

KARADENİZ TEKNİK UNIVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTUSU

LİF VE KAGIT TEKNOLOJİSİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

LİF VE KAGIT TEKNOLOJİSİ MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

ALKALİ SULFİT ANTRAKİNON ETANOL (ASAE) YÖNTEMİYLE

KIZILCAM (Pinus brutia Ten.) ODUNUNDAN

KAGIT HAMURU ÜRETİM KOSULLARININ BELİRLEMESİ

Orm.End.Yük.Müh. Hüseyin KIRCI

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

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 10/06/1991
Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 25/09/1991

Tezin Danışmanı: Prof.Dr. Şahin BOSTANCI

Jüri Üyesi : Prof.Dr. Hüdaverdi EROĞLU

Jüri Üyesi : Prof.Dr. Turan TANK

Enstitü Müdürü : Doç.Dr. Temel SAVASKAN

Haziran-1991 ,

TRABZON

ÖNSÖZ

Kâğıt hamuru endüstrisinde mevcut yöntemlere göre odun hammaddesini daha ekonomik kullanan, daha az çevre kirliliği oluşturan ve küçük kapasitede ekonomik çalışmaya uygun olan organosolv pişirme yöntemleri son 10 yıl içinde doğmuş ve büyük ilgi toplamıştır. Ancak teklif edilen organosolv yöntemlerin çoğu yapraklı ağac odunlarından kâğıt hamuru elde edilmesine uygun olup, pek azı uzun ve kaliteli lif kaynağı olan iğne yapraklı ağac odunlarından yeterli direnc özelliklerine sahip, ağartılabilir nitelikte hamur üretiminde başarılı sonuçlar vermiştir.

K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsüne Doktora Tezi olarak sunulan "Alkali-sülfite-antrakınon-etanol (ASAE) yöntemiyle Kızılcam (*Pinus brutia* Ten.) odunundan kâğıt hamuru üretim koşullarının belirlenmesi" konulu bu çalışmada, yeni geliştirilen organosolv yöntemlerden biri olan ASAE yöntemiyle, kâğıt hamuru üretiminde ülkemizde halen uygulanan yöntemle oranla daha yüksek verim ve fiziksel direnc özelliklerine sahip, ağartılabilir nitelikte hamur üretimi için en uygun pişirme koşulları belirlenmiştir.

Gerek konu seçiminde gerekse çalışmanın bütün aşamalarında teşvik ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Hocam Prof. Dr. Şahin BOSTANCI'ya , araştırma süresince değerli tavsiye ve uyarılarından yararlandığım Sayın Hocalarım Prof. Dr. Hüda-verdi EROGLU, Prof. Dr. Turan TANK ve Prof. Dr. Güneş UÇAR'a , ayrıca emeği geçen diğer hocalarım ve çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hüseyin KIRCI

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	VII
SUMMARY.....	VIII
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	3
2.1. ORGANOSOLV PİSİRME YÖNTEMLERİ	5
2.1.1. Asidik organosolv yöntemler.....	5
2.1.1.1. Kleinert yöntemi	5
2.1.1.2. ALCELL yöntemi	7
2.1.1.3. MD-organocelli yöntemi	10
2.1.1.4. Ester pisirmesi	13
2.1.1.5. Fenol ve kresol pisirmeleri	15
2.1.1.6. Peroksiformik asit pisirmesi	15
2.1.1.7. Diğer asidik organosolv yöntemler	16
2.1.2. Asidik organosolv pisirmelerin kimyası	16
2.1.2.1. NEAM yöntemi	18
2.1.3. Alkalen organosolv yöntemler	19
2.1.3.1. NaOH kullanan yöntemler	19
2.1.3.2. Amonyak ve aminli bileşikler kullanan yöntemler	20
2.1.3.3. Sodyum sülfid kullanan yöntemler	21
2.2. ORGANOSOLV YÖNTEMLERİN TİCARİ UYGULANABİLİRLİĞİNİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER	22
2.2.1. Hammadde	23
2.2.2. Üretim yöntemleri	24
2.2.3. Hamur kalitesi	25
2.2.4. Geri kazanma	26
2.2.5. Yan ürünler	27
2.2.6. Çevreys etkisi	28
3. MATERYAL VE YÖNTEM	29
3.1. MATERYAL	29
3.1.1. Kızılcamın botanik, ekolojik, kimyasal ve teknolojik özellikleri	29
3.1.2. Araştırma örneklerinin temini	32

3.2. YÖNTEM	32
3.2.1. Kimyasal analizlere ait yöntemler	32
3.2.2. Alkali-sülfite-antrakinon-etanol (ASAE) yöntemi ile kâğıt hamuru elde edilmesinde uygulanan deney planı	33
3.2.3. Kâğıt hamuru ve deneme kâğıtlarının elde edilmesinde uygulanan yöntemler	33
3.2.4. Deneme kâğıtlarına uygulanan fiziksel ve optik testler	36
3.2.5. Kappa numarası tayini	37
3.2.6. Viskozite tayini	37
3.2.7. İstatistiksel değerlendirmelerde kullanılan yöntemler	38
4. BULGULAR	39
4.1. KİMYASAL ANALİZLERE AİT BULGULAR	39
4.2. KIZILCAM YONGALARINDAN ELDE EDİLEN KÂĞIT HAMURLARI- NA AİT BULGULAR	42
4.2.1. Alkali-sülfite-antrakinon-etanol (ASAE) hamur- larının verimi ve bazı kimyasal özellikleri ..	42
4.2.1.1. Pisirme koşullarının verim üzerine etkisi	42
4.2.1.1. Pisirme koşullarının kappa numarası üze- rine etkisi	49
4.2.1.2. Pisirme koşullarının hamur viskozitesi üzerine etkisi	54
4.2.2. ASAE pisirmelerinde hamurun verim ve bazı kimyasal özellikler yönünden en uygun koşul- ların belirlenmesi	60
4.2.3. ASAE hamurlarından yapılan test kâğıtlarının fiziksel özellikleri	61
4.2.3.1. Pisirme koşullarının kopma uzunluğu üzerine etkisi	63
4.2.3.2. Pisirme koşullarının patlama indisi üzerine etkisi	71

4.2.3.3. Pişirme koşullarının yırtılma indisi üzerine etkisi	81
4.2.3.4. Pişirme koşullarının parlaklık üzerine etkisi	88
4.2.4. İstatistiksel değerlendirmeler sonucuna göre en uygun pişirme koşullarının belirlenmesi ...	99
4.2.5. Pişirmede kullanılan tamponlayıcı maddenin hamurun verim ve kimyasal özellikleri ile bu hamurdan elde edilen test kâğıtlarının fizik- sel özellikleri üzerine etkisi	102
4.2.6. ASAE pişirmelerinde antrakinon ve etanolün rolü	105
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	110
5.1. VERİM VE KİMYASAL HAMUR ÖZELLİKLERİ	110
5.2. ABARTILABİLME ÖZELLİKLERİ	112
5.3. KABIT YAPIM ÖZELLİKLERİ	113
5.3.1. Dövülebilme yeteneği	113
5.3.2. Bağ yapabilme yeteneği	115
5.4. FİZİKSEL VE OPTİK ÖZELLİKLER	117
KAYNAKLAR	120
EKLER	126
ÖZ GEÇMİŞ	137

ÖZET

Sülfat yöntemiyle kâğıt hamuru üreten fabrikalara göre daha küçük ve esnek yapıya sahip olması, çevreyi daha az kirletmesi ve odun kaynaklarını daha verimli kullanması ile dikkati çeken organosolv pişirme yöntemlerinin ancak birkaçı iğne yapraklı ağac odunlarından yeterli fiziksel dirençte ve ağartılabilir nitelikte hamur üretimine uygun bulunmaktadır.

Bu çalışmada, sülfat yöntemine alternatif olarak R. Patt ve arkadaşları tarafından geliştirilen alkali sülfite antrakinon metanol (ASAM) organosolv yöntemi, metanol yerine etanol kullanımı ile modifiye edilerek, hem metanolün toksidite etkisi önlenmiş hem de etanolün metanole göre daha yüksek kaynama noktasına sahip olması nedeniyle pişirme kademesi daha düşük basınç altında gerçekleştirilmiştir. ASAE diye isimlendirilen bu yeni yöntemde Kızılçam için belirlenen en uygun koşullar aşağıda sıralanmıştır:

- Na_2SO_3 oranı : % 20
- NaOH oranı : % 5
- Etanol oranı : % 50
- Pişirme süresi : 150 dakika

Seka Akdeniz Müessesesi kâğıt fabrikasındaki üretim koşulları esas alınarak laboratuvarında elde edilen Kızılçam kontrol hamurları ile karşılaştırılığında ASAE hamurlarının aynı kappa numarasında daha yüksek verim ve viskoziteye sahip olduğu, daha hızlı dövüldüğü, parlaklık değeri ile patlama ve yırtılma indislerinin daha yüksek olduğu tesbit edilmiştir.

ASAE yöntemi prensipte NSSC yöntemine benzediğinden bu yöntemle çalışan fabrikalar üretim hattında yapılacak küçük değişikliklerle ASAE yöntemiyle çalışır hale getirilebilir. Bu şekilde iğne yapraklı ağaçlardan ağartılabilir derecede ve yüksek direnç niteliklerine sahip kimyasal hamurlar üretilebileceği gibi sülfat fabrikalarına özgü kötü koku problemi bu yöntemin uygulanması ile büyük ölçüde giderilmiş olacaktır.

SUMMARY

DETERMINATION OF ALKALINE-SULFITE-ANTRAQUINONE-ETHANOL (ASAE) PULPING CONDITIONS OF BRUTIA PINE (*Pinus brutia* Ten.)

Sulphate method is known as the most common chemical pulping process. The chemical pulping industry, however, is facing increasingly stringent environmental limitations on emissions of volatile sulfur compounds in the atmosphere and of chlorinated organics in bleach-plant effluents. The application of organosolv pulping methods may offer a means curtailing such emissions.

"Organosolv" pulping processes are based on the use of organic solvents at acidic or alkaline media in pulping liquors. There are, however, inherent drawbacks to the organosolv pulping methods by the aspects of applicability almost only hardwoods species and difficulties on the usage of softwoods as raw materials.

By the use of alkaline sulfite pulping liquors with an addition of antraquinone and methanol, high yields pulps are obtained which excel in low contents of residual lignin, high brightness and extremely good strength properties for all lignocellulose-containing raw materials. This type cooking is named ASAM method by R. Patt and co-workers. But methanol has some disadvantages by its toxicity and low boiling point which ultimately needs higher pressure in cooking.

In this study, ethanol was chosen instead of methanol in ASAM method to overcome the above difficulties due to methanol. Consequently, this modified method is referred to as "alkaline-sulfite-antraquinone-ethanol (ASAE)", and Brutia pine (*Pinus brutia* Ten.) chips which is the main sources of sulphate pulp mills in Turkey were used in cooking experiments.

27 cooks were made by changing systematically the most effective cooking parameters on yield and physical properties of pulp such as ratios of Na_2SO_3 and ethanol, and cooking time at maximum temperature. As a result of statistical evaluations made on the data obtained on yield values, chemical and physical properties of ASAE pulps, optimum cooking parameters were found as follows:

- Na_2SO_3 ratio to o.d. wood : 20 %
- NaOH ratio to o.d. wood : 5 %
- Ethanol ratio to pulping liquor : 50 %
- Time at maximum temperature : 150 min

When using Na_2CO_3 and NaHCO_3 as buffer instead of NaOH in neutral-sulfite-antraquinone-ethanol process, it has been found that despite the improved brightness, kappa numbers were found to be higher, and viscosity as well as physical properties were lower.

In comparison with the values of Brutia pine sulphate pulps of SEKA Akdeniz Mill, the following advantages of ASAE pulps were recorded:

- ASAE pulp yields were 3 % higher than sulphate pulps at the same kappa number.
- Viscosity of ASAE pulps were found 35 % higher than sulphate pulps.
- ASAE pulps are easily beaten than sulphate pulps and also have almost maximum strength properties at 20-25 °SR freeness level.
- Burst and tear index were measured 22 % and 10 % higher, respectively, for ASAE pulps, though breaking length are the same at 50 °SR freeness level.
- Brightness of ASAE pulps were found to be 38 % higher than sulphate pulps and have the characteristics of semi-bleached pulps.

Additionally, bad-odour problems of volatile sulfur compounds were absent during blowing and pulp washing process at laboratory scale trials.

The same recovery technics can also be applied for ASAE Method because of the similarity to NSSC method. For this reason, it is quiet possible to qualify the present method as developed modification of NSSC. From this point of view, NSSC mills will be able to altered by small changes in process flow diagram to manufacture the pulps having higher quality by continuous production.



GİRİŞ

1869 yılında Dahl tarafından bulunan sülfat yöntemi 20. yüzyılın başlarında, ağartıcı olarak kullanılan klor dioksidin ticari üretilmeye başlamasından sonra hızla yaygınlaşmış ve sülfite yönteminin yerini almaya başlamıştır. Sülfat yönteminin her türlü bitkisel hammaddeye uygulanabilme esnekliği ve üstün direnc niteliklerine sahip hamur vermesi gibi teknolojik avantajlarına karşın;

- 1-Bu yöntemle çalışacak tesislerin yatırım masraflarının yüksek olması,
- 2-Ağartılmamış sülfat hamurundan yapılan kagıtların renk koyuluğu,
- 3-Hamurun ağartılma zorluğu, yeterli parlaklık elde etmek için daha fazla klorlu bileşik kullanıldığından aşırı çevre kirliliği yaratması,
- 4-Elde edilen kagıt hamurlarının dövülmelerinin uzun süre alması, dolayısı ile enerji masraflarının yüksekliği,
- 5-Pisirme kazanından çevreye bırakılan kötü kokulu uçucu kükürt bileşiklerinin havayı kirlletici yanının bulunması (1),

gibi sakıncalı yönlerini en aza indirecek yeni pisirme yöntemleri üzerine çok sayıda araştırma yapılmaktadır. Bu ara-yıslarda en umut verici olanı delignifikasyon reaktifi olarak organik çözücülerin kullanıldığı "organosolv" yöntemlerdir.

Organik çözücülerin lignini çözebilme kabiliyeti uzun zamandan beri bilinmesine rağmen, ticari ölçüde bir delignifikasyon işleminde organik çözücülerin kullanımı düşüncesi (organosolv pisirme) son 10 yıl içinde doğmuş ve

büyük ilgi toplamıştır. 1985 Uluslararası Pisirme Konferansının bir oturumunda bu konuya yer verilmiş, Federal Almanya'nın Hamburg ve A.B.D. nin Wisconsin eyaletinin Appleton kentindeki seminerlerde de organosolv yöntemler hakkındaki gelişmeler ele alınmıştır.

Organosolv pisirme yöntemleri, pisirmenin yapıldığı pH derecesi esas alınarak iki ana gruba ayrılmıştır:

- 1- Asidik organosolv yöntemler: Bu yöntemler çoğunlukla asit katalizör ilave edilmeden gerçekleştirilmektedir (sulu ortamdaki alkol, fenol pisirmeleri v.b.) Ortamın asitliği pisirme esnasında 185 - 210 °C da odundaki asetil gruplarının hidrolizi sonucu ortaya çıkan asetik asit oluşumuyla sağlanmaktadır (2). Ancak pisirme sıcaklığını düşürmek amacı ile ortama 0.01-0.02 M HCl, H₂SO₄ ve H₃PO₄ gibi mineral asitler de katılabilir (3), (4). Ayrıca formik, asetik ve peroksi formik asit gibi organik asitler kullanılarak da pisirmenin yapılabilceği belirtilmektedir (5), (6), (7).
- 2- Alkalen organosolv yöntemler: Alkol ile sodyum hidroksit, sodyum sülfid, amonyum sülfür gibi delignifikasyon reaktiflerinin kullanıldığı yöntemler de geliştirilmiştir. Burada organik çözücülerin kullanılması amacı, delignifikasyon oranını artırmak, alkalen hidroliz ve soyulma reaksiyonlarını azaltmak, böylece üstün kaliteli ve verimi daha yüksek hamur elde etmektir (8), (9), (10), (11), (12), (13), (14), (15).

Organosolv yöntemlerin günümüz kâğıt endüstrisine kazandıracakı avantajların :

- 1- Bugünkü sülfat fabrikalarından daha küçük ve daha esnek olan işletmelerin kurulabilmesini sağlamak. Kurulacak küçük kapasiteli bu tesislerin ekonomik

acıdan sülfat yöntemiyle çalışan tesislerle rekabet edebilmesi,

2- Cevreyi kirlatme etkisinin minimum düzeyde olması. Cevresel düzenlemelere uyumlu ve hava kirlenmesine yol açmayan bu yöntemlerle aynı zamanda kloruz ağartma yapmaya elverişli hamurların üretilmesi.

3- Organosolv yöntemlerle selüloz, lignin ve çözünen odun şekerlerinin ayrı fraksiyonlar halinde kolayca elde edilebilmesi, bu işlem sırasında çözücünün de % 96-99 oranında geri kazanılabilmesi. Böylece yenilenebilir kaynakların kullanılmasında daha olumlu bir yaklaşım sunması.

şeklinde olabileceği belirtilmektedir (16), (17).

Diğer yandan, geliştirilmekte olan yeni bir kimyasal hamur üretim yönteminin ;

- Hammadde
- Üretim yöntemleri (pisirme, yıkama, ağartma)
- Hamur kalitesi
- Geri kazanma
- Yan ürünler
- Çevre etkisi

gibi faktörlere olumlu cevap verdiği ölçüde ticari uygulanabilirliğinin olacağı da bilinmektedir (16).

Amac geleneksel pisirme yöntemlerine göre daha üstün bir yöntem geliştirmek olduğundan, şimdiye kadar teklif edilen organosolv yöntemlerin, literatür özeti bölümünde etraflıca ele alındığı gibi yukarıda belirtilen altı noktayı, mevcut yöntemlere göre daha olumlu şekilde gerçekleştirdiği tesbit edilmiş, dolayısı ile çalışmamızda organosolv yöntemlerin kullanılması uygun görülmüştür.

Diğer taraftan, yapılan literatür incelemeleri sonunda organosolv yöntemlerden alkali-süfit-antrakınon ile alkolü ortamda yapılacak çalışmaların daha avantajlı olacağı kana-

atine varılmıştır. Nitekim alkali-sülfite-antrakinon yöntemiyle verimi yüksek kimyasal hamurların üretilmesine karşın maksimum delignifikasyon koşullarında bile cam türü için kappa numarası 40' ın altına indirilememiştir (18), (19). İlave delignifikasyonu sağlamak amacıyla alkali-sülfite-antrakinon pişirmesinin metanollü ortamda yapılması düşüncesi sonucu "ASAM" (Alkali-Sülfite-Antrakinon-Metanol) diye isimlendirilen yöntem doğmuştur. Bu yeni yöntemde cam gibi pişirilmesi zor olan ağac türleri bile 30 kappa numarasının altına kadar delignifiye olmakta, oldukça açık renkli, klor-suz ağartmayla yüksek parlaklık derecesine kadar ağartılabilen, sülfat hamurlarından daha üstün fiziksel direnc özelliklerine sahip hamurların elde edildiği belirtilmektedir (12), (13), (14).

Bu hususlar da dikkate alınarak yapılan çalışmada metanol yerine etanol kullanılarak ASAM yöntemi modifiye edilmiştir. Metanol gibi toksidite etkisi olmayan etanol kullanılarak sodyum sülfite oranı, pişirme süresi ve etanol oranı değiştirilerek 29 ; alkol , antrakinon ve her ikisinin etkisini belirlemek için 3 ; pişirmenin gerçekleştiği pH alanının hamur özellikleri üzerine etkisini belirlemek için ise 2 adet olmak üzere toplam 33 adet pişirme gerçekleştirilmiş, elde edilen hamurların fiziksel özellikleri birbiri ile karşılaştırılmak sureti ile Kızılçam odunlarından ASAE (Alkali-Sülfite-Antrakinon-Etanol) yönteminin optimum pişirme koşullarının tesbitine çalışılmıştır. Ayrıca ASAE hamurunun özellikleri, SEKA Akdeniz Müessesesi hamur üretim koşullarına göre laboratuvarda elde edilen Kızılçam sülfat hamurları ile karşılaştırılmıştır.

II. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. ORGANOSOLV PİŞİRME YÖNTEMLERİ

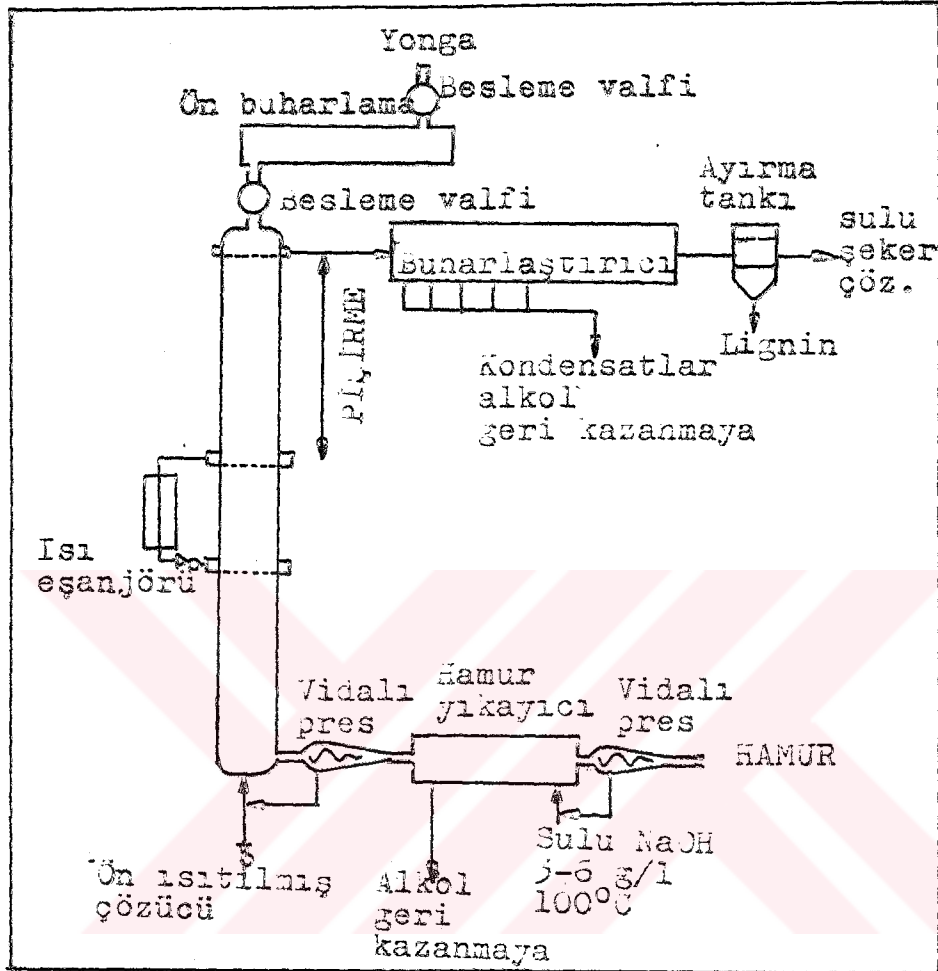
Organosolv pişirme yöntemleri son 10 yıl içinde dogmus yeni teknikler olup ülkemizde bu çalışma ile ilk kez ele alınmaktadır. Dolayısı ile izleyecek çalışmalara bir taban olusturması açısından bu konuda yapılan mevcut çalışmalar bir sistem dahilinde kapsamlı sayılabilecek düzeyde özetlenmiştir.

2.1.1. Asidik Organosolv Yöntemler

Sulu etanol ile odundan lignini ekstrakte etme deneyleri 1893 yıllarına kadar uzanmakla birlikte bu konuda asıl çalışmalar 1929-1939 yılları arasında Aranovsky ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Aranovsky ve Gortner kavak odunu için pişirme reaktifi olarak bir takım alkol-su karışımlarını test ederek, n-butil ve n-amil (n-pentil) alkollerle etil veya metil alkolden daha düşük lignin icarigine sahip yüksek verimli hamurların elde edilebileceğini bulmuştur (20), (21).

2.1.1.1. Kleinert Yöntemi

T.N. Kleinert, etil alkolün sulu çözeltisinin saf etil alkole göre daha iyi bir delignifikasyon sağladığını belirlemiş, o tarihten bu yana konuyla ilgili birçok çalışma yapmış ve patentleştirmiştir. 1971 yılında patentini aldığı çalışması organosolv yöntem üzerine yapılan ilk önemli adım olarak kabul edilmiştir. Kleinert yönteminin basitleştirilmiş ifadesi Şekil 2.1 de gösterilmiştir (2), (22).



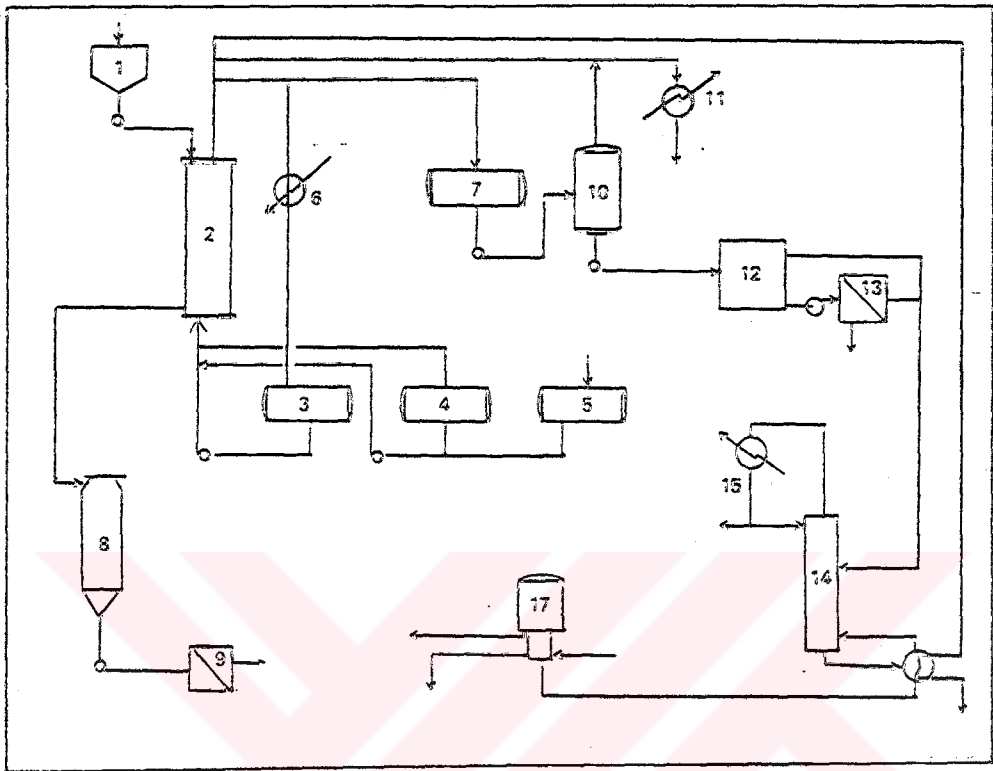
büyük bir kısmı yoğunlaştırılarak geri kazanılır. Buharlaşmayan kısımda hidrofobik olan organosolv lignin cökelti haline getirilerek bir ayırma kabında kıvamlı lignin fazı altına, hemiselüloz şekerlerinin sulu çözeltisi ise üstte kalarak ayrılırlar. Pişen hamur reaktörün alt kısmından bir vidalı prese verilerek bir kısım çözücü geri kazanılır. Hamurdaki diğer çözelti kalıntıları 3-6 g/l konsantrasyonundaki sodyum hidroksit çözeltisiyle yıkayıcıda geri kazanılıp işlem ikinci bir vidalı preste tamamlanır. .

Kleinert yöntemi iki önemli sınırlamayı beraberinde getirmiştir:

- 1- Bu yöntemle iğne yapraklı ağaçların yeterli delignifikasyonu gerçekleşmemektedir. Delignifikasyon, 85-100 kappa numarası sınırında fiilen durmaktadır.
- 2- Yoğunluğu düşük yapraklı ağaçlarda sorun çıkmamakla birlikte Okalıptüs, Kızılağac ve Mese gibi daha yoğun ağac odunları daha zor pisirilmekte, böylece karışık türlerin işlenmesinde sorun doğmaktadır (2).

2.1.1.2. ALCELL Yöntemi

Teknolojik açıdan Kleinert yönteminin daha karmaşık bir modifikasyonu, R. Katzen ve çalışma arkadaşları tarafından ALCELL yöntemi ismiyle geliştirilmiştir. Bu yöntemin prensibi pişirme esnasında kazandaki çözeltiyi fasılalı olarak degistirmek, böylece kısa sürede maksimum delignifikasyonu sağlamaktadır (2), (21), (23), (24), (25), (26). ALCELL pişirme yönteminin akış şeması Şekil 2.2 de verilmiştir.



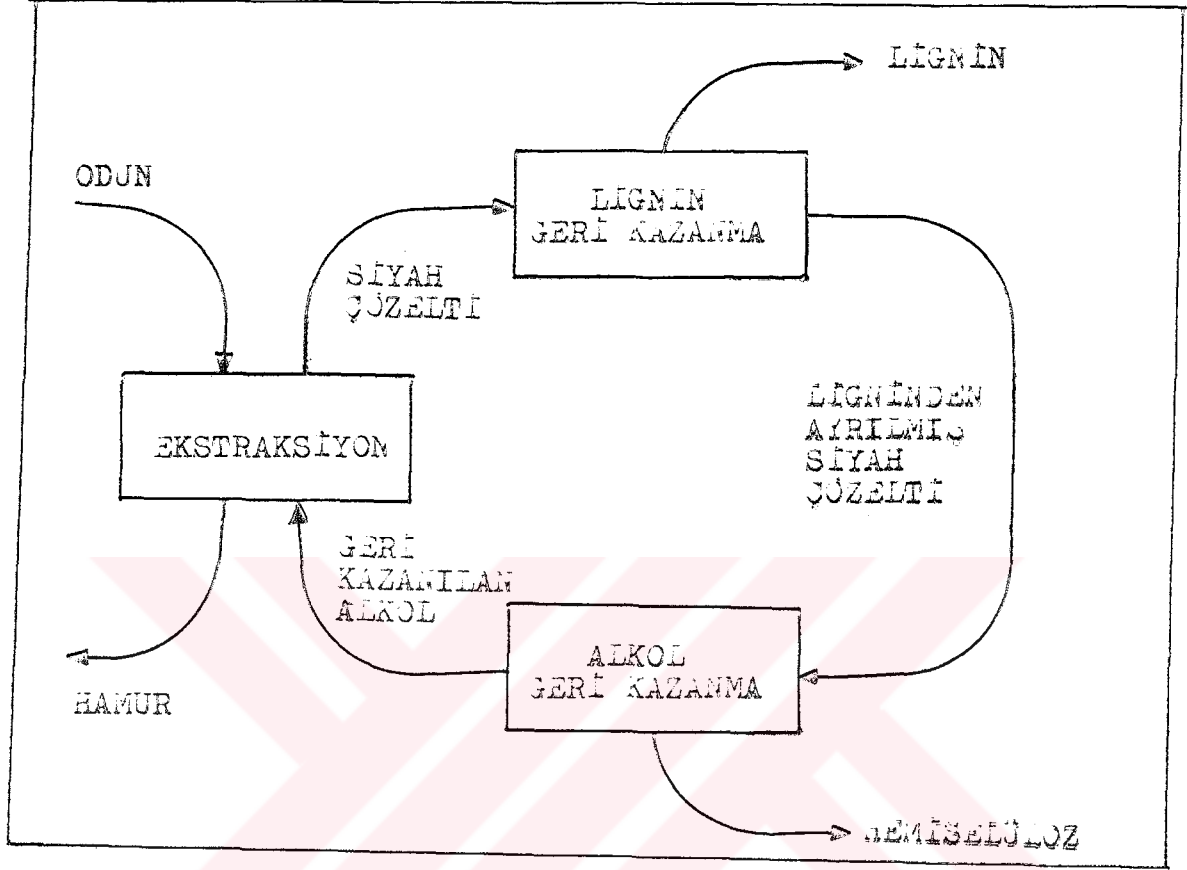
Kaynak : Aziz ve Sarkanen, 1989

Sekil 2.2 ALCELL yönteminin akış diyagramı: (1)Yonga silosu, (2)Ekstraktör, (3)Primer ekstraksiyon akümülatörü, (4)Sekonder ekstraksiyon akümülatörü, (5)Taze cözelti akümülatörü, (6)Isıtıcı, (7)Geri kazanma besleme akümülatörü, (8)Hamur bosaltma tankı, (9)Hamur eleği, (10)Bosaltma tankı, (11)Yogunlaştırıcı, (12)Dinlenme tankı, (13)Santrifüjli ayırıcı, (14)Cözücü geri kazanma, (15)Geri kazanma kulesi yoğunlaştırıcısı, (16)Isıtıcı, (17)Buharlaştırıcı.

ALCELL yönteminde yongalar buhar kullanılarak 80°C a kadar ısıtıldıktan sonra kazana (ekstraktör) doldurulurken, bir yandan da kazana buhar verilerek hava boşaltılır. Daha önce iki kez yıkama çözeltisi olarak kullanılmış çözücü, ön ısıtmadan geçtikten sonra kazana pompalanarak 5 dakika için- de 190 - 200 °C pişirme sıcaklığı ve buna karşılık gelen

500 psi (35.16 kg/cm²) basınca getirilir. Pişirme periyodu sırasında çözelti kazan içinde sürekli sirküle edilir. Bu izotermal reaksiyon sırasında odundaki ligninin % 70-80 i çözünür. İşlemin sonunda kazandaki çözelti geri alınarak yerine bir önceki pişirmede ikinci kademe yıkama çözeltisi olarak kullanılan çözücü pompalanır. Kazandan alınan çözelti ise lignin ve şeker geri kazanma sistemine verilir. Birinci kademe yıkama çözeltisi ara tanka alınırken, kazana ikinci kademe yıkama çözeltisi olarak taze çözelti verilir. İkinci kademe yıkama işleminden sonra geri alınan çözelti süzülükten sonra bir başka depolama tankına doldurulur. Bu işlemin sonunda kazanda alkol ve su buharı karışımı ile ıslak haldeki pişmiş yongalar kalır. Son bir işlem olarak kazanda kalan alkol atmosferik basınçta buharla kazandan çıkarılır. Hamur su ile seyreltildikten sonra temizleme ve ağartma işlemi için dışarıya pompalanır. İlk kademe pişirme işleminde kullanılan çözelti bir boşaltma tankına doldurulduktan sonra su ile seyreltilip çökelmeye başlayan lignin santrifüjleme ile ayrılır. Geriye kalan çözelti destilasyon kulesine gönderilerek içerdigi alkol, asetik asit ve furfural geri kazanılır. Kalan şeker kısmının suyu buharlaştırılarak şeker şurubu haline getirilir (2), (21), (24), (27). Geri kazanmada akış şeması Şekil 1.3 de gösterilmiştir.

- 1- Bu yöntemle Kleinert yönteminden daha hızlı ve etkili bir delignifikasyon gerçekleşmektedir.
- 2- Hamur yıkama taze çözücü ile kazan içinde yapıldığından, zahmetli ve kontrolü güç olan su ile hamur yıkama kademesi ortadan kaldırılmıştır. Böylece çözücü kaybı daha dar bir sınırdan tutulabileceği gibi geri kazanmada enerji ihtiyacı da azaltılmıştır.
- 3- Kleinert yönteminde kullanılan pişirme çözeltisinden lignini geri kazanma sırasında, kıyamlı hale gelen ligninin ısıtma eşanjörü üzerine yapışma problemi ortadan kaldırılmıştır (2).



Kaynak: Pye et al, 1988

Sekil 1.3: ALCELL yönteminde geri kazanma

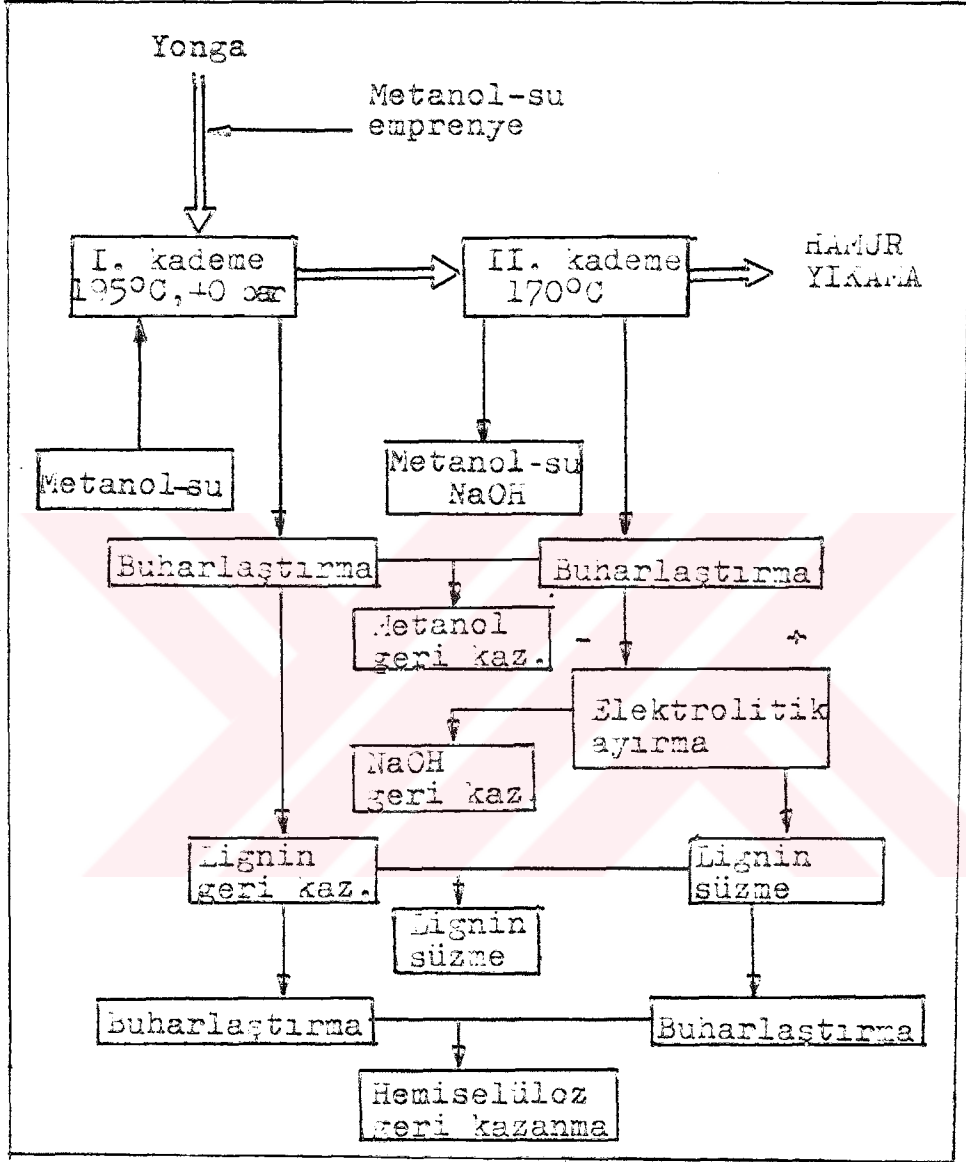
Ancak ALCELL yöntemiyle, yüksek yoğunluktaki yapraklı ağaçlar ile iğne yapraklı ağac türlerinin, hamur viskozitesinde önemli bir düşüş olmaksızın, düşük kappasına kadar piserilmesi mümkün olmamıştır (2).

2.1.1.3. MD-Organocelli Yöntemi

Aynı yıllarda, Almanya'da Kleinert yönteminin bir başka geliştirilmiş şekli, iğne yapraklı ağac odunlarından agartılabilir derecede hamur üretimini hedef almıştır. "MD-Organocelli" (iki kademeli organosolv piserme) yöntemi olarak isimlendirilen bu yeni yöntem E. Edel tarafından

patentleştirilmiştir (11). MD-Organocell yöntemi, asidik ve alkalen koşullarda yapılan iki kademeli alkol pısrmasından ibarettir. İlk kademede % 50 lik metanol-su karışımı ile emprenye edilen iğne yapraklı ağac odunu yongaları Kleinert yöntemine benzer bir teknikle metanol-su karışımı ile 195 °C ve 40 bar basınçta 45 dakika pısrılarak yongadaki ligninin % 20 si, hemiselülozların önemli bir kısmı ayrılır. Yongalar daha sonra ikinci kademe pısrımının yapıldığı kazana hidrolik olarak tasınarak, metanol-su karışımına sodyum hidroksitin ilavesi ile hazırlanan çözeltiyle 170 °C sıcaklıkta 45 dakika daha pısrılır. İkinci kademenin siyah çözeltisinden organik maddeler ve sodyum hidroksitin ayrılması yeni bir teknikle yapılmaktadır. Siyah çözeltideki metanol buharlaştırılıp geri alındıktan sonra geriye kalan kısım, sodyum hidroksitin ayrıldığı ligninin ise cöktürölüp süzöllebilir hale geldiği elektrolitik bir ayırma işlemine tabi tutulur. Bu yöntemle elde edilen hamurun fiziksel direnc özelliklerinin sülfat yöntemiyle üretilene yakın olduğu bildirilmektedir (2), (28). İşlemin akış seması Şekil 1.4 de gösterilmiştir.

Metanol ve etanolden başka organosolv cözücü komponenti olarak aseton ve butanol, dioksan, etil asetat, asetik asit ve tetrahidrofurfuril alkol denenmekle birlikte, bu cözücülerin gösterdiği delignifikasyon etkisinin metanol ve etanole benzediği ileri sürölmektedir (2).



Kaynak: Aziz ve Sarkanen, 1989

Sekil 1.4 : MD-Organocell yönteminde iş akışı

2.1.1.4. Ester Pisirmesi

1785 de R. A. Young ve çalışma arkadaşları organik asit ve alkol karışımından oluşan esterlerin secici bir pisme çözöcüsü olduğunu bulmuşlardır. Ester pismesi denilen bu yeni yöntemin en büyük avantajı pismede kullanılan organik maddelerin direkt olarak geri kazanılabilmeksidir. Bu yöntemde odun yongaları bir pisme kazanında, esit oranda asetik asit-etil asetat-su karışımıyla hazırlanmış pisme çözeltisi ile 180 °C sıcaklıkta 90-120 dakika pisirilir. Pisen hamurdan çözelti ayrıldıktan sonra iki faza ayrılması için etil asetat ve su ilave edilir. Üstte oluşan tabaka (organik faz) asetik asit ve etil asetat, alttaki tabaka ise (su fazı) asitli seker kısmından oluşmaktadır. Su fazındaki kalıntı asetik asit ekstraksiyon ile ayrılabilir.

Ester pismesinin sülfat yöntemine göre üstünlüklerinin;

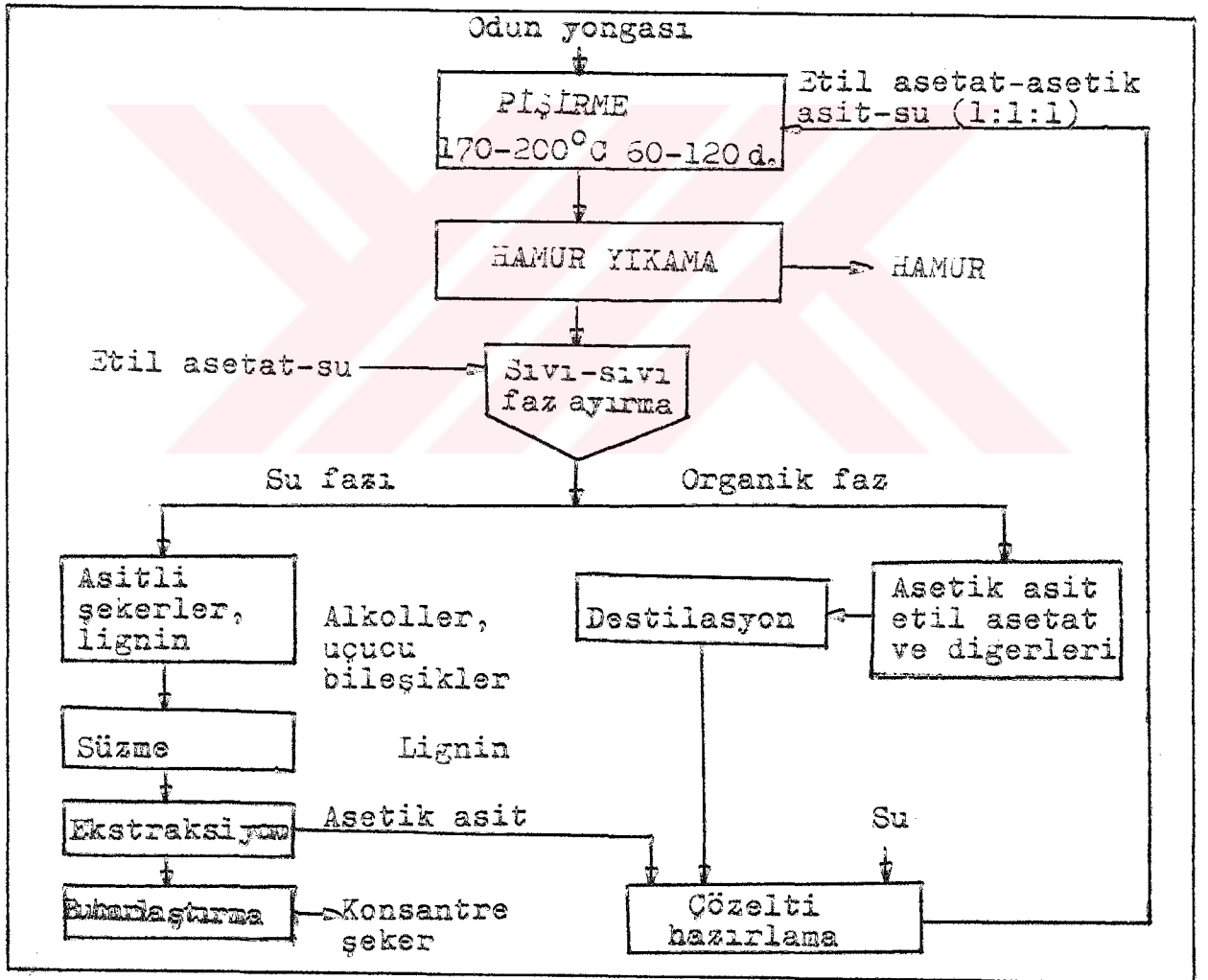
- 1- Sülfat geri kazanma sistemine kıyasla geri kazanma sisteminin kuruluş maliyetinin düşüklüğü,
- 2- Etkili bir geri kazanma sistemi geliştirildiğinden çevre kirlenmesi ile ilgili problemlerin en aza indirilmiş olması,
- 3- Daha şiddetli pisme koşulları gerektirse de, iğne yapraklı ağac odunlarının düşük kappa numarasına kadar pisirilebilmesi,

şeklinde olduğu, buna karşılık ester pismesinin sakıncalarının ise ;

- 1- Ester pismesiyle iğne yapraklı ağacların pismesi zorluğu, yeterli pisme sağlanabilmesi için süre uzatıldığında hamurun viskozitesinin düşmesi,
- 2- Çözelti fazına geçen organosolv lignin düşük pH derecelerinde lifler üzerine yeniden cökelmeye meyilli olduğundan, pismenin dikkatli kontrolünü gerektirmesi,

3- PIsirme sırasında bir kısım etil asetat hidrolize uğrayarak asetik asit ve etanole döndüğünden, pIsirme çözeltisi hazırlanırken hidroliz miktarı bilinerek eksilen kısmın tamamlanması gerektiği, noktaları altında toplanabileceği belirtilmektedir (29).

Literatürde açıklanan işlemler, kolay takip edebilmek amacıyla Şekil 2.5 de şema haline getirilmiştir.



Şekil 2.5 : Ester pIsirme yönteminde geri kazanmada iş akışı

2.1.1.5. Fenol ve Kresol Pişirmeleri

1980 yılında Schwabers tarafından yapılan araştırmalarda fenol ve kresolün iyi bir pişirme çözücüsü olduğu bulunmuştur. Daha sonra Battelle ve arkadaşları tarafından geliştirilen bu yöntem üzerinde Finlandiya'da Rintekno Oy'da detaylı çalışmalar yapılmıştır. Yöntemde pişirme reaktifi olarak %40 lık sulu fenol ile katalizör olarak %1.85 oranında HCl kullanılmıştır. Fenol pişirme yöntemiyle yapraklı ağac odunları ile yıllık bitki saplarının etkili bir şekilde pisirilebilmesine karşın, ağartılabilir derecede bir hamur üretimi için iğne yapraklı ağac odunlarının daha uzun pişirme süresine gerek duyduğu ve üretilen hamurların fiziksel direnc nitelikleri sülfat hamurunkinden daha düşük bulunduğu saptanmıştır (30).

Bu yöntemle çalışacak bir tesisin kuruluş maliyetinin düşük olacağı, buna karşın tesisten atık sularla dışarı bırakılacak ekonomik açıdan önemsiz fenol veya kresolün canlı organizmalar üzerine yapacağı olumsuz etkinin önemli bir sakınca oluşturacağı belirtilmektedir (2), (16).

2.1.1.6. Peroksiformik Asit Pişirmesi

Finlandiya'da geliştirilen bir başka pişirme yönteminde çözücü olarak % 80 formik asit ve % 20 hidrojen peroksitin karıştırılmasıyla hazırlanan "peroksiformik asit" kullanılmaktadır. Bu yöntemle pişirme işlemi üç aşamada gerçekleştirilmektedir.

- 1- 80 °C de peroksiformik asit muamelesi,
- 2- 100 °C de yalnızca formik asitle muamele,
- 3- 80 °C de son kez peroksiformik asit muamelesi.

Bu kullanılan yapıları peroksiformik asit pişirmesinde, % 2 hidrojen peroksit tüketilerek kappa numarası 10 un altında olan hamurlar elde edilmiştir. % 2.3 hidrojen peroksit ile alkali ortamda yapılan bir ağartma ile 90 ISO

parlaklığına erişilmiştir. Ancak iğne yapraklı ağaçların bu yöntemle pisirilebilmesi için üç kat daha fazla peroksit gerekmektedir. Yöntemin belirlenen iki sakıncasından birinin pisirme çözeltisinin çok koroziv olması ; diğerinin ise geri kazanma sırasında su ile azeotrop durumda olan formik asidin %78 den daha yüksek konsantrasyonda elde edilemeyisi, bu konsantrasyonun da yeniden yapılacak bir pisirme için yeterli düzeyde olmayacağıdır (2), (7), (16), (67).

2.1.1.7. Diğer Asidik Organosolv Yöntemler

Organosolv pisirmelerde kaynama noktası yüksek çözücülerin uygunluğunu test etmek için bir takım çalışmalar yapılmıştır. Bundan amaç, pisirmeyi basıncsız kaplarda atmosferik basınç altında yapmaktır. Bu tür pisirmeye örnek olarak, alüminyum klorürün katalitik etkisinde trietilenglikol , salisilik asidin katalitik etkisinde etilenglikol ile yapılan pisirmeler verilebilir (2).

2.1.2. Asidik Organosolv Pisirmelerin Kimyası

Bu kısma kadar tanıtılan asidik organosolv sistemlerde pisirme sırasında görülen karmaşık reaksiyon mekanizması üzerinde çok az araştırma yapılmıştır.

K. V. Sarkanen lignin model bileşiklerini kullanarak, asit katalizör mevcudiyetinde organosolv pisirme çözeltisinin lignin yapısındaki eter bağlarının reaksiyon mekanizması üzerine yaptığı kinetik çalışmalarda en hızlı hidroliz reaksiyonunun 19 kcal/mol ile α -aril eter bağlarında belirlerken, arilgliserol- β -aril eter bağlarının hidrolizi için gereken aktivasyon enerjisini ise 36 kcal/mol olarak hesaplamıştır (31).

Asidik organosolv sistemlerde yapraklı ağac odunlarındaki O-asetil-4-O-metilglukuronoksilan ve iğne yapraklı ağac odunlarındaki asetil gruplarını içeren glukomannanın

deasetilasyonu sonucu olusan asit, pişirme cözeltisinin pH derecesini kontrolsüz bir şekilde düşürmektedir. Düşük pH alanında bir yandan ligninin cözünen ürünleri tekrar kondense olmaya baslarken, diger yandan hemiselülozların hidrolitik cözünmesi ve selüloz degradasyonunun olusması gibi karmaşık bir mekanizmanın gözlemlendiği bildirilmektedir (32).

Asidik organosolv pişirmelerde lignin molekülünde iki ayrı kondensasyon reaksiyonunun olduğu bildirilmektedir. Birincisi, bağılı eterik lignin yapısında asidik etkiyle β -C atomunda olusan benzil karbonyum yapısını izleyen bir baska fenolik yapı ile olan α -C kondensasyonu ; ikincisi, γ -C atomundan uzaklaşan formaldehidin etkisiyle fenolik β -aril-eter bağlarının tekrar düzenlenmesi sonucu olusan β -C kondensasyon reaksiyonudur (31).

Baumaister ve Edel orta lameldeki ligninin pişirme cözücüsü tarafından kolaylıkla cözündüğünü, özellikle hücreler arası çatlak, yarık ve porların cözünme hızını artırdığını idda etmesine rağmen, katalizörsüz pişirmelerde liflerin serbest hale gelmesi, pişirmenin son kademelerine kadar gerçekleşmemektedir. Bunun nedeni hücre ceperinin hemiselülozca zengin zonlarının (P, S1, S2) yüksek asit konsantrasyonuna sahip olması, bunun da ligninin cözünen ürünlerini tekrar cökeltmesidir. Kondanse olmuş ligninin hücre ceperinden ayrılması için önemli miktarlarda hemiselülozun hidrolizle uzaklaşması ve reaksiyona yatkın (aksesibil) makroporların olusması gerekir (32).

Acık yapılı yapraklı ağac odunları hücre ceperinin reaksiyona yatkınlığı daha az soruna neden olurken, igne yapraklı ağaçlar ve yüksek yoğunluğa sahip yapraklı ağaçlarda lignin dağılımı ve ligninle hemiselülozlar arasındaki bağ (lignin-karbonhidrat bağı) liflerin serbest hale gelmesi için, cözelti difüzyon zorlughundan dolayı daha yüksek sıcaklık ve daha uzun pişirme süresini gerektirir. Pişirmenin

böyle uzaması kontrolsüz pH alanında selülozun hızlı bir şekilde degrade olmasına neden olduğundan elde edilen hamurların viskozitesi kabul edilemez ölçüde düşük olmaktadır (32).

Kavak üzerine yapılan kinetik çalışmalarda 0.01 M gibi düşük sülfürik asit konsantrasyonunun organosolv pişirme sıcaklığını 200 °C dan 170 °C a kadar düşürdüğü belirlenmiş, aynı etki formik, asetik, propiyonik, malik, sitrik ve ftalik asit gibi organik asitlerle de sağlanmıştır. Ancak bu katalizörler düşük lignin içeriğinde yüksek viskozite ve direnc özelliklerine sahip hamur üretilmesini sağlayamamıştır (2), (31), (32).

Asidik ortamda yapılan organosolv yöntemlerin bu sakıncalarını ortadan kaldırmak için iki yol mevcuttur:

- 1- Pişirme çözücüsüne tamponlayıcı maddeler ilave ederek pH derecesinin 4 ün altına inmesini engellemek,
- 2- Alkali maddeler kullanılarak pişirmeyi pH 7 nin üstünde gerçekleştirmek.

2.1.2.1. NEAM Yöntemi

Paszner ve arkadaşları sulu alkolde çözünen nötral toprak alkali metal (NEAM) tuzlarının tampon görevi yaparak pişirme sırasında, çözeltinin pH derecesinin düşmesini engellediğini bulmuşlardır. NEAM katalizli organosolv pişirme yöntemiyle, 80:20 oranında etanol/su içeren karışıma katalizör olarak 0.5 M nötral toprak alkali metal tuzları (Kalsiyum ve Magnezyumun klorür, nitrat ve sülfatları) ilave edilerek hazırlanan pişirme çözeltisiyle hem yapraklı hem de igne yapraklı ağac odunları yüksek karbonhidrat verimiyle, selüloz viskozitesinde önemli bir azalma olmaksızın, düşük kappa numarasına kadar pisirilebilmektedir (32).

Nötral toprak alkali metal tuzlarının çift değerlikli iyonları hemiselülozların içerdigi karboksil grupları üzerine

absorbe olarak , yüksek sıcaklıkta , hemiselülozlardan O-asetil parçalarının kopması ile meydana gelebilecek asetik asit oluşumunu azaltıp, selüloz ve hemiselüloz üzerindeki karboksil gruplarını belirgin bir şekilde stabilize eder. Serbest asetik asit ile katalizörlerin reaksiyonu sonucu oluşan Ca/Mg asetat pişirme çözeltisinde mükemmel bir pH kontrolü sağlar. NEAM tuzlarının bu etkisi hem selülozu hidrolitik degradasyondan korumakta hem de hamurda daha fazla hemiselüloz kalmasına neden olduğundan verimi artırmaktadır. Bu yöntemle yapraklı ağac odunlarından % 57-62, iğne yapraklı ağac odunlarından ise % 54-57 artırılmış verime sahip hamurların üretildiği bildirilmiştir. Buna karşın yüksek alkol konsantrasyonunda pişirme esnasında liflerin dehidratlanarak esnekliğini kaybettiği, dövme sırasında hasara uğradığı için yırtılma direncinin düştüğü kaydedilmekte, ayrıca 200-220 °C gibi yüksek sıcaklık ve basınçta çalışmanın özel ekipman ve dizaynı gerektirdiğine değinilmektedir (32).

2.1.3. Alkalen Organosolv Yöntemler

2.1.3.1. NaOH Kullanan Yöntemler

Japonya'da kükürtsüz pişirme yöntemi olarak ele alınan % 40 lık sulu metanol ile yapılan soda pişirmesinde, Na₂O olarak % 16 alkali kullanılarak, delignifikasyon hızı sülfat yönteminden biraz yavaş, elenmiş verimi % 2 daha yüksek, 20-25 kappa numarasına sahip ve fiziksel direnci nitelikleri hemen hemen sülfata denk olan hamurlar üretilmiştir (8), (9). Aynı sonuçlar çözücü olarak etanol kullanımıyla da elde edilmiştir (10), (33).

U.P. Gasche, soda-metanol pişirmesinin delignifikasyon oranını artırmak amacıyla katalizör olarak test ettiği fenazin ve 2-metilnaftakinon ve benzetronun olumlu özellikler gösterdiğini, özellikle antrakininonun katalizör etkisiyle,

igne yapraklı ağac odunlarından her yönüyle sülfat hamuru niteliklerini gösteren hamurların üretildiğini bildirmektedir (34).

2.1.3.2. Amonyak ve Aminli Bileşikler Kullanan Yöntemler

Pisirmede organik çözücüler ile amonyak ve aminleri kullanarak, oldukça yüksek verimli hamurlar elde edilmiştir. Bunun nedeni amonyak ve amin bazlarının hemiselülozların soyulma reaksiyonlarını durdurma özelliğine dayanır. İlk tekliif edilen yöntemlerden biri Julian tarafından bulunmuş olup çözücü olarak HMDA (1,6-heksametilendiain) kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda HMDA nın atmosferik basınç altında hem yapraklı hem de iğne yapraklı ağac odunları ligninini ekstrakte etme yeteneğine haiz olduğu gözlenmiştir. Üretilen hamurların yüksek polisakkarit verimine sahip olmasına karşın, iğne yapraklı ağac odunlarından elde edilen hamurun sülfat hamuruna göre daha düşük dirençli olduğu, ayrıca sülfat hamurları gibi ağartılma zorlukları gösterdiği bildirilmektedir (2).

De Haas, 210 °C ve 800 psi reaktör basıncı altında iğne yapraklı ağac odunlarını pişirmek için aseton-metiletiketon (MEK)-amonyak kombinasyonunu kullanmıştır. Elde ettiği hamurların sülfat yöntemiyle üretilene göre aynı kappa numarasında % 6 daha fazla verime sahip olduğu, fiziksel direnç niteliklerinin ise yırtılma direncinin biraz düşük olması dışında sülfat hamuruna denk olduğu rapor edilmektedir (2), (35).

Sarkanen etanol-su ortamında amonyum sülfür ile yapılan pişirmelerin aminli pişirmelere göre daha düşük sıcaklık ve basınç altında gerçekleştiğini, bununla birlikte hamur verimi kalıntı lignin miktarı ve direnç niteliklerinin benzer olduğunu bulmuşlardır (2), (15).

Yukarıda üç değişik şekilde ele alınmış olan amin ve amonyum esaslı yöntemlerle ekstrem olarak yüksek verimli ve direnc nitelikleri iyi hamur üretilmektedir. Ancak amin ve amonyum esaslı pişirmelerin üç önemli sakıncayı da beraberinde getirdikleri belirtilmektedir. Bunlar:

- 1- Aminli çözücülerin kaynama noktası yüksektir. Bu nedenle hamurun yıkanmasından sonra yapılan geri kazanma sırasında daha fazla enerji tüketilir.
- 2- Ligninin amonyak, aminler, solvent ketonlar ve amonyum sülfür ile kondensasyonu önlenememistir. Dolayısıyla ile koyu renkli ve ağartılması güç hamurlar elde edilmektedir.
- 3- Pişirme esnasında oluşan ucucu bileşikler havayı kirletir (2).

2.1.3.3. Sodyum Sülfid Kullanan Yöntemler

Alkol-su ortamında asidik ve alkali kosullardaki sülfid çözeltisiyle verimi, fiziksel direnc nitelikleri ve ağartılmamış parlaklığı yüksek olan hamurların elde edildiği bildirilmektedir (12), (13), (14), (36).

W. J. Bublitz, 1968 de solvent pişirme konulu konferansa sunduğu bildiride metanol-su ortamında asit sülfid çözeltisi kullanılarak 170°C de 1 saatten daha kısa sürede verimi yüksek kimyasal hamur ürettiğini dile getirmiştir. Solvent sülfid hamurlarının kolaylıkla ağartılabildiği ve ağartılmış sülfat hamurlarına denk sağlamlık elde edildiği bildirilmektedir. Laboratuvar kosullarında yapılan deneyler, kullanılan metanolün % 99 unun geri kazanılabileceğini ve 1 ton hamur başına 8 kg alkol tüketildiğini ortaya koymuştur. Asit sülfid pişirmesinde görülen yonga merkezinin yannası sorunu tamamen elimine edilmistir (36).

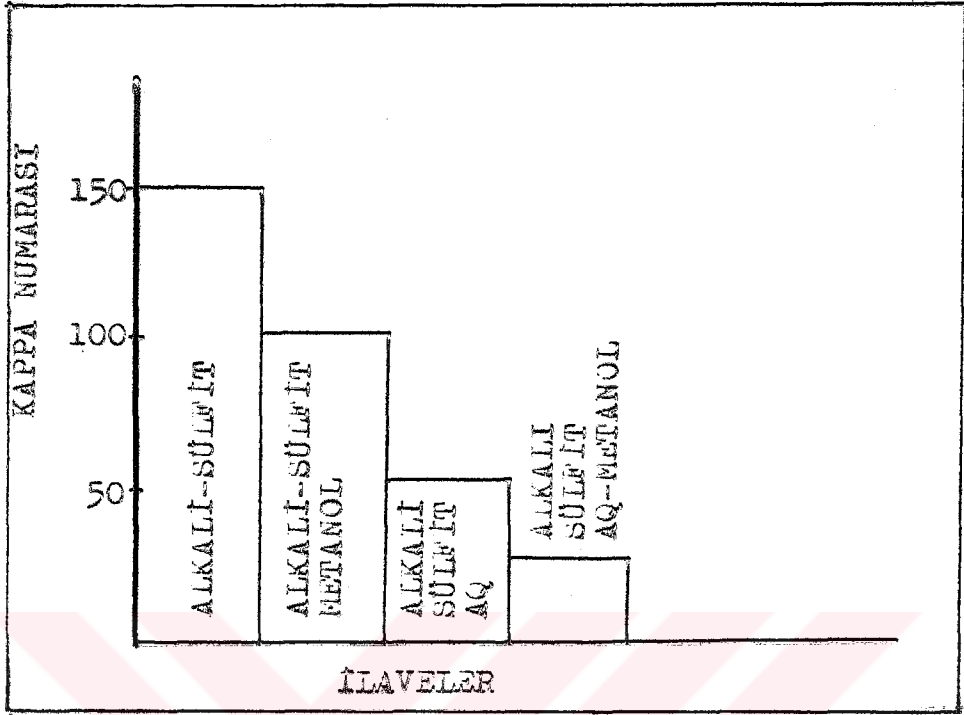
ASAM Yöntemi

Ingruber tarafından geliştirilen orijinal alkali-sülfite pişirmesinde % 20 NaOH'a denk sodyum sülfite ve $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{NaOH}$ oranı 4/1 alınarak hazırlanan çözelti ile çam türlerinin 175°C'da 2.5 saat pişirilmesi sonucu odunda mevcut ligninin ancak % 20 sinin çözünemediği görülmüştür. Aynı koşulda ortama çözelti hacmine oranla 1/3 metanol ilavesi kappa numarasını ancak 100'e düşürmüştür. Alkali-sülfite pişirmesinin metanol kullanılmadan antrakinon katkısı ile aynı sıcaklık ve sürede yapılması ile kappa numarasının 50'ye indirildiği ve sürenin artmasıyla 40 civarında sabit kaldığı, bu delignifikasyonun ağartılacak kimyasal hamur üretimi için yüksek olduğu anlaşılmıştır. Daha sonra işlem metanol-su ortamında antrakinon ilavesiyle modifiye edilmiştir. ASAM (alkali-sülfite-antrakinon-metanol) diye isimlendirilen bu yöntem ile NaOH cinsinden % 20 sodyum sülfite kullanılarak, 175 °C sıcaklıkta, 2.5 saat süre içinde en zor pisen iğne yapraklı ağac türleri odunlarının bile 30 kappa numarasının altına kadar delignifiye olduğu belirlenmiştir. Üretilen hamurların ağartılmamış parlaklığı oldukça yüksek olup, klorsuz ağartma yöntemleri ile 90 ISO parlaklığının üzerine kadar ağartılabildiği bildirilmektedir (12), (13), (14).

Alkali-sülfite-antrakinon-metanol yönteminde yukarıda açıklanan değişik katkı maddelerinin delignifikasyon üzerindeki etkileri Şekil 2.6'da gösterilmiştir.

2.2. ORGANOSOLV YÖNTEMLERİN TİCARİ UYGULANABİLİRLİĞİNİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER

Literatür verilerinden de anlaşılabileceği gibi yeni bir yöntem olarak geliştirilen organosolv yöntemlerin; hammadde, üretim yöntemleri, hamur kalitesi, geri kazanma, yan ürünler ve çevreye etkisi gibi faktörlere göre incelenmeleri de aşağıda ele alınarak, ticari uygulamadaki başarı şansının belirlenmesine çalışılmıştır:



Kaynak: Patt ve Kordasica, 1986

Sekil 2.6: Alkali-sülfite pişirmesinde çeşitli katkı maddelerinin delignifikasyon üzerine etkisi

2.2.1 Hammadde

Kimyasal pişirmelerde kullanılan hammadde yapraklı ağac ve iğne yapraklı ağac odunları ve yıllık bitki materyalleri olup her bir hammadde, pişirme işleminde farklı davranışlara sahiptir.

Yapraklı ağaçların çoğu organosolv yöntemler için en iyi hammadde olduğundan çalışmalar Kavak, Hus, Kayın üzerine yapılmıştır. Sulu alkolle odunun delignifikasyonu prensibine dayanan Kleinert yöntemi ve onun daha geliştirilmiş şekli olan ALCELL yöntemi yoğunluğu düşük yapraklı ağac odunlarına (Kavak, Hus, vb.) uygulanabilmektedir.

Uzun ve kaliteli lif kaynağı olan iğne yapraklı ağac odunlarının asidik organosolv yöntemlerle pişirilmesi oldukça zor olup yüksek sıcaklık ve ilave kimyasal maddelerin kullanılmasını gerektirir. Asidik ortamda yüksek sıcaklıkta yapılan pişirmeler sırasında selüloz degradasyona uğrayıp

viskozitesi düşmekte, dolayısıyla elde edilen hamurun yırtılma direnci azalmaktadır. Buna karşın alkali organosolv yöntemlerle, iğne yapraklı ağac odunu yongaları kullanılarak, fiziksel dirençleri sülfata yakın hatta daha üstün kâğıtların elde edildiği bildirilmektedir (13), (28).

Delignifikasyon ve defibrasyon aşamalarında oduna oranla daha avantajlı olan yıllık bitki materyallerinin organosolv pisirmelerde kullanımı üzerine çok az araştırma yapıldığından, bu hammaddelerin yüksek silis içeriğinin hamur kalitesi ve çözücünün geri kazanılmasını nasıl etkilediği konusunda yeterli bilgi bulunmamaktadır (16).

2.2.2. Üretim Yöntemi

Bir organosolv yöntemin ekonomikliğinin göstergelerinden biri de çözücü kayıplarıdır. Daha az kayıp için pismelerde daha az çözücünün kullanılması tavsiye edilmektedir. Ancak geleneksel pisme kazanlarında çözelti/yonga oranının 3/1 e kadar indirilmesi yongaların uniform bir empenyesini engelleyebilir. Bu durumda, geliştirilecek organosolv pisme kazanının bir vidalı reaktör tipinde olması önerilmektedir (16).

Organosolv yöntemlerle pişen hamurların yıkanması da birçok problemi beraberinde getirmektedir. Hem çözücünün daha yüksek oranda geri kazanılması, hem de çözücü-su fazına geçen ligninin soğuyarak lifler üzerine tekrar cökmemesi istenir. Bu nedenle, pişen hamur direkt olarak su ile yıkanmamakta, önce vidalı presten geçirilip çözücünün önemli bir kısmı alındıktan sonra, 3-6 g/l lik NaOH çözeltisiyle yıkanması gerekir (2), (22).

Genel bir kanı olarak, organosolv yöntemlerle pisme esnasında sülfat yöntemindeki gibi bir lignin kondensasyonunun olmadığı kabul edilmekte ve eşit kappa numarasına sahip her iki hamurdan organosolv yöntemle üretilenin daha kolay ağartılacağı sanılmaktadır (3), (23). Özellikle alkali-sülfat

Asit organosolv yöntemlerde başlangıçta hamurun viskozitesi ve zero-span çekme direnci mükemmel olsa da dehidratlanmış liflerin dövüçüde fazlaca hasara uğradığı ve yırtılma direncinin düştüğü bildirilmektedir (32). Bu nedenle alkali organosolv yöntemler sülfat yöntemine benzer fiziksel özelliklere sahip hamur verdiklerinden daha avantajlıdır (16), (38).

2.2.4. Geri Kazanma

Organosolv pisirmelerde çözücünün geri kazanılması, çözelti/odun oranı ve hamur yıkama tekniğine bağlıdır. Eğer çözelti/odun oranı yüksekse geri kazanılacak çözelti hacmi artar. Aynı şekilde pismis hamur içindeki çözücü su ile yıkanarak ayrılırsa, islenecek siyah çözeltinin hacmi birkaç kat artmakta, dolayısı ile geri kazanma ünitesinin büyüklüğü ve enerji tüketimi artmaktadır.

Katalizörlü yöntemlerde durum daha karmaşık olup hem çözücü hem de katalizörün geri kazanılmasının güçlüğü hesaba katılmalıdır. geri kazanma konusunda; madde ve enerji dengesi, ekipman dizaynı ve büyüklüğü ile yatırım, enerji ve kimyasal maddelerin maliyeti üzerinde yapılacak araştırma ve incelemeler mevcut belirsizlikleri ortadan kaldıracaktır.

Geri kazanmada bir başka sorun, organosolv yöntemlerin ticari tutunabilirliğini direkt olarak etkileyen ana faktörlerden birisi olan çözücü kayıplarıdır. Pilot tesis ölçüsünde çözücü kayıplarının % 2 nin altında tutulabildiği, %4 ün üstündeki kayıpların ise organosolv yöntemlerin çekiciliğini azaltabileceği bildirilmektedir (16), (24), (39). Bu sebeple geliştirilecek yöntemin daha düşük çözelti/odun oranında çalışması ve pisme sonunda hamuru su ile seyreltmekten önce maksimum çözelti geri kazanılmasını mümkün kılan bir üretim sistemi dizaynına sahip olması arzulanır.

2.2.5. Yan Ürünler

Günümüz kimyasal hamur fabrikaları, pişirme çözeltisinde çözünen lifsel olmayan yan ürünleri cogunlukla enerji üretmek amacıyla kullandıklarından enerji bakımından kendi kendine yeterli olduğu kabul edilmektedir. Buna karşın, organosolv yöntemlerde bu konudaki görüş acısı daha farklıdır. Günümüz teknolojisinin mevcut orman kaynaklarını daha ekonomik kullanma yolundaki arayışları organosolv pişirme yöntemlerinin hedefleriyle paralellik göstermektedir. Çünkü bu yöntemle odun en ideal şekilde kullanılmakta, bir yandan asıl amaç olan kâğıt hamuru elde edilirken diğer yandan lignin ve çözünen şekerlerden yan ürün olarak faydalanılmaktadır. Bu şekilde Kavak odunundan organosolv yöntemle hamur elde edilmesi halinde ortaya çıkan diğer yan ürünler Şekil 2.8 de sematik olarak gösterilmiştir.

KAVAK ODUNU

- Selüloz	% 53
- Lignin	% 19
- Hemiselüloz	% 22
- Ektraktifler	% 4

ÇÖZÜNMEYENLER (% 34)*	SUDA ÇÖZÜNEN	SUDA ÇÖZÜNMEYEN
- Selüloz % 98.2	(% 27)*	(% 15)*
- Lignin % 1.6		
	- Glukoz % 4	- Lignin % 99.9
	- Ksiloz % 71*	
	- Diğerleri % 25	

*Başlangıçta kullanılan tam kuru oduna oranla

Kaynak : Myrery et al, 1981

Şekil 2.8 : Organosolv yöntemle kavak odunundan yararlanma

Şekilden de görüleceği üzere organosolv yöntemle odun, ideale yakın bir şekilde bileşenlerine ayrılabilir.

Pisirme cözeltisinde çözünmeyen kısım ağartılmamış organosolv hamurdur. Pisirme cözeltisine gecen kısım düşük basınçta buharlaştırılarak bir taraftan çözücü geri kazanılmakta, diğer taraftan suda çözünmeyen lignin fraksiyonu katı parçacıklar haline gelip süzme ile çözünen şeker fraksiyonundan kolayca ayrılabilir hale gelmektedir. Hidrofilik özellik gösteren organosolv lignin sülfid ve sülfat lignininden daha geniş bir kullanım alanına sahiptir (40). Elde edilen şeker fraksiyonundan direkt olarak asetik asit ve formik asit elde edilebileceği gibi, dehidratasyonla hidroksimetilfurfural (HMF) ve furfural; hidrojenolizle gliserin ve glikol; hidrojenasyonla ksilitol ve sorbitol; fermentasyonla torula mayası, gliserin, butanol, aseton ve etanol gibi ticari öneme sahip kimyasal maddelere dönüştürüleceği de belirtilmektedir (23).

2.2.6. Cevreye Etkisi :

Mevcut kimyasal pisirme yöntemleriyle çalışan fabrikalarda atmosfere bırakılan ucucu kükürt bileşikleri ve ağartma ünitesi atık sularıyla çevreye bırakılan klorlanmış organik bileşiklerin yarattığı olumsuz etki ortadadır. Organosolv yöntemlerin geliştirilmesindeki amaçlardan biri de çevre kirlenmesini en aza indirmektir. Bu yüzden ağartma yükünü azaltan, yani islenmesi düşünülen hammaddeyi düşük kappa numarasına kadar pisirebilen bir çözücü ve yöntemin tercih edilmesi gerekir. Diğer taraftan peroksiformik asit, alkali-sülfid-antrakınon-metanol karışımının delignifikasyon reaktifi olarak kullanılması ile elde edilen hamurlar klor-suz bileşiklerle ağartılmaya uygun olduklarından ayrı bir avantaja sahiptir.

Dikkate alınması gereken bir diğer husus da kullanılan çözücünün toksik olmamasıdır. Bu açıdan fenol, kresol ve bu çözücüler kadar olmamakla birlikte metanol sakıncalıdır.

Hemen hemen tüm çözücüler yanıcı ve patlayıcı olduğundan, pisirmenin yapıldığı tesiste sızdırmazlığın sağlanması ekonomik kaybın önlenmesi yanında kaza olasılığını da azaltır. Bu nedenle pisirmenin ehliyetli kişilerin kontrolü altında yapılması önerilmektedir (2).

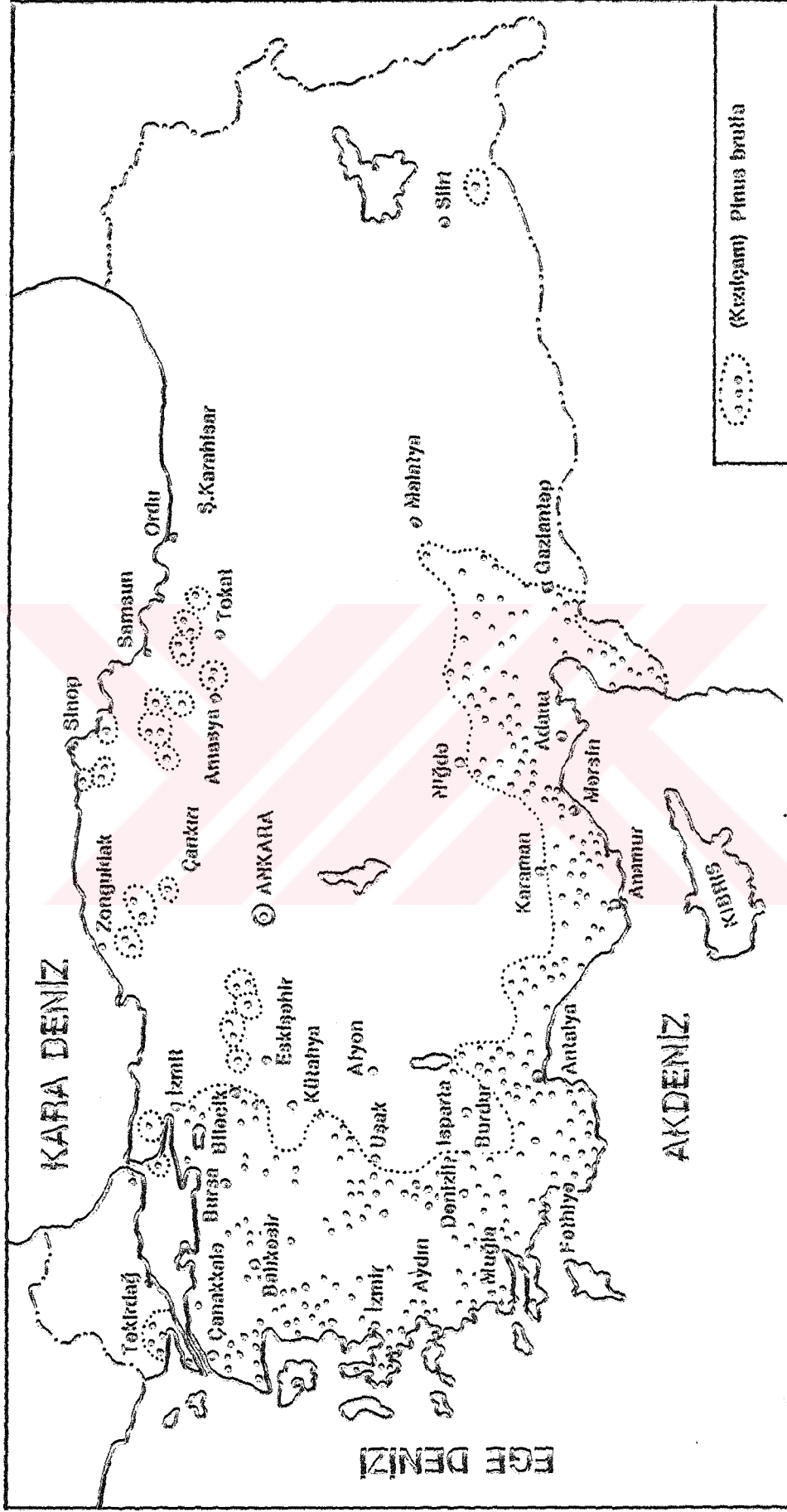
III. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. MATERYAL

3.1.1. Kızılcamin Botanik, Ekolojik, Kimyasal ve Teknolojik Özellikleri

Pinaceae familyasına dahil olan Kızılcam (*Pinus brutia* Ten; Syn *Pinus pityusa* Stev.) 20-25 m boy ve 60 cm'ye kadar çap yapabilen genel görünümüyle Halep camına benzeyen, kalın dallı ve genellikle düzgün olmayan gövdeye sahip önemli bir orman ağacıdır. Bu cam türünde genç sürgünler tüysüz, çoğunlukla önceleri kırmızı, daha sonraları ise yeşilimsi kahverengi nadiren de kursuni-boz renklidir. Kızılcam, ismini taze sürgünlerinin kırmızı renginden almaktadır. Gençlikte sivri yapıdaki tepe ve boz renkli düzgün satırlı kabuk, ileri yaşlarda geniş dağınık tepe ile derin çatlaklı esmer kırmızı renkli kalın kabuğa dönüşür. Düzgün dallar gövdeden dik bir açı ile çıkarlar ve uçlarında çoğu kere kısa sürgünler bulunur. İğne yapraklar 10-18 cm boyutunda, yumsak açık yeşil renkte ve kenarları dişlidir. İki veya daha fazla sayıdaki kozalaklar dala göre dik, bazen eğik durmaktadır (41).

Kızılcam kuzey yarıkürenin kabaca 15-45. doğu boylamları ile 32-45. kuzey enlem dereceleri arasında kalan bölgede doğal olarak yayılmış bulunmaktadır. Ülkemizin Akdeniz, Ege, ve Marmara Bölgelerinin özellikle kıyıya bakan yamaçlarında geniş ve saf ormanlar oluşturur. Batı Karadeniz Bölgesinin Akdeniz iklimi özellikleri gösteren bazı mikroklima zonlarında küçük mescereler biçiminde doğal olarak bulunmaktadır (Şekil 3.1). Kızılcam, 3.096.064 hektarlık alanla ülkemizin en geniş alana yayılmış ağac türüdür. Bu yayılım alanı



Sekil 3.1 : Kızılçamın ülkemizdeki doğal yayılımı

Kaynak: Öktem, 1987

icersinde 161 milyon m^3 ü asan servete, 5 milyon m^3 ün üzerindeki artıma ve 4 milyon m^3 e yaklaşan etaya sahiptir (42).

Bu tür odununun mikroskopik yapısında, enine kesitte, yaz odunu yıllık halka içersinde çok az bir yer kaplar. Recine kanalları yıllık halkaların içersinde dağınık noktalar halinde görülür. Odunda lif uzunluğu 4.27-4.70 mm , lif genişliği 47.83-48.17 mikron, ceper kalınlığı 8.99-9.77 mikron ve lümen genişliği 28.14-30.34 mikrondur (43).

Kızılcam, ülkemizde yayılış gösteren cam türleri içersinde odunu en ağır olanıdır. Özgül ağırlığı tam kuru halde 0.53 g/cm^3 , hava kurusu halde 0.57 g/cm^3 ve hacim yoğunluk değeri 478 kg/m^3 dür. Kızılcamın diri odunu tam kuru ağırlığına oranla % 79-126 arasında rutubet içerir (44).

Kızılcam odunu % 65 holoselüloz, % 27.5 lignin, % 10 pentozan ve % 0.5 kül içermektedir. Odunun eterde çözünürlüğü % 4.59-5.46 , alkol-benzende çözünürlüğü % 5.04-9.27 , sıcak suda çözünürlüğü % 2.10-3.65 ve % 1 lik sodyum hidroksitte çözünürlüğü % 8.40-17.04 dir (43).

Odunları inşaat malzemesi, ambalaj sandığı, tarım aletleri, ağac tel direği, maden direği, cit kazığı ve deniz taşıtları yapımında kullanıldığı gibi sülfat yöntemiyle kâğıt hamuru üretimine de uygunluk gösterir. Nitekim SEKA'nın Silifke'de kurulu bulunan kâğıt fabrikası 300.000 ton/yıl ağartılmamış sülfat, Dalaman'da kurulu bulunan kâğıt fabrikası ise 100.000 ton/yıl ağartılmış ve ağartılmamış sülfat hamuru üretim kapasitesine sahip olup büyük oranda Kızılcam odununu işlemektedir.

3.1.2. Arastırma örneklerinin Temini

Kızılcam, odunları ülkemiz kâğıt endüstrisinde de kullanılan değerli bir ağac türümüz olup odununun % 4-6 oranında reçine içermesi sülfat yöntemi dışında, yaygın geleneksel kâğıt hamuru üretim yöntemleriyle işlenmesini engellemektedir. Örneğin sülfat yönteminde pisirme sırasında reçine sabunlaşmadığı için pisirme, yıkama ve kâğıtyapımı aşamasında sorun çıkarmaktadır. Öte yandan, taş mekanik hamuru üretiminde liflendirici taşlara yapışan reçine etkili liflendirmeyi engellemektedir.

Bu nokta dikkate alınarak, çalışmada kullanılan yeni yöntemin hammaddeye uygunluk yönünden sülfat yönteminin sağladığı esnekliği gösterip göstermediğini tesbit etmek amacıyla, SEKA Akdeniz kâğıt fabrikasında kullanılan endüstriyel yongaların araştırma örneği olarak kullanılmasına karar verilmiştir.

Kimyasal analiz ve pisirme deneylerinde kullanılacak yeterli miktardaki yongalar, TAPPI RC-84 standart yöntemine uygun şekilde bir hafta süre ile günde iki kez olmak üzere, yonga eleği dışındaki lastik bantlı konveyyör üzerinden alınıp torbalarda biriktirilmiş ve laboratuvara getirilerek homojen olarak karıştırılmıştır.

3.2. YÖNTEM

3.2.1. Kimyasal Analizlere Ait Yöntemler

SEKA Akdeniz kâğıt fabrikasından alınan Kızılcam endüstriyel yongaları hava kurusu haline getirildikten sonra, kimyasal analizlerde kullanılacak yeterli miktarı TAPPI T 11 m-45 standart yöntemine göre laboratuvar tipi Wiley değirmeninde öğütülerek 40 ve 60 mesh'lik eleklerde elenmiştir. 60 mesh'lik elek üzerinde kalan kısım alınarak ağız kapaklı cam kavanozlara konulmuştur. Hazırlanan granüle odun örneği kullanılarak:

- TAPPI T 11 m-45 standart yöntemine göre kuru madde miktarı,
- Wise'nin klorit yöntemine göre holoselüloz oranları (45),
- TAPPI T 13 m-54 standart yöntemine göre lignin oranları,
- TAPPI T 15 m-58 standart yöntemine göre kül oranları,
- TAPPI T 6 m-59 standardına göre alkol-benzende çözünürlük oranları,
- TAPPI T 1 m-59 standart yöntemine göre sıcak ve soğuk suda çözünürlük oranları,
- Kurschner-Hoffner'in nitrik asit yöntemine göre selüloz oranları (46) saptanmıştır.

3.2.2. Alkali-Sülfite-Antrakinin-Etanol (ASAE) Yöntemi ile Kağıt Hamuru Elde Edilmesinde Uygulanan Deney Planı

Alkali-sülfite-antrakinin-etanol kombinasyonu kullanılarak yapılan bu çalışmada, Ingruber'in geliştirdiği alkali-sülfite yönteminin genel esaslarına bağlı kalınarak aşağıdaki parametreler sabit tutulmuştur:

- Emrenye sıcaklığı: 115°C
- Emrenye sıcaklığına çıkış süresi: 35 dakika
- Emrenye süresi: 60 dakika
- Pisirme sıcaklığı: 175°C
- Pisirme sıcaklığına çıkış süresi: 30 dakika
- Sodyum sülfite/sodyum hidroksit oranı: 4/1
- Çözelti/yonga oranı: 4/1

En uygun pisirme koşulunu belirlemek için antrakinin oranı % 0.1 olarak sabit alınarak etanol oranı, sodyum sülfite oranı ve pisirme süresi değiştirilerek 28 adet; en uygun pisirme koşulunu belirledikten sonra bu koşulda antrakinin, etanol ve her ikisinin pisirme üzerine etkisini belirlemek için 3 adet; pisirmenin gerçekleştiği pH aralığının, yani

tamponlayıcı olarak Na_2CO_3 ve NaHCO_3 'ün etkisini belirlemek için 2 adet olmak üzere toplam 33 adet pisirme gerçekleştirilmiş olup pisirme koşulları Tablo 3.1 de topluca verilmiştir.

Tablo 3.1 : Alkali - sülfite - antrakinin - etanol yöntemiyle Kızılçam odunundan kâğıt hamuru elde edilmesinde pisirme koşulları

Pisirme no	Tam kuru oduna oranla NaOH olarak, %			Etanol oranı (%)	Pisirme süresi (dak.)	Maksi. basınç (kg/cm ²)
	Na_2SO_3	NaOH	AQ			
1	15	3.75	0.1	30	120	16
2	15	3.75	0.1	40	120	17
3	15	3.75	0.1	50	120	17.5
4	15	3.75	0.1	30	150	15.5
5	15	3.75	0.1	40	150	16
6	15	3.75	0.1	50	150	17
7	15	3.75	0.1	30	180	16
8	15	3.75	0.1	40	180	16.5
9	15	3.75	0.1	50	180	17
10	20	5	0.1	30	120	16
11	20	5	0.1	40	120	16.5
12	20	5	0.1	50	120	17.5
13	20	5	0.1	30	150	15.5
14	20	5	0.1	40	150	16
15	20	5	0.1	50	150	17
16	20	5	0.1	30	180	16
17	20	5	0.1	40	180	16.5
18	20	5	0.1	50	180	17.5
19	25	6.25	0.1	30	120	16
20	25	6.25	0.1	40	120	17
21	25	6.25	0.1	50	120	17.5
22	25	6.25	0.1	30	150	16
23	25	6.25	0.1	40	150	16.5
24	25	6.25	0.1	50	150	17.5
25	25	6.25	0.1	30	180	17
26	25	6.25	0.1	40	180	17
27	25	6.25	0.1	50	180	17.5
28	20	5	0.1	60	150	17
29	20	5	0.1	-	150	10.5
30	20	5	-	50	150	17.5
31	20	5	-	-	150	10.5
32	20	5 *	0.1	50	150	17
33	20	5 **	0.1	50	150	17.5

* Tamponlayıcı olarak NaOH yerine Na_2CO_3 kullanıldı.

** Tamponlayıcı olarak NaOH yerine NaHCO_3 kullanıldı.

Bir sonraki asamada, ASAE yöntemi için belirlenen en uygun kosuldaki hamur örneklerini sülfat hamuru ile karşılaştırabilmek için aynı hammadde kullanılıp, SEKA Akdeniz kâğıt fabrikasında uygulanan pisirme kosuluna (% 16 aktif alkali (Na_2O), % 28 sülfidite, 4/1 çözelti/yonga oranı, 170 °C pisirme sıcaklığı ve 90 dakika pisirme süresi) bağlı kalınarak bir de sülfat kontrol pisiirmesi yapılmıştır.

3.2.3. Kâğıt Hamuru ve Deneme Kâğıtlarının Elde Edilmesinde Uygulanan Yöntemler

Pisirme işlemi 15 litre kapasiteli, elektrikle ısıtılan, dakikada iki kez devir yapan laboratuvar tipi döner kazanda gerçekleştirilmiştir. Isı kontrolu elle yapıлып, sürekli bir gözlem ile ± 2 °C duyarlılıkta çalışılmıştır. Dolurma ve boşaltma elle yapılmış olup her pisiirmede 800 gram tam kuru yonga kullanılmıştır.

Pisirme sonunda kazandan alınan siyah çözeltinin pH derecesi ölçülmüş, pisen materyal ise 150 meshlik elek üzerinde bol su ile siyah çözelti uzaklaşınca kadar yıkanmıştır. Yıkamayı takiben laboratuvar tipi hamur disintegratöründe 10 dakika acıldıktan sonra yarık acıklığı 0.15 mm olan vakumlu elekte elenerek pismeyen kısımlardan ayrılmıştır. Elenen kısım sıkılarak yaklaşık % 20-25 kuru madde içerecek hale getirilip polietilen torbalara konulmuştur. Elek üzerinde kalan kısım kurutulup tartılarak elek artığı olarak kaydedilmiştir. Her pisiirmenin hamuru ayrı bir polietilen torbaya konulup, rutubetinin dengelenmesi için 24 saat ağzı kapalı bekletildikten sonra, hamurun rutubeti SCAN-C3:63 standart yöntemine göre belirlenmiş ve elenmiş verimi tayin edilmiştir.

Her pisiirmenin hamuru TAPPI T 200 os-70 standardına göre konsantrasyonu ayarlanarak Valley tipi hollanderde 0, 25, 40 ve 50 dakika aralıklarla dövülmüş, her dövme kademesinden yeterli miktarda örnek alınarak SCAN-C20:65

standardına göre Schopper-Riegler aletinde serbestlik dereceleri belirlenmiş, daha sonra Frank'ın Rapid Köthen laboratuvar deneme kâğıdı makinesinde Zellcheming Mariblat 108 standardına göre 70 ± 3 g/m² gramajında onar adet deneme kâğıdı yapılmıştır.

3.2.3. Deneme Kâğıtlarına Uygulanan Fiziksel ve Optik Testler

Yapılan deneme kâğıtları SCAN-P2:61 standardına göre sıcaklığı 20 ± 1 °C ve bağıl nemi % 65 ± 1 olarak ayarlanmış klima odasında 24 saat bekletildikten sonra aşağıdaki testlere tabi tutulmuştur:

- SCAN-M8:69 standardına göre gramajı (m² ağırlığı),
- SCAN-P7:63 standardına göre kalınlık, yoğunluk ve hacimliliği,
- SCAN-P4:63 standardına göre rutubeti,
- Universal-Messgerät leukometer cihazı kullanılarak MgO parlaklığı esas alınarak reflektans ve reflektivitesi,
- $100 \times$ Reflektans/Reflektivite oranından baskı opaklığı,
- SCAN-P24:68 standardına göre Müllen aletinde kg/cm² cinsinden patlama direnci belirlenerek,

$$\text{Patlama indisi} = 1000 \times \text{patlama direnci} \times 0.0981/\text{gramaj}$$

formülünden kPa.m²/g olarak hesaplanmıştır.

- SCAN-P11:64 standardına göre Elmendorf aletinde 7 kat kâğıt üzerinden gram cinsinden yırtılma direnci belirlenerek,

$$\text{Yırtılma indisi} = \text{Yırtılma direnci} \times (16/7) \times 9.81/\text{gramaj}$$

formülünden mN.m²/g olarak hesaplanmıştır.

- SCAN-P16:25 standardına göre Frank aletinde, 100 mm uzunluğunda ve 15 mm genişliğinde hazırlanan kâğıt seritler üzerinde kg cinsinden kopma direnci belirlenerek,

$$\text{Kopma Uzunluğu} = 1000 \times \text{Kopma direnci} / (\text{gramaj} \times 15)$$

formülüne göre km cinsinden hesaplanmıştır.

3.2.4. Kappa Numarasının Tayini

1 gram tam kuru kâğıt hamurunun belirli koşullar altında tükettiği 0.1 N KMnO_4 çözeltisinin ml olarak miktarına kappa numarası denilmektedir. Kappa numarası ile 0.13 faktörünün carpılmasıyla elde edilen değer % olarak hamurda kalan klason ligninini vermektedir. Bu nedenle kappa numarası, ligninden arındırılmış hamur veriminin bulunması yanında ağartmada kullanılacak kimyasal madde miktarının hesaplanmasında da dikkate alınan önemli bir faktördür (49), (50).

Kappa numaraları SCAN-C1:59 standardına göre her hamur örneği için iki kez belirlenmiştir.

3.2.5. Hamur Viskozitesi Tayini

Selülozun polimerizasyon derecesi (DP) ile bağıntılı olan viskozite değeri dolaylı olarak hamurun direnc özelliklerini de etkileyen önemli bir göstergedir. Özellikle kâğıdın yırtılma ve gerilme ile ilgili direnc değerleri viskozite artışına paralel olarak artmaktadır (50).

Viskozite, SCAN-C13:62 standardına göre hamuru 0.5 M bakıretilendiaminde (CED) cozdükten sonra pipet tipi viskozimetre kullanılarak bulunan bağıl viskozitenin Martin'in formülü esasına göre düzenlenen tablodan cm^3/g olarak gerçek viskoziteye dönüştürülmesi ile tayin edilmiştir. Hesaplanan

viskozite degeri ile hamurun DP'si arasında asagıdaki iliski vardır:

$$DP^{0.705} = 0.75 \times \text{viskozite}$$

Viskozite tayini her hamur örneği için altı kez tekrarlanmış olup sonuclar ortalama olarak verilmiştir.

3.2.6. İstatistiksel Degerlendirmelerde Kullanılan Yöntemler

Bu calısmada elde edilen deney sonuclarının ortalama ve standart sapma hesaplamalarında kullanılan formüller için (51) den, varyans analizinde kullanılan formüller için (52) den yararlanılmıştır. Varyans analizinde kullanılan F tablo degerleri ile Duncan testinde kullanılan q degerleri (53) den alınmıştır.

Varyans analizinin uygulanması ile gruplar arasında belirgin bir farkın bulunması durumunda Duncan testi yapılmıştır. Bütün hesaplamalarda % 1 yanılma olasılığı esas alınmış olup bulgular ilgili tablolarda 0 veya 1 rakamları ile gösterilmiştir. 1, gruplara ait ortalamalar arasındaki farkın % 1 yanılma olasılığı sınırında belirgin; 0 ise belirgin olmadığını göstermektedir.

IV. BULGULAR

4.1. KİMYASAL ANALİZLERE AİT BULGULAR

Daha önce belirtilen standart yöntemlere uygun olarak Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) örnekleri üzerinde yapılan kimyasal analizlere ait sonuçlar Tablo 4.1 de verilmiştir.

Tablo 4.1: Kızılçam odununun kimyasal analizine ait bulgular

Bileşenler	Ortalama		Std.sapma		Varyasyon katsayısı	Min. değer	Maks. değer
	%	±hata	%	±hata	%	%	%
Holoselüloz	70.8	0.12	0.21	0.08	0.29	70.6	71.0
Selüloz	54.1	0.20	0.33	0.14	0.65	53.8	54.5
Lignin	27.4	0.32	0.56	0.23	2.03	26.8	27.9
Pentozanlar	13.3	0.02	0.03	0.01	0.23	13.2	13.3
Kül	0.37	0.02	0.03	0.01	27.45	0.26	0.46
Alkol-benzen çözünürlüğü	5.9	0.27	0.47	0.19	0.07	5.3	6.2
% 1 lik NaOH çözünürlüğü	8.5	0.25	0.44	0.18	5.85	8.0	8.8
Sıcak su çözünürlüğü	5.0	0.03	0.06	0.02	1.10	4.9	5.0
Soguk su çözünürlüğü	3.0	0.02	0.03	0.01	1.15	2.9	3.0

Diğer taraftan bu çalışmada bulunan değerler ile Kızılçam odununda başka araştırmacıların tesbit ettikleri değerleri birbiri ile karşılaştırmak, ayrıca diğer cam türleri ile olan ilişkilerini görebilmek için Tablo 4.2 düzenlenmiştir.

Tablo 4.2 : Bazı Cam türü odunlarının kimyasal bileşimleri

Ağac türü	Holüselüloz %	Selüloz %	Lignin %	Pentozan %	Kül %	Alkol-benzen çözünür lüğü	% l lik NaOH çözünür lüğü	Sıcak su çözünür lüğü	Soyuk su çözünür lüğü	Kaynak
<i>Pinus brutia</i>	70.80	54.14	27.37	13.26	0.37	5.86	8.52	4.99	3.01	Kırcı
<i>Pinus brutia</i>	69.51	56.51	20.30	--	--	--	7.16	--	--	Yalınkılıç, 1990
<i>Pinus silvestris</i>	71.63	53.81	26.73	10.87	0.40	3.71	19.42	4.37	2.82	Usta, 1989
<i>Pinus silvestris</i>	69.77	--	25.83	10.95	0.31	4.13	14.23	2.57	--	Akkayan, 1983
<i>Pinus silvestris</i>	74.3	52.2	26.3	--	--	--	--	--	--	Brownling--senberq, 1932
<i>Pinus nigra</i>	--	49.5	27.2	11.0	0.2	--	--	--	--	Markowicz et al, 1966
<i>Pinus radiata</i>	--	45.5	26.0	9.3	0.2	1.5	--	--	--	Prasch-Wilson, 1956
<i>Pinus strobus</i>	70.5	41.4	27.6	13.2	0.5	6.6	--	4.1	--	Satomaka, 1963
<i>Pinus banksiana</i>	74.8	41.1	29.0	--	0.1	0.5	--	2.4	--	Satomaka, 1963

Kızılcam üzerine belirlenen kimyasal analiz degerleri diger arastirmacilarin bu tür için buldukları degerler ile karsilastirildiginda holoselüloz, lignin, kül ve % 1 lik sodyum hidroksitte çözünürlük degerleri acısından önemli bir farklılık göstermemesine karsın, Yalınkılıc, 1990 a göre selüloz oranı % 2.4 daha düşük bulunmus olup bunun nedeni kimyasal analiz için secilen agac örneklerinin farklı yetisme muhitine göre gösterdiği genetik varyasyonlara bağılı olarak farklı kimyasal bileşim göstermelerine bağlanmıştır.

Diger cam türleri ile karsilastirildiginda Kızılcam, lignin ve kül oranları acısından önemli bir fark göstermezken; % 54.1 olarak bulunan selüloz oranı *P. nigra*, *P. radiata*, *P. strobus* ve *P. banksiyana*'ya göre daha yüksektir. Pentozan oranı ise *P. strobus* haric diger cam türlerine göre % 2-4 daha yüksek bulunmustur. Kızılcamın klorit yöntemine göre elde edilen holoselüloz oranı % 70.8 olarak bulunmus olup diger cam türlerine göre orta sıralarda yer almaktadır.

Diger cam türlerine göre Kızılcamın gösterdiği karakteristik özelliklerden biri de yüksek ekstraktif bileşimidir. Nitekim Kızılcamın % 5.9 olarak bulunan alkol-benzen çözünürlüğü, *Pinus strobus* haric diger cam türlerinden daha yüksek bulunmustur.

Selüloz oranınının yüksekliği özellikle kâğıt endüstrisinde bu odundan diger cam türlerine göre daha yüksek verimli hamurların elde edilebileceğinin bir göstergesidir.

4.2. KIZILCAM YONGALARINDAN ELDE EDİLEN KAGIT HAMURLARINA AIT BULGULAR

4.2.1. Alkali Sülfite Antrakinon Etanol (ASAE) Hamurlarının Verimi ve Bazı Önemli Kimyasal Özellikleri

Değişik pişirme koşullarında Kızılcam yongalarından elde edilen alkali-sülfite-antrakinon-etanol (ASAE) hamurlarının verim ve bazı kimyasal özellikleri Tablo 4.3 de verilmiş olup ayrıca karşılaştırma yapmak amacıyla, SEKA Akdeniz kâğıt fabrikası pişirme koşullarına uygun olarak laboratuvar da elde edilen Kızılcam sülfat hamurlarına ait bulgular da tabloda gösterilmiştir.

4.2.1.1. Pişirme Koşullarının Verim Üzerine Etkisi

ASAM yönteminde metanol (M) yerine etanol kullanılarak modifiye ettiğimiz bu çalışmada hamur verimi ve fiziksel nitelikleri üzerinde diğer faktörlere göre daha etkili olabileceği bilinen ve yöntem kısmında belirtilen pişirme koşullarından sodyum sülfite oranı % 15, % 20, % 25 ; pişirme süresi 120, 150, 180 dakika ve etanol oranı % 30, % 40, % 50 olarak değiştirilerek yapılan 27 adet pişirmenin hamur verimi üzerindeki etkisi Tablo 4.4 de verilmiştir.

Tablo 4.3:Kızılcam yongalarından ASAE yöntemiyle elde edilen hamurların verim ve bazı kimyasal özellikleri

Pisirme No	Beyaz çözelti pH sı	Siyah çözelti pH sı	Elek verimi %	Toplam verim %	Kappa no	SCAN viskozite cm ³ /gr
1	13.7	9.6	46.6	53.3	58.6	1076
2	13.6	9.6	47.4	53.7	52.9	1085
3	13.6	9.5	48.5	53.9	52.2	1102
4	13.7	9.6	47.6	52.7	55.4	1055
5	13.6	9.6	49.3	53.6	50.1	1060
6	13.6	9.5	49.7	53.7	47.0	1086
7	13.6	9.5	47.9	52.3	47.3	987
8	13.6	9.5	48.8	53.6	46.8	1065
9	13.6	9.4	49.6	52.1	43.7	1106
10	13.7	10.1	47.2	51.8	42.9	1155
11	13.7	10.0	48.4	52.4	40.3	1263
12	13.7	10.0	48.6	52.5	37.2	1260
13	13.7	10.1	47.9	50.6	37.4	1308
14	13.7	10.0	49.9	51.9	35.3	1316
15	13.7	10.0	50.3	51.9	35.0	1364
16	13.7	10.0	47.1	49.3	32.4	1252
17	13.7	9.9	48.7	49.8	29.9	1270
18	13.7	9.8	49.0	50.8	25.4	1270
19	13.8	10.2	45.6	46.9	33.4	1289
20	13.7	10.2	46.5	47.8	32.5	1340
21	13.7	10.1	46.4	47.6	29.5	1318
22	13.8	10.2	45.6	46.5	28.9	1261
23	13.8	10.1	46.6	47.4	26.2	1312
24	13.7	10.1	46.7	47.5	23.0	1320
25	13.8	10.2	46.1	46.8	27.7	1183
26	13.7	10.1	46.2	46.9	24.7	1226
27	13.7	10.1	46.1	46.8	23.1	1215
28	13.5	9.6	50.1	52.7	38.6	1067
29	13.7	9.6	44.2	49.9	53.2	1163
30 *	13.8	10.0	53.1	54.0	60.7	829
31 *	13.8	10.0	57.8	58.9	137.3	642
32	11.6	9.4	49.0	51.5	37.5	1089
33	9.2	8.5	49.4	52.5	49.3	950
sülfat**						
kontrol	13.8	12.7	45.4	49.1	60.9	883

* Yongalar yeterince pismediği için 0.05 mm disk açıklığında Sprout-Waldron tipi defibratörde liflendirilmiştir.

** Saka Akdeniz fabrika koşulları (Yalınkılıç, 1970'dan alınmıştır.

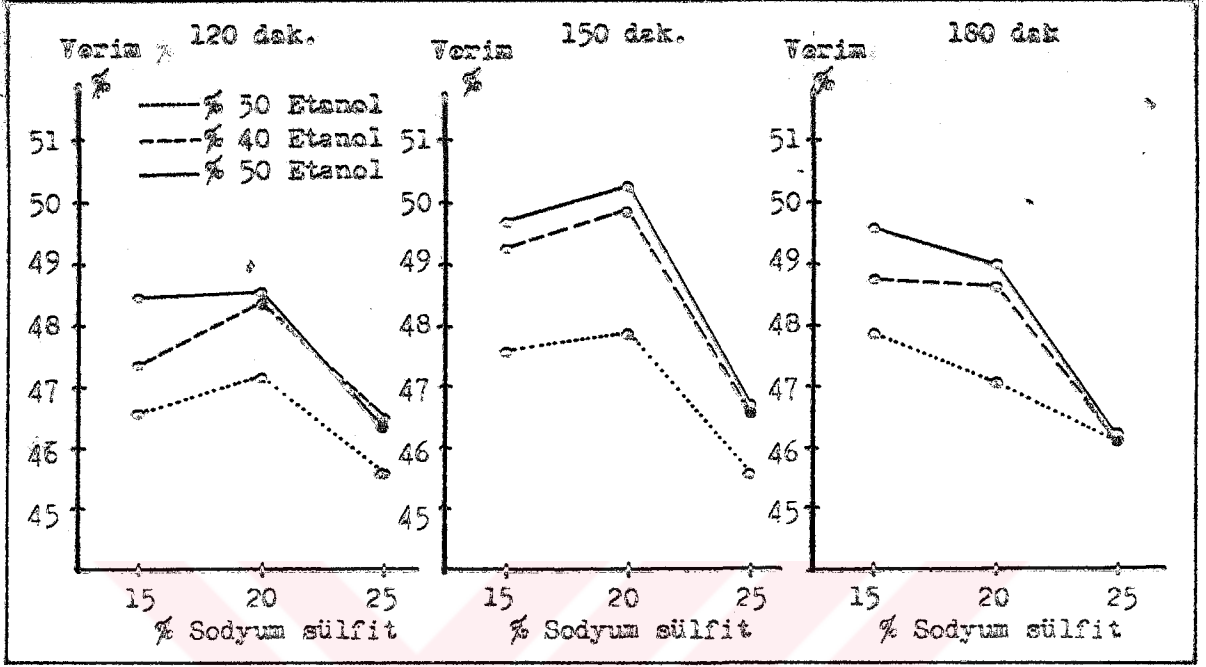
Tablo 4.4 : ASAE yönteminde değiştirilen pisirme koşullarının hamur verimi üzerindeki etkileri

Na ₂ SO ₃ oranı (%)	Pisirme süresi (dakika)	Cözelti		Hacmine		Oranla		Etanol	
		% 30		% 40		% 50			
		Elek Verimi (%)	Elek artışı (%)	Elek Verimi (%)	Elek artışı (%)	Elek Verimi (%)	Elek artışı (%)		
15	120	46.6	6.7	47.4	6.3	48.5	5.4		
	150	47.6	5.1	49.3	4.3	49.7	4.0		
	180	47.9	4.4	48.8	4.8	49.6	3.5		
20	120	47.2	4.6	48.4	4.0	48.6	3.3		
	150	47.9	2.7	49.9	2.0	50.3	1.6		
	180	47.1	2.2	48.7	1.1	49.0	1.8		
25	120	45.6	1.3	46.5	1.3	46.4	1.2		
	150	45.6	0.9	46.6	0.8	46.7	0.8		
	180	46.1	0.7	46.2	0.7	46.1	0.7		

Sodyum Sülfid Oranının Etkisi

Tablo 4.4 incelendiğinde sodyum sülfid oranının % 15 den % 20 ye çıkarılması halinde 120 dakikalık pisirmelerde, % 30 % 40 ve % 50 olarak artırılan etanol oranına göre verimde sırası ile % 0.6 , % 1.0 , % 0.1 ; 150 dakikalık pisirmelerde ise % 0.3 , % 0.6 , % 0.6 verim artışı belirlenmesine karşın 180 dakikalık pisirmelerde % 30 , % 40 ve % 50 olarak artırılan etanol oranına göre sodyum sülfid oranının % 15 den % 20 ye çıkarılması durumunda verimde sırası ile % 0.8 , % 0.1 , % 0.6 kadar bir azalma görülmüştür.

Sodyum sülfid oranının % 20 den % 25 e çıkarılması halinde Grafik 4.1 den de görüleceği gibi belirgin verim düşüşleri meydana gelmektedir. Nitekim 120 dakikalık pisirmelerde % 30 , % 40 ve % 50 olarak artırılan etanol oranına göre sodyum sülfid oranının % 20 den % 25 e çıkarılması durumunda sırası ile % 1.6 , % 1.9 , % 2.2 ; 150 dakikalık pisirmelerde % 1.3 , % 3.3 , % 3.6 ; 180 dakikalık pisirmelerde ise % 1.0 , % 2.5 , % 2.9 verim düşüşü saptanmıştır.



Grafik 4.1:Sodyum sülfid oranına göre elek verimindeki deęisim

Sonuc olarak, ASAE yönteminde değisen sodyum sülfid oranının verim üzerinde etkisinin pişirme süresi ve etanol oranına göre farklı değisim gösterdiği, bu değisimin de genelde % 20 sodyum sülfid oranına kadar verim artışı, % 20 nin üzerinde ise verim azalışı şeklinde ortaya çıktığı görülmüş, bu tesbitlerin ışığı altında verim yönünden en uygun sodyum sülfid oranının % 20 olduğu kanaatine varılmıştır.

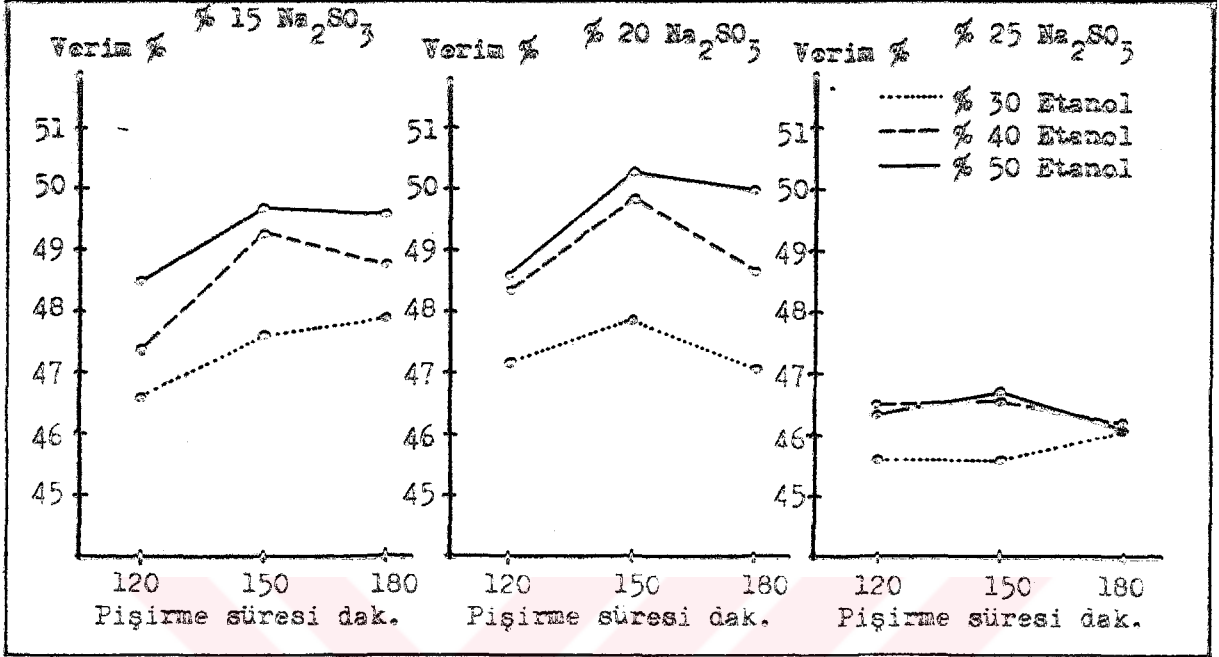
Pisirme Süresinin Etkisi

Pisirme süresinin 120 dakikadan 150 dakikaya çıkarılması ile % 15 sodyum sülfid oranında % 30 , % 40 ve % 50 olarak artırılan etanol oranına göre verimde sırasıyla % 1.0 , % 1.7 , % 1.2 ; % 20 sodyum sülfid oranı için ise % 0.7 , % 1.3 , % 1.7 artış meydana gelmektedir. Bu verim artışlarını, uzatılan süreye bağlı olarak delignifikasyonun artması sonucu elek artıklarının azalmasıyla açıklayabiliriz.

% 25 sodyum sülfid oranında pisirme süresinin 120 dakikadan 150 dakikaya çıkarılması % 30 ve % 40 etanol oranında belirgin bir verim artışı sağlamazken % 50 etanol oranında % 0.3 gibi önemsiz bir verim artışına neden olmuştur. Yüksek sodyum sülfid oranında pisirme süresinin verim üzerinde gösterdiği bu olumsuz etki siddetli reaksiyon koşullarından ileri gelmektedir. Nitekim daha önce belirtildiği gibi sodyum sülfid oranının % 25 e çıkarılması genelde verimi düşürmektedir. Ayrıca siddetli reaksiyon koşullarında pisirme süresinin 150 dakikaya çıkarılması ile elek artığından verime eklenen miktar, karbonhidrat degradasyonu ile dengelendiğinden belirgin bir verim artışı gözlenmemiştir.

Reaksiyon süresinin 150 dakikadan 180 dakikaya çıkarılması ile bu kez % 15 sodyum sülfid oranında yalnızca % 30 etanol için verimde % 0.3 artış, % 40 ve % 50 etanol oranları için sırasıyla % 0.5 , % 0.2 azalma ; % 20 sodyum sülfid oranında artan etanol oranına göre sırasıyla % 0.8 , % 1.2 , % 1.3 ; % 25 sodyum sülfid oranında ise % 0.4 , % 0.5 , % 0.6 azalış meydana gelmektedir.

Grafik 4.2 den de izleneceği gibi en yüksek verim 150 dakikalık pisirme süresinde ve % 20 sodyum sülfid oranında elde edilmistir. Sürenin artırılması ile görülen verim düşüklükleri, kimyasal maddenin % 20 nin üzerine çıkarılması halinde daha da belirginleştigiinden, birbirleri ile bağıntılı olarak pisirme üzerinde etkili olan bu iki faktörün verim yönünden çok iyi dengelenmesi gerektiği bu çalışmada da kendini göstermiştir.



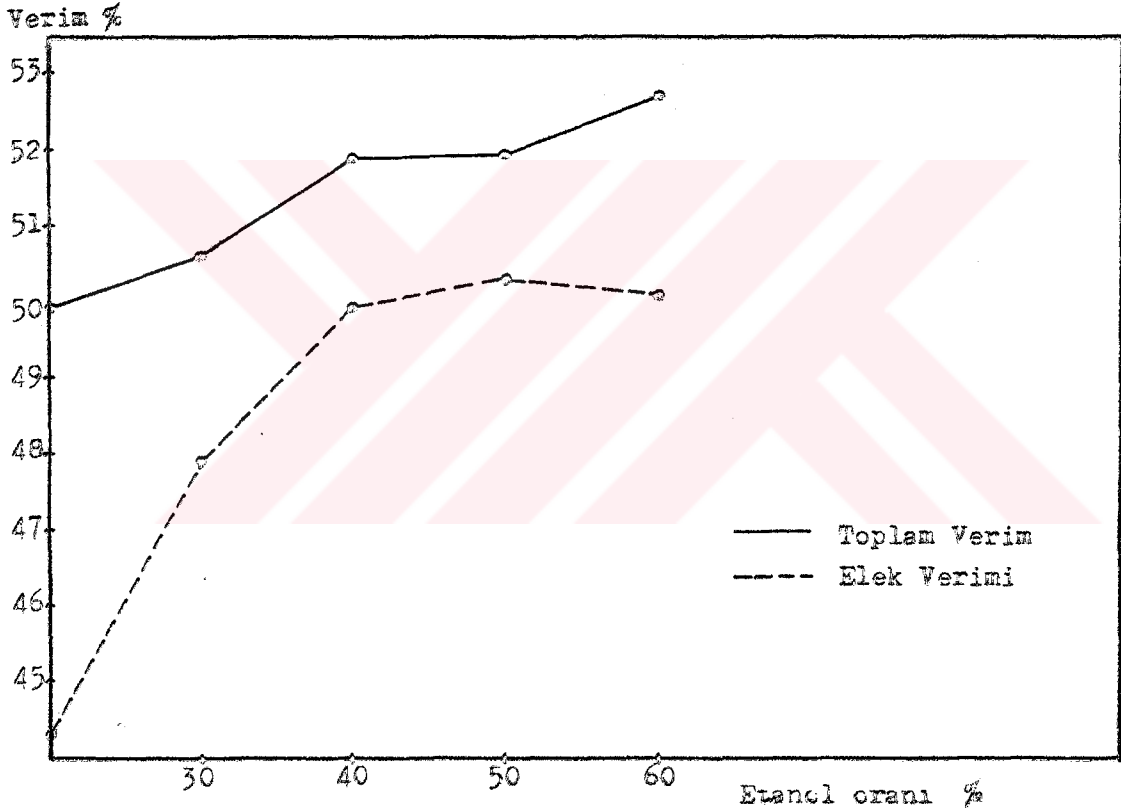
Grafik 4.2 : Pisirme süresine göre elek verimindeki değişim

Etanol Oranının Etkisi

Değiştirilen diğer pisirme koşullarına bağlı olarak etanol oranının etkisi Tablo 4.4 de gösterilmiştir. Tablo incelendiğinde, düşük sodyum sülfid oranlarında (% 15- % 20) pisirme çözeltisine etanol ilave edilmesiyle belirgin bir verim artışı görülmektedir. Nitekim % 15 sodyum sülfid kullanımıyla 120 , 150 ve 180 dakika pisirme sürelerinde etanol oranının % 30 dan % 50 ye çıkarılması durumunda sırasıyla % 2.0 , % 2.1 , % 0.7 ; % 20 sodyum sülfid oranı için ise % 1.4 , % 2.4 , % 1.9 gibi belirgin verim artışları meydana gelmektedir.

Buna karşın, % 25 sodyum sülfid kullanımı durumunda 120 ve 150 dakika pisirme süresinde etanol oranının % 30 dan % 40 a çıkarılması ile yaklaşık % 1 verim artışı sağlanmış olup, bunun dışında artan etanol oranının verimde belirgin bir artış sağlamadığı görülmüştür.

Etanol oranının verim üzerine etkisini daha iyi g r bilmek için pişirme programımıza göre ortalama kosullar olarak dikkate alabileceğimiz % 20 sodyum s lf t oranı ve 150 dakika pişirme süresinde bir etanolsüz pişirme (29 nolu pişirme), bunu takiben % 30 , % 40 , % 50 ve % 60 etanol kullanılarak (13, 14, 15 ve 28 nolu pi irmeler) 5 pişirme yapılmış olup artan etanol oranına göre toplam verim ve elek verimindeki değisim Grafik 4.3 de gösterilmiştir.



Grafik 4.3 : Artan etanol oranına göre toplam verim ve elek verimindeki deėisim

Grafik incelendiğinde artan etanol oranına paralel olarak toplam verimin arttığı, buna karşın elek veriminin % 50 etanol oranında maksimum değere eristikten sonra bu noktanın ötesinde artan etanol oranı ile d smeye ba ladığı görülmektedir.

Mc Gee ve April Sarıcam ile 175 °C sıcaklıkta saf su ve % 50 lik etanol-su karışımı kullanarak yaptığı pişirmelerde, saf suyun hemiselülozların % 16 sini ; etanol-su karışımının ise % 7 sini uzaklaştırdığını bulmuştur. Hemiselülozlar için belirlenen bu koruyucu etki, etanolün hemiselülozları oligomerik durumda stabilize etmesi ve degradasyon hızını düşürmesiyle açıklanmıştır (37). Alkali sülfite antra-kinon etanol ortamında yapılan pişirmelerde etanol oranının artışı ile toplam verimde görülen artışın benzer nedene dayandığı söylenebilir.

Tablo 4.4 deki elek artığı miktarının etanol oranına göre değişimi incelendiğinde özellikle % 15 ve % 20 sodyum sülfite oranında etanol miktarının % 30 dan % 50 ye çıkarılması durumunda elek artığı miktarı % 1 in üzerinde azalma göstermektedir. Bu bulgu verimdeki artışın nedenini açıklamak yanında etanolün delignifikasyon üzerinde etkili olduğuna da kanıtlamaktadır. Nitekim bu konu üzerinde çalışan birçok araştırmacı % 50 oranına kadar etanol ilavesinin delignifikasyonu olumlu yönde etkilediği üzerinde fikir birliği icindedir (33), (34), (38), (39).

Yukarıda yapılan değerlendirmeler sonucunda verim açısından optimum etanol oranının % 50 olarak seçilmesi uygun bulunmuştur.

4.2.1.2. Pişirme Kosullarının Kappa Numarası Üzerine Etkisi

Delignifikasyon özellikleri açısından en uygun pişirme koşullarını belirlemek için pişirme degiskenlerinden sodyum sülfite oranı % 15 , % 20 , % 25 ; pişirme süresi 120 , 150 , 180 dakika ve etanol oranı % 30 , % 40 , % 50 şeklinde degistirilerek gerçekleştirilen 27 adet pişirmeye ait hamurların kappa numaraları Tablo 4.5 de verilmistir.

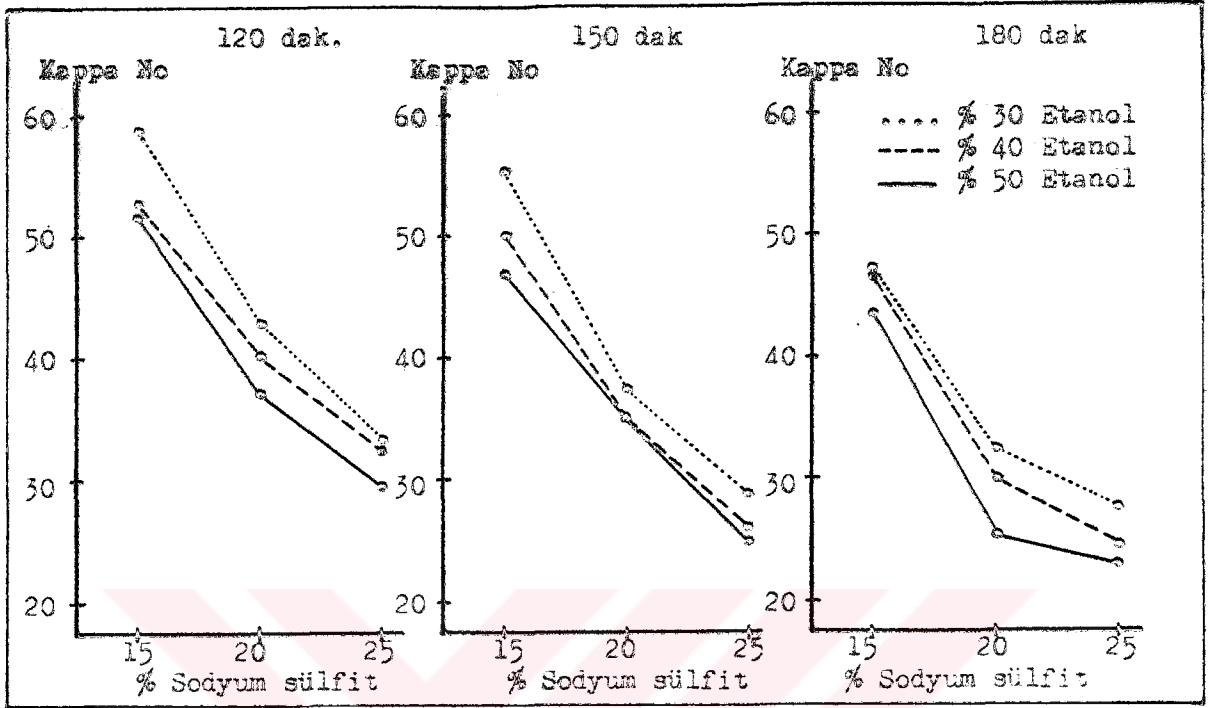
Tablo 4.5 : ASAE yönteminde değiştirilen pisirme koşullarının hamurun kappa numarası üzerine etkisi

Na ₂ SO ₃ oranı (%)	Pisirme süresi (dakika)	Cözelti Hacmine Oranla Etanol		
		% 30	% 40	% 50
15	120	58.9	52.9	52.2
	150	55.4	50.1	47.0
	180	47.3	46.8	43.7
20	120	42.9	40.3	37.2
	150	37.4	35.3	35.0
	180	32.4	29.9	25.4
25	120	33.4	32.5	29.5
	150	28.9	26.2	25.0
	180	27.7	24.7	23.1

Sodyum Sülfite Oranının Etkisi

Tablo 4.5 incelendiğinde görüleceği gibi sabit pisirme süresi ve etanol oranında artan sodyum sülfitle kappa numarası belirgin şekilde düşüş göstermektedir. Nitekim % 30 etanol oranı ve 120 dakika pisirme süresinde sodyum sülfite oranının % 15 den % 20 ve % 25 e çıkarılmasıyla kappa numarasında bir diğere göre sırasıyla 16.0 , 9.5 ; % 40 etanol oranında 12.6 , 7.7 ; % 50 etanol oranında ise 15.0 , 7.7 birimlik bir düşüş görülürken, 150 dakika pisirme süresinde % 30 etanol oranı için 18.0 , 8.8 ; % 40 etanol oranı için 14.8 , 9.1 ; % 50 etanol oranı için 12.0 , 10.0 birim ; 180 dakika pisirme süresinde ise % 30 etanol oranı için 14.9 , 4.7 ; % 40 etanol oranı için 16.9 , 5.2 ; % 50 etanol oranı için 18.3 , 2.3 birimlik düşüşler gözle carpmaktadır.

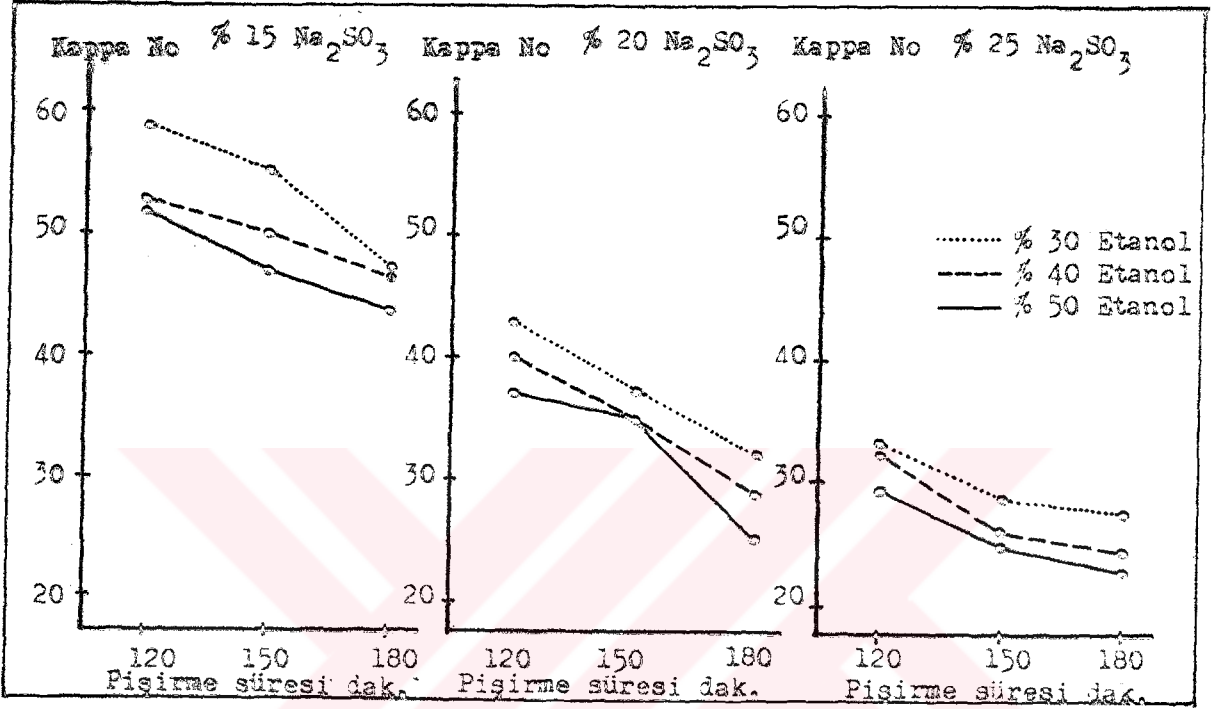
Grafik 4.4 den de görüleceği gibi sodyum sülfitin % 15 den % 20 ya çıkarılması ile kappa numarasında görülen düşüş % 20 den % 25 e çıkarılmasına göre daha fazla olmakla birlikte, kappa numarası en düşük değere % 25 sodyum sülfite kullanılması durumunda ulaşmaktadır.



Grafik 4.4:Sodyum sülfid oranı ile kappa numarasının değisimi

Pisirme Süresinin Etkisi

Pisirme süresinin kappa numarası üzerine etkisi sodyum sülfidin etkisine benzemektedir. Ancak Grafik 4.5 den görülecegi gibi pisirme süresi uzadıkca kappa numarasında görülen düşüş daha ılımlıdır. Nitekim % 15 sodyum sülfid oranında değisik etanol oranları için pisirme süresinin 120 dakikadan 150 ve 180 dakikaya çıkarılması ile kappa numarasında 2.8 - 6.1 birim ; % 20 sodyum sülfid oranında 2.7 - 5.5 birim ; % 25 sodyum sülfid oranında ise 1.2 - 6.6 birim arasında değisen düşüşler belirlenmiştir. Görüldüğü gibi uzatılan pisirme süresine paralel olarak kappa numarası da değismekte, diger değiskenlerle birlikte incelendiğinde en düşük kappa numarasına daima en uzun pisirme süresi olan 180 dakika sonunda ulaşilmektedir. Bu sonuçlara göre, düşük kappa numaralı hamurlar elde etmek istendiğinde pisirme süresini uzatmak gerektiği ortaya çıkmaktadır.

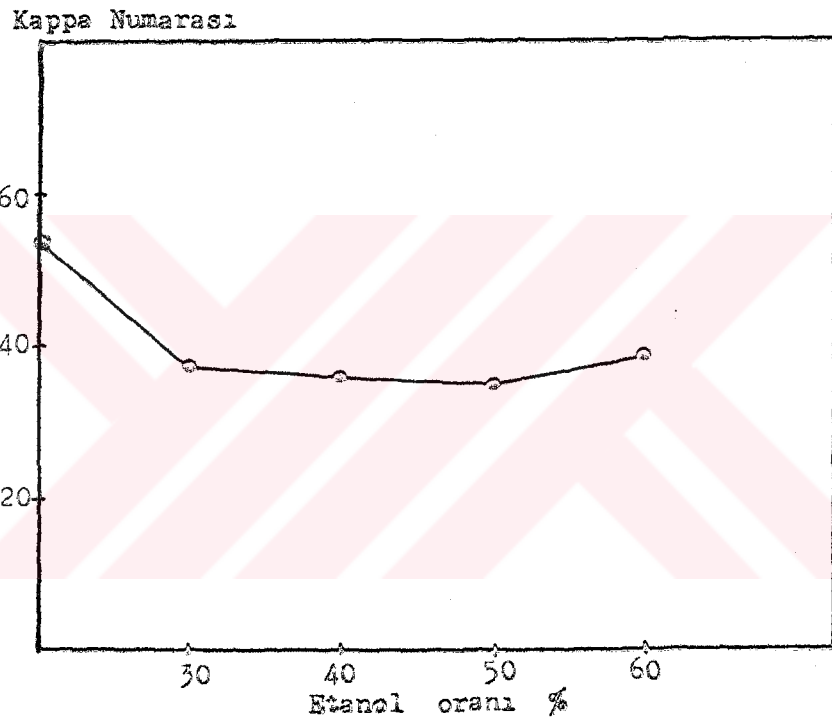


Grafik 4.5: Pisirme süresi ile kappa numarasının değişimi

Etanol Oranının Etkisi

Tablo 4.3 incelendiğinde sabit sodyum sülfite oranı ve pişirme süresinde % 50'ye kadar artırılan etanol oranının delignifikasyonu olumlu yönde etkilediği görülmektedir. Diğer yandan % 15 ve % 20 sodyum sülfite oranında değişik pişirme süreleri için % 30'dan % 50'ye kadar artan etanol ile kappa numarasında 3.6 - 8.4 birim arasında değişen düşüşler gözlenirken ; % 25 sodyum sülfite oranında maksimum düşüş 5.6 birim olarak belirlenmiştir. Bu sonuç yüksek sodyum sülfite (% 25) oranlarında etanolün delignifikasyon üzerine etkisinin düşük sodyum sülfite oranına (% 15 - % 20) göre daha az olduğunu göstermektedir.

Etanolün kappa numarasına etkisini daha iyi ortaya koyabilmek için, ortalama koşullar olarak kabul edilen % 20 sodyum sülfid oranı ve 150 dakika pişirme süresinde bir etanolsüz pişirme, bunu takiben % 30 , % 40 , % 50 ve % 60 etanol kullanılarak 5 pişirme yapılmış olup, artan etanol oranına göre kappa numarasındaki değişim Grafik 4.6 da gösterilmiştir.



Grafik 4.6 : Etanol oranının kappa numarası üzerine etkisi

Grafikten görüleceği gibi kappa numarası etanol oranının artmasına bağlı olarak düşmekte olup % 50 etanol oranında minimuma indikten sonra, bu noktayı ötesinde artan etanol oranıyla tekrar yükselmeye başlamaktadır.

Alkol kullanılarak gerçekleştirilen asidik ve alkali organosolvi pişirmelerde, çözeltiye ilave edilen alkolün gösterdiği benzer etki birçok araştırmacı tarafından da ortaya çıkarılmıştır (33), (34), (56), (59). Delignifikasyon oranı üzerinde gözlenen olumlu etkinin nedeni, etanolün pişirme

cözeltisinin yüzey gerilimini düşürmesi sonucu pişirme cö-zeltisindeki reaktif grupların yongaya daha cabuk penetre olmasına ve lignin bozunma ürünlerinin yongadan pişirme cö-zeltisine geçisini hızlandırmasına bağlanmaktadır (58). Ancak alkollerin yalnız başına ligninin monomerler arası bağlarını koparabilme kabiliyeti dikkate alındığında, pişirme sırasında gerçekleşen reaksiyon mekanizmasının daha karmaşık olduğu belirtilmektedir (57).

Alkalen ortamda yapılan organosolv pişirmelerde, cözelti hacmine oranla % 50 nin üzerinde katılan etanolün delignifi-kasyonu yavaşlatması konusunda iki ayrı görüş bulunmaktadır. Birinci görüş, maksimum delignifikasyon sınırının üzerinde ilave edilen etanolün pişirme cözeltisinin konsantrasyonunu düşürerek delignifikasyonu azalttığı yönündedir (58). Diğer görüş ise belli bir sınırın ötesinde ilave edilen alkolün pişirme cözeltisi ve lif yüzeyi arasındaki elektrolitik den-geyi bozup potansiyel zetayı düşürmesi sonucu, cözeltiye gecen ligninin lifler üzerine tekrar cökmesi ile cözelti-deki lignin miktarının azalması ve buna bağlı olarak kappa numarasının yükseleceği şeklindedir (34).

Sonuc olarak, değiştirilen diğer pişirme koşulları da dikkate alındığında % 50 etanol oranında hamurun kappa numarasının en düşük düzeyde olduğu saptanmıştır.

4.2.1.3. Pişirme Koşullarının Hamur Viskozitesine Etkisi

Hamur viskozitesi için en iyi pişirme koşulunu tesbit etmek amacıyla sodyum sülfite oranı % 15, % 20, % 25 ; pişirme süresi 120 , 150 , 180 dakika ; cözelti hacmine göre ilave edilen etanol oranı % 30, % 40 ve % 50 alınarak yapılan 27 adet pişirmede bu değişkenlerin viskozite üzerine gösterdiği etki Tablo 4.6 da verilmiştir.

Tablo 4.6 : ASAE yönteminde degistirilen pisirme kosul-
larının hamurun viskozitesi üzerine etkisi

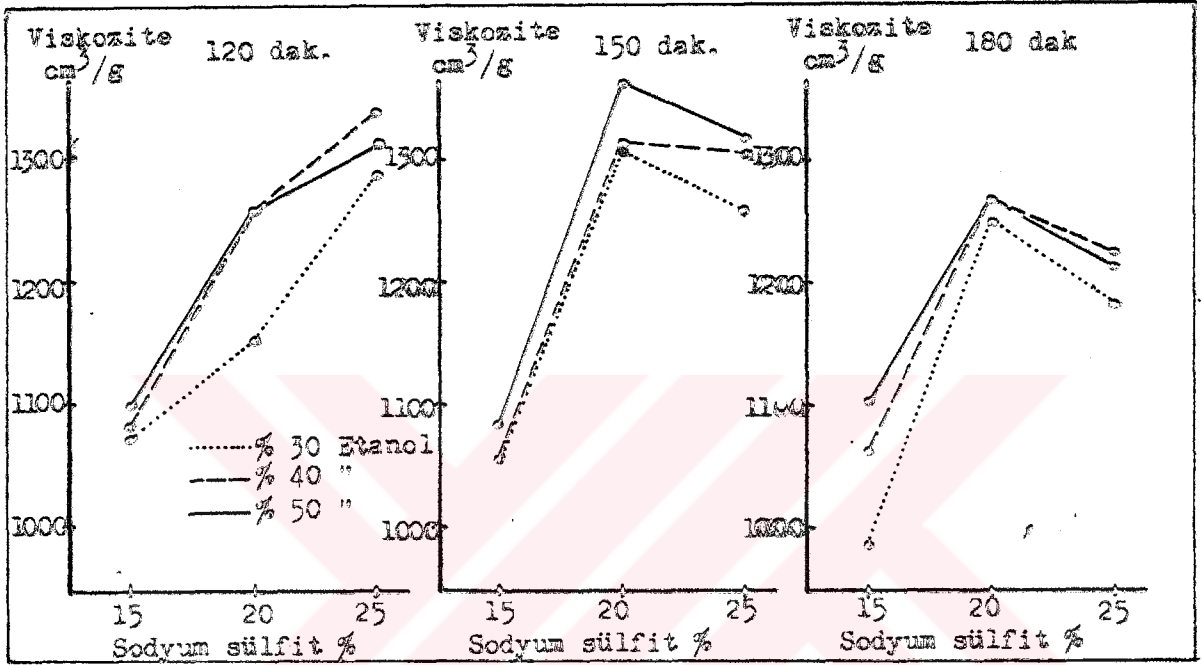
Na ₂ SO ₃ oranı (%)	Pisirme suresi (dakika)	Cözelti Hacmine Oranla Etanol		
		% 30	% 40	% 50
15	120	1076 cm ³ /g	1085 cm ³ /g	1102 cm ³ /g
	150	1055	1060	1086
	180	987	1065	1106
20	120	1155	1263	1260
	150	1308	1316	1364
	180	1252	1270	1270
25	120	1289	1340	1318
	150	1261	1312	1320
	180	1183	1226	1215

Sodyum Sülfid Oranının Etkisi

Tablo 4.6 dan görüldüğü gibi 120 dakikalık pisirme sü-
resinde sabit etanol oranı için artan sodyum sülfid oranı
genel olarak hamurun viskozitesini yükseltmektedir. Nitekim,
% 30 etanol oranında sodyum sülfid oranının % 15 den % 20 ye
cıkartılması ile viskozite 79 cm³/g ; % 20 den % 25 e
cıkartılması halinde ise 134 cm³/g artis gösterirken, % 40
etanol kullanıldığında bu artis % 15 den % 20 ye cıkan sod-
yum sülfid oranı ile 178 cm³/g ; % 20 den % 25 e cıkartılan
sodyum sülfid oranı ile 77 cm³/g olarak tesbit edilmistir.
% 50 etanol kullanımı halinde ise sodyum sülfid oranı % 15
den % 20 ye cıkartıldığında 158 cm³/g ; % 20 den % 25 e cıka-
rıldığında ise 58 cm³/g viskozite artısları belirlenmistir.

Diger yandan Grafik 4.7 den de görülecegi gibi 150 ve
180 dakika pisirme sürelerinde etanol oranı sabit tutulup
sodyum sülfid oranı degistirilerek yapılan pisirmelerde en
yüksek hamur viskozitesi % 20 sodyum sülfid oranında belir-
lenmistir. Sodyum sülfid oranının % 15 den % 20 ye cıkartıl-
ması degisik etanol oranları için yaklasık 230 cm³/g
viskozite artısına neden olurken ; sodyum sülfid oranının
% 20 den % 25 e cıkartılması ile viskozitede görülen düşüs

degisik etanol oranlarına baglı olarak 150 dakika pişirme süresinde $4 - 47 \text{ cm}^3/\text{g}$; 180 dakika pişirme süresinde ise $44 - 69 \text{ cm}^3/\text{g}$ arasında degismektedir.



Grafik 4.7 : Sodyum sülfidit oranına baglı olarak viskozitenin degisimi

Hamurun fiziksel direnci ile yakından ilgili olan viskozite degerinin kısa süreli pişirmelerde artan sodyum sülfidit oranı ile yükselmesi, sodyum sülfiditin polimerizasyon derecesi düşük olan hemiselüloz fraksiyonlarını artan dercede hamurdan uzaklastırması sonucu hamurun ortalama polimerizasyon derecesinin (DP) yükselmesiyle açıklanabilir. % 20 ve daha yüksek oranlarda sodyum sülfidit kullanıldığında hamur viskozitesinde görülen düşüşün nedeni ise siddetli ve uzun reaksiyon süresinde hemiselülozlardan sonra selülozun da degrade olmasına bağlanabilir. Ancak pişirme süresine baglı olan bu viskozite düşüşü, literatürde sülfat ve sülfidit

yöntemleri için pisirmenin sonlarına doğru belirlenen ani düşüslere (50) göre oldukça azdır.

Yukarıda yapılan değerlendirmeler sonucunda iyi piserilmiş ve maksimum viskozite değerine sahip ASAE hamurlarının elde edilmesi için % 20 sodyum sülfid oranının seçilmesinin daha uygun olacağı anlaşılmıştır.

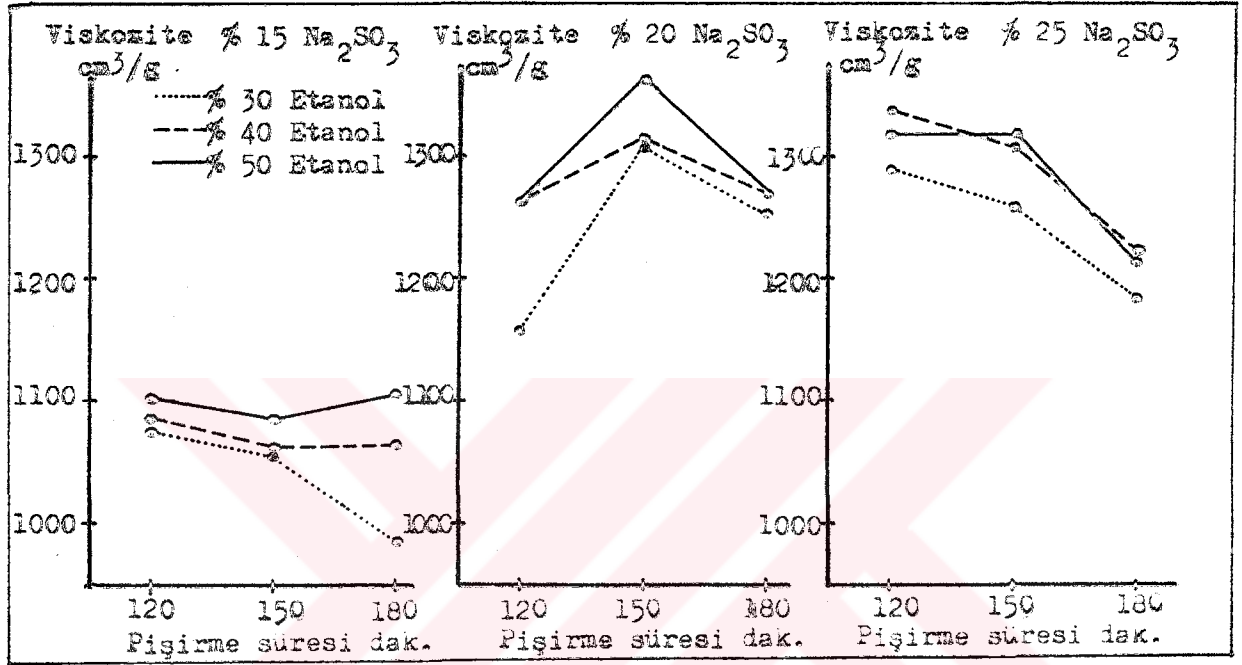
Pisirme Süresinin Etkisi

Tablo 4.6 da belirtildiği gibi % 15 sodyum sülfid kullanıldığında artan pisirme süresine göre % 30 etanol oranında viskozitede düşme görülmesine karşın, % 40 ve %50 etanol oranında değişen pisirme süresi ile viskozitede önemli bir düşüş saptanmamıştır. Görüldüğü üzere düşük sodyum sülfid oranı kullanılarak pisirme süresinin artırılması ile viskozitede görülecek düşüş, yüksek etanol miktarının kullanımıyla engellenmektedir.

% 20 sodyum sülfid oranında her bir etanol oranı kademesinde viskozitenin pisirme süresine göre değişimi incelendiğinde, Grafik 4.8 den de görüldüğü gibi sürenin 120 dakikadan 150 dakikaya çıkarılması halinde farklı etanol oranları için $53 - 150 \text{ cm}^3/\text{g}$ arasında viskozite artışı görülmürken, pisirme süresinin 150 dakikadan 180 dakikaya çıkarılması ile viskozitede farklı etanol oranları için $28 - 94 \text{ cm}^3/\text{g}$ düşme belirlenmiştir. Görüldüğü gibi % 20 sodyum sülfid oranı kullanıldığında, viskozite değeri değişik etanol oranları için 150 dakikada en yüksek değerini göstermektedir.

Sodyum sülfid oranı % 25 e çıkarıldığında her bir etanol oranı kademesinde pisirme süresine bağlı viskozite değişiminin 150 dakikaya kadar çok az olduğu; 180 dakikaya çıkıldığında ise 150 dakikaya göre, değişen etanol oranı ile $46-105 \text{ cm}^3/\text{g}$ düstüğü belirlenmiştir. Böylece, daha şiddetli

reaksiyon koşulunda pişirme süresinin artırılmasının hamur viskozitesini düşürdüğü anlaşılmıştır.



Grafik 4.8 : Pişirme süresi ile viskozitenin değişimi

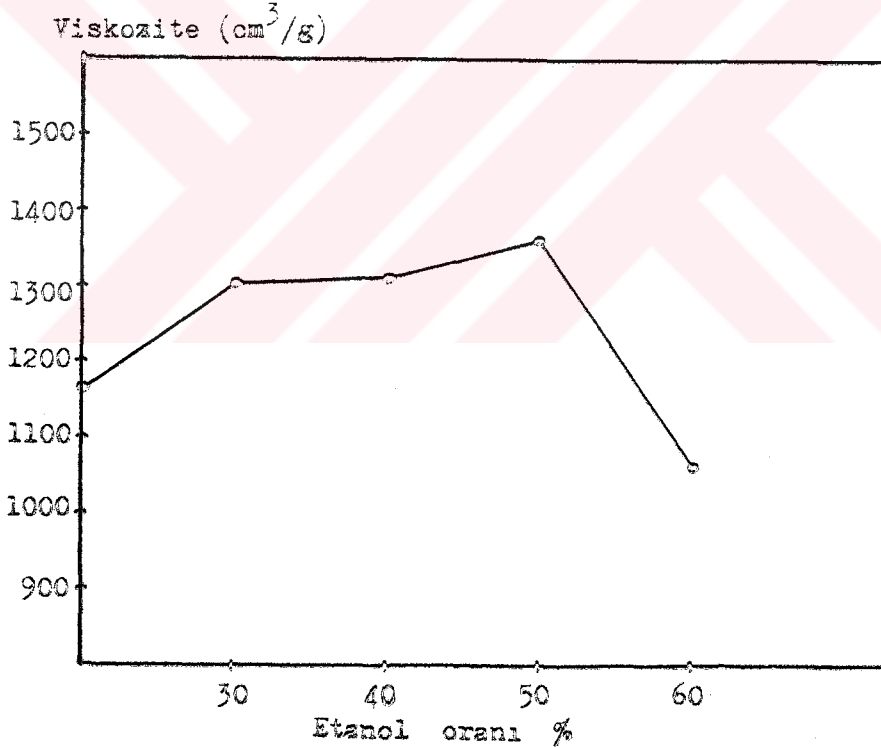
Sonuc olarak, elek veriminin maksimum bulunduğu % 20 sodyum sülfid oranının kullanılması durumunda pişirme süresinin 150 dakika olarak seçilmesi uygun olacaktır. Diğer taraftan % 25 sodyum sülfid oranında kısa süreli (120 dakika) pişirmeler ile yüksek viskoziteye erişilecek bir şekilde hamur verimindeki % 3.0 - 3.5 düşmeye karşın kappa numarasında ancak 3 - 5 birim azalma dikkate alındığında bunun çekici olmadığı sonucuna varılmıştır.

Etanol Oranının Etkisi

Sodyum sülfid oranı ve pişirme süresine göre etanol oranı viskoziteyi daha az etkilemektedir. Sodyum sülfid oranı ve pişirme süresi sabit tutulduğunda artan etanol oranı ile viskozite de artmaktadır. % 15 sodyum sülfid oranı

icin etanol oranının % 30 dan % 50 ye çıkarılması ile 120 , 150 ve 180 dakika pişirme sürelerinde sırasıyla 26 , 31 , 119 cm^3/g ; % 20 sodyum sülfid oranında 105 , 56 , 18 cm^3/g ; % 25 sodyum sülfid oranında ise 29 , 39 , 32 cm^3/g viskozite artışları görülmüştür.

Etanol oranının viskozite üzerine etkisini daha iyi görebilmek için ortalama koşullar olarak kabul edilen % 20 sodyum sülfid oranı ve 150 dakika pişirme süresinde bir etanolsüz, ardından % 30 , % 40 , % 50 ve % 60 etanol kullanılarak gerçekleştirilen 5 pişirmede artan etanol oranına göre viskozitenin değişimi Grafik 4.9 da gösterilmiştir.



Grafik 4.9 : Etanol oranının hamur viskozitesine etkisi

Grafikten görüleceği gibi viskozite değeri etanol oranının % 50 ye kadar artması ile yükselmekte, bu sınırın ötesinde ise düşmeye başlamaktadır. % 50 etanol oranının üstünde görülen viskozite düşüşüne hangi faktörlerin etki

ettiği literatürde belirtilmemiştir. Ancak Tablo 4.3 incelendiğinde etanol oranının % 40 alındığı 28 nolu pisirmelerde siyah çözeltinin pH derecesinde bir düşüşün olduğu dikkati çekmektedir. pH derecesinin özellikle 10 un altına inmesi durumunda viskozitenin de düştüğü görülmektedir. Benzeri durum tamponlayıcı olarak sodyum karbonat (Na_2CO_3) ve sodyum bikarbonatın (NaHCO_3) kullanıldığı pisirmelerde (32 ve 33 nolu pisirmeler) de acıkça belirgindir. Tamponlayıcı olarak NaOH ve Na_2CO_3 kullanılarak elde edilen Kayın ASAM hamurlarında da aynı etkinin varlığı tesbit edilmiştir (12).

Yüksek etanol oranında siyah çözeltinin pH derecesinin için düştüğü kesin olarak bilinmemekle birlikte, fazla etanol ilavesinin piirme çözeltisinin konsantrasyonunu düşürdüğünü söylemek mümkündür (38). Bu görüş % 50 etanol oranının üzerinde elek veriminin azalması, elek artığı ve kappa numarası artışının nedenini de açıklamaktadır.

4.2.2. ASAE Pisirmelerinde Hamurun Verim ve Bazı Kimyasal Özellikleri Yönünden En Uygun Kosulların Belirlenmesi

ASAE hamurları için elenmiş verim, kappa numarası ve viskozite değerleri yönünden en olumlu sonuçları veren piirme koşullarını acıkça görebilmek amacıyla yapılan önceki değerlendirmeler Tablo 4.7 de özetlenmiştir. Tabloda söz

Tablo 4.7 : ASAE pisirmelerinde verim kappa numarası ve viskozite değerleri açısından en uygun piirme koşulları

Hamur özellikleri	Piirme Değişkenlerine Göre Uygun Kosullar		
	Na_2SO_3 oranı	Piirme süresi	Etanol oranı
Elek verimi	% 20 (% 15)	150 dakika	% 50
Kappa numarası	% 25	180 dakika	% 50
Viskozite	% 20	150 dakika	% 50 (% 40)

konusu hamur özelliklerinin karşısında verilen değerler, bu konuda önceki değerlendirmeler sonucunda belirlenen en uygun koşulu göstermekte olup, bazı durumlarda ikinci derecede uygun görülen koşu parantez içinde verilmiştir.

Tablo incelendiğinde görüleceği üzere her üç özellik için de en uygun etanol oranı % 50'dir. Ancak elek verimi ve kappa numarası için belirlenen uygun koşullar farklılık göstermektedir. En yüksek elek verimi % 20 ve % 13 sodyum sülfid kullanımında tesbit edilirken, maksimum delignifikasyon % 25 sodyum sülfid oranında ve 180 dakikalık pişirme süresinde belirlenmiştir. Amaç yüksek verim ile birlikte üstün direnc niteliklerine sahip kağıtlar elde etmek olduğundan en uygun viskozite değerinin belirlendiği % 20 sodyum sülfid oranı ve 150 dakika pişirme süresinin seçilmesi mantıklı bir yaklaşım olabilir. Ancak bu konuda daha iyi karar verebilmek için ASAE hamurlarından yapılacak kağıtların fiziksel dirençleri incelenerek elde edilen verilerin bu sonuçlarla birlikte değerlendirilmesi gerekmektedir.

4.2.3. ASAE Hamurlarından Yapılan Test Kağıtlarının Fiziksel Özellikleri

ASAE hamurlarının değişik pişirme koşullarındaki fiziksel direnc niteliklerini belirlemek için, tam kuru oduna oranla kullanılan sodyum sülfid, pişirme süresi, çözelti hacmine oranla etanol miktarı ve tamponlayıcı madde cinsi değiştirilerek 33 adet pişirme yapılmış, elde edilen hamurların farklı dövme kademelerinde kazandıkları serbestlik derecelerine bağlı olarak test kağıtlarının parlaklığı, kopma uzunluğu, patlama indisi, yırtılma indisi, gramaj, kalınlık, rutubet, hava geçirgenliği (Burley), baskı opaklığı, yoğunluk ve hacimlilik değerleri standartlara uygun şekilde yapılmış ve elde edilen değerler Tablo a-1, a-2, ... a-9 da ayrı ayrı gösterilmiştir.

Değiştirilen pişirme koşullarının hamurun fiziksel nitelikleri üzerinde gösterdiği farklılıkları karşılaştırmak için, literatürde standart bir değer olarak kabul edilen 50 SR° si esas alınmış ve bu Schopper derecesindeki önemli fiziksel nitelikler enterpolasyon yolu ile hesaplanarak Tablo 4.8 de verilmiştir. Ayrıca karşılaştırma yapmak amacıyla SEKA Akdeniz kâğıt fabrikası üretim koşullarına göre elde edilen sülfat kontrol hamurlarına ait değerler de tabloda gösterilmiştir.

Tablo 4.8 :Değişik pişirme koşullarında elde edilen ASAE hamurlarından yapılan test kâğıtlarının 50 SR°'indeki bazı fiziksel özellikleri

Pişirme no	Parlaklık (% MgO)	Kopma uzunluğu (km)	Patlama indisi (kPam ² /g)	Yırtılma indisi (mNm ² /g)
1	44.6	8.9	6.2	8.1
2	45.6	8.9	6.7	8.2
3	46.8	9.1	7.8	8.2
4	47.2	9.1	6.8	8.8
5	47.2	8.9	6.1	8.1
6	45.7	9.1	6.4	8.4
7	42.6	8.7	6.3	8.8
8	45.4	8.5	6.4	7.7
9	45.8	8.6	6.6	8.2
10	45.5	9.8	6.7	8.9
11	44.4	9.8	6.4	8.6
12	46.2	9.8	6.4	8.6
13	45.7	9.1	6.4	9.2
14	43.7	9.1	6.6	9.1
15	45.9	8.9	6.6	9.5
16	45.5	9.1	6.6	8.6
17	42.9	9.2	6.6	8.4
18	45.5	9.2	6.9	8.4
19	45.2	9.8	6.8	8.4
20	44.6	8.9	6.8	8.8
21	45.5	8.4	6.7	8.4
22	44.5	8.2	6.4	8.2
23	44.8	8.7	6.8	8.9
24	46.2	8.6	6.7	8.7
25	44.5	8.4	6.5	8.2
26	45.9	8.8	6.6	8.6
27	45.5	8.2	6.4	8.6
28	41.8	8.9	6.5	8.2
29	42.5	8.9	6.8	8.5
30 *	44.1	8.5	6.6	8.9
31 *	48.9	8.4	4.9	7.6
32	47.4	8.7	6.6	8.2
33	48.2	8.8	6.5	8.2
sülfat **				
kontrol	27.3	8.9	5.4	8.6

* Yongalar iyi pişmediği için 0.05 mm disk açıklığında Sprout-Waldron tipi defibratörde liflendirilmiştir.

** Fabrika koşulları (Yalınkılıç, 1998'den alınmıştır.)

4.2.3.1. Pisirme Kosullarının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi

ASAE yönteminde sodyum sülfid oranı, pisirme süresi ve etanol oranı değiştirilerek yapılan 27 adet pismirmeden elde edilen hamurlardan yapılan test kâğıtlarının standart bir değer olarak kabul edilen 50 SR° sindeki kopma uzunlukları ortalamaları Tablo 4.9 da verilmistir.

Tablo 4.9:Değiştirilen pisirme kosullarında elde edilen ASAE hamurlarının 50 SR° sindeki kopma uzunlukları

Na ₂ SO ₃ oranı (%)	Pisirme süresi (dakika)	Cözelti Hacmine Oranlı Etanol		
		% 30	% 40	% 50
15	120	8.9 km	8.8 km	9.1 km
	150	9.0	8.9	9.1
	180	8.7	8.3	8.6
20	120	9.0	9.0	9.0
	150	9.1	9.0	8.9
	180	9.1	9.2	9.2
25	120	9.3	8.9	8.4
	150	8.2	8.7	8.6
	180	8.3	8.5	8.2

Sodyum sülfid oranı, pisirme süresi ve etanol oranının bireysel ve birlikte etkileri sonucu kopma uzunluğunda görülen değişimin istatistiksel olarak belirgin olup olmadığını saptamak için yapılan cogul varyans analizi sonuçları Tablo 4.10 da gösterilmistir.

Tablo 4.10 incelendiğinde, kopma uzunluğu üzerine sodyum sülfid oranı ve pisirme süresinin % 1 yanlışla olasılığı sınırında belirgin bir etki göstermesine karşın etanol oranındaki değişimle kopma uzunluğunda görülen farklılık önemsiz bulunmuştur. Aynı şekilde sodyum sülfid oranı ile süre; sodyum sülfid ile etanol oranı ve her üç değişkenin birden kopma uzunluğu üzerine etkisi belirgin bulunurken pisirme süresi ve etanol oranının birlikte etkisinin önemli bir

değişim göstermediği saptanmıştır.

Tablo 4.10: Sodyum sülfid oranı, pişirme süresi ve etanol oranı değişkenlerinin kopma uzunluğu üzerine etkisine ilişkin çoğul varyans analizi sonuçları

Varyans kaynağı	Kareler toplamı	S.D.	Kareler ortal.	F hesap	F tablo $\alpha = \% 1$
Na ₂ SO ₃ kad. arası	15.34	2	7.67	49.70	4.69
Süreler arası	3.35	2	1.68	10.50	
Etanol kad. arası	0.28	2	0.14	0.88	
İTERAKSİYONLAR					
1-Na ₂ SO ₃ x süre	6.47	4	1.62	10.13	3.39
2-Na ₂ SO ₃ x etanol	2.83	4	0.71	4.43	
3-Süre x etanol	0.35	4	0.08	0.50	
4-Na ₂ SO ₃ x süre x etanol	19.28	8	2.41	15.06	2.58
HATA	46.68	297	0.16	-	-
GENEL	94.58	323	-	-	-

Elde edilen bu verilere göre pişirme değişkenlerinin kopma uzunluğu üzerine etkisi aşağıda ayrı ayrı incelenmiştir.

Sodyum Sülfid Oranının Etkisi

Aynı pişirme süresi ve etanol oranı kademelerinde sodyum sülfid oranının kopma uzunluğu üzerine etkisinin belirgin olup olmadığının tesbit etmek için yapılan varyans analizi, fark belirgin bulunduğu uygulanan Duncan-testi sonuçları Tablo 4.11 de gösterilmiştir.

Tablodan görüldüğü gibi 120 dakikalık pişirme süresinde etanol oranı % 30 ve % 40 ; 150 dakikalık pişirme süresinde ise etanol oranı % 40 alındığında % 15 , % 20 ve % 25 olarak değiştirilen sodyum sülfid oranının kopma uzunluğu üzerine belirgin bir farklılık göstermediği, buna karşılık diğer kombinasyonlarda değişen sodyum sülfid oranının kopma uzunluğu üzerindeki etkisinin belirgin olduğu anlaşılmıştır.

Tablo 4.11: Aynı pişirme süresi ve etanol oranlarında değişen sodyum sülfid oranının kopma uzunluğu üzerindeki etkisini gösteren varyans analizi ve Duncan testi sonuçları

		Varyans kaynağı	Kareler toplamı	Ser. der.	Kareler ort.	F _{tab} α=1%	F _{hes}	DUNCAN TESTİ SONUÇLARI			
120 dakika	% 30	G. arası	0.13	2	0.06	5.31	0.32		% 20	% 25	% 15
		G. içi	0.32	33	0.23				9.0	9.0	8.9
		Genel	0.47	35	-			% 20 9.0 % 25 9.0 % 15 8.9	0	0	
	% 40	G. arası	0.22	2	0.11	5.31	0.44		% 20	% 25	% 15
		G. içi	0.36	33	0.23				9.0	8.9	8.8
		Genel	0.58	35	-			% 20 9.0 % 25 8.9 % 15 8.8	0	0	
	% 50	G. arası	2.91	2	1.46	5.31	6.08		% 15	% 20	% 25
		G. içi	7.91	33	0.24				9.1	9.0	8.4
		Genel	10.82	35	-			% 15 9.1 % 20 9.0 % 25 8.4	0	0	
150 dakika	% 30	G. arası	5.67	2	2.84	5.31	9.79		% 20	% 15	% 25
		G. içi	9.66	33	0.29				9.1	9.0	8.2
		Genel	15.34	35	-			% 20 9.1 % 15 9.0 % 25 8.2	0	1	
	% 40	G. arası	0.72	2	0.36	5.31	1.20		% 20	% 15	% 25
		G. içi	6.92	33	0.30				9.0	8.9	8.7
		Genel	7.64	35	-			% 20 9.0 % 15 8.9 % 25 8.7	0	0	
	% 50	G. arası	2.13	2	1.07	5.31	5.94		% 15	% 20	% 25
		G. içi	6.04	33	0.18				9.1	8.9	8.6
		Genel	8.18	35	-			% 15 9.1 % 20 8.9 % 25 8.6	0	0	
180 dakika	% 30	G. arası	3.16	2	1.58	5.31	12.2		% 20	% 15	% 25
		G. içi	4.18	33	0.13				9.1	8.7	8.3
		Genel	7.34	35	-			% 20 9.1 % 15 8.7 % 25 8.3	0	0	
	% 40	G. arası	5.89	2	2.95	5.31	14.8		% 20	% 25	% 15
		G. içi	6.48	33	0.20				9.2	8.5	8.3
		Genel	12.37	35	-			% 20 9.2 % 25 8.5 % 15 8.3	1	0	
	% 50	G. arası	6.63	2	3.32	5.31	19.3		% 20	% 15	% 25
		G. içi	5.46	33	0.17				9.2	8.6	8.2
		Genel	12.09	35	-			% 20 9.2 % 15 8.6 % 25 8.2	1	0	

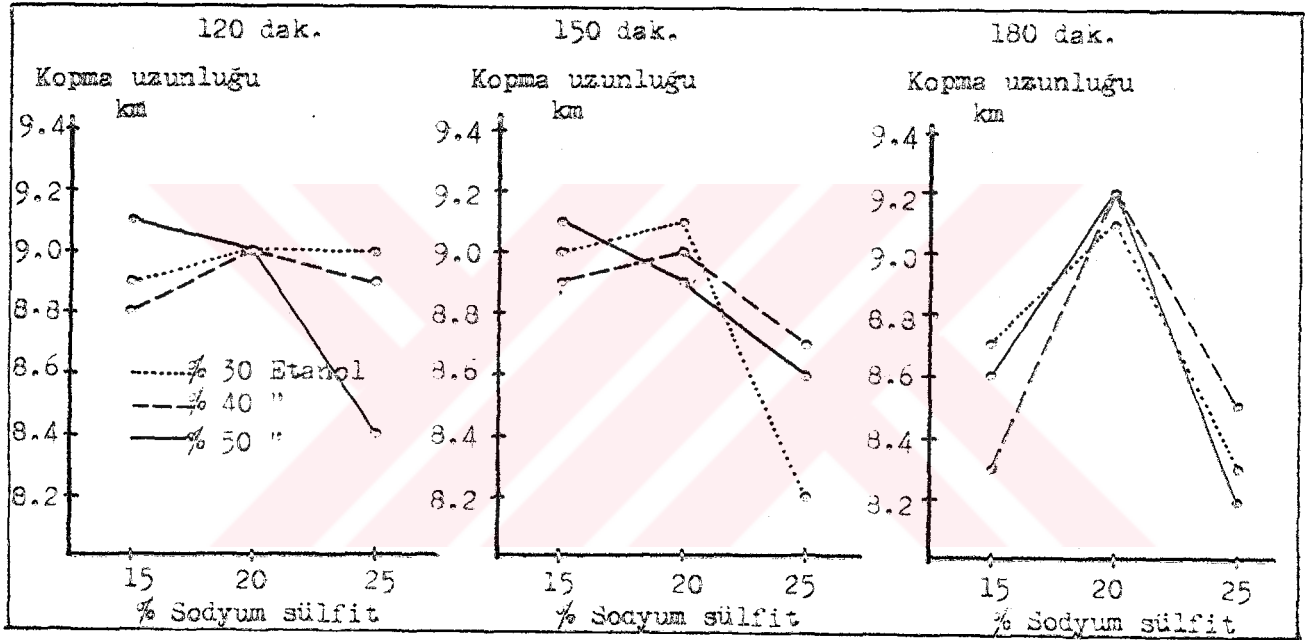
Gruplar arasında belirgin farklılığın bulunduğu durumlarda uygulanan Duncan testi sonuçlarına göre, 120 dakikalık sabit pişirme süresinde % 50 etanol kullanımı ile kopma uzunlukları açısından gruplar arasında görülen farklılığın % 15 - % 25 sodyum sülfid oranları arasında belirgin olduğu, birbirine yakın olan % 15 - % 20 ve % 20 - % 25 sodyum sülfid oranları arasında ise belirgin olmadığı bulunmuştur.

150 dakika sabit pişirme süresinde % 50 etanol kullanımı halinde % 15 - % 25 ve % 20 - % 25 sodyum sülfid oranları arasındaki kopma uzunluğu farkının belirgin % 15 - % 20 sodyum sülfid oranları arasında ise belirgin olmadığı saptanmıştır. % 50 etanol kullanıldığında ise % 15 - % 25 sodyum sülfid oranları arasında kopma uzunluğu açısından belirgin farklılık gözlenirken gerek % 15 - % 20 gerekse % 20 - % 25 sodyum sülfid oranları arasındaki kopma uzunluğu farkı belirgin bulunmamıştır.

180 dakikalık pişirmelerde % 50 etanol kullanılması durumunda kopma uzunluğu için varyans analizi ile gruplar arasında belirlenen farklılığın % 20 - % 25 sodyum sülfid oranları arasında belirgin olduğu, % 15 - % 20 ve % 15 - % 25 sodyum sülfid oranları arasında belirgin olmadığı saptanmıştır. Gerek % 40 gerekse % 50 etanol kullanıldığında % 15 - % 20 ve % 20 - % 25 sodyum sülfid oranları arasındaki kopma uzunluğu farkı belirgin iken, % 15 - % 25 sodyum sülfid oranları arasındaki fark önemsiz bulunmuştur.

Bu veriler birlikte değerlendirildiğinde Grafik 4.9 dan da görüleceği gibi kopma uzunluğu değeri, artan sodyum sülfid oranı ile genelde % 20 oranına kadar olumlu, bu noktanın ötesinde ise olumsuz yönde etkilenebilmektedir. Nitekim % 25 sodyum sülfid kullanımı durumunda belirlenen kopma uzunluğu değeri özellikle uzun pişirme süresinde (180 dakika) % 20 sodyum sülfid kullanımına göre belirgin şekilde daha düşük olduğu uygulanan Duncan testleri ile de kanıtlanmış olup,

buna artan oranda sodyum sülfid kullanımıyla hem hamur viskozitesin düşmesi hem de hamurdan daha fazla hemiselüloz uzaklaşmasının neden olduğu söylenebilir. Zira kâğıt yapımında kullanılacak hamurdaki hemiselüloz varlığı, lifler arası bağlayıcı etkisi nedeniyle üretilecek kâğıdın direnc niteliklerini artırdığından olumlu karşılanmaktadır (49).



Grafik 4.9: Sodyum sülfid oranının değişik pisirme süresi ve etanol oranlarında kopma uzunluğu üzerine etkisi

Sonuc olarak kopma uzunluğu için en uygun sodyum sülfid oranının % 20 olarak seçilmesinin yerinde olacağı anlaşılmıştır.

Pisirme Süresinin Etkisi

Diğer faktörler sabit tutulup pisirme süresi 120 , 150 ve 180 dakika olarak değiştirilmesi halinde kopma uzunluğu

üzerinde görülen farklılığın belirgin olup olmadığını saptamak için varyans analizi, farkın belirgin bulunması durumunda ise Duncan testi uygulanmış olup sonuçlar Tablo 4.12 de verilmiştir.

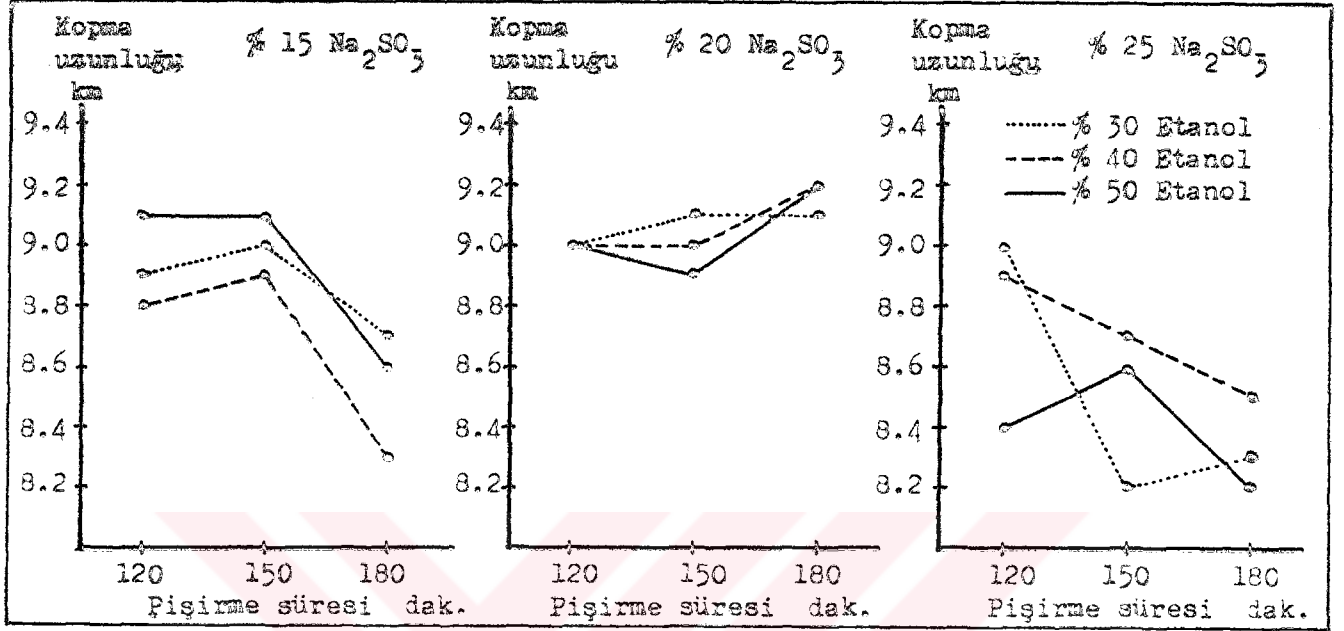
Tablodan görüleceği üzere değiştirilen pişirme süresinin kopma uzunluğu üzerine etkisini belirlemek amacıyla yapılan 9 ayrı varyans analizi sonucunda, yalnızca % 15 sodyum sülfite oranında % 50 etanol ve % 25 sodyum sülfite oranında % 30 etanol ilavesiyle değişen pişirme süreleri arasındaki farklılık belirgin bulunurken, uygulanan diğer 7 kombinasyonda gruplar arasındaki farklılık % 1 yanlışlık olasılığı sınırında belirgin bulunmamıştır.

Duncan testi sonuçları incelendiğinde % 15 sodyum sülfite oranında % 50 etanol kullanılması halinde varyans analizi ile pişirme süreleri arasında görülen farklılığın 120 - 180 ve 150 - 180 dakika pişirme süreleri arasında belirgin olduğu, 120 - 150 dakikalık pişirme süreleri arasında ise belirgin olmadığı anlaşılmıştır. % 25 sodyum sülfite oranında % 30 etanol kullanıldığında ise 120 - 150 ve 120 - 180 dakikalık pişirme süreleri arasındaki kopma uzunluğu farkı belirgin, 150 - 180 dakikalık pişirme süreleri arasında ise belirgin bulunmamıştır.

Grafik 4.10 incelendiğinde görüleceği gibi kopma uzunluğu üzerine pişirme süresinin gösterdiği etki sodyum sülfite oranının etkisine göre oldukça ilimlidir. Bu durum sabit sodyum sülfite ve etanol oranında değişen pişirme sürelerine göre uygulanan 9 ayrı varyans analizinin yalnızca ikisinde gruplar arasındaki farklılığın belirgin olmasından, ayrıca farklılığın belirlendiği gruplarda hesaplanan F değerinin tablo değerine yakın olmasından da açıkça anlaşılmaktadır. Dolayısı ile pişirme süresinin kopma uzunluğu üzerine genelde önemli sayılabilecek bir etki göstermediği anlaşılmıştır.

Tablo 4.12: Aynı sodyum sülfid ve etanol oranlarında değişen pişirme süresinin kopma uzunluğu üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve Duncan testi sonuçları

		Varyans kaynağı	Kareler toplamı	Ser. der.	Kareler ort.	Ftab $\alpha=1\%$	Fhes	DUNCAN TESTİ SONUÇLARI			
% 15 Na ₂ SO ₃	% 30	G. arası	0.74	2	0.37			Piştirme süresi	150"	120"	180"
		G. içi	6.90	33	0.21	5.31	1.76		9.0	8.9	8.7
		Genel	7.64	35	-			150"	9.0	8	
	% 40	G. arası	2.61	2	1.31			120"	8.9	8	
		G. içi	11.46	33	0.35	5.31	3.74	150"	8.9	8.8	180"
		Genel	14.07	35	-			8.7	8	8	8.3
	% 50	G. arası	2.52	2	1.26			150"	8.9	8	
		G. içi	7.43	33	0.23	5.31	3.48	120"	8.8	8	
		Genel	9.95	35	-			8.7	8	8	
% 20 Na ₂ SO ₃	% 30	G. arası	0.01	2	0.005			120"	9.1	150"	180"
		G. içi	9.66	33	0.29	5.31	0.02	180"	9.1	9.1	9.0
		Genel	9.67	35	-			9.0	8	8	
	% 40	G. arası	0.31	2	0.16			180"	9.2	150"	120"
		G. içi	5.75	33	0.17	5.31	0.94	9.2	9.0	9.0	9.0
		Genel	6.06	35	-			9.2	8	8	
	% 50	G. arası	0.67	2	0.34			180"	9.2	120"	150"
		G. içi	6.76	33	0.20	5.31	1.70	9.2	9.0	9.0	8.9
		Genel	7.43	35	-			9.2	8	8	
% 25 Na ₂ SO ₃	% 30	G. arası	4.00	2	2.00			120"	9.0	180"	150"
		G. içi	5.58	33	0.17	5.31	11.0	9.0	8.3	8.2	
		Genel	9.58	35	-			8.2	1	8	
	% 40	G. arası	1.30	2	0.65			120"	8.9	150"	180"
		G. içi	4.56	33	0.14	5.31	4.64	8.9	8.7	8.5	
		Genel	5.86	35	-			8.9	8	8	
	% 50	G. arası	0.03	2	0.03			150"	8.9	120"	180"
		G. içi	5.22	33	0.16	5.31	2.69	8.6	8.4	8.2	
		Genel	6.07	35	-			8.6	8	8	



Grafik 4.11: Pişirme süresinin kopma uzunluğu üzerine etkisi

Her ne kadar istatistiksel anlamda pişirme süresinin kopma uzunluğu üzerine etkisi önemsiz olsa da, Grafik 4.11 den de görüleceği gibi % 15 sodyum sülfid oranında 120 dakika pişirme süresinde en yüksek kopma uzunluğuna erişilmektedir. Bu koşulun seçilmesi enerji tasarrufu açısından da uygundur.

Etanol Oranının Etkisi

Tablo 4-18 daki çoğul varyans analizi sonuçları incelendiğinde görüleceği gibi etanol oranındaki değişim kopma uzunluğu üzerine istatistiksel anlamda belirgin bir farklılık yaratmamaktadır. Bu nedenle en uygun etanol oranının seçilmesinde hamurun diğer fiziksel özelliklerinin dikkate alınması yerinde olacaktır.

4.2.3.2. Pişirme Koşullarının Patlama İndisi Üzerine Etkisi

* Sodyum sülfid oranı, pişirme süresi ve etanol oranı değiştirilerek yapılan 27 adet ASAE pişirmesinden elde edilen hamurların patlama indisleri Tablo 4.13 de gösterilmiştir.

Tablo 4.13 : Değişik pişirme koşullarında elde edilen ASAE hamurlarının 30 SR° deki patlama indisleri

Na ₂ SO ₃ oranı (%)	Pişirme süresi (dakika)	Cözelti Hacmine Oranlı Etanol		
		% 30	% 40	% 50
15	120	6.2 kPam ² /g	6.7 kPam ² /g	7.0 kPam ² /g
	150	6.0	6.1	6.4
	180	6.3	6.4	6.6
20	120	6.7	6.4	6.4
	150	6.4	6.6	6.6
	180	6.6	6.6	6.9
25	120	6.8	6.8	6.7
	150	6.4	6.8	6.7
	180	6.3	6.6	6.4

Pişirme değişkenlerinin bireysel ve birlikte etkileri ile patlama indisinde görülen değişimin istatistiksel anlamda belirgin olup olmadığını tesbit etmek amacıyla uygulanan coğul varyans analizine ait sonuçlar Tablo 4.14 de gösterilmiştir.

Tablo 4.14 incelendiğinde her üç pişirme değişkeninin patlama indisi üzerine gösterdiği farklılık ayrı ayrı belirgin bulunmasına karşılık ikili interaksionlardan yalnızca sodyum sülfid oranı ile pişirme süresinin birlikte etkisinin patlama indisi üzerinde % 1 yanlışma olasılığı sınırında belirgin olduğu, diğer interaksionların ise aynı yanlışma olasılığı sınırında farklılık göstermediği sonucuna varılmıştır.

Tablo 4.14 : Sodyum sülfid oranı, pişirme süresi ve etanol oranı değişkenlerinin patlama indisi üzerine etkisine ilişkin varyans analizi sonuçları

Varyans kaynağı	Kareler toplamı	S.D.	Kareler ortal.	F hesap	F tablo $\alpha=1\%$
Na_2SO_3 kad. arası	3.13	2	1.57	6.54	4.69
süreler arası	2.60	2	1.30	5.42	
Etanol kad. arası	3.90	2	1.95	8.13	
INTERAKSIYONLAR					
1- Na_2SO_3 x süre	5.87	4	1.47	6.13	3.39
2- Na_2SO_3 x etanol	3.07	4	0.77	3.21	
3-süre x etanol	0.40	4	0.10	0.42	
4- Na_2SO_3 xsürexetanol	2.93	8	0.36	1.50	2.58
HATA	92.93	378	0.24	-	-
GENEL	111.90	404	-	-	-

Patlama indisi değerleri yönünden en uygun pişirme koşullarını belirlemek amacıyla her bir değişkenin etkisi aşağıda ayrı ayrı incelenmiştir.

Sodyum Sülfid Oranının Etkisi

Diğer pişirme değişkenleri sabit tutulmak koşulu ile sodyum sülfid oranının % 15 , % 20 ve % 25 olarak değiştirilmesi durumunda patlama indisinde görülen farklılığın % 1 yanılma olasılığı sınırında önemli olup olmadığını belirlemek amacıyla yapılan varyans analizleri ve farklılık belirgin bulunduğunda uygulanan Duncan testi sonuçları Tablo 4.15 de gösterilmiştir.

Tablo incelendiğinde % 30 etanol oranında 120 dakika ; % 40 etanol oranında 150 dakika ; % 50 etanol oranında ise 150 ve 180 dakika pişirme sürelerinde farklı sodyum sülfid oranları için yapılan pişirmelerde gruplar arasında %1 yanılma olasılığı sınırında belirgin bir farklılık görülmesine

Tablo 4.13: Aynı pişirme süresi ve etanol oranlarında değişen sodyum sülfat oranının patlama indisi üzerindeki etkisini gösteren varyans analizi ve Duncan testi sonuçları:

		Varyans kaynağı:	Kareler toplamı:	Ger. der.	Kareler ort.	F _{tab} α=1%	F _{hes}	DUNCAN TESTİ SONUÇLARI				
120 dakika	% 30	G. arası:	2.59	2	1.30	5.15	5.91	Na SO oranları:		% 25 6.8	% 20 6.7	% 15 6.2
		G. içi	9.33	42	0.22			% 25 6.8				
		Genel	11.93	44	-			% 20 6.7	0	0		
	% 40	G. arası:	1.51	2	0.76	5.15	4.47			% 25 6.8	% 15 6.7	% 20 6.4
		G. içi	7.08	42	0.17			% 25 6.8				
		Genel	8.59	44	-			% 20 6.7	0	0		
	% 50	G. arası:	1.93	2	0.97	5.15	3.73			% 15 7.0	% 25 6.7	% 20 6.4
		G. içi	11.05	42	0.26			% 15 7.0				
		Genel	12.98	44	-			% 20 6.7	0	0		
150 dakika	% 30	G. arası:	1.28	2	0.64	5.15	4.00			% 25 6.4	% 20 6.4	% 15 6.0
		G. içi	6.52	42	0.16			% 25 6.4				
		Genel	7.80	44	-			% 20 6.4	0	0		
	% 40	G. arası:	3.28	2	1.64	5.15	6.63			% 25 6.8	% 20 6.6	% 15 6.1
		G. içi	8.01	42	0.19			% 25 6.8				
		Genel	11.29	44	-			% 20 6.6	0	1		
	% 50	G. arası:	0.76	2	0.38	5.15	5.47			% 25 6.7	% 20 6.6	% 15 6.4
		G. içi	3.12	42	0.07			% 25 6.7				
		Genel	3.88	44	-			% 20 6.6	0	1		
180 dakika	% 30	G. arası:	1.00	2	0.50	5.15	2.94			% 20 6.6	% 25 6.5	% 15 6.3
		G. içi	7.23	42	0.17			% 20 6.6				
		Genel	8.23	44	-			% 15 6.5	0	0		
	% 40	G. arası:	0.33	2	0.17	5.25	0.85			% 20 6.6	% 15 6.4	% 25 6.3
		G. içi	8.32	42	0.20			% 20 6.6				
		Genel	8.65	44	-			% 15 6.4	0	0		
	% 50	G. arası:	2.53	2	1.27	5.15	3.77			% 20 6.9	% 15 6.6	% 25 6.4
		G. içi	9.19	42	0.22			% 20 6.9				
		Genel	11.73	44	-			% 15 6.6	0	0		

karsın diğer 5 kombinasyonda değişen sodyum sülfid oranı ile patlama indisi belirgin bir farklılık göstermemiştir.

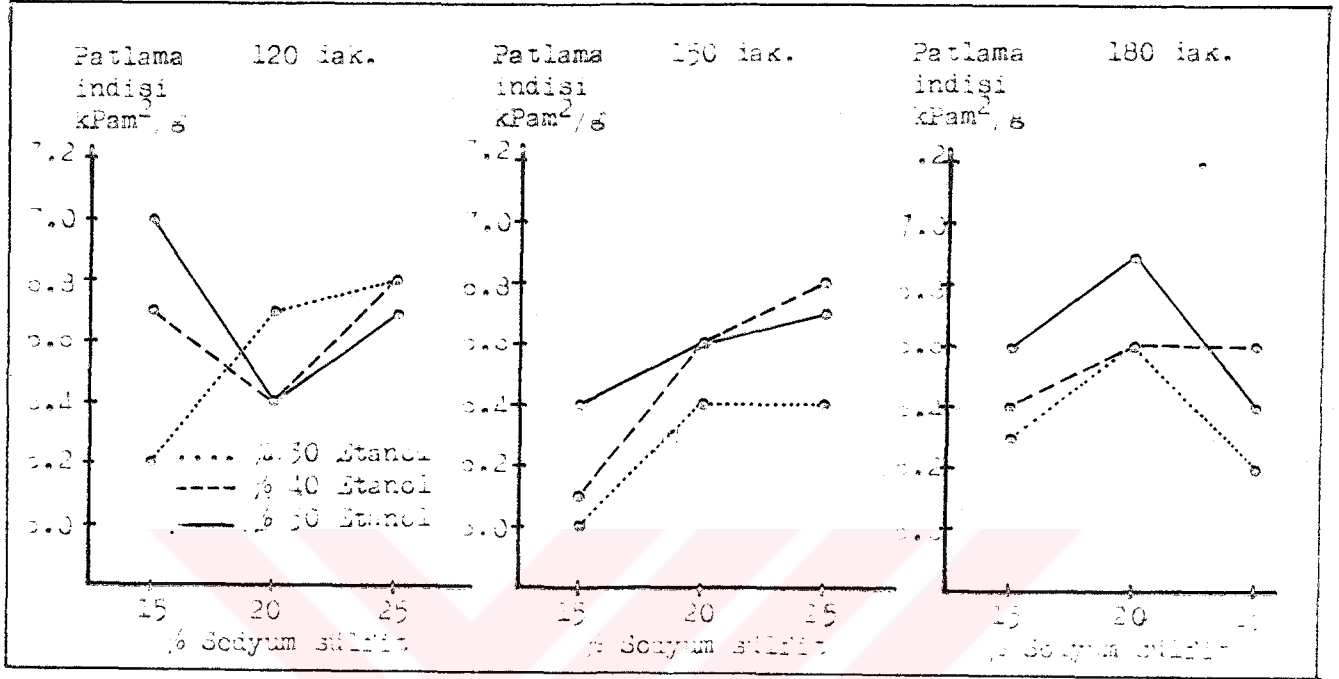
Gruplar arasında farklılığın belirgin olduğu durumlarda uygulanan Duncan testi sonuçları incelendiğinde 120 dakikalık pişirme süresinde % 30 etanol kullanılması halinde % 15 - % 25 sodyum sülfid oranları arasındaki patlama indisi farkı belirgin olmasına karşın gerek % 15 - % 20 gerekse % 20 - % 25 sodyum sülfid oranları arasındaki farklılık belirgin bulunmamıştır.

150 dakika sabit pişirme süresinde hem % 40 hem de % 50 etanol kullanımı durumunda % 15 - % 20 ve % 15 - % 25 sodyum sülfid oranları arasındaki patlama indisi farkının belirgin, % 20 - % 25 sodyum sülfid oranları arasında ise belirgin olmadığı tesbit edilmiştir.

180 dakikalık pişirme süresinde ise yapılan varyans analizi ile yalnızca % 50 etanol kullanıldığında gruplar arasında belirgin bir farklılık tesbit edilmiş olup uygulanan Duncan testi sonucu sözkonusu farklılığın % 20 - % 25 sodyum sülfid oranları arasında belirgin, gerek % 15 - % 20 gerekse % 15 - % 25 sodyum sülfid oranları arasında belirgin olmadığı saptanmıştır.

Grafik 4.12 de değişen sodyum sülfid oranının patlama indisi üzerinde gösterdiği değişim incelenmiştir.

Grafik incelendiğinde görüleceği gibi 120 dakikalık pişirmelerde % 50 etanol oranının kullanılması halinde, en büyük patlama indisine % 15 sodyum sülfid oranında erişilirken ; 150 dakikalık pişirmelerde % 25 sodyum sülfid oranı ; 180 dakikalık pişirmelerde ise % 20 sodyum sülfid oranı diğerlerine göre daha üstün patlama indisi değeri vermiştir. Bu durumda, ağırtılmadan kullanılacak, yüksek verimli ve üstün patlama direncine sahip hamurların üretilmesi istendiğinde, 120 dakika pişirme süresinde % 15 sodyum sülfid ve % 50 etanol oranı tercih edilmelidir. Ancak üretilen



Grafik 4.12: Sodyum sülfid oranının patlama indisi üzerine etkisi

hamurların ağartılarak kullanılması düşünülüyorsa, bu kez düşük kappalı hamurlar tercih edildiğinden, 150 dakika pişirme süresinde % 25 sodyum sülfid oranı seçilmelidir.

Pişirme Süresinin Etkisi

Sabit sodyum sülfid ve etanol oranlarında pişirme süresinin patlama indisi üzerine etkisinin belirgin olup olmadığını tesbit etmek için varyans analizi yapılmış, fark belirgin olduğunda ise Duncan testi uygulanarak gruplar arasında belirlenen farklılığın hangi pişirme kademeleri arasında belirgin olduğu araştırılmış olup sonuçlar Tablo 4.16 da gösterilmiştir.

Tablo 4.16 incelendiğinde görüleceği gibi değişen pişirme süresine göre patlama indisi için yapılan 7 ayrı varyans analizinde % 15 sodyum sülfid oranında % 40 ve % 30

Tablo 4.16: Aynı sodyum sülfid ve etanol oranında değişen pişirme süresinin patlama indisi üzerindeki etkisini gösteren varyans analizi ve Duncan testi sonuçları

		Varyans kaynağı	Kareler toplamı	Ser. der.	Kareler ort.	F _{tab} α=1%	F _{hes}	DUNCAN TESTİ SONUÇLARI			
% 15 Na ₂ SO ₃	% 30	G. arası	0.32	2	0.26			Pişirme süresi	180'	120'	150'
		G. içi	7.85	42	0.19	5.15	1.37	6.3	6.3	6.2	6.0
		Genel	8.37	44	-			180' 6.3 120' 6.2 150' 6.0	0	0	
	% 40	G. arası	2.17	2	1.09				120'	180'	150'
		G. içi	8.74	42	0.21	5.15	5.19	6.7	6.4	6.1	
		Genel	10.91	44	-			120' 6.7 180' 6.4 150' 6.1	0	1	
	% 50	G. arası	2.67	2	1.33				120'	180'	150'
		G. içi	9.80	42	0.23	5.15	5.78	7.0	6.6	6.4	
		Genel	12.47	44	-			120' 7.0 180' 6.6 150' 6.4	0	0	
% 20 Na ₂ SO ₃	% 30	G. arası	0.77	2	0.39				120'	180'	150'
		G. içi	10.34	42	0.25	5.15	1.56	6.7	6.6	6.4	
		Genel	11.11	44	-			120' 6.7 180' 6.6 150' 6.4	0	0	
	% 40	G. arası	0.46	2	0.23				180'	150'	120'
		G. içi	9.67	42	0.23	5.15	1.00	6.6	6.6	6.4	
		Genel	10.13	44	-			180' 6.6 150' 6.6 120' 6.4	0	0	
	% 50	G. arası	1.78	2	0.89				180'	150'	120'
		G. içi	6.44	42	0.15	5.15	5.93	6.9	6.6	6.4	
		Genel	8.22	44	-			180' 6.9 150' 6.6 120' 6.4	1	0	
% 25 Na ₂ SO ₃	% 30	G. arası	1.90	2	0.95				120'	150'	180'
		G. içi	4.92	42	0.12	5.15	7.92	6.8	6.4	6.3	
		Genel	6.82	44	-			120' 6.8 150' 6.4 180' 6.3	1	0	
	% 40	G. arası	0.43	2	0.22				120'	150'	180'
		G. içi	5.00	42	0.12	5.15	1.83	6.8	6.7	6.6	
		Genel	5.44	44	-			120' 6.8 150' 6.7 180' 6.6	0	0	
	% 50	G. arası	1.19	2	0.60				120'	150'	180'
		G. içi	7.13	42	0.17	5.15	3.53	6.7	6.7	6.4	
		Genel	8.32	44	-			120' 6.7 150' 6.7 180' 6.4	0	0	

etanol; % 20 sodyum sülfid oranında % 50 etanol; % 25 sodyum sülfid oranında ise % 30 etanol kullanılması halinde değıştirilen pişirme süreleri arasında belirgin farklılık görülmemesine karşın diğer 5 kombinasyonda değışen pişirme süreleri ile patlama indisinde görülen değışimin belirgin olmadığı anlaşılmıştır.

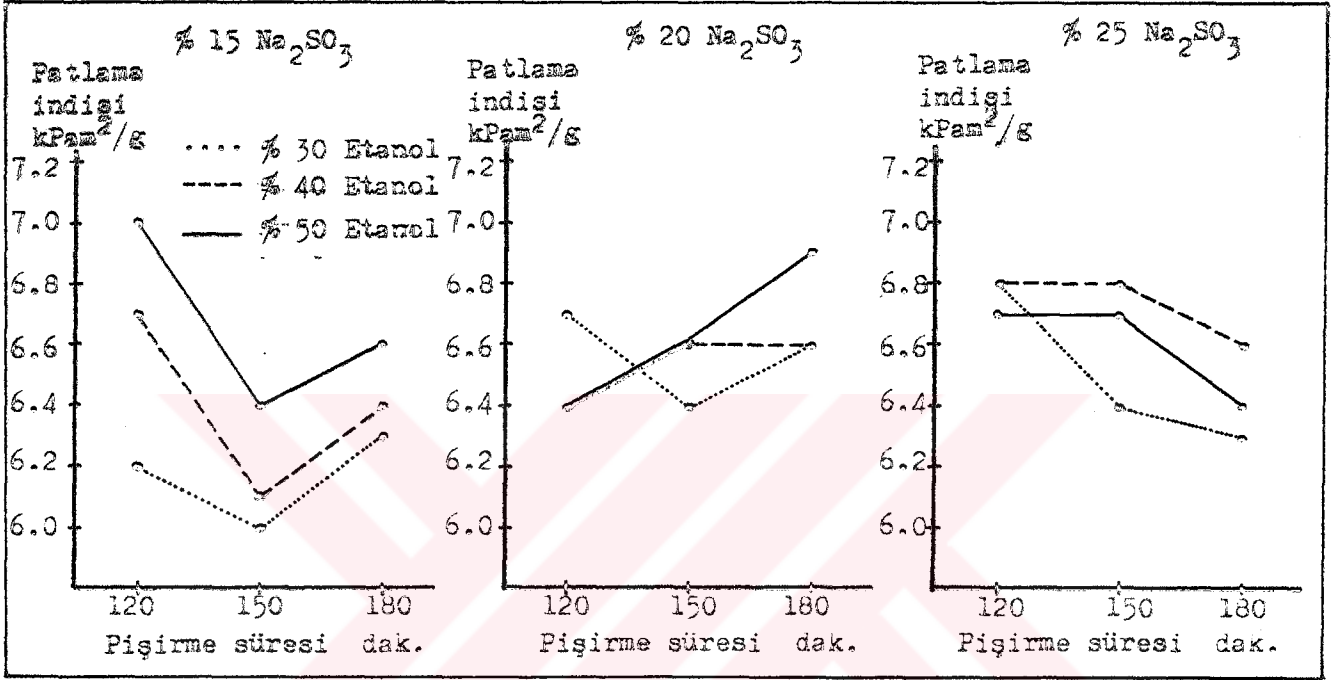
Pişirme süreleri arasındaki farklılık belirgin bulunduğu uygulanan Duncan testi sonucuna göre, % 15 sodyum sülfid ve % 40 etanol kullanıldığında, 120 - 150 ve 150 - 180 dakika pişirme süreleri arasındaki patlama indisi farkı belirgin, 120 - 180 dakika arasında ise belirgin bulunmamıştır. % 50 etanol kullanıldığında ise yalnızca 120 - 150 dakika pişirme süreleri arasında belirgin bir farkın bulunduğu, buna karşılık 120 - 180 ve 150 - 180 dakika pişirme süreleri arasındaki patlama indisi farkının belirgin olmadığı tesbit edilmiştir.

% 20 sodyum sülfid oranında % 50 etanol kullanımı halinde 120 - 180 ve 150 - 180 dakikalık pişirmeler arasındaki patlama indisi farkı belirgin bulunurken, 120 - 150 dakikalık pişirmeler arasındaki farkın belirgin olmadığı saptanmıştır.

% 25 sodyum sülfid oranında % 30 etanol kullanıldığında ise 120 - 150 ve 120 - 180 dakikalık pişirmeler arasındaki patlama indisi farkı belirgin iken 150 - 180 dakikalık pişirmeler arasında patlama indisi farkının belirgin olmadığı ortaya çıkmıştır.

Grafik 4.13 den de görüleceği gibi, genelde aynı sodyum sülfid ve etanol oranında değışen pişirme süresi ile patlama indisi arasında sistematik bir ilişki görülmemesine rağmen 120 dakika gibi kısa süreli pişirmelerde çoğu durumlarda daha yüksek patlama direncine erişilmiş olması hamurda patlama direncinin önem kazandığı kullanım alanları için bu sürenin seçilmesinin yerinde olacağını göstermektedir. Bu

secimin enerji tasarrufu yönünden de avantajı gözden uzak tutulmamalıdır.



Grafik 4.13: Pişirme süresine bağlı olarak patlama indisinindeki değişim

Ethanol Oranının Etkisi

Diğer faktörler sabit tutulup etanol oranı % 30 , % 40 ve % 50 olarak değiştirildiğinde patlama indisinde görülen farklılığın belirgin olup olmadığını tesbit etmek için varyans analizi, farkın belirgin bulunması durumunda ise Duncan testi uygulanmış olup sonuçlar Tablo 4.17 de gösterilmiştir.

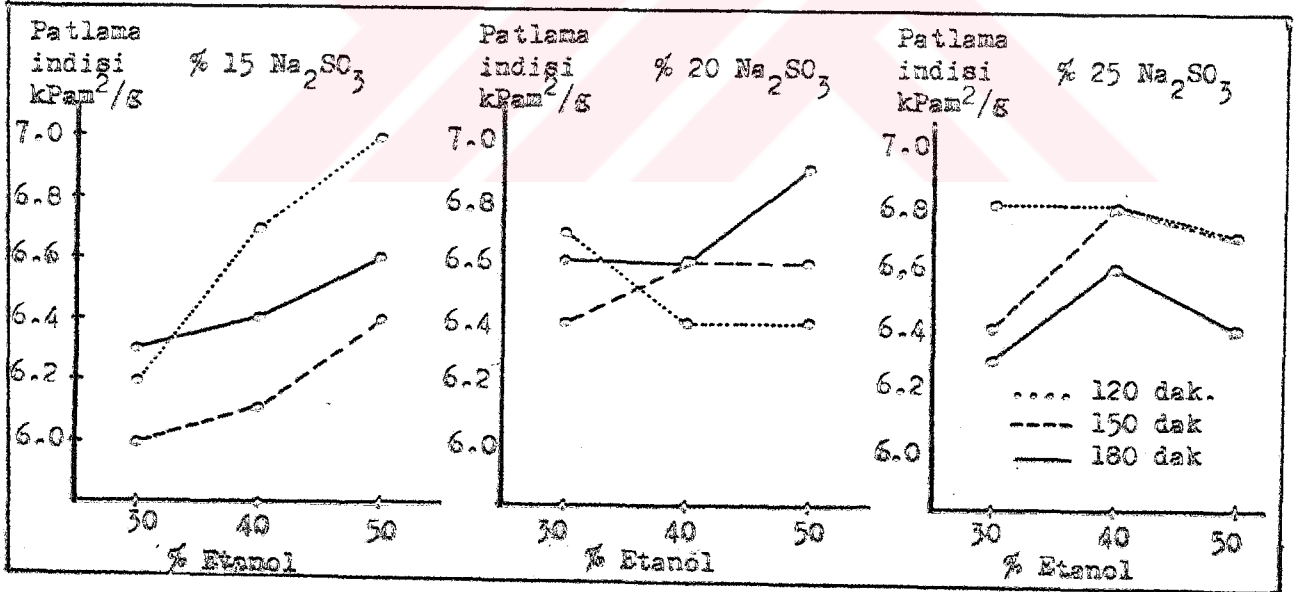
Varyans analizi sonuçları incelendiğinde yalnızca % 15 sodyum sülfidit kullanılarak 120 dakika ve % 25 sodyum sülfidit kullanılarak 150 dakika pişirme süresinde değişen etanol oranları arasında görülen farklılık belirgin bulunmuş olup

Tablo 4.17: Aynı sodyum sülfid oranı ve pişirme süresinde değişen etanol oranının patlama indisi üzerindeki etkisini gösteren varyans analizi ve Duncan testi sonuçları

		Varyans kaynağı	Kareler toplamı	Ser. der.	Kareler ort.	F _{tab} α=1	F _{hes}	DUNCAN TESTİ SONUÇLARI			
%	120°	G. arası	4.22	2	2.11	5.15	5.41	Etanol oranı	% 30 7.8	% 40 6.7	% 50 6.2
		G. içi	16.47	42	0.39			% 30 7.8			
		Genel	20.69	44	-			% 40 6.7	0	0	
	150°	G. arası	0.94	2	0.47	5.15	3.36		% 30 6.4	% 40 6.1	% 50 6.0
		G. içi	5.96	42	0.14			% 30 6.4			
		Genel	6.90	44	-			% 40 6.1	0	0	
	180°	G. arası	0.71	2	0.36	5.15	2.12		% 30 6.6	% 40 6.4	% 50 6.3
		G. içi	6.96	42	0.17			% 30 6.6			
		Genel	7.67	44	-			% 40 6.4	0	0	
%	120°	G. arası	0.61	2	0.31	5.15	1.55		% 30 6.7	% 40 6.4	% 50 6.4
		G. içi	8.59	42	0.20			% 30 6.7			
		Genel	9.20	44	-			% 40 6.4	0	0	
	150°	G. arası	0.63	2	0.32	5.15	1.60		% 30 6.6	% 40 6.5	% 50 6.4
		G. içi	8.34	42	0.20			% 30 6.6			
		Genel	9.17	44	-			% 40 6.4	0	0	
	180°	G. arası	1.03	2	0.53	5.15	2.41		% 30 6.9	% 40 6.6	% 50 6.6
		G. içi	9.31	42	0.22			% 30 6.9			
		Genel	10.36	44	-			% 40 6.6	0	0	
%	120°	G. arası	0.11	2	0.06	5.15	0.46		% 40 6.8	% 50 6.8	% 60 6.7
		G. içi	5.39	42	0.13			% 40 6.8			
		Genel	5.50	44	-			% 50 6.7	0	0	
	150°	G. arası	1.19	2	0.60	5.15	7.30		% 30 6.7	% 40 6.7	% 50 6.4
		G. içi	3.16	42	0.08			% 30 6.7			
		Genel	4.35	44	-			% 40 6.7	0	0	
	180°	G. arası	0.88	2	0.44	5.15	2.20		% 40 6.6	% 50 6.4	% 60 6.3
		G. içi	8.51	42	0.20			% 40 6.6			
		Genel	9.39	44	-			% 50 6.4	0	0	

bu iki durum için uygulanan Duncan testi sonucunda ise yalnızca % 30 - % 50 etanol oranları arasında belirlenen patlama indisi farkı belirgin bulunurken; gerek % 30 - % 40 gerekse % 40 - % 50 etanol oranı kademeleri arasında patlama indisinde görülen farkın belirgin olmadığı saptanmıştır.

Diğer yandan, fark belirlendiği durumlarda bile hesaplanan F değerinin tablo değerine yakın olması, etanol oranındaki değişimin patlama indisi üzerindeki etkisinin zayıf olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte Grafik 4.14 den de görüleceği gibi gerek % 15 gerekse % 20 sodyum sülfid oranlarında % 50 etanol kullanımı patlama indisini daha olumlu yönde etkilemektedir.



Grafik 4.14: Etanol oranı ile patlama indisindeki değişim

4.2.3.3. Pisirme Kosullarının Yırtılma Indisi Üzerine Etkisi

Pisirme koşulları değiştirilerek elde edilen hamurlardan yapılan test kâğıtlarının 50 SR° sindeki yırtılma indisi değerleri Tablo 4.18 de verilmiştir.

Tablo 4.18 : Degisik pisirme kosullarında elde edilen ASAE hamurlarının 50 SR° sindeki yırtılma indisleri

Na ₂ SO ₃ oranı (%)	Pisirme süresi (dakika)	Cözelti Hacmine Oranlı Etanol		
		% 30	% 40	% 50
15	120	8.1 mNm ² /g	8.2 mNm ² /g	8.2 mNm ² /g
	150	8.0	8.1	8.4
	180	8.0	7.8	8.2
20	120	8.5	8.5	8.5
	150	9.2	9.1	9.5
	180	8.6	8.4	8.4
25	120	8.4	8.8	8.4
	150	8.2	8.9	8.7
	180	8.2	8.3	8.6

Pisirme değişkenlerinin bireysel ve kombine etkileri (interaksiyonlar) sonucu yırtılma direncinde görülen değişimin % 1 yanılma olasılığı sınırında önemli olup olmadığını belirlemek için yapılan çoğul varyans analizine ait bulgular ise Tablo 4.19 da verilmiştir.

Tablo 4.19 incelendiğinde görüleceği gibi sodyum sülfite oranı ve pisirme süresinin yırtılma indisi üzerinde gösterdiği farklılık % 1 yanılma olasılığı sınırında belirgin bulunurken, etanol oranının etkisi istatistiksel anlamda önemsizdir. Diğer yandan sodyum sülfite oranı ile süre ve sodyum sülfite oranı ile etanol miktarının birlikte etkisi sonucu yırtılma indisinde görülen farklılık % 1 yanılma olasılığı sınırında belirgin bulunmasına karşın diğer interaksiyonların belirgin bir etki göstermediği anlaşılmıştır.

Tablo 4.19:Sodyum sülfid oranı, pişirme süresi ve etanol oranı değişkenlerinin yırtılma indisi üzerine etkisine ilişkin çoğı varyans analizi sonuçları

Varyans kaynağı	Kareler toplamı	S.D.	Kareler ortal.	F hesap	F tablo
Na ₂ SO ₃ kad. arası	10.40	2	5.20	47.27	4.77
Süreler arası	4.60	2	2.30	20.91	
Etanol kad. arası	0.90	2	0.45	4.07	
INTERAKSİYONLAR					
1-Na ₂ SO ₃ x süre	3.60	4	0.90	8.18	3.46
2-Na ₂ SO ₃ x etanol	1.90	4	0.48	4.36	
3-Süre x etanol	1.10	4	0.28	2.55	
4-Na ₂ SO ₃ xsürexetanol	1.40	8	0.18	1.64	2.63
HATA	14.40	135	0.11	-	-
GENEL	38.30	161	-	-	-

Yırtılma indisi değeri yönünden en uygun pişirme koşullarını belirlemek amacıyla pişirme değiskenlerinin yırtılma indisi üzerindeki etkisi aşağıda ayrı ayrı ele alınmıştır.

Sodyum Sülfid Oranının Etkisi

Aynı pişirme süresi ve etanol oranı kademelerinde sodyum sülfid oranının yırtılma indisi üzerine etkisinin belirlenip olmadığını saptamak için varyans analizi yapılmış, fark belirgin bulunduğunda bunun hangi sodyum sülfid oranları arasında belirgin olduğu Duncan testi ile araştırılmış olup sonuçlar Tablo 4.20 de verilmiştir.

Tablodan görüleceği gibi 120 dakikalık pişirme süresinde % 30 ve % 50 etanol oranında, 180 dakikalık pişirme süresinde % 50 etanol oranında, sodyum sülfid oranının % 15, % 20 ve % 25 olarak değıştırilmesi ile yırtılma indisi üzerinde belirgin bir farklılık bulunmamış, buna karşılık diğer 6 kombinasyonun varyans analizlerinde istatistiksel anlamda belirgin farklılıklar tesbit edilmiştir.

Tablo 4.20: Aynı pişirme süresi ve etanol oranlarında değişen sodyum sülfid oranının yırtılma indisi üzerindeki etkisini gösteren varyans analizi ve Duncan testi sonuçları

		Varyans kaynağı	Kareler toplamı	Ser. der.	Kareler ort.	F _{tab} α=1%	F _{hes}	DUNCAN TESTİ SONUÇLARI			
120 dakika	% 30	G. arası	0.52	2	0.26			Na SO ₂ oranı	% 20	% 25	% 15
		G. içi	1.60	15	0.11	6.36	2.36		0.5	0.4	0.1
		Genel	2.12	17	-			% 20 0.5 % 25 0.4 % 15 0.1	0	0	
	% 40	G. arası	1.26	2	0.63				% 25	% 20	% 15
		G. içi	1.27	15	0.08	6.36	7.88		0.6	0.3	0.2
		Genel	2.53	17	-			% 25 0.6 % 20 0.3 % 15 0.2	0	0	
	% 50	G. arası	0.38	2	0.19				% 20	% 25	% 15
		G. içi	1.45	15	0.10	6.36	1.90		0.5	0.4	0.2
		Genel	1.83	17	-			% 20 0.5 % 25 0.4 % 15 0.2	0	0	
150 dakika	% 30	G. arası	4.81	2	2.41				% 20	% 25	% 15
		G. içi	1.30	15	0.09	6.36	26.8		9.2	8.2	8.0
		Genel	6.11	17	-			% 20 9.2 % 25 8.2 % 15 8.0	1	0	
	% 40	G. arası	3.73	2	1.87				% 20	% 25	% 15
		G. içi	1.22	15	0.08	6.36	23.4		9.1	8.9	8.0
		Genel	4.95	17	-			% 20 9.1 % 25 8.9 % 15 8.0	0	1	
	% 50	G. arası	3.78	2	1.89				% 20	% 25	% 15
		G. içi	1.41	15	0.09	6.36	21.0		9.5	8.7	8.4
		Genel	5.19	17	-			% 20 9.5 % 25 8.7 % 15 8.4	1	0	
180 dakika	% 30	G. arası	0.94	2	0.47				% 20	% 25	% 15
		G. içi	1.00	15	0.07	6.36	6.71		8.6	8.2	8.0
		Genel	1.94	17	-			% 20 8.6 % 25 8.2 % 15 8.0	0	0	
	% 40	G. arası	1.44	2	0.72				% 20	% 25	% 15
		G. içi	0.88	15	0.06	6.36	12.0		8.4	8.3	7.7
		Genel	2.32	17	-			% 20 8.4 % 25 8.3 % 15 7.7	0	1	
	% 50	G. arası	0.38	2	0.19				% 25	% 20	% 15
		G. içi	1.48	15	0.10	6.36	1.90		8.6	8.4	8.2
		Genel	1.86	17	-			% 25 8.6 % 20 8.4 % 15 8.2	0	0	

Yapılan Duncan testi sonucunda 120 dakikalık pişirme süresinde % 40 etanol kullanımı halinde, % 15 - % 20 ve % 20 - % 25 sodyum sülfid oranları arasındaki yırtılma indisi farkları belirgin bulunmamış, % 15 - % 25 sodyum sülfid oranları arasında ise belirgin bulunmuştur.

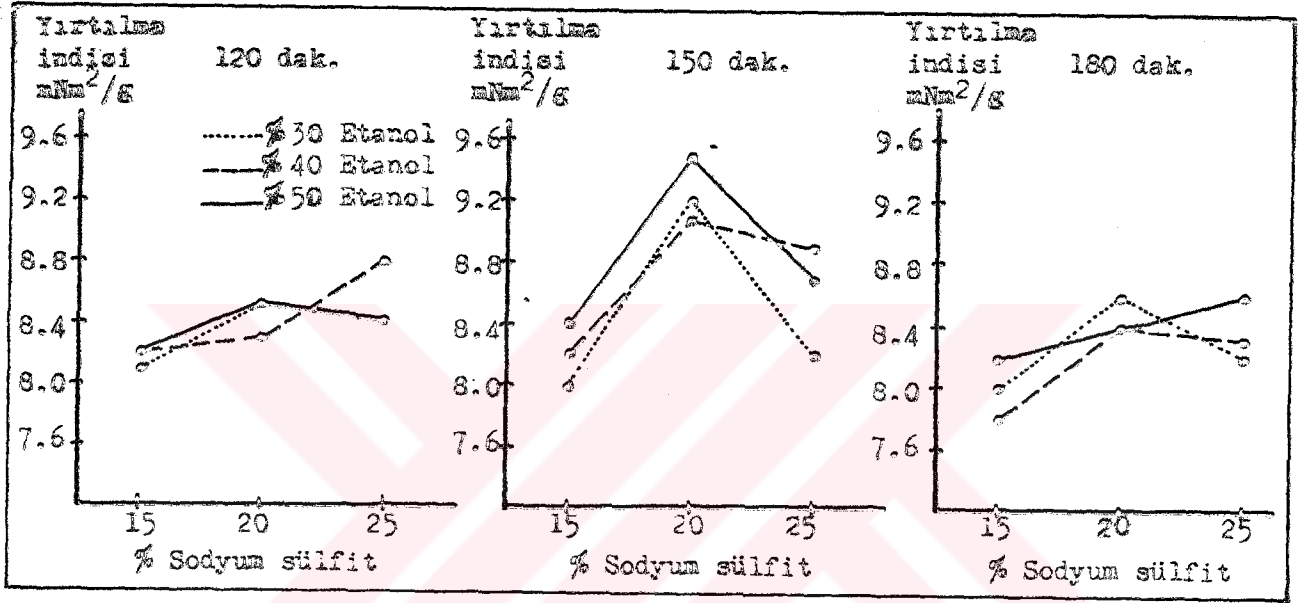
150 dakikalık pişirmelerde % 30 ve % 50 etanol oranlarında % 15 - % 20 ve % 20 - % 25 sodyum sülfid oranları arasındaki yırtılma indisi farkı belirgin, % 15 - % 25 sodyum sülfid arasında belirgin bulunmamıştır. % 40 etanol oranında ise % 15 - % 20 ve % 15 - % 25 sodyum sülfid oranları arasındaki yırtılma indisleri belirgin farklılık gösterirken, % 20 - % 25 sodyum sülfid oranları arasındaki yırtılma indisi farkı % 1 yanıma olasılığı sınırında önemsiz bulunmuştur.

180 dakikalık pişirme süresinde ve % 30 etanol oranında yalnızca % 15 - % 20 sodyum sülfid oranları arasındaki yırtılma indisi farkı belirgin olup, ne % 15 - % 25 ne de % 20 - % 25 sodyum sülfid oranları arasındaki yırtılma indisi farkı belirgin bulunmamıştır. % 40 etanol kullanımı halinde ise % 15 - % 20 ve % 15 - % 25 sodyum sülfid kademeleri arasındaki yırtılma indisi farkı belirgin bulunurken, % 20 - % 25 sodyum sülfid oranları arasında belirgin bulunmamıştır.

Grafik 4.13 de değişen sodyum sülfid oranının yırtılma indisi üzerinde gösterdiği etki incelenmiştir.

Grafik incelendiğinde görüleceği gibi özellikle 150 dakika pişirme süresinde % 20 sodyum sülfid kullanıldığında yüksek yırtılma indisine erişilmektedir. Diğer taraftan, 120 ve 180 dakika pişirme süresinde de benzeri durum görülmekle birlikte, 150 dakikalık pişirmedeki gibi belirgin şekilde yüksek yırtılma indisine erişilememiştir. Benzer sonuçlar hamur viskozitesi için de belirlenmiş olup, bu noktadan

hareketle yırtılma indisi ve viskozite arasında yakın ilişkinin olduğu söylenebilir. Ancak sülfat hamuru üzerinde yapılan çalışmalarda viskozite ile direnc özellikleri arasında direkt bir korelasyonun olmadığı bildirilmektedir (45).



Grafik 4.15: Sodyum sülfite oranının yırtılma indisi üzerine etkisi

Yukarıda yapılan değerlendirmeler sonucunda en uygun sodyum sülfite oranının % 20 olduğu açıkça görülmektedir.

Pisirme Süresinin Etkisi

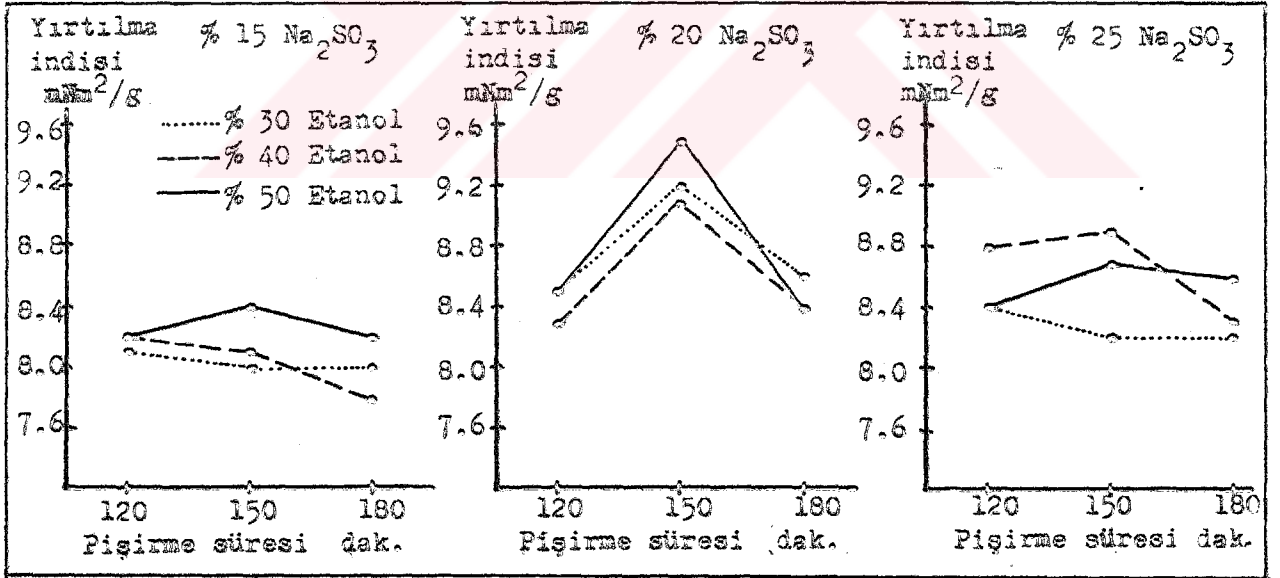
Sabit sodyum sülfite ve etanol oranında pisirme süresinin 120 , 150 ve 180 dakika olarak değiştirilmesinin yırtılma indisi üzerindeki etkisinin belirgin olup olmadığını tesbit etmek için varyans analizi yapılmış, farklılık belirgin bulunduğu ise Duncan testi uygulanarak bunun hangi pisirme süreleri arasında belirgin olduğu araştırılmış olup sonuçlar Tablo 4.21 de gösterilmiştir.

Tablo 4.21: Aynı sodyum sülfid ve etanol oranlarında değişen pisirne süresinin yarıtlama indisi üzerindeki etkisini gösteren varyans analizi ve Duncan testi sonuçları

		Varyans Kaynağı	Kararlar toplamı	Ser. der.	Kararlar ort.	F _{tab} α=1%	F _{hes}	DUNCAN TESTİ SONUÇLARI			
Z 15 Na ₂ SO ₃	Z 30	G. arası	0.02	2	0.01	6.36	0.14	Pisirne süresi	120'	180'	150'
		G. içi	1.02	15	0.07				0.1	0.0	0.0
		Genel	1.04	17	-			120' 0.1 180' 0.0 150' 0.0	0	0	
	Z 40	G. arası	0.47	2	0.23	6.36	3.57		120'	150'	180'
		G. içi	1.07	15	0.07				0.2	0.1	7.0
		Genel	1.50	17	-			120' 0.2 150' 0.1 180' 7.0	0	0	
	Z 50	G. arası	0.15	2	0.08	6.36	1.00		150'	180'	120'
		G. içi	1.18	15	0.08				0.4	0.2	0.2
		Genel	1.33	17	-			150' 0.4 180' 0.2 120' 0.2	0	0	
Z 20 Na ₂ SO ₃	Z 30	G. arası	1.76	2	0.88	6.36	7.33		150'	180'	120'
		G. içi	1.76	15	0.12				9.2	0.6	0.5
		Genel	3.52	17	-			150' 9.2 180' 0.6 120' 0.5	0	0	
	Z 40	G. arası	2.17	2	1.10	6.36	33.0		150'	180'	120'
		G. içi	0.22	15	0.02				9.1	0.4	0.3
		Genel	3.01	17	-			150' 9.1 180' 0.4 120' 0.3	0	0	
	Z 50	G. arası	4.21	2	2.11	6.36	17.6		150'	120'	180'
		G. içi	1.77	15	0.12				9.3	0.5	0.4
		Genel	5.98	17	-			150' 9.3 120' 0.5 180' 0.4	0	0	
Z 25 Na ₂ SO ₃	Z 30	G. arası	0.20	2	0.10	6.36	0.01		120'	180'	150'
		G. içi	201.76	15	13.45				0.4	0.2	0.2
		Genel	202.96	17	-			120' 0.4 180' 0.2 150' 0.2	0	0	
	Z 40	G. arası	1.25	2	0.63	6.36	6.30		150'	120'	180'
		G. içi	1.46	15	0.10				0.9	0.8	0.3
		Genel	2.71	17	-			150' 0.9 120' 0.8 180' 0.3	0	0	
	Z 50	G. arası	0.47	2	0.24	6.36	2.67		150'	180'	120'
		G. içi	1.30	15	0.09				0.7	0.6	0.4
		Genel	1.85	17	-			150' 0.7 180' 0.6 120' 0.4	0	0	

Tablodan görüldüğü gibi % 20 sodyum sülfid oranında % 30, % 40 ve % 50 etanol kullanımı durumunda değişen pişirme sürelerine göre yırtılma indisi değerleri belirgin farklılık gösterirken, % 15 ve % 25 sodyum sülfid oranları için % 30, % 40 ve % 50 etanol oranı kademelerinde değişen pişirme sürelerine göre belirgin farklılık tesbit edilmemiştir.

Yapılan Duncan testi sonuçlarına göre % 20 sodyum sülfid oranında % 30 etanol kullanılması halinde 120 - 180 ve 150 - 180 dakika pişirme süreleri arasındaki yırtılma indisi farkı belirgin bulunmazken, 120 - 150 dakika arasında belirgin farklılık tesbit edilmmiştir. % 40 ve % 50 etanol oranlarında ise 120 - 150 ve 150 - 180 dakika pişirme süreleri arasında belirlenen yırtılma indisi farkı belirgin, 120 - 180 dakika pişirme süresi arasında belirgin bulunmamıştır.



Grafik 4.16: Pişirme süresinin yırtılma indisi üzerine etkisi

Pişirme süresinin yırtılma indisi üzerindeki etkisi Grafik 4.16 da gösterilmiştir. Yukarıda yapılan açıklamalar Grafik 4.16 ile değerlendirildiğinde açıkça görüleceği gibi

% 20 sodyum sülfid kullanılması durumunda 150 dakika pişirme süresi ve % 30 etanol oranında maksimum yırtılma direncine ulaşılması bu koşulun en uygun koşul olduğunu göstermektedir.

Etanol Oranının Etkisi

Tablo 4.19'daki çoğul varyans analizinde de görüldüğü gibi pişirme çözeltisine ilave edilen değişik oranlardaki etanol, yırtılma indisini belirgin şekilde etkilememektedir. Bu nedenle en uygun etanol oranını belirlerken etanol değişiminin, diğer fiziksel özellikler üzerindeki etkilerinin dikkate alınması yerinde olacaktır.

4.2.3.1. Pişirme Koşullarının Parlaklık Üzerine Etkisi

Sodyum sülfid oranı, pişirme süresi ve etanol oranı değiştirilerek gerçekleştirilen ASAE pişirmelerinden elde edilen test kağıtlarının standart bir değer olarak kabul edilen 50 SR°'teki parlaklık değerleri Tablo 4.22'de verilmiştir.

Tablo 4.22 : Değişik pişirme koşullarında elde edilen ASAE hamurlarının 50 SR°'teki parlaklıkları

Na ₂ SO ₃ oranı (%)	Pişirme süresi (dakika)	Çözelti Hacmine Oranla Etanol		
		% 30	% 40	% 50
15	120	44.6 % MgO	45.6 % MgO	46.0 % MgO
	150	42.7	43.2	43.7
	180	42.6	43.4	43.0
20	120	43.3	44.4	46.2
	150	43.7	43.7	44.0
	180	43.5	42.9	43.5
25	120	43.5	44.6	45.6
	150	44.5	44.8	46.2
	180	44.5	43.9	45.7

Sodyum sülfid oranı, pişirme süresi ve etanol oranı değişkenlerinin bireysel ve birlikte etkileri (interaksiyonlar) sonucu parlaklıkta görülen değişimin istatistiksel anlamda belirgin olup olmadığını saptamak için yapılan çoğul varyans analizi sonuçları Tablo 4.23 de gösterilmiştir.

Tablo 4.23: Sodyum sülfid oranı, pişirme süresi ve etanol oranı değişkenlerinin parlaklık üzerine etkisine ilişkin çoğul varyans analizi sonuçları

Varyans kaynağı	Kareler toplamı	S.D.	Kareler ortal.	F hesap	F tablo $\alpha=1\%$
Na ₂ SO ₃ kad. arası	53.53	2	26.77	167.38	4.69
Süreler arası	34.81	2	17.41	108.81	
Etanol kad. arası	4.58	2	2.29	14.31	
INTERAKSIYONLAR					
1-Na ₂ SO ₃ x süre	78.88	4	19.52	122.88	3.39
2-Na ₂ SO ₃ x etanol	127.60	4	31.90	31.90	
3-Süre x etanol	5.52	4	1.38	8.63	
4-Na ₂ SO ₃ x sürexetanol	28.79	8	3.60	22.58	2.58
HATA	38.70	243	0.16	-	-
GENEL	371.61	267	-	-	-

Tablo 4.23 den anlaşılabacağı gibi değişen sodyum sülfid oranı, pişirme süresi ve etanol oranına göre parlaklıktaki değişim % 1 yanlışla olasılığı sınırında belirgin bulunmuştur. Ayrıca interaksiyonlar incelendiğinde, bu değişkenlerin ikili olarak ve her üçünün birden parlaklık üzerine gösterdiği farklılığın da ayrı ayrı belirgin olduğu bulunmuş olup pişirme değişkenlerinin parlaklık üzerine etkisi aşağıda incelenmiştir.

Sodyum Sülfid Oranının Etkisi

Aynı pişirme süresi ve etanol oranı kademelerinde sodyum sülfid oranının parlaklık üzerine etkisinin belirgin

olup olmadığını saptamak için varyans analizi yapılmış, fark belirgin olduğunda bunun hangi sodyum sülfid oranları arasında belirgin olduğu Duncan testi ile araştırılmış olup sonuçlar Tablo 4.24 de verilmiştir.

Tablo 4.24 den de görüldüğü gibi sodyum sülfidin % 15 , % 20 ve % 25 oranlarında değişimi parlaklık üzerine belirgin farklılık göstermiştir. Yapılan Duncan testi sonucunda 120 dakika sabit pişirme süresinde hem % 30 hem de % 40 etanol kullanılması durumunda % 15 - % 20 ve % 15 - % 25 sodyum sülfid oranları arasındaki parlaklıklar belirgin farklılık gösterirken, % 20 - % 25 sodyum sülfid oranları arasındaki fark belirgin bulunmamıştır. % 50 etanol oranında ise bu kez % 15 - % 20 sodyum sülfid oranları arasındaki parlaklık farkı belirgin bulunmazken, % 20 - % 25 ve % 15 - % 25 sodyum sülfid kullanılarak belirlenen parlaklık değerleri arasında belirgin farklılık tesbit edilmmiştir.

150 dakika sabit pişirme süresinde % 30 etanol kullanıldığında % 15 - % 20 , % 15 - % 25 ve % 20 - % 25 sodyum sülfid oranları arasındaki parlaklık farkları ayrı ayrı belirgin bulunmasına rağmen gerek % 40 gerekse % 50 etanol kullanılması durumunda % 15 - % 20 sodyum sülfid oranları arasındaki parlaklık farkının belirgin olmadığı buna karşın % 15 - % 25 ve % 20 - % 25 arasında belirgin olduğu sonucuna varılmıştır.

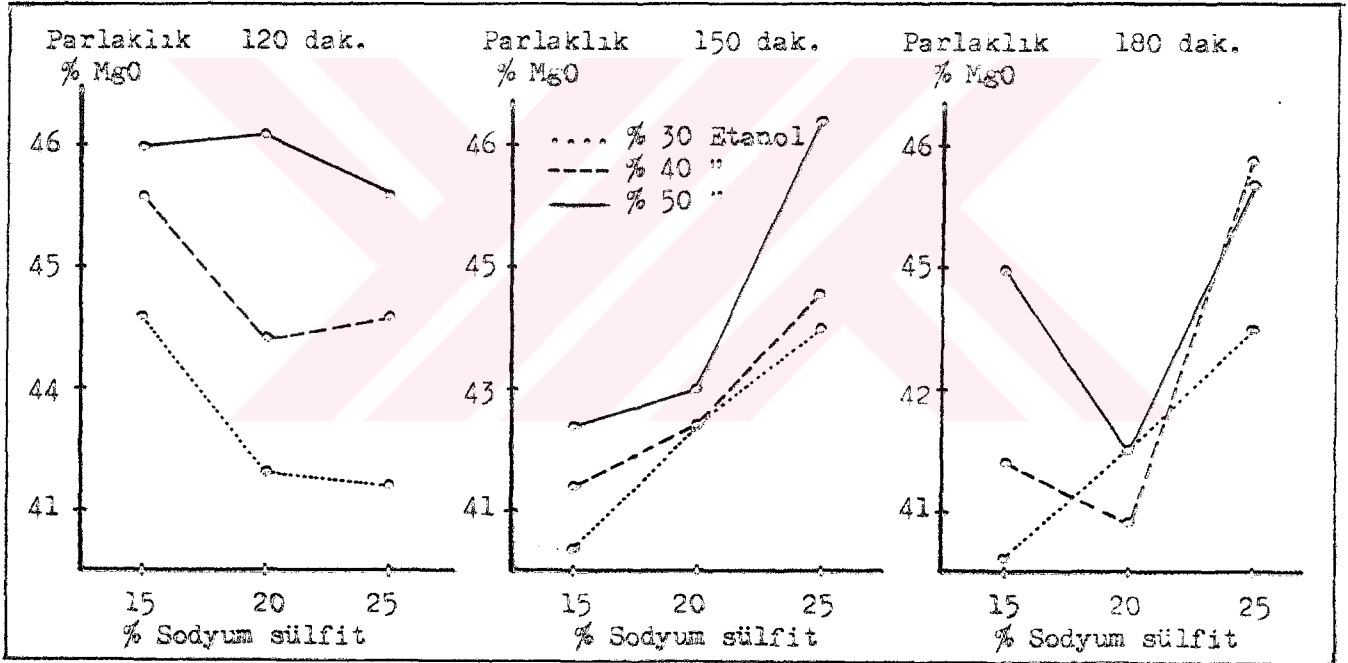
180 dakika pişirme süresinde ise % 30 , % 40 ve % 50 etanol kullanılması durumunda % 15 - % 20 , % 15 - % 25 ve % 20 - % 25 sodyum sülfid oranları arasındaki parlaklık farkı belirgin bulunmuştur.

Grafik 4.17 genel olarak incelendiğinde % 50 etanol oranında 120 dakika gibi kısa reaksiyon sürelerinde % 15 ve % 20 sodyum sülfid kullanımı ile yüksek parlaklığa erişildiği görülmektedir. Bu koşullarda, her ne kadar kappa numarası artırılarak kullanılacak hamur için yüksek olsa da

Tablo 4.24: Aynı pişirme süresi ve etanol oranlarında değişen sodyum sülfid oranının parlaklık üzerindeki etkisini gösteren varyans analizi ve Duncan testi sonuçları:

		Varyans kaynağı	Kareler toplamı	Ser. der.	Kareler ort.	F _{tab} α=1%	F _{hes}	DUNCAN TESTİ SONUÇLARI			
120 dakika	% 30	G. arası	26.16	2	13.28				% 15	% 20	% 25
		G. içi	2.60	27	0.10	3.49	133		44.6	43.3	43.2
		Genel	29.36	29	-			% 15 44.6 % 20 43.3 % 25 43.2	1 1	0	
	% 40	G. arası	8.83	2	4.41				% 15	% 25	% 20
		G. içi	6.33	27	0.23	3.49	19.2		45.6	44.5	44.4
		Genel	15.16	29	-			% 15 45.6 % 25 44.5 % 20 44.4	1	0	
	% 50	G. arası	55.08	2	27.54				% 20	% 15	% 25
		G. içi	2.92	27	0.11	3.49	230		46.2	46.0	45.6
		Genel	58.00	29	-			% 20 46.2 % 15 46.0 % 25 45.6	0 1	1	
150 dakika	% 30	G. arası	65.20	2	32.60				% 25	% 20	% 15
		G. içi	7.19	27	0.27	3.49	121		44.5	43.6	42.7
		Genel	72.39	29	-			% 25 44.5 % 20 43.6 % 15 42.7	1 1	1	
	% 40	G. arası	14.27	2	7.14				% 25	% 20	% 15
		G. içi	4.91	27	0.18	3.49	39.7		44.8	43.7	43.2
		Genel	19.18	29	-			% 25 44.8 % 20 43.7 % 15 43.2	1 1	0	
	% 50	G. arası	3.51	2	1.75				% 25	% 20	% 15
		G. içi	3.37	27	0.13	3.49	13.3		46.2	43.9	43.7
		Genel	6.87	29	-			% 25 46.2 % 20 43.9 % 15 43.7	1 1	0	
180 dakika	% 30	G. arası	50.43	2	25.21				% 25	% 20	% 15
		G. içi	4.87	27	0.18	3.49	140		44.5	43.6	42.8
		Genel	55.30	29	-			% 25 44.5 % 20 43.6 % 15 42.6	1 1	1	
	% 40	G. arası	52.11	2	26.06				% 25	% 15	% 20
		G. içi	3.64	27	0.14	3.49	186		45.9	43.4	42.9
		Genel	55.76	29	-			% 25 45.9 % 15 43.4 % 20 42.9	1 1	1	
	% 50	G. arası	11.97	2	5.98				% 25	% 15	% 20
		G. içi	2.97	27	0.11	3.49	34.4		45.6	45.0	43.5
		Genel	14.92	29	-			% 25 45.6 % 15 45.0 % 20 43.5	1 1	1	

acıklı renklı hamur elde edilmesinin nedeni kıssa reaksiyon süresi içinde sodyum sülfidin etkisiyle, hamurda kalan ligninin daha az renklı kromoforik yapı oluşturmalarına bağlanmıştır. Diğer yandan % 50 etanol ve % 25 sodyum sülfid kullanımı halinde en acıklı renklı hamurların bu kez 150 ve 180 dakikalık pişirme sürelerinde elde edilmesinin nedeni ise daha düşük kappa numarasına erişilmesidir. Zira, hamurda kalan ligninle doğrudan ilgili olan kappa numarasının düşmesiyle hamurdaki lignin miktarı da azaldığından renk acılmaktadır.



Grafik 4.17: Sodyum sülfid oranı ile parlaklığın değişimi

Yukarıda yapılan değerlendirmelerin ışığında, ASAE hamurlarının ağartılmadan kullanılması düşünüldüyorsa verim de dikkate alınarak 120 dakika pişirme süresinde % 50 etanol ve % 15 - 20 sodyum sülfid oranının kullanılması uygun olacaktır. Ancak ASAE hamurları ağartılarak kullanılacaksa, pahalı olan ağartma masraflarını azaltmak açısından, üretilen hamurun yüksek parlaklığa sahip olması yanında ligninden

iyice arındırılması da istendigiinden 150 ve 180 dakika gibi uzun pişirme süresinde % 25 sodyum sülfid oranı tercih edil-
melidir.

Pişirme Süresinin Etkisi

Aynı sodyum sülfid ve etanol oranı kademelerinde pi-
şirme süresinin parlaklık üzerine etkisinin belirgin olup
olmadığını tesbit etmek için varyans analizi yapılmış, grup-
lar arasındaki fark belirgin bulunduğunda, bunun hangi
pişirme süreleri arasında belirgin olduğu Duncan testi ile
arastırılmış olup sonuçlar Tablo 4.25 de topluca verilmiştir.

Tablo incelendiğinde görüleceği gibi değişen pişirme
sürelerine göre yapılan 9 ayrı varyans analizinde yalnızca
% 20 sodyum sülfid ve % 30 etanol kullanımı halinde değişen
pişirme süresine göre farklılığın belirgin olmadığı, diğer
durumlarda pişirme süresinin 120 , 150 ve 180 dakika olarak
değiştirilmesinin, hamurların parlaklık değerleri üzerinde
belirgin farklılık gösterdiği tesbit edilmiştir.

Yapılan Duncan testi sonucunda % 15 sodyum sülfid ora-
nında % 30 ve % 40 etanol kullanılması halinde 120 - 150 ve
120 - 180 dakika pişirme süreleri arasındaki parlaklıklar
belirgin farklılık gösterirken 150 - 180 dakika pişirme
süreleri arasındaki farklılık belirgin bulunmamıştır. % 50
etanol kullanılması halinde ise 120 - 150 , 120 - 180 ve
150 - 180 dakika pişirme süreleri arasındaki parlaklık far-
kının belirgin olduğu saptanmıştır.

% 20 sabit sodyum sülfid oranında gerek % 40 gerekse
% 50 etanol kullanımı halinde 120 - 150 , 120 - 180 ve 150 -
180 dakika pişirme süreleri arasındaki parlaklık farkı be-
lirgin bulunmuştur.

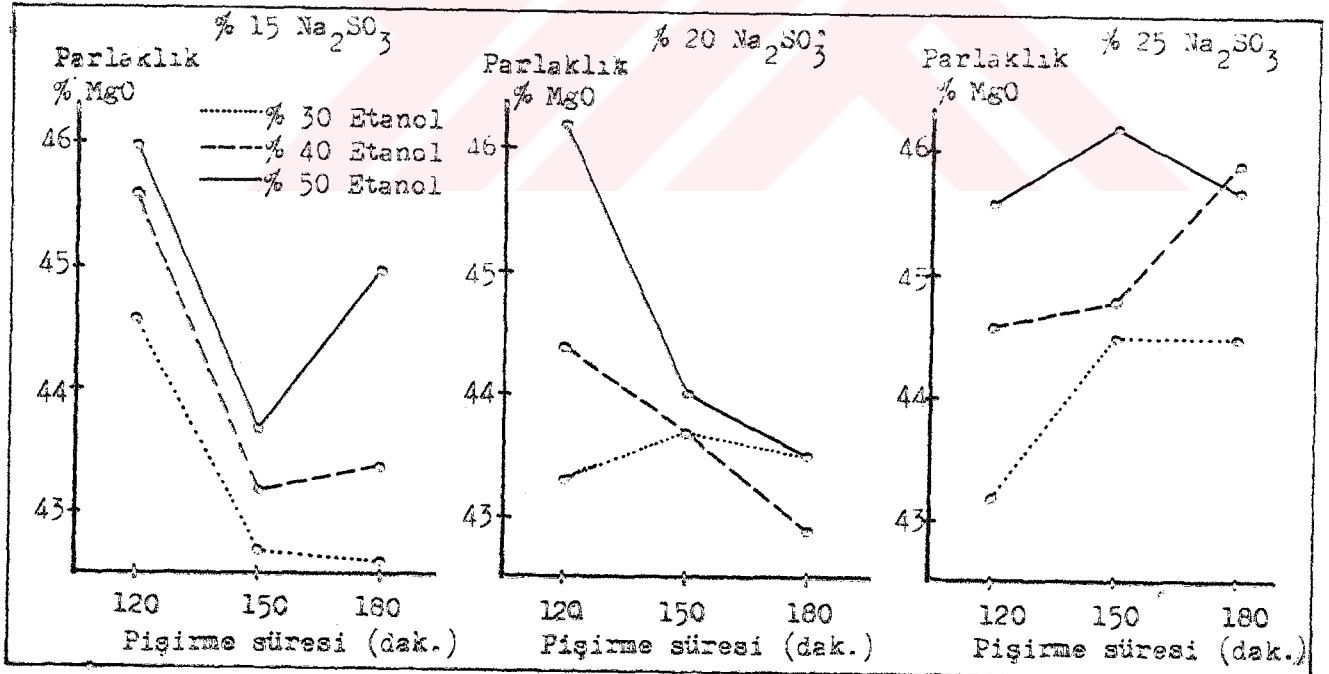
% 25 sodyum sülfid oranında % 30 etanol kullanıldığında
120 - 150 ve 120 - 180 dakikalık pişirme süreleri arasındaki
parlaklıkların belirgin farklılık gösterdiği, buna karşın

Tablo 2.23: Aynı sodyum sülfat ve etanol oranlarında değişen pişirme süresinin parlaklık üzerindeki etkisini gösteren varyans analizi ve Duncan testi sonuçları

		Varyans Kaynağı	Kareler toplamı	Ser. der.	Kareler ort.	F _{tab} α=1	F _{hes}	DUNCAN TESTİ SONUÇLARI			
% 15 Na ₂ SO ₃	% 30	B. arası	23.23	2	12.63			Pişirme süresi	120'	150'	180'
		B. içi	3.98	27	0.15	3.49	84.2	44.6	42.7	42.6	
		Genel	27.23	29	-			120' 44.6 150' 42.7 180' 42.6	1	0	
	% 40	B. arası	36.90	2	18.45			120' 44.6 150' 42.7 180' 42.6	1	0	
		B. içi	3.69	27	0.21	3.49	67.9	43.6	43.4	43.2	
		Genel	42.59	29	-			120' 43.6 150' 43.4 180' 43.2	1	0	
	% 50	B. arası	26.36	2	13.18			120' 46.0 150' 43.0 180' 43.7	1	1	
		B. içi	4.10	27	0.15	3.49	87.9	46.0	45.0	43.7	
		Genel	30.46	29	-			120' 46.0 150' 43.0 180' 43.7	1	1	
% 20 Na ₂ SO ₃	% 30	B. arası	0.76	2	0.38			150' 43.7 180' 43.5 120' 43.3	0	0	
		B. içi	6.63	27	0.23	3.49	1.52	150' 43.7 180' 43.5 120' 43.3	0	0	
		Genel	7.41	29	-			150' 43.7 180' 43.5 120' 43.3	0	0	
	% 40	B. arası	11.86	2	5.93			120' 44.4 150' 43.7 180' 42.9	1	1	
		B. içi	3.57	27	0.13	3.49	43.6	120' 44.4 150' 43.7 180' 42.9	1	1	
		Genel	15.43	29	-			120' 44.4 150' 43.7 180' 42.9	1	1	
	% 50	B. arası	41.85	2	20.93			120' 46.2 150' 43.9 180' 43.4	1	1	
		B. içi	2.90	27	0.11	3.49	190	120' 46.2 150' 43.9 180' 43.4	1	1	
		Genel	44.75	29	-			120' 46.2 150' 43.9 180' 43.4	1	1	
% 25 Na ₂ SO ₃	% 30	B. arası	1.95	2	0.98			150' 44.5 180' 44.5 120' 43.2	0	1	
		B. içi	4.02	27	0.15	3.49	6.53	150' 44.5 180' 44.5 120' 43.2	0	1	
		Genel	5.97	29	-			150' 44.5 180' 44.5 120' 43.2	0	1	
	% 40	B. arası	10.46	2	5.24			180' 45.9 150' 44.8 120' 44.6	1	0	
		B. içi	3.63	27	0.21	3.49	23.0	180' 45.9 150' 44.8 120' 44.6	1	0	
		Genel	16.11	29	-			180' 45.9 150' 44.8 120' 44.6	1	0	
	% 50	B. arası	11.01	2	5.51			150' 46.2 180' 43.7 120' 43.6	1	0	
		B. içi	2.23	27	0.08	3.49	68.9	150' 46.2 180' 43.7 120' 43.6	1	0	
		Genel	13.24	29	-			150' 46.2 180' 43.7 120' 43.6	1	0	

130 - 180 dakika arasındaki parlaklık farkının ise belirgin olmadığı tesbit edilmiştir. % 40 etanol oranı kullanıldığında 120 - 180 ve 150 - 180 dakika pişirme süreleri arasında belirlenen parlaklık farkının belirgin, 120 - 150 dakika arasında ise belirgin olmadığı görülmüştür. % 50 etanol oranında ise 120 - 150 ve 150 - 180 dakika pişirme süreleri arasındaki parlaklık farkının belirgin, 120 - 180 dakika arasında ise % 1 yanılma olasılığı sınırında önemsiz olduğu saptanmıştır.

Grafik 4.18 den de görüldüğü gibi % 15 ve % 20 sodyum sülfid oranında kısa süreli (120 dakika) pişirmelerin, % 25 sodyum sülfid oranında ise yüksek etanol oranlarında 150 dakikalık, düşük etanol oranlarında ise 180 dakikalık pişirmelerin daha uygun olduğu anlaşılmaktadır.



Grafik 4.18 : Değişik sodyum sülfid oranlarında pişirme süresine göre parlaklığın değişimi

Etanol Oranının Etkisi

Sabit sodyum sülfid oranı ve pişirme süresi kademelerinde etanol oranının parlaklık üzerine etkisinin belirgin olup olmadığını tesbit etmek için varyans analizi yapılmış, fark belirgin olduğunda ise Duncan testi uygulanarak söz konusu farklılığın hangi etanol kademeleri arasında belirgin olduğu araştırılmış olup sonuçlar Tablo 4.26 da verilmiştir.

Tablo 4.26 dan da görüleceği gibi yalnızca 150 dakika pişirme süresinde % 20 sodyum sülfid kullanılarak, % 30 , % 40 ve % 50 olarak değiştirilen etanol oranı kademelerinde belirlenmiş olan parlaklık değerleri arasında belirgin bir farklılığın bulunmadığı; buna karşın diğer 8 varyans analizinde değişen etanol oranının parlaklık üzerine yaptığı etki belirgin bulunmuştur.

Duncan testi sonuçları incelendiğinde, % 15 sabit sodyum sülfid oranında 120 ve 180 dakikalık pişirmelerde % 30 - % 40 , % 30 - % 50 ve % 40 - % 50 etanol oranları arasındaki parlaklık farkı belirgin bulunmasına karşın, 150 dakikalık pişirmelerde % 30 - % 40 etanol oranı kademeleri arasındaki parlaklık farkının belirgin olmadığı, % 40 - % 50 ve % 30 - % 50 etanol oranları arasında ise belirgin farklılık gösterdiği saptanmıştır.

% 20 sabit sodyum sülfid oranında, 120 dakika pişirme süresinde % 30 - % 40 , % 30 - % 50 ve % 40 - % 50 etanol oranları arasındaki parlaklıklar belirgin farklılık gösterirken 180 dakika pişirme süresinin uygulanması halinde, % 30 - % 50 etanol oranları arasındaki parlaklık farkının belirgin olmadığı; % 30 - % 40 ve % 40 - % 50 etanol oranları arasındaki parlaklık farkının ise belirgin olduğu tesbit edilmiştir.

% 25 sodyum sülfid kullanılarak 120 dakika pişirme süresinde % 30 - % 40 , % 30 - % 50 ve % 40 - % 50 etanol oranları arasındaki parlaklık farkı belirgin bulunmuştur. 150 dakika pişirme süresinde % 30 - % 50 ve % 40 - % 50 etanol

Tablo 4.26: Aynı sodyum sülfite oranı ve pişirme süresinde değişen etanol oranının parlaklık üzerindeki etkisini gösteren varyans analizi ve Duncan testi sonuçları

		Varyans kaynağı	Kareler toplamı	Ser. der.	Kareler ort.	F _{tab} α=1%	F _{hes}	DUNCAN TESTİ SONUÇLARI			
%	120'	B. arası	11.11	2	5.56	5.49	37.1	Etanol oranı	% 50 46.0	% 40 45.6	% 30 44.6
		B. içi	3.96	27	0.15			% 50 46.0	1		
		Genel	15.07	29	-			% 40 45.6	1	1	
	150'	B. arası	5.51	2	2.76	5.49	13.8	% 50 46.0			
		B. içi	5.33	27	0.20			% 40 45.6	1	0	
		Genel	10.84	29	-			% 30 44.6			
	180'	B. arası	29.83	2	14.92	5.49	87.8	% 50 46.0			
		B. içi	4.49	27	0.17			% 40 45.6	1	1	
		Genel	34.32	29	-			% 30 44.6			
%	120'	B. arası	42.34	2	21.17	5.49	132	% 50 46.2			
		B. içi	4.44	27	0.16			% 40 46.4	1		
		Genel	46.77	29	-			% 30 45.3	1	1	
	150'	B. arası	0.42	2	0.21	5.49	1.31	% 50 45.9			
		B. içi	4.36	27	0.16			% 40 45.7	0	0	
		Genel	4.78	29	-			% 30 45.7			
	180'	B. arası	2.32	2	1.16	5.49	7.25	% 50 45.5			
		B. içi	4.32	27	0.16			% 40 45.5	0	1	
		Genel	6.44	29	-			% 30 45.5	1		
%	120'	B. arası	28.27	2	14.14	5.49	109	% 50 45.6			
		B. içi	3.45	27	0.13			% 40 44.6	1	1	
		Genel	31.72	29	-			% 30 43.2			
	150'	B. arası	15.45	2	7.73	5.49	36.8	% 50 46.2			
		B. içi	3.78	27	0.21			% 40 44.8	1	0	
		Genel	21.23	29	-			% 30 44.5			
	180'	B. arası	11.84	2	5.92	5.49	59.2	% 40 45.9			
		B. içi	2.65	27	0.10			% 50 45.7	0	1	
		Genel	14.49	29	-			% 30 44.7	1		

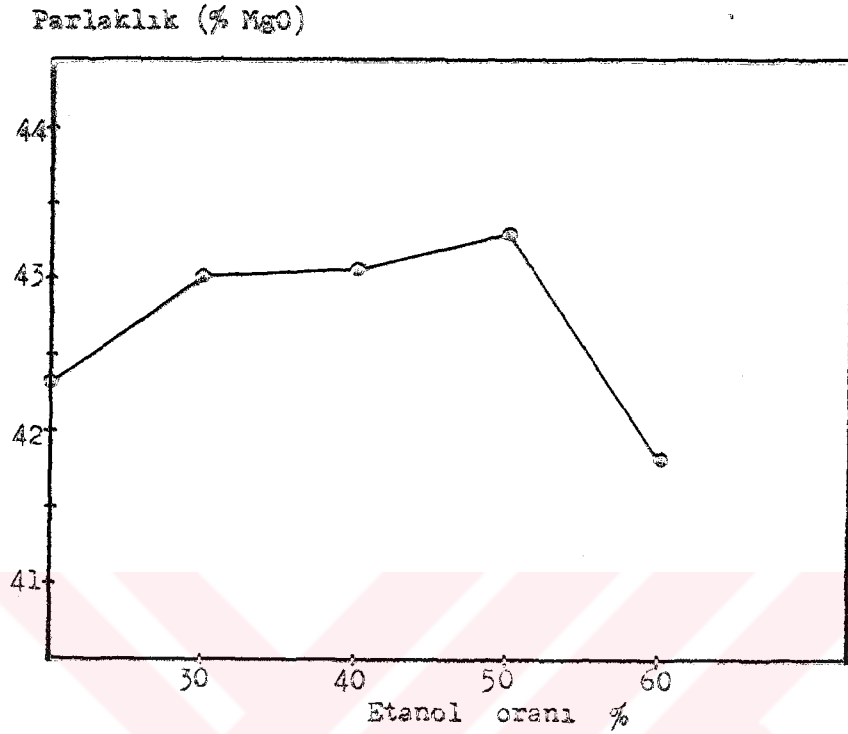
oranları arasındaki parlaklık farkının belirgin, % 30 - % 40 etanol oranları arasında ise belirgin olmadığı tesbit edilmiştir. 180 dakika pişirme süresinde ise % 30 - % 40 ve % 30 - % 50 etanol oranları arasındaki parlaklık farkının belirgin farklılık göstermesine karşın, % 40 - % 50 etanol oranları arasında farklılık göstermediği belirlenmiştir.

Tablo 4.22 incelendiğinde sabit sodyum sülfid oranı ve pişirme süresinde artan etanol oranı ile parlaklık değerinde genelde bir yükselmenin olduğu göze carpmaktadır. Tablo 4.26'deki Duncan testi sonuçları incelendiğinde % 50 etanol kullanımı ile çoğu kez % 30 ve % 40 etanol kullanımına göre istatistiksel açıdan da belirgin şekilde daha açık renkli hamurlar elde edilmektedir.

Etanol oranının parlaklık üzerine etkisini daha iyi ortaya koyabilmek için ortalama koşullar olarak kabul edilen % 20 sodyum sülfid ve 150 dakika pişirme süresinde etanol oranı % 0 , % 30 , % 40 , % 50 ve % 60 alınarak 5 pişirme daha yapılmış olup değişen etanol oranının parlaklık üzerine yaptığı değişim Grafik 4.19'da gösterilmiştir.

Grafikten görüldüğü gibi, parlaklık % 50 oranına kadar artan etanol ile yükselirken, bu sınırın ötesinde ilave edilen etanol, parlaklığı hızla düşürmektedir. % 50 etanol oranına kadar pişirme çözeltisine ilave edilen etanolün hamur parlaklığını artırması, hamurun daha iyi pismesiyle birlikte daha fazla miktarda lignin uzaklaşmasına bağlı olarak hamur renginin açılmasına bağlanmıştır. Ancak % 60 etanol kullanılması halinde hamur renginde görülen koyulaşmaya, daha önce kappa numarası kısmında değinildiği gibi yüksek etanol oranlarında pişirme çözeltisine geçen ligninin lifler üzerine tekrar cökelmeye başlaması neden olmaktadır (34).

Sonuç olarak parlaklık değeri açısından en uygun etanol oranının % 50 olduğu belirlenmiştir.



Grafik 4.19: Etanol oranının parlaklık üzerine etkisi

2.2.4. İstatistiksel Değerlendirmeler Sonucuna Göre En Uygun Pisirme Kosullarının Belirlenmesi

ASAE hamurlarından yapılan test kâğıtları üzerinde belirlenen kopma uzunluğu, patlama indisi, yırtılma indisi ve parlaklık değerleri için en olumlu sonuçları veren pisirme koşullarını belirlemek için, daha önce ilgili bölümlerde yapılan istatistiksel değerlendirmelerin bir özeti Tablo 4.28'de verilmiştir.

Tablodan görüleceği gibi sözkonusu fiziksel özellikler karşısındaki değerler istatistiksel değerlendirmeler sonucu seçilen en uygun koşullardır. Bazı durumlarda parantez içersinde verilen değerler ise ikinci dercede uygun görülen sonuçlardır.

Tablo 4.27: İstatistiksel değerlendirmelerin sonuçlarına göre ASAE yöntemiyle Kızılcam odunlarının pisirilmesinde uygun koşullar

Özellikler	Na_2SO_3 oranı (%)	Pisirme süresi (dakika)	Etanol oranı (%)
Kopma uzunluğu	15 - 20	120	50-40-30
Patlama indisi	15 - 20	120-150	50-40-30
Yırtılma indisi	20	150	50
Parlaklık	25	120	50
Fiziksel özellikler yönün- den uygun koşullar	20 (25)	150 (120-180)	50 (40)
Hamur verimi ve kimyasal özellikleri dikkate alın- dığında uygun koşullar	20 (25)	150 (180)	50 (40)

Tablo genel olarak incelendiğinde, pisirme koşullarının kopma uzunluğu ve patlama indisi üzerine etkisinin yırtılma indisi ve parlaklığa göre daha az olduğu anlaşılmaktadır. Dolayısı ile en uygun koşul belirlenirken fiziksel özellikler açısından yalnızca yırtılma indisi ve parlaklık değerinin göz önüne alınması yeterli olabilir.

Sodyum sülfite oranının % 25 olarak alınması parlaklık değerini olumlu etkilemekle birlikte yırtılma direncini düşürmektedir. Amac yüksek verimli ve üstün direnç özelliklerine sahip, aynı zamanda ağartılabilme açısından yeterince pisirilmiş hamur üretmek olduğundan % 20 oranının seçilmesi uygun olacaktır. Ağartma masraflarını azaltmak amacıyla daha düşük kappa numarasına inilmesi istendiğinde % 25 sodyum sülfite oranı da seçilebilir. Ancak bu durumda kullanılacak ilave sodyum sülfitin, ağartmada kullanılacak klorlu bileşiklerden yapılacak tasarrufu ne ölçüde dengeleyeceği ekonomik acınan etüd edilmeli, ayrıca verimde görülen

% 1.5 - 2 oranındaki kayıpla, yırtılma direncindeki düşüş de dikkate alınmalıdır.

Pisirme süresindeki değişme, enerji girdisi ve fabrika kapasitesi ile doğrudan ilgili olduğundan optimum pisirme süresinin seçimi, hamurun kalitesi ve kullanım yeri de dikkate alınarak pisirme ve agartmada kullanılan kimyasal maddelerden yapılacak tasarruf pisirmede tüketilen enerji ile birlikte düşünülmelidir. Parlaklık değeri açısından uygun pisirme süresi 120 dakika olarak belirlenmekle birlikte fiziksel direnc nitelikleri (özellikle yırtılma indisi) bakımından bu sürenin yeterli olmadığı anlaşılmıştır. Her ne kadar hamurun delignifikasyon oranı pisirme süresi ile paralel olarak artsa da verim ve viskozitenin maksimum olduğu 150 dakikanın en uygun pisirme süresi olarak seçilmesi daha doğru olacaktır.

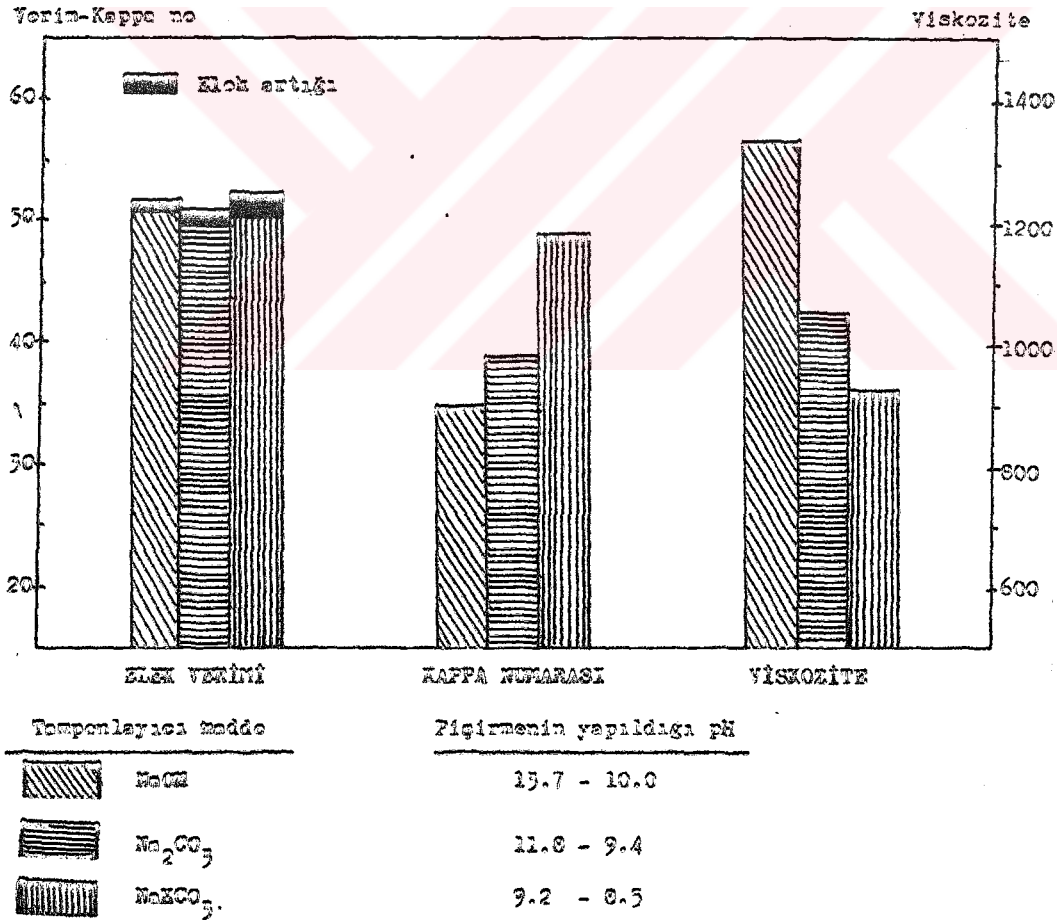
Gerek viskozite gerekse fiziksel direnc özellikleri üzerine çözelti hacmine oranla ilave edilen etanolün belirgin bir etkisi bulunmamasına karşın, elenmiş verim ve kappa numarası % 50 ye kadar artan etanol oranı ile olumlu yönde etkilanmaktadır. % 50 nin üzerindeki etanol ilavesinin delignifikasyon oranını düşürdüğü de dikkate alınırse en uygun etanol oranının % 50 olarak alınması yerinde olacaktır.

Bu değerlendirmelere göre alkali-sülfite-antrakinon-etanol kombinasyonu ile Kızılçam yongaları kullanılarak yapılan pisirmelerde en uygun koşulları 15 numaralı pisirmenin gerçekleştirdiği sonucuna varılmış olup söz konusu pisirme koşulları aşağıda belirtilmiştir.

- Kullanılan sodyum sülfite miktarı : % 20
- Sodyum sülfite/sodyum hidroksit oranı : 4/1
- Antrakinon miktarı : % 0.1
- Çözelti hacmine oranla etanol : % 50
- Çözelti/yonga oranı : 4/1
- Maksimum sıcaklık : 175 °C
- Maksimum sıcaklıkta pisirme süresi : 150 dakika

4.2.3. Pişirmede Kullanılan Tamponlayıcı Maddenin Hamurun Verim ve Kimyasal özellikleri ile Bu Hamurdan Elde Edilen Test Kâğıtlarının Fiziksel özellikleri Üzerine Etkisi

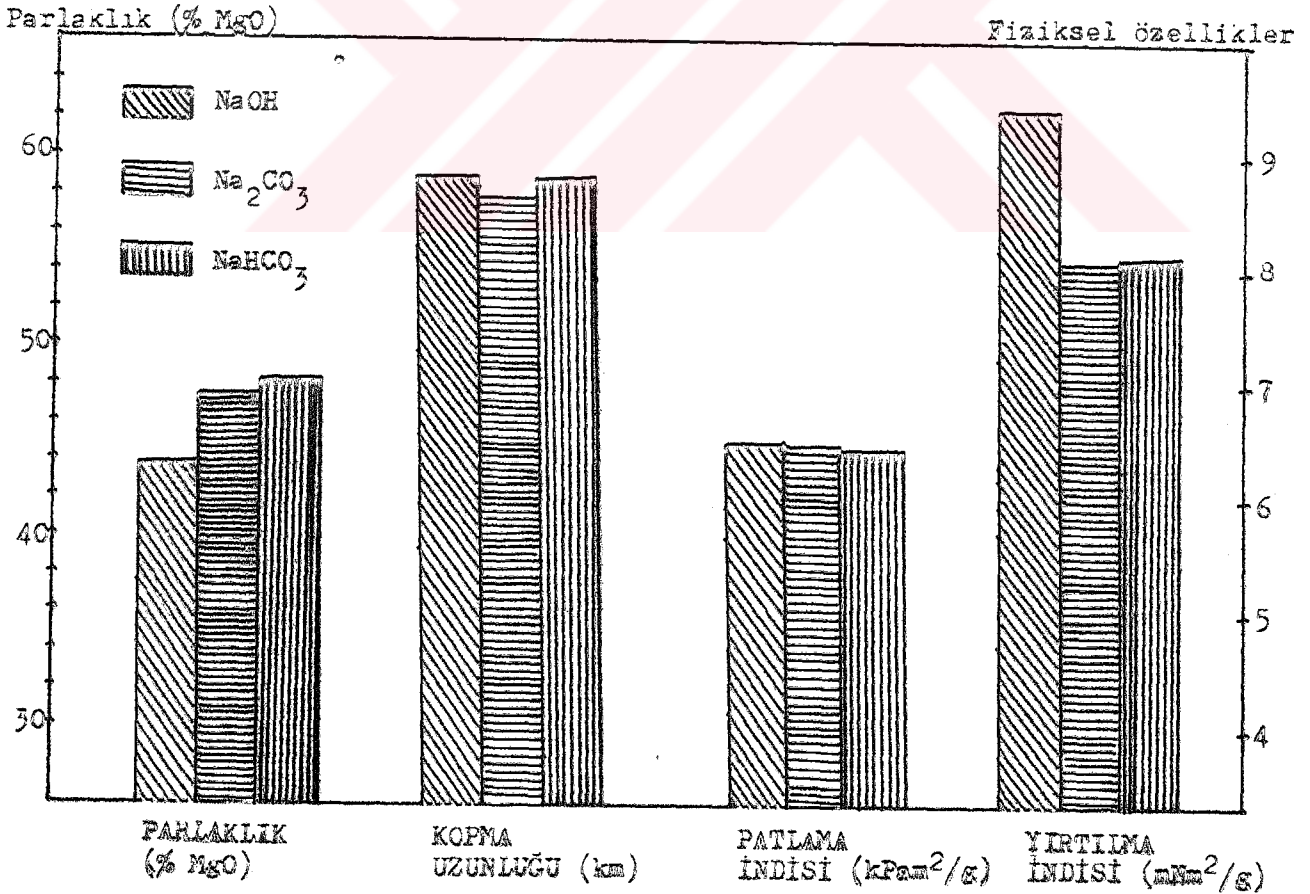
Sodyum hidroksitten başka tamponlayıcı olarak sodyum karbonat ve sodyum bikarbonat kullanılarak hazırlanan pişirme çözeltisinin başlangıç ve pişirme sonu pH derecelerine bağlı olarak bu çözeltilerle yapılan 32 ve 33 nolu pişirmelerden elde edilen hamurların verim ve kimyasal özellikleri Histogram 4.1 de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Histogram 4.1: Pişirmede kullanılan tamponlayıcının hamurun verim ve kimyasal nitelikleri üzerine etkisi

Histogramdan görüldüğü gibi pişirmenin yapıldığı pH alanı nötrüye yaklaştıkça elenmiş veriminde önemli ölçüde bir değişiklik olmamasına karşın elek artığı oranı ve kappa numarasında artış meydana gelmektedir. Dikkati çeken bir diğer nokta da pişirmenin yapıldığı pH alanı alkalen bölgeden uzaklaştıkça hamur viskozitesinde görülen düşüştür. Dolayısıyla tamponlayıcı olarak sodyum hidroksitin kullanılması durumunda, daha iyi delignifikasyonun gerçekleşmesi yanında yüksek viskoziteli hamurlar elde edilmektedir.

Histogram 4.2 de değişik tamponlayıcılarla yapılan sülfite antrakinon etanol pişirmelerinden elde edilen kâğıt hamurlarından yapılan test kâğıtlarının 50 SR^o sindeki bazı fiziksel özellikleri gösterilmiştir.



Histogram 4.2 : Değişik tamponlayıcıların kâğıdın fiziksel özellikleri üzerine etkisi

Histogramdan görüleceği üzere parlaklık değeri nötüre yakın pH alanında daha yüksek değere ulaşmaktadır. Nitekim yapılan varyans analizi ile bu üç tamponun kullanımı halinde parlaklıkta görülen farklılık % 1 yanlışla olasılığında belirgin bulunmuş olup uygulanan Duncan testi sonucu tamponlayıcı olarak sodyum bikarbonat kullanıldığında sodyum hidroksite göre 4.3 birim ve sodyum karbonata göre 3.5 birim belirgin şekilde daha açık renkli hamurların elde edildiği saptanmıştır. Bunun nedeninin, Casey'nin de belirttiği gibi NSSC yöntemine benzer şekilde, pisirmenin sonuna doğru ortamın pH derecesinin nötüre yaklaşması ile en açık renkli hamurların elde edilmesinden (12) kaynaklandığı düşünülmektedir.

Diğer yandan Tablo 4.28 de görüldüğü gibi kopma uzunluğu ve patlama indisi değerleri, pisirmede kullanılan tamponlayıcı maddelerden etkilenmemektedir. Bu durum % 1 yanlışla olasılığı sınırında yapılan varyans analizinde belirgin farklılığın bulunmaması ile de kanıtlanmıştır.

Tablo 4.28: Değişik tamponlayıcıların kâğıdın fiziksel özellikleri üzerine etkisine ilişkin varyans analizi ve Duncan testi sonuçları

Fiziksel Özellikler	Varyans kaynağı	Kararlar toplamı	Ser. der.	Karar. ort.	F _{tab} α=1%	F _{hes}	DUNCAN TESTİ SONUÇLARI			
KOPMA UZUNLUĞU	S. arası	0.31	33	0.16				0.9	0.8	0.7
	S. içi	7.13	2	0.22	3.31	0.73				
	Genel	7.44	33	-			NaOH 0.9	0		
							NaHCO ₃ 0.8	0	0	
PATLAMA İNDİSİ	S. arası	0.03	42	0.03				6.6	6.6	6.5
	S. içi	3.41	2	0.13	3.13	0.21				
	Genel	3.46	44	-			NaOH 6.6			
							Na ₂ CO ₃ 6.6	0	0	
YIRTILMA İNDİSİ	S. arası	6.30	13	3.23				7.3	0.2	0.2
	S. içi	1.22	2	0.06	6.36	0.1				
	Genel	7.22	17	-			NaOH 7.3	1	0	
							Na ₂ CO ₃ 0.2	1		
PARLAKLIK	S. arası	103.29	27	31.64				43.2	47.4	43.9
	S. içi	2.40	2	0.07	3.49	301				
	Genel	103.69	29	-			NaHCO ₃ 40.2	1		
							Na ₂ CO ₃ 47.4	1	1	

Sodyum hidroksit, sodyum karbonat ve sodyum bikarbonat gibi tamponlayıcıların yırtılma indisi üzerine etkisini incelemek amacıyla yapılan varyans analizi sonucuna göre bu üç tamponlayıcı maddenin yırtılma indisinde X_i yanılma olasılığı sınırında belirgin bir farklılaşmaya neden olduğu saptanmış olup, Duncan testinin uygulanması sonucu sodyum hidroksit kullanımı ile hem sodyum karbonat hem de sodyum bikarbonata göre % 14 belirgin şekilde daha yüksek değerlere erişilirken, sodyum karbonat ve sodyum bikarbonat kullanımı halinde yırtılma indisleri arasındaki fark belirgin bulunmamıştır.

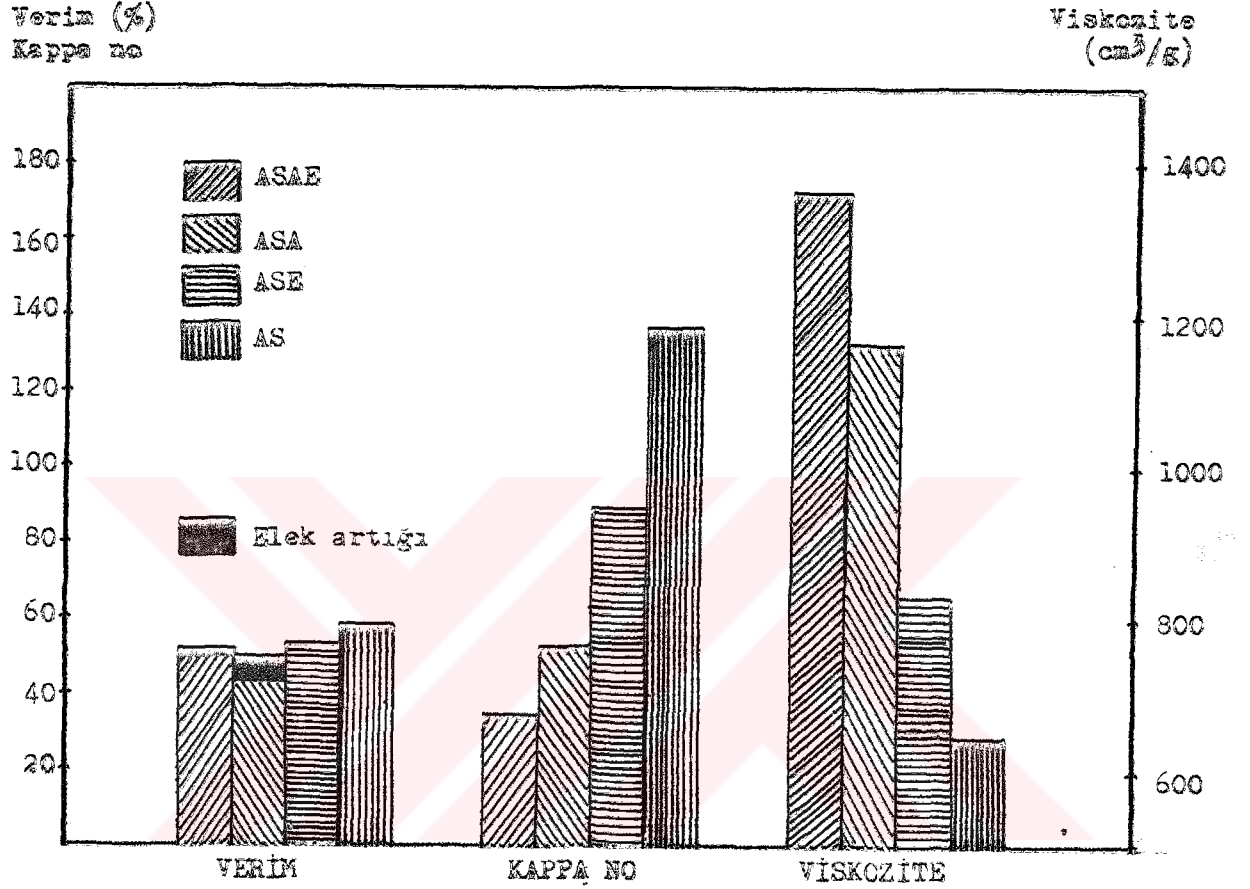
4.2.6. ASAE Pisirmesinde Antrakinon ve Etanolün Rolü

ASAE yönteminde antrakinon ve etanolün etkisini ortaya çıkarmak için, belirlenen en uygun pısırma koşullarında yalnız etanol katılmadan 29 nolu, yalnız antrakinon katılmadan 30 nolu, etanol ve antrakinon katılmadan da 31 nolu pısırma gerçekleştirilmiştir. Böylece, ASAE yönteminde pısırma çözeltisi bileşimini oluşturan antrakinon, etanol ve her ikisinin hamurun verim, kapa numarası, viskozite değeri ile bu hamurdan yapılan test kâğıtlarının fiziksel özellikleri üzerine etkileri de incelenmiştir.

Histogram 4.3 de alkali sülfite (AS) yönteminin değişik katkı maddeleriyle yapılmasının hamurun verim ve kimyasal özellikleri üzerine etkisi gösterilmiştir.

Histogramdan görüldüğü gibi alkali sülfite antrakinon etanol (ASAE) ile alkali sülfite antrakinon (ASA) karışımıyla yapılan pısmarlara göre daha yüksek elanmis verimde, daha düşük kapa numarasına sahip yüksek viskoziteli hamurlar elde edilmiştir. Bu da göstermektedir ki pısırma çözeltisi olarak kullanılan alkali-sülfite-antrakinon karışımına ilave edilen etanol yalnızca hemiselülozları korumakla kalmayıp viskozite artışına paralel olarak selüloz degradasyonunu

azaltarak verim artısına neden olmaktadır. Bu durum değişik araştırmacılar tarafından da saptanmıştır.



Histogram 4.3: Alkali sülfite pisirmesinde değişik katkı maddelerinin hamurun verim ve kimyasal özellikleri üzerine etkisi

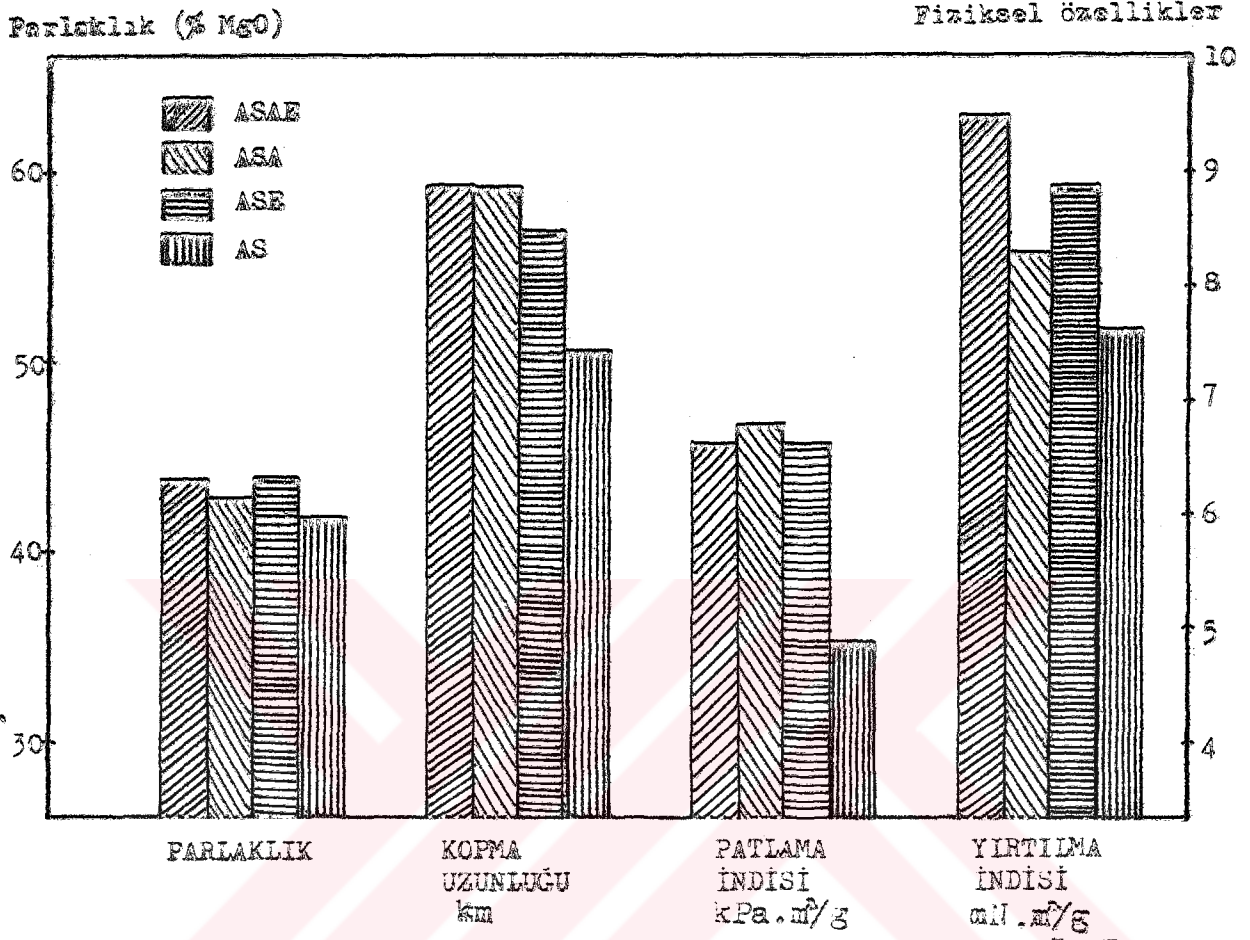
Gerek alkali sülfite etanol (ASE) gerekse alkali sülfite (AS) pisirmesi sonucu yongalar yeterince pisip liflere ayrılmadıkları için laboratuvar tipi defibratörde 0.03 mm disk acıklığında liflendirilmiştir. Dolayısı ile normale göre elemeis hamur verimi yüksek, elek artışı oranı ise düşük bulunmuştur. Bu konu üzerinde çalışan araştırmacılar, alkali sülfite ve nötral sülfite pisirme çözeltisine antrakınon ilavesinin hem delignifikasyonu hem de defibrasyonu iyileştirdiği, elde edilen hamurun kimyasal hamur niteliği göstermesinde önemli bir etken olduğunda birleşmiştir (18), (36).

Oysa Histogram-3 den de görüldüğü gibi hem ASE hem de AS hamurları belirgin şekilde yüksek kappa numarasına sahip olduklarından yarı kimyasal hamur karakteri göstermektedir. Ayrıca mekanik etki sonucu selüloz zincirleri hasara uğradığından hamur viskozitesi de düşük bulunmuştur.

Sonuc olarak, alkali-sülfite pisirme çözeltisine antrakinin ve etanol ilavesi, kappa numarasını hızlı bir şekilde düşürmekle kalmayıp, viskozite düşüşünü de engellediğinden çift yönlü olumlu bir etki gösterdiği söylenebilir.

Histogram 4.4 de alkali sülfite pismesinin çeşitli katkı maddeleriyle yapılması durumunda elde edilen hamurlardan yapılan test kâğıtlarının 50 SR°'indeki fiziksel özellikleri gösterilmiştir.

Histogramdan görüldüğü gibi alkali-sülfite-antrakinin pisirme çözeltisine etanol ilavesi ile, kopma uzunluğu ve patlama indisinde önemli bir değişim görülmemesine karşın, parlaklığın 1.4 birim, yırtılma indisinin % 15 arttığı belirlenmiştir. Aynı durum ASAM ve ASA hamurları için belirlenen değerler birbiriyle karşılaştırıldığında da saptanmıştır (19), (12). ASAE hamurunun ASA hamuruna göre daha yüksek parlaklığa sahip olması, çözeltiye ilave edilen etanolün delignifikasyonu artırması sonucu pisirme sırasında, rengi koyulasan ligninin hamurdan daha fazla oranda uzaklaşması ile hamur renginin açılmasına bağlanmıştır. Alkali-sülfite-antrakinin pisirme çözeltisine ilave edilen etanolün yırtılma indisini artırması ise viskozitede görülen artışla açıklanabilir. Nitekim daha önceki bölümlerde ASAE hamurları için viskozite ve yırtılma indisi arasında yakın bir ilişkinin olduğu tesbit edilmiştir. Etanolün asıl olumlu etkisini verim ve kappa numarasında gösterdiği dikkate alınırsa, yüksek verimde minimum ağartma masrafı ile hamur üretmek amaçlandığında alkali sülfite antrakinin kombinasyonuna etanol ilavesi kaçınılmaz olacaktır.



Histogram 4.4 : Alkali-sülfite pişirmesinde değişik katkı maddelerinin kâğıdın fiziksel özellikleri üzerine etkisi

Alkali sülfite pişirme çözeltisine etanolün ilavesiyle parlaklık, kopma uzunluğu, patlama indisi ve yırtılma indisi yönünden alkali sülfite pişirmesine göre belirgin şekilde daha yüksek değerlere erişilmektedir. Bunun nedenini etanolün ilave delignifikasyon özelliğine bağlamak mümkündür (12). Zira kâğıt hamurundaki lignin, lifleri rijit tuttuğundan ve su alımlarını engellediğinden kâğıt yapma yeteneğini, dolayısıyla direnc özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir (60). Alkali sülfite pişirmesinin etanol ilavesiyle yapılması ile her ne kadar üretilecek kâğıtların fiziksel direnc

niteliklerinde bir artış sağlıyorsa da pisirme sonrasında defibrasyona gereksinim göstermesi, ayrıca 66.7 gibi yüksek kappa numarasına sahip olması ağartma masraflarını artırdığından alkali-sülfite-etanol kombinasyonu ile ağartılabilir nitelikte ticari olarak hamur üretmek cazip olmayacaktır.

V. SONUÇ VE ÖNERİLER

Sülfat yöntemine bir alternatif olarak sunulan bu yeni pisirme yönteminde, ülkemiz sülfat hamuru kâğıt fabrikalarında da kullanılan Kızılçam endüstriyel yongalarından kâğıt hamuru üretilmiştir. Alkali-sülfat-antrakinon-etanol (ASAE) diye isimlendirilen bu pisirme yöntemi ile elde edilen hamurlarda, daha önce geliştirilen alkali-sülfat-antrakinon (ASA) ve nötral-sülfat-antrakinon (NSA) yöntemlerinin sınırlı delignifikasyon gücü (18), (61) etanol kullanımı ile artırıldığından endüstriyel ölçüde ekonomik bir agartma için uygun hale getirilmiştir.

ASAE yöntemiyle üretilen hamurları kısaca, sülfat ve sülfat hamurlarının iyi özelliklerinin kombine edildiği hibrit bir yöntem olarak ifade etmek mümkündür. Ancak ASAE hamurunun sülfat hamuruna göre teknolojik özellikler açısından ne derece olumlu yada olumsuz durum gösterdiğini somut bir şekilde ortaya koyabilmek amacıyla her iki hamur için belirlenen bazı özelliklerin karşılaştırılması uygun olacaktır. Bu görüş açısından hareketle, ASAE ve sülfat hamurları verim ve kimyasal hamur özellikleri, agartılabilir ve kâğıt yapım özellikleri yönlerinden aşağıda ayrı başlıklar altında karşılaştırılmıştır.

3.1. VERİM VE KİMYASAL HAMUR ÖZELLİKLERİ

Belirlenen en uygun koşulda ASAE yöntemiyle elde edilen hamurların verim, kappa numarası ve viskozitesini sülfat hamuru ile karşılaştırabilmek için iki ayrı yol izlenmiştir.

1- Aynı hammadde kullanılarak SEKA Akdeniz kâğıt fabrikasında uygulanan pisirme koşuluna bağlı kalınarak elde edilen sülfat hamurları referans olarak alınmıştır.

2- Cam türü odunları kullanılarak benzer kappa numarasına kadar piserilen sülfat hamurlarının özellikleri literatürden alınarak karşılaştırma yapılmıştır.

Her iki durumda da elde edilen veriler Tablo 5.1 de topluca gösterilmiştir.

Tablo 5.1 : Cam türü odunlarından ASAE ve sülfat yöntemi ile elde edilen hamurların verim ve bazı kimyasal özelliklerinin karşılaştırılması

Yöntem (Hamurda)	% NaOH cinsinden				Sülfite (%)	Maksimum sıcaklık (°C)	Pisirme süresi (dakika)	Elekt verimi (%)	Elekt artışı (%)	Kappa no	Hamur viskozitesi (cm ³ /g)
	Na ₂ SO ₃	NaOH	Na ₂ S	A. Alkali							
ASAE (Kızılcam)	22	5	-	23	-	175	150	50.3	1.7	33.0	1364
Sülfat * (Kızılcam)	-	14.90	5.80	22.7	28	170	60	45.4	3.7	40.9	883
Sülfat ** (Sarıcam)	-	13.75	6.75	22.5	30	170	90	47.1	0.2	34.2	-
Sülfat *** (Sarıcam)	-	14.70	6.30	21.0	30	170	195	47.8	-	33.8	1044

* Yalınkılıç, 1990

** Patt ve Kordsacia, 1986

*** Ojanen et al, 1982

Tablodan görüldüğü gibi ASAE hamurları Kızılcam sülfat hamuruna göre % 4.9 daha yüksek verime, 23.9 birim daha düşük kappa numarasına ve 481 cm³/g daha yüksek viskoziteye sahiptir.

Kızılcam ASAE hamurları ile, benzer kappa numarasına kadar pisirilen sarıcam sülfat hamurları karşılaştırıldığında ASAE hamurlarının elekt veriminin sarıcam sülfat hamurlarından % 2.5 - 3.2 ; viskozitesinin ise yaklaşık 300 cm³/g daha yüksek olduğu görülmektedir. Buna dayanarak, ASAE pisirme çözeltisinin sülfat çözeltisine göre seçici bir delignifikasyon ortamı yaratması yanında selülozu degradasyona karşı daha iyi koruduğunu da söylemek mümkündür. Verimdeki artışa alkali ortamda alkolün karbonhidratları koruyucu etki

göstermesinin neden olduğu belirtilmektedir (57). Sülfat hamuruna göre viskozitenin daha yüksek bulunması karbonhidratların hem asidik hidroliz, hem de alkalin hidroliz ve soyulma reaksiyonlarına karşı daha iyi korunmasından ileri gelmektedir (41).

5.2. AGARTILABİLME ÖZELLİKLERİ

ASAE hamurlarının agartılabilme özellikleri ayrı bir çalışma ile ele alınacağından, burada konuya literatür bilgileri ışığında kısaca değinilmiştir.

Kâğıt hamurlarının agartılabilme durumlarının saptanmasında en önemli özelliklerden biri, hamurun kappa numarası olup bu sayı hamurun içerdigi lignin miktarıyla yakından ilgilidir (49). Dolayısı ile aynı yöntemle üretilen hamurlardan daha düşük kappa numarasına sahip hamurlar daha az lignin içerdiklerinden agartma istegi, yani agartılmasında gerek duyulan agartıcı madde miktarı daha az olmaktadır.

Diğer taraftan sülfat ve sülfite yöntemiyle aynı kappa numarasına kadar pisirilen hamurlardan sülfite hamuru, daha az agartıcı madde kullanılarak yüksek parlaklık derecelerine kadar kolayca agartılabilmektedir. Bunun nedeni iki ayrı görüşle açıklanmaktadır. Birinci görüş, sülfat hamurunda kalan ligninin daha büyük moleküler yapıda oluşu ve hamurun agartılması sırasında çözünmesi için daha uzun bir reaksiyon süresine ihtiyac göstereceği şeklindedir (49), (62) . Diğer görüş ise sülfat yönteminde, sülfite yöntemine göre lignin kondensasyon reaksiyonlarının daha yüksek düzeyde gerçekleşmesinin bir sonucu olarak, koyu renkli ve hidrofobik lignin formunun oluşması ile hamurdan uzaklaştırılmasının zorlaşması, buna karşın sülfite ve NSSC hamurundaki ligninin oldukça hidrofil olan lignosülfonat formunda bulunması ve klorlu bileşiklerle kolayca parçalanıp hamurdan uzaklaşabilmesine bağlanmıştır (30).

Tablo 5.2 de ASAE ve sülfat hamurlarının verim, kappa numarası ve parlaklık değerleri karşılaştırılmıştır.

Tablo 5.2: ASAE ve sülfat hamurlarının verim, kappa numarası ve parlaklık değerlerinin karşılaştırılması

Yöntem	Verim %	Kappa no	Parlaklık	Kaynak
ASAE	50.3	35.0	32.1	Tesbit
Sülfat	45.4	40.9	27.3	Yalınkılıc, 1990 *
Sülfat	47.1	34.2	27.0	Patt ve Kordsacia, 1986
Sülfat	47.8	33.8	22.6	Ojanen et al, 1982

* SEKA Akdeniz kâğıt fabrikası koşulları

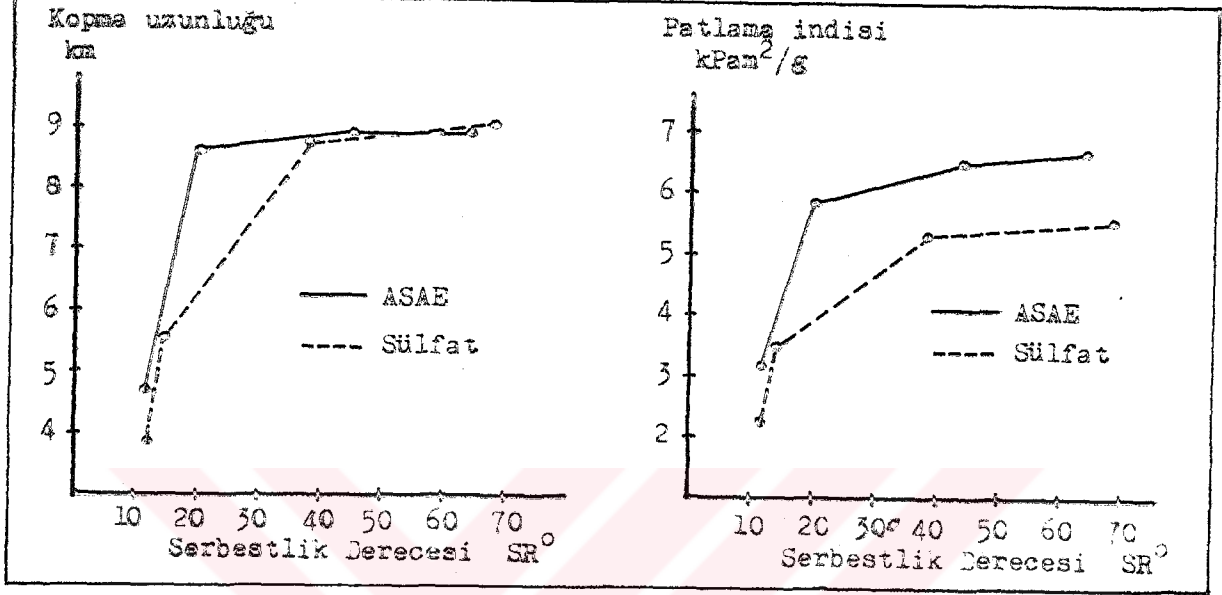
Tablo 5.2 den de açıkça görüldüğü gibi ASAE hamurları gerek yüksek verimde düşük kappa numarasına sahip olması gerekse parlaklığının 50 birimin üzerinde olması bu hamurların sülfat hamurlarına göre daha kolay ağartılabileceği ve ağartılmış verimlerinin de daha yüksek olacağı izlenimini vermektedir.

5.3. KAGIT YAPIM ÖZELLİKLERİ

5.3.1. Dövülebilme Yeteneği

Literatürde hamurun dövülebilme yeteneği, dövme süresine bağlı olarak olarak hamurun kazandığı serbestlik derecesinden çok hamurun dövme ile kazandığı serbestlik derecesine göre fiziksel direnc özelliklerinde görülen değişim olarak ifade edilmektedir. Dolayısı ile hamurun dövülebilme kolaylığı belirli bir kopma uzunluğu ya da patlama indisi seviyesine ulaşmak için gereken sürenin uzunluğu ya da kısalığı ile değerlendirilmektedir (17).

Grafik 5.1 de Kızılcım ASAE ve sülfat hamurlarının kopma uzunluğu ve patlama indisi değerlerinin serbestlik derecesine göre değişimi gösterilmiştir.



Grafik 5.1: ASAE ve sülfat hamurlarından yapılan test kâğıtlarının dövme süresine göre kazandığı kopma uzunluğu ve patlama indisi değerleri

Grafikten görüleceği gibi ASAE hamurları için hem kopma uzunluğu hem de patlama indisi 20 - 25 SR° si civarında maksimum degere yaklaşıırken sülfat hamurları için bu sınır 35 - 40 SR° si dir. ASAE ve sülfat hamurları arasındaki bu farklı dövülme yeteneğinin liflerde bulunan hemiselülozların miktarı ve yeri ile ilgili olduğu sanılmaktadır. Selüloz filamentleri arasında bulunan ve son derece hidrofil özellikte olan hemiselülozlar, liflerin su çekmesi ve sismesine, dolayısıyla plastik özellik kazanmasına yardımcı olduğundan liflerin dövülmesini kolaylaştırmaktadır (1), (60).

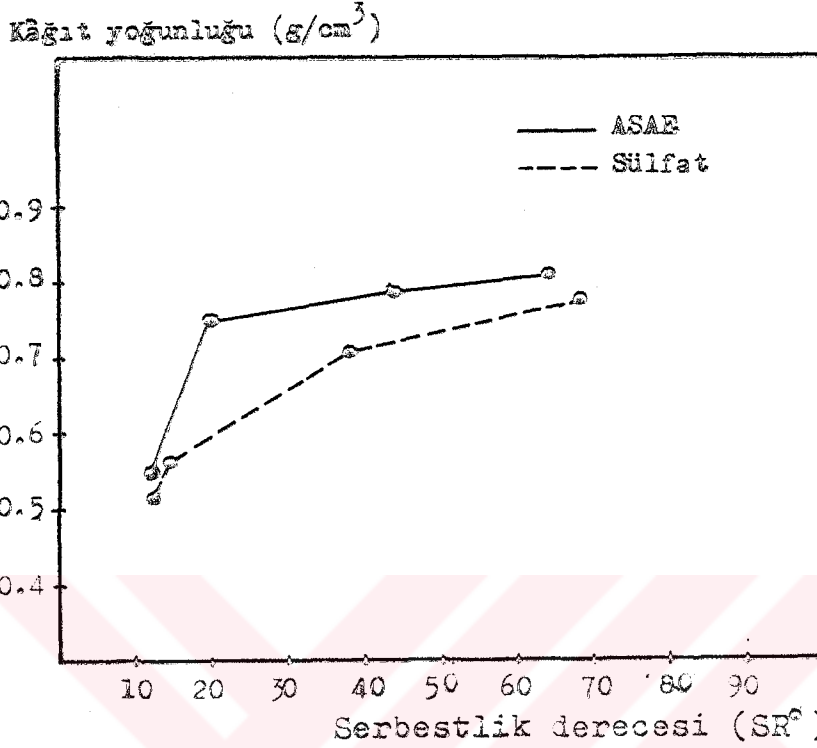
Hamurun serbestlik derecesi dövme için bir ölçü olmanın yanında hamurun drenaj özellikleriyle ilgili bir faktördür. Hamur dövüldükçe serbestlik derecesi azalıp SR° si artmakta, böylelikle suyun hamurdan drenajı zorlaşmaktadır. Diğer

tarafından kâğıt yapımı sırasında üretim hızı ve suyun hamurdan süzülmesi için tüketilen enerji doğrudan hamurun serbestlik derecesine bağlı olduğundan (60), 20 - 25 SR° sine kadar yapılan dövme ile üstün fiziksel özelliklere erisen ASAE hamurlarının dövülmesinde daha az enerji tüketileceği, ayrıca fabrikasyon aşamasında hamurun süzülme süresinin kısalığı ve kolay safiha oluşturmaya nedeniyse sülfat hamurlarına göre daha avantajlı olacağı izlenimini vermektedir.

5.3.2. Bağ Yapabilme Yeteneği

Kopma uzunluğu genellikle hamurun bağ yapabilme yeteneğinin bir ölçüsü olarak düşünölmektedir. Kopma uzunluğu değeri bir yandan lifler arasındaki bireysel bağların, diğer yandan da bağli alanın gösterdiği direncin toplamının bir ölçüsüdür. Bireysel bağların sağlamlığı hamurun içerdığı lignin ve hemiselüloz miktarı ile pisirme yöntemine bağlıdır. Lignin fazlalığı bireysel bağların oluşumunu olumsuz yönde, hemiselülozların fazlalığı ise olumlu yönde etkilemektedir. Zira polimerizasyon derecesi düşük olan hemiselülozlar lifler arasında iyi bir dolgu olup oluşturdugu hidrojen bağları ile aynı zamanda yapıştırıcı görevi yapmaktadır. Özellikle dallı yapıya sahip bulunan glukuronoksilanın varlığı lifler arasında bireysel bağların direncini artırdığından büyük bir öneme sahip olup, nötral ortamda sodyum sülfite ve antrakinin ile yapılan pisirmelerde bu hemiselüloz formunun iyi korunduğu bildirilmektedir (38).

Toplam bağli alanın direnci liflerin birbirine yaklaşması ile artmaktadır. Dolayısı ile bağli alanın miktarı yoğunluktaki artışa paralel olarak büyömektedir (38). Grafik 5.2 de ASAE ve sülfat hamurlarının dövme ile kazandıkları yoğunluk değeri verilmiş olup eğrinin seyrinden göröleceğı gibi herhangi bir serbestlik derecesi için ASAE hamurlarından yapılan kâğıtlar sülfat hamurlarına göre daima daha yoğunur.



Grafik 5.2 : ASAE ve sülfat hamurlarının dövme ile kazandıkları yoğunluk değerleri

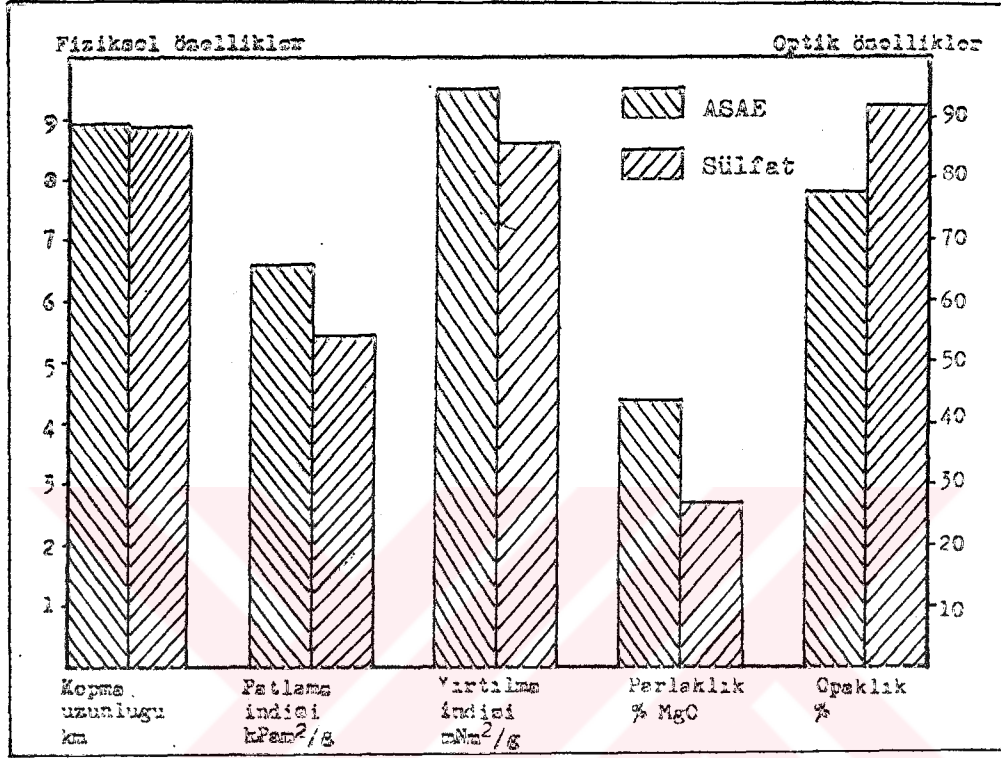
Bu değerlendirmeler göz önüne alındığında, ASAE hamurlarından kısa süreli dövmelelerde bile üstün direnc özelliklerine sahip kâğıtların yapılabileceği anlaşılmıştır.

5.4. FİZİKSEL VE OPTİK ÖZELLİKLER

ASAE ve sülfat hamurlarının fiziksel ve optik özelliklerinin 50 SR% sindeki kopma uzunluğu, patlama indisi, yırtılma indisi, parlaklık ve opaklık değerleri Histogram 5.1 de gösterilmiştir.

Histogramdan görüldüğü üzere 50 SR% sinde kopma uzunluğu her iki hamur için benzer değerler göstermesine karşın, patlama indisi, yırtılma indisi ve parlaklık değeri ASAE hamurları için belirgin şekilde daha yüksek bulunmuştur. Buna karşın, sülfat hamurlarının ASAE hamurlarına göre tek

üstünlüğü opaklığının yüksek olmasıdır.



Histogram 3.1 : ASAE ve sülfat hamurlarından yapılan test kâğıtlarının 30 SR' deki bazı fiziksel ve optik özellikleri

Kâğıdın opaklığı kullanılan hammaddenin cinsinin yanın-
da pişirme yöntemine de bağlıdır. Sülfat yöntemiyle üretilen
hamurdaki lifler esnek olup dövülmesi zordur ve kâğıt yapımı
sırasında oluşan safiha daha hacimlidir. Dolayısı ile safi-
hada daha fazla kalan hava ısıyı da daha fazla kıldığından
kâğıdın opaklığı yükselir (19). Buna karşın ASAE hamurları
sülfat hamurları gibi daha fazla hemiselüloz içermekte olup
lifler plastik özellik gösterir. Bu nedenle dövülme daha
kolay olup üretilen kâğıtlar daha yoğun ve şeffaf olmaktadır.

Bu çalışma sonunda elde edilen verilere göre ASAE hamurlarının genel olarak özelliklerini belirtmek gerekirse kopma uzunluğu sülfat hamuruna esdeğer, patlama ve yırtılma indisi ondan daha üstün, ağartılmamış parlaklığı % 50 MgO in üzerinde, aşırı dövüldüğünde oldukça seffaf ve yoğun safiha oluşturan hamurlar anlaşılmalıdır. Bu özellikleri ile ASAE hamurları sülfat hamurlarının kullanıldığı bütün kâğıt türlerinde kullanılabilir. Ancak baskı ve defter kâğıtları gibi opaklığın arzu edildiği kâğıtların yapımında opaklık artırıcı dolgu maddelerinin (titanyum dioksit, kaolen vb.) ilavesi yanında dövme işleminin 20 - 25 SR° arasında gerçekleştirilmesi gereklidir. Böylece yeterli direnc özellikleri elde edileceği gibi daha az dövülmeden dolayı yüksek opaklık değerine de ulaşılabacaktır.

Aydinger kâğıdı gibi seffaf ve eskiz ve pelur kâğıtları gibi yarı seffaf kâğıt üretiminde düşük opaklık ve düzgün yüzey arandığından 70 - 80 SR° sinde dövülmüş ASAE hamurları tercih edilebilir.

ASAE hamurlarının parlaklığı genelde yüksek olduğundan yarı ağartılarak, gazete kâğıdına sağlamlık ve parlaklık vermek için katılan kimyasal hamurlar yerine de rahatlıkla kullanılabilir. Ayrıca incelik yanında sağlamlığın da arandığı kuşellenmiş dergi ve mecmua kâğıtlarının yapımında da ASAE hamurlarının tercihen kullanılması yerinde olur.

Yukarıda yapılan değerlendirmelere göre ASAE hamurlarının sülfat hamurlarına göre aşağıdaki avantajlara sahip olduğu söylenebilir.

- 1- Aynı kappa numarasına kadar pişirildiklerinde ASAE hamurları sülfat hamuruna göre daima daha yüksek verime sahiptir
- 2- ASAE hamurlarının viskozitesi sülfat hamurlarından belirgin şekilde daha yüksektir.

- 3- ASAE hamurları sülfat hamuruna göre daha hızlı dövülmekte olup eşit serbestlik derecesinde daha az enerjiye gereksinim gösterir.
- 4- Dövme ile ASAE hamurları sülfata göre daha düşük SR° sinde maksimuma yakın fiziksel dirençlere erismektedir. Bu nedenle kâğıt yapım işlemi 20-25 SR° gibi daha düşük Schopper derecelerinde yapılabilir. Böylece kâğıt makinesi üzerinde safihadan suyun drenajı ve kurutma partisinde safihanın kuruma hızı arttırılarak kapasite yükseltilebilir.
- 5- Grafik 20 den de görüleceği gibi 40 SR° sinin üstünde belirlenen kopma uzunluğu değeri her iki hamur için de benzer değerlere sahip olmasına rağmen ASAE hamurlarının patlama ve yırtılma indisi belirgin şekilde daha yüksektir.
- 6- ASAE hamurlarının parlaklığı da yüksek bulunmuş olup, sülfat hamurlarına göre daha kolay ağartılacağı izlenimini vermektedir.

Diğer yandan, ASAE yöntemiyle kâğıt hamuru üretecek fabrikalarda sülfat yöntemindeki gibi uçucu kükürt bileşiklerinden ileri gelen kötü koku problemi olmayacaktır. Ayrıca NSSC yöntemiyle çalışan fabrikalar üretim hattında yapılacak bazı değişiklikler ile ASAE yöntemiyle çalışır hale getirilebilir.

KAYNAKLAR

- 1- CASEY, J. P. , Pulp and Paper, Vol.:1, Interscience Publishers inc., New York, 1966, 580 p.
- 2- AZIZ, S., SARKANEN, K.V. , Organosolv pulping-a review, Tappi J., 72, 3 (1969) 169-173.
- 3- KLEINERT, T.N., Organosolv pulping with aqueous alcohols, Tappi J., 57, 8 (1974) 99-102.
- 4- CHUM, H.L. , JOHNSON, D.K. , BLACK, S. , GROHMANN, K. , SARKANEN, K.V., Organosolv pretreatment for enzymatic hydrolysis of poplar: I. Enzyme hydrolysis of celulosic residues, Biotechnology and Bioengineering, Vol. 31 (1988) 643-649.
- 5- YOUNG, R.A. , DAVIS, J.L. , WISESMANN, E.B. , BARIEL, K., Organic acid pulping of wood- an overview of applications, proceeding of International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Vancouver, B.C., 1985, 169-177.
- 6- YOUNG, R.A., DAVIS, J.L. , Organic acid pulping of wood - ascedik acid pulping of aspen, Holzforschung, No. 40 (1986) 99-107.
- 7- POPPIUS, K. , LAAMANEN, L., SUNDQUIST, J, WARTIOVAARA, I. KAKULIOMAKI, S. , Bleached pulp by peroxyacid/alkaline peroxide delignification , Paperi Ja Puu, 68,2 (1986) 87-92.
- 8- NAKANO, J. , TAKATSUKA, C., DAIMA, H. , Studies on alkali metanol cooking (Part1), Japan Tappi, 30,12 (1976) 33-38.
- 9- NAKANO, J. , TAKATSUKA, C, DAIMA H. , Studies on alkali metanol cooking (Part2), Japan Tappi, 31,11 (1977) 43-47.
- 10- MARTON, R., GRAZOW S., Ethanol-alkali pulping, Tappi J., 65, 6 (1982) 103-106.
- 11- EDEL, E. Deutsche papierwirtschaft 1, (1987) 62-63.
- 12- PATT, R. , KORDSACIA, G. , Herstellung von Zellstoffen unter verwendung von alkalischen sulfitlösungen mit zusatz von antrachinon und methanol, Papier, 40, 1, Heft 10A (1986) 1-8.

- 13- KORDSACIA, O., PATT, R. , Untersuchungen zum aufschluss von Buche nach dem ASAM-Verfahren und zur bleiche der Zellstoffe in unterschiedlichen sequenzen, Papier 41, 1 Heft. 7 (1987) 340-331.
- 14- WINKLER, A. , PATT, R. , Herstellung von Zellstoffen aus vier verschiedenen holzatren nah dem ASAM-verfahren, Holz als Roh und Werkstoff, No:46 (1988) 341-343.
- 15- SARKANEN, K.V., CHIANG, V.L., Ammonium sulphide catalyzed organosolv pulping, U.S. Patent 4, 329, 200, 1982.
- 16- SUNDQUIST, J. , LAAMANEN, L. , POPPIUS, K. , Problems of non-conventional pulping processes in the peroxyformic acid cooking experiments, Paperi Ja Puu, 70, 2 (1988) 143-148.
- 17- APRIL, B.C. , KAMAL, M.M. , REDDY, J.A. , BOWERS, G.H. , M. HANSEN , Delignification with aqueous-organic solvents, Tappi J., 62, 5 (1979) 83-85.
- 18- INGRUBER, O.V. , STRADAL, M. , HISTED, J.A. , Alkaline sulhite antraquinone pulping of Eastern Canadian Woods, Pulp and Paper Canada, 83, 12 (1982) 342-349.
- 19- OJANEN, E. , TULPPALA, J. , VIRKOLA, N.E. , Neutral-sulphite antraquinone (NS-AQ) cooking of pine and birch wood chips, Paperi Ja Puu, No.8 (1982) 453-464.
- 20- ARONOVSKY, S.I. , GORTNER, R.A. , Delignification with different alcohols, Ind. Eng. Chem., 28 (1936) 1270.
- 21- LORA, J.H. , AZIZ, S. , Organosolv pulping- a versatile approach to wood refining, Tappi J., 68, 8 (1985) 94-97.
- 22- KLEINERT, T.N., Organosolv pulping and recovery process U.S. Patent No: 3585-104, 1971.
- 23- MYRELY, R.C. , NICHOLSON, M.D., KATZEN, R., TAYLOR, J.M., The forest refinery, Chemtech, March (1981) 186-192.
- 24- KATZEN, R. , FREDRICKSON, R. , BRUSH, B.F. , New techniques in pulp and paper: The alcohol pulping and recovery process, Chem. Eng. Prog. February (1980) 62-67.

- 25- WILLIAMSON, P.N. , Repap's ALCELL process : how it works and what is offer, Pulp and Paper Canada, 88, 12 (1987) 47-49.
- 26- KARL, W. , ALCELL plugged as alternative pulping technology, 2000 and Beyond, (1989) 97-102.
- 27- PYE, E.K., WALTER, R., KLEIN, R., LORA, J.H., CROUNLUND, M. , The ALCELL process, Solvent Pulping-promises and Problems Conference Proceedings, Appleton, June 16-17 1987, 55-67.
- 28- DAHLMANN, G., SCHROETER, M.C. , The organocell process Pulping with the enviromental in mind, Tappi J., 73, 4 (1990) 237-240.
- 29- YOUNG, R.A., KEITH, T., NELSON, J., FREDMANN, T. , Ester pulping, Solvent Pulping-Promise and Problems Confefence report, Appleton, June 16-17 1987 28-35.
- 30- TOURNIER, H., JOHANSSON, A., SACHETTO, J.P, ARMANET, J.M. MICHEL, J.P., ROMAN, A. , Verfahren zur delignifizierung von Holz und anderen lignocelluloseprodukten, Papier, 38, 6 (1984) 272-277.
- 31- SARKANEN, K.V. , Chemistry of solvent pulping, Tappi J., 73, 10 (1990) 213-219.
- 32- PASZNER, L. , CHO, H.J. , Organosolv pulping : acidic catalyses options and their effect on fiber quality and delignification, Tappi J., 72, 2 (1989) 135-142.
- 33- ABBOT, J., BOLKER, H.I , Alkaline delignification with amines and alcohols, Svensk Papperstidning, No.18 (1984) 105-109.
- 34- GASCHKE, U. , Schwerelfreie katalysierte Verfahren zur Erzeugung von Zellstoff, Papier, 39, 1 (1985) 1-7.
- 35- DE HAAS, G.G., LAY C.J., Metil-etil-keton (MEK) pulping, Tappi J., 57, 5 (1974) 127-130.
- 36- BUBLITZ, W. J. , Full chemical pulping with mixtures of methanol and sulphite liquors, Solvent Pulping-Pro-mises and Problems Conference Proceedings, Appleton, June 16-17 1988, 42-55.

- 37- PAGE, D.H. , The origin of differences between sulphite and kraft pulps, Journal of Pulp and Paper Science, 9, 1 (1983) 15-20.
- 38- FECKL, J. , EDEL, E. , Organosolv pulping with addition of alkali-procedure and products, Fourth International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Paris, April 27-30 1987, 369-372.
- 39- AZIZ, S., Mc DONOUGH, T. , Solvent pulping-promise and problems, Tappi J., 71, 2 (1989) 135-141.
- 40- LORA, J.H. , WU, C-F. , PYE, E.K. , BALATINECZ, J.J. , Characteristics of ALCELL lignin and its potential applications, American Chemical Society Meeting, Toronto, June 5-10 1988, 14 p.
- 41- KAYACIK, H. ,Orman ve park ağaçlarının özel sistematiği Gymnospermae (Acık tohumlular), I.Ü. Orman Fak. Yayın No:281, İstanbul, 1980.
- 42- ÖKTEM, E. , Kızılçam , Ormancılık Araştırma Enstitüsü Yayınları, El kitabı dizisi:2, Ankara, 1987 , 182 s.
- 43- GÖKSEL, E., Kızılçam lif morfolojisi ve odunundan sülfat selülozu elde etme olanakları üzerine araştırmalar, I.Ü. Orman Fakültesi Dergisi, Seri:A, 31, 1 (1981) 46-58.
- 44- BERKEL, A. , Kerestenin doğal ve hızlandırılmış doğal kurutulması tekniği, I.Ü. Orman Fakültesi yayın no.:13, 1978, 316 s.
- 45- WISE, L.E., JOHN, E.C., Wood chemistry, 2. Ed., Vol. I-II, Reinhold Publications co., New York, 1952.
- 46- E.P.F. ,Manipulations de chimie papetiere , Grenoble, 1969.
- 47- TAPPI STANDARTS , Official Test Methods and Provisional Test Methods, Technical Association of the Pulp and Paper Industry, Atlanta, USA, 1979.
- 48- SCAN TEST METHODS. Scandinavian Pulp, Paper and Board Committee, Stockholm, Sweden, 11486 pp.
- 49- BOSTANCI, S. , Kâğıt hamuru üretimi ve ağartma teknolojisi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Basımevi, Genel yayın no.: 114, Fakülte yayın no.: 13, 1987, 316 s.

- 50- RYDHOLM, S.A., Pulping processes, Interscience Publishers, London, 1965, 1220 pp.
- 51- KALIPSIZ, A. K. , Bilimsel araştırma, İ.Ü. Orman Fakültesi yayın no. 216, Kutulmuş Matbaası, 1976, 185 s.
- 52- BATU, F. , Varyans analizi, K.T.Ü. Orman Fakültesi Dergisi, Sayı:2 (1978) 234-254.
- 53- WEBER, E., Grundriss der biologischen statistik , 6. Auflage, Gustav fisher verlag, Stuttgart, 1967, 674 pp.
- 54- YALINKILIC, M.K. , Biyolojik degradasyondan kâğıt hamuru endüstrisinde yararlanma, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 1970, 217 s.
- 55- USTA, M. , Sülfat pisirmesinde acığa çıkan toplam indirgenmiş kükürt (TRS) bileşiklerinin oksijenle yükseltgenmesi, Doktora tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 1989, 154 s.
- 56- AKKAYAN, S.C. , Sarıçam (P. silvestris L.) Kızılçam (P. brutia Ten.) ile Doğu Kayını (F. orientalis Liosky.), Kavak (P. euroamericana C. V. I-214), Okaliptüs (E. camaldulensis Dehnh. odunlarından elde edilen selüloz karışımları, özellikleri ve kâğıt üretiminde kullanılabilecek olanakları üzerine araştırmalar, İ.Ü. Orman Fak. Yayın no.: 342 (1983) 176 s.
- 57- MC GEE, J.K. , APRIL, G.C. , Chemicals from renewable resources: hemicellulose behavior during organosolv delignification of Southern yellow pine, Chemical Engineering Communication, Vol. 19 (1982) 49-56.
- 58- NAYAK, R.G., LIN, Y.C., APRIL, G.C., Kinetics of aqueous ethylenediamine-ethanol-antraquinone delignification process, Chem. Eng. Commun. Vol:35 (1984) 63-73.
- 59- ARAMAVUTHAN, R., CHEN, W.Y., ZARGARIAN, K., APRIL G.C. , Ethanol from Southern hardwoods: The role of presulfonation in acid hydrolisis process, Chem. Eng. Comm. Vol. 69 (1988) 117-127.
- 60- EROGLU, H., Kâğıt ve karton üretim teknolojisi, K.T.Ü Basımevi, Genel yayın no. 90, Fakülte yayın no:6, 1985.

- 61- VIRKOLA, N.E., PUSA, R., KETTUNEN, J. , Neutral sulphite-AQ pulping as an alternative to kraft pulping, Tappi J. 64, 5 (1981) 103-107.
- 62- SINGH, P.R., Bleaching chlorine stage, in the handbook pulp and paper technology, Edited by BRITT, K.V. , 2nd Ed., Van Nostrand Reinhold co., 1970, New York, 322 p.
- 63- KATZEN, R. , BRUSH, B.F., KENDALL, E. , LORA, J.H. , The alcohol pulping and recovery process-chemical engineering aspects, A. I. Ch. E. Summer National Meeting Seattle, Washington, August 25-29 1985 1-10.
- 64- KLEINERT, T.N., Ethanol-water delignification of wood-rate constants and activation energy , Tappi J. , 58, 8, (1975) 170-171.
- 65- LORA, J.H., CRONLUND, M., POWERS, J., ORLOWSKI, F., WU, L. A comperative study of organosolv and kraft pulps, International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Vancouver, B. C., August 26-30 1985, 2 p.
- 66- SARKANEN, K.V., Organosolv pulping-brief review, Solvent Pulping - Promises and Problems Conference Proceedings, Doshi and associates, inc., Appleton June 16-17 1987, 11-28.
- 67- SUNDQUIST, J., Bleached pulp without sulphur and chlorine chemicals by a peroxyacid/alkaline peroxide method an overview, Paperi Ja Puu, 68, 9 (1986) 616-620.

EKLER

Tablo A.1 : Degisik pisirme kosullarında elde edilen ASAE hamur-
larının cesitli dövme derecelerinde kazandıkları
serbestlik derecesi

Pisirme No	DÖVME KADEMELERİ (dakika)			
	0	25	40	50
	SR*	SR*	SR*	SR*
1	12	22	48	68
2	13	21	43	67
3	12	22	50	69
4	12	20	39	62
5	12	21	45	71
6	12	19	41	64
7	13	22	45	67
8	12	19	38	60
9	13	23	50	73
10	12	24	49	69
11	12	20	43	72
12	13	24	51	69
13	12	22	44	65
14	11	19	41	62
15	12	20	44	64
16	14	23	50	71
17	12	21	44	64
18	13	23	48	65
19	14	28	58	78
20	13	25	52	69
21	14	25	54	71
22	14	26	52	73
23	12	18	38	59
24	13	27	58	78
25	14	28	58	77
26	14	28	57	77
27	14	28	60	78
28	13	21	43	60
29	14	30	63	79
30 *	16	42	79	85
31 *	15	25	45	66
32	14	33	69	83
33	13	32	72	86

* Yengeler yeterince pismedigini için 0.03 mm disk acikliginda
Sprout-Waldron tipi defibratörde liflendirilmiştir

Tablo A.2 : Degisik pisirme kosullarında elde edilen ASAE hamurlarının cesitli dövme kademelerindeki parlaklıkları

Pisirme No	DÖVME KADEMELERİ (dakika)							
	0		25		40		50	
	% MgO	S	% MgO	S	% MgO	S	% MgO	S
1	52.2	0.36	47.4	0.27	44.8	0.29	42.8	0.25
2	53.2	0.34	49.6	0.52	46.8	0.49	42.9	0.41
3	51.8	0.50	48.0	0.38	46.0	0.38	43.7	0.20
4	50.7	0.35	46.0	0.21	44.1	0.48	41.1	0.50
5	53.2	0.32	46.5	0.26	43.9	0.45	40.3	0.41
6	51.2	0.15	47.5	0.25	44.4	0.41	42.6	0.46
7	52.3	0.52	47.8	0.14	43.2	0.38	40.6	0.34
8	52.9	0.41	47.6	0.24	44.4	0.33	42.5	0.59
9	52.5	0.30	47.7	0.20	45.0	0.38	42.7	0.31
10	53.3	0.50	47.3	0.47	43.4	0.47	41.0	0.33
11	53.2	0.38	48.0	0.31	45.1	0.53	42.2	0.45
12	52.7	0.32	47.8	0.51	46.1	0.35	45.7	0.30
13	52.6	0.59	47.5	0.33	44.1	0.64	42.7	0.39
14	52.6	0.52	47.7	0.23	44.6	0.28	42.5	0.38
15	52.1	0.26	47.3	0.29	44.7	0.24	42.1	0.50
16	52.4	0.46	45.2	0.31	43.5	0.58	41.0	0.35
17	52.4	0.15	46.3	0.26	43.7	0.19	41.0	0.23
18	52.9	0.38	48.2	0.11	43.8	0.29	41.2	0.68
19	53.2	0.27	47.4	0.30	44.9	0.33	42.5	0.35
20	52.6	0.39	46.8	0.33	44.4	0.52	41.4	0.28
21	51.3	0.43	45.8	0.33	42.8	0.23	40.1	0.27
22	55.0	0.55	48.3	0.56	46.0	0.52	42.5	0.31
23	53.6	0.25	48.2	0.24	46.4	0.42	43.7	0.58
24	53.0	0.26	46.4	0.19	43.8	0.41	40.9	0.34
25	54.0	0.32	48.3	0.24	44.7	0.31	42.1	0.41
26	54.1	0.61	49.0	0.89	45.0	0.24	43.4	0.32
27	52.9	0.21	47.1	0.34	43.3	0.28	41.0	0.37
28	48.2	0.56	44.8	0.31	42.4	0.55	39.1	0.50
29	49.2	0.49	43.9	0.23	41.5	0.23	39.2	0.44
30 *	49.8	0.31	44.8	0.32	42.0	0.44	40.5	0.30
31 *	44.4	0.56	42.3	0.19	41.1	0.23	40.4	0.33
32	54.6	0.29	49.0	0.32	45.7	0.36	42.0	0.38
33	54.5	0.27	49.7	0.19	46.2	0.40	44.3	0.19

* Yongalar yeterince pismeyi için 0.05 mm disk acıklığında Sprout-Waldron tipi defibratörde liflendirilmiştir.

Tablo A-3: Degisik pisirme kosullarında elde edilen ASAE hamurlarının cesitli dövme kademelerindeki kopma uzunlugu

Pisirme No	DÖVME KADEMELERİ (dakika)							
	0		25		40		50	
	km	s	km	s	km	s	km	s
1	5.3	0.22	8.3	0.59	8.9	0.63	8.8	0.78
2	6.8	0.40	8.5	0.73	8.8	0.81	8.8	0.76
3	5.4	0.38	8.4	0.84	9.0	0.54	9.1	0.60
4	5.1	0.46	7.9	0.48	8.9	0.40	9.2	0.67
5	4.3	0.34	7.6	0.33	8.5	0.67	9.1	0.51
6	5.3	0.56	8.7	0.48	9.1	0.37	9.2	0.71
7	4.8	0.48	8.4	0.79	8.5	0.50	8.8	0.42
8	4.1	0.27	7.3	0.48	8.0	0.60	8.6	0.63
9	4.4	0.50	8.5	0.54	8.6	0.32	9.4	0.93
10	5.1	0.35	8.1	0.81	9.0	0.58	8.8	0.46
11	4.9	0.59	7.7	0.88	8.5	0.73	9.0	0.58
12	4.7	0.39	8.6	0.51	9.0	0.58	9.2	0.39
13	4.2	0.31	8.6	0.54	9.1	0.56	9.5	0.79
14	4.1	0.22	7.4	0.37	9.1	0.29	9.0	0.34
15	4.7	0.32	8.7	0.58	8.9	0.33	9.0	0.51
16	4.8	0.23	9.0	0.32	9.0	0.33	9.5	0.44
17	4.7	0.35	8.8	0.44	9.0	0.46	9.7	0.41
18	4.2	0.37	8.4	0.42	9.2	0.43	9.5	0.41
19	4.2	0.19	8.7	0.28	9.1	0.46	9.3	0.20
20	4.5	0.15	8.3	0.29	9.0	0.37	9.5	0.53
21	4.5	0.46	8.1	0.45	8.5	0.50	8.5	0.45
22	3.1	0.19	7.9	0.47	8.2	0.45	8.8	0.43
23	3.5	0.48	8.0	0.23	8.3	0.34	9.2	0.57
24	3.4	0.27	8.1	0.26	8.4	0.50	9.0	0.34
25	2.6	0.36	7.7	0.43	8.6	0.36	8.9	0.47
26	3.9	0.31	8.0	0.39	8.6	0.11	8.6	0.57
27	3.4	0.16	8.3	0.33	8.1	0.28	9.1	0.43
28	4.3	0.39	8.2	0.43	9.0	0.30	8.6	0.30
29	4.5	0.33	8.5	0.42	9.3	0.33	9.1	0.43
30 *	5.4	0.34	8.4	0.36	8.7	0.61	8.5	0.54
31 *	4.4	0.34	6.9	0.45	7.3	0.33	7.8	0.28
32	4.9	0.50	8.2	0.56	9.3	0.40	8.8	0.37
33	4.9	0.44	8.8	0.36	9.0	0.46	8.7	0.97

* Yongalar yeterince pismedigini için 0.03 mm disk acikligında Sprout-Waldron tipi defibratörde liflendirilmiştir.

Tablo A.4: Degisik pisirme kosullarında elde edilen ASAE hamurlarının cesitli dövme kademelerindeki patlama indisi

Pisirme No	DÖVME KADEMELERİ (dakika)							
	0		25		40		50	
	kPam ² /g	s	kPam ² /g	s	kPam ² /g	s	kPam ² /g	s
1	4.0	0.30	6.1	0.30	6.2	0.33	6.1	0.66
2	4.0	0.39	6.3	0.35	6.9	0.40	6.3	0.50
3	4.7	0.20	6.9	0.34	7.0	0.69	6.3	0.61
4	3.5	0.29	6.3	0.51	6.2	0.35	5.8	0.57
5	3.0	0.32	6.1	0.54	6.1	0.41	6.2	0.47
6	3.5	0.14	6.2	0.40	6.4	0.40	6.3	0.34
7	3.6	0.27	6.2	0.49	6.2	0.23	6.5	0.44
8	2.8	0.31	6.1	0.51	6.4	0.49	6.5	0.53
9	3.6	0.38	6.1	0.39	6.6	0.42	6.3	0.49
10	3.6	0.46	6.4	0.60	6.7	0.54	6.7	0.42
11	3.3	0.33	6.2	0.46	6.3	0.36	6.6	0.47
12	3.4	0.30	6.2	0.47	6.5	0.44	6.5	0.43
13	3.2	0.22	6.5	0.34	6.4	0.43	6.4	0.46
14	3.3	0.27	6.0	0.48	6.7	0.39	6.7	0.38
15	3.2	0.35	5.8	0.41	6.6	0.44	6.7	0.43
16	3.9	0.34	6.6	0.35	6.6	0.52	6.7	0.39
17	3.3	0.33	6.0	0.47	6.0	0.55	6.3	0.34
18	3.0	0.50	6.4	0.40	6.9	0.39	6.9	0.49
19	3.5	0.28	6.6	0.36	6.0	0.31	6.7	0.19
20	3.0	0.31	6.6	0.33	6.9	0.41	6.9	0.39
21	3.1	0.39	6.6	0.31	6.0	0.36	6.0	0.35
22	2.3	0.16	6.3	0.34	6.4	0.28	6.5	0.34
23	2.6	0.14	6.3	0.16	7.0	0.32	6.9	0.28
24	2.5	0.14	6.2	0.39	6.6	0.28	6.7	0.42
25	2.3	0.31	6.1	0.31	6.3	0.47	6.7	0.22
26	3.1	0.18	6.1	0.38	6.0	0.32	6.6	0.45
27	2.4	0.14	5.9	0.40	6.5	0.43	6.5	0.42
28	3.5	0.42	6.3	0.40	6.5	0.37	6.5	0.47
29	3.9	0.27	6.6	0.40	6.9	0.47	6.0	0.41
30 *	4.6	0.33	6.5	0.45	6.7	0.51	6.0	0.37
31 *	3.5	0.21	4.9	0.40	4.9	0.47	5.3	0.31
32	4.6	0.30	6.5	0.45	6.7	0.42	6.7	0.41
33	4.6	0.24	6.4	0.24	6.6	0.47	6.1	0.47

* Yongalar yeterince pismedigini için 0.05 mm disk acikligında Sprout-Waldron tipi defibratörde liflendirilmiştir.

Tablo A.5 : Degisik pisirme kosullarında elde edilen ASAE hamurlarının cesitli dövme kademelerindeki yırtılma indisi

Pisirme No	DÖVME KADEMELERİ (dakika)							
	0		25		40		50	
	mNm ² /g	s	mNm ² /g	s	mNm ² /g	s	mNm ² /g	s
1	15.0	0.41	8.7	0.29	8.5	0.29	8.2	0.49
2	14.6	0.26	9.2	0.22	8.4	0.21	7.6	0.33
3	13.4	0.26	8.9	0.37	8.2	0.30	7.3	0.37
4	13.9	0.42	8.8	0.58	8.5	0.41	7.4	0.22
5	13.3	0.42	9.5	0.24	8.2	0.33	7.2	0.33
6	13.5	0.49	9.4	0.25	9.0	0.42	7.7	0.29
7	14.4	0.31	9.1	0.26	8.5	0.32	7.6	0.25
8	14.1	0.67	8.9	0.37	8.0	0.31	7.6	0.17
9	15.8	0.29	9.2	0.18	8.2	0.30	7.8	0.46
10	16.0	0.61	8.8	0.27	8.5	0.40	7.6	0.25
11	16.2	0.84	9.1	0.18	8.2	0.34	7.4	0.29
12	15.2	0.45	8.9	0.42	8.5	0.33	8.1	0.30
13	16.1	0.56	9.7	0.29	9.3	0.16	8.9	0.27
14	17.6	0.21	9.7	0.25	9.2	0.17	8.0	0.24
15	14.9	0.27	9.9	0.29	9.3	0.34	8.9	0.23
16	14.8	0.41	9.4	0.36	8.6	0.41	7.5	0.17
17	16.3	0.30	9.4	0.24	8.6	0.28	8.1	0.25
18	18.1	0.39	9.7	0.22	8.5	0.42	7.8	0.24
19	18.9	0.20	9.1	0.20	8.2	0.34	7.9	0.17
20	16.1	0.45	9.2	0.29	8.8	0.38	8.3	0.34
21	17.1	0.40	9.2	0.33	8.2	0.30	8.2	0.20
22	20.1	0.45	9.3	0.43	8.1	0.33	7.9	0.25
23	22.2	0.28	9.6	0.24	9.3	0.33	8.5	0.32
24	17.8	0.33	9.3	0.34	8.6	0.38	8.1	0.14
25	18.3	0.46	9.0	0.42	7.9	0.37	7.6	0.44
26	16.9	0.35	8.8	0.16	8.1	0.27	7.3	0.14
27	19.1	0.34	9.6	0.27	8.4	0.25	8.4	0.18
28	16.6	0.24	10.7	0.26	9.4	0.29	8.9	0.34
29	15.0	0.25	8.7	0.29	8.1	0.16	8.0	0.25
30 *	13.6	0.24	9.2	0.30	7.9	0.16	7.4	0.37
31 *	11.3	0.21	8.6	0.28	7.8	0.34	7.2	0.39
32	14.1	0.35	8.5	0.26	7.8	0.27	7.4	0.27
33	12.7	0.38	8.8	0.25	7.5	0.35	7.2	0.16

* Yongalar yeterince pismedigini için 0.05 mm disk acıklığında Sprout-Waldron tipi defibratörde liflendirilmiştir.

Tablo A.6 : Degisik pisirme kosullarında elde edilen ASAE hamurlarından yapılan deneme kagıtlarının cesitli dövme kademelerindeki gramajı

Pisirme No	DÖVME KADEMELERİ (dakika)			
	0	25	40	50
	g/m ²	g/m ²	g/m ²	g/m ²
1	69.5	68.1	68.5	68.1
2	69.5	69.1	69.7	69.2
3	69.8	68.5	68.9	68.0
4	70.5	68.9	69.7	69.1
5	71.5	74.7	74.1	75.2
6	65.5	68.4	66.9	68.2
7	68.8	68.9	68.5	69.5
8	69.0	67.9	67.3	68.5
9	71.1	69.4	68.9	67.5
10	69.2	68.1	67.4	66.9
11	68.3	67.6	67.4	67.1
12	70.3	68.8	69.3	68.8
13	70.1	68.8	68.9	68.6
14	71.5	67.3	69.0	70.1
15	70.4	67.5	68.5	70.6
16	70.7	68.3	69.4	68.1
17	69.6	66.7	69.7	70.7
18	68.0	67.4	68.1	67.1
19	68.0	67.4	68.1	67.1
20	68.2	69.0	68.1	68.0
21	71.6	69.3	68.7	69.9
22	68.8	69.1	69.1	69.1
23	70.4	70.0	69.0	71.4
24	67.6	68.5	68.6	68.0
25	69.4	69.1	68.2	66.0
26	68.6	70.8	70.5	69.7
27	67.0	67.8	68.5	68.4
28	71.4	69.4	69.4	67.9
29	67.5	67.4	67.7	67.0
30 *	69.5	68.2	67.5	67.6
31 *	67.2	67.9	67.5	67.3
32	69.4	68.3	68.7	67.4
33	72.0	68.6	69.3	67.8

* Yongalar yeterince pismedigini için 0.05 mm disk acıklığında Sprout-Waldron tipi defibratörde liflendirilmiştir.

Tablo A.7: Değişik pişirme koşullarında elde edilen ASAE hamurlarının çeşitli dövme kademelerindeki kalınlıkları

Pişirme No	DÖVME KADEMELERİ (dakika)							
	0		25		40		50	
	mikron	s	mikron	s	mikron	s	mikron	s
1	120.2	2.70	96.0	1.59	88.4	2.32	83.7	1.59
2	122.0	3.23	92.4	1.98	84.9	2.64	84.3	2.76
3	117.7	4.22	91.7	1.72	89.9	2.49	85.6	1.73
4	123.3	3.34	92.6	2.01	90.2	1.57	86.8	1.68
5	126.0	3.59	100.2	1.36	93.2	2.74	87.3	3.27
6	121.1	2.17	91.2	1.42	84.7	1.69	84.1	1.41
7	120.1	2.00	93.0	1.75	90.2	2.88	88.3	2.09
8	128.4	3.18	91.3	1.38	86.6	2.23	86.3	1.82
9	124.2	4.63	94.9	2.43	88.9	1.90	83.3	1.80
10	117.2	3.03	90.0	1.43	85.1	1.63	82.5	1.67
11	123.4	3.57	91.0	2.22	85.3	2.04	80.9	1.80
12	119.2	2.98	89.6	2.93	85.9	1.33	82.4	2.44
13	122.6	4.49	91.6	2.21	89.4	1.73	83.3	2.24
14	123.4	3.15	89.2	2.34	89.3	1.34	89.0	2.22
15	128.4	3.70	89.6	2.23	89.2	2.09	87.0	2.10
16	120.0	3.16	90.1	1.70	89.2	1.20	87.4	2.66
17	123.6	3.39	89.3	0.57	89.2	1.14	86.7	2.34
18	119.6	3.03	89.2	2.11	86.3	2.32	83.3	1.70
19	117.7	3.18	88.7	2.01	86.9	1.73	81.0	1.63
20	116.7	4.47	92.3	2.06	89.3	1.08	83.7	2.23
21	122.6	3.71	89.6	1.19	87.9	2.02	86.3	1.99
22	124.3	3.36	90.3	1.39	89.9	1.77	86.4	2.81
23	134.3	4.39	93.1	2.36	88.6	2.21	89.2	1.42
24	120.9	6.18	89.1	2.48	83.3	3.30	82.6	1.90
25	115.7	3.98	90.4	2.76	88.1	2.34	81.0	1.61
26	120.3	4.96	91.2	1.83	88.9	1.71	83.2	2.48
27	119.1	4.30	90.6	1.36	88.6	1.67	83.1	2.02
28	124.6	3.91	92.9	2.63	89.8	1.80	88.0	2.21
29	115.0	3.77	90.3	1.88	86.2	2.88	83.1	1.73
30 *	111.1	4.42	92.7	1.57	88.2	1.67	83.3	2.47
31 *	114.6	3.63	100.3	1.63	93.3	2.66	90.9	2.23
32	110.7	3.93	87.7	1.98	83.7	1.46	82.7	1.84
33	120.8	3.78	90.3	3.06	88.8	1.20	83.2	1.94

* Yongalar yeterince pişmediği için 0.05 mm disk açıklığında Sprout-Waldron tipi defibratörde liflendirilmiştir.

Tablo A-8 : Degisik pisirme kosullarında elde edilen ASAE hamur-
larından yapılan deneme kağıtlarının cesitli dövme
kademelerindeki rutubetleri

Pisirme No	DÖVME KADEMELERİ (dakika)			
	0	25	40	50
	%	%	%	%
1	9.88	9.82	10.06	10.07
2	9.83	9.95	9.81	10.03
3	9.99	10.09	10.30	10.02
4	9.61	10.02	9.70	10.15
5	9.91	9.76	10.22	10.32
6	9.70	9.82	9.97	10.29
7	9.42	9.92	10.09	9.81
8	9.86	9.92	10.19	10.23
9	9.47	9.83	10.39	10.02
10	9.83	9.60	10.03	10.13
11	8.88	9.81	9.93	10.25
12	9.47	9.38	10.07	9.88
13	9.04	9.60	10.52	10.33
14	9.86	10.14	9.82	10.17
15	9.25	10.15	10.48	10.26
16	9.46	9.96	9.93	10.01
17	9.38	9.88	9.76	9.76
18	9.24	9.46	9.54	9.75
19	9.23	9.69	9.61	9.98
20	9.29	9.50	9.91	9.97
21	9.30	9.80	9.64	10.02
22	8.78	9.59	9.42	9.84
23	9.65	9.81	9.68	9.66
24	9.49	9.75	9.84	9.61
25	8.91	9.82	9.42	9.52
26	9.60	9.64	10.71	9.92
27	8.96	9.69	9.83	10.03
28	9.57	10.10	10.19	10.43
29	9.73	9.86	10.22	10.30
30 *	9.95	10.15	10.50	10.40
31 *	9.76	9.96	10.46	10.14
32	9.73	9.43	10.01	10.23
33	9.83	10.07	10.63	10.83

* Yorgalar yeterince pismedigini için 0.05 mm disk acıklığında
Sprout-Waldron tipi defibratörde liflendirilmiştir.

Tablo A.9 : Degisik pisirme kosullarında elde edilen ASAE hamurlarının cesitli dövme kademelerindeki yogunluk ve hacimlilik

Pisirme No	DÖVME KADEMELERİ (dakika)							
	0		25		40		50	
	Yog. g/cm ³	Hac. cm ³ /g	Yog. g/cm ³	Hac. cm ³ /g	Yog. g/cm ³	Hac. cm ³ /g	Yog. g/cm ³	Hac. cm ³ /g
1	0.58	1.72	0.71	1.41	0.78	1.28	0.81	1.23
2	0.57	1.75	0.75	1.33	0.82	1.22	0.82	1.22
3	0.59	1.69	0.75	1.33	0.77	1.30	0.79	1.27
4	0.57	1.75	0.74	1.35	0.77	1.30	0.80	1.25
5	0.57	1.75	0.75	1.33	0.80	1.25	0.86	1.16
6	0.54	1.85	0.75	1.33	0.79	1.27	0.81	1.23
7	0.57	1.75	0.74	1.35	0.76	1.32	0.79	1.27
8	0.54	1.85	0.74	1.35	0.78	1.28	0.79	1.27
9	0.57	1.75	0.75	1.33	0.77	1.30	0.79	1.27
10	0.59	1.69	0.76	1.32	0.79	1.27	0.81	1.23
11	0.55	1.82	0.74	1.35	0.79	1.27	0.83	1.20
12	0.59	1.69	0.77	1.30	0.81	1.23	0.83	1.20
13	0.57	1.75	0.75	1.33	0.77	1.30	0.80	1.25
14	0.57	1.75	0.75	1.33	0.77	1.30	0.79	1.27
15	0.55	1.82	0.75	1.33	0.79	1.30	0.81	1.23
16	0.59	1.69	0.76	1.32	0.78	1.28	0.78	1.28
17	0.55	1.82	0.75	1.33	0.78	1.28	0.82	1.22
18	0.58	1.72	0.77	1.30	0.80	1.25	0.83	1.20
19	0.58	1.72	0.76	1.32	0.78	1.28	0.83	1.20
20	0.58	1.72	0.75	1.33	0.76	1.32	0.81	1.23
21	0.58	1.72	0.77	1.30	0.78	1.28	0.81	1.23
22	0.55	1.82	0.77	1.30	0.77	1.30	0.80	1.25
23	0.52	1.92	0.75	1.33	0.78	1.28	0.80	1.25
24	0.56	1.79	0.77	1.30	0.80	1.25	0.82	1.22
25	0.60	1.67	0.76	1.32	0.77	1.30	0.81	1.23
26	0.57	1.75	0.78	1.28	0.79	1.27	0.82	1.22
27	0.56	1.79	0.75	1.33	0.77	1.30	0.82	1.22
28	0.57	1.75	0.75	1.33	0.77	1.30	0.77	1.30
29	0.58	1.72	0.75	1.33	0.79	1.27	0.81	1.23
30 *	0.63	1.59	0.74	1.35	0.77	1.30	0.81	1.23
31 *	0.59	1.69	0.68	1.47	0.72	1.39	0.74	1.35
32	0.63	1.59	0.78	1.28	0.80	1.25	0.81	1.23
33	0.60	1.67	0.76	1.32	0.78	1.28	0.82	1.22

* Yongalar yeterince pismedigini için 0.05 mm disk acikligında Sprout-Waldron tipi defibratörde liflendirilmiştir.

Tablo A.10 : Degisik pisirme kosullarında elde edilen ASAE hamurlarından yapılan deneme kagıtlarının cesitli dövme kademelerindeki baskı opaklığı

Pisirme No	DÖVME KADEMELERİ (dakika)			
	0	25	40	50
	%	%	%	%
1	85.6	79.7	75.9	71.1
2	88.9	79.8	76.1	73.5
3	85.3	78.8	74.8	72.8
4	88.8	80.6	77.3	75.2
5	88.9	84.7	80.3	78.6
6	91.0	85.0	81.7	76.3
7	88.1	79.4	73.9	69.7
8	91.0	84.9	79.7	77.9
9	90.2	80.3	75.0	74.0
10	92.0	85.2	81.0	78.6
11	91.2	82.7	77.4	74.6
12	89.4	81.6	80.1	71.6
13	88.3	79.0	75.2	72.0
14	88.3	85.3	78.8	77.7
15	90.9	81.7	78.8	76.0
16	90.5	81.1	79.7	75.7
17	90.1	79.2	73.8	71.0
18	89.1	77.3	71.6	68.5
19	90.1	79.1	75.1	69.8
20	88.2	79.2	75.6	71.9
21	91.6	81.5	77.2	74.9
22	91.9	83.5	78.7	75.0
23	91.8	85.5	82.4	77.8
24	91.6	79.8	75.0	73.9
25	89.4	81.1	77.3	73.0
26	89.6	80.0	75.7	71.6
27	90.3	82.6	77.1	72.6
28	90.3	82.6	78.6	76.4
29	89.8	82.5	78.2	72.9
30 *	88.8	80.7	75.4	72.2
31 *	90.1	87.5	85.3	83.4
32	88.7	77.9	71.6	69.2
33	88.4	76.7	72.5	68.0

* Yongalar yeterince pismediği için 0.85 mm disk acıklığında Sprout-Waldron tipi defibratörde liflendirilmiştir

Tablo A.11 : Degisik pisirme kosullarında elde edilen ASAE hamurlarının cesitli dövme kademelerindeki hava gecirgenligi

Pisirme No	DÖVME KADEMELERİ (dakika)							
	0		25		40		50	
	s/100cc	s	s/100cc	s	s/100cc	s	s/100cc	s
1	1.1	0.09	37	2.3	396	54	3620	-
2	1.1	0.19	24	4.0	443	73	2923	-
3	1.4	0.07	33	8.0	312	30	2362	-
4	1.4	0.10	36	4.2	380	27	1757	-
5	0.9	0.05	30	3.6	471	47	6192	-
6	1.0	0.15	27	3.3	329	20	4652	-
7	1.1	0.05	52	2.0	307	34	10050	-
8	0.8	0.16	22	1.7	274	65	1442	-
9	1.3	0.19	53	6.6	547	58	3516	-
10	1.4	0.25	71	3.9	622	63	5057	-
11	1.3	0.21	32	6.1	509	42	3884	-
12	1.4	0.22	63	4.7	893	79	9883	-
13	1.4	0.12	36	2.4	354	28	5485	-
14	0.8	0.13	31	5.7	185	29	2646	-
15	1.0	0.13	31	5.2	601	55	3219	-
16	1.6	0.15	68	2.9	519	30	6657	-
17	0.9	0.09	39	5.5	724	50	3642	-
18	2.3	0.45	179	3.7	1001	143	15892	-
19	1.5	0.24	69	0.1	1456	40	4973	-
20	1.6	0.23	51	5.3	621	31	6117	-
21	1.3	0.09	62	6.9	816	53	11938	-
22	0.8	0.11	66	4.9	417	27	3143	-
23	0.8	0.13	23	1.0	419	15	2238	-
24	1.2	0.19	73	4.9	1101	56	12264	-
25	1.2	0.11	75	3.0	809	63	15666	-
26	1.0	0.08	85	7.4	617	23	5381	-
27	1.2	0.13	61	9.3	725	66	6753	-
28	1.4	0.29	45	4.1	381	30	3865	-
29	1.5	0.08	44	7.5	907	24	3708	-
30 *	2.7	0.50	60	7.3	1527	38	11943	-
31 *	0.9	0.05	10	0.6	40	9	147	13
32	1.7	0.40	125	3.8	1117	80	3677	-
33	1.3	0.15	85	6.5	1718	54	16058	-

* Yongalar yeterince pismadigi için 0.05 mm disk acikligında Sprout-Waldron tipi defibratörde liflendirilmiştir.

ÖZGEÇMİŞ

Hüseyin Kırcı, 15.03.1963 yılında Trabzon-Vakfıkebir'de doğmuştur. 1979 da Trabzon Affan Kitapçıoğlu Lisesi'nden mezun olduktan sonra aynı yıl açılan ÖYS sınavı ile K.T.Ü. Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümüne girmiştir. Bu bölümden 1983 yılında mezun olduktan sonra 1984-1985 öğretim yılında Yüksek Lisansa başlamış, Mart 1985 de Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Anabilim dalına Araştırma Görevlisi olarak atanmıştır. Ocak 1987 de Yüksek Lisans eğitimini tamamladıktan sonra 1987-1988 Güz yarısında K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Lif ve Kâğıt Teknolojisi Mühendisliği anabilim dalında Doktora programına başlamıştır.

İngilizce bilen Hüseyin Kırcı'nın, biri Prof. Dr. Şahin Bostancı ile ortak olmak üzere iki yurt içi, ayrıca Prof.Dr. Hüdaverdi EROĞLU ve Yrd. Doc. Dr. Mustafa USTA ile ortak bir yurt dışı makalesi vardır.