

**KRAFT-NaBH₄ YÖNTEMİYLE ULUDAĞ GÖKNARI (*Abies Bornmuelleriana*
Mattf.) VE KIZIL ÇAM (*Pinus Brutia Ten.*) ODUNLARINDAN KAĞIT
HAMURU ÜRETİM KOŞULLARININ BELİRLENMESİ**

Seyfettin TEMİZ

Haziran 2006

**KRAFT-NaBH₄ YÖNTEMİYLE ULUDAĞ GÖKNARI (*Abies Bornmuelleriana*
Mattf.) VE KIZIL ÇAM (*Pinus Brutia Ten.*) ODUNLARINDAN KAĞIT
HAMURU ÜRETİM KOŞULLARININ BELİRLENMESİ**

Seyfettin TEMİZ

ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORMAN ENDÜSTRİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS DERECEŚİ İÇİN ONAYA SUNULMUŞ

TEZ

HAZİRAN 2006- DÜZCE

Fen Bilimleri Enstitüsü'nün Onayı

Prof. Dr. Davut KÖŞKER

Enstitü Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans derecesinde bir tez olarak gerekli çalışmaları yerine getirdiğini onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Cihat TAŞÇIOĞLU

Orman Endüstri Mühendisliği

Anabilim Dalı Başkanı

Okuduğumuz bu tezin Yüksek Lisans derecesinde bir tez olarak onaylanması düşüncemize göre amaç ve kalite olarak tamamen uygundur.

Yrd. Doç. Dr. Mehmet AKGÜL

Tez Danışmanı

Jüri Üyeleri

- | | |
|-------------------------------|-------|
| 1-Prof. Dr. Hüdaverdi EROĞLU | |
| 2- Yrd. Doç. Dr. Mehmet AKGÜL | |
| 3- Yrd. Doç. Dr. Yalçın ÇÖPÜR | |

ABSTRACT

Determination of Kraft-NaBH₄ Pulping Condition of Uludag Fir

(Abies bornmuelleriana Mattf.) and Brutia Pine (Pinus brutia Ten.)

Seyfettin TEMİZ

Master of Science Thesis: Department of Forest Industrial Engineering

Supervisor: Yar.Doc.Dr. Mehmet AKGÜL

June, 2006, 113p

The aim of this study is to evaluate the effects of NaBH₄ on pulp and paper properties on conventional kraft pulping. The chemical composition of the Butia pine and Uludag fir woods were determined and these wood species were utilized as raw materials in pulping experiments.

Two sets of pulping experiments were conducted in this study. In the first set, six conventional kraft cooks were made to determine the optimum conventional kraft cooking conditions by altering the cooking time and active alkali taking into account the kappa number and pulping yield. The obtained results indicated that the optimum kraft cooking condition was accomplished when kraft cook was made using 18% active alkali for a cooking period of 90min. at 170°C for both wood species. Cooking at that condition gave 46.3% and 47.1% screened yield, 28.5, and 27.4 kappa number, and 1102cm³/g and 1014cm³/g viscosity for brutia pine and Uludag fir respectively. A second set of cooks were made taking into account the

optimum kraft cooking condition, and 1, 2, and 3% NaBH₄ was added to the cooking digester based on oven dry wood.

The results showed a significant decrease in pulping rejects and increase in pulping yield when NaBH₄ was added to the cooking digester. This finding indicated higher pulping selectivity of NaBH₄ added kraft method. In addition, higher pulp viscosity and brightness was observed in NaBH₄ added kraft method. On the other hand, the strength properties obtained in Kraft-NaBH₄ were a little lower compared to the conventional kraft method.

Keywords: Alkaline pulping, delignification, kappa number, kraft pulping, mechanical properties, brutia pine, uludağ fire, sodium borohidrate, yield.

ÖZET

Kraft-NaBH₄ Yöntemiyle Uludağ Göknaı (*Abies Bornmuelleriana* Mattf.) ve Kızıl Çam (*Pinus Brutia* Ten.) Odunlarından Kağıt Hamuru Üretim Koşullarının Belirlenmesi

Seyfettin TEMİZ

Yüksek Lisans: Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Mehmet AKGÜL

Haziran, 2006, 113S

Bu çalışmanın amacı, ülkemiz için önemli hammadde potansiyeli olan, göknar ve kızıl çam odunundan kraft-NaBH₄ yöntemiyle kağıt hamuru üretim koşullarını araştırmaktır.

İlk olarak göknar ve kızıl çam odununun kimyasal analizleri yapılarak, odunların bileşimleri belirlenmiştir. Genel olarak bileşenleri % 67.19, % 70.18 holoselüloz, % 51.78, % 53.68 selüloz, % 43.66, % 41.96 alfa-selüloz, % 28.14, % 27.68 lignin, % 0.34, % 0.36 kül, % 1.60, % 4.86 alkol-benzen çözünürlüğü, % 11.43, % 9.94 % 1' lik NaOH çözünürlüğü, % 2.20, % 2.89 sıcak su ve % 1.24, % 1.37 soğuk su çözünürlükleri sırasıyla bulunmuştur.

Daha sonra, kraft pişirme metoduyla optimum pişirme koşullarını belirlemek amacıyla kızılçam ve göknar odunu için pişirme süresi ve aktif alkali oranları değiştirilerek altışar pişirme yapılmıştır. Kappa numarası ve verim dikkate alınarak

beşinci pişirmelerin optimum pişirme koşulları olduğu saptanmıştır. Bor bileşeninin etkisini araştırmak amacıyla pişirme çözeltisine %1, %2 ve %3 oranında sodyum bor hidrür ilave edilerek pişirme yapılmıştır.

Elde edilen bulgular değerlendirildiğinde en uygun pişirme koşulları her iki odun türü içinde; %18 aktif alkali, 90 dakika pişirme süresi, %25 sülfidite, 170°C pişirme sıcaklığında ve %2 sodyum borhidrür ilave edilerek elde edilmiştir. Bu koşullarda göknar ve kızılçam odunu kullanılarak elde edilen hamurların elek verimleri %46.32, % 47.14, kappa numaraları 28.5, 27.4, viskoziteleri 1102 cm³/g, 1014 cm³/g, kopma uzunlukları 5.76 km, 6,08km, patlama indisleri 3.94 kPa.m²/g, 3,65 kPa.m²/g, yırtılma indisleri 8.19 mN.m²/g, 7,64 mN.m²/g ve parlaklık değeri 22.36, 24,95 elerpho olarak sırasıyla belirlenmiştir.

Sonuç olarak sodyum bor hidrür ilaveli kraft pişirmelerinde hamur veriminin arttığı, delignifikasyonun hızlanmasıyla lignin miktarının azalması sonucu, elek artığında önemli miktarlarda azalma olduğu saptanmıştır. Kraft pişirme sonuçlarıyla karşılaştırıldığında kraft-sodyum borhidrür hamurlarının viskozitesinde ve parlaklık değerlerinde artış olduğu buna karşın direnç özelliklerinde çok az azalmalar görüldüğü belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Alkali hamurlar, delignifikasyon, kappa numarası, kraft pişirmesi, fiziksel özellikler, kızıl çam, Uludağ göknarı, sodyum borhidrür, verim

ÖNSÖZ

A.İ.B.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'ne yüksek lisans tezi olarak sunulan 'Uludağ Göknarı (*Abies bornmülleriana* Mattf) ve Kızıl Çam (*P. brutia* Ten.) odunlarından Sülfat- NaBH_4 yöntemiyle kağıt hamuru üretim koşullarının belirlenmesi' konulu bu çalışmada çevre dostu olan sodyum borhidrürün kağıt hamuru üretiminde kullanılabilme olanakları araştırılmıştır.

Tez danışmanlığımı üstlenerek araştırma konusu seçiminde ve çalışmalarım süresince her zaman yardımlarını ve desteğini gördüğüm değerli hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Mehmet AKGÜL'e teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca, juri üyeliğimi üstlenen sayın hocam Prof. Dr. Hüdaverdi EROĞLU'na teşekkürlerimi sunarım

Çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen ve tavsiyelerinden yararlandığım saygıdeğer hocalarım sayın Prof. Dr. Hüseyin KIRCI'ya, Doç. Dr. İlhan DENİZ'e, Yar. Doç. Dr. Yalçın ÇÖPÜR'e, Doç. Dr. Ahmet TUTUŞ'a , Yar. Doç. Dr. Esat GÜMÜŞKAYA'ya teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca istatistiki değerlendirmelerde yardımcı olan Yar. Doç. Dr. Süleyman KORKUT'a da teşekkür ederim.

Bunun yanında laboratuvar çalışmalarında yardımlarını gördüğüm Arş. Gör. İbrahim Şahin'e, Arş.Gör. Halil İbrahim Yıldırım'a ve çalışmalarımda emeği geçen tüm arkadaşlarıma da teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında bana destek olan ve yardımlarını esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

Seyfettin TEMİZ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ABSTRACT.....	IV
ÖZET.....	VI
ÖN SÖZ.....	VIII
İÇİNDEKİLER.....	IX
TABLO LİSTESİ.....	XV
ŞEKİL LİSTESİ.....	XIX
BÖLÜM	
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Sülfat yöntemi.....	3
1.2.1. Sülfat Pişirme Kimyası.....	4
1.2.1.1. Kimyasallar.....	4
1.2.1.2. Lignin Reaksiyonları.....	5
1.2.1.3. Karbonhidrat Reaksiyonları.....	8
1.2.1.4. Soyulma Reaksiyonu.....	9
1.2.1.5. Alkalen Hidroliz.....	11
1.2.2. Alkali Yöntemlerle Kağıt Hamuru Üretiminde Kullanılan Terimler.....	12

1.2.3. Sülfat Yönteminde Değişkenlerin Pişirme Üzerine Etkisi.....	14
1.2.3.1.Kullanılan Odun Türü.....	14
1.2.3.2.Odunun Durumu.....	14
1.2.3.3.Pişirme Çözeltisi.....	15
1.2.3.4.Pişirme Süresi ve Sıcaklığı.....	16
1.2.4. Sülfat Kağıt Hamurlarının Özellikleri.....	18
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	20
2.1. Materyal.....	20
2.1.1. Uludağ Göknarı'nın Botanik, Anatomik ve Teknolojik Özellikleri.....	20
2.1.2. Kızıl Çam'ın Botanik, Anatomik ve Teknolojik Özellikleri.....	21
2.1.3. Bor Elementi.....	23
2.1.3.1.Borlu Bileşiklerin Kağıt Hamuru Pişirmede Kullanılması.....	27
2.1.4. Araştırma Örneklerinin Temini	29
2.2. Yöntem	30
2.2.1. Kimyasal Analizlere Ait Yöntemler.....	30
2.2.1.1.Holoselüloz Oranı	30
2.2.1.2.Selüloz Oranı.....	31
2.2.1.3.Alfa Selüloz Oranı.....	32
2.2.1.4.Lignin Oranı.....	33
2.2.1.5.Kül Oranı	33

2.2.1.6. Alkol- Benzende Çözünürlük.....	34
2.2.1.7. %1'lik NaOH 'ta Çözünürlük.....	34
2.2.1.8. Soğuk Suda Çözünürlük.....	35
2.2.1.9. Sıcak Suda Çözünürlük.....	35
2.2.2. Sülfat-NaBH ₄ Yöntemi ile Kağıt Hamuru Elde Edilmesinde Uygulanan Deney Planı	35
2.2.3. Kağıt Hamuru ve Deneme Kağıtlarının Elde Edilmesinde Uygulanan Yöntemler.....	37
2.2.3.1. Kağıt Hamuru Elde Edilmesinde Uygulanan Yöntemler.....	37
2.2.3.1.1. Kappa Numarası Tayini.....	37
2.2.3.1.2. Hamur Viskozitesinin Belirlenmesi.....	38
2.2.3.2. Elde Edilen Kağıt Hamurlarından Deneme Kağıdı Yapımında Uygulanan Yöntemler.....	39
2.2.3.3. Deneme Kağıtlarına Uygulanan Fiziksel ve Optik Testler.....	39
2.2.4. İstatistiksel Değerlendirmelerde Kullanılan Yöntemler.....	40
3. BULGULAR.....	41
3.1. Kimyasal Analizlere Ait Bulgular.....	41
3.2. Sülfat-NaBH ₄ yöntemiyle Göknaar ve Kızıl Çam Odunlarından Elde Edilen Kağıt Hamurlarına Ait Bulgular.....	42
3.2.1. Yapılan Denemeler Sonucu Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Verim ve Kimyasal Özelliklerine Ait Bulgular	42

3.2.2. Sülfat-NaBH ₄ Yöntemiyle Göknar ve Kızıl Çam Odunlarından Elde Edilen Kağıt Hamurlarından Yapılan Test Kağıtlarının Fiziksel ve Optik Özellikleri.....	45
4. İRDELEME ve DEĞERLENDİRME.....	46
4.1. Kimyasal Analizlere Ait Bulguların İrdelenmesi	46
4.2. Sülfat- NaBH ₄ Yöntemi İle Göknar ve Kızıl Çam Odunlarından Elde Edilen Kağıt Hamurlarına Ait Değerlendirmeler.....	48
4.2.1. Göknar ve Kızıl Çam Odunlarından Sülfat–NaBH ₄ Yöntemi İle Kağıt Hamuru Üretiminde Pişirme Koşullarının Kağıt Hamurlarının Verim ve Kimyasal Özelliklerine Etkisi.....	48
4.2.1.1.Pişirme koşullarının verim üzerine etkisi.....	48
4.2.1.1.1. Pişirme Süresinin Verim Üzerine Etkisi.....	49
4.2.1.1.2. Aktif Alkalinin Verim Üzerine Etkisi.....	51
4.2.1.2.Pişirme Koşullarının Kappa Numarası Üzerine Etkisi	53
4.2.1.2.1. Pişirme Süresinin Kappa Numarası Üzerine Etkisi.....	53
4.2.1.2.2. Aktif Alkalinin Kappa Numarası Üzerine Etkisi.....	54
4.2.1.3.Pişirme Koşullarının Viskozite Üzerine Etkisi.....	55
4.2.1.3.1. Pişirme Süresinin Viskozite Üzerine Etkisi.....	55
4.2.1.3.2. Aktif Alkalinin Viskozite Üzerine Etkisi.....	56
4.2.1.4.Sodyum Borhidrürün Verim ve Kimyasal Özelliklere Etkisi.....	57

4.2.1.4.1. Sodyum Borhidrürün Verim Üzerine Etkisi.....	57
4.2.1.4.2. Sodyum Borhidrürün Kappa Numarası Üzerine Etkisi	59
4.2.1.4.3. Sodyum Borhidrürün Viskozite Üzerine Etkisi.....	61
4.2.2. Sülfat-NaBH ₄ Pişirmelerinden Elde Edilen Test Kağıtlarının Fiziksel Ve Optik Özellikleri Üzerine Pişirme Koşullarının Etkisinin İrdelenmesi	62
4.2.2.1. Pişirme Koşullarının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi.....	62
4.2.2.1.1. Pişirme Süresinin Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi.....	63
4.2.2.1.2. Aktif Alkali Oranının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi.....	64
4.2.2.1.3. Sodyum Borhidrür Oranının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi.....	65
4.2.2.2. Pişirme Koşullarının Patlama İndisi Üzerine Etkisi.....	69
4.2.2.2.1. Pişirme Süresinin Patlama İndisi Üzerine Etkisi.....	70
4.2.2.2.2. Aktif Alkali Oranının Patlama İndisi Üzerine Etkisi.....	71
4.2.2.2.3. Sodyum Borhidrür Oranının Patlama İndisi Üzerine Etkisi.....	72

4.2.2.3. Pişirme Koşullarının Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi.....	76
4.2.2.3.1. Pişirme Süresinin Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi.....	77
4.2.2.3.2. Aktif Alkali Oranının Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi.....	78
4.2.2.3.3. Sodyum Borhidrür Oranının Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi.....	79
4.2.2.4. Pişirme Koşullarının Parlaklık Üzerine Etkisi.....	83
4.2.2.4.1. Pişirme Süresinin Parlaklık Üzerine Etkisi.....	83
4.2.2.4.2. Aktif Alkali Oranının Parlaklık Üzerine Etkisi..	85
4.2.2.4.3. Sodyum Borhidrür Oranının Parlaklık Üzerine Etkisi.....	86
5. SONUÇLAR.....	91
6. ÖNERİLER.....	95
7. KAYNAKLAR.....	96
8. EKLER.....	104
9. ÖZ GEÇMİŞ.....	113

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 1: Sülfat-NaBH ₄ yöntemi ile Gökmar ve Kızıl Çam yongalarından Kağıt Hamuru Elde Edilmesinde Uygulanan pişirme Koşulları.....	36
Tablo 2: Gökmar odununun Kimyasal Analizlerine ve Çözünürlüklerine Ait Bulgular.....	41
Tablo 3: Kızıl Çam odununun Kimyasal Analizlerine ve Çözünürlüklerine Ait Bulgular.....	42
Tablo 4: Gökmar Yongalarının Sülfat- NaBH ₄ Yöntemi İle Elde Edilen Hamurların Verim ve Bazı Kimyasal Özellikleri.....	43
Tablo 5: Kızıl Çam Yongalarının Sülfat- NaBH ₄ Yöntemi İle Elde Edilen Hamurların Verim ve Bazı Kimyasal Özellikleri.....	44
Tablo 6: Gökmar ve Kızıl Çam Örneklerinden Değişik Pişirme Koşullarında Elde Edilen Sülfat – NaBH ₄ Hamurlarından Yapılan Test Kağıtlarının 50 SR ⁰ sindeki Bazı Fiziksel ve Optik Özellikleri.....	45
Tablo 7: Bazı İğne Yapraklı ve Yapraklı Türlerine Ait Odunlarının Kimyasal Bileşimleri ve Çözünürlük Değerleri.....	47
Tablo 8: Gökmar Odunu Pişirmelerinden Elde Edilen Kağıtların 50 SR ⁰ 'deki Kopma Uzunluğuna Ait İstatistiki Veriler ve Kopma Uzunluğu Üzerine Sodyum Borhidrür Oranının Etkisini Gösteren Varyans Analizi ve Duncan Testi.....	66

Tablo 9:	Kızıl Çam Odunu Pişirmelerinden Elde Edilen Kağıtların 50 SR ⁰ 'deki Kopma Uzunluğuna Ait İstatistiki Veriler ve Kopma Uzunluğu Üzerine Sodyum Borhidrür Oranının Etkisini Gösteren Varyans Analizi ve Duncan Testi.....	68
Tablo 10:	Gökmar Odunu Pişirmelerinden Elde Edilen Kağıtların 50 SR ⁰ 'deki Patlama İndisine Ait İstatistiki Veriler ve Patlama İndisi Üzerine Sodyum Borhidrür Oranının Etkisini Gösteren Varyans Analizi ve Duncan Testi.....	73
Tablo 11:	Kızıl Çam Odunu Pişirmelerinden Elde Edilen Kağıtların 50 SR ⁰ 'deki Patlama İndisine Ait İstatistiki Veriler ve Patlama İndisi Üzerine Sodyum Borhidrür Oranının Etkisini Gösteren Varyans Analizi ve Duncan Testi.....	75
Tablo 12:	Gökmar Odunu Pişirmelerinden Elde Edilen Kağıtların 50 SR ⁰ 'deki Yırtılma İndisine Ait İstatistiki Veriler ve Yırtılma İndisi Üzerine Sodyum Borhidrür Oranının Etkisini Gösteren Varyans Analizi ve Duncan Testi.....	80
Tablo 13:	Kızıl Çam Odunu Pişirmelerinden Elde Edilen Kağıtların 50 SR ⁰ 'deki Yırtılma İndisine Ait İstatistiki Veriler ve Yırtılma İndisi Üzerine Sodyum Borhidrür Oranının Etkisini Gösteren Varyans Analizi ve Duncan Testi	82
Tablo14:	Gökmar Odunu Pişirmelerinden Elde Edilen Kağıtların 50 SR ⁰ 'deki Parlaklığa Ait İstatistiki Veriler ve Parlaklık Üzerine Sodyum Borhidrür Oranının Etkisini Gösteren Varyans Analizi ve Duncan Testi.....	87

Tablo 15:	Kızıl Çam Odunu Pişirmelerinden Elde Edilen Kağıtların 50 SR ⁰ 'deki Parlaklığına Ait İstatistiki Veriler ve Parlaklık Üzerine Sodyum Borhidrür Oranının Etkisini Gösteren Varyans Analizi ve Duncan Testi.....	89
Tablo 16:	Gök nar ve Kızıl Çam Odunlarından Sülfat-NaBH ₄ Yöntemiyle Pişirilmesinde En Uygun Koşullar.....	91
Ek Tablo1:	Değişik Pişirme Koşullarında Elde Edilen Sülfat-NaBH ₄ Hamurlarından Yapılan Deneme Kağıtlarının Çeşitli Dövme Kademelerine Göre Gramajları.....	104
Ek Tablo2:	Değişik Pişirme Koşullarında Elde Edilen Sülfat - NaBH ₄ Hamurlarından Yapılan Deneme Kağıtlarının Çeşitli Dövme Kademelerindeki Kalınlıkları.....	105
Ek Tablo3:	Değişik Pişirme Koşullarında Elde Edilen Sülfat-NaBH ₄ Hamurlarından Yapılan Deneme Kağıtlarının Çeşitli Dövme Kademelerindeki Rutubetleri.....	106
Ek Tablo4:	Değişik Pişirme Koşullarında Elde Edilen Sülfat-NaBH ₄ Hamurlarından Yapılan Deneme Kağıtlarının Çeşitli Dövme Kademelerindeki Parlaklıkları.....	107
Ek Tablo5:	Değişik Pişirme Koşullarında Elde Edilen Sülfat-NaBH ₄ Hamurlarından Yapılan Deneme Kağıtlarının Çeşitli Dövme Kademelerindeki Baskı Opaklığı.....	108
Ek Tablo6:	Değişik Pişirme Koşullarında Elde Edilen Sülfat-NaBH ₄ Hamurlarından Yapılan Deneme Kağıtlarının Çeşitli Dövme Kademelerindeki Kopma Uzunlukları.....	109

Ek Tablo7:	Değişik Pişirme Koşullarında Elde Edilen Sülfat- NaBH_4 Hamurlarından Yapılan Deneme Kağıtlarının Çeşitli Dövme Kademelerindeki Patlama İndisi.....	110
Ek Tablo8:	Değişik Pişirme Koşullarında Elde Edilen Sülfat- NaBH_4 Hamurlarından Yapılan Deneme Kağıtlarının Çeşitli Dövme Kademelerindeki Yırtılma İndisi.....	111
Ek Tablo9:	Değişik Pişirme Koşullarında Elde Edilen Sülfat- NaBH_4 Hamurlarından Yapılan Deneme Kağıtlarının Çeşitli Dövme Kademelerindeki % Uzaması.....	112

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1:	NaBH ₄ 'ün Aldehit Keton Guruplarını Hidroksil Gurubuna İndirgeme Reaksiyonu.....	28
Şekil 2:	Gök nar Türünde Pişirme Süresinin Verim Üzerin Etkisi (Sülfidite %25, Pişirme sıcaklığı 170 ⁰ C de sabit tutulmuştur).....	49
Şekil 3:	K.Çam Türünde Pişirme Süresinin Verim Üzerin Etkisi (Sülfidite %25, Pişirme sıcaklığı 170 ⁰ C de sabit tutulmuştur).....	50
Şekil 4:	Gök nar Türünde Aktif Alkalinin Verim Üzerin Etkisi (Sülfidite %25, Pişirme sıcaklığı 170 ⁰ C de sabit tutulmuştur).....	51
Şekil 5:	K.Çam Türünde Aktif Alkalinin Verim Üzerin Etkisi (Sülfidite %25, Pişirme sıcaklığı 170 ⁰ C de sabit tutulmuştur).....	52
Şekil 6:	Pişirme Süresinin Kappa Numarası Üzerine Etkisi (Sülfidite %25, Pişirme sıcaklığı 170 ⁰ C de sabit tutulmuştur).....	53
Şekil 7:	Aktif Alkali Oranının Kappa Numarasının Üzerine Etkisi (Sülfidite %25, Pişirme sıcaklığı 170 ⁰ C de sabit tutulmuştur).....	54
Şekil 8:	Pişirme Süresinin Viskozite Üzerine Etkisi (Sülfidite %25, Sıcaklık 170 ⁰ C'de sabit tutulmuştur).....	56
Şekil 9:	Aktif Alkali Oranının Viskozite Üzerine Etkisi (Sülfidite %25, Pişirme sıcaklığı 170 ⁰ C de sabit tutulmuştur).....	57
Sekil 10:	Gök nar Türünde Sodyum Borhidrür Oranının Verim Üzerine Etkisi(Sülfidite %25, Pişirme sıcaklığı 170 ⁰ C de sabit tutulmuştur)..	58

Şekil 11:	K.Çam Türünde Sodyum Borhidrür Oranının Verim Üzerine Etkisi (Sülfidite %25, Pişirme sıcaklığı 170 ⁰ C de sabit tutulmuştur).....	59
Şekil 12:	Sodyum Borhidrür Oranının Kappa Numarası Üzerine Etkisi (Sülfidite %25, Pişirme süresi 90dk, Aktif Alkali %18, Pişirme sıcaklığı 170 ⁰ C de sabit tutulmuştur)	60
Şekil 13:	Sodyum Borhidrür Oranının Viskozite Üzerine Etkisi (Sülfidite %25, Pişirme süresi 90dk, Aktif Alkali %18, Pişirme sıcaklığı 170 ⁰ C de sabit tutulmuştur).....	62
Şekil14:	Pişirme süresinin Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi (Sülfidite%25, Pişirme Sıcaklığı 170 ⁰ C’de sabit tutulmuştur).....	63
Şekil 15:	Aktif Alkali Oranının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi (Sülfidite %25, Pişirme sıcaklığı 170 ⁰ C’de sabit tutulmuştur).....	64
Şekil 16:	Sodyum Borhidrür Oranının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi (Aktif Alkali %18, Sülfidite %25, Pişirme sıcaklığı 170 ⁰ C, Pişirme süresi 90dk sabit tutulmuştur)	67
Şekil 17:	Pişirme Süresinin Patlama İndisi Üzerine Etkisi (Sülfidite %25, Pişirme Sıcaklığı 170 ⁰ C’de sabit tutulmuştur).....	70
Şekil 18:	Aktif Alkali Oranının Patlama İndisi Üzerine Etkisi (Sülfidite %25, Pişirme sıcaklığı 170 ⁰ C’de sabit tutulmuştur).....	71
Şekil 19:	Sodyum Borhidrür Oranının Patlama İndisi Üzerine Etkisi (Aktif Alkali %18, Sülfidite %25, Pişirme sıcaklığı 170 ⁰ C, Pişirme süresi 90dk sabit tutulmuştur)	74
Şekil 20:	Pişirme Süresinin Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi (Sülfidite %25, Pişirme Sıcaklığı 170 ⁰ C’de sabit tutulmuştur).....	77

Şekil 21:	Aktif Alkali Oranının Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi (Sülfidite %25, Pişirme sıcaklığı 170 °C’de sabit tutulmuştur).....	78
Şekil 22:	Sodyum Borhidrür Oranının Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi (Aktif Alkali %18, Sülfidite %25, Pişirme sıcaklığı 170°C, Pişirme süresi 90dk sabit tutulmuştur).....	81
Şekil 23:	Pişirme Süresinin Parlaklık Üzerine Etkisi (Sülfidite %25, Pişirme Sıcaklığı 170°C’de sabit tutulmuştur).....	84
Şekil 24:	Aktif Alkali Oranının Parlaklık Üzerine Etkisi (Sülfidite %25, Pişirme sıcaklığı 170 °C’de sabit tutulmuştur).....	85
Şekil 25:	Sodyum Borhidrür Oranının Parlaklık Üzerine Etkisi (Aktif Alkali %18, Sülfidite %25, Pişirme sıcaklığı 170°C, Pişirme süresi 90dk sabit tutulmuştur).....	88

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Bir çok endüstri kolunda olduğu gibi selüloz ve kağıt endüstrisi de hammadde darlığı, yüksek enerji maliyeti ve kirlenme ile karşı karşıyadır. Bunların en önemli olanları ise hammadde eksikliği ve düşük hamur verimidir. Bu sebeplerden dolayı son çalışmaların ilgi odağı hamur veriminin yükseltilmesi üzerine olmuştur. Geçen yüzyılın sonunda bu endüstri kolu gerekli üretim faktörlerini bol ve ucuz olarak sağlayabilmiştir. Şimdilerde darlıkla mücadele için kaynakların rasyonel olarak kullanılması gerekmektedir (1). Hızlı nüfus artışı ile birlikte odun hammaddesine olan talebin çok hızlı arttığı ülkemiz gibi gelişmekte olan ülkeler için kağıtlık odun ihtiyacı gelecekte çok önemli bir sorun haline gelecektir (2). Bundan dolayı var olan orman kaynaklarımızın sürdürülebilir bir şekilde ve çok verimli bir tarzda değerlendirilmesi gerekmektedir.

Dünya orman servetinin % 31'i iğne yapraklı % 69'u yapraklı ağaç ormanlarıdır. Dolayısıyla, yapraklı ağaç ormanları iğne yapraklı ormanlardan iki kat daha fazladır (3). 1999 yılı sonu itibarıyla ülkemizin toplam orman alanı 20,763,247 hektardır. Bu miktar toplam ülke yüzölçümünün %26.6'sını teşkil etmektedir. Orman alanları içinde normal koru ve normal baltalık ormanlar toplam orman alanının %48,3'ünü, çok bozuk koru ve çok bozuk baltalık ormanlar

ise toplam alanın %51.7'sini oluşturmaktadır. Yine 1999 yılı tespitlerine göre tüm ormanlık alanda ibreli saha oranı %53.9, yapraklı saha oranı ise %46.1'dir .

Pinaceae familyasından olan Pinus cinsi ülkemiz ormanlarında yedi tür ile temsil edilmektedir. Pinus'lar, toplam orman alanının %41.78'ini kaplamaktadır. Türkiye'de çam türleri arasında %28.99 payı ile kızıl çam en geniş doğal yayılış alanına sahip çam türüdür.

Pinaceae familyasından olan Abies cinsi ülkemiz ormanlarında iki'si endemik olmak üzere dört tür ile temsil edilmektedir. Normal koru orman alanı içinde göknarlar %6'lık bir kısmı oluştururken, toplam orman alanımız içinde %3'lük bir paya sahiptir. (4)

Yıllık bitkilerin büyük çoğunluğu ile geniş yapraklı orman ağaçlarının lifleri kısa, iğne yapraklı ağaç odunları ise genellikle uzun liflere sahiptir. Kağıt ve karton sanayi açısından iğne yapraklı orman ağaçlarının ayrı bir önemi vardır (5).

Şu anda dünyada üretilen kimyasal kağıt hamurunun çoğu kraft yöntemiyle gerçekleştirilmekte olup, 1950'li yıllara kadar en fazla kullanılan yöntem olan sülfite yöntemi hala dünya kağıt hamuru üretiminin %10'unu, kraft yöntemi ise %80'ini karşılamaktadır (6).

Bu çalışmada, yukarıda belirtilen hususlar göz önünde bulundurularak, Türkiye'de doğal olarak yayılış gösteren kızıl çam ve göknar türlerinin hamur verimi ve kalitesi sülfat-bor yöntemi uygulanarak incelenmiştir.

1.2. Sülfat yöntemi

Sülfat yöntemi 1879 yılında Dahl adında bir Alman kimyager tarafından geliştirilmiştir. Dahl, soda yöntemi alkali tüketiminde sodyum karbonatın sodyum sülfat ile yer değiştirebildiğini ve alkali tüketimi sırasında sülfatın sülfüre indirgendiğini keşfetmiştir. 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 (7,8,9,10)

Kraft yönteminde kullanılan kimyasal maddeler NaOH ve Na₂S olup kimyasal madde oranı yarı kimyasal kağıt hamuru elde edildiğinde %6-10 ve kimyasal hamur elde etmek için de %10-15 arasında alınmaktadır. Maksimum sıcaklık 165-170 °C ve bu sıcaklıkta pişirme süresi 2 saattir. Endüstriyel uygulamalarda çözelti/sap oranı 3/1 ile 3.5/1 dolaylarındadır. (11, 12 ,13).

Sülfat pişirmesinde iğne yapraklı ağaç yongaları kullanıldığında verim, soda pişirmesinden daha yüksek olmaktadır (14). Dünya kağıt üretiminin %80'ini sülfat yöntemi karşılamaktadır (12).

Bu yöntemin avantajları şunlardır: (14,15)

1. Her cins oduna kolaylıkla uygulanabilmektedir
2. Pişirme süresi kısadır.
3. Üretilen hamurlar yüksek parlaklık derecelerine kadar ağartılabilmektedir.
4. Reçinelerden ileri gelen problemler yoktur.
5. Kullanılan çözeltinin geri kazanılması kolaydır.

6. Sülfat yönteminde kimyasal maddelerin geri kazanılması ve yakılan organik maddelerden enerji elde edilmesi etkili bir şekilde yapılabilmektedir. Böylece su kirlenmesi sorunu minimum düzeyde kalmaktadır (15)

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 (16, 17, 18).

1.2.1. Sülfat Pişirme Kimyası

1.2.1.1. Kimyasallar

NaOH ve Na₂S içeren sulu çözeltiler için aşağıdaki eşitlik geçerlidir (19);



İki pişirme kimyasalı olarak HS⁻ ve HO⁻, lignin fenolik bağlarının ön hidrolizi ve lignin ve karbonhidratların alkaleen degradasyonu ile oluşan asitlerin nötralizasyonunda bağımsız birer fonksiyon olarak kabul edilirler. Bu kimyasalların ligninle olan bu ana reaksiyonlarından başka delignifikasyonu da hızlandırdıkları bilinmektedir (12). Fleming ve arkadaşlarına göre (20) bu hızlandırma etkisi ligninin indirgenmesi (birincil lignin bağlarını yükseltgemesinden dolayı) ve lignin fragmentleri veya serbest radikaller arasındaki çapraz bağların sonucunda meydana gelmektedir. Sülfür veya hidrosülfür iyonlarının kraft pişirmesi sırasında önemli birer fonksiyon olduğunu gösterir bir çok delil vardır. Bunlardan en önemlisi de

benzil alkoller içerisindeki hidroksil grupları gibi reaktif grupları bloke ederek lignin fragmentlerinin kondenzasyonunu azaltmalarıdır (19,21). Pişirme işlemi boyunca azalan pişirme reaktifleri önemli miktarda ligninin uzaklaştırmasına ve hamur özelliklerinin iyileştirilmesine imkan sağlar .

Kocurek ve arkadaşları (22) 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 Na_2S 'in hidrolizi sonucu açığa çıkan HS^- iyonları ligninin metoksil gruplarını etkileyerek metil merkaptanı oluşturabilir. Daha sonra merkaptid (CH_3S^-) dimetil sülfür oluşturmak için ligninin ikinci bir metoksil grubuyla reaksiyon verebilir. Adı geçen her iki reaksiyon da nükleofilik süstitüsyon reaksiyonudur. Sonuçta metilmerkaptan (dimetil sülfür ve dimetil disülfüre dönüşebilen ve kraft pişirmelerinde kötü koku sorunu oluşturan) ve az miktarda da metanol oluşur (23, 24).

1.2.1.2. Lignin Reaksiyonları

Ortalama molekül ağırlığı yaklaşık 20 000 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 (25). Sjöstrom (19)'e göre doğal ladin odunu ligninlerinde en çok görülen

bağ tipleri β -0-4 (%50), C_5 - C_5 (%10-11), β -5 (%9-12), β -1 (%7), α -0-4 (%2-8), 4-0-5 (%4) ve β - β (%2)'dir. 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 (26).

Gallerstedt ve Lindfors (27) 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 delignifikasyon reaksiyonu 2- Ligninin molekül yapısının büyüdüğü ve sonuçta da lifler üzerine çökelediği kondenzasyon reaksiyonudur (28). Bu değişimler başlangıç-yoğun ve yoğun-kalıntı delignifikasyon geçiş safhalarına tekabül etmektedir (24).

Alkalen pişirme sırasında meydana gelen lignin reaksiyonları nükleofilik reaksiyonlardır (9). 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 olur (27). 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 çözünabilir bir yapıya kavuşur (19).

Başlangıç delignifikasyonu fazındaki hızlı delignifikasyon oranının mekanizması, temel olarak aril-eter bağlarının (α -0-4 ve β -0-4) serbest OH⁻ grupları içeren komşu fenolik arilpropan üniteleri ile arasındaki degradasyon reaksiyonuna atfedilir (28). Pişirme başladığında fenolik guyasil uç gruplarının sayısında hızlı bir düşüş olur. Buna rağmen bifenil ve bifenileter yapıları artar (27). 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 (28). Bunun sebebi de pişirme başlangıcındaki bifenil ve bifenil eter yapılarının sayısındaki artıştır (27).

Yoğun delignifikasyon aşaması, pişirme işleminde 150 ile 170 °C arasındaki ısıtma periyodu ve 170 °C'deki pişirme periyodunu içine alır. Sonuçta traheitler içerisindeki ligninin önemli bir kısmı (%60) degrade olur (28). Yoğun delignifikasyon safhasında fenolik olmayan aril-propan üniteleri içerisindeki β - aril eter bağlarının reaksiyonlarının, delignifikasyonda belirleyici karakteristik bir etki yaptığı kabul edilir (28,29). 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 (27).

Pişirmenin son aşamasında guyasil grupları tekrar artış gösterir (27). 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 (24).

Başlangıç delignifikasyon fazından yoğun delignifikasyon fazına geçiş çeşitli kriterler dikkate alınarak gözlemlenebilir. Lignin verimi ile H-faktörü, alkali tüketimi ile lignin verimi veya karbonhidrat verimi ile lignin verimi arasındaki ilişkileri gösteren grafiklerin seyrinden bu geçiş noktası belirlenebilir. Bu üç grafik de aynı sonucu verir (22).

1.2.1.3. Karbonhidrat Reaksiyonları

Odunda karbonhidratlarla birlikte, mekanik bir kuvvetle veya kimyasal bir bağlanma ile bir arada duran bir miktar lignin'de bulunmaktadır. Lignin ile karbonhidratlar arasındaki bu bağ tipleri oldukça karmaşıktır. En çok görülen şekli lignin ile hemiselülozlar arasındaki glikozidik bağlardır (22).

Buna göre kraft pişirmesi sırasında, delignifikasyon aşamasında ligninle birlikte hemiselüloz ve selülozlar gibi karbonhidratlar da degrade olmaktadır. Pişirme sırasında daha çok hemiselülozlar kayba uğrar. Bu kayıp iki şekilde olmaktadır (22);

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

Karbonhidratların alkali içerisinde uğradığı en önemli reaksiyonlar (9, 10,12,22);

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 alkalen hidrolizi. Örneğin iğne yapraklı ağaçlardaki galaktoglukomannanların ve yapraklı ağaçlardaki 4-O metilglukoronoksilanın sabunlaşması gibi,

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

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

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

1.2.1.4. Soyulma Reaksiyonu

(1-4) bağlı selüloz ve çoğu hemiselülozları içeren polisakkaritler bir uç reaksiyon mekanizması sonucu degrade olur. Bu olay “birincil soyulma” olarak bilinir. Alkalen soyulma reaksiyonu alkalen delignifikasyondan daha düşük sıcaklık dereceleri gerektirdiği için karbonhidrat veriminde ve zincir yapılarındaki fiziksel ve kimyasal değişimler kaçınılmaz olacaktır (12). Sjöstrom (19)'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 (12).

Serbest karbonil uç gruplara sahip olan karbonhidratlar alkali içerisinde stabil değildirler. Mannoza içeren polisakkaritler çok çabuk degrade olurlar. Bununla birlikte yapraklı ağaç odunlarında bol miktarda bulunan ksilanlar nisbeten alkalide stabildirler ve bunların yaklaşık %25-30'luk bir kısmı kraft pişirmesi sırasında odundan uzaklaştırılabilirler. Eğer PH 12'nin altında olursa çözünen ksilanın bir kısmı lifler tarafından yeniden absorplanır (21).

Kuvvetli alkali, polisakkaritlerin uç gruplarında olduğu gibi monosakkaritleri çeşitli karboksilik, sakkarinik ve diğer hidroksi asitlere dönüştürür. Buna ilaveten formikasit ve asetik asit ve az miktarda da dikarboksilik asit meydana gelir. Bu asidik gruplar pişirme çözeltisi içerisindeki etkili alkali konsantrasyonunu düşürürler (19).

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 (19). Durdurma reaksiyonu farklı tip karbonhidratlarda farklı oranlarda etki yapar. Büyük ölçüde ksilan, glukan 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 (22).

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

Polisakkaritlerin reaktifliği onların yapılarına ve reaksiyon verme özelliklerine bağlı olarak değişir. Hammaddede var olan miktara oranla selüloz miktarının %10 ve hemiselülozların da % 40-60'lık bir kısmı kayba uğrar. Kalan hemiselülozlar ise alkalinin heterojen reaksiyonları ile yapısını değiştirmesi sonucunda ister istemez orijinal formdaki hemiselülozlardan yapısal olarak farklılık gösterir (22).

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 (24);

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

1.2.2. Alkali Yöntemlerle Kağıt Hamuru Üretiminde Kullanılan Terimler

Kullanılan ifadelerde genellikle sodyum tuzları (Na_2O) sodyum oksit cinsinden ifade edilmekte ve hesaplamalarda özel çevirme tabloları kullanılmaktadır.

1- Toplam Kimyasal Madde : Tüm sodyum tuzlarının Na_2O cinsinden ifadesidir. Kuru odun maddesinin yüzde veya g/lt olarak ifade edilir.

2- Toplam Alkali : Sülfat yönteminde $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 'ın Na_2O cinsinden ifadesidir.

3- Aktif Alkali : Sülfat yönteminde $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$ maddelerini kapsar Na_2O cinsinden hesaplara sokulur.

4- Toplam Titre Edilebilir Alkali : Soda yönteminde $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ 'dır. Sülfat yönteminde ise $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{S}$ 'dir. Na_2O cinsinden ifade edilir.

5- Efektif Alkali : Na_2S 'nin hidrolizi nedeniyle aktif alkaliden farklı olarak efektif alkali terimi ortaya çıkmakta ve bütün alkali bileşikleri Na_2O cinsinden ifade edilmektedir.

Efektif alkali : $\text{NaOH} + 1/2 \text{Na}_2\text{S}$ 'dir.

6- Aktivite : Aktif alkalinin toplam alkaliye oranının % ifadesidir.

$$\text{Aktivite (\%)} = \frac{\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}}{\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4} * 100$$

7- Alkali yüzdesi : Çözelti hazırlanmasında kullanılan NaOH'ın toplam titre edilebilir alkaliye bölünmesi ile bulunan değerlerin % ifadesidir.

$$\text{Alkalilik (\%)} = \frac{\text{NaOH}}{\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3} * 100$$

8- Sülfidite Yüzdesi : Sülfat çözeltileri için kullanılan bir ifade olup Na₂S'nin toplam titre edilebilen alkali miktarına bölünmesi ile bulunana değerlerin % ifadesidir.

$$\text{Sülfidite (\%)} = \frac{\text{Na}_2\text{S}}{\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3} * 100$$

9- Redüksiyon (İndirgeme) Yüzdesi : Sülfat yönteminde yeşil çözeltinin analizi sonunda saptanan, Na₂S ve Na₂SO₄ toplamına bölünmesi ile bulunan değerlerin % ifadesidir (14).

$$\text{İndirgeme (\%)} = \frac{\text{Na}_2\text{S}}{\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4} * 100$$

1.2.3. Sülfat Yönteminde Değişkenlerin Pişirme Üzerine Etkisi

1.2.3.1. Kullanılan Odun Türü

Sülfat yönteminde tüm yapraklı ve iğne yapraklı ağaç türleri, kereste fabrikası artıkları, aralama kesimi artıkları, bu yöntemde kullanılabildiği gibi, kullanılan odunların kabuklarının titizlikle soyulmasına gerek yoktur. Ancak en iyi sonuç kabukları iyi soyulmuş, çürüme ihtiva etmeyen iyi kaliteli iğne yapraklı ağaç türlerinden elde edilmektedir. Reçineli ağaçlar bu yöntemle hamur üretilmesinde hiç sorun çıkarmazlar. Düşük vasıflı ucuz odun artıklarında sülfat yöntemiyle değerlendirilebilmektedir (14),(30).

1.2.3.2. Odunun Durumu

Pişirme sırasında çözeltinin penetrasyonu için, %40-50 rutubet oranı en uygundur. Rutubet miktarındaki küçük değişiklikler hamurun kalitesi üzerinde fazla etkili olmamakla beraber, kuru yongadan elde edilen hamurun polimerizasyon derecesi (DP) 100 birim daha düşük olmaktadır (14).

Alkali çözeltisi yongaya daha kolay nüfuz eder ve bu etki her yönde aynı hızla olur. Çünkü NaOH hücre çeperi içine kolaylıkla girebilir, odun strüktürü içine düzenli olarak dağılması en önemli hususlardan biridir. Alkaliler odunun strüktürünü büyük ölçüde şişirdiğinden pişirme çözeltisi hemen her yönde odun yongaları içine eşit olarak nüfuz eder. Bununla birlikte yonga boyutları çözeltinin yonga içine tamamen nüfuzu için gerekli olan süreyi etkiler, bu durum özellikle pişirmenin ilk safhasında önemlidir (13),(31).

Piştirme çözeltisinin yonga içerisindeki hareketi uzunluğuna yönde, kalınlığına yönden daha hızlı olduğundan, kalınlığının 1-3 mm arasında, yonga boyunun da 1,25-2 cm arasında tutulması en uygun olmaktadır (14).

Depolama sırasındaki bozulmalar nedeniyle odunu özgül ağırlığı azalabilir. Çürüme ve küflenme yongalama sırasındaki mekanik zayıatı çoğaltır, hamur kalitesini olumsuz yönde etkiler.

1.2.3.3. Piştirme Çözeltisi

Aktif Alkalinin Başlangıçtaki Konsantrasyonu: Aktif alkalinin çoğu pentozanları çözmek ve piştirme sırasında oluşan organik asitleri nötralize etmek için kullanılır. Yalnızca az bir kısım alkali lignini çözeltide tutmak için bir miktar alkali fazlasına gerek vardır. Böylece kağıt hamuru açık renkli olur ve zift sorunu azalır (13).

Bir gr odun içindeki lignini çözebilmek için 0,26 gr NaOH'a yada ortalama olarak 0,22 gr Na₂O' a gerek vardır. NaOH ile odunun pişirilmesinde bu ilişki doğru orantılı olarak artar veya azalır (14).

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

Alkali konsantrasyonun aşırı yükselmesi karbonhidratların bozunmasını hızlandırır.

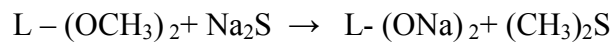
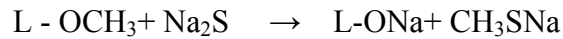
Sülfat pişirmesinde Na_2O cinsinden hesaplanan toplam kimyasal madde odun ağırlığına oranla %15-28 arasında değişmekte, bazı özel pişirmelerde %30'un üzerine çıkmaktadır (14).

Sülfidite Yüzdesi: pişirme çözeltisi içerisinde kalan bir miktar kükürt, delignifikasyonu hızlandırmakta, pişirme süresini kısaltmakta, hızlı bir çözelti nüfuzu, homojen pişirme, yüksek verim ve direnç sağlayabilmekte ise de hamurun rengini oldukça koyulaştırmaktadır. Bu nedenle, sülfat yönteminde NaOH ve Na_2S daima birlikte kullanılır.

Sülfat pişirmesinde ligninin çözünme mekanizması tam olarak açıklanmamakla birlikte HAGGLUND'a göre delignifikasyon iki aşamada olur (13).

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

Sülfat yönteminde merkaptanların oluşması Na_2S 'ün etkisiyle $-\text{OCH}_3$ grupları üzerinde olur.



Na_2S 'ün oynadığı rol dikkate alındığında sülfidite sülfat pişirme çözeltisinin özelliğini belirleyen en önemli etken olmaktadır.

Sülfidite %0-20 arasında iken kağıt hamurunun kalitesi ve verimi üzerine etkisi çok belirginidir. %20-30 arasında bu etki daha az belirgin olmaktadır. Düzenli olarak iyi kalitede hamur üretilmek istenirse sülfiditenin %30'a yakın olması istenir.

Kullanılan kükürtün büyük bir kısmı, pişirmenin başında tüketilir. Genellikle maksimum sıcaklığa eriştikten sonra kükürt tüketimi olmaz. Kükürtün %50'si siyah çözeltide kalır.

Sülfiditenin belirli bir optimum değerin altına düşmesi sağlamlık özelliklerini önemli ölçüde etkiler.

1.2.3.4. Pişirme Süresi ve Sıcaklığı

Alkali pişirmelerinde pişirme dönemi genellikle üç devrede gerçekleşir.

- Maksimum sıcaklığa erişinceye kadar geçen süre: Buhar ve uçucu gazların ekisiyle basınç yükselir, çözeltinin yongalar içine penetrasyonu sağlanır (emprenye devresi, çıkış süresi).
- Maksimum sıcaklıkta bekleme süresi: Delignifikasyon olayının gerçekleştirilip, yongalar içindeki lignin çözündürülür (sıcaklığın ve basıncın sabit kaldığı devre).
- Basınç ve sıcaklığın düştüğü devre : Normal sülfat pişirmelerinde maksimum sıcaklık 160-180⁰C arasında, basınç 7-10 kg/cm² arasında değişir. Maksimum sıcaklıkta pişirme süresi üretilecek hamurun özelliğine bağlı olarak 1-6 saat arasında değişir(14).

Diğer koşullar sabit kalmak üzere pişirme süresinin uzatılması ile verim azalır, alfa selüloz oranı değişmemekle birlikte lignin oranı azalır. Maksimum sıcaklığın yükselmesi delignifikasyon hızını artırır. Çok yüksek sıcaklıklar selülozu degradasyona uğratar, verim düşer. Odun türü ve istenen pişirme derecelerine göre sülfat yönteminde değişkenler genellikle aşağıdaki sınırlar içinde kalır (13, 15).

1. Çözelti /Yonga oranı : 3/1-4/1
2. Alkali oranı (oduna oranla) : %15-25
3. Alkali konsantrasyonu : 50-60g/l
4. Sülfidite : %15-30
5. Maksimum sıcaklık : 160-170 °C
6. Pişirme kazanı içindeki basınç : 8-9 kg/cm²
7. Maksimum sıcaklıkta pişirme süresi : 1-6 saat

1.2.4. Sülfat Kağıt Hamurlarının Özellikleri

Sülfat kağıt hamurları;

1. Aynı kappa sayısında bile kraft hamurları bisülfite hamurlarından daha koyu renklidir.
2. Sülfat hamurlarının lifleri daha rijit olup, daha zor hidratlanır ve şişerler, dolayısıyla dövülmeleri bisülfite hamurlarından çok daha zordur.
3. Bisülfite hamurları selüloz zincirinde zayıf noktalar belirli yerlere toplandığı halde kraft hamurlarında tesadüfi olarak dağılmıştır. Bu nedenle kraft lifleri daha sağlamdır.
4. Pişirmeden sonra kraft hamuru lignini lif içerisinde düzenli dağıldığı halde, bisülfite hamuru liflerinde daha çok liflerin dış kısmında toplanmıştır. Bu nedenle kraft hamurları daha zor ağartılır.
5. Sülfat hamurlarından elde edilen kağıtlar bisülfite hamuruna oranla özellikle yırtılma direnci yönünden çok daha üstündür. Bu yüzden de daha çok ambalaj kağıdı olarak kullanılır.

6. Sülfat hamurlarının hemiselüloz oranı daha yüksektir. Bislfit hamurunun hemiselülozları daha çok degradasyona uğramıştır. Bislfit hamuru daha çok gulukomannan daha az pentoza içerir. (13,15).

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Materyal

2.1.1. Uludağ Göknaarı'nın Botanik, Anatomik ve Teknolojik Özellikleri

Göknaar (Abies), Gymnospermae'lerin Coniferae sınıfının Pinaceae familyasının bir türüdür.

Uludağ göknaarı (Abies bornmülleriana Mattf): Bu alt tür tümüyle Türkiye'ye özgü bir endemik takson olup, ünlü botanikçi Bornmüller'in adını almıştır. Uygun koşullarda 30-40 m. boya ulaşan birinci sınıf orman ağacıdır. Genel yayılış alanı Kızıl ırmağın denize döküldüğü yer ile Uludağ arasında kalan Batı Karedeniz Bölgesi ile Kocaeli havzasıdır. Çoğu kez 1100-1800 m. yükseltiler arasında yayılmakla birlikte, bazen'se 2000m. değin, bir başka deyişle üst orman sınırına ulaşmaktadır (34, 36).

Genç sürgünler çıplak, tomurcukları reçinelidir. Diri ve öz odun renk farkı yok, odun rengi sarımsı beyaz ile gri beyaz, yıllık halka sınırları belirgindir. İlkbahar odunundan yaz odununa geçiş yavaştır. Öz ışınları çok ince, makroskopik olarak görülmez. Doğal reçine kanalı yoktur. Odunu yumuşak ve oldukça hafiftir. Traheid çapı 25-65µm, uzunluğu 3400-4600µm, öz ışınları tek sıralı ve homojendir. Karşılaşma yeri geçitleri 2-4 adet ve taxodioid tiptedir. Kenar hücrelerinde dikdörtgen kesitli kristaller vardır. Yaz odununda piceoid tipte geçite rastlanabilir (38).

Gökmar türlerinin odunları en çok yapılar da doğrama malzemesi olarak kullanılmaktadır. Döşeme ve tavan kaplama tahtası, iskele ve kalıp malzemesi, mobilya iç kısımları, hafif ve reçinesiz olmasından dolayı ambalaj sanayinde kullanılabilmektedir. Emprenye edilebilme güçlüğü sebebiyle çit, maden tel ve elektrik direği olarak kullanımı pek tercih edilmemektedir. Renginin açık ve yeknesak olması sebebiyle yonga levhaların dış yüzeylerinde de kullanılabilmektedir. Bunlardan başka oyuncak malzemesi, müzik aletleri imali, döküm modelciliği gibi küçük el sanatlarında da bu türlerden yararlanılmaktadır. Bütün bu kullanım yerlerinin dışında en fazla yararlanıldığı bir başka alan ise kağıt ve selüloz sanayidir(32, 33).

2.1.2. Kızıl Çam'ın Botanik, Anatomik ve Teknolojik Özellikleri

Çamlar takson zenginliği açısından yalnız coniferae'lar arasında değil, Gymnospermae bitki dünyasında en başta gelen herdem yeşil, boylu ulu ağaçlardır. Çok değişik kullanım alanları bulunan değerli odunlarının geniş bir öz odunu vardır. Çamlar reçine üretiminde önde gelmektedir. Günümüzde yüzü aşkın taksonu ile özellikle kuzey yarı küresinde yayılırlar (36).

Kızıl çam gençlikte hızlı büyür. Bazen bir yılda birkaç kez sürgün verir. Kuraklığa dayanıklı olup ılık kışlar ister. Çoğunlukla sahil kesimlerinde yayılmakla birlikte, zaman zaman 1200 metre yüksekliklere değin çıkabilmektedir.

Genel coğrafi yayılışı Doğu Akdeniz'dir. Yunanistan'ın doğusundan başlar, Girit, Kıbrıs, Türkiye, Suriye, Irak, Lübnan ve Ürdün'de yayılır. En geniş yayılışını Türkiye'de yapmaktadır. Kızıl çam'lar bu geniş yayılış alanı içinde dikey yönde iki kademe oluşturlar. Düşük yükseltilerde genellikle kısa boylu, dağınık tepeli

bireyler bulunmakla birlikte, yüksek kesimlerde daha çok sivri tepeli, düzgün gövdeli ve ince dallı bireyler bulunmaktadır. Örneğin bu iyi nitelikli kızıl çam'lardan oluşan ormanlara Antalya, Mersin, Adan ve Kahramanmaraş–Andırın yörelerinde izlenmektedir (35,36).

Çeşitli iklim farklılıklarına ulaşabilen, ana taşı bakımından hayli ilgisiz olmasına rağmen en fazla kum taşı özellikle kalkerden oluşan topraklar üzerinde bulunması, yayılış alanının genişliği ve karşılaşılan ekolojik koşulların çeşitliliği kızıl çamın uyum ve esnekliğini ortaya koymaktadır. Böylece Karadeniz, Marmara, Ege ve Akdeniz bölgelerinin doğal türüdür. Bununla birlikte sıcağa ve kuraklığa dayanması ve kontinental iklimler dışında çok iyi gelişme göstermesi ile geniş endüstriyel ağaçlandırma için de uygun olmaktadır (37).

Kızıl çamın iki varyetesi vardır. Birincisi *P. brutia* Ten. var *pyramidalis* selik, ikincisi ise *P. brutia* Ten. var *agrophiotii* Papaj. Birincisi çok sınırlı yayılışa sahip Balıkesir Edremit arasında Han ırmağı mevkiinde yayılır. Sık dallı ve yuvarlak tepeli olan ikinci varyete ise daha yaygındır (35,36).

Kızıl çam 15-20 metre boylarında, kalın dallı bir ağaçtır. Genç sürgünleri kalın ve koyu kızıl renktedir. İğne yaprakları daha uzun, 10-16 ender olarak 20 cm. uzunluğunda, daha kalın, sert ve koyu yeşil renktedir. İğne yapraklarının anatomik yapıları örneğin özellikle reçine kanallarının genişliği ve çevre yapısı diğer çam türlerinden farklıdır.

Kozalak 6-11 cm. boyunda, parlak açık kahverengi olup, topaç biçimindedir. Çok kısa saplı yada sapsız kozalak sürgünlere dik oturur yada yan durumlu olarak çoğunlukla 2-6 adeti bir arada çevresel halde bulunur.

Kalın dallı odunu değerli olamamakla birlikte, travers olarak dış ülkelere satıldığı gibi, bir çok yerel gereksinimlerde ve özellikle ambalaj sanayinde çok kullanılır. Ayrıca reçine üretimi içinde önemlidir. Kağıt ve selüloz sanayinde de kullanılmaktadır.

2.1.3. Bor Elementi

Altın ve gümüş gibi bor bileşikleri de binlerce yıldır insan oğlu tarafından bilinmekte ve çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır. Örneğin, Babillilerin 4000 yıl önce altın işlemede, Çinlilerin 2800 yıl önce porselen cilalamada bor bileşiklerinden yararlandıkları bilinmektedir. Eski Mısırlıların, Mezopotamya uygarlıklarının ölü mumyalama işlerinde ve yaralara karşı tedavi amacıyla bazı bor bileşiklerinden faydalandıkları bazı tarihi belgelerden öğrenilmiştir. Arapça bir kelime olan ‘Bourach’ a hemen hemen 2000 yıllık bir el yazmasında rastlanmıştır (39) .

Avrupaya’ya boraks ilk olarak Marco Polo tarafından Venedikli sarrafların, kaynaklama malzemesi olarak kullanmaları için getirilmiştir.

Bor, ilk defa 1808 yılında Gay-Lussac ve Jacques Thenard ile Sir Humphry Davy tarafından bor oksidin potasyum ile ısıtılmasıyla elde edilmiştir. Daha saf bor, ancak bromit veya klorit formlarının tantalyum filamentleri vasıtasıyla hidrojen ile reaksiyona sokulmalarıyla elde edilmektedir. Kimyasal olarak ametal bir element olan kristal bor, normal sıcaklıklarda su, hava ve hidroklorik/hidroflorik asitler ile soy davranış göstermektedir. Öte yandan yüksek sıcaklıklarda saf oksijen ile reaksiyona girerek, bor oksit (B_2O_3), aynı koşullarda nitrojen ile bor nitrit (BN) , bazı metaller ile magnezyum borit (Mg_3B_2) ve titanyum diborit (TiB_2) gibi endüstride kullanılan bileşikler oluşturabilmektedir.

Simgesi ‘B’ olan borun atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81 ve ergime noktası 2190 ± 20 °C olup, periyodik sistemin üçüncü grubunun başında yer almaktadır. Yer kabuğunda toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan kristal yada amorf yapıdaki bor miktarı, ortalama 10 ppm mertebesindedir. Doğada bulunan bor, kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotopun karışımından oluşmaktadır.

Bor elementi doğada serbest olarak bulunmaz. Yapay bor ise amorf ve kristal yapıda olmak üzere iki şekilde elde edilebilir. Amorf bor siyah veya kahverengi toz şeklinde, kristal bor ise siyah, sert ve kırılmandır.

Bor yer kabuğunda oldukça az bulunabilmesine rağmen büyük yataklar oluşturabilmiş bir elementtir. Bu yataklar genellikle bir alkali anyonla birleşmiş olan sulu bor minarelerinden ibarettir. Yatak oluşturma özelliğine sahip bu mineraller sodyumlu, kalsiyumlu, sodyum-kalsiyumlu veya magnezyumlu boratlardır. Bu minerallerin bir çoğu bileşim olarak birbirlerinin aynı olmasına rağmen bünyelerinde içerdikleri su miktarlarının farklı olması nedeniyle birbirinden ayrılırlar. Kütlesel olarak yatak oluşturmalarının yanı sıra tuzlu göl sularında bulunan bor da ekonomik olarak işletilebilmekte ve bor kaynağı olarak gösterilebilmektedir. Doğada 150 kadar bor minerali vardır (40).

Bor cevherlerinin yapılarındaki kil bileşiklerinin arındırılması için yapılan yıkama ve zenginleştirme işlemi sonucu elde edilen ürün ham bor (konsantre) olarak tanımlanmaktadır. Bor mineralleri konsantre bor veya öğütölmüş konsantre bor halinde piyasaya sanayi girdisi olarak belli miktarlarda sunulabilmekte, geriye kalanı ise sanayide rafine bor bileşikleri halinde kullanılmaktadır.

Elde edilen başlıca rafine ürünleri şunlardır;

- Rafine Boraks Dekahidrat
- Rafine Boraks Pentahidrat
- Ham Boraks Pentahidrat
- Ham susuz Boraks
- Rafine Susuz Boraks
- Borik Asit
- Sodyum Perborat

Diğer bor bileşikleri olarak borik asit ve esterleri, boroksit, boritler, borkarbür, bornitrit, bor halajenürleri ve boranlar sayılabilir.

Boranlar borun halojenle oluşturduğu bileşikler olup yapı olarak karbona benzerler. Boran kimyası oldukça karmaşıktır ve pek çok boran çeşidi vardır. Boran üretimi ekonomik olarak yapılmadığından endüstriyel alanda kullanımı azdır. Araştırmacıların dikkatini çeken boranlardan diboran (B_2H_4) gaz, pentaboran (B_5H_9) sıvı, dekarbon ($B_{10}H_{14}$) ise katıdır. Sodyum tetrahidroborat ($NaBH_4$) ticari olarak sodyum hidroksitle birlikte solüsyon halinde satılmaktadır.

Yeknesak ve çok spesifik kimyasal karakteristiklerinden dolayı, özellikle 2. Dünya Savaşı'ndan sonra, bor kimyasının hızla gelişmesi sayesinde, bugün konsantre, rafine ürün ve nihai ürün şeklinde, en az 200'ünde alternatifsiz olmak üzere, 250'yi aşkın kullanım alanı oluşmuştur. Bor, ilave edildiği malzemelerin katma değerlerini yükseltmekte, bu nedenle bugün sanayinin tuzu olarak adlandırılmaktadır. Gelişen teknolojiler, bor kullanımını ve bora bağımlılığı artırmakta, borun stratejik mineral olma özelliği giderek daha da belirginleşmektedir.

Dünyanın en önemli bor yatakları Türkiye ve A.B.D.'de bulunmaktadır. Ayrıca Rusya, Güney Amerika ve Çin'de bilinen, daha az önemli yataklar vardır. A.B.D.'deki bor yatakları, ülkenin batısındaki Kaliforniya ve Nevada eyaletleri sınırları içerisinde olup yataklar buharlaşma yoluyla oluşmuşlardır. Türkiye'de bilinen bor yatakları Zonguldak – Mersin hattının batısında kalan neojen göl tortuları içerisinde yer almaktadır. Türkiye'de başlıca dört bölgede bor cevheri üretimi yapılmaktadır. Bu bölgeler sırasıyla Eskişehir - Kırka, Kütahya – Emet, Balıkesir – Bigadiç ve Bursa – Kestelek'tir.

Dünya bor üretimi %100 B_2O_3 bazında 1.5 milyon ton civarında olup, bu üretimin %39'u US Borax (Borax Argentina dahil), %31'i de ülkemizde Eti Holding A.Ş. tarafından gerçekleştirilmektedir. Bor üretiminde 1970'de 770.000 ton civarında olan üretim, 1995'den itibaren yılda 1,5 milyon tona yükselmiştir. Bu artışın önemli bir kısmı Türkiye'deki üretim artışından ve rafine tesislerinden ileri gelmiştir. Ülkemizde bor üretimi 1970'de 122.000 ton B_2O_3 'ten, son yıllarda 475.000 ton B_2O_3 'e ulaşmıştır. ABD'nin bor üretimi ise tersine, nispeten sabit kalarak aynı dönem için üretim değerleri 510.00-730.000 ton B_2O_3 arasında değişim göstermiştir.

Dünya bor rezervlerinin % 63'üne sahip olan ülkemiz, % 100 B_2O_3 bazında dünya bor üretiminde ABD'den sonra ikinci sırada yer almaktadır.

Dünya bor tüketim miktarı, üretim gibi 1970'den bu yana ikiye katlanmış olup, bu miktara sabit yıllık artışlarla değil, daha ziyade yoğun talep dönemlerinin sonucu olarak ulaşılmıştır. Dünya bor tüketiminin yaklaşık %20'si sabun, deterjan ve ağartma kimyasalları olarak temizlik ürünlerinin üretimine yöneliktir.

Bu endüstride kullanılan borun başlıca özellikleri ise şunlardır (41);

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

2.1.3.1. Borlu Bileşiklerin Kağıt Hamuru Pişirmede Kullanılması

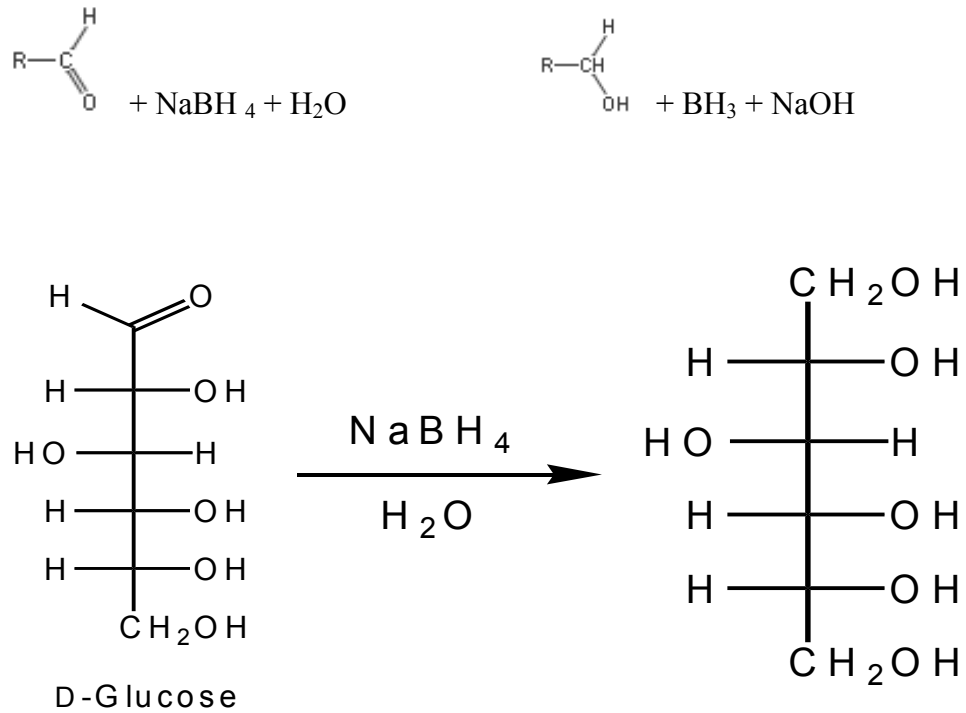
Günümüzde hidrojen taşıma ortamı olarak büyük bir önem kazanmış olan sodyum borhidrürün mevcut kullanım alanları

- özellikli arıtım kimyasalları,
- selüloz ağartma,
- metal yüzeylerin temizlenmesi,
- fotoğrafçılık ve metal yüzey işlemlerinde değerli metal kazanma,
- atık sulardan ağır metalleri giderme olarak sıralanabilir.

Sodyum borhidrürün en önemli tüketicisi Avrupa'daki kağıt endüstrisidir. Sodyum borhidrür tüketiminde yıllık % 4 artış beklenen bir üründür (42).

Kağıt hamuru üretimi ile ilgili araştırmalarda bu zamana kadar kullanılan indirgen kimyasallardan birinin de sodyum borhidrür ve sodyum perborat olduğunu belirtmektedir. Bunların sudaki çözeltileri biraz alkali olup alkali koşullarda oldukça stabildir (43). Vizkozite ve depolimerizasyon derecesi genellikle alkali çözeltilerde ölçüldüğü ve bu çözeltilerde karbonil içeren molekül zincirleri kolaylıkla depolimerize olduğundan önemlidir. Aynı zamanda borhidrür indirgenmesiyle

selülozun uç grupları da indirgenerek alkalen çözeltilerde soyulma reaksiyonlarına karşı stabil hale gelir (44). Bununla birlikte ağartılmış selülozun sararma eğilimi de azalmaktadır. Bunun nedeni sodyum borhidrürün indirgen uç grupları ve diğer aldehit keton gruplarını kolayca indirgeyerek hidroksil grubuna çevirmesidir. Bu şekil 1’de gösterilmiştir. Sodyum borhidrürün selüloz kimyasında kullanılması ile karbonhidratların analizinde indirgenmiş olan şekerlerin tanınması kolaylaşır. Ligninin renk gruplarına etkisi nedeniyle sodyum borhidrür lignini koruyucu ağartma elemanı olarak kullanılmaktadır (45). Sülfat pişirmesinde katalizör olarak ilave edilen sodyum borhidrür karbonhidratların indirgen uç gruplarını soyulma reaksiyona karşı koruyarak kağıt hamurunun elenmiş verimini artırdığı tespit edilmiştir (46).



Şekil 1: NaBH₄’ün Aldehit Keton Guruplarını Hidroksil Gurubuna İndirgeme Reaksiyonu

Alkali pişirme ortamında selülozun karbonil grupları hidroksil gruplarına indirgenebilir. Ayrıca, pişirme esnasında katalizör görevi görerek işlem sıcaklığı ve pişirme süresinin kısa tutulmasını sağlamaktadır (43,47).

Daha önce yapılmış laboratuvar çalışmalarından elde edilen sonuçlara göre Buğday saplarında sülfat-sodyum borhidrür ilaveli kağıt hamuru pişirmesinde ortama ilave edilen %0.5, 1 ve 1.5 oranlarındaki sodyum borhidrür elenmiş verimde artışlara neden olmuştur(48). Güney çamı yongaları üzerinde yapılan çalışmada sodyum borhidrür ilavesi ile verim artışı %60'a çıktıktan sonra elenmiş verimde tekrar bir düşüş meydana geldiği gözükmiştir. Yapılan araştırmalarda borhidrürlü hamurlar normal hamurlara nazaran daha hızlı dövülmektedir (49). Okalıptüs yongaları üzerine yapılan çalışmada, sodyum borhidrür ilavesi ile elde edilen hamurların kappa numarasında düşüş gözükmiştir. NaBH_4 ilavesi genel olarak direnç özelliklerini çok az miktarda azalttığı yapılan çalışmalarda tespit edilmiştir (50). Kayın yongalarıyla yapılan farklı bir çalışmada NaBH_4 ilavesiyle elde edilen hamurun alfa selüloz içeriği %96'nın üzerinde bulunmuştur (51).

2.1.4. Araştırma Örneklerinin Temini

Göknaş örnekleri endüstriyel yonga olarak Zonguldak çaycumaadaki OYKA kağıt fabrikasından temin edilmiştir. Kızılcım örnekleri ise endüstriyel yonga olarak Silifke SEKA Akdeniz işletmesinden temin edilmiştir. Endüstriyel yonga olarak temin edilmesindeki amaç, bu çalışma sonucu elde edilecek sonuçların endüstriyel ölçeğe uygunluğu düşünülmüştür.

2.2. Yöntem

2.2.1. Kimyasal Analizlere Ait Yöntemler

Kağıt üretiminde kullanılacak hammaddenin kimyasal yapısının bilinmesi elde edilecek kağıt hamurunun miktarını, özelliklerinin belirlemede önemli bir husustur. Selüloz oranının yüksek veya düşük olması pişirmenin zor veya kolay olacağını gösterebilir. Diğer taraftan hemiselülozların oranı ve çeşidi kağıt hamurunun sağlamlığını ve dövme niteliklerinin çeşitli yönlerden etkiler. Ayrıca kül oranının yüksek olması ve bazı ekstraktif maddeler pişirme yada geri kazanma sırasında bazı problemler meydana getirebilir (16).

Kabuk ve budaklarından temizlenerek kibrit çöpü büyüklüğünde inceltilecek odun örneği hava kurusu hale getirildikten sonra, kimyasal analizlerde kullanılacak yeterli miktarı TAPPI T 257om-85 (52) standart yöntemine göre laboratuvar tipi Wiley değirmeninde öğütülerek 40 mesh (425 μ) 60 mesh (250 μ)'lik sarsıntılı eleklerde elenmiştir. 40 mesh'lik elekten geçen ve 60 mesh'lik elek üzerinde kalan kısım alınarak ağzı kapalı cam kavanozlara konulmuştur (53). Hazırlanan odun örneklerinin rutubet miktarları TAPPI T 246om-88 standardına uygun olarak 105 $\pm$ 3⁰C'de kurutularak belirlenmiştir.

2.2.1.1. Holoselüloz Oranı

Holoselüloz, odunun lignin maddesi ayrıldıktan sonra geride kalan karbonhidrat kompleksidir (54). Holoselüloz oranının kesin olarak belirlenmesi mümkün değildir. Ancak kullanılan yöntemlerin en az kayıp vereni Wise ve çalışma

arkadaşlarının geliştirildiği klorit yöntemidir. Yöntemin tercih sebebi, kolay uygulanması yanında, klorlama ve ClO_2 yöntemine oranla, ligninle birlikte uzaklaştırılan karbonhidrat oranının daha az oluşudur. Bu yöntem uygulandığı taktirde %2-4 oranında lignin karbonhidratlarla birlikte kalmaktadır. Çünkü karbonhidrat kaybı olmadan ligninin tümünü uzaklaştırmak mümkün değildir (12,55,56,57).

Klorit yönteminde holoselüloz miktarı belirlenecek 5 gr. hava kurusu örnek, 160 cc su 1,5 gr NaClO_2 ve 10 damla (0,5 ml) asetik asitle birlikte 250 ml'lik bir erlenmayere konularak $78-80^\circ\text{C}$ deki su banyosunda bir saat süreyle tutulmuştur. İçine örnek koyulan erlenin ağzı ters çevrilmiş 50 ml'lik bir erlenmayer ile kapatılmış, reaksiyon süresince zaman zaman erlen çalkalanarak karıştırılmıştır. Bir saat sonunda karışıma 1,5 gr NaClO_2 ve 10 damla buzlu asetik asit ilave edilmiştir. Bu işlem, 4 kez tekrarlanmıştır. İşlem sonrasında süspansiyon bir buz banyosunda soğutularak krozedden süzölmüştür. Kalıntı önce asetonla sonra soğuk destile su ile yıkanmış $105\pm 3^\circ\text{C}$ 'de kurutulmuştur.

Asetik asit oranının pH'sını 4 civarında tutup ClO_2 'in çıkmasını sağlamaktadır. Çıkan ClO_2 lignini oksitleyip klorolignin halinde çözerek karbonhidratlardan ayırtmaktadır (12).

2.2.1.2. Selüloz Oranı

Gökmar ağacı odununun selüloz oranı Kurschner ve Hoffner'in ^ 'Nitrik asit' yöntemi kullanılmış ve sonuç tam kuru hammaddeye oranla yüzde olarak hesaplanmıştır. Nitrik asit yöntemine göre, ekstrakte edilmiş 2 gr örnek balona konmuş, üzerine 10 ml 40 Be HNO_3 ile 40 ml 96⁰'lik etil alkol karışımı ilave edilerek

soğutucu altında 1 saat süreyle su banyosunda kaynatılmıştır. Bu süre sonunda kroze yardımıyla balondaki sıvı süzölmüş ve 10 ml HNO₃ ile 40 ml etil alkolden oluşın 50 ml'lik yeni karışım kroze üzerinde ki test örnekleri ile birlikte tekrar balona konulmuştur. Bir saat süre ile kaynatılarak aynı işlem 3 defa tekrarlanmıştır. Krozeden süzme yapılp yıkandıktan sonra 105±3⁰C'de sabit ağırlığa gelinciye kadar kurutularak tartılmıştır (16,58).

2.2.1.3. Alfa Selöloz Oranı

Özellikle çözönebilir nitelikte selöloz elde edilmesinde önemli olan alfa selöloz, bitkisel maddelerin %17,5'lik NaOH çözeltisine dayanıklı olan kısmı anlamına gelmektedir. Kağıt hamuru için pişirme ve ağartma işlemleri sırasında oluşın degradasyon miktarı hakkında bir fikir verebilir (12,59).

Alfa selöloz oranı, TAPPI T 203 OS-71 standart yöntemine göre holoselöloz örnekleri üzerinde % 17,5'lik NaOH kullanılarak tayin edilmiştir. Sonuçta, tam kuru oduna oranla alfa selöloz miktarı % olarak hesaplanmıştır.

Alfa selöloz; Bir beher içerisine yaklaşık 2gr holoselöloz konulup üzerine 20⁰C'de 10 ml %17,5'lik NaOH çözeltisi ilave edilerek karıştırılmış, iki dakika sonra beherdeki örnekler bir baget yardımıyla bastırılmıştır. Başlangıçtan 5 dk sonra 5 ml %17,5'lik NaOH çözeltisi ve 10 dk sonra 5 ml %17,5'lik NaOH çözeltisi konularak karıştırılmış ve 30 dk süreyle 20 ⁰C'deki su banyosunda bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda karışıma 33 ml destile su ilave edilip 20 ⁰C'de bir saat bekletilerek orta dereceli krozeden süzölmüştür. Krozedeki kalıntı önce 100 ml %8,3'lük NaOH çözeltisiyle sonra destile su ile yıkanmış, %10'luk 15 ml asetik asit 3 dakika krozede

bekletilerek emme yapılmıştır. Yıkama işlemine, 250 ml destile su ile, asitliği gidinceye kadar devam edilmiş ve $105\pm 3^{\circ}\text{C}$ 'de kurutularak tartılmıştır.

2.2.1.4. Lignin Oranı

Odunun lifsel olmayan amorf yapıda hidrofobik bileşiği olan lignin, lifler arası hidrojen bağlarının oluşumunu olumsuz yönde etkilediğinden kimyasal yöntemlerle kağıt hamuru elde edilmesinde istenmeyen ve uzaklaştırılması gereken bir maddedir. Bitkisel maddelerdeki lignin oranının tayin edilmesinde en çok 'klason lignini' yöntemi kullanılır. Belirlenmiş koşullarda konsantre sülfirik asit karbonhidratları hidrolizleyerek çözer ve asite dayanıklı lignin kalıntı olarak elde edilir (12,52,60).

Lignin oranı %72'lik sülfirik asidin kullanıldığı TAPPI T 211 om-88 standart yöntemine göre belirlenmiştir. Buna göre; ekstrakte edilmiş yaklaşık 1 gr hava kurusu örnek bir behere konularak üzerine $12-15^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta %72'lik H_2SO_4 ilave edilip 2 saat bekletilmiştir. Bu süre sonunda beherdeki materyal 1 litrelik erlene konularak asit konsantrasyonu %3 olacak şekilde erlendeki sıvı miktarı 560 ml'ye kadar destile su ile seyreltilmiştir. Karışım, soğutucu altında 4 saat süreyle kaynatılmıştır. Ağırlığının yüzdesi olarak belirtilmiştir.

2.2.1.5. Kül Oranı

Kül oranının belirlenmesinde, $575\pm 25^{\circ}\text{C}$ sıcaklıktaki etüvde yakmanın uygulandığı TAPPI T 211 om-85 standart yöntemi kullanılmış olup sonuçlar tam kuru odun ağırlığına oranla yüzde olarak verilmiştir.

2.2.1.6. Alkol- Benzende Çözünürlük

Alkol- benzende çözünen madde miktarları, TAPPI T 204 om-88 standardına göre, 2/1 oranında benzen alkol karışımı (33 hacim %95 C₂H₅OH, 67 hacim benzen) ile odun örneği 4 saat ekstrakte edilerek belirlenmiştir. Örnekten çözünen kısım, tam kuru örneğe oranla % olarak hesaplanmıştır.

2.2.1.7. %1'lik NaOH 'ta Çözünürlük

Bu yöntem sıcak seyreltik alkaliye karşı odun örneğinin dayanıklılığını belirler. %1'lik NaOH çürüklülüğünün derecesini yani degradasyona uğramış selüloz miktarını belirlemektir. Dolayısıyla, kağıt hamuru veriminin ne ölçüde düşeceğini anlamak için iyi bir göstergedir (61,62). Aynı zamanda, karbonhidratların seyreltik alkaliye dayanıklılığını da ifade etmektedir.

TAPPI T 212 om-88 standardına göre; 0,1 mg hassaslıkta 2 gr örnek tartılarak 200 ml'lik erlen içerisine konularak üzerine %1'lik NaOH çözeltisinden 100 ml ilave edilmiştir. Erlenin ağzı daha küçük bir erlenle kapatılarak 1 saat süreyle su banyosunda bırakılmıştır. Erlenin su banyosuna yerleştirilmesinden sonra 10.,15., ve 25. dakikalarda üç defa karıştırılmış, bu süre sonunda erlendeki kalıntı darası alınmış kroze üzerinde emme yapılarak süzölmüştür. % 10'luk 50 ml asetik asit ve sıcak su ile yıkandıktan sonra 105±3⁰C'de kurutulmuş ve bir desikatörde soğutulularak tartılmıştır. Sonuç, tam kuru örnek ağırlığına oranla % olarak hesaplanmıştır.

2.2.1.8. Soğuk Suda Çözünürlük

TAPPI T 207 om-88 standardına uygun olarak $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de 300 ml destile su içine konulan 2 gr hava kurusu örnek 48 saat süre ile zaman zaman karıştırılarak bekletilmiş, bu süre sonunda numune darası alınmış 1 ve 2 nolu krozeden süzülerek destile su ile yıkanmıştır. Örnekler daha sonra $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$ 'de değişmez ağırlığa kadar kurutularak tartılmış, soğuk suda çözünen miktar tam kuru örneğe oranla % olarak hesaplanmıştır.

2.2.1.8. Sıcak Suda Çözünürlük

Sıcak su çözünürlüğü TAPPI T 207 om-88 standardına göre belirlenmiştir. Buna göre, 2 gr odun örneği 200 ml'lik erlenmayere konularak üzerine 100 ml destile su ilave edilmiştir. Erlenmayer soğutucu altında 3 saat süreyle sıcak su ile kaynatılmış, ardından kalıntı 2 nolu krozeden süzölmüş ve $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$ 'de kurutulmuş ve tartılmıştır. Sonuç tam kuru numune ağırlığına oranla % olarak belirlenmiştir.

2.2.2. Sülfat-Bor Yöntemi ile Kağıt Hamuru Elde Edilmesinde Uygulanan Deney Planı

Bu çalışmada; Tablo 1'de göröldüğü gibi göknar ve kızıl çam örnekleri için, sülfidite %25, pişirme sıcaklığı 170°C ve çözelti / yonga oranı 4/1 olarak sabit tutulmuştur. Optimum pişirme tespit edildikten sonra %1, %2 ve %3'lük NaBH_4 (sodyum borhidrür) ilave edilerek üç pişirme daha yapılmıştır. Tabloda Göknar

yongaları kullanılarak yapılan pişirmeler A harfi ile, Kızıl çam yongaları kullanılarak yapılan pişirmeler B harfi ile kodlanmıştır.

Tablo 1: Sülfat- NaBH_4 yöntemi ile Göknaar ve Kızıl Çam yongalarından Kağıt Hamuru Elde Edilmesinde Uygulanan pişirme Koşulları

Pişirme No	Pişirme süresi (dk)	Aktif Alkali oranı (%)	NaBH_4 (%)
A 1	60	16	-
A 2	90	16	-
A 3	120	16	-
A 4	60	18	-
A 5	90	18	-
A 6	120	18	-
A 7	90	18	1
A 8	90	18	2
A 9	90	18	3
B 1	60	16	-
B 2	90	16	-
B 3	120	16	-
B 4	60	18	-
B 5	90	18	-
B 6	120	18	-
B 7	90	18	1
B 8	90	18	2
B 9	90	18	3

Not: Tüm pişirmelerde sülfidite oranı %25, pişirme sıcaklığı 170°C ve çözelti/yonga oranı 4/1 olarak sabit alınmıştır.

2.2.3. Kağıt Hamuru ve Deneme Kağıtlarının Elde Edilmesinde Uygulanan Yöntemler

2.2.3.1. Kağıt Hamuru Elde Edilmesinde Uygulanan Yöntemler

Gökmar ve Kızıl çam odun yongaları adı geçen endüstrilerden temin edildikten sonra, kabuk ve budaklı parçalar temizlenerek uzaklaştırılmıştır.

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 yapılmış; her piştirmede 600 gr tam kuru gökmar ve kızıl çam odunu yongası kullanılmıştır.

Piştirme sonunda pişen materyaller 150 meşh'lik elek üzerinde bol su ile siyah çözelti uzaklaştırılıncaya kadar yıkanmıştır. 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 yonga ağırlığına oranla elek artığı miktarı belirlenmiştir. Her biri ağzı kapalı bekletildikten sonra, hamurun rutubeti SCAN-C3:63 standart yöntemine göre belirlenerek elenmiş verim tayini edilmiştir.

2.2.3.1.1. Kappa Numarası Tayini

Kappa numarası özel şartlar altında 1 gr tam kuru kağıt hamuru tarafından tüketilen 0,1 N KMnO₄ çözeltisinin ml olarak miktarıdır. Lif süspansiyonu içerisine % 50 daha fazla KMnO₄ katılarak fazlası 0,2 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre

edilir. Eğer lifler tarafından tüketilen KMnO_4 miktarı %50'nin altında veya üstünde ise düzeltmeler yapılır. Ancak tüketim miktarı en az %30, en çok %70 arasında bulunmalıdır. (16)

Kappa numarası ile 0,13 faktörünün çarpılması sonucu elde edilen değeri % olarak hamurdan kalan Klason ligninini vermektedir. Bu sebeple kappa numarası kağıt hamurlarının delignifikasyon oranı ve ağartılabilirlik derecesi hakkında iyi bir göstergedir (14). Ayrıca kappa numarası, Karbonhidrat veriminin bulunması yanında ağartmada kullanılacak kimyasal madde miktarının hesaplanmasında da önemli bir faktördür (12).

Kappa numarası tayini TAPPI T 236 OM-85 standardına göre her hamur örneği için 2 defa yapılmıştır.

2.2.3.1.2.Hamur Viskozitesinin Belirlenmesi

Selülozun polimerizasyon derecesi ile ilişkili olan viskozite değeri dolaylı olarak hamurun direnç özelliklerini de etkileyen bir faktördür. Özellikle kağıdın yırtılma ve gerilme ile ilgili direnç değeri viskozite artışı ile paralel olarak artmaktadır. (14)

Viskozite tayininde SCAN –CM 15:88 standardı kullanılmıştır. Bu yöntemde viskozitesi belirlenecek hamur içerisinde yüksek oranda lignin varsa Klorit delignifikasyonuna uğratarak (63) ölçümde hataya sebep olan lignin uzaklaştırılır. Elde ettiğimiz hamurlardaki lignin oranı düşük olduğundan bu işlem uygulanmamıştır. Standartta belirtilen miktarda hamur SCAN-C 16:88 göre uygun şekilde hazırlanan 0,5M bakiretilendiamin (CED) çözeltisinde çözündürüldükten sonra pipet tipi viskozimetre kullanılarak bağıl viskozitesi bulunmuş, bu değeri 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;

$$\text{DP}^{0,905} = 0,75 * \text{Viskozite} \quad (14).$$

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

2.2.3.2. Elde Edilen Kağıt Hamurlarından Deneme Kağıdı Yapımında Uygulanan Yöntemler

Yapılan her bir pişirme hamurunun konsantrasyon ayarı yapılarak TAPPI T 200 os-70 standardına göre Valley tipi hollanderde dövülmüştür. $35 \pm 2\text{SR}^0$, $50 \pm 2\text{SR}^0$ serbestlik derecelerine kadar dövülen 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 10'ar adet deneme kağıdı yapılmıştır.

2.2.3.3. Deneme Kağıtlarına Uygulanan Fiziksel ve Optik Testler

Yapılan deneme kağıtları SCAN –P2:61 standardına göre sıcaklığı $23 \pm 2^0\text{C}$, bağıl nemi $\%50 \pm 2$ olarak ayarlanmış klima odasında bekletildikten sonra aşağıdaki testlere tabi tutulmuştur.

- TAPPI T 410 om-88 standardına göre gramajı (m^2 ağırlık),
- TAPPI T 411 om-89 standardına göre kalınlığı,

- TAPPI T 412 om-90 standardına göre rutubeti,
 - TAPPI T 425 om-91 standardına göre elrepho parlaklık ölçerde R_{10} filtresi kullanılarak reflektans (R_0) ve reklektivite değeri (R_∞),
 - $100 * (\text{Reflektans} / \text{Reklektivite})$ oranında baskı opaklığı,
 - TAPPI T 403 om-91 standardına göre Müllen aletinde kg/cm^2 cinsinden patlama direnci belirlenerek;
- (Patlama İndisi= $1000 * \text{Patlama direnci} * 0,0981 / \text{gramaj}$) formülünden $\text{k.Pa.m}^2/\text{g}$ olarak hesaplanmıştır.
- TAPPI T 414 om-88 standardına göre Elmendorf aletinde 4 kat kağıt üzerinden gram cinsinden yırtılma direnci belirlenerek;
- (Yırtılma İndisi = $\text{Yırtılma direnci} * (16/4) * 9,81 / \text{Gramaj}$) formülünden $\text{m.N.m}^2/\text{g}$ olarak hesaplanmıştır.
- TAPPI T 220 om-88 standardına göre test kağıtlarının kesimi,
 - TAPPI T 494 om-88 standardına göre hazırlanan kağıt şeritler üzerinde kopma uzunluğu km olarak belirlenmiştir.

2.2.4. İstatiksel Değerlendirmelerde Kullanılan Yöntemler

Bu çalışmada elde edilen deney sonuçlarının ortalama ve standart sapma hesaplamalarında kullanılan formüller için (64)'den Varyans analizinde kullanılan formüller için (71)'den yararlanılmıştır. Varyans analizinde kullanılan F tablo değerleri ile Duncan testinde kullanılan q değerleri (72)'den alınmıştır.

3. BULGULAR

3.1. Kimyasal Analizlere Ait Bulgular

Göknar ve kızıl çam odunlarından alınan örnekler daha önce belirtilen standart yöntemlere uygun olarak öğütülerek, 40 mesh'ten geçen ve 60 mesh elek üzerinde kalan kısımlar alınarak kullanılmıştır. Göknar odununun ana bileşenlerine ve çözünürlüklerine ait sonuçlar Tablo 2'de, Kızıl çam odununun ana bileşenlerine ve çözünürlüklerine ait sonuçlar ise Tablo 3'de verilmiştir.

Tablo 2: Göknar odununun Kimyasal Analizlerine ve Çözünürlüklerine Ait Bulgular

Bileşenler	Ortalama (%)	Standart Sapma %	Bileşenler	Ortalama (%)	Standart Sapma (%)
Selüloz	51,78	0.33	Alkol-benzende çözünürlük	1,60	0.29
Holoseküloz	67,19	0.21	Sıcak suda çözünürlük	2,20	0.26
Alfa selüloz	43,66	0.30	Soğuk suda çözünürlük	1,24	0.22
Lignin	28,14	0.27	%1'lik NaOH'da çözünürlük	11,43	0.20
Kül	0,34	0.26	Rutubet	10,10	0,16

Tablo3: Kızıl Çam Odununun Kimyasal Analizlerine ve Çözünürlüklerine Ait Bulgular

Bileşenler	Ortalama (%)	Standart Sapma (%)	Bileşenler	Ortalama (%)	Standart Sapma (%)
Selüloz	53,68	0.17	Alkol-benzende çözünürlük	4,86	0.12
Holoselüloz	70,18	0.13	Sıcak suda çözünürlük	2,89	0.12
Alfa selüloz	41,96	0.14	Soğuk suda çözünürlük	1,37	0.13
Lignin	27,68	0.11	%1'lik NaOH'da çözünürlük	9,94	0.11
Kül	0,36	0.20	Rutubet	10,40	0,15

3.2. Sülfat - NaBH₄ yöntemiyle Gökmar ve Kızıl Çam Odunlarından Elde Edilen Kağıt Hamurlarına Ait Bulgular

3.2.1. Yapılan Denemeler Sonucunda Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Verim ve Kimyasal Özelliklerine Ait Bulgular

Gökmar ve kızıl çam yongalarından sülfat-NaBH₄ yöntemiyle ayrı ayrı elde edilen kağıt hamurlarının verim miktarları, siyah çözelti pH değerleri, kappa numarası, viskozite değerleri Tablo 4 ve Tablo 5’de verilmiştir.

Tablo 4: Uludağ Göknaar Yongalarının Sülfat-NaBH₄ Yöntemi İle Elde Edilen Hamurların Verim ve Bazı Kimyasal Özellikleri

Piştirme No	NaBH ₄ (%)	Aktif Alkali (%)	Siyah çözelti pH	Süre (dk)	Maksimum Sıcaklığa Çıkış Süresi (dk)	Maksimum Sıcaklıktaki Basınç (bar)	Elenmiş Verim (%)	Elek Artığı (%)	Toplam Verim (%)	Kapa No	Viskozite (cm ³ /g)
A1	0	16	12,9	60	90	10,1	43,84	2,50	46,34	49,4	1044
A2	0	16	11,9	90	90	10,1	46,47	1,55	48,02	44,3	981
A3	0	16	11,8	120	90	10,0	43,91	1,39	45,30	42,1	922
A4	0	18	13,0	60	90	9,60	44,63	1,68	46,31	41,1	1012
A5	0	18	12,9	90	90	9,80	43,45	0,83	44,28	32,2	975
A6	0	18	13,0	120	90	10,1	42,39	0,72	43,11	31,5	912
A7	1	18	13,1	90	90	11,2	45,69	0,26	45,95	31,6	1015
A8	2	18	13,5	90	90	12,9	46,32	0,21	46,53	28,5	1102
A9	3	18	13,6	90	90	14,8	46,76	0,14	46,90	28,8	1115

Not: Tüm pişirmelerde sülfidite oranı %25, piştirme sıcaklığı 170 °C ve çözelti/yonga oranı 4/1 olarak sabit alınmıştır.

Tablo 5: Kızıl Çam Yongalarının Sülfat- NaBH_4 Yöntemi İle Elde Edilen Hamurların Verim ve Bazı Kimyasal Özellikleri

Piştirme No	NaBH_4 (%)	Aktif Alkali (%)	Siyah çözelti pH	Süre (dk)	Maksimum Sıcaklığa Çıkış Süresi (dk)	Maksimum Sıcaklıktaki Basınç (bar)	Elenmiş Verim (%)	Elek Artığı (%)	Toplam Verim (%)	Kapa No	Viskozite (cm^3/g)
B1	0	16	13,8	60	90	9,81	43,14	4,25	47,39	52,5	997
B2	0	16	12,8	90	90	9,82	44,72	2,19	46,91	44,6	951
B3	0	16	11,9	120	90	10,0	44,80	1,77	46,57	43,6	896
B4	0	18	13,6	60	90	9,81	43,77	2,54	46,31	37,3	980
B5	0	18	13,3	90	90	9,83	43,94	1,26	45,20	29,6	932
B6	0	18	12,6	120	90	9,91	44,16	1,20	45,36	30,3	894
B7	1	18	12,8	90	90	10,9	46,48	0,22	46,70	28,9	982
B8	2	18	13,2	90	90	12,6	47,11	0,14	47,25	27,4	1014
B9	3	18	13,3	90	90	14,1	47,55	0,07	47,62	27,2	1016

Not: Tüm pişirmelerde sülfidite oranı %25, pişirme sıcaklığı 170°C ve çözelti/yonga oranı 4/1 olarak sabit alınmıştır.

3.2.2. Sülfat-NaBH₄ Yöntemiyle Gökmar ve Kızıl Çam Odunlarından

Elde Edilen Kağıt Hamurlarından Yapılan Test Kağıtlarının

Fiziksel ve Optik Özellikleri

Gökmar ve Kızıl çam yongaları üzerine değişik koşullarda gerçekleştirilen 18 adet Sülfat-NaBH₄ pişirmesine ait koşullar ve bu koşullarda elde edilen kağıt hamurlarından üretilen deneme kağıtlarının 50 SR⁰'deki bazı önemli fiziksel ve optik özelliklere ait veriler Tablo 6'da verilmiştir.

Diğer yandan çeşitli dövme kademelerinde belirlenen fiziksel ve optik özelliklerde ek tablolar bölümünde verilmiştir (Ek Tablo 1,2.....).

Tablo 6: Gökmar ve Kızıl Çam Örneklerinden Değişik Pişirme Koşullarında

Elde Edilen Sülfat-NaBH₄ Hamurlarından Yapılan Test Kağıtlarının

50 SR⁰ sindeki Bazı Fiziksel ve Optik Özellikleri

Pişirme No	Aktif Alkali(%)	Süre (dk)	NaBH ₄ (%)	Parlaklık (Elrepho) (R _∞)	Kopma uzunluğu (km)	Patlama İndisi (kPam ² /g)	Yırtılma İndisi (mNm ² /g)
A1	16	60	-	18.8	5.93	5.50	9.39
A2	16	90	-	18.3	7.22	5.44	10.38
A3	16	120	-	16.1	7.16	4.42	9.60
A4	18	60	-	19.2	7.09	4.71	8.87
A5	18	90	-	20.2	7.38	4.47	9.07
A6	18	120	-	17.6	6.59	3.83	8.82
A7	18	90	1	19.4	6,21	3.92	8.14
A8	18	90	2	22.4	5.76	3.94	8.19
A9	18	90	3	21.3	5,75	3.61	8.05
B 1	16	60	-	17.2	8.83	5.56	10.42
B 2	16	90	-	17.1	7.21	5.44	10.56
B 3	16	120	-	15.2	7.18	5.37	10.95
B 4	18	60	-	17.5	6.91	4.88	8.87
B 5	18	90	-	20.5	6.90	4.77	10.39
B 6	18	120	-	21.8	6.59	4.17	11.37
B 7	18	90	1	20.1	6.11	3,94	7.76
B 8	18	90	2	24,9	6.08	3.65	7.64
B 9	18	90	3	23.7	5.47	3.78	6.31

Not: Tüm pişirmelerde sülfidite oranı %25, pişirme sıcaklığı 170 °C ve çözelti/yonga oranı 4/1 olarak sabit alınmıştır.

4. İRDELEME ve DEĞERLENDİRME

4.1. Kimyasal Analizlere Ait Bulguların İrdelenmesi

Göknar ve kızıl çam örnekleri üzerinde daha önce belirtilen standart yöntemlere uygun olarak belirlenen selüloz, holoselüloz, α -selüloz ve lignin oranları ile çözünürlük oranları ile daha önce yapılan bazı çalışmalara ait kimyasal analiz ve çözünürlük oranları sonuçları Tablo 7’de verilmiştir.

Bu çalışmada belirlenen kimyasal analiz sonuçları daha önce yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında, elde edilen değerlerin literatürde tespit edilen değerlerle uyum gösterdiği belirlenmiştir.

Göknar örneklerinin kül içeriği ve çözünürlük oranları da aynı tabloda verilmiş olup, kül oranlarının literatürde belirtilen değerler ile benzer sonuçlar verdiği anlaşılmıştır. Tablo 7’de verilen çalışmaların çözünürlük değerlerine bakıldığında Alkol benzende çözünürlüğün bu çalışmadaki verilerden %1-3 daha düşük olduğu gözükmemektedir. Sıcak su ve soğuk su çözünürlük değerlerinin ise literatürde tespit edilen değerler arasında kaldığı görülmüştür.

Kızıl çam örneklerinin %1’lik NaOH çözünürlük değerinin literatürde tespit edilen değerler arasında kaldığı görülmüştür. Sıcak su ve sıcak su çözünürlük değerlerinde ise %1-2,5 daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 7: Bazı İğne Yapraklı ve Yapraklı Türlerle Ait Oduklarının Kimyasal Bileşimleri ve Çözünürlük Değerleri

TÜRLER	KİMYASAL BİLEŞENLER							ÇÖZÜNÜRLÜK				KAYNAKLAR
	Holo-Selüloz (%)	Selüloz (%)	α-selüloz (%)	Lignin (%)	Pento-zanlar (%)	Kül (%)	Alkol-benzen (%)	1% NaOH (%)	Sıcak su (%)	Soğuk su (%)		
Pinus brutia	70,18	53,68	41,9	27,68	--	0,36	4,86	9,94	2,89	1,37	Tespit	KAYNAKLAR
Abies bornmuelleriana	67,19	51,78	43,6	28,14	--	0,34	1,60	11,43	2,20	1,24	Tespit	
Abies alba	70,00	49,4	--	27,70	6,97	0,40	4,25	--	3,59	2,70	9	
Abies sachalinensis	70,40	40,9	--	28,70	12,5	0,53	2,90	--	4,50	2,80	9	
Abies bornmuelleriana	67,36	--	--	28,25	--	0,30	--	11,64	2,20	--	33	
Pinus brutia	65,46	--	42,5	27,47	10,0	0,47	7,92	11,70	--	--	37	
Pinus brutia	70,80	54,14	--	27,37	--	0,37	5,86	8,52	4,99	3,01	31	
Pinus Radiata	72,80	--	47,8	26,70	10,7	0,30	1,10	--	--	--	67	
Pseudotsuga menziesii(Mirb)	61,95	49,33	46,17	27,87	--	0,18	3,73	7,32	4,43	3,74	66	
Picea orientalis	75,55	54,12	--	24,37	--	--	0,14	10,72	2,59	--	68	
Fagus orientalis	78,85	54,19	--	22,25	--	--	1,79	13,79	2,07	--	68	
Alnus barbata	78,83	52,93	42,2	26,27	26,0	0,41	1,92	20,05	2,37	--	70	
Castanea crenata Bl.	72,80	40,30	--	25,90	22,7	0,30	2,70	--	9,50	--	9	
Salix alba	78,10	53,50	43,0	21,06	21,8	0,47	3,20	21,50	7,40	2,82	69	

Ağaçların kimyasal yapısı onların türüne, yetiştiği toprağın yapısına ve iklimine göre belirli sınırlar içerisinde değişebilir. Değişik topraklarda büyüyen aynı türün kimyasal bileşiminde bile önemli farklılıklar olabilir..

4.2. Sülfat-NaBH₄ Yöntemi İle Gökmar ve Kızıl Çam Odunlarından Elde Edilen Kağıt Hamurlarına Ait Değerlendirmeler

Değişik pişirme koşullarında gökmar ve kızıl çam odunlarından elde edilen sülfat- NaBH₄ hamurlarının verim ve bazı kimyasal özellikleri bulgular bölümündeki tablo 4 ve tablo 5’de verilmiştir. Bu amaçla, pişirme koşullarının, verim ve kimyasal özellikler üzerine olan etkileri aşağıdaki bölümlerde işlenmiştir.

4.2.1. Gökmar ve Kızıl Çam Odunlarından Sülfat – NaBH₄ Yöntemi İle Kağıt Hamuru Üretiminde Pişirme Koşullarının Kağıt Hamurlarının Verim ve Kimyasal Özelliklerine Etkisi

4.2.1.1. Pişirme koşullarının verim üzerine etkisi.

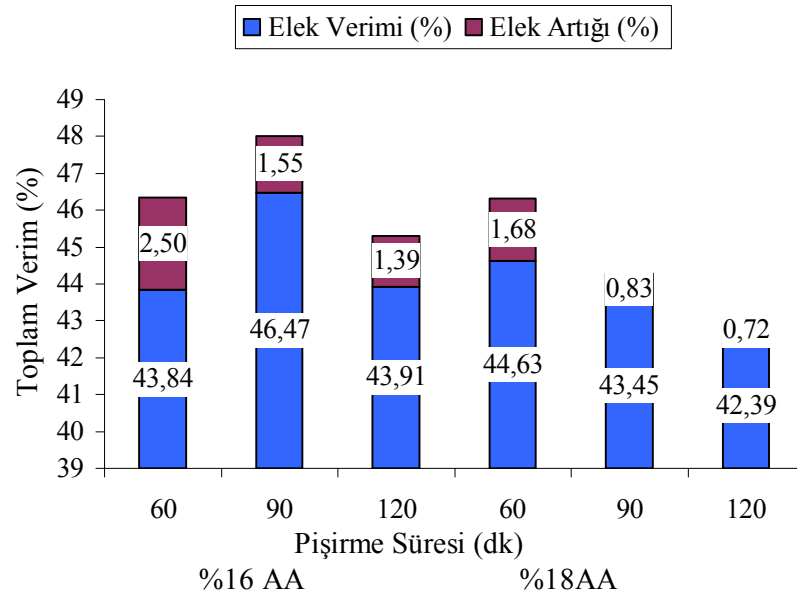
Gökmar ve kızıl çam yongalarından farklı pişirme koşullarında elde edilen Sülfat-NaBH₄ hamurlarının elek verimi, elek artığı ve toplam verim değerleri Tablo4 ve Tablo 5’de verilmiştir. Aşağıda pişirme parametrelerinin verim üzerine etkisi irdelenmiştir.

4.2.1.1.1. Pişirme Süresinin Verim Üzerine Etkisi

Aktif alkali oranına bağlı olarak pişirme süresinin verim üzerine olan etkisini incelemek amacıyla Sülfidite %25'te, pişirme sıcaklığında 170°C de sabit tutularak çizilen grafikler şekil 2 ve şekil 3'de verilmiştir.

Şekil 2'de görüleceği üzere göknar türünde, %16 AA ve %18 AA kullanıldığında sürenin artması ile elek artışı oranında bir azalmanın meydana geldiği gözükmemektedir. %16AA' de süre 60dk.' dan 90dk. çıkarıldığında elek artışı %0,95'lik bir azalma söz konusu iken süre 90dk.'dan 120dk.'ya çıkarıldığında elek artışıdaki azalma %0,16 olmuştur.

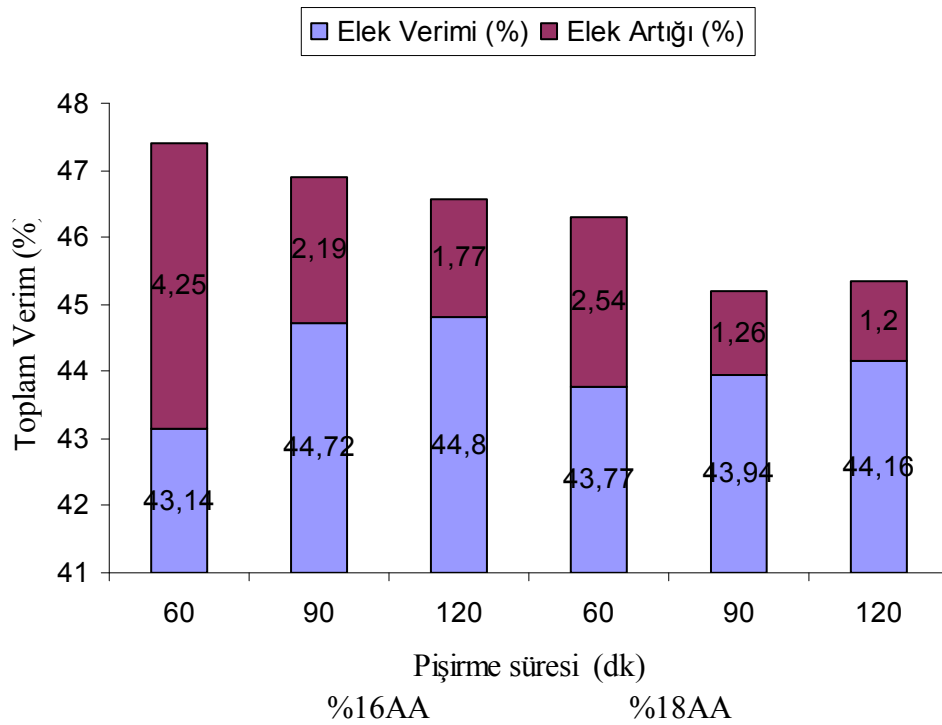
%18 AA' de pişirme süresi yükseldikçe elenmiş verimde sürenin artmasına paralel olarak elenmiş verimde' de bir azalma olduğu gözükmemektedir. %16 AA'de pişirme süresi 60dk'dan 90dk'ya çıkarıldığında elenmiş verimde %2,63'lük bir artış meydana gelmiştir. Süre 90dk'dan 120dk'ya çıkarıldığında ise elenmiş verimde %2,56'lık bir azalma olmuştur.



Şekil 2: Göknar Türünde Pişirme Süresinin Verim Üzerin Etkisi (Sülfidite %25, Pişirme sıcaklığı 170°C de sabit tutulmuştur.)

Şekil 3 incelendiğinde kızıl çam türünde diğer pişirme koşulları sabit tutulup pişirme süresi artırıldığında elenmiş verimde de bir artış olduğu gözükmemektedir. Elek artığında ise pişirme süresinin artmasıyla birlikte bir azalma söz konusu olmaktadır.

%16AA'de pişirme süresi 60dk'dan 90dk'ya çıkarıldığında elek artığında %2,06'lık bir azalma meydana gelmiştir. Süre 90dk'dan 120dk'ya çıkarıldığında bu azalma %0,42 olmuştur. %18AA'de süre 90dk'dan 120dk'ya çıkarıldığında elek artığındaki azalama %0,06 olmuştur.

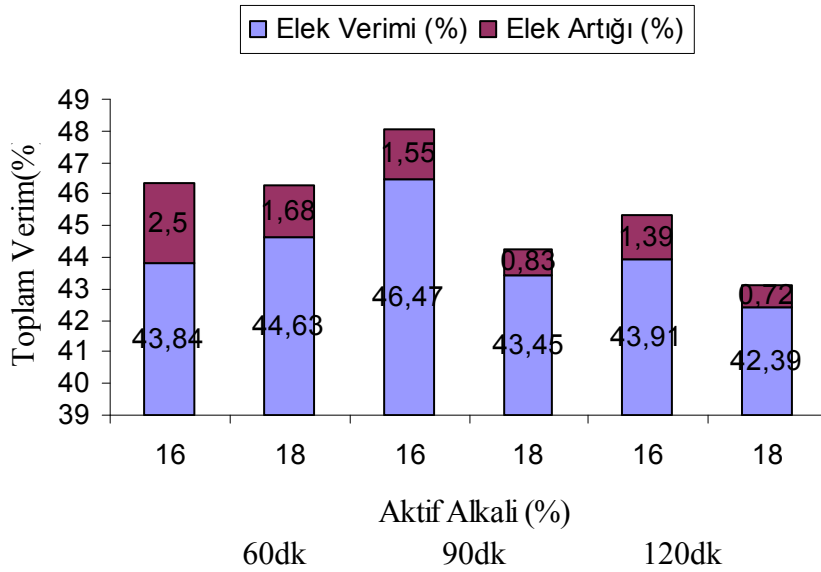


Şekil 3: K.Çam Türünde Piştirme Süresinin Verim Üzerin Etkisi (Sulfidite %25, Piştirme sıcaklığı 170⁰C de sabit tutulmuştur.)

4.2.1.1.2. Aktif Alkalinin Verim Üzerine Etkisi

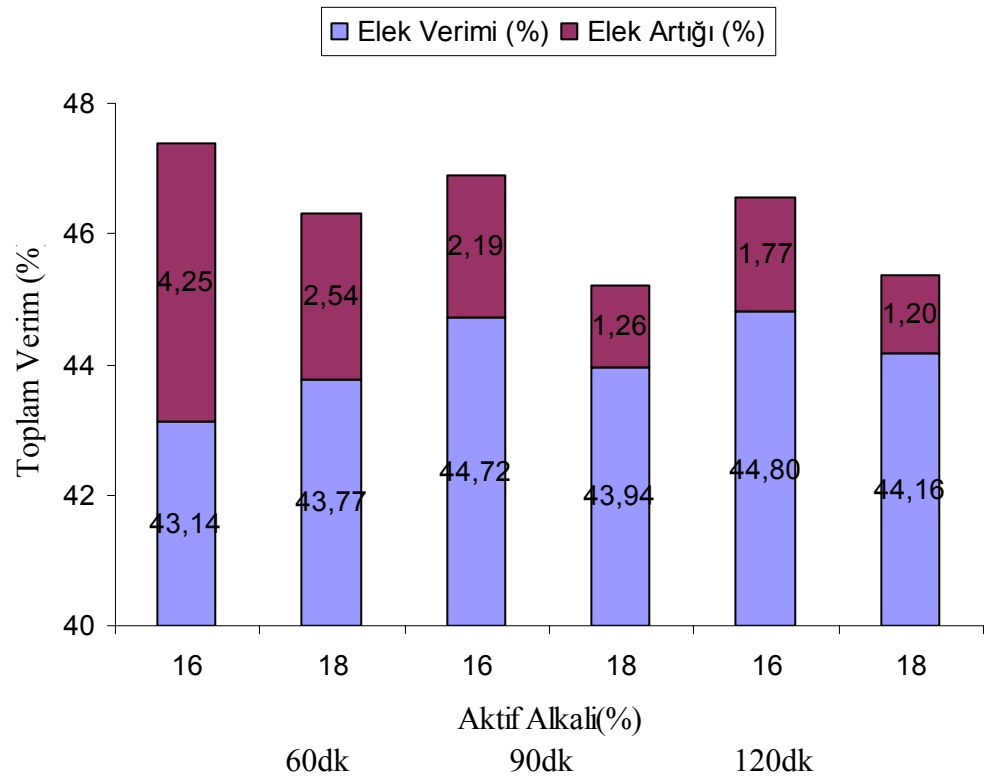
Verim üzerinde aktif alkali oranının etkisini izleyebilmek amacıyla sülfidite %25 ve pişirme süresi 60dk, 90dk ve 120dk sabit olarak alındığında aktif alkali oranı ile verim arasındaki değişimi gösteren grafikler şekil 4 ve şekil 5 de verilmiştir.

Şekil 4’de görüldüğü gibi göknar örneklerinde süre 60dk’ d sabitken aktif alkali oranı %16’dan %18’e çıkarıldığında elenmiş verimde %0,79’luk bir artış olmaktadır. Süre 90dk sabitken AA oranı %16’dan %18’e çıkarıldığında elenmiş verimde %3,02’lik bir azalma görülmektedir. Süre 120dk sabit tutulduğunda AA oranı %16’dan %18’e çıkarıldığında elenmiş verimde %1.52’lik azalma görülmektedir. AA oranı artıkça elek artığında da sürekli olarak bir azalma görülmüştür.



Şekil 4: Göknar Türünde Aktif Alkalinin Verim Üzerine Etkisi (Sülfidite %25, Pişirme sıcaklığı 170⁰C de sabit tutulmuştur.)

Şekil 5 incelendiğinde de kızıl çam türlerinde, diğer pişirme koşulları sabit iken AA oranını %16'dan %18'e çıkarıldığında elek artışı miktarında bir azalma olmaktadır. Süre 90dk sabit iken AA oranı %16'dan %18'e çıkarıldığında elenmiş verimde %0,78'lik bir azalma olmuştur. Elek artığında da %0,93'lük bir azalma olduğu gözükmemektedir. Kızıl çam'da 90 ve 120dk'lık pişirme sürelerinde %16 ve %18 AA'de elek verimi azalmış ama 60dk pişirme süresinde AA artıkça verimde artış olmuştur.



Şekil 5: K.Çam Türünde Aktif Alkalinin Verim Üzerin Etkisi (Sülfidite %25, Pişirme sıcaklığı 170⁰C de sabit tutulmuştur.)

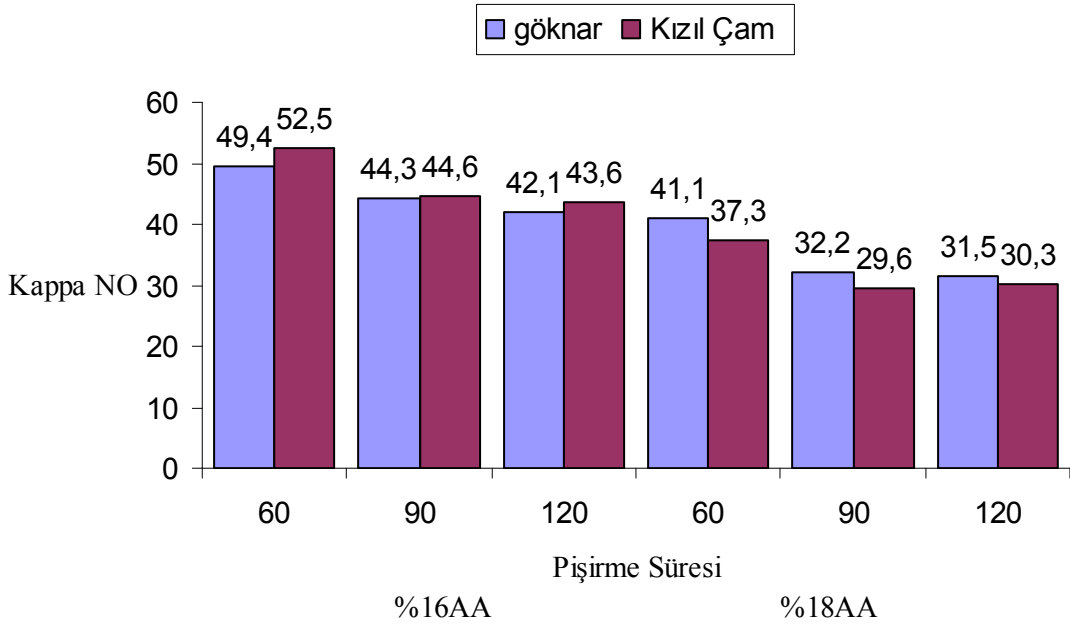
Gökmar türünde elenmiş verim oranı %46,47 ile en yüksek 90dk. ve %16 aktif alkali oranında bulunmuştur. Kızıl çam türünde en yüksek elek verimi %44,8 ile 120dk'da %16 aktif alkali oranında bulunmuştur.

4.2.1.2. Pişirme Koşullarının Kappa Numarası Üzerine Etkisi

Delignifikasyon özellikleri açısından göknar ve kızıl çam yongalarından farklı pişirme koşullarında elde edilen Sülfat- NaBH_4 hamurlarının kappa numaraları, siyah çözelti pH değerleri ile viskozite değerleri Tablo 4 ve Tablo 5’de verilmiştir.

4.2.1.2.1. Pişirme Süresinin Kappa Numarası Üzerine Etkisi

Pişirme süresinin kappa numarası üzerine etkisini görmek amacıyla sülfidite %25 olarak sabit tutulup şekil 6’da görülen grafik çizilmiştir.



Şekil 6: Pişirme Süresinin Kappa Numarası Üzerine Etkisi (Sülfidite %25, Pişirme sıcaklığı 170°C de sabit tutulmuştur)

Şekil 6 incelendiğinde pişirme süreleri ile kappa numaralarının ters orantılı oldukları görülmektedir. 60,90,120 dk. Pişirme sürelerinde, göknar türünde %16

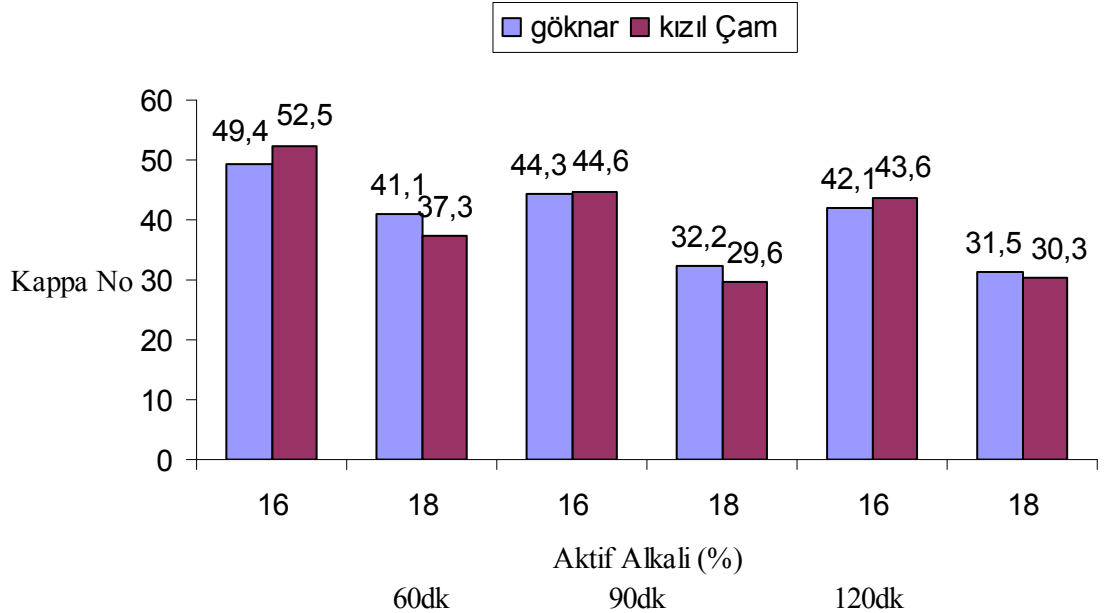
aktif alkalide kappa numaraları sırasıyla 49.4, 44.3, 42.1, %18 aktif alkalide kappa numaraları sırasıyla 41.1, 32.2, 31.5 olarak azaldığı görülmektedir.

Kızıl çam örneklerinde ise %16 aktif alkalide kappa numaraları 52.5, 44.6, 43.6, olarak azaldığı görülmektedir. %18 aktif alkalide kappa numarası 60dk kadan 90dk çıkarıldığında 37.3 den 29.6'ya düşmekte, 90dk dan 120dk'ya çıkarıldığında kappa numarasında 0,7'lik bir artış olduğu gözükmemektedir.

Gökmar türünde en düşük kappa numarası değeri %18 aktif alkali oranında 120dk pişirme süresinde görülmüştür. Kızıl çam türünde ise en düşük kappa numarası değeri %18 aktif alkalide 90dk pişirme süresinde görülmüştür.

4.2.1.2.2. Aktif Alkalinin Kappa Numarası Üzerine Etkisi

Piştirme sıcaklığı 170⁰C ve sülfidite %25 alınarak aktif alkali oranı ve kappa numarası arasındaki değışim Şekil 7'deki grafikte gösterilmiştir.



Şekil 7: Aktif Alkali Oranının Kappa Numarasının Üzerine Etkisi (Sülfidite %25, Piştirme sıcaklığı 170⁰C de sabit tutulmuştur.)

Şekil 7’de göknar ve kızıl çam örnekleri için aktif alkali oranını %16’dan %18’e çıkarılmasıyla kappa numarasında da buna paralel olarak bir düşüşün meydana geldiği gözükmemektedir. Alkali oranına bağlı olarak kappa numarasının bu şekilde düşmesi bunlara paralel olarak delignifikasyonun arttığını göstermektedir.

En düşük kappa numarası göknar türünde %18 AA ile 31.5 , kızıl çam içinde en düşük kappa numarası %18AA’de 29.6 ile belirlenmiştir.

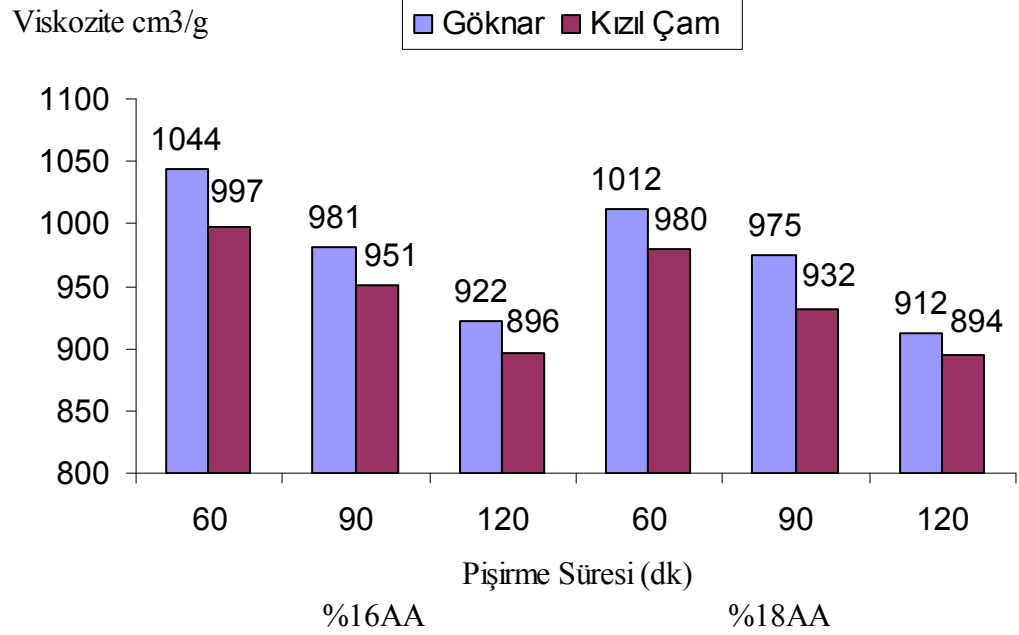
Optimum koşullarını belirlemek için yapılan incelemede göknar ve kızıl çam hamurları için, verim ve kapa numarası dikkate alınarak en uygun koşul %18 aktif alkalide 90dk. pişirme süresi olarak belirlenmiştir. Optimum pişirme şartlarına %1, %2 ve %3 NaBH₄ ilave edilip 3 pişirme daha yapılarak sodyum borhidrürün etkisi incelenmiştir.

4.2.1.3. Pişirme Koşullarının Viskozite Üzerine Etkisi

Göknar ve Kızıl Çam yongalarından farklı pişirme koşullarında elde edilen sülfat-NaBH₄ hamurlarının viskozite değerleri Tablo 4 ve Tablo 5’de verilmiştir. Aşağıda pişirme koşulları olan pişirme süresi ve aktif alkali oranının viskozite üzerine etkisi incelenmiştir.

4.2.1.3.1. Pişirme Süresinin Viskozite Üzerine Etkisi

Pişirme süresinin viskozite üzerine etkisini görmek amacıyla sülfidite %25 ve sıcaklık 170⁰C olarak sabit tutulup şekil 8’de görülen grafik çizilmiştir.



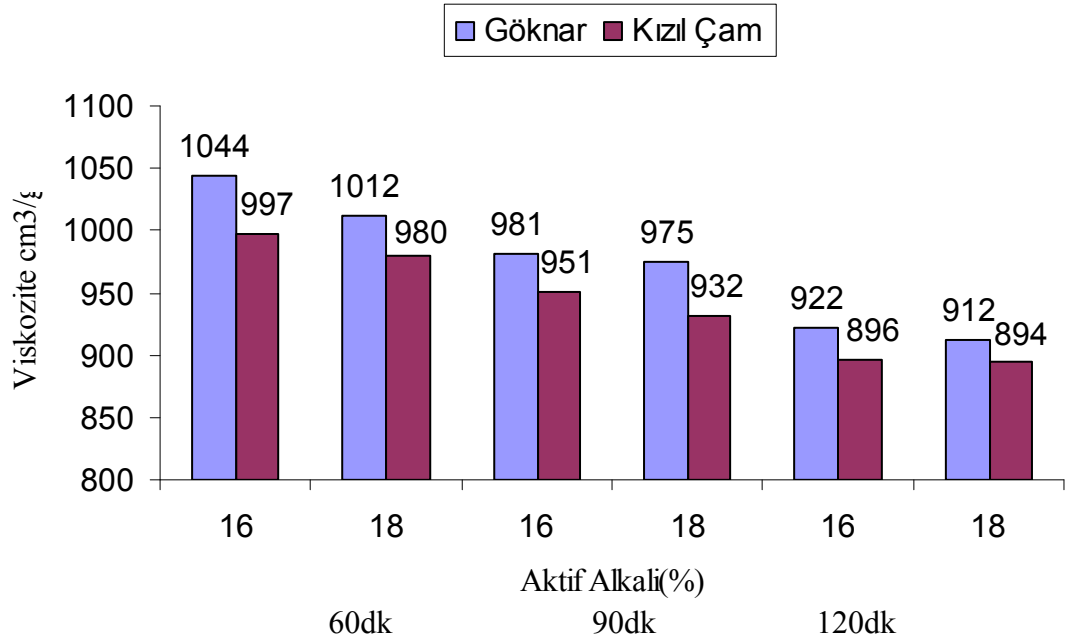
Şekil 8: Piştirme Süresinin Viskozite Üzerine Etkisi (Sülfidite %25, Sıcaklık 170⁰C’de sabit tutulmuştur)

Şekil 8’de açık olarak görüldüğü üzere piştirme süresinin artmasıyla göknar ve kızıl çam türlerinde viskozite değeri düşmektedir. Artan süre ile birlikte viskozite değerinde görülen bu düşmelerin sebebi sıcaklık artışıyla birlikte selüloz molekülünde meydana gelen depolimerizasyon reaksiyonlarının artması olabilir.

Bu sonuçlara bakılarak viskozite açısından en uygun piştirme süresi 60dk olarak seçilebilir. Çünkü en yüksek viskozite değerleri %16 ve %18 aktif alkali değerleri için 60dk piştirme süresinde elde edilmektedir.

4.2.1.3.2. Aktif Alkalinin Viskozite Üzerine Etkisi

Piştirme sıcaklığı 170⁰C ve sülfidite %25 alınarak aktif alkali oranı ve viskozite arasındaki değişim şekil 9’daki grafikte gösterilmiştir.



Şekil 9: Aktif Alkali Oranının Viskozite Üzerine Etkisi (Sülfidite %25, Piştirme sıcaklığı 170⁰C de sabit tutulmuştur.)

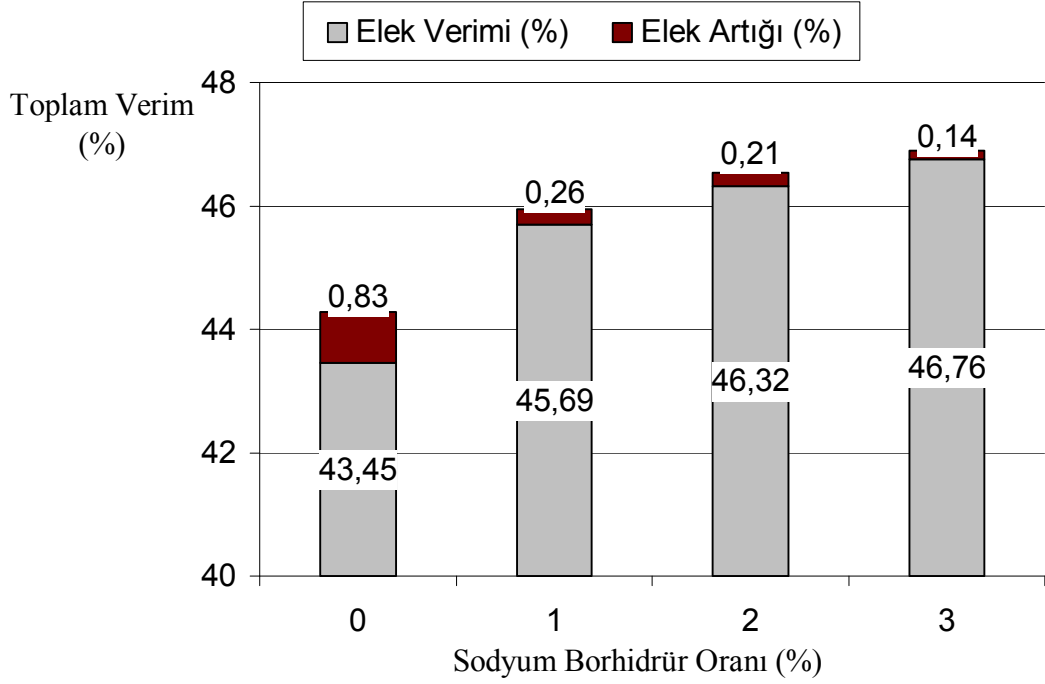
Şekil 9 incelendiğinde her iki örnek içinde, viskozitenin aktif alkali ile ters orantılı olarak düştüğünü görmekteyiz. Bununda sebebi, selüloz zincirinde aktif alkali oranındaki artışa paralel olarak polimerizasyon derecesinin düşmesi olabilir. En yüksek viskozite değeri her iki örnek için %16 aktif alkali oranında 60dk piştirme süresinde tespit edilmiştir.

4.2.1.4. Sodyum Borhidrürün Verim ve Kimyasal Özelliklere Etkisi

4.2.1.4.1. Sodyum Borhidrürün Verim Üzerine Etkisi

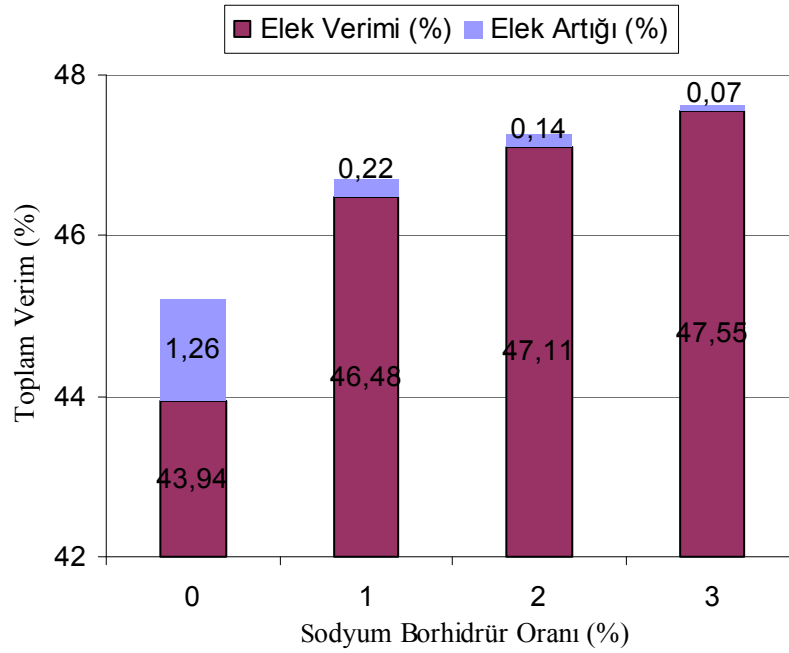
Tablo 4, Tablo 5 ve şekil 10 birlikte incelendiğinde görülmektedir ki, piştirme süresi 90 dakikada aktif alkali oranı %18’de piştirme sıcaklığı 170⁰C’de sabit tutulduğunda, en yüksek toplam ve elek verimi göknar türünde %3 sodyum borhidrür

kullanıldığında elde edilmektedir. En düşük toplam ve elek verimi sodyum borhidrür kullanılmadığı pişirmede elde edilmiştir.



Sekil 10: Göknar Türünde Sodyum Borhidrür Oranının Verim Üzerine Etkisi (Sülfidite %25, Pişirme sıcaklığı 170°C de sabit tutulmuştur.)

Şekil 11, Tablo 4 ve Tablo 5 birlikte incelendiğinde kızıl çam türlerinde en yüksek elek ve toplam verim %3 sodyum borhidrür kullanıldığında elde edilmektedir. En düşük toplam ve elek verimi sodyum borhidrür kullanılmadığı pişirmede elde edilmiştir.



Şekil 11: K.Çam Türünde Sodyum Borhidrür Oranının Verim Üzerine Etkisi(Sülfidite %25, Pişirme sıcaklığı 170⁰C de sabit tutulmuştur.)

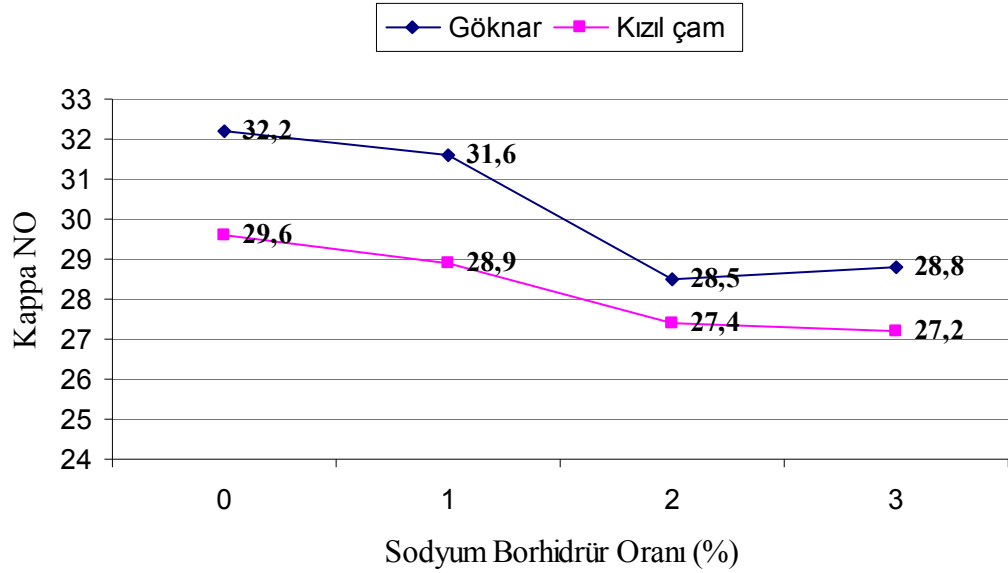
NaBH₄'ün verimi arttırıcı etkisi, karbonhidratlar üzerindeki koruyucu etkisinden kaynaklanmaktadır (46). Ancak Tablo 4, Tablo 5 , şekil 10 ve şekil 11 birlikte incelendiğinde NaBH₄ ün verimi arttırıcı etkisi, sodyum borhidrür oranı artıkça azalmaktadır. %1 NaBH₄ kullanıldığında toplam verimde % 2-2,5 oranında artış sağlanırken, %3 NaBH₄ kullanıldığında toplam verimde %0,1-0,5 oranında artış gerçekleşmiştir.

4.2.1.4.2. Sodyum Borhidrürün Kappa Numarası Üzerine Etkisi

Tablo 4, Tablo 5 ve şekil 12 birlikte incelendiğinde görülmektedir ki, pişirme süresi 90 dakikada aktif alkali oranı %18'de pişirme sıcaklığı 170⁰C'de sabit tutulup sodyum borhidrür oranı %1, %2 ve %3 olarak değiştirildiğinde elde edilen hamurların kappa numarasındaki değişim görülmektedir.

Şekil 12 incelendiğinde, göknar türünde kappa numarasının %2 sodyum borhidrür kullanıldığında en düşük değere ulaştığı gözükmemektedir. Sodyum borhidrür oranı %1'den %2'ye çıkarıldığında kappa numarasında 3,1 bir azalma söz konusu iken, sodyum borhidrür oranını %2'den %3'e çıkardığımızda kappa numarasında 0,3'lük bir artış görülmektedir.

Kızıl Çam türünde kappa numarası %3 sodyum borhidrür kullanıldığında minimum bir değere ulaşmaktadır. Sodyum borhidrür oranı %1'den %2'ye çıkarıldığında kappa numarasında 1,5'lik bir azalma varken sodyum borhidrür oranı %2'den %3'e çıkarıldığında azalma miktarı 0,2 kadar olmuştur.



Şekil 12: Sodyum Borhidrür Oranının Kappa Numarası Üzerine Etkisi
(Sülfidite %25, Pişirme süresi 90dk, Aktif Alkali %18, Pişirme sıcaklığı 170⁰C de sabit tutulmuştur.)

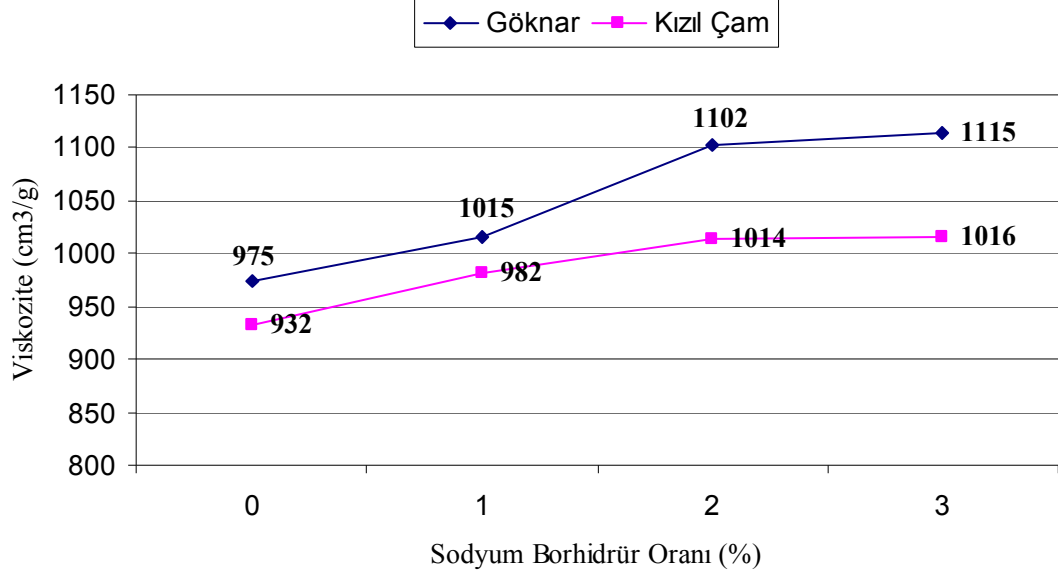
4.2.1.4.3. Sodyum Borhidrürün Viskozite Üzerine Etkisi

Tablo 4, Tablo 5 ve şekil 13 birlikte incelendiğinde görülmektedir ki, pişirme süresi 90 dakikada aktif alkali oranı %18’de pişirme sıcaklığı 170⁰C’de sabit tutulup sodyum borhidrür oranı %1, %2 ve %3 olarak değiştirildiğinde elde edilen hamurların viskozitedeki değişim görülmektedir.

Şekil 13 de görüldüğü gibi sodyum borhidrür oranı artıkça viskozitede bir miktar artış olmaktadır. Göknar türünde viskozite değeri sodyum borhidrür kullanılmadığında 975 cm³/g iken %1 sodyum borhidrür kullanıldığında viskozitede 40 cm³/g lık bir artış olmuştur. Sodyum borhidrür oranı %1’den %2’ye çıkarıldığında viskozitedeki artış 87 cm³/g olmuştur. Sodyum borhidrür oranı %2’den %3’e çıkarıldığında ise viskozitedeki artış 13 cm³/g olmuştur.

Kızıl çam türünde viskozite değeri %0 ,%1, %2 ve %3 sodyum borhidrür kullanım oranına göre sırasıyla 932 cm³/g, 982 cm³/g, 1014 cm³/g, 1016 cm³/g olduğu görülmektedir.

Yine sodyum borhidrür oranını %2’den %3’ e çıkarıldığında viskozitede pek fazla değişiklik olmadığı gözlenmektedir.



Şekil 13: Sodyum Borhidrür Oranının Viskozite Üzerine Etkisi (Sülfidite %25, Pişirme süresi 90dk, Aktif Alkali %18, Pişirme sıcaklığı 170⁰C de sabit tutulmuştur.)

4.2.2. Sülfat-NaBH₄ Pişirmelerinden Elde Edilen Test Kağıtlarının Fiziksel Ve Optik Özellikleri Üzerine Pişirme Koşullarının Etkisinin İrdelenmesi

Sülfat-NaBH₄ yönteminde pişirme koşulları değiştirilerek yapılan 18 adet pişirmeden elde edilen hamurlardan yapılan test kağıtlarının 50 SR⁰ deki değerlerinin ortalamaları Tablo 6’da topluca verilmiştir.

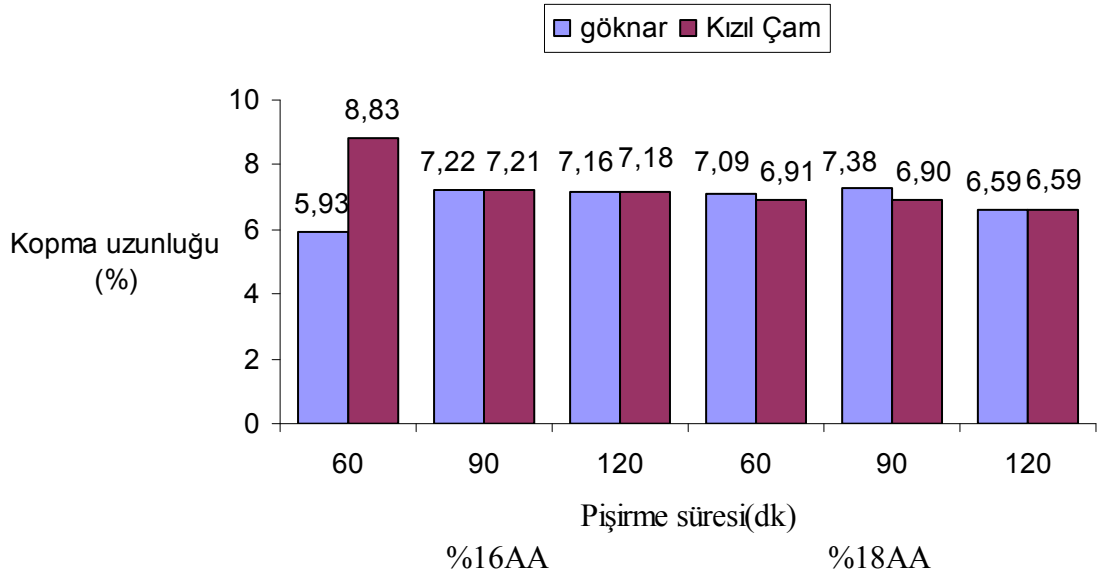
4.2.2.1. Pişirme Koşullarının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi

Tablo 6’da görüleceği üzere sülfat-NaBH₄ yönteminde sodyum borhidrür oranı, diğer pişirme koşulları değiştirilerek yapılan 18 adet pişirmeden elde edilen

hamurlardan yapılan test kağıtlarının 50SR⁰ serbestlik derecesindeki kopma uzunlukları görülmektedir.

4.2.2.1.1. Pişirme Süresinin Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi

Pişirme süresinin kopma uzunluğu üzerine etkisini görmek amacıyla sülfidite %25 ve sıcaklık 170 °C olarak sabit tutulup şekil 14’de görülen grafik çizilmiştir.



Şekil14: Pişirme süresinin Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi (Sülfidite%25, Pişirme Sıcaklığı 170 °C’de sabit tutulmuştur)

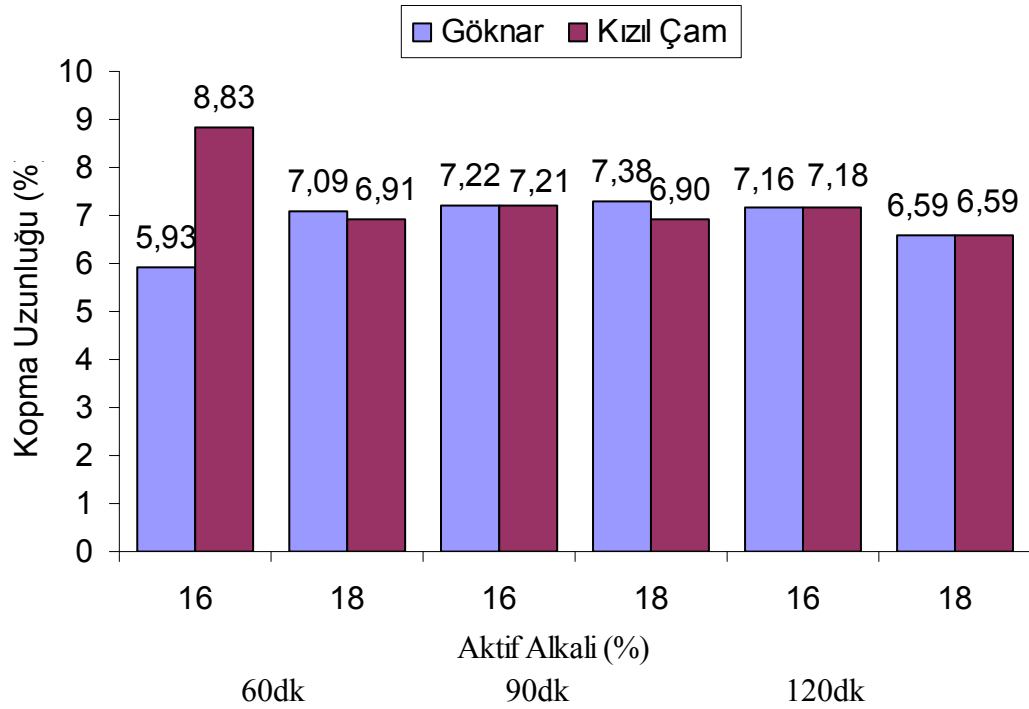
Şekil 14 incelendiğinde kızıl çam örneklerinden elde edilen kağıtlarda pişirme süresinin artmasıyla kopma uzunluğunda çok az bir miktarda düşüş meydana geldiği görülmektedir. Gökner örneklerinde ise 60dk. pişirme süresinden 90dk’lik pişirme süresine çıktığında kopma uzunluğunda bir yükselme meydana gelmekte, 90dk pişirme süresinden 120dk. pişirme süresine çıkıldığında ise bir düşüş meydana gelmektedir.

Şekilde görüleceği üzere en yüksek kopma uzunluğu göknar türü için %18AA de 90dk pişirme süresinde 7,28 km olarak, kızıl çam türünde ise %16AA'de 60dk pişirme süresinde 8,83km olarak bulunmuştur.

Pişirme süresinin uzatılmasıyla kopma uzunluğunda görülen düşüşe muhtemelen viskozite değerinde görülen düşüşler neden olmaktadır.

4.2.2.1.2. Aktif Alkali Oranının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi

Pişirme sıcaklığı 170°C, sülfidite oranı %25 olarak sabit tutularak aktif alkali oranının artırılması ile kopma uzunluğunda meydana gelen değişim şekil 15'de gösterilmiştir.



Şekil 15: Aktif Alkali Oranının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi (Sülfidite %25, Pişirme sıcaklığı 170°C'de sabit tutulmuştur)

Şekil 15 incelendiğinde görülmektedir ki kızıl çam örneklerinden yapılan pişirmelerde elde edilen kağıt hamurlarından yapılan kağıtların kopma uzunluğu aktif alkali oranı arttıkça kopma uzunluğunda bir düşüş meydana gelmektedir.

Gökmar türlerinde ise 60 dk'lık pişirmelerde aktif alkali oranı %16'dan %18'e çıkarıldığında kopma uzunluğu 5.93 km' den 7.09 km' ye, 90 dk'lık pişirmelerde aktif alkali oranı %16' dan %18'e çıkarıldığında kopma uzunluğu 7.22 km' den 7.28 km'ye çıkmakta, 120 dk'lık pişirmelerde ise aktif alkali oranı %16'dan %18'e çıkarıldığında kopma uzunluğu 7.16 km' den 6.59 km' ye düşmektedir.

Şekil 15de'de görüleceği üzere en yüksek kopma uzunluğu kızıl çam için %16 aktif alkalide 8.83 km ile, gökmar için ise %18 AA'de 7.28 km ile ölçülmüştür.

4.2.2.1.3. Sodyum Borhidrür Oranının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi

Kopma uzunluğu üzerine değişen sodyum borhidrür oranının etkisinin belirgin olup olmadığını tespit etmek için diğer optimum pişirme koşullarında sodyum borhidrür oranını %1, %2 ve %3 olarak değiştirildiğinde elde edilen hamurlardan yapılan deneme kağıtları üzerinde belirlenen kopma uzunluklarına ait değerlere uygulanan varyans analizi ve Duncan testi sonuçları Tablo 8 ve Tablo 9' da verilmiştir.

Gökmar odunundan elde edilen optimum pişirme ile optimum pişirme şartlarına ilave edilen sodyum borhidrür oranlarına göre kopma uzunluğu değerlerine ait istatistiki veriler Tablo 8'de verilmiştir.

Tablo 8: Gök nar Odunu Pişirmelerinden Elde Edilen Kağıtların 50 SR⁰ 'deki

Kopma Uzunluğuna Ait İstatistiki Veriler ve Kopma Uzunluğu

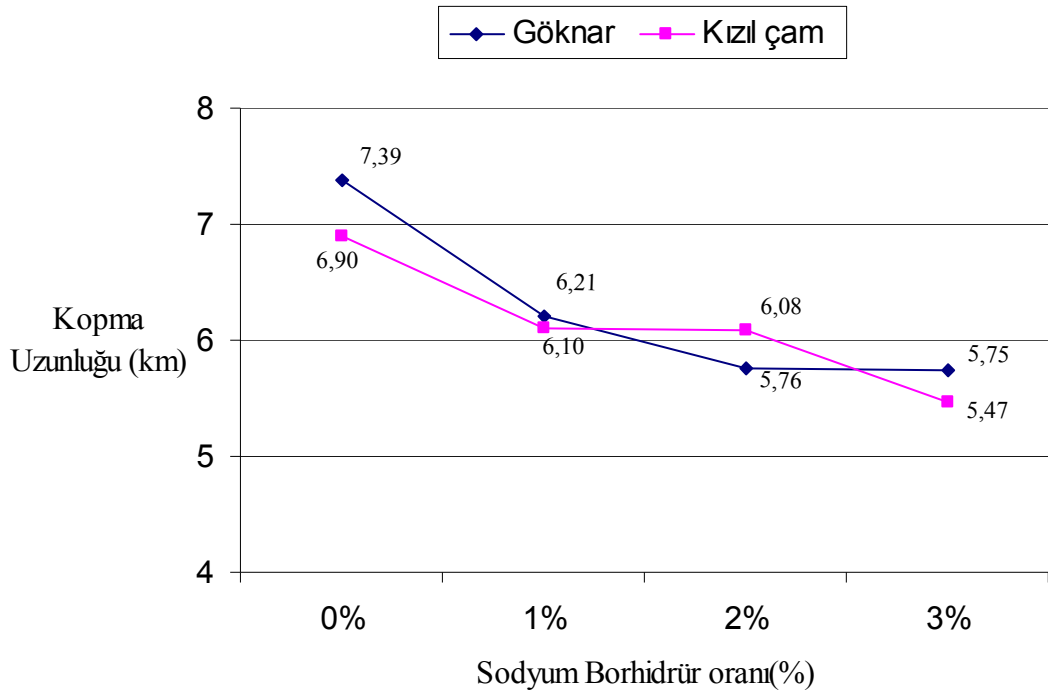
Üzerine Sodyum Borhidrür Oranının Etkisini Gösteren Varyans

Analizi ve Duncan Testi

Gök nar Kopma uzunluğu (km)						
NaBH ₄ Oranı	Aritmetik Ortalama X	Standart Sapma S	Varyans S ²	Varyasyon Katsayısı V %	Xmax	Xmin
% 0	7,386	0,035	0,075	0,479	7,970	6,970
% 1	6,211	0,141	0,036	2,277	6,600	5,910
% 2	5,762	0,240	0,033	4,172	6,150	5,420
% 3	5,749	0,191	0,019	3,321	6,020	5,480
Varyans Analizi Tablosu						
Varyans Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Tüm Varyans	Varyans	F Oranı 95%	F Oranı 99%	Önem Seviyesi
Örnekler Arası	3	17,782	5,927487	145,5015	145,5014524	
Örnekler İçi	36	1,467	0,040738	>	>	(%95) S*
Toplam	39	19,249		2,839	4,312	(%99) S**
DUNCAN TESTİ						
	1%	2%	3%			
%0	1,175 0,179	1,624 0,188	1,637 0,194			
%1		0,449 0,179	0,462 0,188			
%2			0,013 0,179			

Tablo 8'deki varyans analizi incelenecek olursa; $F_{hesap} = 145,5015 < F_{0,05;3,36} = 2,839$ ve $F_{hesap} = 145,5014524 < F_{0,01;3,36} = 4,312$ olduğundan %95 ve %99 güvenle gök nar türünden sodyum borhidrür ilavesiyle elde edilen hamurlardan yapılan kağıtların kopma uzunluk değerleri arasında borhidrür ilave oranlarına göre farklılıklar bulunmaktadır.

Varyans Analizi sonucu belirlenen bu farklılığı saptamak için DUNCAN testi yapılmıştır. Tablo 8’deki test sonuçları incelenecek olursa; optimum pişirme ile elde edilen kağıt hamurundan elde edilen kağıtları ile %1, %2 ve %3 NaBH₄ katılan pişirmelerden elde edilen kağıtlar arasında; %1 NaBH₄ katılan pişirme ile %2 ve %3 NaBH₄ katılan pişirme arasında kopma uzunluğu değerleri bakımından istatistiki anlamda fark olduğu; buna mukabil %2 NaBH₄ katılan pişirme ile %3 NaBH₄ katılan pişirmelerin kopma uzunluğu değerleri arasında istatistiki anlamda bir fark olmadığı görülecektir.



Şekil 16: Sodyum Borhidrür Oranının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi
(Aktif Alkali %18, Sülfidite %25, Pişirme sıcaklığı 170 °C, Pişirme süresi 90dk sabit tutulmuştur)

Şekil 16’da görüldüğü gibi gökner türlerinde optimum pişirme şartlarında kopma uzunluğu 7,39 km iken %1 sodyum borhidrür ilave edilmesiyle kopma uzunluğu 6,21 km’ye düşmektedir. Sodyum borhidrür oranı %1den %2’ye

çıkarıldığında kopma uzunluğu 6,21 km'den 5,76 km'ye düşmektedir. Sodyum borhidrür oranı %2'den %3'e çıkarıldığında kopma uzunluğunda az miktarda da olsa bir düşüş meydana gelmektedir.

Kızıl Çam odunundan elde edilen optimum pişirme ile optimum pişirme şartlarına ilave edilen sodyum borhidrür oranlarına göre kopma uzunluğu değerlerine ait istatistiki veriler Tablo 9'de verilmiştir.

Tablo 9: Kızıl Çam Odunu Pişirmelerinden Elde Edilen Kağıtların 50 SR⁰'deki Kopma Uzunluğuna Ait İstatistiki Veriler ve Kopma Uzunluğu Üzerine Sodyum Borhidrür Oranının Etkisini Gösteren Varyans Analizi ve Duncan Testi

Kızıl Çam Kopma uzunluğu (km)						
NaBH ₄ Oranı	Aritmetik Ortalama X	Standart Sapma S	Varyans S ²	Varyasyon Katsayısı V %	Xmax	Xmin
% 0	6,901	0,474	0,084	6,865	7,410	6,230
% 1	6,102	0,057	0,009	0,927	6,270	5,940
% 2	6,080	0,057	0,036	0,930	6,560	5,840
% 3	5,472	0,140	0,022	2,552	5,730	5,140
Varyans Analizi Tablosu						
Varyans Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Tüm Varyans	Varyans	F Oranı 95%	F Oranı 99%	Önem Seviyesi
Örnekler Arası	3	10,304	3,434609	91,48048	91,480479	
Örnekler İçi	36	1,352	0,037545	>	>	(%95) S*
Toplam	39	11,655		2,839	4,312	(%99) S**
DUNCAN TESTİ						
	%1	%2	%3			
%0	0,799 0,172	0,821 0,181	1,429 0,187			
%1		0,022 0,172	0,630 0,181			
%2			0,608 0,172			

Kızıl çam odunundan sodyum borhidrür katılmasıyla elde edilen hamurlardan yapılan kağıtların kopma uzunlukları arasında borhidrür katılım oranlarına göre farklılıkların bulunup bulunmadığını gösteren Varyans Analizi sonuçları Tablo 9’ da verilmiştir. Tablo 9’daki Varyans analizi incelenecek olursa; $F_{\text{hesap}} = 91,48048 < F_{0,05;3,36} = 2,839$ ve $F_{\text{hesap}} = 91,480479 < F_{0,01;3,36} = 4,312$ olduğundan %95 ve %99 güvenle kızıl çam odunun dan sodyum borhidrür katılmasıyla elde edilen hamurlardan yapılan kağıtların kopma uzunluk değerleri arasında borhidrür katılım oranlarına göre farklılıklar bulunmaktadır

Varyans Analizi sonucu belirlenen bu farklılığı saptamak için DUNCAN testi yapılmıştır. Tablo 9’daki Duncan testi sonuçları incelenecek olursa; optimum pişirme ile elde edilen kağıt hamurundan elde edilen kağıtlar ile %1, %2 ve %3 NaBH₄ katılan pişirmelerden elde edilen kağıtlar arasında; %1 NaBH₄ katılan pişirme ile %3 NaBH₄ katılan pişirme arasında; %2 NaBH₄ katılan pişirme ile %3 NaBH₄ katılan pişirme arasında kopma uzunluğu değerleri bakımından istatistiki anlamda fark olduğu; buna mukabil %1 NaBH₄ katılan pişirme ile %2 NaBH₄ katılan pişirmelerin kopma uzunluğu değerleri arasında istatistiki anlamda bir fark olmadığı görülecektir.

Şekil 16’da görüldüğü gibi kızıl çam örneklerinde sodyum borhidrür oranı artıkça kopma uzunluğunda bir azalma olduğu görülmektedir.

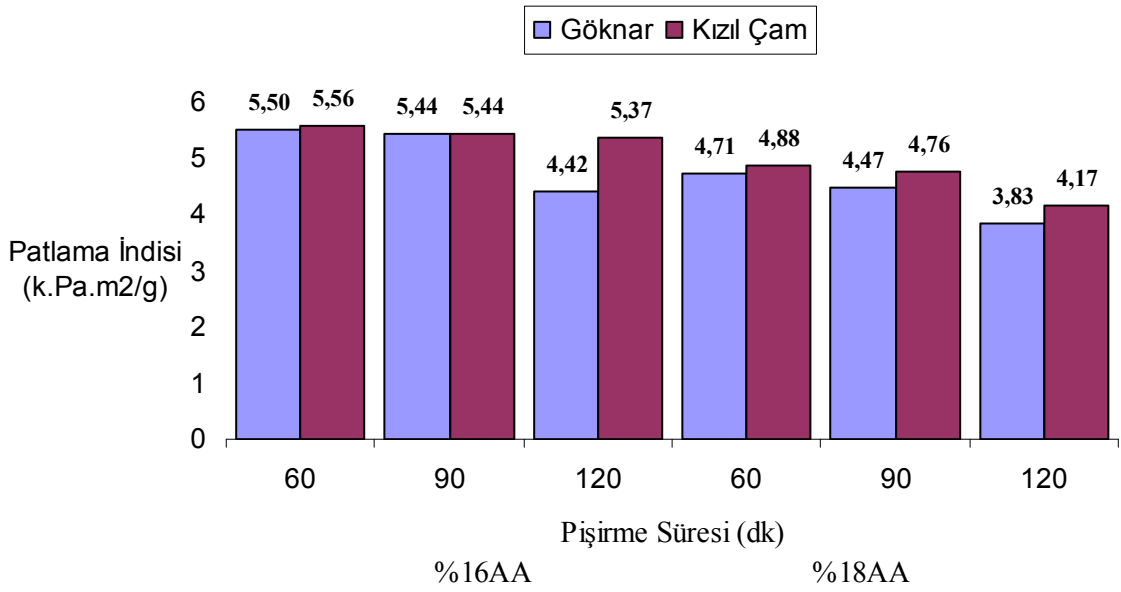
4.2.2.2. Pişirme Koşullarının Patlama İndisi Üzerine Etkisi

Tablo 6’da görüleceği üzere sülfat-NaBH₄ yönteminde sodyum borhidrür oranı, diğer pişirme koşulları değiştirilerek yapılan 18 adet pişirmeden elde edilen

hamurlardan yapılan test kağıtlarının 50SR⁰ serbestlik derecesindeki patlama indisleri görülmektedir.

4.2.2.2.1. Pişirme Süresinin Patlama İndisi Üzerine Etkisi

Piştirme süresinin patlama indisi üzerine etkisini görmek amacıyla sülfidite %25 ve sıcaklık 170 °C olarak sabit tutulup şekil 17’de görülen grafik çizilmiştir.



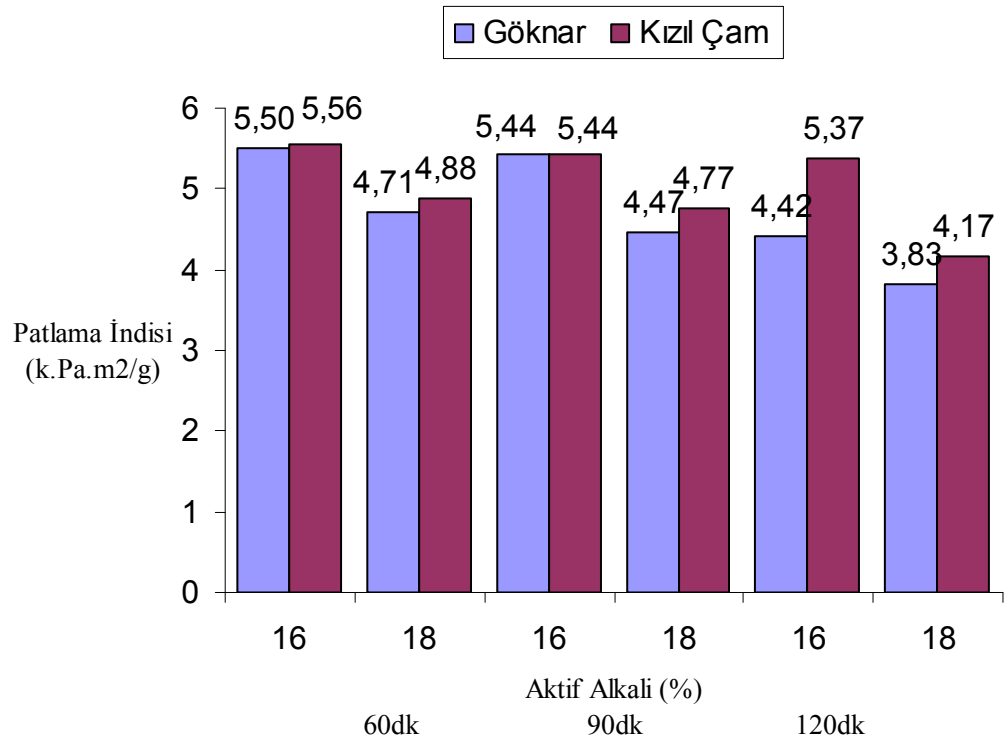
Şekil 17: Piştirme Süresinin Patlama İndisi Üzerine Etkisi (Sülfidite %25, Piştirme Sıcaklığı 170⁰C’de sabit tutulmuştur)

Şekil 17’de görüldüğü gibi piştirme süresinin artmasıyla patlama indisinde bir düşüş olduğu görülmektedir. %16 AA’ de piştirme süresi 90dk’dan 120dk’ya çıkarıldığında patlama indisi göknar türlerinde 5,44’den 4,42 k.Pa.m2/g düşmektedir. Kızıl çam türlerinde ise piştirme süresinin artmasıyla patlama indisinde çok az miktarlarda düşüş söz konusu olduğu görülmektedir. Kızıl çam örneklerinde en yüksek patlama indisi %16AA’de 5,56 k.Pa.m2/g değeri ile 60dk piştirme süresinde

elde edilen hamurlarda görülmüştür. Gök nar örneklerinde ise en yüksek patlama indisi %16AA’de 5,50 k.Pa.m2/g değeri ile 60dk pişirme süresinde elde edilen hamurlarda tespit edilmiştir.

4.2.2.2.2. Aktif Alkali Oranının Patlama İndisi Üzerine Etkisi

Piştirme sıcaklığı 170⁰C, sülfidite oranı %25 olarak sabit tutularak aktif alkali oranının artırılması ile patlama indisinde meydana gelen değişim şekil 18’de gösterilmiştir.



Şekil 18: Aktif Alkali Oranının Patlama İndisi Üzerine Etkisi (Sülfidite %25, Piştirme sıcaklığı 170⁰C’de sabit tutulmuştur)

Şekil 18 değerlendirilecek olursa 90dk piştirme süresinde aktif alkali oranı %16’dan %18’e çıkarıldığında gök nar türlerinde patlama indisi 5,44 k.Pa.m2/g’den

4,47 k.Pa.m²/g'a düşmektedir. Kızıl çam örneklerinde de aktif alkali oranı artıkça patlama indisinde bir düşüş olduğu görülmektedir.

Göknar örneklerinde en yüksek patlama indisi 60dk pişirme süresinde 5,50 k.Pa.m²/g değeri ile %16AA kullanılarak elde edilen hamurda belirlenmiştir. Kızıl çam örneklerinde ise en yüksek patlama indisi 60dk pişirme süresinde 5,56 k.Pa.m²/g değeri ile %16AA kullanılarak elde edilmiştir.

4.2.2.2.3. Sodyum Borhidrür Oranının Patlama İndisi Üzerine Etkisi

Patlama indisi üzerine değişen sodyum borhidrit oranının etkisinin belirgin olup olmadığı tespit etmek için yapılan varyans analiziz ve Duncan testi sonuçları Tablo 10 ve Tablo 11'de verilmiştir.

Göknar odunundan elde edilen optimum pişirme ile optimum pişirme şartlarına ilave edilen sodyum bor hidrür oranlarına göre patlama indisi değerlerine ait istatistiki veriler Tablo 10'da verilmiştir.

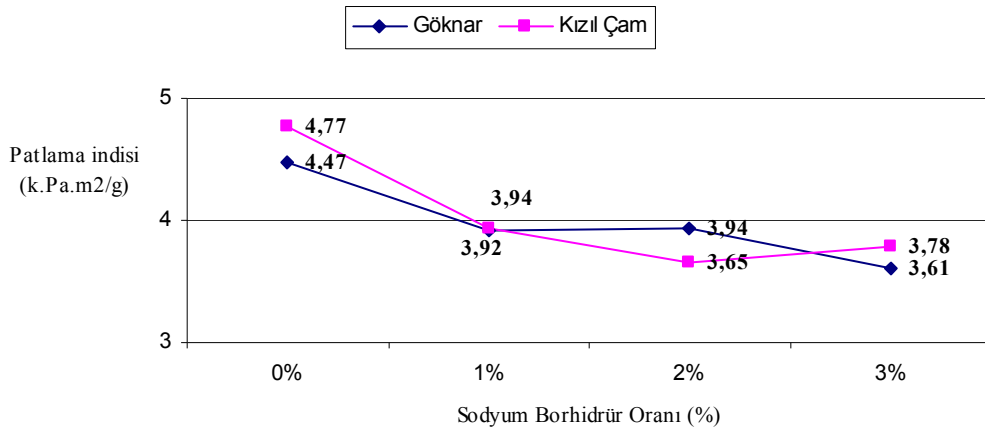
Tablo 10: Gök nar Odunu Pişirmelerinden Elde Edilen Kağıtların 50 SR⁰'deki Patlama İndisine Ait İstatistiki Veriler ve Patlama İndisi Üzerine Sodyum Borhidrür Oranının Etkisini Gösteren Varyans Analizi ve Duncan Testi

Gök nar Patlama İndisi (k.Pa.m ² /g)						
NaBH ₄ Oranı	Aritmetik Ortalama X	Standart Sapma S	Varyans S ²	Varyasyon Katsayısı V %	Xmax	Xmin
% 0	4,47	0,028	0,003	0,633	4,540	4,400
% 1	3,92	0,085	0,002	2,165	3,980	3,860
% 2	3,94	0,028	0,003	0,718	4,040	3,840
% 3	3,61	0,042	0,002	1,175	3,670	3,550
Varyans Analizi Tablosu						
Varyans Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Tüm Varyans	Varyans	F Oranı 95%	F Oranı 99%	Önem Seviyesi
Örnekler Arası	3	3,821	1,273667	570,2985	570,2985	
Örnekler İçi	36	0,080	0,002233	>	>	(%95) S*
Toplam	39	3,901		2,839	4,312	(%99) S**
DUNCAN TESTİ						
	%2	%1	%3			
%0	0,530 0,042	0,550 0,044	0,860 0,046			
%2		0,020 0,042	0,330 0,044			
%1			0,310 0,042			

Tablo 10'daki varyans analizi incelenecek olursa; $F_{\text{hesap}} = 570,2985 < F_{0,05;3,36} = 2,839$ ve $F_{\text{hesap}} = 570,2985 < F_{0,01;3,36} = 4,312$ olduğundan %95 ve %99 güvenle gök nar türünden sodyum borhidrür ilavesiyle elde edilen hamurlardan yapılan kağıtların patlama indisi değerleri arasında sodyum borhidrür ilave oranlarına göre farklılıklar bulunmaktadır

Varyans analizi sonucu belirlenen bu farklılığı saptamak için DUNCAN testi yapılmıştır. Tablo10'daki Duncan testi incelenecek olursa; optimum pişirme ile elde edilen kağıt hamurundan elde edilen kağıtları ile %2, %1 ve %3 NaBH₄ katılan pişirmelerden elde edilen kağıtlar arasında; %2 NaBH₄ katılan pişirme ile %3 NaBH₄ katılan pişirmelerden elde edilen kağıtlar arasında; %1 NaBH₄ katılan pişirme ile %3 NaBH₄ katılan pişirme arasında patlama indisi değerleri bakımından istatistiki anlamda fark olduğu; buna mukabil %2 NaBH₄ katılan pişirme ile %1 NaBH₄ katılan pişirmelerin patlama indisi değerleri arasında istatistiki anlamda bir fark olmadığı görülecektir.

Şekil 19'da görüldüğü gibi göknar örneklerinde sodyum borhidrür oranı %0'dan %1'e ve %2'den %3'e çıkarıldığında patlama indisinde bir düşüş olduğu görülmektedir. Kızıl çam odununda sodyum borhidrür oranı %2'den %3'e çıkarıldığında, göknar odununda ise sodyum borhidrür oranı %1'den %2'ye çıkarıldığında patlama indislerinde ise çok az bir miktarda artış olduğu görülmektedir.



Şekil 19: Sodyum Borhidrür Oranının Patlama İndisi Üzerine Etkisi (Aktif Alkali %18, Sülfidite %25, Pişirme sıcaklığı 170 °C, Pişirme süresi 90dk sabit tutulmuştur)

Kızıl Çam odunundan elde edilen optimum pişirme ile optimum pişirme şartlarına ilave edilen sodyum borhidrür oranlarına göre patlama indisi değerlerine ait istatistiki veriler Tablo 11’de verilmiştir.

Tablo 11: Kızıl Çam Odunu Pişirmelerinden Elde Edilen Kağıtların 50 SR⁰’deki Patlama İndisine Ait İstatistiki Veriler ve Patlama İndisi Üzerine Sodyum Borhidrür Oranının Etkisini Gösteren Varyans Analizi ve Duncan Testi

Kızıl Çam Patlama İndisi (k.Pa.m2/g)						
NaBH ₄ Oranı	Aritmetik Ortalama X	Standart Sapma S	Varyans S ²	Varyasyon Katsayısı V %	Xmax	Xmin
% 0	4,77	0,219	0,030	4,595	5,080	4,460
% 1	3,942	0,049	0,022	1,256	4,250	3,640
% 2	3,65	0,085	0,010	2,325	3,770	3,410
% 3	3,782	0,148	0,050	3,926	4,210	3,350
Varyans Analizi Tablosu						
Varyans Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Tüm Varyans	Varyans	F Oranı 95%	F Oranı 99%	Önem Seviyesi
Örnekler Arası	3	7,611	2,537013	90,18532	90,18532	
Örnekler İçi	36	1,013	0,028131	>	>	(%95) S*
Toplam	39	8,624		2,839	4,312	(%99) S**
DUNCAN TESTİ						
	%1	%3	%2			
%0	0,828 0,149	0,988 0,156	1,120 0,162			
%1		0,160 0,149	0,292 0,156			
%3			0,132 0,149			

Tablo 11'deki varyans analizi incelenecek olursa; $F_{\text{hesap}} = 90,18532 < F_{0,05;3,36} = 2,839$ ve $F_{\text{hesap}} = 90,18532 < F_{0,01;3,36} = 4,312$ olduğundan %95 ve %99 güvenle kızıl çam türünden sodyum bor hidrür ilavesiyle elde edilen hamurlardan yapılan kağıtların patlama indisi değerleri arasında bor hidrür ilave oranlarına göre farklılıklar bulunmaktadır

Varyans Analizi sonucu belirlenen bu farklılığı saptamak için DUNCAN testi yapılmıştır. Tablo 11'deki Duncan testi incelenecek olursa; optimum pişirme ile elde edilen kağıt hamurundan elde edilen kağıtları ile %1, %3 ve %2 NaBH₄ katılan pişirmelerden elde edilen kağıtlar arasında; %1 NaBH₄ katılan pişirme ile %3 ve %2 NaBH₄ katılan pişirme arasında patlama indisi değerleri bakımından istatistiki anlamda fark olduğu; buna mukabil %3 NaBH₄ katılan pişirme ile %2 NaBH₄ katılan pişirmelerin patlama indisi değerleri arasında istatistiki anlamda bir fark olmadığı görülecektir.

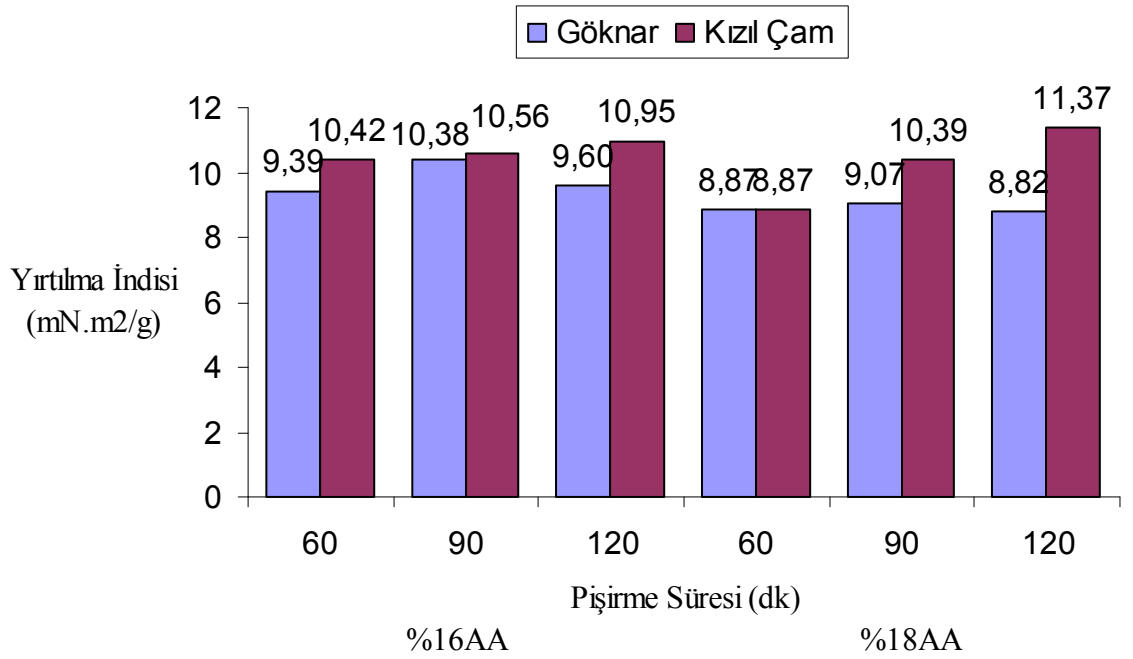
Şekil 19'daki grafikten de görülmektedir ki optimum pişirme şartlarına %1 sodyum borhidrür ilave edildiğinde patlama indisi 4,77 (k.Pa.m²/g)'den 3,94 (k.Pa.m²/g)'e düşmektedir. Sodyum borhidrür oranı %2'den %3'e çıkarıldığında ise patlama indisinde çok az bir miktarda artış olmuştur.

4.2.2.3. Pişirme Koşullarının Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi

Tablo 6'da görüleceği üzere sülfat- NaBH₄ yönteminde sodyum borhidrit oranı, diğer pişirme koşulları değiştirilerek yapılan 18 adet pişirmeden elde edilen hamurlardan yapılan test kağıtlarının 50SR⁰ sindeki yırtılma indisleri görülmektedir.

4.2.2.3.1. Pişirme Süresinin Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi

Piştirme süresinin yırtılma indisi üzerine etkisini görmek amacıyla sülfidite %25 ve sıcaklık 170⁰C olarak sabit tutulup şekil 20’de görülen grafik çizilmiştir.



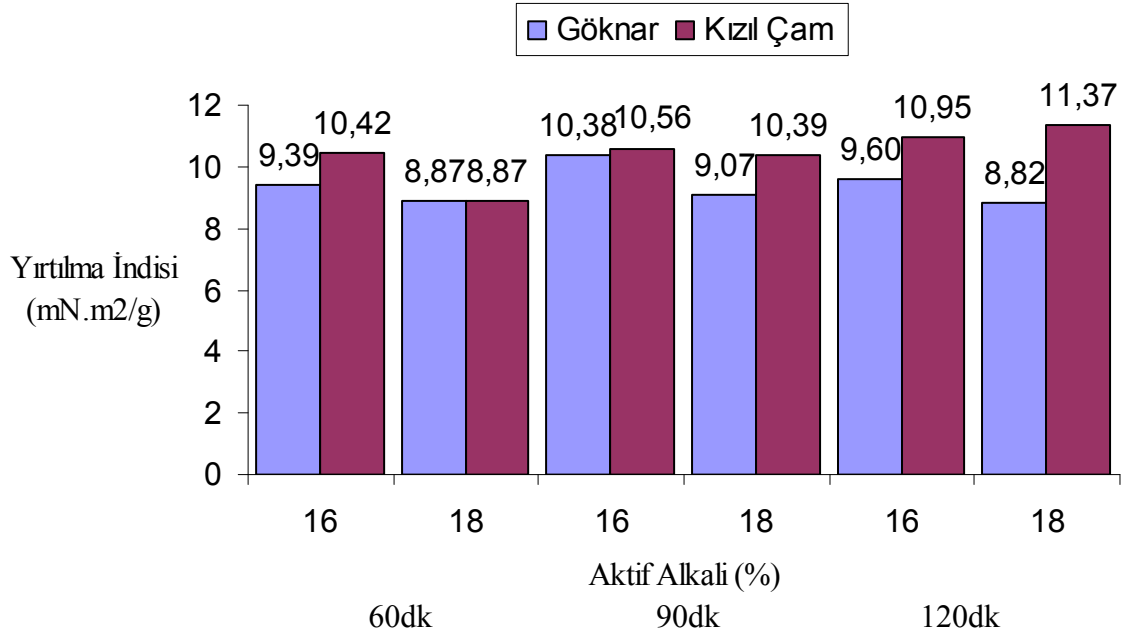
Şekil 20: Piştirme Süresinin Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi (Sülfidite %25, Piştirme Sıcaklığı 170⁰C’de sabit tutulmuştur)

Şekil 20 incelendiğinde kızıl çam odunu kullanılarak yapılan pişirmelerden elde edilen hamurlardan yapılan kağıtların yırtılma indisi değerleri piştirme süresinin artmasıyla bir artış göstermektedir. Göknar odunu kullanılarak yapılan pişirmelerden elde edilen hamurlardan yapılan kağıtların piştirme süresi 60dk dan 90dk çıkarıldığında yırtılma indislerinde bir yükseliş olduğu görülmektedir. Piştirme süresi 90dk’ dan 120dk’ya çıkarıldığında ise yırtılma indisinde düşüş meydana gelmektedir.

Gök narlı pişirmeler için en yüksek yırtılma indisi değeri %16AA'de 10,38 (mN.m²/g) ile 90dk'lık pişirmede elde edilmiştir. Kızıl çamlı pişirmeler için en yüksek yırtılma indisi değeri %18AA'de 11,37(mN.m²/g) ile 120dk'lık pişirmede elde edilmiştir.

4.2.2.3.2. Aktif Alkali Oranının Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi

Aktif alkali oranının yırtılma indisi üzerine etkisini görmek amacıyla sülfidite %25 ve sıcaklık 170 °C olarak sabit tutulup şekil 21'de görülen grafik çizilmiştir.



Şekil 21: Aktif Alkali Oranının Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi (Sülfidite %25, Piştirme sıcaklığı 170 °C'de sabit tutulmuştur)

Şekil 21 incelendiğinde göknar odunu kullanılarak yapılan pişirmelerden elde edilen hamurlardan yapılan kağıtların yırtılma indisi değerleri aktif alkali oranının artırılmasıyla azaldığı görülmektedir. Kızıl çam odunu kullanılarak yapılan pişirmelerden elde edilen hamurlardan yapılan kağıtların aktif alkali oranı %16'dan %18'e çıkarıldığında yırtılma indisinde çok az bir değişim söz konusu olmaktadır.

Göknar odunundan yapılan pişirmeler için en yüksek yırtılma indisi değeri 90dk'lik pişirme süresinde 10,38 (mN.m²/g) ile %16AA'de elde edilmiştir. Kızıl çamlı pişirmeler için en yüksek yırtılma indisi değeri 120dk'lik pişirme süresinde 11,37(mN.m²/g) ile %18AA'de elde edilmiştir.

4.2.2.3.3. Sodyum Borhidrür Oranının Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi

Yırtılma indisi üzerine değişen sodyum borhidrür oranının etkisinin belirgin olup olmadığı tespit etmek için yapılan varyans analiziz ve Duncan testi sonuçları Tablo 12 ve Tablo 13' de verilmiştir.

Göknar odunundan elde edilen optimum pişirme ile optimum pişirme şartlarına ilave edilen sodyum borhidrür oranlarına göre yırtılma indisi değerlerine ait istatistiki veriler Tablo 12'de verilmiştir.

Tablo12: Gökmar Odunu Pişirmelerinden Elde Edilen Kağıtların 50 SR⁰'deki

Yırtılma İndisine Ait İstatistiki Veriler ve Yırtılma İndisi Üzerine

Sodyum Borhidrür Oranının Etkisini Gösteren Varyans Analizi ve

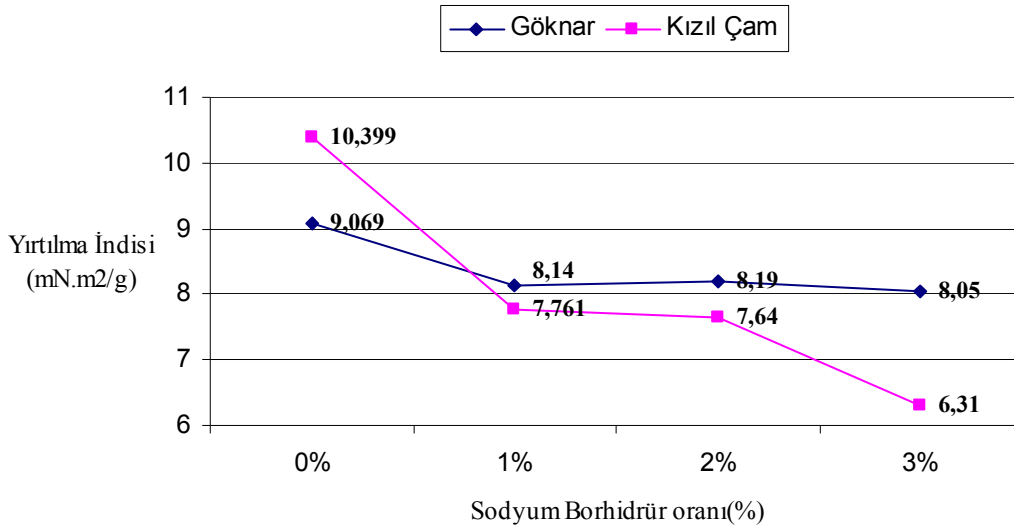
Duncan Testi

Gökmar Yırtılma İndisi (mN.m ² /g)						
NaBH ₄ Oranı	Aritmetik Ortalama X	Standart Sapma S	Varyans S ²	Varyasyon Katsayısı V %	Xmax	Xmin
% 0	9,07	0,276	0,038	3,041	9,460	8,670
% 1	8,14	0,269	0,030	3,301	8,500	7,780
% 2	8,19	0,240	0,036	2,935	8,580	7,800
% 3	8,05	0,099	0,011	1,236	8,240	7,860
Varyans Analizi Tablosu						
Varyans Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Tüm Varyans	Varyans	F Oranı 95%	F Oranı 99%	Önem Seviyesi
Örnekler Arası	3	6,761	2,253536	78,72691	78,72690662	
Örnekler İçi	36	1,030	0,028625	>	>	(%95) S*
Toplam	39	7,791		2,839	4,312	(%99) S**
DUNCAN TESTİ						
	%2	%1	%3			
%0	0,879 0,150	0,929 0,158	1,019 0,163			
%2		0,050 0,150	0,140 0,158			
%1			0,090 0,150			

Tablo 12'deki varyans analizi incelenecek olursa; $F_{\text{hesap}} = 78,72691 < F_{0,05;3,36} = 2,839$ ve $F_{\text{hesap}} = 78,72690662 < F_{0,01;3,36} = 4,312$ olduğundan %95 ve %99 güvenle gökmar türünden sodyum borhidrür ilavesiyle elde edilen hamurlardan yapılan kağıtların yırtılma indisi değerleri arasında sodyum borhidrür ilave oranlarına göre farklılıklar bulunmaktadır

Varyans Analizi sonucu belirlenen bu farklılığı saptamak için DUNCAN testi yapılmıştır. Tablo 12 incelenecek olursa; optimum pişirme ile elde edilen kağıt hamurundan elde edilen kağıtları ile %2, %1 ve %3 NaBH₄ katılan pişirmelerden elde edilen kağıtlar arasında yırtılma indisi değerleri bakımından istatistiki anlamda fark olduğu; buna mukabil %2 NaBH₄ katılan pişirme ile %1 ve %3 NaBH₄ katılan kağıtlar arasında; %1 NaBH₄ katılan pişirme ile %3 NaBH₄ katılan pişirmeden elde edilen kağıtların yırtılma indisi değerleri arasında istatistiki anlamda bir fark olmadığı görülecektir.

Şekil 22 incelendiğinde göknar odunundan yapılan pişirmelerden elde edilen hamurlardan yapılan kağıtların yırtılma indisi değeri, optimum pişirme şartlarına %1 NaBH₄ ilave edildiğinde 9,07(mN.m2/g)'dan 8,14(mN.m2/g)'a düşmektedir. Sodyum borhidrür oranı %1'den %2'ye çıkarıldığında yırtılma indisinde çok az bir miktarda yükselme olmuştur. Sodyum borhidrür oranı %2'den %3'e çıkarıldığında ise yırtılma indisinde tekrar bir düşüş meydana gelmektedir.



Şekil 22: Sodyum Borhidrür Oranının Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi (Aktif Alkali %18, Sülfidite %25, Pişirme sıcaklığı 170⁰C, Pişirme süresi 90dk sabit tutulmuştur)

Kızıl çam odunundan elde edilen optimum pişirme ile optimum pişirme şartlarına ilave edilen sodyum borhidrür oranlarına göre yırtılma indisi değerlerine ait istatistiki veriler Tablo 13’de verilmiştir.

Tablo 13: Kızıl Çam Odunu Pişirmelerinden Elde Edilen Kağıtların 50 SR⁰ ’deki Yırtılma İndisine Ait İstatistiki Veriler ve Yırtılma İndisi Üzerine Sodyum Borhidrür Oranının Etkisini Gösteren Varyans Analizi ve Duncan Testi

Kızıl Çam Yırtılma İndisi (mN.m2/g)						
NaBH ₄ Oranı	Aritmetik Ortalama X	Standart Sapma S	Varyans S ²	Varyasyon Katsayısı V %	Xmax	Xmin
% 0	10,399	0,163	0,010	1,564	10,580	10,210
% 1	7,761	0,163	0,011	2,096	7,940	7,590
% 2	7,64	0,127	0,009	1,666	7,820	7,460
% 3	6,31	0,005	0,00002	0,075	6,320	6,300
Varyans Analizi Tablosu						
Varyans Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Tüm Varyans	Varyans	F Oranı 95%	F Oranı 99%	Önem Seviyesi
Örnekler Arası	3	87,950	29,31666	4028,55	4028,55042	
Örnekler İçi	36	0,262	0,007277	>	>	(%95) S*
Toplam	39	88,212		2,839	4,312	(%99) S**
DUNCAN TESTİ						
	%2	%1	%3			
%0	2,638 0,076	2,759 0,079	4,089 0,082			
%2		0,121 0,076	1,451 0,079			
%1			1,330 0,076			

Tablo 13'deki varyans analizi incelenecek olursa; $F_{\text{hesap}} = 4028,55 < F_{0,05;3,36} = 2,839$ ve $F_{\text{hesap}} = 4028,55042 < F_{0,01;3,36} = 4,312$ olduğundan %95 ve %99 güvenle kızıl çam türünden sodyum borhidrür ilavesiyle elde edilen hamurlardan yapılan kağıtların yırtılma indisi değerleri arasında borhidrür ilave oranlarına göre farklılıklar bulunmaktadır.

Varyans Analizi sonucu belirlenen bu farklılığı saptamak için DUNCAN testi yapılmıştır. Tablo 13 incelenecek olursa; optimum pişirme ile elde edilen kağıt hamurundan elde edilen kağıtları ile %2, %1 ve %3 NaBH_4 katılan pişirmelerden elde edilen kağıtlar arasında, %2 NaBH_4 katılan pişirme ile %1 ve %3 NaBH_4 katılan pişirme arasında, %1 NaBH_4 katılan pişirme ile %3 NaBH_4 katılan pişirme arasında yırtılma indisi değerleri bakımından istatistiki anlamada fark olduğu görülecektir.

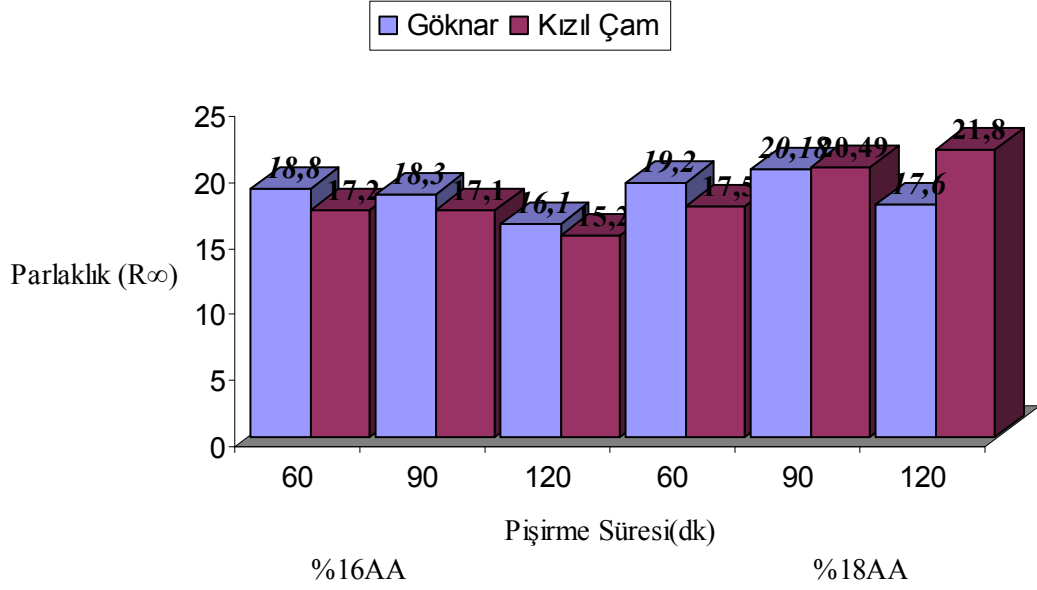
Şekil 22'de görüldüğü gibi kızıl çam odunundan yapılan pişirmelerden elde edilen hamurlardan yapılan kağıtların yırtılma indisi değeri sodyum borhidrür oranı artıkça azalmaktadır.

4.2.2.4. Pişirme Koşullarının Parlaklık Üzerine Etkisi

Pişirme koşulları değiştirilerek elde edilen sülfat- NaBH_4 hamurlarından elde edilen test kağıtlarının 50SR⁰'deki parlaklık değerleri Tablo 6'da verilmiştir.

4.2.2.4.1. Pişirme Süresinin Parlaklık Üzerine Etkisi

Pişirme süresinin parlaklık üzerine etkisini görmek amacıyla sülfidite %25 ve sıcaklık 170⁰C olarak sabit tutulup şekil 23'de görülen grafik çizilmiştir.



Şekil 23: Yiğirtme Süresinin Parlaklık Üzerine Etkisi (Sülfidite %25, Yiğirtme Sıcaklığı 170⁰C’de sabit tutulmuştur)

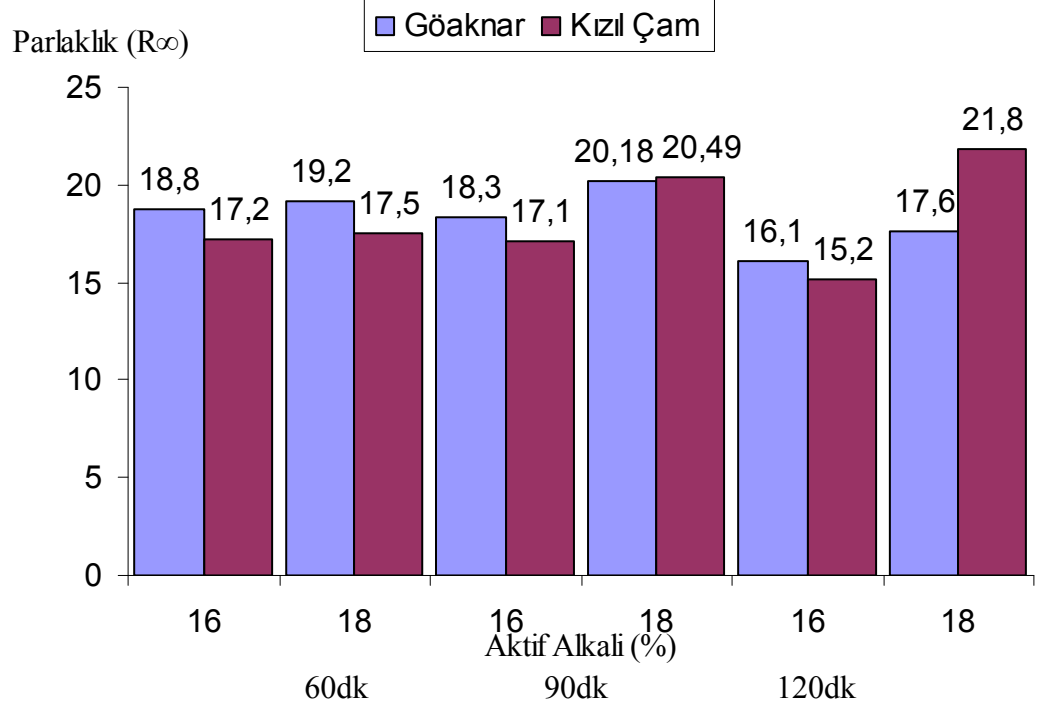
Şekil 23 incelendiğinde göknar odunu yiğirtmelerinden elde edilen hamurlardan yapılan kağıtların parlaklık değeri, aktif alkali değeri %16’da sabit tutulduğunda yiğirtme süresiyle ters orantılıdır. %18AA’de ise parlaklığın optimum olduğu yiğirtme süresi 90 dk’ dır.

Kızıl çam odunu yiğirtmelerinden elde edilen hamurlardan yapılan kağıtların parlaklık değeri, aktif alkali oranı %16’da sabit iken yiğirtme süresiyle ters orantılı, aktif alkali oranı %18’de sabit tutulduğunda yiğirtme süresiyle doğru orantılı olduğu görülmektedir.

Göknar odunu yiğirtmelerinden elde edilen hamurlardan yapılan kağıtların en yüksek parlaklık değeri %18AA’de 20,18 R ∞ ile 90dk yiğirtme süresinde elde edilmiştir. Kızıl çam odunu yiğirtmelerinden elde edilen hamurlardan yapılan kağıtların en yüksek parlaklık değeri %18AA’de 21,8 R ∞ ile 120dk yiğirtme süresinde elde edilmiştir.

4.2.2.4.2. Aktif Alkali Oranının Parlaklık Üzerine Etkisi

Piştirme sıcaklığı 170 °C, sülfidite oranı %25 olarak sabit tutularak aktif alkali oranının artırılması ile parlaklıkta meydana gelen değişim şekil 24’de gösterilmiştir.



Şekil 24: Aktif Alkali Oranının Parlaklık Üzerine Etkisi (Sülfidite %25, Piştirme sıcaklığı 170 °C’de sabit tutulmuştur)

Şekil 24 incelendiğinde göknar ve kızıl çam odunu pişirmelerinden elde edilen hamurlardan yapılan kağıtların parlaklık değerleri aktif alkali oranının artmasıyla artmaktadır.

Göknar odunu pişirmelerinden elde edilen hamurlardan yapılan kağıtların en yüksek parlaklık değeri 90dk pişirme süresinde 20,18 R ∞ ile %18AA'de elde edilmiştir. Kızıl çam odunu pişirmelerinden elde edilen hamurlardan yapılan kağıtların en yüksek parlaklık değeri 120dk pişirme süresinde 21,8 R ∞ ile %18AA'de elde edilmiştir.

4.2.2.4.3. Sodyum Borhidrür Oranının Parlaklık Üzerine Etkisi.

Parlaklık üzerine değişen sodyum borhidrür oranının etkisinin belirgin olup olmadığı tespit etmek için yapılan varyans analiziz ve Duncan testi sonuçları Tablo 14 ve Tablo 15'de verilmiştir.

Göknar odunundan elde edilen optimum pişirme ile optimum pişirme şartlarına ilave edilen sodyum borhidrür oranlarına göre parlaklık değerlerine ait istatistiki veriler Tablo 14'de verilmiştir.

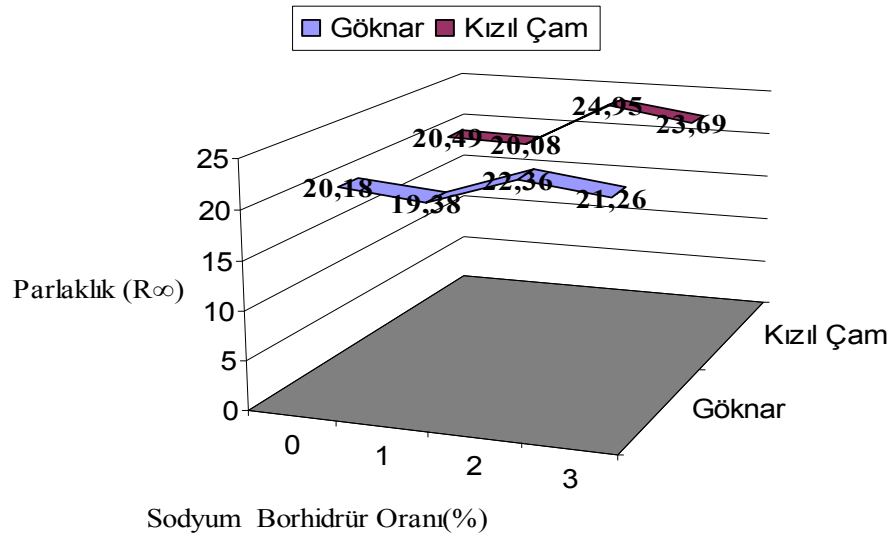
Tablo 14: Gök nar Odunu Pişirmelerinden Elde Edilen Kağıtların 50 SR⁰'deki Parlaklığa Ait İstatistiki Veriler ve Parlaklık Üzerine Sodyum Borhidrür Oranının Etkisini Gösteren Varyans Analizi ve Duncan Testi

Gök nar Parlaklık (R _∞)						
NaBH ₄ Oranı	Aritmetik Ortalama X	Standart Sapma S	Varyans S ²	Varyasyon Katsayısı V %	Xmax	Xmin
% 0	20,18	0,264	0,077	1,307	20,600	19,900
% 1	19,38	0,445	0,220	2,294	19,900	18,700
% 2	22,36	0,528	0,309	2,360	23,200	21,800
% 3	21,26	0,258	0,074	1,212	21,500	20,800
Varyans Analizi Tablosu						
Varyans Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Tüm Varyans	Varyans	F Oranı 95%	F Oranı 99%	Önem Seviyesi
Örnekler Arası	3	50,459	16,81967	98,93922	98,939216	
Örnekler İçi	36	6,120	0,17	>	>	(%95) S*
Toplam	39	56,579		2,839	4,312	(%99) S**
DUNCAN TESTİ						
	%3	%0	%1			
%2	1,100 0,365	2,180 0,384	2,980 0,397			
%3		1,080 0,365	1,880 0,384			
%0			0,800 0,365			

Tablo 14'deki varyans analizi incelenecek olursa $F_{\text{hesap}} = 98,93922 < F_{0,05;3,36} = 2,839$ ve $F_{\text{hesap}} = 98,939216 < F_{0,01;3,36} = 4,312$ olduğundan %95 ve %99 güvenle gök nar türünden sodyum borhidrür ilavesiyle elde edilen hamurlardan yapılan kağıtların parlaklık değerleri arasında sodyum borhidrür ilave oranlarına göre farklılıklar bulunmaktadır.

Varyans Analizi sonucu belirlenen bu farklılığı saptamak için DUNCAN testi yapılmıştır. Tablo 14 incelenecek olursak; %2 NaBH₄ katılan pişirme ile %3, optimum pişirme ve %1 NaBH₄ katılan pişirmelerden elde edilen kağıtlar arasında; %3 NaBH₄ katılan pişirme ile optimum pişirme ve %1 NaBH₄ katılan pişirmelerden elde edilen kağıtlar arasında; optimum pişirme ile elde edilen kağıtlar ile %1 NaBH₄ katılan pişirme arasında parlaklık değerleri bakımından istatistiki anlamda fark olduğu görülecektir.

Şekil 25 incelendiğinde göknar odunundan yapılan pişirmelerden elde edilen hamurlardan yapılan kağıtların parlaklık değeri, %1 sodyum borhidrür kullanıldığında 20,18 R_∞'dan 19,38 R_∞'a düşmekte, sodyum borhidrür oranı %1'den %2'ye çıkarıldığında parlaklıkta bir maksimuma ulaşmakta, %3 sodyum borhidrür kullanıldığında parlaklık değerinde tekrar bir düşüş meydana geldiği görülmektedir.



Şekil 25: Sodyum Borhidrür Oranının Parlaklık Üzerine Etkisi (Aktif Alkali %18, Sülfidite %25, Pişirme sıcaklığı 170 °C, Pişirme süresi 90dk sabit tutulmuştur)

Kızıl çam odunundan elde edilen optimum pişirme ile optimum pişirme şartlarına ilave edilen sodyum borhidrür oranlarına göre parlaklık değerlerine ait istatistiki veriler Tablo 15’de verilmiştir.

Tablo 15: Kızıl Çam Odunu Pişirmelerinden Elde Edilen Kağıtların 50 SR⁰’deki Parlaklığına Ait İstatistiki Veriler ve Parlaklık Üzerine Sodyum Borhidrür Oranının Etkisini Gösteren Varyans Analizi ve Duncan Testi

Kızıl Çam Parlaklık (R _∞)						
NaBH ₄ Oranı	Aritmetik Ortalama X	Standart Sapma S	Varyans S ²	Varyasyon Katsayısı V %	Xmax	Xmin
% 0	20,49	0,394	0,172	1,921	21,000	19,500
% 1	20,08	0,248	0,068	1,236	20,400	19,400
% 2	24,95	0,644	0,461	2,580	26,100	23,900
% 3	23,69	0,298	0,099	1,259	24,400	23,300
Varyans Analizi Tablosu						
Varyans Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Tüm Varyans	Varyans	F Oranı 95%	F Oranı 99%	Önem Seviyesi
Örnekler Arası	3	171,591	57,19692	286,0243	286,0243089	
Örnekler İçi	36	7,199	0,199972	>	>	(%95) S*
Toplam	39	178,790		2,839	4,312	(%99) S**
DUNCAN TESTİ						
	%3	%0	%1			
%2	1,260 0,396	4,460 0,417	4,870 0,431			
%3		3,200 0,396	3,610 0,417			
%0			0,410 0,396			

Tablo 15'deki varyans analizi incelenecek olursa; $F_{\text{hesap}} = 286,0243 < F_{0,05;3,36} = 2,839$ ve $F_{\text{hesap}} = 286,0243089 < F_{0,01;3,36} = 4,312$ olduğundan %95 ve %99 güvenle kızıl çam türünden sodyum bor hidrür ilavesiyle elde edilen hamurlardan yapılan kağıtların parlaklık değerleri arasında sodyum borhidrür ilave oranlarına göre farklılıklar bulunmaktadır

Varyans Analizi sonucu belirlenen bu farklılığı saptamak için DUNCAN testi yapılmıştır. Tablo 15 incelenecek olursak; %2 NaBH₄ katılan pişirme ile %3, optimum pişirme ve %1 NaBH₄ katılan pişirmelerden elde edilen kağıtlar arasında; %3 NaBH₄ katılan pişirme ile optimum pişirme ve %1 NaBH₄ katılan pişirmelerden elde edilen kağıtlar arasında; optimum pişirme ile elde edilen kağıtlar ile %1 NaBH₄ katılan pişirme arasında parlaklık değerleri bakımından istatistiki anlamda fark olduğu görülecektir.

Şekil 25 incelendiğinde kızıl çam odunundan yapılan pişirmelerden elde edilen hamurlardan yapılan kağıtların parlaklık değeri, %1 sodyum borhidrür kullanıldığında 20,49 R_∞'dan 20,08 R_∞'a düşmekte, sodyum borhidrür oranı %1'den %2'ye çıkarıldığında parlaklıkta bir maksimuma ulaşmakta, %3 sodyum borhidrür kullanıldığında parlaklık değerinde tekrar azda olsa bir düşüş meydana geldiği görülmektedir.

5. SONUÇLAR

Gök nar ve kızıl ç am odunlarından sülfat- NaBH_4 yöntemiyle kağıt hamuru üretiminde en uygun pişirme koşullarını belirlemek amacıyla, irdeleme ve değerlendirme bölümünde ayrıntılı olarak incelenen pişirme koşullarının hamur özellikleri üzerine etkileri bu bölümde topluca incelenecektir. Bu amaçla, sülfat- NaBH_4 pişirmelerinde pişirme şartlarının değiştirilmesiyle elde edilen hamurların verimi ve bazı kimyasal nitelikleri ile bu hamurlardan elde edilen test kağıtlarının fiziksel ve optik özellikleri açısından en iyi sonuçları veren pişirme koşulları Tablo 16’da topluca verilmiştir. Tablo’da verilen rakamlar yapılan irdelemeler ve istatistiksel değerlendirmeler sonucunda tespit edilen en uygun koşullardır. Parantez içerisinde verilen değerler ise ikinci derecede uygun görülen sonuçlardır.

Tablo 16: Gök nar ve Kızıl Ç am Odunlarından Sülfat- NaBH_4 Yöntemiyle Pişirilmesinde En Uygun Koşullar

Özellikler	Sodyum Borhidrür Oranı (%)		Pişirme süresi (dak.)		Aktif Alkali (%)	
	Gök nar	Kızıl ç am	Gök nar	Kızıl ç am	Gök nar	Kızıl ç am
Elenmiş Verim	3 (2)	3 (2)	90 (60)	120 (90)	16 (18)	16 (18)
Kappa Numarası	2 (3)	3 (2)	120(90)	120 (90)	18 (16)	18 (16)
Viskozite	3 (2)	3 (2)	60 (90)	60 (90)	16 (18)	16 (18)
Kopma Uzunluğu*	1 (2)	1 (2)	90 (60)	60 (90)	18 (16)	16 (18)
Patlama İndisi*	2 (1)	1 (3)	60 (90)	60 (90)	16 (18)	16 (18)
Yırtılma İndisi*	2 (1)	1 (2)	90(120)	120 (90)	16 (18)	18 (16)
Parlaklık*	2 (3)	2 (3)	90 (60)	120 (90)	18 (16)	18 (16)
En Uygun Koşul	2	2	90	90	18	18

* İstatistiksel analizlere göre en uygun bulunan sonuçlar

Sülfat- NaBH_4 yöntemi ile kağıt hamuru üretiminde en uygun pişirme koşulunun belirlenmesi konusunda karar verebilmek için elde edilen hamurların ne tür kağıtların yapımında kullanılacağını bilmek önemlidir.

Örneğin Liner ve ambalaj türü kağıtların üretiminde kullanılacak esmer kraft hamuru yapımında amaç, pişirme işleminin liflere ayrılma sınırına yakın bir noktada bitirerek mümkün olduğunca yüksek bir verim üstün mukavemet özelliklerine sahip bir hamur elde etmektir. Ağartılarak kullanılacak sülfat hamurlarında en önemli faktör, hamurun içerdiği lignin miktarı olup, bu değer pratikte verim ve viskozite değerine göre daha çok önem arz etmektedir. Zira, pişirmeye göre ağartma safhasında lignini uzaklaştırmanın maliyeti neredeyse on kat daha fazladır. Bu nedenle ağartılabilir özellikte sülfat hamuru üretiminde amaç kabul edilebilir bir verim düzeyinde, hamurun fiziksel direnç özelliklerinde ciddi düşüslere erişilmeden, mümkün olduğu ölçüde düşük oranda kalıntı lignin içerecek bir noktada pişirmeyi sonuçlandırmaktır. Tablo 16 bu noktada dikkate alınarak yorumlanacak olursa göknar ve kızıl çam odunu yongalarından ağartılabilir özellikte bir sülfat hamuru için pişirme süresi 90 dak. ve aktif alkali oranının %18 olduğu pişirme koşulları en uygun koşul olarak seçilmiştir.

Optimum koşul belirlendikten sonra yapılan sülfat- NaBH_4 pişirmelerinden elde edilen hamurların verim ve bazı kimyasal özellikleri ile bu hamurlardan elde edilen kağıtların fiziksel ve optik özellikleri açısından en uygun koşullar tablo 16'da verilmiştir. Tablo 16'a göre verim açısından en uygun sodyum borhidrür oranı göknar ve kızıl çam odunu için %3, kappa numarası açısından göknar odunu için en uygun sodyum borhidrür oranı %2 kızıl çam için %3, viskozite açısından en uygun

sodyum borhidrür oranı göknar ve kızıl çam odunu için %3 olduğu gözükmektedir. Kopma uzunluğu açısından en uygun sonuç göknar ve kızıl çam odunları için %1, patlama indisi açısından en uygun sonuç göknar odunu için %2 kızıl çam odunu için %1, yırtılma indisi açısından en uygun sonuç göknar odunu için %2 kızıl çam için %1, parlaklık açısından en uygun sonuç her iki odun türü için %2 olduğu gözükmektedir. Hamurların verim ve bazı kimyasal özellikleri için en uygun sonuçlar %2,%3 sodyum borhidrür oranlarında elde edilirken, bu hamurlardan elde edilen kağıtların fiziksel özelliklerinde düşüş olduğu ve %2 sodyum borhidrür kullanımı ile %3 sodyum borhidrür kullanımı ile elde edilen hamurların kimyasal özellikleri ve bu hamurlardan elde edilen kağıtların fiziksel özellikleri arasında fazla bir farkın olmadığı dikkate alınmalıdır.

Bu değerlendirmelere göre sülfat- NaBH_4 yöntemi ile göknar ve kızıl çam odunundan kağıt hamuru üretiminde en uygun pişirme şartları aşağıdaki gibi bulunmuştur.

Aktif Alkali oranı	:%18
Pişirme Süresi	: 90 dak.
Sülfidite	:%25
Çöz / Sap	:4/1
Maksimum pişirme sıcaklığı	:170 ⁰ C
Sodyum Borhidrür Oranı	:%2

Bu şartlarda elde edilen hamurların bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri aşağıdaki gibidir.

	<u>Göknar</u>	<u>Kızıl Çam</u>
Kappa No	: 28,5	27,4
Elenmiş Verim	: %46,32	% 47,14
Viskozite	: 1102 cm ³ /g	1014 cm ³ /g
Kopma uzunluğu	: 5,76 km.	6,08km.
Patlama indisi	: 3,94 kPa.m ² /g	3,65 kPa.m ² /g
Yırtılma İndisi	: 8,19 mN.m ² /g	7,64 mN.m ² /g
Parlaklık	: 22,36 elerpho	24,95 elerpho

Sonuçta, göknar ve kızıl çam odunlarından sülfat-bor yöntemiyle en uygun koşulda elde edilen hamurların, aynı pişirme koşullarında sülfat yöntemiyle elde edilen hamurlara göre kappa numarası daha düşük, viskozite daha yüksek, bu hamurlardan elde edilen kağıtların fiziksel özelliklerinde ise az miktarlarda bir azalmanın olduğu tespit edilmiştir. Fiziksel özelliklerinde azalma olmakla birlikte elde edilen hamurların parlaklık değerlerinde artış gözlenmiştir.

6. ÖNERİLER

Bu çalışmada göknar ve kızıl çam yongalarından, sülfat yöntemine sodyum borhidrür ilavesi ile elde edilen hamurların verim ve bazı kimyasal özellikleri ile bu hamurlardan elde edilen kağıtların bazı fiziksel özellikleri irdeleme ve değerlendirme bölümünde verilmiştir.

Sülfat pişirmesine sodyum borhidrür ilave edildiği zaman hemiselülozun degradasyonu önlenmektedir. Pişirme sırasında soyulma reaksiyonu önlenerek lif-lif bağ yapma özelliği ve verim artışı sağlanmaktadır. Sodyum borhidrürün karbonhidratlar üzerindeki koruyucu etkisi aynı zamanda viskozitede'de bir artışa neden olmaktadır. Benzer çalışmalarda sodyum borhidrürün sonuçları kararsızlık göstermektedir, bu yüzden farklı ağaç türleriyle farklı pişirme koşulları altında farklı metotlarla bu çalışmaları tekrarlamak gerekir.

Sülfat yöntemine sodyum borhidrür ilavesi ile hamur verimi artmakta, ancak hamur maliyeti bu kimyasalın eklenmesiyle giderek yükselmektedir. Çünkü sodyum borhidrür az bulunur ve fiyatı yüksektir. Bu yüzden hamur verimindeki artış ile sodyum borhidrürün kullanım maliyeti arasında bir denge bulunmalıdır. Ama yinede sodyum borhidrürün çok az kullanımının bile odun bileşenlerini birbirinden ayırdığı unutulmamalıdır.

Ülkemizde sodyum borhidrür daha düşük maliyetlerde üretilirse çevre dostu bir kimyasal olarak kağıt hamuru üretiminde yaygın olarak kullanımı mümkün olacaktır.

7. KAYNAKLAR

1. Prof. Abdullah İSTEK, Prof. Hüdaverdi EROĞLU, The Effect Of Sodium Borohydride (NaBH_4) On Kraft Pulp Yield, Zonguldak Karaelmas University, Bartın Faculty of Forestry, Bartın, TURKEY
2. Kırıcı, H., Soda- Oksijen Yöntemiyle Göl Kamışından (*Phragmites communis* L.) Kağıt Hamuru Üretim Koşullarının Belirlenmesi, K.T.Ü araştırma Fonu, No: 95.113.002.6, Trabzon, Nisan 1996.
3. Bozkurt, Y. ve Erdin, N., Ticarete Önemli Yabancı Ağaçlar Ders Kitabı, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yayınları, İ.Ü. Yayın No: 3572, F.B.E. Yayın No: 4, İstanbul, 1989.
4. Devlet Planlama Teşkilatı. 2001, sekizinci 5 yıllık kalkınma planı ormancılık özel ihtisas komisyonu raporu , Ankara, 975-19-2555-X
5. Anonim, Devlet Planlama Teşkilatı, 8. Beş Yıllık Kalkınma Planı Kağıtçılık Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Yayın No: DPT: 2525-ÖİK: 541, Ankara, 2000.
6. Johansson, A., Aaltonen, O. ve Ylinen, P., Organosolv Pulping Methods and Pulping Properties, Biomass, 13 (15), 1987, 45-52.
7. Casey, J.P., Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology, John Wiley and sons, Vol:1, New York, USA, 1979

8. Smook, G.A., Handbook for Pulp and Paper Technologists, Angus Wilde Publications, Vancouver, Bellingham, 2000
9. Fengel, D. ve Wegener, G., Wood, Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Walter de Gruyter, Berlin-New York, 1989
10. Kubes, G., Fleming, B.I., MacLeod, J.M. ve Bolker, H.I., Viscosities of Unbleached Alkaline Pulps. II. The G-Factor, Journal of Wood Chemistry and Technology, 3(3), 1983, 313-333
11. Ateş, S., Buğday Saplarından Sülfat Yöntemiyle Kağıt Hamuru Üretim Koşullarının Belirlenmesi., Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 1999
12. Rydholm, S.A., Pulping Processes, Interscience Publishers, London, 1965
13. Casey, J.P., Pulp and Paper, Vol I-III, Interscience Publishers Inc, 1996, New York
14. Bostancı, Ş., Kağıt hamuru üretim ve ağartma teknolojisi, K.T.Ü. Basımevi, Trabzon, 1987
15. Eroğlu, H., Sülfat yöntemiyle kağıt hamuru elde edilmesi, K.T.Ü. Orman Fakültesi Dergisi Cilt 4, 1986, Sayı 1, 64-79
16. Eroğlu, H., O₂-NaOH Yöntemiyle Buğday (*Triticum aestivum* L.) Saplarından Kağıt Hamuru Elde Etme Olanaklarının Araştırılması, Doçentlik Tezi, Trabzon, 1980
17. Benseid, D.W., Wood Technology Forestry 380, Department of Forestry Iowa State University, Ames, Iowa, 1975.
18. Gullichsen, J. ve Fogelholm, C.J., Chemical Pulping, Papermaking Science and Technology Series, Gummerus Printing, Jyväskylä, Finland, 2000.

19. Sjöström, E., Wood Chemistry Fundamentals and Paper Technology, Joint Textbook Committee of The Paper Industry, Tappi and CPPA, 1993 69-75.
20. Fleming, B.I., Bolker, H.I., Kubes, G.J. ve McLeod, J.M., Tappi, 63(11), 1980, 73-77.
21. Kleppe, P.J., Kraft Pulping, Tappi, 53(1), 1970, 35-47.
22. Kocurek, M.A., Alkaline Pulping, Tappi, Atlanta, USA, 1989.
23. Usta, M., Sülfat Pişirmesinde Açığa Çıkan Toplam İndirgenmiş Kükürt (TRS) Bileşiklerinin Oksijenle Yükseltgenmesi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Trabzon, 1989
24. Peydeh, A.L., Chemistry of Kraft Pulping of Compression Wood in Black Spruce, Master Thesis, Graduate Department of Forestry, University of Toronto, Canada, 1994.
25. Levin, M. ve Goldstein I.S., Wood Structure and Composition, Marcel Dekker, 1991 51-116.
26. Ebringerova, A. ve Kosikova, B., Properties and Distribution of Lignin and Polysaccharides in The Whole Tree Mass of Spruce (Picea abies), Drevarsky Vyskum, 126, 1990, 55-63.
27. Gallerstedt, G. ve Lindfors, E.L., Structure Changes in Lignin During Kraft Pulping, Holzforschung, 38, 1984, 151-158.
28. Gierer, J., Chemical Aspects of Kraft Pulping, Wood Science Technology, 14, 1980, 241-266.

29. Gierer, J. ve Noren, I., On The Course of Delignification During Kraft Pulping, *Holzforschung*, 34, 1980, 197-200..
30. Clayton, D.W., The Chemistry of Alkaline Pulping, in *Pulp and Paper Manufacture*, Vol. 2, New York, 1969
31. Kırıcı,H., Alkali Sülfit Antrakinin Etanol (ASES) Yöntemiyle Kızıl çam (pinus brutia Ten.) Odundaki Kağıt Hamuru Üretim Koşullarının Belirlenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü,Trabzon, 1991
32. Bozkurt, Y., 1979, Ağaç Teknolojisi, İ.Ü. Orman Fakültesi Yayınları, İ.Ü. Yayın No: 2481, Orman Fakültesi Yayın No: 260
33. Özdemir, H., Anadolu Gökmar Türleri Odunlarının Kimyasal Karakterizasyonu , Yüksek Lisans Tezi, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2004.
34. Yaltırık, F. ve Efe, A., 2000 Dendroloji Ders Kitabı, II Baskı, İstanbul, 975-404-594-1
35. Yaltırık, F., 1988. Dendroloji Ders Kitabı I. Gymnospermae (açık tohumlular) Orman fak. Yayın No: 386, İstanbul
36. Anşin. R. ve Özkan. Z.C., Tohumlu Bitkiler (Spermatophyta), K.T.Ü. Basımevi, 2. Baskı, Trabzon 1997
37. T.Tank., Hızlı Gelişen Bazı İğne Yapraklı Ağaç Türlerinin Lif ve Kağıt Teknolojisi Yönünden İncelenmesi. İ.Ü. Orman Fakültesi Dergisi. Cilt 40., 1990., Sayı 1.
38. Aytuğ, B., 1959, Türkiye Gökmar Türleri Üzerine Morfolojik Esaslar ve Anatomik Araştırmalar, İ.Ü. Orman Fakültesi Dergisi, Seri A. Cilt 9, sayı 2, 165-200

39. Özdem, S., Etibank Emet Kolemanit Cevherinin Değişik Boyutlarda Optimum Zenginleştirme Yönteminin Belirlenmesi, Z.K.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi., Ocak, 1997., Zonguldak
40. Boztepe, D., 1988, Emet -3mm Gölet Artıklarının Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü., İstanbul
41. Özpeker, Ö; 2001, Bor Yataklarının Değerlendirilmesi Türkiye Bor Yatakları, Workshop, İTÜ Maden Fakültesi, s: 57-68
42. Örs, N., Behmenyar, G., Özdemir, S.S., Boyacı San, F.G. ve Bahar, T; 2002, Hidrojen Üretimi ve Depolama, TÜBİTAK-Marmara Araştırma Merkezi, MKTAE.1.02.007.
43. Hafızoğlu., H; 1982; Orman Ürünleri Kimyası, KTÜ Orman Fakültesi, KTÜ Basımevi, Fakülte Yayın No. 52, Trabzon, 100-101
44. Lierop, B. V., A. Skothos, and N. Liebergott, 1996, The technology of chemical pulp bleaching, Chapter 5., Ozone delignification, 323-340, *Pulp Bleaching: Principles and Practice* (Eds: Carlton W. Dence and Douglas W. Reeve, Atlanta, 868 pp
45. Leary, G., Wong, D and Giampaolo; 1997, The Bleaching of Mechanical Pulps with Oxygen and Borohydride, vol:51, Germany, pp: 445-451
46. Nowakowski, J., Surewicz, W., Effect Of Sodium Borhydride Addition On Alkaline Pulping Of Pine Wood in Various Gaseous Atmospheres in The Digester., *Przeglad Papier.* 22, No.11:341-5 Nov., 1966
47. Tutuş, A., Buğday Saplarından Soda-Oksijen-Antrakinon (SOAQ) Yöntemiyle Elde Edilen Hamurların Hidrojen Peroksit ve Sodyum Borhidrür ile Ağartılması, II.Uluslararası Bor Sempozyumu, 23-25 Eylül 2004 Eskişehir Türkiye, s: 345-350.

48. Tutuş,A., Borlu Bileşiklerin Kağıt Hamuru Üretimi ve Ağartmada Kullanılması., I. Ulusal Bor Çalıştayı Bildiriler Kitabı, s: 399-404, 28-29 Nisan 2005, Ankara
49. Sodium Borohydride in Kraft Pulping ., Luner , P.; Meller, A. Suny College Of Environmental Science and Forestry, Espri Research Reports, 35:1 Year:1963
50. Foelkel, C.E.B., Milanez, A.F., Use of Sodium Borohydride as an Additive in Kraft Pulping., Journal Article, Paperchem Number: AB5209895., Papel 41: 69-72 Aug. 1980.
51. Oltus, E., Use of Sodium Borohydride and Sodium Sulfite in Sulfate Pulping of Beech Dissolving Pulp., Bull. Vyskum. Ustavu Papieru Celulozy 9, No:2:22 p. Year:1996
52. TAPPI Standarts, Offical Test Methods and Provisional Test Methods, Technical Assocation of the Pulp and Paper Industry, Atalanta,USA, 1979
53. Anonymous, TAPPI Test Methods 1992-1993, Tapı pres, Atlanta, Georgia, U.S.A., 1992.
54. Göksel, E., Pamuk Saplarından Selüloz ve Kağıt Endüstrisinde Kullanım Olanakları Üzerine Araştırmalar, İ.Ü. Orman Fakóltesi, Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Ana Bilim Dalı, 7.3.1985
55. Tank, T., Türkiye Kayın ve Gökmar Türlerinin Notral Sülfite Yarıkimyasal (NSSC) Metodu ile Değerlendirme İmkanları, İ.Ü. Orman Fakóltesi, Yayın No: 231, 1978, 97s.

56. Hus, S., Tank, T., Göksel, E., Türkiye (Tarsus Karabucak)'da Yetişen Okaliptüs Türü Odunlarının Morfolojik Yönden Etüdü ve Yarıkimyasal selülozunun Kağıt Sanayinde Değerlendirilme İmkânları, TUBİTAK Yayınları, No : 275, 1975, 66s.
57. Wise, L.E., Wood Chemistry, vol.:1-2, Reinhold Publishing Corporation, 1952-1962, New York, 36 N.Y
58. E.P.F., Manipulations de Chimie Papetiere, Grenoble, 1969, 58 pp
59. Browning, B.L., Methods of Wood Chemistry, Vol I-II, Interscience Publishers, New York, London, 1967
60. Rad, R.A., Douglas-fir in Eastern Nebraska, A Provenance Study, USDA Forest Service Research Paper, Rm-178, 1976
61. Anonymous, Manipulations de Chimie papetiere, E.H.F., Grenoble, France, 1969
62. Zhao, X., Ödberg, L. and Risinger, G., Beating of Wheat-Straw Pulp: Dissolved Carbohydrates and Lignins, Fiber Swelling and Fines Generation, *Tapi*, 75,(1992), 153-161.
63. Nelson, P., Ivryne, G.M., Tearing Resistance in Soda AQ and Kraft Pulps, *Tapi*, 75, 1(1992), 163-166.
64. Kalıpsız, A.K., Bilimsel Araştırma, İ.Ü. Orman Fakültesi Yayın No: 216, İstanbul, 1976
65. Statgraphich, Statical Graphics System, Statistical Graphichs Corporation, 1991.
66. Kırıcı, H., Deniz, İ. and Cinalioğlu, E. Kraft Pulping of Douglas Franco, 7th Meeting of Pulp and Paper Industry of Balkan Countries, Novi Sad, 8th -10nd November 2000, Yugoslavia.

67. Tran, A.V. Kraft Pulping Characteristics of Residual Sesame Stems, Cellulose Chemistry and Technology, 35, 3-4, 377-388, 2001.
68. Yıldız, S. Isıl İşlem Uygulanan Doğu Kayını ve Doğu Ladini Odunlarının Fiziksel, Mekanik, Teknolojik ve Kimyasal Özellikleri, KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Ana Bilim Dalı, PhD. Thesis, 164 s, Trabzon 2002.
69. Eroğlu, H. and Usta, M. Researches on the utilization possibilities of white willow woods in the paper industry, Doğu Tar. ve Or. D. 13, 2. 1989.
70. Bostancı, Ş. Utilisation possibilities of alder wood in pulp and paper industry, TUBITAK TOAG research report No 9, p.83. 1985
71. Batu, F., Varyans Analizi, K.T.Ü. Orman Fakültesi Dergisi. Sayı:2 (1978) 234-254.
72. Weber, E., Grundriss Der Biologischen Statistik, 6. Auflage, Gustav Fisher Verlag, Stuttgart, 1967, 674pp

8. EKLER

Ek Tablo1: Değişik Pişirme Koşullarında Elde Edilen Sülfat-NaBH₄ Hamurlarından Yapılan Deneme Kağıtlarının Çeşitli Dövme Kademelerine Göre Gramajları

Pişirme No	Dövme Kademeleri (SR ⁰)	
	35 ± 3	50 ± 3
	g/m ²	g/m ²
A1	73,67	76,67
A2	70,83	70,83
A3	79,17	75,00
A4	60,42	72,92
A5	74,17	74,58
A6	75,00	75,00
A7	77,92	81,25
A8	78,75	75,42
A9	79,58	76,67
B1	72,08	73,33
B2	74,58	69,58
B3	80,83	84,58
B4	74,58	74,58
B5	79,17	79,17
B6	74,17	75,00
B7	75,00	80,83
B8	84,33	83,33
B9	77,50	79,17

Ek Tablo2: Değişik Pişirme Koşullarında Elde Edilen Sülfat–NaBH₄ Hamurlarından Yapılan Deneme Kağıtlarının Çeşitli Dövme Kademelerindeki Kalınlıkları

Pişirme No	Dövme Kademeleri (SR ⁰)	
	35 ± 3	50 ± 3
	Milimetre	Milimetre
A1	1,02	0,92
A2	0,94	0,89
A3	1,08	0,94
A4	0,86	0,89
A5	0,99	0,88
A6	0,97	0,96
A7	1,07	0,95
A8	1,07	0,93
A9	1,04	1,03
B1	0,96	0,95
B2	0,99	0,89
B3	1,03	0,94
B4	1,02	0,92
B5	1,03	1,09
B6	0,99	1,02
B7	1,25	0,94
B8	1,18	1,06
B9	0,99	1,05

Ek Tablo3: Değişik Pişirme Koşullarında Elde Edilen Sülfat–NaBH₄ Hamurlarından Yapılan Deneme Kağıtlarının Çeşitli Dövme Kademelerindeki Rutubetleri

Pişirme No	Dövme Kademeleri (SR ⁰)	
	35 ± 3	50 ± 3
	%	%
A1	9,40	8,23
A2	4,29	7,59
A3	7,95	7,78
A4	6,17	9,37
A5	5,95	8,48
A6	7,14	7,14
A7	5,65	7,73
A8	4,42	6,47
A9	8,52	8,23
B1	6,13	6,67
B2	7,18	8,44
B3	7,78	9,73
B4	6,55	6,55
B5	7,34	7,34
B6	4,70	5,88
B7	7,65	7,78
B8	5,86	6,38
B9	7,51	8,57

Ek Tablo 4: Değişik Pişirme Koşullarında Elde Edilen Sülfat–NaBH₄ Hamurlarından Yapılan Deneme Kağıtlarının Çeşitli Dövme Kademelerindeki Parlaklıkları

Pişirme No	Dövme Kademeleri (SR ⁰)	
	35 ± 3	50 ± 3
	BaSO ₄ (%)	BaSO ₄ (%)
A1	19,2	18,8
A2	19,2	18,3
A3	17,6	16,1
A4	19,5	19,2
A5	19,7	20,2
A6	19,4	17,6
A7	22,3	19,4
A8	24,5	22,4
A9	24,5	21,3
B1	19,2	17,2
B2	18,4	17,1
B3	16,4	15,2
B4	21,5	17,5
B5	20,2	20,5
B6	22,3	21,8
B7	22,4	20,1
B8	27,4	24,9
B9	26,3	23,7

Ek Tablo 5: Değişik Pişirme Koşullarında Elde Edilen Sülfat–NaBH₄ Hamurlarından Yapılan Deneme Kağıtlarının Çeşitli Dövme Kademelerindeki Baskı Opaklığı

Pişirme No	Dövme Kademeleri (SR ⁰)	
	35 ± 3	50 ± 3
	%	%
A1	98,7	98,4
A2	99,2	101,0
A3	99,3	100,4
A4	98,5	100,2
A5	98,3	99,1
A6	99,4	98,7
A7	100,2	100,1
A8	100,5	99,6
A9	97,5	99,5
B1	99,7	101,5
B2	99,0	99,8
B3	99,9	99,8
B4	98,4	96,0
B5	99,6	99,5
B6	99,9	100,0
B7	99,8	99,9
B8	98,2	99,2
B9	100,1	99,3

Ek Tablo 6: Değişik Pişirme Koşullarında Elde Edilen Sülfat–NaBH₄ Hamurlarından Yapılan Deneme Kağıtlarının Çeşitli Dövme Kademelerindeki Kopma Uzunlukları

Pişirme No	Dövme Kademeleri (SR ⁰)	
	35 ± 3	50 ± 3
	Km	Km
A1	5.82	5,93
A2	6.92	7,22
A3	6.74	7,16
A4	6.88	7,09
A5	7.11	7,38
A6	6.42	6,59
A7	5.87	6,21
A8	5.69	5,76
A9	5.72	5,75
B1	8.73	8,83
B2	7.14	7,21
B3	6.43	7,18
B4	6.84	6,91
B5	6.80	6,90
B6	6.43	6,59
B7	5.94	6,11
B8	5.81	6,08
B9	5.24	5,47

Ek Tablo 7: Değişik Pişirme Koşullarında Elde Edilen Sülfat-NaBH₄ Hamurlarından Yapılan Deneme Kağıtlarının Çeşitli Dövme Kademelerindeki Patlama İndisi

Pişirme No	Dövme Kademeleri (SR ⁰)	
	35 ± 3	50 ± 3
	kPa.m ² /g	kPa.m ² /g
A1	5.38	5,50
A2	5.30	5,44
A3	4.24	4,42
A4	4.56	4,71
A5	4.42	4,47
A6	3.72	3,83
A7	3.78	3,92
A8	3.76	3,94
A9	3.52	3,61
B1	5.46	5,56
B2	5.21	5,44
B3	5.08	5,37
B4	4.76	4,88
B5	4.69	4,77
B6	3.90	4,17
B7	3.84	3,94
B8	3.60	3,65
B9	3.68	3,78

Ek Tablo 8: Değişik Pişirme Koşullarında Elde Edilen Sülfat-NaBH₄ Hamurlarından Yapılan Deneme Kağıtlarının Çeşitli Dövme Kademelerindeki Yırtılma İndisi

Pişirme No	Dövme Kademeleri (SR ⁰)	
	35 ± 3	50 ± 3
	mNm ² /g	mNm ² /g
A1	9.58	9,39
A2	10.47	10,38
A3	9.77	9,60
A4	9.02	8,87
A5	9.32	9,07
A6	8.92	8,82
A7	8.68	8,14
A8	8.95	8,19
A9	8.58	8,05
B1	10.73	10,42
B2	10.84	10,56
B3	11.27	10,95
B4	9.66	8,87
B5	10.44	10,39
B6	11.79	11,37
B7	8.12	7,76
B8	7.98	7,64
B9	6.74	6,31

Ek Tablo 9: Değişik Pişirme Koşullarında Elde Edilen Sülfat–NaBH₄ Hamurlarından Yapılan Deneme Kağıtlarının Çeşitli Dövme Kademelerindeki % Uzaması

Pişirme No	Dövme Kademeleri (SR ⁰)	
	35 ± 3	50 ± 3
	Km (%)	Km (%)
A1	4.19	4,30
A2	3.05	3,42
A3	3.08	2,95
A4	3.40	3,50
A5	3.34	3,40
A6	3.00	2,93
A7	2.79	3,25
A8	3.28	3,03
A9	3.00	2,83
B1	4.08	4,16
B2	3.10	3,86
B3	3.53	4,63
B4	3.90	3,72
B5	3.16	3,86
B6	2.95	3,19
B7	3,78	3,08
B8	3.20	3,01
B9	2.79	3,11

9. ÖZ GEÇMİŞ

Seyfettin TEMİZ, 13,12,1981 yılında Rize’de doğdu. İlk ve orta öğrenimini İstanbul Eyüp’te tamamladı. Temiz 1999 yılında K.T.Ü Orman Endüstri Mühendisliğini kazandı ve 2003 yılında mezun oldu.

Temiz, A.İ.B.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü Orman Endüstri Mühendisliği Ana Bilim Dalında 2003 yılında yüksek lisansına başlamış ve halen devam etmektedir. Temiz orta derecede İngilizce bilmektedir.