



T.C

DÜZCE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORMAN ENDÜSTRİSİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ASİR (*CARTHAMUS TINCTORIUS*, L.) SAPLARINDAN KRAFT VE
MODİFİYE KRAFT YÖNTEMLERİ İLE KÂĞIT HAMURU VE KÂĞIT
ÜRETİMİ ÜZERİNE BİR ARAŞTIRMA**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HÜSEYİN SERDAR GÜVEN

EYLÜL 2014

DÜZCE

KABUL VE ONAY BELGESİ

Hüseyin Serdar GÜVEN tarafından hazırlanan “Aspir (*carthamus tinctorius*, l.) saplarından kraft ve modifiye kraft yöntemleri ile kâğıt hamuru ve kâğıt hamuru üretimi üzerine bir araştırma” isimli lisansüstü tez çalışması, Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun 18.08.2014 tarih ve 2014/647 sayılı kararı ile oluşturulan jüri tarafından Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans olarak kabul edilmiştir.

Üye
(Tez Danışmanı)
Prof. Dr. Mehmet AKGÜL
Düzce Üniversitesi

Üye
Yrd. Doç. Dr. Ayhan TOZLUOĞLU
Düzce Üniversitesi

Üye
Doç. Dr. Birol Üner
Süleyman Demirel Üniversitesi

Tezin Savunulduğu Tarih: 01.09.2014

ONAY

Bu tez ile Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Hüseyin Serdar GÜVEN’in Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans derecesini almasını onamıştır.

Prof. Dr. Haldun MÜDERRİSOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını beyan ederim.

1 Eylül 2014

HÜSEYİN SERDAR GÜVEN

TEŞEKKÜR

Tez danışmanlığımı üstlenerek araştırma konusunun seçimi ve yürütülmesi sırasında, değerli bilimsel uyarı ve önerilerinden yararlandığım sayın hocam Prof. Dr. Mehmet AKGÜL'E teşekkür etmeyi bir görev bilirim.

Her zaman değerli görüş ve tecrübelerinden yararlandığım Hocalarım Sayın Doç. Dr. Yalçın ÇÖPÜR, Doç. Dr. Birol Üner, Dr. Mehmet Onurhan GÜCÜŞ, Serkan DEMİR ve İstanbul Üniversitesinde yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Celil ATİK ve Arş. Gör. Ahsen Ezel BİLDİK'e teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma boyunca yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşlarıma ve çalışmamın uygulama kısmını destekleyen İstanbul Üniversitesi, Düzce Üniversitesi'ne ve Kahraman Maraş Kâğıt Fabrikası'na teşekkürü bir borç bilirim.

Bütün hayatım boyunca olduğu gibi yüksek lisansda da hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan babam Tahir Kenan GÜVEN, Fatma GÜVEN, ve kardeşim Hazar Kürşat GÜVEN'e sonsuz şükranlarımı sunarım.

Bu tez çalışması, Düzce Üniversitesi BAP- 2010.02.03.049 numaralı Bilimsel Araştırma Projesiyle desteklenmiştir

1 Eylül 2014

HÜSEYİN SERDAR GÜVEN

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	vii
ÖZET.....	1
ABSTRACT	2
EXTENDED ABSTRACT.....	3
1.GİRİŞ	6
2. GENEL BİLGİLER.....	7
2.1. KÂĞIDIN TARİHÇESİ	7
2.1.1 Kâğıt Çeşitleri.....	10
2.2 TÜRKİYE VE DÜNYADAKİ ODUN HAMMADDESİ DURUMU	10
2.3. TÜRKİYEDE’Kİ YILLIK BİTKİ KULLANIM DURUMU	13
2.4. ASİR YILLIK BİTKİSİ.....	14
2.4.1. Aspir Yıllık Bitkisinin Kâğıt Hamuru Üretiminde Kullanım Nedenleri ..	18
2.5. KÂĞIT YAPIMINDA KULLANILAN KİMYASALLAR HAKINDA GENEL BİLGİLER.....	26
2.5.1. Sodyum Borhidrür (NaBH_4)	26
2.5.1.2. Sodyum borhidrür (NaBH_4) 'ün Kullanım Alanları ve Kâğıt Pişirmede Kullanılması.....	28
2.5.2. Anthraquinone ($\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$)	31
2.5.4. Etanol - Etil Alkol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)	33
2.5.5 Polisülfür	34
2.6. MODİFİYELİ KÂĞIT HAMURU ÜRETİMİ.....	35
2.6.2. Anthraquinone (AQ).....	366
2.6.3 NaBH_4	36
2.7. ÇALIŞMANIN AMACI.....	37
2.8. LİTERATÜR ÖZETİ	37
3. MATERYAL VE METOD.....	41
3.1 MATERYAL	41

3.1.1. Hammadde.....	41
3.1.3.Hammadde Temini ve Standarda Göre Aspir Saplarının Hazırlanması	41
3.2 METOD.....	42
3.2.1 Kraft Hamuru Üretimi ve Modifikasyon Uygulamaları	43
3.2.1.1. Rutubet Tayini.....	43
3.2.2.1. Hamurun Elde Edilmesinde Uygulanan Yöntemler.....	43
3.2.2.2 Pişirme Çözeltilisinin Hazırlanması ve Pişirme	43
3.2.2.3. Etil alkol uygulaması	47
3.2.2.4. Polisülfür uygulaması	47
3.2.2.4. Antrakinon uygulaması	47
3.2.3. Kâğıt hamurlarının Kimyasal Testleri.....	47
3.2.4. Elde kâğıt yapımı	52
3.2.5. Kâğıdın Fiziksel ve Optik Özelliklerini Belirlemede Kullanılan Yöntemler	53
3.2.5.2. Optik testler.....	59
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	61
4.2. OPTİMUM PİŞİRME DENEMELERİNE AİT BULGULAR.....	61
4.3MODİFİYE GÖRMÜŞ ASPİR SAPLARININ KRAFT VE MODİFİYELERİ İLE ÜRETİLEN KÂĞIT HAMURLARINA AİT DEĞERLENDİRMELER...	66
4.4.MODİFİYE GÖRMÜŞ ASPİR SAPLARINDAN KRAFT VE MODİFİYELERİ İLE ÜRETİLEN KÂĞITLARIN FİZİKSEL VE OPTİK ÖZELLİKLERİNE AİT DEĞERLENDİRMELER	68
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	76
6. KAYNAKLAR	78
ÖZGEÇMİŞ.....	84

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Papirüs ve Parşömen	7
Şekil 2.2. Lignin fenolik hidroksil gruplarının reaksiyonu	12
Şekil 2.3. Ligninin asit veya ester gruplarını ile reaksiyonu	13
Şekil 2.4. Reaksiyonda ilave hidroksil grupların reaksiyonu	13
Şekil 2.5. Aspir bitksinin yıllık hasadı	15
Şekil 2.6. Sodyum borhidrür'üm kimyasal yapısı ve özellikleri	26
Şekil 2.7. Bor'un kristal yapısı	27
Şekil 2.8. NaBH ₄ Aldehit Keton gruplarını hidroksil gruplarına indirgeme Reaksiyonu	30
Şekil 2.9. Antrakinonun kimyasal yapısı ve özellikleri	31
Şekil 2.10. Antrakinonun oksidasyonu, Antrakinonun ve Sodyum borhidrür'ün yükseltgeme ve indirgenme reaksiyonları	32
Şekil 2.11. Etil alkol'un kimyasal yapısı ve özellikleri	33
Şekil 3.1. Pişirme kazanı	44
Şekil 3.2. PFI Değermeni	53
Şekil 3.3. Rapid öthen elde kâğıt yapma makinası	53
Şekil 3.4. Kâğıt numunelerinin testlere hazırlanması	54
Şekil 3.5. Zwick/Roell çekme test cihazı	55
Şekil 3.6. Zwick/Roell patlatma test cihazı	58
Şekil 3.7. Elmendorf cihazı	59
Şekil 3.8. Elrepho 2000 opaklık, parlaklık, beyazlık test cihazı	60

Şekil 4.1. Pişirme parametrelerinin ve elenmiş verim üzerine etkisi	63
Şekil 4.2. Pişirme parametrelerinin kappa numarası üzerine etkisi	64
Şekil 4.3. Pişirme parametrelerinde elenmiş verim ve kappa numarası arasındaki ilişki	65
Şekil 4.4. Pişirme parametrelerinin viskozite üzerine etkisi	63
Şekil 4.5. Modifikasyonlu pişirme parametrelerinin elenmiş verim üzerine etkisi	67
Şekil 4.6. Aspir Saplarından 3. Kademe dövme derecesinden elde edilen kağıtların pişirme koşulları ile fiziksel özellikleri arasındaki ilişki	72
Şekil 4.7. Aspir saplarından 3. kademe dövme derecesinden elde edilen kağıtlarda optimum pişirme koşulu ile modifiyeli kağıtlar arasındaki patlama indisi arasındaki ilişki	73
Şekil 4.8. Aspir saplarından 3. kademe dövme derecesinden elde edilen kağıtlarda optimum pişirme koşulu ile modifiyeli kağıtlar arasındaki yırtılma indisi arasındaki ilişki	74
Şekil 4.9. Aspir saplarından 3. kademe dövme derecesinden elde edilen kağıtlarda optimum pişirme koşulu ile modifiyeli kağıtlar arasındaki çekme indisi arasındaki ilişki	75

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 2.1. Türkiye Yağlı Tohumlar Ekiliş ve Üretim verileri	13
Çizelge 2.2. Kraft pişirmelerini etkileyen temel değişkenler.	19
Çizelge 2.3. Dünya Bor Rezervi (Bin Ton – B ₂ O ₃)	28
Çizelge 3.1 Klavuz pişirmesinin tayini için uygulanan ön pişirme planı	45
Çizelge 3.2. Aspir Sapları Modifiyeli Kraft Hamuru pişirmeleri deneme Parametreleri	46
Çizelge 3.3. Kappa tayini için düzeltme tablosu	51
Çizelge 4.1. Aspir Saplarından kraft yöntemiyle elde edilen hamurların verimleri ve bazı kimyasal özellikleri	37
Çizelge 4.2. Modifiye Kraft Hamuru yöntemi ile elde edilen hamurların verimleri ve bazı kimyasal özellikleri	66
Çizelge 4.3. Modifikasyona uğramış Aspir Saplarından Kraft yöntemi ile elde edilen 1. Kademe kâğıtların fiziksel ve optik özellikleri	69
Çizelge 4.4. Modifikasyona uğramış Aspir Saplarından Kraft yöntemi ile elde edilen 2. Kademe kâğıtların fiziksel ve optik özellikleri	70
Çizelge 4.5. Modifikasyona uğramış Aspir Saplarından Kraft yöntemi ile elde edilen 3. Kademe kâğıtların fiziksel ve optik özellikleri	71

SİMGELER VE KISALTMALAR

AA	Aktif alkali
AQ	Antrakinon
DNS	Dinitrosalisilik asit
DP	Depolimerizasyon derecesi
EA	Etil alkol
ISO	Uluslararası Standartlar Teşkilatı
IU	Uluslararası enzim aktivitesi birimi
KS	Kimyasal Soda kamuru
kPa	Kilo Paskal
KSLNZ	Ksilanaz
kWh	Kilovat saat
LKKZ	Lakkaz
M	Molarite
mPa.s	Mili Paskal.saniye
OA	Oksalik asit
°C	Santigrad Derece
PD	Polimerizasyon Derecesi
pH	Potansiyel Hidrojen
PS	Polisülfür
RPM	Devir Dakika
SR°	Şoper Rigler derecesi
TAPPI	ABD Kâğıt ve Selüloz Endüstrisi Teknik Birliği
TM	Tutunum Maddesi
TS	Türk Standardı
DBI	Direk Sodyum Bor Hidrür Enjeksiyon Yöntemi

ÖZET

ASPIR (*CARTHAMUS TINCTORIUS*, L.) SAPLARINDAN KRAFT VE MODİFİYE KRAFT YÖNTEMLERİ İLE KÂĞIT HAMURU VE KÂĞIT ÜRETİMİ ÜZERİNE BİR ARAŞTIRMA

Hüseyin Serdar GÜVEN

Düzce Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Mehmet AKGÜL

EYLÜL 2014, 94 sayfa

Bu çalışmada, Aspir (*carthamus tinctorius*, L.) saplarından kraft ve kraft modifiyeleri ile kâğıt hamuru üretilmiştir. Modifiye kimyasal maddeleri olarak antrakinon (AQ), polisülfür (PS), etil alkol (EA) ve sodyum bor hidrür (NaBH_4) kullanılmıştır. Modifiye yapılan en uygun pişirmeyi belirlemek amacı ile toplam 12 adet pişirme gerçekleştirilmiştir. Modifiye için antrakinon (AQ), polisülfür (PS), etil alkol (EA) ve sodyum bor hidrür (NaBH_4) kimyasal maddeleri kullanılmıştır. Optimum pişirmelerin ve sonrasında uygulanan modifiye kimyasal maddelerinin, hamur ve kâğıtların, fiziksel ve optik özellikleri üzerine olan etkileri incelenmiştir. Aspir sapları içerisinde bulunan yabancı ot ve diğer tahıl samanları elle temizlendikten sonra saplar kesici bir aletle 3-4 cm uzunluğunda parçalara ayrılmıştır. 5/1 sabit çözelti/sap oranında yapılan kâğıt hamuru pişirmeleri, laboratuvar tipi pişirme kazanın da, eşit ortam ve proses suyu sıcaklığı şartlarında gerçekleştirilmiştir. Her pişirmenin hamuru ayrı bir polietilen torbaya konulup hamurun rutubeti TAPPI T 264 om-88 standart yöntemine göre belirlenmiş ve elenmiş hamur verimleri tayin edilmiştir. Optimum koşulu belirlemek için toplam 12 adet pişirme yapılmıştır. Pişirmeler sonucunda elde edilen hamurların elenmiş verim, kappa numarası, viskozite değerleri dikkate alınarak K11 nolu pişirme (%26 NaOH, % 25 Na_2S , 170°C, 120 dak.) kılavuz pişirme olarak seçilmiştir. Bu pişirme koşullarına %0.1-0,15 Antrakinon(AQ), % 20-40 Etil Alkol (EA), %2-4 Polisülfür (PS), %1-2 Sodyum Borhidrür (NaBH_4) ilave edilmiş ve 8 adet daha modifiyeli pişirme yapılmıştır. Bu şartlarda maksimum hamur verimi elde edilmiştir. Elde edilen toplam hamur verimi K11 için 32,17 bulunmuştur. DP derecesi ise 2200 olarak belirlenmiştir. Kraft, kraft antrakinon, kraft polisulfür hamurlarına ön işlemlerin eklenmesi ile lignin oranının düştüğü ya da aynı kalmasına rağmen DP de artma gözlenmiştir. Uygulanan ön işlemlerin fiziksel ve mekanik özellikleri iyileştirdiği tespit edilmiştir. Polisülfür ve etil alkol ile yapılan modifiyeli hamurların toplam veriminde değişiklik olmamasına rağmen, viskoziteleri yükselmiştir. Üretilen hamurların özellikleri, geleneksel pişirmelere göre oldukça farklı, daha yüksek verime sahiptir.

Anahtar Kelimeler: Aspir, Kraf Hamuru, Kâğıt Hamuru Modifiye, Hamur Verimi

ABSTRACT

AN INVESTIGATION ON PULPING BY KRAFT AND MODIFIED KRAFT METHODS OF ASPİR (*CARTHAMUS TINCTORIUS*, L.) STRAWS

Hüseyin Serdar GÜVEN

Duzce University

Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Forest Industrial
Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Mehmet AKGÜL

September 2014, 95 pages

In this study, pulp produced with kraft and modified kraft process using aspir (*carthamus tinctorius*, L.) straws. In modified kraft process, Anthraquinone (AQ), Ethyl alcohol (EA), Sodium Borohydride (NaBH_4) Polysulfide (PS) were used. For determining the most appropriate cooking condition, a total of 12 different cooking were made with pre-hydrolysis. To determine the optimum condition was made cooking 12 pieces at total reviewed cooking. The pulp obtained from the makers screened yield, kappa number, viscosity considering cooking No. K11 (26% NaOH, 25% Na₂S, 170°C, 120 min.) were selected as manual cooking. This cooking conditions 0.1-0,15% anthraquinone (AQ), 20-40% Ethyl Alcohol (EA), 2-4% polysulfide (PS) 1-2% Sodium Borohydride (NaBH_4). After it was added and reviewed 8 more modified cooking. In addition to that, the physical and mechanical properties were also improved with Pre-treatment. Total yield was not changed on pulps pre-treated with oxalic acid and ethanol. However, viscosities increased. In the process with. Produced pulp properties was quite different than a traditional cook, and process has a higher efficiency. Kraft, Kraft anthraquinone, polysulfide kraft lignin content is decreased by adding to the pretreated pulp remaining unchanged or increasing the DP was observed. The physical and mechanical properties has been found to improve the pre-processing applied. Although there is no change in the total output of modified polysulfide and dough made with ethyl alcohol, the viscosity is increased. Properties of the produced pulp, traditional makers according quite different, have higher efficiency.

Keywords: Paper properties, Aspir, Pulp kraft, Pulp yield, Pulp and Paper Modification

EXTENDED ABSTRACT

AN INVESTIGATION ON PULPING BY KRAFT AND MODİFED KRAFT METHODS OF ASPIR (*CARTHAMUS TINCTORIUS*, L.) STRAWS

Hüseyin Serdar GÜVEN

Duzce University

Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Forest Industrial
Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet AKGÜL

January 2014, 95 pages

1. INTRODUCTION:

The purpose of this study, the aspir straws kraft, kraft-AQ and kraft-PS method to produce pulp. In this production, the pretreatment chemicals, organosolv (ethyl alcohol), sodium borohydride and anthraquinone utilized. Pre-treatment, the pulp yield, kappa number, viscosity effect on the paper with physical and optical properties have been determined. With this purpose, optimum cooking conditions of wood chips (yield, kappa, and direct be optimal in terms of the average characteristics) are determined in the cooking conditions, from the first 12 cooking, K11 were optimum resultant, With pre-treatments were determined to be optimal (AQ, EA, NaBH₄, PS) pre-treatment and soda, pre-treatment and pre-treatment and kraft and kraft-AQ-EA-NaBH₄-PS were supplemented cooking made. And pre-treatment effects on the pulp and paper specifications of this are put forward.

2. MATERIAL AND METHODS:

The study aspir straws chemical wood pulp, kraft and modifications of the methods of production are determined and produced yields of pulps produced using the standard paper tests were performed on the papers.

Cooking of pulp, 5/1 solution / chip rate used, 15 liters capacity, 25 kg/cm² pressure resistant, electrically heated, automatic temperature control, the laboratory-type rotary drum up to 4 times speed, equal to ambient temperature in the process of water and was.

Before the start applications with modification, to determine the optimum conditions for cooking on the outcome of nine major, screened pulp yield and kappa number of reject on the assessments to be made in conjunction with other data.

Straws are applied to the front of hydrolysis for enzymes, 100 g, 400 g for ethanol and other pre-treatment chemicals for mining 600g (oven-dry) to be put into polyethylene bags.

Pre-treated with oxalic acid, ethanol, sodium borohydride and Polysulphate operations were applied. After the pre-treatment in cooking applications, chemical tests pulp, kappa and viscosity were determined.

Aspir straws, trial papers obtained by baking a variety of conditions, breaking length, burst resistance, tear resistance, thickness, tensile strength, elongation, opacity, whiteness tests were applied.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS:

Aspir straws used in this study, along with some of the chemical compositions of inner and outer barks and values of solubility were determined.

To achieve the optimum, 12 cooking was made. 20%-22-24-26 AA, temperature of 170 °C, 60, 90 and 120 minutes of cooking with cooking times, the optimum dough K11 having the highest yield (32,17%) is selected and in addition to these cooking in optimum condition cooking were made to adding K11-AQ-EA-NaBH₄-PS. These additions were to increase yield of pulp. Paper has been to increase the efficiency of the additions.

4. CONCLUSION AND OUTLOOK:

Taking into account that in our country, a large portion of the world's boron reserves, mobilizing their idle resources, in terms of the evaluation of boron-based chemicals, pulp industry, especially in terms of increased efficiency and bleaching was due to be appropriate.

Recovery is much simpler in soda method. Article Na_2S is used in sulfate method during cooking and recovery when the mercaptans and H_2S atmosphere are let is spreading unpleasant odor.

Kraft and modified processes have improved physical and mechanical properties were determined. It shows the hydrolysis process can be applied.

Pre-hydrolysis of NaBH_4 as the chemical used to cook compared to other applications yield, kappa number and viscosity values, it is clear that the option of considering the most appropriate pre-hydrolysis.

1.GİRİŞ

Kâğıt, suda seyreltik bir selüloz süspansiyonundan ince bir eleğin üzerine muntazam bir selüloz elyafı tabakası sermek sureti ile üretilir. Bu ince elek suyun akmasını sağlar, fakat birbirine karışmış elyafı tutar. Elekten ayrılan bu elyaf tabakası sıkıştırılıp (preslenip) kurutulduğu zaman, hidrojen bağlarının oluşumu ile sağlamlık ve diğer özellikleri olan bir safiha elde edilir ki bu safihaya kâğıt adı verilir.

Kâğıt kültürel ve sanayi alanındaki kullanımı ile günümüzün en önemli ihtiyaç maddelerinden birisini oluşturmaktadır. Kâğıt hamuru ve kâğıt üretimini gerçekleştiren ve kısacası " Kâğıt Endüstrisi" denilen endüstri kolu en eski endüstrilerden biridir (Gavcar, vd, 1996). Hızlı nüfus artışı ile birlikte odun hammaddesine olan ihtiyacın hızlı bir şekilde arttığı ülkemiz gibi gelişmekte olan ülkeler için kâğıtlık odun ihtiyacı gelecekte çok önemli bir sorun haline gelecektir (Kırcı, 1996). Bundan dolayı var olan orman kaynaklarımızın sürdürülebilir bir şekilde ve çok verimli bir tarzda değerlendirilmesi gerekmektedir.

Dünya orman servetinin % 31'i iğne yapraklı % 69'u yapraklı ağaçlardan oluşmaktadır. Dolayısıyla, yapraklı ağaç ormanları iğne yapraklı ormanlardan iki kat daha fazladır (Bozkurt, Erdin, 1989). Kâğıt ve karton sanayi açısından iğne yapraklı orman ağaçlarının ayrı bir önemi vardır (Anonim, 2000). Kâğıt hamuru üretimi için en elverişli olan ve en çok kullanılan hammadde 3-5 mm uzunluğunda ve 30-50 mikron genişliğinde lifsel hücreler içeren iğne yapraklı ağaç odunlarıdır. Günümüzde iğne yapraklı ağaçların aşırı tüketilmesi sonucu yapraklı ağaç türlerinin kâğıt endüstrisinde kullanımında artış kaydedilmiştir (Rydholm, 1965).

Hızlı nüfus artışı ile birlikte odun hammaddesine olan ihtiyacın hızlı bir şekilde arttığı ülkemiz gibi gelişmekte olan ülkeler için kâğıtlık odun ihtiyacı gelecekte çok önemli bir sorun haline gelecektir (Kırcı, 1996). Bundan dolayı var olan orman kaynaklarımızın sürdürülebilir bir şekilde ve çok verimli bir tarzda değerlendirilmesi gerekmektedir.

Son dönemlerde odun hammaddesinin kullanım oranının iyice artması ve buna karşılık vermekte zorlanan dünya orman alanları, insanların hammadde temini açısından daha hızlı büyüyen ağaç türlerine doğru yönelmesini sağlamıştır.

Aspir saplarından kâğıt hamuru üretim yöntemi olarak kraft yöntemi seçilmiştir. Bu yöntem kimyasal yöntemler arasında verim ve kâğıt özellikleri bakımından en iyi yöntemlerden birisidir.

Bu çalışmanın amacı; son yıllarda özellikle biyoteknolojik uygulamalarda kullanım alanı bulan aspir bitkisinin kâğıt hamuru üretiminde değerlendirilebilme olanaklarını mevcut geleneksel kimyasal (soda ve kraft) pişirme yaklaşımları üzerinde çeşitli kimyasalların ilavesini (AQ, PS, EA ve NaBH₄) kapsayan modifikasyonlarla test etmektir. Aspir saplarının, geleneksel kraft pişirmesi dışında Kraft-AQ, Kraft-PS, Kraft-EA, Kraft-NaBH₄ yöntemleri ile de pişirmeler gerçekleştirilmiştir. Modifiye uygulanan pişirmelerin verimleri, yapılan kâğıt ve kâğıt testlerine etkileri araştırılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. KÂĞIDIN TARİHÇESİ

Aslında M.Ö. 4000 yıllarında Mısır'da bulunan Cyperius (papirüs) denilen bitkinin sapı uygun boyutlarda kesilip bir tahta üzerine dizilip, sulu vaziyette tokmaklanarak bir çeşit kâğıt üretilmekteydi. Yapılışı ve özelliği bakımından bugünkü kâğıttan farklı olmakla beraber, kâğıt ismi bu papirüs kâğıdından kalmıştır.

Papirüsle beraber, çeşitli hayvan derilerinden yapılan pergament (parşömen) kâğıdı da tarih boyunca kullanılmıştır. Parşömen, bugün bile kullanılan, yazı yazmaya ve resim yapmaya çok elverişli, uzun ömürlü bir kâğıt çeşididir



Şekil 2.1: Papirüs ve Parşömen

Kâğıt ilk olarak yazı yazma amacı ile kil tabletlerinde yerini almıştır. Benzer bir amaçla kullanılmış olmasına ve batı dillerinde kağıda adını vermiş olmansa karşın, papirüs, teknik açıdan kâğıt olarak değerlendirilemez. Çünkü, papirüsün oluşturulması, bitki elyaflarının ayrıştırılıp, elde edilen elyafların yeniden kâğıt levhalarına dönüştürülmesi sürecini içermez.

Bu anlamda kâğıt imalatı ilk kez M.S. 105'te Çin'de gerçekleştirilmiş ve buradan da Japonya'ya, oradan da Orta Asya ve Orta Doğu yolu ile Avrupa'ya yayılmıştır. Avrupa'da kâğıt üretimi, İspanya'da 1150, Fransa'da 1189, Almanya'da 1320 ve İngiltere 'de 1494'te gerçekleşmiştir. Diğer taraftan kâğıt Atlantik Okyanusunu 1690 yılında aşmış, Kanada'da ise 1803 yılında ilk üretim gerçekleşmiştir.

Kâğıt yapımında ilk sorun hamurun liflendirilmesi olmuştur. İlk zamanlar bu sorun lifleri taşlar arasında ovarak, daha sonrada havan ve tokmaklarla çözülmüştür. Hollandalılar önce “Kapperij” denen bir çeşit didici ve birçok inip kalkan çekiçlerden oluşmuş bir aleti kullandılar. Sonra Hollandalılar 1660 yılında hollenderi bulmuşlar ve 1660-1673 yılları arasında geliştirmişlerdir. Hollender modern rafinörlerin atası olup yakın zamana kadar geniş ölçüde kullanılmıştır.

18. yüzyılda ortaya çıkan endüstriyel ve kimyasal devrimler etkisini kâğıt sektöründe de göstermiştir. 1798 yılında Essones ve kâğıtçılıkta çalışan L.N.Robert sürekli ve mekanik olarak çalışan Fourdrinier kâğıt makinesini buldular. 1818 yılında Canson sonsuz eleğin altındaki emici kasaları buldu. 1840 yılında Fredrich G.Keller adlı Alman bir bilgin öğütülmüş odun liflerinden kâğıt yapan bir makinenin ilk kez patentini aldı.

Fikir üretimi, haberleşme ve iletişim için kaçınılmaz olan kâğıt 1804 yılına kadar elle yapılmıştır. Endüstriyel devrim sonucu kâğıt ihtiyacı arttığından artık paçavra hammadde olarak yetmez olmuştur. Dolayısı ile yeni lifsel kaynakların aranmaya başlamıştır. Odundan endüstriyel olarak kâğıt yapımı 1870-1880 yıllarında başlamıştır.

Malazgirt savaşı ile Anadolu'ya yerleşen Türklerin burada Kâğıthane kurdukları bilinmektedir. Haçlı seferleri sırasında, Fransız ve İtalyanlar kâğıtçılığı Türklerden öğrenerek ülkelerine götürmüşlerdir.

İstanbul'da 1453 yılında Kâğıthane köyünde kurulan tarihi Kâğıthane III.Selim döneminde aralıklı olarak işletilmiştir. II.Beyazıt zamanında Bursa'da bir Kâğıthane kurulmuş, 1486 yılından 1520 yılına kadar çalışmıştır. Matbaanın kuruluşundan sonra artan kâğıt ihtiyacı dolayısı ile 1476 yılında Yalova'nın Elmalık köyünde Yalakabad kâğıthanesi kurulmuş ve 19. yüzyılın yarısına kadar başarı ile çalışmıştır. 1803 yılında Beykoz yakınındaki Hünkar iskelesine yeni bir Kâğıthane kurulmuş ve II. Mahmut zamanında bu Kâğıthane çok gelişmiştir.

Burada yapılan kâğıtlarda “İstanbul” filigranı, kuruluş tarihi ve işletme yılı bulunmaktaydı. Avrupa’da kâğıt yapımının makineleşmesinden sonra Osmanlı Hükümeti İzmit’te bir kâğıt fabrikası kurulmasına karar vermiş, fakat bu teşebbüs gerçekleşmemiştir. Osmanlılar devrinde makine ile kâğıt yapan ilk kâğıt fabrikası, özel teşebbüs tarafından 1886 yılında İzmir’in Halkapınar semtinde kurulmuş, buhar makinesi ile işleyen ve hammadde olarak paçavra kullanılan bu fabrika kapitülasyonlar sebebi ile 6 ay sonra kapanmıştır.

1887 yılında başmabeyinci Osman Bey Beykoz’da Hamidiye kâğıt fabrikasını kurmuş, dört makinesi olan bu fabrika 1915 yılına kadar çalışmıştır.

Cumhuriyet devrinde etüt ve projeleri kâğıt mühendisi Mehmet Ali Kâğıtçı tarafından hazırlanan ilk kâğıt ve karton fabrikasının temeli 1934 yılında İzmit’te atılmıştır. İnşaat ve montajı 20 ay sürmüş ve ilk kâğıt 18 Nisan 1936’da üretilmiştir. Bu ilk kâğıt fabrikasının 1934 yılındaki adı Sümerbank Selüloz Sanayi Müessesesi, 1955 yılında Türkiye Selüloz ve Kâğıt Fabrikaları İşletmesi (SEKA) olmuştur. (Tank, 1998; Anonim, webhatti).

İzmit’te SEKA’ya bağlı yedi kâğıt ve karton fabrikasının yanı sıra, Mekanik Odun Hamuru Tesisleri, Oluklu Mukavva, Odun Selülozu Fabrikası, Saman Selülozu Fabrikası, Klor Alkali Fabrikası, kuvvet santrali, su tesisleri ve atölyeler vardır. (Tank, 1998; Anonim, webhatti). SEKA’nın Zonguldak-Çaycuma kuruluşu 1970’te işletmeye açılmıştır. Batı Karadeniz Bölgesinin göknar, çam ve kayın ağaç odunlarının değerlendirildiğinde fabrika torba kağıdı, oluklu yüzey kağıdı (Kraftliner) için kraft ve oluklu iç kağıdı (Fluting) içinde (NSSC) hamuru üretmek üzere kurulmuştur. Giresun-Aksu’daki mekanik odun hamuru ve gazete kağıdı tesisi ile 1971’de açılan Muğla-Dalaman’daki tesisler de SEKA’ya bağlıdır. Dalaman’ daki tesiste sülfat ve viskoz selülozu, tabii kâğıt ve karton imal edilmektedir (Tank, 1998; Anonim, webhatti).

SEKA’ya bağlı diğer tesis ve müesseseler de 1975’ten sonra hizmete açılan Afyon Beyaz Saman Selülozu Tesisi, Balıkesir Selüloz Kâğıt Tesisleri, Antalya Kraft Selülozu ve Kraft Kağıdı Tesisleri, Akdeniz (İçel), Kastamonu, Bolu müesseseleridir. 1936 yılında 10.000 ton olan kâğıt üretimimiz, 1992 yılında 932.000 tona ulaşmıştır. Bu miktarın yarısını SEKA üretmekte, diğer yarısını da özel sektör üretmektedir (Tank, 1998; Anonim, webhatti).

2.1.1 Kâğıt Çeşitleri

Hayatın her safhasında çok çeşitli maksatlarla kullanılan kâğıt, ağırlığına (gramajına), kullanılan hamurun cinsine, dolayısıyla yırtılma ve patlama mukavemetine ve buna benzer diğer özelliklerine göre çeşitli sınıflara ayrılabilir.

Fakat genel hatları ile şu şekilde tasnif etmek mümkündür:

1. Yazı tabı kâğıtları (1, 2 ve 3. hamur kâğıtlar, ofset kâğıdı, aydınge kâğıdı vb.),
2. Sargılık kâğıtlar,
3. Kraft torba veya çimento torba kâğıdı,
4. Temizlik kâğıtları ve sıhhi kâğıtlar, tuvalet kâğıdı,
5. İnce özel kâğıtlar (sigara kâğıdı vb.),
6. Oluklu mukavva kâğıtları (kraft kâğıdı, yüzey kâğıdı, atık kâğıt yüzey kâğıdı, oluklu katı kâğıdı),
7. Kartonlar.

Bir başka sınıflandırma ise:

1. Kültürel kâğıtlar,
2. Endüstriyel kâğıtlar şeklinde olabilir.

2.2 TÜRKİYE VE DÜNYADAKİ ODUN HAMMADDESİ DURUMU

Dünyada hızla artan nüfus, şehirleşme, sanayileşme ve tüketim alışkanlıklarının değişerek artması genelde doğal kaynakların özelde ise orman kaynaklarının bilinçsizce kullanımı sorunlarını da beraberinde getirmiştir. Türkiye ormanları da bu etmenler nedeniyle gerek kalite ve gerekse miktar olarak günden güne azalmaktadır. Ülkemizde ormanların giderek azalmasına karşılık orman endüstri kuruluşlarının sayısı ve orman endüstri ürünlerine olan talep hızla artmaktadır.

Halen 3.4 milyar hektar alana sahip bulunan orman kaynakları dünya yüzeyinin yaklaşık %27'sini kaplamaktadır. Dünya ormanlarından yıllık toplam odun üretimi 3.4 milyar m³ dolayında gerçekleşmektedir. Odun ve odun ürünlerinin dünya ekonomisine katkısı 4 milyar \$ (dünya toplam brüt yıllık üretim değerinin yaklaşık %2'si) civarındadır.

Endüstriyel odun tüketimi 1,5 milyar m³ dolayında olup, bu tüketimin yaklaşık %70'i

gelişmiş ülkelerde olmaktadır. Endüstriyel odun üretiminin yaklaşık % 60'ı tomruk ve direk, % 30'u lif-yonga ve kâğıtlık odun ve geri kalan % 10'u diğer endüstriyel odun olarak gerçekleşmektedir. Toplam endüstriyel odun üretiminin %40'ı Kuzey Amerika, %25'i Avrupa ülkelerinde gerçekleşmektedir (Güngör, 2004).

Endüstriyel odun kereste üretiminde kullanılan tomruk, levha imalatında kullanılan lif, yonga odunu, kâğıt ve karton üretimi için odun selülozunda kullanılan kâğıtlık odun, maden ocaklarında değerlendirilen maden direği, enerji nakil hatları ve haberleşmede kullanılan tel direği ile kutu ve sandık imalatında kullanılan ambalajlık odun olarak sınıflandırılmaktadır. Ülkemizde ağırlığı doğal işletme ormanları olmak üzere, 2000 yılında üretilen toplam 9,9 milyon m³ endüstriyel odunun, % 48'i tomruk, % 19'u lif ve yonga odunu, % 15'i kâğıtlık odun, % 4'ü maden direk, % 2'si tel direk ve % 12'si ambalajlık odundur. Avrupa Topluluğu ülkelerinde son yıllarda ortalama 220 milyon m³ endüstriyel odun üretimi yapılmaktadır (Konukçu, 2001).

Ülkemizde, hızlı gelişen ağaç türleri ile endüstriyel orman plantasyon tesisi yatırımları teşvik edilmez ve yaygınlaştırılmaz ise; odun hammaddesi üretim açığımızın 2020 yılında da 42 milyon m³/yıl düzeyinin üzerine çıkacağı beklenmektedir (Birler, 2006).

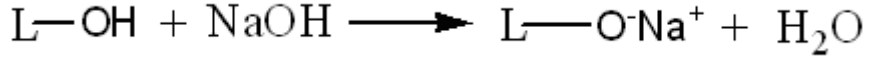
Yıllık bitkilerden kâğıt hamuru üretmek amacıyla kurulan fabrikalarda çoğunlukla soda yöntemi tercih edilmektedir. Bunun nedeni pişirme kimyasallarının ve ısının etkili bir şekilde geri kazanabilmesinde geleneksel doldurulup boşaltılan tip (batch) pişirme kazanlarında ağırlıklı olarak nitelikte kâğıt hamuru üretimine uygun olmasından kaynaklanmaktadır. Bu yöntemin en önemli sakıncası fabrika atık sularından kaynaklanan çevre kirliliğinin önlenmesi pahalı bir yatırım olan geri kazanma sisteminin kurulma zorunluluğudur.

Buna ilaveten yıllık bitki bünyesinde doğal olarak bulunan silis ve silikatlar üretimin her aşamasında ve özellikle geri kazanma sisteminde birikerek bakım masraflarının artmasına neden olmaktadır (Tutuş, 2000)

Kimyasal hamur üretiminde amaç odundaki lifleri bir arada tutan ve çoğunlukla ligninden oluşan orta lameli kimyasal yolla çözerek (delignifikasyon=lignin giderme) lifleri bireysel hale getirmektir. Bu işlem sırasında hücre çeperi içerisindeki lignin ve hemiselülozların büyük bir kısmı da çözündüğünden bireysel hale geçen liflerin esnekliği de artar. Lifleri serbest hale getirmek için mekanik enerji kullanılmadığından,

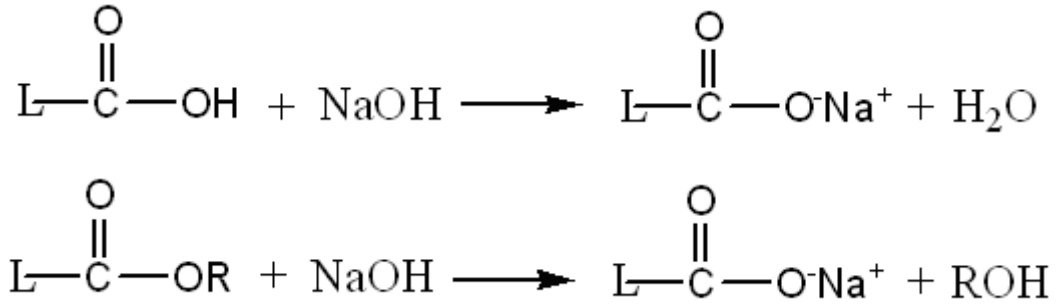
lifler üzerinde mekanik hasar bulunmaz. Dolayısıyla, mekanik ve yarı kimyasal hamurlara göre, kimyasal hamurdan yapılan kâğıtlar daha sağlam lifler arası bağ yapar ve kâğıdın direnç özellikleri yüksek olur (Kırcı, 2000).

Ligninin soda tarafından çözülme mekanizması iyi bilinmemektedir. Ancak ligninin fenolik hidroksil gruplarının aşağıdaki formüle göre reaksiyona girdiğini düşünmek doğru olacaktır (şekil, 2.2).



Şekil 2.2: Ligninin fenolik hidroksil gruplarının reaksiyonu.

Veya ligninin asit ve ester grupları ile reaksiyona girdiği düşünülebilir. (şekil, 2.3).



Şekil 2.3: Ligninin asit veya ester grupları ile reaksiyonu.

İlave hidroksil gruplarda alkali metoksil grubunu açığa çıkarabilir. (şekil, 2.4).



Şekil 2.4: Reaksiyonda ilave hidroksil grupların reaksiyonu.

Bu ihtimal artık sularında metil alkol ve OCH₃ gruplarının doğal ligninden az olmasıyla da doğrulanmaktadır. Diğer taraftan OH gruplarınca zengin olan alkali çözelti karbonhidratlar ile lignin arasındaki bağla hidrolize olmasına da neden olur (Robert, 1969).

2.3. TÜRKİYEDE'Kİ YILLIK BİTKİ KULLANIM DURUMU

Ülkemizde kâğıt hamuru endüstrisinde üretim maliyetlerinin çok yüksek oluşu bu alandaki yatırımların başka ülkelere kaymasına, bunun yanında mevcut olanları da durma noktasına getirmiştir. Bu durumda kâğıt hamuru ve kâğıt sektöründe girdi maliyetlerinin özellikle de hammadde maliyetlerinin payı oldukça fazladır. Ülkemiz de kâğıt sektöründe kullanılan ağartılmış selüloz hamurunun tamamı tüketilen kâğıt-kartonun ise %37'lik birkısmı ithal edilmektedir. Kâğıt üretimi için odun hammaddesi eksikliği, onun yerine geçebilecek potansiyel başka hammadde kaynakları araştırmalarını zorlamış ve alternatif ligno selülozik materyaller özellikle de tarımsal atıklardan kâğıt hamuru üretimi birçok araştırmanın konusu olmuştur. Bu konuda ülkemizde yetiştirilmekte olan tarımsal lignoselülozik atıkların kâğıt hamuru endüstrisinde değerlendirilmesi konusunda pek çok araştırmalar yapılmıştır. (Ateş, 2010)

Çizelge 2.1'de Türkiye'nin 2008 yılı yağlı tohumlar üretimine ait veriler görülmektedir. Türkiye'nin yağlı tohumlar ekim alanı 11.666.056 dekar, üretim miktarı ise 3.036.038 ton olarak gerçekleşmiştir.

Çizelge 2.1. Türkiye Yağlı Tohumlar Ekiliş ve Üretim verileri (Anonim a., 2009)

Ürünler	2008	
	Hasat Alanı (da)	Üretim (ton)
Soya	94.444	34.461
Pamuk	4.950.000	1.820.000
Yerfıstığı	248.376	85.274
Ayçiçeği	5.800.000	992.000
Kanola	281.000	83.965
Susam	292.236	20.338
Toplam	11.666.056	3.036.038

2.4. ASPIR YILLIK BİTKİSİ

Compositeae familyasından olan aspir bitkisi (*Carthamus tinctorius* L.) 3000 yıl önce Orta Doğu'da kültüre alınmaya başlamış eski bir kültür bitkisidir. Aspirin özellikle soğuğa ve sığağa olan yüksek toleransı nedeniyle kuru tarım alanlarında, tuzluluğa ve yabancı otlara olan toleransı ile de sulu tarım alanlarında değerdendirilebilecek alternatif ürünlerden birisidir. Aspirin diğder yağ bitkilerine göre kurak bölgelere adaptasyon yeteneğinin daha yüksek olması, bu bitkinin yakın bir gelecekte öneminin daha da artacağı ve tarımının gelişeceği umudunu vermektedir.

Aspir, yalancı safran, Amerikan safranı ve boyacı safranı gibi isimlerle de bilinen, genellikle 80-100 cm arasında boylanabilen, dikenli ve dikensiz formları olan, dikenli formların dikensizlere göre daha fazla yağ içediğı, sarı, beyaz, krem, kırmızı ve turuncu gibi değışik renklerde çiçeklere sahip, tohumları, beyaz, kahverengi ve üzerinde koyu çizgiler bulunan beyaz taneler şeklinde olan, dallanan ve her dalın ucunda içerisinde tohumları bulunan küçük tablalar oluşturan, renkli çiçekleri (petal) gıda ve kumaş boyasında kullanılan, derinlere gidebilen bir kazık kök sistemine sahip, tohumlarında % 30-50 arasında yağ bulunan, Linoleik ve Oleik olmak üzere 2 ayrı tipi olan, yağı yemeklik olarak kaliteli, biodizel yapımında da kullanılabilen, küspesi hayvan yemi olarak değerdendirilen, kuraklığa dayanıklı, yazlık karakterde ve ortalama 110-140 gün (3.5-4 ay) arasında yetişebilen tek yıllık bir uzun gün yağ bitkisidir.

Aspir tarımındaki en önemli avantaj (kolaylık), Buğday-arpa tarımında, toprak hazırlığından ürünün depoya alınmasına kadar geçen sürede kullanılan bütün alet-ekipmanların bu bitkinin tarımında da kullanılabilmesidir.

Hububat hasadında kullanılan biçerdöverler, aspir hasadında da rahatlıkla kullanılabilir.

Dünyada 2004 yılında 720 bin ha alanda aspir üretimi yapılmaktadır. Meksika, Hindistan, ABD, Etiyopya, Arjantin ve Avustralya dünyanın en önemli aspir üreticileridir ve bu ülkeler dünya aspir üretiminin % 90'dan fazlasını karşılamaktadır. Bir zamanların önemli aspir üreticisi olan Türkiye'de aspir üretim alanları sürekli azalmakta, son istatistikler Türkiye'de sadece 30 ha alanda 30 ton kadar üretim yapıldığını göstermektedir.

Türkiye'de Balıkesir, Eskişehir ve Isparta gibi bir kaç ilimizde geleneksel olarak aspir üretimi yapılmaktadır. Isparta yöresinde 'dikenli haşhaş' olarak tanınan bu bitkinin tohumlarından geleneksel yöntemlerle elde edilen yağ beğeniyle tüketilmektedir.

Yağlı tohumlar arasında yer alan aspir (*Chartamus tinctorius* L.) tohumu, birçok ülkede uzun süredir yetiştirilip kullanılmasına rağmen ülkemizde yetiştirilmesi kısa bir geçmişe sahiptir. 1980'li yıllarda yemeklik yağ üretiminde kullanılmak istenmiş ancak ayçiçek ve mısıra göre çok daha zor işlendiği için üretimi durdurulmuştur. Buna karşın aspir tohumunun en büyük avantajları, iklimsel ve jeolojik koşullar açısından seçici olmaması, kurak arazilerde dahi yetiştirilebilmesi, çiftçiye ekstra bir maliyet getirmeyen en ucuz yağlı bitkilerden biri olmasıdır. Tohumunda yağ oranı yaklaşık olarak % 25-35 iken, küspesindeki yağ oranı % 2-20 arasında değişmektedir. Yağı alındıktan sonra kalan küspe ise sadece hayvan yemi olarak kullanılmaktadır. Aspir bitkisinin alternatif enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi amacıyla günümüze kadar yapılan çalışmalar aspir tohumu ve aspir yağı ile sınırlı kalmıştır. Şimdiye kadar sadece hayvan yemi olarak kullanım alanı bulunan aspir tohumu pres küspesinin enerji kaynağı olarak değerlendirilmesine yönelik ilk çalışma ise Angın tarafından yapılmıştır.

Ülkemizdeki enerji açığı göz önüne alındığında aspir tohumu pres küspesinin sahip olduğu özellikleri nedeni ile enerji alanında değerlendirilebileceği düşünülmüş ve bu amaçla aspir tohumu pres küspesine sabit yataklı reaktörde piroliz işlemi uygulanmıştır. Aspir saplarının hayvan yemi dışında değerlendirilmediği belirlenmiş ve lif üretimi alanında değerlendirilebileceği düşünülmüştür. Bu çalışmada, dünyada en fazla kullanılan yöntemlerden kraft, soda ve onların modifiyeleri ile aspir saplarının kâğıt hamuru ve kâğıt üretiminde değerlendirilip değerlendirilemeyeceği araştırılmıştır.



Şekil 2.5 Aspir bitkisinin hasadı.

Aspir esas olarak bir yağ bitkisi olmasına karşılık, çok amaçlı olarak kullanılabilir. Tohumundan çıkarılan yağın yemeklik kalitesinin yüksek olmasının yanında, yarı kuruyan özellikte olmasından dolayı boya sanayiinde de oldukça önemlidir. Genellikle yağı, sabun, boya vernik ve cila yapımında kullanılmaktadır. Ayrıca küspesinden hayvan beslenmesinde, saplarından ise yakacak ve barınak amacıyla yararlanılmaktadır. Renkli çiçeklerinden de boya yapımında yararlanılması mümkündür. Aspir bitkisi, iklim ve toprak istekleri yönünden seçici değildir. Hatta kıraç koşullarda dahi iyi sonuçların alındığı çalışmalar olmuştur. Ülkemizde genellikle gübreleme yapılmadan yetiştirilmektedir. Dış ülkelerde gübreleme yapılmasına karşılık, ülkemizde üreticiler, aspiden az kazanç elde edildiği gerekçesiyle gübre masrafına girmemektedirler.

Tohum kabukları sanayide pek çok alanda kullanılabilir. Örneğin, daha yoğun ve sert yüzeyli kâğıt yapımında; hafif ve gözenekli fırınlanmış tuğla ve seramik yapımında; yalıtım işlerinde dolgu maddesi olarak; kolay kırılabilir hassas eşyalar için ambalaj paketi yapımında başarılı bir şekilde kullanılmaktadır.

Aspir bitkisi, yeşilken direkt olarak hayvanın otlatılmasına da uygundur. Direkt olarak otlatmanın yanında, silaj veya kuru ot (yem) yapımına da elverişlidir. Yem olarak, çok lezzetli ve besleyici olup, besin değeri en az yulaf ve yoncaya eşdeğerdir. Tohumları (Tane olarak), büyükbaş hayvanlara günde 2 kg' ı geçmemek üzere, kırıdılmadan, bütün halde arpa gibi yedirilebilir. Yağlı tohum olduğu için, bu şekilde beslenen süt hayvanlarında süt veriminin artış gösterdiği tespit edilmiştir.

Ülkemizdeki ilk aspir çalışmaları Eskişehir'de 1929-1930 yıllarında başlamış, fakat daha sonra aralarda kesintiler de olmuştur. Tarım Bakanlığı, Tarımsal Araştırmalar Genel Müdürlüğüne (TAGEM) bağlı olarak Aspir ıslah çalışmalarını proje haline getiren ve ilk uygulamaya koyan Trakya Tarımsal Araştırma Enstitüsü olmuştur. Enstitümüzdeki ilk çalışmalar 2000 yılında başlatılmıştır. İlk projemiz "Marmara Bölgesi Aspir Islah ve Adaptasyon Çalışmaları" 2003-2007 yılları arasında yürütülmüştür. Aynı proje "Marmara Bölgesi Aspir Islah Çalışmaları" adıyla devam ettirilmektedir. Trakya Tarımsal Araştırma Enstitüsü 2007 yılı başından beri Türkiye Aspir Araştırmaları Koordinatörlüğünü yürütmektedir. Ülkemizde Eskişehir Anadolu Tarımsal Araştırma Enstitüsü tarafından daha önce geliştirilen 3 adet aspir çeşidi bulunmaktadır. Bunlar, Yenice, Dinçer ve Remzibey-05' tir. Yenice çeşidi 1964 yılında tescil edilmiş, 100-120 cm boyunda, kırmızı çiçekli dikensiz bir çeşittir. Diğerlerine

göre biraz geci ve yağ oranı düşük olup (% 24-26), yağında Linoleik asit hâkimdir. Dinçer eşidi ise, 1983 yılında tescil edilmiş olup, dikensiz, kırmızı-turuncu renkte çiçekleri olan, 80-100 cm boyunda bir eşitir. Yağ oranı orta düzeyde (% 28-30) olup, linoleik özelliktedir. Remzibey-05 eşidi, 60-80 cm boyunda, dikenli ve sarıiekli bir eşitir. Yağı oleik özelliktedir. Bu çeşidin yağ oranı % 30-32 arsında değişmektedir. 2005 yılına kadar 5-154 ismiyle bilinen bu çeşit 2005 yılında Remzibey-05 adıyla tescil edilmiştir. Bu 3 çeşitten sadece Dinçer ve Remzibey-05 çeşitlerinden sertifikalı tohumluk üretilmektedir. Sertifikalı tohumluk üretimini Trakya Tarımsal Araştırma Enstitüsü-EDİRNE ve Anadolu Tarımsal Araştırma Enstitüsü yapmaktadır. Bu 2 enstitü de, Orijinal kademedeki sertifikalı tohumluk üreten kuruluştur. Bazı zel firmalar, sadece bu 2 enstitüden aldıkları orijinal kademedeki tohumluklardan sertifikalı kademedeki tohumluk oğaltabilmektedir.

Aspir ekim alanları 2005 hatta 2006 yılına kadar yıllık 150 hektar (1500 dekar) civarında kalmıştır. Hkmetin Aspir bitkisine verdiği destek 2006 yılında başlamıştır fakat bu destekler 2006 yılı ekimleri önce açıklanamadığı için 2006 yılı ekimleri de 150 hektar civarında kalmıştır. Destekler sayesinde 2007 yılında ekim alanları 2.500-3.000 hektara ulaşmış, 2008 yılında ise 4.500-5.000 hektara ulaşmıştır. 2009 yılı için Tarım Bakanlığının zel desteği sayesinde ekim alanları 15.000-20.000 hektara ulaşmıştır (bu tahmini rakamdır). Bu ekimlerde yukarıda da bahsettiğim sertifikalı Dinçer ve Remzibey-05 eşitleri ve az miktarda da sertifikasız tohumluk kullanılmıştır.

Elde edilen verimler bölgelere göre farklı olmuştur. Örneğin, Trakya Bölgesinde, Kırklareli’nde ifti dekara 250-300 kg verim alırken aynı yerde ayçiçek verimleri 200-210 kg da kalmıştır. Yine Tekirdağ’da dekara 330 kg verim alan ifti yan tarlasındaki ayçiçeğinden 240 kg verim almıştır. Konya’da aspir verimi dekara 80 kg olurken aynı yerde buğday verimi 60 kg da kalmıştır. Yine Kırşehir’de aspir verimi dekara 80 kg da kalırken, buğday ve arpa verimleri 50-60 kg. anca ulaşabilmiştir. Yozgat’ta ise verimler 80-250 kg arasında kalırken, buğday verimleri dekara 60-250 kg arasında kalmıştır. Kısacası, verimlerin yağışa bağlı olduğu bölgelerde aspir çok avantajlı bir bitki olmuştur. Buğdaydan fazla verim alındığı bölgeler olduğu gibi, buğdayla aynı verimin alındığı bölgeler de (Trakya hariç, Trakya bölgesinde buğdayla yarışması mümkün olmayıp, en çok ekilen ayçiçeğinden daha fazla verim vermektedir) olmuştur. Buğdayın kilosu 40-45 krş olup, kilo başına 5 krş destek primi vardır. Aspirin kilosu 50-60 krş arasında olup kilo başına ise 23 krş destek primi vardır. Ekonomik olarak hesaplarsanız

buralarda buğdaydan daha karlıdır. Ayrıca, buğday tarlayı 9-10 ay işgal etmesine rağmen, aspir bitkisi tarlada en fazla 3.5-4 ay kalmaktadır.

2.4.1. Aspir Yıllık Bitkisinin Kâğıt Hamuru Üretiminde Kullanım Nedenleri

Günümüzde ve gelecekte kâğıt endüstrisi üç ana sorunla karşı karşıyadır:

- Hammadde temini,
- Enerji tüketiminin artması, rasyonel kullanımı ve değişik enerji kaynaklarından yararlanma,
- Çevre kirlenmesinin en az düzeyde indirilmesi, az kirleten tekniklerin geliştirilmesi.

Bu sorunlar içinde en önemlisi, kuşkusuz hammadde teminidir. Bununla birlikte, sorunun çözümü için kullanılacak bazı olanaklar vardır. Bu çözümler şunlardır;

- Yıllık bitkiler gibi hızlı büyüyen lifsel hammaddelerin kullanımı,
- Hızlı büyüyen ağaç türlerinin yetiştirilmesi ve kullanımı,
- Geri dönüşüm yöntemlerinin kullanılması.

Kraft Pişirmesi

Kraft yöntemiyle kâğıt hamuru üretimi ilk olarak Alman Kimyacı Dahl tarafından 1879'da geliştirilmiştir. Dahl, soda yöntemi alkali tüketiminde sodyum karbonatın sodyum sülfat ile yer değiştirebildiğini ve alkali tüketimi sırasında sülfatın sülfüre indirgendiğini keşfetmiştir. Sülfatın yanlış bir şekilde aktif pişirme bileşiği olarak bilinmesinden dolayı bu yönteme sülfat yöntemi de denilmektedir. Oysaki gerçekte kraft pişirmelerinde aktif pişirme bileşenleri Na_2S ve NaOH 'dır. Bu yöntemle elde edilen hamurlar o zamana kadar odundan elde edilmiş hamurlara göre fiziksel direnç özelliklerinin oldukça yüksek olmasından dolayı bu yönteme ve hamura Almanca'da "sağlam" anlamına gelen kraft ismi verilmiştir. Kraft pişirme sistemlerinde pişirmenin seyrini ve sonuç değerlerini etkileyen temel değişkenler tablo 1' de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Kraft pişirmelerini etkileyen temel değişkenler.

Odun Yongaları	- Ağaç Türü
	- Genel Yonga Kalitesi
	- Rutubet İçeriği
Piştirme Çözeltisi	-Sülfidite
Piştirme Kontrolü	- Kimyasal Madde (AA veya EA oranları)
	-Çözelti / Yonga Oranı
	-Sıcaklık Döngüsü
	-Sıcaklık / Süre İlişkisi (H-Faktörü)
Kontrol Parametreleri	-Delignifikasyon Derecesi (Kappa numarası)
	-Kalıntı Alkali

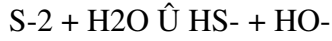
Kraft yönteminde kullanılan kimyasal maddeler NaOH ve Na₂S olup kimyasal madde oranı yarı kimyasal kâğıt hamuru elde edildiğinde %6-10 ve kimyasal hamur elde etmek için de %10-15 arasında alınmaktadır. Maksimum sıcaklık 165-170 °C ve bu sıcaklıkta piştirme süresi 2 saattir. Endüstriyel uygulamalarda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

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

Kraft Pişirme Kimyası

Kimyasallar

NaOH ve Na₂S içeren sulu çözeltiler için aşağıdaki eşitlik geçerlidir ;



İki pişirme kimyasalı olarak HS⁻ ve HO⁻, lignin fenolik bağlarının ön hidrolizi ve lignin ve karbonhidratların alkali degradasyonu ile oluşan asitlerin nötralizasyonunda bağımsız birer fonksiyon olarak kabul edilirler. Bu kimyasalların ligninle olan bu ana reaksiyonlarından başka delignifikasyonu da hızlandırdıkları bilinmektedir²¹. Fleming ve arkadaşlarına göre bu hızlandırma etkisi ligninin indirgenmesi (birincil lignin bağlarını yükseltgemesinden dolayı) ve lignin fragmentleri veya serbest radikaller arasındaki çapraz bağların sonucunda meydana gelmektedir. Sülfür veya hidrosülfür iyonlarının kraft pişirmesi sırasında önemli birer fonksiyon olduğunu gösterir birçok delil vardır. Bunlardan en önemlisi de benzil alkoller içerisindeki hidroksil grupları gibi reaktif grupları bloke ederek lignin fragmentlerinin kondenzasyonunu azaltmalarıdır. Pişirme işlemi boyunca azalan pişirme reaktifleri önemli miktarda ligninin uzaklaştırmasına ve hamur özelliklerinin iyileştirilmesine imkân sağlar.

Kocurek ve ark.(1989) yapısı alkali ile şişmiş olan ligninin reaktifliğinin hem HS⁻ hem de HO⁻ iyon konsantrasyonlarıyla doğrudan ilişkili olduğunu, bu iyonların da dörtte birinin lignin tarafından tüketildiğini belirtmişlerdir.

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

Lignin Reaksiyonları

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

Lignin içerisindeki hidroksifenilpropan ünitelerinin üçte ikiden fazlası birbirlerine eter bağları ile bağlıdır. Geri kalanlar ise karbon-karbon bağları ile bağlıdırlar. Sjöstrom(1993)'e göre doğal ladin odunu ligninlerinde en çok görülen bağ tipleri β -0-4 (%50), C5-C5 (%10-11), β -5 (%9-12), β -1 (%7), α -0-4 (%2-8), 4-0-5 (%4) ve β - β (%2). Bu farklı bağ tiplerinin reaktivlik dereceleri çok reaktif olanlardan (benzil aril eter ve arilgliserol- β -aril eter bağları gibi) reaktif olmayanlara (C-C yani bifenil bağları gibi) kadar değişir. Bununla birlikte ladin odunlarından izole edilen doğal ligninlerin reaktivlik derecelerinin sırasıyla gövde, dal ve kök odununa doğru gidildikçe azaldığı belirtilmiştir .

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

Alkalen pişirme sırasında meydana gelen lignin reaksiyonları nükleofilik reaksiyonlardır. HS- iyonlarının varlığı büyük oranda delignifikasyonu kolaylaştırır. Çünkü HS- iyonlarının nükleofilikliği HO- iyonları ile karşılaştırıldığında daha kuvvetlidir. Pişirmenin başlangıç safhasında kraft pişirme çözeltisi ligninle reaksiyon vermeye başlar. Yeni fenolik alanlar oluşur ve sonuçta çözeltinin fenol içeriğinin artmasına sebep olur³². Ligninin depolimerizasyonu HO- ve HS- iyonları tarafından yükseltgenen eter bağları sayesinde olur. Hidroliz ayrıca lignin molekül ağırlığını azaltır ve ligninin hidrofilikliğini artıran serbest fenolik grupların açığa çıkmasına sebep olur. Sonuçta lignin yüksek derecede fenolik ve çözünebilir bir yapıya kavuşur²⁴.

Başlangıç delignifikasyonu fazındaki hızlı delignifikasyon oranının mekanizması, temel olarak aril-eter bağlarının (α -0-4 ve β -0-4) serbest OH- grupları içeren komşu fenolik arilpropan üniteleri ile arasındaki degradasyon reaksiyonuna atfedilir³³. Pişirme başladığında fenolik guyasil uç gruplarının sayısında hızlı bir düşüş olur. Buna rağmen bifenil ve bifenileter yapıları artar³². Hamurda kalan ligninin yapısındaki bu değişim yaklaşık %20 oranında lignin uzaklaştırıldığı sonucunu doğurur.

Başlangıç fazında hem orijinal formda hem de serbest formda bulunan α ve β - aril eter tiplerinin bütün fenolik üniteleri reaksiyona girerler ve yoğun delignifikasyon aşamasındaki şiddetli lignin degradasyonuna sebep olurlar (Gallerstedt ve Lindfors, 1984). Bunun sebebi de pişirme başlangıcındaki bifenil ve bifenil eter yapılarının sayısındaki artıştır (Ebringerova ve Kosikova, 1990).

Yoğun delignifikasyon aşaması, pişirme işleminde 150 ile 170 °C arasındaki ısıtma periyodu ve 170 oC'deki pişirme periyodunu içine alır. Sonuçta traheitler içerisindeki ligninin önemli bir kısmı (%60) degrade olur (Gallerstedt ve Lindfors, 1984). Yoğun delignifikasyon safhasında fenolik olmayan aril-propan üniteleri içerisindeki β - aril eter bağlarının reaksiyonlarının, delignifikasyonda belirleyici karakteristik bir etki yaptığı kabul edilir (Gallerstedt ve Lindfors, 1984). Bu sebeple odun türleri arasında lignin yapılarındaki kimyasal farklılıklar, belirli pişirme şartlarında yoğun delignifikasyon aşamasında farklılıklara sebep olmaktadır. Bununla birlikte bu safhada lignindeki yapısal değişim daha azdır ve fenolik grup içeriğindeki artış daha yavaştır (Ebringerova ve Kosikova, 1990).

Pişirmenin son aşamasında guyasil grupları tekrar artış gösterir (Ebringerova, A. ve Kosikova,199). Pişirme sonuna doğru stabil C-C bağının lignin yapısındaki oranı artış gösterir. Bu yeni kovalent- alkali stabil bağlarının oluşumu seçiciliği daha az olan bir delignifikasyona sebep olur (Usta, M., 1989).

Başlangıç delignifikasyon fazından yoğun delignifikasyon fazına geçiş çeşitli kriterler dikkate alınarak gözlemlenebilir. Lignin verimi ile H-faktörü, alkali tüketimi ile lignin verimi veya karbonhidrat verimi ile lignin verimi arasındaki ilişkileri gösteren grafiklerin seyrinden bu geçiş noktası belirlenebilir. Bu üç grafik de aynı sonucu verir².

Karbonhidrat Reaksiyonları

Odunda karbonhidratlarla birlikte ya mekanik bir kuvvetle veya kimyasal bir bağlanma ile bir arada duran bir miktar lignin vardır. Lignin ile karbonhidratlar arasındaki bu bağ tipleri oldukça karmaşıktır. En çok görülen şekli lignin ile hemiselülozlar arasındaki glikozidik bağlardır (Kleppe, 1970).

Buna göre kraft pişirmesi sırasında, delignifikasyon aşamasında ligninle birlikte hemiselüloz ve selülozlar gibi karbonhidratlar da degrade olmaktadır. Pişirme sırasında daha çok hemiselülozlar kayba uğrar. Bu kayıp iki şekilde olmaktadır²⁸;

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

Karbonhidratların alkali içerisinde uğradığı en önemli reaksiyonlar

- 1- Hücre çeperinde fiziksel değişikliklere sebep olan alkalin şişme,
- 2- Kimyasal degradasyon meydana gelmeden karbonhidratlardaki alkalin çözünme,
- 3-Çözünen karbonhidratların yeniden çökmesi ve lif yapıları üzerine adsorbsiyonu,
- 4- Asetillenmiş hemiselülozlar içerisindeki asetil gruplarının alkalin hidrolizi. Örneğin iğne yapraklı ağaçlardaki galaktoglukomannanların ve yapraklı ağaçlardaki 4-0 metilglukoronoksilanın sabunlaşması gibi,
- 5- İndirgen uç gruplarda alkalin soyulma reaksiyonu. Soyulma reaksiyonu bir dizi enolleşme reaksiyonunu içerir. β -alkoksikarbonil bağlarının hidrolizi ve buna ilaveten hidroliz ürünlerinin degradasyonu,
- 6- Dehidratasyon ve alkali stabil oluşumlara fragmentasyonunu içeren durdurma reaksiyonu,
- 7- β -glikozidik bağların alkalin hidrolizi. Bunun sonucunda zincir molekülünde depolimerizasyonun meydana gelmesi. Bu degradasyon reaksiyonu ise yoğun bir şekilde alkalin soyulma aşamasında açığa çıkmaktadır. Bu sebeple bu aşamaya “ikincil

soyulma” da denilmektedir. Alkalinin büyük bir çoğunluğu bu soyulma reaksiyonlarında tüketilmekte ve aynı zamanda da verim kayıpları meydana gelmektedir. Bu reaksiyonların ortaya çıkma oranı alkalen ortamın sıcaklık ve pH’sına bağlıdır.

Soyulma Reaksiyonu

(1-4) bağlı selüloz ve çoğu hemiselülozları içeren polisakkaritler bir uç reaksiyon mekanizması sonucu degrade olur. Bu olay “birincil soyulma” olarak bilinir. Alkalen soyulma reaksiyonu alkalen delignifikasyondan daha düşük sıcaklık dereceleri gerektirdiği için karbonhidrat veriminde ve zincir yapılarındaki fiziksel ve kimyasal değişimler kaçınılmaz olacaktır (Smook, 2000). Sjöstrom (1993)’ün ifade ettiğine göre kraft pişirmesi sırasında karbonhidratların %30’undan fazlası kayba uğramakta, bu kaybın da büyük bir kısmı ısıtma periyodunda gerçekleşmektedir. Bundan dolayı glikozidik bağların alkalen hidrolizi başlangıçtaki kayıplara önemli bir etki yapmaz. Yaklaşık 100 °C sıcaklıklarda başlayan alkalen pişirme sırasında meydana gelen karbonhidrat çözünmesine (aldehitik uç gruplardan başlayarak yayılan veya bazı keto gruplarından başlayan) soyulma reaksiyonu denir (Smook, 2000).

Serbest karbonil uç gruplara sahip olan karbonhidratlar alkali içerisinde stabil değildirler. Mannoz içeren polisakkaritler çok çabuk degrade olurlar. Bununla birlikte yapraklı ağaç odunlarında bol miktarda bulunan ksilanlar nisbeten alkalide stabildirler ve bunların yaklaşık %25-30’luk bir kısmı kraft pişirmesi sırasında odundan uzaklaştırılabilirler. Eğer pH 12’nin altında olursa çözünen ksilanın bir kısmı lifler tarafından yeniden absorplanır (Fleming ve ark, 1980).

Kuvvetli alkali, polisakkaritlerin uç gruplarında olduğu gibi monosakkaritleri çeşitli karboksilik, sakkarinik ve diğer hidroksi asitlere dönüştürür. Buna ilaveten formikasit ve asetikasit ve az miktarda da dikarboksilik asit meydana gelir. Bu asidik gruplar pişirme çözeltisi içerisinde etkili alkali konsantrasyonunu düşürürler (Gullichsen ve Fogelbolm, 2000).

Polisakkarit zincirinin indirgen uç gruplarından meydana gelen ardışık şeker ünitelerinin degradasyonu yaklaşık 60-100 monomer uç grup ayrıldığında özellikle izosakkarinik asit olarak son bulur. Moleküller (C-3 pozisyonundan β - hidroksi eliminasyonu ile oluşan metasakkarinik asit uç gruplarını içeren) bir “durdurma

reaksiyonu” tarafından stabilize edilir (Gullichsen ve Fogelbolm, 2000).. Durdurma reaksiyonu farklı tip karbonhidratlarda farklı oranlarda etki yapar. Büyük ölçüde ksılan, glukoz ve mannan dizisi içerisinde azalmaya sebep olur. Böylece kraft hamurlarının karbonhidrat içeriği hammaddenin içeriğinden büyük oranda sapma gösterir.

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

Alkalen Hidroliz

Durdurma reaksiyonuna maruz kalan polisakkaritler kısmen yüksek pişirme sıcaklığına ulaşınca kadar stabildirler. Yükselen sıcaklıkta glikozidik bağların alkalen hidrolizi (depolimerizasyon) tesadüfi olarak meydana gelir ve indirgen aldehytik uç grupları meydana getirir. Bu ise daha fazla degradasyona sebep olur. Buna da ikincil soyulma denir. Bu reaksiyon en az 150 °C’lik bir sıcaklığı gerektirir ve viskozitenin düşmesine ve hamurun direnç değerlerinin azalmasına sebep olan karbonhidratların kristalen bölgelerinin zarar görmesine sebep olur. Sonuç olarak selüloz verimi ve zincir uzunluğu kraft pişirmesinde daima azalır. Selülozun daha kısa zincir yapıları ve amorf bölgeleri daha kolay bir şekilde degrade olur. Durdurma reaksiyonu indirgen uç grupları stabil karboksilik asit gruplarına dönüştürdüğü zaman ikincil soyulma reaksiyonu da sona erer. Genellikle yüksek hemiselüloz verimine sahip hamurlar elde edilmek istendiğinde ligninin büyük bir kısmı hamurda kalır.

Polisakkaritlerin reaktifliği onların yapılarına ve reaksiyon verme özelliklerine bağlı olarak değişir. Hammaddede var olan miktara oranla selüloz miktarının %10 ve hemiselülozların da % 40-60’lık bir kısmı kayba uğrar. Kalan hemiselülozlar ise alkalinin heterojen reaksiyonları ile yapısını değiştirmesi sonucunda ister istemez orijinal formdaki hemiselülozlardan yapısal olarak farklılık gösterir²⁸.

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

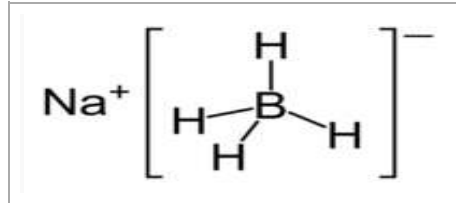
- Uç grupları primer alkol gruplarına sodyum borhidrür kullanarak indirgemek. NaBH₄ karbonil grupları ile reaksiyona girerek pişirme öncesi veya ilk aşamalarında zincire bağlanır.
- Uç grupların polisülfür (Na₂S₄) gibi maddelerle karboksilik asit gruplarına oksidasyonu
- Aldehitlerle reaksiyon veren reaktiflerle uç grupların bloke edilmesi.

Bahsedilen bilgiler doğrultusunda ön muameleye tabii tutulan örnekler soda ve kraft yöntemleri üzerinde yapılmış modifikasyonlarla pişirilmiş ve ön muamele kimyasalları ve ilave edilen modifikasyon kimyasallarının kağıt hamuru ve kağıt özellikleri üzerine olan etkileri araştırılmıştır.

2.5. KÂĞIT YAPIMINDA KULLANILAN KİMYASALLAR HAKINDA GENEL BİLGİLER

2.5.1. Sodyum Borhidrür (NaBH₄)

Sodium borohydride



Sistematik adı	Sodium tetrahydroborate
Molekül formülü	NaBH ₄
Molekül kütlesi	37.83 g/mol
Erime noktası	400 °C
Kaynama noktası	500 °C (dec.)
Yoğunluk	1.0740 g cm ⁻³

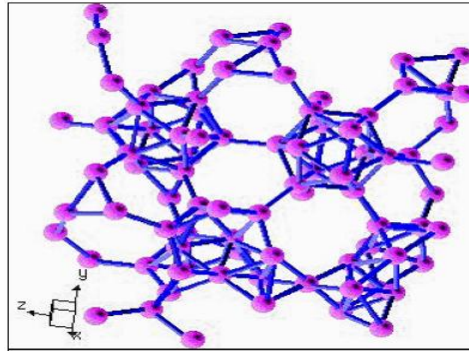
Şekil 2.6: Sodyum borhidrür'ün Kimyasal Yapısı ve Özellikleri

Uygarlığın ilk günlerinden günümüze kadar değişik alanlarda; antiseptik, dezenfektan ve ilaç olarak, seramik ve cam endüstrisinde ve mumyalama işleminde kullanılmış olan bor, bugünde tıp ve cam, kimya ve deterjan, seramik ve polimerik maddeler, metalurji ve inşaat, gıda ve tarım gibi alanlara ek olarak uzay ve hava araçları, askeri araçlar, füzeler, radarlar, iletişim teknolojileri, nano teknolojiler olmak üzere 250' yi aşan birçok alanda kullanılmaktadır (Özdem, 1997).

NaBH_4 bileşikler binlerce yıl insanlık tarafından bilinmekte olup ve çeşitli amaçlar için kullanılmaktaydı. Yapılan araştırmalar da, Babillilerin 4000 yıl önce altın işlemede, Çinlilerin 2800 yıl önce porselen cilalamada NaBH_4 bileşiklerinden yararlandıkları ortaya çıkmıştır.

Eski Mısırlıların, Mezopotamya uygarlıklarının mumyalama ve yaralara karşı tedavi amaçlı ile kullanıldığı tarihi belgelerden öğrenilmiştir (Pehlivan, Çetinkaya, 2003).

NaBH_4 elementi doğada serbest halde bulunmaz. Yapay NaBH_4 ise amorf ve kristal yapıda elde edilebilir. Amorf NaBH_4 siyah veya kahverengi toz şeklinde, kristal NaBH_4 ise siyah, sert ve kırılmandır.



Şekil 2.7: Bor 'un Kristal yapısı

NaBH_4 , 1808 yılında Fransız bilim adamları Joseph Louis Gay-Lussac ve Louis Jacques Thenand ile İngiliz bilim adamı Sir Humphrey Davy, bor elementini ayırtırmayı başararak, bor elementini keşfetmiş oldular. Ancak %99 saflıktaki ilk kristalize bor; bromit veya klorit formlarının tantalyum filamentleri vasıtasıyla hidrojen ile reaksiyona girmesiyle elde edilmesi 1909 yılında gerçekleştir (Pehlivan, Çetinkaya, 2003).

2.5.1.1 Dünya'da ve Türkiye'de Bor Cevrehi Rezerv Dağılımı

Dünya Bor cevheri rezervlerinin %72'sini Türkiye, %6.8' ini ABD ve %8.5'ini Rusya'da yer almaktadır. (Çizelge 2.1) Türkiye rezerv ve cevher kalitesi açısından çok önemli bir

paya sahip olmasına karşın bor üretimi ve ticareti ABD'nin elinde bulunmaktadır. Buna rağmen Türkiye dünya ham bor tüketiminin %95'ini karşılamaktadır.

Çizelge 2.3: Dünya Bor Rezervi (Bin Ton – B₂O₃)) (Etimaden, 2006)

Ülke	Görünür Rezerv	Mümkün Rezerv	Toplam Rezerv	Pay (%)
Türkiye	227.000	624.000	851.000	72.20
A.B.D	40.000	40.000	80.000	6.80
Rusya	40.000	60.000	100.000	8.50
Çin	27.000	9.000	36.000	3.10
Şili	8000	33.000	41.000	3.50
Peru	4.000	18.000	22.000	1.90
Bolivya	4.000	15.000	19.000	1.60
Kazakistan	14.000	1.000	15.000	1.30
Arjantin	2.000	7.000	9.000	0.80
Sırbistan	3.000	0	3.000	0.30
Toplam	369.000	807.000	1.176.000	100

Endüstride kullanılan NaBH₄'ün başlıca özellikleri ise şunlardır (Özpeker, 2001);

- Güçlü bir beyazlatıcıdır.
- Lekeleri çözer.
- pH' yı dengeler, suyu yumuşatır ve yağları parçalar
- Aktif oksijeni dengeler.
- Anti bakteriyeldir.

2.5.1.2. Sodyum borhidrür (NaBH₄) 'ün Kullanım Alanları ve Kâğıt Pişirmede Kullanılması:

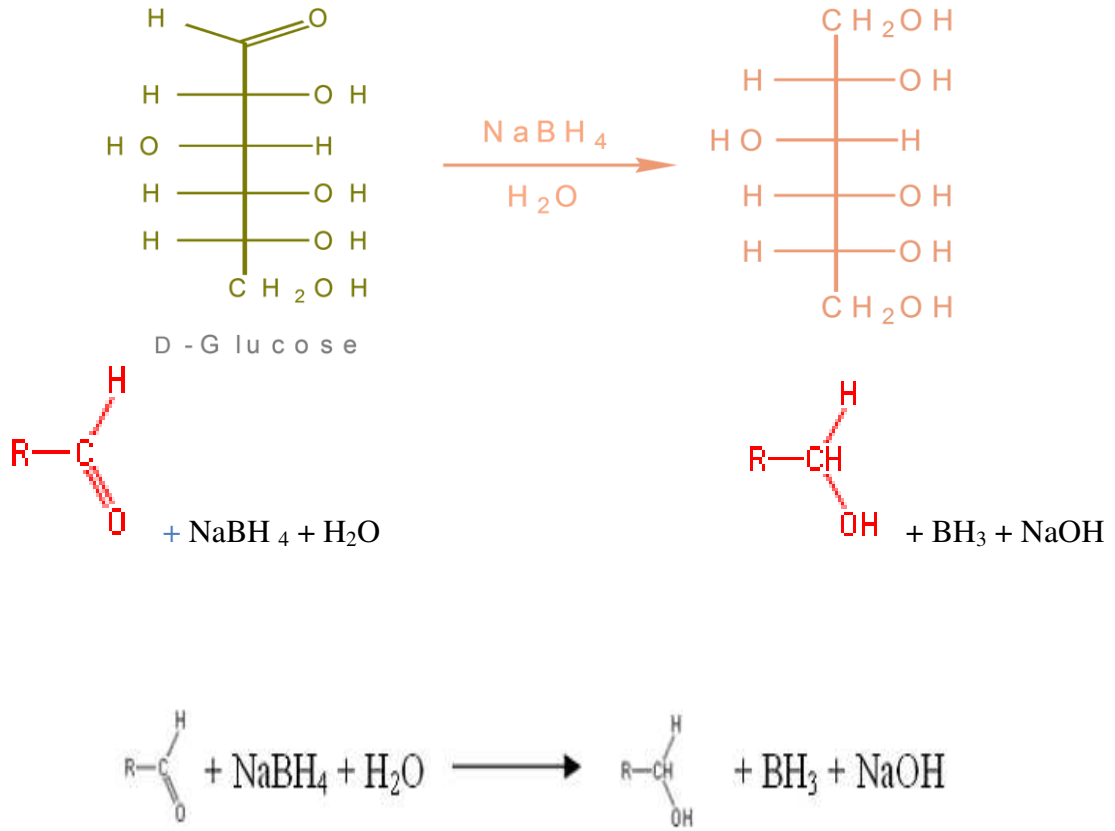
Bor ürünleri tıp ve cam, kimya ve deterjan, seramik ve polimerik maddeler, metalurji ve inşaat, gıda ve tarım gibi alanlara ek olarak uzay ve hava araçları, askeri araçlar, füzeler,

radarlar, iletişim teknolojileri, nano teknolojiler ve enerji olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır.

Yüzlerce bilim adamının “21. yüzyılın petrolü” diye tanımladığı ve uzay teknolojisinden, bilişim sektörüne, nükleer teknolojiye savaş sanayisine kadar pek çok alanın vazgeçilmez hammadde durumuna gelen bor madeni ülkemizin ve çocuklarımızın geleceği konumundadır. Bu zenginliğin ekonomik ve stratejik öneminin farkına varmamız, bu günümüzü ve yarınımızı daha iyi değerlendirmemizi sağlayacaktır. Deterjan sanayisinden uzay teknolojisine kadar, yüzlerce değişik alanda kullanılan bor minerali, petrol ve doğal gaz kadar büyük bir stratejik öneme sahiptir.

Bor yanıcı olmasına rağmen tutuşma sıcaklığı yüksektir. Yanma sonucunda kolaylıkla aktarılabilecek katı ürün vermesi, çevreyi kirletecek emisyon açığa çıkarmaması gibi bir özelliğe sahip olduğundan katı yakıt hücresi olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda bileşiklerinin (borik asit, boraks, pentahidrat gibi) yangın geciktirici özelliklerinden dolayı, bor düşük maliyetli selülozik yalıtım malzemesinde kullanılmaya başlandı. Bu malzemeler sadece yangına karşı dayanıklılığın yanında bakterilere karşı zehirleyici, sıçanların, farelerin ve böceklerin iştahlarını kapatıcı bir nitelik sağlamaktadır, (Pehlivan, Çetinkaya, 2003).

Viskozite ve depolimerizasyon derecesi genellikle alkali çözeltiye ölçüldüğü ve bu çözeltiye karbonil içeren molekül zincirleri kolayca depolimerize olduğundan dikkat çekicidir. Bununla birlikte NaBH_4 'ün indirgenmesi sonucu selülozun uç grupları da indirgenerek alkali çözeltiye soyulma reaksiyonlarına karşı stabil duruma gelmiş olur (Lierop, A.Skothos, 1996). Sodyum borhidrürün indirgen uç grupları ve diğer aldehit keton gruplarını kolayca indirgeyerek hidroksil grubuna çevirmesiyle, ağartılmış selülozun sararma eğilimi de azalmış olur (Şekil2.6).

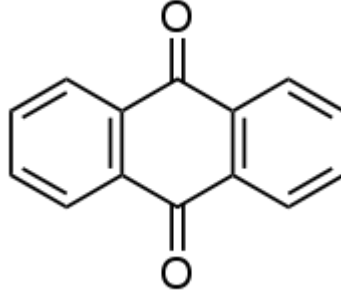


Şekil 2.8: NaBH_4 'ün Aldehit Keton Gruplarını Hidroksil Grubuna İndirgeme Reaksiyonu

Alkali pişirmede selülozun karbonil grupları hidroksil gruplarına indirgenebilir ve pişirme esnasında katalizör görevi üstlenerek işlem sıcaklığını ve pişirme süresinin azalmasını sağlamaktadır (Hafızoğlu, 1982; Tutuş, 2004).

2.5.2. Anthraquinone (C₁₄H₈O₂)

Anthraquinone



Sistematik adı	Anthraquinone
Molekül formülü	C ₁₄ H ₈ O ₂
Molekül kütlesi	208.21 g mol ⁻¹
Erime noktası	286 °C
Kaynama noktası	379.8 °C
Yoğunluk	1.308g/cm ³

Şekil 2.9: Antrakinonun Kimyasal Yapısı ve Özellikleri

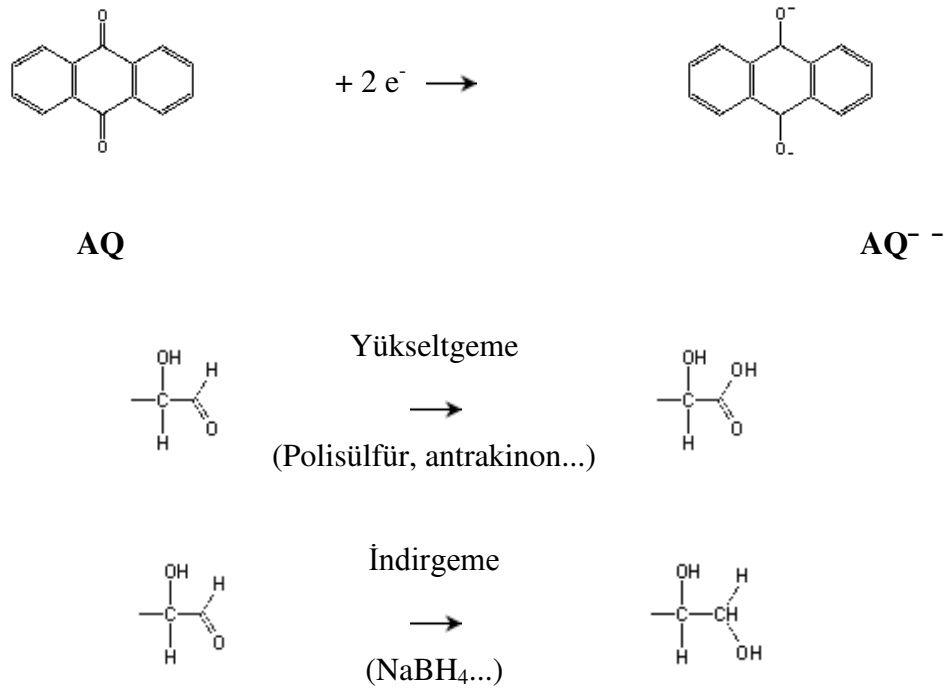
Kâğıt sektöründe orman ürünlerinden maksimum şekilde yararlanabilmek için verimin artırılması şarttır. Verim arttırılırken kullanılan yöntemlerin ekonomikliğı, kullanılabilirliğı, çevreye verdiğı zararın minimuma indirilmeside dikkate alınmalıdır. Holton tarafından yapılan çalışmada ise antrakinonun sadece soda yönteminde değıl kraft yönteminde de verim artışına neden olduğı gözlemlenmiştir (Holton, 1977)

Verim artışı, hamur içindeki hemiselüloz artışına bağılıdır. Bu durum büyük ihtimalle yırtılma direncinde azalmaya sebep olmaktadır. Çünkü artan hemiselüloz oranı, artan bağlanma verecektir. Yırtılma direncinde ki bu düşüş, artan hemiselüloz oranının tipik bir sonucudur (Kocurek, 1989; Ateş ve Kırıcı, 2001'den).

Polisakkarit zincirinin indirgen ucundan başlayan soyulma reaksiyonu ile monomerler ana zincirden birer birer ayrılır. Birincil soyulma denen bu reaksiyon sonucunda verim kaybı ve polimerleşme derecesinde (DP) düşüş meydana gelir. Soyulma reaksiyonu polisakkarit zincirinin indirgen ucunda meta-sakkarinik asit uç grubu oluşuncaya kadar durdurma (stopping) reaksiyonu devam eder ve sonuçta zincir kararlı hale gelir (Kırcı, 2000).

Selüloz zincirlerindeki soyulma reaksiyonunu hem indirgenme hem de yükseltgenme reaksiyonu yoluyla engelleyebiliriz. Antrakinon' un bir yükseltgenme reaksiyonuna sebep olduğu düşünülürse verim artışı için uygun bir bileşik olduğu ortaya çıkar (şekil 2.9).

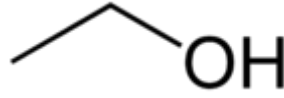
Antrakinon (AQ) oksidasyonu:



Şekil 2.10: Antrakinon Oksidasyonu, Antrakinonun ve Sodyum borhidrür'ün Yükseltgeme ve İndirgenme reaksiyonları

2.5.4. Etanol - Etil Alkol (C₂H₆O)

Etanol - Etil Alkol



Sistematik adı	ETANOL
Molekül formülü	C ₂ H ₆ O
Molekül kütlesi	46.06844(232) g/mol
Erime noktası	-114.3 °C (158.8 K)
Kaynama noktası	78.4 °C (351.6 K)
Yoğunluk	0.789 g/cm ³ , sıvı

Şekil 2.11: Etil alkol'un kimyasal yapısı ve özellikleri

Etanol, etil alkol ya da bitkisel alkol olarak da bilinir, renksiz ve yanıcı bir kimyasal bileşik. Alkollü içkilerin büyük bir kısmında bulunur. Kimyasal formülü C₂H₆O olup C₂H₅OH olarak da ifade edilmektedir. Alkollü içkilerde bulunan bu madde, halk arasında ispirto olarak tanınır. Etil alkol, alkol mayalanmasıyla elde edilir: Glikoz, zimas enzimi ile katalizlenerek etil alkol ve karbon dioksit dönüşür. Bu mayalanmayla en çok % 12' lik alkol elde edilir.

Ayrımsal damıtmayla bu oran % 96' ya çıkarılabilir. Renksiz, hoş kokulu, su ile her oranda karışabilen bir sıvıdır. Eksi 112°C'ta donar, 78°C'ta kaynar. Etil alkol, içki, ispirto ve kolonya dışında, birçok organik maddenin sentezinde, ayrıca çözücü ve yakacak olarak da kullanılır.

Endüstriyel amaçlı etanol, petrol ürünlerinden, çoğunlukla etilenin, sülfürik asitle katalitik hidrasyonundan elde edilmektedir. Bu süreç, alkollü içeceklerle alakalı, geleneksel fermantasyon yönteminden daha ekonomiktir. Aynı zamanda, eten ya da asetilen aracılığıyla, kalsiyum karpit, kömür, doğal gaz ve diğer kaynaklardan da elde edilebilir.

Etanol, şeker kamışı, şeker pancarı, gine mısırları, dallı darı, arpa, kenevir, Hibiscus cannabinus, (tatlı) patates, manyok, ayçiçeği, meyveler, melas, kesik süt, mısır, mısır koçanı, hububat, buğday, tahta, kâğıt, saman, pamuk ve diğer biyokütleler ile çeşitli selüloz atıkları gibi pek çok farklı besin kaynağından elde edilebilir. Şeker kamışından etanol üretmek, mısıra göre daha verimlidir.

Kullanacağımız bir ön muamale işlemi olarak seçilen organosol (etil alkol) metodun da ise yüksek sıcaklıkta ve kısa süreli uygulanan işlemle hem ligninin bir kısmının uzaklaştırılması, hem de polisakkaritlerden özellikle hemiselüloz şekerlerinin hidrolizi ile ortaya çıkan asitler (asetik ve formik asit gibi) katalizör görevi görerek, elde edilmiş liflerin daha kaliteli, daha az lignin içeriğine sahip ve daha fazla verime sahip olmasını sağlamaktadır (Akgül 2001). Akgül ve Kırıcı (2009)' ün yaptığı bir çalışmada alkolün selülozu koruduğu ve daha yüksek verimli hamurlar elde edilebileceği tesbit edilmiştir.

2.5.5 Polisülfür

Sülfat (kraft) metodunda kuvvetli alkali ortamda oluşan polisakkarit bozunma reaksiyonları neticesinde verim kaybı daha fazla meydana gelir. Ancak bazı maddelerin ilavesi ile veya pişirmenin yapıldığı ekipmanlar da yapılacak değişikliklerle sülfat pişirmesinin modifiye edilmesi belirli sınırlar içerisinde sülfat hamurunun verimini arttırmaktadır. Sülfat ve polisülfür yöntemleriyle çam ve huş gibi iki farklı odun türünün pişirilmesiyle, polisülfür pişirmesini kraft pişirmesine nazaran daha seçici olduğu ve artan sülfür konsantrasyonu ile bu seçiciliğin daha da arttığını tespit etmişlerdir. Çam odunlarında hamur verimi ilave edilen her bir polisülfür sülfürü yüzdesi için %1-1,5 oranında artış gösterirken, hamur veriminde artış tespit edilmiştir. Teknolojik

özelliklerinin ise polisülfid hamurlarında kraft hamurlarından daha iyi sonuçlar verdiği belirlenmiştir (Ivanova ve diğ., 1974).

Polisülfür hamur üretiminde hamurun verimi sülfür miktarına, eklenen kükürde, odun türüne ve hamur üretim koşullarına bağlı olmak üzere farklılık göstermektedir. Alkali koşullar altında ve 100-120 °C gibi nispeten düşük sıcaklık derecelerinde polisülfür bileşiklerinin polisakkarit zincirlerindeki indirgen uç gruplarını aldonik asitlere oksitlediği ve bu şekilde soyulmaya karşı kararlı hale getirdiği bilinen bir durumdur (Venemark, 1964). Tam kuru odun ağırlığına oranla %12 oranında kükürt kullanımı hamurun verimini %11 oranında arttırmıştır (Sanyer ve Laundire, 1964). Tam kuru odun ağırlığına oranla %3 oranında kullanımı ise 35 kappa numarasında hamur verimini %4,5 oranında arttırmıştır (Dillen ve Noreus, 1967).

Polisülfid hamurları kraft hamuruyla karşılaştırıldığında aynı pişirme koşullarında daha düşük kappa numaralarında hamurlar vermektedirler (Dillen ve Noreus, 1967). Eşit kappa numarasındaki kraft ve polisülfür hamurları viskoziteleri açısından değerlendirildiğinde polisülfid pişirmesinde selüloz degradasyonunun daha az olması nedeniyle viskozite değeri daha yüksek olmakta ve ayrıca odun bileşenlerindeki kaybın daha az olması yönüyle de hamurun verimi artış göstermektedir (Dillen ve Noreus, 1967; Çöpür ve diğ., 2003). İbrelili ağaçlarda polisülfür hamurunun verimindeki artış glukomannan ve xylan'ın stabilizasyonu ile gerçekleşirken (Jiang, 1995), yapraklı ağaçlarda verimdeki artış xylan'ın tek başına stabilizasyonu ile gerçekleşebilmektedir (Gullichsen, 1999).

2.6. MODİFİYELİ KÂĞIT HAMURU ÜRETİMİ

Selüloz endüstrisi ön işlemleri pişirme veya ağartma kademelerinde kullanarak çevre dostu yöntemlerden kazanç sağlama eğilimindedir. Ön işlem, pişirmeden önce odun yongalarının ön işlem kimyasal maddeleriyle işlemini kapsamaktadır. Ön işlem sonrasında soda pişirme işlemi uygulanmaktadır. Ön işlem ile pişirme sırasında daha az kimyasal madde kullanma, geri kazanma yükünü azaltma, ağartma işleminde yine daha az kimyasal madde kullanılmasını sağlar. Daha kaliteli daha sağlam ve daha temiz hamurlar elde edilmesinin yolunu açar.

2.6.2. Anthraquinone (AQ)

AQ'nun pişirme ortamında karbonhidratları stabilize ederek verimi arttırdığı, ayrıca delignifikasyon reaksiyonlarını hızlandığı ilk kez Holton (1997) tarafından keşfedilmiştir. Yapraklı ağaç türleri için %0,05; iğne yapraklı ağaç odunu türleri için %0,1–0,2 AQ kullanımı optimum bulunmuştur (Holton, 1997). AQ'nun verim artırıcı yönü pişirme sırasında polisakkarit zincirindeki indirgen uç grupları aldonik asit uç gruplarına dönüştürerek kararlı hale getirmesinden kaynaklanmaktadır. Bunun haricinde polisülfürce zengin kraft pişirme çözeltisine AQ ilavesi ile yapılan pişirmelerde de verim artışı sağlanmıştır (Brown ve Knowles, 1979). Mohiuddin ve ark., (2005) kenevirin biyolojik kâğıt hamuru üretiminde soda-AQ ve kraft yöntemleriyle birlikte kullanım olanaklarını araştırmışlar ve soda-AQ yöntemiyle %48 verimle hamur elde etmişlerdir. Ayrıca AQ ilavesinin delignifikasyon reaksiyonlarını hızlandırması neticesinde pişirme süresini %50 oranında düşürdüğü bildirilmektedir. Bunun haricinde biyolojik işlem sonrasında uygulanan AQ ilaveli pişirmelerde hamur veriminin arttığı ve daha düşük miktarda alkali tüketilerek üretim maliyetlerinin düştüğü bildirilmektedir (Du Plooy ve diğ., 1998). Alkali degradasyonuna karşı polisakkaritleri stabilize etmek amacıyla indirgeyici ve oksidize edici olarak NaBH_4 , alkali polisülfid ve AQ gibi kimyasal madde kullanılabileceği bildirilmektedir (Courchene, 1998).

Gerek pişirme kazanının tasarımında yapılan modifikasyonların, gerekse alkali etkisine karşı polisakkaritleri dengelemek için eklenen kimyasal maddelerin neticesinde hamur verimindeki artışın en fazla %10 olabileceği bildirilmektedir (Courchene, 1998).

2.6.3 NaBH_4

Yapılan literatür çalışmaları incelendiğinde kâğıtçılık sektöründe NaBH_4 kullanımının ağartmada sararmayı engelleyici bir etki gösterdiği (Abdulkhani ve diğ., 2005; Ramos ve diğ., 2003) ve mekanik hamurların peroksit ağartmasına ek kimyasal madde olarak kullanılıp peroksit dengelenmesinin daha iyi sağlanmasına yardımcı olduğu bilinmektedir (He ve diğ., 2005). Doğrudan NaBH_4 enjeksiyon yöntemiyle (DBI) kimyasal madde sarfiyatında tasarruf sağlayarak maliyetin azalmaktadır. Ayrıca NaBH_4 kullanımı hamur parlaklığını önemli ölçüde arttırmaktadır. Fetterly, ve ark. (2000), yapmış oldukları çalışmada ladin odununu laboratuvar ölçekli ortamda soda, kraft, asit kalsiyum bazlı sülfid, asit sodyum bazlı sülfid, sodyum bisülfid, polisülfid, kraft + NaBH_4 , iki kademeli sodyum sülfid ve AFS (Alkali Formaldehit Sülfid) yöntemleriyle pişirmişler ve yöntemleri delignifikasyon seçiciliği açısından değerlendirmişlerdir. Çalışmalarının

neticesinde NaBH_4 eklenmiş kraft pişirmenin seçiciliği artırdığı belirlenmiştir. Son dönemlerde gerçekleştirilen kraft-borat çalışmaları sonucunda ise verimde artış gözlemlenmiştir, bu ise eklenen borat seçiciliği artırmasına bağlanmıştır (Bujanovic ve diğ., 2003; Bujanovic ve diğ., 2004).

2.7. ÇALIŞMANIN AMACI

Bu çalışmanın amacı, Aspir saplarından kraft yöntemiyle kâğıt hamuru üretiminde antrakininonun (AQ), polisülfür (PS), sodyum borhidrür'ün (NaBH_4), oksalik asit (COOH)², etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)' ün verim, kappa numarası ile kâğıdın fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisini ortaya koymaktır. Bu amaçla odun yongalarının optimum pişirme şartları (verim, kappa ve direnç özelliklerinin ortalamalarının optimum olması bakımından) tespit edilerek bu pişirme şartlarında ilk 9 adet pişirmeden optimum çıkan kraft koşulu optimum olarak belirlenen modifiyerle (AQ, EA, NaBH_4 , PS) modifiye kraft- NaBH_4 , modifiye kraft-AQ, modifiye kraft-EA ve modifiye kraft-PS ilaveli kraft pişirmeleri yapılarak modifiyelerin kâğıt hamuru ve kâğıt üzerine etkilerini ortaya koymaktır.

2.8. LİTERATÜR ÖZETİ

Ivanova ve ark, (1974), Çam odunlarında hamur verimi ilave edilen her bir polisülfür sülfürü yüzdesi için %1–1,5 oranında artış gösterirken, hamur veriminde artış tespit edilmiştir. Teknolojik özelliklerinin ise polisülfit hamurlarında kraft hamurlarından daha iyi sonuçlar verdiği belirlenmiştir.

Eroğlu, (1993) ekin saplarından öndesilikasyonlu soda oksijen yöntemi ile kâğıt üretimi konulu yaptığı çalışmada %16-20 NaOH, 105-120 °C pişirme sıcaklığı, 5-10 atmosfer basıncında, 30-40 dakikalık pişirmeler yapmıştır. Sonuç olarak beyazlığı yüksek (60-70 GE) olan hamurlar elde etmiştir. Ayrıca bu hamurlar kolay ağartma, daha az enerji kullanımı, kolay dövme, kolay süzülme ve siyah çözeltide daha düşük silis oranı gibi birçok avantajlara sahiptir olmuştur

Gücüş, (2013) Melez Kavak odununu yonglarından %18 AA, %25 Sülfidite, 170 °C (KK4) maksimum sıcaklık ve pişirme süresi 60 dk olarak belirlediği optimum şarta %0,1 AQ (KK10), % 4'lük PS (K11) ile 2 adet optimum koşul oluşturulmuştur. Elde edilen hamur verimleri sırasıyla ve KK4, KK10 ve KK11 için 46,96, 48,84 ve 48,03

olarak bulunmuştur. Bu hamurların polimerizasyon dereceleri ise sırası ile 1318, 1379 ve 1396 olarak belirlenmiştir.

Türkoğlu (2004), kraft yöntemi ile üretilen kâğıt hamurunun soda-oksijen-borhidrür yöntemiyle delignifikasyonu sırasında çözeltiye %0,1 oranında NaBH_4 ilave edildiğinde hamurun elenmiş veriminin % 88,52 olduğunu, %0,3 oranında NaBH_4 ilave edildiğinde % 89,47 olduğunu, %0,5 oranında NaBH_4 ilave edildiğinde % 90,98 olduğunu tespit etmiştir.

.Gençer ve ark, (2012) Triticale (Triticosecale, Wittm. ex A. Camus) saplarından oksit ilaveli NaOH-O_2 yöntemiyle elde ettikleri kâğıt hamurlarında optimum koşulu, pişirme sıcaklığı 120 °C, pişirme süresi 20 dakika, Al_2O_3 oranı %1, NaOH oranı %16, çözelti/sap oranı 5/1, O_2 basıncı 8 kg/cm² olduğu tespit etmişlerdir. Daha sonra bu pişirme koşullarında %0,05-%0,1 oranında antrakinon (AQ) ilave edilerek toplam hamur verimi ve kapa numarası üzerine etkisi belirlemişlerdir. %0.05 AQ kullanımında toplam verimde %5.89, %0,1 AQ kullanımında ise %8.27 verim artışı tespit etmişlerdir. AQ ilavesinin Kappa numarasını azaltmada belirgin bir etkisi görülmemiştir.

Çiçekler, (2012) yüksek lisans çalışmasında anızlardan (buğday sapları), sodyum borhidrür (NaBH_4) ilaveli Soda-Oksijen yöntemiyle kâğıt hamurları üretmiş ve NaBH_4 'ün hamur verimi ve elde edilen kâğıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi incelemiştir. Soda-oksijen yöntemine göre soda-oksijen-sodyum borhidrür yönteminde verim %4.10 daha yüksek tespit edilmiştir. Soda-Oksijen- NaBH_4 hamurların ve bunlardan yapılan kâğıtların soda-oksijen hamur ve kâğıtlarına oranla parlaklığın %7.60, opaklığın %4.21, yırtılma indisinin %5.64 ve patlama indisinin %16.52 daha yüksek olduğunu tespit etmiştir. Kopma uzunluğunun %1.14, kappa numarasının %0.77 daha düşük, viskozite ve polimerizasyon derecesinde ise artışların olduğu tespit etmiştir.

Sonuç olarak, ilave edilen NaBH_4 oranına bağlı olarak elenmiş hamur veriminin, hamur viskozitesinin ve polimerizasyon derecesinin arttığı, kappa numarasının azaldığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte, NaBH_4 oranındaki artışa paralel olarak elde edilen kâğıtların parlaklık, opaklık, kopma uzunluğu, patlama indisi ve yırtılma indisi değerleri de artmıştır.

(Kırcı, 2000), Yapraklı ağaç türleri için %0,05; iğne yapraklı ağaç odunu türleri için %0,1–0,2 AQ kullanımı optimum bulunmuştur. Pilot tesis ve fabrika ölçeğinde yapılan çalışmalar %0,05 AQ kullanımı ile %1 verim artışı elde edilebileceğini göstermiştir

Mohiuddin ve ark.(2005) hint kenevirinin biyolojik kâğıt hamuru üretiminde soda-AQ ve kraft yöntemleriyle birlikte kullanım olanaklarını araştırmışlar ve soda-AQ yöntemiyle %48 verimle hamur elde etmişlerdir.

Yılmaz, (1991) kireç-soda ve kireç-oksijen yöntemleri ile buğday (*triticum aestivum* L.) saplarından kâğıt hamuru üretmiştir. Kireç-soda-oksijen yöntemi için; kireç (Ca(OH)_2) oranı %20-30, NaOH oranı % 4-8, pişirme süresi 60-180 dakika, pişirme sıcaklığı 120 °C, çözelti/sap oranı 5/1 ve oksijen basıncı 10 kg/cm² olarak saptanmıştır. Kireç-oksijen yöntemi için ise; kireç (Ca(OH)_2) oranı %40-20, pişirme süresi 180-60 dakika, pişirme sıcaklığı 120 °C, çözelti/sap oranı 5/1 ve oksijen basıncı 10 kg/cm² olarak saptanmıştır.

Sonuç olarak oksijenin Kireç-Soda ve Kireç pişirmelerinde kullanılması durumunda oksijen basıncı uygulanmadan gerçekleştirilen pişirmelere oranla, daha kısa pişirme süresinde, yüksek verim ve parlaklığa sahip kâğıt hamurlarının elde edilebilmesinin mümkün olacağı ortaya koymuştur.

Demir, (2014) Melez Kavak odununu yongalarından soda ve modifiyeleri ile kâğıt hamuru üretmiştir. Elde edilen hamur verimleri ise optimum pişirme olan (%20 AA, 170 °C) KS4 için 48,78, KS7 (KS4+AQ) için 50,36 ve KS8 (KS4+ PS) için 50,14'tür. Bu hamurların DP'leri ise sırası ile 1175, 936 ve 957 olarak belirlenmiştir.

Oksidatif modifiye, karbonhidratları bozunmaya karşı stabilize etmek ve delignifikasyon için hamuru aktive etmek amacıyla yongaların oksitlenmesi işlemidir (Samuelsen ve ark. 1969; Allison, 1985; Parthasarathy,1987; Sue Ann Quick 1999)

Kâğıt hamuru ile ilgili araştırmalarda bugüne kadar kullanılan indirgen kimyasallardan birinin de sodyum borhidrür olduğunu ve alkali pişirme ortamında selülozun karbonil gruplarının hidroksil gruplarına indirgenebileceğini bildirmektedir (Hafizoğlu, 1982). Ayrıca, pişirme esnasında katalizör görevi yaparak işlem sıcaklığı ve pişirme süresinin kısa tutulmasını sağlar.

Viskozite ve depolimerizasyon derecesi genellikle alkalen çözeltilerde ölçüldüğü ve bu çözeltilerde karbonil içeren molekül zincirleri kolaylıkla depolimerize olduğundan önemlidir.

Diğer yandan borhidrür indirgenmesiyle selülozun uç gruplarında indirgenerek alkalen çözeltilerde soyulma reaksiyonlarına karşı stabil hale gelir (Lierop, 1996). Bununla birlikte ağartılmış selülozun sararma eğilimide azalmaktadır. Bunun nedeni sodyum borhidrürün indirgen uç grupları ve diğer aldehit, keton gruplarını kolayca indirgeyerek hidroksil grubuna çevirmesidir. Sodyum borhidrürün selüloz kimyasında kullanılması ile karbonhidratların analizinde indirgenmiş olan şekerlerin tanınması kolaylaşır. Lignininin renk gruplarının etkisi nedeniyle sodyum borhidrür lignini koruyucu ağartma elemanı olarak kullanılmaktadır (Leary, 1997).

Gülsoy (2009), tarafından *Pinus nigra* Arn. yongalarından kraft-NaBH₄ yöntemiyle kağıt hamurları elde edilmiş ve elenmiş hamur verimlerinin %1.5 NaBH₄ ilavesiyle %46.42' den %50.80' e yükseldiğini tespit etmiştir.

3. MATERİYAL VE METOD

3.1 MATERİYAL

3.1.1. Hammadde

Bu çalışmada hammadde olarak Aspir'in (*Carthamus tinctorius*, L.) sap kısımları kullanılmıştır. Aspir hammadresi, Ankara, Konya ve Eskişehir bölgelerinden temin edilmiştir.

3.1.2. Hammadde Temini ve Standartlara Göre Aspir Saplarının Hazırlanması

Piştirme işlemleri 15 litre kapasiteli, 25 kg/cm² basınca dayanıklı, 4 devir/dk hızla çalışan, elektrikle ısıtılan ve otomatik ısı kontrollü laboratuvar tipi döner kazanda gerçekleştirilmiştir. Kazanın doldurma ve boşaltma işlemleri elle yapılacak; her pişirmede 600 gr tam kuru aspir sapı kullanılmıştır. Aspir sapları içerisinde bulunan yabancı ot ve diğer tahıl samanları elle temizlendikten sonra saplar kesici bir aletle 3-4 cm uzunluğunda parçalara ayrılmıştır. Her pişirmenin hamuru ayrı bir polietilen torbaya konulup hamurun rutubeti TAPPI T 264 om-88 standart yöntemine göre belirlenmiş ve elenmiş hamur verimleri tayin edilmiştir. Aspir saplarının kimyasal bileşimlerinin belirlenmesi için örnek alımları ve örneklerin hazırlanması TAPPI T 257 ye göre yapılmıştır.

Piştirme sonunda pişen materyal 150 mesh'lik elek üzerinde bol su ile siyah çözelti uzaklaştırılıncaya kadar yıkanmış ve yıkama sonrasında hamur, laboratuvar tipi hamur desintegratöründe 10 dakika açıldıktan sonra yarık açıklığı 0.15 mm olan vakumlu eleklerde elenerek pişmeyen kısımlardan ayrılmıştır. Elenen kısım, sıkılarak yaklaşık 20–30 kuru madde içerecek hale getirilerek polietilen torbalara konulmuştur. Elek üzerinde kalan kısım tartılarak tam kuru sap ağırlığına oranla elek artığı miktarı belirlenmiş ve her biri ağzı kapalı bekletildikten sonra, hamurun rutubeti SCAN-C3:63 standart yöntemine göre belirlenerek elenmiş verim tayin edilmiştir.

Bunun dışında üretilen kağıt hamurları verim (Tappi T210), viskozite (SCAN-cm. 15:88), ve kappa numaraları (Tappi T-236 om-85) bazında değerlendirilmiştir.

3.1.3 Aspir Saplarından Kâğıt Hamuru Üretiminde Uygulanan Deney Planı

Aspir sapları kraft, kraft-AQ, kraft-polisülfür, kraft- NaBH₄ ve kraft-alkol metotları kullanılarak pişirilmiştir. Soda ve kraft yöntemlerinde optimum pişirme koşullarının belirlenmesi amacıyla farklı sürelerde farklı konsantrasyonlarda pişirme kimyasalları kullanılmıştır. 5/1 sabit çözelti/sap oranında yapılan kâğıt hamuru pişirmeleri, laboratuvar tipi pişirme kazanın da, eşit ortam ve proses suyu sıcaklığı şartlarında gerçekleştirilmiştir. Optimum koşulu belirlemek için toplam 12 adet pişirme yapılmıştır. Pişirmeler sonucunda elde edilen hamurların elenmiş verim, kappa numarası, viskozite değerleri dikkate alınarak optimum pişirme seçilmiş ve bu pişirme koşullarına %0.1-0,15 Antrakininon(AQ), % 20-40 Etil Alkol (EA), %2-4 Polisülfür (PS), %1-2 Sodyum Borhidrür (NaBH₄) ilave edilmiş ve 8 adet daha modifiyeli pişirme yapılmıştır.

3.2 METOD

Çalışma için Aspir saplarından kimyasal kâğıt hamuru üretim yöntemlerinden kraft ve metodu kullanılmıştır. Bu metotla üretilen hamurların fiziksel, kimyasal özellikleri ve elde edilen kâğıtlar üzerinde fiziksel ve optik standart kâğıt testleri yapılmıştır.

Kâğıdın Fiziksel ve Optik Özelliklerini Belirlemede Kullanılan Yöntemler ise şu standartlara göre uygulanmıştır.

- Gramaj : ISO 536 (TS 3122, 1998)
- Yoğunluk : ISO 534 (TS EN ISO 534, 2006)
- Rutubeti : ISO 287 (TS 11093-3, 2001)
- Viskozite : SCAN CM 15:88
- Kappa : TS ISO 302
- Patlama Direnci : ISO 3123(TS EN 2759, 2004)
- Yırtılma : TS 4423 EN 21974
- Kalınlık : ISO 534 (TS EN ISO 534, 2006)
- Çekme, Uzama : ISO 1924-2 (TS 3121-2, 2004)
- Opaklık : TS ISO 2471

3.2.1 Kraft Hamuru Üretimi ve Modifikasyon Uygulamaları

3.2.1.1. Rutubet Tayini

Lif higroskopik bir yapıda olup, bulunduğu ortamdan su alıp vermektedir. Bütün kimyasal maddeler kuru madde esasına göre yapıldığından analiz çalışmalarında aspir sapı örneklerindeki rutubet miktarını ya da aspir sapı kuru miktarını bilmemiz gerekir.

Rutubet tayini için yaklaşık 1,5-2 gr civarında granülü odun örneği alınarak bir kap içinde 105 ± 3 °C sıcaklığındaki bir etüvde değişmez ağırlık elde edilinceye kadar kurutulmuştur. Rutubet oranı ise aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$\text{Rutubet Yüzdesi} = \frac{\text{Yaş örnek ağırlığı} - \text{Tam kuru örnek ağırlığı}}{\text{Yaş örnek ağırlığı}} * 100$$

3.2.2. Hamur ve Kâğıt Eldesinde Uygulanan Metodlar

Aspir saparında kraft metodu kullanılarak kâğıt hamuru ve kâğıt elde edilmesinde kullanılan metotlar aşağıda belirtilmiştir.

3.2.2.1. Hamurun Elde Edilmesinde Uygulanan Yöntemler

Aspir sapları poşetlerdeki rutubetleri ölçülerek poşetlerin ağızları hava almayacak şekilde kapatılmıştır. Yongaların rutubet miktarları, TAPPI T 264 om-88 standardına uygun olarak 105 ± 3 °C sıcaklıkta belirlenmiştir. Daha sonrasında yongalar her biri 600 gr (fırın kuru) sap olacak şekilde 70 adet olmak üzere polietilen torbalara konmuştur. Yongaların fazlası yine polietilen torbalarda muhafaza edilmiştir.

3.2.2.2 Pişirme Çözeltisinin Hazırlanması ve Pişirme

Pişirme işlemleri 15 litre kapasiteli, 25 kg/cm² basınca dayanıklı, 4 devir/dk hızla çalışan, elektrikle ısıtılan ve otomatik ısı kontrollü laboratuvar tipi döner kazanda gerçekleştirilmiştir. Kazanın doldurma ve boşaltma işlemleri elle yapılmış; her pişirmede 600 gr tam kuru aspir sapı kullanılmıştır.

Pişirme sonunda pişen materyal 150 mesh'lik elek üzerinde bol su ile siyah çözelti uzaklaştırılınca kadar yıkanmış ve yıkama sonrasında hamur, laboratuvar tipi hamur

desintegratöründe 10 dakika açıldıktan sonra yarık açıklığı 0.15 mm olan vakumlu eleklerde elenerek pişmeyen kısımlardan ayrılmıştır. Elenen kısım, sıkılarak yaklaşık 20–30 kuru madde içerecek hale getirilerek polietilen torbalara konulmuştur. Elek üzerinde kalan kısım tartılarak tam kuru sap ağırlığına oranla elek artığı miktarı belirlenerek ve her biri ağzı kapalı bekletildikten sonra, hamurun rutubeti SCAN-C3:63 standart yöntemine göre belirlenerek elenmiş verim tayin edilmiştir.

Bunun dışında üretilen kağıt hamurları verim (Tappi T210), viskozite (SCAN-cm. 15:88), ve kappa numaraları (Tappi T-236 om-85) bazında değerlendirilmiştir.



Şekil 3.1: Pişirme kazanı

Her pişirmenin hamuru ayrı bir polietilen torbaya konulup, rutubetinin dengelenmesi için 24 saat ağzı kapalı bekledikten sonra, hamurun rutubeti TAPPI T 264 om-88 standart yöntemine göre belirlenmiş ve elenmiş hamur verimleri tayin edilmiştir.

Modifikasyonlu pişirmelere geçmeden önce, optimum şartları belirlemek için yapılan 12 adet pişirme sonuçları üzerinde öncelikle elek hamuru verimi, elek artığı ve kappa numarası olmak üzere, diğer veriler ile birlikte ele alınarak değerlendirmelerde bulunularak optimum pişirme belirlenmiştir.

Çizelge 3.1 Klavuz pişirmesinin tayini için uygulanan ön pişirme planı

Pişirme	Pişirme Parametreleri				
	AA(%)	Sülfidite (%)	Mak. Sıc. (°C)	Mak.Sıc. Çıkış (dk.)	Mak.Sıc. Piş. (dk.)
K1	20	25	170	60	90
K2	20	25	170	60	120
K3	20	25	170	60	150
K4	22	25	170	60	90
K5	22	25	170	60	120
K6	22	25	170	60	150
K7	24	25	170	60	90
K8	24	25	170	60	120
K9	24	25	170	60	150
K10	26	25	170	60	90
K11	26	25	170	60	120
K12	26	25	170	60	150

Tablo 3.1'deki pişirme koşullarına göre belirlenmiş olan optimum pişirme parametreleri, modifiye pişirme koşullarının kılavuz pişirmesi olmuştur. Modifiye pişirmeler Tablo 3.2.'ye göre gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.2 Aspir Sapları Modifiyeli Kraft Hamuru pişirmeleri deneme parametreleri

Pişirme Türleri	Pişirme Parametreleri								
	AQ (%)	EA (%)	PS (%)	NaBH ₄ (%)	A.A (%)	Sülfi-dite (%)	Mak. Sıc. (°C)	Mak.Sıc. Çıkış (dk.)	Mak.Sıc. Pişirme (dk.)
Kraft _{opt.}	0,1				26	25	170	60	120
Kraft _{opt.}	0,15				26	25	170	60	120
Kraft _{opt.}		20			26	25	170	60	120
Kraft _{opt.}		40			26	25	170	60	120
Kraft _{opt.}			2		26	25	170	60	120
Kraft _{opt.}			4		26	25	170	60	120
Kraft _{opt.}				1	26	25	170	60	120
Kraft _{opt.}				2	26	25	170	60	120

AQ: % 0,1 ve % 0,15 oranlarında, sıcaklık 170 °C, pH 7, yoğunluk %5, işlem süresi 120 dakika olarak gerçekleştirilmiştir.

Etanol: % 20, % 40 ve sulu etanol ile 170 °C sıcaklıkta, 120 dakika sürede gerçekleştirilmiştir.

PS: % 2 ve % 4 oranlarında, sıcaklık 170 °C, pH 7, işlem süresi 120 dakika olarak gerçekleştirilmiştir.

NaBH₄: % 1 ve %2 oranlarında, sıcaklık 170 °C, pH 7, işlem süresi 120 dakika olarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.3. Etil alkol uygulaması

Etil alkol ön işlemler tipik olarak 160-200 °C sıcaklıkta alkol-su karışımı ile termokimyasal işlemle gerçekleştirilmektedir. Sonuç olarak kısmi delignifikasyon ve hemiselulozların hidrolizi gerçekleşmektedir (Aziz and Sarkanen, 1989; Akgül, 2001; Huijgen et al., 2008; Pan et al., 2006). Ön işlem; % 30, % 50 ve % 66 sulu etanol ile 190 °C sıcaklıkta, 15, 30 ve 60 dakika sürelerde gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak en uygun olan ön işlem tesbit edilmiştir. Denemeler sonucu bulunan optimum Etil alkol ön işlem sonucu, optimum soda pişirmesinde uygulamaya konulmuştur. Huijgen ve arkadaşlarının (2008) yaptığı çalışmada da benzer parametreler de çalışmalar yapılmıştır.

3.2.2.4. Polisülfür uygulaması

% 2 ve % 4 oranlarında, sıcaklık 170 °C, pH 7, işlem süresi 120 dakika olarak gerçekleştirilmiş.

3.2.2.3. Sodyum Borhidrit uygulaması

NaBH₄ ile ön işlem; % 1 ve %2 ve %3 oranlarında gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık 120 °C, pH 7, yoğunluk %5, işlem süresi 30, 60, 90 dakika olarak denenmiştir.

3.2.2.4. Antrakinin uygulaması

Antrakinin ile ön işlem %0,1 ve %015 olacak şekilde uygulanmış ve pH 7, yoğunluk %5, işlem süresi 30, 60, 90 dakika olarak denenmiştir.

3.2.3. Kâğıt hamurlarının Kimyasal Testleri

Aspir saplarının kimyasal bileşimlerinin belirlenmesi için örnek alımları ve örneklerin hazırlanması TAPPI T 257' ye göre yapılmıştır. Modifikasyon olarak AQ, PS, EA, NaBH₄, sonra elde edilen hamurların; Bu analizler sonucunda, modifiyenin aspir saplarının kâğıt hamuru veriminde ve onun kimyasal bileşenleri üzerine etkileri görülmüştür.

3.2.3.1. Kappa Numarasının Tayini

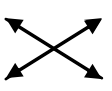
Kappa numarası tayini kâğıt hamurunda kalan lignin miktarını belirlemek için yapılır. Böylece pişirme şartlarının delignifikasyona etkisi belirlenmiş olur. Ayrıca ağartılabilirlik derecesi içinde iyi bir göstergedir. Kappa numarasının belirlenmesi için

0,1 N potasyum permanganat kullanılır ve tükettiği potasyum permanganat dikkate alınarak hesaplanır.

Kappa analizi yapılacak yaş hamur elekte yıkanarak kıymıklarından (rejeckt) ayrılıp daha sonra el ile mümkün olan en kuru hale getirilecek şekilde sıkılmıştır. 10 gr civarında bir tartım alınıp ve etüv yardımı ile kurutulmuştur. Tam kuru hale gelecek kadar (ort. 4 saat) kurutulup ve etüvden çıkartıp desikatörde soğutulmuştur. Böylece hamur numunesinin rutubeti ve tam kuru hamur miktarı bulunmuştur.

Örneğin =

Kuru madde miktarı 2,35 gr gelsin.

10 gram yaş hamurda  2,35 gram kuru madde varsa
x gram yaş hamur 1,00 gram hamur için

$x = (10 \text{ gr} \times 1,00 \text{ gr}) / 2,35 \text{ gr} = 4,255 \text{ gram}$ yaş hamur alınmıştır.

Alınan kuru hamur miktarı **p** sayısına bağlıdır. Her kapa sayısı için aynı kuru madde kullanılmaz. Bu nedenle alınacak kuru hamur miktarına p sayısına göre karar verilir. P sayısı 70' in üstünde ise alınan kuru hamur miktarı düşürülmeli, p sayısı 30' un altında ise alınan kuru hamur miktarı arttırılmalıdır.

KappaAlınan kuru hamur miktarı

70-80.....	0,8 gr
60-70.....	0,9 gr
50-60.....	1,0 gr
40-50.....	1,1 gr
30-40.....	1,2gr

P sayısının 30 ile 70 arasında kalması istenir. Bu yüzden alınacak kuru madde miktarı p sayısına göre değişebilir. Hesaplanan yaş hamur miktarı terazide tartıldıktan sonra 2 litrelik behere hesaplanan yaş hamur koyulmuştur. Daha sonra 800 ml oluncaya kadar saf su ilave edilir. 2 litrelik beher içindeki hamur su karışımı 5 dakika boyunca karıştırılarak hamurun tamamen açılması sağlanmıştır. 5 dakika sonunda hamur tamamen açılmış olmalıdır. Çünkü potasyum permanganat çözeltisinin bütün liflere bireysel şekilde ulaşması gerekmektedir.

Süre bitimine yakın 100 ml' lik mezüre pipetle 100 ml 0,1 N Potasyum permanganat (KMnO_4) ve ayrı bir 100 ml' lik mezüre pipetle 100 ml 4 N Sülfürik asit (H_2SO_4) konulmuştur. 5 dakikalık sürenin bitiminde potasyum permanganat ve sülfürik asit ilave edilip ve kronometre 10 dakikaya kurulmuştur. Potasyum permanganat 5 dakikalık süre bitiminde konulmuştur çünkü hava ile temas etmemesi gereklidir.

Bu karışımın sıcaklığına 5. dakikada bakılarak not edilmiştir. Kappa analizi 20°C ile 30°C sıcaklıkları arasında doğrudur. Sıcaklığa bağlı olarak kappa numarasında değişimler meydana gelir. Bu değişim düzeltme faktörü ile giderilir.

Süre bitimine yakın pipetle 20 ml potasyum iyodürü (KI) 25 ml' lik mezüre koyulmuştur. Potasyum iyodür hava ile temas edince çok kolay buharlaşmaktadır. Bu yüzden mümkün olduğunca süre bitimine yakın konulmuştur. 10 dakikalık sürenin bitiminde 20 ml 1 N potasyum iyodür behere konulmuş ve üzerine karışım siyahlaşınca kadar nişasta indikatörü konulmuştur. Ardından 0,2 N sodyum tiyosülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) çözeltisi ile karışım siyah renkten tamamen beyaz renk oluncaya kadar titre edilmiştir. Titrasyon neticesinde harcanan Sodyum tiyosülfat miktarı not edilmiştir

Çünkü bu sayı formölümüzde ki A (ml) sayısını belirlemiştir. Ayrıca formölümüzde kullanacağımız B (ml) yani şahit değeri bulunmuştur. Bunun için aynı işlemler numunesiz saf su ile gerçekleştirilmiştir. Kappa sayısı aşağıda vermiş olduğumuz formöl ile bulunmuştur.

K = Kappa Sayısı

P = Test numunesi için kullanılan 0,1 N KMnO_4 miktarı (ml)

B = Şahit için kullanılan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sarfiyatı (ml)

A = Test numunesi tarafından kullanılan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sarfiyatı (ml)

F = P ve sıcaklık değeriine bağılı olarak bulunan düzeltme faktörü

P = (B-A) * 2

K = (P*F) / Alınan kuru hamur miktarı (g)

Çizelge 3.3 Kappa tayini için düzeltme tablosu (F Değerleri).

P (ml)	Sıcaklık °C										
	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
30	1,02	1,008	0,995	0,983	0,97	0,958	0,946	0,933	0,921	0,908	0,896
31	1,022	1,01	0,997	0,985	0,972	0,96	0,948	0,935	0,923	0,91	0,898
32	1,025	1,012	1	0,987	0,975	0,962	0,95	0,937	0,924	0,912	0,899
33	1,027	1,014	1,002	0,989	0,977	0,964	0,952	0,939	0,926	0,914	0,901
34	1,029	1,016	1,004	0,991	0,979	0,966	0,954	0,941	0,928	0,916	0,903
35	1,031	1,018	1,006	0,993	0,981	0,968	0,956	0,943	0,93	0,918	0,905
36	1,033	1,02	1,008	0,995	0,983	0,97	0,958	0,945	0,932	0,92	0,907
37	1,036	1,024	1,011	0,998	0,986	0,973	0,96	0,948	0,935	0,922	0,909
38	1,038	1,026	1,013	1	0,988	0,975	0,962	0,95	0,937	0,924	0,91
39	1,041	1,028	1,015	1,002	0,99	0,977	0,964	0,952	0,939	0,926	0,912
40	1,043	1,03	1,017	1,004	0,992	0,979	0,966	0,954	0,941	0,928	0,913
41	1,045	1,032	1,019	1,007	0,994	0,981	0,968	0,955	0,943	0,93	0,915
42	1,047	1,034	1,021	1,009	0,996	0,983	0,97	0,957	0,945	0,932	0,917
43	1,049	1,036	1,023	1,011	0,998	0,985	0,972	0,959	0,947	0,934	0,919
44	1,051	1,038	1,025	1,013	1	0,987	0,974	0,961	0,949	0,936	0,921
45	1,053	1,04	1,028	1,015	1,002	0,989	0,976	0,963	0,95	0,938	0,923
46	1,055	1,043	1,03	1,017	1,004	0,991	0,978	0,965	0,952	0,939	0,925
47	1,059	1,046	1,033	1,02	1,007	0,994	0,981	0,968	0,955	0,942	0,927
48	1,061	1,048	1,035	1,022	1,009	0,996	0,983	0,97	0,957	0,944	0,929
49	1,063	1,05	1,037	1,024	1,011	0,998	0,985	0,972	0,959	0,946	0,931
50	1,065	1,052	1,039	1,026	1,013	1	0,987	0,974	0,961	0,948	0,933
51	1,067	1,054	1,041	1,028	1,015	1,002	0,989	0,976	0,963	0,95	0,935
52	1,069	1,056	1,043	1,03	1,017	1,004	0,991	0,978	0,965	0,952	0,937
53	1,071	1,058	1,045	1,032	1,019	1,006	0,993	0,98	0,967	0,954	0,939
54	1,075	1,061	1,048	1,035	1,022	1,009	0,996	0,983	0,97	0,957	0,941
55	1,077	1,064	1,05	1,037	1,024	1,011	0,998	0,985	0,972	0,958	0,943
56	1,079	1,066	1,053	1,039	1,026	1,013	1	0,987	0,973	0,96	0,945
57	1,081	1,068	1,055	1,041	1,028	1,015	1,002	0,989	0,975	0,962	0,947
58	1,083	1,07	1,057	1,043	1,03	1,017	1,004	0,991	0,977	0,964	0,949
59	1,085	1,072	1,059	1,045	1,032	1,019	1,006	0,993	0,979	0,966	0,951
60	1,088	1,075	1,062	1,049	1,035	1,022	1,009	0,995	0,982	0,969	0,953
61	1,091	1,077	1,064	1,051	1,037	1,024	1,011	0,997	0,984	0,971	0,956
62	1,093	1,079	1,066	1,053	1,039	1,026	1,013	0,999	0,986	0,973	0,957
63	1,095	1,081	1,068	1,055	1,041	1,028	1,015	1,001	0,988	0,975	0,959
64	1,097	1,084	1,07	1,057	1,043	1,03	1,017	1,003	0,99	0,976	0,961
65	1,1	1,087	1,073	1,06	1,046	1,033	1,02	1,006	0,993	0,979	0,963
66	1,102	1,089	1,075	1,062	1,048	1,035	1,022	1,008	0,995	0,981	0,966
67	1,104	1,091	1,077	1,064	1,05	1,037	1,024	1,01	0,997	0,983	0,968
68	1,107	1,093	1,08	1,066	1,053	1,039	1,025	1,012	0,998	0,985	0,971
69	1,11	1,096	1,083	1,069	1,056	1,042	1,028	1,015	1,001	0,988	0,974
70	1,12	1,098	1,085	1,071	1,058	1,044	1,03	1,017	1,003	0,99	0,976

3.2.3.2. Hamur Viskozitesinin Belirlenmesi

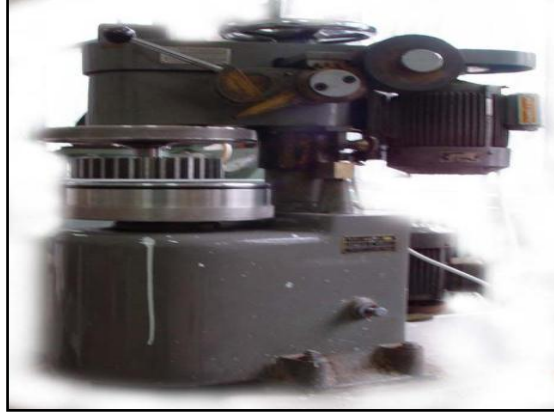
Hamur viskozitesinin tayinin belirlenmesinde SCAN–CM 15.88 standardı kullanılmıştır (Anonim, 1992). Bu yöntemde viskozite tayini yapılan hamurda yüksek oranda lignin varsa Klorit delignifikasyonuna uğratılarak ölçümde hataya neden olan lignin uzaklaştırılır. Elde ettiğimiz hamurlardaki lignin oranı düşük olduğundan bu işlem uygulanmamıştır. Standartta belirtilen miktarda hamur SCAN-C 16.88 göre uygun şekilde hazırlanan 0,5M bakiretilendiamin (CED) çözeltisinde çözündürüldükten sonra pipet tipi viskozimetre kullanılarak bağıl viskozitesi bulunmuş, bu değer daha sonra Martin'in formülüne göre düzenlenen tablodan cm^3/g olarak gerçek viskoziteye dönüştürülmüştür. Hesaplanan viskozite ile hamurun polimerizasyon derecesi (DP) arasında aşağıdaki ilişki vardır;

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

Selülozun polimerizasyon derecesi ile ilişkili olan viskozite değeri dolaylı olarak hamurun direnç özelliklerini de etkileyen bir faktördür. Özellikle kâğıdın yırtılma ve gerilme ile ilgili direnç değerleri viskozite artışı ile paralel olarak artmaktadır (Bostancı, 1987). Viskozite tayini belirlenmesi her örnek için, dört kez tekrarlanmış ve sonuçlar ortalama olarak verilmiştir.

3.2.4. Elde kâğıt yapımı

Kraft ve modifiyeleri ile üretilen tüm hamurlar üretim sonrası işlemlere tabi uğratılmıştır. Dövme işlemi ve test kâğıtlarının bir kısmı, İstanbul Üniversitesi Orman Ürünleri Kimyası Laboratuvarında bir kısımda, Düzce Üniversitesi Lif ve Kâğıt Teknolojisi laboratuvarında yapılmıştır. Yapılan her bir pişirme hamurunun konsantrasyon ayarı yapılarak TAPPI T 200 os-70 standardına göre PFI değirmeninde (Şekil 3.3) dövülmüştür.



Şekil 3.2: PFI değirmeni

3 kademeli olarak dövülen (1000, 3000, 9000) hamurlar, her bir dövme kademesinde yeterli miktarda hamur alınarak, SCAN-C 20:65 standardına göre Schopper Riegler aletinde serbestlik dereceleri belirlenmiş, Frank'ın Rapid Köthen laboratuvar deney kağıdı makinesinde her bir pişirme için 10'ar adet deneme kağıdı yapılmıştır (Eroğlu. 2003).



Şekil 3.3: RapidKöthen Elde Kâğıt yapma makinesi

3.2.5. Kâğıdın Fiziksel ve Optik Özelliklerini Belirlemede Kullanılan Yöntemler

Aspir saplarından çeşitli pişirme koşulları ile elde edilen deneme kâğıtları İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği laboratuvarında SCAN – P2:61 standardına göre sıcaklığı $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$, bağıl nemi $\%50 \pm 2$ olarak ayarlanmış klima odasında 24 saat bekletildikten sonra aşağıdaki testlere tabi tutulmuştur.

Yapılan testler, kopma uzunluğu, patlama direnci, yırtılma, kalınlık, çekme, uzama, opaklık, beyazlık.



Şekil 3.4: Kâğıt numunelerini testlere hazırlanması
(İstanbul Üniversitesi; Kâğıt Testleri Lab.)

Kâğıdın Teste Tabi Tutulması

Kâğıt neden teste tabi tutulur? Bu sorunun cevabı 4 şekilde verilebilir.

- Müşterilerin istediğı spesifikasyonlara uygun olarak kâğıt teslim etmek,
- Üretimi her an için kontrol altında tutmak gerektiğinde müdahale edebilmek,
- Gerek alt gerekse üst sınırları tespit etmek sureti ile proseste ekonomikliğı riayet edilmesini sağlamak,
- Mamul kalitesi konusunda kayıtlar tutup, bilahare müşteri şikayetlerinin araştırılmasında kullanılabilecek verileri bir arada biriktirmek.

Kâğıt, teste tabi tutulması zor bir malzemedir. Bunun nedenleri ise;

- a. Bünyesi (yapısı) ve meydana geliş şekli (formasyonu) itibariyle, ziyadesiyle değişkenlik gösteren bir malzemedir.
- b. Sadece iki yönde (makine boyu ve makine eni yönlerinde) değil, üçüncü bir yönde, genellikle Z-yönü denen safiha düzlemi yönünde de farklı özellikler arz eder.
- c. Hem elastik, hem plastik özelliklere sahiptir.
- d. Selülozik olarak hidrofoliktir; kâğıt rutubete karşı çok hassastır

3.2.5.1. Fiziksel Direnç Testleri

Rutubet Tayini

Kâğıtların rutubet tayininde TS EN ISO 287, 2010 standart yöntemi kullanılmıştır. Yönteme göre önce kondisyonlanmış ağırlıklar, sonra da fırın kurusu ağırlıklar belirlenir ve aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$R = \frac{A_0 - A}{A_0} \cdot 100$$

R :Nem oranı (%)

A₀ :Kondisyonlanmış haldeki ağırlık (g)

A :Fırın kurusu ağırlık (g)

Kalınlık Tayini

Kalınlık tayini tespitinde TS EN ISO 534:2011, 2012 standart yöntemi kullanılmıştır. Şartlandırılmış deney kâğıtları istatistiksel olarak dağıtılmış olan bir şablon yardımı ile 10 noktadan özel amaçlı mikrometre ile ölçümleri yapılmıştır.

Yoğunluk Tayini

Yoğunluk tayininde TS EN ISO 534:2011, 2012 standart yöntemi kullanılmıştır. Yoğunluk hesabında kullanılmış olan gramaj ve kalınlıklar önceden belirlenerek aşağıda verilen formül yardımı ile hesaplamalar yapılmıştır.

$$Y = \frac{w}{k} \cdot 1000$$

Y :Yoğunluk (kg/m³)

w :Gramaj (g/m²)

k :Kalınlık (µm)

Çekme Direnci Testleri

Çekme direnci ölçümü TS EN ISO 1924-2, 2010 standart yöntemine göre, Zwick/Roell Üniversal Test Cihazı ile yapılmıştır. Örnekler, 15 mm genişlikte hazırlanmıştır. Test cihazı çene aralığı 100 mm'dir.



Şekil 3.5: Zwick/Roell çekme test cihazı

Yönteme göre, hazırlanan şeritler cihazın çeneleri arasına yerleştirilince bir çekme kuvveti uygulanarak kâğıdın koptuğu andaki çekme kuvveti kaydedilmiştir.

Bu değere “çekme direnci” denir (kN/m).

$$\sigma_T^b = \frac{\bar{F}_T}{b}$$

$$\sigma_T^w = \frac{\sigma_T^b}{w} \cdot 1000$$

σ_T^b :Çekme direnci (kN/m)

$\bar{F}_T$:Maksimum çekme kuvveti (N)

b :Şerit genişliği (mm)

σ_T^w :Çekme indisi (Nm/g)

w :Gramaj (g/m²)

$$= \frac{100 \cdot \bar{\delta}_T}{l}$$

ε_T : Çekme anında uzama (%)

$\bar{\delta}_T$: Uzama miktarı (mm)

l : Şerit boyu (mm)

Elastikiyet modülü, çekme katılığının kâğıt kalınlığına bölünmesi ile bulunmuştur.

Birimi gigapaskaldır. Aşağıda verilen formüllerle hesaplanmıştır.

$$E = \frac{E^b}{t}$$

$$E^b = \frac{S_{\max} \cdot l}{b}$$

$$S_{\max} = \frac{\Delta F}{\Delta \delta}$$

E : Elastikiyet modülü (GPa)

E^b : Çekme katılığı (kN/m)

t : Örnek kalınlığı (mm)

$S_{\max}$: Kuvvet/uzama eğrisi maximum eğimi (N/mm)

b : Örnek genişliği (mm)

l : Örnek boyu (mm)

ΔF : Çekme kuvvetindeki artış (N)

$\Delta \delta$: Uzama miktarındaki artış (mm)

Kopma uzunluğu

$$\sigma_T^k = \frac{\sigma_T^b}{w} \cdot 1000$$

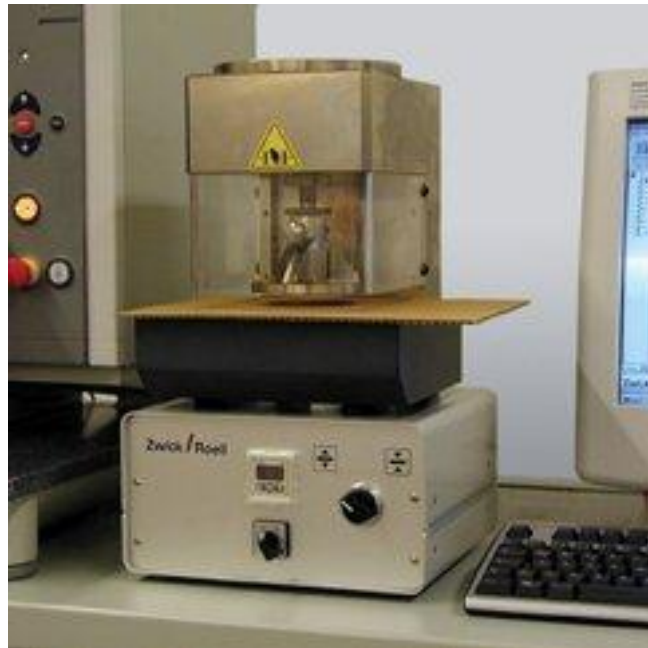
σ_T^b :Çekme direnci (kN/m)

σ_T^k :Kopma uzunluğu (km)

w :Gramaj (g/m²)

Patlama Direnci Testleri

Patlama direncini belirlemede TS 3123 EN ISO 2759, 2004 standart yöntemi kullanılmıştır. Testler Zwick/Roell Test Cihazı ile yapılmıştır.



Şekil 3.6: Zwick/Roell patlatma test cihazı

Kâğıt kauçuk zara karşı sıkıştırılır ve kauçuk zara hidrolik olarak basınç uygulanır. Hidrolik basınç sonucu patlayan kâğıdın patlama anındaki direnci belirlenir.

Zwick aletinde kg/cm² cinsinden patlama direnci belirlenerek

$$\text{Patlama İndisi (kPa.m}^2\text{/g)} = \frac{1000 \times \text{Patlama direnci (kPa)} \times 0.0980665}{\text{Gramaj (g/m}^2\text{)}}$$

Yırtılma Direnci

Yırtılma direnci Marx Maller tipi Elmendorf yırtılma cihazında 4 kat kâğıt aynı anda teste tabi tutularak belirlenmiştir. Yırtılma direnci aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır.



$$\text{Yırtılma indisi} = \frac{\text{Yırtılma direnci(mN)}}{\text{Gramaj(g/m}^2\text{)}} (mN.m^2 / g)$$

Şekil 3.7: Elmendorf Cihazı

3.2.5.2. Optik testler

Optik özelliklerden; ISO parlaklık (%), ISO opaklık (%), ISO beyazlık (%) ve ISO sarılık (%) (Anonim, 1997) değerleri standart test metotları esas alınarak ve her kâğıdın alt ve üst yüzeyindeki ölçümlerin ortalamaları alınarak belirlenmiştir.

Parlaklık

Kâğıdın en önemli optik özelliklerinden birisi de parlaklıktır. Sonsuz sayılacak kalınlıktaki tabakadan yansıyan ışığa o kâğıdın reflektivitesi (yansıtma yeteneği) denir. Bu özelliğe kâğıdın parlaklığı adı verilmektedir. Parlaklık özellikle baskı kâğıtlarının kullanılması açısından da önemlidir (Eroğlu ve Usta, 2004).

Fiziksel bir kavramdır. Yüzeysel yansıma, soğurma, kâğıt ve lifler içerisindeki homojen olmayan kısımlardan gelen yansımalar, gelen ışığın dağılımı ve kâğıdın şeffaflığı parlaklık değeri üzerinde etkili olur. Parlaklık ölçümü beyaz renk tonlarının en belirgin olarak ayrılabilirdiği mavi filtre kullanılarak 457 nm dalga boyundaki ışınlar ile yapılır (Eroğlu ve Usta, 2004).

Kâğıt hamurları safiha haline getirilerek parlaklığı Elrepho 2000 adlı aletle ölçülmüştür.



Şekil 3.8: Elrepho 2000 opaklık, parlaklık, beyazlık test cihazı

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.2. OPTİMUM PİŞİRME DENEMELERİNE AİT BULGULAR

Aspir saplarından kraft yöntemi ile kağıt hamuru üretiminde optimum şartları belirlemek için yapmış olduğumuz ön denemelerde % 16, % 18 ve hatta %20 AA kullandığımız denemelerde aspir saplarının çok az piştiği ve neredeyse sapların tamamen pişmediği ya da elek artığı olarak kaldığı görülmüştür. Bu ön denemelerden sonra, kullanmış olduğumuz AA miktarlarının %22, 24 ve 26 olarak denemesine karar verilmiştir.

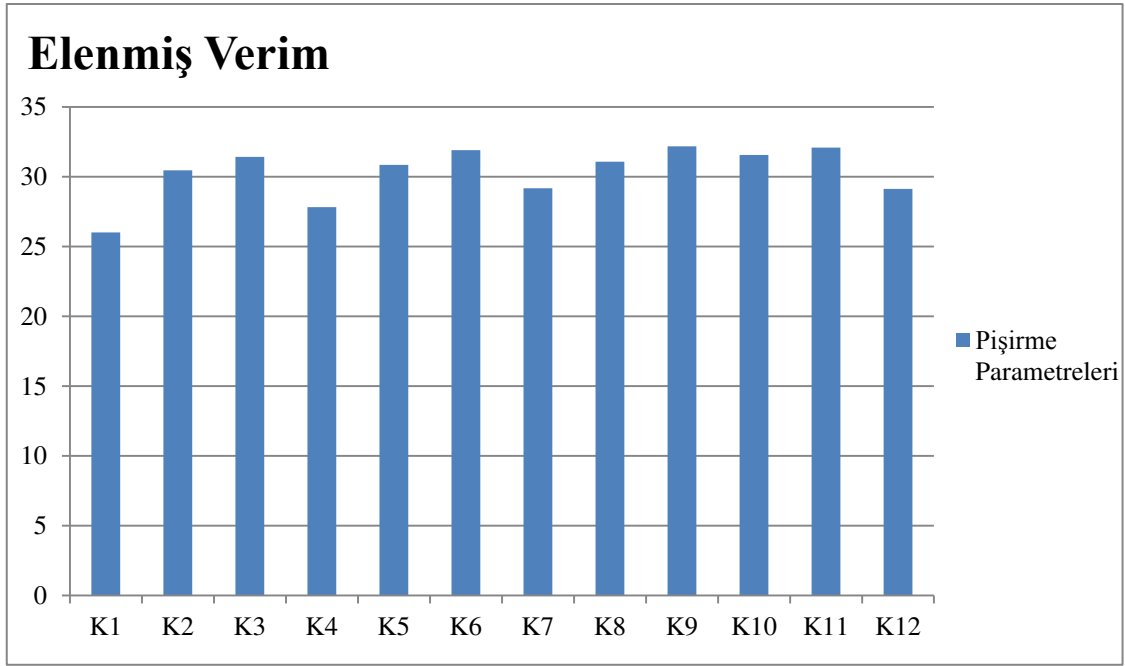
Elenmiş verim oranlarına bakıldığında en yüksek verim %33,10 K11 no'lu pişirmede görülmüştür. Kappa numarası ise 39,91 ile diğer hamurlardan daha düşük bulunmuştur. Bu da ligninin hamurdan daha çok çözüldüğü anlamına gelmektedir. Viskozite ve DP sırası ile 1412-2200 değerleride istenilen oranların içinde kalmıştır. Bu sonuçlarda dolayı optimum pişirme K11 no'lu pişirme seçilmiştir.

Tablo 4.1. Aspir saplarından kraft yöntemiyle elde edilen hamurların verimleri ve bazı kimyasal özellikleri

Piştirme No	Elenmiş Verim (%)	Elek Artığı (%)	Toplam Verim (%)	Kappa No	Viskozite (cm ³ /g)	DP
K1	26,01	10,82	36,83	64,35	1529	2403
K2	30,46	6,14	36,60	46,47	1457	2278
K3	31,43	4,11	35,54	43,83	1481	2320
K4	27,82	7,9	35,72	59,25	1529	2403
K5	30,85	3,87	34,72	46,75	1589	2507
K6	31,91	2,37	34,28	45,87	1481	2320
K7	29,17	4,73	33,9	56,88	1408	2194
K8	31,09	2,17	33,26	49,42	1683	2672
K9	32,19	1,19	33,38	44,63	1427	2226
K10	31,55	0,66	32,21	43,23	1536	2415
K11	33,10	0,07	33,17	39,91	1412	2200
K12	29,12	0,04	29,16	35,91	1519	2385

K11=Kopt

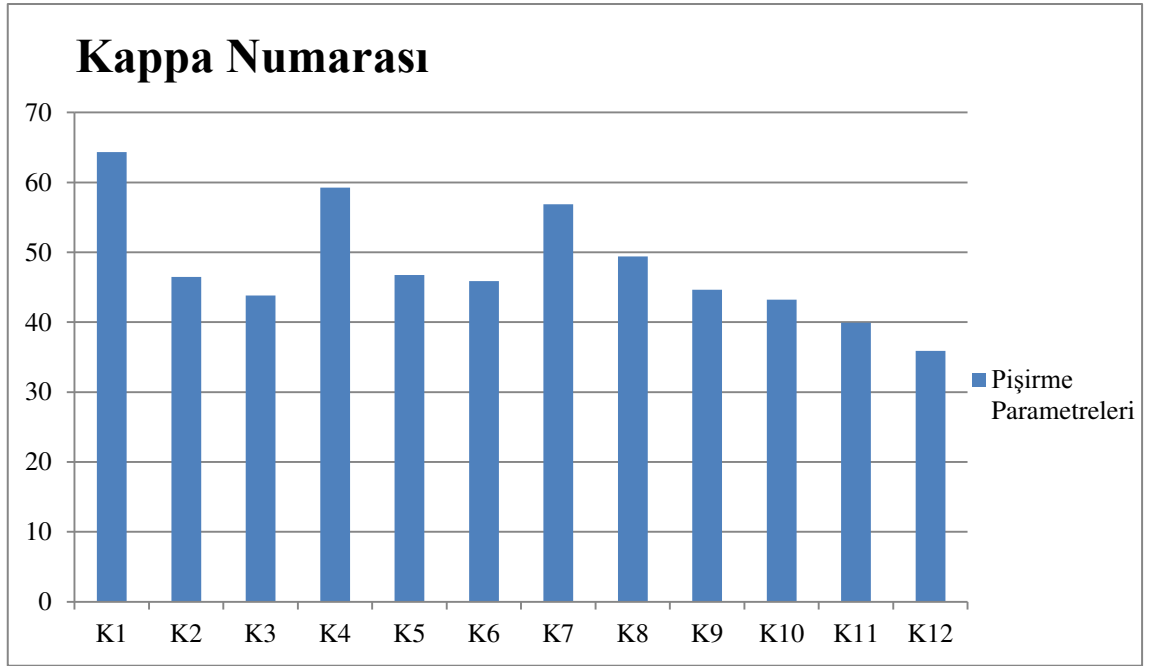
Tablo 4.1. ve aşağıdaki şekil 4.1’de görüldüğü gibi elek verimi AA miktarının artmasına paralel olarak artmıştır. % 26 AA ve 90 °C de en yüksek değerine ulaşmış, yine elek artığı miktarı % 0.07 gibi oldukça düşük çıkmıştır. Yine bu pişirmenin kappa numarası diğer pişirmelerle karşılaştırıldığında 39.91 gibi oldukça düşük bulunmuştur.



Şekil 4.1 Pişirme parametrelerinin ve elenmiş verim üzerine etkisi

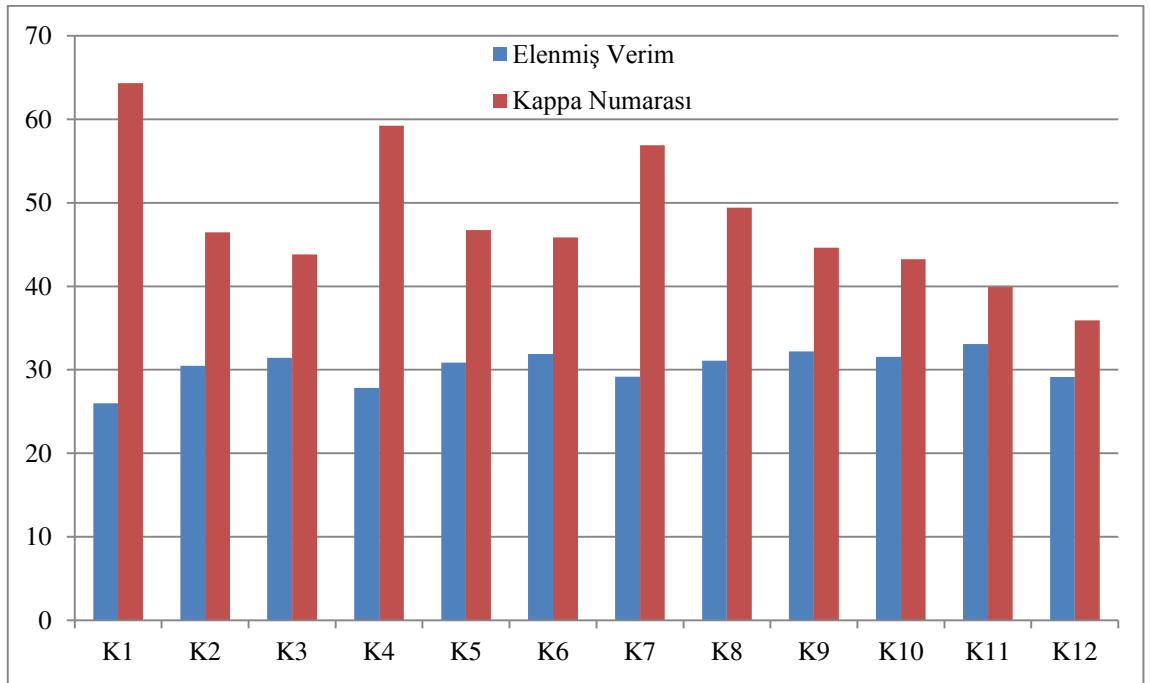
Diğer yandan optimum şartı belirlemek için en önemli parametrelerden birinin de kappa numarası yani lignin miktarı olduğu açıktır. Tablo 4.1 ve Şekil 4.1 incelendiğinde de görüldüğü üzere kullanılan aktif alkali miktarının artışına bağlı olarak kappa numarasının azaldığı görülmektedir. Ancak pişirme süresinin 120 dakika olduğu pişirmelerde kappa numaralarının bir miktar arttığı gözlenmiştir. Muhtemelen bu artışın sebebi ligninin pişirme sonrası tekrar liflerin üzerine çökmesi olabilir. Gallerstedt ve Lindfors (1984)'un yaptıkları bir çalışmada, ligninin kimyasal yapısında pişirmenin başlangıcından sonuna kadar önemli değişiklikler olduğunu göstermişlerdir. Her üç delignifikasyon aşamasında da büyük değişiklikler olmasına rağmen, kraft pişirmesi esnasında ligninin değişik reaksiyonları iki gruba ayrılır. 1- lignin fragmentlerinin serbest kalmasına, çoğunlukla da çözünmesine sebep olan degradasyon reaksiyonu 2- Ligninin molekül yapısının büyüdüğü ve sonuçta da lifler üzerine çökeldiği kondenzasyon reaksiyonu (Gierer,1980). Bu değişimler başlangıç-yoğun ve yoğun-kalıntı delignifikasyon geçiş safhalarına tekabül etmektedir (Peydeh,1994).

Aktif alkalinin artışı ile birlikte delignifikasyonun hızlanacağı ve lignin miktarının azalacağı belirtilmektedir (Kırcı, 2000). Alkali miktarının ve pişirme süresinin artması ile birlikte yine bir kısım karbonhidratın ve lignin miktarının azalacağı belirtilmektedir (Kocurek 1989).



Şekil 4.2 Pişirme parametrelerinin kappa numarası üzerine etkisi

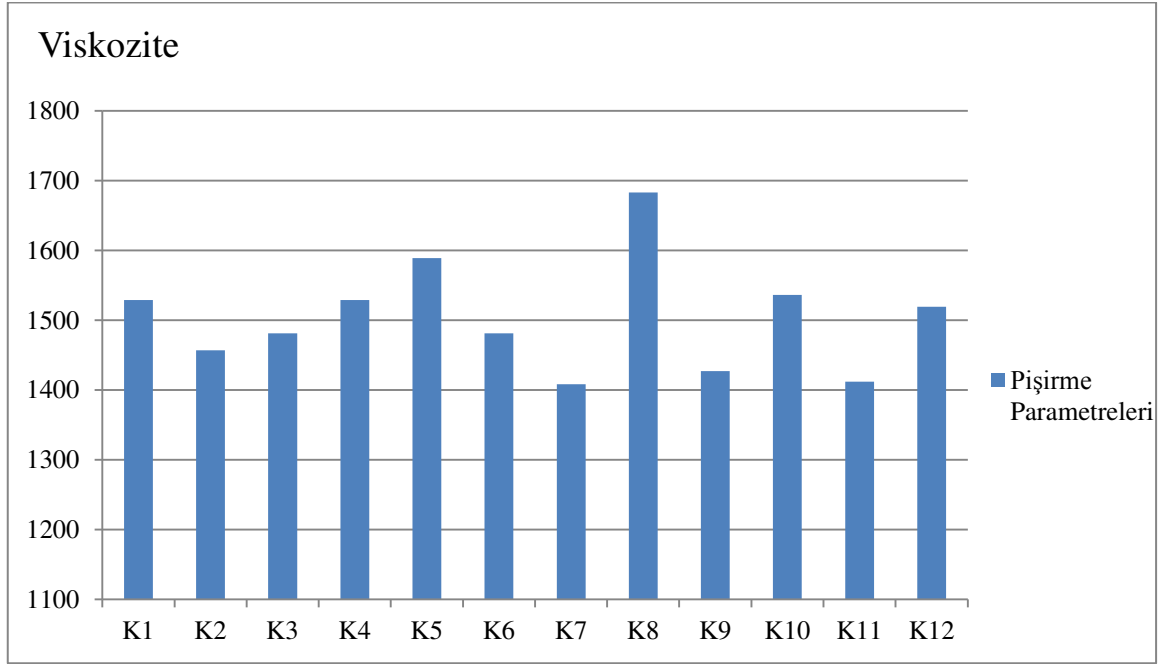
Şekil 4.2’de görüldüğü gibi kappa numarası aktif alkali miktarının artması ile düşüş göstermiştir. Buda ligninin aspir saplarından daha çok uzaklaştırıldığını gösterir.



Şekil 4.3 Pişirme parametrelerinde elenmiş verim ve kappa numarası arasındaki ilişki

Şekil 4.3.’ de görüldüğü gibi elenmiş verim K11 de en yüksek seviyede iken kappa numarasıda gayet düşük çıkmıştır. K12 no’lu pişirmede kappa numarası düşük

ıkmasına rağmen elenmiş verim K11 'e göre daha düşüktür. Öncelikle elenmiş verime baktığımız için K11 için en uygun optimum koşul olmuştur.



şekil 4.4 Pişirme parametrelerinin viskozite üzerine etkisi

Akgül ve ark. (2007), aktif alkali oranını %16' dan %18' e ykselttiklerinde hamur viskozitesinin 997 den 980 cm³/g' e kadar azaldığını belirlemişlerdir.

Diğer yandan üretilen kâğıt hamurlarının hepsinin DP'si kâğıt yapımı için uygun aralığın üzerinde (1071-1862) ıkmıştır. Bir kâğıt hamurundaki lifleri oluşturan selüloz moleküllerinin ortalama DP'si 800'n altına düşmesi, kâğıt üretimi açısından istenmeyen bir durumdur (Kırcı,2000). Kâğıt hamurunda pişirme koşullarına bağlı olarak viskozitenin düşmesi ve buna bağlı olarak polimerleşme derecesinde de (DP) düşmelerin meydana gelmesi kaçınılmazdır. Bu da liflerin bireysel sağlamlığını, sonuçta o hamurlardan yapılan kâğıdın direnç özelliklerinin düşmesine neden olur.

Sonuç olarak, elenmiş verim, kappa numarası, viskozite ve DP derecelerine baktımığız zaman modifiye pişirmelerde kullanılacak olan optimum koşul olarak K11 no'lu pişirme uygun grlmştir.

4.3 MODİFİYE GÖRMÜŞ ASPİR SAPLARININ KRAFT VE MODİFİYELERİ İLE ÜRETİLEN KÂĞIT HAMURLARINA AİT DEĞERLENDİRMELER

Önhidroliz işlemi yapılmış aspir saplarının rutubet miktarları, TAPPI T 264 om-88 standardına uygun olarak 105 ± 3 °C sıcaklıkta belirlenmiştir. Daha sonra ön hidrolize uğratılan yongalar enzimler için 100 gr, etil alkol için 400 gr, diğer ön hidroliz kimyasalları için 600 gr (fırın kurusu) olacak şekilde polietilen torbalara konmuştur.

Çizelge 4.2: Modifiye kraft yöntemiyle elde edilen hamurların verimleri ve bazı kimyasal özellikleri

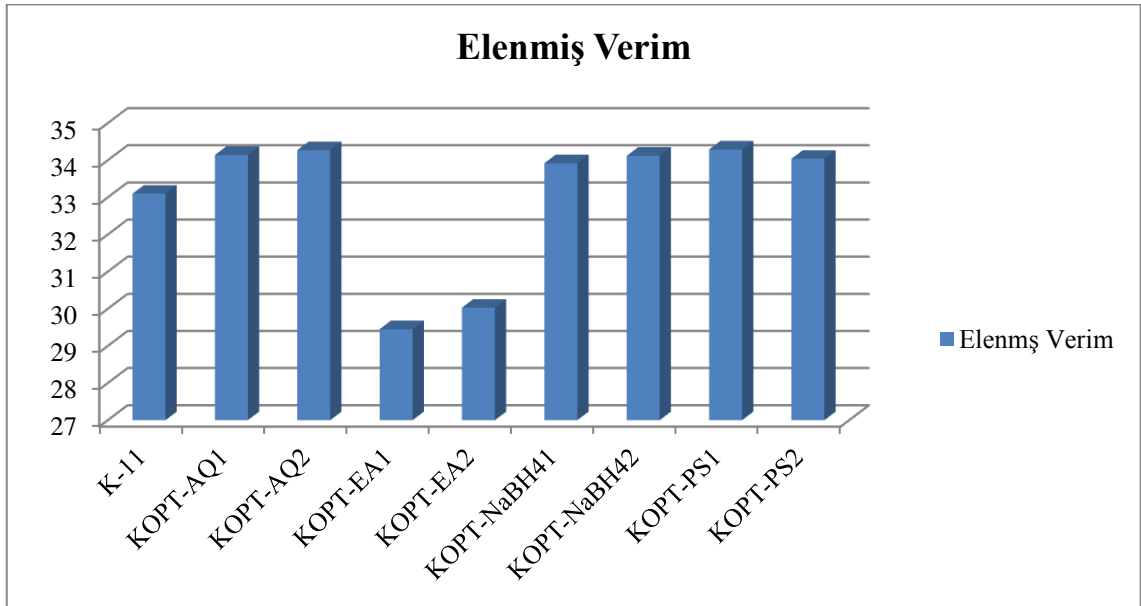
Piştirme No	Elenmiş Verim (%)	Elek Artığı (%)	Toplam Verim (%)	Kappa No	Viskozite (cm ³ /g)	DP
K _(OPT) - (K11)	33,10	0,07	32,17	39,91	1412	2200
K _{OPT} -AQ1	34,14	0,11	34,25	37,15	1296	2002
K _{OPT} -AQ2	34,27	0,13	34,40	37,67	1254	1930
K _{OPT} -EA1	29,45	0,19	29,64	30,28	1370	2128
K _{OPT} -EA2	30,03	0,22	30,25	29,86	1345	2085
K _{OPT} -NaBH ₄ 1	33,92	0,25	34,17	41,25	1402	2183
K _{OPT} -NaBH ₄ 2	34,12	0,18	34,30	42,08	1395	2171
K _{OPT} -PS1	34,29	0,27	34,56	41,51	1285	1983
K _{OPT} -PS2	34,04	0,31	34,35	40,93	1261	1942

AQ pişirmeler sonunda kappa numarası ve viskozite değerlerinde bir miktar düşüş olduğu görülmektedir. PS ilaveli pişirmelerde AQ'ya göre biraz daha az düşme olmuştur.

AQ ilaveli pişirmeler sonrasında elde edilen değerlere baktığımız da optimum pişirmede %33,10 olan elenmiş verim %34,27 'e yükselmiştir. Ayrıca K_{OPT}-AQ1 pişirmesinde

kappa numarası, optimumda 39,91 iken 37,15 ' e düşmüştür. Bu da ligninin daha fazla çözüldüğü anlamına gelmektedir.

Tablo 4.2' ye baktığımız zaman toplam verim en yüksek %34,56 ile K_{opt}-PS1 no'lu pişirmede olduğu görülmektedir. Kappa numarasını incelediğimiz zaman 29,86 ile K_{opt}-EA2'de olduğu görülmektedir. Optimum pişirme olarak seçtiğimiz kappa numarası 39,11 bulunmuştur. Bu yaklaşık 10 birimlik azalma etil alkol'ün ligninin çözülmesi üzerinde ne kadar etkili bir modifiye kimyasalı olduğunu ortaya koymaktadır. Yine bulunan 1200 cm³/g ve 1400 cm³/g arasında bulunan viskozite değerleri istenilen aralıkta bulunmuştur.



Şekil 4.5 Modifikasyonlu pişirme parametrelerinin elenmiş verim üzerine etkisi

Şekil 4.5'te görüldüğü üzere antrakinon ilaveli pişirmelerde, %2'lik NaBH₄ pişirmesinde ve polisülfür pişirmelerinde verim yüksek çıkmıştır.

Petterson ve Rydholm (1961), huş odunu yongalarından kraft yöntemi ile kağıt hamuru üretimi sırasında pişirme çözeltisine %2 NaBH₄ ilave ettiklerinde hamur veriminin %52.6' dan %59.2' ye yükseldiğini tespit etmişlerdir.

Erdönmez (2010), kanola sapsarı üzerine yaptığı bir araştırmada aktif alkali oranının %20 olduğu sülfat pişirmelerinde NaBH₄ oranı yükseldikçe toplam verim artmıştır. Ancak Aktif alkali oranının %23 olduğu sülfat pişirmelerinde NaBH₄ oranının yükselmesi toplam verimde düşmeye sebep olmuştur. Aktif alkali oranının %20 olduğu ve NaBH₄'ün kullanılmadığı sülfat pişirmelerinde ulaşılan en yüksek verim %40.88 iken, NaBH₄'ün kullanıldığı aynı şartlardaki pişirmelerde NaBH₄ oranı arttıkça toplam verimde artmış ve %44.69'a yükselmiştir. Yani aktif alkali oranının NaBH₄ oranıyla birlikte artması ligninle birlikte selülozdaki çözünmeyi de artırmış ve toplam verimde düşmeye sebep olmuştur.

4.4. MODİFİYE GÖRMÜş ASPIR SAPLARINDAN KRAFT VE MODİFİYELERİ İLE ÜRETİLEN KÂĞITLARIN FİZİKSEL VE OPTİK ÖZELLİKLERİNE AİT DEĞERLENDİRMELER

Modifiye görmüş aspir sapsarından, kraft ve modifiyeleri ile üretilen hamurlardan yapılan test kâğıtlarının özelliklerini birbirleri ile karşılaştırmak için literatürde standart bir değer olarak kabul edilen 50±5 °SR serbestlik derecesi esas alınmıştır. Bu değere ulaşabilmek için yaklaşık PFI'da üretilen hamurlar 3 kademe dövölerek ulaşılmaya çalışılmış, ancak farklı kimyasallarla üretilen hamurlar 9000 dev/dak. (3. Kademe) dövöldeğü halde Tablo 4.14'da gösterilen °SR değerlerine ulaşılmıştır. Bu çalışma kapsamında, kraft ve modifiyelerinin fiziksel özelliklerden patlama indisi, çekme indisi, yırtılma indisi ve parlaklık üzerine etkileri aşağıda ayrı ayrı irdelenmiştir.

Aspir sapsarından kraft ve modifiyeleri ile üretilen hamurlar ve hamurlardan elde edilen kâğıtların fiziksel ve optik özelliklerine ait bulgular, 4.14 verilmiştir.

Çizelge 4.3: Modifikasyona uğramış aspir saplarından kraft yöntemiyle elde edilen 1. Kademe kâğıtların fiziksel ve optik özellikleri

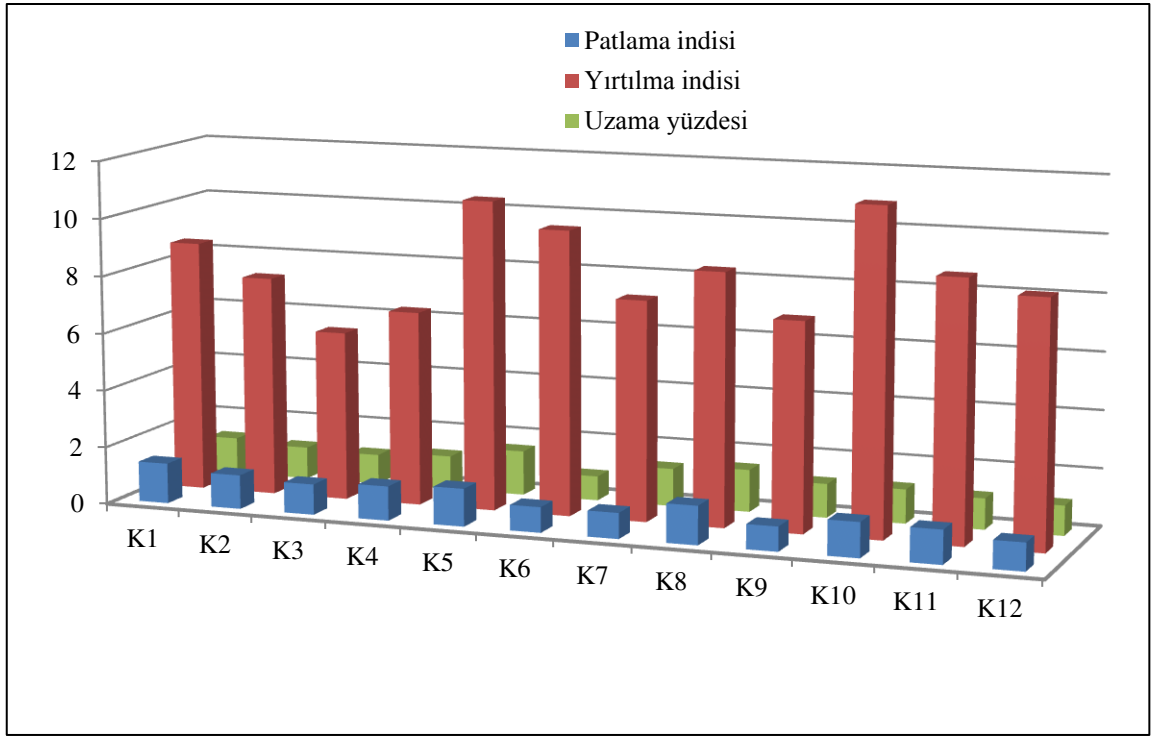
Pişirme No	Modifikasyon Koşulları				Kalınlık (μm)	Schopper Değeri	Gramaj (%)	Patlama İndisi (kPa.m ² /g)	Yırtılma İndisi (mN.m ² /g)	Uzama (%)	Çekme İndisi (Nm/g)	Parlaklık (%)
	AQ (%)	EA (%)	NaBH ₄ (%)	PS (%)								
K-1	-	-	-	-	1,41	16	64,35	0,55	6,50	0,76	20,10	72,70
K-2	-	-	-	-	1,38	19	64,35	0,54	6,38	0,78	20,22	74,80
K-3	-	-	-	-	1,34	18	65,54	0,53	6,46	0,79	20,24	73,43
K-4	-	-	-	-	1,32	21	67,20	0,51	7,75	0,80	21,59	57,30
K-5	-	-	-	-	1,00	19	68,05	0,58	7,75	0,88	21,47	66,00
K-6	-	-	-	-	1,21	21	58,20	0,34	4,00	0,41	16,80	59,87
K-7	-	-	-	-	1,20	19	64,54	0,45	6,87	0,75	19,56	68,76
K-8	-	-	-	-	1,07	16	65,60	0,47	7,00	0,82	20,34	72,10
K-9	-	-	-	-	1,21	19	67,20	0,32	5,50	0,84	20,23	58,80
K10	-	-	-	-	1,09	22	68,05	0,47	6,75	0,85	21,24	77,50
K11	-	-	-	-	1,17	19	69,25	0,42	7,00	0,86	20,06	76,00
K12	-	-	-	-	1,08	20	66,00	0,42	5,50	0,85	21,12	64,40
K _{OPT} -AQ1	0,1	-	-	-	1,28	21	70,10	0,41	6,88	0,82	18,74	76,60
K _{OPT} -AQ2	0,15	-	-	-	1,26	19	66,00	0,34	5,50	0,81	19,75	76,10
K _{OPT} -EA1	-	20	-	-	1,31	18	62,30	0,36	5,63	0,82	16,16	75,70
K _{OPT} -EA2	-	40	-	-	1,28	19	68,05	0,34	5,50	0,68	15,96	76,50
K _{OPT} -NaBH ₄ 1	-	-	1	-	1,26	19	64,35	0,44	6,63	0,80	19,65	74,50
K _{OPT} -NaBH ₄ 2	-	-	2	-	1,22	19	68,85	0,43	5,88	0,81	20,79	72,50
K _{OPT} -PS1	-	-	-	2	1,20	19	67,20	0,43	7,13	0,73	20,68	72,00
K _{OPT} -PS2	-	-	-	4	1,12	19	66,00	0,49	7,60	0,76	21,23	66,50

Çizelge 4.4: Modifikasyona uğramış aspir saplarından kraft yöntemiyle elde edilen 2. Kademe kâğıtların fiziksel ve optik özellikleri

Pişirme No	Modifikasyon Koşulları				Kalınlık (μm)	Schopper Değeri	Gramaj (%)	Patlama İndisi (kPa.m ² /g)	Yırtılma İndisi (mN.m ² /g)	Uzama (%)	Çekme İndisi (Nm/g)	Parlaklık (%)
	AQ (%)	EA (%)	NaBH ₄ (%)	PS (%)								
K-1	-	-	-	-	1,00	35	70,49	0,89	10,15	1,28	42,61	73,40
K-2	-	-	-	-	1,00	37	67,22	0,92	9,75	1,15	41,23	74,60
K-3	-	-	-	-	0,97	35	68,05	0,99	8,50	1,11	37,89	73,70
K-4	-	-	-	-	0,96	35	66,40	0,85	8,25	0,94	33,51	56,70
K-5	-	-	-	-	1,21	37	73,75	0,97	9,75	1,22	34,34	65,70
K-6	-	-	-	-	1,01	37	70,10	1,21	9,25	1,87	35,96	57,80
K-7	-	-	-	-	1,01	37	65,17	0,98	7,25	1,25	34,41	65,50
K-8	-	-	-	-	1,05	36	65,60	0,72	7,00	1,28	34,98	71,80
K-9	-	-	-	-	1,00	37	67,65	1,08	9,50	1,32	35,43	59,50
K10	-	-	-	-	0,75	35	66,15	0,68	5,80	0,94	27,90	77,20
K11	-	-	-	-	1,03	34	65,15	1,09	6,38	1,11	45,09	76,10
K12	-	-	-	-	1,05	33	63,95	0,91	7,03	1,18	36,67	76,40
K _{OPT} -AQ1	0,1	-	-	-	1,18	36	68,85	0,79	7,75	1,14	35,43	76,60
K _{OPT} -AQ2	0,15	-	-	-	1,03	35	62,70	0,87	7,88	1,25	37,74	76,70
K _{OPT} -EA1	-	20	-	-	1,03	33	66,40	0,82	7,75	0,99	30,18	76,50
K _{OPT} -EA2	-	40	-	-	1,27	36	74,20	0,69	8,50	1,21	28,52	76,70
K _{OPT} -NaBH ₄ 1	-	-	1	-	1,03	36	61,50	0,68	6,75	1,01	30,13	74,90
K _{OPT} -NaBH ₄ 2	-	-	2	-	1,04	36	63,55	0,77	6,87	1,12	32,45	72,90
K _{OPT} -PS1	-	-	-	2	1,02	35	64,75	0,86	6,03	1,08	31,23	70,60
K _{OPT} -PS2	-	-	-	4	1,07	36	66,80	0,90	6,00	1,12	33,72	67,60

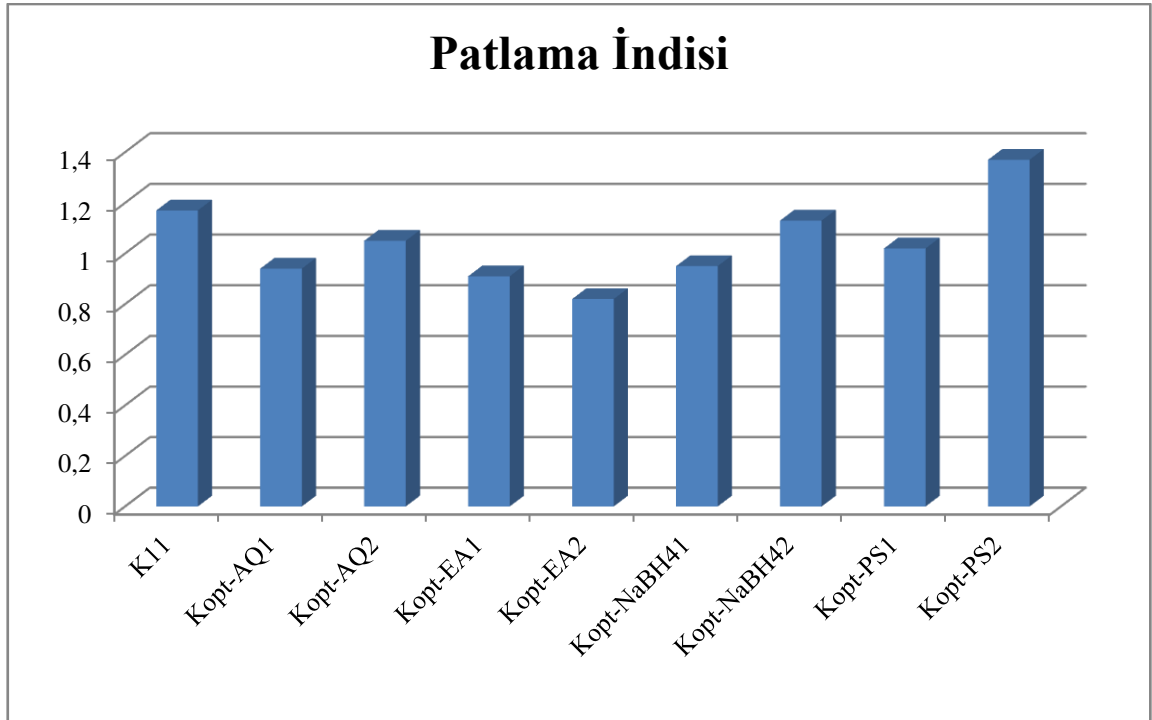
Çizelge 4.5: Modifikasyona uğramış aspir saplarından kraft yöntemiyle elde edilen 3. Kademe kâğıtların fiziksel ve optik özellikleri

Pişirme No	Modifikasyon Koşulları				Kalınlık (μm)	Schopper Değeri	Gramaj (%)	Patlama İndisi (kPa.m ² /g)	Yırtılma İndisi (mN.m ² /g)	Uzama (%)	Çekme ndisi (Nm/g)	Parlaklık (%)
	AQ (%)	EA (%)	NaBH ₄ (%)	PS (%)								
K-1	-	-	-	-	0,91	50	63,10	1,40	8,75	1,27	50,17	71,90
K-2	-	-	-	-	0,90	50	64,35	1,18	7,65	1,12	48,67	73,70
K-3	-	-	-	-	0,87	51	61,90	1,06	5,88	1,04	41,35	72,80
K-4	-	-	-	-	0,98	51	70,50	1,19	6,75	1,18	39,21	57,20
K-5	-	-	-	-	0,87	50	68,05	1,31	10,75	1,55	46,25	66,20
K-6	-	-	-	-	0,92	49	64,35	0,88	9,88	0,85	38,10	58,60
K-7	-	-	-	-	1,13	52	67,65	0,89	7,63	1,31	35,51	65,40
K-8	-	-	-	-	0,97	53	67,20	1,34	8,75	1,47	45,57	71,80
K-9	-	-	-	-	1,00	52	66,00	0,85	7,25	1,18	43,34	58,90
K10	-	-	-	-	0,92	51	69,25	1,21	11,25	1,19	41,48	76,60
K11	-	-	-	-	0,96	53	70,10	1,17	9,00	1,08	38,43	74,90
K12	-	-	-	-	1,01	48	66,80	0,96	8,50	1,04	37,54	76,10
K _{OPT} -AQ1	0,1	-	-	-	0,98	51	66,40	0,94	7,25	1,02	36,52	76,70
K _{OPT} -AQ2	0,15	-	-	-	0,97	50	63,95	1,05	7,75	1,12	38,44	76,10
K _{OPT} -EA1	-	20	-	-	1,05	48	63,55	0,91	7,00	1,17	35,56	76,30
K _{OPT} -EA2	-	40	-	-	0,98	52	69,25	0,82	7,21	1,28	33,69	76,20
K _{OPT} -NaBH ₄ 1	-	-	1	-	1,01	51	66,15	0,95	7,86	1,04	38,96	74,00
K _{OPT} -NaBH ₄ 2	-	-	2	-	0,92	51	66,00	1,13	8,25	1,01	39,22	77,00
K _{OPT} -PS1	-	-	-	2	1,02	49	67,65	1,02	10,63	1,14	38,73	71,30vg
K _{OPT} -PS2	-	-	-	4	0,82	51	64,35	1,37	10,25	1,27	48,71	67,60



Şekil 4.6 Aspir Saplarından 3. Kademe dövme derecesinden elde edilen kağıtların pişirme koşulları ile fiziksel özellikleri arasındaki ilişki

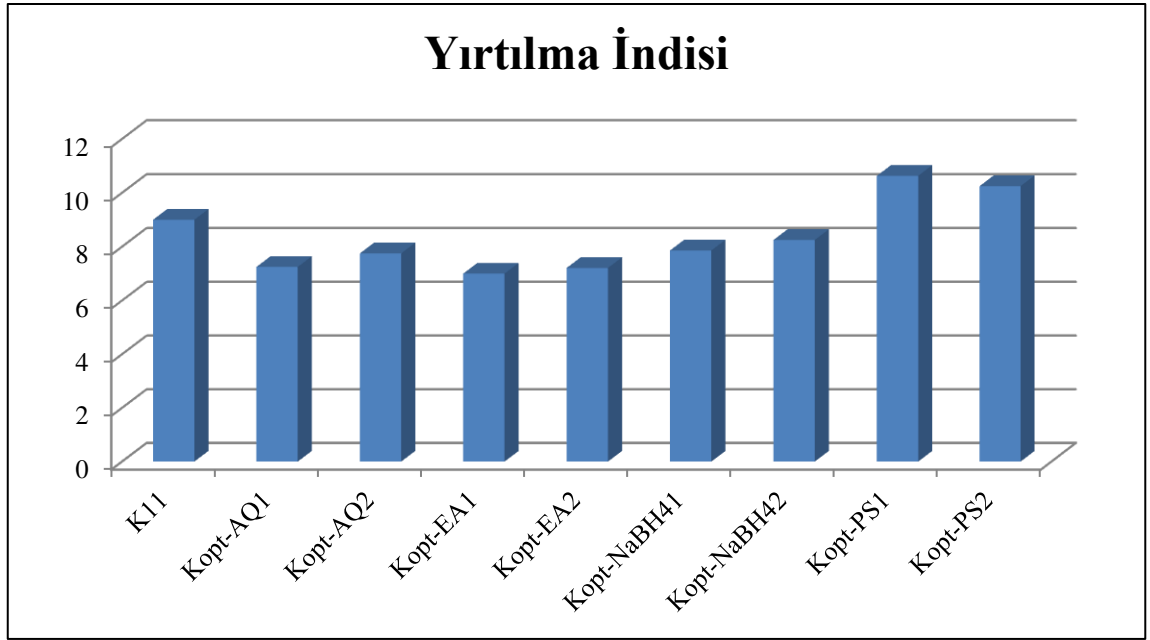
Şekil 4.6 da görüldüğü gibi K10 no'lu pişirmede 11.25 mN.m²/g ile yırtılma indisi en yüksek değerdedir. Patlama değeri ise 1.40 kPa.m²/g ile K1 no'lu pişirmede görülmektedir. Son olarak uzama yüzdesine baktığımızda %1,55 ile K5 no'lu pişirme en yüksek değeri vermiştir. Aktif alkali oranı arttıkça kappa sayısı azalmıştır. Aktif alkali oranındaki artış pişirme sırasında delignifikasyonu hızlandırmış ve hamurların daha kolay ağartılabilmelerine imkân sağlanmıştır.



Şekil 4.7 Aspir saptarından 3. kademe dövme derecesinden elde edilen kağıtlarda optimum pişirme koşulu ile modifiyeli kağıtlar arasındaki patlama indisi arasındaki ilişki

Patlama direnci en yüksek polisülfür ilaveli pişirme olan Kopt-PS2 koşulunda tespit edilmiştir. Patlama direnci iç bağlananın yanı sıra lif boyutuna ve lifler arası bağ miktarına, bireysel lif sağlamlığına bağlıdır. Dövme miktarına bağlı olarak patlama direnci ve dolayısıyla patlama indisi de artar (Eroğlu ve Usta, 2004).

Erdönmez (2010), kanola saptarı üzerine yaptığı bir araştırmada sülfidite oranı:%26, sıcaklık: 150 °C, NaBH₄ oranı %0.3 ve çözelti/sap oranı:5/1 pişirme süresi 120 dakika olarak sabit tutulup, aktif alkali oranı %20 ve %23 olarak değiştirildiğinde patlama indisi değerleri sırasıyla 1.69 kPa.m² g⁻¹ ve 1.19 kPa.m² g⁻¹ olarak belirlemiştir.

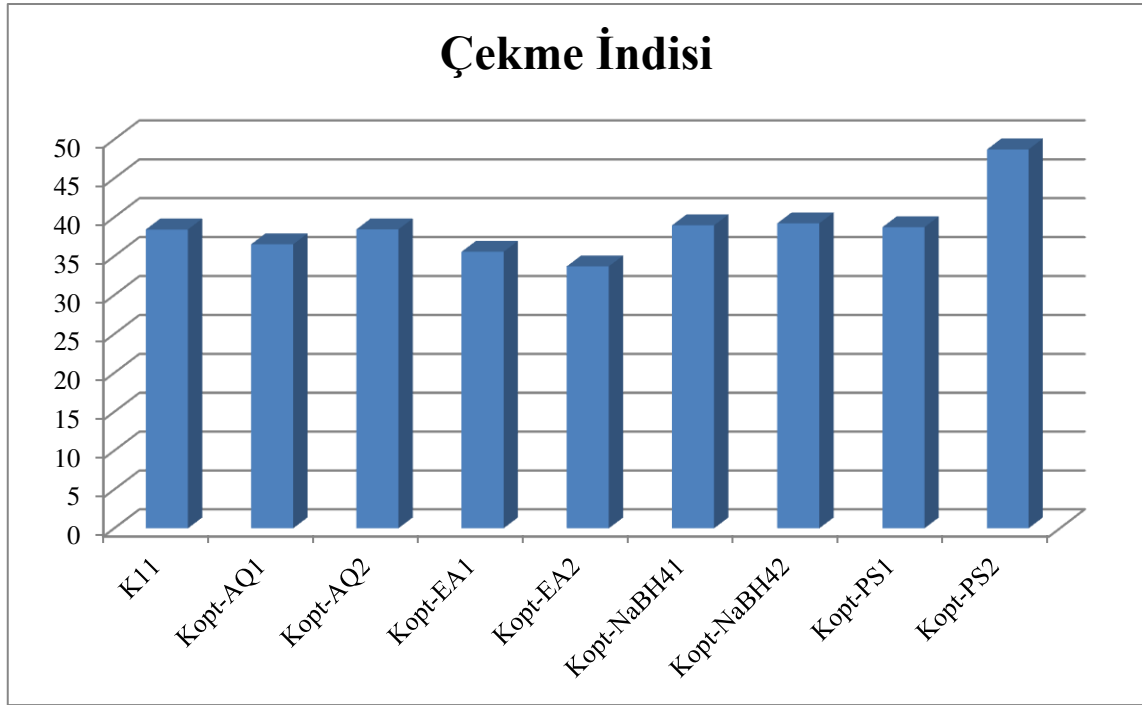


Şekil 4.8 Aspir saplarından 3. kademe dövme derecesinden elde edilen kağıtlarda optimum pişirme koşulu ile modifiyeli kağıtlar arasındaki yırtılma indisi arasındaki ilişki

Lif uzunluğu ve lifler arası bağlar yırtılma direnci için önemli etkenlerdir. Lif uzunluğu yüksek dövme derecelerinde azalmakta ve dolayısıyla yırtılma indisi de düşmektedir. Şekil 4.8'e baktığımızda en yüksek yırtılma indisi değeri 10,63 mN.m²/g ile Kopt-PS1 koşulunda görülmektedir. Buda bize polisülfürün selülozun korucu etkisi ile daha sağlam kâğıtlar elde edildiğini göstermektedir.

Yırtılma testi dinamik bir sağlamlık ölçmesidir. Lif uzunluğu ve lifler arası bağlar yırtılma direnci için önemli etkenlerdir. Lif uzunluğu yüksek dövme derecelerinde azalmakta ve dolayısıyla yırtılma indisi de düşmektedir (Eroğlu ve Usta, 2004).

Erdönmez (2010), kanola sapları üzerine yaptığı bir araştırmada aktif alkali oranı: %20, pişirme süresi 120 dakika, sıcaklık: 150 °C, NaBH₄ oranı %0.3 ve çözelti/sap oranı: 5/1 olarak sabit alınıp, sülfidite oranı %26, %28 ve %30 olarak kademeli değiştirildiğinde yırtılma indisi değerleri 1.76 mN.m² g⁻¹, 1.56. mN.m² g⁻¹ ve 1.35 mN.m² g⁻¹ olarak belirlemiştir ve sülfidite oranındaki artışa paralel olarak yırtılma indisi değerleri de düşmüştür.



Şekil 4.9 Aspir saplarından 3. kademe dövme derecesinden elde edilen kağıtlarda optimum pişirme koşulu ile modifiyeli kağıtlar arasındaki çekme indisi arasındaki ilişki

Şekil 4.9 incelendiğinde yine en yüksek değer polisülfür ilaveli pişirme koşulu olan Kopt-PS2 olmuştur. Böylece polilfür ilaveli aspir yıllık bitkisinin saplarından kraft yöntemi ile üretilen kâğıtların, kâğıtçılık endüstrisi bakımından uygun olduğu tespit edilmiştir. Kopma uzunluğunu doğrudan etkileyen faktörlerden biri liflerin bireysel mukavemetleri ve lifler arasındaki bağlanmalardır. Ayrıca, kâğıdın kopma dayanımı; lifler arası bağların sayısı ve miktarı ile doğru orantılıdır (Eroğlu ve Usta,2004).

Erdönmez (2010), kanola sapları üzerine yaptığı bir araştırmada aktif alkali oranı %20, sıcaklık: 150 °C, NaBH₄ oranı %0.1, pişirme süresi 120 dakika ve çözelti/sap oranı: 5/1 olarak sabit alınıp, sülfidite oranı %26, %28 ve %30 olarak üç kademe değiştirildiğinde kopma uzunluğu değerleri sırasıyla; 3.66 km, 3.13 km ve 3.90 km olarak tespit etmiştir. Aktif Alkali oranı %23, sıcaklık: 150 °C, NaBH₄ oranı %0.1, pişirme süresi 120 dakika ve çözelti/sap oranı: 5/1 olarak sabit alınıp, sülfidite oranı %26, %28 ve %30 olarak üç kademe değiştirildiğinde ise kopma uzunluğu değerleri sırasıyla; 2.74 km, 2.43 km ve 2.99 km olarak ölçmüştür.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Aspir saplarının her yıl yenilenebilmesi ve lif hammaddesi olarak değerlendirilmesi, ikincil bir kullanım olduğundan ucuza mal olmakta, aynı zamanda tohumları gıda-yağ sektöründe değerlendirildiğinden sürekli üretilen bir hammadde potansiyeline sahiptir.

Dünya bor rezervlerinin yaklaşık %70'nin ülkemizde olduğu dikkate alınırsa, bor kökenli kimyasalların lif üretiminde değerlendirilmesinin, verim artırıcı ve ağırtıcı özelliğinden dolayı uygun olduğu görülmüştür.

Kraft pişirmesinin optimum koşulları % 26 AA, %25 Sülfidite, 170 C° ve 180 dakika olarak bulunmuş ve bu şartlarda üretilen kağıt hamurlarının toplam verimi %32,17, elek artığı % 0,07, kappa numarası 39,91 ve viskozite değeri 1412 olarak bulunmuştur.

Optimum pişirme koşulu olan K11'in %32,17 'lik toplam verimi, % 2'lik PS modifikasyonunda %34,56'ya ulaşılmıştır. Verim açısından çok ciddi artışlar olmamasına rağmen kâğıtların fiziksel özelliklerinde ciddi artmalar meydana gelmiştir.

Tablo 4.5' e göre 3. kademe dövme derecesinde ki kâğıtların en yüksek değerleri incelendiği zaman en yüksek çekme indisi 48,71 Nm/g ile K_{opt}-PS2 no'lu pişirmede, en yüksek uzama yüzdesi %1,27 ile K_{opt}-EA2 no'lu pişirmede, en yüksek patlama indisi 1,37 kPam²/g K_{opt}-PS2 no'lu pişirmede, en yüksek parlaklık derecesi %77 ile K_{opt}-NaBH₄2, en yüksek yırtılma indisi 10,63 mNm²/g ile K_{opt}-PS1 no'lu pişirmede bulunmuştur.

Patlama indisi K11'de, %9 dan, % 2' lik PS modifikasyonunda %10,63'e yükselmiştir. Çekme indisi ise K11'de %38,43 iken, %4' lük PS modifikasyonunda %48,71'e yükselmiştir. Bu da demektir ki polisülfürün selülozu koruyucu özelliği ile elde edilen kâğıtlarda yüksek patlama direnci gözlemlenmiştir ve olumlu etkisi olmuştur.

Polisülfürün selülozu koruyucu özelliğinden dolayı verimler yüksek çıkmıştır. Ayrıca polisülfür ilaveli pişirmelerin fiziksel test değerlerinin yüksek çıkması, polisülfürün hem aspir gibi yıllık bitkilerde hem de kâğıtçılık yönünden uygulanabilir bir kimyasal

olduğunu bir kere daha ortaya koymuştur. Ayrıca sodyum bor hidrür ilaveli ve antrakınon ilaveli pişirmelerin beyazlık değerlerinin diğer koşullara göre yüksek olması da dikkat edilecek bir husustur. Bu sayede daha az beyazlatıcı kimyasalı kullanılacağı anlamına gelmektedir.

Modifikasyon kimyasalı olarak NaBH_4 kullanılan pişirmelerin, diğer uygulamalara göre verim, kapa numarası ve viskozite değerleri göz önüne alındığında en uygun ön hidrolizle muamele seçeneği olacağı açıktır. Etil alkol ile yapılan modifiye pişirmenin çözünebilir selüloz endüstrilerinde değerlendirilebileceği görülmüştür.

Sonuç olarak; Aspir sapları, taşıdığı lifsel özellikler dolayısı ile lif ve kâğıt hamuru üretiminde kullanılabilecek bir materyaldir.

6. KAYNAKLAR

Abbas, H., Hiol, A., Deyris, V., Comeau, L., Isolation and Characterization of an Extracellular Lipase From *Mucor* sp Strain Isolated From Palm Fruit. *Enzyme and Microbial Techonology*, (2002), 31, 968- 975.

Abbot, J. ve Bolker, H.I., Kinetics of soda- antraquinone delignification, *Tappi*, September (1982).

Abdulkhani, A. Mirshokraie, S. A. Latibari, A. J. Enayati, A. A. 2005. Photostabilization of Bagasse Chemimechanical Pulp Through Acetylation in Liquid Phase, *Iranian Polymer Journal*, (2005),14(9): 831-841.

Ahmad, S. Jain, R. Mediratta, R. Prasad, K.D. Arora, S.S., Enzymatic treatment on chemical pulp in beating/ refining process- An attempt towards energy conservation, *IPPTA:Quarterly Journal of Indian Pulp and Paper Technical Association*, (2006), 18(3): 127-132.

Akgül, M. Copur Y. and Temiz S. “A comparison of kraft and kraft-sodium borohydrate brutia pine pulps” *Building and Environment*, (2007), 42 2586-2590.

Anonim, Canadien Industries Ltd., Français, (1976), No. 2. 373. 637, 9 December.

Ateş, S., Kırıcı, H., Kraft pişirmelerinde verim ve delignifikasyonu iyileştirme çalışmaları. Gazi Üniversitesi, *Kastamonu Orman Fakültesi, Kastamonu Eğitim Dergisi*, Kastamonu, (2001), s.197–206.

Ateş, S., Akgül M., Deniz İ., Tutuş, A., Okan, O., Tozluoğlu, A., Soda ve Bazı Modifiye Soda Yöntemlerinin Tütün Saplarından Elde Edilen Kağıt Hamurları Üzerine Etkilerinin Araştırılması. 20-22 Mayıs III. Ulusal Karadeniz Ormancılık Kongresi, Cilt: V Sayfa: 1976-1984. (2010).

Brown, G. W. Knowles, S. E. Application of Anthraquinone to Kraft and Polysulfide Pulping, Polysulfide Pulping Seminar, May 30 Tokio, Japan, (1979), s. 64-80.

Bensend, D.W., Wood Technology Forestry 380, Department of Forestry Iowa State University, Ames, Iowa, (1975).

Biermann, C. J. Handbook of Pulping and Papermaking, Second Edition, *Academic Press*, (1996), 754 p.

Bujonovic, B. Camerron, J. Yilgor, N., Comparative Studies of Kraft and Kraft-Borate Pulping of Black Spruce. *Tappi J.*, (2003), 29(6):190-196.

Bujonovic, B. Camerron, J. Yilgor, N., Some Properties of Kraft and Kraft-Borate Pulps of Different Wood Species. *Tappi J.*, (2004), 30(6):3-6.

Casey, J.P., Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology, John Wiley and sons, Vol:1, New York, USA. (1979).

Copur, Y. Tozluoglu A. "A comparison of kraft, PS, Kraft-AQ and Kraft-NaBH₄ pulps of brutia pine" *Accepted by Bioresource Technology*, oi:10.1016/j.biortech.2007.04.015, (2007).

Çöpür, Y. Kiemle, D. Stipanovic, A. Koskinen, J. and Makkonen, H. 1H-NMR spectroscopic determination of carbohydrates and yield in Pine and Maple pulps, *Paperi Puu*, (2003), 85(3):158-162.

Courchene, C. The Tried, The True, and The New-Getting More Pulp from Chips; Modifications to The Kraft Process for Increased Yield, IPST, *Technical Paper Series*, (1998), 698 (Atlanta, GA): 10.

Dillen, S. Noreus, S. On the Influence of Sulphidity and Alkali Charge in Kraft and Polysulfide Pulping of Scots Pine, *Svensk Papper Stidn.*, (1967), 70(4):122-134.

Du Plooy, A. Dunn, C. Grimbeek, E. Wingfield, M. 1998. Biopulping of Sugarcane Bagasse: Improvement of The Semi-Alkaline Sulphite-Anthraquinone Process, Proceedings of the 1998 7th International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry. (1998) Part 2 (of 3):B53-B55.

Erdönmez, İ. Kanola (*Brassica napus* L.) Saplarından Modifiye Kraft Yöntemi ile Kağıt Hamuru ve Kağıt Üretimi Üzerine Bir Araştırma, *Yüksek lisans Tezi*, Düzce Üniversitesi, Düzce. (2010).

Eroğlu, H. O₂-NaOH Yöntemiyle Buğday (*Triticum aestivum* l.) Saplarından Kağıt Hamuru Elde Etme Olanaklarının Araştırılması, *Doktora Tezi*, K.T.Ü., Orman Fakültesi, Trabzon p.1-159. (1980).

Eroğlu, H. Soda-oksijen-antrakinon yöntemiyle buğday (*Triticum aestivum* L.) saplarından kağıt hamuru üretimi ve soda-oksijen yöntemiyle elde edilen kağıt hamurlarının oksijen alkali yöntemiyle ağartılması, *KTÜ Orman Fakültesi*, Trabzon. (1986).

Ebringerova, A. ve Kosikova, B., 1990. Properties and Distribution of Lignin and Polysaccharides in The Whole Tree Mass of Spruce (*Picea abies*), *Drevarsky Vyskum*, (1990), 126, 55-63.

Foelkel, C.E.B., Milanez, A.F. Use of Sodium Borohydride as an Additive in Kraft Pulping., *Journal Article*, Paperchem Number: AB5209895., (1980), Papel 41: 69-72.

Fleming, B.I., Bolker, H.I., Kubes, G.J. ve McLeod, J.M., *Tappi*, (1980), 63(11), 73-77.

Francis, R.C., Shin, S-J., Omori, S., Amidon, T.E., Blain, T.J., Soda Pulping of Hardwoods Catalyzed by Anthraquinone and Methyl Substituted Anthraquinones, *Journal of Wood Chemistry and Technology*, (2006), 26(2): 141 – 152.

Gallerstedt, G. ve Lindfors, E.L., 1984. Structure Changes in Lignin During Kraft Pulping, *Holzforschung*, (1984), 38, 151-158.

Gabir, S., Khristov, T. Kraft cooks of papyrus (*cyperus papyrus* l.) stalks in the presence of sodium borohydride. *Tseluloza Khartiya* 4, (1973), no. 6: 12-18pp.

Gierer, J., Chemical Aspects of Kraft Pulping, *Wood Science Technology*, (1980), 14, 241-266.

Griffin, C.W., Kumar, K.R., Gratzl, J., Jameel, H. Effects of adding anthraquinone and polysulfide to the modified continuous cooking (MCC) Process. (1995) Pulping Conference, 19–23.

Gullichsen, J. ve Fogelbolm, C.J., Chemical Pulping, Papermaking Science and Technology Series, Gummerus Printing, Jyvaskyla, Finland. (2000).

Gullichsen, J. Fiber Line Operations. In: Chemical Pulping, Book 6A, (Gullichsen, J. and Fogelholm, C-J. ends.) *Tappi Papermaking Science and Technology Series*, Gummerus Printing, Jyväskylä, Finland, (1999), p. A19–60.

Gücüş, O., Titrek Kavak (*Populus tremula* L.) Odunundan Soda Yöntemi ile Kağıt Hamuru Üretimine Sodyum Borhidrür ve Antrakinonun Etkisi, ZKU Fen Bilimleri Enstitüsü, *Yüksek Lisans Tezi*. (2007).

Gücüş, O., Melez Kavak (*Populus euroamericana* I214) Odunundan Modifiye Kraft Yöntemleri ile Kağıt Hamuru Üretimi, *Doktora Tezi*. (2013).

Gierer, J., Noren, I., On The Course of Delignification During Kraft Pulping, *Holzforschung*, 34, (1980) 197-200.

Hartler, N. ve Onisko, W., *Swensk Papperstid*, (1962), 65(22), 95-100.

Holton, H. H. Antraquinone addition to kraft pulping liquor, U. S. (1997), Patent No: 4, 012, 280.

Hafizoğlu, H. Orman Ürünleri Kimyası, KTÜ. Orman Fakültesi, KTÜ Basımevi, Fakülte Yayın No. 52, Trabzon, (1982), s.245

Ivanova, I. S. Dolinko, V. V. Aleksandrovich, A. N. Study of The Kraft and Polysulfide Pulping Processes, Sb. Tr. Vses. Nauch.-Issled. Inst. Tsellyul.-Bumazh. (1974), Prom. no. 64: 60–66.

İstek, A. Sivrikaya, H. Eroğlu, H. Gülsoy, S. K. Biodegradation of *Abies bornmülleriana* (Mattf.) and *Fagus orientalis* (L.) by The White Rot Fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, (Yayında), (2004).

Jameel, H., Gratzl, J., Prasad, D.Y., Chivukula, S. Extended delignification with AQ/polysulfide. *Tappi Journal*, (1995), 78(9):151-160.

Jeyasingam, J.T. Critical Analaysis of Straw Pulping Methods World Wide, Non Wood Plant Fiber Pulping Conference, Nov.;1987,Washington, TAPPI Press Progres **(1987)**, Report, No:18, pp.103-112.

Jiang, J.E. Extended delignification of southern pine with anthraquinone and polysulfide. Tappi Journal, **(1995)**, 78(2):126–132.

Kırcı, H. *Kâğıt Hamuru Endüstrisi Ders Notları*. K.T.Ü., Trabzon, **(2000)**, s.1–269.

Kocurek, M.A. 1989. Pulp and paper manufacture Alkaline Pulping. Vol.5, Third Edition, Tappi Press, Atlanta, USA, **(1989)**, 637 p.p.

Kleppe, P.J., Kraft Pulping, Tappi, 53(1), **(1970)**, 35-47.

Kocurek, M.A., Alkaline Pulping, Tappi, Atlanta, USA, **(1989)**.

Kubes, G., Fleming, B.I., MacLeod, J.M. ve Bolker, H.I., 1983. Viscosities of Unbleached Alkaline Pulps. II. The G-Factor, *Journal of Wood Chemistry and Techbology*, **(1983)**, 3(3), 313-333.

Lachenal,D. <http://cerig.efpg.inpg.fr/EFPG-days/2003/page38.htm>, (Erişim Tarihi: **15 Mayıs 2003**).

Ryhdolm, R.A., Pulping Processes, Interscience Publishers, London, UK. **(1665)**.

Smook, G.A., Handbook for Pulp and Paper Technologists, Angulus Wilde Publications, Vancouver, Bellingham, **(2000)**.

Sjöström, E., Wood Chemistry Fundamentals and Paper Technology, *Joint Textbook Committe of The Paper Industry*, Tappi and CPPA, **(1993)**, 69-75.

Usta, M., Sülfat Pişirmesinde Açığa Çıkan Toplam İndirgenmiş Kükürt (TRS) Bileşiklerinin Oksijenle Yükseltgenmesi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, *Doktora Tezi*, Trabzon. **(1989)**.

Fengel, D., Wegener, G., Wood, Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Walter de Gruyter, Berlin-New York. **(1989)**.

Mohiuddin, G. Rashid, M. Rahman, M. Hasib, S. A. Razzaque, A. 2005. Biopulping of Whole Jute Plant in Soda-Anthraquinone (AQ) and Kraft Processes, *Tappi Journal*, (2005), 4(3).

Venemark, E. Some Ideas on Polysulfide Pulping, *Svensk Papper Stidn.*, (1964), 67:157.

Sanyer, N. Laundire, J. E. Factors Affecting Yield Increase and Fiber Quality in Polysulfide Pulping of Loblolly Pine, Other Softwoods, and Red Oak, *Tappi Journal*, (1964), 47(1):640–652.

Surewicz, W., Wandelt, P., Comparison of Delignification Selectivity of Softwood in Different Pulping Processes, *Paper, World Res.* (1976), Devt. No: 57, 61, 68.

Tutuş, A., 2004. Hydrogen peroxide and sodium borohydrate bleaching of soda-oxygen-anthraquinone (SOAQ) wheat straw pulps. Second International Boron Symposium, (2004), pp.345-350.

Tutuş, A., Alma, M. H. Borlu Bileşiklerin Kağıt Hamuru Üretimi ve Ağartmada Kullanılması, *I. Ulusal Bor Çalıştayı Bildiriler Kitabı*, (2005), 399-404.

Tutuş, A. Buğday (*Triticum aestivum* L.) saplarından kağıt hamuru üretiminde kullanılan soda-oksijen, soda-antrakinon ve soda yöntemlerinin silis problemi ve diğer yönlerden karşılaştırılması, *Doktora Tezi*, ZKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Zonguldak. (2000), 80(7):189-196.

Türkoğlu, T. Kraft Hamurunun Soda-Oksijen-Borhidrür Yöntemi İle Delignifikasyonu, Yüksek Lisans Tezi, ZKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Zonguldak, (2004), 135s.

Pettersson, S. E. and Rydholm, S. A. Hemicelluloses and paper properties of birch pulps. Part 3. *Svensk Papperstiding*. (1961), 64(1):4-17.

Peydeh, A.L., Chemistry of Kraft Pulping of Compression Wood in Black Spruce, Master Thesis, Graduate Department of Forestry, University of Toronto, Canada, (1994).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : Hüseyin Serdar GÜVEN
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 4.5.1986
Telefon : 0554 681 25 26
Faks :
E-posta : serdar0405@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek Lisans	DÜZCE ÜNİVERSİTESİ	2014
Lisans	KAHRAMAN MARAŞ ÜNİVERSİTESİ	2009
Lise	SÜLEYMAN ÇELEBİ LİSESİ (YDA)	2003

İş Deneyimi

Hamzabeyli Kara Hudut Kapısı Müdürlüğü-Pasaport Büro Amirliği

Yabancı Dil

İngilizce (ÜDS/KPDS/TOEFL :)