUĞU	G. Arası	2.97	2	1.485	%1	11.78	150°C	5.02		
	G. İçi	4.17	33	0.126	5.32		130°C	4.56	1	
	Genel	7.14	35				170°C	4.33	1	0
PATLAMA İNDİSİ	G. Arası	0.42	2	0.208	%1	19.21	150°C	2.26		
	G. İçi	0.42	33	0.012	5.32		170°C	2.20	0	
	Genel	0.84	35				130°C	2.01	1	1
ELEME VERİMİ	G. Arası	2.72	2	1.36	%1	32.70	130°C	54.38		
	G. İçi	0.25	6	0.04	10.92		150°C	54.31	0	
	Genel	2.97	8				170°C	53.18	1	1

edilen kâğıt hamurları defibratörde liflendirildiği için ortaya çıkmaktadır.

#### 4.3.4.2. Oksijenle TRS Bileşiklerini Yükseltmek Amacıyla Sülfat Pişirmesine Pişirme Başlangıçında Değişik Miktarlarda Oksijen İlave Etmenin Kâğıt Özellikleri Üzerine Etkisi

Pişirme başlangıçında pişirme kazanına değişik miktarlarda ilave edilen oksijenin kâğıt özellikleri üzerine olan etkisini belirlemek amacıyla sülfidite %15, aktif alkali miktarı %14, pişirme sıcaklığı 130°C, pişirme süresi 60 dak. ve çözelti/yonga oranı 4/1 olarak sabit tutulup pişirme başlangıçında pişirme kazanına ilave edilen oksijen miktarı 0 kg/cm<sup>2</sup>, 5 kg/cm<sup>2</sup> ve 10 kg/cm<sup>2</sup> olarak değiştirilip elde edilen kâğıt hamurlarının elenmiş verim ve bu hamurlardan yapılan kâğıtların kopma uzunluğu, yırtılma indisi, patlama indisi ve parlaklık değerlerine uygulanan varyans analizi ve Duncan-testi sonuçları tablo 16 da verilmiştir (3, 4 ve 5 No'lu pişirmeler).

Yapılan varyans analizi ve Duncan-testi sonucunda parlaklık ortalamaları arasındaki fark %1 yanılma olasılığı için önemli bulunmuştur.

Tablo 16 da görüldüğü gibi, yırtılma indisi ortalamaları arasındaki fark ikişer ikişer %1 yanılma olasılığı için belirgin bulunmuştur. Nitekim, en yüksek yırtılma indisi 5.37 ortalaması ile oksijen ilave edilmemiş pişirmede, en düşük yırtılma indisi ise 3.80 ortalaması ile 5 kg/cm<sup>2</sup> oksijen ilave edilmiş pişirmeden elde edilmiştir. Buna göre, oksijen ilavesi yırtılma indisini olumsuz yönde etkilemektedir.

Kopma uzunluğu değerlerine uygulanan testler sonucunda ortalamalar arasındaki fark %1 yanılma olasılığı için oksijen ilave edilmemiş pişirme ile 5 kg/cm<sup>2</sup> ve 10 kg/cm<sup>2</sup> oksijen ilave edilmiş pişirmeler arasında %1 yanılma olasılığı için belirgin bulunmuştur. Ayrıca, 5 kg/cm<sup>2</sup> oksijen ilave edilmiş pişirme ile 10 kg/cm<sup>2</sup> oksijen ilave edilmiş pişirme arasında kopma uzunluğu bakımından ortalamalar arasındaki fark %1 yanılma olasılığı için belirgin bulunmamıştır. Buna göre, oksijen mevcudiyetinin lignin çökmesi

Tablo 16: Sülfat yöntemiyle yapılan pişirmeye pişirme başlangıcında değişik miktarlarda oksijen ilave etmenin parlaklık, yırtılma indisi, kopma uzunluğu, patlama indisi ve elenmiş verim üzerine olan etkisini belirlemek için 45 ER° deki değerler üzerinde uygulanan varyans analizi ve Duncan-testi sonuçları(3, 4 ve 5 No'lu pişirmeler).

VARYANS ANALİZLERİ							DUNCAN-TESTİ SONUÇLARI				
Özellikler	Varyans kaynağı	Kareler Toplamı	Serbest Derece.	Kareler Ortalaması	F tablo	F hesap					
PARLAKLIK	G. Arası	14.80	2	7.40	%1		5kg/cm <sup>2</sup>	20.10		20.10	5kg/cm <sup>2</sup>
	G. İçi	0.06	12	0.005	6.93	1480	10 "	18.10	1		18.10
	Genel	14.86	14				0 "	17.90	1	1	
YIRTILMA İNDİSİ	G. Arası	3.78	2	1.89	%1		0kg/cm <sup>2</sup>	5.37		5.37	0kg/cm <sup>2</sup>
	G. İçi	0.13	6	0.02	10.92	94.50	10 "	4.39	1		4.39
	Genel	3.91	8				5 "	3.80	1	1	
KOPMA UZUNLUĞU	G. Arası	9.44	2	4.72	%1		0kg/cm <sup>2</sup>	5.42		5.42	0kg/cm <sup>2</sup>
	G. İçi	7.61	33	0.23	5.32	20.52	5 "	4.56	1		4.56
	Genel	17.05	35				10 "	4.19	1	0	
PATLAMA İNDİSİ	G. Arası	3.40	2	1.70	%1		0kg/cm <sup>2</sup>	2.65		2.65	0kg/cm <sup>2</sup>
	G. İçi	0.64	33	0.019	5.32	89.47	5 "	2.01	1		2.01
	Genel	4.04	35				10."	1.98	1	0	
ELENMİŞ VERİM	G. Arası	24.47	2	12.24	%1		0kg/cm <sup>2</sup>	57.14		57.14	0kg/cm <sup>2</sup>
	G. İçi	1.80	6	0.30	10.92	40.80	5 "	54.38	1		54.38
	Genel	26.27	8				10 "	53.21	1	0	

nedeniyle hidrojen bağı oranını azalttığı anlaşılmaktadır.

Tablo 16 da görüldüğü gibi, patlama indisi ortalamaları arasındaki fark %1 yanılma olasılığı için oksijen ilave edilmeden gerçekleştirilen pişirme ile  $5 \text{ kg/cm}^2$  ve  $10 \text{ kg/cm}^2$  oksijen ilave edilerek gerçekleştirilen pişirme arasında anlamlı bulunmuştur. Diğer taraftan,  $5 \text{ kg/cm}^2$  oksijen ilave edilen pişirme ile  $10 \text{ kg/cm}^2$  oksijen ilave edilen pişirme arasında patlama indisi ortalamaları bakımından fark %1 yanılma olasılığı için anlamlı bulunmamıştır. Buna göre, oksijen ilavesi patlama indisini olumsuz yönde etkilemektedir.

Uygulanan varyans analizi ve Duncan-testi sonucunda elenmiş verim ortalamaları bakımından fark %1 yanılma olasılığı için oksijen ilave edilmemiş pişirme ile  $5 \text{ kg/cm}^2$  ve  $10 \text{ kg/cm}^2$  oksijen ilave edilen pişirmeler arasında önemli bulunmuştur. Ayrıca,  $5 \text{ kg/cm}^2$  oksijen ilave edilerek gerçekleştirilen pişirme ile  $10 \text{ kg/cm}^2$  oksijen ilave edilerek gerçekleştirilen pişirmeler arasındaki fark %1 yanılma olasılığı için önemli bulunmamıştır. Tablo 16'daki Duncan-testi sonuçları ile tablo 13'deki verim durumları karşılaştırıldığında oksijen miktarına bağlı olarak elek artığının arttığı görülmektedir. Bu da oksijenin pişirmeyi olumsuz yönde etkilemesinden ileri gelmektedir.

#### 4.3.4.3. Pişirme Kazanının Sıcaklığı $150^\circ\text{C}$ ye Kadar Düşürüldüğünde Pişirme Kazanına $5 \text{ kg/cm}^2$ Oksijen İlave Edilerek ve Değişik Sürelerde Etki Ettirilerek TRS Bileşiklerini Yükseltgemenin Kâğıt Özellikleri Üzerine Etkisi

Pişirme kazanının sıcaklığı  $150^\circ\text{C}$  ye kadar düşürüldüğünde pişirme kazanına  $5 \text{ kg/cm}^2$  oksijen ilave edilerek değişik sürelerde TRS bileşiklerine etki ettirmenin kâğıt özellikleri üzerine olan etkisini belirlemek için sülfidite %15, aktif alkali miktarı %14, pişirme süresi 60 dak., pişirme sıcaklığı  $170^\circ\text{C}$  ve çözelti/yonga oranı 4/1 olarak alınıp gerçekleştirilen pişirmelere pişirme kazanının sıcaklığı  $150^\circ\text{C}$  ye kadar düşürüldüğünde  $5 \text{ kg/cm}^2$  oksijen ilave edilerek devam edilmiştir. Oksijenle TRS bileşiklerinin etki süresi 0 dak., 15 dak., 30 dak. ve 45 dak. olarak

değiştirildiğinde elde edilen kâğıt hamurlarının elenmiş verim ve bu hamurlardan yapılan kâğıtların kopma uzunluğu, yırtılma indisi, patlama indisi ve parlaklık değerlerine uygulanan varyans analizi ve Duncan-testi sonuçları tablo 17 de verilmiştir(1, 14, 15 ve 16 No'lu pişirmeler).

Yapılan varyans analizi ve Duncan-testi sonucunda parlaklık ortalamaları arasındaki fark ikişer ikişer %1 yanılma olasılığı için belirgin bulunmuştur. Öyle ki etkime süresi 0 dak. alınan pişirmeden elde edilen kâğıtların parlaklığı 12.92 iken etkime süresi 30 dak. alınan pişirmede ise bu değer 11.30 a düşmektedir. Bu durum, etkime süresine bağlı olarak çözünen ligninin tekrar lifler üzerine çökmesiyle açıklanabilir. Dolayısıyla, çözünen ligninin lifler üzerine çökmesinin sonucu olarak da elde edilen kâğıt hamurunun rengi koyulaşmaktadır.

Tablo 17 de görüldüğü gibi, yırtılma indisi ortalamaları bakımından  $150^{\circ}\text{C}$  de  $5 \text{ kg/cm}^2$  oksijen ilave edilerek etkime süresi değiştirildiğinde ortaya çıkan farklılık %1 yanılma olasılığı için anlamlı bulunmamıştır.

Diğer taraftan, kopma uzunluğu değerleri üzerinde uygulanan varyans analizi ve Duncan-testi sonucunda ortalamalar arasındaki fark %1 yanılma olasılığı için önemli değildir. Yırtılma indisi ve kopma uzunluğu değerlerine uygulanan testlerden elde edilen sonuçlar,  $150^{\circ}\text{C}$  de  $5 \text{ kg/cm}^2$  oksijen ilave edilerek TRS bileşiklerine değişik sürelerde etki ettirmenin yırtılma indisi ve kopma uzunluğu üzerine önemli bir etkisi olmadığını göstermektedir.

Yapılan varyans analizi ve Duncan-testi sonucunda patlama indisi ortalamaları arasındaki fark etkime süresi 0 dak. yani TRS bileşikleri yükseltgenmeye uğratılmadan gerçekleştirilen pişirme ile etkime süresi 15 dak., 30 dak. ve 45 dak. olarak gerçekleştirilen pişirmeler arasında %1 yanılma olasılığı için belirgin bulunmuştur. Ayrıca, diğer etkime süreleri arasındaki fark %1 yanılma olasılığı için belirgin bulunmamıştır. Elde edilen bu sonuç, oksijenin TRS bileşiklerine etkime süresi arttıkça patlama indisinin düştüğünü göstermektedir. Bu durum, lifler üzerine çökelen ligninin bağ oluşumunu azaltmasından ileri gelebilir.

Tablo 17: Pişirme kazanının sıcaklığı 150°C ye kadar düşürüldüğünde, pişirme kazanına 5 kg/cm<sup>2</sup> oksijen ilave edilip oksijenin TRS bileşiklerine etkiye süresini değiştirmenin parlaklık, kopma uzunluğu, yırtılma indisi, patlama indisi ve elenmiş verim üzerine etkisini belirlemek için 45 SR<sup>0</sup> deki değerler üzerinde (çerçevesleştirilen varyans analizi ve Duncan-testi sonuçları(1, 14, 15 ve 16 No'lu pişirmeler)

VARYANS ANALİZLERİ							DUNCAN-TESTİ SONUÇLARI				
Seviler	Varyans Kaynağı	Kareler Toplamı	Derece	Kareler Ortalaması	F Tablo	Hesap					
PARLAKLIK	G. Arası	16.32	3	5.44	%1	9066	0 dak.	12.92	1	12.92	
	G. İçi	0.01	16	0.0006	5.29		15 "	11.60	1	11.60	
	Genel	16.33	19					45 "	11.40	1	11.40
								30 "	11.30	1	11.30
YIRTIKLIK İNDİSİ	G. Arası	0.06	3	0.02	%1	0.25	0 dak.	5.02	1	5.02	
	G. İçi	0.66	8	0.08	7.59		15 "	4.96	1	4.96	
	Genel	0.72	11					30 "	4.90	1	4.90
								45 "	4.83	1	4.83
KOPMA UZUNLUĞU	G. Arası	0.67	3	0.22	%1	1.48	0 dak.	5.54	1	5.54	
	G. İçi	6.75	44	0.15	4.29		15 "	5.40	1	5.40	
	Genel	7.42	47					30 "	5.37	1	5.37
								45 "	5.22	1	5.22
PATLAMA İNDİSİ	G. Arası	0.80	3	0.26	%1	5.80	0 dak.	2.90	1	2.90	
	G. İçi	2.06	44	0.05	4.29		15 "	2.60	1	2.60	
	Genel	2.86	47					30 "	2.60	1	2.60
								45 "	2.59	1	2.59
ELENMİŞ VERİM	G. Arası	5.26	3	1.75	%1		0 dak.	43.68	1	43.68	
	G. İçi	0.59	8				30 "	42.54	1	42.54	
	Genel	5.85	11					45 "	42.07	1	42.07
								15 "	42.05	1	42.05

Uygulanan testler sonucunda elenmiş verim ortalamaları arasındaki fark etkime süresi 0 dak. yani TRS bileşikleri yükseltgenmeye uğratılmadan gerçekleştirilen pişirme ile etkime süresi 15 dak., 30 dak. ve 45 dak. olarak gerçekleştirilen pişirmeler arasında %1 yanılma olasılığı için önemli bulunmuştur. Fakat, diğer etkime süreleri arasındaki fark %1 yanılma olasılığı için önemli bulunmamıştır.

#### 4.3.4.4. Pişirme Kazanının Sıcaklığı 130°C ye Kadar Düşürüldüğünde Pişirme Kazanına 5 kg/cm<sup>2</sup> Oksijen İlave Edilerek ve Değişik Sürelerde Etki Ettirilerek TRS Bileşiklerini Yükseltgemenin Kağıt Özellikleri Üzerine Etkisi

Sülfidite %15, aktif alkali miktarı %14, pişirme sıcaklığı 170°C, pişirme süresi 60 dak. ve çözelti/yonga oranı 4/1 alınarak gerçekleştirilen pişirmelere pişirme kazanının sıcaklığı 130°C ye kadar düşürüldüğünde 5 kg/cm<sup>2</sup> oksijen ilave edilerek TRS bileşiklerinin yükseltgenmesi sağlanmıştır.

Oksijenin TRS bileşiklerini etkime süresi 0 dak., 15 dak., 30 dak. ve 45 dak. şeklinde değiştirilerek gerçekleştirilen pişirmelerden elde edilen kâğıt hamurlarının elenmiş verim ve bu hamurlardan yapılan kâğıtların kopma uzunluğu, patlama indisi, yırtılma indisi ve parlaklık değerlerine uygulanan varyans analizi ve Duncan testi sonuçları tablo 18 de verilmiştir(1, 11, 12 ve 13 No'lu pişirmeler).

Tablo 18 de görüldüğü gibi, parlaklık ortalamaları bakımından 130°C de 5 kg/cm<sup>2</sup> oksijen ilave edilerek etkime süresi değiştirildiğinde ortaya çıkan farklılık ikişer ikişer %1 yanılma olasılığı için belirgin bulunmuştur. Buna göre, oksijenin etkime süresi arttıkça parlaklık düşmektedir. Bu durum, çözünen ligninin lifler üzerine çökmesi sonucu hamur renginin koyulaşmasından ileri gelmektedir.

Yapılan varyans analizi ve Duncan-testi sonucunda yırtılma indisi ortalamaları bakımından etkime süresi 45 dak. olarak alınan pişirme ile etkime süresi 0 dak., 15 dak. ve 30 dak. olarak alınan

Tablo 18: Pişirme kazanının sıcaklığı 130°C ye kadar düşürüldüğünde, pişirme kazanına 5 kg/cm<sup>2</sup> oksijen ilave edilip oksijenin TRS bileşiklerine etkiye süresini değiştirmenin parlaklık, kopma uzunluğu, yırtılma indisi, patlama indisi ve elenmiş verim üzerine etkisini belirlemek için 45 Sn<sup>0</sup> deki değerler üzerinde gerçekleştirilen varyans analizi ve Duncan-testi sonuçları(1, 11, 12 ve 13 No'lu pişirmeler)

VARYANS ANALİZİ							DUNCAN-TESTİ SONUÇLARI						
Özellikler	Varyans Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbest. Derece	Kareler Ortalaması	F Tabl.	F hesap							
PARLAKLIK	G. Arası	41.39	3	13.79	%1	3134	0 dak.	12.92	12.920 dak				
	G. İçi	0.07	16	0.004	5.29		15 "	11.90		1	11.9015 "		
	Genel	41.46	19				30 "	11.18		1	1	11.1830 "	
							45 "	9.00		1	1	9.0045 "	
YIIRTILMA İNDİSİ	G. Arası	1.50	3	0.50	%1	50	0 dak.	5.02	5.020 dak				
	G. İçi	0.08	8	0.01	7.59		15 "	4.87		0	4.8715 "		
	Genel	1.58	11				30 "	4.81		0	0	4.8130 "	
							45 "	4.10		1	1	4.1045 "	
KOPMA UZUNLUĞU	G. Arası	4.08	3	1.36	%1	15	0 dak.	5.54	5.540 dak				
	G. İçi	4.10	44	0.09	4.29		15 dak	4.97		1	4.9715 "		
	Genel	8.18	47				30 dak	4.91		1	0	4.9130 "	
							45 dak	4.80		1	0	4.8045 "	
PATLAMA İNDİSİ	G. Arası	1.11	3	0.37	%1	9.48	0 dak.	2.90	2.900 dak				
	G. İçi	1.75	44	0.04	4.29		15 "	2.57		1	2.5715 "		
	Genel	2.86	47				30 "	2.57		1	0	2.5730 "	
							45 "	2.51		1	0	2.5145 "	
ELENMİŞ VERİM	G. Arası	5.33	3	1.776	%1	37	0 dak.	42.86	42.680 dak				
	G. İçi	0.39	8	0.048	7.59		30 "	42.59		1	42.5930 "		
	Genel	5.72	11				45 "	42.07		1	0	42.0745 "	
							15 "	42.03		1	0	0	42.0315 "



pişirmeler arasındaki fark %1 yanılma olasılığı için önemli bulunmuştur. Ayrıca, diğer etkiye süreleri arasında yırtılma indisi ortalamaları bakımından fark ise %1 yanılma olasılığı için önemli bulunmamıştır. Bilindiği gibi, yırtılma indisi lif uzunluğuna ve bağ oranına bağlı olarak değişmektedir. Oksijenin etkiye süresi arttıkça lifler üzerine çökelen lignin miktarı da artmakta olup bunun sonucu olarak kâğıt yapımı sırasında bağ miktarı azalmaktadır. Dolayısıyla, etkiye süresine bağlı olarak yırtılma indisinde meydana gelen düşme bağ oranının azalmasıyla açıklanabilir.

Uygulanan varyans analizi ve Duncan-testi sonucunda kopma uzunluğu ortalamaları bakımından etkiye süresi 0 dak. yani TRS bileşikleri yükseltgenmeye uğratılmadan gerçekleştirilen pişirme ile etkiye süresi 15 dak., 30 dak. ve 45 dak. olarak gerçekleştirilen pişirmeler arasındaki fark %1 yanılma olasılığı için anlamlı bulunmuştur. Buna göre, oksijenin etkiye süresi arttıkça kopma uzunluğu düşmektedir. Diğer taraftan, diğer etkiye süreleri arasındaki fark ise %1 yanılma olasılığı için anlamlı bulunmamıştır. Kopma uzunluğunda görülen bu düşme etkiye süresine bağlı olarak bağ oranının azalmasıyla açıklanabilir.

Uygulanan testler sonucunda patlama indisi ortalamaları bakımından etkiye süresi 0 dak. yani TRS bileşikleri yükseltgenmeye uğratılmadan gerçekleştirilen pişirme ile etkiye süresi 15 dak., 30 dak. ve 45 dak. alınarak gerçekleştirilen pişirmeler arasındaki fark %1 yanılma olasılığı için önemli bulunmuştur. Ancak, diğer etkiye süreleri arasındaki fark ise %1 yanılma olasılığı için önemli bulunmamıştır. Patlama indisi lif uzunluğuna ve iç bağlanmaya yani lifler arası oluşan hidrojer bağlarına bağlı olarak değişmekte olup en fazla iç bağlanmadan etkilenmektedir (Casey 1966). Test sonuçlarına göre, oksijenin etkiye süresi arttıkça patlama indisi azalmakta olup bu düşüş çökelen ligninin hidrojen bağı oluşumunu yavaşlatmasının sonucu olabilir.

Tablo 18 de görüldüğü gibi, elenmiş verim ortalamaları bakımından etkiye süresi 0 dak. olarak alınan pişirme ile etkiye süresi 15 dak., 30 dak. ve 45 dak. olarak alınan pişirmeler arasındaki fark %1 yanılma olasılığı için belirgin bulunmuştur. Ayrıca, diğer etkiye süreleri arasındaki fark %1 yanılma olasılığı için belirgin bulunmamıştır.

4.3.4.5. Pişirme Kazanının Sıcaklığı 130°C ye Kadar Düşürüldüğünde Pişirme Kazanına 10 kg/cm<sup>2</sup> Oksijen İlave Edilerek ve Değişik Sürelerde Etki Ettirilerek TRS Bileşiklerini Yükseltgemenin Kâğıt Özellikleri Üzerine Etkisi

Sülfidite %15, aktif alkali miktarı %14, pişirme süresi 60 dak., pişirme sıcaklığı 170°C ve çözelti/yonga oranı 4/1 alınarak gerçekleştirilen pişirmelere, pişirme kazanının sıcaklığı 130°C ye düşürüldüğünde 10 kg/cm<sup>2</sup> oksijen ilave edilerek oksijenin TRS bileşiklerini yükseltgemesi sağlanmıştır. Oksijenin TRS bileşiklerini yükseltgemesi için etkiye süresi 0 dak., 15 dak., 30 dak. ve 45 dak. olarak değiştirilip gerçekleştirilen pişirmelerden elde edilen kâğıt hamurlarının elenmiş verim ve bu hamurlardan yapılan kâğıtların kopma uzunluğu, yırtılma indisi, patlama indisi ve parlaklık değerlerine uygulanan varyans analizi ve Duncan-testi sonuçları tablo 19 da verilmiştir(1, 8, 9 ve 10 No'lu pişirmeler).

Yapılan varyans analizi ve Duncan-testi sonucunda parlaklık ortalamaları bakımından etkiye süresi 15 dak. alınarak gerçekleştirilen pişirme ile etkiye süresi 45 dak. alınarak gerçekleştirilen pişirme arasındaki fark %1 yanılma olasılığı için belirgin bulunmamıştır. Ancak, diğer etkiye süreleri arasındaki fark ikişer ikişer %1 yanılma olasılığı için belirgin bulunmuştur.

Yırtılma indisi değerlerine uygulanan testler sonucunda, etkiye süresi 0 dak. olarak alınan pişirme ile etkiye süresi 15 dak. 30 dak. ve 45 dak. olarak alınan pişirmeler arasındaki fark %1 yanılma olasılığı için anlamlı bulunmuştur. Ancak, diğer etkiye süreleri arasındaki fark ise %1 yanılma olasılığı için anlamlı bulunmamıştır. Buna göre, etkiye süresi arttıkça yırtılma indisi düşmektedir. Etkime süresine bağlı olarak yırtılma indisinde meydana gelen düşme bağ oranının azalmasıyla açıklanabilir.

Diğer taraftan, kopma uzunluğu değerlerine uygulanan varyans analizi ve Duncan-testi sonucunda etkiye süreleri arasındaki fark %1 yanılma olasılığı için önemli bulunmamıştır. Tablo 19 da da görüldüğü gibi, mutlak değerler olarak farklılık oldukça küçüktür.

Tablo 19: Pişirme kazanının sıcaklığı 130°C ye kadar düşürüldüğünde, pişirme kazanına 10 kg/cm<sup>2</sup> oksijen ilave edilip, oksijenin TMS bileşiklerine etkiye süresini değiştirmenin parlaklık, kopma uzunluğu, yırtılma indisi, patlama indisi ve elenmiş verim üzerine etkisini belirlemek için 45 SR<sup>0</sup> deki değerler üzerinde gerçekleştirilen varyans analizi ve Duncan-testi sonuçları(1, 8, 9 ve 10 ko'lu pişirmeler)

VARYANS ANALİZLERİ							DUNCAN- TESTİ SONUÇLARI				
Özellikler	Varyans Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbest. Dereces.	Kareler Ortalaması	F Tablo	F hesap					
PARLAKLIK	G. Arası	47.58	3	15.86	%1	4173	0 dak.	12.92			
	G. İçi	0.06	16	0.004			15 "	9.50	1		
	Genel	47.64	19				45 "	9.40	1	0	
							30 "	9.20	1	1	1
YIIRTILMA İNDİSİ	G. Arası	1.25	3	0.417	%1	33.36	0 dak.	5.02			
	G. İçi	0.10	8	0.013			15 "	4.37	1		
	Genel	1.35	11				45 "	4.32	1	0	
							30 "	4.18	1	0	0
KOPMA UZUNLUĞU	G. Arası	0.88	3	0.29	%1	1.93	0 dak.	5.54			
	G. İçi	6.72	44	0.15			15 "	5.29	0		
	Genel	7.60	47				45 "	5.24	0	0	
							30 "	5.21	0	0	0
PATLAMA İNDİSİ	G. Arası	1.91	3	0.64	%1	22.74	0 dak.	2.90			
	G. İçi	1.25	44	0.03			15 "	2.88	0		
	Genel	3.16	47				30 "	2.50	1	1	
							45 "	2.48	1	1	0
ELENMİŞ VERİM	G. Arası	3.66	3	1.22	%1	8.71	0 dak.	43.68			
	G. İçi	1.12	8	0.14			15 "	42.81	0		
	Genel	4.78	11				30 "	42.59	1	0	
							45 "	42.16	1	0	0

Yapılan varyans analizi ve Duncan-testi sonucunda patlama indisi ortalamaları bakımından etkime süresi 0 dak. olarak gerçekleştirilen pişirme ile etkime süresi 15 dak. olarak gerçekleştirilen pişirme ve etkime süresi 30 dak. olarak gerçekleştirilen pişirme ile etkime süresi 45 dak. olarak gerçekleştirilen pişirme arasındaki farklılık %1 yanılma olasılığı için belirgin bulunmamıştır. Ancak, diğer etkime süreleri arasında patlama indisi ortalamaları bakımından ikişer ikişer fark %1 yanılma olasılığı için belirgin bulunmuştur. Buna göre, oksijenin etkime süresi arttıkça patlama indisi düşmektedir. Patlama indisinde görülen bu düşme, etkime süresinin artmasıyla hidrojen bağında görülen azalmanın sonucu olabilir.

Tablo 19 da görüldüğü gibi, elenmiş verim ortalamaları bakımından etkime süresi 0 dak. alınarak gerçekleştirilen pişirme ile etkime süresi 30 dak. ve 45 dak. alınarak gerçekleştirilen pişirmeler arasındaki farklılık %1 yanılma olasılığı için belirgin bulunmuştur. Ancak, diğer etkime süreleri arasında elenmiş verim ortalamaları bakımından fark %1 yanılma olasılığı için belirgin bulunmamıştır.

#### 4.3.4.6. Pişirme Tamamlandıktan Sonra TRS Bileşiklerini Yükseltgemek Amacıyla Oksijenin İlave Edileceği Sıcaklığı Değiştirmenin Kâğıt Özellikleri Üzerine Etkisi

Sülfidite %15, aktif alkali miktarı %14, pişirme süresi 60 dak., pişirme sıcaklığı  $170^{\circ}\text{C}$  ve çözelti/yonga oranı 4/1 olarak gerçekleştirilen pişirmeler, pişirme tamamlandıktan sonra pişirme kazanının sıcaklığı  $130^{\circ}\text{C}$  ve  $150^{\circ}\text{C}$  ye kadar düşürülerek kazana  $5 \text{ kg/cm}^2$  oksijen ilave edilerek TRS bileşiklerine oksijenin 15 dak. süre ile etki etmesi sağlanmıştır (12 ve 15 No'lu pişirmeler). Gerçekleştirilen bu pişirmelerde oksijenin ilave edildiği pişirme kazanı sıcaklığı  $130^{\circ}\text{C}$  ve  $150^{\circ}\text{C}$  olarak değiştirildiğinde elde edilen kâğıt hamurlarının elenmiş verim ve bu hamurlardan yapılan kâğıtların kopma uzunluğu, yırtılma indisi, patlama indisi ve parlaklık değerlerine t-testi uygulanmıştır.

Parlaklık ortalamalarına uygulanan t-testine göre,  $130^{\circ}\text{C}$  ile  $150^{\circ}\text{C}$  arasındaki fark %1 yanılma olasılığı için önemli değildir.

Nitekim,  $\hat{t}=0.300$  bulunduğu halde  $t_{\alpha};(2n-2)$  %1 için 3.445 dir. Buna göre, parlaklık ortalamaları bakımından TRS bileşiklerini yükseltmek amacıyla oksijenin ilave edileceği sıcaklık  $150^{\circ}\text{C}$  olarak tercih edilebileceği gibi  $130^{\circ}\text{C}$  olarak da tercih edilebilir.

Uygulanan t-testi sonucuna göre, yırtılma indisi ortalamaları bakımından  $150^{\circ}\text{C}$  ile  $130^{\circ}\text{C}$  arasındaki fark %1 yanılma olasılığı için belirgin bulunmamıştır. Öyle ki,  $\hat{t}=0.478$  bulunmasına rağmen  $t_{\alpha};(2n-2)$  %1 yanılma olasılığı için 5.993 dür. Buna göre, oksijenin ilave edileceği sıcaklığın yırtılma indisi üzerine etkisi yoktur.

Sıcaklık kademeleri arasında kopma uzunluğu ortalamaları bakımından farkın araştırılması amacıyla uygulanan t-testine göre fark %1 yanılma olasılığı için anlamlı bulunmamıştır. Nitekim,  $\hat{t}=2.756$  bulunduğu halde  $t_{\alpha};(2n-2)$  %1 için 2.830 dur. Bu durum, kopma uzunluğunda ortaya çıkan değişimin TRS bileşiklerini yükseltme sıcaklığına bağlı olmadığını göstermektedir.

Gerçekleştirilen t-testi sonucuna göre, patlama indisi ortalamaları bakımından sıcaklık kademeleri arasındaki fark %1 yanılma olasılığı için belirgin bulunmamıştır. Öyle ki,  $\hat{t}=0.196$  bulunmasına rağmen  $t_{\alpha};(2n-2)$  %1 için 2.830 dur. Buna göre, etkime sıcaklığını değiştirmenin patlama indisi üzerine belirgin bir etkisi yoktur.

Elenmiş verim ortalamalarına uygulanan t-testine göre, sıcaklık kademeleri arasındaki fark %1 yanılma olasılığı için belirgin bulunmamıştır. Nitekim,  $\hat{t}=0.129$  bulunmasına rağmen  $t_{\alpha};(2n-2)$  %1 için 5.993 dür. Buna göre, pişirme sonunda TRS bileşiklerini yükseltmek amacıyla oksijenin ilave edileceği sıcaklık  $150^{\circ}\text{C}$  olarak tercih edilebileceği gibi  $130^{\circ}\text{C}$  olarak da tercih edilebilir.

#### 4.3.4.7. Pişirme Kazanının Sıcaklığı $130^{\circ}\text{C}$ ye Kadar Düşürülüp TRS Bileşiklerini Yükseltmek İçin Pişirme Kazanına İlave Edilen Oksijen Miktarını Değiştirmenin Elde Edilen Kâğıdın Özellikleri Üzerine Etkisi

Sülfidite %15, aktif alkali miktarı %14, pişirme süresi 60 dak., pişirme sıcaklığı  $170^{\circ}\text{C}$  ve çözelti/yonga oranı 4/1 alınarak

gerçekleştirilen pişirmelere, pişirme kazanının sıcaklığı  $130^{\circ}\text{C}$  ye düşürüldükten sonra  $5 \text{ kg/cm}^2$  ve  $10 \text{ kg/cm}^2$  oksijen ilave edilerek 15 dak. süre ile devam edilmiştir (9 ve 12 No'lu pişirmeler). Pişirme kazanının sıcaklığı  $130^{\circ}\text{C}$  ye kadar düşürüldüğünde pişirme kazanına ilave edilen oksijen miktarı  $5 \text{ kg/cm}^2$  ve  $10 \text{ kg/cm}^2$  olarak değiştirildiğinde elde edilen kâğıt hamurlarının elenmiş verim ve bu hamurlardan yapılan kâğıtların kopma uzunluğu, yırtılma indisi, patlama indisi ve parlaklık değerlerine t-testi uygulanmıştır.

Pişirme kazanına ilave edilen oksijen miktarını değiştirmenin parlaklık üzerine olan etkisini belirlemek amacıyla uygulanan t-testine göre farkın %1 yanılma olasılığı için belirgin olduğu görülmüştür. Nitekim,  $\hat{t} = 80.00$  olarak hesaplandığı halde  $t_{\alpha; (2n-2)}$  %1 yanılma olasılığı için 3.445 dir. Buna göre, TRS bileşiklerini yükseltmek amacıyla pişirme kazanına ilave edilen oksijen miktarını artırmak parlaklığı olumsuz yönde etkilemektedir.

Yırtılma indisi ortalamalarına uygulanan t-testi sonucuna göre pişirme kazanına ilave edilen oksijen miktarları arasındaki fark %1 yanılma olasılığı için önemli bulunmuştur. Öyle ki,  $\hat{t} = 4.54$  bulunmasına rağmen  $t_{\alpha; (2n-2)}$  %1 yanılma olasılığı için 5.993 dür. Buna göre, TRS bileşiklerini yükseltmek amacıyla pişirme kazanına ilave edilen oksijen miktarını artırmak yırtılma indisini olumsuz yönde etkilememektedir.

Uygulanan t-testi sonucuna göre,  $5 \text{ kg/cm}^2$  oksijen ilave edilerek gerçekleştirilen pişirme ile  $10 \text{ kg/cm}^2$  oksijen ilave edilerek gerçekleştirilen pişirmeler arasında kopma uzunluğu bakımından fark %1 yanılma olasılığı için anlamlı bulunmuştur. Nitekim,  $\hat{t} = 3.047$  hesaplandığı halde  $t_{\alpha; (2n-2)}$  %1 yanılma olasılığı için 2.83 dür.

Patlama indisi ortalamalarına uygulanan t-testi sonucuna göre  $5 \text{ kg/cm}^2$  ile  $10 \text{ kg/cm}^2$  oksijen ilavesi arasındaki fark %1 yanılma olasılığı için belirgin bulunmuştur. Öyle ki,  $\hat{t} = 4.079$  bulunmasına rağmen  $t_{\alpha; (2n-2)}$  %1 için 2.830 dur. Bu durumda, pişirme kazanına ilave edilen oksijen miktarını artırmak patlama indisini olumsuz yönde etkilemektedir.

Uygulanan t-testi sonucuna göre, elenmiş verim ortalamaları bakımından pişirme kazanına ilave edilen oksijen miktarları arasındaki fark %1 yanılma olasılığı için anlamlı bulunmamıştır. Nitekim,  $\hat{t}=2.60$  bulunduğu halde  $t_{\alpha};(2n-2)$  %1 için 5.993 dür. Buna göre, TRS bileşiklerini yükseltgemek için  $130^{\circ}\text{C}$  de ilave edilen oksijen miktarını artırmanın elenmiş verim üzerine önemli bir etkisi yoktur.

#### 4.3.4.8. Duncan-testi Sonuçlarına Göre TRS Bileşiklerini Yükseltgemek İçin Sülfat Pişirmesine Çeşitli Kademelerde Oksijen İlave Etmedeki Uygun Koşullar

Sarıçam yongaları kullanılarak sülfat pişirmesine pişirme başlangıcında ilave edilen oksijen miktarını,  $5 \text{ kg/cm}^2$  oksijen ilave edilerek pişirme sıcaklığını; ayrıca, pişirme kazanının sıcaklığı  $130^{\circ}\text{C}$  ye kadar düşürüldükten sonra pişirme kazanına  $5 \text{ kg/cm}^2$  ve  $10 \text{ kg/cm}^2$ ; yine, pişirme kazanının sıcaklığı  $150^{\circ}\text{C}$  ye kadar düşürüldükten sonra pişirme kazanına  $5 \text{ kg/cm}^2$  oksijen ilave edilerek etkime süresini 3 veya 4 kademedeki değiştirerek yapılan pişirmelerin sonuçlarına uygulanan Duncan-testlerinin toplu bir özeti tablo 20 de verilmiştir. Bu tabloda en yüksek değeri veren kademenin bir sonraki kademe ile arasında ortalamalar yönünden istatistiksel anlamda bir fark var ise yalnızca birinci kademenin altı çizilmiştir. Eğer, fark yok ise ikinci kademeninde altı çizilmiştir. Buna göre, 5 özellik yönünden en fazla sayıda en yüksek değeri veren kademe en uygun yükseltgeme koşulu olarak seçilmiştir. Altına ise onu takip eden en uygun ikinci kademe yazılmıştır.

TRS bileşiklerini oksijenle yükseltgemek amacıyla pişirme başlangıcında oksijen ilave edilerek pişirme sıcaklığı değiştirildiğinde en uygun pişirme sıcaklığı  $150^{\circ}\text{C}$  olarak belirlenmiştir. Daha önce, sarıçamdan sülfat yöntemiyle kâğıt hamuru üretimi için de uygun pişirme sıcaklığı  $150^{\circ}\text{C}$  olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla, pişirme sıcaklığı bakımından sonuçlar arasında bir paralellik vardır.

Tablo 20 de görüldüğü gibi, TRS bileşiklerini oksijenle yükseltgemek amacıyla pişirme başlangıcında oksijen ilave edilerek gerçekleştirilen pişirmelerde, uygulanan oksijen miktarını

Tablo 20: Test sonuçlarına göre TRS bileşiklerini yükseltmek amacıyla sülfat pişirmesine çeşitli kademelerde oksijen ilave edilerek gerçekleştirilen pişirmeler için uygun koşullar

KOŞULLAR	ELENNİŞ VERİM		KOPMA UZUNLUĞU		PATLAMA İNDİSİ		YIRTILMA İNDİSİ		PARLAKLIK		UYGUN KOŞULLAR
	170°C	150°C	150°C	170°C	150°C	170°C	150°C	170°C	130°C	150°C	
Pişirme sıcaklığı, °C (Pişirme başlangıcında 5 kg/cm <sup>2</sup> oksijen ilave edilmiş)	54.38	54.31	5.02	4.56	2.26	2.20	4.65	4.47	20.10	15.22	150°C 130°C
İlave edilen oksijen miktarı kg/cm <sup>2</sup> (Pişirme başlangıcında)	57.14	54.38	5.42	4.56	2.65	2.01	5.37	4.39	20.10	18.10	5 kg/cm <sup>2</sup> 10 kg/cm <sup>2</sup> 0 kg/cm <sup>2</sup>
Etkime süresi dak. (130°C de 5 kg/cm <sup>2</sup> oksijen ilave edilip)	43.68	42.59	5.54	4.97	2.90	2.57	5.02	4.87	12.92	11.90	0 dak. 0 dak. 15 dak.
Etkime süresi dak. (130°C de 10 kg/cm <sup>2</sup> oksijen ilave edilip)	42.81	42.59	5.29	4.91	2.88	2.50	4.37	4.32	9.50	9.40	0 dak. 15 dak.
Etkime süresi dak. (150°C de 5 kg/cm <sup>2</sup> oksijen ilave edilip)	42.16	42.05	5.21	4.80	2.48	2.50	4.18	4.10	9.20	9.00	0 dak. 15 dak.
Etkime süresi dak. (150°C de 5 kg/cm <sup>2</sup> oksijen ilave edilip)	43.68	42.54	5.54	5.40	2.90	2.60	5.02	4.96	12.92	11.60	0 dak. 15 dak.
Etkime sıcaklığı °C (Pişirme sonunda)	42.05	42.03	5.22	4.97	2.60	2.57	4.90	4.83	11.40	11.30	150°C 130°C
Uyruklar oksijen be- sinci (Pişirme sonunda TRS bileşiklerini yük- seltirmek için, kg/cm <sup>2</sup> )	42.81	42.03	5.29	4.97	2.88	2.57	4.87	4.37	11.90	11.60	5 kg/cm <sup>2</sup> 10 kg/cm <sup>2</sup>



artırmanın kâğıdın fiziksel ve optik özelliklerini olumsuz yönde etkilediği belirlenmiş olup oksijen ilave edilmeden gerçekleştirilen pişirmeden elde edilen elenmiş verim, kopma uzunluğu, patlama indisi ve yırtılma indisi değerleri oksijen ilave edilerek gerçekleştirilen pişirmelerden elde edilen değerlere göre daha yüksek bulunmuştur.

Sülfat pişirmesi normal pişirme sıcaklığında tamamlandıktan sonra pişirme kazanının sıcaklığı  $150^{\circ}\text{C}$  veya  $130^{\circ}\text{C}$  ye kadar düşürülerek belli miktarda oksijen pişirme kazanına ilave edilip TRS bileşiklerinin yükseltgenmesi amaçlandığında en uygun etkiye süresi 0 dak. olarak belirlenmiştir. Yani, TRS bileşiklerini içeren gazlar başka bir ortama alınarak belli koşullar altında yükseltgenme reaksiyonunun gerçekleştirilmesinin daha uygun olacağı anlaşılmıştır. İkinci olarak en uygun etkiye süresi ise 15 dak. olarak bulunmuştur. Kâğıt özelliklerinde bazı düşmeler olmasına rağmen TRS bileşiklerinin yükseltgenmesi pişirme kazanının sıcaklığı  $130^{\circ}\text{C}$  veya  $150^{\circ}\text{C}$  ye düşürüldüğünde oksijen ilave edilerek gerçekleştirilecekse en uygun etkiye süresi 15 dak. olmaktadır. Çünkü, TRS bileşiklerini yükseltmek için oksijenle TRS bileşiklerinin etkiye süresi arttıkça elde edilen kâğıdın fiziksel ve optik özelliklerindeki düşmeler hızlanmaktadır. Dolayısıyla, artan etkiye süresine bağlı olarak bir taraftan lifler degradasyona uğrayabileceği gibi diğer taraftan oluşan organik asitler nedeniyle pH düşmekte ve çözünen lignin tekrar lifler üzerine çökelmektedir.

Test sonuçlarına göre, pişirme tamamlandıktan sonra TRS bileşiklerini yükseltmek için oksijenin ilave edileceği etkiye sıcaklığı  $130^{\circ}\text{C}$  veya  $150^{\circ}\text{C}$  ve bu sıcaklıkta pişirme kazanına ilave edilecek oksijen miktarı  $5 \text{ kg/cm}^2$  veya  $10 \text{ kg/cm}^2$  olarak belirlenmiştir. Ancak,  $5 \text{ kg/cm}^2$  oksijen basıncının uygulanması teknik ve ekonomik yönden daha uygun olacaktır.

Yapılan değerlendirmelere göre, TRS bileşiklerini yükseltmek amacıyla pişirme başlangıcında pişirme kazanına oksijen ilave edilerek değişik sıcaklıklarda pişirmeyi gerçekleştirmek kokunun giderilmesi için yeterli olmasına rağmen elde edilen kâğıt hamurlarının verim durumları ve bu hamurlardan yapılan kâğıtların

fiziksel ve optik özellikleri dikkate alındığında bunun uygulanabilir olmadığı anlaşılmıştır. Bu olumsuz durum, pişirme kazanına pişirme başlangıcında oksijen ilave edildiğinde pişirme kazanında organik asit oluşumunun hızlanması ve oluşan bu asitlerin alkaliyi hızla tüketmesi sonucu pH'ın düşmesiyle açıklanabilir. Dolayısıyla, kullanılan kimyasal madde yongalarla reaksiyona girmeden önce oluşan organik asitler tarafından tüketilmiş olabilir. Ayrıca, pişirme kazanına ilave edilen oksijen pişirmede kullanılan kimyasal maddelerin yongalara nüfuz etmesini engellemiş olabileceği gibi ligninle gerçekleştirilen reaksiyonları da engellemiş olabilir.

TRS bileşiklerinin yükseltgenmesi amacıyla pişirme 170°C'de tamamlandıktan sonra pişirme kazanı açılmadan kazanda bulunan TRS bileşiklerini içeren gaz bir başka ortama alınarak belli sıcaklıkta belli süre ile oksijenin etki etmesi sağlandığında, TRS bileşiklerinin yükseltgenmesi sağlanmış olacaktır. Bu şekilde yapılacak bir yükseltgemede gazların toplandığı tankın sıcaklığı 150°C veya 130°C; ve oksijen basıncı ise 5 kg/cm<sup>2</sup> veya 10 kg/cm<sup>2</sup> olarak uygulanabilir. Yükseltgenme reaksiyonu gerçekleştirilirken gazların toplandığı tankın pH'ının alkalen olmasına dikkat edilmelidir. Çünkü, metil merkaptan ve dimetil disülfür oluşumu pH'a, sıcaklığa, sülfiditeye ve metoksil gruplarının miktarına bağlıdır (Casey 1966, Eroğlu 1985). Ayrıca, metil merkaptanın dimetil disülfüre yükseltgenmesi için ortam pH'ının 12 olması gerektiği belirtilmektedir (Bentvelzen et al. 1976). Pişirmeden sonra TRS bileşiklerini içeren gazların toplandığı tankta yükseltgenmeye uğratılacak gazların miktarına bağlı olarak yükseltgenme değişkenlerine karar verirken etkime süresi, etkime sıcaklığı, ortamın pH'ı, uygulanacak oksijen miktarı tekrardan incelenerek etkileri ortaya konulmalıdır.

Eğer, pişirme kazanının sıcaklığı belli dereceye kadar düşürülerek TRS bileşiklerini yükseltgemek için pişirme kazanına oksijen ilavesi düşünülüyorsa bu durumda, yükseltgenme değişkenleri etkime süresi 15 dak., etkime sıcaklığı 130°C veya 150°C, oksijen basıncı 5 kg/cm<sup>2</sup> veya 10 kg/cm<sup>2</sup> olarak uygulanabilir.

#### 4.4. TRS BİLEŞİKLERİNİN OKSİJENLE YÜKSELTGENMESİNE AİT BULGULAR

Sülfat yönteminde ortaya çıkan hava kirliliği, çevreye serbest bırakılan gazlar ve partikül maddelerden ileri gelmektedir. Partikül kirleticileri soda kazanı, kireç fırını ve çözelti tankından açığa çıkan gazlarda bulunan sodyum ve kalsiyum bileşikleri oluşur. Gaz kirleticiler ise organik kükürt bileşikleri veya toplam indirgenmiş kükürt bileşikleri olarak adlandırılmakta ve kısaca TRS bileşikleri adı verilmektedir. TRS bileşikleri, hidrojen sülfür( $H_2S$ ) metil merkaptan( $CH_3SH$ ), dimetil sülfür( $CH_3SCH_3$ ) ve dimetil disülfür ( $CH_3SSCH_3$ ) ün oluşturduğu bir karışım olup miktarı pişirmede kullanılan ağaç türüne, pişirme süresine, sülfiditeye ve sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir(Casey 1980, Eroğlu 1985). Bu bileşiklerden  $CH_3SH$  ve  $CH_3SCH_3$  kâğıt hamuru üretiminde ligninin çözünmesiyle açığa çıkan metoksil gruplarının pişirme ortamında bulunan  $HS^-$  iyonlarıyla kademeli bir şekilde verdiği reaksiyonlardan oluşur(Kringstad et al. 1976). Dimetil disülfür ise metil merkaptanın oksijenle yükseltgenmesi sonucu ortaya çıkar(Casey 1980). Bilindiği gibi, yapraklı ve iğne yapraklı ağaç türü lignininde bulunan metoksil gruplarının oranları farklı olduğu için oluşan TRS bileşiklerinin miktarı da farklı olacaktır(Clark 1978). Bu nedenledir ki TRS bileşiklerinin yükseltgenme durumlarını ortaya koymak için yürütülen bu çalışma hem kayın hem de sarıçam yongaları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TRS bileşiklerinin oksijenle yükseltgenme durumlarını izlemek için sülfidite %15, aktif alkali miktarı %14, pişirme sıcaklığı  $170^{\circ}C$ , pişirme süresi 60 dak. olarak sabit alınıp oksijen ilave edilmeden ve pişirmenin değişik aşamalarında oksijen ilave edilerek pişirmeler gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen bu pişirmelerde, pişirme kazanının sıcaklığı  $+10^{\circ}C$  ye kadar düşürülerek pişirme sırasında oluşan gazların yoğunlaşması sağlandıktan sonra 50 ml. kadar siyah çözelti alınıp analiz edilmek üzere buzdolabında saklanmıştır.

Standart olarak  $CH_3SH$ ,  $CH_3SCH_3$  ve  $CH_3SSCH_3$  ayrı ayrı aynı koşullarda gaz kromatografisine enjekte edilerek gaz kromatogramları elde edilmiştir. Bu işlem sırasında  $CH_3SH$  ın 3.6 dak.,  $CH_3SCH_3$  ün 10 dak. ve  $CH_3SSCH_3$  ün ise 37.8 dak. da pik verdikleri tespit edilmiştir.

Daha sonra, analiz için 10 ml. siyah çözelti, içinde 6 ml. 1N HCl ve 4 ml. H<sub>2</sub>O bulunan bir cam şişeye konularak önce ağzı kapatılmış, ardından teflon bantla kapak sarılarak ikinci bir kapakla daha kapatılmıştır. Bu şekilde şişe, içinde oluşacak basınca dayanıklı hale getirilmiştir. Örneğin içine konulduğu şişe +100°C de 30 dak. süre ile kaynatılıp sıvı ve gaz dengesi sağlandıktan sonra gaz geçirmez (gastight) bir enjektörle 10 ml. gaz alınıp gaz kromatografisine enjekte edilmiştir.

Çeşitli denemelerin kromatogramları ile standartların kromatogramları karşılaştırılarak pikler teşhis edilmiştir. TRS yi oluşturan bileşiklerin miktarları kromatogramların planimetre yardımıyla alanları ölçülerek hesaplanmıştır. TRS bileşiklerinden üzerinde önemle durulan CH<sub>3</sub>SH, CH<sub>3</sub>SSCH<sub>3</sub> ve CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> ün miktarları toplamı 100 olarak kabul edilip bu bileşiklerin kendi aralarındaki % oranları hesaplanarak elde edilen sonuçların ışığı altında oksijenin etkisi değerlendirilmiştir.

#### 4.4.1. Kayın Yongaları Kullanılarak Yapılan Pişirmelerde Oluşan TRS Bileşiklerinin Oksijenle Yükseltgenmesine Ait Bulgular

Kayın yongaları kullanılarak TRS bileşiklerini yükseltgemek amacıyla pişirmenin değişik aşamalarında oksijen ilave edip çeşitli denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla gerçekleştirilen 7 adet pişirmenin pişirme koşulları ve TRS bileşiklerinin yükseltgenme durumları tablo 21 de verilmiştir. Ayrıca, oksijenle TRS bileşiklerinin yükseltgenmesi amacıyla gerçekleştirilen 7 adet denemedeki CH<sub>3</sub>SH, CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> ve CH<sub>3</sub>SSCH<sub>3</sub> değerleri histogram 9 da verilmiştir.

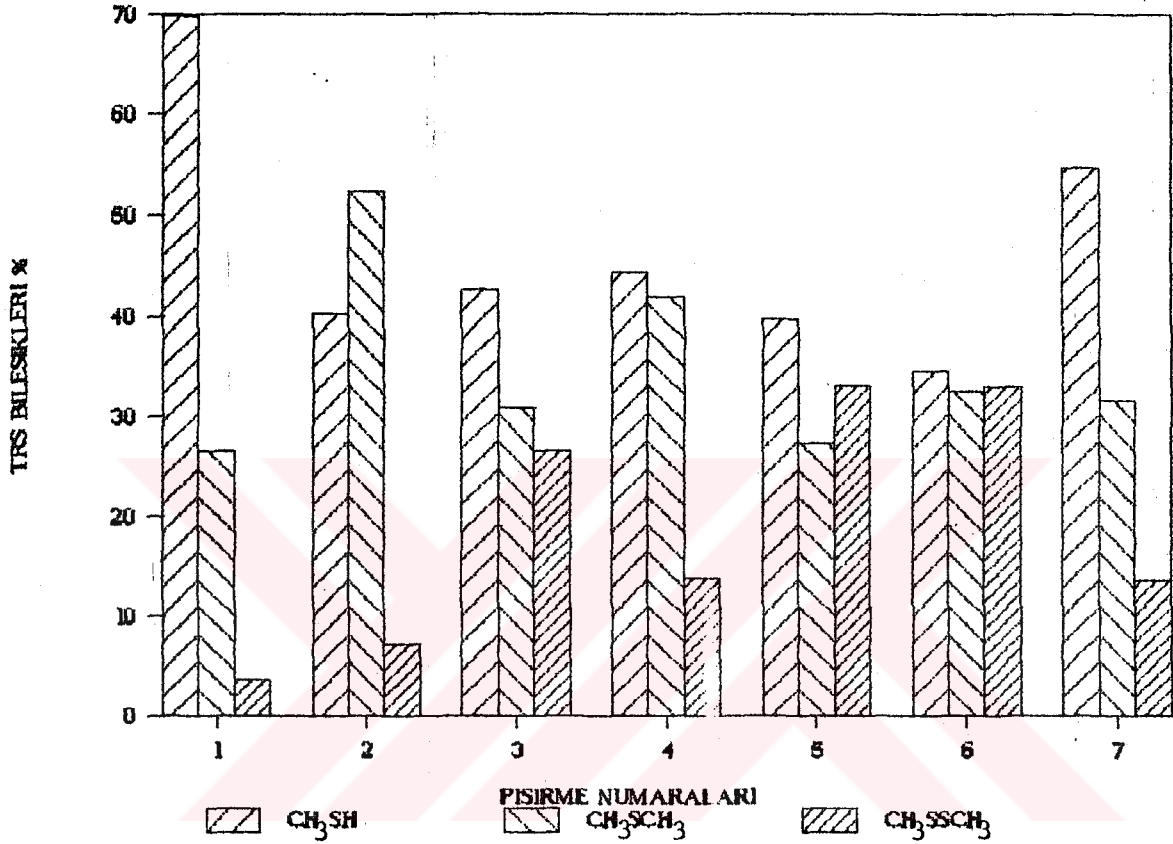
Tablo 21 de görüldüğü gibi, oksijen ilave edilmeden gerçekleştirilen normal bir sülfat pişirmesinden çevreye serbest bırakılan kirletici gazların %69.81 ini CH<sub>3</sub>SH, %26.53 ünü CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> ve %3.66 sını CH<sub>3</sub>SSCH<sub>3</sub> oluştururken pişirme başlangıcında oksijen ilave edilerek gerçekleştirilen pişirmede ise CH<sub>3</sub>SH oranı %40.53, CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> oranı %52.36 ve CH<sub>3</sub>SSCH<sub>3</sub> oranı %7.30 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçların irdelenmesinden anlaşılacağı gibi, pişirme başlangıcında oksijen ilavesi CH<sub>3</sub>SH ı azaltırken CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> ve CH<sub>3</sub>SSCH<sub>3</sub> ü artırmaktadır.

Tablo 21: Sarıçam ve Kayın yoncaları kullanılarak yapılan pişirmelerde oluşan TFS bileşiklerinin çeşitli kademelerde oksijen ilavesiyle yükseltirmesi sonucu  $CH_3SH$ ,  $CH_2SCH_3$  ve  $CH_3SSCH_3$  de meydana gelen değişimler

Araç Türü	Pişirme No	Kullanılan Kimyasal Madde NaOH % Na <sub>2</sub> S %	Sülfidite %	Aktif alkali miktarı % Na <sub>2</sub> O	Pişirme sıcaklığı °C	Pişirme süresi dak.	En yüksek basınç kg/cm <sup>2</sup>	Pişirme kaz. sıcaklığına 130°C e kadar düş. süresi dak.	Düşürme sonundaki basınç kg/cm <sup>2</sup>	Uygulanan O <sub>2</sub> basıncı kg/cm <sup>2</sup>	Bekleme süresi dak.	Bekleme sonundaki basınç kg/cm <sup>2</sup>	Metil Terkibi % tan CH <sub>3SH</sub>	Dimetil sülfür % CH <sub>3SCH<sub>3</sub></sub>	Dimetil disülfür % CH <sub>3SSCH<sub>3</sub></sub>
KAYIN	1	15.35 2.65	15	14	170	60	12	-	-	-	-	-	64.81	26.53	3.66
	2	15.35 2.65	15	14	170	60	12	-	-	5	-	-	40.34	52.36	7.30
	3	15.35 2.65	15	14	170	60	12	60	5	5	30	8	42.61	30.75	26.64
	4	15.35 2.65	15	14	170	60	12	60	5	5	15	8	44.33	41.87	13.79
	5	15.35 2.65	15	14	170	60	12	60	5	5	45	8	39.76	27.22	33.03
	6	15.35 2.65	15	14	170	60	12	60	5	5	30	12	34.58	32.46	32.96
SARILAM	7*	15.35 2.65	15	14	170	60	12	-	-	-	-	-	54.79	31.51	13.70
	1	15.35 2.65	15	14	170	60	15	-	-	-	-	-	60.43	25.90	13.67
	2	15.35 2.65	15	14	170	60	15	-	-	5	-	-	44.74	55.26	26.32
	3	15.35 2.65	15	14	170	60	15	60	5	5	45	6	32.84	43.23	23.88
	4	15.35 2.65	15	14	170	60	15	60	5	10	30	11	36.64	40.28	23.07
	5	15.35 2.65	15	14	170	60	15	60	5	5	15	6	50.27	38.38	11.35
6	15.35 2.65	15	14	170	60	15	60	5	5	30	8	39.06	42.71	18.23	

\* Pişirme tasarlandığında, pişirme kazanından 2 kg/cm<sup>2</sup> lik TFS bileşiklerini içeren gaz pH 1.13 ve sıcaklığı 130°C olan ikinci bir pişirme kazanına alınacak ikinci kazana 5 kg/cm<sup>2</sup> oksijen ilave edilip 30 dak. süre ile TFS bileşiklerinin yükseltirmesi amaçlanmıştır.

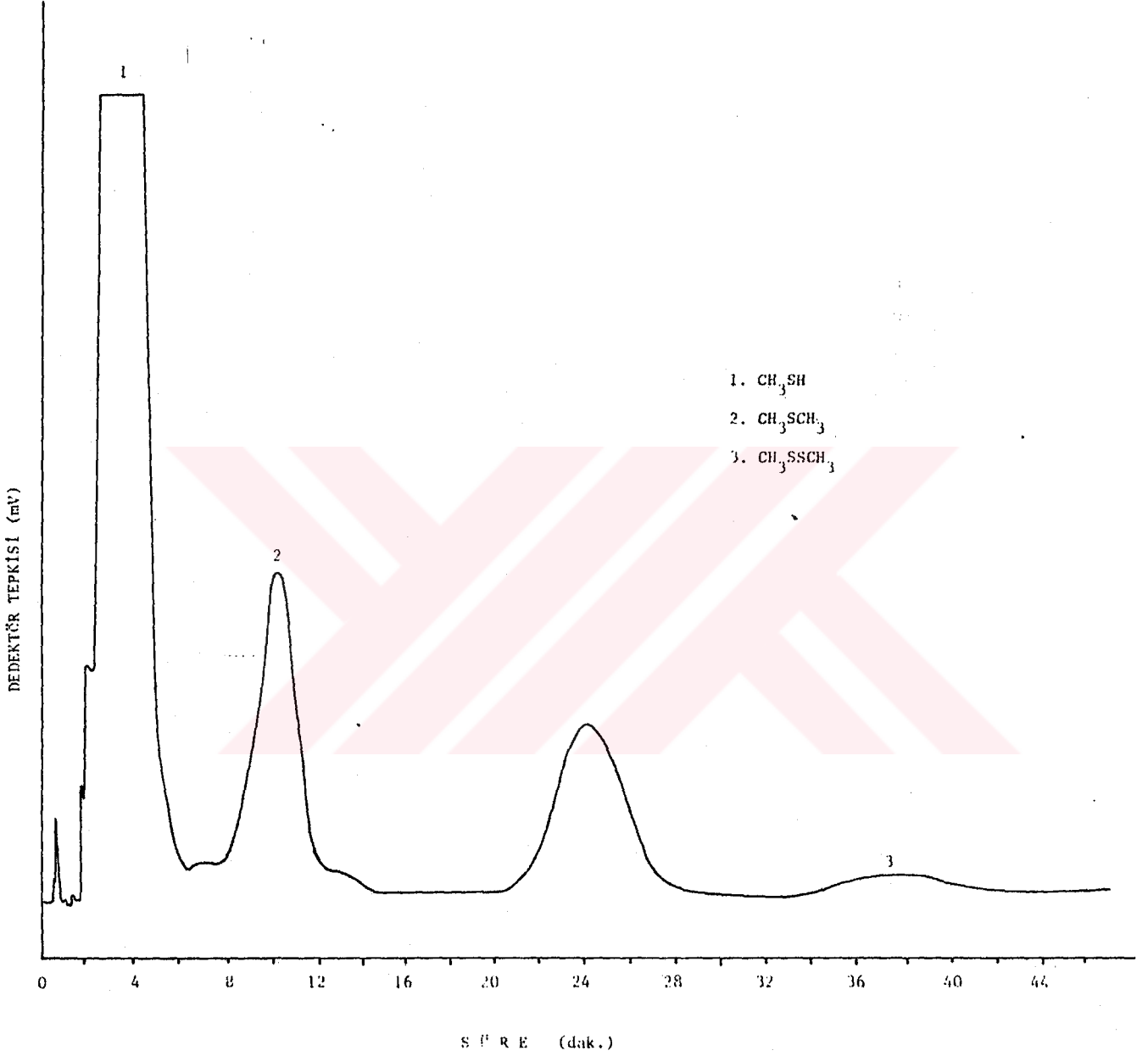
Oksijen ilave edilmeden ve pişirme tamamlandıktan sonra pişirme kazanının sıcaklığı  $130^{\circ}\text{C}$  ye düşürüldüğünde pişirme kazanına  $5 \text{ kg/cm}^2$  oksijen ilave edilerek 45 dak. süre ile TRS bileşiklerinin yükselttiği pişirmelere ait TRS bileşiklerindeki değişimler grafik 9 ve 10 da verilmiştir.



Histogram 9: Oksijen ilave edilmeden ve çeşitli kademelerde oksijen ilave edilerek gerçekleştirilen pişirmelerdeki TRS bileşiklerinin değişimi (1 No'lu pişirmeye  $\text{O}_2$  ilave edilmemiş, diğerlerine ise çeşitli kademelerde  $\text{O}_2$  ilave edilmiştir).

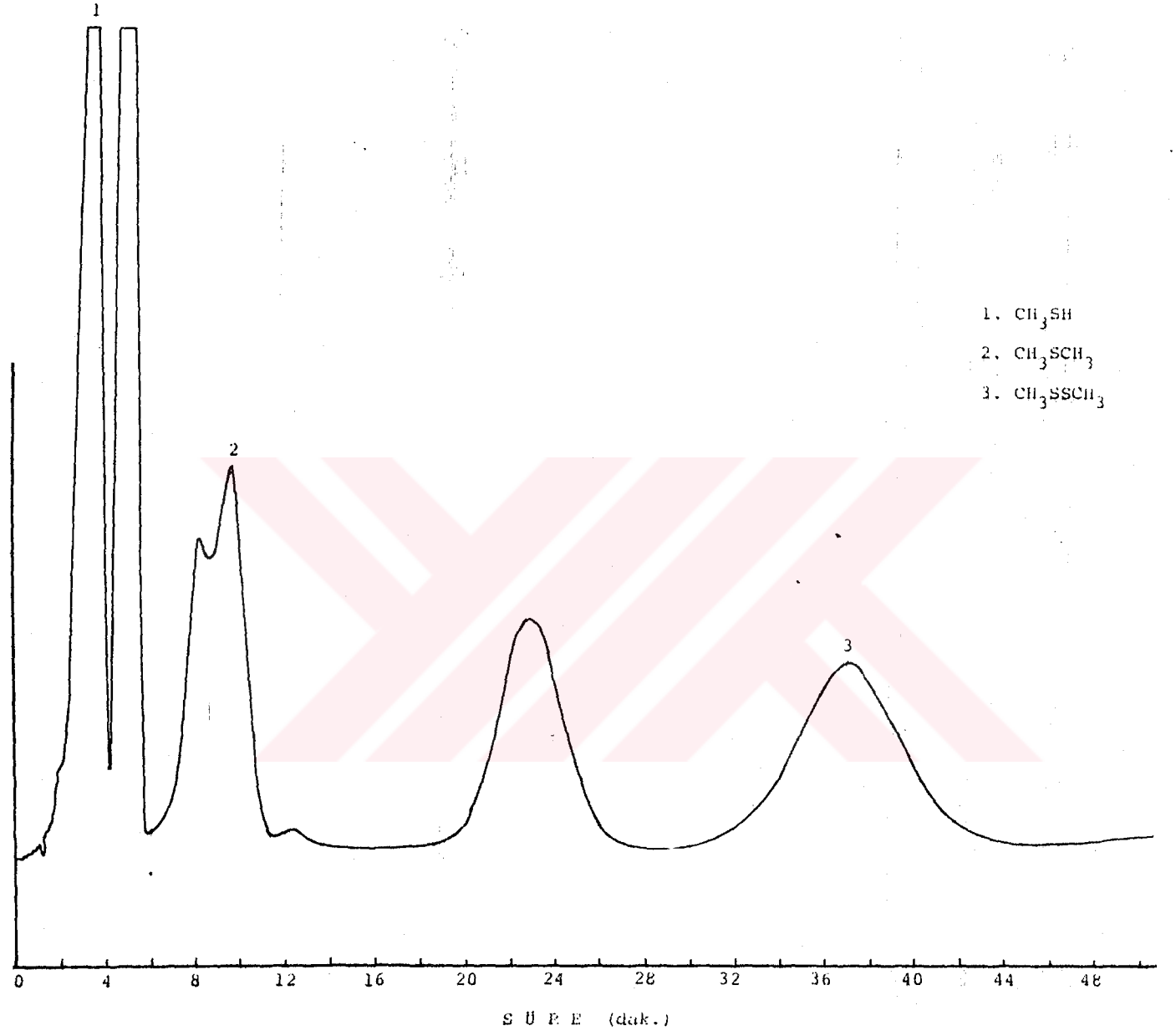
Pişirme tamamlandığında pişirme kazanının sıcaklığı  $130^{\circ}\text{C}$  ye düşürülerek pişirme kazanına  $5 \text{ kg/cm}^2$  oksijen ilave edilip oksijenin etkiye süresi 0 dak., 15 dak., 30 dak. ve 45 dak. süre ile değiştirilerek TRS bileşiklerinin yükseltgenmesi sağlanmıştır (1, 3, 4 ve 5 No'lu pişirmeler). Etkime süresine bağlı olarak TRS bileşiklerinde meydana gelen değişimler grafik 11 de verilmiştir.

Tablo 21 de görüldüğü gibi, etkiye süresinin 0 dak. dan 45 dak. ya uzatılması durumunda  $\text{CH}_3\text{SH}$  oranı %69.81 den %36.76 ya düşerken  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  oranı ise %3.66 dan %33.03 e yükselmektedir. Buna göre,



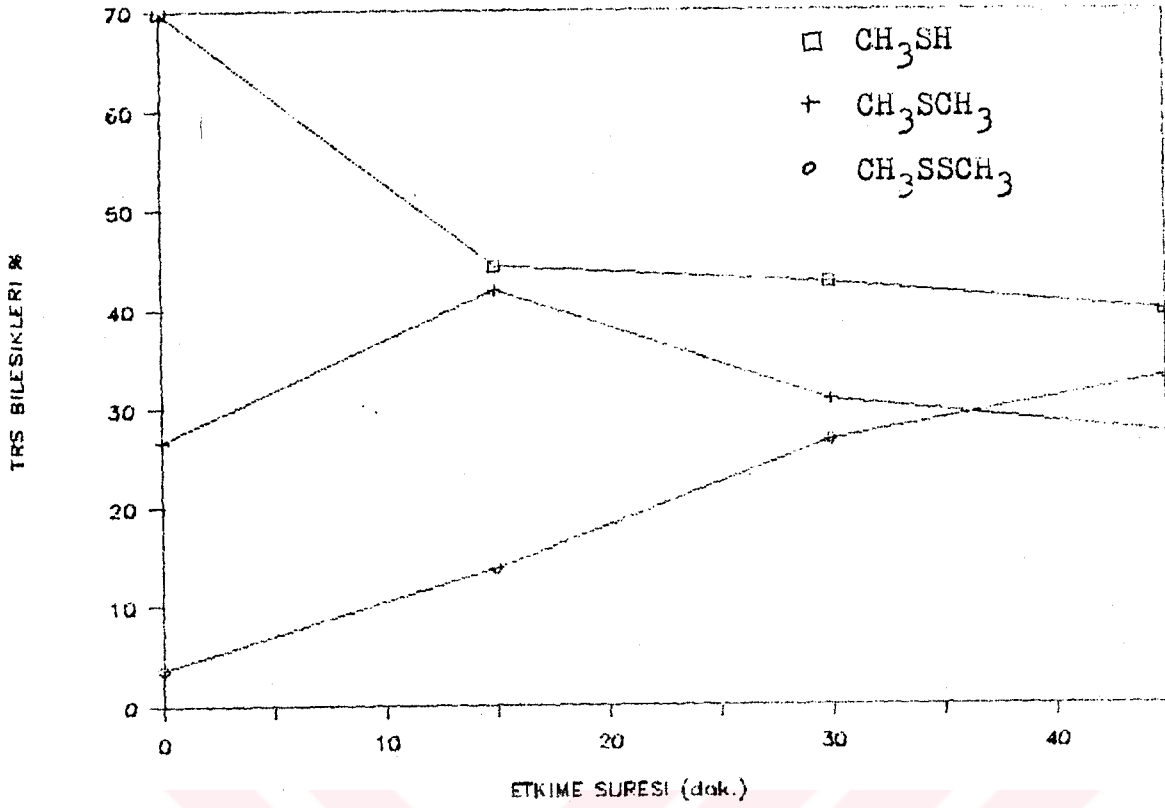
Grafit 9: Aşağıda belirtilen koşullarda gerçekleştirilen normal bir sülfat pişirmesinde ortaya çıkan TRS bileşiklerinin kolon sıcaklığı  $130^\circ\text{C}$ , enjeksiyon sıcaklığı  $200^\circ\text{C}$ , detektör sıcaklığı  $200^\circ\text{C}$  ile 2 m. uzunluğunda ve 1 mm. iç çapındaki FID kolonundaki gaz kromatogramı

Kullanılan yonga türü: kayın, sülfidite: %15, aktif alkali miktarı: %14, pişirme sıcaklığı:  $170^\circ\text{C}$ , pişirme süresi: 60 dak. ve çözelti/yonga oranı: 4/1

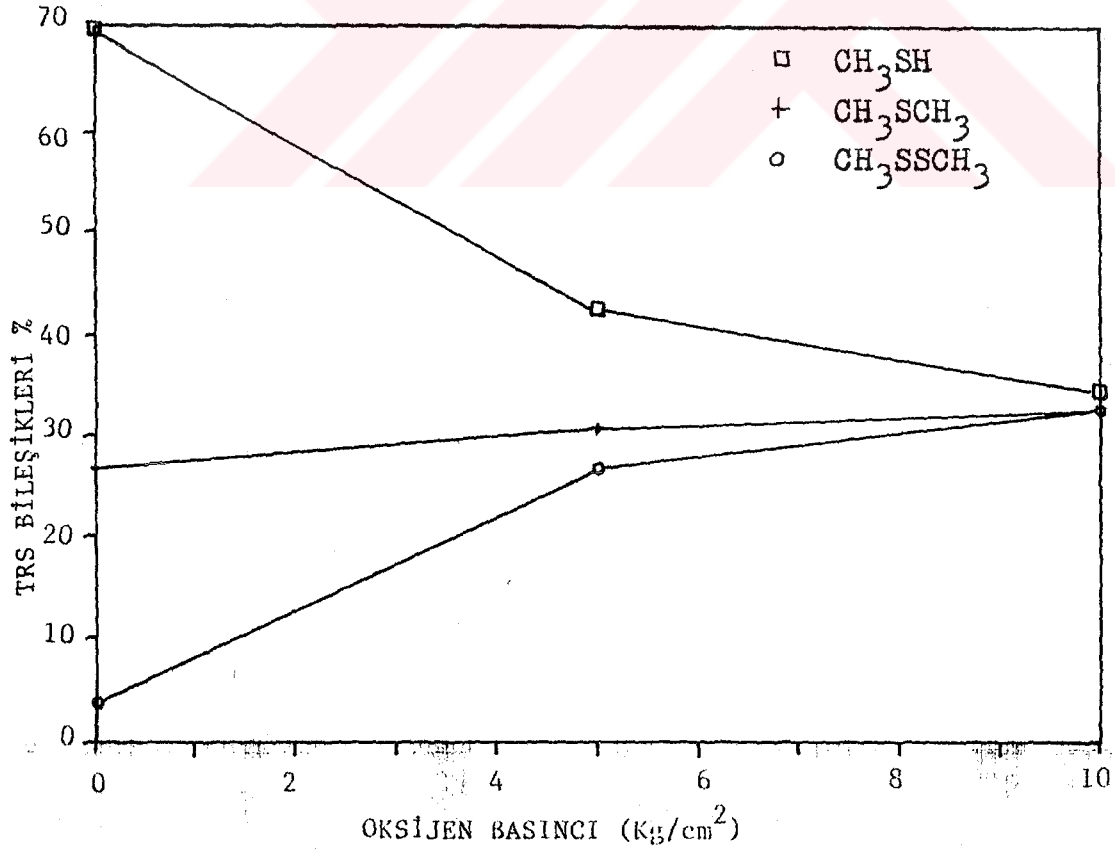


rafik 10: Aşağıda belirtilen koşullarda gerçekleştirilen pişirmede ortaya çıkan TRS bileşiklerinin kolon sıcaklığı  $130^\circ\text{C}$ , enjeksiyon sıcaklığı  $200^\circ\text{C}$ , detektör sıcaklığı  $200^\circ\text{C}$  ile 2 m. uzunluğunda ve 1 mm. çapındaki FID kolonundaki gaz kromatogramı  
 kayın yongaları kullanılarak sülfidite %15, aktif alkali miktarı %14, pişirme sıcaklığı  $170^\circ\text{C}$ , pişirme süresi 60 dak. ve çöz./yon. oranı 4/1 alınarak gerçekleştirilen pişirme, pişirme kazanının sıcaklığı  $130^\circ\text{C}$  ye düşürülerek pişirme kazanına  $5 \text{ kg/cm}^2$   $\text{O}_2$  ilave edilip 45 dak. süre ile TRS bileşiklerinin yükseltgenmesi sağlanmıştır.





Grafik 11: Oksijenin etkiye süresine bağı olarak TRS bileşiklerinde meydana gelen değişmeler



Grafik 12: Oksijen miktarına bağı olarak TRS bileşiklerinde meydana gelen değişmeler

etkime süresi arttıkça  $\text{CH}_3\text{SH}$  azalmakta, buna karşın  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  artmaktadır.

Piştirme kazanına ilave edilen oksijen miktarını artırmanın TRS bileşiklerini yükseltgemeye olan etkisini ortaya koymak için piştirme kazanının sıcaklığı  $130^\circ\text{C}$  ye düşürüldüğünde piştirme kazanına  $0 \text{ kg/cm}^2$ ,  $5 \text{ kg/cm}^2$  ve  $10 \text{ kg/cm}^2$  oksijen ilave edilerek 30 dak. süre ile piştirmeye devam edilmiştir(1, 3 ve 6 No'lu piştirmeler). Piştirme kazanına ilave edilen oksijen miktarına bağlı olarak TRS bileşiklerinde meydana gelen değişmeler grafik 12 de verilmiştir. Gerçekleştirilen bu piştirmelerde oksijen miktarı  $0 \text{ kg/cm}^2$  den  $10 \text{ kg/cm}^2$  ye yükseltildiğinde  $\text{CH}_3\text{SH}$  oranı %69.81 den %34.58 e düşerken  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  oranı ise %3.66 dan %32.96 a yükselmektedir. Buna göre, artan oksijen miktarı  $\text{CH}_3\text{SH}$  ı azaltırken  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  ü artırmaktadır.

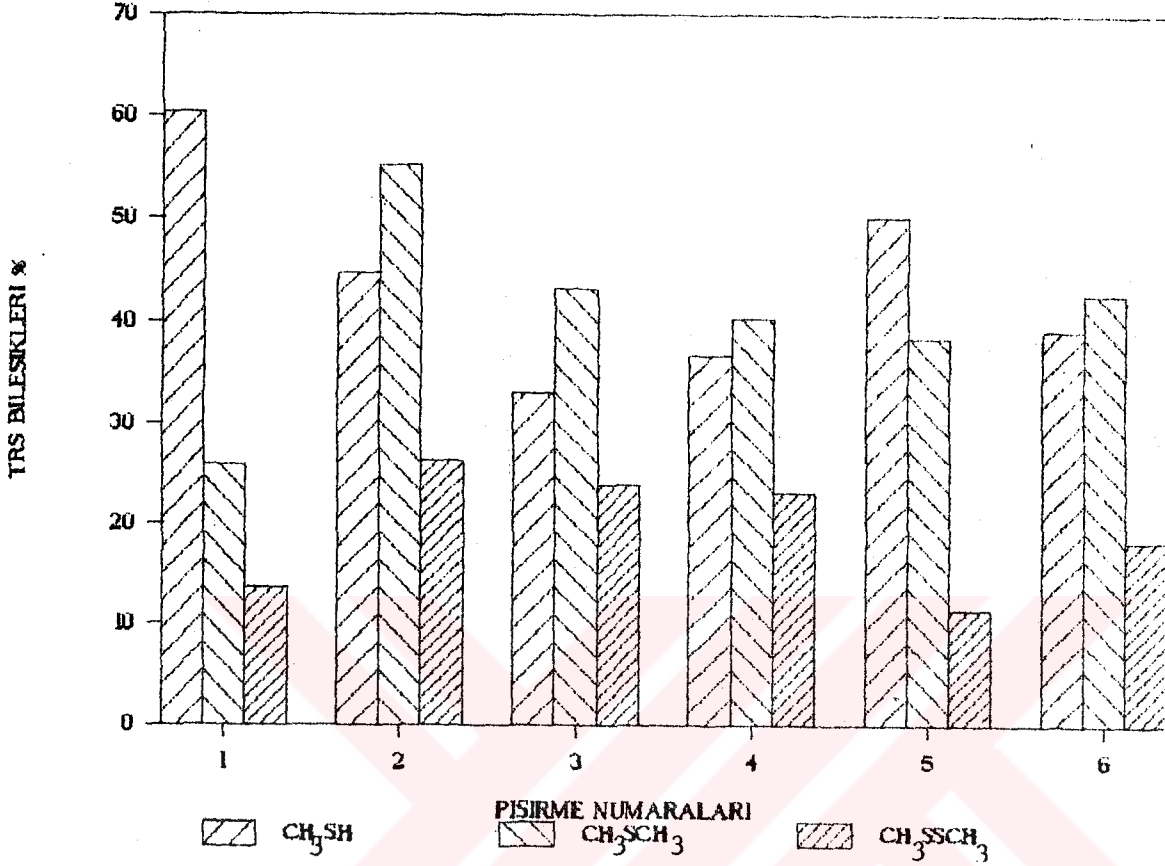
Genel olarak, artan oksijen miktarına ve etkime süresine bağlı olarak  $\text{CH}_3\text{SH}$  oranı düşerken  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  oranı artmaktadır.

Oksijenle TRS bileşiklerinin yükseltgenmesi piştirme kazanının sıcaklığı belli dereceye düşürülerek piştirmenin yapıldığı ortamda gerçekleştirilecek olursa kâğıt hamurunun fiziksel direnç ve optik özelliklerinde bazı düşmeler gözleendiği önceki bölümlerde belirtilmişti. Bu olumsuzlukları ortadan kaldırmak ve oksijenin TRS bileşiklerini etkime süresinden ileri gelebilecek kapasite düşmesini önlemek için piştirmenin sonunda, piştirme kazanında oluşan TRS bileşikleri ikinci bir ortama alınarak yükseltgenmesi amaçlanmıştır. Yapılan bu deneme sonunda,  $\text{CH}_3\text{SH}$  %69.81 den %54.79 a düşerken  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  %3.66 dan %13.70 e yükselmektedir. Buna göre, TRS bileşiklerinin alındığı ikinci ortamın pH 1, sıcaklığı, ilave edilen oksijen miktarı ve oksijenin etkime süresi optimum kılınarak TRS bileşiklerinin yükseltgenmesi sağlanabilir. Bu konudaki karar oksijen ilavesinin kâğıt hamurunda yaptığı olumsuzluklar dikkate alınarak ve ekonomiklik gözönünde bulundurularak verilmelidir.

#### 4.4.2. Sarıçam Yongaları Kullanılarak Yapılan Piştirmelerde Oluşan TRS Bileşiklerinin Oksijenle Yükseltgenmesine Ait Bulgular

Sarıçam yongaları kullanılarak gerçekleştirilen sülfat piştirmesine TRS bileşiklerini yükseltgemek amacıyla oksijen ilave edilmiştir.

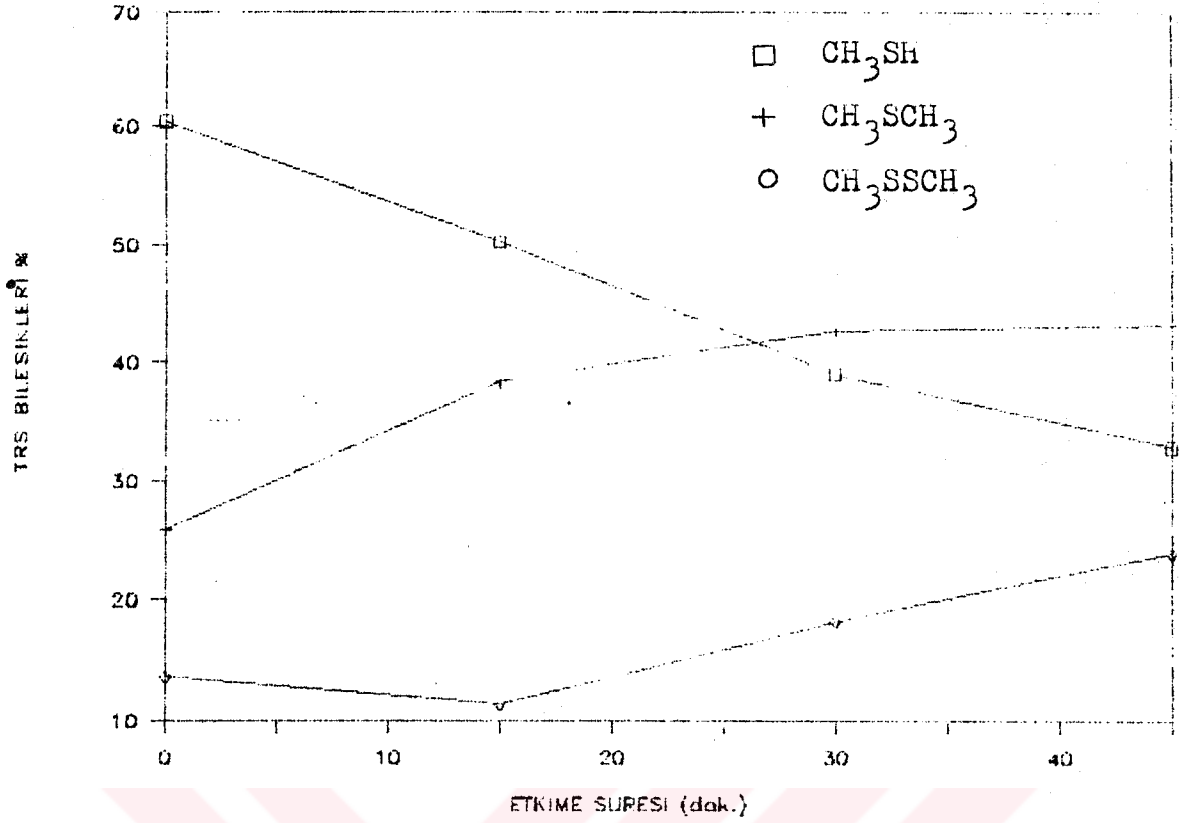
Bu amaçla gerçekleştirilen 6 adet pişirmenin pişirme koşulları ve TRS bileşiklerini yükseltgeme durumları tablo 21 de verilmiştir. Ayrıca, gerçekleştirilen pişirmelerin  $\text{CH}_3\text{SH}$ ,  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  ve  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  oranları histogram 10 da verilmiştir.



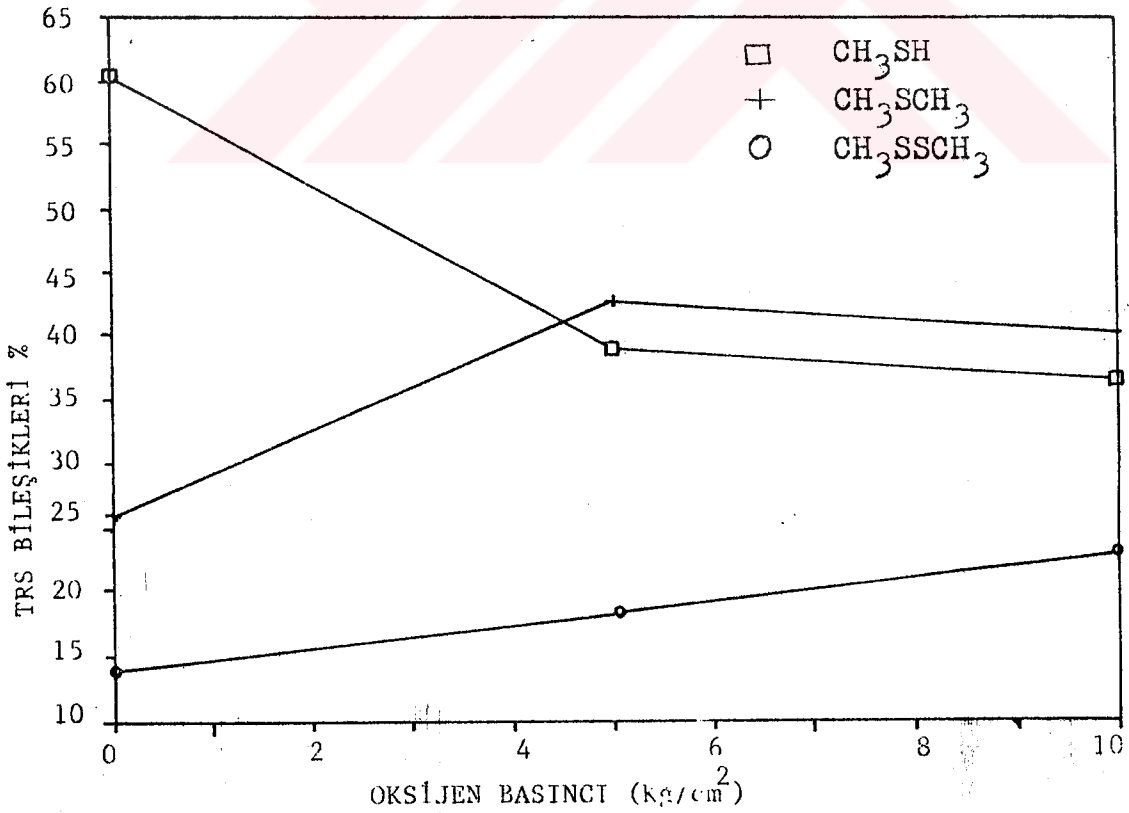
Histogram 10: Oksijen ilave edilmeden ve çeşitli kademelerde oksijen ilave edilerek gerçekleştirilen pişirmelerdeki TRS bileşiklerinin değişimi (1 No'lu pişirmeye  $\text{O}_2$  ilave edilmemiş, diğerlerine ise çeşitli kademelerde  $\text{O}_2$  ilave edilmiştir).

Tablo 21 de görüldüğü gibi, oksijen ilave edilmeden gerçekleştirilen pişirmede hava kirliliği yaratan gazların %60.43 ünü  $\text{CH}_3\text{SH}$ , %25.90 ını  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ , %13.67 sini  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  oluştururken pişirme başlangıcında pişirme kazanına  $5 \text{ kg/cm}^2$  oksijen ilave edilerek gerçekleştirilen pişirmede ise %44.74 ünü  $\text{CH}_3\text{SH}$ , %55.26 sini  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  ve %26.32 sini  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  oluşturmaktadır. Daha önceki bölümlerde de belirtildiği gibi, pişirme başlangıcında oksijen ilavesi TRS bileşiklerinin yükseltgenmesini sağlamasına rağmen oksijen alkalinin ligninle olan reaksiyonunu veya kimyasal maddelerin yonga içine nüfuzunu engellediği için tam bir liflenme gerçekleşmemektedir.

Ayrıca, pişirme tamamlandığında pişirme kazanının sıcaklığı  $130^\circ\text{C}$  ye düşürülerek pişirme kazanına  $5 \text{ kg/cm}^2$  oksijen ilave edilip



Grafik 13: Oksijenin etkiye süresine bağlı olarak TRS bileşiklerinde meydana gelen değişimler



Grafik 14: Oksijenin miktarına bağlı olarak TRS bileşiklerinde meydana gelen değişimler

oksijenin etkiye süresi 0 dak., 15 dak., 30 dak. ve 45 dak. süre ile değiştirilerek TRS bileşiklerinin yükseltgenmesi sağlanmıştır(1, 3, 5 ve 6 No'lu pişirmeler). Sarıçam yongaları kullanılarak oksijenin etkiye süresine bağlı olarak TRS bileşiklerinde meydana gelen değişimler grafik 13 de verilmiştir. Etkime süresi 0 dak. dan 45 dak. ya uzatılması durumunda  $\text{CH}_3\text{SH}$  oranı %54.79 dan %32.84 e düşerken  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  oranı %25.90 dan %43.23 e ve  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  oranı %13.67 den %23.88 e yükselmektedir. Buna göre, etkiye süresi arttıkça  $\text{CH}_3\text{SH}$  azalmakta, buna karşın  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  ve  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  artmaktadır.

Sarıçam yongaları kullanılarak gerçekleştirilen pişirmelerde pişirme kazanına ilave edilen oksijen miktarını artırmanın TRS bileşiklerini yükseltgemeye olan etkisini ortaya koymak için pişirme kazanının sıcaklığı  $130^\circ\text{C}$  ye düşürüldüğünde pişirme kazanına 0  $\text{kg}/\text{cm}^2$ , 5  $\text{kg}/\text{cm}^2$  ve 10  $\text{kg}/\text{cm}^2$  oksijen ilave edilerek 30 dak. süre ile pişirmeye devam edilmiştir(1, 4 ve 6 No'lu pişirmeler). Gerçekleştirilen bu pişirmelerde oksijen miktarı 0  $\text{kg}/\text{cm}^2$  den 10  $\text{kg}/\text{cm}^2$  ye yükseltildiğinde  $\text{CH}_3\text{SH}$  oranı %60.43 den %36.64 e düşerken  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  oranı % 25.90 dan %40.28 e yükselmekte; ayrıca  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  oranı ise %13.67 den %23.07 e yükselmektedir. Buna göre, artan oksijen miktarı  $\text{CH}_3\text{SH}$  ı azaltırken  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  ve  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  ü artırmaktadır.

Genel olarak, artan oksijen miktarına ve etkiye süresine bağlı olarak  $\text{CH}_3\text{SH}$  oranı düşerken  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  ve  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  oranları artmaktadır.

## V. SONUÇ VE ÖNERİLER

Sülfat yönteminin diğer yöntemlere göre birçok üstünlüklerinin bulunmasına rağmen bu yöntemle çalışan tesislerin yatırım tutarlarının yüksekliği, elde edilen kâğıt hamurlarının parlaklığının düşüklüğü ve dövülme zorluğu ile pişirme kazanından çevreye bırakılan kötü kokulu gazların neden olduğu hava kirliliği gibi bazı sakıncaları da vardır (Casey 1966). Bu sakıncalardan son yıllarda oldukça fazla söz edilen kötü kokulu gazların yok edilmesi üzerine yürütülen bu çalışma hem kayın hem de sarıçam yongaları kullanılarak ve pişirmeye çeşitli kademelerde oksijen ilave edilerek gerçekleştirilmiştir.

Kayın ve sarıçam yongaları kullanılarak ayrı ayrı gerçekleştirilen laboratuvar denemeleri ve bu denemelerden elde edilen değerler üzerinde uygulanan istatistiksel analizler sonucunda pişirme başlangıcında oksijenin ilave edileceği uygun pişirme sıcaklığı kayın için  $170^{\circ}\text{C}$ , sarıçam için  $150^{\circ}\text{C}$  olarak belirlenmiş olup oksijenin ilave edildiği pişirme sıcaklığı düşürüldükçe ve ilave edilen oksijen miktarı artırıldıkça elde edilen kâğıt hamurlarının elenmiş verim, kopma uzunluğu, patlama indisi ve parlaklık değerlerinin oksijen ilave edilmeden gerçekleştirilen pişirmelere göre daha düşük olduğu ortaya konulmuştur. Bu şekilde kayın yongaları kullanılarak yapılan yükseltgeme sonucunda  $\text{CH}_3\text{SH}$  oranı %69.81 den %40.34 e düşmekte,  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  oranı %26.53 den %52.36 ya ve  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  oranı ise %3.66 dan %7.30 a yükselmektedir. Sarıçam yongaları kullanılarak gerçekleştirilen yükseltgeme sonucunda ise  $\text{CH}_3\text{SH}$  oranı %60.43 den %44.74 e düşmekte,  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  oranı %25.90 dan %55.26 ya ve  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  oranı da %13.67 den %26.32 ye çıkmaktadır.

Yine, sarıçam ve kayın yongaları kullanılarak ayrı ayrı gerçekleştirilen normal sülfat pişirmesi, uygun pişirme sıcaklığında tamamlandıktan sonra TRS bileşiklerini yükseltgemek için oksijenin

ilave edileceği uygun etkiye sıcaklığı  $130^{\circ}\text{C}$  veya  $150^{\circ}\text{C}$ , bu sıcaklıkta pişirme kazanına ilave edilecek oksijen miktarı  $5 \text{ kg/cm}^2$  veya  $10 \text{ kg/cm}^2$  ve etkiye süresi 0 dak. veya 15 dak. olarak ortaya konulmuştur. Uygun etkiye süresinin 0 dak. olarak belirlenmesi, TRS bileşiklerini içeren gazlar pişirme kazanından ikinci bir kapalı ortama alınarak bu yeni ortamda belli koşullar altında yükseltgenme reaksiyonunun gerçekleştirilmesi anlamına gelmektedir. Bu şekilde yapılacak bir yükseltgemedeki gazların toplandığı ortamın sıcaklığı  $130^{\circ}\text{C}$  veya  $150^{\circ}\text{C}$ , oksijen miktarı  $5 \text{ kg/cm}^2$  veya  $10 \text{ kg/cm}^2$  ve etkiye süresi 30 dak. olarak uygulanabilir. Yükseltgenme reaksiyonu gerçekleştirilirken gazların toplandığı ortamın pH'ının alkali olmasına dikkat edilmelidir. Çünkü, metil merkaptan ve dimetil sülfür oluşumu pH'a, sıcaklığa, sülfiditeye ve metoksil gruplarının miktarına bağlıdır (Casey 1980, Eroğlu 1985). Bu şekilde yapılacak bir yükseltgemedeki TRS bileşiklerinde meydana gelebilecek değişmeyi gözlemek için kayın yongaları üzerinde yapılan bir denemede  $\text{CH}_3\text{SH}$  oranı %69.81 den %54.79'a düşmekte,  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  oranı %26.53 den %31.51'e ve  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  oranı ise %3.66 dan %13.70'e yükselmektedir. Bu şekilde yapılacak bir yükseltgemedeki yükseltgeme değişkenlerine karar verirken etkiye süresi, etkiye sıcaklığı, ortamın pH'ı, uygulanacak oksijen miktarı tekrardan incelenerek kapasiteyle olan ilişkileri ortaya konulmalıdır. Ayrıca, TRS bileşiklerinin yükseltgenmesi için bu yolun izlenmesi, oksijenin kâğıt hamuru üzerinde yapabileceği olumsuz etkilerin önlenmesini de sağlamış olacaktır.

Yapılan testler sonucunda, pişirme tamamlandıktan sonra pişirme kazanının sıcaklığını  $130^{\circ}\text{C}$  veya  $150^{\circ}\text{C}$  ye kadar düşürerek TRS bileşiklerini yükseltgemenin kâğıt hamuru üzerinde fazla bir olumsuz etkisi yoksa, bu durumda uygun etkiye süresi 15 dak. olarak alınabilir. Ayrıca, TRS bileşiklerine etki eden oksijen miktarına ve etkiye süresine bağlı olarak  $\text{CH}_3\text{SH}$ ,  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  ve  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  de meydana gelen değişimleri gözlemek için hem kayın hem de sarıçam yongaları kullanılarak denemeler gerçekleştirilmiştir. Kayın yongaları kullanılarak gerçekleştirilen denemelerde oksijenin etkiye süresi 0 dak. dan 45 dak. ya uzatıldığında  $\text{CH}_3\text{SH}$  oranı %69.81 den %39.76 ya düşmekte,  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  oranı %26.53 den %27.22 ye ve  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  oranı ise %3.66 dan %33.03'e yükselmektedir. Aynı şekilde, TRS

bileşiklerine etki eden oksijen miktarı  $0 \text{ kg/cm}^2$  den  $10 \text{ kg/cm}^2$  ye çıkarılması durumunda  $\text{CH}_3\text{SH}$  oranı %69.81 den %34.58 e düşmekte;  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  oranı %26.53 den %32.46 a ve  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  oranı %3.66 dan %32.96 a yükselmektedir. Sarıçam yongaları kullanılarak gerçekleştirilen denemelerde ise oksijenin etkiye süresi 0 dak. dan 45 dak. ya uzatılması durumunda  $\text{CH}_3\text{SH}$  oranı %60.43 den %32.84 e düşmekte,  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  oranı %25.90 dan %43.23 e ve  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  oranı %13.67 den %23.88 e yükselmektedir. Aynı şekilde TRS bileşiklerine etki eden oksijen miktarı  $0 \text{ kg/cm}^2$  den  $10 \text{ kg/cm}^2$  ye çıkarılması durumunda  $\text{CH}_3\text{SH}$  oranı %60.43 den %36.64 e düşmekte,  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  oranı %25.90 dan %40.28 e ve  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  oranı ise %13.67 den %23.07 e yükselmektedir. Genel olarak, TRS bileşiklerine etki eden oksijen miktarına ve etkiye süresine bağlı olarak  $\text{CH}_3\text{SH}$  azalmakta,  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  ve  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  artmaktadır. Fakat, kayın yongaları ile yapılan denemelerde TRS bileşiklerine etki eden oksijen miktarına ve etkiye süresine bağlı olarak  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  de meydana gelen değişme, sarıçam ile gerçekleştirilen denemelerden oldukça düşük bulunmuştur.

Yapılan değerlendirmeler sonucunda, oksijenle TRS bileşiklerini yükseltmek için iki alternatifin var olduğunu söylemek mümkündür. Bunlardan biri, pişirme tamamlandıktan sonra pişirme kazanının sıcaklığı belli dereceye kadar düşürülerek TRS bileşiklerini yükseltmek için pişirme kazanına oksijen ilave etmektir. Bu şekilde yapılacak bir yükseltgemedeyse, yükseltgeme değişkenleri; etkiye süresi 15 dak., etkiye sıcaklığı  $130^\circ\text{C}$  veya  $150^\circ\text{C}$ , etki eden oksijen basıncı  $5 \text{ kg/cm}^2$  veya  $10 \text{ kg/cm}^2$  olarak uygulanabilir. Bu şekilde yapılacak bir yükseltgeme, ancak oksijen ilavesiyle kâğıt hamurunun fiziksel ve optik özelliklerinde meydana gelebilecek düşmelerin az olması durumunda uygulanabilir. Diğer bir alternatif ise, TRS bileşiklerini içeren gazların kapalı bir ortama alınarak ortam sıcaklığını  $130^\circ\text{C}$  veya  $150^\circ\text{C}$ , etkiye süresini 30 dak., TRS bileşiklerine etki eden oksijenin basıncını ise  $5 \text{ kg/cm}^2$  veya  $10 \text{ kg/cm}^2$  olarak alınıp TRS bileşiklerinin yükseltgenmesidir. Bu alternatif diğerine göre bir taraftan kâğıt hamurunun fiziksel ve optik özelliklerinde düşme meydana getirmemesi, diğer taraftan da etkiye süresinin yaratacağı kapasite düşmesini önlediği için endüstriyel olarak uygulanmasının daha uygun olacağı sonucuna varılmıştır.



## KAYNAKLAR

- Akkayan, S.C. (1983). Sarıçam (*P. silvestris* L.), Kızılçam (*p. brutia* Ten.) ile Doğu Kayını (*F.orientalis* Lipsky.), Kavak (*p. euramericana* c.v. 1-214), Okaliptus (*E. camaldulensis* Dehnh.) odunlarından elde edilen selüloz karışımları, özellikleri ve kâğıt üretiminde kullanılabilirlik olanakları üzerine araştırmalar, İ.Ü. Orman Fakültesi Yayın No.: 342, 176 s.
- Alemdağ, Ş. (1967). Türkiye'deki Sarıçam ormanlarının kuruluşu, verim gücü ve bu ormanların işletilmesinde takip edilecek esaslar, Ormancılık Araştırma Enstitüsü Yayını, Teknik Bülten Seri No.: 20, 160 s.
- Arthur, C.S. (1977). Air Pollution, Academic Press, New York, 648 p.
- Batu, F. (1978). Varyans analizi, K.T.Ü. Orman Fakültesi Dergisi, sayı:2, 234-254.
- Bentvelzen, J.M., W.T. Mckean, and J.S. Gratzl (1976). Methyl mercaptan, dimethyl disulfide, and sodium sulfide reactions during black liquor oxidation, TAPPI Journal, Vol.:59, No.:1, 130-133.
- Berkel, A., Y. Bozkurt, Y. Göker (1968). Kayın tomruklarında ardaklanma ve çatlamanın önlenmesine ait bir deneme, İ.Ü. Orman Fakültesi Dergisi, seri:A, cilt: XVIII, sayı 1.
- Berkel, A. (1970). Ağaç malzeme teknolojisi, İ.Ü. Orman Fakültesi yayın no.:147, Kutulmuş Matbaası, İstanbul, 598 s.
- Bhatia, S.P. (1978). Sulfur compounds in kraft recovery furnace stack gases, TAPPI Journal, vol. 61, no.:7, 69-71.
- Boczkowski, R.J. (1977). Potentiometric determination of total sulfur in pulp and paper mill process streams, TAPPI Journal vol. 60, no.:1, 134-136.
- Bostancı, Ş. (1987). Kâğıt hamuru üretimi ve ağartma teknolojisi, K.T.Ü. Orman Fakültesi yayın no.:13, Trabzon, 516 s.
- Bostancı, Ş. (1985). Adi Kızılağaç (*Alnus glutinosa* L. Geartn.) odununu kâğıt endüstrisinde değerlendirme olanakları, ORÜTAR proje no.:4, 83 s.(Yayınlanmamıştır).
- Bozkurt, Y. (1971). Önemli bazı ağaç türleri odunlarının tanımı, teknolojik özellikleri ve kullanım yerleri, İ.Ü. Orman Fakültesi yayın no.:177, Bozak Matbaası, İstanbul. 99 s.

- Bozkurt, Y. (1982). Doğu Kayını, ORUAREN Bülteni, İ.Ü. Orman Fakültesi.
- Browning, B.L. (1967). Methods of Wood Chemistry, vol.:I-II, Interscience Publishers, New York, 882 p.
- Casey, J.P. (1966). Pulp and Paper, vol.:I-III, Interscience Publishers, New York, 1690 p.
- Casey, J.P. (1980). Pulp and Paper, Third Edition, Interscience Publishers Inc., New York,
- Clark, d'A.J. (1978). Pulp Technology, Miller Freeman Publications Inc. San Francisco, 752 p.
- Clayton, D.W. (1969). The Chemistry of Alkali Pulping in Pulp and Paper Manufacture, vol.:I, Macdonald editor, Mc Graw-Hill Book Company, New York, 769 p.
- E.F.P., (1969). Manipulations de chimie papetière, Grenoble, 58 p.
- Eld, J.R. (1980). How union camp monitors TRS in gas from different sources, TAPPI Journal, vol.:63, no. 12, 51-53.
- Eroğlu, H. (1981). Sülfat yöntemiyle kâğıt hamuru elde edilmesi, Orman Fakültesi Dergisi, cilt. 4, sayı:1, 64-79
- Eroğlu, H. (1985). Kâğıt ve karton üretim teknolojisi, K.Ü. Orman Fakültesi yayın no. 6, Trabzon, 623 s.
- Fleming, B.I., H. I. Bolker, G.J. Kubes, J.M. Macleod, D.P. Werthemann (1980). Sulfide as a reducing agent in kraft delignification, TAPPI Journal, vol.:63, no.:11 73-77.
- Gonthier, Y., D.Marchand, M. Renaud (1983). On the dissociation constant of HS ions, Svensk papperstidning R 113-114.
- Gökmen, H. (1970). Açık Tohumlular (Gymnospermae), Alkan Matbaası, Orman Genel Müdürlüğü yayını:523/49, Ankara, 578 s.
- Kalıpsız, A. (1976). Bilimsel Araştırma, İ.Ü. Orman Fakültesi yayın no. 216, Kutulmuş Matbaası, İstanbul, 185 s.
- Kalıpsız, A. (1981). İstatistik Yöntemler, İ.Ü. Orman Fakültesi yayını, no. 294, Matbaa Teknisyenleri Basımevi, İstanbul, 558 s.
- Kayacık, H. (1967). Orman ve Park Ağaçlarının Özel Sistematiği, Gymnospermae, cilt. 1, Kutulmuş Matbaası, 384 s.
- Kayacık, H. (1981). Orman ve Park Ağaçlarının Özel Sistematiği, Angiospermae İ.Ü. Orman Fakültesi yayın no.:278, cilt 2, 224 s.
- Kringstad, K., de S. Filipe, W. Ulla (1976). Studies on odor formation and elimination in kraft pulping, Svensk papperstidning 604-610.

- Kürün, Z.E. (1984). Sanayileşme Çevre Sorunları, Çevre'84, V. Türk-Alman Çevre Mühendisliği Sempozyumu, İzmir.
- Lang, C.J., R.S. Saltzman, G.G., Dehaas(1975). Monitoring volatile sulfur compounds in kraft and sulfite mills, TAPPI Journal, vol.:58, no.:10, 86-93.
- McDonald, K.L. (1980). Photocombustion for black liquor analysis, TAPPI Journal vol.:63, no.:1, 79-80.
- McGlynn, J.K., J.R. Hal, B.H. Cooper, M.J. Kirschner (1981). Strong-black- liquor oxidation polishing with molecular oxygen, TAPPI Journal, vol.:64, no.:5, 115-116.
- Nikitin, N. I. (1966). The chemistry of cellulose and wood, Israel program for scientific translation, Jerusalem, 690 p.
- Noel, D.L. (1978). Sulfur compounds in kraft pulping liquor, TAPPI Journal, vol.:61, no.:5 73-76.
- Pamay, B. (1962). Türkiye'de Sarıçam(P. silvestris L.) in tabii gençleşmesi imkânları üzerine araştırmalar, Tarım Bakanlığı, Orman Genel Müdürlüğü Ankara, 196 s.
- Pekkala, O.(1985). Some effects of extended delignification on ligni in kraft cooking, Paperi Ja Puu No. 11, 673-688.
- Richter, F.(1928). Beilsteins Handbuch Der Organischen Chemie, Bant I, Verlag Von Julius Springer, Berlin.
- Robert, A.(1963). Cours de Chimie Papetière, E.F.P., Grenoble, 105 p.
- Rosenfeld, A.S., J.M. Knowles, J.E. Walther (1982). New sulfur testing meets federal standards, TAPPI Journal, vol.:65, no.:3 95-97.
- Ross, R.D.(1972). Air Pollution and Industry, Van Nostrad Reinhold Company, New York, 488 p.
- Rydholm, S.A. (1965). Pulping Processes, Interscience Publishers, New York, 1269 p.
- Saatcioğlu, F. (1976). Silvikültür I (Silvikültürün Biyolojik Esasları ve Prensipleri), İ.Ü. Orman Fakültesi yayın no.:22, Sermet Matbaası, İstanbul, 423 s.
- Sarkanen, K.W., C.H. Ludwig (1971). Lignins. Occurence, formation, structure and reactions, John Wiley Sons. Inc. New York, 916p.
- SCAN test (1973). Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee, Stockholm, Sweden.
- Spearin, W.E., J.H. Isenberg (1947). The maceration of wood tissue with acetic acid and sodium chloride, science, vol.:105, no.: 272.

- Şanlı, İ. (1978). Doğu Kayını (*F. orientalis* Lipsky.) nin Türkiye' de Çeşitli Yörelerde Oluşan Odunları Üzerine Anatomik Araştırmalar, İ.Ü. Orman Fakültesi yayın no.:256, 129 s.
- Tank, T. (1978). Türkiye Kayın ve Gürgen Türlerinin Nöytral Sülfid Yarıkimyasal (NSSC) Metodu ile Değerlendirme İmkanları, İ.Ü. Orman Fakültesi yayın no.:231, Matbaa Teknisyenleri Basımevi, İstanbul, 97 s.
- Tank, T. (1980). Lif ve Selüloz Teknolojisi I, İ.Ü. Orman Fakültesi yayın no.:272, 159 s.
- TAPPI Standards (1972). Standart methods for pulp and papers, Technical Association of Pulp and Paper Industry, Atlanta, U.S.A.
- Teder, A., D. Tormund (1982). Methyl mercaptan can be removed with polysulfide or polythionate, TAPPI Journal, vol.:65, no.:11 124-125.
- Tomlinson, C.L. and F.H. Richter (1969). The alkali recovery system, in Pulp and Paper Manufacture, R. G. Macdonald Editor, volume 1 Mac Graw Hill, New York, 769 p.
- Turoski, V.E., D.L. Woltman, B.F. Vincent (1983). Determination of organic priority pollutants in the paper industry by GS/MS, TAPPI Journal vol.:66, no.:4 89-90.
- Uluğ, E., A. Tavlı, A. Atalay (1983). Türkiye'nin Çevre Sorunları, Türkiye Çevre Sorunları Vakfı yayını, 336 s.
- Weber, E. (1967). Grundriess der biologischen statistik, 6. Auflage, Gustav fisher Verlag-Stuttgart, 674 p.
- Wilson, F.D., B.F. Hrutfiord (1971). Formation of volatile organic compounds in the kraft pulping process, TAPPI Journal vol.:54 no.:7, 1094-1098.
- Wise, L.E., E.C. John (1952). Wood Chemistry, 2. ed. vol.:I-II, Reinhold Publ. Co. New York.
- Zecchini, P.E., P.A. Mattimone (1986). A new black liquor oxidation system that is energy efficient, TAPPI Journal vol.:69, no.:1 62-73.

E K T A B L O L A R

Tablo A.1: Kayın yongaları kullanılarak kraft yöntemiyle elde edilen 1 No' lu kağıt hamurundan yapılan kağıtların fiziksel ve optik özelliklerinin dövme kademelerine göre değişimi.

NaOH: % 15.35, Na<sub>2</sub>S: % 2.65, sıcaklık: 170°C, süre: 60 dak.,  
çözelti/yonga: 4/1

FİZİKSEL ve OPTİK ÖZELLİKLER	DÖVME KADEMELERİ							
	13 SR <sup>0</sup>		29 SR <sup>0</sup>		46 SR <sup>0</sup>		59 SR <sup>0</sup>	
	X	S	X	S	X	S	X	S
Dövme Süresi dak.	0	-	35	-	50	-	60	-
m <sup>2</sup> -Ağırlık g/m. <sup>2</sup>	61.86	-	62.86	-	61.71	-	61.29	-
Rutubet %	5.48	0.49	5.47	0.25	5.55	0.26	5.52	0.34
Kalınlık mikron	133.42	3.14	104.57	0.60	94.57	0.90	88.57	0.67
Yoğunluk g/cm <sup>3</sup>	0.46	-	0.60	-	0.65	-	0.69	-
Hacimlilik cm <sup>3</sup> /g	2.16	-	1.66	-	1.53	-	1.45	-
Kopma Uzunluğu km.	1.73	0.34	4.55	0.28	4.80	0.24	5.12	0.23
Patlama İnd. kpa.m <sup>2</sup> /g	0.67	0.06	2.37	0.11	2.63	0.16	2.75	0.26
Yırtılma İnd. mNm <sup>2</sup> /g	3.26	0.00	5.42	0.16	5.23	0.20	4.54	0.20
Parlaklık R <sub>∞</sub> elrepho	14.40	0.10	13.60	0.16	13.40	0.10	13.20	0.07
R <sub>o</sub> 457 nm.	13.70	0.14	13.44	0.13	13.30	0.10	13.02	0.15
Baskı Opaklığı %	95.14	-	95.14	-	99.25	-	98.64	-

Tablo A.2: Kayın yongaları kullanılarak kraft yöntemiyle elde edilen 2 No' lu kağıt hammurundan yapılan kağıtların fiziksel ve optik özelliklerinin dövme kademelerine göre değişimi.

NaOH: % 15.35, Na<sub>2</sub>S: % 2.65, sıcaklık: 150°C, süre: 60 dak.,  
çözelti/yonga: 4/1

FİZİKSEL ve OPTİK ÖZELLİKLER	DÖVME KADEMELERİ							
	12 SR <sup>o</sup>		31 SR <sup>o</sup>		46 SR <sup>o</sup>		63 SR <sup>o</sup>	
	X	S	X	S	X	S	X	S
Dövme Süresi dak.	0	-	25	-	35	-	45	-
m <sup>2</sup> -Ağırlık g/m <sup>2</sup>	66.29	-	63.86	-	64.29	-	62.86	-
Rutubet %	5.18	0.95	5.78	0.17	5.02	0.14	5.53	0.39
Kalınlık mikron	129.43	1.00	97.43	1.48	90.00	0.95	82.00	0.74
Yoğunluk g/cm <sup>3</sup>	0.51	-	0.66	-	0.71	-	0.77	-
Hacimlilik cm <sup>3</sup> /g	1.95	-	1.53	-	1.40	-	1.30	-
Kopma Uzunluğu km.	2.50	0.24	5.53	0.63	5.90	0.44	6.35	0.39
Patlama İnd. kpa.m <sup>2</sup> /g	1.13	0.05	2.89	0.26	3.26	0.18	3.43	0.13
Yırtılma İnd. mNm <sup>2</sup> /g	4.72	0.37	4.80	0.19	4.53	0.10	3.87	0.39
Parlaklık R <sub>∞</sub> elrepho	17.60	0.07	17.00	0.07	16.10	0.07	15.38	0.15
R <sub>o</sub> 457 nm.	17.50	0.07	16.60	0.07	15.88	0.08	14.70	0.12
Baskı Opaklığı %	99.43	-	97.65	-	98.63	-	95.58	-

Tablo A.3: Kayın yongaları kullanılarak kraft yöntemiyle elde edilen 3 No' lu kağıt hamurundan yapılan kağıtların fiziksel ve optik özelliklerinin dövme kademelerine göre değişimi.

NaOH: % 15.35, Na<sub>2</sub>S: % 2.65, sıcaklık: 130°C, süre: 60 dak.,  
çözelti/yonga: 4/1

FİZİKSEL ve OPTİK ÖZELLİKLER	DÖVME KADEMELERİ							
	12 SR <sup>0</sup>		34 SR <sup>0</sup>		46 SR <sup>0</sup>		61 SR <sup>0</sup>	
	X	S	X	S	X	S	X	S
Dövme Süresi dak.	0	-	23	-	30	-	38	-
m <sup>2</sup> -Ağırlık g/m <sup>2</sup>	67.86	-	63.43	-	64.00	-	71.71	-
Rutubet %	5.75	0.76	6.48	0.62	7.20	0.28	6.23	0.33
Kalınlık mikron	122.29	1.00	90.57	0.74	85.57	0.81	88.28	0.60
Yoğunluk g/cm <sup>3</sup>	0.55	-	0.70	-	0.75	-	0.81	-
Hacimlilik cm <sup>3</sup> /g	1.80	-	1.43	-	1.34	-	1.23	-
Kopma Uzunluğu km.	2.55	0.42	5.37	0.51	5.93	0.20	6.80	0.62
Patlama İnd. kpa.m <sup>2</sup> /g	1.08	0.07	2.73	0.10	2.73	0.08	2.92	0.12
Yırtılma İnd. mNm <sup>2</sup> /g	4.31	0.33	4.63	0.30	4.24	0.10	3.44	0.00
Parlaklık R <sub>∞</sub> elrepho	18.80	0.07	18.00	0.07	16.90	0.07	15.60	0.14
R <sub>0</sub> 457 nm.	18.50	0.07	17.80	0.07	16.72	0.08	15.30	0.07
Baskı Opaklığı %	98.40	-	98.89	-	98.93	-	98.08	-



Tablo A. 4: Kayın yongaları kullanılarak kraft yöntemiyle elde edilen 4 No' lu kağıt hamurundan yapılan kağıtların fiziksel ve optik özelliklerinin dövme kademelerine göre değişimi.

NaOH: % 15.35, Na<sub>2</sub>S: % 2.65, sıcaklık: 150°C, süre: 60 dak.,  
çözelti/yonga: 4/1\*

FİZİKSEL ve OPTİK ÖZELLİKLER	DÖVME KADEMELERİ							
	12 SR <sup>o</sup>		32 SR <sup>o</sup>		46 SR <sup>o</sup>		61 SR <sup>o</sup>	
	X	S	X	S	X	S	X	S
Dövme Süresi dak.	0	-	20	-	27	-	35	-
m <sup>2</sup> -Ağırlık g/m <sup>2</sup>	68.43	-	63.57	-	63.29	-	65.29	-
Rutubet %	6.27	0.66	7.10	0.29	6.60	0.17	6.14	0.21
Kalınlık mikron	131.91	1.24	99.00	0.69	92.43	0.69	88.57	0.67
Yoğunluk g/cm <sup>3</sup>	0.52	-	0.64	-	0.68	-	0.74	-
Hacimlilik cm <sup>3</sup> /g	1.93	-	1.56	-	1.46	-	1.36	-
Kopma Uzunluğu km.	2.59	0.12	4.82	0.30	5.08	0.45	5.46	0.57
Patlama İnd. kpa.m <sup>2</sup> /g	0.98	0.08	2.44	0.16	2.54	0.22	2.59	0.13
Yırtılma İnd. mNm <sup>2</sup> /g	4.33	0.30	4.82	0.20	4.49	0.40	3.85	0.29
Parlaklık R <sub>∞</sub> elrepho	10.50	0.07	10.20	0.07	9.92	0.04	9.78	0.08
R <sub>o</sub> 457 nm.	9.38	0.08	10.08	0.08	9.78	0.08	9.54	0.09
Baskı Opaklığı %	98.74	-	98.82	-	98.59	-	97.55	-

\*) Pişirmenin başında pişirme kazanına 10 kg/cm<sup>2</sup> O<sub>2</sub> basıncı uygulanmıştır.

Tablo A. 5: Kayın yongaları kullanılarak kraft yöntemiyle elde edilen 5 No' lu kağıt hamurundan yapılan kağıtların fiziksel ve optik özelliklerinin dövme kademelerine göre değişimi.

NaOH: % 15.35, Na<sub>2</sub>S: % 2.65, sıcaklık: 170°C, süre: 60 dak.,  
çözelti/yonga: 4/1\*

FİZİKSEL ve OPTİK ÖZELLİKLER	DÖVME KADEMELERİ							
	14 SR <sup>o</sup>		32 SR <sup>o</sup>		47 SR <sup>o</sup>		58 SR <sup>o</sup>	
	X	S	X	S	X	S	X	S
Dövme Süresi dak.	0	-	15	-	25	-	32	-
m <sup>2</sup> -Ağırlık g/m <sup>2</sup>	63.43	-	63.43	-	63.57	-	63.00	-
Rutubet %	5.25	0.41	6.11	1.13	7.16	0.35	6.39	0.14
Kalınlık mikron	128.43	1.06	106.00	1.13	95.85	0.81	88.86	1.31
Yoğunluk g/cm <sup>3</sup>	0.49	-	0.6	-	0.66	-	0.71	-
Hacimlilik cm <sup>3</sup> /g	2.02	-	1.67	-	1.51	-	1.41	-
Kopma Uzunluğu km.	2.35	0.33	4.66	0.35	5.32	0.50	5.18	0.45
Patlama İnd. kpa.m <sup>2</sup> /g	1.09	0.05	2.38	0.15	2.83	0.17	2.84	0.24
Yırtılma İnd. mNm <sup>2</sup> /g	4.60	0.00	4.88	0.29	4.71	0.20	4.13	0.19
Parlaklık R <sub>∞</sub> elrepho	9.80	0.08	9.62	0.07	8.88	0.08	8.86	0.05
R <sub>o</sub> 457 nm.	8.50	0.07	8.54	0.11	8.70	0.07	8.66	0.09
Baskı Opaklığı %	98.61	-	97.05	-	97.97	-	97.52	-

\*: Pişirmenin başında pişirme kazanına 5 kg/cm<sup>2</sup> O<sub>2</sub> basıncı uygulanmıştır.

Tablo A. 6: Kayın yongaları kullanılarak kraft yöntemiyle elde edilen 6 No' lu kağıt hamurundan yapılan kağıtların fiziksel ve optik özelliklerinin dövme kademelerine göre değişimi.

NaOH: % 15.35, Na<sub>2</sub>S: % 2.65, sıcaklık: 150°C, süre: 60 dak.,  
çözelti/yonga: 4/1\*

FİZİKSEL ve OPTİK ÖZELLİKLER	DÖVME KADEMELERİ							
	12 SR <sup>0</sup>		34 SR <sup>0</sup>		46 SR <sup>0</sup>		58 SR <sup>0</sup>	
	X	S	X	S	X	S	X	S
Dövme Süresi dak.	0	-	15	-	23	-	30	-
m <sup>2</sup> -Ağırlık g/m <sup>2</sup>	67.14	-	67.29	-	68.71	-	67.14	-
Rutubet %	7.17	0.25	8.30	0.14	7.71	0.47	8.61	0.17
Kalınlık mikron	127.14	1.17	102.43	0.69	99.00	1.36	90.57	0.74
Yoğunluk g/cm <sup>3</sup>	0.53	-	0.66	-	0.69	-	0.74	-
Hacimlilik cm <sup>3</sup> /g	1.89	-	1.52	-	1.44	-	1.35	-
Kopma Uzunluğu km.	2.58	0.26	5.27	0.51	5.27	0.33	5.65	0.35
Patlama İnd. kpa.m <sup>2</sup> /g	1.02	0.00	2.44	0.11	2.62	0.24	2.61	0.20
Yırtılma İnd. mNm <sup>2</sup> /g	4.78	0.15	5.00	0.00	4.37	0.23	4,34	0.18
Parlaklık R <sub>∞</sub> elrepho	11.74	0.09	10.90	0.10	10.50	0.07	9.50	0.07
R <sub>0</sub> 457 nm.	9.42	0.02	9.90	0.07	10.26	0.05	9.30	0.07
Baskı Opaklığı %	96.71	-	98.02	-	97.71	-	97.89	-

\*: Pişirmenin başında pişirme kazanına 5 kg/cm<sup>2</sup> O<sub>2</sub> basıncı uygulanmıştır.

Tablo A. 7: Kayın yongaları kullanılarak kraft yöntemiyle elde edilen 7 No' lu kağıt hamurundan yapılan kağıtların fiziksel ve optik özelliklerinin dövme kademelerine göre değişimi.

NaOH: % 15.35, Na<sub>2</sub>S: % 2.65, sıcaklık: 130°C, süre: 60 dak.,  
çözelti/yonga: 4/1\*

FİZİKSEL ve OPTİK ÖZELLİKLER	DÖVME KADEMELERİ							
	15 SR <sup>o</sup>		27 SR <sup>o</sup>		43 SR <sup>o</sup>		58 SR <sup>o</sup>	
	X	S	X	S	X	S	X	S
Dövme Süresi dak.	0	-	15	-	27	-	40	-
m <sup>2</sup> -Ağırlık g/m <sup>2</sup>	66.29	-	67.29	-	66.43	-	65.14	-
Rutubet %	7.87	0.22	8.25	0.14	8.73	0.12	8.56	0.16
Kalınlık mikron	123.43	1.54	110.00	0.95	100.00	0.95	88.86	1.48
Yoğunluk g/cm <sup>3</sup>	0.54	-	0.61	-	0.66	-	0.73	-
Hacimlilik cm <sup>3</sup> /g	1.86	-	1.63	-	1.51	-	1.36	-
Kopma Uzunluğu km.	2.66	0.25	4.44	0.28	4.82	0.60	5.66	0.46
Patlama İnd. kpa.m <sup>2</sup> /g	1.37	0.07	2.13	0.08	2.66	0.18	2.89	0.19
Yırtılma İnd. mNm <sup>2</sup> /g	4.40	0.14	5.14	0.36	4.05	0.19	3.10	0.19
Parlaklık R <sub>∞</sub> elrepho	19.32	0.08	19.50	0.07	19.24	0.05	17.94	0.05
R <sub>o</sub> 457 nm.	19.20	0.10	19.40	0.10	19.10	0.10	17.80	0.07
Baskı Opaklığı %	99.38	-	99.49	-	99.27	-	99.22	-

\*: Pişirmenin başında pişirme kazanına 5 kg/cm<sup>2</sup> O<sub>2</sub> basıncı uygulanmıştır.

Tablo A. 8: Kayın yongaları kullanılarak kraft yöntemiyle elde edilen 8 No' lu kağıt hamurundan yapılan kağıtların fiziksel ve optik özelliklerinin dövme kademelerine göre değişimi.

NaOH: % 15.35, Na<sub>2</sub>S: % 2.65, sıcaklık: 130°C. süre: 60 dak.,  
çözelti/yonga: 4/1\*

FİZİKSEL ve OPTİK ÖZELLİKLER	DÖVME KADEMELERİ							
	13 SR <sup>o</sup>		28 SR <sup>o</sup>		45 SR <sup>o</sup>		61 SR <sup>o</sup>	
	X	S	X	S	X	S	X	S
Dövme Süresi dak.	0	-	15	-	27	-	40	-
m <sup>2</sup> -Ağırlık g/m <sup>2</sup>	68.86	-	69.00	-	68.14	-	65.71	-
Rutubet %	8.37	1.15	8.87	0.58	8.65	0.62	8.75	0.54
Kalınlık mikron	129.57	3.37	113.86	1.18	101.72	1.31	91.43	0.95
Yoğunluk g/cm <sup>3</sup>	0.53	-	0.61	-	0.67	-	0.72	-
Hacimlilik cm <sup>3</sup> /g	1.88	-	1.65	-	1.49	-	1.39	-
Kopma Uzunluğu km.	2.44	0.21	4.17	0.34	4.66	0.43	5.78	0.41
Patlama İnd. kpa.m <sup>2</sup> /g	1.21	0.09	2.17	0.14	2.61	0.14	2.60	0.10
Yırtılma İnd. mNm <sup>2</sup> /g	4.29	0.27	4.82	0.36	3.49	0.18	3.14	0.37
Parlaklık R <sub>∞</sub> elrepho	19.62	0.04	19.44	0.11	18.82	0.08	18.18	0.08
R <sub>o</sub> 457 nm.	19.54	0.15	19.28	0.08	18.66	0.05	18.04	0.05
Baskı Opaklığı %	99.59	-	99.18	-	99.15	-	99.22	-

\*: Pişirmenin başında pişirme kazanına 10 kg/cm<sup>2</sup> O<sub>2</sub> basıncı uygulanmıştır.

Tablo A.9: Kayın yongaları kullanılarak kraft yöntemiyle elde edilen 9 No' lu kağıt hamurundan yapılan kağıtların fiziksel ve optik özelliklerinin dövme kademelerine göre değişimi.

NaOH: % 15.35, Na<sub>2</sub>S: % 2.65, sıcaklık: 170°C, süre: 60 dak.,  
çözelti/yonga: 4/1\*

FİZİKSEL ve OPTİK ÖZELLİKLER	DÖVME KADEMELERİ							
	13 SR <sup>o</sup>		28 SR <sup>o</sup>		48 SR <sup>o</sup>		61 SR <sup>o</sup>	
	X	S	X	S	X	S	X	S
Dövme Süresi dak.	0	-	18	-	30	-	36	-
m <sup>2</sup> -Ağırlık g/m <sup>2</sup>	67.29	-	65.14	-	63.86	-	63.29	-
Rutubet %	7.38	1.34	7.02	0.37	4.92	0.44	8.49	0.30
Kalınlık mikron	149.29	1.01	116.57	0.74	103.29	0.69	97.57	0.69
Yoğunluk g/cm <sup>3</sup>	0.45	-	0.56	-	0.62	-	0.65	-
Hacimlilik cm <sup>3</sup> /g	2.21	-	1.79	-	1.62	-	1.54	-
Kopma Uzunluğu km.	1.41	0.18	3.48	0.26	4.24	0.33	4.55	0.29
Patlama İnd. kpa.m <sup>2</sup> /g	0.45	0.04	1.79	0.09	2.13	0.11	2.17	0.09
Yırtılma İnd. mNm <sup>2</sup> /g	2.46	0.30	4.27	0.30	4.09	0.38	3.40	0.19
Parlaklık R <sub>∞</sub> elrepho	19.20	0.07	18.80	0.07	18.50	0.07	17.40	0.07
R <sub>o</sub> 457 nm.	19.10	0.07	18.74	0.11	18.44	0.05	10.34	0.05
Baskı Opaklığı %	99.48	-	99.68	-	99.68	-	99.42	-

\*: Pişirmenin sonunda pişirme kazanı 130°C a kadar soğutulduğunda kazana 10 kg/cm<sup>2</sup> O<sub>2</sub> basıncı uygulanıp kazan 130°C sabit sıcaklıkta 45 dak. bekletildikten sonra tekrar soğutulularak boşaltılmıştır.

Tablo A.10: Kayın yongaları kullanılarak kraft yöntemiyle elde edilen 10 No'lu kağıt hamurundan yapılan kağıtların fiziksel ve optik özelliklerinin dövme kademelerine göre değişimi.

NaOH: % 15.35, Na<sub>2</sub>S: 2.65, sıcaklık: 170°C, süre: 60 dak.,  
çözelti/yonga: 4/1\*

FİZİKSEL ve OPTİK ÖZELLİKLER	DÖVME KADEMELERİ							
	14 SR <sup>0</sup>		34 SR <sup>0</sup>		49 SR <sup>0</sup>		64 SR <sup>0</sup>	
	X	S	X	S	X	S	X	S
Dövme Süresi dak.	0	-	23	-	33	-	40	-
m <sup>2</sup> -Ağırlık g/m <sup>2</sup>	66.43	-	62.43	-	62.71	-	62.43	-
Rutubet %	5.58	0.28	5.70	0.31	5.93	0.05	7.20	0.29
Kalınlık mikron	147.43	1.13	107.28	1.25	96.43	0.75	91.00	0.97
Yoğunluk g/cm <sup>3</sup>	0.45	-	0.58	-	0.65	-	0.69	-
Hacimlilik cm <sup>3</sup> /g	2.22	-	1.72	-	1.54	-	1.46	-
Kopma Uzunluğu km.	1.64	0.23	4.30	0.34	4.31	0.49	4.82	0.39
Patlama İnd. kpa.m <sup>2</sup> /g	0.52	0.08	2.11	0.20	2.44	0.08	2.40	0.18
Yırtılma İnd. mNm <sup>2</sup> /g	2.77	0.15	4.17	0.20	4.17	0.20	3.52	0.47
Parlaklık R <sub>∞</sub> elrepho	11.62	0.08	11.10	0.07	10.90	0.07	10.60	0.07
R <sub>0</sub> 457 nm.	10.40	0.07	11.00	0.10	10.78	0.08	10.44	0.05
Baskı Opaklığı %	98.02	-	99.10	-	98.90	-	98.49	-

\*: Pişirmenin sonunda pişirme kazanı 130°C a kadar soğutulduğunda kazana 10 kg/cm<sup>2</sup> O<sub>2</sub> basıncı uygulanıp kazan 130°C sabit sıcaklıkta 30 dak. bekletildikten sonra tekrar soğutularak boşaltılmıştır.

Tablo A.11: Kayın yongaları kullanılarak kraft yöntemiyle elde edilen 11 No' lu kağıt hamurundan yapılan kağıtların fiziksel ve optik özelliklerinin dövme kademelerine göre değişimi.

NaOH: % 15.35, Na<sub>2</sub>S: % 2.65, sıcaklık: 170°C, süre: 60 dak.,  
çözelti/yonga: 4/1\*

FİZİKSEL ve OPTİK ÖZELLİKLER	DÖVME KADEMELERİ							
	12 SR <sup>0</sup>		31 SR <sup>0</sup>		46 SR <sup>0</sup>		62 SR <sup>0</sup>	
	X	S	X	S	X	S	X	S
Dövme Süresi dak.	0	-	30	-	40	-	50	-
m <sup>2</sup> -Ağırlık g/m <sup>2</sup>	67.00	-	64.86	-	63.43	-	66.57	-
Rutubet %	7.24	0.30	5.38	0.39	4.78	0.26	5.59	0.34
Kalınlık mikron	147.43	1.31	110.14	0.81	98.14	0.69	122.72	1.06
Yoğunluk g/cm <sup>3</sup>	0.45	-	0.59	-	0.65	-	0.54	-
Hacimlilik cm <sup>3</sup> /g	2.20	-	1.70	-	1.55	-	1.84	-
Kopma Uzunluğu km.	1.65	0.39	4.37	0.18	4.76	0.29	5.04	0.48
Patlama İnd. kpa.m <sup>2</sup> /g	0.67	0.07	2.31	0.13	2.53	0.18	2.48	0.12
Yırtılma İnd. mNm <sup>2</sup> /g	3.28	0.15	5.12	0.17	4.24	0.16	3.57	0.23
Parlaklık R <sub>∞</sub> elrepho	11.32	0.07	11.10	0.11	11.00	0.07	10.66	0.11
R <sub>0</sub> 457 nm.	10.96	0.05	11.16	0.11	10.80	0.07	10.50	0.07
Baskı Opaklığı %	98.74	-	98.59	-	98.18	-	98.50	-

\*: Pişirmenin sonunda pişirme kazanı 130°C a kadar soğutulduğunda kazana 10 kg/cm<sup>2</sup> O<sub>2</sub> basıncı uygulanıp kazan 130°C sabit sıcaklıkta 15 dak. bekletildikten sonra tekrar soğutularak boşaltılmıştır.



Tablo A.12: Kayın yongaları kullanılarak kraft yöntemiyle elde edilen 12 No' lu kağıt hamurundan yapılan kağıtların fiziksel ve optik özelliklerinin dövme kademelerine göre değişimi.

NaOH: % 15.35, Na<sub>2</sub>S: % 2.65, sıcaklık: 170°C, süre: 60 dak.,  
çözelti/yonga: 4/1\*

FİZİKSEL ve OPTİK ÖZELLİKLER	DÖVME KADEMELERİ							
	12 SR <sup>o</sup>		31 SR <sup>o</sup>		46 SR <sup>o</sup>		58 SR <sup>o</sup>	
	X	S	X	S	X	S	X	S
Dövme Süresi dak.	0	-	25	-	33	-	40	-
m <sup>2</sup> -Ağırlık g/m <sup>2</sup>	67.71	-	64.14	-	62.14	-	61.29	-
Rutubet %	5.56	0.08	5.57	0.52	5.41	0.24	6.28	0.23
Kalınlık mikron	149.29	1.54	108.28	1.13	99.00	0.69	92.72	0.81
Yoğunluk g/cm <sup>3</sup>	0.45	-	0.59	-	0.63	-	0.66	-
Hacimlilik cm <sup>3</sup> /g	2.20	-	1.69	-	1.59	-	1.51	-
Kopma Uzunluğu km.	1.57	0.14	3.99	0.36	4.20	0.39	4.27	0.52
Patlama İnd. kpa.m <sup>2</sup> /g	0.60	0.05	2.20	0.08	2.28	0.13	2.48	0.20
Yırtılma İnd. mNm <sup>2</sup> /g	3.44	0.38	4.13	0.16	3.97	0.00	3.34	0.61
Parlaklık R <sub>∞</sub> elrepho	11.30	0.10	10.94	0.09	10.72	0.08	10.42	0.08
R <sub>o</sub> 457 nm.	10.06	0.09	10.68	0.08	10.50	0.07	10.40	0.07
Baskı Opaklığı %	97.67	-	97.62	-	97.95	-	99.81	-

\*: Pişirmenin sonunda pişirme kazanı 130°C a kadar soğutulduğunda kazana 5 kg/cm<sup>2</sup> O<sub>2</sub> basıncı uygulanıp kazan 130°C sabit sıcaklıkta 30 dak. bekletildikten sonra tekrar soğutulularak boşaltılmıştır.

Tablo A.13: Kayın yongaları kullanılarak kraft yöntemiyle elde edilen 13 No' lu kağıt hamurundan yapılan kağıtların fiziksel ve optik özelliklerinin dövme kademelerine göre değişimi.

NaOH: % 15.35, Na<sub>2</sub>S: % 2.65, sıcaklık: 170°C, süre: 60 dak.,  
çözelti/yonga: 4/1\*

FİZİKSEL ve OPTİK ÖZELLİKLER	DÖVME KADEMELERİ							
	13 SR <sup>o</sup>		29 SR <sup>o</sup>		45 SR <sup>o</sup>		59 SR <sup>o</sup>	
	X	S	X	S	X	S	X	S
Dövme Süresi dak.	0	-	20	-	30	-	40	-
m <sup>2</sup> -Ağırlık g/m <sup>2</sup>	68.00	-	67.14	-	65.00	-	67.86	-
Rutubet %	5.76	0.15	6.31	0.52	6.76	0.46	7.62	0.39
Kalınlık mikron	142.00	1.38	111.71	1.12	100.29	0.90	94.86	1.00
Yoğunluk g/cm <sup>3</sup>	0.48	-	0.60	-	0.65	-	0.72	-
Hacimlilik cm <sup>3</sup> /g	2.09	-	1.66	-	1.54	-	1.40	-
Kopma Uzunluğu km.	1.89	0.23	4.18	0.31	4.69	0.50	5.85	0.66
Patlama İnd. kpa.m <sup>2</sup> /g	0.76	0.06	2.28	0.15	2.48	0.10	2.56	0.11
Yırtılma İnd. mNm <sup>2</sup> /g	2.97	0.00	5.08	0.15	4.02	0.19	3.70	0.15
Parlaklık R <sub>∞</sub> elrepho	12.56	0.05	12.46	0.09	12.16	0.09	11.52	0.08
R <sub>o</sub> 457 nm.	12.32	0.08	12.20	0.07	12.00	0.07	11.30	0.07
Baskı Opaklığı %	98.09	-	97.91	-	98.68	-	98.07	-

\*: Pişirmenin sonunda pişirme kazanı 130°C a kadar soğutulduğunda kazana 5 kg/cm<sup>2</sup> O<sub>2</sub> basıncı uygulanıp kazan 130°C sabit sıcaklıkta 15 dak. bekletildikten sonra tekrar soğutulularak boşaltılmıştır.

Tablo A.14: Kayın yongaları kullanılarak kraft yöntemiyle elde edilen 14 No' lu kağıt hamurundan yapılan kağıtların fiziksel ve optik özelliklerinin dövme kademelerine göre değişimi.

NaOH: % 15.35, Na<sub>2</sub>S: % 2.65, sıcaklık: 170°C, süre: 60 dak.,  
çözelti/yonga: 4/1\*

FİZİKSEL ve OPTİK ÖZELLİKLER	DÖVME KADEMELERİ							
	13 SR <sup>o</sup>		28 SR <sup>o</sup>		47 SR <sup>o</sup>		59 SR <sup>o</sup>	
	X	S	X	S	X	S	X	S
Dövme Süresi dak.	0	-	20	-	33	-	40	-
m <sup>2</sup> -Ağırlık g/m <sup>2</sup>	64.29	-	63.43	-	62.14	-	63.57	-
Rutubet %	4.45	0.38	4.48	0.38	4.44	0.31	4.76	0.58
Kalınlık mikron	142.14	1.54	112.00	1.38	96.85	0.90	94.00	1.12
Yoğunluk g/cm <sup>3</sup>	0.45	-	0.57	-	0.64	-	0.68	-
Hacimlilik cm <sup>3</sup> /g	2.21	-	1.77	-	1.56	-	1.48	-
Kopma Uzunluğu km.	1.62	0.19	4.14	0.32	4.58	0.36	4.88	0.44
Patlama İnd. kpa.m <sup>2</sup> /g	0.56	0.06	1.98	0.08	2.21	0.12	2.35	0.12
Yırtılma İnd. mNm <sup>2</sup> /g	3.49	0.00	4.24	0.00	3.97	0.20	3.03	0.32
Parlaklık R <sub>∞</sub> elrepho	11.94	0.09	11.24	0.07	11.20	0.11	10.92	0.11
R <sub>o</sub> 457 nm.	10.60	0.07	11.10	0.07	10.92	0.08	10.60	0.14
Baskı Opaklığı %	96.89	-	99.11	-	97.15	-	97.07	-

\*: Pişirmenin sonunda pişirme kazanı 130°C a kadar soğutulduğunda kazana 5 kg/cm<sup>2</sup> O<sub>2</sub> basıncı uygulanıp kazan 130°C sabit sıcaklıkta 45 dak. bekletildikten sonra tekrar soğutulularak boşaltılmıştır.

Tablo A.15: Kayın yongaları kullanılarak kraft yöntemiyle elde edilen 15 No' lu kağıt hamurundan yapılan kağıtların fiziksel ve optik özelliklerinin dövme kademelerine göre değişimi.

NaOH: % 15.35, Na<sub>2</sub>S: % 2.65, sıcaklık: 170°C, süre: 60 dak.,  
çözelti/yonga: 4/1\*

FİZİKSEL ve OPTİK ÖZELLİKLER	DÖVME KADEMELERİ							
	13 SR <sup>o</sup>		30 SR <sup>o</sup>		46 SR <sup>o</sup>		61 SR <sup>o</sup>	
	X	S	X	S	X	S	X	S
Dövme Süresi dak.	0	-	20	-	30	-	40	-
m <sup>2</sup> -Ağırlık g/m <sup>2</sup>	68.29	-	66.71	-	65.71	-	67.14	-
Rutubet %	5.26	0.18	4.66	0.34	6.47	0.09	5.19	0.30
Kalınlık mikron	150.00	0.95	116.00	1.31	104.72	0.69	98.71	1.25
Yoğunluk g/cm <sup>3</sup>	0.46	-	0.58	-	0.63	-	0.68	-
Hacimlilik cm <sup>3</sup> /g	2.20	-	1.74	-	1.59	-	1.47	-
Kopma Uzunluğu km.	1.66	0.13	4.11	0.30	4.62	0.67	4.87	0.43
Patlama İnd. kpa.m <sup>2</sup> /g	0.62	0.06	2.07	0.09	2.29	1.00	2.37	0.09
Yırtılma İnd. mNm <sup>2</sup> /g	3.28	0.00	4.03	0.00	3.30	0.19	3.00	0.27
Parlaklık R <sub>∞</sub> elrepho	11.40	0.07	10.80	0.07	10.66	0.11	10.02	0.08
R <sub>o</sub> 457 nm.	10.12	0.11	10.60	0.07	10.30	0.07	9.70	0.07
Baskı Opaklığı %	97.31	-	98.15	-	96.62	-	96.81	-

\*: Pişirmenin sonunda pişirme kazanı 150°C a kadar soğutulduğunda kazana 5 kg/cm<sup>2</sup> O<sub>2</sub> basıncı uygulanıp kazan 150°C sabit sıcaklıkta 30 dak. bekletildikten sonra tekrar soğutulularak boşaltılmıştır.

Tablo A.16: Kayın yongaları kullanılarak kraft yöntemiyle elde edilen 16 No' lu kağıt hamurundan yapılan kağıtların fiziksel ve optik özelliklerinin dövme kademelerine göre değişimi.

NaOH: % 15.35, Na<sub>2</sub>S: % 2.65, sıcaklık: 170°C. süre: 60 dak.,  
çözelti/yonga: 4/1\*

FİZİKSEL ve OPTİK ÖZELLİKLER	DÖVME KADEMELERİ							
	14 SR <sup>o</sup>		31 SR <sup>o</sup>		44 SR <sup>o</sup>		57 SR <sup>o</sup>	
	X	S	X	S	X	S	X	S
Dövme Süresi dak.	0	-	20	-	28	-	36	-
m <sup>2</sup> -Ağırlık g/m <sup>2</sup>	67.43	-	66.14	-	68.00	-	65.86	-
Rutubet %	4.22	0.25	4.56	0.15	6.01	0.47	4.75	0.24
Kalınlık mikron	135.91	3.92	109.71	1.13	106.28	0.74	96.43	0.75
Yoğunluk g/cm <sup>3</sup>	0.50	-	0.60	-	0.64	-	0.68	-
Hacimlilik cm <sup>3</sup> /g	2.02	-	1.66	-	1.56	-	1.46	-
Kopma Uzunluğu km.	2.37	0.11	4.34	0.27	4.69	0.32	5.02	0.45
Patlama İnd. kpa.m <sup>2</sup> /g	1.00	0.06	2.25	0.07	2.61	0.13	2.66	0.12
Yırtılma İnd. mNm <sup>2</sup> /g	3.66	0.23	3.79	0.14	3.52	0.18	3.47	0.61
Parlaklık R <sub>∞</sub> elrepho	11.94	0.07	11.90	0.09	11.84	0.17	11.04	0.09
R <sub>o</sub> 457 nm.	11.82	0.15	11.76	0.11	11.60	0.07	10.80	0.07
Baskı Opaklığı %	99.33	-	98.49	-	97.97	-	97.83	-

\*: Pişirmenin sonunda pişirme kazanı 150°C a kadar soğutulduğunda kazana 5 kg/cm<sup>2</sup> O<sub>2</sub> basıncı uygulanıp kazan 150°C sabit sıcaklıkta 15 dak. bekletildikten sonra tekrar soğutularak boşaltılmıştır.

Tablo A.17: Kayın yongaları kullanılarak kraft yöntemiyle elde edilen 17 No' lu kağıt hamurundan yapılan kağıtların fiziksel ve optik özelliklerinin dövme kademelerine göre değişimi.

NaOH: % 15.35, Na<sub>2</sub>S: % 2.65, sıcaklık: 170°C, süre: 60 dak.,  
çözelti/yonga: 4/1\*

FİZİKSEL ve OPTİK ÖZELLİKLER	DÖVME KADEMELERİ							
	14 SR <sup>0</sup>		28 SR <sup>0</sup>		43 SR <sup>0</sup>		58 SR <sup>0</sup>	
	X	S	X	S	X	S	X	S
Dövme Süresi dak.	0	-	17	-	27	-	37	-
m <sup>2</sup> -Ağırlık g/m <sup>2</sup>	66.43	-	66.14	-	63.86	-	64.43	-
Rutubet %	4.80	0.12	5.56	0.41	5.22	0.49	4.87	0.44
Kalınlık mikron	140.00	1.78	115.57	1.05	103.57	1.01	98.28	1.13
Yoğunluk g/cm <sup>3</sup>	0.47	-	0.57	-	0.62	-	0.65	-
Hacimlilik cm <sup>3</sup> /g	2.11	-	1.75	-	1.62	-	1.53	-
Kopma Uzunluğu km.	2.08	0.23	3.74	0.31	4.55	0.24	4.60	0.40
Patlama İnd. kpa.m <sup>2</sup> /g	0.90	0.07	2.02	0.09	2.28	0.15	2.43	0.14
Yırtılma İnd. mNm <sup>2</sup> /g	3.78	0.28	4.41	0.24	3.28	0.20	3.26	0.18
Parlaklık R <sub>∞</sub> elrepho	10.62	0.04	10.40	0.07	10.26	0.05	10.06	0.05
R <sub>0</sub> 457 nm.	10.06	0.05	10.02	0.04	10.02	0.04	9.90	0.00
Baskı Opaklığı %	94.73	-	96.35	-	97.66	-	98.41	-

\*: Pişirmenin sonunda pişirme kazanı 150°C a kadar soğutulduğunda kazana 5 kg/cm<sup>2</sup> O<sub>2</sub> basıncı uygulanıp kazan 150°C sabit sıcaklıkta 45 dak. bekletildikten sonra tekrar soğutulularak boşaltılmıştır.

Tablo B.1: Sarıçam yongaları kullanılarak kraft yöntemiyle elde edilen 1 No'lu kağıt hamurundan yapılan kağıtların fiziksel ve optik özelliklerinin dövme kademelerine göre değişimi.

NaOH: % 15.35, Na<sub>2</sub>S: % 2.65, sıcaklık: 170°C, süre: 60 dak.,  
çözelti/yonga: 4/1

FİZİKSEL ve OPTİK ÖZELLİKLER	DÖVME KADEMELERİ							
	14 SR <sup>o</sup>		29 SR <sup>o</sup>		46 SR <sup>o</sup>		65 SR <sup>o</sup>	
	X	S	X	S	X	S	X	S
Dövme Süresi dak.	0	-	17	-	25	-	30	-
m <sup>2</sup> -Ağırlık g/m <sup>2</sup>	68.86	-	66.57	-	67.00	-	66.00	-
Rutubet %	5.00	-	5.68	-	5.83	-	5.90	-
Kalınlık mikron	134.43	2.17	91.57	1.71	84.41	1.52	81.29	1.25
Yoğunluk g/cm <sup>3</sup>	0.51	-	0.73	-	0.76	-	0.81	-
Hacimlilik cm <sup>3</sup> /g	1.95	-	1.38	-	1.27	-	1.23	-
Kopma Uzunluğu km.	2.89	0.20	5.49	0.43	5.54	0.33	5.72	0.50
Patlama İnd. kpa.m <sup>2</sup> /g	1.83	0.26	2.61	0.22	2.90	0.17	2.75	0.19
Yırtılma İnd. mNm <sup>2</sup> /g	9.44	0.08	5.50	0.28	5.02	0.21	4.65	0.20
Parlaklık R <sub>∞</sub> elrepho	13.82	0.13	13.10	0.07	12.92	0.08	12.26	0.09
R <sub>o</sub> 457 nm.	13.62	0.08	12.88	0.08	12.45	0.04	12.04	0.05
Baskı Opaklığı %	98.55	-	98.32	-	96.36	-	98.20	-

Tablo B.2: Sarıçam yongaları kullanılarak kraft yöntemiyle elde edilen 2 No'lu kağıt hamurundan yapılan kağıtların fiziksel ve optik özelliklerinin dövme kademelerine göre değişimi.

NaOH: % 15.35, Na<sub>2</sub>S: % 2.65, sıcaklık: 150°C, süre: 60 dak.,  
çözelti/yonga: 4/1

FİZİKSEL ve OPTİK ÖZELLİKLER	DÖVME KADEMELERİ							
	13 SR <sup>o</sup>		29 SR <sup>o</sup>		42 SR <sup>o</sup>		59 SR <sup>o</sup>	
	X	S	X	S	X	S	X	S
Dövme Süresi dak.	0	-	30	-	36	-	44	-
m <sup>2</sup> -Ağırlık g/m <sup>2</sup>	74.14	-	76.00	-	71.29	-	70.71	-
Rutubet %	6.00	-	6.64	-	6.58	-	6.75	-
Kalınlık mikron	131.43	1.35	98.28	1.13	88.28	1.76	84.57	1.12
Yoğunluk g/cm <sup>3</sup>	0.56	-	0.77	-	0.81	-	0.84	-
Hacimlilik cm <sup>3</sup> /g	1.77	-	1.29	-	1.24	-	1.20	-
Kopma Uzunluğu km.	4.09	0.36	6.53	0.73	6.93	0.60	7.13	0.54
Patlama İnd. kpa.m <sup>2</sup> /g	2.78	0.24	4.10	0.08	4.19	0.27	4.40	0.32
Yırtılma İnd. mNm <sup>2</sup> /g	11.14	0.23	6.20	0.07	6.19	0.36	5.60	0.09
Parlaklık R <sub>∞</sub> elrepho	17.80	0.08	15.40	0.07	15.20	0.07	14.20	0.07
R <sub>o</sub> 457 nm.	17.52	0.07	15.10	0.07	14.90	0.07	14.00	0.07
Baskı Opaklığı %	98.43	-	98.05	-	98.03	-	98.59	-



Tablo B.3: Sarıçam yongaları kullanılarak kraft yöntemiyle elde edilen 3 No'lu kağıt hamurundan yapılan kağıtların fiziksel ve optik özelliklerinin dövme kademelerine göre değişimi.

NaOH: % 15.35, Na<sub>2</sub>S: % 2.65, sıcaklık: 130°C. süre: 60 dak.,  
çözelti/yonga: 4/1

FİZİKSEL ve OPTİK ÖZELLİKLER	DÖVME KADEMELERİ							
	12 SR <sup>0</sup>		29 SR <sup>0</sup>		45 SR <sup>0</sup>		59 SR <sup>0</sup>	
	X	S	X	S	X	S	X	S
Dövme Süresi dak.	0	-	40	-	48	-	58	-
m <sup>2</sup> -Ağırlık g/m <sup>2</sup>	72.00	-	74.14	-	72.29	-	71.43	-
Rutubet %	7.61	-	5.47	-	6.33	-	6.41	-
Kalınlık mikron	128.57	1.35	105.00	1.01	99.57	1.66	91.57	1.06
Yoğunluk g/cm <sup>3</sup>	0.56	-	0.71	-	0.73	-	0.78	-
Hacimlilik cm <sup>3</sup> /g	1.79	-	1.42	-	1.38	-	1.28	-
Kopma Uzunluğu km.	3.30	0.27	5.38	0.36	5.42	0.32	5.54	0.14
Patlama İnd. kpa.m <sup>2</sup> /g	1.69	0.18	2.56	0.14	2.65	0.16	2.66	0.15
Yırtılma İnd. mNm <sup>2</sup> /g	10.28	0.00	5.44	0.00	5.37	0.18	4.60	0.18
Parlaklık R <sub>∞</sub> elrepho	19.50	0.07	18.20	0.07	17.90	0.07	16.90	0.07
R <sub>0</sub> 457 nm.	19.30	0.07	18.00	0.07	17.80	0.07	16.60	0.00
Baskı Opaklığı %	98.97	-	98.90	-	99.44	-	98.22	-

Tablo B. 4: Sarıçam yongaları kullanılarak kraft yöntemiyle elde edilen 4. No'lu kağıt hamurundan yapılan kağıtların fiziksel ve optik özelliklerinin dövme kademelerine göre değişimi

NaOH: % 15.35, Na<sub>2</sub>S: % 2.65, sıcaklık: 130°C, süre: 60 dak.,  
çözelti/yonga: 4/1\*

FİZİKSEL ve OPTİK ÖZELLİKLER	DÖVME KADEMELERİ							
	13 SR <sup>o</sup>		30 SR <sup>o</sup>		45 SR <sup>o</sup>		58 SR <sup>o</sup>	
	X	S	X	S	X	S	X	S
Dövme Süresi dak.	0	-	25	-	35	-	45	-
m <sup>2</sup> -Ağırlık g/m <sup>2</sup>	71.86	-	73.86	-	70.86	-	67.86	-
Rutubet %	6.55	-	7.02	-	7.81	-	8.12	-
Kalınlık mikron	143.43	1.81	119.00	1.36	105.57	1.25	98.00	1.21
Yoğunluk g/cm <sup>3</sup>	0.50	-	0.62	-	0.67	-	0.69	-
Hacimlilik cm <sup>3</sup> /g	2.00	-	1.61	-	1.49	-	1.44	-
Kopma Uzunluğu km.	2.96	0.44	4.50	0.34	4.56	0.39	5.05	0.60
Patlama İnd. kpa.m <sup>2</sup> /g	1.40	0.12	1.91	0.10	2.01	0.13	1.98	0.10
Yırtılma İnd. mNm <sup>2</sup> /g	8.34	0.16	5.26	0.24	3.80	0.00	3.63	0.00
Parlaklık R <sub>∞</sub> elrepho	22.90	0.07	21.80	0.00	20.10	0.07	19.70	0.07
R <sub>o</sub> 457 nm.	22.72	0.04	21.52	0.08	20.00	0.07	19.50	0.07
Baskı Opaklığı %	99.21	-	98.72	-	99.50	-	98.98	-

\*: Pişirmenin başında pişirme kazanına 5 kg/cm<sup>2</sup> O<sub>2</sub> basıncı uygulanmıştır.

Tablo B. 5: Sariçam yongaları kullanılarak kraft yöntemiyle elde edilen 5 No'lu kağıt hamurundan yapılan kağıtların fiziksel ve optik özelliklerinin dövme kademelerine göre değişimi

NaOH: % 15.35, Na<sub>2</sub>S: % 2.65, sıcaklık: 130°C, süre: 60 dak.,  
çözelti/yonga: 4/1\*

FİZİKSEL ve OPTİK ÖZELLİKLER	DÖVME KADEMELERİ							
	13 SR <sup>o</sup>		30 SR <sup>i</sup>		44 SR <sup>o</sup>		59 SR <sup>o</sup>	
	X	S	X	S	X	S	X	S
Dövme Süresi dak.	0	-	23	-	33	-	41	-
m <sup>2</sup> -Ağırlık g/m <sup>2</sup>	72.29	-	70.43	-	69.71	-	68.57	-
Rutubet %	6.74	-	7.67	-	6.88	-	6.98	-
Kalınlık mikron	143.58	1.01	113.57	1.81	105.29	0.96	97.86	1.01
Yoğunluk g/cm <sup>3</sup>	0.50	-	0.62	-	0.66	-	0.70	-
Hacimlilik cm <sup>3</sup> /g	1.99	-	1.61	-	1.51	-	1.43	-
Kopma Uzunluğu km.	2.78	0.40	3.80	0.36	4.19	0.50	4.34	0.32
Patlama İnd. kpa.m <sup>2</sup> /g	1.38	0.10	1.97	0.14	1.98	0.10	2.06	0.14
Yırtılma İnd. mNm <sup>2</sup> /g	8.53	0.18	5.41	0.00	4.39	0.18	3.60	0.00
Parlaklık R <sub>oo</sub> elrepho	19.20	0.07	18.50	0.07	18.10	0.07	17.90	0.07
R <sub>o</sub> 457 nm.	19.00	0.07	18.30	0.07	17.92	0.04	17.50	0.00
Baskı Opaklığı %	98.96	-	98.92	-	99.01	-	97.77	-

\*: Pişirmenin başında pişirme kazanına 10 kg/cm<sup>2</sup> O<sub>2</sub> basıncı uygulanmıştır.

Tablo B. 6: Sariçam yongaları kullanılarak kraft yöntemiyle elde edilen 6 No'lu kağıt hamurundan yapılan kağıtların fiziksel ve optik özelliklerinin dövme kademelerine göre değişimi

NaOH: % 15.35, Na<sub>2</sub>S: % 2.65, sıcaklık: 170°C, süre: 60 dak.,  
çözelti/yonga: 4/1\*

FİZİKSEL ve OPTİK ÖZELLİKLER	DÖVME KADEMELERİ							
	13 SR <sup>o</sup>		29 SR <sup>o</sup>		48 SR <sup>o</sup>		58 SR <sup>o</sup>	
	X	S	X	S	X	S	X	S
Dövme Süresi dak.	0	-	15	-	24	-	29	-
m <sup>2</sup> -Ağırlık g/m <sup>2</sup>	69.86	-	66.29	-	65.14	-	62.57	-
Rutubet %	6.33	-	6.20	-	7.16	-	6.25	-
Kalınlık mikron	131.14	2.11	104.86	1.38	94.00	1.31	87.28	1.96
Yoğunluk g/cm <sup>3</sup>	0.53	-	0.63	-	0.69	-	0.72	-
Hacimlilik cm <sup>3</sup> /g	1.88	-	1.58	-	1.44	-	1.39	-
Kopma Uzunluğu km.	3.05	0.35	4.21	0.27	4.33	0.52	4.67	0.44
Patlama İnd. kpa.m <sup>2</sup> /g	1.61	0.08	2.12	0.14	2.14	0.10	2.20	0.10
Yırtılma İnd. mNm <sup>2</sup> /g	8.82	0.17	5.75	0.00	4.47	0.00	4.12	0.21
Parlaklık R <sub>∞</sub> elrepho	11.20	0.07	10.70	0.07	10.64	0.05	10.50	0.07
R <sub>o</sub> 457 nm.	11.00	0.07	10.40	0.07	10.50	0.07	10.40	0.00
Baskı Opaklığı %	98.21	-	98.11	-	98.68	-	99.04	-

\*: Pişirmenin başında pişirme kazanına 5 kg/cm<sup>2</sup> O<sub>2</sub> basıncı uygulanmıştır.

Tablo B. 7: Sarıçam yongaları kullanılarak kraft yöntemiyle elde edilen 7 No'lu kağıt hamurundan yapılan kağıtların fiziksel ve optik özelliklerinin dövme kademelerine göre değişimi

NaOH: % 15.35, Na<sub>2</sub>S: % 2.65, sıcaklık: 150°C, süre: 60 dak.,  
çözelti/yonga: 4/1\*

FİZİKSEL ve OPTİK ÖZELLİKLER	DÖVME KADEMELERİ							
	14 SR <sup>o</sup>		30 SR <sup>o</sup>		44 SR <sup>o</sup>		60 SR <sup>o</sup>	
	X	S	X	S	X	S	X	S
Dövme Süresi dak.	0	-	15	-	24	-	36	-
m <sup>2</sup> -Ağırlık g/m <sup>2</sup>	69.00	-	68.00	-	67.57	-	66.71	-
Rutubet %	6.84	-	7.58	-	7.10	-	6.25	-
Kalınlık mikron	123.15	1.13	102.29	1.21	97.28	1.71	88.71	0.81
Yoğunluk g/cm <sup>3</sup>	0.56	-	0.66	-	0.69	-	0.75	-
Hacimlilik cm <sup>3</sup> /g	1.78	-	1.50	-	1.44	-	1.33	-
Kopma Uzunluğu km.	3.13	0.30	4.30	0.31	5.02	0.33	5.18	0.51
Patlama İnd. kpa.m <sup>2</sup> /g	1.78	0.09	2.23	0.08	2.26	0.10	2.28	0.15
Yırtılma İnd. mNm <sup>2</sup> /g	6.82	0.16	4.95	0.00	4.65	0.00	4.46	0.17
Parlaklık R <sub>∞</sub> elrepho	16.20	0.07	15.60	0.10	15.22	0.08	14.30	0.07
R <sub>o</sub> 457 nm.	16.00	0.07	15.40	0.07	15.08	0.13	14.02	0.04
Baskı Opaklığı %	98.77	-	98.72	-	99.08	-	98.04	-

\*: Pişirmenin başında pişirme kazanına 5 kg/cm<sup>2</sup> O<sub>2</sub> basıncı uygulanmıştır.

Tablo B. 8: Sarıçam yongaları kullanılarak kraft yöntemiyle elde edilen 8 No'lu kağıt hamurundan yapılan kağıtların fiziksel ve optik özelliklerinin dövme kademelerine göre değişimi

NaOH: % 15.35, Na<sub>2</sub>S: % 2.65, sıcaklık: 170°C, süre: 60 dak.,  
çözelti/yonga: 4/1\*

FİZİKSEL ve OPTİK ÖZELLİKLER	DÖVME KADEMELERİ							
	13 SR <sup>o</sup>		35 SR <sup>o</sup>		47 SR <sup>o</sup>		63 SR <sup>o</sup>	
	X	S	X	S	X	S	X	S
Dövme Süresi dak.	0	-	18	-	24	-	26	-
m <sup>2</sup> -Ağırlık g/m <sup>2</sup>	68.14	-	64.29	-	67.43	-	65.71	-
Rutubet %	6.82	-	5.23	-	5.37	-	6.37	-
Kalınlık mikron	140.43	1.51	92.00	1.54	90.00	1.17	86.00	2.59
Yoğunluk g/cm <sup>3</sup>	0.49	-	0.70	-	0.75	-	0.76	-
Hacimlilik cm <sup>3</sup> /g	2.06	-	1.43	-	1.33	-	1.31	-
Kopma Uzunluğu km.	2.81	0.39	4.87	0.23	5.24	0.40	5.77	0.45
Patlama İnd. kpa.m <sup>2</sup> /g	1.69	0.05	2.40	0.13	2.55	0.08	2.76	0.13
Yırtılma İnd. mNm <sup>2</sup> /g	9.54	0.00	4.76	0.20	4.32	0.17	4.24	0.20
Parlaklık R <sub>∞</sub> elrepho	9.46	0.09	9.40	0.07	9.40	0.07	8.92	0.08
R <sub>o</sub> 457 nm.	9.26	0.05	9.20	0.07	9.30	0.07	8.70	0.07
Baskı Opaklığı %	97.89	-	97.87	-	98.94	-	97.53	-

\*: Pişirmenin sonunda pişirme kazanı 130°C a kadar soğutulduğunda kazana 10 kg/cm<sup>2</sup> O<sub>2</sub> basıncı uygulanıp kazan 130°C sabit sıcaklıkta 45 dak. bekletildikten sonra tekrar soğutularak boşaltılmıştır.

Tablo B. 9: Sariçam yongaları kullanılarak kraft yöntemiyle elde edilen 9 No'lu kağıt hamurundan yapılan kağıtların fiziksel ve optik özelliklerinin dövme kademelerine göre değişimi

NaOH: % 15.35, Na<sub>2</sub>S: % 2.65, sıcaklık: 170°C, süre: 60 dak.,  
çözelti/yonga: 4/1\*

FİZİKSEL ve OPTİK ÖZELLİKLER	DÖVME KADEMELERİ							
	14 SR <sup>o</sup>		31 SR <sup>o</sup>		46 SR <sup>o</sup>		60 SR <sup>o</sup>	
	X	S	X	S	X	S	X	S
Dövme Süresi dak.	0	-	19	-	24	-	28	-
m <sup>2</sup> -Ağırlık g/m <sup>2</sup>	65.14	-	65.71	-	65.00	-	66.71	-
Rutubet %	5.65	-	6.28	-	6.14	-	6.30	-
Kalınlık mikron	129.57	2.62	88.43	1.42	83.29	0.69	81.72	0.90
Yoğunluk g/cm <sup>3</sup>	0.50	-	0.74	-	0.78	-	0.82	-
Hacimlilik cm <sup>3</sup> /g	1.99	-	1.35	-	1.28	-	1.23	-
Kopma Uzunluğu km.	3.11	0.36	5.17	0.18	5.29	0.21	5.68	0.22
Patlama İnd. kpa.m <sup>2</sup> /g	1.75	0.09	3.05	0.12	2.88	0.15	2.88	0.11
Yırtılma İnd. mNm <sup>2</sup> /g	9.55	0.17	4.88	0.20	4.37	0.20	3.95	0.17
Parlaklık R <sub>∞</sub> elrepho	10.40	0.07	9.90	0.07	9.50	0.07	9.06	0.05
R <sub>o</sub> 457 nm.	10.20	0.07	9.82	0.08	9.34	0.05	8.90	0.00
Baskı Opaklığı %	98.08	-	99.19	-	98.32	-	98.23	-

\*:Pişirmenin sonunda pişirme kazanı 130°C a kadar soğutulduğunda kazana 10 kg/cm<sup>2</sup> O<sub>2</sub> basıncı uygulanıp kazan 130°C sabit sıcaklıkta 15 dak. bekletildikten sonra tekrar soğutulularak boşaltılmıştır.

Tablo B.10: Sariçam yongaları kullanılarak kraft yöntemiyle elde edilen 10 No'lu kağıt hamurundan yapılan kağıtların fiziksel ve optik özelliklerinin dövme kademelerine göre değişimi

NaOH: % 15.35, Na<sub>2</sub>S: % 2.65, sıcaklık: 170°C, süre: 60 dak.,  
çözelti/yonga: 4/1\*

FİZİKSEL ve OPTİK ÖZELLİKLER	DÖVME KADEMELERİ							
	13 SR <sup>o</sup>		31 SR <sup>o</sup>		44 SR <sup>o</sup>		58 SR <sup>o</sup>	
	X	S	X	S	X	S	X	S
Dövme Süresi dak.	0	-	16	-	20	-	24	-
m <sup>2</sup> -Ağırlık g/m <sup>2</sup>	68.14	-	68.43	-	69.71	-	70.71	-
Rutubet %	6.24	-	6.65	-	6.73	-	6.68	-
Kalınlık mikron	134.29	2.13	101.00	0.69	100.14	0.81	99.14	1.81
Yoğunluk g/cm <sup>3</sup>	0.51	-	0.68	-	0.70	-	0.71	-
Hacimlilik cm <sup>3</sup> /g	1.97	-	1.48	-	1.44	-	1.40	-
Kopma Uzunluğu km.	2.86	0.30	5.12	0.37	5.21	0.33	5.40	0.16
Patlama İnd. kpa.m <sup>2</sup> /g	1.84	0.36	2.49	0.12	2.50	0.14	2.64	0.17
Yırtılma İnd. mNm <sup>2</sup> /g	9.05	0.33	4.81	0.19	4.18	0.16	4.02	0.18
Parlaklık R <sub>∞</sub> elrepho	9.50	0.07	9.40	0.07	9.20	0.07	8.90	0.10
R <sub>o</sub> 457 nm.	9.30	0.07	9.20	0.07	9.08	0.08	8.70	0.07
Baskı Opaklığı %	97.89	-	97.87	-	98.70	-	97.75	-

\*: Pişirmenin sonunda pişirme kazanı 130°C a kadar soğutulduğunda kazana 10 kg/cm<sup>2</sup> O<sub>2</sub> basıncı uygulanıp kazan 130°C sabit sıcaklıkta 30 dak. bekletildikten sonra tekrar soğutulularak boşaltılmıştır.



Tablo B.11: Sarıçam yongaları kullanılarak kraft yöntemiyle elde edilen 11 No'lu kağıt hamurundan yapılan kağıtların fiziksel ve optik özelliklerinin dövme kademelerine göre değişimi

NaOH: % 15.35, Na<sub>2</sub>S: % 2.65, sıcaklık: 170°C, süre: 60 dak.,  
çözelti/yonga: 4/1\*

FİZİKSEL ve OPTİK ÖZELLİKLER	DÖVME KADEMELERİ							
	13 SR <sup>o</sup>		29 SR <sup>o</sup>		46 SR <sup>o</sup>		60 SR <sup>o</sup>	
	X	S	X	S	X	S	X	S
Dövme Süresi dak.	0	-	18	-	23	-	26	-
m <sup>2</sup> -Ağırlık g/m <sup>2</sup>	76.86	-	70.29	-	71.14	-	69.57	-
Rutubet %	4.38	-	6.59	-	6.20	-	6.09	-
Kalınlık mikron	158.86	3.97	104.72	1.35	101.86	0.97	97.57	1.51
Yoğunluk g/cm <sup>3</sup>	0.48	-	0.67	-	0.70	-	0.71	-
Hacimlilik cm <sup>3</sup> /g	2.07	-	1.49	-	1.43	-	1.40	-
Kopma Uzunluğu km.	2.63	0.12	5.10	0.55	5.37	0.62	5.48	0.47
Patlama İnd. kpa.m <sup>2</sup> /g	1.73	0.20	2.74	0.06	2.51	0.13	2.46	0.17
Yırtılma İnd. mNm <sup>2</sup> /g	10.07	0.37	5.00	0.18	4.10	0.00	3.97	0.26
Parlaklık R <sub>∞</sub> elrepho	10.16	0.05	9.54	0.05	9.00	0.07	8.90	0.07
R <sub>o</sub> 457 nm.	10.00	0.07	9.32	0.04	8.78	0.08	8.60	0.07
Baskı Opaklığı %	98.43	-	97.69	-	97.56	-	96.63	-

\*: Pişirmenin sonunda pişirme kazanı 130°C a kadar soğutulduğunda kazana 5 kg/cm<sup>2</sup> O<sub>2</sub> basıncı uygulanıp kazan 130°C sabit sıcaklıkta 45 dak. bekletildikten sonra tekrar soğutulularak boşaltılmıştır.

Tablo B.12: Sarıçam yongaları kullanılarak kraft yöntemiyle elde edilen 12 No'lu kağıt hamurundan yapılan kağıtların fiziksel ve optik özelliklerinin dövme kademelerine göre değişimi

NaOH: % 15.35, Na<sub>2</sub>S: % 2.65, sıcaklık: 170°C, süre: 60 dak.,  
çözelti/yonga: 4/1\*

FİZİKSEL ve OPTİK ÖZELLİKLER	DÖVME KADEMELERİ							
	14 SR <sup>o</sup>		32 SR <sup>o</sup>		42 SR <sup>o</sup>		57 SR <sup>o</sup>	
	X	S	X	S	X	S	X	S
Dövme Süresi dak.	0	-	17	-	21	-	26	-
m <sup>2</sup> -Ağırlık g/m <sup>2</sup>	70.86	-	67.57	-	71.29	-	72.29	-
Rutubet %	5.09	-	5.26	-	4.95	-	4.95	-
Kalınlık mikron	144.43	1.05	94.15	1.25	93.71	0.95	95.71	0.95
Yoğunluk g/cm <sup>3</sup>	0.49	-	0.72	-	0.74	-	0.74	-
Hacimlilik cm <sup>3</sup> /g	2.04	-	1.37	-	1.37	-	1.34	-
Kopma Uzunluğu km.	2.82	0.35	4.84	0.62	4.97	0.37	5.15	0.30
Patlama İnd. kpa.m <sup>2</sup> /g	1.64	0.10	2.49	0.23	2.50	0.11	2.53	0.15
Yırtılma İnd. mNm <sup>2</sup> /g	9.28	0.18	4.98	0.27	4.87	0.10	4.32	0.26
Parlaklık R <sub>∞</sub> elrepho	12.90	0.07	11.90	0.07	11.90	0.07	11.20	0.05
R <sub>o</sub> 457 nm.	12.70	0.07	11.70	0.07	11.30	0.07	11.10	0.03
Baskı Opaklığı %	98.45	-	98.32	-	98.26	-	96.63	-

\*: Pişirmenin pişirme kazanı 130°C a kadar soğutulduğunda kazana 5 kg/cm<sup>2</sup> O<sub>2</sub> basıncı uygulanıp kazan 130°C sabit sıcaklıkta 15 dak. bekletildikten sonra tekrar soğutulularak boşaltılmıştır.

Tablo B.13: Sarıçam yongaları kullanılarak kraft yöntemiyle elde edilen 13 No'lu kağıt hamurundan yapılan kağıtların fiziksel ve optik özelliklerinin dövme kademelerine göre değişimi

NaOH: % 15.35, Na<sub>2</sub>S: % 2.65, sıcaklık: 170°C, süre: 60 dak.,  
çözelti/yonga: 4/1\*

FİZİKSEL ve OPTİK ÖZELLİKLER	DÖVME KADEMELERİ							
	14 SR <sup>o</sup>		31 SR <sup>o</sup>		45 SR <sup>o</sup>		58 SR <sup>o</sup>	
	X	S	X	S	X	S	X	S
Dövme Süresi dak.	0	-	21	-	27	-	33	-
m <sup>2</sup> -Ağırlık g/m <sup>2</sup>	67.43	-	64.43	-	65.29	-	63.71	-
Rutubet %	5.75	-	5.36	-	6.25	-	5.49	-
Kalınlık mikron	139.71	1.88	92.00	1.00	90.43	1.36	84.00	0.90
Yoğunluk g/cm <sup>3</sup>	0.48	-	0.70	-	0.72	-	0.76	-
Hacimlilik cm <sup>3</sup> /g	2.07	-	1.43	-	1.39	-	1.32	-
Kopma Uzunluğu km.	2.50	0.16	4.81	0.16	4.91	0.18	5.57	0.56
Patlama İnd. kpa.m <sup>2</sup> /g	1.54	0.20	2.50	0.13	2.68	0.20	2.76	0.11
Yırtılma İnd. mNm <sup>2</sup> /g	10.81	0.19	5.45	0.20	4.92	0.20	4.34	0.21
Parlaklık R <sub>∞</sub> elrepho	12.20	0.07	11.10	0.07	11.18	0.08	10.80	0.07
R <sub>o</sub> 457 nm.	11.90	0.07	11.08	0.16	11.10	0.07	10.60	0.07
Baskı Opaklığı %	97.54	-	99.82	-	99.28	-	98.15	-

\*: Pişirmenin sonunda pişirme kazanı 130°C a kadar soğutulduğunda kazana 5 kg/cm<sup>2</sup> O<sub>2</sub> basıncı uygulanıp kazan sabit sıcaklıkta 30 dak. bekletildikten sonra tekrar soğutulularak boşaltılmıştır.

Tablo B.14: Sarıçam yongaları kullanılarak kraft yöntemiyle elde edilen 14 No'lu kağıt hamurundan yapılan kağıtların fiziksel ve optik özelliklerinin dövme kademelerine göre değişimi

NaOH: % 15.35, Na<sub>2</sub>S: % 2.65, sıcaklık: 170°C, süre: 60 dak.,  
çözelti/yonga: 4/1\*

FİZİKSEL ve OPTİK ÖZELLİKLER	DÖVME KADEMELERİ							
	14 SR <sup>0</sup>		32 SR <sup>0</sup>		42 SR <sup>0</sup>		62 SR <sup>0</sup>	
	X	S	X	S	X	S	X	S
Dövme Süresi dak.	0	-	18	-	22	-	28	-
m <sup>2</sup> -Ağırlık g/m <sup>2</sup>	68.00	-	66.43	-	66.57	-	64.86	-
Rutubet %	5.88	-	5.77	-	6.25	-	6.34	-
Kalınlık mikron	136.14	2.70	92.00	1.21	90.72	1.69	84.29	1.16
Yoğunluk g/cm <sup>3</sup>	0.50	-	0.72	-	0.73	-	0.77	-
Hacimlilik cm <sup>3</sup> /g	2.00	-	1.38	-	1.36	-	1.30	-
Kopma Uzunluğu km.	3.03	0.38	5.19	0.40	5.22	0.56	5.25	0.53
Patlama İnd. kpa.m <sup>2</sup> /g	1.91	0.12	2.43	0.14	2.59	0.21	2.93	0.16
Yırtılma İnd. mNm <sup>2</sup> /g	9.23	0.38	5.40	0.34	4.32	0.20	3.89	0.18
Parlaklık R <sub>∞</sub> elrepho	12.23	0.05	10.90	0.07	10.40	0.07	10.16	0.05
R <sub>0</sub> 457 nm.	12.02	0.04	10.60	0.07	10.22	0.04	10.02	0.04
Baskı Opaklığı %	98.28	-	97.25	-	98.27	-	98.62	-

\*: Pişirmenin sonunda pişirme kazanı 150°C a kadar soğutulduğunda kazana 5 kg/cm<sup>2</sup> O<sub>2</sub> basıncı uygulanıp kazan sabit sıcaklıkta 45 dak. bekletildikten sonra tekrar soğutularak boşaltılmıştır.

Tablo B.15: Sariçam yongaları kullanılarak kraft yöntemiyle elde edilen 15 No'lu kağıt hamurundan yapılan kağıtların fiziksel ve optik özelliklerinin dövme kademelerine göre değişimi.

NaOH: % 15.35, Na<sub>2</sub>S: % 2.65, sıcaklık: 170°C, süre: 60 dak.,  
çözelti/yonga: 4/1\*

FİZİKSEL ve OPTİK ÖZELLİKLER	DÖVME KADEMELERİ							
	13 SR <sup>o</sup>		28 SR <sup>o</sup>		42 SR <sup>o</sup>		60 SR <sup>o</sup>	
	X	S	X	S	X	S	X	S
Dövme Süresi dak.	0	-	15	-	20	-	25	-
m <sup>2</sup> -Ağırlık g/m <sup>2</sup>	67.43	-	69.14	-	66.29	-	65.71	-
Rutubet %	5.63	-	5.01	-	5.65	-	6.14	-
Kalınlık mikron	150.43	2.62	100.29	1.48	93.29	1.18	88.43	1.96
Yoğunluk g/cm <sup>3</sup>	0.45	-	0.69	-	0.71	-	0.74	-
Hacimlilik cm <sup>3</sup> /g	2.23	-	1.45	-	1.41	-	1.35	-
Kopma Uzunluğu km.	2.41	0.54	4.30	0.57	5.40	0.41	5.67	0.52
Patlama İnd. kpa.m <sup>2</sup> /g	1.70	0.20	2.57	0.15	2.40	0.12	2.31	0.15
Yırtılma İnd. mNm <sup>2</sup> /g	9.06	0.32	5.63	0.21	4.96	0.39	4.32	0.20
Parlaklık R <sub>∞</sub> elrepho	12.30	0.10	11.88	0.04	11.60	0.07	10.50	0.07
R <sub>o</sub> 457 nm.	11.80	0.07	11.70	0.07	10.90	0.07	10.40	0.07
Baskı Opaklığı %	95.93	-	98.48	-	98.20	-	99.05	-

\*: Pişirmenin sonunda pişirme kazanı 150°C a kadar soğutulduğunda kazana 5 kg/cm<sup>2</sup> O<sub>2</sub> basıncı uygulanıp kazan sabit sıcaklıkta 15 dak. bekletildikten sonra tekrar soğutulmuş boşaltılmıştır.

Tablo B.16: Sarıçam yongaları kullanılarak kraft yöntemiyle elde edilen 16 No'lu kağıt hamurundan yapılan kağıtların fiziksel ve optik özelliklerinin dövme kademelerine göre değişimi.

NaOH: % 15.35, Na<sub>2</sub>S: % 2.65, sıcaklık: 170°C, süre: 60 dak.,  
çözelti/yonga: 4/1\*

FİZİKSEL ve OPTİK ÖZELLİKLER	DÖVME KADEMELERİ							
	12 SR <sup>o</sup>		28 SR <sup>o</sup>		41 SR <sup>o</sup>		57 SR <sup>o</sup>	
	X	S	X	S	X	S	X	S
Dövme Süresi dak.	0	-	16	-	21	-	27	-
m <sup>2</sup> -Ağırlık g/m. <sup>2</sup>	67.57	-	65.57	-	67.14	-	64.86	-
Rutubet %	4.69	-	6.12	-	6.17	-	6.97	-
Kalınlık mikron	141.43	2.52	93.72	1.53	91.86	0.97	86.57	1.81
Yoğunluk g/cm <sup>3</sup>	0.48	-	0.70	-	0.73	-	0.75	-
Hacimlilik cm <sup>3</sup> /g	2.09	-	1.43	-	1.37	-	1.33	-
Kopma Uzunluğu km.	2.54	0.32	5.35	0.28	5.37	0.12	5.35	0.57
Patlama İnd. kpa.m <sup>2</sup> /g	1.75	0.16	2.74	0.20	2.70	0.33	2.42	0.29
Yırtılma İnd. mNm <sup>2</sup> /g	9.96	0.20	6.04	0.40	4.90	0.17	4.41	0.17
Parlaklık R <sub>∞</sub> elrepho	11.80	0.07	11.62	0.04	11.30	0.07	10.20	0.07
R <sub>o</sub> 457 nm.	11.62	0.08	10.80	0.07	10.90	0.10	10.00	0.07
Baskı Opaklığı %	98.47	-	98.00	-	96.46	-	98.04	-

\*: Pişirmenin sonunda pişirme kazanı 150°C a kadar soğutulduğunda kazana 5 kg/cm<sup>2</sup> O<sub>2</sub> basıncı uygulanıp kazan sabit sıcaklıkta 30 dak. bekletildikten sonra tekrar soğutulularak boşaltılmıştır.

## Ö Z . G E Ç M İ Ş

Mustafa USTA, 4.12.1960 tarihinde Giresun-Görecele'de doğmuştur. 1977 yılında Görecele Lisesi'nden dönem üçüncüsü olarak mezun olmuştur. 1978 yılında K.T.Ü. Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü'ne girmiştir. 1982 yılında dönem ikincisi olarak mezun olduktan sonra aynı yıl açılan araştırma görevliliği sınavını kazanarak 16.12.1982 tarihinde Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Anabilim Dalı'nda göreve başlamıştır. 1983 yılında başladığı yüksek lisans tezini Temmuz-1985 de tamamladıktan sonra Eylül-1985 de doktora programına başlamıştır.

Mustafa USTA'nın Prof. Dr. Hüdaverdi EROĞLU ile birlikte hazırladıkları iki yurt dışında biri de Doğa Dergisinde olmak üzere yayınlanmış 3 adet ortak makalesi vardır. 1986-1988 yılları arasında Prof. Dr. Hüdaverdi EROĞLU ile birlikte TÜBİTAK adına "Aksöğüt Odunlarının Kâğıt Endüstrisinde Değerlendirilmesi" üzerine bir de proje tamamlamıştır. Ayrıca, geçen bu süre içerisinde anabilim dalında yürütülen çeşitli projelerde de görev almıştır.