|  |  |
| --- | --- |
|  | **T.C.**  **KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ**  **FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ** |

**BİRİNCİL VE İKİNCİL LİF KARIŞIMLARININ YAZI TABI, OLUKLU MUKAVVA VE GAZETE KAĞIDI ÜRETİMİNDE KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI**

**MUSTAFA ÇİÇEKLER**

**DOKTORA TEZİ**

**ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

|  |
| --- |
| **KAHRAMANMARAŞ 2019** |

**T.C.**

**KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİRİNCİL VE İKİNCİL LİF KARIŞIMLARININ YAZI TABI, OLUKLU MUKAVVA VE GAZETE KAĞIDI ÜRETİMİNDE KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI**

**MUSTAFA ÇİÇEKLER**

**Tez Danışmanı:**

**PROF. DR. AHMET TUTUŞ**

**DOKTORA TEZİ**

**ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**KAHRAMANMARAŞ 2019**

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi (Öğrencinin Adı ve Soyadı) tarafından hazırlanan “TEZ BAŞLIĞI” adlı bu tez, jürimiz tarafından XX/XX/20XX tarihinde **oy birliği/oy çokluğu** ile XXX Anabilim Dalında Yüksek Lisans / Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Ünvan, Ad ve Soyad (DANIŞMAN) ……………………………….

Anabilim Dalı, Üniversite Adı

Ünvan, Ad ve Soyad (Varsa İkinci Danışman) ……………………………….

Anabilim Dalı, Üniversite Adı

Ünvan, Ad ve Soyad (ÜYE) ……………………………….

Anabilim Dalı, Üniversite Adı

Ünvan, Ad ve Soyad (ÜYE) ……………………………….

Anabilim Dalı, Üniversite Adı

Ünvan, Ad ve Soyad (ÜYE) ……………………………….

Anabilim Dalı, Üniversite Adı

Ünvan, Ad ve Soyad (ÜYE) ……………………………….

Anabilim Dalı, Üniversite Adı (İkinci Danışman varsa doldurulacaktır. Yoksa silinecektir.)

Ünvan, Ad ve Soyad (ÜYE) ……………………………….

Anabilim Dalı, Üniversite Adı (İkinci Danışman varsa doldurulacaktır. Yoksa silinecektir.)

\*Yüksek Lisans için tek danışmanlı jüri sayısı 3 (üç) iki danışmanlı jüri sayısı 5 (beş) olmalıdır.

\*Doktora için tek danışmanlı jüri sayısı 5 (beş) iki danışmanlı jüri sayısı 7 (yedi) olmalıdır.

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM ……………………………….

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**TEZ BİLDİRİMİ**

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Mustafa ÇİÇEKLER

Bu çalışma Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (BAP) tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 2014/3-33 D

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

**BİRİNCİL VE İKİNCİL LİF KARIŞIMLARININ YAZI TABI, OLUKLU MUKAVVA VE GAZETE KAĞIDI ÜRETİMİNDE KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI**

**(DOKTORA TEZİ)**

**Mustafa ÇİÇEKLER**

# ÖZET

Bu çalışmada birincil ve ikincil lif karışımlarından yazı tabı, oluklu mukavva ve gazete kağıtları üretilmiş ve üretilen kağıtların fiziksel ve optik özellikleri incelenmiştir. Birincil lifler, kızılçam yongalarından Kraft-KBH4 yöntemleri ve buğday saplarından Soda-Hava-KBH4 yöntemleri ile elde edilmiştir. İkincil lifler ise atık ofis, oluklu mukavva ve gazete kağıtlarından üretilmiştir.

Kızılçam yongaları ve buğday saplarından KBH4 ilaveli farklı koşullarda 36 adet olmak üzere toplam 72 adet pişirme deneyi gerçekleştirilmiş ve optimum pişirme koşulları belirlenmiştir. Aynı zamanda pişirme koşullarının kağıt hamurlarının kimyasal, fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkileri de ayrı ayrı incelenmiştir. Pişirme deneyleri sonucunda kızılçam yongalarından kağıt hamuru üretiminde %20 aktif alkali, %27 sülfidite, %26 toplam titre edilebilir aktif alkali ve %0.7 KBH4, buğday saplarında ise %14 NaOH, 9 bar hava ve %0.7 KBH4 pişirme koşullarına sahip olan 12 nolu pişirme deneylerinin optimum koşulları sağladığı tespit edilmiştir. KBH4 kullanımı ile elde edilen kağıt hamurlarının kimyasal, fiziksel ve özellikle optik özelliklerinin olumlu yönde etkilendiği belirlenmiştir.

Atık ofis ve gazete kağıtlarının geri dönüşümünde farklı koşullarda mürekkep giderme işlemleri uygulanmıştır. Selülaz enziminin mürekkep giderme etkinliği ve optik özellikler üzerine etkileri araştırılmış ve optimum mürekkep giderme koşulları belirlenmiştir. Atık ofis kağıtlarının mürekkeplerinin giderilmesinde selülaz enziminin kullanımının mürekkep giderme etkinliği üzerine oldukça etkili olduğu tespit edilirken atık gazete kağıtlarında ise herhangi bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Atık ofis kağıtları için optimum mürekkep giderme koşulu %50 kimyasal ve 2.5 U/g enzim kullanımı ile sağlanırken atık gazete kağıtları için %100 kimyasal kullanımı ile sağlanmıştır.

Yazı tabı kağıdı üretimi için optimum pişirme koşullarından elde edilen kızılçam ve buğday sapı hamurları ve mürekkebi giderilmiş atık ofis kağıt hamurları farklı kademelerde ağartma işlemlerine tabi tutulmuştur. Gazete kağıdı üretimi için ise sadece atık gazete kağıtlarına ağartma işlemleri uygulanmıştır. Ön enzim uygulamasının ağartma işlemlerine etkisini belirlemek için tüm hamurlara belirlenen miktarlarda ksilanaz enzimi uygulanmıştır. Ağartma işlemlerinde enzim (X) oksijen (O), alkali ekstraksiyonu (E), hipoklorit (H), peroksit (P) ve FAS (F) ağartmaları kağıt hamurlarına uygulanmıştır. Ağartma işlemleri sonucunda, ksilanaz enzimi uygulanmış atık gazete kağıt hamurları hariç diğer kağıt hamurlarının bir sonraki ağartma kademesinde daha yüksek optik özelliklere sahip olduğu tespit edilmiştir. Kızılçam ve buğday sapı kağıt hamurlarının ağartılmasında XOEHEH, atık ofis kağıtlarının ağartılmasında XOF ve atık gazete kağıtlarının ağartılmasında PF ağartma kademeleri ile optimum sonuçlar elde edilmiştir.

Birincil ve ikincil lif karışımlarından üretilen yazı tabı, oluklu mukavva ve gazete kağıtlarının fiziksel ve optik özelliklerinin standartlar ile örtüştüğü tespit edilmiştir. Ülkemizde ağartılmış birincil lif ve gazete kağıdı üretilmemekte olup yurt dışından yüksek fiyatlarla ithal edilmektedir. Sonuç olarak, kızılçam ve buğday saplarından elde edilen birincil liflerin ve atık ofis, oluklu mukavva ve gazete kağıtlarından elde edilen ikincil liflerin karışımı ile yazı tabı, oluklu mukavva ve gazete kağıtları üretilebileceği ve ülke ekonomisine önemli bir katkı sağlayacağı görülmektedir.

**Anahtar Kelimeler**: Birincil ve ikincil lif, yazı tabı, oluklu mukavva, gazete, kağıt hamuru, KBH4

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı,

Ocak / 2019

Danışman: Prof. Dr. Ahmet TUTUŞ

Sayfa sayısı: 197

**INVESTIGATION THE USING PRIMARY AND SECONDARY FIBER BLENDS IN WRITING-PRINTING, NEWSPAPER AND CORRUGATED CARDBOARD PAPERS PRODUCTION**

**(PhD THESIS)**

**Mustafa ÇİÇEKLER**

# ABSTRACT

In this study, writing-printing, newspaper and corrugated cardboard papers were produced from primary and secondary fiber blends and the physical and optical properties of the papers were investigated. The primary fibers have been obtained from red pine (*Pinus brutia*) woods (Kraft-KBH4) and wheat straws (Soda-Air-KBH4). Secandary fibers have been produced from mixed office paper, waste newspapers and old corrugated cardboards.

72 cooking trials have been carried out under different cooking conditions with the addition of KBH4 from the red pine chips and wheat stalks and optimum cooking conditions were determined. Besides, the effects of cooking conditions on the chemical, physical and optical properties of the pulps were investigated. As a result of the cooking experiments, it was found that the optimum pulping conditions were achieved with the use of 20% active alkali, 27% sulfide, and 0.7% KBH4 for red pine and 14% NaOH, 9 bar air and 0.7% KBH4 for wheat straws. It was determined that the chemical, physical and especially optical properties of the pulp obtained by using KBH4 were affected positively.

The recycling of waste office and newspapers was carried out in different deinking conditions. The effects of cellulase on the ink removal efficiency and optical properties of the pulps were investigated and the optimum deinking conditions were determined. The use of cellulase enzyme in deinking of waste office papers is found to be highly effective in terms of the ink removal efficiency, but it has been determined that there is no effect on waste newspapers. The optimum deinking condition for waste office papers was ensured by the use of 50% chemical and 2.5 U/g enzyme, while 100% chemical use for waste newspapers was determined as the optimum deinking condition.

In order to produce writing-printing and newspapers, red pine and wheat straw pulps obtained from optimum cooking conditions and deinked waste office and newspapers were subjected to bleaching processes at different levels. In order to determine the effect of pre-enzyme application on bleaching processes, xylanase enzyme was applied to all pulps in certain amounts. In bleaching processes, enzyme (X), oxygen (O), alkali extraction (E), hypochlorite (H), peroxide (P) and FAS (F) bleaching sequences were applied to the pulps. With xylanase treatment, except the waste newspaper pulp, the other pulps were found to have higher optical properties at the next bleaching stage. XOEHEH bleaching steps were used for bleaching of red pine and wheat stalks, XOF bleaching stages were used for bleaching waste office papers and PF bleaching stages were used for bleaching waste paper.

The physical and optical properties of the writing-printing, corrugated cardboard and newspapers produced from primary and secondary fiber blends were found to be in accordance with the relevant standards. Primary fibers and newspapers are not produced in our country and they are imported from other countries at high prices. It is seen that the writing-printing, corrugated cardboard and newspaper papers can be produced from the primary fibers obtained from red pine and wheat straws and the secondary fibers obtained from waste office, corrugated cardboard and newspaper papers blends and it will make a significant contribution to the national economy.

**Key Words:** Primary and secondary fiber, wrting-printing, corrugated cardboard, newspaper, pulp, KBH4

Kahramanmaraş Sütçü İmam University

Institute for Graduate Studies in Science and Technology

Department of Forest Industry Engineering,

January / 2019

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet TUTUŞ

Number of pages: 197

# TEŞEKKÜR

Değerli bilgilerini benimle paylaşan, kullandığı her kelimenin hayatıma kattığı önemini asla unutmayacağım saygıdeğer danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet TUTUŞ’a,

Tez jürimde bulunmayı kabul eden ve hiçbir konuda yardımlarını benden esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. Mehmet AKGÜL, Prof. Dr. Halil Turgut ŞAHİN, Prof. Dr. Ferhan TÜMER ve Dr. Öğr. Üyesi Ferhat ÖZDEMİR’e.

Laboratuvar çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen doktora öğrencileri Ayşe ÖZDEMİR ve Ufuk Kıllı’ya, Araştırma Görevlileri, Ayşenur KILIÇ AK, Yunus ŞAHİN ve İlkay ATAR’a,

Çalışmamı destekleyen KSÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine ve Orman Fakültesi Dekanlığı’na,

Her zaman okumaktan yana olan ve okumamız için her türlü imkanı sağlayan, ileri görüşlülüğü ile bizlere yön veren, evlatlarına sadece sevmeyi, dürüstlüğü ve doğruluğu öğreten aileme,

Teşekkürlerimi arz eder en içten saygılarımı sunarım.

Mustafa ÇİÇEKLER

# İÇİNDEKİLER

**Sayfa No**

[**ÖZET** i](#_Toc536040443)

[**ABSTRACT** iii](#_Toc536040444)

[**TEŞEKKÜR** v](#_Toc536040445)

[**İÇİNDEKİLER** vi](#_Toc536040446)

[**ŞEKİLLER DİZİNİ** ix](#_Toc536040447)

[**ÇİZELGELER DİZİNİ** xi](#_Toc536040448)

[**EK ÇİZELGELER DİZİNİ** xv](#_Toc536040449)

[**SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ** xvi](#_Toc536040450)

[**1.** **GİRİŞ** 1](#_Toc536040451)

[1.1. Kağıt Hamuru Üretimi 6](#_Toc536040452)

[1.1.1. Mekanik yöntemlerle kağıt hamuru üretimi 8](#_Toc536040453)

[1.1.2. Yarıkimyasal yöntemlerle kağıt hamuru üretimi 11](#_Toc536040454)

[1.1.3. Kimyasal yöntemlerle kağıt hamuru üretimi 11](#_Toc536040455)

[1.1.4. Biyolojik yöntemlerle kağıt hamuru üretimi 22](#_Toc536040456)

[1.1.5. Borlu bileşiklerin kağıt hamuru üretiminde değerlendirilmesi 23](#_Toc536040457)

[1.2. Atık Kağıtların Geri Dönüşümü 25](#_Toc536040458)

[1.2.1. Atık kağıt toplama işlemi 27](#_Toc536040459)

[1.2.2. Atık kağıt sınıflandırma işlemi 28](#_Toc536040460)

[1.2.3. Atık kağıtları hamurlaştırma işlemi 28](#_Toc536040461)

[1.2.4. Temizleme işlemi 28](#_Toc536040462)

[1.2.5. Mürekkep giderme işlemi (Deinking) 29](#_Toc536040463)

[1.3. Kağıt Hamuru Ağartma İşlemleri 33](#_Toc536040464)

[1.3.1. Enzim uygulaması (X) 37](#_Toc536040465)

[1.3.2. Oksijen ağartması (O) 38](#_Toc536040466)

[1.3.3. Alkali ekstraksiyonu (E) 39](#_Toc536040467)

[1.3.4. Hipoklorit ağartması (H) 40](#_Toc536040468)

[1.3.5. Hidrojen peroksit ağartması (P) 41](#_Toc536040469)

[1.3.6. Formamidin sülfinik asit ağartması (F) 41](#_Toc536040470)

[1.4. Kağıt Üretimi 42](#_Toc536040471)

[1.4.1. Formasyon (Safiha) bölümü 44](#_Toc536040472)

[1.4.2. Pres bölümü 44](#_Toc536040473)

[1.4.3. Kurutma bölümü 44](#_Toc536040474)

[1.5. Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) Hakkında Genel Bilgiler 45](#_Toc536040475)

[1.6. Buğday Bitkisi (*Triticum aestivum*) Hakkında Genel Bilgiler 46](#_Toc536040476)

[1.7. Yazı tabı kağıdı hakkında genel bilgiler 48](#_Toc536040477)

[1.8. Oluklu mukavva kağıdı üretimi hakkında genel bilgiler 49](#_Toc536040478)

[1.8.1. Oluklu mukavva üretiminde yaygın olarak kullanılan kağıt türleri 51](#_Toc536040479)

[1.9. Gazete kağıdı hakkında genel bilgiler 52](#_Toc536040480)

[1.10. Çalışmanın Amacı ve Özgün Değeri 54](#_Toc536040481)

[**2.** **ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR** 56](#_Toc536040482)

[**3.** **MATERYAL VE METOD** 63](#_Toc536040483)

[3.1. Materyal 63](#_Toc536040484)

[3.2. Kimyasal Analiz ve Lif Morfolojik Özelliklere Ait Metotlar 64](#_Toc536040485)

[3.3. Kızılçam Yongaları ve Buğday Saplarından Kağıt Hamuru Üretimi 65](#_Toc536040486)

[3.4. Atık Kağıtlardan Kağıt Hamuru Üretimi 66](#_Toc536040487)

[3.4.1. Hamurlaştırma işlemleri 66](#_Toc536040488)

[3.4.2. Depolama ve enzim uygulaması 67](#_Toc536040489)

[3.4.3. Mürekkep giderme işlemi 67](#_Toc536040490)

[3.4.4. Kağıt hamurlarına uygulanan kimyasal analizler 69](#_Toc536040491)

[3.5. Ağartma İşlemleri 71](#_Toc536040492)

[3.5.1. Buğday sapları ve kızılçam yongalarından elde edilen kağıt hamurlarının ağartılması 71](#_Toc536040493)

[3.5.2. Atık ofis kağıtlarından elde edilen kağıt hamurlarının ağartılması 72](#_Toc536040494)

[3.5.3. Atık gazete kağıtlarından elde edilen kağıt hamurlarının ağartılması 74](#_Toc536040495)

[3.6. Kağıt Üretimi ve Analizleri 76](#_Toc536040496)

[3.6.1. Test kağıtlarının üretimi 76](#_Toc536040497)

[3.6.2. Kağıtların optik ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi 77](#_Toc536040498)

[3.6.3. Efektif kalıntı mürekkep konsantrasyonu (ERIC) testi 78](#_Toc536040499)

[3.6.4. Görüntü analizi 78](#_Toc536040500)

[3.6.5. Leke analiz ölçümü 79](#_Toc536040501)

[**4.** **BULGULAR VE TARTIŞMA** 80](#_Toc536040502)

[4.1. Kimyasal Analiz ve Lif Morfolojik Ölçümlerine Ait Bulgular 80](#_Toc536040503)

[4.2. Kızılçam Yongalarından Elde Edilen Kağıt Hamurlarına Ait Bulgular 83](#_Toc536040504)

[4.2.1. Aktif alkali oranının kağıt hamuru özellikleri üzerine etkisi 84](#_Toc536040505)

[4.2.2. Sülfidite oranın kağıt hamuru özellikleri üzerine etkisi 86](#_Toc536040506)

[4.2.3. KBH4 oranının kağıt hamuru özellikleri üzerine etkisi 88](#_Toc536040507)

[4.3. Kızılçam Hamurlarından Elde Edilen Kağıtlara Ait Bulgular 90](#_Toc536040508)

[4.3.1. Aktif alkali oranının kağıt fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi 91](#_Toc536040509)

[4.3.2. Sülfidite oranının kağıt fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi 92](#_Toc536040510)

[4.3.3. KBH4 oranının kağıt fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi 94](#_Toc536040511)

[4.4. Buğday Saplarından Elde Edilen Kağıt Hamurlarına Ait Bulgular 96](#_Toc536040512)

[4.4.1. NaOH oranının kağıt hamuru özellikleri üzerine etkisi 97](#_Toc536040513)

[4.4.2. Hava basıncının kağıt hamuru özellikleri üzerine etkisi 99](#_Toc536040514)

[4.4.3. KBH4 oranının kağıt hamuru özellikleri üzerine etkisi 100](#_Toc536040515)

[4.5. Buğday Saplarından Elde Edilen Kağıtlara Ait Bulgular 102](#_Toc536040516)

[4.5.1. NaOH oranının kağıt fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi 103](#_Toc536040517)

[4.5.2. Hava basıncının kağıt fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi 106](#_Toc536040518)

[4.5.3. KBH4 oranını kağıt fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi 107](#_Toc536040519)

[4.6. Atık Ofis Kağıtlarından Elde Edilen Kağıt Hamurlarına Ait Bulgular 109](#_Toc536040520)

[4.6.1. Atık ofis kağıtlarına ait SEM görüntüleri 112](#_Toc536040521)

[4.6.2. Atık ofis kağıtlarına ait leke analiz ölçüm sonuçları 113](#_Toc536040522)

[4.7. Atık Gazete Kağıtlarından Elde Edilen Kağıt Hamurlarına Ait Bulgular 116](#_Toc536040523)

[4.7.1. Atık gazete kağıtlarına ait SEM görüntüleri 118](#_Toc536040524)

[4.8. Ağartma İşlemlerine Ait Bulgular 119](#_Toc536040525)

[4.8.1. Enzim uygulaması sonucu kağıt hamurlarına ait bulgular 119](#_Toc536040526)

[4.8.2. Oksijen ağartması sonucu kağıt hamurlarına ait bulgular 121](#_Toc536040527)

[4.8.3. Hipoklorit ağartması sonucu kağıt hamurlarına ait bulgular 123](#_Toc536040528)

[4.8.4. Peroksit ağartması sonucu kağıt hamurlarına ait bulgular 124](#_Toc536040529)

[4.8.5. FAS ağartması sonucu kağıt hamurlarına ait bulgular 126](#_Toc536040530)

[4.8.6. Ağartma işlemlerinin kappa numarası ve viskozite değerleri üzerine etkileri 127](#_Toc536040531)

[4.9. Üretilen Kağıtların Fiziksel ve Optik Özelliklerine Ait Bulgular 130](#_Toc536040532)

[4.9.1. Yazı tabı kağıtlarının fiziksel ve optik özellikleri 130](#_Toc536040533)

[4.9.2. Oluklu mukavva kağıtlarının fiziksel ve optik özellikleri 138](#_Toc536040534)

[4.9.3. Gazete kağıtlarının fiziksel ve optik özellikleri 144](#_Toc536040535)

[**5.** **SONUÇ VE ÖNERİLER** 147](#_Toc536040536)

[5.1. Optimum Pişirme Koşullarının Belirlenmesi ve Pişirme Koşullarının Etkileri 147](#_Toc536040537)

[5.1.1. Kızılçam yongalarından Kraft-KBH4 yöntemi ile optimum pişirme koşullarının belirlenmesi 148](#_Toc536040538)

[5.1.2. Buğday saplarından Soda-Hava-KBH4 yöntemi ile optimum pişirme koşullarının belirlenmesi 150](#_Toc536040539)

[5.2. Optimum Yüzdürme Koşullarının Belirlenmesi ve Yüzdürme Koşullarının Etkileri 152](#_Toc536040540)

[5.2.1. Atık ofis kağıtları için optimum mürekkep giderme koşullarının belirlenmesi 153](#_Toc536040541)

[5.2.2. Atık gazete kağıtları için optimum mürekkep giderme koşullarının belirlenmesi 154](#_Toc536040542)

[5.3. Optimum Ağartma Koşullarının Belirlenmesi ve Ağartma Koşullarının Etkileri 155](#_Toc536040543)

[5.3.1. Kızılçam hamurları için optimum ağartma koşullarının belirlenmesi 155](#_Toc536040544)

[5.3.2. Buğday sapı hamurları için optimum ağartma koşullarının belirlenmesi 157](#_Toc536040545)

[5.3.3. Atık ofis kağıt hamurları için optimum ağartma koşullarının belirlenmesi 159](#_Toc536040546)

[5.3.4. Atık gazete hamurları için optimum ağartma koşullarının belirlenmesi 160](#_Toc536040547)

[5.4. Birincil ve İkincil Liflerin Optimum Karışım Oranlarının Belirlenmesi 162](#_Toc536040548)

[5.4.1. Yazı tabı kağıdı üretimi için optimum karışım oranlarının belirlenmesi 162](#_Toc536040549)

[5.4.2. Oluklu mukavva kağıdı üretimi için optimum karışım oranlarının belirlenmesi 164](#_Toc536040550)

[5.4.3. Gazete kağıdı üretimi için optimum karışım oranlarının belirlenmesi 166](#_Toc536040551)

[5.5. Maliyet Analizi 167](#_Toc536040552)

[5.6. Öneriler 168](#_Toc536040553)

[**KAYNAKLAR 169**](#_Toc536040554)

[**EK ÇİZELGELER 184**](#_Toc536040555)

[**ÖZGEÇMİŞ 193**](#_Toc536040556)

# ŞEKİLLER DİZİNİ

**Sayfa No**

[Şekil 1.1. Türkiye'de kişi başı yıllık kağıt-karton tüketim miktarları 6](#_Toc536040557)

[Şekil 1.2. Kağıt hamuru üretim yöntemlerinin kimyasal enerji, ısıl enerji ve mekanik enerji kullanımlarına göre pozisyonları ve verim-kalite karşılaştırması 7](#_Toc536040558)

[Şekil 1.3. Mekanik Kağıt Hamuru Üretimi Aşamaları 9](#_Toc536040559)

[Şekil 1.4. CTMP Kağıt Hamuru Üretim Diyagramı 10](#_Toc536040560)

[Şekil 1.5. Sülfat (Kraft) pişirme yöntemine ve geri kazanıma ait basitleştirilmiş iş akışı 13](#_Toc536040561)

[Şekil 1.6. Kraft pişirmesinde ligninin delignifikasyonu sonucu oluşan fazlar 15](#_Toc536040562)

[Şekil 1.7. Kraft pişirmesinde meydana gelen soyulma reaksiyonu 17](#_Toc536040563)

[Şekil 1.8. Ligninin fenolik hidroksil gruplarının NaOH ile reaksiyonu 20](#_Toc536040564)

[Şekil 1.9. Lignindeki asit veya ester gruplarının NaOH ile reaksiyonu 20](#_Toc536040565)

[Şekil 1.10. Lignin-NaOH Reaksiyonuna ilave hidroksil gruplarının etkisi 20](#_Toc536040566)

[Şekil 1.11. Moleküler oksijenin suya indirgenmesi 22](#_Toc536040567)

[Şekil 1.12. Fenolik çekirdek üzerine oksijen başlangıç atağı mekanizması 22](#_Toc536040568)

[Şekil 1.13. KBH4’ün selüloz zincirindeki karbonil gruplarını indirgeme reaksiyonu 25](#_Toc536040569)

[Şekil 1.14. Mürekkep giderme işleminde enzim mekanizması 31](#_Toc536040570)

[Şekil 1.15. Basitleştirilmiş flotasyon ünitesi 32](#_Toc536040571)

[Şekil 1.16. Ağartma işlemlerinin sınıflandırılması 37](#_Toc536040572)

[Şekil 1.17. Ksilanazların ksilanlar üzerine etkisi 38](#_Toc536040573)

[Şekil 1.18. Oksijen ağartması sırasında ligninde meydana gelen reaksiyonlar 39](#_Toc536040574)

[Şekil 1.19. FAS ağartması sırasında oluşan reaksiyonlar 42](#_Toc536040575)

[Şekil 1.20. Kağıt üretim aşamaları 43](#_Toc536040576)

[Şekil 1.21. Kağıt Makinesi Şematik Diyagramı (Fourdrinier) 43](#_Toc536040577)

[Şekil 1.22. Türkiye'de kızılçamın yayılış alanları 45](#_Toc536040578)

[Şekil 1.23. Oluklu Mukavva Katmanları 49](#_Toc536040579)

[Şekil 1.24. Oluklu mukavva üretim hattı 50](#_Toc536040580)

[Şekil 1.25. Oluklu mukavva üretim şeması 51](#_Toc536040581)

[Şekil 1.26. Basitleştirilmiş gazete kağıdı üretimi şeması 53](#_Toc536040582)

[Şekil 3.1. Test kağıtlarına uygulanan baskı modeli 63](#_Toc536040583)

[Şekil 3.2. Degussa Flotasyon Ünitesi ve Mürekkep Giderme Prosesi 68](#_Toc536040584)

[Şekil 4.1. Aktif alkali oranının kağıt hamurlarının verim, kappa numarası ve viskozite değerleri üzerine etkisi 85](#_Toc536040585)

[Şekil 4.2. Sülfidite oranının kağıt hamurlarının verim, kappa numarası ve viskozite değerleri üzerine etkisi 87](#_Toc536040586)

[Şekil 4.3. KBH4 oranının kağıt hamurlarının verim, kappa numarası ve viskozite değerleri üzerine etkisi 88](#_Toc536040587)

[Şekil 4.4. Aktif alkali oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi 91](#_Toc536040588)

[Şekil 4.5. Sülfidite oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi 93](#_Toc536040589)

[Şekil 4.6. KBH4 oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi 94](#_Toc536040590)

[Şekil 4.7. NaOH oranının kağıt hamurlarının verim, kappa numarası ve viskozite değerleri üzerine etkisi 97](#_Toc536040591)

[Şekil 4.8. Hava basıncının kağıt hamurlarının verim, kappa numarası ve viskozite değerleri üzerine etkisi 99](#_Toc536040592)

[Şekil 4.9. KBH4 oranının kağıt hamurlarının verim, kappa numarası ve viskozite değerleri üzerine etkisi 101](#_Toc536040593)

[Şekil 4.10. NaOH oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi 104](#_Toc536040594)

[Şekil 4.11. Hava basıncının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi 106](#_Toc536040595)

[Şekil 4.12. KBH4 oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi 108](#_Toc536040596)

[Şekil 4.13. Farklı koşullarda mürekkebi giderilmiş ve giderilmemiş atık ofis kağıtlarına ait SEM görüntüleri 113](#_Toc536040597)

[Şekil 4.14. Farklı koşullarda mürekkebi giderilmiş ve giderilmemiş atık gazete kağıtlarına ait SEM görüntüleri 118](#_Toc536040598)

[Şekil 4.15. Ksilanaz destekli ağartma mekanizmaları 121](#_Toc536040599)

[Şekil 4.16. Buğday sapı hamuru oranının yazı tabı kağıtları fiziksel özellikleri üzerine etkisi 131](#_Toc536040600)

[Şekil 4.17. Kızılçam hamuru oranının yazı tabı kağıtları fiziksel özellikleri üzerine etkisi 132](#_Toc536040601)

[Şekil 4.18. Kızılçam (K) ve buğday sapı (B) hamuru oranlarının yazı tabı kağıtları fiziksel özellikleri üzerine etkisi 132](#_Toc536040602)

[Şekil 4.19. Buğday sapı hamuru oranının yazı tabı kağıtları optik özellikleri üzerine etkisi 135](#_Toc536040603)

[Şekil 4.20. Kızılçam hamuru oranının yazı tabı kağıtları optik özellikleri üzerine etkisi 135](#_Toc536040604)

[Şekil 4.21. Kızılçam ve buğday sapı hamuru oranlarının yazı tabı kağıtları optik özellikleri üzerine etkisi 136](#_Toc536040605)

[Şekil 4.22. CTMP oranının gazete kağıtlarının fiziksel özellikleri üzerine etkisi 145](#_Toc536040606)

[Şekil 4.23.CTMP oranının gazete kağıtlarının optik özellikleri üzerine etkisi 146](#_Toc536040607)

# ÇİZELGELER DİZİNİ

**Sayfa No**

[Çizelge 1.1. Dünya ve Türkiye'de kağıt-karton üretim ve tüketim miktarları 3](#_Toc536040608)

[Çizelge 1.2. Ülkemiz ve Dünya kağıt hamuru üretiminde kullanılan hammadde miktarları 3](#_Toc536040609)

[Çizelge 1.3. Son beş yılda ülkemizde üretilen kağıt ve karton alt grupların üretim miktarları 5](#_Toc536040610)

[Çizelge 1.4. Son beş yılda ülkemizde üretilen kağıt ve karton alt grupların satış miktarları 5](#_Toc536040611)

[Çizelge 1.5. Kağıt hamuru üretim yöntemlerinin özeti 8](#_Toc536040612)

[Çizelge 1.6. Pişirme çözeltisine borhidrür ilave edilerek yapılan bazı çalışmaların 24](#_Toc536040613)

[Çizelge 1.7. Dört farklı atık kağıt kategorisi için uygulanan iş akışı ve üretilen kağıt hamurlarının kullanım yerleri 26](#_Toc536040614)

[Çizelge 1.8. Ülkemizde 2016 yılında oluşan atık kağıt miktarları 27](#_Toc536040615)

[Çizelge 1.9. Ülkemizde yıllara göre atık kağıt geri kazanım oranları 27](#_Toc536040616)

[Çizelge 1.10. Ağartma kimyasallarının görevleri, avantajları ve dezavantajları 36](#_Toc536040617)

[Çizelge 1.11. Dünya ve ülkemizde buğday ekim alanları, verimi ve üretim miktarları 47](#_Toc536040618)

[Çizelge 1.12. Kızılçam odunu ve buğday saplarının lif morfolojik özellikleri 47](#_Toc536040619)

[Çizelge 1.13. Yazı tabı kağıtlarında istenen bazı önemli özellikler 48](#_Toc536040620)

[Çizelge 1.14. Ülkemizde ve dünyada yazı tabı kağıdı üretim ve tüketim miktarları 49](#_Toc536040621)

[Çizelge 1.15. Son beş yılda ülkemizde oluklu mukavva üretim ve tüketim miktarları 52](#_Toc536040622)

[Çizelge 1.16. Dünya ve Türkiye gazete kağıdı üretim ve tüketim miktarları 53](#_Toc536040623)

[Çizelge 3.1. Kızılçam yongalarına uygulanan Kraft-KBH4 pişirme koşulları 66](#_Toc536040624)

[Çizelge 3.2. Buğday saplarına uygulanan Soda-Hava-KBH4 pişirme koşulları 66](#_Toc536040625)

[Çizelge 3.3. Atık ofis ve gazete kağıtlarını hamurlaştırma koşulları 67](#_Toc536040626)

[Çizelge 3.4. Atık kağıtlar için mürekkep giderme koşulları 68](#_Toc536040627)

[Çizelge 3.5. Yazı tabı, oluklu mukavva ve gazete kağıtlarının üretiminde kullanılan kağıt hamuru türleri ve karışım oranları 77](#_Toc536040628)

[Çizelge 3.6. Kağıtlara uygulanan fiziksel ve optik testler ile kullanılan standartlar 78](#_Toc536040629)

[Çizelge 3.7. Leke analiz ölçümünde kullanılan cihazın teknik özellikleri 79](#_Toc536040630)

[Çizelge 4.1. Buğday sapı, kızılçam odunu, bazı yıllık bitkilere ve odunlara ait kimyasal bileşen oranları 80](#_Toc536040631)

[Çizelge 4.2. Buğday sapı, kızılçam odunu ve bazı türlerin lif morfolojik özellikleri 81](#_Toc536040632)

[Çizelge 4.3. Buğday sapı, kızılçam odunu ve bazı bitkilere ait lif parametreleri 81](#_Toc536040633)

[Çizelge 4.4. Kızılçam yongalarından Kraft-KBH4 yöntemi ile elde edilen kağıt hamurlarına ait bulgular 84](#_Toc536040634)

[Çizelge 4.5. Aktif alkali oranının kağıt hamurlarının özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları 86](#_Toc536040635)

[Çizelge 4.6. Sülfidite oranının kağıt hamurlarının özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları 88](#_Toc536040636)

[Çizelge 4.7. KBH4 oranının kağıt hamurlarının özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları 89](#_Toc536040637)

[Çizelge 4.8. Kızılçam yongalarından Kraft-KBH4 yöntemi ile elde edilen kağıtların optik ve fiziksel özellikleri 90](#_Toc536040638)

[Çizelge 4.9. Aktif alkali oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları 92](#_Toc536040639)

[Çizelge 4.10. Sülfidite oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları 94](#_Toc536040640)

[Çizelge 4.11. KBH4 oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları 95](#_Toc536040641)

[Çizelge 4.12. Buğday saplarından Soda-Hava-KBH4 yöntemi ile elde edilen kağıt hamurlarına ait bulgular 96](#_Toc536040642)

[Çizelge 4.13. NaOH oranının kağıt hamurlarının özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları 98](#_Toc536040643)

[Çizelge 4.14. Hava basıncının kağıt hamurlarının özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları 100](#_Toc536040644)

[Çizelge 4.15. KBH4 oranının kağıt hamurlarının özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları 102](#_Toc536040645)

[Çizelge 4.16. Buğday saplarından Soda-Hava-KBH4 yöntemi ile elde edilen kağıtların fiziksel ve optik özellikleri 103](#_Toc536040646)

[Çizelge 4.17. NaOH oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları 105](#_Toc536040647)

[Çizelge 4.18. Hava basıncının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları 107](#_Toc536040648)

[Çizelge 4.19. KBH4 oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları 109](#_Toc536040649)

[Çizelge 4.20. Atık ofis kağıtlarının mürekkep giderme sonrası elde edilen IEERIC, verim ve atık çamur değerleri 110](#_Toc536040650)

[Çizelge 4.21. Atık ofis kağıtlarının mürekkep giderme işlemi sonrası optik özellikleri 110](#_Toc536040651)

[Çizelge 4.22. Mürekkep giderme koşullarının atık ofis kağıtların bazı fiziksel özellikleri üzerine etkisi 112](#_Toc536040652)

[Çizelge 4.23. Atık ofis kağıtlarından mürekkep giderme işlemleri sonrası üretilen kağıtlara ait bir metrekaredeki leke analiz ölçüm sonuçları 114](#_Toc536040653)

[Çizelge 4.24. Atık gazete kağıtlarının mürekkep giderme sonrası elde edilen IEERIC, verim ve atık çamur değerleri 116](#_Toc536040654)

[Çizelge 4.25. Atık gazete kağıtlarının mürekkep giderme işlemi sonrası optik özellikleri 117](#_Toc536040655)

[Çizelge 4.26. Enzim uygulaması sonucu elde edilen kağıt hamurlarının verim ve optik özellikleri 119](#_Toc536040656)

[Çizelge 4.27. Enzim uygulanmış ve uygulanmamış kağıt hamurlarının oksijen ağartması sonrası verim ve optik özelliklerine ait bulgular 120](#_Toc536040657)

[Çizelge 4.28. Oksijen ağartması sonucu elde edilen kağıt hamurlarının verim ve optik özellikleri 122](#_Toc536040658)

[Çizelge 4.29. Hipoklorit ağartması sonucu elde edilen kağıt hamurlarının verim ve optik özellikleri 123](#_Toc536040659)

[Çizelge 4.30. İkinci hipoklorit ağartması sonucu elde edilen kağıt hamurlarının verim ve optik özellikleri 124](#_Toc536040660)

[Çizelge 4.31. Oksijen ağartması uygulanan atık gazete kağıt hamurlarına ait bazı optik özellikler 125](#_Toc536040661)

[Çizelge 4.32. Atık gazete kağıt hamurlarının peroksit ile ağartılması sonrası elde edilen verim ve optik özelliklerine ait bulgular 125](#_Toc536040662)

[Çizelge 4.33. FAS ağartması sonrası elde edilen kağıt hamurlarının verim ve optik özellikleri 126](#_Toc536040663)

[Çizelge 4.34. Peroksit ağartması sonrası elde edilen AOK hamurlarının verim ve optik özellikleri 127](#_Toc536040664)

[Çizelge 4.35. Ağartma işlemleri sonrası elde edilen kağıt hamurlarının kappa numaraları, viskozite değerleri, delignifikasyon oranı ve bağıl bozunma dereceleri 128](#_Toc536040665)

[Çizelge 4.36. AOK, buğday sapı ve kızılçam hamurlarından üretilen yazı tabı kağıtlarına ait bazı fiziksel özellikler 130](#_Toc536040666)

[Çizelge 4.37. AOK, buğday sapı ve kızılçam hamurlarından üretilen yazı tabı kağıtlarına ait bazı optik özellikler 134](#_Toc536040667)

[Çizelge 4.38. TS 11610:2017 standartlarında 80 gramajındaki yazı tabı kağıtlarına ait fiziksel ve optik özellikler 137](#_Toc536040668)

[Çizelge 4.39. EOM, buğday sapı ve kızılçam hamurlarından üretilen test liner kağıtlarına ait bazı fiziksel özellikler 138](#_Toc536040669)

[Çizelge 4.40. EOM, buğday sapı ve kızılçam hamurlarından üretilen fluting kağıtlarına ait bazı fiziksel özellikler 139](#_Toc536040670)

[Çizelge 4.41. TS 12728:2001 standartlarında 110 gramajındaki test liner kağıtlarına ait minimum fiziksel özellikler 140](#_Toc536040671)

[Çizelge 4.42. TS 12728:2001 standartlarında 90 gramajındaki fluting kağıtlarına ait minimum fiziksel özellikler 141](#_Toc536040672)

[Çizelge 4.43. EOM, buğday sapı ve kızılçam hamurlarından üretilen test liner kağıtlarına ait bazı optik özellikler 142](#_Toc536040673)

[Çizelge 4.44. EOM, buğday sapı ve kızılçam hamurlarından üretilen fluting kağıtlarına ait bazı optik özellikler 143](#_Toc536040674)

[Çizelge 4.45. AGK ve CTMP hamurlarından üretilen gazete kağıtlarına ait bazı fiziksel özellikler 144](#_Toc536040675)

[Çizelge 4.46. AGK ve CTMP hamurlarından üretilen gazete kağıtlarına ait bazı optik özellikler 146](#_Toc536040676)

[Çizelge 5.1. Kızılçam yongalarından Kraft-KBH4 yöntemiyle elde edilen kağıt hamurlarının özellikleri ve Duncan test sonuçları 148](#_Toc536040677)

[Çizelge 5.2. Buğday saplarından Soda-Hava-KBH4 yöntemiyle elde edilen kağıt hamurlarının özellikleri ve Duncan test sonuçları 150](#_Toc536040678)

[Çizelge 5.3. Atık ofis kağıtlarının farklı koşullarda mürekkebinin giderilmesi sonucu elde edilen bazı özellikleri 153](#_Toc536040679)

[Çizelge 5.4. Atık ofis kağıtlarının mürekkep giderilmesinde kullanılan optimum pişirme koşulları 154](#_Toc536040680)

[Çizelge 5.5. Atık gazete kağıtlarının farklı koşullarda mürekkebinin giderilmesi sonucu elde edilen bazı özellikleri 155](#_Toc536040681)

[Çizelge 5.6. Atık ofis kağıtlarının mürekkep giderilmesinde kullanılan optimum pişirme koşulları 155](#_Toc536040682)

[Çizelge 5.7. Ağartma işlemleri sonrası kızılçam hamurlarına ait optik özellikler 156](#_Toc536040683)

[Çizelge 5.8. Ağartma işlemleri sonrası buğday sapı hamurlarına ait optik özellikler 157](#_Toc536040684)

[Çizelge 5.9. Ağartma işlemleri sonrası atık ofis kağıt hamurlarına ait optik özellikler 159](#_Toc536040685)

[Çizelge 5.10. Ağartma işlemleri sonrası atık gazete kağıt hamurlarına ait optik özellikler 161](#_Toc536040686)

[Çizelge 5.11. Yazı tabı kağıdı üretimi için optimum birincil ve ikincil lif karışım oranları 162](#_Toc536040687)

[Çizelge 5.12. Test liner kağıdı üretimi için optimum birincil ve ikincil lif karışım oranları 164](#_Toc536040688)

[Çizelge 5.13. Fluting kağıdı üretimi için optimum birincil ve ikincil lif karışım oranları 165](#_Toc536040689)

[Çizelge 5.14. Çalışmadaki yöntemler kullanılarak üretilecek 1 ton ağartılmış, ağartılmamış ve gazete kağıt hamur üretiminin yaklaşık maliyeti 167](#_Toc536040690)

# EK ÇİZELGELER DİZİNİ

**Sayfa No**

[Ek Çizelge 1. Buğday saplarından Soda-KBH4 yöntemi ile elde edilen kağıtların dövme kademelerine göre kopma uzunluğu (km) değerleri 184](#_Toc536040691)

[Ek Çizelge 2. Buğday saplarından Soda-KBH4 yöntemi ile elde edilen kağıtların dövme kademelerine göre patlama indisi (kPa.m2 g-1) değerleri 185](#_Toc536040692)

[Ek Çizelge 3. Buğday saplarından Soda-KBH4 yöntemi ile elde edilen kağıtların dövme kademelerine göre yırtılma indisi (mN.m2.g-1) değerleri 186](#_Toc536040693)

[Ek Çizelge 4. Buğday saplarından Soda-KBH4 yöntemi ile elde edilen kağıtların dövme kademelerine göre parlaklık (%ISO) değerleri 187](#_Toc536040694)

[Ek Çizelge 5. Kızılçam yongalarından Kraft-KBH4 yöntemi ile elde edilen kağıtların dövme kademelerine göre kopma uzunluğu (km) değerleri 188](#_Toc536040695)

[Ek Çizelge 6. Kızılçam yongalarından Kraft-KBH4 yöntemi ile elde edilen kağıtların dövme kademelerine göre patlama indisi (kPa.m2 g-1) değerleri 189](#_Toc536040696)

[Ek Çizelge 7. Kızılçam yongalarından Kraft-KBH4 yöntemi ile elde edilen kağıtların dövme kademelerine göre yırtılma indisi (mN.m2.g-1) değerleri 190](#_Toc536040697)

[Ek Çizelge 8. Kızılçam yongalarından Kraft-KBH4 yöntemi ile elde edilen kağıtların dövme kademelerine göre parlaklık (%ISO) değerleri 191](#_Toc536040698)

[Ek Çizelge 9. Atık ofis kağıtlarından mürekkep giderme işlemi sonrası elde edilen kağıtların L, a ve b değerleri 192](#_Toc536040699)

[Ek Çizelge 10. Atık gazete kağıtlarından mürekkep giderme işlemi sonrası elde edilen kağıtların L, a ve b değerleri 192](#_Toc536040700)

# SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

**µm :** Mikrometre

**AQ :** Antrakinon

**Atü :** Atmosfer üstü basınç

**CMT :** Concora Medium Test (Oluklu Düz/Yüzey Ezilme Testi)

**CCT :** Corrugated Crush Test (Patlama Dayanımı Testi)

**dk :** Dakika

**DP :** Polimerizasyon derecesi

**ERIC :** Efektif kalıntı mürekkep konsantrasyonu

**FAS :** Formamidin Sülfinik Asit

**FAO :** Dünya Tarım ve Gıda Örgütü

**IEERIC :** Mürekkep giderme etkinliği

**INGEDE :** Uluslararası Mürekkep Giderme Endüstrisi Kurumu

**mm :** Milimetre

**ppm :** Milyonda bir birim

**RCT :** Ring Crush Test (Halkasal Ezilme Testi)

**SCT :** Short Span Compression (Kısa Aralıklı Ezilme Testi)

**SEM :** Taramalı elektron mikroskobu

**Sig. :** Anlamlılık (significance)

**SKSV :** Türkiye Selüloz ve Kağıt Sanayi Vakfı

**SR :** Hamur süspansiyonu serbestlik derecesi (Schopper Riegler)

**TAPPI :** Selüloz ve Kağıt Endüstrisi Teknik Birliği

**U/g :** Gram başına düşen enzim ünite miktarı

**ÜSKİM :** Üniversite-Sanayi-Kamu İşbirliği Geliştirme Uyg. ve Araştırma Merkezi

# GİRİŞ

Yazının keşfedilmesi ile birlikte insanlar papirüs ve parşömeni yazı yazmak için kullanmaktaydı. Daha sonra yazının kolay bir şekilde yazılması ve ekonomik bir hal alması için papirüs ve parşömene alternatif bir şeyler bulmaya çalışmaya başlandı. Kağıt, milattan sonra 100 yıllarında Çin’de keşfedildi. Milattan sonra 105 yılında Çin’de Han Hanedanlığında görevli olan Ts’ai Lun kağıt üretim endüstrisinin öncülüğünü yaparak kağıt üretimine başladı. Ts’ai Lun, dut kabuğu ve kenevir paçavralarını su yardımı ile ince parçalara ayırmış ve daha sonra suyu uzaklaştırarak güneş altında kurutarak kendi kağıdını üretmiştir. Yapmış olduğu bu çalışma oldukça ilgi görmüş ve Çin’in dört bir yanında kullanılmaya başlanmıştır (Stromer, 1960; Tsien, 1985; Wilkinson, 2012).

1250’li yıllara kadar Avrupalılar hala parşömen kullanıyor ya da Mısır’dan yüksek fiyatlarda kağıt ithal ediyorlardı. Ancak bu durum Mısır’daki kağıt üretim teknolojisi İtalya’ya ulaştığında değişmiştir. 1338’li yıllarda ise Fransızlar kendi kağıtlarını üretmeye başladılar. Avrupalılar kağıt fabrikalarına güç sağlamak için su değirmenlerini kullanmaya başladılar ve böylelikle kağıdı daha ucuza mal ettiler. 1350’li yıllarda ise artık Avrupalılar dünyaya kağıt satmaya başladılar (Thompson, 1978; Barrett, 2008).

1411 yılına gelindiğinde icadından yaklaşık 1000 yıl sonra Almanlar kendi paçavra kağıtlarını üretmeye başladılar. Kağıt üretimini öğrendikten sonra Çin baskı yöntemlerini de öğrenen Almanlardan Gutenberg adında bir kişi 1453 yılında ilk basılı İncil’i üretti. Artık kağıt üretimi neredeyse tüm dünyaya yayıldı (Stromer, 1993; Wilkinson, 2012).

İslam tarihinde ise ilk kağıt fabrikası 793-794 yılında Bağdat’ta kurulmuştur. İslam dünyasında 10. yüzyılda 6 farklı kağıt türünün üretildiği bilinmektedir. Arap ülkelerinde kağıt devlet tekelinde olup renk ve kalite bakımından birkaç çeşit üretilmekteydi. 11. yüzyılda ise Kahire üretimi kağıtlar rağbet görmekteydi. Bu dönemde kağıt, satın alınan malzemenin ambalajında kullanılacak kadar bol miktarlaydı (Gürboy, 2000). Kağıt üretimi 11. yüzyıldan itibaren Arap ülkelerinden İspanya ve İtalya’ya geçmiş, buralardan da Avrupa’ya yayılmıştır. Kağıtçılığın Avrupa’ya yayılmasında Türklerin etkisinin olduğu düşünülmektedir (Poşul ve Görcelioğlu, 2004).

Kağıt üretiminin endüstriyel hal almasından yıllar önce ilk kağıt makinesi 1799 yılında üretilmiş ve paçavralardan üretilen yazı ve kırtasiye kağıtları geri dönüştürülerek düşük kalitede kartonlar üretilmiştir. Aynı zamanda 1774 yıllarında Almanya-Göttingen’de kağıt üretimi ile uğraşan Claproth, atık kağıtlardan el yapımı kağıt üretimi prosesi geliştirmiştir. Bu gelişimin en önemli özelliği ise günümüzde mürekkep uzaklaştırma (deinking) sistemlerinde olduğu gibi atık kağıtlardan mürekkep uzaklaştırma işlemi yapan ilk sistem olmasıdır (Putz, 2006).

İğne yapraklı ağaç (İYA) odunlarından elde edilen liflerin uzunluğu yapraklı ağaç odunlarına göre oldukça yüksektir. İYA odun liflerin uzunlukları 3-5 mm ve genişlikleri 30-50 mikron olup bu tür lifler kağıtçılıkta "uzun lifler" grubuna dahil olup kağıt yapımına oldukça elverişlidir. YA odun liflerinin uzunlukları 0.8-1.5 mm arasında, genişlikleri ise 15-30 mikron arasında olup kağıtçılıkta “kısa lifli” hamurları oluşturur (Kırcı, 2003).

19. yüzyılın ilk yarısında mekanik kağıt hamuru üretim yöntemleri, ikinci yarısında ise kimyasal kağıt hamuru üretim yöntemleri keşfedilmiştir. Bu nedenle artık ikincil liflerin kullanılmasına ihtiyaç duyulmamış ve kağıda olan talebin hızla artması ile uzun yıllar boyunca kağıt ve karton üretimi için hammadde olarak odun kullanılmıştır (Sixta, 2006).

Son yıllarda ise azalan orman kaynakları ile birlikte kağıda olan talebin hızla artması ve bu taleplerin karşılanması için Japonya ve Batı Avrupa’nın öncülüğü ile atık kağıtların geri dönüştürülerek tekrar kağıt hamurunda kullanılması büyük bir önem kazanmıştır (McKinney, 1995). Atık kağıtlardan tekrar kağıt üretimi sistemleri yasal yaptırımlar ve ekonomiklik sayesinde günümüzde kağıt hamuru ve kağıt fabrikalarının vazgeçilmezleri haline gelmiştir.

Kağıt endüstrisinde atık kağıtların (ikincil lif) tekrar geri dönüştürülerek kağıt üretiminde kullanılmasındaki artışların nedenleri aşağıdaki maddeler halinde sıralanabilir (Diesen, 1998, Peşman, 2010):

* Azalan orman kaynaklarının istenilen talebi karşılayamaz hale gelmesi,
* Dünya toplumunun çevre bilincinin artması,
* Kentlerde büyük bir sorun teşkil eden katı atık yükünün giderek artması,
* Atık kağıt kullanımına yönelik kanunların getirilmesi,
* Geniş çaplı geri dönüşüm projelerinin maliyet açısından cazip hale gelmesi,
* Geri dönüşüm teknolojilerindeki (mürekkep giderme, temizleme, ağartma vb.) gelişmelerin hızlanması.

Aşağıda Çizelge 1.1’de 2012-2017 yıllarında dünyada ve ülkemizde üretilen toplam kağıt-karton üretim ve tüketim miktarları görülmektedir (FAO, 2018).

Çizelge 1.1. Dünya ve Türkiye'de kağıt-karton üretim ve tüketim miktarları

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Yıllar | Üretim Miktarları (Ton) | | Tüketim Miktarları (Ton) | |
|  | Dünya | Türkiye | Dünya | Türkiye |
| 2012 | 399.060.114 | 2.784.000 | 397.229.955 | 5.132.913 |
| 2013 | 396.751.795 | 2.850.000 | 393.191.821 | 5.139.250 |
| 2014 | 404.071.138 | 2.900.002 | 401.880.045 | 5.214.461 |
| 2015 | 407.015.776 | 2.920.011 | 403.068.168 | 4.833.009 |
| 2016 | 409.029.952 | 2.950.010 | 407.338.825 | 4.854.410 |
| 2017 | 412.645.432 | 2.930.002 | 410.906.963 | 4.767.012 |

Çizelge 1.1’de belirtilen veriler incelendiğinde 2012 yılında dünyada üretilen kağıt ve karton üretim miktarı yaklaşık 400 milyon ton iken 2017 yılında üretim miktarı %3.4 oranında artarak 412.6 milyon tona kadar ulaşmıştır. Türkiye’de ise 2012 yılında 2.7 milyon ton üretime karşılık 2017 yılında nüfus artışına ve teknolojinin ilerlemesine bağlı olarak üretim miktarında yaklaşık %5.2 oranında artış yaşanmış ve 2.93 milyon ton kağıt ve karton üretimi gerçekleşmiştir.

Aynı Çizelge 1.1’de kağıt-karton tüketim miktarları incelendiğinde ise ülkemizde 2014 yılına kadar artış gösteren tüketim miktarı 2014 yılından sonra düşüşe geçmiştir. Ancak dikkat çeken konu tüketim miktarının üretim miktarından yaklaşık olarak %40 fazla olmasıdır. Bu durum ülkemizin yaklaşık 1.9 milyon ton kağıt-kartonu dışardan ithal ettiğini göstermektedir.

Aşağıda Çizelge 1.2’de ise 2012-2017 yılları arasında kağıt hamuru üretiminde ülkemizde ve dünyada kullanılan hammaddelerin miktarları verilmiştir (FAO, 2018).

Çizelge 1.2. Ülkemiz ve Dünya kağıt hamuru üretiminde kullanılan hammadde miktarları

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Yıllar | Dünya (bin ton) | | | Türkiye (bin ton) | | |
| Hammadde | Atık Kağıt | Yıllık Bitki | Odun | Atık Kağıt | Yıllık Bitki | Odun |
| 2012 | 214.099 | 16.024 | 171.456 | 2.379 | 53 | 63 |
| 2013 | 215.355 | 14.459 | 172.084 | 2.437 | 53 | 65 |
| 2014 | 225.380 | 14.043 | 176.237 | 2.330 | 53 | 70 |
| 2015 | 230.528 | 13.322 | 176.278 | 2.346 | 53 | 56 |
| 2016 | 234.063 | 12.331 | 181.271 | 2.370 | 53 | 70 |
| 2017 | 235.334 | 11.833 | 183.988 | 2.452 | 53 | 70 |

Çizelge 1.2 incelendiğinde dünyada 2012 yılında kağıt hamuru üretiminde kullanılan odun, yıllık bitki ve atık kağıt miktarları sırasıyla 171.4, 16.2 ve 214 milyon tondur. Ülkemizde ise kağıt hamuru üretimin büyük bir kısmı atık kağıtların geri dönüşümünden sağlanmaktadır. Bunun başlıca nedenlerinden biri ise ülkemizde odun ve yıllık bitkilerden kağıt hamuru üretimi yapan Türkiye Selüloz ve Kağıt Fabrikalarının (SEKA) 1998 yılında özelleştirme kapsamına alınması ve 2004 yılında da üretim faaliyetlerini durdurmasından kaynaklanmaktadır. Ülkemizde odun ve yıllık bitkiler kullanılarak üretilen kağıt hamuru miktarı yaklaşık 110 bin ton olup üretimin büyük bir kısmı Zonguldak Çaycuma’da bulunan özel bir işletmede gerçekleşmektedir. Yukarıda daha önce bahsedildiği gibi orman kaynaklarının korunması ve tüketicilerde çevre bilincinin artmasıyla kağıda olan talebin karşılanmasında genel olarak atık kağıtlar kullanılmaktadır. 2017 yılında ülkemizde yaklaşık olarak 2.45 milyon ton atık kağıt geri dönüştürülmüştür. Türkiye’de beyaz kağıt üretiminde kullanılan ağartılmış kağıt hamurunun ise neredeyse tamamı hazır olarak yurt dışından ithal edilmektedir.

Uluslararası literatürde kağıt ve kartonlar genel olarak Kültürel Kağıtlar ve Endüstriyel Kağıtlar olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır. Bu gruplar ise aşağıda gösterildiği gibi kendi içinde alt gruplara ayrılmaktadır (Eroğlu ve Usta, 2004).

*Kültürel Kağıtlar*

* Yazı Tabı Kağıtları: Üzerine yazı yazılabilir ve baskı yapılabilir nitelikte kağıtlardır. Kompozisyon itibariyle kimyasal selülozdan veya kimyasal selüloz ile mekaniksel odun hamurundan oluşmaktadır. Ayrıca bu kağıtlara kullanım amacına bağlı olarak kaplama( kuşeleme) işlemi uygulanmaktadır.
* Gazete Kağıdı: Yüksek oranda mekaniksel odun hamuru ile düşük oranlarda kimyasal selüloz ihtiva eden ve özellikle gazete basımı için kullanılan kağıtlardır.

*Endüstriyel Kağıtlar*

* Sargılık Kağıtlar: Selüloz, atık kağıt ve odun hamurundan elde edilen ambalaj malzemesi olarak kullanılan kağıtlardır.
* Temizlik Kağıtları: Selüloz ve atık kağıttan, az miktarda odun hamuru (CTMP, TMP) içeren düşük gramajlı kağıtlardır.
* Kraft Torba Kağıdı: Beyazlatılmamış ya da beyazlatılmış kraft selülozdan yapılan çok dayanıklı ambalaj kağıdıdır.
* Oluklu Mukavva Kağıtları: Bir veya daha fazla oluklu tabakanın alt ve/veya üst yüzeylerinin düz tabaka (kraft liner) ile kaplanmasıyla meydana gelen bir üründür. Ambalaj kutularının üretiminde ve kırılgan eşyanın paketlenmesinde seperatör ve destekleyici olarak kullanılır.
* Kartonlar: Yüksek gramajlı, kalın, tek veya çok katlı olabilen kağıtlardır. Kullanım amacına bağlı olarak çok çeşitli adlarda ve özelliklerde üretimi yapılmaktadır.
* Sigara ve İnce Özel Kağıtlar: Genellikle kendir, keten, jüt ve paçavra selülozdan üretilen yüksek mukavemetli ve düşük gramajlı kağıtlardır.

Aşağıda Çizelge 1.3 ve 1.4’te Türkiye Selüloz ve Kağıt Sanayi Vakfı’ndan alınan kağıt ve karton alt gruplarına ait üretim ve tüketim miktarları (ton) verilmiştir (SKSV, 2018).

Çizelge 1.3. Son beş yılda ülkemizde üretilen kağıt ve karton alt grupların üretim miktarları

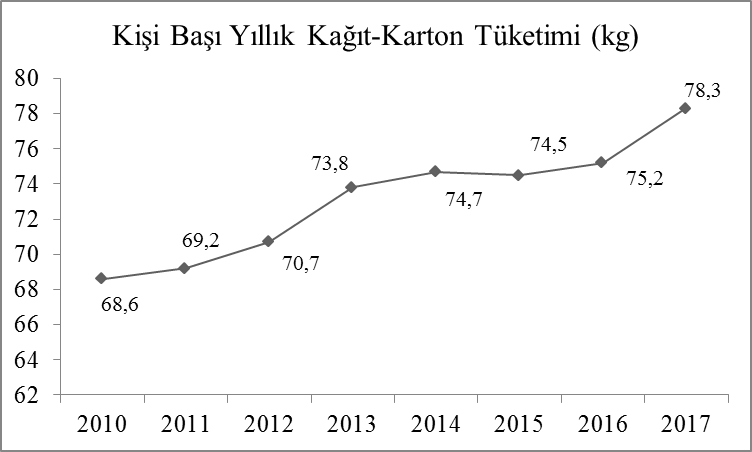
|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Kağıt-Karton Alt Grupları | 2013 | 2014 | 2015 | 2016 | 2017 |
| Gazete Kağıdı | 836 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Yazı Tabı Kağıtları | 257.000 | 262.650 | 232.500 | 237.100 | 247.000 |
| Sargılık Kağıtlar | 83.081 | 96.303 | 80.000 | 75.000 | 77.750 |
| Oluklu Mukavva Kağıtları | 1.609.215 | 1.842.447 | 2.190.028 | 2.280.352 | 2.514.534 |
| Kartonlar | 568.407 | 459.550 | 577.291 | 614.989 | 643.342 |
| Temizlik Kağıtları | 568.861 | 584.827 | 660.487 | 811.572 | 869.197 |
| Sigara ve İnce, Özel Kağıtlar | 5.000 | 5.000 | 5.000 | 5.000 | 5.000 |
| Toplam | 3.092.400 | 3.250.777 | 3.745.306 | 4.024.013 | 4.356.823 |

Çizelge 1.3 ve 1.4 karşılaştırıldığında 2013 yılında yaklaşık 2.5 milyon ton, 2017 yılında ise 1.9 milyon ton farklı türlerde kağıt ve kartonların ithal edildiği anlaşılmaktadır. Ülkemizdeki nüfus artışı ve teknolojik gelişmelerden dolayı kağıt tüketimi her geçen gün artış göstermektedir. Aynı zamanda 2013 yılında yaklaşık 3 milyon ton kağıt üretimi gerçekleştirilirken 2017 yılında %40.9 oranında artış göstererek 4.4 milyon ton kağıt ve karton üretilmiştir.

Çizelge 1.4. Son beş yılda ülkemizde üretilen kağıt ve karton alt grupların satış miktarları

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Kağıt-Karton Alt Grupları | 2013 | 2014 | 2015 | 2016 | 2017 |
| Gazete Kağıdı | 435.191 | 390.636 | 346.353 | 261.814 | 224.145 |
| Yazı Tabı Kağıtları | 1.204.143 | 1.206.573 | 1.177.169 | 1.202.181 | 1.203.430 |
| Sargılık Kağıtlar | 334.195 | 351.404 | 329.139 | 288.791 | 344.859 |
| Oluklu Mukavva Kağıtları | 2.261.136 | 2.394.251 | 2.468.107 | 2.608.233 | 2.786.315 |
| Kartonlar | 1.000.810 | 1.003.515 | 1.026.093 | 1.078.303 | 1.180.065 |
| Temizlik Kağıtları | 402.222 | 438.268 | 494.484 | 539.566 | 560.588 |
| Sigara ve İnce, Özel Kağıtlar | 19.824 | 21.358 | 23.634 | 25.031 | 26.943 |
| Toplam | 5.657.521 | 5.806.005 | 5.864.979 | 6.003.919 | 6.326.345 |

Ancak, Çizelge 1.3 ve 1.4’ten de anlaşılacağı gibi ülkemizin üretim kapasitesi tüketim miktarını karşılayamamaktadır. Ülkemizde kişi başı kağıt-karton tüketim miktarı 2010 yılında 68.6 kg’dır. Bu oran her yıl artış göstermiş (Şekil 1.1) ve 2017 yılında %14.1’lik bir artışla 78.3 kilogramı bulmuştur.



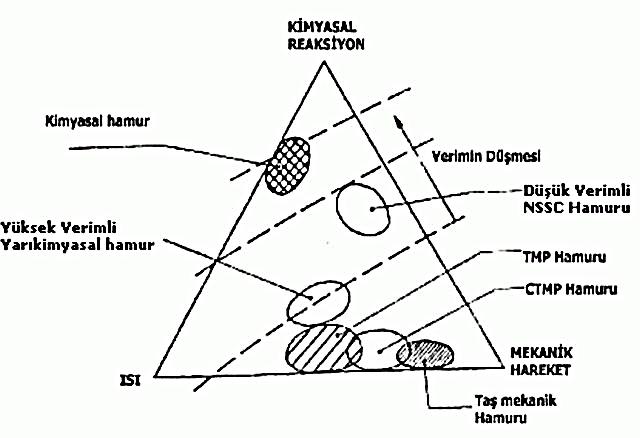
Şekil 1.1. Türkiye'de kişi başı yıllık kağıt-karton tüketim miktarları

## Kağıt Hamuru Üretimi

Kağıt hamuru, yazı ve baskı kağıtları, ambalajlama ve paketlemede kullanılan her türlü kağıt, karton ve mukavvalar ile temizlik kağıtları olarak adlandırılan kağıt mendil, peçete, tuvalet kağıdı ve kağıt havlu yapımında kullanılan değerli bir ara üründür. Kağıt hamuru bunlardan başka endüstride kullanılan farklı özellikteki kağıtların yapımında kullanılabileceği gibi, selüloz içeriği zenginleştirildikten sonra kimyasal yoldan modifikasyona uğratılarak tekstil, plastik, gıda, kozmetik ve eczacılık gibi endüstriler için ana hammadde kaynağı olarak da kullanılabilmektedir (Tutuş, 2000; Eroğlu ve Usta, 2004). Kağıt üretiminde birincil (bakir, virgin) ve ikincil lifler kullanılmaktadır. Birincil lifler, kimyasal yöntemler ile odundan üretilen ve ilk kez kağıt üretiminde değerlendirilen uzun, sağlam ve esnek liflerdir. İkincil lifler ise atık kağıtlardan geri kazanılan kısa, az esnek ve geri kazanım sayısı arttıkça bu özellikleri ve sağlamlığı düşen liflerdir.

Bitki dokusundaki lifsel yapı gösteren hücreler orta lameldeki bağlayıcı kuvvetlerin etkisi ile sıkı bir şekilde birbirlerine yapışmış durumdadır. Odunun bilinen sert yapısının oluşmasından sorumlu madde hücre çeperinde olduğu gibi orta lamelde bulunan ve bir polimer olan lignindir (Kleppe,1970; Sjöstrem, 1993). Kağıt hamuru üretiminde amaç, liflere fazla hasar vermeden, ekonomik bir yolla, çevreyi kirletmeden ligninin bu bağlayıcı kuvvetlerini yok etmek ve lifsel yapıdaki hücreleri serbest hale getirmektir. Yapılan bir hesaplamada dünyada kağıt hamuru üretimi için odundan günde 2x1014 lif serbest hale getirilmektedir (Kırcı, 2003).

Ligninin lifler arası bağlantı kuvvetlerini zayıflatmanın veya tümüyle yok etmenin bilinen üç yolu bulunmaktadır (Şekil 1.2):



Şekil 1.2. Kağıt hamuru üretim yöntemlerinin kimyasal enerji, ısıl enerji ve mekanik enerji kullanımlarına göre pozisyonları ve verim-kalite karşılaştırması

Kimyasal reaksiyonlar: Lignini kimyasal olarak çözme veya alkali çözeltilerle hücre çeperini şişirip lignin-hücre çeperi bağını gevşetme,

Isı enerjisi: sıcaklık uygulayarak lignini yumuşatma ve plastik hale getirme,

Mekanik enerji: Odun yapısından lifleri mekanik kuvvet uygulayarak koparma ve sıyırma.

Kağıt hamuru üretim yöntemlerini dört grup altında incelemek geleneksel hale gelmiştir:

Kimyasal yöntemler (Soda, kraft (sülfat), sülfit ve organosolv yöntemler), Yarı kimyasal yöntemler (NSSC, yüksek verimli sülfit ve kraft yöntemleri), Mekanik yöntemler (Taşlı liflendirici ve rafinör kullanan yöntemler) ve Biyolojik yöntemler

Aşağıda Çizelge 1.5’te kağıt hamuru üretim yöntemlerinin özeti verilmiştir (Biermann, 1993).

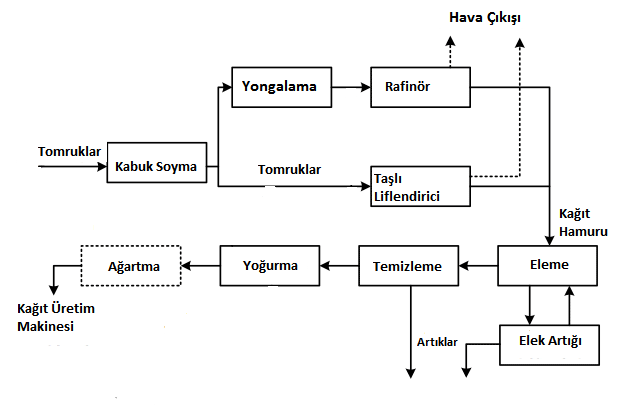
Çizelge 1.5. Kağıt hamuru üretim yöntemlerinin özeti

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Proses | Kimyasallar | Türler | Hamur Özellikleri | Kullanım Yerleri | Verim (%) |
| Mekanik Yöntem | Kimyasal kullanılmıyor. Tomruklar için taşlı liflendirici, yongalar için rafinör | Kavak gibi yapraklı ağaçlar veya ladin, göknar gibi açık renkli iğne yapraklı ağaçlar | Yüksek opaklık, hacimli, düşük mukavemet ve parlaklık | Gazete kağıdı, kitaplar, magazinler | %92-96 |
| Kimyasal-Mekanik Yöntem | CTMP; ılıman reaksiyon NaOH veya NaHSO3 | Ortalama mukavemet | %88-95 |
| Sülfat Yöntemi pH 13-14 | NaOH + Na2S (odunda %15-25), yüksek oranda kimyasal geri kazanımı, sülfür kokusu | Tüm odunlarda | Yüksek mukavemet, koyu kahverengi kağıt hamuru | Çanta, ambalaj, karton, ofis kağıdı | Kahverengi kağıt hamurları için %65-70; ağartılabilir hamurlar için %47-50; Ağartmadan sonra %43-45 |
| Sülfit, asit veya bisülfit pH 1.5-5 | Ca2+, Mg2+Na+ veya NH4+ iyonları ile H2SO3 + HSO3 | Kavak ve huş gibi yapraklı ağaçlar ve Douglas göknarı hariç reçinesiz iğne yapraklı ağaçlar | Açık kahverengi kağıt hamuru, yüksek parlaklığa kadar kolay ağartılabilir, krafta göre düşük mukavemet, yüksek verim | Kaliteli kağıtlar, temizlik kağıtları, yüksek mukavemet isteyen gazete kağıtları, parlak kağıtlar | Ağartılabilir hamurlar için %48-51; ağartma sonrası %46-48 |
| Mg2+ iyonları ile | Hemen hemen tüm türler, tercihen ladin ve göknar türleri | Yukarıdaki ile aynı özelliklerde ayrıca daha parlak ve biraz daha mukavemetli | Gazete kağıtları, kaliteli kağıtlar vb. | Ağartılabilir hamurlar için %50-51; ağartma sonrası %48-50 |
| Yarı kimyasal Yöntem (NSSC) pH 7-10 | Na2SO3 Na2CO3 Na2SO4 | Tercihen yapraklı ağaçlar, titrek kavak, meşe, karaağaç, huş; Douglas göknarı testere artığı/yongaları | İyi sertlik ve kaplanabilir | Fluting kağıtları | %70-80 |
| Biyolojik Yöntem | Beyaz Çürüklük Mantarları | Hemen hemen tüm türler | Ortalama mukavemet | Kaliteli kağıtlar | - |

### Mekanik yöntemlerle kağıt hamuru üretimi

Mekanik hamur üretiminde hedef odunu oluşturan lifsel yapıdaki hücreleri mekanik güç kullanarak serbest hale getirmektir. Bu esnada odun bileşenlerinde çok az kayıp meydana geldiğinden verim yüksektir. Lignin ayrılmadığı için lifler katıdır. Mekanik işlem sırasında liflerde kalıcı hasar ve parçalanma meydana gelmektedir. Bu nedenle mekanik hamurdan üretilen kağıtların direnç özellikleri kimyasal hamurlardan belirgin şekilde daha düşüktür (Cooper ve Kurdin, 1987).

Aşağıda Şekil 1.3’te mekanik kağıt hamuru üretiminin ana aşamaları basitleştirilmiş şekilde gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Mekanik Kağıt Hamuru Üretimi Aşamaları

Mekanik kağıt hamuru üretiminde iki ana yöntem vardır. İlki taşlı liflendiricide mekanik kağıt hamuru üretimidir. Bu yöntemde hammadde tomruklar halinde suyla birlikte taşlı liflendiriciye basınçlı bir şekilde verilmektedir. İkincisi ise rafinör mekanik hamur üretimidir. Bu yöntemde ise odun yongaları liflendirilmek üzere rafinör disklerine gönderilmektedir. Taşlı liflendiricide yapılan kağıt hamuru üretiminde kırıntılar ve zarar görmüş liflerin oranı çok olurken hamurların optik ve yüzey özellikleri daha iyidir. Rafinörde üretilen kağıt hamurları ise yüksek oranda zarar görmemiş uzun lifler içermekte ve bu nedenle daha dirençli kağıtlar üretilebilmektedir (Leask ve Kocurek, 1987).

Bu yöntemler de kendi aralarında alt başlıklara ayrılmaktadır. Bunlar;

* Taşlı liflendiricide üretilen hamurlar

-Taş mekanik odun hamuru (SGW, GW)

-Basınçlı taş mekanik hamuru (PSGW)

* Rafinörde üretilen mekanik hamurlar

-Rafinör mekanik hamuru (RMP)

-Termomekanik hamur (TMP)

-Kimyasal mekanik hamur (CMP, CRMP)

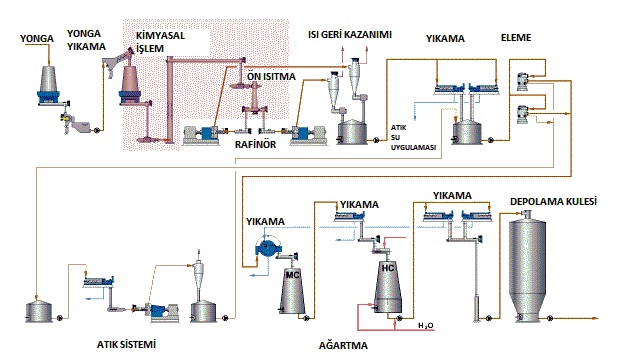
-Kimyasal termomekanik hamur (CTMP)

Günümüzde mekanik kağıt hamuru üretiminde kullanılan en yaygın yöntem ise Kimyasal Termomekanik Kağıt Hamuru Üretim (CTMP) yöntemidir (Smook, 1992).

#### Kimyasal termomekanik kağıt hamuru üretimi (CTMP)

CTMP, odun yongalarının rafinöre aktarılmadan önce kimyasallarla muamele edilmesi işlemidir. Yongaların kimyasallarla muamele edilmesi liflerin ayrılma sırasında daha az zarar görmesini sağlamakta ve böylelikle daha uzun lifler, daha fazla lif içeriği ve daha az kırıntı oluşmaktadır. CTMP yöntemi ile hem daha esnek lifler (daha yüksek yoğunlukta, patlama ve kopma dirençleri yüksek kağıtlar) elde edilmekte hem de termomekanik kağıt hamurlarına (TMP) göre daha parlak kağıt hamuru elde edilebilmektedir (Kramer ve ark., 2009).

CTMP yönteminde yongalara %2-5 oranlarında sodyum sülfit (Na2SO3) ve çelat maddeleri 9-10 pH aralığında penetre edilmektedir. Karışım 2 ila 5 dakika boyunca 120-130 °C’de sıcaklıkta muamele edilir ve ardından rafinöre aktarılır. Genel olarak ağartılmamış iğne yapraklı ağaç odunundan %86-90 arasında verim elde edilmektedir. Yonga sıcaklığını stabil tutmak ve yongalar içerisindeki havayı uzaklaştırmak için ön-buharlama işlemi yapılmaktadır. Aşağıda Şekil 1.4’te CTMP kağıt üretim diyagramı detaylı bir şekilde verilmiştir.



Şekil 1.4. CTMP Kağıt Hamuru Üretim Diyagramı

CTMP, ağartma işleminden önce yüksek parlaklıkta hamurlar elde edilmesine olanak sağlar ve bu hamurlar gıda paketleme ve emici özellik istenen kağıtların üretimine oldukça uygundur. Bu yöntemde ilk aşamada rafinör hızının artırılması ve sülfit çözeltisinin pH’sının düşürülmesi ile enerji tüketiminde tasarrufa gidilebilmektedir (Martin ve ark., 2000).

### Yarıkimyasal yöntemlerle kağıt hamuru üretimi

Yarıkimyasal kağıt hamuru iki kademeli bir işlemi gerektirmektedir. Önce yongalar kimyasal madde çözeltisiyle ılımlı bir pişirme işlemine tabi tutulup hemiselülozlar ve lignin kısmen uzaklaştırılıp yongalar yumuşatılır. Daha sonra rafinör kullanılarak liflendirilir (Biermann, 1993).

İşlem prensip olarak kimyasal mekanik hamur (CMP) üretimine benzemekle birlikte, ondan daha fazla kimyasal madde kullanımı, işlemin kimyasal hamur üretimine benzer olarak kapalı bir kap içerisinde yapılması ve hamur veriminin %65-80 arasında olması ile ayrılır. Diğer taraftan kimyasal hamurlar ile karşılaştırıldığında, yarı kimyasal hamur hemiselüloz ve kalıntı lignin miktarı yönünden daha zengindir. Dolayısıyla hamur verimi kimyasal hamurlara göre daha yüksek, kalite özellikleri ise daha düşüktür (Bajpai, 2010).

Yarıkimyasal hamur üretiminin iki esas amacı bulunmaktadır:

* Kimyasal hamura göre daha yüksek verimde, orta derecede kalite özelliklerinde hamur üretmek, böylece odun hammaddesini daha az kayıpla, verimli kullanmak ve kağıt hamurunun üretim maliyetini azaltmak,
* Kimyasal hamur üretiminde fazla tercih edilmeyen yapraklı ağaç odunlarından, iğne yapraklı ağaç odunlarınınkine yakın özellikte hamur üretmek.

Dünyada yaygın uygulamaya girmiş en eski ve en iyi tanınan yarıkimyasal kağıt hamuru üretim yöntemi nötral sülfit yarıkimyasal (NSSC) yöntemidir. Bununla birlikte, esasen kimyasal hamur üretim yöntemleri olarak bilinen asit sülfit, bisülfit ve kraft yöntemlerinin standart uygulanışlarında bazı değişiklikler yapılarak verimi %70'in üzerinde olan hamurlar üretir hale getirilebilir (Biermann, 1993; Bajpai, 2010).

### Kimyasal yöntemlerle kağıt hamuru üretimi

Kimyasal yöntemlerle kağıt hamuru üretiminde amaç odun bünyesinden lignini çözerek uzaklaştırmaktır (delignifikasyon = lignin uzaklaştırma). Böylece hem lifler hiçbir mekanik işleme gerek kalmadan serbest hale geçmekte hem de hücreler yumuşayarak kağıt yapımına elverişli duruma gelmektedir. Kimyasal yöntemlerle elde edilen hamurların verimi düşük; kalite özellikleri iyidir. Kimyasal yöntemlerle kağıt hamuru üretimi 4 farklı şekilde yapılabilmektedir (Kırcı, 2003). Bunlar;

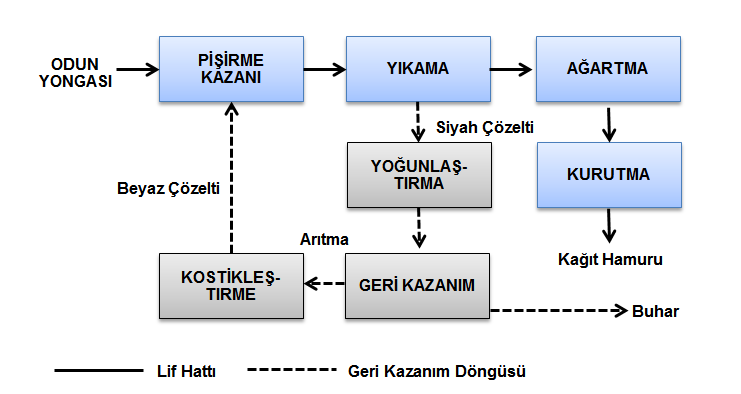
* Sülfat (Kraft) Yöntemi
* Sülfit Yöntemi
* Soda Yöntemi
* Organasolv Yöntemler

Günümüzde en fazla kullanılan yöntemlerden ilki Sülfat yöntemi ikincisi ise Soda yöntemidir. Sülfat yöntemi ile elde edilen kağıt hamurları diğer yöntemlerle elde edilenlerden daha kaliteli ancak daha koyudur. Soda yöntemi ise hem maliyet hem de çevre açısından uygunken aynı zamanda da sülfat hamurlarına nazaran daha açık renklidir.

#### Sülfat (Kraft) yöntemi ile kağıt hamuru üretimi

Kimyasal kağıt hamuru üretim yöntemlerinden biri olan sülfat yöntemi dünyada en yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemde amaç lifleri bir arada tutan ve büyük bir kısmını ligninin oluşturduğu orta lameli kimyasal yolla çözerek lifleri bireysel hale getirmektir. Bu sayede lifler daha esnek bir hal almış olur (Casey, 1979; Smook, 1992; Kırcı, 2003). Bu yöntemle lifleri bireysel hale getirmek için mekanik enerji kullanılmamakta ve dolayısıyla lifler mekanik bir hasara uğramamaktadır. Bu nedenle, yarı kimyasal ve mekanik yöntemlerden elde edilen hamurlara göre, bu yöntemle elde edilen hamurlardan üretilen kağıtların lifler arası bağları daha kuvvetlidir. Bu özelliği sayesinde de kağıtların mukavemet özellikleri diğer yöntemlere göre daha yüksektir (Fengel ve Wegener, 1989; Kırcı, 2003).

Sülfat yöntemine aynı zamanda Kraft yöntemi de denilmektedir. Bunun nedeni sülfat yöntemi ile üretilen kağıt hamurlarının daha sağlam olması ve Kraft kelimesinin Almanca ve İsveççe dillerinde “güçlü-sağlam” anlamına gelmesidir. Kraft yöntemi Danzig (Almanya)’de Carl F. Dahl tarafından 1879 yılında keşfedildi. 1884 yılında patenti alınan bu yöntem ilk olarak 1890 yılında İsveç’te bir kağıt fabrikasında kullanılmaya başlandı (Biermann, 1993). 1930 yıllarda geri kazanım sistemi Tomlinson tarafından icat edilmesi ile de Kraft yöntemi daha popüler bir hal almaya başladı (Sjöström, 1993). Bu sistem, ağartma proseslerinde kullanılan kimyasallar dışında kapalı sistem çalışan Kraft kağıt hamuru fabrikalarında kullanılan kimyasalların geri kazanımı ve yeniden kullanımını mümkün hale getirdiği için sülfit yönteminin yerini almaya başlamıştır.



Şekil 1.5. Sülfat (Kraft) pişirme yöntemine ve geri kazanıma ait basitleştirilmiş iş akışı

Şekil 1.5’te sülfat pişirme yöntemine ve geri kazanım döngüsüne ait iş akışı sıralı bir şekilde verilmiştir. Pişirmeyi takiben harcanan siyah çözelti kağıt hamurundan yıkanmakta ve birkaç aşamada tekrar pişirme kimyasalı olarak kullanılmak için geri kazanılmaktadır.

Kraft yönteminde genel olarak NaOH ve Na2S kimyasalları kullanılmaktadır. 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/yonga oranı 3/1 ile 3.5/1 dolaylarındadır (Rydholm,1965; Casey,1996; Ateş, 1999).

Kraft pişirme yönteminin birçok avantajı bulunmaktadır. Bunlar şu şekilde sıralanabilir (Huş, 1969; Eroğlu, 1986; Kırcı, 2003):

* Neredeyse tüm odun türleri (özellikle reçineli ağaç odunları ve yapraklı ağaç odunları) kolaylıkla bu yöntem ile kağıt hamuru üretiminde kullanılabilir.
* Pişirme işlemi sırasında kullanılan süre oldukça kısadır.
* Reçineden kaynaklı sorunlar kolaylıklar çözülebilir.
* Elde edilen kağıt hamurları yüksek parlaklık değerlerine kadar ağartılabilir.
* En önemli avantajlarından birisi kullanılan pişirme çözeltilerinin geri kazanılabilmesidir.
* Geri kazanma sırasında enerji üretimi sağlanmakta ve özellikle hava ve su kirliliği minimize edilmektedir.

Bu avantajların yanı sıra bazı dezavantajlarda bulunmaktadır. Bunlar ise şu şekilde sıralanabilir ( Kırcı, 2003):

* Bu yöntemi kullanarak kağıt hamuru üretecek fabrikanın kurulum maliyeti oldukça yüksektir.
* Pişirme çözeltisinde kullanılan kükürtlü bileşiklerin pişirme sırasında havayı kirletmekte ve kötü kokular yaymaktadır.
* Pişirme sonrası elde edilen hamurun renginin koyu olması sonucu ağartılması güçleşmektedir.
* Hamurların dövme kabiliyetleri düşük olduğundan dövme işlemi sırasında harcanan enerji artmaktadır.

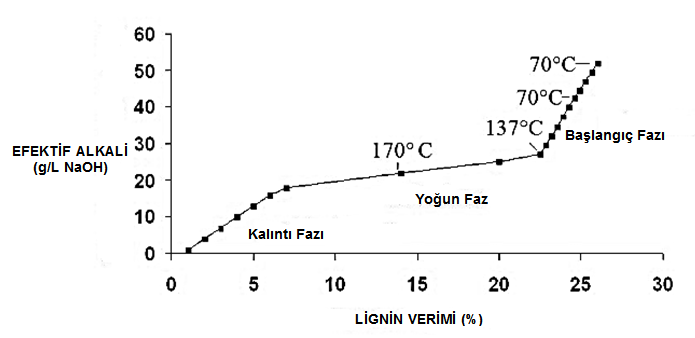
##### Sülfat (Kraft) pişirme yönteminin kimyası

###### Lignin reaksiyonları

Bilindiği üzere Kraft pişirmesinde başlıca kullanılan kimyasal maddeler NaOH ve Na2S’dir. Bu kimyasalların kullanıldığı sulu çözeltiler için ise aşağıdaki eşitlik geçerlidir (Sjöstrem, 1993).

S-2 + H2O 🡪 HS- + HO-

Pişirme kimyasalları olarak HS- ve HO-, lignin fenolik bağlarının ön hidrolizi ve lignin ve karbonhidratların alkalen degradasyonu ile oluşan asitlerin nötralizasyonunda bağımsız birer fonksiyon olarak bilinmektedir (Casey, 1996). Aynı zamanda lignin ile olan bu ana reaksiyonların yanı sıra odundan lignin uzaklaştırma (delignifikasyon) işlemi de hızlanmaktadır. Bu hızlanmaların başlıca nedenleri ligninin indirgenmesi ve lignin fragmentleri veya serbest radikaller arasındaki çapraz bağların sonucunda meydana gelmektedir. Sülfür veya hidrosülfür iyonlarının kraft pişirmesi sırasında önemli birer fonksiyon olduğunu gösteren bulgulardan en önemlisi; benzil alkoller içerisindeki hidroksil grupları gibi reaktif grupları bloke ederek lignin fragmentlerinin kondenzasyonunu azaltmalarıdır. Pişirme işlemi süresince tükenen pişirme reaktifleri önemli miktarda ligninin uzaklaştırmasına ve hamur özelliklerinin iyileştirilmesini sağlar (Kleppe,1970; Sjöstrem, 1993). Kraft pişirme işlemi sırasında üç adet belirgin faz mevcuttur (Şekil 1.6).



Şekil 1.6. Kraft pişirmesinde ligninin delignifikasyonu sonucu oluşan fazlar

İlk aşama olan başlangıç fazında, lignini çözmek için gerekli kimyasal maddeler yonga içerisine girerek lignini parçalamaya başlar. Bu evrede odundan uzaklaştırılan lignin miktarı oldukça azdır. Delignifikasyon reaksiyonlarının arttığı ve odun yongasından aşırı ölçüde ligninin ayrıldığı ikinci faza yoğun faz denilmektedir. Bir süre sonra odundan lignin uzaklaşmasının hızı giderek azalır ve delignifikasyon eğrisi yatayla paralele yakın bir eğim göstermeye başlar. Bu evrede yalnızca hücre çeperi içerisindeki kalıntı lignin çözeltiye geçmeye başlar. Kalıntı delignifikasyonu denilen bu aşamada karbonhidrat bozunma reaksiyonları da hızlanmaya başlar (Kleppe, 1970; Casey, 1996; Sjöstrem, 1993) .

###### Karbonhidrat reaksiyonları

Kraft pişirmesi sırasında hemiselülozların büyük bir kısmı çözülmektedir. Özellikle galaktoglukomannanlar ksilanlara göre daha fazla etkilenmektedir. Hemiselülozlardaki bu çözünme olayı pişirme sırasında oluşan soyulma ve alkali hidroliz reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır. Soyulma düşük sıcaklıklarda (>100 °C) hemen başlarken (birincil soyulma), alkali hidrolizi daha yüksek sıcaklıklarda (>140 °C) etkili olmaktadır. Hidrolizden sonra soyulma reaksiyonu (ikincil soyulma) tekrar aktif hale gelmektedir. Prensip olarak selüloz aynı reaksiyonların serisine uğramaktadır. Bununla birlikte molekül zincirinin uzunluğundan dolayı, selülozun verim kaybı düşük olmaktadır (Kırcı, 2003; Kleppe, 1970).

Kraft pişirmesindeki delignifikasyon ile verim kaybı profili yakından incelendiğinde hemiselülozun büyük bir kısmı henüz ısıtma periyodunda yoğun delignifikasyondan önce uzaklaşmaktadır. Delignifikasyon ile ilgili diğer şiddetli karbonhidrat çözünmesi pişirmenin sonunda gözlemlenmektedir. Bu nedenle verim kaybına karşı alınacak tedbirler pişirmenin başında ve sonunda yapılmalıdır (Casey, 1979; Fengel ve Wegener, 1989).

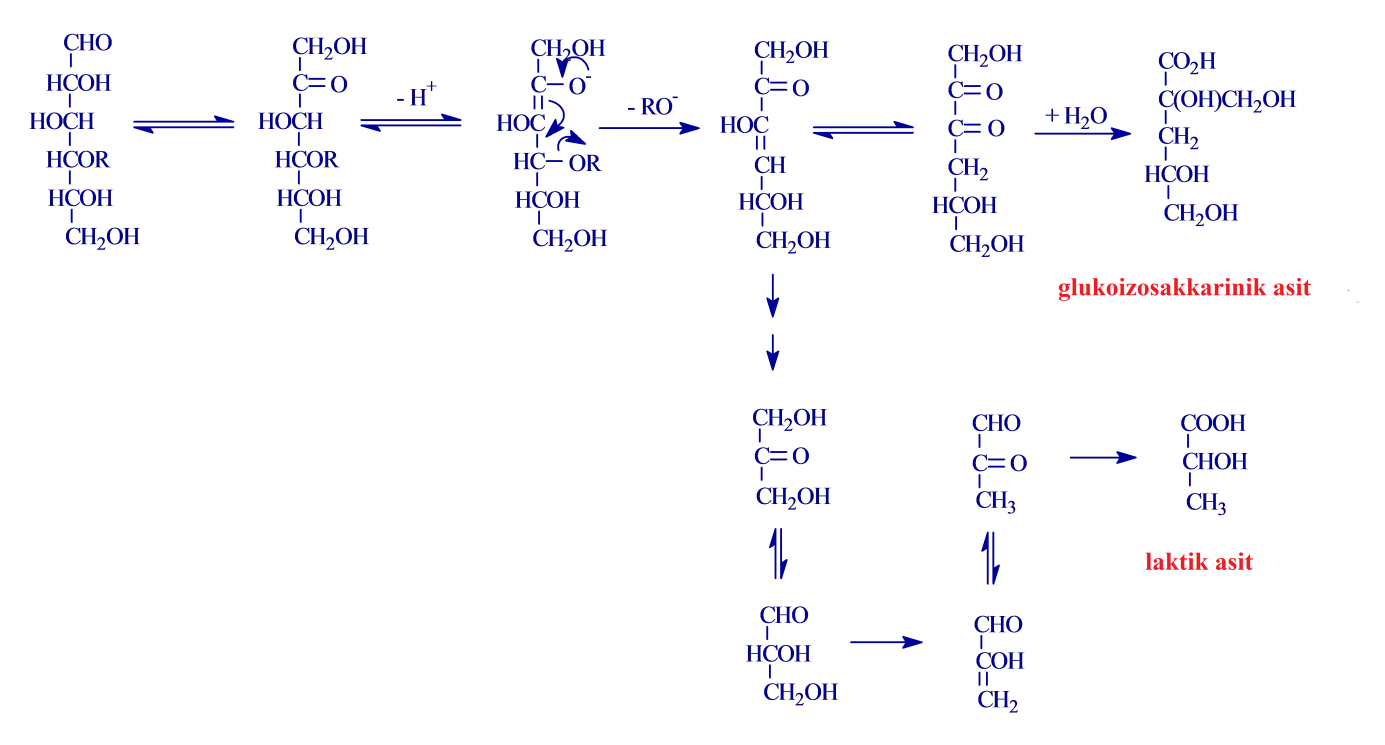
Pişirmenin başında meydana gelen soyulma reaksiyonları karbonhidratların aldehit (yarı-asetal) uç gruplarının oksidasyonu veya indirgenmesi ile asgari düzeye getirilebilmektedir. Polisülfür, borlu bileşikler ve antrakinon gibi katkı kimyasalları ile bu uç gruplar stabil karboksil gruplarına dönüştürülerek indirgenebilir. Kullanılan katkı kimyasalları oranlarına bağlı olarak verim %3 ve üzeri yükseltilebilmektedir (Atik ve İmamoğlu, 2006).

Pişirme esnasında aldehit uç grupların indirgenmeye elverişlidir, ancak ekonomiklik açısından çok uygun değildir. Bu amaçla çok az katkı maddesi kullanılabilir. Borlu bileşikler bu maddelerden birisidir. Ancak verim artırma işlemleri aynı zamanda kimyasal maliyetini de arttırmaktadır. Soyulma reaksiyonunu durdurmak için birçok denemeler yapılmakta ve halen çok sayıda çalışmaya konu olmaktadır (Gülsoy ve Eroğlu, 2011).

Son zamanlarda gelişen teknolojiler ile kraft pişirmelerinde verim açısından ilerlemeler kaydedilmiştir. Bunun başlıca sebepleri ise pişirme işlemlerinde düşük sıcaklık ve alkali oranı kullanılarak ikincil soyulma reaksiyonunu minimize etmektedir. Ancak, verim artışını sağlamak için kullanılan yöntemler her ne olursa olsun, kağıt hamurunun direnç özelliklerini ters yönde etkileyebileceği de unutulmamalıdır (Gülsoy ve ark., 2016).

###### Soyulma reaksiyonu

Kraft pişirmesinde sıcaklık 100 °C’ye ulaştığında soyulma reaksiyonları (peeling) başlamaktadır. Soyulma reaksiyonu polisakkarit zincirinin indirgen uç kısımlarında başlayarak monomerleri ana zincirden birer birer ayırmaktadır (Şekil 1.7). Bu evrede (birincil soyulma) polimerizasyon derecesinde düşüşler ve verimde azalmalar meydana gelmektedir (Tutuş, 2000).



Şekil 1.7. Kraft pişirmesinde meydana gelen soyulma reaksiyonu

Soyulma reaksiyonu sonucu oluşan asitler kraft pişirmesinde meydana gelen aşırı alkali tüketiminden kaynaklanmaktadır. Selülozun soyulma reaksiyonunda uçtaki glukoz birimi alkalen koşullarda fruktoz tipine izomerize olur. Bu da β-alkoksi eliminasyonuyla koparak ayrılır. Aynı zamanda indirgen bir yeni uç grupla deoksi bir bileşik meydana gelir. Alkalen koşullarda bu deoksi bileşik izomerizasyon yoluyla izosakkarinik aside dönüşür, fakat önemli bir kısmı da fragmentasyonla özellikle yüksek sıcaklıkta gliseraldehidi verecektir. Gliseraldehit de çeşitli reaksiyon evreleri sonucu süt asidine dönüşmektedir (Hafızoğlu, 1982).

Birçok araştırmada ortaya konulmuştur ki zincirin stabilizasyonundan önce selülozun soyulma reaksiyonunda 45–65 zincir ünitesi koparak ayrılır. Genellikle bunun soyulma ve stabilizasyon reaksiyonları arasındaki reaksiyon hızı farkından kaynaklandığı kabul edilmektedir (Hafızoğlu, 1982).

###### Hidroliz reaksiyonu

Pişirme sırasında selüloza zarar veren ikinci reaksiyon ise hidroliz reaksiyonudur. Alkalen hidroliz reaksiyonları pişirme sırasında sıcaklığın 140 °C’nin üzerine çıkması ile başlar. Bu reaksiyon ile polisakkarit zincirinde kopmalar başlamakta ve dolayısıyla polimerizasyon derecesinde düşüşler meydana gelmektedir. Aynı zamanda molekül zincirindeki soyulma reaksiyonuna karşı hassas olan yeni indirgen uç grupların oluşmasına neden olur. Genel olarak da alkalen hidroliz reaksiyonlarını ikincil soyulma reaksiyonu takip etmektedir. Zincirlerde meydana gelen kısalmalar sonucu selülozun çözünürlüğü artmakta ve dolayısıyla verim kayıplarına neden olmaktadır (Hafızoğlu, 1982; Kırcı, 2003; Tutuş ve ark, 2010).

##### Sülfat yönteminde kullanılan standart terimler

Toplam Kimyasal Madde: Pişirme çözeltisindeki toplam kimyasal madde miktarı çözelti içeresindeki bütün sodyum tuzlarını içine alır. Değişik molekül ağırlığına sahip bu tuzların belirli bir değer altında toplanabilmesi için bütün sodyum tuzlarının sodyum oksit (Na2O) cinsine çevrilmesi standart bir uygulama haline gelmiştir (Kırcı, 2003).

Toplam Alkali Miktarı: Sülfat pişirme çözeltisindeki NaOH, Na2CO3, Na2S ve Na2SO4 konsantrasyonları toplamıdır. Soda pişirme çözeltisinde ise NaOH ve Na2CO3 konsantrasyonları toplamına eşittir. Bütün bu maddeler Na2O cinsinden hesaba katılır.

Aktif Alkali: Sülfat yönteminde NaOH, Na2S konsantrasyonları toplamı; soda çözeltisinde ise NaOH konsantrasyonudur. Hesaplara Na2O cinsinden ilave edilir.  
Toplam Titre Edilebilir Alkali: Sülfat pişirme çözeltisinde NaOH, Na2CO3, Na2S konsantrasyonlarının toplamı; soda yönteminde ise NaOH ve Na2CO3 konsantrasyonları toplamıdır. Na2O cinsinden hesaplara dahil edilirler

Tesirli (Efektif) Alkali: Çözeltinin hazırlanmasında kullanılan sodyum hidroksit konsantrasyonunun tamamı ile sodyum sülfür konsantrasyonunun yarısının toplamına eşittir (NaOH + 1/2 Na2S). Hesaplara yine Na2O cinsinden yansıtılır.

Sülfidite Oranı: Kraft pişirme çözeltisi için kullanılan bu ifade sodyum sülfür konsantrasyonunun toplam titre edilebilir alkali konsantrasyonuna oranının yüzde ifadesidir:

Aktiflik Yüzdesi: Kraft yönteminde aktif alkali miktarının toplam titre edilebilir alkaliye oranının yüzde olarak ifade edilmesidir. Hesaplamalarda kimyasal madde konsantrasyonları Na2O cinsine dönüştürülmelidir.

İndirgenme Yüzdesi: Sülfat yönteminde yeşil çözeltinin analizi sonucunda belirlenen sodyum sülfürün, sodyum sülfür ve sodyum sülfat toplamına oranının yüzde ifadesidir. Hesaplamada bütün kimyasallar Na2O cinsine dönüştürülerek kullanılır. İndirgeme yüzdesi kimyasal maddelerin geri kazanılmasındaki randıman hesabında kullanılır.

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

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

Beyaz Çözelti: Yeşil çözeltinin kostikleştirme işlemine tabi tutulması ve elde edilen çözeltinin temizlenmesi ile hazırlanan pişirmede kullanılabilecek özellikteki çözeltidir.

#### Soda (NaOH) yöntemi ile kağıt hamuru üretimi

Pişirme kimyasalı olarak sodyum hidroksitin (NaOH) kullanıldığı soda yöntemi, 1851 yılında Burges ve Watts tarafından keşfedilmiştir. İngiltere'de bu yeni süreç için az bir heyecan bulan Burgess, yöntemi 1854 yılında ABD'ye getirmiş ve ilk kağıt hamuru üretimi fabrikası 1866 yılında faaliyete geçmiştir (Tank, 1980; Biermann, 1993). Kraft pişirme yöntemi keşfedildikten sonra ise birçok soda yöntemi kullanan kağıt hamuru fabrikaları sistemlerini Kraft yöntemine uygun hale dönüştürmüştür. Soda yöntemi kolay hamurlaştırılabilen yıllık bitki ve bazı yapraklı ağaç türlerinden kağıt hamuru üretiminde sınırlı bir şekilde kullanılmakta olup ana proses olarak kullanılmamaktadır. Bu yöntemde de Kraft yönteminde olduğu gibi karbonhidratların bozunmasını en aza indiren bazı katkı maddeleri kullanılmaktadır. Bu maddeler antrakinon ve borlu bileşikler gibi kimyasallardır.

Soda yönteminde kimyasal geri kazanımı kraft yöntemine göre daha basittir. Kraft yönteminde kullanılan ana kimyasallardan biri olan Na2S, pişirme ve geri kazanım sırasında merkaptanlar ve H2S gazları atmosfere bırakıldığı için hoş olmayan kötü kokular meydana gelmektedir. Bunun yanı sıra pişirme sırasında ise aşındırıcı bir özelliğe sahiptir. Bundan dolayı çevreci olarak kurulan birçok fabrika Soda yöntemini kullanmayı tercih etmektedir. Bu yöntemlerle elde edilen kağıt hamurlarından yüksek parlaklık değeri elde etmek için daha az ağartma kimyasalları da kullanılabilir (Misra, 1973; Eroğlu, 1980). Fakat kraft yöntemine oranla kağıt kalitesi ve verim daha düşük, aynı delignifikasyon oranına erişmek için pişirme süresi daha uzun olmaktadır (Eroğlu, 1981).

Yıllık bitkiler ve yapraklı ağaç türlerinden kağıt hamuru üretiminde sülfat ve sülfit yöntemi yerine soda yönteminin kullanılmasının başlıca nedenlerinden biri iğne yapraklı ağaçların pişirme süresinin soda yönteminde çok uzun (6-7 saat) olmasıdır. Bir diğer nedeni ise soda yöntemi kullanılarak iğne yapraklı ağaçlardan üretilen kağıt hamurlarının direnç özellikleri diğer iki yönteme göre oldukça düşüktür. Yapraklı ağaçların lif boyları kısa ve dolayısıyla mukavemet özellikleri iğne yapraklı ağaç liflerine göre daha düşüktür. Ancak yapraklı ağaçlardan elde edilen kağıt hamurlarından matlığı yüksek, hava geçirgenliği daha iyi, yumuşak ve düzgün yüzeyli kağıtlar elde edilmektedir (Smook, 1992).

Bu pişirme yönteminde ligninin NaOH kimyasalı ile çözülme mekanizması henüz tam olarak çözülememiştir. Fakat yapılan birçok tahmine göre ligninin fenolik hidroksil gruplarının aşağıda verilen eşitliğe göre reaksiyona girmektedir (Şekil 1.8) (Robert, 1974).



Şekil 1.8. Ligninin fenolik hidroksil gruplarının NaOH ile reaksiyonu

Ya da ligninin asit ve ester grupları ile reaksiyona girdiği düşünülebilir (Şekil 1.9).





Şekil 1.9. Lignindeki asit veya ester gruplarının NaOH ile reaksiyonu

Ayrıca ilave hidroksil grupları da alkali metoksil grubunu açığa çıkarabilir (Şekil 1.10).



Şekil 1.10. Lignin-NaOH Reaksiyonuna ilave hidroksil gruplarının etkisi

Bu reaksiyonlara ilave olarak delignifikasyonu geciktiren veya engel olan bazı yan reaksiyonlarda gerçekleşebilmektedir. Bunlar, ligninin kendi üzerine çökelmesi, karbonhidratlar ile birlikte çökelmesi ve artık suyunda çözünen organik bileşiklerin pişirmenin son fazında lifler üzerine absorbe olmasıdır. Bütün bu reaksiyonlardan dolayı bu yöntemle selülozik lifleri ayırmada güçlü bir delignifikasyon yapmak oldukça zordur ve bu nedenle mukavemet özellikleri orta derecede kağıt hamuru elde edilmektedir (Robert, 1974).

Bu yöntemde de Kraft yönteminde bahsedildiği gibi karbonhidratlar üzerinde soyulma ve hidroliz reaksiyonları görülmektedir.

##### Soda-Hava yöntemi ile kağıt hamuru üretimi

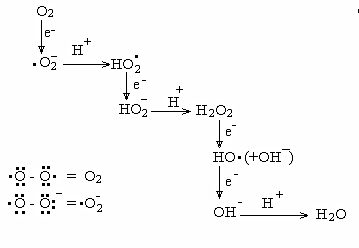
Soda-Oksijen yöntemindeki oluşan maliyeti en aza indirmek için içerisinde oksijen bulunduran ve neredeyse maliyeti olmayan hava da kullanılmaktadır. Bu nedenle Soda-Oksijen pişirme yöntemi yerine genel olarak Soda-Hava yöntemi kullanılmaya başlanmıştır. Pişirmede kullanılan hava atmosferde bulunan hava olup, yaklaşık %78 Azot, %21 Oksijen ve %1 diğer gazlardan oluşmaktadır.

Kağıt hamuru üretimi için kullanılan metotlardan biri olan Soda-Hava yöntemi, geleneksel soda ve sülfat pişirme yöntemlerine göre bazı avantajlara sahiptir. Bunlar;

* Pişirme sonucunda elde edilen kağıt hamurların parlaklık değerlerinin daha yüksek olması,
* Diğer yöntemlere göre daha seçici delignifikasyon sağlaması,
* Elde edilen kağıt hamurların istenilen parlaklık derecesine getirilmesi için daha az ağartıcı kimyasal kullanılması,
* Kükürtsüz bir pişirme yöntemi olarak su ve hava kirlenmesini azaltmasıdır (Eroğlu, 1980; Kırcı, 1996).

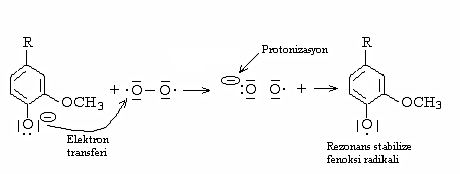
Havanın ihtiva ettiği oksijende çiftlenmemiş iki elektronu bulunmaktadır. Etkileşim sırasında 4 kademede suya indirgenir. Ara ürünler olarak meydana gelen peroksi ve hidroksi radikalleri oldukça güçlü ve spesifik oksitleyicilerdir. Aşağıda Şekil 1.11’de moleküler oksijenin suya indirgenmesi gösterilmektedir (Eroğlu, 1981).

Sürekli elektron alımı nedeniyle oksijenden sırasıyla peroksi radikali, hidrojen peroksit ara ürünleri ve su meydana gelir. Bu bileşenler içerisinde O2, H2O2, HO2 gibi iyonik formda olanlar ılımlı oksitleyicilerdir. Fakat bunun gibi radikaller kuvvetli oksitleyiciler olup selektif olarak yalnız lignini oksitlemeyip karbonhidratları da oksitlemektedirler (Robert, 1974; Lachenal, 1976).



Şekil 1.11. Moleküler oksijenin suya indirgenmesi

Ligninin, alkali ortamda çözünen oksijenle ilk reaksiyonu fenolat gruplarından itibaren başlar. Yüksek elektron yoğunluğu bulunan bölgeden oksijenle bir elektron transferi gerçekleşir. Böylece, meydana gelen peroksi radikali ya fenolat anyonu ile ya da rezonans yoluyla stabilize olmuş fenoksi radikaliyle reaksiyona girerek peroksi bileşiklerini verirler. Şekil 1.12’de görüldüğü gibi bu bileşikler de yeniden düzenlenerek hidroksi radikallerine çevrilirler (Hafızoğlu, 1982; Çiçekler, 2012).



Şekil 1.12. Fenolik çekirdek üzerine oksijen başlangıç atağı mekanizması

Alkali ortamda, ligninin bazı eter bağları hidrolize uğrayarak fenolik OH grupları meydana gelir. Daha sonra bu fenolik hidroksil gruplarının iyonlaşması sonucunda fenoksi radikalleri oluşur. Böylece lignin, oksidasyona ve degradasyona uğramaktadır. Fenoksi radikalleri rezonans yoluyla stabilize olmaktadır (Robert, 1974).

### Biyolojik yöntemlerle kağıt hamuru üretimi

Kağıt üreticilerinin en önemli amaçlarından birisi en az girdi ve maliyet ile daha kaliteli kağıtlar elde etmektir. Kağıt üretimi sırasında harcanan kimyasal ve enerji girdilerinden elde edilecek tasarruf fabrikaların rasyonel faaliyeti ve sürekliliği bakımından oldukça önemlidir.

1950’li yıllarda beyaz çürüklük mantarlarının kağıt üretiminde değerlendirilebileceği üzerine ilk çalışmalara İsveç’te başlanmıştır. Ancak, bu konu 1980’li yıllarda ön plana çıkmış ve dünya genelinde bir önem kazanarak araştırılmaya başlanmıştır (Eriksson, 1990; Kirk ve ark., 1993). Biyolojik delignifikasyon (Biopulping) üzerine yapılan birçok araştırma sonucunda beyaz çürüklük mantarının çoğunlukla orta lamelde bulunan ligninin yapısını belirli miktarda bozarak yongaların yumuşadığı tespit edilmiştir. Bu yumuşak yongaların mekanik liflendirme işlemleri sırasında yaklaşık %2045 daha az enerji tükettiği, kimyasal yöntemlerde ise daha az kimyasal madde kullanımı sağladığı ve hatta üretilen kağıtların direnç özelliklerinin daha iyi çıktığı belirtilmiştir (Duran ve ark., 1990; Leatham ve ark., 1990; Şahin, 1997; Scott ve ark., 1998).

Beyaz çürüklük mantarının kağıt üretimi sırasında veya ağartma işlemlerinde kullanılması üzerine yapılan birçok araştırmada yüzlerce hammadde üzerine farklı türlerde beyaz çürüklük mantarları uygulanmış ve karbonhidratlara (selüloz ve hemiselüloz) karşı daha az lignine karşı ise daha çok etkisi olan mantar türleri belirlenmeye çalışılmıştır. Yapılan bu çalışmalar sonucunda farklı hammaddelere karşı uygunluğu ve kolay uygulanabilirliği açısından *Ceriporiopsis subvermispora, Phanerochaete chrysosporium, Phelibia tremollasa, Pleurotus ostreatus, Phellinus pini* gibi birkaç mantar çeşidi ön plana çıkmıştır (Blanchette ve ark., 1988; Leatham ve ark., 1990; Şahin, 1997; Scott ve ark., 1998).

### Borlu bileşiklerin kağıt hamuru üretiminde değerlendirilmesi

Doğada element olarak bulunmayan bor, oksijenli bileşikler halinde bulunmaktadır. Ülkemizde bulunan başlıca bor mineralleri ise Kolemanit, Pandermit ve Boraks’tır. Ülkemiz dünyanın en zengin boraks yataklarına sahip olup genellikle orta ve batı kesimlerde yer almaktadır. Bor madeninin çıkarıldığı en önemli yerler ise Balıkesir’de Bigadiç ve Sultançayırı, Eskişehir’de Seyitgazi ve Kütahya bölgeleridir. En değerli madenlerden biri olan Bor rezervlerinin yaklaşık %73’ü ülkemizde bulunmaktadır. Birçok kullanım alanı olan bu madenin yaklaşık 500 farklı alanda kullanıldığı belirtilmektedir. Bu alanların başında jet ve roket yakıtı, tekstil boyaları, deterjan, lehim, fotoğrafçılık, sabun ve kağıt sanayileri yer almaktadır (Çöpür ve Tozluoğlu, 2008; Tutuş ve Çiçekler, 2016).

Kağıt hamuru üretiminde kullanılan borlu bileşiklerin başında borhidrür yer almaktadır. Borhidrür genel olarak pişirme çözeltisine belirli oranlarda ilave edilerek elde edilen hamurun verimini artırmak amacıyla kullanılmakta olup aynı zamanda ağartıcı bir özelliğe sahip olduğu için kağıt hamurlarının ağartılmasında da değerlendirilmektedir.

Borhidrürün alkalen pişirme ortamlarında kullanılması ile verim kaybına neden olan soyulma reaksiyonunu azaltarak verim artışını sağlamaktadır. Kağıt hamuru üretiminde bu zamana kadar yapılan çalışmalarda kullanılan indirgen kimyasallarından en önemlilerinin sodyum borhidrür (NaBH4) ve sodyum perborat olduğu (NaBO3) belirtilmiştir. Bu indirgen kimyasalların sudaki çözeltileri alkalen olduğu için alkalen pişirme koşullarında oldukça stabillerdir (Hafızoğlu, 1982).

#### Potasyum Borhidrür’ün (KBH4) kağıt hamuru üretiminde kullanılması

Potasyum borhidrür (KBH4), birçok alanda NaBH4’ün yerine kullanılmaktadır. Özel olarak, tekstil boyalarının, antibiyotiklerin, steroid preparatlarının, vitaminlerin, üretiminde indirgeyici olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, organik bileşiklerdeki OH-gruplarının korunmasında önemli bir rol oynamaktadır. Kağıt hamuru üretiminde yapılan çalışmaların neredeyse tamamında NaBH4 kullanılmıştır. KBH4’ün kullanımı ise çok yenidir.

Aşağıda Çizelge 1.6’da kağıt hamuru üretiminde pişirme çözeltisine -BH4 ilave edilerek yapılan çalışmaların bir kısmı verilmiştir.

Çizelge 1.6. Pişirme çözeltisine borhidrür ilave edilerek yapılan bazı çalışmaların

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Kullanılan Hammadde | Kağıt Hamuru Üretim Yöntemi | Çalışmayı Yapan Araştırmacılar |
| Huş | Kraft-NaBH4 | Pettersson ve Rydholm, 1961 |
| Monteri Çamı | Kraft-NaBH4 | Meller, 1963 |
| Lariks | Kraft-NaBH4 | Khaustova ve ark., 1971 |
| Buğday sapı | Kraft-NaBH4 | Tutus ve Alma, 2005 |
| Uludağ Göknarı | Kraft-NaBH4 | Akgül ve Temiz, 2006 |
| Kavak | Soda-NaBH4 | İstek ve Özkan, 2008 |
| Kızılçam | Kraft-NaBH4 | Çöpür ve Tozluoğlu, 2008 |
| Ladin | Kraft-NaBH4 | Tutus ve ark., 2010 |
| Karaçam | Kraft-NaBH4 | Gülsoy ve Eroğlu, 2011 |
| Buğday sapı | Soda-NaBH4 | Çiçekler, 2012 |
| Kızılçam | Kraft-NaBH4 | Tutus ve ark., 2012 |
| Trabzon Hurması | Kraft-NaBH4 | Tutus ve ark., 2014 |
| Kayısı | Kraft-NaBH4 | Tutus ve ark., 2016 |
| Sahilçamı | Kraft-KBH4 | Gülsoy ve ark., 2016 |

KBH4 güçlü bir indirgen olduğu için pişirme ortamındaki verim kayıplarını önlemektedir. Pişirme işlemi sırasında KBH4 selüloz zincirinin indirgen uçlarındaki karbonil grubunu hidroksil grubuna indirgeyerek oluşabilecek soyulma reaksiyonunu önlemektedir. Oluşan bu reaksiyon sadece selülozda değil bunun yanında hemiselülozda da görülmektedir. Dolayısı ile soyulma reaksiyonundan kaynaklanan verim kaybı önlenmekte ve elde edilen hamurun verimi artmaktadır. Aşağıda Şekil 1.13’te KBH4’ün karbonil grubunu hidroksil grubuna indirgeme reaksiyonu basit bir şekilde verilmiştir (Gülsoy ve ark., 2016).



Şekil 1.13. KBH4’ün selüloz zincirindeki karbonil gruplarını indirgeme reaksiyonu

Borhidrür kimyasalları ligninin renk grupları üzerinde etkili bir ajandır. Bu nedenle ağartma işlemlerinde lignini koruyucu ağartma elemanı olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle KBH4’de ağartma işlemlerinde ağartıcı olarak kullanılabilmektedir (Sjöström ve Eriksson, 1968; Ni ve ark., 2001).

## Atık Kağıtların Geri Dönüşümü

Herhangi bir kullanım alanında işlevini tamamlayan ve atılan her türlü kağıt, karton ve mukavvalara “atık kağıt” denilmektedir. Bu kapsamda, her ne kadar son kullanım yerine gönderilmemiş olsa da, kağıt fabrikalarından çıkan kopuk kağıtlar, dönüşüm sırasında çıkan kırpıntı kağıtlar ve gazete basan matbaalardan çıkan hatalı gazete baskıları ve baskı fazlası gazete kağıtları da atık kağıt olarak kabul edilmektedir. Buna karşılık, tek kullanımlık olarak tasarlanmış ve kullanıldıktan sonra atılan her türlü emici kağıtlar ve temizlik kağıtları hijyen ve sağlık nedenleri ile geri dönüştürülemediğinden ticari anlamda atık olarak bir ekonomik değere sahip değildir. Atık kağıtlar geri dönüştürülebilen ve birçok kağıt türünün imalinde kullanılabilecek tarzda ekonomik değere sahip, kendi çapında alım-satım pazarı olan önemli bir hammaddedir (Bajpai, 2014).

Atık kağıt proses tasarımı, öncelikle işlenecek olan kağıt niteliğine ve son ürün kullanım yerine bağlı olarak farklı şekillerde planlanmakta ve uygulanmaktadır. Diğer yandan, uzaklaştırılması istenen lif dışı materyalin türü ve miktarı, etkin enerji ve proses suyu kullanım isteği ile öngörülen verim düzeyi ve kayıpların geri dönüştürülme isteği gibi birçok faktör proses tasarımına karar vermede belirleyici etkenlerdendir. Bütün bu sayılanlar proses tasarımı için önemli etkenler olmasına rağmen Çizelge 1.7’de gösterildiği gibi genel olarak endüstride 4 temel uygulama şekli vardır (Estes ve Spankgenberg, 1993; Peşman, 2010). Bununla birlikte, en ekonomik geri dönüşüm kağıt türünün kendisinden kendisini üretmektir.

Çizelge 1.7. Dört farklı atık kağıt kategorisi için uygulanan iş akışı ve üretilen kağıt hamurlarının kullanım yerleri

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Atık Kağıt Kategorisi | Prosesler | Kullanım Yeri |
| Karışık Kağıtlar | Hamurlaştırma, Kaba Kir Uzaklaştırma | Gri Karton Üretimi, Kalıp Kartonlar |
| Oluklu Mukavva Kağıtları | Hamurlaştırma, Kir Uzaklaştırma Fraksiyonlama, Dispersiyon | Oluklu Mukavva Liner Katı, Torba Kağıdı |
| Gazete ve Magazin Kağıtları | Hamurlaştırma, Kir Uzaklaştırma, Mürekkep Giderme, Dispersiyon (Ağartma) | Gazete Kağıdı, Dergi kağıdı |
| Ofis Kağıtları | Hamurlaştırma, Kir Uzaklaştırma, Mürekkep Giderme, Dispersiyon, Ağartma | Yazı Tabı Kağıdı, Temizlik Kağıdı |

Farklı türlerdeki atık kağıtların karışımlarından düşük değerde hammadde kaynağı elde edilirken, daha iyi sınıflandırma ve temizleme işlemi yapılarak katma değeri yüksek hammadde kaynağı elde etmek mümkündür (Özden ve İmamoğlu, 2001; Peşman, 2010). Çizelge 1.7’de görüldüğü gibi karışık kağıtlar hariç tüm kağıt kategorileri yine aynı kağıdın üretimi için kullanılmaktadır. Oysa ülkemizde atık kağıtların büyük kısmı oluklu mukavva üretiminde ve karışık kağıtlar olarak değeri fazla olmayan karton üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca, atık ofis kağıtları ve atık gazete kağıtları gibi değerli atık kağıt grupları ne yazık ki ülkemizde gri karton ve oluklu mukavva kağıtları üretiminde değerlendirilmekte olup yazı tabı kağıdı ve gazete kağıdı üretimi gerçekleştirilmemektedir.

Aşağıda Çizelge 1.8’de 2016 yılında ülkemiz bölgelerinde oluşan atık kağıt miktarları verilmiştir (AGED, 2018).

Ülkemizde evsel atıkların yaklaşık %13’ünü kağıtlar oluşturmaktadır. 2010 yılında ülkemizde oluşan toplam katı atık miktarı yaklaşık 25 milyon ton iken 2016 yılında 35 milyon tona ulaşmıştır. Katı atık miktarındaki bu yükselişlerin nedeni, nüfustaki artışlar ve teknolojideki ilerlemeler ile açıklanabilir.

Çizelge 1.8. Ülkemizde 2016 yılında oluşan atık kağıt miktarları

|  |  |
| --- | --- |
| Bölgeler | Atık Kağıt (ton/yıl) |
| Marmara Bölgesi | 1.330.598 |
| İç Anadolu Bölgesi | 691.464 |
| Ege Bölgesi | 556.773 |
| Akdeniz Bölgesi | 552.484 |
| Güneydoğu Anadolu Bölgesi | 464.613 |
| Karadeniz Bölgesi | 417.299 |
| Doğu Anadolu Bölgesi | 319.709 |
| Toplam | 4.332.940 |

Aşağıda Çizelge 1.9’da ülkemizde atık kağıtların geri dönüşüm oranları verilmiştir.

Çizelge 1.9. Ülkemizde yıllara göre atık kağıt geri kazanım oranları

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Yıl | 2010 | 2011 | 2012 | 2013 | 2014 | 2015 | 2016 | 2017 |
| Atık kağıt geri kazanım oranı (%) | 41.8 | 44.4 | 45.1 | 44.8 | 46.4 | 49.2 | 52.2 | 54.9 |

Çizelge 1.8 ve 1.9 incelendiğinde ülkemizde 2016 yılında yaklaşık 2.3 milyon atık kağıt çöplerde çürümekte ve geri kazanılmamaktadır. Her geçen yıl artan katı atık miktarı da düşünüldüğünde önemli bir miktarda atık kağıdın geri kazanılmaması ekonomik açıdan ülkemizi olumsuz etkilemektedir. Zira geri dönüşüm işletmeleri yurt dışından atık kağıt ithal etmektedir.

Oluklu mukavva, paketleme ve ambalaj kağıtları gibi diğer kağıt türleri işleme girmeden önce geri dönüşüme uygun olup olmadığı kontrol edilir. Kağıtlar atık kağıt bölgelerinden toplanır ve ardından kağıt geri dönüşüm tesislerine gönderilir. Aşağıdaki alt konularda kağıt geri dönüşümünde uygulanan aşamalar ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır (Smook, 1992; Şahin, 2014; Bajpai, 2014; Kocabey, 2015).

### Atık kağıt toplama işlemi

Geri dönüştürücüler ve kağıt tüccarları, çöp bidonları, kağıt mağazaları, kağıt hurdalıkları vb. toplama noktalarından atık kağıtları toplamaktadırlar. Kağıt geri dönüşüm kutularından toplanır ve büyük geri dönüşüm kutusunda depolanır. Toplama işleminden sonra, tartılır, kalite için derecelendirilir ve geri dönüşümlü kağıt fabrikası tesislerine gönderilir.

Kağıt geri dönüşüm sürecinde bu ilk işlemdir. Kağıt geri dönüşüm kutularından toplandıktan sonra atık kağıdın sıralandığı ve türlerine ve derecelerine ayrıldığı geri dönüşüm tesisine götürülür.

Kağıt fabrikası geri dönüşüm tesisine varışla birlikte, satın alma sözleşmeleri düzenlendiği için kağıtların kalitesi (temizliği ve kağıdın türü) ve miktarı kontrol edilir. Kağıt kalitesinin kontrol edilmesi, atık kağıt türünün kabul edilip edilmediğini veya reddedildiğini belirlemek için de kullanılır. Bazı geri dönüşüm fabrikaları sadece kaliteli atık kağıtları kabul ederken bazıları da karışık atık kağıtları kabul etmektedir.

### Atık kağıt sınıflandırma işlemi

Geri dönüşüm tesisine kabul edildikten sonra, atık kağıtlar, kağıt yapımında kullanılan malzemeleri değerlendirerek miktarı ve değerine göre sıralanır. Çoğu durumda, kağıtlar yüzey işlemlerine ve yapısına göre sınıflandırılır. Örneğin, gazeteler gibi çok ince hafif kağıt malzemeleri, kağıt klasörleri gibi kalın kağıt malzemelerden ayrı sınıflandırılmaktadır. Kağıt fabrikaları, geri kazanılan materyallere dayalı olarak farklı kağıt malzemeleri sınıfları ürettiği için sınıflandırma oldukça önemlidir.

### Atık kağıtları hamurlaştırma işlemi

Sınıflandırma işleminden sonraki diğer aşama parçalama ve hamurlaştırma işlemleridir. Parçalama işlemi atık kağıtların küçük parçalara ayrılması işlemine denmektedir. Kağıtlar ince parçalara ayrıldıktan sonra su ve kimyasallar ile karıştırılarak hamurlaştırma (pulping) işlemi yapılmaktadır (Holik, 2000; İmamoğlu, 2002).

Kağıt hamuru üretimi için hamurlaştırma işlemi sırasında atık kağıtlara çok miktarda su ilave edilir. Hamurlaştırma işleminden sonra mürekkep, zımba teli, plastik film, yapışkan maddeler ve daha büyük kirlilikleri kağıt hamurundan uzaklaştırmak için kağıt hamurları elekten geçirilir. Hamur süspansiyonun yoğunlaşmasına ve daha sıkı bir son ürünün oluşturulmasına yardımcı olmak için geri dönüştürülmüş atık kağıt hamurları bakir (birincil) hamurlar ile karıştırılmaktadır. Elde edilen kağıt hamurları santrifüjlü temizleyicilere sahip kağıt makinesine yerleştirilir (Cleveland, 1993; Fallows, 1995).

### Temizleme işlemi

Sulu süspansiyon içerisinde mevcut olan lifsel olmayan maddelerden veya bant, ip ve tutkal gibi herhangi bir yabancı maddelerden kurtulmak için kapsamlı bir filtreleme prosesine alınmaktadır. Kağıt hamuru, plastik veya metal zımba gibi kirleticilerin santrifüj benzeri bir işlemle uzaklaştırıldığı bir bölmeye aktarılır. Plastik gibi hafif olan maddeler üst kısma, metal gibi ağır maddeler ise alt kısma birikir ve buralardan alınarak hamurdan uzaklaştırılır (McKinney, 1995).

### Mürekkep giderme işlemi (Deinking)

Birçok atık kağıt türü, yeni kağıt üretimine hazırlanırken mürekkebin uzaklaştırılması amacıyla mürekkep giderme (deinking) işlemine tabi tutulmaktadır. Sisteme gelen kağıdın türüne ve son üründeki gerekliliklere bağlı olarak çeşitli mürekkep giderme teknolojileri kullanılabilir. Mürekkep gidermede kullanılan en yaygın işlemler flotasyon (yüzdürme), yıkamadır ve ağartmadır (Scheldorf ve Strand, 1996; Peşman, 2010).

Flotasyon yönteminde, geri kazanılan kağıt hamurunun içerisine hava verilmesi ve yüzey aktif kimyasalların ilavesi ile mürekkep uzaklaştırma işlemi gerçekleşmektedir. Mürekkep parçacıkları gibi hidrofob (su itici) özellikteki bileşenler hava yardımıyla yüzeye çıkarılır ve daha sonra bu bileşenler raspa yardımı ile yüzeyden alınır. Oldukça yaygın olan bu metot gazete ve magazin gibi grafik kağıtlarından ve ayrıca temizlik kağıtlarının üretiminde kullanılan kağıtlardan mürekkebin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Son zamanlarda oluklu mukavva üretiminde beyaz tabaka için kullanılacak kağıtların geri dönüşümü sırasında flotasyon prosesinin kullanımı gittikçe yaygınlaşmaktadır (Morel, 1989; Cleveland, 1993; Borchard, 1999).

Ağartma işleminde, mürekkeplerdeki renklendiriciler yok edilir ve FAS, hidrojen peroksit ve sodyum ditiyonit gibi ağartma kimyasalları kullanılarak kağıt hamurunun parlaklık değeri artırılır. Bu işlem hamurlaştırma sırasında ya da hamurlaştırma sonrasında uygulanmaktadır. Bu işlem geri dönüştürülmüş kağıt hamurlarına uygulanarak istenilen parlaklık derecelerinde temizlik, yazı tabı ve gazete kağıtlarının üretiminde kullanılmaktadır (Ferguson, 1992; McCool, 1993).

Yıkama işlemi ise, geri kazanılan hamurun bir elek üzerinde seyreltilmiş halde yıkanarak hamur içerisindeki mürekkep, mineral dolgu maddeleri ve diğer istenmeyen bileşenlerin uzaklaştırılmasıdır. Lifler elek üzerinde kalırken istenmeyen maddeler filtreleme işlemi ile uzaklaştırılır. Yıkama işlemi sadece küçük parçacıklar halindeki kirliliklerin giderilmesinde daha etkilidir. Mineral dolgu maddeleri temizlik kağıdı üretiminde kaliteyi düşürdüğünden dolayı yaygın olarak bu kağıtların üretiminde yıkama işlemi kullanılmaktadır. Ayrıca ofis kağıtlarından yüksek kalitede kağıtlar üretmek için kullanılan ek bir aşamadır. Yıkama işlemindeki yüksek verim kaybından dolayı grafik kağıtları üretiminde kullanılması istenmemektedir (Ferguson, 1992; Zaimoğlu, 1993) .

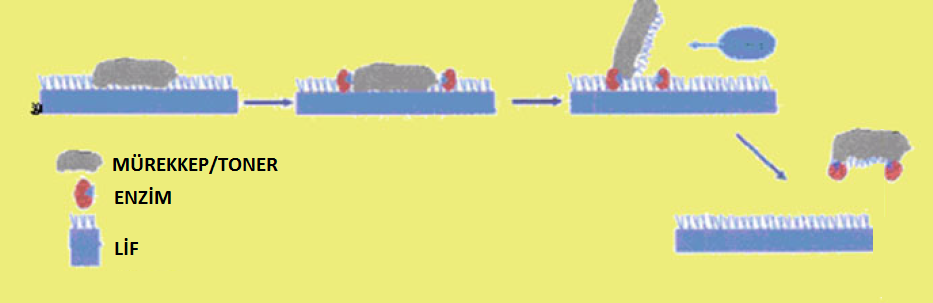
Birçok grafik kağıdı geri dönüştürücüleri iki loplu flotasyon sistemini kullanmaktadır. İyileştirilmiş gazete kağıdı gibi yüksek parlaklıkta kağıt sınıflarının üretilmesinde yükseltgen (peroksit) ve bazen indirgen (ditiyonit) ağartma aşamaları flotasyon ünitelerine yerleştirilmektedir. Bu mürekkep giderme sistemleri genellikle birçok kaynaktaki yazılı kağıtların değerlendirilmesinde kabul görmüş güçlü bir prosestir.

#### Mürekkep Giderme İşlemlerinde Enzim Kullanımı

Mürekkep giderme işlemlerinde genellikle hemiselülaz, selülaz, lipaz, esteraz, pektinaz ve ligninolitik enzimler kullanılmaktadır (Bajpai ve Bajpai, 1998). Literatürde yapılan çalışmalarda en çok kullanılan ve etkili olan enzimler ise hemiselülaz ve selülaz enzimleridir. Mürekkep giderme işlemi, lif yüzeylerinde bulunan mürekkep parçacıklarını kopardıktan sonra yıkama veya flotasyon işlemi ile ortamdan uzaklaştırmayı kapsamaktadır. Enzimatik yaklaşımlar lif yüzeyi veya mürekkep ile etkileşimi içermektedir. Pektinaz, hemiselülaz, selülaz ve ligninolitik enzimler lif yüzeyindeki ya da mürekkep parçacıklarına yakın bağları kopararak yıkama veya yüzdürme işlemi ile mürekkeplerin uzaklaştırılmasında kolaylık sağlamaktadır. Lipaz ve esteraz enzimleri ise bitkisel yağ bazlı mürekkepleri bozarak ortamdan uzaklaştırmaktadır.

Enzimlerin mürekkep giderme işlemlerinde dokuz muhtemel mekanizmasının olduğu belirtilmiştir (Welt ve Dinus, 1995):

* Şekil 1.14’te görüldüğü gibi enzimler lifler arasındaki selülozu depolimerize ve hidroliz ederek birbirinden ayırmaktadır. Mürekkep parçacıkları ayrılan liflerden uzaklaştırılır (Kim ve ark., 1991).
* Enzim uygulaması saçaklanmayı veya bireysel liflerin yüzey katmanlarının uzaklaşmasının artırarak mürekkep-lif bağlarını zayıflatır (Eom ve Ow, 1990).
* Katalitik hidroliz gerekli olmayabilir. Çünkü enzimler optimal olmayan koşullar altında mürekkebi çıkarabilir. Selülazın kendi kendine bağlanması, hamurlaştırma sırasında mürekkebi serbest bırakmak için lif yüzeyini yeterince bozabilir (Woodward ve ark., 1994).
* Selülazlar lif yüzeylerindeki fibrilleri soyarak, süspansiyon içinde mürekkep parçacıklarını serbest hale getirir (Eom ve Ow, 1990).
* Enzim etkileri dolaylı olabilir. Mikrofibriller ve kırıntı elyaflar uzaklaştırılarak serbestlik derecesini iyileştirir ve yıkama veya yüzdürme işlemini kolaylaştırır (Jeffries ve ark., 1994).
* Kırıntı elyaf içeriği enzimatik mürekkep giderme sırasında her zaman azalmamaktadır (Putz ve ark., 1994).
* Enzimatik işlem lifleri ile mürekkep parçacıklarını ayırır ve böylelikle parçaların hidrofobluğu artarak yüzdürme işleminde ayırma işlemini kolaylaştırır (Jeffries ve ark., 1994).
* Mekanik etkinin enzimatik aktivitenin kritik ve ön şart olduğu belirtilmiştir (Zeyer ve ark., 1994). Mekanik etki ile lif yüzeyindeki veya yakınındaki selüloz zincirleri kırılmakta ve böylece enzimatik etkilere karşı hassaslığı artmaktadır.
* Belli bir mürekkep giderme sisteminin bu mekanizmalardan birden fazlasını içermesi muhtemeldir. Bununla birlikte, her bir mekanizmanın nispi önemi, lif içeriğine, mürekkep kompozisyonuna ve enzim karışımına bağlı olmaktadır (Putz ve ark., 1994).

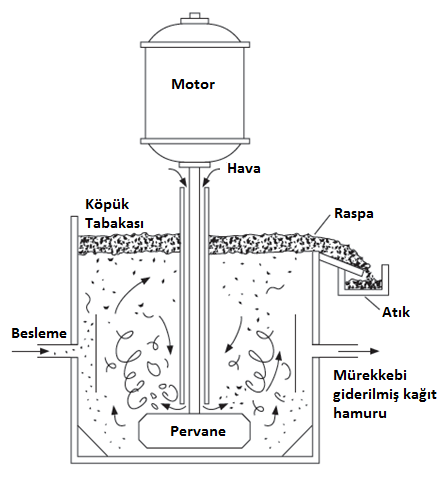


Şekil 1.14. Mürekkep giderme işleminde enzim mekanizması

#### Flotasyon (Yüzdürme) işlemi

Flotasyon, kağıt geri dönüşüm süreçlerinde mürekkep ve diğer kirletici maddeleri temizlemek için kullanılır. Mürekkep ve diğer safsızlıkların giderilmesinin yanı sıra, flotasyon, kül, lif ve ince lifler gibi değerli maddeleri de ortadan kaldırmaktadır. Bu, verimi düşürür ve işletmenin karlılığını azaltır (McKinney, 1995b; Kırcı, 2003; İmamoğlu ve ark., 2009).

Mekanik olarak yüzdürme yoluyla parçacık giderme; gerçek flotasyon ve sürüklenme olmak üzere ikiye ayrılabilir. Gerçek flotasyonda mürekkep parçacıkları gibi hidrofobik partiküller hava kabarcıklarına tutunarak köpük katmanına tutunur. Sürüklenme ise kabarcıklara tutunma eğilimi olmayan hidrofilik (suyu seven) parçacıkları uzaklaştırır (İmamoğlu ve ark., 2009). Bu durumda parçacıklar mekanik olarak hava kabarcıkları ile birlikte köpüğe taşınır (Şekil 1.15).



Şekil 1.15. Basitleştirilmiş flotasyon ünitesi

Mürekkep giderilebilirliğinin değerlendirilmesinde kullanılan testler genel olarak INGEDE (International Association of the Deinking Industry) standartları ile yapılmaktadır. INGEDE Metot 11, belirli bir kağıt-mürekkep kombinasyonunda flotasyon hücresinin mürekkep giderme etkinliğinin ölçülmesinde kullanılan bir laboratuvar testidir. Esas olarak, gazete, magazin ve ofis kağıtları gibi grafik kağıtlarının flotasyon yöntemi ile mürekkep gidermeye uygunluğunu belirlemek için kullanılmaktadır. Yıkama ve ağartma işlemleri olmaksızın flotasyon koşulları ve alkali kağıt hamuru kullanarak mürekkep giderme etkinliğinin değerlendirilmesinde kullanılan önemli bir testtir. Bugün ki kullanımı diğer mürekkep-kağıt kombinasyonlarını değerlendirmek için genişletilmiştir ve tipik olarak laboratuvar koşullarında belirli bir mürekkebin kağıt liflerinden uzaklaştırıldığını derecelendirmek için kullanılabilir (Peşman, 2010; Karahan, 2012) .

Bu nedenle, liflerden mürekkep çıkarma derecesi ve mürekkebin proses suyu sirkülasyon sistemlerinde birikme eğilimi gibi flotasyonla mürekkep giderme ile ilgili parametrelerin tahmin edilmesinde iyi bir tarama testidir. Bu yöntemin her türlü mürekkep giderme fabrikaları için mutlak sonuçlar vermediğine dikkat edilmelidir. Ancak, INGEDE’ye göre kağıt-mürekkep kombinasyonundan mürekkebin uzaklaştırılmasında flotasyon ünitelerinde mürekkep giderme etkinliğinin belirlenmesi asgari bir gerekliliktir (İmamoğlu, 2002; Peşman, 2010; Karahan, 2012).

Birçok geri kazanılmış kağıtların kalitesi için, hedef özelliklere başarı ile ulaşılmasında mürekkep gidermenin önemi oldukça büyüktür. Kağıdın optik özellikleri düşünüldüğünde, mürekkep giderme gereklilikleri hedef kağıt özelliklerine ve mürekkep giderme fabrikalarının proses yeteneklerine bağlıdır.

## Kağıt Hamuru Ağartma İşlemleri

Farklı yöntemlerle hazırlanan ağartılmamış kağıt hamurları, birçok kağıt türünün üretimi için oldukça koyu renkte olup uygun değildir. Genellikle kraft ve soda gibi alkali yöntemlerle elde edilen kağıt hamurları koyu renkte olmaktadır. Bu yöntemlerle elde edilen kağıt hamurları genellikle ambalaj kağıdı üretiminde kullanılmaktadır. Mekanik ve sülfit yöntemi ile elde edilen kağıt hamurları ise genel olarak açık renklidir ve gazete kağıdı gibi kağıtların üretiminde kullanılır. En açık renkli kağıtlar sülfit yöntemi ile elde edilen kağıt hamurlarından üretilen kağıtlardır (Smook, 1992). Hamurun parlaklık değeri onun beyazlığının bir göstergesi olup ağartma işlemlerinin sonuçlarının değerlendirilmesinde bir gösterge şeklinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Parlaklık, 457 nm efektif dalga boyuna sahip belirli bir spektrumlu bant ışığı kullanılarak kağıt hamurundan yapılmış kağıt tabakalarının yansıtmasından hesaplanır. Bu ölçümün bir dezavantajı, dalga boyunun spektrumun viyolet-mavi alanında bulunması ve ağartılmamış veya yarı ağartılmış kağıt hamurlarının yeterli derecede ölçülememesidir.

Ağartılmamış kraft hamurlarında parlaklık değeri yaklaşık olarak %15 ISO iken tamamen ağartılmış sülfit hamurlarında bu değer yaklaşık olarak %93 ISO’dur. Kağıt hamurunun ağartılması belirlenen parlaklık derecesine ulaşılmak için yapılmaktadır ve bunlardan en önemli olanı yazı tabı ve temizlik kağıdı üretiminde kullanılabilmesi için kağıt hamurunun parlaklık değerini arttırmaktır. Lif demetleri ve kabuk parçacıklarının kimyasal kağıt hamurlarından uzaklaştırılması en önemli faydalardandır. Bu işlem kağıt hamurunun temizliğini arttırır. Ağartma işlemi ayrıca ağartılmamış hamurda bulunan kalıntı lignini uzaklaştırarak güneş ışığına maruz kaldığında sararmasını önler. Ayrıca ağartılmamış kağıt hamurunda bulunan reçine ve diğer ekstraktifler ağartma işlemi sırasında uzaklaştırılır ve temizlik kağıdı üretiminde önemli olan emicilik özelliğini iyileştirir. Rayon selülozu ve selüloz asetat gibi yapısı değiştirilmiş selülozların üretimi için selüloz hariç tüm odun bileşenleri uzaklaştırılmalıdır. Bu durumda ağartma işlemi lignin gibi odun ekstraktiflerini ve hemiselülozu da uzaklaştırarak etkili bir temizleme sağlamaktadır (Farr ve ark., 1992; Fredette, 1996).

Kimyasal kağıt hamurlarının kağıt üretim özellikleri ağartma işleminden sonra değişmektedir. Kağıt hamurunda bulunan kalıntı ligninin uzaklaştırılması ile liflerin esneklik ve direnç özellikleri artmaktadır. Diğer taraftan, hemiselüloz içeriğinin azalması ile lifler daha düşük şişme potansiyeline ve bağlanma kabiliyetine sahip olurlar. Şiddetli bir ağartma işlemi yapılırsa lifler zarar görür ve üretilen kağıdın direnci daha düşük olur. Ağartmanın amacı istenilen parlaklık derecesinde kağıt hamuru elde etmek için lignini uzaklaştırmak ve çözmektir (McDonough, 1992; Reeve, 1989; 1996).

Ağartma, çözülmüş materyallerin ekstraksiyonu ve delignifikasyon işlemleri gibi çok kademeli olarak yapılmaktadır. Ekstraksiyon işlemlerini güçlendirmek için ilave oksijen veya hidrojen peroksit bazlı delignifikasyon işlemleri yapılabilir. 20. yüzyılın başlangıcından beri kimyasal kraft hamuru ağartma işlemi, tek aşamalı hipoklorit (H) muamelesinden klor (Cl2), klor dioksit (ClO2), hidrojen peroksit (H2O2) ve ozon (O3) içeren çok kademeli ağartmalara geçmiştir.

Kimyasal kağıt hamurlarının tek kademe ağartılması ile istenilen delignifikasyon oranı ve parlaklık değeri yeterli olmamaktadır. Bu nedenle ağartma işlemleri birbirlerini takip eden ağartma kademeleri ve yıkama işlemlerinden oluşmaktadır. Ağartma işlemlerinde geleneksel CEHDED kademelerinden beri devamlı olarak gelişmiş ve halen klor içeren veya içermeyen farklı kombinasyonlar kullanılmaktadır. 1930’lar ve 1940’ların başında Cl2 ve ClO2 kullanımı ağartma proseslerinde verimliliği belirgin bir şekilde artırmıştır (Rapson ve Strumila, 1979; Reeve, 1996). Hipokloritten çok daha reaktif ve seçici olan Cl2, selüloza ve diğer karbonhidratlara daha az etki gösterme eğilimindedir. Kağıt hamurunu hipoklorit kadar ağartmamasına rağmen lignini yoğun bir şekilde degrade ederek ve alkali ekstraksiyonundaki harcanan çözeltiyi kullanarak çoğunu kağıt hamurundan uzaklaştırmaktadır. Koyu kahverenginde olan kraft kağıt hamurlarını istenilen parlaklık düzeyine getirmek için ek ağartma kademeleri gerekmekte olup bu da çok kademeli ağartma proseslerinin gelişmesine yön vermektedir. Klor dioksit hipokloritten daha etkili bir ağartıcı kimyasal olup kraft prosesinde en etkili kademelerden biridir (Rapson ve Strumila, 1979; Reeve, 1996). 1970 ve 1990 yılları arasında bir dizi marjinal ve radikal yenilikler çevresel etkileri azaltarak sürecin verimliliğini yeniden arttırdı (Reeve, 1996). Oksijen delignifikasyonundaki gelişmeler, pişirme yöntemlerinin genişletilmesi ve modifiye edilmesi, geliştirilmiş proses kontrolü (pH ayarlamaları, geliştirilmiş hamur ve kimyasal karışımı, klor ilavesi) gibi etkenler prosesin ekonomikliğini artırmıştır (Malinen ve Fuhrmann, 1995; McDonough, 1995). Bunun yanı sıra Cl2 kimyasalına alternatif kimyasallar kullanılarak zararlı klorlu organik bileşiklerin salınımını önemli ölçüde düşürmüştür. Aşağıda Çizelge 1.10’da ağartma kimyasalların görevleri, ekonomiklik özellikleri ve teknolojik etkileri verilmiştir.

Çizelge 1.10’da yer alan bilgiler, kağıt hamuru ağartma teknikleri ve kimyasalları ile ilgili ürün kalitesi ve ekonomikliği üzerine genel bir bilgi sağlamaktadır. Yakın zamana kadar klorin ve klor içerikli ağartma kimyasalları kullanılmadan 90 derece parlaklık değerine ulaşılamayacağına inanılmaktaydı. Oksijen bazlı delignifikasyon ve modifiye pişirme yöntemlerinin uygulanması kağıt hamurunun kappa numarasını düşürmekte ve böylelikle ağartma işlemlerinde kullanılan ağartma kimyasalların miktarını azaltmaktadır. Market talepleri ve sıkı kanunlardan dolayı klorsuz ürünler için ağartma endüstrisi ECF ve TCF ağartma uygulamalarına hızlı bir geçiş yapmıştır. Oksijen bazlı kimyasalların hipoklorit, Cl2 ve ClO2'nin yerine geçmesiyle birlikte, bu eğilimler bölgeler arası farklılıklar göstermektedir (McDonough, 1995; Bajpai, 2014).

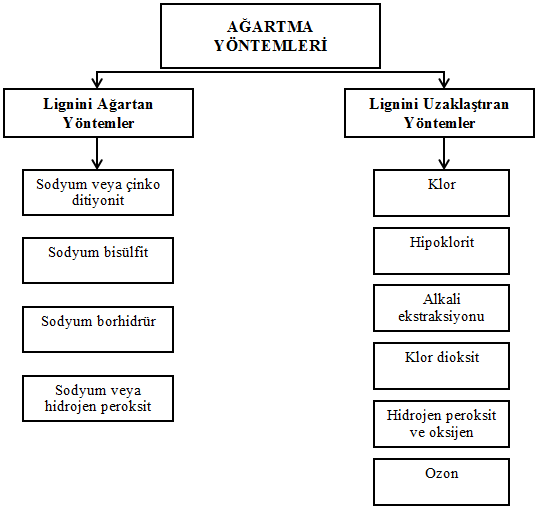
Ağartma işlemlerinde özellikle ekonominin sağlanması açısından hem kullanılan kimyasalların maliyetleri hem de ağartma işlemi sonrası elde edilen hamurun verimi büyük bir önem arz etmektedir. Kullanılan kimyasal maddelerin bir kısmı verimi önemli ölçüde etkilerken bir kısmı da verim üzerinde yok denecek kadar az etki göstermektedir. Verim üzerinde en az katkıyı sağlayan kimyasallar ağartma işlemi sırasında hamur içerisinde bulunan lignini ve diğer renklendirici maddeleri bozmadan sadece renklerini beyazlatmaktadır. Bu yöntemler genellikle kuşe kağıdı ve gazete kağıdı üretiminde değerlendirilmektedir. Bu kağıt türlerinin üretiminde verimin yüksek olması istenmektedir (Bostancı, 1987; Smook, 1992).

Çizelge 1.10. Ağartma kimyasallarının görevleri, avantajları ve dezavantajları

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Sembolü** | **Kodu/Formu** | **Görevi** | **Avantajları** | **Dezavantajları** |
| **C** | Cl2, gaz | Ligninin okside etme ve klorlama | Etkili, ekonomik | Kağıt hamuru direnç kaybına neden olabilme |
| **O** | Oksijen, gaz | Ligninin okside etme ve çözünür hale getirme | Düşük kimyasal maliyeti, klorsuz atık su kazanımı | Çok miktar gerekli, Pahalı ekipmanlar, Kağıt hamuru direnç kaybına neden olabilme |
| **H** | Ca(OCl)2 veya NaOCl | Ligninin okside etme ve çözünür hale getirme ve parlatma | Üretimi ve kullanımı kolay | Pahalı, Kağıt hamuru direnç kaybına neden olabilme |
| **D** | ClO2 | Ligninin okside etme ve parlatma | Kağıt hamuruna zarar vermeden yüksek parlaklık değeri elde etme | Pahalı |
| **P** | H2O2, %2-5, sıvı | Ligninin okside etme ve parlatma | Kullanımı kolay, yüksek verimli, düşük maliyetli ekipman | Pahalı, zayıf ağartma |
| **Z** | Ozon, gaz | Ligninin okside etme ve çözünür hale getirme ve parlatma | Etkili, klorsuz atık su kazanımı | Pahalı, zayıf ağartma |
| **E** | NaOH, %5-10, sıvı | Lignini hidroliz etme ve çözünür hale getirme | Etkili ve ekonomik | Kağıt hamurunu koyulaştırma |
| **F** | Formamidin Sülfinik Asit (FAS) %0.4-1.5, sıvı | Boya ve renkli bileşenleri renksiz hale getirmede daha etkili | Etkili ve ekonomik | Dezavantajı yok |
| **A** | Asit, sıvı | Lignini hidroliz etme ve çözünür hale getirme | Etkili | Pahalı, Kağıt hamuru direnç kaybına neden olabilme |
| **X** | Enzim, sıvı | Hamur içerisindeki ksilanları hidroliz etme ve çözünür hale getirme | Etkili ve ekonomik, Bir sonraki ağartma kademesinde yüksek parlaklık sağlama | Dezavantajı yok |

Ağartma işlemleri genel olarak aşağıda Şekil 1.16’da gösterildiği gibi sınıflandırılabilir (Bostancı, 1987).

Pişirme sonrası elde edilen kağıt hamurlarının içerisinde bulunan kalıntı lignini uzaklaştıran ağartıcı kimyasal maddeler genellikle oksitleyici yapıdadır. Lignini uzaklaştıran ağartma yöntemleri kullanıldığında elde edilen hamurda verim kayıpları meydana gelmektedir. Ağartma işlemlerinin pişirme işlemlerine göre maliyeti oldukça yüksek olduğu için mümkün olduğunca lignini pişirme işleminde uzaklaştırmakta fayda vardır. Böylece uzaklaşan lignin miktarı arttıkça kağıt hamurunun optik özellikleri iyileşecek ve arzu edilen optik özelliklerde kağıt hamuru elde etmek için gereken ağartma işlemleri ve kimyasalları azalacaktır (Bostancı, 1987; Smook, 1992).



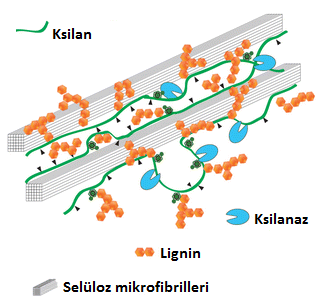
Şekil 1.16. Ağartma işlemlerinin sınıflandırılması

### Enzim uygulaması (X)

Enzim uygulaması (X), çevre dostu biyolojik bir ağartma yöntemi olup klorlu ağartıcıların kullanımını engelleme ya da azaltmada kullanılmaktadır. Enzimatik ağartmada kullanılan en etkili ve yaygın enzim ksilanaz enzimidir. Ksilanaz kağıt hamurunda bulunan hemiselüloz ve lignin arasındaki kovalent bağlarını kırarak lignin ve kromoforları açığa çıkarmaktadır. Ayrıca, pişirme işlemi sonrasında lifler üzerine yeniden çökelen ksilanı tekrar polimerleşmesini sağlar ve sonraki ağartma kademelerinde ağartıcı kimyasallarını nüfusunu kolaylaştırır (Bajpai ve ark., 1999).

Ksilanaz enziminin çalışma mekanizması tam olarak açıklanamasa da farklı hipotezler ortaya çıkmıştır. İlk hipotez, hamurda pişirme işlemi sonrası çökelmiş halde bulunan ksilanlar, lignine erişimi zorlaştırmaktadır (Şekil 1.17). Ksilanaz enzimleri çökelmiş ksilanları parçalayarak lignine erişimi kolaylaştırmaktadır.

Bir başka hipoteze göre ksilan zincirinin ksilanaz ile bozulması sonucu lignin-karbonhidrat bağları koparılmakta ve böylelikle ağartma kimyasalının kağıt hamuruna erişimi kolaylaşmaktadır. Diğer bir hipotezde ise ksilanazların kromofor içeren ksilanları parçalayarak kromofor gruplarını uzaklaştırdığı belirtilmektedir (Tolan and Canovas, 1992; Zhan ve ark., 2000; Senior ve Hamilton, 1991; Thibault ve ark., 1999).



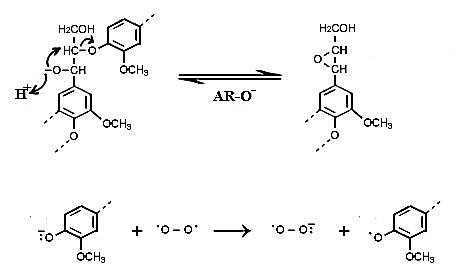
Şekil 1.17. Ksilanazların ksilanlar üzerine etkisi

Ksilanazlar, oligosakkaritlerdeki ksilanı ve ksilozu parçalayabilen bir grup karmaşık enzimlerdir. Lignin-karbonhidrat kompleksi (LCC), ksilanın parçalanması sırasında tahrip olur ve daha aktif gruplar ortaya çıkar. Bu arada, lif hücre çeperi gevşer ve ligninin ağartıcı ajanlara ve alkalilere maruz kalmasına yardımcı olur ve bu sayede hamurun ağartılabilirliğini geliştirir (Maan ve Dutt, 2017).

Kağıt hamuru ağartmada enzim kullanımının başlıca amaçları, bir sonraki ağartma kademesinde ligninin uzaklaştırılmasını hızlandırmak ve ağartma işlemlerinde daha az kimyasal kullanarak hem ekonomiklik hem de çevrenin korunmasına katkı sağlamaktır.

### Oksijen ağartması (O)

Oksijen ağartması (O), alkali ortamda gerçekleşmekte olup klor kullanılmadan yapılan bir ağartma kademesidir. Alkali ve oksijen, pişirme sonrası hamurda kalan kalıntı ligninin bir kısmını çözerek uzaklaştırmaktadır. Bu ağartma şekli pişirme ve son ağartma kısımlarında “köprü kademesi” olarak adlandırılmaktadır. Tek kademe oksijen ağartması ile ağartılmamış hamurda bulunan lignin ve renk maddeleri yaklaşık %30-50 oranında azaltılabilmektedir. Çevre dostu ve ekonomik olması oksijen ağartmasının ağartma kademesi olarak kullanımını ön plana çıkarmaktadır. Avantajlarının yanında diğer ağartma ajanları ile karşılaştırıldığında daha az seçici olması, bu nedenle polisakkaritleri degrade etmesi, kağıt hamurunun viskozitesini düşürmesi ve lif mukavemetini azaltması gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Etkili bir oksijen ağartması için alkali bir ortam, yüksek sıcaklık (80-120 oC) ve basınç gerekmektedir (Rapson, 1963; Dence ve Reeves, 1996; Agarwal ve ark., 1998). Oksijende iki adet eşleşmemiş elektron bulunmaktadır. Bu elektronlar serbest radikal gruplar olarak etkileşime girebilmektedir. Oksijen ağartmasının başlangıç aşamasında ligninde bulunan fenolik hidroksil grupları alkaliler ile reaksiyona girerek fenolat iyonlarına dönüşür. Fenolat iyonları da oksijen ile reaksiyona girerek stabilize fenoksi radikaline ve süper oksit anyonu formuna dönüşür (Şekil 1.18).



Şekil 1.18. Oksijen ağartması sırasında ligninde meydana gelen reaksiyonlar

Daha sonra fenoksi radikalleri kendileriyle veya hidroksil (HO), hidroperoksi (HOO) ve süper oksit (O2) gibi oksijen radikalleri ile reaksiyona girerek yan zincir eliminasyonu, halka açılması ve demetoksilasyon reaksiyonları yoluyla farklı organik asitler, karbon dioksit ve diğer düşük molekül ağırlıklı organik bileşikler üretirler.

### Alkali ekstraksiyonu (E)

Alkali ekstraksiyonu (E), genel olarak klorlu ağartmalar sonrasında kullanılan bir kademe olup klorlanmış lignin ve diğer renklendirici maddelerin çözünüp tamamen hamurdan uzaklaştırılmasını sağlar. Ekstraksiyon sırasında liflerle birlikte bulunan hemiselülozlar ayrılır, hamur içerisinde kalan reçine ve yağ asitleri sabunlaştırılarak uzaklaştırılır ve lifleri oluşturan polisakkarit zincirlerinin uç kısımlarında degredasyon görülür.

Lignin klorlu bileşiklerle reaksiyona girdikten sonra düşük moleküllü suda çözünebilir bileşiklere dönüşür. Yıkama işlemi ile oksidasyona uğramış ligninler kolaylıkla uzaklaştırılabilir. Ancak, moleküler ağırlığı yeterince düşmemiş okside kalıntı ligninin bir kısmı asidik ortamda uzaklaştırılamamaktadır. Oksidasyon alkali ortamda suda çözünen bileşik sayısını arttırmaktadır. Fenoller ve karboksilik asitler sodyum tuzu olarak çözünmekte ve böylelikle uzaklaştırılan lignin miktarı artmaktadır. Uzaklaştırılan lignin miktarı arttıkça sonraki ağartma kademesi için daha az miktarda ağartma ajanı gerekir.

Etkili bir ekstraksiyon için gerekli koşullar Berry (1996) tarafından açıklanmıştır. Alkali pH’larda ligninin çözünmesi kolaylaşmakta ve ligninin büyük bir kısmı çok hızlı bir şekilde uzaklaşmaktadır. Yüksek moleküllü ve az okside ligninlerin uzaklaştırma reaksiyonları çok yavaşken tuzların çözünmesi ve lifler üzerinden difüzyonu birkaç dakika sürmektedir. Reaksiyon hızı sıcaklık ve konsantrasyonu bağlıdır. Bir saat süreyle 60 oC sıcaklığın üstünde gerçekleştirilen ekstraksiyonda yüksek verimde lignin uzaklaştırma işlemi gerçekleştirilirken çok miktarda temiz su kullanımı ve düşük konsantrasyonda uygulanması daha etkili olmaktadır (Suess, 2010).

Alkali ekstraksiyonuna uğramış hamurların yüksek parlaklık derecesine kadar ağartılması kolaylaşmaktadır. Aynı zamanda hamurda daha iyi renk stabilitesi ve temizlik sağlanır. Diğer ağartma kademelerinde kullanılacak kimyasal oranı azalırken hamurlardan elde edilecek kağıtların direnç özelliklerini de iyileştirmektedir (Lindholm, 1994).

### Hipoklorit ağartması (H)

1789 yılında Javalle suyunun (kostik sodada çözünmüş klor), 1799 yılında ise ağartma tozunun (kalsiyum hipoklorit) keşfedilmesiyle hipoklorit odun hamurları ve elbiselerde tercih edilen bir ağartma ajanı olmuştur. Ağartma ajanının kuru formda olması ve ahşap varillerde uzun mesafelere taşınabilmesi ağartma ajanı olarak hipokloriti o dönemde vazgeçilmez kılmıştır. Ayrıca diğer ağartma ajanları ile karşılaştırıldığında daha güçlü bir oksitleyici olması da avantajlarından biridir (Hatch, 1963; Dence ve Reeves 1996).

Hipoklorit ağartmada (H), kalsiyum hipoklorit ve sodyum hipoklorit gibi kağıt hamuru endüstrisinde iki tip yükseltgen ajan kullanılmaktadır. Bu ağartma kademesi genel olarak klorlama ve alkali ekstraksiyonu kademelerinden sonra uygulanmaktadır. Hipoklorit ağartma en eski ağartma yöntemlerindendir. Bu ağartma kimyasalı ligninin bazı kromoforik gruplarını oksitler ve rengini giderir. Ayrıca doğal renklendiricileri, lignini ve diğer kirlilikleri liflerden arındırır. Seçici bir ağartma ajanı olmadığı için sadece lignine değil aynı zamanda selüloza da etki göstermektedir. Hipoklorit kimyasalı klor içerdiği için çevre dostu bir kimyasal olmayıp ağartma sırasında oluşan kloroformları çevreye bırakmaktadır. Aynı zamanda selüloza zarar vermesi de bir dezavantajdır (Tarakçıoğlu, 1979; Dursun, 2011; Özdemir, 2014).

### Hidrojen peroksit ağartması (P)

Hidrojen peroksit (P), TCF ağartma yöntemlerinde kullanılan etkili bir ağartma ajanıdır (Van Lierop ve ark., 1996; Bajpai, 2010). Geniş bir parlaklık yelpazesine ulaşmak için kimyasal, mekanik ve geri dönüştürülmüş kağıt hamurları için uygundur. Bu ajan pH’a bağlı olarak hem yükseltgen hem indirgen olma özelliğindedir. Peroksit kullanımı, uygulama kolaylığı, düşük üretim maliyeti, geliştirilmiş kağıt kalitesi, artan verim yüzdesi ve çevre dostu olması nedeniyle kağıt hamuru ve kağıt endüstrisinde önemli ölçüde artmıştır. Ayrıca peroksit ağartmaları sonucunda elde edilen hamurların parlaklık değerleri stabil kalmaktadır. Ağartma sonrası elde edilen hamurların uzun süre beklemesi sonucu renk özelliklerinde sadece %1 civarında değişiklikler meydana gelmektedir (Li ve ark., 2011).

Hidrojen peroksit ile kimyasal kağıt hamurlarının ağartılmasında iki reaksiyon meydana gelmektedir. Birinci reaksiyonda, perhidroksil anyonu (HOO-) lignin yapısındaki karbonil içeren kromoforların uzaklaştırılmaktadır. İkinci reaksiyonda ise peroksitte meydana gelen ayrışma sonucunda oluşan HO (hidroksil) ve O2 (süperoksit) radikaller lignini yapısını bozmakta ve çözerek kağıt hamurundan uzaklaştırmaktadır (Backman ve Gellerstedt, 1993; Anderson ve Amini, 1996). Oksidatif bozunma reaksiyonuyla radikaller ligninin aromatik halkası ile reaksiyona girerek hidrofilik özelliğini ve çözünürlüğünü arttırır (Bajpai, 2010). Ağartma işlemi sırasında radikallerin ağartma etkilerinin yanında karbonhidratlara da olumsuz etkileri de vardır. Hidroksil ve süperoksit radikalleri lignin ile reaksiyona girerken aynı zamanda selülozun bozunmasına neden olmaktadırlar. Bu nedenle selülozun polimerizasyon derecelerinde düşüşler meydana gelmektedir (Dence ve Reeves, 1996).

### Formamidin sülfinik asit ağartması (F)

Formamidin Sülfinik Asit (FAS), kimyasalının tiyoüre dioksit ve aminoiminomethan sülfinik asit gibi isimleri de mevcut olup, 1983 yılında alınan bir patent ile atık kağıtların ve mekanik kağıt hamurlarının ağartılmasında tek veya çoklu kademelerde diğer ağartma kimyasalları ile kullanılabileceği belirtilmiştir (Süss ve Krüger, 1983). FAS ağartma ajanı, özellikle hipokloritin oluşturduğu çevre sorunlarından dolayı, renkli kağıtlarda bulunan renklerin giderilmesinde ve ağartılmasında hipokloritin yerine kullanılan bir kimyasal olmuştur (İmamoğlu, 2002).

FAS kimyasalı ile atık kağıt hamurları içerisinde bulunan kloroformlar reaksiyona girerek ortaya üre ve sodyum hidrojen sülfit açığa çıkmakta ve sonraki reaksiyonlarda sodyum hidrojen sülfit yükseltgenerek sodyum hidrojen sülfata dönüşmektedir (Şekil 1.19).

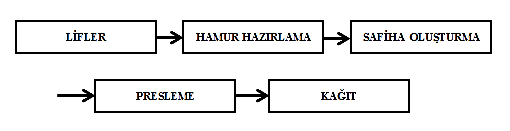


Şekil 1.19. FAS ağartması sırasında oluşan reaksiyonlar

Tüm indirgeyici ağartma kimyasallarında olduğu gibi atmosferik oksijen ile oksitlenir. Ancak, ditiyonit ile karşılaştırıldığında FAS kimyasalı daha dayanıklıdır. FAS’ın havaya karşı diğer kimyasallara göre daha az duyarlı olması kullanımının kolaylığını sağlamaktadır. Fabrikalarda pulper, dispersiyon ünitesi ve ağartma kulelerinde rahatlıkla kullanılabilir (Kronis, 1997). Bu nedenle ağartma işlemlerinde ayrı bir kademe olarak kullanılacağı gibi diğer ağartma kimyasalları ile birlikte de kullanılabilmektedir. Ayrıca, FAS, ditiyonit ile karşılaştırıldığında daha düşük kükürt içeriğine sahiptir. Dolayısıyla beyaz su döngüsündeki kükürt yükü üzerine olumlu bir etkisi olmaktadır. Ağartma atık suyundaki kükürt seviyesi %75’e kadar azaltılabilmektedir. Hidrojen sülfür nedeniyle oluşan kötü kokuların seviyesi FAS kullanımında daha düşüktür (Fallon, 1994). FAS suda çözünebilir ve alkali koşularda çözünmesi daha kolay olur. FAS’ın alkali çözeltisi yüksek çözünürlüğe sahiptir, ancak sulu çözeltisi hızlı bozunmaktadır. Bu nedenle, FAS alkali çözeltisi ağartma işleminden hemen önce hazırlanıp prosese verilerek etkinliğini kaybetmesi önlenmelidir (Bajpai, 2010).

## Kağıt Üretimi

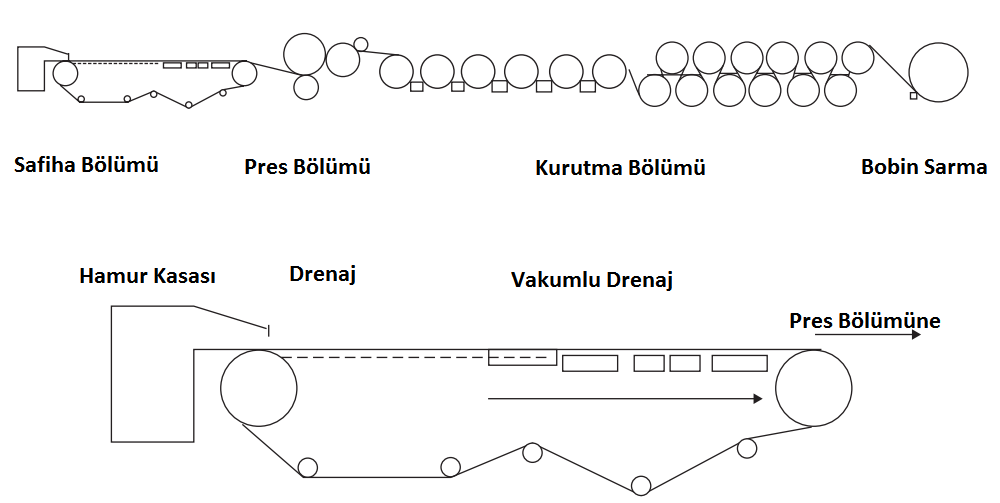
Kağıt üretimi, işleme tabi tutulan malzemelerin Şekil 1.20’de gösterildiği gibi doğrusal bir akışı içerdiği için anlatılması nispeten basit bir işlemdir. Akış, kağıt makinesinden çıkan kağıt ile son bulur. İşlem basamakları, kağıt makinesinin kapsadığı, safiha oluşturma, presleme ve kurutma aşamaları ile bir sırayla düzenlenmiştir. Kağıt fabrikanın başka bir kısmında düzenlenmek veya dönüştürücülere sevk etmek üzere son işlem departmanına gönderilir.



Şekil 1.20. Kağıt üretim aşamaları

Kağıt üretimi iki ana prosesten oluşmaktadır: Islak Parti ve Kuru Parti Prosesleri. Islak parti kısmında, temizlenmiş ve/veya ağartılmış kağıt hamurları ıslak safiha haline dönüştürülür. Kuru parti kısmında ise ıslak safiha kurutulur ve çeşitli yüzey işlemleri kağıda uygulanır. Geleneksel kağıt makinesi “Fourdrinier” yaygın bir şekilde kullanılmaktadır ancak bazı düzeyde kağıtları üretmek için çeşitli modifikasyonlar (çift elek) gerekmektedir (Atkins, 2005).

Fourdrinier kağıt makinesi 3 ana bölümden oluşmaktadır (Şekil 1.21): Safiha bölümü, Pres Bölümü, Kurutma Bölümü. %0.5-1 lif içeren süspansiyonu hareket eden eleğin üzerine bırakan bir kasanın içine pompalanır. Elek üzerinde bulunan süspansiyon içerisindeki su, drenaj ve vakumlar yardımı ile uzaklaştırılarak zayıf ve ıslak kağıt bırakılır. Daha sonra bu kağıt preslenir, ısıtılır ve kurutulur. Böylece istenilen veya gereken şekilde bobinlere devamlı olarak sarılır (Smook, 1992).



Şekil 1.21. Kağıt Makinesi Şematik Diyagramı (Fourdrinier)

Aşağıda kağıt üretiminin aşamaları alt başlıklar halinde sadeleştirilmiş bir şekilde açıklanmıştır.

### Formasyon (Safiha) bölümü

Fourdrinier’in safiha bölümü makinenin ıslak parti kısmı olarak adlandırılmaktadır. Bu bölümde, hamur kasası, formasyon eleği, cetvel ağzı, vakum pompaları, couch silindiri, göğüs silindiri ve dandy silindiri bulunmaktadır (Smook, 1992; Buck, 2006). Kağıt hamuru seviye kasasından, eleklerden ve temizleyicilerden geçerek hamur kasasına pompalanır. Buradan %0.5-1 kesafette elek üzerine serilmeye başlar. Süspansiyondaki su uzaklaştırılarak hareket halindeki sonsuz elek üzerine lifler transfer edilir ve safiha oluşumu başlar. Formasyon bölümünün temel amacı suyu kontrollü bir şekilde uzaklaştırmaktır. Safihada bulunan suyun büyük bir kısmı vakum pompaları vasıtasıyla uzaklaştırılır ve kesafet yaklaşık %2’den %20’ye kadar çıkar.

### Pres bölümü

Çok kolay zarar görebilen kağıt safiha %80-85 su içeriği ile couch silindirinden ayrılır ve kendi ağırlığını çok kısa bir mesafe boyunca taşıyabilir. Bu nedenle, baskı yardımı ile suyu uzaklaştıran pres bölümünün ilk serisi olan dönen keçeli silindirlere aktarılır ve aynı zamanda safiha yoğunluğu ve perdah özellikleri sağlanır. Tüm keçeler, kağıdı aldıkları noktaya geri döndüklerinde gerdirme silindirleri yardımı ile gergin tutulur.

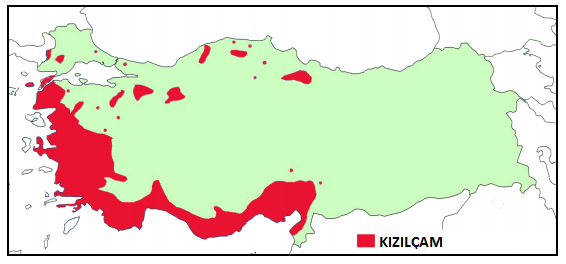
Her preste safiha silindirlerin üzerinde tutulur ve diğer silindire el veya hava yardımı ile transfer edilir. Son presten çıkıp kurutma bölümüne geçtiğinde safiha hala %71-74 oranında su içermektedir. Ancak, safiha burada yeterli dirence sahiptir ve kurutma bölümüne zorlanmadan aktarılabilir (Biermann, 1993).

### Kurutma bölümü

Basınç kaybı olmaksızın yoğunlaşmış suyun uzaklaştırılması amacı ile kullanılan kurutucular buharlı ve dengeli olmalı ve çok dikkatli üretilmelidir. Dış yüzeyi mümkün olduğunca parlak (pürüzsüz) olmalıdır. Kurutucular genellikle üst üste gelecek şekilde yerleştirilir. Fakat yerleştirmede üstte bulunan kurutucu altta bulunan iki kurutucunun üstüne denk gelecek şekilde çapraz yapılır. Kurutucuların aynı hızda dönmesini sağlamak için her birinin arkasında birbirlerine bağlı dişliler bulunmaktadır. Kağıt kurutma bölümünden sonra yüzey düzgünlüğü, kalınlık ve parlaklık gibi özelliklerinin ayarlanması için kalenderlemeye gider. Bu bölümden sonra gerekliyse bazı kuşeleme, sizing ve süper kalenderleme gibi işlemlere tabi tutulduktan sonra kağıt bobin olarak sarılır ve istenilen ebatlara göre ayarlanarak paketleme işlemi yapılır.

## Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) Hakkında Genel Bilgiler

Türk Çamı (Turkish Pine) olarak da bilinen Kızılçamın (*Pinus brutia* Ten.), genel yayılış alanı Doğu Akdeniz olup en geniş yayılışını Türkiye’de göstermektedir. Bunun yanı sıra yaklaşık 5.4 milyon hektarlık alana yayılış göstermesi ile de iğne yapraklı türler içinde en geniş yayılış alanına sahiptir. Türkiye’de çoğunlukla Akdeniz Bölgesi yetişmekte olup bunu sırasıyla Ege ve Marmara Bölgeleri takip etmektedir (Şekil 1.22). Türkiye dışındaki diğer Doğu Akdeniz ülkelerinde ise Kıbrıs, Ürdün, Irak, Lübnan, Yunanistan ve Suriye ülkeleri arasında da yayılış alanı oldukça geniştir (Mirov, 1967; Neyişçi, 1987; Anşin, 1994; Boydak ve ark., 2006).



Şekil 1.22. Türkiye'de kızılçamın yayılış alanları

Kızılçam, Coniferae sınıfı, Pinaceae familyasının Pinus cinsi içerisinde yer alan ve Türkiye’de doğal yayılışı olan beş çam türünden biri olup beş farklı varyetesi bulunan bir türdür. Kabuğu boz renginde düz bir yapıda olup yaşlandıkça bu yapı yarıklı ve kırmızımsı bir hale dönüşmektedir. Adını aldığı genç sürgünleri kırmızımsı ve tüysüz olup büyümesiyle birlikte yeşilimsi kahverengiye dönüşmektedir (Anşin, 1994; Koparan, 2015).

Ülkemizin en önemli ağaç türlerinden olmasının başlıca nedenleri, yayılış alanı, ekonomik değeri, artım ve büyüme özellikleridir. Daha önce de bahsedildiği gibi yayılış alanı olarak ülkemizde ilk sırada yer alırken hacimsel olarak Anadolu Karaçam’ından sonra ikinci sırada yer almaktadır (Koparan, 2015). Kızılçam, odununun birçok farklı kullanım alanına sahip olmasından dolayı oldukça önemli bir türdür.

2015 yılında ülkemizin orman varlığı yaklaşık 22.3 milyon hektar olduğu belirlenmiştir. İlk sırada yapraklı ağaç türlerinden meşe (5.8 milyon hektar), ikinci sırada ise iğne yapraklı ağaç türlerinden kızılçam (5.6 milyon hektar) yer almaktadır. Orman genel müdürlüğünün yıllık odun üretimi 20 milyon m3 olup 16.6 milyonu endüstriyel, 3.4 milyonu ise yakacak odun sınıfında yer almaktadır. Ülkemizde odun tüketim miktarı ise yaklaşık 30 milyon m3’tür ve 10 milyon m3’ü ithal edilmektedir. Endüstriyel odunların yaklaşık %14’ü (2.4 milyon m3) ise kağıtlık odun sınıfındadır (OGM, 2016).

Kızılçam odunu endüstriyel olarak birçok farklı alanlarda değerlendirilmektedir. Odunu genel olarak inşaat malzemesi, tarım aletleri, ambalaj sandığı, maden, çit ve tel direkleri ve deniz taşıtlarında geniş çaplı kullanılmakta olup kağıt endüstrisinde kraft metodu kullanılarak kağıt hamuru üretiminde hammadde olarak kullanılmaktadır. Diğer çam türlerine göre bünyesinde bulundurduğu reçine miktarı oldukça yüksek olup reçine üretiminde değerlendirilen ağaçlardan birisidir. Aynı zamanda tanen üretiminde de kızılçam kabuğu kullanılmaktadır.

## Buğday Bitkisi (*Triticum aestivum*) Hakkında Genel Bilgiler

Buğdaygiller familyasında yer alan buğday (Triticum), bütün dünyada ıslahı yapılan tek yıllık otsu bir bitki cinsidir. Yapılan birçok araştırmaya göre buğday bitkisinin gen merkezi, Anadolu, Kafkasya ve Batı İran olarak kabul edilmiştir. Yetişme yeri olarak karasal iklimi tercih etmekte olup un ve yem üretiminde kullanılan temel besim maddesi olarak kabul edilir. *Triticum aestivum* türü hegzaploid grubunun çıplak formlarından en önemlisi olup günümüzde ekonomik değeri olan buğdayların yaklaşık %75’inden fazlası bu türe aittir.

Dünya buğday üretimi bakımından 2016 yılında Çin 131.5 milyon ton buğday üretimi ile ilk sırada yer alırken ülkemiz 20.6 milyon ton ile 11. sırada yer almaktadır. Dünyada buğday üretimi yaklaşık olarak 7.5 milyar ton olup ülkemiz bu miktarın %2.74’lük kısmını karşılamaktadır (FAO, 2018).

Tahıllarda bitki boyu, toprağın yüz kısmı ile başağın en üst kısmı arasındaki uzunluk olarak tanımlanmakta olup ılıman iklimlerde 50-200 cm arasında değişebilmektedir. Ancak boydaki artışa oranla tane veriminde azalış meydana geldiği için bitki boyunun 1 metreyi aşması istenmemektedir.

Yapılan araştırmalara ve tarımcılara göre 1 kg buğday üretilen yerden yaklaşık olarak 2 kg buğday sapı elde edilmektedir (Akgül, 1997; Çiçekler, 2012; Tutus ve Çiçekler, 2016). Ülkemiz ve dünyada son 6 yılda üretilen buğday miktarları, verimleri ve ekim alanları aşağıda Çizelge 1.11’de verilmiştir.

Çizelge 1.11. Dünya ve ülkemizde buğday ekim alanları, verimi ve üretim miktarları

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Yıllar | Dünya | | | Türkiye | | |
| Ekim Alanı  (milyon ha) | Verim (hg/ha) | Üretim Miktarı (milyon ton) | Ekim Alanı (milyon ha) | Verim (hg/ha) | Üretim Miktarı (milyon ton) |
| 2012 | 217.8 | 30891 | 672.7 | 7.50 | 26723 | 20.1 |
| 2013 | 218.7 | 32503 | 711.0 | 7.75 | 28451 | 22.0 |
| 2014 | 221.3 | 33152 | 733.5 | 7.82 | 24294 | 19.0 |
| 2015 | 222.2 | 33174 | 737.0 | 7.84 | 28803 | 22.6 |
| 2016 | 220.1 | 34050 | 749.5 | 7.60 | 27070 | 20.6 |
| 2017 | 218.5 | 35312 | 771.7 | 7.66 | 28060 | 21.5 |

Çizelge 1.11 incelendiğinde 2017 yılında ülkemizde 21.5 milyon ton buğday üretimi gerçekleştirilmiştir. 1 kg buğday üretiminden 2 kg sap elde edildiği düşünülürse hasat sonrası ülkemizde yıllık 43 milyon ton buğday sapı elde edilmektedir. Ancak, balyama ve taşıma kayıplarının %15 ve hasat sonrası toprak üzerinde kalan anızın da %17 civarında olduğunu düşünürsek yaklaşık %32 oranında bir kayıp söz konusu olup anız yüksekliği ve taşıma şekline bağlı olarak bu oran değişmektedir.

Kısacası 43 milyon buğday sapının yaklaşık olarak %68’i yani 29.2 milyon tonu kullanılabilmektedir. Buğday sapında bulunan boğum, toplam sap ağırlığın yaklaşık %4-5’ini oluşturmakta olup kağıt üretiminde liflerine yeterince ayrılmadığı ve elek artığı olduğu için istenmemektedir.

Kağıt üretimi açısından önemli olan özelliklerden bir diğeri ise lif uzunluğu olup iğne yapraklı ağaçlarda 3-7 mm iken yapraklı ağaçlar ve yıllık bitkiler de 0.7-2 mm’dir. İğne yapraklı ağaçlardan Kızılçam ve yıllık bitkilerden buğday sapının lif morfolojik özellikleri aşağıda Çizelge 1.12’de verilmiştir (Tutuş ve ark., 2012; Tutuş ve Çiçekler 2016).

Çizelge 1.12. Kızılçam odunu ve buğday saplarının lif morfolojik özellikleri

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Morfolojik Özellikler | Kızılçam | Buğday |
| Lif uzunluğu (mm) | 2.3-5.5 | 0.7-1.3 |
| Lif Genişliği (µm) | 50-70 | 12-18 |
| Çeper Kalınlığı (µm) | 10-15 | 5-8 |
| Lümen Çapı (µm) | 30-40 | 2.5-4.5 |

Lif morfolojik özellikleri kullanılarak hesaplanan bazı parametreler üretilen kağıt hakkında ön bilgi vermektedir. Bu parametreler ise keçeleşme oranı elastiklik oranı, rijidite, runkel sınıflaması, Muhlstep sınıflaması, F faktörüdür.

## Yazı tabı kağıdı hakkında genel bilgiler

Yazı tabı kağıtları, üzerine yazı yazılabilir ve baskı yapılabilir nitelikte tutkallanmış 50-100 g/m2 gramaja sahip kağıtlardır. Kompozisyon itibariyle kimyasal selülozdan veya kimyasal selüloz ile mekaniksel odun hamurundan oluşmaktadır. Ayrıca bu kağıtlara kullanım amacına bağlı olarak kaplama (kuşeleme) işlemi uygulanmaktadır (Yakut, 2012).

Yazı tabı kağıtları; 1, 2 ve 3. hamur kağıtlar, ofset kağıdı, aydınger kağıdı, printer kağıtları, çizim kağıtları, banknot kağıtları, fotokopi kağıtları gibi çok çeşitli bir yelpazeyi oluşturur. Birinci hamur kağıtlar; 50-100 g/m2 arasındadır. Genellikle antetli kağıt, kitap, broşür gibi çalışmaların baskısında kullanılır. Aşağıda Çizelge 1.13’te yazı tabı kağıtlarında aranan bazı özellikler verilmiştir (Yakut, 2012).

Çizelge 1.13. Yazı tabı kağıtlarında istenen bazı önemli özellikler

|  |  |
| --- | --- |
| Önemli özellikleri | Neden önemli olduğu |
| Yüzey mukavemeti | Yüzeyden elyaf kopması tozumaya neden olur. Baskıda sorun yaratır. |
| Boyutsal kararlılık | Isı, toner veya sıvı mürekkep (inkjet) kağıdın ölçülerini değiştirmemeli. |
| Bağlanma sertliği | Kağıt elde tutulurken kendi ağırlığını taşıyabilmeli. |
| Yüzey düzgünlüğü | Baskı kalitesini bozduğundan yüzey düzgünlüğü istenir. |

Birinci hamur kağıtlar tam ağartılmış iğne yapraklı ve yapraklı ağaç selülozlarının harmanlarından ve dolgu maddelerinden üretilir. İyi bir dövme kontrolü yüksek iç bağlanma özelliği ve iyi formasyon açısından önemlidir.

Son beş yılda ülkemizde ve dünyada yazı tabı kağıdı üretim ve tüketim miktarları aşağıda Çizelge 1.14’te gösterilmiştir (FAO, 2018).

Aşağıda Çizelge 1.14’te belirtilen veriler doğrultusunda ülkemizde yazı tabı kağıdı üretim miktarı tüketim miktarını karşılayamamaktadır. 2017 yılında yaklaşık olarak 900 bin ton yazı tabı kağıdı ithalatı gerçekleşmiştir. Bu miktar ülkemiz üretim miktarının yaklaşık olarak 2.6 katıdır ve bu oran ülkemizin yazı tabı kağıdı açısından dışa bağımlı olduğunu kanıtlamaktadır.

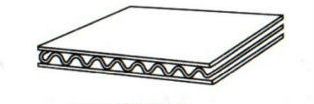
Çizelge 1.14. Ülkemizde ve dünyada yazı tabı kağıdı üretim ve tüketim miktarları

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Yıllar | Dünya | | Türkiye | |
| Üretim Miktarı (ton) | Tüketim Miktarı (ton) | Üretim Miktarı (ton) | Tüketim Miktarı (ton) |
| 2012 | 106.084.349 | 104.420.157 | 331.000 | 1.179.517 |
| 2013 | 103.894.619 | 101.607.064 | 337.000 | 1.253.834 |
| 2014 | 103.609.111 | 101.356.270 | 342.913 | 1.233.776 |
| 2015 | 101.911.950 | 99.022.613 | 345.275 | 1.221.175 |
| 2016 | 100.074.876 | 97.898.356 | 348.826 | 1.246.826 |
| 2017 | 99.109.768 | 97.399.623 | 346.462 | 1.245.462 |

Yazı tabı kağıdı üretiminde kullanılan ağartılmış kısa ve uzun lifler maalesef ülkemizde üretilmemektedir. Bu nedenle hammadde konusunda tamamen dışarıya bağlı bir ülke durumundayız. 2018 yılında TL’nin değer kaybetmesi ve ağartılmış selülozların fiyatının artması yazı tabı kağıdının fiyatını yaklaşık 3 kat arttırmıştır.

## Oluklu mukavva kağıdı üretimi hakkında genel bilgiler

Oluklu mukavva, en az iki tabakadan oluşan (bir tabaka düz örtü kağıdı, bir tabaka ondüle kağıdı) tek yüzlü (açık doppel) olabileceği gibi isteğe bağlı olarak 3, 5 ve 7 tabakadan oluşan basınç ve şok etkilerine dayanıklı, genellikle atık kağıtların geri dönüşümü sonrası elde edilen hamurlardan üretilen koruyucu, taşıyıcı ve albeni oluşturması istenen bir malzemedir. Bir başka tanımda ise iki kağıt plaka arasına belirli boyutlarda kalıplarla dalga (ondüle) şekli verilmiş kağıt malzemenin yerleştirilmesi ile oluşan malzemeye oluklu mukavva adı verilmektedir (Şekil 1.23).



Şekil 1.23. Oluklu Mukavva Katmanları

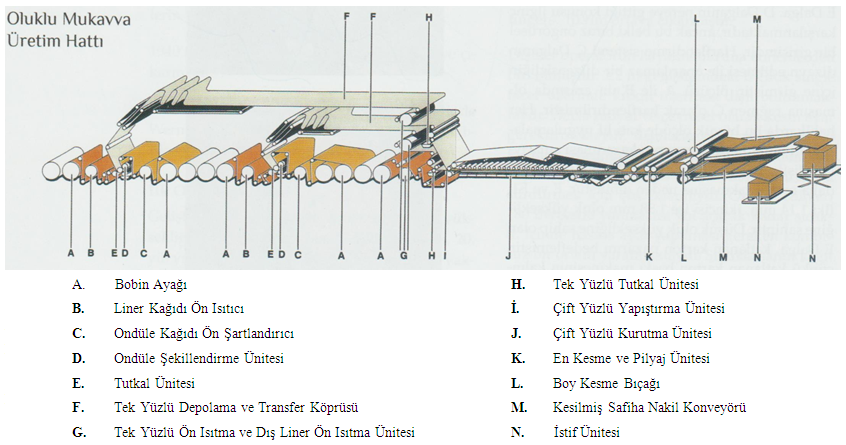
Oluklu mukavvanın birçok avantajı bulunmaktadır. Bunlar;

* Ürün türlerine göre ayrı ayrı ve kolaylıkla tasarlanabilir.
* Çevreye daha az zarar verir, ürünün yapısını bozmadan, zarar vermeden depolama ve dağıtma işlemi yapabilir.
* Üretimi sırasında sağlığa zararlı maddeler kullanılmadığı için insan sağlığını etkilememektedir.
* Temiz bir üretim gerçekleştiği için fabrikayı daha az kirletir ve koku yapmaz.
* Doldurma, boşaltma ve depolama gibi emek gücü isteyen durumlarda tasarruf sağlar.
* Albenisi olan ve çok renkli mükemmel baskısı ile ürünü ve üreticisini tanıtan bir satış elemanı gibi hizmet verir.
* Stok maliyeti olmaz.
* Hafif bir malzeme olduğu için plastik ve tahta kasa gibi ağır malzemelere göre nakliye ücreti daha azdır.
* Kullanıldıktan sonra geri kazanılarak neredeyse %100 hammaddeye dönüşen, çağdaş ve güvenilir bir ambalajdır.

Oluklu mukavva üretiminde katmanlarda kullanılan birçok kağıt çeşidi bulunmaktadır. Bu kağıt türlerinin oluklu mukavva üretiminde kullanımı ne tür bir ambalaj olarak kullanılacağı ve içereceği malzemeye göre değişmektedir. Örtü (liner) kağıdı olarak kraft liner ve test liner kağıtları, ondüle katmanı olarak ise genel olarak fluting kağıtları kullanılmaktadır.

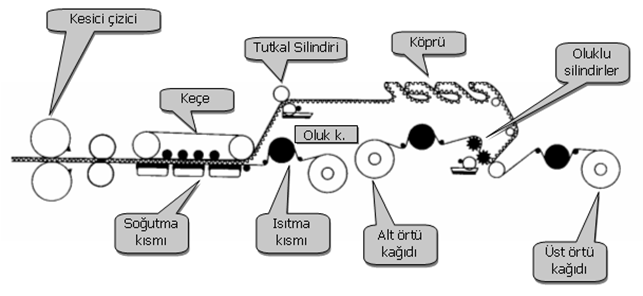
Kraft liner, uzun liflere sahip olan ladin, göknar ve çam gibi iğne yapraklı ağaç odunlarından sülfat yöntemi ile üretilen ve yüksek direnç özelliklerine sahip kağıtlardır. Yapraklı ağaçlardan da elde edilebilir ve en çok kullanılan türü huş odunudur. Sağlamlığından dolayı oluklu mukavvanın iç ve dış yüzeyinde kullanılmaktadır.

Oluklu mukavva üretim makinesi yaklaşık 150 metre boyunda çeşitli işlemlerin yapıldığı ünitelerden meydana gelmektedir (Şekil 1.24). Dar ölçülerden 3.3 metre geniş enlere kadar çalışabilmektedir (OMÜD, 2015).



Şekil 1.24. Oluklu mukavva üretim hattı

Oluklu makinesi yapılan işlemler nedeniyle yaş kısım (wet end) ve kuru kısım (dry end) olarak adlandırılan iki bölümden oluşmaktadır (OMÜD, 2015). Liner (üst ve alt örtü kağıdı) ve ondüle kağıdının (oluk kağıdı) birleşerek oluşturduğu oluklu mukavva levha üretiminin şematik görüntüsü Şekil 1.25’te verilmiştir (Eroğlu ve Usta, 2004).



Şekil 1.25. Oluklu mukavva üretim şeması

### Oluklu mukavva üretiminde yaygın olarak kullanılan kağıt türleri

Oluklu mukavvayı oluşturan strüktürel elemanlar, yüzlerde kullanılan “Liner”, ondülede kullanılan “Fluting” cinsi kağıtlardır. Liner olarak adlandırılan kağıtlar, istenildiğinde esmer, beyaz veya renklendirilmiş olabilen “Kraft Liner”, “Test Liner” ve “Schrenz”, ondüle kullanılanlar ise “NSSC Fluting”, “Saman Fluting” ve “Schrenz”dir (Önen, 2002).

Test liner, geri kazanılan lifler üzerine esmer veya ağartılmış birincil hamur ya da ikincil hamur ilave edilerek üretilen liner kağıtlarıdır. Kraft liner gibi mukavvanın iç ve dış yüzeyinde kullanılır. Üretimi sırasında çeşitli katkı maddeleri de kullanılarak neme karşı direnci arttırılabilir.

Fluting kağıtlar, tamamen geri dönüştürülebilen oluklu mukavva ve ambalaj atıklarından yaklaşık %85 verimle çeşitli temizleme ve eleme kademelerinden geçirilerek üretilmektedir. Isı ve nem ile aldıkları şekli korudukları için oluklu mukavva üretiminde orta kısımda bulunan ondüle kağıdı olarak kullanılmaktadır.

150 yıllık bir geçmişe sahip olan oluklu mukavva, endüstrinin gelişmesi ve nüfusun sürekli artmasıyla beraber mobilya endüstrisinden, gıda, cam, tekstil gibi birçok sektörde nihai ürünlerin tüketiciye zarar görmeden ve kalitesi bozulmadan ulaştırılmasında diğer malzemelere göre sahip olduğu avantajlar nedeniyle ambalaj malzemesi olarak kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Bu nedenle büyümeye başlayan oluklu mukavva sektöründe hammadde ihtiyacı da artmaktadır. Ülkemizde oluklu mukavva üretimi hem maliyet hem de çevre açısından daha avantajlı olduğu için neredeyse tamamen geri kazanılmış liflerden yapılmaktadır.

Aşağıda Çizelge 1.15’te ülkemizde oluklu mukavva üretim ve tüketim miktarları verilmiştir (SKSV, 2018).

Çizelge 1.15. Son beş yılda ülkemizde oluklu mukavva üretim ve tüketim miktarları

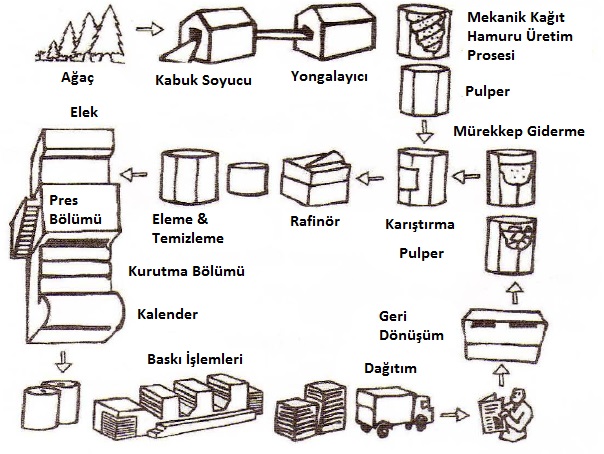
|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Yıllar | Üretim Miktarı (ton) | Tüketim Miktarı (ton) |
| 2013 | 1.609.215 | 2.261.136 |
| 2014 | 1.842.447 | 2.394.251 |
| 2015 | 2.190.028 | 2.468.107 |
| 2016 | 2.280.352 | 2.608.233 |
| 2017 | 2.514.534 | 2.786.315 |

## Gazete kağıdı hakkında genel bilgiler

Gazete kağıdı, ağırlıklı olarak odun hamurundan oluşan ve çoğunlukla gazete ve diğer yayınları ve reklam materyallerini basmak için kullanılan, düşük maliyetli, arşivlenmeyen bir kağıttır. 1844 yılında Kanada'nın Nova Scotia kentindeki Charles Fenerty tarafından icat edilmiş, genellikle grimsi renkte olup kendine özgü bir dokusu vardır. Genellikle uzun kağıt ağında baskı preslerinde (offset, fleksografik ve tipo) kullanılmakta olup bireysel kağıt olarak kullanılması tercih edilmemektedir (Peter, 2007; Peşman, 2010). Gazete kağıtları, yayımcı ve matbaacılar tarafından düşük fiyatı, güçlü olması ve dört-renkli baskıyı kabul edebilir özellikleri açısından tipik ihtiyaçlarını karşıladığı için tercih edilmektedir.

Gazete kağıdı hamuru genellikle mekanik kağıt hamurları ile üretilmektedir. Herhangi bir kimyasal işleme tabi tutulmadan üretilen hamurlarda lignin uzaklaştırılmamaktadır. Kağıt güneş veya hava ile etkileşimi sonucu kırılgan bir hal alır ve sararır. Bunun başlıca nedeni ise içerisinde ihtiva ettiği yüksek miktarda lignindir. Genel olarak gazete kağıdı üretiminde kullanılan hammadde çeşitli iğne yapraklı ağaçlardır (çoğunlukla ladin, göknar ve çam). Dünya genelinde gazete kağıdı üretimi son zamanlarda geri kazanılmış liflerden de yapılmaktadır (Şekil 1.26).

Özellikle 2018 yılında ülkemizde Türk Lirası’nın döviz karşısında değer kaybetmesi ve Çin’in kağıt ihracatçısı niteliğini bırakarak ithalatçısı olmasından dolayı kağıt fiyatlarında neredeyse %100 artış olmuştur. Bu nedenle ülkemizdeki ulusal gazetelerin büyük bir kısmı gazete kağıdındaki fiyat artışından dolayı gazete basımını durdurmuş ve dijital ortama taşınmıştır.



Şekil 1.26. Basitleştirilmiş gazete kağıdı üretimi şeması

Geri dönüştürülmüş liflerden gazete kağıdı üretimi üst sınırlara sahiptir. Örneğin, atık kağıt fabrikasına gelen bazı lifler hamurlaştırma sırasında sürecin doğurduğu verimsizlikler nedeniyle kaybolmaktadır. Lifler zarar gördüğünden dolayı odun lifleri genellikle 6 kez geri dönüştürülebilir. Artan gazete kağıdı ihtiyacını karşılamak için geri kazanılmış lifler yetersiz kalacağı için bakir lif ilavesi yapmak gerekmektedir.

Aşağıda Çizelge 1.16’da ülkemiz ve dünyada üretilen ve tüketilen gazete kağıdı miktarları verilmiştir (FAO, 2018).

Çizelge 1.16. Dünya ve Türkiye gazete kağıdı üretim ve tüketim miktarları

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Yıllar | Dünya | | Türkiye | |
| Üretim Miktarı (bin ton) | Tüketim Miktarı  (bin ton) | Üretim Miktarı (bin ton) | Tüketim Miktarı (bin ton) |
| 2012 | 30.509 | 30.338 | - | 454 |
| 2013 | 28.959 | 28.743 | - | 433 |
| 2014 | 26.963 | 26.859 | - | 391 |
| 2015 | 24.859 | 24.855 | - | 347 |
| 2016 | 23.975 | 23.956 | - | 262 |
| 2017 | 22.199 | 22.525 | - | 224 |

Çizelge 1.16’dan anlaşılacağı üzere ülkemiz gazete kağıdı üretimi gerçekleştirilmemektedir. Ancak 2012-2017 yılları arasında yaklaşık 350 bin ton/yıl gazete kağıdı tüketimi gerçekleşmektedir. Bir diğer dikkat çeken ise husus ise 2012 yılındaki gazete kağıdı tüketiminin 2017 yılında yaklaşık olarak %50.7 oranında azalmasıdır. Bu azalmaların başlıca sebeplerinden birisi yukarıda bahsedildiği gibi dışarıdan hazır alınan gazete kağıtlarının fiyatlarındaki artışlardır.

## Çalışmanın Amacı ve Özgün Değeri

Bu çalışmada amaç, çeşitli atık kağıtların (atık gazete ve ofis kağıtları, eski oluklu mukavva kutu kartonlar), yıllık bitkilerin ve odun liflerinin belirli oranlarda karıştırılarak, gazete, yazı tabı ve oluklu mukavva kağıtları üretiminde değerlendirilmesidir. Aynı zamanda bu lif karışımdan elde edilen kağıt hamurları ile kağıtların üretiminde, odun lifine göre daha ekonomik bir yöntem belirlemek ve doğal odundan elde edilen kağıtların özelliğinde yeni ürünler elde etmek de amaçlanmıştır.

Bu çalışmada kullanılan potasyum borhidrür (KBH4) daha önce kağıt hamuru üretiminde kullanılmamıştır. KBH4 pişirme sırasında selüloz zincirinin indirgen ucunda bulanan karbonil grubunu hidroksil grubuna indirgemekte ve muhtemel soyulma reaksiyonunu durmaktadır. Böylece, pişirme sırasında meydana gelen verim kaybını en aza indirgemektedir. Bu çalışmada KBH4 kullanılarak verim artırıcı ve kağıt hamurunun özelliklerini iyileştirici yeni bir yaklaşım amaçlanmıştır.

Ülkemizde yazı tabı kağıdı üretimi için kullanılan ağartılmış selülozlar tamamen yurt dışından ithal edilmektedir. SEKA Afyon Fabrikası kapatılana kadar göl kamışı ve buğday saplarından ağartılmış selüloz üretilmekteydi. Ancak 2003 yılında özelleştirildikten sonra fabrika selüloz üretimi durdurdu. Bu çalışmada ülkemizdeki atık ofis kağıtlarından, kızılçam yongalarından ve buğday saplarından elde edilen kağıt hamurları belirli oranlarda karıştırılarak yazı tabı kağıdı üretimi amaçlanmıştır. Daha önce bu hammaddeler kullanılarak yazı tabı kağıdının üretilmemesi çalışmanın özgünlüğünü göstermektedir.

Ülkemizde gazete kağıdı üretilmemekte olup tamamı yurt dışından ithal edilmektedir. Gazete kağıdı üretiminde genellikle mekanik hamurlar hammadde olarak değerlendirilmektedir. Özellikle kimyasal termomekanik hamurlar (CTMP) fiziksel ve optik özellikler açısından gazete kağıdı üretiminde hammadde olarak ilk sırayı almaktadır. Bu çalışmanın özgünlüğü, kızılçam CTMP ve atık gazete kağıt hamurlarının belirli oranlarda karıştırılarak gazete kağıdı üretilmesidir.

Oluklu mukavva kağıtlarının üretiminde ülkemizde genellikle hammadde olarak atık kağıtlar kullanılmaktadır ve atık kağıt karışım oranları standart değildir. Oluklu mukavva üretiminde en çok kullanılan test liner ve fluting kağıtlarının üretiminde kızılçam ve buğday saplarından üretilen birincil liflerin eski oluklu mukavva kağıt hamurları ile karışımının kullanılması bu çalışmanın özgünlüğünü ve orijinalliğini göstermektedir.

Mürekkep giderme ve ağartma işlemlerinde kullanılan kimyasalların hava, toprak ve su kirliliğini en aza indirmek için bu çalışmada enzim kullanılmıştır. Mürekkep giderme işlemlerinde selülaz, ağartma işlemlerinde ise ksilanaz enzimi kullanılarak geleneksel yöntemlere göre daha az kimyasal tüketimi sağlayarak istenilen özellikleri elde etmek amaçlanmıştır. Ülkemizde atık ofis ve gazete kağıtları gri karton gibi ürünlere dönüştürüldükleri için fabrikaların hemen hemen hepsinde mürekkep giderme işlemi gerçekleştirilmemektedir. Ağartılmış selülozlar ise dış ülkelerden temin edilmekte olup ülkemizde ağartma işlemleri de yapılmamaktadır. Bu kapsamda, enzim kullanılarak atık kağıtların mürekkeplerinin giderilmesi ve kağıt hamurların ağartılması çalışmanın özgünlüğünü ifade etmektedir.

Ülkemizde henüz odun, yıllık bitki ve atık kağıt lifleri üzerine ağartma yapılarak gazete kağıdı, yazı-tabı kağıdı gibi kağıtlarının üretimi yapılmamaktadır. Atık kağıt ve yıllık bitki üzerine çeşitli çalışmalar yapılmış ancak ağartılması ve yazı tabı ve gazete kağıdı üretiminde kullanılması ile ilgili bugüne kadar çalışma yapılmamıştır. Bu çalışma kapsamında odun ve yıllık bitkilerden en uygun kağıt hamuru üretim koşullarının ve üretilen hamurların en iyi ağartılma koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır. En uygun koşullarda üretilen ve ağartılan hamurlar belirli oranlarda karıştırılarak yazı tabı, gazete ve oluklu mukavva kağıdı üretimine uygunluğu araştırılmıştır. Böylece katı atık sorunu yaratan, yakılarak hem doğal kaynak israfına neden olan hem de çevreye zarar veren bu kaynaklar değerlendirilerek hem ülke ekonomisine katkı sağlayacak hem de çevre sorunlarını en aza indirecektir. Çalışmada kullanılan yöntemleri ile üretilecek olan 1 ton ağartılmış, ağartılmamış ve gazete kağıdı hamurunun maliyeti güncel piyasa ile karşılaştırıldığında neredeyse %50 daha düşüktür.

# ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

*Borhidrür*

Gülsoy ve ark., (2016) sahil çamı yongalarından Kraft-KBH4 yöntemi ile kağıt hamuru üretmişler ve KHB4’ün kağıt hamuru ve kağıt özellikleri üzerine etkisini araştırmışlarıdır. Çalışmalarında pişirme çözeltisine tam kuru hammaddeye göre %0.5, %1, %1.5 ve 2 oranlarında KBH4 ilavesi yapmışlar ve elde edilen hamurların ve kağıtların özelliklerini incelemişlerdir. Bu çalışma sonucunda %2 KBH4 kullanıldığında elenmiş veriminin %46.21’den %53.90’a çıktığını tespit etmişlerdir. Elde edilen kağıtların ise parlaklık değerlerinde artışın fiziksel özelliklerde ise düşüşün meydana geldiğini rapor etmişlerdir.

Saraçbaşı ve ark., (2016) “Bazı Çam Türlerinden Kraft Kağıt Hamuru Elde Etme Sürecinde Sodyum Borhidrür İlavesinin Etkileri” başlıklı çalışmalarında Kızılçam ve Monteri Çamından Kraft-NaBH4 yöntemi ile kağıt hamurları elde etmişler ve NaBH4’ün hamur ve kağıt özellikler üzerine etkisini araştırmışlardır. NaBH4’ün verim üzerine etkili olduğunu ve kappa numarasını düşürdüğünü belirtmişlerdir.

Tutuş ve Çiçekler, (2016) “Anızların Kağıt Hamuru ve Kağıt Üretiminde Değerlendirilmesi” başlık çalışmalarında soda yöntemini kullanmışlar ve aynı zamanda NaBH4’ün etkisini araştırmışlardır. Çalışmaları sonucunda NaBH4’ün pişirme ortamına ilave edilmesi ile kağıt hamuru veriminin yaklaşık %4.1 oranında arttığını ve üretilen kağıtların fiziksel ve optik özelliklerinde gelişmeler olduğunu tespit etmişlerdir.

Tutuş ve ark., (2016) kayısı odununun kağıt hamuru ve kağıt üretiminde değerlendirilmesi üzerine bir çalışma yapmışlardır. Çalışmalarında Kraft-NaBH4 yöntemi ile kağıt hamuru üretmişler ve bu hamurların özelliklerini incelemişlerdir. Yaptıkları bu çalışmanın sonucunda toplam verimin %34.05 oranında arttığını kappa numarasının ise %31.25 oranında düştüğünü tespit etmişlerdir. Aynı zamanda NaBH4 kullanımı ile kağıdın optik ve fiziksel özelliklerinde gelişmelerin olduğunu bildirmişlerdir.

Tutuş ve ark., (2011) başka bir çalışmalarında haşhaş saplarından Kraft-NaBH4 yöntemi ile kağıt hamuru üretmişler ve NaBH4’ün etkisini araştırmışlardır. Yaptıkları bu çalışma sonucunda NaBH4’ün elenmiş verimi arttırdığını, kappa ve viskozite değerini düşürdüğünü tespit etmişlerdir. Ayrıca üretilen kağıtların optik ve fiziksel özelliklerinin de yükseldiğini belirtmişlerdir.

İstek ve Gönteki (2009), “Kraft Pişirme Yönteminde NaBH4’ün Kullanımı” başlıklı çalışmalarında NaBH4 kullanarak sahil çamı yongalarından kağıt hamuru üretmişlerdir. Bu çalışmada, NaBH4 pişirme işlemlerinde %1, %2 ve %3 oranlarında kullanılmış ve NaBH4’ün hamur ve kağıt özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre %3 NaBH4 kullanıldığında elenmiş verimin %9.97 oranında arttığını kappa numarasının ise %10.1 oranında azaldığını tespit etmişlerdir. Kağıtların mekanik özelliklerinin ise düştüğünü belirtmişlerdir.

Tolga ve ark., (2017) “Bambu’dan Kraft ve Modifiye Kraft Yöntemleri ile Kağıt Hamuru Üretimi” başlıklı çalışmalarında pişirme çözeltisine NaBH4 ve antrakinon (AQ) ilave etmişlerdir. Bu çalışma sonucunda hem AQ hem de NaBH4’ün verim, kappa numarası ve viskozite değerleri üzerine etkili olduğunu tespit etmişlerdir. Elenmiş verim artarken kappa numarasının düştüğünü belirtmişlerdir. Optimum oranların ise AQ için %0.1, NaBH4 için ise %0.3 olduğunu gözlemlemişlerdir.

Çöpür ve Tozluoğlu (2008) kraft yöntemi ile kağıt hamuru üretiminde pişirme ortamına AQ, NaBH4 ve PS (polisülfit) ilavesinin kağıt hamuru ve kağıt üzerine etkilerini araştırmışlardır. Yaptıkları bu çalışma sonucunda kullanılan kimyasalların toplam verimi arttırdığını kappa numarası ve elek artığı verimini azalttığını tespit etmişlerdir. Ayrıca NaBH4’ün kağıt hamuru parlaklık değerini %66.6 oranında önemli bir derecede arttırdığını gözlemlemişlerdir.

Akgül ve ark., (2007) kızılçam odunundan Kraft ve Kraft-NaBH4 yöntemleri ile kağıt hamuru üretmişler ve bu iki yöntemden elde ettikleri hamurların özelliklerini karşılaştırmışlardır. Pişirmelerde %1, %2 ve %3 oranlarına NaBH4 kullanmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre NaBH4 kullanılarak üretilen hamurların toplam verimini arttırdığını kappa numarasını düşürdüğünü tespit etmişlerdir. Aynı zamanda hamur viskozite ve parlaklık değerlerinin NaBH4 kullanılması ile arttığını fiziksel özelliklerin ise azaldığını gözlemlemişlerdir.

Akgül ve Temiz (2006), Uludağ Göknarı odunundan Kraft-NaBH4 yöntemi ile kağıt hamuru üretimini gerçekleştirmiş ve optimum pişirme koşullarını belirlemişlerdir. Pişirme ortamına %1, %2 ve %3 oranlarında NaBH4 ilave etmiş ve her bir hamurun özelliklerini araştırmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre NaBH4’ün elenmiş verim, viskozite, parlaklık değerlerinde yükselmeler olduğunu fiziksel özelliklerinde ise az miktarda düşüşler olduğunu gözlemlemişlerdir.

*Geri Dönüşüm ve Mürekkep Giderme*

İmamoğlu 2002 yılında yapmış olduğu bir çalışmasında, yüksek dereceli ağartmalar ile kağıt içerisinde bulunan mürekkep parçacıklarının büyük bir kısmının uzaklaştığını belirtmiştir. Bu nedenle de beyazlık ve parlaklık değerlerinde artışların olduğunu ve anorganik maddelerin uzaklaştırılası ile de opaklık değerlerinde düşüşlerin meydana geldiğini tespit etmiştir. Bunun yanı sıra 10 dakikanın üzerinde uygulanan flotasyon işleminin kağıt hamurunun optik özellikleri üzerine etkisinin kayda değer olmadığını ve aynı zamanda lif ve enerji kaybına yol açtığını açıklamıştır.

Peşman (2010), atık gazete ve magazin kağıtlarının geri dönüşümü sırasında uygulanan hamurlaştırma, mürekkep giderme ve ağartma işlemlerinde kullanılan kimyasalların etkileri üzerine araştırma yapmıştır. Bu çalışmasında lif kaybının en düşük olduğu, mürekkep giderme etkinliğinin ve parlaklık değerlerinin en yüksek olduğu parametreyi bulmayı amaçlamıştır. Bu amaç doğrultusunda en az lif kaybını ve en iyi mürekkep giderme etkinliğini 0.001 mol/l kalsiyum klorür ve %1 yağ asidi kullanarak elde ederken, kağıt hamurunun optik özellikleri açısından en iyi değeri %1 aktif oksijen içeren sodyum perboratın alkali ilavesi olmaksızın kullanılması ile elde etmiştir.

Lee ve ark., (2011) yaptıkları bir çalışmada enzimatik ve kimyasal mürekkep giderme işleminin kağıt kalitesi ve atık su karakteristikleri üzerine etkilerini karşılaştırmışlardır. Çalışmalarında atık ofis kağıtları ve atık gazete kağıtlarını geri dönüştürme işleminde kullanmışlar ve enzim olarak selülaz ve ksilanaz (1:5) enzimlerini karışımını, kimyasal olarak ise %2 NaOH ve %2 sodyum silikat kimyasallarını uygulamışlardır. Bu çalışma sonucunda atık ofis kağıtları ve atık gazete kağıtlarında enzimatik ve kimyasal mürekkep giderme işlemi ile parlaklık değerlerinde (1.4-4.7 birim), kopma mukavemetlerinde (1-14%), patlama indisinde (1.2-3.8%) serbestlik derecesinde (1.9-2.9%) ve mürekkep gidermede (31.1-51.2%) iyileşmeler sağlarken opaklık (0.1-2.6%) ve yırtılma indisinde (0.1-9.6%) azalmalar meydana gelmiştir. Aynı zamanda kimyasal oksijen ihtiyacı (COD) ve biyolojik oksijen ihtiyacı (BOD) analizlerinde enzimatik mürekkep giderme işleminin kimyasala göre daha düşük değerler verdiği tespit etmişlerdir. Çalışmalarının sonucu olarak enzimatik mürekkep giderme işleminin kimyasal mürekkep giderme işlemine alternatif olarak yüksek bir potansiyele sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Pathak ve ark., (2011) atık fotokopi kağıtlarında enzimatik ve kimyasal mürekkep giderme işleminin optimizasyonu üzerine bir araştırma yapmışlarıdır. Kimyasal mürekkep giderme işleminde NaOH, H2O2, sodyum silikat ve oleik asit, enzim olarak ise ticari selülaz kullanmışlardır. Mürekkep giderme işlemlerini ise yüzdürme ve yıkama ile yapmışlar ve bu işlemler sonucunda mürekkep giderme etkinliğini ve kağıt hamuru optik ve fiziksel özellikleri karşılaştırmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre enzimatik mürekkep giderme işlemi kimyasal ile karşılaştırıldığında mürekkep giderme etkinliğini %24.6 ve serbestlik derecesini %21.6 oranında artırırken drenajı da %11.5 oranında azaltmıştır. Fiziksel özelliklerde ise kopma ve patlama mukavemetlerinde artışların olduğunu, yırtılma mukavemeti ve parlaklık değerlerinde ise düşüşlerin olduğunu tespit etmişlerdir.

Peşman ve ark., (2014), çalışmalarında hamur hazırlama ve mürekkep giderme işlemlerinde kullanılan hidrojen peroksit yerine sodyum etkisi üzerine bir araştırma yapmıştır. Araştırmalarında yağ bazlı mürekkep kullanılmış atık gazete ve magazin kağıtlarını kullanmışlardır. Hamurlaştırma işlemi sırasında belirli oranlarda hidrojen peroksit, perkarbonat ve perborat kimyasalları ilave etmişlerdir. Degussa tipi flotasyon hücresi kullanarak yüzdürme işlemini gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları bu çalışma sonucunda hamurlaştırma sırasında sodyum perkarbonatın hamur parlaklık özelliği üzerine sodyum perborattan daha etkili olduğunu belirtmişlerdir. Aynı şekilde mürekkep giderme işleminde de sodyum perkarbonat mürekkep giderme etkinliği açısından daha etkili olmuştur. Çalışmalarının sonucunda sodyum perkarbonatın hidrojen peroksit ve sodyum perborata göre daha etkili olduğunu ve mürekkep giderme ve hamurlaştırma işlemlerinde kullanılabileceğini bildirmişlerdir.

Akbarpour ve ark., (2013), sodyum silikatın ağıt üretiminde düşük kağıt mukavemeti, düşük retansiyon ve formasyon bozukluğu gibi sorunlar çıkardığını belirtmiş ve bu nedenle yapmış oldukları çalışmada poli-hidroksil akrilik asit ve sodyum tuzu (PHAAS) kullanmışlardır. Eski ofis kağıtları, gazete kağıtları ve magazin kağıtlarını geri dönüşüm işlemlerinde kullanmışlardır. Çalışmaları sonucunda, PHAAS kullanımı ile elde edilen kağıtların parlaklık değerleri iyileşmiş, kirlilik sayısı ve alanı ise azalmıştır. Aynı zamanda serbestlik dereceleri ve kağıt hava geçirgenliğini de arttırdığını belirtmişlerdir.

Singh ve ark., (2012) okul atık kağıtlarının yeniden kullanılması için ksilano-pektinolitik enzimleri kullanılarak mürekkep giderme işlemi yapmışlar ve enzimlerin etkilerini araştırmışlardır. Çalışmalarında enzim kullanımının geleneksel mürekkep giderme işlemlerinde kullanılan kimyasal kullanımını %50 oranında azalttığını belirtmişlerdir. Elde ettikleri veriler doğrultusunda enzim kullanımı ile BOD ve COD değerleri sırasıyla %20.15 ve %22.64 oranında azalırken, viskozite, kopma, patlama ve yırtılma mukavemetinde de sırasıyla %10.71, %7.49, %10.52 ve %6.25 artışın olduğunu tespit etmişlerdir.

Desai ve Iyer (2015), atık gazete kağıtlarının yüksek oranda ksilan içerdiğini ve bu nedenle mürekkep giderme işleminde ksilanaz enziminin kullanılması gerektiğini belirtmişler ve bu çalışmalarında Aspergillus niger DX-23 ile hazırladıkları selülaz içermeyen ksilanaz ile atık gazete kağıtlarının mürekkep giderme işlemini gerçekleştirmişlerdir. Çalışma sonucunda, ksilanaz enzimi kullanılarak mürekkebi giderilen atık gazete kağıtlarının parlaklık değerlerinin enzim kullanılmadan mürekkebi giderilen atık gazete kağıtlarının parlaklık değerlerinden yaklaşık %22 daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir.

Zhang ve ark., (2008), eski ve yeni gazete ve magazin kağıtları karışımlarının (7:3) mürekkep giderilmesi işlemlerinde 3 farklı ticari firmadan temin ettikleri selülaz enzimlerini kullanmışlardır. Çalışmalarından elde ettikleri sonuçlara göre enzimatik mürekkep giderme işleminin diğer geleneksel mürekkep giderme işlemlerine (sülfit ve alkali) göre daha az etkili olduğunu tespit etmişlerdir. Ancak enzim ve sülfit mürekkep giderme işleminin birleştirilmesi ile daha etkili mürekkep giderme işlemi elde edilebileceğini belirtmişlerdir.

Costa ve Rubio (2005), yüzdürme (flotasyon) işlemlerinde kalsiyum sabunları ve yüzey aktif maddelerin etkileri üzerine bir araştırma yapmışlardır. Çalışmaları sonucunda, mürekkep giderme işleminde flotasyon yönteminin kullanılmasının daha etkili olduğunu, Ca(oleate)2’nin SDS (sodium dodecyl sulfate) ile birlikte kullanılmasının yalnız kullanılmasından daha etkili olduğunu belirtmişlerdir.

Behin ve Vahed (2007), yüzdürme işlemi ile mürekkep gidermede alkollerde bulunan alkil zincirlerinin etkilerini belirlemek için bir çalışma yapmışlardır. Çalışmaları sonucunda, yüzdürme işlemi sırasında sabun ve peroksit birleşimi yerine sabun ve alkol birleşiminin kullanılmasının daha etkili sonuçlar doğurduğunu bildirmişlerdir. Sadece alkol kullanımının, sabun-alkol ve sabun hidrojen peroksit kullanımına göre daha yüksek parlaklık değerleri verdiğini tespit etmişlerdir. Yaptıkları bu çalışma ile yüksek parlaklık değerlerinin alkil zincirlerinde bulunan karbon sayısı ile doğru orantılı olduğu sonucuna varmışlardır. Aynı zamanda alkolün, hidrojen peroksite göre liflere daha az zarar verdiğini de belirtmişlerdir.

Durmaz (2010), “Atık Kağıtların Kraft Ambalaj Kağıt Üretiminde Kullanımının Ürün Kalitesine Olan Etkisi” başlıklı tezinde, Kraft kağıt üretiminde atık kağıt kaynaklı selüloz kullanımının kağıt kalitesi üzerine olan etkileri araştırmıştır. Ayrıca kağıt makinesinde kullanılan elyaf tutma kimyasalının en uygun miktarını belirleyerek kağıt kalitesinde artış hedeflemiştir. Çalışmada, üretim esnasında asıl selüloza sırasıyla %14, %15 ve %16 oranlarında atık kağıt hamuru verilmiştir. Çalışma sonucunda, kağıdın kopma ve yırtılma mukavemetleri ile üretimdeki elyaf tutma yüzdesi değerleri göz önünde bulundurulduğunda kraft kağıt üretiminde (70 g/m2 klupaklı kraft torba) %15 atık kağıt harmanının en uygun harman olduğu sonucuna varılmıştır.

Savitha ve ark., (2009), yapmış oldukları bir çalışmada atık kağıt hamurlarına yapılan enzim ön uygulamaları ile kağıt özelliklerinin modifikasyonu üzerine bir araştırma gerçekleştirmiştir. Üç farklı enzim kullanımı sonucunda, tüm enzimlerin hamurların kappa numaralarını düşürdüğünü tespit etmişlerdir. Ksilanaz enziminin 5 IU/g miktarında kağıt hamuru ile 60 oC’de %1.5 kesafette 18 saat muamele edilmesi ile parlaklık, kopma ve patlama mukavemeti gibi özelliklerin geliştiğini rapor etmişlerdir.

*Enzim Ağartma*

Yoon ve Jung (2014), ksilanaz ve lakkas enzimi kullanarak kraft kağıt hamurlarını ağartmışlar ve bu enzimlerin kağıt hamuru üzerine etkilerini araştırmışlardır. Enzim ağartmasını peroksit ağartma kademesinden sonra gerçekleştirmişler ve ksilanaz ve lakkaz enzimlerinin kağıt hamuru parlaklık derecelerini sırasıyla 2.9 ve 6.5 birim arttırdığını tespit etmişlerdir. Buna paralel olarak da kappa numaralarının da sırasıyla 0.8 ve 2.4 birim azaldığını belirtmişlerdir. Bu çalışma sonucunda peroksit ağartması sonrası enzim uygulamasının daha etkili olduğunu tespit etmişlerdir.

Nie ve ark., (2018), selüloz nanofibrillerinin dağılım ve film özellikleri üzerine enzimatik ön işlemin etkilerini belirlemek üzere bir araştırma yapmışlardır. Bu çalışma 6.0 pH, 50 oC’de 2 saat boyunca 5 ve 30 U/g ksilanaz kullanılarak %8 konsantrasyonda gerçekleştirilmiştir. Yaptıkları çalışma sonucunda lif yüzeylerinde yeni karboksil gruplarının oluştuğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca selüloz nanofibrilleri arasındaki hidrojen bağı sayısının da etkili bir şekilde arttığını gözlemlemişlerdir.

Nair ve ark., (2010), %50 bambu ve %50 şeker kamışı kraft hamurlarının ağartılmasında ksilanaz enzimi kullanmışlardır. Enzim uygulamasını 8.2 pH’ta %3, 5 ve 10 konsantrasyonda, 1, 3 ve 5 saat boyunca, 2, 5, 10 ve 25 U/g ksilanaz kullanarak 40 oC’de su banyosunda gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları bu çalışma sonucunda ksilanaz enziminin kağıt hamurlarına herhangi bir pH ayarlaması yapılmadan uygulanması ile parlaklık değerlerinin artırılabildiği ve buna paralel olarak da kappa numaralarının azaltılabildiğini tespit etmişlerdir. Ayrıca ksilanaz enziminin kullanılması ile sonraki ağartma kademelerinde kullanılacak olan kimyasal miktarlarının da azalacağını belirtmişlerdir.

Valls ve Roncero (2009), oksijen ağartmasına tabi tutulmuş okaliptüs kağıt hamurlarına lakkaz ve ksilanaz enzimi uygulamış ve etkilerini araştırmışlardır. Ksilanaz enzim uygulamasını 7.0 pH’ta, 50 oC’de, %10 konsantrasyonda 3 saat boyunca 3 U/g enzim kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları bu çalışma sonucunda ksilanaz enzimi ile yapıla ön uygulama sonucunda selüloz liflerinin bir sonraki ajanlar için daha kolay ulaşılabilir olacağını, bu iki enzimin kullanılması ile elde edilen parlaklık değerlerinin kabul edilebilir düzeyde olduğunu ve sonraki kademelerde kullanılacak olan ağartma kimyasallarının miktarının azaltılabileceğini tespit etmişlerdir.

Bermek ve ark., (2000), manganez peroksidaz ve ksilanaz enzimlerini kullanarak kağıt hamuru ağartma işlemi gerçekleştirmişlerdir. Çalışma sonucunda bu iki enzimin birlikte kullanılmasının bireysel kullanımından daha etkili olduğunu, iki enziminde kağıt hamuru parlaklık özelliğini iyileştirdiğini, ağartma işlemi sırasında konsantrasyonun %2 ve %8 olması ile enzim etkisinin çok değişmediğini tespit etmişlerdir.

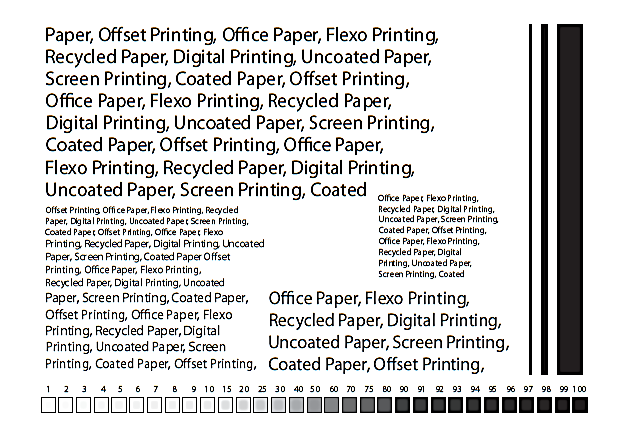
# MATERYAL VE METOD

## Materyal

Odun: Bu çalışmada odun hammaddesi olarak ülkemizde geniş bir yayılış alanına sahip olan ve Kahramanmaraş-Ahır Dağı’ndan temin edilen kızılçam odunu kullanılmıştır. Deneme ağaçlarının seçimi sırasında, ağaçlarda yapı bakımından ekstrem özellikler bulunmamasına dikkat edilmiştir. Fazla dallı ve budaklı, anormal tepe çatılı, çürük veya böcek zararına uğramış fertler ile anormal gelişme göstermiş ağaçların alınmamasına dikkat edilmiştir.

Yıllık Bitki: Araştırma materyali olarak ülkemizde en geniş yayılış alanına sahip yıllık bitkilerden ticari adı Ceyhan 99 olan Buğday (*Triticum aestivum* L.) sapları kullanılmıştır. Saplar, Kahramanmaraş İl Gıda Tarım ve Hayvancılık Müdürlüğü deneme sahalarından temin edilmiştir.

Atık Ofis Kağıdı: Bu çalışmada atık ofis kağıtları olarak Kombasssan Kağıt A.Ş.’de solvent (flesko) bazlı mürekkep kullanılarak baskı yapılan bobin kağıtları kullanılmıştır. Test kağıtlarına, Marmara Üniversitesi Matbaacılık Bölümü ile yapılan görüşmeler ve konu hakkındaki bilimsel çalışmaların incelenmesi neticesinde Şekil 3.1’de gösterilen baskı modeli uygulanmıştır.



Şekil 3.1. Test kağıtlarına uygulanan baskı modeli

Baskı modeli, solvent baskılı kağıtları genel olarak temsil edecek şekilde farklı büyüklük, ton ve yönlerde basılmış harfler, farklı ton ve yönlerde yapılan zemin baskıları içermektedir.

Gazete Kağıdı: Çalışmada 04 Kasım 2014 tarihli ulusal gazete atıkları kullanılmıştır. Tüm kullanılan gazeteler aynı tarihli olup yapılan işlemlerin standart dışında kalmamasına dikkat edilmiştir.

Oluklu Mukavva: Oluklu mukavva kağıtları 2014 yılında Kahramanmaraş’ın Pazarcık ilçesinde yer alan Göçdiz Oluklu Mukavva Fabrikasından temin edilmiştir.

Kimyasal Termomekanik Kağıt Hamuru (CTMP): Piyasadan temin edilen ve kızılçamdan üretilen peroksit ağartmasına tabi tutulmuş CTMP hamurları kullanılmıştır.

## Kimyasal Analiz ve Lif Morfolojik Özelliklere Ait Metotlar

Bir hammaddenin kağıt hamuru ve kağıt üretimine uygunluğunu belirlemede yapılacak işlemler arasında ilk sırayı genel olarak hammaddenin kimyasal içeriğinin ve lif morfolojik özelliklerinin belirlenmesi almaktadır. Bu işlemler hammaddeden elde edilecek kağıt hamurunun ve kağıtların bazı özelliklerinin tahmin edilmesinde kolaylık sağlamaktadır. Selüloz oranı genel olarak verim, lignin oranı pişirme koşulları ve hemiselüloz oranı ve çeşidi ise hamurun sağlamlığı ve dövülme özellikleri üzerine etkilidir (Eroğlu, 1980).

Bu nedenle, kağıt hamuru üretiminde kullanılan kızılçam yongaları ve buğday sapları kirliliklerinden arındırılarak küçük parçalara getirilmiş ve TAPPI T257 om-85 standardına göre bir değirmende öğütülerek 40 mesh (425µ) ve 60 mesh (250µ)’lik eleklerden elenmiş ve 60 mesh elek üzerinde kalan örnekler rutubetleri belirlenerek kimyasal analizlerde kullanılmak üzere depolanmıştır (Anonim, 1992).

Daha sonra örnekler aşağıda belirtilen kimyasal analizlere ilgili standartlara bağlı kalınarak tabi tutulmuştur.

Holoselüloz oranı: Wise'nin klorit metodu (Wise ve Karl, 1962).

Selüloz oranı: Kürschner-Hoffer metodu (Kürschner and Hoffer, 1969).

Lignin oranı: TAPPI T222 om-98 (Anonim, 1992).

Alfa selüloz oranı: TAPPI T203 om-93 (Anonim, 1992).

Kül oranı: TAPPI T211 om-02 (Anonim, 1992).

Toluen-Aseton-Etanol çözünürlük oranı : (Anonim, 2007)

Soğuk ve sıcak suda çözünürlük oranı: TAPPI T207 om-93 (Anonim, 1992).

% 1 lik NaOH'de çözünürlük oranı: TAPPI T 212 om-02 (Anonim, 1992).

Kızılçam odununun ve buğday saplarının lif morfolojik özelliklerinden lif uzunluğunu, lif genişliğini, çeper kalınlığını ve lümen çapını belirlemek için önce örneklere klorit maserasyon metodu uygulanmış ve lifler bireysel hale getirilmiştir. Masere edilen liflerden preperatlar hazırlanmış ve ölçümler Olympus BX-51 marka ekranlı mikroskopta yapılmıştır.

Hammaddelerin kağıt hamuru ve kağıt üretimine uygunluğunda sadece selülozun kimyasal özellikleri veya kolay elde edilişi değil bunun yanı sıra lif morfolojik özellikleri ve bu özellikler kullanılarak hesaplanan lif parametreleri de önemlidir. Elde edilen kağıt özelliklerini etkileyen lif boyutları ve bu boyutlar arasındaki ilişkilerin değerlendirilmesinde aşağıdaki eşitlikler kullanılmaktadır (Bozkurt, 1971; Göksel, 1986; Tank ve ark., 1990; Yaman ve Gencer, 2005).

Keçeleşme Oranı = Lif Uzunluğu / Lif Genişliği

Elastiklik Katsayısı = Lümen Genişliği x 100 / Lif Genişliği

Rijidite Katsayısı = Lif Çeper Kalınlığı x 100 / Lif Genişliği

Mühlstep Oranı = Lif Çeper Alanı x 100 / Lif Enine Kesit Alanı

Runkel Oranı = 2 x Lif Çeper Kalınlığı / Lümen Genişliği

“F” Faktörü = Lif Uzunluğu / Lif Çeper Kalınlığı

## Kızılçam Yongaları ve Buğday Saplarından Kağıt Hamuru Üretimi

Kızılçam yongaları ve buğday saplarının pişirme işlemleri 15 litre kapasiteli, elektrik yardımıyla ısıtılan, dakikada 4 tam devir yapabilen, 20-25 bar basınca dayanıklı ve otomatik kontrol tablosu ile sıcaklığı termostatlı olarak kontrol edilebilen laboratuvar tipi kesintili döner silindirik pişirme kazanında yapılmıştır. Her pişirmede tam kuru 500 gram yonga kullanılmış ve doldurma-boşaltma işlemleri el ile yapılmıştır. Pişirme sıcaklığı kontrol panelinden ayarlandıktan sonra kazan üzerindeki termometre ile de kontrol edilerek ±2-3 oC hassasiyetle çalışılmıştır.

Kızılçam yongalarına ve buğday saplarına uygulanan pişirme koşulları aşağıda Çizelge 3.1 ve 3.2’de verilmiştir.

Pişirme sonucu elde edilen hamurlar 200 mesh’lik elek üzerinde siyah çözelti uzaklaşıncaya kadar yıkanmıştır. Kimyasallardan arındırılmış kağıt hamurları laboratuvar tipi hamur disintegratöründe belli bir konsantrasyonda 10 dakika süreyle açılarak, yarık açıklığı 0.15 mm olan sarsıntılı ve vakumlu kağıt hamuru eleğinde elenerek pişmeyen kısımların ayrılmıştır.

Çizelge 3.1. Kızılçam yongalarına uygulanan Kraft-KBH4 pişirme koşulları

|  |  |
| --- | --- |
| Aktif Alkali Oranı (%) | 20, 22, 24 |
| Sülfidite Oranı (%) | 23, 25, 27 |
| Toplam Titre Edilebilir Alkali Oranı (%) | 26 |
| Potasyum Borhidrür (KBH4) Oranı (%) | 0, 0.3, 0.5, 0.7 |
| Sıcaklık (oC) | 160 |
| Maksimum Sıcaklığa Çıkış Süresi (dk) | 40 |
| Süre (dk) | 120 |
| Çözelti/Yonga oranı | 5/1 |

Çizelge 3.2. Buğday saplarına uygulanan Soda-Hava-KBH4 pişirme koşulları

|  |  |
| --- | --- |
| NaOH oranı (%) | 14, 16, 18 |
| Hava Basıncı (bar) | 3, 6, 9 |
| Potasyum borhidrür (KBH4) oranı (%) | 0, 0.3, 0.5, 0.7 |
| Sıcaklık (oC) | 140 |
| Maksimum Sıcaklığa Çıkış Süresi (dk) | 40 |
| Süre (dakika) | 50 |
| Çözelti/Sap oranı | 5/1 |

Sarsıntılı elekten geçip 200 meshlik elek üzerinde kalan hamur %25-30 kurulukta olacak şekilde polietilen poşetlere konularak rutubetin dengelenmesi için 24 saat bekletilmiştir. Daha sonra hamurun rutubeti TAPPI T 210 cm-86 standart metoduna göre belirlenerek elenmiş verim tayini yapılmıştır. Elek üzerinde kalan pişmemiş kısım da aynı şekilde kurutularak tam kuru yonga/sap ağırlığına oranlanarak elek artığı oranı tespit edilmiştir. Elenmiş hamur ve elek artığı oranları toplanarak tam kuru sap/yonga ağırlığına göre hesaplanarak toplam verim bulunmuştur.

## Atık Kağıtlardan Kağıt Hamuru Üretimi

### Hamurlaştırma işlemleri

Atık ofis ve gazete kağıtları, International Association of the Deinking Industry (INGEDE) (Metot 11p –5.5) standardına uygun biçimde 2x2 cm boyutlarında el ile parçalara ayrılmıştır. Parçalanmış kağıtlar daha sonra ağzı kapatılabilen polietilen poşetler içerisinde ışık ve sıcaklıktan korunarak depolanmış ve hamurlaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Hamurlaştırma işleminde hobart tipi hamurlaştırma cihazı kullanılmış ve koşulları aşağıda Çizelge 3.3’te verilmiştir.

Çizelge 3.3. Atık ofis ve gazete kağıtlarını hamurlaştırma koşulları

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Kağıt Türü | Atık Ofis Kağıtları | | | Atık Gazete Kağıtları | | |
| Hamurlaştırma Koşulları | Devir (kademe) | Kesafet (%) | Süre (dakika) | Devir (kademe) | Kesafet (%) | Süre (dakika) |
| Ön Islatma | - | 15 | 10 | - | 10 | 10 |
| Hamurlaştırma | 1-2 | 15 | 22 | 1-2 | 10 | 22 |

Hamurlaştırma işleminde kullanılan kimyasallar, INGEDE metodunda önerilen (INGEDE metot 11p-4.2) %0.6 sodyum hidroksit, %0.7 hidrojen peroksit, %1.8 sodyum silikat ve %0.8 oleik asitten oluşmaktadır. Aynı zamanda kullanılan kimyasal oranlarının %50’si kullanılarak da hamurlaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir.

Atık kağıtların üzerindeki mürekkebin şişirilerek liflerden ayrılması için sodyum hidroksit, kağıtların sararmadan beyazlatılması için hidrojen peroksit, lifler üzerindeki mürekkep parçacıklarının gevşemesi ve tekrardan liflerin üzerine birikmesini engellemek için sodyum silikat ve liflerden sökülen mürekkep parçacıklarını yakalayıp yüzeye taşınması işlemleri için ise oleik asit kullanılmıştır (Kırcı, 2003).

### Depolama ve enzim uygulaması

Hobart tipi hamurlaştırıcıdan çıkarılan atık kağıt hamurları aşağıda verilen koşullarda su banyosunda depolanmış (storage) ve belirtilen sürenin sonunda mürekkeplerinin uzaklaştırılması için yüzdürme (flotasyon) ünitesine aktarılmıştır.

Konsantrasyon : 5%

Sıcaklık : 45 oC

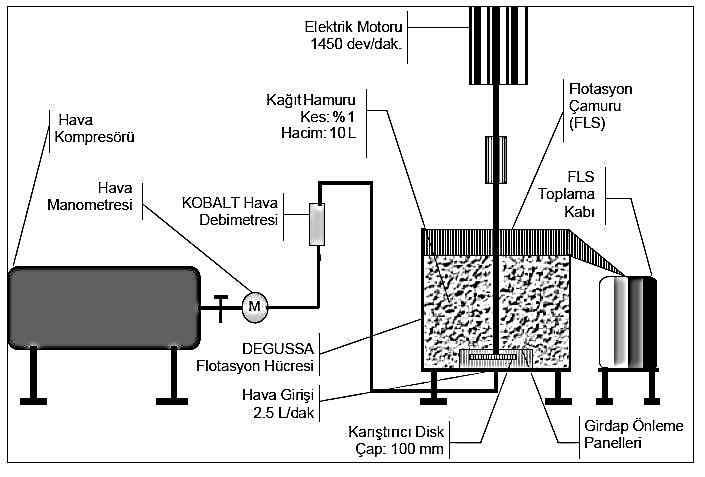
Süre : 60 dk

Mürekkep giderme işlemlerinde kullanılan kimyasal oranını azaltmak ve yeni bir metot geliştirmek için kağıt hamurlarına enzim uygulanmıştır. Bu işlem için selülaz enzimi 2.5-5.0 U/g oranlarında kullanılmış ve kağıt hamurlarına hamurlaştırma işleminden sonraki aşama olan depolama (storage) sırasında uygulanmıştır.

### Mürekkep giderme işlemi

Tekrar yazı tabı kağıdı veya gazete kağıdı olarak kullanılacak atık kağıtların geri dönüşümünde, hamurlaştırma ve diğer işlemler ile serbest hale gelen ve suya karışan mürekkebin ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Mürekkep giderme işlemi, temel olarak yüzdürme (flotasyon) ve yıkama metodu ile gerçekleştirilmesine rağmen yüzdürme yöntemi, yüksek verimliliği, proses suyunu daha az oranda kirletmesi gibi sebeplerden ötürü daha çok tercih edilmektedir.

Atık ofis kağıtları ve atık gazete kağıtları depolama (storage) işlemi bittikten sonra mürekkeplerinin giderilmesi için flotasyon (yüzdürme) ünitesine aktarılmıştır. Mürekkep giderme işlemleri aşağıda Şekil 3.2’de şematik olarak gösterilen Degussa Flotasyon Ünitesinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2. Degussa Flotasyon Ünitesi ve Mürekkep Giderme Prosesi

Atık ofis ve gazete kağıt hamurları Degussa Flotasyon Ünitesinde aşağıda Çizelge 3.4’te verilen koşullarda yüzdürme işlemine tabi tutulmuştur.

Çizelge 3.4. Atık kağıtlar için mürekkep giderme koşulları

|  |  |
| --- | --- |
| Yüzdürme Koşulları | |
| Konsantrasyon | %0.8-1 |
| Sıcaklık | 45 oC |
| Süre | 30 dakika |
| Karıştırma Hızı | 1450 dev/dakika |
| Suyun Sertliği | 160 ppm |
| Hava Girişi | 2.5 lt/dakika |

Mürekkep giderme işlemi sırasında yüzeyde biriken atık çamur raspa yardımı ile alınmıştır. Yüzdürme işlemi bittikten sonra mürekkebi giderilmiş kağıt hamurlarından su %25-30 katı madde olacak şekilde uzaklaştırılmıştır.

Hamur verimi tayininde, verim hamurlaştırma işlemine başlamadan önce kullanılan tam kuru atık kağıt miktarının yüzdürme işleminden sonra elde edilen mürekkebi giderilmiş tam kuru hamurların miktarına oranı ile hesaplanmaktadır.

Yüzdürme sonrası elde edilen lif, dolgu maddesi, mürekkep ve kirlilik içeren atık çamur tam kuru ağırlığı belirlenmiş olan 125 mm çaplı külsüz filtre kağıdından Buchner Hunisi yardımıyla süzülerek içerisinde bulunan su tamamen uzaklaştırılmıştır. Süzme işleminden sonra yaklaşık %50 konsantrasyonda olan atık çamur kurutma etüvünde ağırlığı değişmez hal alana kadar 103±2 oC sıcaklıkta kurutulmuştur. Hamurlaştırma işleminde kullanılan tam kuru atık kağıt miktarı ile oranlanmış ve yüzdesel olarak atık çamur miktarı belirlenmiştir.

### Kağıt hamurlarına uygulanan kimyasal analizler

#### Viskozitesi **ve polimerizasyon derecesinin belirlenmesi**

Bir hamur örneğinin polimerizasyon derecesi selülozu çözebilen bir çözücüde çözündürüldükten sonra viskozitesinin ölçülmesiyle belirlenir. Viskozite tayininden önce, hamurda kalan ligninin ölçüm üzerine olumsuz etkisini önlemek için, her bir pişirmenin hamuru klorit delignifikasyonuna uğratılmıştır (Nelson and Irvine, 1992; Kırcı, 2003). Daha sonra SCAN cm 15 (Anonim, 1973) standardına göre hamur 0.5 M bakıretilendiamin (CED) çözeltisinde çözüldükten sonra pipet tipi viskozimetre kullanılarak hesaplanan bağıl viskozite değeri, Martin' in formülü esasına göre düzenlenen tablo yardımı ile cm3.g-1 olarak gerçek viskozite değerine dönüştürülmüştür.

Selüloz molekülünü meydana getiren glikoz ünitelerinin sayısına polimerizasyon derecesi denir ve DP olarak kısaltılır. DP, selülozun molekül ağırlığının bir anhidro glikoz ünitesinin ağırlığına bölünmesiyle belirlenir. DP, seyreltik selüloz çözeltisinin viskozitesinin ölçülmesiyle de hesaplanabilir. Dolayısıyla viskozite değeri pişirme ve ağartma sonucu DP azalmasının bir göstergesidir. Ayrıca liflerin çekme dayanımı ve özellikle gerilme yeteneği büyük ölçüde bu liflerin DP' sine bağlıdır (Clark, 1978).

Kağıt hamurunda polimerleşme derecesinin (DP) aşırı ölçüde düşmesi liflerin bireysel sağlamlığını, sonuçta o hamurdan yapılan kağıdın direnç özelliklerinin düşmesine neden olur (Kırcı, 2003).

Hesaplanan viskozite değeri ile hamurun DP’ si (polimerleşme derecesi) arasında aşağıdaki ilişki bulunmaktadır.

DP0.905 = 0,75 x Viskozite

Burada “viskozite” cm3/g cinsinden belirlenen SCAN cm 15:88 viskozitesidir.

#### Kappa numarasının belirlenmesi

1 gr tam kuru kağıt hamurunun belli şartlar altında tükettiği 0.1 N KMnO4 çözeltisinin ml miktarı olarak ifade edilen kappa numaralarının belirlenmesinde TAPPI T 236 cm-8 standardı kullanılmıştır (Anonim, 1992; Kırcı, 2003).

Genel bir kural olarak, kappa numarası ile 0.13 faktörünün çarpılması ile bulunan değer % olarak hamurda kalan Klason ligninini vermektedir (Rdyholm, 1965). Bu nedenle kappa numarası kağıt hamurunda delignifikasyon oranı hakkında fikir verdiği gibi hamurun ağartılabilirlik derecesi için de iyi bir göstergedir. Kalıntı lignin miktarını çıkardıktan sonra geriye kalan karbonhidratlardır.

#### Delignifikasyon oranlarının belirlenmesi

Ağartma işlemine tabi tutulan kağıt hamurlarının delignifikasyon oranları belirlenmiştir. Ağartılmamış hamurların kappa numarası ile ağartma sonrası elde edilen hamurların kappa numarasının farkının ağartılmamış hamur kappa numarasına bölünmesi ile delignifikasyon oranı hesaplanmaktadır.

Her ağartma kademesi sonrasında aşağıda verilen formül kullanılarak hamurların delignifikasyon oranları (%) hesaplanmıştır (Dalarslan ve Doğan, 1996; Gullichsen ve Fogelhom, 2000)

#### Bağıl bozunma derecelerinin belirlenmesi

Viskozite ile kappa numarası arasındaki bağlantıdan reaksiyonun seçiciliği yani belirli bir kappa sayısında selüloz molekülünün parçalanma derecesini tespit etmek mümkündür. En uygun bağıl bozunma değeri viskozitenin yüksek olması ve kappa numarasının düşük olması ile elde edilir.

Hamurların bağıl bozunma derecesi hesaplanırken önce ağartılmamış hamurun viskozitesi, ağartılmış hamurun viskozitesinden çıkarılır, daha sonra ağartılmamış hamurun kappa numarası ile ağartılmış hamurun kappa numarası çıkarılır. Elde edilen viskozite değerinin kappa değerine oranlanması ile bağıl bozunma derecesi hesaplanır (Dalarslan ve Doğan, 1996; Sixta, 2006).

## Ağartma İşlemleri

### Buğday sapları ve kızılçam yongalarından elde edilen kağıt hamurlarının ağartılması

#### Enzim uygulaması (X)

Soda-Hava-KBH4 yöntemi ile buğday saplarından Kraft- KBH4 yöntemi ile kızılçam yongalarından elde edilen kağıt hamurlarının ağartılmasında ilk olarak ön enzim uygulaması gerçekleştirilmiştir. Ön denemeler sonucu elde edilen optimum koşul aşağıda verilmiş ve buğday sapından ve kızılçamdan elde edilen kağıt hamurlarına bu koşulda ön enzim uygulaması yapılmıştır.

Enzim (U/g) : 5 (buğday sapı hamurları) - 15 (kızılçam hamurları)

pH : 7

Sıcaklık (oC) : 40

Konsantrasyon (%) : 10

Süre (dk) : 60

Uygulama sonrası enzimin aktivitesini durdurmak için kağıt hamurları 100 oC’de yaklaşık 10 dakika bekletilmiştir ve bir sonraki ağartma işlemine hazırlanmıştır.

#### Oksijen (O) ile ağartma işlemi

Buğday sapları ve kızılçam yongalarından elde edilen kağıt hamurlarının ağartılmasında ön enzim uygulaması sonrası ilk kademe olarak oksijen ağartması kullanılmıştır. Ağartma işleminde ortama verilen oksijen miktarı 3, 5 ve 7 bar olarak değiştirilmiştir. Enzim ile ön işleme tabi tutulan kağıt hamurları aşağıda verilen oksijen ağartması koşullarında ağartılmıştır.

Oksijen basıncı (bar) : 3, 5, 7

NaOH oranı (%) : 3

MgSO4 oranı (%) : 0.5

Süre (dakika) : 60

Sıcaklık (oC) : 100

Konsantrasyon (%) : 10

Bu koşullarda ağartılan kağıt hamurlarından deneme kağıtları üretilerek optik özellikleri belirlenmiştir. Bu kademede ayrıca enzimin etkisinin belirlenmesi için enzim uygulanmamış kağıt hamurlarına da aynı koşullarda oksijen ağartması uygulanmıştır. En iyi sonuçları veren ağartma koşulu ile elde edilen kağıt hamurlarının kappa numaraları belirlenmiş ve bir sonraki kademe olan alkali ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur.

#### Alkali (E) ekstraksiyonu

Kappa numaraları belirlenen kağıt hamurlarına aşağıda verilen koşullarda alkali ekstraksiyonu uygulanmıştır.

Alkali dozajı (%) : (Oksijen ağartması sonrası kappa no)x0.1+0.5

Sıcaklık (oC) : 70

Süre (dakika) : 60

Konsantrasyon (%) : 12

Bu işlem sonrası yazı tabı kağıdı üretiminde kullanılacak hamurlara bir sonraki ağartma işlemi için hazırlanmış ve +4 oC’de depolanmıştır.

#### Hipoklorit (H) ile ağartma işlemi

Alkali ekstraksiyonundan sonra depolanan kağıt hamurlarına bir sonraki ağartma kademesi olan hipoklorit ağartması yapılmıştır. Optimum hipoklorit ağartma koşulunu belirlemek için buğday saplarından elde edilen kağıt hamurlarına aşağıda verilen koşullarda üç farklı ağartma işlemi gerçekleştirilmiştir.

Hipoklorit oranı (%) : 5, 10, 15

Konsantrasyon (%) : 10

Sıcaklık (oC) : 60

Süre (dk) : 60

Ağartılan kağıt hamurlarından yazı tabı kağıdı üretimi için TS 11610:2017 standardında istenilen optik özellikler elde edilemediği için kağıt hamurları tekrar alkali ekstraksiyonuna uğratılmış ve aynı koşullarda tekrar hipoklorit ağartması yapılmıştır.

Enzim uygulamasıyla birlikte 6 kademede (XOEHEH) ağartma işlemine tabi tutulan kağıt hamurları +4 oC’de depolanmış ve yazı tabı kağıdı üretiminde kullanılmaya hazır hale getirilmiştir.

### Atık ofis kağıtlarından elde edilen kağıt hamurlarının ağartılması

#### Enzim uygulaması (X)

Mürekkebi giderilmiş atık ofis kağıtlarından elde edilen kağıt hamurlarının ağartılmasında ilk olarak ön enzim uygulaması gerçekleştirilmiştir. Farklı pH, sıcaklık ve sürelerde ön denemeler gerçekleştirilmiş ve elde edilen optimum koşul aşağıda verilmiştir.

Enzim (U/g) : 10 Konsantrasyon (%) : 10

pH : 7 Süre (dk) : 60

Sıcaklık (oC) : 40

Uygulama sonrası enzimin aktivitesini durdurmak için kağıt hamurları 100 oC’de yaklaşık 10 dakika bekletilmiştir ve bir sonraki ağartma işlemine hazırlanmıştır.

#### Oksijen (O) ile ağartma işlemi

Enzim uygulaması sonrası atık ofis kağıtlarından elde edilen kağıt hamurlarına bir sonraki kademe olan oksijen ağartma işlemi uygulanmıştır. Uygulanan ağartma koşulları aşağıda verilmiş olup, ön enzim uygulamasının ağartma işlemlerinde bir sonraki kademedeki etkisini tespit etmek için enzim uygulanmamış atık ofis kağıdı hamurlarına da aynı koşullarda oksijen ağartma işlemi uygulanmıştır.

Oksijen basıncı (bar) : 3, 5, 7

NaOH oranı (%) : 3

MgSO4 oranı (%) : 0.5

Süre (dakika) : 60

Sıcaklık (oC) : 100

Konsantrasyon (%) : 10

Bu koşullarda ağartılan kağıt hamurlarından deneme kağıtları üretilerek optik özellikleri belirlenmiştir. En iyi sonuçları veren ağartma koşulu ile elde edilen kağıt hamurlarını bir sonraki ağartma kademesi olan formamidin sülfinik asit (FAS) ağartmasına tabi tutulmuştur.

#### FAS ile ağartma işlemi

Atık ofis kağıtlarından elde edilen enzim uygulanmış kağıt hamurlarından oksijen ağartma işlemleri sonucu en iyi optik özellikler 7 bar oksijen uygulanarak elde edilmiş ve bu hamurlara aşağıda verilen koşullarda FAS ağartma işlemi uygulanmıştır.

FAS oranı (%) : 0.4, 0.6, 0.8

NaOH oranı (%) : FAS oranı / 2

Süre (dakika) : 60

Sıcaklık (oC) : 75

Konsantrasyon (%) : 5

Yukarıda verilen koşullarda 3 farklı ağartma işlemi uygulanan atık ofis kağıdı hamurlarından deneme kağıtları üretilerek optik özellikleri incelenmiş ve en iyi değerleri veren ağartma koşulundan elde edilen kağıt hamurları bir sonraki ağartma kademesi olan peroksit ağartmasına tabi tutulmuştur.

#### Peroksit (P) ile ağartma işlemi

FAS ağartma kademesi sonrası elde edilen kağıt hamurlarından optimum optik özellikler %0.4 FAS kullanılarak elde edilmiş ve bu ağartma koşulu sonrası elde edilen kağıt hamurlarına aşağıda verilen koşullarda peroksit ağartması uygulanmıştır.

H2O2 oranı (%) : 3, 5, 7

NaOH oranı (%) : H2O2 oranı / 0.75

EDTA (%) : 0.5

MgSO4 (%) : 0.5

Na2SiO3 (%) : 3

Konsantrasyon (%) : 12

Süre (dakika) : 60

Sıcaklık (oC) : 75

3 farklı koşulda peroksit ağartmasına uğratılan kağıt hamurlarından üretilen kağıtların optik özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda atık ofis kağıtlarından elde edilen kağıt hamurlarına FAS ağartmasından sonra yapılan peroksit ağartmasının kayda değer bir etkiye sahip olmadığı tespit edilmiş olup, standart ve ekonomiklik de göz önünde bulundurulduğunda atık ofis kağıtlarına FAS ağartmasının yeterli olduğu belirlenmiştir. FAS (%0.4) ağartmasına tabi tutulmuş kağıt hamurları yazı tabı kağıdı üretiminde kullanılmak üzere polietilen poşetlerde +4 oC’de depolanmıştır.

### Atık gazete kağıtlarından elde edilen kağıt hamurlarının ağartılması

#### Enzim uygulaması (X)

Mürekkebi giderilmiş atık gazete kağıtlarından elde edilen kağıt hamurlarının ağartılmasında ilk olarak farklı pH, sıcaklık ve sürelerde enzim denemeleri gerçekleştirilmiştir. Denemeler sonucu elde edilen optimum koşul aşağıda verilmiş ve atık gazete kağıtlarından elde edilen kağıt hamurlarına bu koşulda ön enzim uygulaması yapılmıştır.

Enzim (U/g) : 15

pH : 7

Sıcaklık (oC) : 40

Konsantrasyon (%) : 10

Süre (dk) : 60

Ancak enzim uygulaması sonrası uygulanan oksijen ağartması sonrası enzimin bir sonraki ağartma kademesinde etkili olmadığı belirlenmiş ve ağartma işlemlerine enzim uygulanmamış atık gazete kağıt hamurları ile devam edilmiştir.

#### Oksijen (O) ile ağartma işlemi

Enzim uygulaması sonrası atık gazete kağıtlarından elde edilen kağıt hamurlarına bir sonraki kademe olan oksijen ağartma işlemi uygulanmıştır. Uygulanan ağartma koşulları aşağıda verilmiş olup, ön enzim uygulamasının ağartma işlemlerinde bir sonraki kademedeki etkisini tespit etmek için enzim uygulanmamış atık gazete kağıdı hamurlarına da aynı koşullarda oksijen ağartma işlemi uygulanmıştır.

Oksijen basıncı (bar) : 3, 5, 7

NaOH oranı (%) : 3

MgSO4 oranı (%) : 0.5

Süre (dakika) : 60

Sıcaklık (oC) : 100

Konsantrasyon (%) : 10

Bu koşullarda ağartılan kağıt hamurlarından deneme kağıtları üretilerek optik özellikleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda oksijen ağartmasının atık gazete kağıdı hamurlarının parlaklık ve sarılık değerleri üzerine olumsuz bir etki gösterdiği tespit edilmiştir. Bu nedenle atık gazete kağıt hamurlarına peroksit ağartması uygulanmıştır.

#### Peroksit (P) ile ağartma işlemi

Atık gazete kağıtlarından elde edilen kağıt hamurlarına enzim uygulaması sonrasında aşağıda verilen koşullarda peroksit ağartması uygulanmıştır. Enzim uygulamasının atık gazete kağıtlarının ağartılmasındaki etkisini belirlemek için aynı koşullar enzim uygulanmamış kağıt hamurlarına da uygulanmıştır.

H2O2 oranı (%) : 3, 5, 7

NaOH oranı (%) : H2O2 oranı/0.75

EDTA (%) : 0.5

MgSO4 (%) : 0.5

Na2SiO3 (%) : 3

Konsantrasyon (%) : 12

Süre (dakika) : 60

Sıcaklık (oC) : 75

Bu ağartma koşulları sonrası elde edilen kağıt hamurlarından deneme kağıtları üretilerek optik özellikleri tespit edilmiştir. Peroksit ağartması sonrası optimum optik özellikler %7 peroksit kullanımı ile elde edilmiştir. Enzim uygulamasının etkisi incelendiğinde ise enzim uygulanmış hamurların optik özelliklerinin enzim uygulanmayan hamurların optik özelliklerinden daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle atık gazete kağıtlarının ağartılmasında enzim uygulaması gerçekleştirilmemiştir.

#### FAS ile ağartma işlemi

Peroksit (%7) ağartma işleminden sonra depolanan hamurlar bir sonraki ağartma işlemine hazır hale getirilmiştir. Bu hamurlara aşağıda verilen koşullarda FAS ağartması uygulanmıştır.

FAS oranı (%) : 0.4, 0.6, 0.8

NaOH oranı (%) : FAS oranı / 2

Süre (dakika) : 60

Sıcaklık (oC) : 75

Konsantrasyon (%) : 5

Yukarıda verilen koşullarda 3 farklı ağartma işlemi uygulanan atık gazete kağıdı hamurlarından deneme kağıtları üretilerek optik özellikleri incelenmiş ve en iyi değerleri veren ağartma koşulundan elde edilen kağıt hamurları gazete kağıdı üretiminde değerlendirilmek üzere +4 oC’de depolanmıştır.

## Kağıt Üretimi ve Analizleri

### Test kağıtlarının üretimi

Yazı tabı kağıdı üretiminde atık ofis kağıtlarından (AOK), buğday saplarından ve kızılçam yongalarından elde edilen kağıt hamurları kullanılmıştır. Gazete kağıdı üretiminde kızılçamdan elde edilen kimyasal termomekanik kağıt hamurları (CTMP) ve atık gazete kağıtlarından (AGK) elde edilen kağıt hamurları kullanılmıştır. Ağartılmamış buğday sapı ve kızılçam hamurları ile geri dönüştürülen eski oluklu mukavva (EOM) kağıt hamurları oluklu mukavva üretiminde yaygın olarak kullanılan test liner ve fluting kağıtlarının üretiminde kullanılmıştır. Aşağıda Çizelge 3.5’te üretilen kağıt türlerine göre kağıt hamurlarının karışım oranları, serbestlik dereceleri ve gramajları verilmiştir.

Kızılçam, buğday sapı ve atık kağıtlardan elde edilen kağıt hamurları standart laboratuvar kağıdı formasyonu öncesinde 10 litre hacimli karıştırıcıda % 0.4 kesafete ayarlanmış ve serbestlik tayinleri ISO 5267-1 (Anonim, 1999) metoduna göre Schopper Riegler aleti kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.5. Yazı tabı, oluklu mukavva ve gazete kağıtlarının üretiminde kullanılan kağıt hamuru türleri ve karışım oranları

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Kağıt Türü | Yazı Tabı Kağıdı | | | | Gazete Kağıdı | | Oluklu Mukavva Kağıdı | | | |
| Gramajı (gr/m2) | 80±3 | | | | 50±2 | | Test Liner | | Fluting | |
| 110±5 | | 90±4 | |
| Serbestlik Derecesi (SRo) | 25±2 | | | | 50±5 | | 35±3 | | | |
| Deney No | Kızılçam | Buğday | AOK | | Kızılçam CTMP | AGK | Kızılçam | Buğday | | EOM |
| Karışım Oranları (%) | | | | | | | | | |
| 1 | - | - | | 100 | - | 100 | - | - | | 100 |
| 2 | - | 5 | | 95 | 5 | 95 | - | 5 | | 95 |
| 3 | - | 10 | | 90 | 10 | 90 | - | 10 | | 90 |
| 4 | - | 15 | | 85 | 15 | 85 | - | 15 | | 85 |
| 5 | - | 20 | | 80 | 20 | 80 | - | 20 | | 80 |
| 6 | - | 15 | | 75 | 25 | 75 | - | 15 | | 75 |
| 7 | - | 30 | | 70 | 30 | 70 | - | 30 | | 70 |
| 8 | 5 | - | | 95 | 35 | 65 | 5 | - | | 95 |
| 9 | 10 | - | | 90 | 40 | 60 | 10 | - | | 90 |
| 10 | 15 | - | | 85 | 45 | 55 | 15 | - | | 85 |
| 11 | 20 | - | | 80 | 50 | 50 | 20 | - | | 80 |
| 12 | 15 | - | | 75 | 100 | - | 15 | - | | 75 |
| 13 | 30 | - | | 70 | - | - | 30 | - | | 70 |
| 14 | 25 | 5 | | 70 | - | - | 25 | 5 | | 70 |
| 15 | 20 | 10 | | 70 | - | - | 20 | 10 | | 70 |
| 16 | 15 | 15 | | 70 | - | - | 15 | 15 | | 70 |
| 17 | 10 | 20 | | 70 | - | - | 10 | 20 | | 70 |
| 18 | 5 | 25 | | 70 | - | - | 5 | 25 | | 70 |
| 19 | 100 | - | | - | - | - | 100 | - | | - |
| 20 | - | 100 | | - | - | - | - | 100 | | - |

Kağıt hamurları üretilen kağıt türüne göre Hollander cihazında dövme işlemine uğratılmış ve Rapid Köthen RK-21 laboratuvar tipi kağıt makinesinde belirli gramajlarda test kağıtları üretilmiştir.

### Kağıtların optik ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi

Kağıt hamurlarından elde edilen test kağıtları; KSÜ, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında TAPPI T402 om-88 standardına (Anonim, 1992) göre sıcaklığı 23±1 oC ve bağıl nemi %50±2 olan klima odasında 24 saat kondisyonlandıktan sonra aşağıdaki standartlara bağlı kalınarak aşağıda Çizelge 3.6’da verilen fiziksel ve optik testlere tabi tutulmuştur.

Her bir karışımdan 10 adet test kağıdı üretilmiş ve fiziksel ve optik testlere tabi tutulmuştur. Karışım oranlarının kağıtların optik ve fiziksel özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi ayrıca uygulanmıştır.

Çizelge 3.6. Kağıtlara uygulanan fiziksel ve optik testler ile kullanılan standartlar

|  |  |
| --- | --- |
| Gramaj (gr/m2) | TAPPI T 410 om-88 |
| Kalınlık (µ) | TAPPI T 411 om-89 |
| Hacimlilik (cm3/gr) ve Yoğunluk (gr/cm3) | TAPPI T 411 om-89 |
| Kopma Uzunluğu (km) | TAPPI T 494 om-01 |
| Patlama İndisi (kPa m2/gr) | TAPPI T 403 om-91 |
| Yırtılma İndisi (mN.m2.gr) | TAPPI T 414 om-88 |
| CCT (Dikey Ezilme Testi-Corrugated Crush Test) (kN.m-1) | TAPPI T 824 |
| CMT (Oluklu Düz Ezilme Testi-Concora Medium Test) (N) | TAPPI T 809 |
| RCT (Halkasal Ezilme Testi- Ring Crush Test) (kN.m-1) | TAPPI T 818 |
| SCT (Kısa Aralıklı Ezilme Testi-Short Span Compression) (kN.m-1) | TAPPI T 826 |
| Parlaklık (%ISO) | ISO/DIS 2470 |
| Beyazlık (%ISO) | ISO 11475 |
| Opaklık (%ISO) | ISO/DIS 2471 |
| Sarılık (E313) | ASTM E313 |
| ERIC (ppm) | ISO 22754 |

### Efektif kalıntı mürekkep konsantrasyonu (ERIC) testi

Mürekkebi giderilmiş atık ofis ve gazete kağıt hamurlarından elde edilen test kağıtlarına mürekkep giderme etkinliğini belirlemek için ayrıca efektif kalıntı mürekkep konsantrasyonu (ERIC) testi yapılmıştır. ERIC değeri mürekkebin absorbans değerini vermektedir. Bir başka deyişle, kağıt hamuru içerisinde bulunan mürekkep miktarını ppm olarak vermektedir. Elde edilen ERIC değerleri ile mürekkep giderme etkinliğini belirlemek için aşağıda verilen formül kullanılmıştır.

IEERIC : Mürekkep giderme etkinliği

ERICup  : Mürekkep giderilmemiş kağıt hamuruna ait ERIC değeri

ERICdp  : Mürekkep giderilmiş kağıt hamuruna ait ERIC değeri

ERICunpr : Baskısız kağıtlara ait ERIC değeri

### Görüntü analizi

Atık ofis ve gazete kağıtlarına selülaz enziminin etkisini belirlemek için test kağıtlarının fotoğrafları Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) vasıtasıyla temin edilmiş olup örnekler arası karşılaştırma yapılmıştır. SEM görüntüleri Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, ÜSKİM laboratuvarlarından temin edilmiştir.

### Leke analiz ölçümü

Mürekkebi giderilen atık ofis kağıtlarına leke analiz ölçümü yapılmıştır. Ölçme işlemi EPSON marka Perfection V850 Pro model cihaz ile yapılmış olup cihazın teknik özellikleri aşağıda Çizelge 3.7’de verilmiştir.

Çizelge 3.7. Leke analiz ölçümünde kullanılan cihazın teknik özellikleri

|  |  |
| --- | --- |
| Maksimum okuma alanı | 21.6 cm x 29.7cm |
| Optik tarama çözünürlüğü | 1600x6400 dpi |
| Renk derinliği | 48 Bit |
| Gri tonlama derinliği | 16 Bit |
| Optik yoğunluk | DMAX 4.0 |
| Tarama metodu | Ayna okuma hareketi |
| Tarama tipi | Fladbed renkli görüntü tarayıcı |

Leke analizi EPSON cihazında taranan görüntüyü analiz eden Verity IA Light and Dark Dirt v2.1 programı kullanılmıştır. Programda en küçük alan 0.02 mm2 olarak belirlenmiş ve kirlilik miktarı (ppm), kirlilik sayısı (adet) ve kapladığı alan (mm2/m2) değerleri tespit edilmiştir. Tarama işlemi 1200 dpi’de, 0-190 parlaklık (luminance) arasında ve -30 eşik arka plan (threshold) modunda yapılmıştır.

# BULGULAR VE TARTIŞMA

## Kimyasal Analiz ve Lif Morfolojik Ölçümlerine Ait Bulgular

Aşağıda Çizelge 4.1’de kızılçam odununun, buğday saplarının ve diğer odun ve yıllık bitki türlerinin kimyasal içerikleri verilmiştir. Bu çalışmada buğday sapı ve kızılçam odunu için tespit edilen kimyasal analiz sonuçları daha önce yapılmış olan çalışmalar ile karşılaştırıldığında elde edilen sonuçların literatürdeki değerlerle uyum gösterdiği belirlenmiştir.

Çizelge 4.1. Buğday sapı, kızılçam odunu, bazı yıllık bitkilere ve odunlara ait kimyasal bileşen oranları

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Yıllık Bitki ve Odun Türleri** | **Kimyasal Bileşenler ve Çözünürlükler (%)** | | | | | | | | | **Kaynaklar** |
| Holoselüloz | Selüloz | Alfa Selüloz | Lignin | Kül | Ekstraktifler | %1’lik NaOH | Sıcak su | Soğuk su |
| Buğday sapı | 77.99 | 51.66 | 39.22 | 17.56 | 7.64 | 5.68 | 43.23 | 12.81 | 9.78 | Tespit |
| Kızılçam | 76.64 | 52.62 | 45.76 | 25.16 | 0.52 | 5.99 | 14.90 | 3.15 | 2.42 | Tespit |
| Pamuk sapı | 75.60 | 45.48 | 39.82 | 18.24 | 2.52 | 6.05 | 30.90 | 14.25 | 11.65 | Ezici, 2010 |
| Buğday sapı | 77.10 | 52.27 | 39.62 | 18.33 | 7.12 | 5.48 | 40.90 | 12.25 | 7.65 | Tutuş ve Eroğlu, 2003 |
| Çavdar sapı | 74.10 | 51.50 | 44.40 | 15.40 | 3.20 | 9.20 | 39.20 | 13.00 | 10.20 | Usta ve Eroğlu, 1987 |
| Mısır sapı | 64.80 | 45.60 | 35.60 | 17.40 | 7.50 | 9.50 | 47.10 | 14.80 | - | Eroğlu ve ark., 1992 |
| Sarıçam | 73.67 | 46.85 | - | 28.57 | 0.45 | 6.71 | 16.28 | 3.82 | 3.42 | Tutuş ve ark., 2010 |
| Kızılçam | 78.64 | 54.24 | 48.56 | 27.60 | 0.48 | 7.65 | 14.49 | 2.19 | 1.14 | Tutuş ve ark., 2012 |
| Karaçam | 67.46 | - | 44.60 | 25.60 | - | 4.28 | 9.43 | 1.69 | 1.29 | Ataç, 2009 |
| İğne Yapraklı A. | 63-74 | 55-61 | - | 25-32 | 0.2-0.5 | 1-5.8 | 8-10 | 1-5 | 0.5-4 | Kırcı, 2003 |
| Yapraklı Ağaçlar | 72-82 | 38-55 | - | 18-26 | 0.2-0.7 | 1-6.2 | 12-25 | 1-8 | 0.2-4 | Kırcı, 2003 |

Buğday saplarının holoselüloz, selüloz ve lignin içeriği diğer yıllık bitkiler ile uyum gösterirken kül içeriği yüksek çıkmıştır. Bunun başlıca nedeni ise içeriğinde bulunan silisten kaynaklanmaktadır (Tutuş ve Çiçekler, 2016). Holoselüloz içeriği yapraklı ağaçlar ile benzer özellik gösterirken iğne yapraklı ağaçlara göre daha yüksektir. Bilindiği üzere holoselüloz, selüloz ve hemiselülozun birleşimi olup, yapraklı ağaçlar ve buğday sapı, iğne yapraklı ağaçlara göre yüksek oranda hemiselüloz içermektedir. Kızılçam odununun kimyasal içerikleri ise literatürde yapılan diğer çalışmalar ile benzer özellik göstermektedir. Yapılan bu çalışmada buğday sapının holoselüloz, selüloz ve lignin içeriği sırasıyla %77.99, %51.66 ve %17.56, kızılçam odununun ise %76.64, %52.62 ve %25.16 olarak tespit edilmiştir.

Aşağıda Çizelge 4.2’de buğday sapları ve kızılçam odunu ve bazı diğer türlerin lif morfolojik özellikleri verilmiştir.

Çizelge 4.2. Buğday sapı, kızılçam odunu ve bazı türlerin lif morfolojik özellikleri

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Morfolojik Özellikler | Lif Boyu (mm) | Lif genişliği (µm) | Çeper Kalınlığı (µm) | Lümen Çapı (µm) | Kaynaklar |
| Türler |
| Buğday Sapı | 0.89 | 14.54 | 5.27 | 4.00 | Tespit |
| Kızılçam | 3.30 | 38.63 | 8.54 | 21.55 | Tespit |
| Buğday Sapı | 0.88 | 14.11 | 5.15 | 3.79 | Tutuş ve Çiçekler, 2016 |
| Çavdar Sapı | 1.15 | 14.7 | 4.6 | 4.2 | Usta ve Eroğlu, 1987 |
| Pamuk Sapı | 0.81 | 24.98 | 4.12 | 16.75 | Tutuş ve ark., 2010 |
| Kanola Sapı | 1.19 | 13.10 | 2.25 | 8.60 | Tofanica ve ark., 2011 |
| Kızılçam | 2.85 | 52.05 | 8.21 | 35.63 | Gürboy, 2007 |
| Karaçam | 1.21 | 36.12 | 4.95 | 26.23 | Akgül ve Tozluoğlu, 2009 |
| İğne Yapraklı A. | 2.7-4.6 | 32-43 | - | - | Atchison, 1987 |
| Yapraklı Ağaç | 0.7-1.6 | 20-40 | - | - | Atchison, 1987 |

Kağıt hamuru ve kağıt özelliklerinde kimyasal içerik kadar kullanılan hammaddenin lif morfolojik özellikleri de oldukça etkilidir (Bozkurt ve Erdin, 1989; Serin ve ark., 2017). Çizelge 4.2 incelendiğinde, buğday sapının lif morfolojik özellikleri literatür ile uyum gösterirken aynı zamanda yapraklı ağaçların lif morfolojik özellikleri ile de benzerlik göstermektedir. Kızılçam odununun ise aynı tür için yapılan diğer çalışmalar ile benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir.

Kağıt üretiminde kullanılacak olan hammaddenin lif özellikleri üretilecek kağıtların bazı fiziksel özelliklerini etkilemektedir (Young, 1981). Metot kısmında bahsedilen lif parametreleri hammaddeden üretilen kağıdın özellikleri hakkında ön bilgiler vermektedir. Aşağıda Çizelge 4.3’te buğday sapı, kızılçam odunu ve diğer türlerin lif morfolojik özelliklerinden elde edilen lif parametreleri verilmiştir.

Çizelge 4.3. Buğday sapı, kızılçam odunu ve bazı bitkilere ait lif parametreleri

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | Keçeleşme Oranı | Elastiklik Katsayısı | Rijidite Katsayısı | Runkel Oranı | Mühlstep Oranı | F oranı | Kaynaklar |
| Buğday Sapı | 61.21 | 27.51 | 36.24 | 2.64 | 92.43 | 168 | Tespit |
| Kızılçam | 85.51 | 55.78 | 22.10 | 0.79 | 68.87 | 386 | Tespit |
| Buğday Sapı | 62 | 27 | 36 | 2.7 | - | 170 | Tutuş ve Çiçekler, 2016 |
| Tütün Sapı | 38.97 | 69.9 | - | - | - | - | Deqing ve ark., 2016 |
| Biberiye Sapı | 27.77 | 32.87 | 33.57 | 2.04 | 89.20 | 83 | Serin ve ark., 2017 |
| Kanola Sapı | 91 | 64 | 18 | 0.58 | 57.69 | 555 | Tofanica ve ark., 2011 |
| Kızılçam | 98 | 61.70 | 16.97 | 0.55 | 61.90 | 577 | Bektaş ve ark., 1999 |
| Sahil çamı | 54.9 | 67.5 | - | 0.5 | - | - | Gülsoy ve Tüfek, 2013 |
| İğne Yapraklı A. | 95-120 | 75 | - | 0.35 | - | - | Smook, 1992 |
| Yapraklı Ağaç | 55-75 | 55-70 | - | 0.4-0.7 | - | - | Smook, 1992 |

Keçeleşme oranı, hammaddenin kağıt üretimine uygunluğunu tespit etmede kullanılan önemli parametrelerde biridir. Bu oran kağıdın kopma, patlama ve yırtılma mukavemetleri gibi fiziksel özellikleri açısından önem arz etmektedir. Genellikle iğne yapraklı ağaçlarda bu oranın 70-90, yapraklı ağaçlarda ise 40-60 olması arzu edilir (Tutuş ve Çiçekler, 2016). Bu çalışmada kullanılan buğday sapı ve kızılçam odununun keçeleşme oranı sırasıyla 61.21 ve 85.51 olarak bulunmuş olup keçeleşme oranı açısından istenilen değerler arasındadır. Yapılan diğer çalışmalarda kızılçam keçeleşme oranları 89-98 (Göksel, 1984) ve 77 (Bozkurt ve ark., 1993) olarak tespit etmişlerdir. Lif morfolojik özelliklerin yetişme koşullarındaki farklılıklara göre değişiklikler gösterebileceği unutulmamalıdır. Tutuş ve Çiçekler (2016) yapmış oldukları bir çalışmada buğday anızlarının kağıt üretimine uygunluğunu araştırmışlardır. Bu çalışlarında anız saplarının keçeleşme oranını 60, tüm buğday saplarının keçeleşme oranını 62 olarak bulmuşlardır.

Elastiklik katsayısı, lümen çapı ile lif genişliğinin oranlanması ile hesaplanan bir değer olup çekme direnci ile doğru orantılı bir ilişkisi vardır. Bu oranın artması ile kağıtların çekme (kopma) direnci de artmaktadır. Bu oran genel olarak 4 grupta sınıflandırılmaktadır (Kırcı, 2003);

I. Grup: 75 ve üstü (çok esnek lifler),

II. Grup: 50-75 (esnek lifler),

III. Grup: 30-50 (rijit lifler),

IV. Grup: 30 ve altı (çok rijit lifler),

Bu değer buğday sapları ve kızılçam odununda sırasıyla 27.51 ve 55.78 olarak bulunmuştur. Bu değerler doğrultusunda buğday sapları IV. grupta (çok rijit lifler), kızılçam ise II. grupta (esnek lifler) yer almaktadır. ,

Rijidite katsayısı, kağıdın fiziksel özellikleri üzerine etkili olup bu değer arttıkça fiziksel özellikler olumsuz etkilenmektedir (Bostancı, 1987; Tofanica ve ark., 2011). Bu çalışmada kullanılan hammaddeler buğday sapı ve kızılçam yongalarının rijidite katsayısı değerleri sırasıyla 36.24 ve 22.10 olarak tespit edilmiştir. Literatür ile kıyaslandığında buğday sapları genel olarak 30-40, kızılçam odunu lifleri ise 15-25 rijitide katsayısına sahiptir (Bektaş ve ark., 1999; Tutuş ve Çiçekler, 2016).

Düşük runkel oranı (1’den küçük) olan lifler esnek lifler olup kağıt üretimi esnasında enine kesitlerinin ezilmesi kolay olup lif-lif bağı oluşumu için geniş yüzeye sahip olurlar. 1’den büyük olan lifler ise rijit kabul edilir ve lifler arası bağlanma sayısı düşük olup kağıtçılıkta istenmemektedir. Bu çalışmada kullanılan buğday sapları ve kızılçam odununun runkel oranları sırasıyla 2.64 ve 0.79 olarak bulunmuştur. Bu doğrultuda kızılçam odunundan üretilen kağıtların direnç özellikleri runkel oranı 1’den küçük olduğu için daha iyi, buğday saplarının ise 1’den büyük olduğu için daha düşüktür.

Mühlstep oranı ise hücre çeperinin kağıdın fiziksel özellikleri üzerine etkisinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. İnce çeperli lifler kağıt yapımında kolayca ezilerek, kağıdın hem yoğunluğunu, hem de direnç özelliklerini olumlu yönde etkiler (Casey, 1961). Buğday sapları ve kızılçam odunun liflerinde bu oran sırasıyla 92.43 ve 68.87 olarak bulunmuştur.

Mühlstep oran sınıflamasına göre lifler aşağıda sırasıyla verildiği üzere 3’e ayrılmaktadır (Simionescu ve ark., 1964):

1. Mühlstep oranı 30’dan az olan lifler: kurdela şekilli lifler (ribbon-shaped fibers); ince çeperli ve geniş lümenli; keçeleşme özellikleri iyi olan lifler.

2. Mühlstep oranı 31-80 arasında olan lifler: ara formlara sahip silindirik lifler.

3. Mühlstep oranı 81’den büyük olan lifler: çubuk şekilli lifler (rod-shaped fibers). Bu kategorideki liflerin çeper kalınlığı fazla lümen genişliği azdır.

Birinci grupta yer alan lifler kağıt üretimine en uygun lifleri ifade ederken 3. gruptakiler en az uygun olanları işaret etmektedir (Tofanica ve ark., 2011). Bu sınıflandırmaya göre buğday sapları lifleri çubuk şekilli, kızılçam lifleri ise silindirik lifler arasında yer almaktadır.

Lif uzunluğunun çeper kalınlığına oranlanması ile bulunan F faktörü (Fleksibilite) oranının yüksekliği, bu tür liflerden elde edilecek kağıtların esnekliklerinin iyi olacağını belirler. Daha önce yapılan çalışmalarda, F faktörü kızılçam ve bazı ağaç türleri için şu şekilde bulunmuştur; . Kızılçam 606.66, Toros Sediri 410.34 (9), Sahilçamı ilkbahar odunu radyal 745.4, ilkbahar odunu teğet 695.81, Yaz odunu radyal 603.9, Yaz odunu teğet 493.2 (As, 1992). Bu çalışmada kullanılan buğday sapı ve kızılçam odununa ait F faktörü değerleri ise sırasıyla 168 ve 386 olarak bulunmuştur.

## Kızılçam Yongalarından Elde Edilen Kağıt Hamurlarına Ait Bulgular

Aşağıda Çizelge 4.4’te kızılçam yongalarından Kraft-KBH4 yöntemi ile elde edilen kağıt hamurlarının verim, kappa numarası, viskozite değerleri ve polimerizasyon dereceleri verilmiştir.

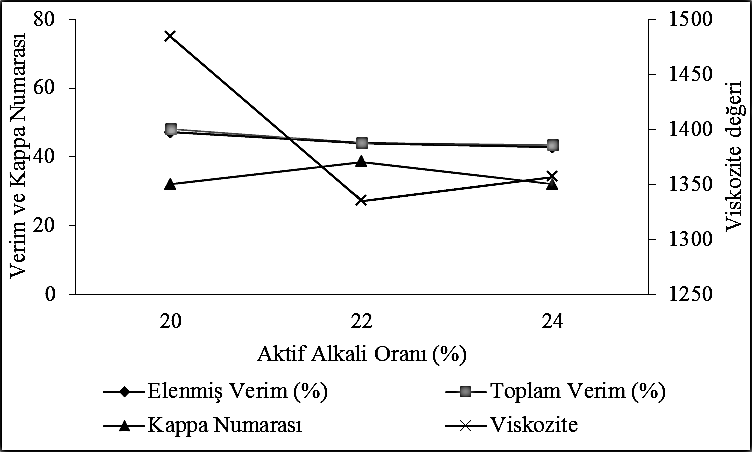
Çizelge 4.4. Kızılçam yongalarından Kraft-KBH4 yöntemi ile elde edilen kağıt hamurlarına ait bulgular

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Deney No | Aktif Alkali (%) | Sülfidite Oranı (%) | KBH4 oranı (%) | Elenmiş Verim (%) | Elek Artığı (%) | Toplam Verim (%) | Kappa Numarası | Viskozite (cm3/gr) | DP |
| 1 | 20 | 23 | 0 | 44.27 | 1.23 | 45.50 | 42.78 | 1414 | 2203 |
| 2 | 20 | 23 | 0.3 | 44.62 | 0.58 | 45.20 | 39.43 | 1277 | 1968 |
| 3 | 20 | 23 | 0.5 | 45.02 | 0.77 | 45.79 | 39.66 | 1364 | 2118 |
| 4 | 20 | 23 | 0.7 | 45.12 | 0.86 | 45.98 | 39.56 | 1335 | 2069 |
| 5 | 20 | 25 | 0 | 42.49 | 1.44 | 43.93 | 40.16 | 1377 | 2139 |
| 6 | 20 | 25 | 0.3 | 45.00 | 0.38 | 45.38 | 37.75 | 1365 | 2120 |
| 7 | 20 | 25 | 0.5 | 44.47 | 0.75 | 45.22 | 37.97 | 1327 | 2055 |
| 8 | 20 | 25 | 0.7 | 45.37 | 0.59 | 45.96 | 37.32 | 1322 | 2046 |
| 9 | 20 | 27 | 0 | 42.82 | 1.56 | 44.38 | 37.75 | 1395 | 2170 |
| 10 | 20 | 27 | 0.3 | 46.18 | 0.71 | 46.89 | 37.75 | 1369 | 2126 |
| 11 | 20 | 27 | 0.5 | 44.96 | 0.84 | 45.80 | 32.23 | 1409 | 2195 |
| 12 | 20 | 27 | 0.7 | 47.16 | 0.93 | 48.09 | 31.97 | 1484 | 2325 |
| 13 | 22 | 23 | 0 | 43.51 | 0.35 | 43.86 | 44.75 | 1222 | 1875 |
| 14 | 22 | 23 | 0.3 | 44.37 | 0.05 | 44.42 | 44.10 | 1214 | 1862 |
| 15 | 22 | 23 | 0.5 | 44.08 | 0.30 | 44.38 | 43.31 | 1276 | 1968 |
| 16 | 22 | 23 | 0.7 | 44.95 | 0.27 | 45.22 | 41.45 | 1239 | 1904 |
| 17 | 22 | 25 | 0 | 42.49 | 0.43 | 42.92 | 40.88 | 1266 | 1949 |
| 18 | 22 | 25 | 0.3 | 42.94 | 0.21 | 43.15 | 40.63 | 1287 | 1986 |
| 19 | 22 | 25 | 0.5 | 43.48 | 0.41 | 43.89 | 40.34 | 1266 | 1951 |
| 20 | 22 | 25 | 0.7 | 43.47 | 0.23 | 43.70 | 40.34 | 1289 | 1989 |
| 21 | 22 | 27 | 0 | 41.89 | 0.10 | 41.99 | 44.31 | 1230 | 1889 |
| 22 | 22 | 27 | 0.3 | 42.64 | 0.16 | 42.80 | 43.81 | 1350 | 2094 |
| 23 | 22 | 27 | 0.5 | 44.90 | 0.12 | 45.02 | 36.33 | 1419 | 2212 |
| 24 | 22 | 27 | 0.7 | 43.95 | 0.06 | 44.01 | 38.64 | 1335 | 2068 |
| 25 | 24 | 23 | 0 | 41.80 | 0.30 | 42.10 | 39.87 | 1255 | 1931 |
| 26 | 24 | 23 | 0.3 | 41.48 | 0.38 | 41.86 | 34.76 | 1264 | 1947 |
| 27 | 24 | 23 | 0.5 | 42.82 | 0.01 | 42.83 | 36.64 | 1200 | 1838 |
| 28 | 24 | 23 | 0.7 | 43.26 | 0.08 | 43.34 | 35.49 | 1048 | 1582 |
| 29 | 24 | 25 | 0 | 41.99 | 0.12 | 42.11 | 39.15 | 1111 | 1689 |
| 30 | 24 | 25 | 0.3 | 42.19 | 0.31 | 42.50 | 37.76 | 1088 | 1649 |
| 31 | 24 | 25 | 0.5 | 43.56 | 0.02 | 43.58 | 37.68 | 1093 | 1658 |
| 32 | 24 | 25 | 0.7 | 43.67 | 0.02 | 43.69 | 34.25 | 1131 | 1721 |
| 33 | 24 | 27 | 0 | 42.17 | 0.07 | 42.24 | 42.34 | 1137 | 1732 |
| 34 | 24 | 27 | 0.3 | 42.40 | 0.14 | 42.54 | 38.28 | 1099 | 1669 |
| 35 | 24 | 27 | 0.5 | 43.41 | 0.26 | 43.67 | 39.86 | 1300 | 2008 |
| 36 | 24 | 27 | 0.7 | 42.73 | 0.69 | 43.42 | 32.01 | 1357 | 2106 |

Çizelge 4.4’e göre kağıt hamurlarının özellikleri üzerine yapılan varyans analizi ve duncan testi sonuçları göz önünde bulundurulduğunda optimum pişirme koşulu aktif alkali oranının %20, sülfidite oranının %27 ve KBH4 oranının %0.7 olduğu 12 nolu pişirme olarak belirlenmiştir. Aktif alkali, sülfidite ve KBH4 oranlarının etkisini belirlemek için bu koşuldaki oranlar dikkate alınmıştır.

### Aktif alkali oranının kağıt hamuru özellikleri üzerine etkisi

Kızılçam yongalarından Kraft-KBH4 yöntemi ile üretilen kağıt hamurlarının verim, kappa ve viskozite değerleri üzerine aktif alkali oranının etkisini belirlemek için sülfidite oranı %27, KBH4 oranı ise %0.7 (12 nolu pişirme esas alınmıştır) olarak sabit tutulmuştur. Bu verilere göre aşağıda Şekil 4.1’de aktif alkali oranının elde edilen kağıt hamurlarının özellikleri üzerine etkisi verilmiştir.



Şekil 4.1. Aktif alkali oranının kağıt hamurlarının verim, kappa numarası ve viskozite değerleri üzerine etkisi

Şekil 4.1’de aktif alkali oranının artması ile hamur verimleri, kappa numaraları ve viskozite değerlerinde düşüşler meydana gelmiştir. Aktif alkali oranının %20’den %24’e artırılması ile toplam verim, kappa numarası ve viskozite değerleri sırasıyla %9.7, %17.9 ve %8.6 oranlarında düşüş göstermiştir. Rahmati ve arkadaşları (2010) bambu odunundan kraft yöntemi ile kağıt hamuru üretmiş ve pişirme koşullarının kağıt hamuru özellikleri üzerine etkilerini araştırmışlardır. Bu çalışmalarında aktif alkali oranını %18, 20, 22 ve 24 olarak değiştirmişler ve aktif alkali oranının artması ile viskozite değerlerinin 987’den 807’ye %18.3 oranında düştüğünü, hamur verimlerinde ve kappa numaralarında da düşüşlerin olduğunu tespit etmişlerdir. Aktif alkali oranının yüksek tutulması ile pişirme sırasında karbonhidratların bozunma oranı da artmaktadır. Bu nedenle hem verim hem de viskozite değerlerinde düşüşler meydana gelmektedir. Abdel-Aal (2013), bonzai ağacı kalıntılarından kağıt hamuru üretimi gerçekleştirmiş ve aktif alkali ve pişirme süresinin bu hamurlar üzerine etkisini araştırmıştır. Yapmış olduğu bu çalışma sonucunda aktif alkali oranının %17’den %23’e çıkarılması ile toplam verim %55.5’ten %48.5’e, kappa numarası 40.1’den 36.9’a düşmüştür. Birçok çalışmada da aktif alkali oranındaki artışların verim, kappa numarası ve viskozite değerlerini düşürdüğü belirtilmiştir (Lopez ve ark., 2000; Yue ve ark., 2016; Zhai ve Zhou, 2014).

Aşağıda Çizelge 4.5’te aktif alkali oranının kağıt hamurlarının verim, kappa numarası ve viskozite değerleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.5. Aktif alkali oranının kağıt hamurlarının özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Özellikler | Aktif Alkali Oranı (%) | Ortalama | Std. Sapma | Minimum | Maksimum | Sig. |
| Elenmiş Verim (%) | 20.00 | \*44.79a | 1.27 | 42.49 | 47.16 | .004 |
| 22.00 | 43.56b | 0.95 | 41.89 | 44.95 |
| 24.00 | 42.62c | 0.73 | 41.48 | 43.67 |
| Elek Artığı (%) | 20.00 | 0.89b | 0.35 | 0.38 | 1.56 | .000 |
| 22.00 | 0.22a | 0.13 | 0.05 | 0.43 |
| 24.00 | \*0.20a | 0.20 | 0.01 | 0.69 |
| Toplam verim (%) | 20.00 | \*45.68c | 1.08 | 43.93 | 48.09 | .000 |
| 22.00 | 43.78b | 0.94 | 41.99 | 45.22 |
| 24.00 | 42.82a | 0.68 | 41.86 | 43.69 |
| Kappa Numarası | 20.00 | 37.86a | 3.09 | 31.97 | 42.78 | .000 |
| 22.00 | 41.82b | 2.12 | 38.64 | 44.75 |
| 24.00 | \*37.67a | 2.39 | 34.25 | 42.34 |
| Viskozite (cm3/g) | 20.00 | \*1369c | 53.27 | 1277 | 1484 | .000 |
| 22.00 | 1282b | 60.00 | 1214 | 1419 |
| 24.00 | 1173a | 98.79 | 1048 | 1357 |

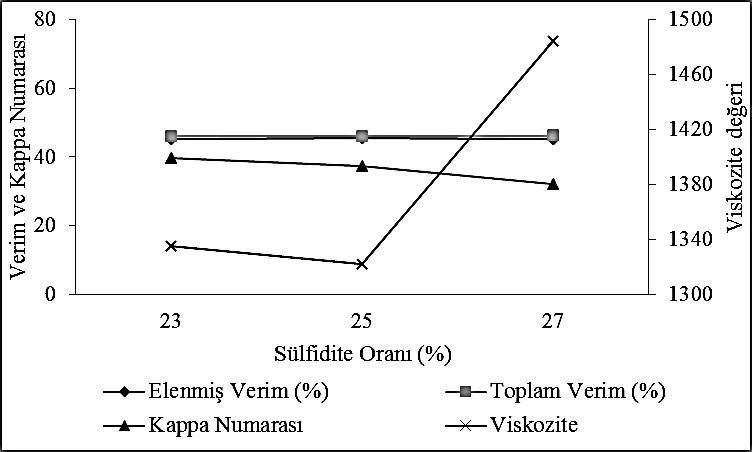
\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır. “\*” işareti ile gösterilen değerler kağıt özelliklerinde istenilen değerleri ifade etmektedir.

Yapılan varyans analizi sonuçlarına göre aktif alkali oranının kağıt hamuru özellikleri üzerine anlamlı bir etkisinin olduğu yukarıdaki Çizelge 4.5’te görülmektedir. Duncan testine göre elek artığı üzerinde aktif alkalinin %22 ve %24 oranlarında, kappa numarası üzerinde ise %20 ve %24 oranlarında kullanımında %5 yanılma olasılığı sınırında belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir.

### Sülfidite oranın kağıt hamuru özellikleri üzerine etkisi

Kızılçam yongalarından Kraft-KBH4 yöntemi ile üretilen kağıt hamurlarının verim, kappa ve viskozite değerleri üzerine sülfidite oranının etkisini belirlemek için aktif alkali oranı %20, KBH4 oranı ise %0.7 (12 nolu pişirme esas alınmıştır) olarak sabit tutulmuştur. Bu verilere göre aşağıda Şekil 4.2’de sülfidite oranının kızılçam yongalarından elde edilen kağıt hamurlarının özelliklerine etkisi verilmiştir.

Şekil 4.2 incelendiğinde, pişirme koşullarından sülfidite oranı arttıkça kappa numarası düşüş göstermiştir. Kappa numarası %23 sülfidite oranının kullanıldığı pişirmede 40 iken bu değer %27 sülfidite kullanılan pişirmede 32’ye düşmüştür. Viskozite değeri ise yaklaşık olarak %10’luk bir artış göstermiştir. Rahmati ve arkadaşları (2010) yapmış olduğu bir çalışmada kraft pişirmesinde aktif alkali ve sülfidite oranının kağıt hamuru özellikleri üzerini etkisini araştırmıştır. Aktif alkali oranını %18, 20, 22, 24, sülfidite oranının ise %0, 5, 10, 15 ve 30 olarak değiştirmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre sülfidite oranını %0’dan %30’a getirdiklerinde toplam verim ve kappa numarası sırasıyla %53.5’ten %49.8’e ve 36.5’ten 29.9’a düşmüştür. Viskozite değerleri ise 987’den 1190’a yükselmiştir.



Şekil 4.2. Sülfidite oranının kağıt hamurlarının verim, kappa numarası ve viskozite değerleri üzerine etkisi

Kraft pişirmesinde kullanılan Na2S kimyasalı NaOH’in degrade ettiği selüloz miktarını azaltmakta ve delignifikasyonu hızlandırmaktadır. Kappa numarası hamurda kalan lignin miktarının göstergesidir. Sülfidite oranındaki artışa bağlı olarak delignifikasyon oranı da artmakta ve dolayısıyla uzaklaşan lignin miktarı da artmaktadır. Kalan lignin miktarı ile kappa numarası doğru orantılı olduğu için sülfidite oranı arttıkça kappa numarası azalmaktadır. Yapılan birçok çalışmada sülfidite oranındaki artışların kappa numarasını düşürdüğü tespit edilmiştir (Rahmati ve ark., 2007; Erdönmez, 2010; Saraçbaşı ve ark., 2016). Kızılçam yongaları ile yapılan pişirmelerde sülfidite oranındaki artışlar kappa numaraları üzerine olumlu bir etki göstermiştir.

Aşağıda Çizelge 4.6’da sülfidite oranının kağıt hamurlarının verim, kappa numarası ve viskozite değerleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları verilmiştir.

Yapılan varyans analizi sonuçlarına göre sülfidite oranının kağıt hamuru özellikleri üzerinde anlamlı bir etkisinin olmadığı yukarıdaki Çizelge 4.6’da görülmektedir. Duncan testine göre ise hamur özellikleri üzerine sülfidite oranının %23, %25 ve %27 oranında kullanımında %5 yanılma olasılığı sınırında belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir.

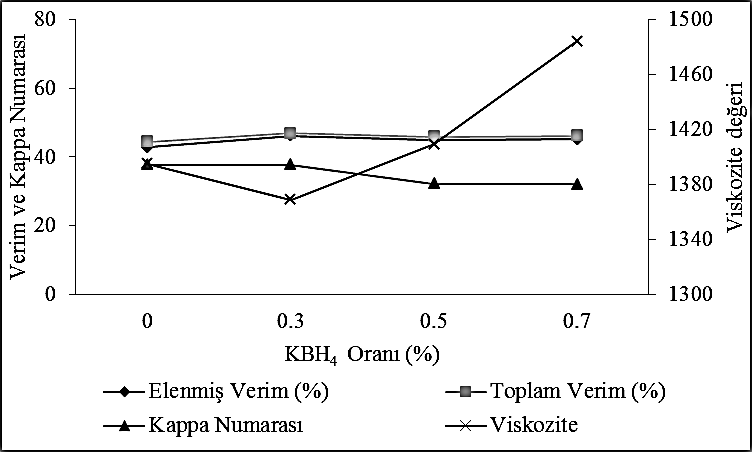
Çizelge 4.6. Sülfidite oranının kağıt hamurlarının özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Özellikler | Sülfidite Oranı (%) | Ortalama | Std. Sapma | Minimum | Maksimum | Sig. |
| Elenmiş Verim (%) | 23.00 | \*43.78a | 1.23 | 41.48 | 45.12 | .775 |
| 25.00 | 43.43a | 1.09 | 41.99 | 45.37 |
| 27.00 | 43.77a | 1.69 | 41.89 | 47.16 |
| Elek Artığı (%) | 23.00 | 0.43a | 0.37 | 0.01 | 1.23 | .936 |
| 25.00 | \*0.41a | 0.39 | 0.02 | 1.44 |
| 27.00 | 0.47a | 0.47 | 0.06 | 1.56 |
| Toplam verim (%) | 23.00 | 44.21a | 1.42 | 41.86 | 45.98 | .775 |
| 25.00 | 43.84a | 1.17 | 42.11 | 45.96 |
| 27.00 | \*44.24a | 1.91 | 41.99 | 48.09 |
| Kappa Numarası | 23.00 | 40.15a | 3.30 | 34.76 | 44.75 | .392 |
| 25.00 | 38.69a | 1.94 | 34.25 | 40.88 |
| 27.00 | \*38.52a | 3.91 | 31.97 | 44.31 |
| Viskozite (cm3/g) | 23.00 | 1259a | 92 | 1048 | 1414 | .158 |
| 25.00 | 1243a | 107 | 1088 | 1377 |
| 27.00 | \*1323a | 115 | 1099 | 1484 |

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır. “\*” işareti ile gösterilen değerler kağıt özelliklerinde istenilen değerleri ifade etmektedir.

### KBH4 oranının kağıt hamuru özellikleri üzerine etkisi

Kızılçam yongalarından Kraft-KBH4 yöntemi ile üretilen kağıt hamurlarının verim, kappa ve viskozite değerleri üzerine KBH4 oranının etkisini belirlemek için aktif alkali oranı %20, sülfidite oranı ise %27 (12 nolu pişirme esas alınmıştır) olarak sabit tutulmuştur. Bu verilere göre aşağıda Şekil 4.3’te KBH4 oranının kızılçam yongalarından elde edilen kağıt hamurlarının özelliklerine etkisi verilmiştir.



Şekil 4.3. KBH4 oranının kağıt hamurlarının verim, kappa numarası ve viskozite değerleri üzerine etkisi

Şekil 4.3’te, pişirme ortamına KBH4 kimyasalı ilavesi sonucu hem elenmiş verim hem de toplam verimde belirli miktarda artışların olduğu gözlemlenmiştir. KBH4 kimyasalı selüloz zincirlerinde meydana gelen soyulma reaksiyonlarını durdurma özelliğine sahip olduğu için elenmiş verimler üzerinde etkili olmuştur. KBH4 kappa numaralarını belirli oranlarda düşürürken viskozite değerlerini de arttırmıştır. Yakın zamanda yapılan çalışmalarda NaBH4 kimyasalının pişirme ortamına belirli oranlarda eklenmesi ile elde edilen hamurların kappa numaralarında düşüş gözlemlenmiştir (Çöpür ve Tozluoğlu, 2008; Gülsoy ve Eroğlu, 2011; İstek ve Gönteki, 2009). Bunun aksine Gürsoy ve arkadaşları (2016), KBH4 kimyasalının kappa numaralarını arttırdığını tespit etmişlerdir. Bu çalışmada ortama KBH4 ilavesi ile kızılçam odunlarından elde edilen hamurların kappa numaraları 40’tan 37’ye yaklaşık %7.5 oranında düşmüştür.

Aşağıda Çizelge 4.7’de KBH4 oranının kağıt hamurlarının verim, kappa numarası ve viskozite değerleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.7. KBH4 oranının kağıt hamurlarının özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Özellikler | KBH4 Oranı (%) | Ortalama | Std. Sapma | Minimum | Maksimum | Sig. |
| Elenmiş Verim (%) | 0.00 | 42.60b | 0.82 | 41.80 | 44.27 | .049 |
| 0.30 | 43.54ab | 1.56 | 41.48 | 46.18 |
| 0.50 | 44.08a | 0.80 | 42.82 | 45.02 |
| 0.70 | \*44.41a | 1.37 | 42.73 | 47.16 |
| Elek Artığı (%) | 0.00 | 0.62a | 0.61 | 0.07 | 1.56 | .441 |
| 0.30 | \*0.32a | 0.22 | 0.05 | 0.71 |
| 0.50 | 0.39a | 0.33 | 0.01 | 0.84 |
| 0.70 | 0.41a | 0.36 | 0.02 | 0.93 |
| Toplam verim (%) | 0.00 | 43.23c | 1.25 | 41.99 | 45.50 | .049 |
| 0.30 | 43.86bc | 1.69 | 41.86 | 46.89 |
| 0.50 | 44.46ab | 1.05 | 42.83 | 45.80 |
| 0.70 | \*44.82a | 1.61 | 43.34 | 48.09 |
| Kappa Numarası | 0.00 | 41.33b | 2.37 | 37.75 | 44.75 | .038 |
| 0.30 | 39.36ab | 3.04 | 34.76 | 44.10 |
| 0.50 | 38.56ab | 3.04 | 32.23 | 43.31 |
| 0.70 | \*37.23a | 3.08 | 31.97 | 41.45 |
| Viskozite (cm3/g) | 0.00 | 1267a | 108 | 1111 | 1414 | .897 |
| 0.30 | 1257a | 105 | 1088 | 1369 |
| 0.50 | \*1294a | 103 | 1093 | 1419 |
| 0.70 | 1282a | 128 | 1048 | 1484 |

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır. “\*” işareti ile gösterilen değerler kağıt özelliklerinde istenilen değerleri ifade etmektedir.

Yapılan varyans analizi sonuçlarına göre KBH4 oranının elek artığı (p<0.441) ve viskozite değeri (p<897) hariç diğer özelliklerde anlamlı bir etkisinin olduğu yukarıdaki Çizelge 4.7’de görülmektedir.

Duncan testine göre elenmiş verim üzerinde KBH4’ün %0 ile %0.3 ve %0.3, %0.5 ile %0.7 oranlarında, toplam verim üzerinde KBH4’ün %0 ile %0.3, %0.3 ile %0.5 ve %0.5 ile %0.7 oranlarında, kappa numarası üzerinde ise %0, %0.3 ile %0.5 ve %0.3, %0.5 ile %0.7 oranlarında kullanımında %5 yanılma olasılığı sınırında belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir.

## Kızılçam Hamurlarından Elde Edilen Kağıtlara Ait Bulgular

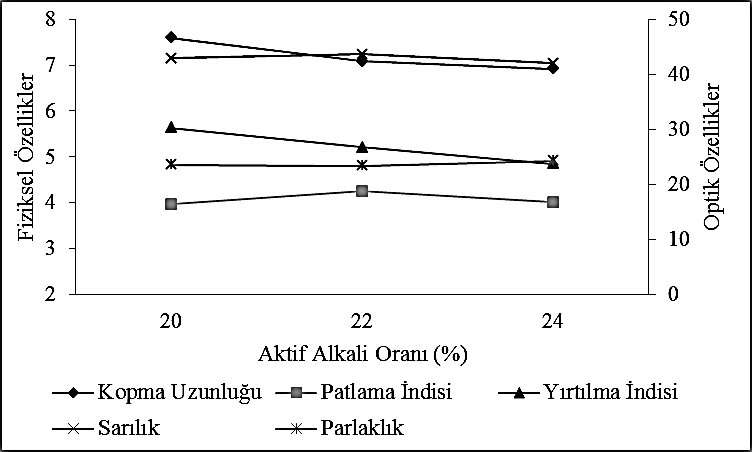
Çizelge 4.8. Kızılçam yongalarından Kraft-KBH4 yöntemi ile elde edilen kağıtların optik ve fiziksel özellikleri

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Deney No | Aktif Alkali (%) | Sülfidite Oranı (%) | KBH4 oranı (%) | Kopma Uzunluğu (km) | Yırtılma İndisi (mN.m2.g-1) | Patlama İndisi (kPa.m2 g-1) | Hacimlilik (cm3.g-1) | Yoğunluk (g.m-3) | Parlaklık (%ISO) | Beyazlık (%ISO) | Sarılık (E313) | Opaklığı (%ISO) |
| 1 | 20 | 23 | 0 | 5.81 | 5.12 | 3.12 | 1.33 | 0.76 | 22.01 | 15.54 | 45.55 | 97.57 |
| 2 | 20 | 23 | 0.3 | 5.84 | 4.95 | 3.12 | 1.50 | 0.67 | 25.07 | 18.21 | 42.01 | 98.46 |
| 3 | 20 | 23 | 0.5 | 7.78 | 5.46 | 4.17 | 1.44 | 0.69 | 23.56 | 16.99 | 43.04 | 97.99 |
| 4 | 20 | 23 | 0.7 | 6.10 | 5.67 | 3.13 | 1.34 | 0.74 | 25.20 | 17.58 | 40.31 | 97.69 |
| 5 | 20 | 25 | 0 | 7.71 | 5.78 | 4.55 | 1.41 | 0.71 | 22.13 | 16.45 | 42.70 | 98.70 |
| 6 | 20 | 25 | 0.3 | 6.60 | 5.04 | 3.40 | 1.26 | 0.79 | 23.36 | 16.79 | 43.60 | 97.34 |
| 7 | 20 | 25 | 0.5 | 7.82 | 5.06 | 3.41 | 1.41 | 0.71 | 24.73 | 18.02 | 41.73 | 98.25 |
| 8 | 20 | 25 | 0.7 | 6.50 | 5.04 | 3.33 | 1.36 | 0.74 | 24.78 | 18.05 | 41.83 | 98.09 |
| 9 | 20 | 27 | 0 | 7.28 | 4.63 | 3.81 | 1.24 | 0.81 | 22.77 | 16.40 | 44.32 | 97.71 |
| 10 | 20 | 27 | 0.3 | 7.42 | 4.96 | 3.83 | 1.16 | 0.89 | 24.29 | 17.67 | 43.03 | 97.40 |
| 11 | 20 | 27 | 0.5 | 7.45 | 5.04 | 4.10 | 1.55 | 0.65 | 24.27 | 16.83 | 42.30 | 99.03 |
| 12 | 20 | 27 | 0.7 | 7.89 | 5.63 | 4.97 | 1.35 | 0.74 | 25.55 | 17.00 | 41.94 | 98.04 |
| 13 | 22 | 23 | 0 | 6.71 | 5.06 | 3.75 | 1.33 | 0.75 | 22.49 | 16.69 | 43.90 | 97.42 |
| 14 | 22 | 23 | 0.3 | 6.86 | 5.15 | 3.86 | 1.50 | 0.67 | 22.87 | 16.70 | 43.59 | 97.48 |
| 15 | 22 | 23 | 0.5 | 6.90 | 5.07 | 3.95 | 1.43 | 0.70 | 23.07 | 18.55 | 43.37 | 97.69 |
| 16 | 22 | 23 | 0.7 | 7.05 | 5.20 | 3.99 | 1.43 | 0.70 | 23.47 | 18.05 | 43.43 | 97.57 |
| 17 | 22 | 25 | 0 | 6.56 | 5.00 | 3.84 | 1.46 | 0.68 | 22.73 | 16.60 | 42.49 | 97.52 |
| 18 | 22 | 25 | 0.3 | 6.56 | 5.02 | 3.96 | 1.32 | 0.76 | 22.40 | 18.06 | 43.74 | 97.02 |
| 19 | 22 | 25 | 0.5 | 6.68 | 5.10 | 4.01 | 1.37 | 0.73 | 23.16 | 18.52 | 42.89 | 97.22 |
| 20 | 22 | 25 | 0.7 | 6.89 | 5.15 | 4.18 | 1.35 | 0.74 | 24.06 | 18.81 | 43.03 | 98.52 |
| 21 | 22 | 27 | 0 | 6.60 | 5.01 | 3.95 | 1.28 | 0.78 | 22.01 | 16.21 | 42.57 | 97.42 |
| 22 | 22 | 27 | 0.3 | 6.86 | 5.12 | 3.99 | 1.18 | 0.84 | 22.22 | 16.64 | 42.27 | 97.42 |
| 23 | 22 | 27 | 0.5 | 6.96 | 5.08 | 4.03 | 1.49 | 0.67 | 23.15 | 17.96 | 42.30 | 98.52 |
| 24 | 22 | 27 | 0.7 | 7.08 | 5.21 | 4.25 | 1.37 | 0.73 | 23.34 | 18.45 | 43.64 | 98.41 |
| 25 | 24 | 23 | 0 | 6.48 | 4.99 | 3.85 | 1.33 | 0.75 | 23.55 | 16.63 | 42.66 | 97.40 |
| 26 | 24 | 23 | 0.3 | 6.52 | 4.98 | 3.88 | 1.44 | 0.69 | 23.61 | 17.13 | 42.26 | 98.12 |
| 27 | 24 | 23 | 0.5 | 6.79 | 5.06 | 3.96 | 1.46 | 0.69 | 23.77 | 17.35 | 43.37 | 97.77 |
| 28 | 24 | 23 | 0.7 | 6.96 | 5.12 | 3.99 | 1.31 | 0.76 | 24.33 | 17.43 | 42.37 | 98.52 |
| 29 | 24 | 25 | 0 | 6.38 | 4.86 | 3.66 | 1.35 | 0.74 | 23.02 | 16.05 | 43.42 | 98.10 |
| 30 | 24 | 25 | 0.3 | 6.56 | 4.99 | 3.78 | 1.25 | 0.80 | 23.57 | 16.10 | 43.45 | 98.42 |
| 31 | 24 | 25 | 0.5 | 6.58 | 4.76 | 3.80 | 1.42 | 0.71 | 23.80 | 16.65 | 43.38 | 97.61 |
| 32 | 24 | 25 | 0.7 | 6.75 | 4.95 | 3.89 | 1.35 | 0.74 | 24.11 | 16.66 | 43.73 | 98.16 |
| 33 | 24 | 27 | 0 | 6.45 | 4.75 | 3.69 | 1.25 | 0.80 | 22.09 | 16.45 | 43.10 | 98.65 |
| 34 | 24 | 27 | 0.3 | 6.57 | 4.89 | 3.78 | 1.20 | 0.83 | 23.14 | 16.84 | 43.81 | 97.87 |
| 35 | 24 | 27 | 0.5 | 6.88 | 4.57 | 3.99 | 1.56 | 0.64 | 23.36 | 18.34 | 43.09 | 97.27 |
| 36 | 24 | 27 | 0.7 | 6.92 | 4.85 | 4.01 | 1.37 | 0.73 | 24.32 | 18.41 | 42.04 | 97.47 |

Yukarıda Çizelge 4.8’de kızılçam yongalarından Kraft-KBH4 yöntemi ile üretilen kağıt hamurlarından elde edilen kağıtların fiziksel ve optik özellikleri verilmiştir. Çizelge 4.8’de elde edilen veriler doğrultusunda ve yapılan varyans analizi ve Duncan testi sonuçlarına göre kızılçam yongalarından Kraft-KBH4 yöntemi ile optimum pişirme koşulu 12 nolu deney olarak belirlenmiştir. Kağıt hamuru özelliklerinde olduğu gibi pişirme koşullarının kağıtların optik ve fiziksel özellikleri üzerine etkisini incelerken 12 nolu pişirme deneyindeki oranlar dikkate alınmıştır.

### Aktif alkali oranının kağıt fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi

Kızılçam yongalarından Kraft-KBH4 yöntemi ile üretilen kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine aktif alkali oranının etkisini belirlemek için sülfidite oranı %27, KBH4 oranı ise %0.7 (12 nolu pişirme esas alınmıştır) olarak sabit tutulmuştur. Bu verilere göre aşağıda Şekil 4.4’te aktif alkali oranının üretilen kağıtların fiziksel ve optik özelliklerine etkisi verilmiştir.



Şekil 4.4. Aktif alkali oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi

Şekil 4.4’te aktif alkali oranının %20’den 24’e getirilmesi ile elde edilen kağıtların fiziksel özelliklerinde düşüşler meydana gelmiştir. Kopma uzunluğu, patlama ve yırtılma indisi değerleri alkali oranının artması ile yaklaşık olarak sırasıyla %20.8, %15.9 ve %19.6 oranlarında azalmıştır. Aktif alkali oranındaki artışların optik özellikler üzerine kayda değer bir etkisi olmamıştır. Daha önce yapılan çalışmalarda alkali oranındaki belirli artışlardan sonra pişirme sırasında karbonhidratların degrade olmaya başladığı bu nedenle de bu hamurlardan elde edilen kağıtların fiziksel özelliklerinde düşüşler meydana geldiği belirtilmiştir (Wai ve ark., 1985; Smook, 1992; Vainio ve Paulapuro, 2007; Rosli ve ark., 2009; Feria ve ark., 2012).

Aşağıda Çizelge 4.9’da aktif alkali oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları verilmiştir.

Yapılan varyans analizi sonuçlarına göre aktif alkali oranının patlama indisi (p<0.149) ve opaklık değeri (p<0.231) hariç diğer fiziksel ve optik özelliklerde anlamlı bir etkisinin olduğu yukarıdaki Çizelge 4.9’da görülmektedir. Duncan testine göre kopma uzunluğu üzerinde aktif alkali oranının %20 ile %22 ve %22 ile %24 oranlarında, yırtılma indisi üzerinde aktif alkali oranının %20 ve %22 oranlarında, parlaklık değeri üzerinde ise aktif alkali oranının %20 ve %24 oranlarında kullanımında %5 yanılma olasılığı sınırında belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir.

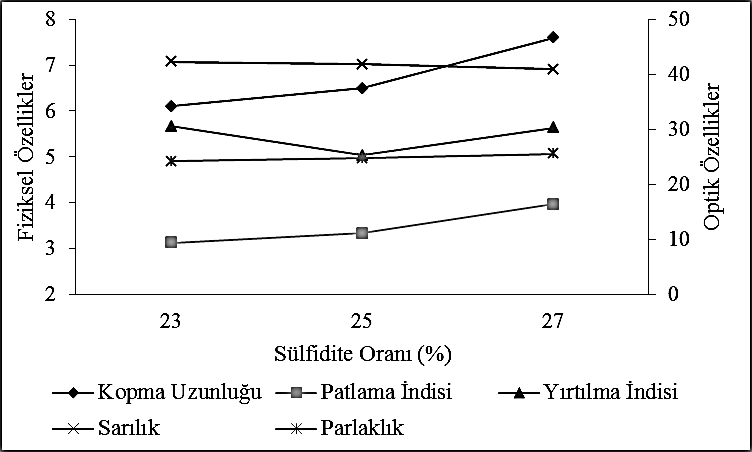
Çizelge 4.9. Aktif alkali oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Özellikler | Aktif Alkali Oranı (%) | Ortalama | Std. Sapma | Minimum | Maksimum | Sig. |
| Kopma Uzunluğu (km) | 20.00 | \*7.16a | 0.78 | 5.81 | 8.10 | .040 |
| 22.00 | 6.81ab | 0.18 | 6.56 | 7.08 |
| 24.00 | 6.65b | 0.20 | 6.38 | 6.96 |
| Patlama İndisi  (kPa.m2 .g-1) | 20.00 | 3.75a | 0.46 | 3.12 | 4.55 | .149 |
| 22.00 | \*3.98a | 0.14 | 3.75 | 4.25 |
| 24.00 | 3.86a | 0.12 | 3.66 | 4.01 |
| Yırtılma İndisi (mN.m2.g-1) | 20.00 | \*5.24a | 0.35 | 4.63 | 5.78 | .003 |
| 22.00 | 5.10a | 0.07 | 5.00 | 5.21 |
| 24.00 | 4.90b | 0.15 | 4.57 | 5.12 |
| Parlaklık (%ISO) | 20.00 | \*23.69a | 0.94 | 22.01 | 25.07 | .022 |
| 22.00 | 22.86b | 0.62 | 22.01 | 24.06 |
| 24.00 | 23.56a | 0.62 | 22.09 | 24.33 |
| Opaklık (%ISO) | 20.00 | \*98.02a | 0.52 | 97.34 | 99.03 | .231 |
| 22.00 | 97.68a | 0.51 | 97.02 | 98.52 |
| 24.00 | 97.95a | 0.46 | 97.27 | 98.65 |

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır. “\*” işareti ile gösterilen değerler kağıt özelliklerinde istenilen değerleri ifade etmektedir.

### Sülfidite oranının kağıt fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi

Kızılçam yongalarından Kraft-KBH4 yöntemi ile üretilen kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine sülfidite oranının etkisini belirlemek için aktif alkali oranı %20, KBH4 oranı ise %0.7 (12 nolu pişirme esas alınmıştır) olarak sabit tutulmuştur. Bu verilere göre aşağıda Şekil 4.5’te sülfidite oranının elde edilen kağıtların fiziksel ve optik özelliklerine etkisi verilmiştir**.**



Şekil 4.5. Sülfidite oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi

Şekil 4.5 incelendiğinde, sülfidite oranının %27’ye getirilmesi ile kağıtların fiziksel özelliklerinde artış olduğu gözlemlenmiştir. Kopma uzunluğu ve patlama indisi değerleri sülfidite oranının %23’ten %27’e getirilmesi ile sırasıyla yaklaşık %16.6 ve %21.2 oranlarında artarken yırtılma indisi değerlerinde sülfidite oranı etkili olmamıştır. Optik özelliklerinden parlaklık değeri yaklaşık olarak %5.3 oranında artarken sarılık değeri ise %3.3 oranında azalmıştır. Kağıt hamurlarında bulunan lignin bu hamurlardan elde edilen kağıtların fiziksel özelliklerini lif-lif bağlanma oranının azalttığı için düşürmektedir. Kraft pişirmesinde kullanılan Na2S soda yöntemine göre daha fazla lignin uzaklaştırmaktadır. Bu çalışmada kızılcam yongalarına uygulanan sülfidite oranı attıkça kappa numarası azalmış dolayısı ile lignin miktarı da azalmıştır. Bu sayede sülfidite oranındaki artış ile kağıtların fiziksel ve optik özelliklerinde iyileşme olmuştur (Rahmati ve ark., 2007; Erdönmez, 2010; Saraçbaşı ve ark., 2016).

Aşağıda Çizelge 4.10’da sülfidite oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları verilmiştir.

Yapılan varyans analizi sonuçlarına göre sülfidite oranının kağıdın fiziksel ve optik özellikleri üzerinde anlamlı bir etkisinin olmadığı yukarıdaki Çizelge 4.10’da görülmektedir. Duncan testine göre de fiziksel ve optik özellikler üzerine sülfidite oranının %23, %25 ve %27 oranında kullanımında %5 yanılma olasılığı sınırında belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir.

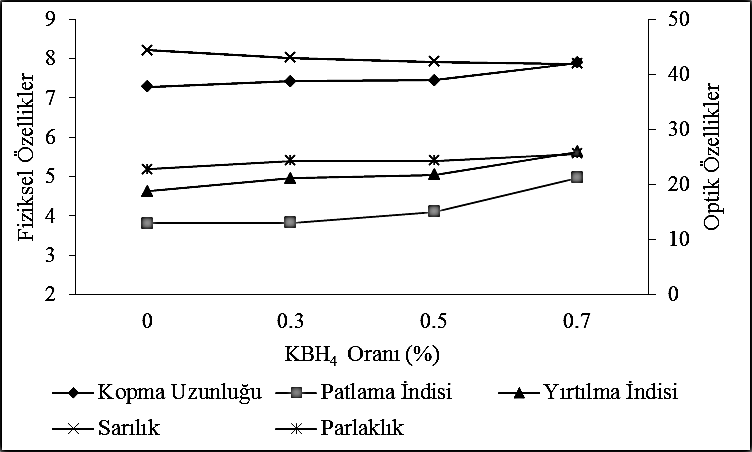
Çizelge 4.10. Sülfidite oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Özellikler | Sülfidite Oranı (%) | Ortalama | Std. Sapma | Minimum | Maksimum | Sig. |
| Kopma Uzunluğu (km) | 23.00 | 6.82a | 0.66 | 5.81 | 8.10 | .561 |
| 25.00 | 6.80a | 0.47 | 6.38 | 7.82 |
| 27.00 | \*7.01a | 0.37 | 6.45 | 7.59 |
| Patlama İndisi  (kPa.m2 g-1) | 23.00 | 3.81a | 0.34 | 3.12 | 4.17 | .449 |
| 25.00 | 3.82a | 0.35 | 3.33 | 4.55 |
| 27.00 | \*3.95a | 0.15 | 3.69 | 4.25 |
| Yırtılma İndisi (mN.m2.g-1) | 23.00 | 5.15a | 0.21 | 4.95 | 5.67 | .482 |
| 25.00 | \*5.06a | 0.25 | 4.76 | 5.78 |
| 27.00 | 5.02a | 0.32 | 4.57 | 5.63 |
| Parlaklık (%ISO) | 23.00 | \*23.50a | 0.83 | 22.01 | 25.07 | .450 |
| 25.00 | 23.49a | 0.85 | 22.13 | 24.78 |
| 27.00 | 23.13a | 0.76 | 22.01 | 24.32 |
| Opaklık (%ISO) | 23.00 | 97.81a | 0.38 | 97.40 | 98.52 | .812 |
| 25.00 | 97.91a | 0.55 | 97.02 | 98.70 |
| 27.00 | \*97.93a | 0.59 | 97.27 | 99.03 |

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır. “\*” işareti ile gösterilen değerler kağıt özelliklerinde istenilen değerleri ifade etmektedir.

### KBH4 oranının kağıt fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi

Kızılçam yongalarından Kraft-KBH4 yöntemi ile üretilen kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine KBH4 oranının etkisini belirlemek için aktif alkali oranı %20, sülfidite oranı ise %27 (12 nolu pişirme esas alınmıştır) olarak sabit tutulmuştur. Bu verilere göre aşağıda Şekil 4.6’da KBH4 oranının elde edilen kağıtların fiziksel ve optik özelliklerine etkisi verilmiştir.



Şekil 4.6. KBH4 oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi

KBH4 oranının artması ile kağıtların fiziksel ve optik özelliklerinde iyileşmelerin olduğu gözlemlenmiştir. Pişirme çözeltisine %0.7 oranında KBH4 ilavesi ile optik özelliklerden parlaklık değeri yaklaşık %9 oranında artış göstermiştir. Sarılık değerinde ise yaklaşık 1 birimlik bir düşüş meydana gelmiştir. Gülsoy ve ark., (2016) yaptıkları bir çalışmada sahil çamı odunundan KBH4 ilaveli kraft pişirmesi yapmışlardır. Elde ettikleri veriler doğrultusunda KBH4 oranındaki artışa paralel olarak elde edilen kağıtların optik özelliklerinin arttığını belirtmişlerdir.

Gülsoy ve Şimşir (2017), eğrelti otlarının kimyasal içeriği, lif morfolojik özellikleri ve kağıt hamuru üretimi hakkında yapmış oldukları bir çalışmada pişirme işlemlerinde NaBH4 ve KBH4 (%0.5, 1, 1.5, 2) kullanmışlardır. Pişirme ortamına ilave edilen KBH4 ve NaBH4 kimyasalının kağıtların yırtılma mukavemeti hariç fiziksel ve optik özelliklerini iyileştirdiğini tespit etmişlerdir. Yapılan birçok çalışmada, borlu bileşiklerin pişirme sırasında soyulma reaksiyonunu önleyerek karbonhidratların daha az zarar görmesini sağladığını ve bu nedenle de üretilen kağıtların fiziksel ve optik özelliklerinin iyileştiği bildirilmiştir (Akgül ve ark., 2007; Çöpür ve Tozluoğlu, 2008; İstek ve Özkan, 2008; İstek ve Gönteki, 2009; Gümüşkaya ve ark., 2011; Erişir ve ark., 2015; Gülsoy ve ark., 2016).

Çizelge 4.11. KBH4 oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Özellikler | KBH4 Oranı (%) | Ortalama | Std. Sapma | Minimum | Maksimum | Sig. |
| Kopma Uzunluğu (km) | 0.00 | 6.68b | 0.57 | 5.81 | 7.71 | .018 |
| 0.30 | 6.6b | 0.42 | 5.84 | 7.45 |
| 0.50 | 7.07a | 0.46 | 6.58 | 7.82 |
| 0.70 | \*7.09a | 0.48 | 6.50 | 8.10 |
| Patlama İndisi  (kPa.m2 g-1) | 0.00 | 3.80b | 0.37 | 3.12 | 4.55 | .022 |
| 0.30 | 3.73b | 0.29 | 3.12 | 3.99 |
| 0.50 | 3.94a | 0.22 | 3.41 | 4.17 |
| 0.70 | \*3.97a | 0.27 | 3.33 | 4.25 |
| Yırtılma İndisi (mN.m2.g-1) | 0.00 | 5.12a | 0.32 | 4.75 | 5.78 | .261 |
| 0.30 | 4.97a | 0.15 | 4.63 | 5.15 |
| 0.50 | 5.02a | 0.24 | 4.57 | 5.46 |
| 0.70 | \*5.20a | 0.28 | 4.85 | 5.67 |
| Parlaklık (%ISO) | 0.00 | 22.53c | 0.53 | 22.01 | 23.55 | .000 |
| 0.30 | 23.39b | 0.89 | 22.22 | 25.07 |
| 0.50 | 23.54b | 0.52 | 23.07 | 24.73 |
| 0.70 | \*24.02a | 0.47 | 23.34 | 24.78 |
| Opaklık (%ISO) | 0.00 | 97.83a | 0.52 | 97.40 | 98.70 | .580 |
| 0.30 | 97.73a | 0.51 | 97.02 | 98.46 |
| 0.50 | 97.93a | 0.59 | 97.22 | 99.03 |
| 0.70 | \*98.05a | 0.40 | 97.47 | 98.52 |

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır. “\*” işareti ile gösterilen değerler kağıt özelliklerinde istenilen değerleri ifade etmektedir.

Yukarıda Çizelge 4.11’de KBH4 oranının kızılçam yongalarından elde edilen kağıt hamurlarından üretilen kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları verilmiştir.

Yapılan varyans analizi sonuçlarına göre KBH4 oranının yırtılma indisi (p<0.261) ve opaklık değeri (p<0.580) hariç diğer özelliklerde anlamlı bir etkisinin olduğu yukarıdaki Çizelge 4.11’de görülmektedir. Duncan testine göre kopma uzunluğu ve patlama indisi üzerinde KBH4’ün %0 ile %0.3 ve %0.5 ile %0.7 oranlarında ve parlaklık değeri üzerinde KBH4’ün %0.3 ve %0.5 oranlarında kullanımında %5 yanılma olasılığı sınırında belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir.

## Buğday Saplarından Elde Edilen Kağıt Hamurlarına Ait Bulgular

Çizelge 4.12. Buğday saplarından Soda-Hava-KBH4 yöntemi ile elde edilen kağıt hamurlarına ait bulgular

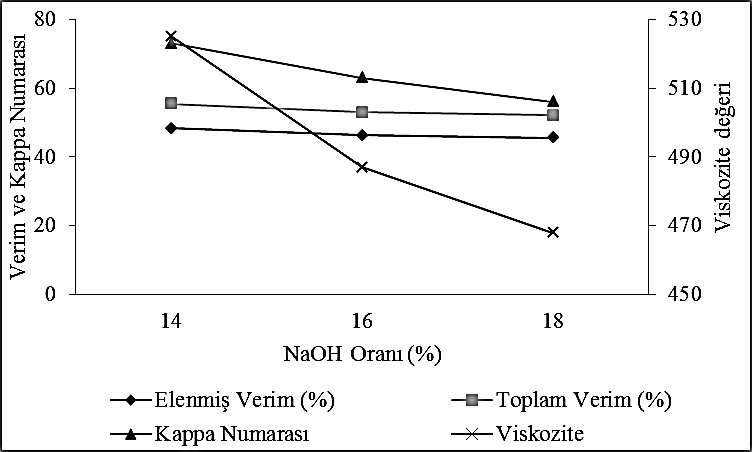
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Deney No | NaOH oranı (%) | Hava Basıncı  (bar) | KBH4 oranı (%) | Elenmiş Verim (%) | Elek Artığı (%) | Toplam Verim (%) | Kappa Numarası | Viskozite (cm3/gr) | DP |
| 1 | 14 | 3 | 0 | 43.12 | 9.51 | 52.63 | 58 | 464 | 643 |
| 2 | 14 | 3 | 0.3 | 44.46 | 8.79 | 53.25 | 51 | 486 | 677 |
| 3 | 14 | 3 | 0.5 | 45.44 | 8.36 | 53.80 | 42 | 500 | 698 |
| 4 | 14 | 3 | 0.7 | 46.09 | 9.11 | 55.20 | 45 | 569 | 806 |
| 5 | 14 | 6 | 0 | 45.65 | 7.74 | 53.39 | 47 | 502 | 702 |
| 6 | 14 | 6 | 0.3 | 46.62 | 8.12 | 54.74 | 39 | 520 | 730 |
| 7 | 14 | 6 | 0.5 | 45.57 | 8.35 | 53.92 | 42 | 556 | 786 |
| 8 | 14 | 6 | 0.7 | 46.35 | 7.87 | 54.22 | 39 | 561 | 794 |
| 9 | 14 | 9 | 0 | 46.86 | 7.80 | 54.66 | 40 | 511 | 716 |
| 10 | 14 | 9 | 0.3 | 46.95 | 7.92 | 54.87 | 37 | 513 | 719 |
| 11 | 14 | 9 | 0.5 | 47.05 | 7.85 | 54.90 | 36 | 515 | 721 |
| 12 | 14 | 9 | 0.7 | 48.33 | 7.09 | 55.42 | 37 | 525 | 737 |
| 13 | 16 | 3 | 0 | 44.22 | 7.71 | 51.93 | 45 | 442 | 610 |
| 14 | 16 | 3 | 0.3 | 44.35 | 8.25 | 52.60 | 42 | 408 | 559 |
| 15 | 16 | 3 | 0.5 | 45.70 | 7.76 | 53.45 | 45 | 482 | 672 |
| 16 | 16 | 3 | 0.7 | 45.10 | 8.17 | 53.27 | 41 | 481 | 670 |
| 17 | 16 | 6 | 0 | 46.73 | 7.11 | 53.83 | 45 | 391 | 532 |
| 18 | 16 | 6 | 0.3 | 45.76 | 8.13 | 53.89 | 41 | 378 | 513 |
| 19 | 16 | 6 | 0.5 | 45.47 | 8.43 | 53.90 | 40 | 473 | 657 |
| 20 | 16 | 6 | 0.7 | 45.68 | 7.04 | 52.72 | 39 | 394 | 536 |
| 21 | 16 | 9 | 0 | 45.87 | 6.95 | 52.82 | 35 | 446 | 615 |
| 22 | 16 | 9 | 0.3 | 46.08 | 7.69 | 53.77 | 37 | 466 | 646 |
| 23 | 16 | 9 | 0.5 | 46.47 | 6.94 | 53.40 | 35 | 469 | 651 |
| 24 | 16 | 9 | 0.7 | 46.25 | 6.67 | 52.91 | 31 | 487 | 678 |
| 25 | 18 | 3 | 0 | 41.56 | 7.66 | 49.21 | 35 | 453 | 626 |
| 26 | 18 | 3 | 0.3 | 42.52 | 7.32 | 49.84 | 34 | 484 | 674 |
| 27 | 18 | 3 | 0.5 | 42.53 | 6.82 | 49.35 | 41 | 447 | 618 |
| 28 | 18 | 3 | 0.7 | 44.49 | 6.10 | 50.59 | 35 | 456 | 631 |
| 29 | 18 | 6 | 0 | 44.62 | 7.22 | 51.84 | 29 | 338 | 453 |
| 30 | 18 | 6 | 0.3 | 45.38 | 5.63 | 51.01 | 27 | 355 | 479 |
| 31 | 18 | 6 | 0.5 | 44.23 | 7.03 | 51.26 | 25 | 339 | 455 |
| 32 | 18 | 6 | 0.7 | 45.08 | 6.35 | 51.43 | 30 | 375 | 508 |
| 33 | 18 | 9 | 0 | 46.91 | 6.07 | 52.99 | 29 | 451 | 524 |
| 34 | 18 | 9 | 0.3 | 45.09 | 5.66 | 50.76 | 28 | 446 | 515 |
| 35 | 18 | 9 | 0.5 | 44.04 | 6.20 | 50.25 | 29 | 415 | 569 |
| 36 | 18 | 9 | 0.7 | 45.51 | 6.58 | 52.09 | 28 | 468 | 549 |

Yukarıda Çizelge 4.12’de buğday saplarından Soda-Hava-KBH4 yöntemi ile elde edilen kağıt hamurlarının verim, kappa numarası, viskozite ve polimerizasyon dereceleri verilmiştir.

Çizelge 4.12’ye göre kağıt hamurlarının özellikleri incelendiğinde ve yapılan varyans analizi ve duncan testi sonuçlarına göre optimum pişirme koşulu NaOH oranının %14, Hava basıncının 9 bar ve KBH4 oranının %0.7 olduğu 12 nolu pişirme olarak belirlenmiştir. NaOH oranının, hava basıncının ve KBH4 oranının etkisini belirlemek için bu deneydeki oranlar dikkate alınmıştır.

### NaOH oranının kağıt hamuru özellikleri üzerine etkisi

Buğday saplarından Soda-Hava-KBH4 yöntemi ile üretilen kağıt hamurlarının verim, kappa ve viskozite değerleri üzerine NaOH oranının etkisini belirlemek için hava basıncı 9 bar, KBH4 oranı ise %0.7 (12 nolu pişirme esas alınmıştır) olarak sabit tutulmuştur. Bu verilere göre aşağıda Şekil 4.7’de NaOH oranının elde edilen kağıt hamurlarının özelliklerine etkisi verilmiştir.



Şekil 4.7. NaOH oranının kağıt hamurlarının verim, kappa numarası ve viskozite değerleri üzerine etkisi

Şekil 4.7 incelendiğinde NaOH oranının artması ile tüm değerlerde bir azalma meydana gelmiştir. NaOH oranının %14’ten %18’e çıkmasıyla elenmiş verimin yaklaşık olarak %5.8, toplam verimin ise %6 oranında azaldığı tespit edilmiştir. Schall ve ark., (2009) buğday saplarından Soda-AQ yöntemi ile kağıt hamuru üretmişler ve pişirme süresi ve NaOH (alkali) oranının hamurların özellikleri üzerine etkisini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda NaOH oranının artması ile toplam ve elenmiş verimlerde azalmalar meydana geldiğini tespit etmişlerdir. Kağıt hamuru üretiminde kullanılan NaOH oranının artması ile selüloz ve hemiselüloz gibi karbonhidratlar zarar görmeye ve degrade olmaya başlamaktadır. Bu nedenle hamur veriminde etkili olan karbonhidratların zarar görmesi ile azalmalar meydana gelmektedir. NaOH oranının artması ile kappa numarası ve viskozite değerlerinde de azalmalar meydana gelmiştir (Şekil 4.7). Oran %14’ten %18’e çıkarıldığında kappa numarası ve viskozite değeri sırasıyla %24.3 ve %25.5 oranlarında azalma göstermiştir. Viskozite değerindeki azalmalar selülozun degrade olmasından kaynaklanırken kappa numarasındaki azalmalar NaOH vasıtasıyla ligninin çözünerek siyah çözelti ile birlikte hamurdan uzaklaştığını göstermektedir.

Aşağıda Çizelge 4.13’te NaOH oranının kağıt hamurlarının verim, kappa numarası ve viskozite değerleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.13. NaOH oranının kağıt hamurlarının özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Özellikler | NaOH Oranı (%) | Ortalama | Std. Sapma | Minimum | Maksimum | Sig. |
| Elenmiş Verim (%) | 14.00 | \*46.12a | 1.40 | 43.12 | 48.33 | .004 |
| 16.00 | 45.64a | 0.77 | 44.22 | 46.73 |
| 18.00 | 44.33b | 1.50 | 41.56 | 46.91 |
| Elek Artığı (%) | 14.00 | 8.21c | 0.66 | 7.09 | 9.51 | .000 |
| 16.00 | 7.57b | 0.61 | 6.67 | 8.43 |
| 18.00 | \*6.55a | 0.66 | 5.63 | 7.66 |
| Toplam verim (%) | 14.00 | \*54.33a | 0.91 | 52.63 | 55.42 | .000 |
| 16.00 | 53.21b | 0.62 | 51.93 | 53.90 |
| 18.00 | 50.89c | 1.13 | 49.21 | 52.99 |
| Kappa Numarası | 14.00 | 42.75b | 13.03 | 71 | 115 | .000 |
| 16.00 | 39.66b | 8.74 | 63 | 90 |
| 18.00 | \*30.83a | 9.11 | 51 | 83 |
| Viskozite (cm3/g) | 14.00 | \*519a | 35.58 | 458 | 569 | .000 |
| 16.00 | 443b | 39.97 | 378 | 487 |
| 18.00 | 419b | 52.83 | 338 | 484 |

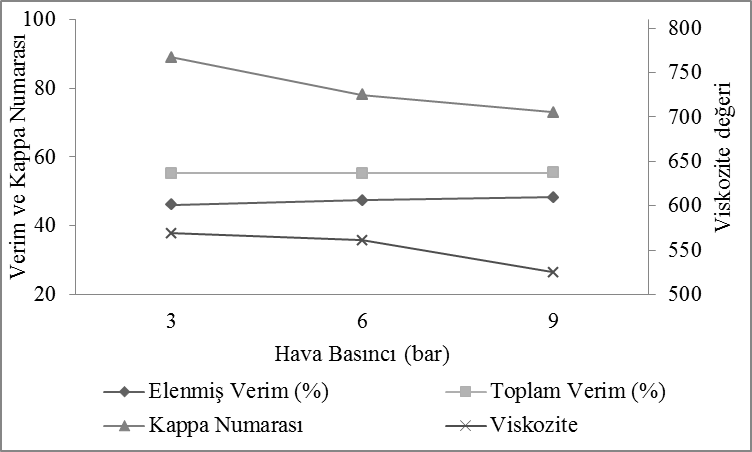
\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır. “\*” işareti ile gösterilen değerler kağıt özelliklerinde istenilen değerleri ifade etmektedir.

Yapılan varyans analizi sonuçlarına göre NaOH oranının kağıt hamurunun tüm özelliklerinde anlamlı bir etkisinin olduğu yukarıdaki Çizelge 4.13’te görülmektedir. Duncan testine göre elenmiş verim ve kappa numarası üzerinde NaOH’ın %14 ve %16 oranlarında ve viskozite değeri üzerinde NaOH’ın %16 ve %18 oranlarında kullanımında %5 yanılma olasılığı sınırında belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir.

### Hava basıncının kağıt hamuru özellikleri üzerine etkisi

Buğday saplarından Soda-Hava-KBH4 yöntemi ile üretilen kağıt hamurlarının verim, kappa ve viskozite değerleri üzerine hava basıncının etkisini belirlemek için NaOH oranı %14, KBH4 oranı ise %0.7 (12 nolu pişirme esas alınmıştır) olarak sabit tutulmuştur. Bu verilere göre aşağıda Şekil 4.8’de hava basıncının elde edilen kağıt hamurlarının özelliklerine etkisi verilmiştir.

Şekil 4.8’de hava basıncının artması ile kappa numarası ve viskozite değerinin azaldığı görülmektedir. Hava basıncının 3 bardan 9 bara çıkarılması ile kappa numarası ve viskozite değeri sırasıyla %17.8 ve % 7.7 oranlarında azalmıştır. Elenmiş verim ve toplam verimde ise az miktarda bir artış gözlemlenmiştir. Gençer ve ark., (2005) buğday saplarından kağıt hamuru üretiminde hava ve oksijenin etkisini belirlemek için yapmış oldukları çalışmalarında hava ve oksijenin verim, kappa numarası ve viskozite değeri üzerine etkisini araştırmışlardır. Çalışmaları sonucunda hava ve oksijenin hamur özellikleri üzerine olumlu bir etki gösterdiğini tespit etmişlerdir.



Şekil 4.8. Hava basıncının kağıt hamurlarının verim, kappa numarası ve viskozite değerleri üzerine etkisi

Aşağıda Çizelge 4.14’te hava basıncının kağıt hamurlarının verim, kappa numarası ve viskozite değerleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları verilmiştir. Yapılan varyans analizi sonuçlarına göre hava basıncının toplam verim (p<0.204) ve viskozite değeri (p<0.155) hariç diğer özelliklerde anlamlı bir etkisinin olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.14. Hava basıncının kağıt hamurlarının özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Özellikler | Hava Basıncı (bar) | Ortalama | Std. Sapma | Minimum | Maksimum | Sig. |
| Elenmiş Verim (%) | 3.00 | 44.13b | 1.42 | 41.56 | 46.09 | .000 |
| 6.00 | 45.68a | 0.88 | 44.23 | 47.35 |
| 9.00 | \*46.28a | 1.10 | 44.04 | 48.33 |
| Elek Artığı (%) | 3.00 | 7.96c | 0.96 | 6.10 | 9.51 | .024 |
| 6.00 | 7.42bc | 0.85 | 5.63 | 8.43 |
| 9.00 | \*6.95a | 0.75 | 5.66 | 7.92 |
| Toplam verim (%) | 3.00 | 52.09a | 1.93 | 49.21 | 55.20 | .204 |
| 6.00 | 53.10a | 1.41 | 51.01 | 55.22 |
| 9.00 | \*53.24a | 1.63 | 50.25 | 55.42 |
| Kappa Numarası | 3.00 | 42.83b | 13.43 | 68 | 115 | .003 |
| 6.00 | 36.9a | 14.28 | 51 | 93 |
| 9.00 | \*33.5a | 8.19 | 56 | 80 |
| Viskozite (cm3/g) | 3.00 | 472a | 39.32 | 408 | 569 | .155 |
| 6.00 | 432a | 84.77 | 338 | 561 |
| 9.00 | \*476a | 32.37 | 415 | 525 |

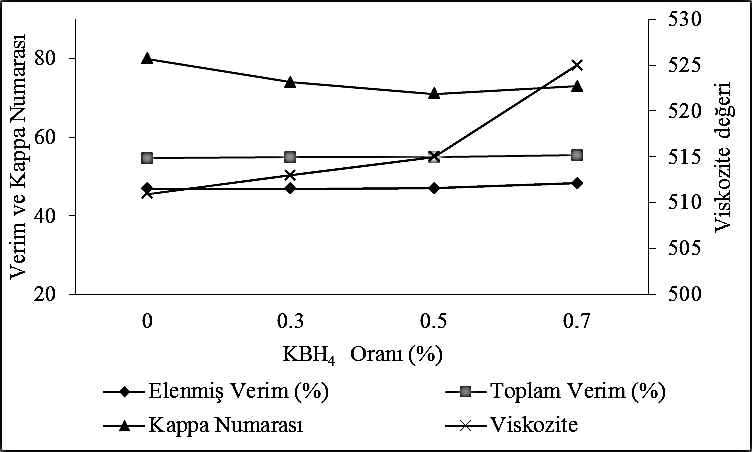
\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır. “\*” işareti ile gösterilen değerler kağıt özelliklerinde istenilen değerleri ifade etmektedir.

Duncan testine göre elenmiş verim ve kappa numarası üzerinde 6 ve 9 bar hava basıncının, elek artığı üzerinde ise 3 ve 6 bar hava basıncının kullanımında %5 yanılma olasılığı sınırında belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir.

Tutuş (2000) yapmış olduğu bir çalışmada, ortalama 8 barlık bir hava basıncı verildiğinde elenmiş verimin arttığını kappa numarası ve viskozite değerinin ise azaldığını tespit etmişlerdir. Elenmiş verimin artması ve kappa numarasının azalması hava basıncının delignifikasyonu olumlu yönde etkilemesinden kaynaklanırken viskozite değerinin düşmesi ise oluşan basınçtan dolayı karbonhidratların degrade olmasından kaynaklanmaktadır. Literatürde yapılan birçok çalışma bu sonuçları desteklemektedir (El-Ashmawy ve ark, 1977; Tosaka and Hayashi, 1987; Rao ve ark., 1990; Tutuş, 2000; Temiz, 2006).

### KBH4 oranının kağıt hamuru özellikleri üzerine etkisi

Buğday saplarından Soda-Hava-KBH4 yöntemi ile üretilen kağıt hamurlarının verim, kappa ve viskozite değerleri üzerine KBH4 oranının etkisini belirlemek için NaOH oranı %14, hava basıncı 9 bar (12 nolu pişirme esas alınmıştır) olarak sabit tutulmuştur. Bu verilere göre aşağıda Şekil 4.9’da KBH4’ün elde edilen kağıt hamurlarının özelliklerine etkisi verilmiştir.



Şekil 4.9. KBH4 oranının kağıt hamurlarının verim, kappa numarası ve viskozite değerleri üzerine etkisi

Şekil 4.9’a göre KBH4 oranı arttıkça kappa numarası azalırken verim ve viskozite değerleri artmıştır. Pişirme ortamına ilave edilen %0.7 KBH4 ile elenmiş verim ve viskozite değeri sırasıyla %3.1 ve %2.7 oranlarında artmış, kappa numarası ise %7.5 oranında azalmıştır. Yapılan bir çalışmada pişirme ortamına %2 oranında KBH4 ilave edilmesi ile elenmiş verimin yaklaşık %14.26, toplam verimin ise %14.41 oranında arttırdığı tespit edilmiştir (Gülsoy ve ark., 2016). KBH4 selüloz ve hemiselülozları pişirme ortamında koruma etkisine sahip olmasından dolayı hem viskozite değerlerini hem de hamur verimleri arttırmaktadır. Yapılan bazı çalışmalarda borhidrür bileşiklerinin pişirme ortamına ilave edilmesi ile kappa numaralarında düşüşlerin olduğu tespit edilmiştir (İstek ve Gönteki, 2009; Saraçbaşı ve ark., 2016; Tutus ve Çiçekler, 2016; Deniz ve ark., 2017).

Aşağıda Çizelge 4.15’te KBH4 oranının kağıt hamurlarının verim, kappa numarası ve viskozite değerleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları verilmiştir.

Yapılan varyans analizi sonuçlarına göre KBH4 oranının kağıt hamuru özellikleri üzerine anlamlı bir etkisinin olduğu yukarıdaki Çizelge 4.15’te görülmektedir. Duncan testine göre elenmiş verim, elek artığı ve toplam verim üzerinde KBH4’ün %0, %0.3 ve %0.5 oranlarında, viskozite değerleri üzerinde KBH4’ün %0.3, %0.5 ve %0.7 oranlarında ve kappa numarası üzerinde KBH4’ün %0.3 ve %0.5 oranlarında kullanımında %5 yanılma olasılığı sınırında belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.15. KBH4 oranının kağıt hamurlarının özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Özellikler | KBH4 Oranı (%) | Ortalama | Std. Sapma | Minimum | Maksimum | Sig. |
| Elenmiş Verim (%) | 0.00 | 45.06b | 1.85 | 41.56 | 46.91 | .032 |
| 0.30 | 45.25ba | 1.35 | 42.52 | 46.95 |
| 0.50 | 45.17b | 1.37 | 42.53 | 47.05 |
| 0.70 | \*45.99a | 1.20 | 44.49 | 48.33 |
| Elek Artığı (%) | 0.00 | 7.53b | 0.92 | 6.07 | 9.51 | .042 |
| 0.30 | 7.50b | 1.13 | 5.63 | 8.79 |
| 0.50 | 7.53b | 0.81 | 6.20 | 8.43 |
| 0.70 | \*7.22a | 0.98 | 6.10 | 9.11 |
| Toplam verim (%) | 0.00 | 52.59b | 1.55 | 49.21 | 54.66 | .038 |
| 0.30 | 52.75b | 1.82 | 49.84 | 54.87 |
| 0.50 | 52.69b | 1.91 | 49.35 | 54.90 |
| 0.70 | \*53.21a | 1.75 | 50.59 | 55.42 |
| Kappa Numarası | 0.00 | 40.33c | 18.51 | 58 | 115 | .003 |
| 0.30 | 37.33b | 14.59 | 54 | 102 |
| 0.50 | 37.22b | 13.13 | 51 | 89 |
| 0.70 | \*36.11a | 11.00 | 56 | 89 |
| Viskozite (cm3/g) | 0.00 | 444b | 52.96 | 338 | 511 | .041 |
| 0.30 | 451a | 58.70 | 355 | 520 |
| 0.50 | 466a | 59.57 | 339 | 556 |
| 0.70 | \*480a | 66.80 | 375 | 569 |

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır. “\*” işareti ile gösterilen değerler kağıt özelliklerinde istenilen değerleri ifade etmektedir.

## Buğday Saplarından Elde Edilen Kağıtlara Ait Bulgular

Aşağıda Çizelge 4.16’da buğday saplarından Soda-Hava-KBH4 yöntemi ile üretilen kağıt hamurlarından elde edilen kağıtların fiziksel ve optik özellikleri verilmiştir.

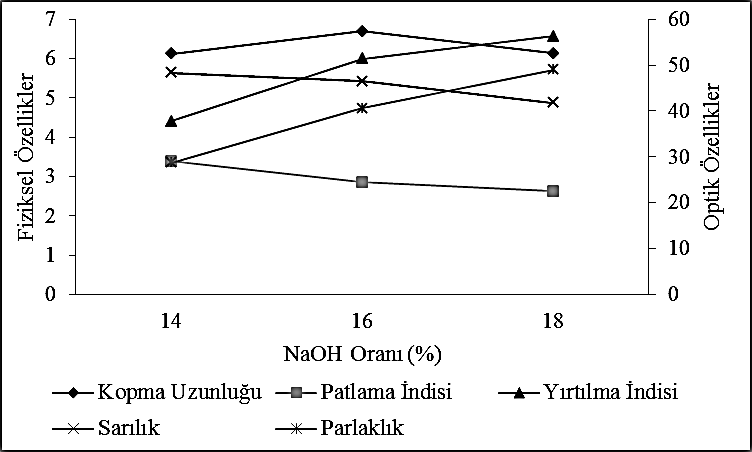
Elde edilen veriler doğrultusunda buğday saplarından Soda-Hava-KBH4 yöntemi ile üretilen kağıt hamurlarından elde edilen kağıtların fiziksel ve optik özellikleri incelendiğinde yapılan varyans analizi ve Duncan testi sonuçlarına göre optimum pişirme koşulu 12 nolu deney olarak belirlenmiştir. Kağıt hamuru özelliklerinde olduğu gibi pişirme koşullarının kağıdın optik ve fiziksel özellikleri üzerine etkisini incelerken 12 nolu pişirme deneyindeki oranlar dikkate alınmıştır.

Çizelge 4.16. Buğday saplarından Soda-Hava-KBH4 yöntemi ile elde edilen kağıtların fiziksel ve optik özellikleri

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Deney No | NaOH oranı (%) | Hava Basıncı  (bar) | KBH4 oranı (%) | Kopma Uzunluğu (km) | Yırtılma İndisi (mN.m2.g-1) | Patlama İndisi (kPa.m2 g-1) | Hacimlilik (cm3.gr-1) | Yoğunluk  (gr.m-3) | Parlaklık (%ISO) | Beyazlık (%ISO) | Sarılık E313 | Opaklığı  (%ISO) |
| 1 | 14 | 3 | 0 | 7.05 | 4.50 | 3.55 | 1.35 | 0.74 | 19.31 | 31.28 | 55.71 | 97.82 |
| 2 | 14 | 3 | 0.3 | 7.01 | 3.43 | 3.99 | 1.33 | 0.76 | 21.86 | 34.60 | 52.01 | 97.16 |
| 3 | 14 | 3 | 0.5 | 6.82 | 4.01 | 4.12 | 1.35 | 0.74 | 23.97 | 39.22 | 55.00 | 96.66 |
| 4 | 14 | 3 | 0.7 | 6.93 | 3.29 | 4.10 | 1.35 | 0.74 | 23.32 | 36.60 | 51.38 | 97.33 |
| 5 | 14 | 6 | 0 | 6.41 | 4.50 | 3.70 | 1.32 | 0.76 | 23.87 | 37.68 | 52.16 | 97.82 |
| 6 | 14 | 6 | 0.3 | 6.57 | 4.33 | 3.86 | 1.35 | 0.74 | 24.61 | 38.38 | 51.25 | 98.52 |
| 7 | 14 | 6 | 0.5 | 6.24 | 4.54 | 3.78 | 1.35 | 0.74 | 25.35 | 39.56 | 51.34 | 97.88 |
| 8 | 14 | 6 | 0.7 | 6.38 | 3.96 | 3.63 | 1.37 | 0.73 | 25.10 | 38.46 | 49.50 | 97.61 |
| 9 | 14 | 9 | 0 | 6.69 | 4.48 | 3.80 | 1.39 | 0.72 | 26.36 | 40.87 | 50.45 | 97.89 |
| 10 | 14 | 9 | 0.3 | 6.41 | 4.00 | 3.93 | 1.24 | 0.81 | 27.69 | 41.98 | 47.95 | 96.96 |
| 11 | 14 | 9 | 0.5 | 6.80 | 4.39 | 3.86 | 1.40 | 0.71 | 27.98 | 42.48 | 48.41 | 97.57 |
| 12 | 14 | 9 | 0.7 | 6.12 | 4.40 | 3.39 | 1.39 | 0.72 | 28.67 | 43.42 | 48.30 | 97.63 |
| 13 | 16 | 3 | 0 | 7.38 | 6.18 | 3.32 | 1.44 | 0.70 | 38.25 | 24.04 | 53.44 | 97.67 |
| 14 | 16 | 3 | 0.3 | 5.93 | 5.78 | 3.18 | 1.34 | 0.75 | 34.65 | 23.54 | 45.27 | 97.64 |
| 15 | 16 | 3 | 0.5 | 6.37 | 6.72 | 3.29 | 1.36 | 0.73 | 39.57 | 26.08 | 48.30 | 96.92 |
| 16 | 16 | 3 | 0.7 | 6.47 | 6.54 | 2.96 | 1.48 | 0.68 | 42.66 | 28.42 | 47.45 | 97.39 |
| 17 | 16 | 6 | 0 | 5.96 | 5.46 | 2.36 | 1.42 | 0.70 | 37.50 | 23.74 | 52.74 | 98.16 |
| 18 | 16 | 6 | 0.3 | 6.20 | 7.97 | 2.63 | 1.35 | 0.74 | 42.53 | 28.36 | 47.37 | 97.67 |
| 19 | 16 | 6 | 0.5 | 5.86 | 5.44 | 2.93 | 1.39 | 0.72 | 41.40 | 27.39 | 48.16 | 96.40 |
| 20 | 16 | 6 | 0.7 | 6.29 | 6.83 | 2.99 | 1.37 | 0.73 | 43.60 | 28.98 | 47.74 | 96.28 |
| 21 | 16 | 9 | 0 | 6.55 | 5.60 | 3.18 | 1.35 | 0.74 | 41.42 | 27.30 | 48.63 | 96.72 |
| 22 | 16 | 9 | 0.3 | 5.66 | 6.84 | 3.10 | 1.42 | 0.71 | 45.04 | 29.92 | 47.47 | 97.21 |
| 23 | 16 | 9 | 0.5 | 6.12 | 5.57 | 2.95 | 1.34 | 0.75 | 41.96 | 28.02 | 32.92 | 97.26 |
| 24 | 16 | 9 | 0.7 | 6.69 | 6.00 | 2.86 | 1.38 | 0.73 | 40.57 | 27.43 | 46.44 | 97.35 |
| 25 | 18 | 3 | 0 | 6.01 | 5.47 | 3.04 | 1.36 | 0.74 | 37.91 | 24.42 | 50.90 | 96.98 |
| 26 | 18 | 3 | 0.3 | 6.77 | 6.59 | 3.15 | 1.35 | 0.74 | 41.18 | 26.42 | 50.00 | 95.84 |
| 27 | 18 | 3 | 0.5 | 7.65 | 6.45 | 3.30 | 1.36 | 0.74 | 41.86 | 27.12 | 49.85 | 94.71 |
| 28 | 18 | 3 | 0.7 | 7.37 | 6.75 | 3.10 | 1.32 | 0.76 | 40.22 | 25.72 | 51.06 | 94.02 |
| 29 | 18 | 6 | 0 | 6.86 | 6.71 | 3.00 | 1.43 | 0.70 | 42.76 | 28.11 | 48.22 | 97.05 |
| 30 | 18 | 6 | 0.3 | 6.69 | 6.56 | 3.11 | 1.36 | 0.73 | 44.43 | 29.38 | 47.90 | 95.95 |
| 31 | 18 | 6 | 0.5 | 6.56 | 5.69 | 3.06 | 1.38 | 0.72 | 44.35 | 29.83 | 46.44 | 95.93 |
| 32 | 18 | 6 | 0.7 | 6.46 | 5.54 | 3.15 | 1.37 | 0.73 | 44.96 | 30.52 | 45.42 | 96.19 |
| 33 | 18 | 9 | 0 | 6.63 | 6.05 | 3.06 | 1.39 | 0.72 | 44.08 | 29.32 | 47.46 | 96.42 |
| 34 | 18 | 9 | 0.3 | 6.63 | 5.82 | 3.26 | 1.39 | 0.72 | 44.66 | 31.32 | 41.97 | 96.08 |
| 35 | 18 | 9 | 0.5 | 6.52 | 6.76 | 3.28 | 1.44 | 0.70 | 45.46 | 31.51 | 43.34 | 96.61 |
| 36 | 18 | 9 | 0.7 | 6.13 | 6.57 | 2.63 | 1.43 | 0.70 | 48.96 | 34.35 | 41.81 | 95.96 |

### NaOH oranının kağıt fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi

Buğday saplarından Soda-Hava-KBH4 yöntemi ile üretilen kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine NaOH oranının etkisini belirlemek için hava basıncı 9 bar, KBH4 oranı ise %0.7 (12 nolu pişirme esas alınmıştır) olarak sabit tutulmuştur. Bu verilere göre aşağıda Şekil 4.10’da NaOH oranının elde edilen kağıtların fiziksel ve optik özelliklerine etkisi verilmiştir.



Şekil 4.10. NaOH oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi

Şekil 4.10’da NaOH oranındaki artışlara paralel olarak kağıtların optik özelliklerinde iyileşmeler meydana gelmiştir. NaOH oranının %14’ten %16’ya çıkarılmasıyla parlaklık değeri 28.7’den 48.9’ya yükselirken sarılık değeri 48.3’dan 41.8’e düşmüştür. Bambudan kağıt hamuru üretiminin yapıldığı bir çalışmada pişirmelerde kullanılan alkali miktarları %12, %14, %16 ve %18 oranlarında değiştirilmiş ve alkali oranının kağıt hamuru ve kağıt özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda alkali oranının %12’den %18’e çıkarılması ile kağıt hamurlarının parlaklık değerleri 11.7’dan 22.2’e yaklaşık %47’lik bir oranda yükseliş göstermiştir (Deniz ve ark., 2017). Soda pişirmelerinde lignin tamamen uzaklaşmamaktadır. Bu nedenle hamura koyu rengi vermekte ve parlaklık değerlerini düşürüp sarılık değerlerini arttırmaktadır (Behin ve ark., 2008). Alkali oranı arttıkça uzaklaşan lignin miktarı da artmakta ve dolayısıyla üretilen kağıtların parlaklık değerleri artarken sarılık değerleri azalmaktadır. Alkali (NaOH) oranındaki artışların buğday saplarından elde edilen kağıt hamurlarının parlaklık ve sarılık özellikleri üzerine olumlu bir etki gösterdiği yapılan bu çalışma ile tespit edilmiştir.

Fiziksel özelliklerden sadece yırtılma mukavemeti NaOH oranının artması ile yükselirken patlama mukavemeti düşmüş, kopma uzunluğunda değişme olmamıştır. NaOH oranının %14’ten %18’e getirilmesi ile yırtılma indisi yaklaşık %33.0 oranında artarken, patlama indisi %22.4 oranında azalmıştır. Kopma uzunluğunda ise farklı bir durum söz konusudur. NaOH oranının %14’ten %16’ya çıkarılmasıyla kopma uzunluğu değeri yaklaşık %8.52 oranında artarken %18’e çıkarıldığında herhangi bir artışın olmadığı gözlemlenmiştir. NaOH oranındaki artışlar selülozun daha hızlı bozunmasına (degrade) neden olduğu ve seçici delignifikasyonu azalttığı için üretilen kağıtların fiziksel özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir (Yue ve ark., 2016). Pişirme sırasında kullanılan yüksek alkali oranı ile lifler içerisine girerek lif-lif bağlanma oranını azaltmakta ve kağıdın mukavemet özelliklerini düşürmektedir (Zhai ve Zhou., 2014). Wang ve ark. (2008) yapmış oldukları bir çalışmada NaOH’in pamuk liflerinin amorf bölgelerinin bağlanma yeteneğini azalttığını rapor etmişlerdir. Hemiselülozlar alkali muamelesi ile kolayca çözünmektedirler. Polisakkarit olan selüloz ve hemiselülozlarda bulunan hidroksil grupları ve hidrojen bağları liflerin birbirleriyle bağlanmasını sağlamaktadır. Soda pişirmelerinde kullanılan NaOH oranının yüksek tutulması selüloz ve hemiselülozların degrade olmasına neden olarak lifler arası bağlanmayı zayıflatmakta ve dolayısıyla kağıtların fiziksel özelliklerini düşürmektedir. Kopma mukavemeti veya uzunluğu genellikle lif mukavemeti ve bağlanması gibi faktörlerden türetilmiş kağıt mukavemetinde yapılan uygulamaların etkilerini göstermede kullanılmaktadır. Yapılan bu çalışmada alkali (NaOH) oranındaki artış kopma uzunluğu üzerine olumsuz etki göstermiştir. Bu nedenle daha önceki çalışmalara dayanarak belirlenen ve %14, 16 ve 18 olarak kullanılan NaOH oranlarından %14’ün kullanılması bu özellikler açısından daha iyi sonuç verebilmektedir.

Aşağıda Çizelge 4.17’de NaOH oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.17. NaOH oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları

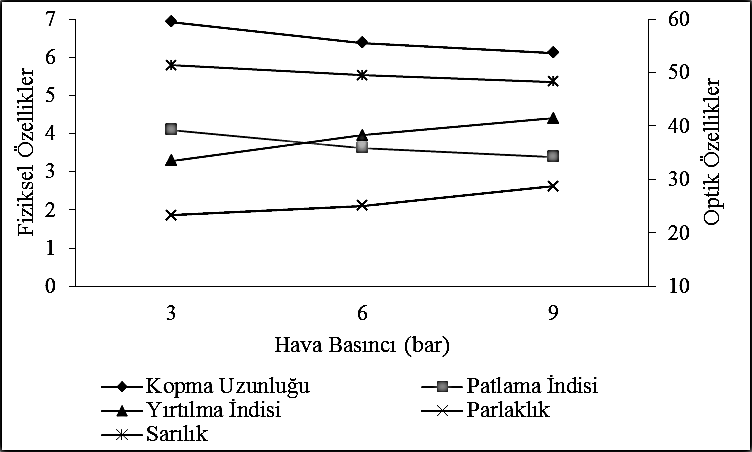
|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Özellikler | NaOH Oranı (%) | Ortalama | Std. Sapma | Minimum | Maksimum | Sig. |
| Kopma Uzunluğu (km) | 14.00 | \*6.62a | 0.31 | 6.12 | 7.05 | .133 |
| 16.00 | 6.29a | 0.46 | 5.66 | 7.38 |
| 18.00 | 6.61a | 0.53 | 5.77 | 7.65 |
| Patlama İndisi  (kPa.m2 g-1) | 14.00 | \*3.81a | 0.22 | 3.39 | 4.12 | .000 |
| 16.00 | 2.98b | 0.27 | 2.36 | 3.32 |
| 18.00 | 3.10b | 0.18 | 2.63 | 3.30 |
| Yırtılma İndisi (mN.m2.g-1) | 14.00 | 4.15b | 0.43 | 3.29 | 4.54 | .000 |
| 16.00 | 6.24a | 0.76 | 5.44 | 7.97 |
| 18.00 | \*6.25a | 0.50 | 5.47 | 6.76 |
| Parlaklık (%ISO) | 14.00 | 24.84c | 2.68 | 19.31 | 28.67 | .000 |
| 16.00 | 40.76b | 2.88 | 34.65 | 45.04 |
| 18.00 | \*43.40a | 2.85 | 37.91 | 48.96 |
| Opaklık (%ISO) | 14.00 | \*97.57a | 0.49 | 96.66 | 98.52 | .000 |
| 16.00 | 97.22a | 0.56 | 96.28 | 98.16 |
| 18.00 | 95.98b | 0.87 | 94.02 | 97.05 |

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır. “\*” işareti ile gösterilen değerler kağıt özelliklerinde istenilen değerleri ifade etmektedir.

Yapılan varyans analizi sonuçlarına göre NaOH oranının kopma uzunluğu (p<0.133) hariç diğer fiziksel ve optik özelliklerde anlamlı bir etkisinin olduğu yukarıdaki Çizelge 4.17’de görülmektedir. Duncan testine göre patlama indisi üzerinde NaOH’ın %16 ve %18 oranlarında, yırtılma indisi üzerinde NaOH’ın %16 ve %18 oranlarında ve opaklık değeri üzerinde NaOH’ın %14 ve %16 oranlarında kullanımında %5 yanılma olasılığı sınırında belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir.

### Hava basıncının kağıt fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi

Buğday saplarından Soda-Hava-KBH4 yöntemi ile üretilen kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine hava basıncının etkisini belirlemek için NaOH oranı %14, KBH4 oranı ise %0.7 (12 nolu pişirme esas alınmıştır) olarak sabit tutulmuştur. Bu verilere göre aşağıda Şekil 4.11’de hava basıncının elde edilen kağıt hamurlarının özelliklerine etkisi verilmiştir.



Şekil 4.11. Hava basıncının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi

Yukarıda Şekil 4.11 incelendiğinde hava basıncının optik özellikler üzerine olumlu fiziksel özellikler üzerine ise genel olarak olumsuz bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Hava basıncının 3 bardan 9 bara çıkarılması ile optik özelliklerden parlaklık değeri yaklaşık %18.7 oranında artarken sarılık değeri ise %5.9 oranında bir azalış göstermektedir. Oksijen yerine ikame olarak kullanılabilen havanın kağıt optik özellikleri üzerine olumlu bir etki gösterdiği yapılan birçok çalışmada rapor edilmiştir (Kolaylı, 1996; Gençer, 2003; Fatehi ve ark., 2009).

Fiziksel özelliklerden kopma uzunluğu ve patlama indisinde azalmalar meydana gelirken yırtılma indisinde artışların olduğu görülmektedir. Hava basıncının 3 bardan 9 bara çıkarılması ile kopma uzunluğu %11.7, patlama indisi ise %17.3 oranında azalırken yırtılma indisi %25.2 oranında artmıştır. Fatehi ve arkadaşları (2009), pirinç sapları ile yapmış oldukları bir çalışmada kağıt hamuru üretiminde soda-hava-antrakinon yöntemini kullanmışlar ve hava basıncının kağıtlarını fiziksel özelliklerinden kopma değerlerini düşürdüğü yırtılma değerlerini ise arttırdığını tespit etmişlerdir. Hava kullanmadan yapmış oldukları pişirmelerden üretilen kağıtların kopma ve yırtılma indisleri sırasıyla 35.3 (Nm/g) ve 2.6 (Nm2/kg) iken 7 bar hava kullanarak elde ettikleri kağıtlarda aynı değerler 31.4 ve 6.5 bulunmuştur. Kağıt hamuru üretiminde hava hem fiyat açısından hem de kazandırdığı özellikleri açısından oksijenin yerine de kullanılabilmektedir.

Aşağıda Çizelge 4.18’de hava basıncının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.18. Hava basıncının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları

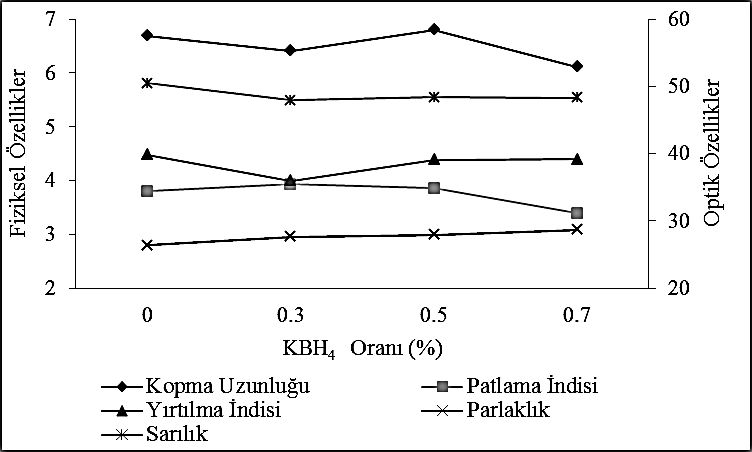
|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Özellikler | Hava Basıncı (bar) | Ortalama | Std. Sapma | Minimum | Maksimum | Sig. |
| Kopma Uzunluğu (km) | 3.00 | \*6.73a | 0.62 | 5.77 | 7.65 | .107 |
| 6.00 | 6.37a | 0.29 | 5.86 | 6.86 |
| 9.00 | 6.41a | 0.34 | 5.66 | 6.80 |
| Patlama İndisi  (kPa.m2 g-1) | 3.00 | \*3.43a | 0.42 | 2.96 | 4.12 | .396 |
| 6.00 | 3.18a | 0.47 | 2.36 | 3.86 |
| 9.00 | 3.28a | 0.41 | 2.63 | 3.93 |
| Yırtılma İndisi (mN.m2.g-1) | 3.00 | 5.48a | 1.32 | 3.29 | 6.75 | .951 |
| 6.00 | \*5.63a | 1.20 | 3.96 | 7.97 |
| 9.00 | 5.54a | 1.00 | 4.00 | 6.84 |
| Parlaklık (%ISO) | 3.00 | 33.73c | 8.89 | 19.31 | 42.66 | .014 |
| 6.00 | 36.71b | 9.05 | 23.87 | 44.96 |
| 9.00 | \*38.57a | 8.34 | 26.36 | 48.96 |
| Opaklık (%ISO) | 3.00 | 96.68a | 1.21 | 94.02 | 97.82 | .517 |
| 6.00 | \*97.12a | 0.93 | 95.93 | 98.52 |
| 9.00 | 96.97a | 0.62 | 95.96 | 97.89 |

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır. “\*” işareti ile gösterilen değerler kağıt özelliklerinde istenilen değerleri ifade etmektedir.

Yapılan varyans analizi sonuçlarına göre hava basıncının fiziksel ve optik özelliklerde parlaklık değeri hariç (p<0.014) anlamlı bir etkisinin olmadığı yukarıdaki Çizelge 4.18’de görülmektedir. Duncan testine göre ise fiziksel özellikler üzerinde hava basıncı miktarlarının %5 yanılma olasılığı sınırında belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir. Parlaklık değeri üzerine ise belirgin farklılıkların olduğu tespit edilmiştir.

### KBH4 oranını kağıt fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi

Buğday saplarından Soda-Hava-KBH4 yöntemi ile üretilen kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine KBH4 oranının etkisini belirlemek için NaOH oranı %14, hava basıncı 9 bar (12 nolu pişirme esas alınmıştır) olarak sabit tutulmuştur. Bu verilere göre aşağıda Şekil 4.12’de KBH4’ün elde edilen kağıt hamurlarının özelliklerine etkisi verilmiştir.



Şekil 4.12. KBH4 oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisi

Şekil 4.12 incelendiğinde ise KBH4 oranının kağıtların optik özellikleri üzerine olumlu bir etki gösterdiği tespit edilmiştir. KBH4 oranının %0.7’ye çıkarılması ile parlaklık değeri yaklaşık olarak %8.1 oranında artarken sarılık değeri ise %4.3 oranında azalmıştır. KBH4’ün kağıt parlaklık değerleri üzerine etkisini belirlemek için yapılan bir çalışmada sahil çamından elde edilen kağıt hamurlarının KBH4 ilavesi ile parlaklık değerlerinin arttığı rapor edilmiştir (Gülsoy ve ark., 2016). Yine NaBH4 ile yapılan bir çalışmada borlu bileşiklerin parlaklık değerleri üzerine olumlu bir etki gösterdiği belirtilmiştir (Gülsoy ve Eroğlu, 2011). Borlu bileşikler ağartıcı özelliklerinin olmasından dolayı parlaklık değerleri üzerine olumlu bir etki göstermektedir. Borlu bileşiklerin parlaklık üzerine olan etkileri birçok çalışma ile de ispatlanmıştır (Tutuş ve Alma, 2005; Akgül ve ark., 2007).

Şekil 4.12’ye göre KBH4 oranı arttıkça kopma uzunluğu ve patlama değerleri düşüş gösterirken yırtılma indisinde herhangi bir etkinin olmadığı gözlemlenmiştir. Kopma uzunluğu ve patlama indisi değerleri pişirme ortamına KBH4 ilavesi ile sırasıyla %8.5 ve %10.8 oranlarında azalış gösterirmiştir. Gülsoy ve arkadaşları (2016), KBH4’ün sahil çamı odunlarından elde edilen kağıt hamuru ve kağıtların özelliklerine etkisi üzerine yapmış oldukları bir çalışmada, pişirme ortamına ilave edilen KBH4’ün kağıtların kopma, patlama ve yırtılma mukavemetlerini düşürdüğünü rapor etmişlerdir. Başka bir çalışmada ise diğer borlu bileşik olan NaBH4’ün kağıtların fiziksel özellikleri üzerine negatif bir etkiye sahip olduğu belirtilmiştir (Akgül ve ark., 2007; Çöpür ve Tozluoğlu, 2008; İstek ve Özkan, 2008). Fiziksel özelliklerdeki bu kayıplar KBH4’ün pişirme sırasında selüloz zincirlerindeki soyulma reaksiyonunu önlemesi ve liflerdeki lignini yeteri kadar uzaklaştıramamasından kaynaklanabilmektedir. Lifler üzerinde bulunan lignin, lifleri daha az esnek hale getirmekte ve dolayısıyla mukavemet özelliklerini düşürmektedir.

Aşağıda Çizelge 4.19’da KBH4 oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.19. KBH4 oranının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkisini gösteren varyans analizi ve duncan testi sonuçları

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Özellikler | KBH4 Oranı (%) | Ortalama | Std. Sapma | Minimum | Maksimum | Sig. |
| Kopma Uzunluğu (km) | 0.00 | \*6.62a | 0.46 | 5.96 | 7.38 | .557 |
| 0.30 | 6.32a | 0.46 | 5.66 | 7.01 |
| 0.50 | 6.55a | 0.52 | 5.86 | 7.65 |
| 0.70 | 6.54a | 0.40 | 6.12 | 7.37 |
| Patlama İndisi  (kPa.m2 g-1) | 0.00 | 3.22a | 0.44 | 2.36 | 3.80 | .734 |
| 0.30 | 3.36a | 0.46 | 2.63 | 3.99 |
| 0.50 | \*3.40a | 0.43 | 2.93 | 4.12 |
| 0.70 | 3.20a | 0.45 | 2.63 | 4.10 |
| Yırtılma İndisi (mN.m2.g-1) | 0.00 | 5.44a | 0.81 | 4.48 | 6.71 | .971 |
| 0.30 | \*5.70a | 1.50 | 3.43 | 7.97 |
| 0.50 | 5.51a | 1.02 | 4.01 | 6.76 |
| 0.70 | 5.54a | 1.34 | 3.29 | 6.83 |
| Toplam | 5.55 | 1.15 | 3.29 | 7.97 |
| Parlaklık (%ISO) | 0.00 | 34.61c | 9.03 | 19.31 | 44.08 | .043 |
| 0.30 | 36.29b | 9.33 | 21.86 | 45.04 |
| 0.50 | 36.88b | 8.56 | 23.97 | 45.46 |
| 0.70 | \*37.56a | 9.36 | 23.32 | 48.96 |
| Opaklık (%ISO) | 0.00 | \*97.39a | 0.61 | 96.42 | 98.16 | .292 |
| 0.30 | 97.00a | 0.90 | 95.84 | 98.52 |
| 0.50 | 96.66a | 0.95 | 94.71 | 97.88 |
| 0.70 | 96.64a | 1.18 | 94.02 | 97.63 |

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır. “\*” işareti ile gösterilen değerler kağıt özelliklerinde istenilen değerleri ifade etmektedir.

Yapılan varyans analizi sonuçlarına göre KBH4 oranının parlaklık değeri (p<0.043) hariç diğer fiziksel ve optik özelliklerde anlamlı bir etkisinin olmadığı yukarıdaki Çizelge 4.19’da görülmektedir. Duncan testine göre parlaklık değeri üzerinde KBH4’ün %0.3 ve %0.5 oranlarında kullanımında %5 yanılma olasılığı sınırında belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir.

## Atık Ofis Kağıtlarından Elde Edilen Kağıt Hamurlarına Ait Bulgular

Aşağıda Çizelge 4.20 ve 4.21’de atık ofis kağıtlarından mürekkep giderme işlemi sonrası elde edilen mürekkep giderme etkinliği (IEERIC), verim ve atık çamur değerleri ve mürekkebi giderilmiş hamurlardan üretilen kağıtların optik özellikleri verilmiştir.

İlk olarak yüzdürme işlemlerinde en etkin süreyi belirlemek için flotasyon işlemi süresi 10, 30 ve 45 dakika olmak üzere 3 farklı koşulda gerçekleştirilmiştir. INGEDE standardına göre yapılan yüzdürme işlemleri sonucunda Çizelge 4.20’de görüldüğü gibi 10 dk, 30 dk ve 45 dk sonrası elde edilen IEERIC değerleri sırasıyla 5.11, 62.04 ve 63.67 olarak tespit edilmiştir.

Elde edilen bu sonuçlara göre enerji ve zaman kaybı göz önüne alındığında ve Çizelge 4.21’deki optik özellikler de incelendiğinde mürekkep giderme işleminin 30 dk süre ile yapılması en uygun sonuçları vermiştir. Enzim uygulanarak yapılan mürekkep giderme işlemlerinde süre 30 dk olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.20. Atık ofis kağıtlarının mürekkep giderme sonrası elde edilen IEERIC, verim ve atık çamur değerleri

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Kısaltmalar | Açıklama | IEERIC (%) | Verim (%) | Atık Çamur (%) |
| Kimyasalsız mürekkebi giderilmemiş | Ksız UP | - | 94.30 | - |
| Kimyasallı mürekkebi giderilmemiş | Klı UP | - | 93.31 | - |
| Kimyasallı mürekkebi giderilmiş (10 dk) | Klı DP 10dk | 5.11 | 87.85 | 5.58 |
| Kimyasallı mürekkebi giderilmiş (30 dk) | Klı DP 30dk | 62.04 | 76.78 | 9.37 |
| Kimyasallı mürekkebi giderilmiş (45 dk) | Klı DP 45dk | 63.67 | 75.80 | 9.63 |
| Kimyasalsız selülaz yok ph5.5 | Ksız+Csız Kontrol | 1.81 | 74.92 | 3.27 |
| Kimyasalsız 2.5 U/g selülaz ph5.5 | Ksız-2.5 U/g Clase | 11.94 | 72.80 | 4.75 |
| %50 Kimyasallı | %50 Klı | 57.39 | 74.89 | 6.03 |
| %50 Kimyasallı 2.5 U/g selülaz ph5.5 | %50 Klı+2.5 U/g Clase | 69.52 | 69.68 | 9.34 |
| Kimyasallı 2.5 U/g selülaz ph5.5 | Klı-2.5 U/g Clase | 74.31 | 73.15 | 11.77 |

Çizelge 4.21. Atık ofis kağıtlarının mürekkep giderme işlemi sonrası optik özellikleri

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Kısaltmalar | Beyazlık (%ISO) | Parlaklık (%ISO) | Sarılık (E313) | Opaklık (%ISO) | ERIC  (ppm) |
| Baskısız-Ksız | 76.57±0.2 | 93.33±0.9 | -26.86±0.9 | 93.35±1.2 | 154.16±10 |
| Baskısız –Klı | 77.16±0.1 | 94.39±1.0 | -27.32±1.0 | 94.83±1.7 | 163.14±3 |
| Ksız UP | 64.66±1.9 | 77.66±3.2 | -24.58±3.2 | 96.85±1.6 | 423.32±31 |
| Ksız DP | 65.09±1.4 | 78.22±2.4 | -24.71±2.4 | 96.22±1.2 | 414.62±18 |
| Klı UP | 69.09±1.6 | 84.08±2.9 | -26.54±2.9 | 95.66±1.6 | 319.70±23 |
| Klı DP 10dk | 68.84±1.7 | 82.03±2.7 | -17.36±2.7 | 95.95±1.4 | 311.71±23 |
| Klı DP 30dk | 72.43±0.9 | 88.70±1.6 | -27.41±1.6 | 95.14±1.1 | 222.56±13 |
| Klı DP 45dk | 72.01±1.1 | 88.56±2.2 | -25.76±1.3 | 96.27±0.3 | 220.01±13 |
| Ksız+Csız Kontrol | 67.32±1.2 | 82.25±1.9 | -26.98±0.8 | 96.80±0.4 | 316.86±14 |
| Ksız-2.5 U/g Clase | 67.33±0.9 | 82.61±1.4 | -27.58±0.7 | 96.28±0.3 | 301.00±10 |
| %50 Klı | 71.63±0.9 | 87.74±1.4 | -27.40±0.5 | 95.63±0.7 | 229.85±10 |
| %50 Klı+2.5U/g Clase | 71.77±0.9 | 89.15±1.11 | -29.39±0.8 | 96.21±0.5 | 200.86±7 |
| Klı-2.5 U/g Clase | 72.91±0.6 | 89.53±0.9 | -29.51±0.4 | 95.55±0.3 | 203.36±5 |

Selülaz enziminin mürekkep giderme etkinliği üzerine etkisini belirlemek için farklı şartlarda mürekkep giderme işlemleri yapılmıştır. INGEDE standardında belirtilen kimyasal miktarlarının tamamı (%100), yarısı (%50) ve kimyasallar kullanılmadan yüzdürme işlemleri gerçekleştirilmiştir.

%50 kimyasal kullanılan yüzdürme işlemi sonrası elde edilen ERIC değeri 229 ppm iken %50 kimyasal ve 2.5 U/g selülaz kullanımı ile bu değer yaklaşık olarak %12.7 azalarak 200 ppm’e kadara düşmüştür. IEERIC (mürekkep giderme etkinliği) değeri ise selülaz enzimi kullanılarak yaklaşık olarak %17.4 oranında artış göstermiştir. Chandranupap ve arkadaşları (2017) yaptıkları bir çalışmada noniyonik sürfaktan ve selülaz enziminin atık ofis kağıtlarının mürekkep giderme işlemindeki etkisini araştırmışlardır. Enzim kullanmadan yapılan yüzdürme işlemi sonrası kağıtların ERIC değerlerinin yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca enzim ve sürfaktant miktarlarındaki artışın kağıdın optik ve fiziksel özellikleri üzerine negatif bir etkiye sahip olduğunu belirlemişlerdir. %100 kimyasalın kullanıldığı denemede ise ERIC değeri 222.6 ppm olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre selülaz enziminin kullanımı ile hem kimyasal oranı azaltılmış hem de ERIC değeri düşürülerek mürekkep giderme etkinliği artmıştır. Yapılan birçok araştırmada da selülaz enziminin yüzdürme işleminde kullanılması ile mürekkep giderme etkinliğinin olumlu etkilendiği tespit edilmiştir (Zhang ve ark., 2008; Pathak ve ark., 2011; Gil ve ark., 2013)

Optik özelliklerden beyazlık değeri %50 kimyasal kullanılarak elde edilen kağıtlarda 71.6 iken selülaz kullanımı ile elde edilen kağıtlarda 71.8 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar doğrultusunda selülaz kullanımının beyazlık üzerine kayda değer bir etkiye sahip olmadığı, selülaz enziminin koyu bir renge sahip olmasından dolayı %100 kimyasal kullanılarak elde edilen kağıtların beyazlık değerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Pathak ve arkadaşları (2011), yaptıkları bir çalışmada kimyasal ve enzimatik mürekkep giderme yaparak atık ofis kağıtlarının bazı özelliklerini araştırmışlardır. Yaptıkları çalışma sonucunda enzimatik mürekkep giderme sonucu elde edilen kağıtların parlaklık ve beyazlık değerlerinin kimyasal mürekkep gidermeye göre yaklaşık olarak %2.1 oranında azaldığını tespit etmişlerdir. Bunun nedeni, kimyasal mürekkep gidermede kullanılan hidrojen peroksitten, enzimin koyu renkli olmasından ve kaplama ve dolgu pigmentlerinin daha çok uzaklaşmasından kaynaklanmasıdır.

Aşağıda Çizelge 4.22’de mürekkep giderme işlemi sonrası üretilen kağıtların bazı fiziksel özellikleri verilmiştir.

Çizelge 4.22. Mürekkep giderme koşullarının atık ofis kağıtların bazı fiziksel özellikleri üzerine etkisi

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Yüzdürme İşlemi | Kopma uzunluğu (km) | Patlama İndisi (kPa m2/gr) | Hacimlilik (cm3/gr) | Yoğunluk (gr/cm3) |
| %50 Kim. | 3.18 | 2.11 | 1.68 | 0.60 |
| %50 Kim.+2.5 U/g Clase | 3.06 | 2.07 | 1.69 | 0.60 |
| %100 Kim. | 2.73 | 1.92 | 1.78 | 0.56 |
| %100 Kim.+2.5 U/g Clase | 3.27 | 2.25 | 1.79 | 0.56 |

Çizelge 4.22 incelendiğinde %100 kimyasal kullanılarak elde edilen kağıtlarda kopma uzunluğu 2.73 km iken 2.5 U/g selülaz ilavesi ile elde edilen kağıtlarda bu değer yaklaşık %16.5 oranında artarak 3.27 km olmuştur. Aynı şekilde patlama indisi değerleri incelendiğinde selülaz enziminin mürekkep gidermede 2.5 U/g oranında kullanılması ile yaklaşık %14.7 ‘lik bir artış göstermiştir. Fiziksel özelliklerin selülaz enziminin kullanımı ile artmasının sebeplerinden biri enzimin lif yüzeylerinde fibrillenmeyi sağladığı gibi iç fibrilasyonda sağlaması ve lif-lif bağlarını kuvvetlendirmesidir (Pathak ve ark., 2011). Hacimlilik ve yoğunluk değerleri üzerine selülaz enziminin kayda değer bir etkisinin olmadığı bu çalışmada tespit edilmiştir.

### Atık ofis kağıtlarına ait SEM görüntüleri

Atık ofis kağıtları hamurlarından mürekkep giderme işleminden sonra elde kağıtların SEM görüntüleri mürekkep giderme koşullarında kullanılan selülaz enziminin etkisini belirlemek amacıyla aşağıda Şekil 4.13’te verilmiştir.

Şekil 4.13 incelendiğinde, selülaz enziminin lifler üzerinde negatif bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Mürekkep giderme işleminde kullanılan kimyasalların ve selülaz enziminin kağıt içerisinde bulunan dolgu maddelerinin büyük bir kısmını uzaklaştırdığı tespit edilmiştir. Sonuç olarak atık ofis kağıtlarının mürekkeplerinin uzaklaştırılması sırasında selülaz enziminin kullanımının SEM görüntüleri, IEERIC ve optik özellikleri incelendiğinde herhangi bir dezavantaja sahip olmadığı belirlenmiştir.

|  |  |
| --- | --- |
| C:\Users\Mustafa Çiçekler\Google Drive\Doktora Dosyalarım\MOW ONP ATIK KAĞITLAR\SEM GÖRÜNTÜLERİ\MOW UP 2.tif | |
| Mürekkebi giderilmemiş (2000xbüyütme) | |
| C:\Users\Mustafa Çiçekler\Google Drive\Doktora Dosyalarım\MOW ONP ATIK KAĞITLAR\SEM GÖRÜNTÜLERİ\MOW O5KIM 1.tif | C:\Users\Mustafa Çiçekler\Google Drive\Doktora Dosyalarım\MOW ONP ATIK KAĞITLAR\SEM GÖRÜNTÜLERİ\MOW O5KIM CEL 1.tif |
| %50 Kimyasal – 0 U/g Selülaz (2000x büyütme) | %50 Kimyasal – 2.5 U/g Selülaz (2000x büyütme) |

Şekil 4.13. Farklı koşullarda mürekkebi giderilmiş ve giderilmemiş atık ofis kağıtlarına ait SEM görüntüleri

### Atık ofis kağıtlarına ait leke analiz ölçüm sonuçları

Mürekkep giderme işlemlerinden sonra üretilen kağıtlarda kalan lekelere ait analiz sonuçları aşağıda Çizelge 4.23’te verilmiştir. Analizler bir metrekare alandaki sonuçları göstermektedir.

Selülaz enziminin mürekkep giderme işlemlerinde etkisini belirlemek için 6 farklı koşulda (A, B, C, D, E ve F) yüzdürme işlemi gerçekleştirilmiştir. A ve B koşullarında uygulanan yüzdürme işlemi sonrası elde edilen hamurların leke analiz sonuçları incelendiğinde A koşulunda mürekkebi giderilen kağıtlardaki lekelerin toplam kapladığı alan 2066 mm2/m2 iken B koşulunda mürekkebi giderilen kağıtların lekelerin kapladığı toplam alan 1569 mm2/m2 olarak ölçülmüştür. Yüzdürme işleminde selülaz enzimi yalnız başına kullanıldığında lekelerin kapladığı alan yaklaşık %24 oranında azalmıştır. Bu kağıtların ERIC değerleri karşılaştırıldığında ise A koşulunda mürekkebi giderilen kağıtların ERIC değeri 414.6 ppm iken B koşulundaki kağıtlarının ERIC değeri yaklaşık %23.6 oranında azalarak 316.9 ppm’dir. Bu sonuçlara göre ERIC değeri de leke analiz sonuçları ile örtüşmektedir.

Çizelge 4.23. Atık ofis kağıtlarından mürekkep giderme işlemleri sonrası üretilen kağıtlara ait bir metrekaredeki leke analiz ölçüm sonuçları

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Mürekkep Giderme Koşulları | **Kimyasal: %0-Selülaz: 0 U/g**  **(A)** | | | **Kimyasal: %0-Selülaz: 2.5 U/g**  **(B)** | | |
| ERIC (ppm) | 414.6 | | | 316.9 | | |
| Boyut (mm2) | Adet | Alan (mm2) | ppm | Adet | Alan (mm2) | ppm |
| 0.02-0.03 | 31200 | 753.44 | 75400 | 27200 | 666.68 | 66720 |
| 0.03-0.04 | 11200 | 383.52 | 38376 | 6400 | 217.92 | 21804 |
| 0.04-0.05 | 5600 | 246.6 | 24676 | 1200 | 55.92 | 5596 |
| 0.05-0.06 | 2400 | 124.72 | 12480 | 2000 | 110.4 | 11044 |
| 0.06-0.07 | 1600 | 103.24 | 10328 | 1600 | 101.08 | 10112 |
| 0.07-0.08 | 800 | 58.8 | 5880 | 800 | 58.08 | 5808 |
| 0.08-0.09 | 400 | 32.96 | 3300 | 800 | 70.24 | 7028 |
| 0.09-0.10 | 0 | 0 | 0 | 400 | 38 | 3801.6 |
| 0.10-0.15 | 800 | 88.16 | 8824 | 400 | 43.72 | 4376 |
| 0.15-0.20 | 1200 | 193.56 | 19368 | 400 | 78.84 | 7888 |
| 0.20-0.25 | 400 | 81 | 8104 | 0 | 0 | 0 |
| 0.25-0.30 |  |  |  | 0 | 0 | 0 |
| 0.30-0.40 |  |  |  | 400 | 127.6 | 12768 |
| **Toplam** | **55600** | **2066** | **206736** | **41600** | **1568.5** | **156946** |
| Mürekkep Giderme Koşulları | **Kimyasal: %100-Selülaz: 0 U/g**  **(C)** | | | **Kimyasal: %100-Selülaz: 2.5 U/g**  **(D)** | | |
| ERIC (ppm) | 222.6 | | | 203.4 | | |
| Boyut (mm2) | Adet | Alan (mm2/m2) | ppm | Adet | Alan (mm2/m2) | ppm |
| 0.02-0.03 | 7600 | 174.88 | 17504 | 2400 | 48.36 | 4840 |
| 0.03-0.04 | 3200 | 100.4 | 10040 | 2000 | 62.48 | 6260 |
| 0.04-0.05 | 1200 | 57.2 | 5728 | 800 | 33.8 | 3368 |
| 0.05-0.06 | 800 | 44.36 | 4440 | 0 | 0 | 0 |
| 0.06-0.07 | 1200 | 78.24 | 7824 | 0 | 0 | 0 |
| 0.07-0.08 | 800 | 57.72 | 5776 | 800 | 58.08 | 5800 |
| 0.08-0.09 | 0 | 0 | 0 | 400 | 34.4 | 3448 |
| 0.09-0.10 | 0 | 0 | 0 | 400 | 39.8 | 3996 |
| 0.10-0.15 | 400 | 42.04 | 4220 | 0 | 0 | 0 |
| 0.15-0.20 | 400 | 62.44 | 18240 | 800 | 120.04 | 12020 |
| 0.20-0.25 | 800 | 169.68 | 16996 | 400 | 96.92 | 9688 |
| **Toplam** | **16400** | **786.96** | **90768** | **8000** | **493.88** | **49420** |
| Mürekkep Giderme Koşulları | **Kimyasal: %50-Selülaz: 0 U/g**  **(E)** | | | **Kimyasal: %50-Selülaz: 2.5 U/g**  **(F)** | | |
| ERIC (ppm) | 229.85 | | | 200.86 | | |
| Boyut (mm2) | Adet | Alan (mm2) | ppm | Adet | Alan (mm2) | ppm |
| 0.02-0.03 | 16800 | 338.48 | 33840 | 4000 | 97.28 | 9720 |
| 0.03-0.04 | 6400 | 208.48 | 20852 | 1200 | 37.48 | 3760 |
| 0.04-0.05 | 2000 | 84.72 | 8480 | 1600 | 74.48 | 7460 |
| 0.05-0.06 | 1200 | 60.04 | 6000 | 0 | 0 | 0 |
| 0.06-0.07 | 2400 | 144.24 | 14444 | 800 | 49.96 | 4992 |
| 0.07-0.08 | 400 | 31.36 | 3144 | 400 | 30.24 | 3020 |
| 0.08-0.09 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0.09-0.10 | 800 | 72.16 | 7220 | 800 | 72.16 | 7220 |
| 0.10-0.15 | 800 | 86.72 | 8672 | 400 | 41 | 4120 |
| 0.15-0.20 | 400 | 60.8 | 6088 | 400 | 67.4 | 6764 |
| **Toplam** | **31200** | **1087** | **108740** | **9600** | **470** | **47056** |

Geçen 30 yıl boyunda, mürekkep giderme işleminde kullanılan zararlı kimyasalların yerini tutacak potansiyele sahip olan selülaz, ksilanaz, lakkaz ve lipaz gibi çok sayıda enzim kullanılmaya başlanmıştır (Kim ve ark., 1991; Welt and Dinus, 1995; Bajpai, 1997; Morkbak ve Zimmermann, 1998). Selülaz ve hemiselülazların kağıt yüzeyindeki lifleri soyarak mürekkep parçacıklarını kopardığı kanıtlanmıştır (Welt and Dinus, 1995; Bajpai, 1997).

C koşulu kullanılarak mürekkebi giderilen kağıtlardaki lekelerin kapladığı alan ile D koşuluyla mürekkebi giderilen kağıtlardaki lekelerin kapladığı alanlar sırasıyla 787 mm2/m2 ve 494 mm2/m2 iken, ERIC değerleri ise 222.6 ppm ve 203.4 ppm olarak bulunmuştur. Geleneksel yüzdürme işleminde selülaz enzimi ilave edildiğinde lekelerin kapladığı alan ve ERIC değerleri sırasıyla %37.2 ve %8.6 oranlarında azalmıştır. Bugüne kadar sellülolitik (selüloz hidrolize edebilen) enzimler atık ofis kağıtlarının mürekkebinin giderilmesinde en iyi sonuçları vermiştir. Hem pilot tesisinde hem de fabrika uygulamasında selülaz kullanımı ile kimyasal maliyetin azaldığı, mürekkep ve yapışkanların uzaklaştırılmasının iyileştiği, drenaj ve rantabilitenin geliştiği ve proses suyunun kimyasal ve biyolojik oksijen isteğinin azaldığı kanıtlanmıştır (Heise ve ark., 1996;Tausche, 2002; Saari, 2004).

E koşulu ile mürekkebi giderilen kağıtlar ile F koşulunda mürekkebi giderilen kağıtlara yapılan leke analizi sonucunda lekelerin kapladığı alan sırasıyla 1087 mm2/m2 ve 470 mm2/m2, ERIC değerleri ise 229.9 ppm ve 200.9 ppm olarak bulunmuştur. Selülaz enzim kullanılarak lekelerin kapladığı alan ve ERIC değerleri sırasıyla %56.8 ve %12.6 oranlarında azalmıştır. Çizelge 4.23 incelendiğinde, atık ofis kağıtlarının mürekkep giderme işlemlerinde selülaz enziminin kullanımının oldukça etkili olduğu görülmektedir. Geleneksel yöntemlerde kullanılan kimyasal miktarının yarıya indirilmesi ve 2.5 U/g selülaz enzimi kullanılması ile mürekkebi giderilen hamurlardan üretilen kağıtlardaki leke analizleri geleneksel yöntemlerde kullanılan kimyasal kullanımına göre oldukça etkili olmuştur. Yaygın olarak kullanılan mürekkep giderme metotları ile fotokopi ve lazer baskılı atık ofis kağıtlarının mürekkebinin giderilmesinde meydana gelen başarısızlıkların üstesinden gelebilmek için enzimatik yaklaşımlar literatürde de önerilmiştir (Jeffries ve ark., 1994).

Enzimatik mürekkep gidermenin potansiyeli değerlendirilmiş ve bir dizi farklı enzim tipi kullanılarak başarılı olduğu kanıtlanmış. Örneğin, yağ bazlı mürekkeplerin çıkarılması, lipazlar ve esterazların eklenmesiyle kolaylaştırılabilirken, selülazlar, hemiselülazlar ve lignolitik enzimlerin, lif yüzeyinde ya da bağlar arası boşluklarda bulunan mürekkep parçacıklarının uzaklaştırdığına inanılır, böylece sonraki yıkama veya yüzdürme işlemleri ile mürekkebin uzaklaştırılması kolaylaştırılır (Welt ve Dinus, 1995).

Mayeli ve Talaeipour (2010) yaptıkları bir çalışmada mürekkep giderme işlemlerinde selülaz, lipaz enzimleri ve farklı sürfaktant kullanmışlar ve bu maddelerin kağıdın optik ve leke ölçüm testlerini yapmışlardır. Elde ettikleri sonuçlar doğrultusunda mürekkep giderme işlemlerinde enzim kullanımının leke sayısını azalttığını tespit etmişlerdir. Enzimler aynı zamanda ayrılan mürekkep parçacıklarının yüzeyinde bulunan küçük lifleri ayırmaktadır. Böylece mürekkepler yüzdürme işlemi sırasında yüzeye kolaylıkla çıkarlar ve raspa yardımı ile kolaylıkla alınırlar (Kim ve ark., 1991; Mayeli ve Talaeipour, 2010).

Elde edilen bu sonuçlara göre en uygun mürekkep giderme koşulu olarak %50 kimyasal ve 2.5 U/g selülaz enzimi kullanılan mürekkep giderme koşulu belirlenmiş ve bu koşulda mürekkebi giderilen kağıt hamurları ağartma kademelerinde kullanılmıştır.

## Atık Gazete Kağıtlarından Elde Edilen Kağıt Hamurlarına Ait Bulgular

Aşağıda Çizelge 4.24 ve 4.25’te atık gazete kağıtlarından mürekkep giderme işlemi sonrası elde edilen IEERIC, verim ve atık çamur değerleri ve mürekkebi giderilmiş hamurlardan üretilen kağıtların optik özellikleri verilmiştir.

Mürekkep giderme işlemi yapılmadan üretilen kağıtların ERIC değerleri 1615 ppm çıkarken %100 kimyasal kullanılarak mürekkebi giderilen gazete kağıtlarının ERIC değeri yaklaşık %29.7 oranında azalarak 1135 ppm’e düşmüştür.

Çizelge 4.24. Atık gazete kağıtlarının mürekkep giderme sonrası elde edilen IEERIC, verim ve atık çamur değerleri

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Kısaltmalar | Açıklama | IEERIC (%) | Verim (%) | Atık Çamur (%) |
| Mürekkebi giderilmemiş | UP | - | 97.36 | - |
| Kimyasalsız mürekkebi giderilmiş (30 dk) | Ksız DP | 11.33 | 72.41 | 16.25 |
| Kimyasalsız selülaz yok ph5.5 | Ksız+Csız Kontrol | 19.54 | 68.17 | 15.96 |
| Kimyasalsız 2.5 U/g selülaz ph5.5 | Ksız-2.5 U/g Clase | 20.59 | 70.27 | 18.03 |
| Kimyasallı mürekkebi giderilmiş (30 dk) | %100 Klı DP | 29.72 | 80.74 | 7.24 |
| Kimyasallı 2.5 U/g selülaz ph5.5 | %100 Klı-2.5 U/g Clase | 27.36 | 74.51 | 7.81 |
| %50 kimyasallı | %50 Klı | 29.28 | 76.55 | 10.19 |
| %50 Kimyasallı 2.5 U/g selülaz ph5.5 | %50 Klı+2.5 U/g Clase | 22.43 | 73.44 | 9.86 |

Çizelge 4.25. Atık gazete kağıtlarının mürekkep giderme işlemi sonrası optik özellikleri

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Kısaltmalar | Beyazlık (%ISO) | Parlaklık (%ISO) | Sarılık (E313) | Opaklık (%ISO) | ERIC  (ppm) |
| UP | 43.97±0.7 | 41.34±0.6 | 8.09±0.3 | 99.94±0.1 | 1615±78 |
| Ksız DP | 46.87±0.5 | 46.51±0.5 | 9.77±0.7 | 99.84±0.1 | 1432±61 |
| %100 Klı DP 30dk | 49.04±0.3 | 45.55±0.3 | 9.39±0.2 | 99.77±0.1 | 1135±35 |
| %50 Klı DP 30dk | 47.84±0.5 | 44.56±0.4 | 9.15±0.2 | 99.85±0.1 | 1242±33 |
| Ksız+Csız Kontrol | 45.10±0.4 | 42.01±0.4 | 9.32±0.2 | 99.79±0.1 | 1338±31 |
| Ksız-2.5 U/g Clase | 45.43±0.5 | 42.35±0.5 | 9.17±0.1 | 99.82±0.1 | 1321±30 |
| 50%Klı+2.5U/g Clase | 46.01±0.7 | 42.94±0.7 | 8.86±0.2 | 99.93±0.1 | 1252±86 |
| %100Klı-2.5U/g Clase | 48.13±0.8 | 44.70±0.7 | 9.33±0.2 | 99.84±0.1 | 1173±64 |

Selülaz enziminin atık gazete kağıtlarında mürekkep giderme etkinliği üzerine etkisini belirlemek için farklı şartlarda mürekkep giderme işlemleri yapılmıştır. Kimyasal kullanmadan, kimyasallar (%100) kullanılarak, kimyasal oranı yarıya (%50) indirilerek yüzdürme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Yüzdürme işlemi atık ofis kağıtlarında olduğu gibi 30 dakika boyunca uygulanmıştır.

Yukarıda verilen çizelgeler incelendiğinde mürekkep giderme işlemi yapılmadan üretilen kağıtların ERIC değerleri 1615 ppm çıkarken %100 kimyasal kullanılarak mürekkebi giderilen gazete kağıtlarının ERIC değeri yaklaşık %29.7 oranında azalarak 1135 ppm’e düşmüştür. Kimyasal oranının yarıya indirilmesi ile ERIC değerinde artışların olduğu ve beyazlık ve parlaklık değerlerinde de düşüşlerin olduğu gözlemlenmiştir. %100 kimyasal ve 2.5 U/g selülaz kullanımı ile mürekkebi giderilen kağıtları ve %100 kimyasal kullanımı ile mürekkebi giderilen kağıtların ERIC değerleri karşılaştırıldığında aralarında kayda değer bir farkın olmadığı ve hatta selülaz kullanımı ile ERIC değerlerinde artışın olduğu görülmektedir. Aynı zamanda selülaz kullanımı ile kağıtların optik özelliklerinde de azalmalar meydana geldiği gözlemlenmiştir. Zhang ve arkadaşları (2008), eski ve yeni gazete ve magazin kağıtlarının mürekkep giderme işlemini selülaz enzimi ile yapmışlardır. Yaptıkları çalışmada enzimatik mürekkep giderme işleminin kimyasal mürekkep giderme işlemine göre daha zayıf kaldığını tespit etmişlerdir. Virk ve arkadaşları (2013) ise atık gazete kağıtlarının mürekkep giderme işlemlerinde enzimatik ve kimyasal deinking işlemini birleştirmişler ve mürekkep giderme etkinliğini belirlemişlerdir. Çalışmalarında lakkaz ve ksilanaz enzimi kullanmışlar ve kimyasal oranının %50 azaltılması ve enzim kullanılması ile neredeyse kimyasal deinking işlemine eş değer sonuçların alındığını tespit etmişlerdir. Lee ve arkadaşları (2011), atık ofis kağıtları ve atık gazete kağıtları üzerinde pilot boyutlarda enzimatik mürekkep giderme işlemi gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları çalışma sonucunda enzimatik deinking işleminin atık ofis kağıtlarında etkili olduğunu, atık gazete kağıtlarında ise geleneksel kimyasal yöntemin daha etkili olduğunu tespit etmişlerdir.

Atık gazete kağıtlarının mürekkep giderme işlemi sonucu elde edilen tüm verilere göre en uygun mürekkep giderme koşulu olarak geleneksel kimyasallı mürekkep giderme işleminde kullanılan koşul belirlenmiş ve bu koşulda ağartma ve kağıt üretimi için gerekli olan kağıt hamuru miktarı kadar mürekkep giderme işlemi yapılmıştır.

### Atık gazete kağıtlarına ait SEM görüntüleri

Atık gazete kağıtları hamurlarından mürekkep giderme işleminden sonra elde kağıtların SEM görüntüleri mürekkep giderme koşullarında kullanılan selülaz enziminin etkisini belirlemek amacıyla aşağıda Şekil 4.14’te verilmiştir.

|  |  |
| --- | --- |
| C:\Users\Mustafa Çiçekler\Google Drive\Doktora Dosyalarım\MOW ONP ATIK KAĞITLAR\SEM GÖRÜNTÜLERİ\ONP-UP 2.tif | |
| Mürekkebi giderilmemiş (2000xbüyütme) | |
| C:\Users\Mustafa Çiçekler\Google Drive\Doktora Dosyalarım\MOW ONP ATIK KAĞITLAR\SEM GÖRÜNTÜLERİ\ONP-KIM 2.tif | C:\Users\Mustafa Çiçekler\Google Drive\Doktora Dosyalarım\MOW ONP ATIK KAĞITLAR\SEM GÖRÜNTÜLERİ\ONP KIM CEL 1.tif |
| %100 Kimyasal – 0 U/g Selülaz (2000x büyütme) | %100 Kimyasal – 2.5 U/g Selülaz (2000x büyütme) |

Şekil 4.14. Farklı koşullarda mürekkebi giderilmiş ve giderilmemiş atık gazete kağıtlarına ait SEM görüntüleri

Atık gazete kağıtlarının mürekkeplerinin giderilmesi sonrası kullanılan kimyasal ve selülaz enziminin lifler üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı Şekil 4.14’te görülmektedir. Mürekkep giderme işleminde kullanılan selülaz enziminin atık gazete kağıdı lifleri üzerine kayda değer bir etkisinin olmadığı ve IEERIC değerleri ile optik özellikleri de incelendiğinde atık gazete kağıtlarının mürekkep giderme işlemlerinde selülaz enziminin kullanılmasına gerek duyulmadığı anlaşılmıştır.

## Ağartma İşlemlerine Ait Bulgular

### Enzim uygulaması sonucu kağıt hamurlarına ait bulgular

Buğday sapı, kızılçam yongaları, atık ofis kağıdı ve atık gazete kağıt hamurlarından üretilen kağıt hamurlarına uygulanan enzim ön ağartmasıyla elde edilen verim ve optik özelliklere ait sonuçlar aşağıda Çizelge 4.26’da verilmiştir.

Kağıt hamurlarına uygulanan ksilanaz enzimi sonrası elde edilen optik özellikler incelendiğinde ön enzim uygulamasının genel olarak kağıt hamurları optik özellikleri üzerine kayda değer bir etkiye sahip olmadığı tespit edilmiştir. Ancak yapılan birçok çalışmada çok kademeli ağartmalarda ön enzim uygulamasının bir sonraki ağartma kademesinde etkili olduğu ve ağartma işlemlerindeki kimyasal tüketimini azalttığı, maliyeti düşürdüğü ve çevre dostu olduğu bildirilmiştir (Bajpai, 1999; Battan ve ark., 2007; Nagar ve ark., 2013).

Çizelge 4.26. Enzim uygulaması sonucu elde edilen kağıt hamurlarının verim ve optik özellikleri

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Hamur Türü | Enzim (U/g) | Beyazlık (%ISO) | Parlaklık (%ISO) | Sarılık (E313) | Verim (%) |
| Buğday Sapı | 0 | 43.78b | 30.06b | 44.41b | 94.61 |
| 5 | 44.41a | 32.00a | 43.52a | 94.00 |
| 10 | 44.46a | 32.04a | 43.56a | 92.12 |
| 15 | 44.45a | 32.16a | 44.16b | 90.25 |
| Kızılçam | 0 | 34.99b | 25.80b | 38.69b | 97.52 |
| 5 | 34.99b | 25.85b | 38.73b | 97.47 |
| 10 | 34.88b | 25.85b | 38.85b | 97.26 |
| 15 | 35.10a | 25.95a | 38.15a | 97.12 |
| Atık Ofis Kağıdı | 0 | 74.28a | 93.09b | -30.99b | 94.66 |
| 5 | 74.01ab | 93.00b | -31.07b | 84.50 |
| 10 | 74.25ab | 93.67a | -31.66a | 83.46 |
| 15 | 74.44b | 93.90a | -31.64a | 83.73 |
| Atık Gazete Kağıdı | 0 | 47.75a | 42.36a | 15.27b | 91.11 |
| 5 | 47.92a | 42.37a | 15.54b | 86.57 |
| 10 | 47.86a | 42.42a | 15.33ab | 86.54 |
| 15 | 48.04a | 42.53a | 15.08a | 86.85 |

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır.

Bu nedenle bir sonraki ağartma kademesinde ksilanaz enziminin etkisini tespit etmek için Çizelge 4.26’da yapılan istatistiksel analizlerde optimal özelliklere sahip enzim oranları buğday sapı hamurlarına 5 U/g, kızılçam hamurlarına 15 U/g, atık ofis kağıdı hamurlarına 10 U/g ve atık gazete kağıtlarına 15 U/g olarak belirlenmiş ve bu hamurlar oksijen ağartmasına tabi tutulmuştur.

#### Ksilanaz ön ağartmasının bir sonraki ağartma kademesi üzerine etkileri

Genel olarak hemiselülaz enzimlerinin bir sonraki ağartma kademelerinde etkili olduğu belirtildiği için ksilanaz enzimi uygulanmış ve uygulanmamış kağıt hamurları 7 bar oksijen ağartmasına tabi tutulmuş ve bu hamurların verim ve optik özellikleri aşağıda Çizelge 4.27’de verilmiştir.

Çizelge 4.27 incelendiğinde, ksilanaz enzim ön ağartması ile buğday sapından elde edilen kağıt hamurlarının beyazlık ve parlaklık değerleri sırasıyla %10.12 ve %13.13 oranında artmıştır. Bu değerler kızılçam ve atık ofis kağıdı hamurlarında sırasıyla %2.81-%4.86 ve %2.67-%3.48 oranlarında artarken atık gazete kağıdı hamurlarında %1.32-1.84 oranlarında azalmıştır.

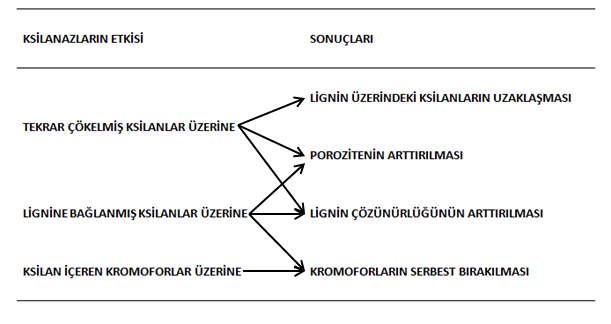
Çizelge 4.27. Enzim uygulanmış ve uygulanmamış kağıt hamurlarının oksijen ağartması sonrası verim ve optik özelliklerine ait bulgular

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Hamur Türü | Enzim (U/g) | Beyazlık (%ISO) | Parlaklık (%ISO) | Sarılık (E313) | Verim (%) |
| Buğday Sapı | 0 | 50.66 | 35.03 | 42.96 | 94.00 |
| 5 | 55.79 | 39.63 | 40.25 | 94.61 |
| Kızılçam | 0 | 56.53 | 40.29 | 40.17 | 95.59 |
| 15 | 58.12 | 42.25 | 37.80 | 94.43 |
| Atık Ofis Kağıdı | 0 | 73.91 | 88.79 | -24.63 | 89.95 |
| 10 | 75.88 | 91.88 | -25.49 | 93.06 |
| Atık Gazete Kağıdı | 0 | 49.23 | 35.84 | 36.27 | 88.92 |
| 15 | 48.58 | 35.18 | 36.71 | 91.28 |

Atık gazete kağıtlarından elde edilen hamurlar dışında diğer hamurlara enzim ön ağartma işleminin uygulanması sonraki kademelerde olumlu yönde etki sağlamıştır. Atık gazete kağıtlarında mekanik hamur (CTMP) içeriğinin yüksek olması ve dolayısıyla kimyasal hamurlara göre daha fazla lignin ve hemiselüloz içermesi ön enzim uygulamasının etkinliğini engellemiş ve oksijen ağartmada optik özellikler üzerine kayda değer bir etkisi olmamıştır.

Ağartma işlemlerinde hemiselülazların etkisi kağıt hamurundaki hemiselülozların modifikasyonuna dayanmakta olup kimyasal ağartmalarda ligninin uzaklaştırılmasını arttırmaktadır. Ksilanazların etkisinin, tekrar çökelmiş ksilanın kısmi hidrolizinden ya da ksilanın lignin-karbonhidrat (LC) komplekslerinden ayrılmasına bağlı olduğu öne sürülmüştür (Yang ve Eriksson, 1992; Kantelinen ve ark., 1993).

Kağıt hamurlarındaki ksilanın uzaklaştırılmasının, kalıntı lignine nüfuzun kolaylaştığını ve böylece sonraki ağartma aşamaları sırasında hamurun ağartılabilirliğini arttırdığı bilinmektedir (Hortling ve ark., 1994). Ayrıca, kağıt hamurlarına uygulanan hemiselülazın kromoforik gruplarını da uzaklaştırdığı belirtilmektedir (Patel ve ark., 1993;). Ksilanazların ksilan üzerine etkileri ve sonuçları aşağıda Şekil 4.15’te gösterilmiştir.



Şekil 4.15. Ksilanaz destekli ağartma mekanizmaları

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda atık gazete kağıt hamurları hariç diğer kağıt hamurlarına yukarıda belirtilen miktarlarda enzim uygulanmıştır.

### Oksijen ağartması sonucu kağıt hamurlarına ait bulgular

Kağıt hamurlarına farklı koşullarda uygulanan oksijen ağartması sonucu elde edilen verim ve optik özellikler aşağıda Çizelge 4.28’de verilmiştir.

Çizelge 4.28 incelendiğinde buğday sapı hamurlarının 7 bar oksijen ile ağartılması sonucu beyazlık ve parlaklık değerleri sırasıyla %25.62 ve %23.84, kızılçam hamurlarında %65.58 ve %63.76 oranlarında artmıştır. Atık ofis kağıtlarında ise beyazlık değer %2.20 oranında artarken parlaklık değeri %1.91 oranında azalış göstermiştir. Ofis kağıtlarının üretimi sırasında ağartılmış selülozların içerisine bazı dolgu maddeleri ve optik özellikleri iyileştirici kimyasallar ilave edilmektedir. Oksijen ağartması ile bu kimyasallar ve dolgu maddelerinin bir kısmı uzaklaştırıldığı için ağartma sonrası optik özelliklerde kayda değer bir etki yaşanmamıştır. Ancak atık ofis kağıdı hamurları oksijen ağartması sonrası bazı kirliliklerinde arınmış ve hamurda bulunan çözünmemiş mürekkepler dahi uzaklaşmıştır.

Ağartma kademelerinin ilk aşaması olan oksijen alkali ile birlikte pişirme sonrası kağıt hamuru üzerindeki kalıntı ligninlerin bir kısmını elemine ederek hamurdan uzaklaştırmaktadır. Sadece bir oksijen ağartması ile ağartılmamış hamurda bulunan renk maddeleri ve lignin içerikleri yaklaşık %30-50 azalmaktadır (McDonough, 1990, McDonough,1996; Lindstrom, 2003).

Çizelge 4.28. Oksijen ağartması sonucu elde edilen kağıt hamurlarının verim ve optik özellikleri

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Hamur Türü | Oksijen (bar) | Beyazlık (%ISO) | Parlaklık (%ISO) | Sarılık (E313) | Verim (%) |
| Buğday Sapı | 0 | 44.41d | 32.00d | 43.52d | - |
| 3 | 51.08c | 35.52c | 42.80bc | 93.03 |
| 5 | 53.86b | 37.64b | 41.95b | 91.63 |
| 7 | 55.79a | 39.63a | 40.25a | 90.21 |
| Kızılçam | 0 | 35.10d | 25.80d | 39.25b | - |
| 3 | 47.26c | 36.85c | 38.56b | 94.83 |
| 5 | 52.15b | 39.24b | 37.84ab | 96.23 |
| 7 | 58.12a | 42.25a | 37.80a | 95.59 |
| Atık Ofis Kağıdı | 0 | 74.25bc | 93.67a | -31.66a | - |
| 3 | 74.75b | 92.95b | -27.28b | 94.15 |
| 5 | 75.06ab | 92.41b | -26.76b | 93.45 |
| 7 | 75.88a | 92.88ba | -25.49bc | 93.06 |
| Atık Gazete Kağıdı | 0 | 48.04b | 42.53a | 15.48a | - |
| 3 | 48.16b | 40.53b | 23.44b | 91.16 |
| 5 | 49.12a | 37.04c | 30.56c | 90.18 |
| 7 | 49.23a | 35.84d | 36.27d | 88.92 |

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır.

Oksijen ağartmasında kağıt hamuruna koyu renk veren maddeler ve ligninin neredeyse yarısının uzaklaşması ile ağartma sonrası elde edilen hamurların optik özellikleri önemli derecede iyileşmektedir. Bu nedenle bir sonraki ağartma kademelerinde kullanılacak klorlu bileşikler ve diğer ağartma ajanlarının tüketim miktarlarını azaltmakta önemli bir rol oynamaktadır. Bu nedenle oksijen ağartma kademesi pişirme ve son ağartma kademesi arasında “köprü aşaması” olarak tanımlanır (Gullichsen, 2000; Pikka et al., 2000).

Kağıt hamurlarının farklı koşullarda oksijen ile ağartılması sonucu elde edilen optik özellikler istatistiksel olarak incelendiğinde atık gazete kağıt hamurları hariç diğer kağıt hamurlarının 7 bar oksijen ile ağartılması optimal sonucu vermektedir. Bu nedenle bir sonraki ağartma kademelerinde 7 bar oksijen ile ağartılan kağıt hamurları kullanılmıştır. Atık gazete kağıt hamurları ise peroksit ağartmasına tabi tutulmuştur.

### Hipoklorit ağartması sonucu kağıt hamurlarına ait bulgular

Hipoklorit ağartması öncesi oksijen ile ağartılmış kağıt hamurları alkali ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Alkali ekstraksiyonu ile bir önceki ağartmada hamur üzerinde bulunan oksitlenmiş lignin uzaklaştırılmakta ve kalıntı lignin tekrar aktif hale getirilmektedir. Farklı koşullarda hipoklorit ağartması uygulanan buğday sapı ve kızılçam kağıt hamurlarına ait optik özellikler aşağıda Çizelge 4.29’da verilmiştir.

Çizelge 4.29. Hipoklorit ağartması sonucu elde edilen kağıt hamurlarının verim ve optik özellikleri

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Hamur Türü | Hipoklorit (%) | Beyazlık (%ISO) | Parlaklık (%ISO) | Sarılık (E313) | Verim (%) |
| Buğday Sapı | 0 | 55.67c | 39.41c | 41.20d | - |
| 5 | 64.96b | 48.42b | 30.26c | 76.26 |
| 10 | 71.35a | 59.13a | 22.51b | 74.51 |
| 15 | 73.16a | 62.78a | 18.26a | 71.26 |
| Kızılçam | 0 | 58.12b | 42.25c | 37.80d | - |
| 5 | 59.49b | 48.03b | 26.69c | 98.44 |
| 10 | 68.73a | 59.26a | 18.68b | 97.60 |
| 15 | 70.30a | 62.98a | 13.99a | 96.15 |

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır.

Çizelge 4.29 incelendiğinde kağıt hamurlarına farklı koşullarda uygulanan hipoklorit ağartması ile beyazlık ve parlaklık değerleri buğday sapı hamurlarında sırasıyla %31.42 ve %59.30, kızılçam hamurlarında ise %20.96 ve %49.07 oranlarında artmıştır. Sarılık değerleri ise buğday sapı hamurlarında %55.68, kızılçam hamurlarında ise %62.99 oranlarında azalmıştır. Hipoklorit ağartması genellikle klorlama ve alkali ekstraksiyonundan sonra uygulanmakta olup ligninin kromoforik gruplarını oksitleyerek kağıt hamurundaki renklilikleri bertaraf etmektedir (Reeve, 1996; Berry, 1996). Hipoklorit ağartması uygulanmış kağıt hamurlarının optik özelliklerindeki artışlar incelendiğinde hipoklorit kimyasalının ligninden kaynaklanan koyulukları oldukça iyi bir şekilde giderdiği tespit edilmiştir.

Buğday sapı ve kızılçam hamurlarının farklı koşullarda hipoklorit ağartması sonucu elde edilen optik özelliklerin TS 11610:2017 standardına göre yazı tabı kağıdı üretimine uygun olmadığı tespit edilmiştir. Yapılan istatistiksel analizler sonucunda optimal sonuçların elde edildiği %10 hipoklorit kullanılan ağartma sonrası elde edilen kağıt hamurları alkali ekstraksiyonuna uğratılmış ve farklı koşullarda ikinci bir hipoklorit ağartmasına (%5, %10 ve %15) tabi tutulmuştur.

Buğday sapı ve kızılçam kağıt hamurlarına uygulanan ikinci hipoklorit sonrası elde edilen optik özellikler aşağıda Çizelge 4.30’da verilmiştir.

Çizelge 4.30. İkinci hipoklorit ağartması sonucu elde edilen kağıt hamurlarının verim ve optik özellikleri

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Hamur Türü | Hipoklorit (%) | Beyazlık (%ISO) | Parlaklık (%ISO) | Sarılık (E313) | Verim (%) |
| Buğday Sapı | 0 | 71.35c | 59.13c | 22.51c | - |
| 5 | 77.16b | 70.26bc | 6.66b | 75.16 |
| 10 | 78.91b | 72.21b | 6.04b | 74.36 |
| 15 | 80.54a | 76.23a | 4.86a | 73.15 |
| Kızılçam | 0 | 68.73c | 59.26c | 18.68c | - |
| 5 | 78.48b | 74.84c | 5.77c | 98.44 |
| 10 | 80.04a | 77.14a | 4.67b | 98.14 |
| 15 | 78.84b | 75.96b | 4.71b | 97.22 |

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır.

TS 11610:2017 standardında yazı tabı kağıdı üretiminde kullanılacak ağartılmış kağıt hamurlarında parlaklık değerinin 75-87 ISO olması belirtilmektedir. Çizelge 4.30 incelendiğinde buğday sapı hamurlarının %15 hipoklorit ile ağartılması ile parlaklık değeri 76.2 ISO iken, kızılçam hamurlarının %10 hipoklorit ile ağartılması ile bu değer 77.1 ISO olarak tespit edilmiştir. İlgili standartta yazı tabı kağıdı üretiminde kullanılacak hamurların parlaklık değerlerinin 75’ten yüksek olması istendiği için bu çalışmada %15 hipoklorit ile ağartılan buğday sapı hamurları ile %10 hipoklorit ile ağartılan kızılçam hamurları yazı tabı kağıdı üretiminde kullanılmıştır.

### Peroksit ağartması sonucu kağıt hamurlarına ait bulgular

Atık gazete kağıtlarından elde edilen kağıt hamurlarına ilk kademe olarak diğer kağıt hamurlarında olduğu gibi oksijen ağartması uygulanmıştır. Ancak elde edilen optik özellikler incelendiğinde oksijen ağartması ile kağıt hamurlarının beyazlık değeri dışında önemli derecede olumsuz düşüşler meydana gelmiştir. Aşağıda Çizelge 4.31’de eski gazete kağıt hamurlarına uygulanan 7 bar oksijen ağartması sonucu elde edilen verim ve optik özellikler verilmiştir.

Çizelge 4.31. Oksijen ağartması uygulanan atık gazete kağıt hamurlarına ait bazı optik özellikler

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Oksijen (bar) | Beyazlık (%ISO) | Parlaklık (%ISO) | Sarılık (E313) | Verim (%) |
| 0 | 47.75 | 42.36 | 15.27 | 91.11 |
| 7 | 49.23 | 35.84 | 36.27 | 88.92 |

Yukarıda Çizelge 4.31’e göre oksijen ağartması ile atık gazete kağıt hamurlarının beyazlık değerleri %3.10 oranında artarken, parlaklık ve sarılık değerleri sırasıyla %15.4 ve %137.5 oranında azalmıştır. Gazete kağıtları yaklaşık olarak %80 mekanik hamur içerdiği için yüksek miktarda lignin ve hemiselüloz içermektedir. Bu nedenle atık gazete kağıt hamurlarına ilk ağartma kademesi olarak oksijen yerine farklı koşullarda peroksit ağartması uygulanmış ve elde edilen sonuçlar aşağıda Çizelge 4.32’de verilmiştir.

Çizelge 4.32. Atık gazete kağıt hamurlarının peroksit ile ağartılması sonrası elde edilen verim ve optik özelliklerine ait bulgular

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| H2O2 oranı (%) | Beyazlık (%ISO) | Parlaklık (%ISO) | Sarılık (E313) | Verim (%) |
| 0 | 47.75c | 42.36c | 15.27c | - |
| 3 | 54.26b | 45.23b | 19.85ab | 90.05 |
| 5 | 56.41b | 47.22b | 19.76ab | 89.56 |
| 7 | 58.81a | 49.94a | 19.70a | 88.83 |

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır.

Yukarıda Çizelge 4.32 incelendiğinde atık gazete kağıtlarına uygulanan peroksit ağartması ile kağıt hamurlarının optik özelliklerinde önemli bir iyileşmenin olduğu gözlemlenmiştir. Ligninin içerdiği kromofor gruplar peroksit ağartması ile yok edilebilmektedir. Hidrojen peroksit ağartması ile alkali koşullar altında perhidroksil grupları (HOO-) vasıtasıyla kromoforlar imha edilmektedir (Gratzl, 1987; Süss, 2003; Niehus ve ark., 2012). Dolayısıyla atık gazete kağıtlarına uygulanan %7’lik peroksit ağartması ile kağıt hamurunun beyazlık ve parlaklık değerleri sırasıyla %23.2 ve %17.9 oranlarında artış göstermiştir. Bu nedenle bir sonraki FAS ağartma kademesinde enzim uygulanmamış ve %7 peroksit ağartması uygulanmış kağıt hamurları kullanılmıştır.

### FAS ağartması sonucu kağıt hamurlarına ait bulgular

Atık ofis kağıt hamurlarına oksijen ağartması, atık gazete kağıtlarına ise peroksit ağartması sonrası farklı oranlarda FAS ağartması uygulanmış, elde edilen verim ve optik özellikler aşağıda Çizelge 4.33’te verilmiştir.

Çizelge 4.33’e göre, %0.4 FAS kullanımı ile elde edilen atık ofis kağıt hamurlarının beyazlık ve parlaklık değerlerinde sırasıyla %7.22 ve %1.56 oranlarında artış gözlenirken sarılık değeri ise %30.12 oranında artış göstermiştir. Sarılık değerinde gözlemlenen bu olumsuz etkinin nedeni FAS’ın atık ofis kağıtları içerisinde bulunan çivit boya ve optik beyazlatıcı gibi optik özelliklerden özellikle sarılık değerini düşüren maddeleri hamur içerisinden uzaklaştırmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.33. FAS ağartması sonrası elde edilen kağıt hamurlarının verim ve optik özellikleri

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | FAS Oranı (%) | Beyazlık (%ISO) | Parlaklık (%ISO) | Sarılık (E313) | Verim (%) |
| Atık Ofis Kağıdı | 0 | 75.88b | 91.88b | -25.49a | - |
| 0.4 | 81.36a | 93.32a | -17.81b | 87.45 |
| 0.6 | 81.59a | 93.76a | -18.11b | 85.53 |
| 0.8 | 81.61a | 92.23a | -15.83c | 84.68 |
| Atık Gazete Kağıdı | 0 | 58.81c | 49.94c | 19.70c | - |
| 0.4 | 66.02b | 58.07b | 15.22b | 88.78 |
| 0.6 | 66.30b | 59.11b | 13.52a | 86.52 |
| 0.8 | 67.06a | 60.10a | 12.99a | 86.86 |

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır.

FAS oranındaki artış ile beyazlık değerlerinde kısmi artış yaşanırken sarılık ve parlaklık değerleri olumsuz etkilenmiştir. Çizelge 4.33’te yapılan Duncan testi sonuçlarına göre atık ofis kağıtlarının FAS ağartma işleminde kullanılacak FAS oranının %0.4 olması uygun bulunmuştur. %0.4 FAS ağartmasına tabi tutulan hamurlar bir sonraki peroksit ağartmasında kullanılmıştır.

Atık gazete kağıtlarına uygulanan FAS ağartması ile kağıt hamurunun optik özellikleri olumlu yönde etkilenmiştir. FAS kimyasalının %0.8 oranında kullanılması ile beyazlık ve parlaklık değerleri sırasıyla %14.03 ve %20.34 oranlarında artarken sarılık değeri sırasıyla %32.87 oranlarında azalmıştır. FAS kimyasalı kağıt hamurlarında bulunan boya maddelerini ditiyonit gibi diğer ağartıcı kimyasal maddelere göre daha etkili şekilde uzaklaştırmaktadır (Deneault ve ark., 1995; Gehr, 1997; Peşman, 2010). Atık kağıtların ağartılmasında FAS, kağıt hamuru içerisindeki boyar bileşiklerin ağartılmasında birincil ağartma ajanı olduğunu belirtilmektedir (Vincent ve ark., 1997).

Yapılan istatistiksel analizler doğrultusunda FAS ağartmasında optimal sonuçlar atık ofis kağıt hamurlarında %0.4, atık gazete kağıtlarında ise %0.8 FAS kullanımı ile elde edilmiştir. Atık gazete kağıt hamurlarının %0.8 FAS kullanımı ile elde edilen optik özellikler gazete kağıdı üretimi için yeterli olduğu için başka bir ağartmaya tabi tutulmamıştır. %0.4 FAS ağartmasına tabi tutulan atık ofis kağıt hamurları ise farklı koşullarda peroksit ağartmasına tabi tutulmuştur.

Aşağıda Çizelge 4.34’te FAS ağartması sonrası atık ofis kağıtlarına uygulanan peroksit ağartmasından elde edilen kağıt hamurlarına ait verim ve optik özellikler verilmiştir.

Çizelge 4.34. Peroksit ağartması sonrası elde edilen AOK hamurlarının verim ve optik özellikleri

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| H2O2 Oranı (%) | Beyazlık (%ISO) | Parlaklık (%ISO) | Sarılık (E313) | Opaklık (%ISO) | Verim (%) |
| 0 | 81.36 | 93.32 | -17.81 | 96.14 | - |
| 3 | 80.97 | 94.41 | -20.24 | 95.34 | 95.76 |
| 5 | 80.77 | 93.93 | -20.03 | 95.29 | 95.46 |
| 7 | 80.88 | 91.44 | -19.91 | 95.27 | 91.07 |

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır.

Çizelge 4.33 ve 4.34 incelendiğinde, FAS ağartması ile elde edilen kağıt hamurlarının optik özelliklerinin yazı tabı kağıdı üretimi için yeterli olduğu ve bu nedenle bir sonraki ağartma kademesi olan peroksit ağartmasına maliyet açısından gerek duyulmadığı anlaşılmıştır. Atık ofis kağıtlarına son kademe olarak %0.4 FAS ağartması uygulanarak elde edilen kağıt hamurları yazı tabı kağıdı üretimi için +4 oC’de depolanmıştır.

### Ağartma işlemlerinin kappa numarası ve viskozite değerleri üzerine etkileri

Aşağıda Çizelge 4.35’te ağartma işlemleri sonrası kağıt hamurlarının kappa numaraları ve viskozite değerleri ile bu değerlerle hesaplanan delignifikasyon oranları ve bağıl bozunma dereceleri verilmiştir.

Çizelge 4.35 incelendiğinde, kağıt hamurlarına uygulanan ağartma işlemleri sonucu kızılçam, buğday sapı, atık ofis ve gazete kağıdı hamurlarının kappa numaraları sırasıyla %66.5, %73.7, %70.9 ve %8 oranlarında düşüş göstermiştir. Delignifikasyon oranı metot kısmında (3.4.4.3) belirtildiği gibi nihai ve ilk kappa numaraları ile hesaplanmaktadır.

Ağartma işlemleri ile hamurlarda bulunan kalıntı lignin uzaklaşmakta ve dolayısıyla kappa numarası düşmektedir. En yüksek delignifikasyon oranları kızılçam (%41.0) ve buğday sapı (%54.9) hamurlarında son kademe olan %15 hipoklorit ağartmasında, atık ofis kağıt hamurlarında (%53.0) %0.8 FAS ağartmasında ve atık gazete kağıt hamurlarında (%5.1) ise ilk kademe olan %7 peroksit ağartmasında elde edilmiştir.

Çizelge 4.35. Ağartma işlemleri sonrası elde edilen kağıt hamurlarının kappa numaraları, viskozite değerleri, delignifikasyon oranı ve bağıl bozunma dereceleri

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Hamur Türü | Ağartma Koşulları | Kappa No | Viskozite (cm3/gr) | Delignifikasyon Oranı (%) | Bağıl Bozunma Derecesi |
| Kızılçam | Kontrol | 42.6 | 1288 | - | - |
| 15 U/g Enzim | 41.2 | 1269 | 3.29 | 13.6 |
| 7 bar O2 | 27.7 | 1245 | 32.7 | 9.19 |
| %10 Hipoklorit | 25.4 | 1238 | 8.30 | 3.04 |
| Alkali Eks. | 22.4 | 1168 | 11.8 | 23.3 |
| %5 Hipoklorit | 17.0 | 1142 | 24.1 | 4.81 |
| %10 Hipoklorit | 15.7 | 1087 | 29.9 | 7.61 |
| %15 Hipoklorit | 13.8 | 1075 | 38.4 | 7.33 |
| Buğday sapı | Kontrol | 41.9 | 896 | - | - |
| 5 U/g Enzim | 41.5 | 875 | 0.95 | 15.0 |
| 7 bar O2 | 29.9 | 801 | 27.9 | 15.1 |
| %10 Hipoklorit | 26.9 | 768 | 10.0 | 19.8 |
| Alkali Eks. | 24.2 | 693 | 10.0 | 21.6 |
| %5 Hipoklorit | 13.5 | 634 | 44.2 | 5.02 |
| %10 Hipoklorit | 13.5 | 582 | 44.2 | 11.2 |
| %15 Hipoklorit | 10.9 | 532 | 54.9 | 12.2 |
| Atık Ofis Kağıtları | DP | 13.4 | 746 | - | - |
| 10 U/g Enzim | 12.9 | 734 | 3.73 | 24.0 |
| 7 bar O2 | 8.30 | 724 | 35.7 | 2.17 |
| %0.4 FAS | 6.20 | 677 | 13.3 | 22.4 |
| %0.6 FAS | 5.40 | 650 | 34.9 | 25.5 |
| %0.8 FAS | 3.90 | 623 | 53.0 | 22.9 |
| Atık Gazete Kağıtları | DP | 100 | 491 | - | - |
| %7 H2O2 | 94.9 | 421 | 5.10 | 13.7 |
| %0.4 FAS | 93.3 | 401 | 1.69 | 12.5 |
| %0.6 FAS | 92.8 | 388 | 2.21 | 15.7 |
| %0.8 FAS | 92.0 | 372 | 3.06 | 16.9 |

\*\*DP: Mürekkebi giderilmiş atık kağıt hamuru

Ağartma işlemleri sırasında kağıt hamurlarının viskozite değerleri düşüş göstermektedir. Lignini uzaklaştırmak ya da rengini açmak için kağıt hamurlarına uygulanan ağartma işleminde kullanılan ağartma ajanları ligninin yanında selüloz ve hemiselüloz gibi karbonhidratlara da etki etmektedir. Bu nedenle ağartma kimyasalları lignin ile reaksiyonunun yanı sıra karbonhidratları da bozundurmaktadır (Dence ve Reeve, 1996; Kırcı ve ark., 2004; Tutuş ve ark., 2009). Selüloz zincirlerinde meydana gelen bu bozunmalardan dolayı hamur viskozite değerleri ve dolayısıyla polimerizasyon dereceleri olumsuz yönde etkilenmektedir.

Viskozite ile kappa numarası arasındaki bağlantıdan reaksiyonun seçiciliği yani belirli bir kappa sayısında selüloz molekülünün parçalanma derecesini tespit etmek için metot kısmında (3.4.4.4) verilen bağıl bozunma derecesi formülü kullanılmaktadır. Bağıl bozunma derecesinin yüksek olması viskozite değerlerindeki düşüşlerin kappa numarasındaki düşüşlerden daha fazla olduğunu belirtmektedir (Dalarslan ve Doğan, 1996; Sixta, 2006). Bir diğer ifadeyle, bağıl bozunma derecesindeki artışlar ağartma işleminde hamur içerisindeki selüloz zincirlerinde görülen depolimerizasyona göre lignin uzaklaştırma reaksiyonlarının daha yavaş gerçekleştiğini belirtmektedir.

Kraft hamurunun oksijen ile ağartılması sırasında sodyum perborat takviyesinin etkisinin araştırıldığı bir çalışmada kraft hamuruna 7 bar oksijen uygulanmıştır. Oksijen ağartması sonrası delignifikasyon oranı %45.6 olarak tespit edilmiştir (Kırcı ve ark., 2004). Yine aynı çalışmada ağartma işlemi sonrası hamurların bağıl bozunma derecesi 8.20 olarak bulunmuştur. Delignifikasyon oranı ve bağıl bozunma dereceleri üzerine sadece ağartma kimyasalları değil aynı zamanda sıcaklık, süre ve konsantrasyon gibi ağartma koşulları da etki etmektedir. Zira sıcaklık ve sürenin yüksek tutulması selüloz zincirlerinde kopmalara ve dolayısıyla viskozite değerlerinde düşüşlere neden olmaktadır. Ağartma işlemlerinde delignifikasyon oranı diğer hamur türlerine göre daha düşük çıkmıştır.

Atık gazete kağıtları çoğunlukla mekanik hamurlardan üretildiği için kappa numaraları yüksek çıkmaktadır. Çalışmada kullanılan atık gazete kağıtlarının kappa numarası mürekkep giderme işleminden sonra 100 olarak bulunmuştur. Yüksek lignin içeriğine sahip atık gazete kağıtlarında kağıt hamuru üretim sırasında mekanik işlem uygulandığı için selüloz kimyasal işleme göre daha fazla zarar görmektedir. Bu nedenle polimerizasyon derecesi yani viskozite değeri düşük çıkmaktadır.

## Üretilen Kağıtların Fiziksel ve Optik Özelliklerine Ait Bulgular

### Yazı tabı kağıtlarının fiziksel ve optik özellikleri

#### Buğday sapı ve kızılçam hamur oranlarının fiziksel özellikler üzerine etkileri

Atık ofis kağıtlarından (AOK), buğday saplarından ve kızılçam yongalarından elde edilen kağıt hamurlarının karışımlarından üretilen yazı tabı kağıtlarının bazı fiziksel özellikleri aşağıda Çizelge 4.36’da verilmiştir.

Çizelge 4.36. AOK, buğday sapı ve kızılçam hamurlarından üretilen yazı tabı kağıtlarına ait bazı fiziksel özellikler

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Deney No | AOK Oranı (%) | Buğday sapı Hamuru  Oranı (%) | Kızılçam Hamuru  Oranı (%) | Kopma Uzunluğu (km) | Yırtılma İndisi (mN.m2.g) | Patlama İndisi (kPa.m2 g-1) | Hacimlilik  (cm3.gr-1) | Yoğunluk (gr.cm-3) |
| 1 | 100 | - | - | 2.40b | 3.85a | 1.45b | 1.66 | 0.60 |
| 2 | 95 | 5 | - | 2.70ba | 3.80a | 1.55ba | 1.64 | 0.61 |
| 3 | 90 | 10 | - | 3.06ba | 3.85a | 1.57ba | 1.63 | 0.61 |
| 4 | 85 | 15 | - | 2.44b | 3.90a | 1.51ba | 1.65 | 0.61 |
| 5 | 80 | 20 | - | 2.83ba | 3.87a | 1.53ba | 1.63 | 0.61 |
| 6 | 75 | 25 | - | 3.24a | 3.79a | 1.52ba | 1.60 | 0.63 |
| 7 | 70 | 30 | - | 3.22a | 3.88a | 1.61a | 1.61 | 0.62 |
|  | Sig. | | | .067 | .719 | .153 | - | - |
| 1 | 100 | - | - | 2.40c | 3.85c | 1.45ba | 1.66 | 0.60 |
| 8 | 95 | - | 5 | 3.01a | 3.92cb | 1.49ba | 1.69 | 0.59 |
| 9 | 90 | - | 10 | 2.81ba | 4.00a | 1.55a | 1.69 | 0.59 |
| 10 | 85 | - | 15 | 2.94ba | 4.00cb | 1.39cba | 1.69 | 0.59 |
| 11 | 80 | - | 20 | 2.58cb | 3.64cb | 1.34cb | 1.68 | 0.59 |
| 12 | 75 | - | 25 | 2.63cb | 3.56c | 1.34cb | 1.67 | 0.60 |
| 13 | 70 | - | 30 | 2.65cba | 4.18b | 1.22c | 1.67 | 0.60 |
|  | Sig. | | | .036 | .057 | .007 | - | - |
| 1 | 100 | - | - | 2.40d | 3.85a | 1.45ba | 1.66 | 0.60 |
| 14 | 70 | 25 | 5 | 2.74dc | 3.60ba | 1.32b | 1.69 | 0.59 |
| 15 | 70 | 20 | 10 | 2.99cb | 3.79ba | 1.37ba | 1.62 | 0.62 |
| 16 | 70 | 15 | 15 | 2.94cb | 3.55ba | 1.30b | 1.68 | 0.59 |
| 17 | 70 | 10 | 20 | 3.25ba | 3.47b | 1.42ba | 1.60 | 0.62 |
| 18 | 70 | 5 | 25 | 3.58a | 3.77ba | 1.51a | 1.60 | 0.63 |
|  | Sig. | | | .005 | .183 | .092 | - | - |
| 19 | - | - | 100 | 2.57 | 4.91 | 1.45 | 1.58 | 0.63 |
| 20 | - | 100 | - | 3.29 | 1.88 | 1.41 | 1.19 | 0.85 |

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır.

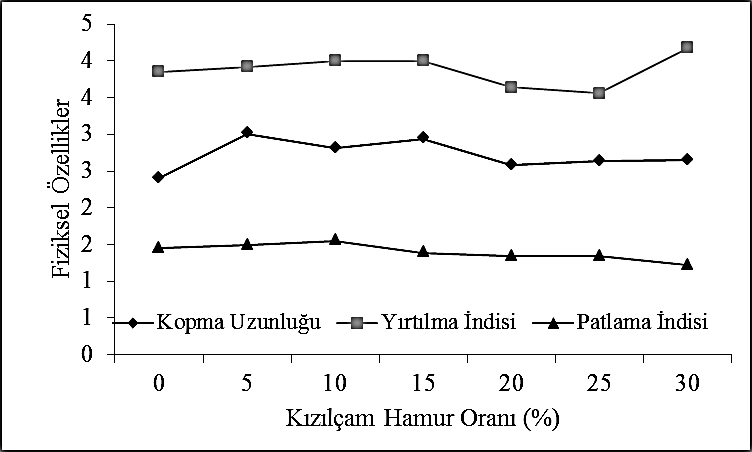
Yazı tabı kağıdı üretiminde AOK’dan elde edilen hamurlara belirli oranlarda buğday sapı hamuru ilave edilmesi ile fiziksel özelliklerden kopma uzunluğunda artışların olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.16). Yazı tabı kağıtlarına %30 oranında buğday sapı hamuru ilavesiyle kopma uzunluğu, yırtılma ve patlama indisi sırasıyla %34.2, %0.8 ve %4.8 oranlarında artış meydana gelmiştir.



Şekil 4.16. Buğday sapı hamuru oranının yazı tabı kağıtları fiziksel özellikleri üzerine etkisi

Yapılan varyans analizi sonuçlarına göre buğday sapı hamuru oranının yazı tabı kağıtlarının fiziksel özellikleri üzerine anlamlı bir etkisinin olmadığı yukarıda Çizelge 4.36’da görülmektedir. Duncan testine göre kopma uzunluğu üzerinde buğday sapı hamurunun %25 ve %30 oranlarında kullanımında %5 yanılma olasılığı sınırında diğer oranlara göre belirgin farklılıkların olduğu tespit edilmiştir. Buğday sapı hamuru katılım oranlarının yırtılma indisi üzerinde belirgin farklılıkların olmadığı, patlama indisi üzerinde ise %30 oranında buğday sapı hamuru kullanımının diğer oranlara göre belirgin bir farklılığın olduğu tespit edilmiştir.

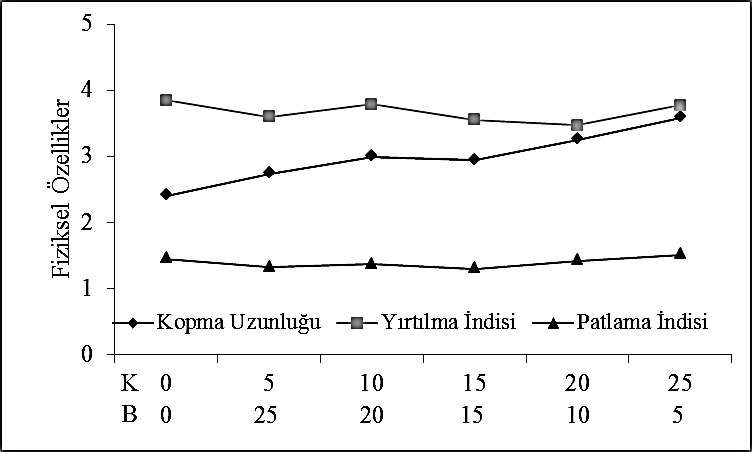
AOK’na belirli oranlarda ilave edilen kızılçam hamurlarının yazı tabı kağıtlarının fiziksel özellikleri üzerine etkileri aşağıda Şekil 4.17’de gösterilmiştir. Yazı tabı kağıdı üretiminde %15’e kadar kızılçam hamur ilavesi fiziksel özellikleri üzerinde olumlu bir etki sağlarken bu oranın üstünde ilave edilmesi ile fiziksel özellikler tekrar düşüşe geçmiştir. Kopma uzunluğunda en yüksek değer %5 kızılçam hamuru katılımında, patlama indisinde ise %10 kızılçam hamuru ilavesi ile en yüksek değer elde edilmiştir.



Şekil 4.17. Kızılçam hamuru oranının yazı tabı kağıtları fiziksel özellikleri üzerine etkisi

Yapılan varyans analizi sonuçlarına göre kızılçam hamuru oranının yazı tabı kağıtlarının fiziksel özellikleri üzerine yırtılma indisi hariç (p<0.057) anlamlı bir etkisinin olduğu yukarıda Çizelge 4.36’da görülmektedir. Duncan testine göre kopma uzunluğu üzerinde kızılçam hamurunun %5 oranlarında kullanımında, yırtılma ve patlama indisi üzerinde ise %10 oranında kızılçam hamuru kullanımının diğer oranlara göre belirgin bir farklılığın olduğu tespit edilmiştir.

Aşağıda Şekil 4.18’de AOK’na belirli oranlarda katılan buğday sapı ve kızılçam hamurlarının yazı tabı kağıtlarının fiziksel özellikleri üzerine etkileri gösterilmiştir. Buğday sapı ve kızılçam hamurlarının belirli oranlarda AOK kağıtlarına katılması ile kopma uzunluğu ve patlama indislerinde artışlar olduğu görülmektedir (Şekil 4.18).



Şekil 4.18. Kızılçam (K) ve buğday sapı (B) hamuru oranlarının yazı tabı kağıtları fiziksel özellikleri üzerine etkisi

Yapılan varyans analizi sonuçlarına göre buğday sapı ve kızılçam hamuru karışım oranının yazı tabı kağıtlarının fiziksel özellikleri üzerine kopma uzunluğu hariç (p<0.005) anlamlı bir etkisinin olmadığı yukarıda Çizelge 4.36’da görülmektedir. Duncan testine göre kopma uzunluğu ve patlama indisi üzerinde buğday sapı hamurunun %25 kızılçam hamurunun %5 oranlarında kullanımında %5 yanılma olasılığı sınırında diğer oranlara göre belirgin farklılıkların olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.36 ve Şekil 4.16, 4.17 ve 4.18 incelendiğinde yazı tabı kağıdı üretiminde atık ofis kağıtları ile buğday sapı ve kızılçam hamuru karıştırıldığında en iyi fiziksel özellikler buğday hamuru ilavesi ile elde edilmiştir. Çizelge 4.36’da buğday sapı (%100) ve kızılçam (%100) hamurlarından üretilen yazı tabı kağıtlarının kopma uzunlukları, yırtılma ve patlama indisleri sırasıyla 3.29-2.57 km, 1.88-4.91 kPa.m2 g-1 ve 1.41-1.45 kPa.m2 g-1 olarak tespit edilmiştir. Kopma direncini etkileyen en önemli faktörlerden biri lif-lif bağının sayısı ve niteliğidir (Casey, 1960). Lif boyunun kağıtların kopma uzunluğu üzerinde önemli bir rol oynadığı düşünülmektedir. Ancak bazı araştırmacılar lif boyutlarındaki az değişmelerin kopma direnci üzerinde çok az etkisi olduğuna inanmaktadır. Kopma direnci üzerine lif boyundan ziyade lif genişliği de etkili olmaktadır. Lif boyu kısa ve lif genişliği az olan kağıtların kopma dirençleri yüksek çıkmaktadır (Eroğlu, 2003). Nitekim buğday sapı hamurlarının kopma uzunlukları kısa lifli olmalarına rağmen kızılçam hamurlarından yaklaşık %28 oranında daha yüksek çıkmıştır. Yukarıda ifade edildiği gibi kopma uzunluğu üzerine sadece lif boyu değil aynı zamanda lif genişlikleri de etkilidir. Kızılçam hamurlarından üretilen yazı tabı kağıtlarının yırtılma indisi buğday hamurlarından üretilenlere göre yaklaşık 2.5 kat daha yüksek çıkmıştır. Kızılçam hamurlarının lif uzunlukları buğday saplarından yüksek olduğu için lifleri gerilme ve harcanan enerjiyi daha geniş alana yaymakta bu nedenle yırtılma indisi yüksek çıkmaktadır. Patlama indisleri arasında ise belirgin bir farklılık bulunmamaktadır. Patlama direncini etkileyen faktörlerden biri lif boyu diğeri ise iç bağlanmadır (Clark, 1978; Eroğlu, 2003). Kızılçam hamurlar uzun lifli buğday sapları ise kısa liflidir. Patlama değerleri arasındaki benzerliğin buğday sapı hamurlarında iç bağlanmanın daha iyi olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

#### Buğday sapı ve kızılçam hamur oranlarının optik özellikler üzerine etkileri

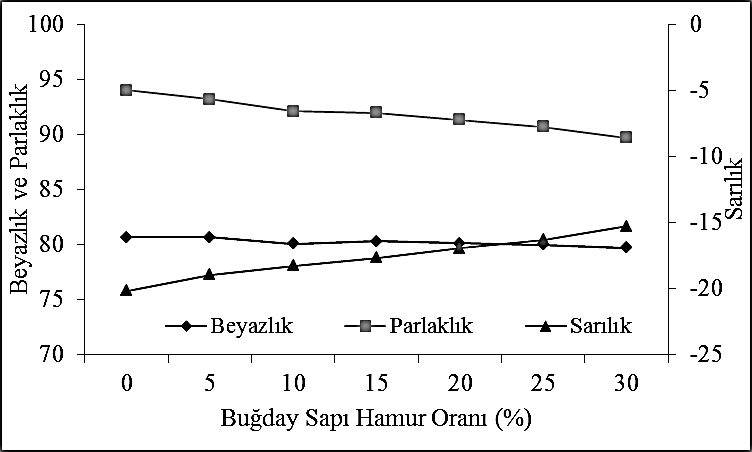
Aşağıda Çizelge 4.37’de AOK, buğday sapı ve kızılçam hamurları karışımlarından üretilen yazı tabı kağıtlarına ait bazı optik özellikler verilmiştir.

Çizelge 4.37. AOK, buğday sapı ve kızılçam hamurlarından üretilen yazı tabı kağıtlarına ait bazı optik özellikler

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Deney No | AOK Oranı (%) | Buğday sapı Hamuru  Oranı (%) | Kızılçam Hamuru  Oranı (%) | Beyazlık (%ISO) | Parlaklık (%ISO) | Sarılık (E313) | ERIC (ppm) |
| 1 | 100 | - | - | 80.65a | 94.02a | -20.16a | 155a |
| 2 | 95 | 5 | - | 80.64a | 93.17a | -18.94b | 147a |
| 3 | 90 | 10 | - | 80.06ba | 92.08b | -18.27c | 152a |
| 4 | 85 | 15 | - | 80.28ba | 91.94b | -17.68d | 151a |
| 5 | 80 | 20 | - | 80.13ba | 91.30cb | -16.95e | 149a |
| 6 | 75 | 25 | - | 79.98b | 90.70c | -16.31f | 148a |
| 7 | 70 | 30 | - | 79.69b | 89.69d | -15.29g | 150a |
|  | Sig. | | | .026 | .000 | .000 | .421 |
| 1 | 100 | - | - | 80.65a | 94.02a | -20.16a | 155b |
| 8 | 95 | - | 5 | 80.28ba | 92.70b | -18.83b | 152ba |
| 9 | 90 | - | 10 | 80.12ba | 91.84c | -17.81c | 151ba |
| 10 | 85 | - | 15 | 80.23b | 91.32c | -16.82d | 146b |
| 11 | 80 | - | 20 | 79.92cb | 90.46d | -16.12d | 149ba |
| 12 | 75 | - | 25 | 79.88cb | 89.93d | -15.32e | 146b |
| 13 | 70 | - | 30 | 79.56c | 89.10e | -14.59f | 148ba |
|  | Sig. | | | .006 | .000 | .000 | .158 |
| 1 | 100 | - | - | 80.65a | 94.02a | -20.16a | 155a |
| 14 | 70 | 25 | 5 | 79.36c | 88.24d | -13.63e | 148ba |
| 15 | 70 | 20 | 10 | 79.56cb | 88.72d | -14.02e | 145b |
| 16 | 70 | 15 | 15 | 79.87b | 89.48c | -14.65d | 144b |
| 17 | 70 | 10 | 20 | 79.57cb | 90.07b | -15.81c | 147ba |
| 18 | 70 | 5 | 25 | 79.86b | 89.98cb | -15.36b | 143b |

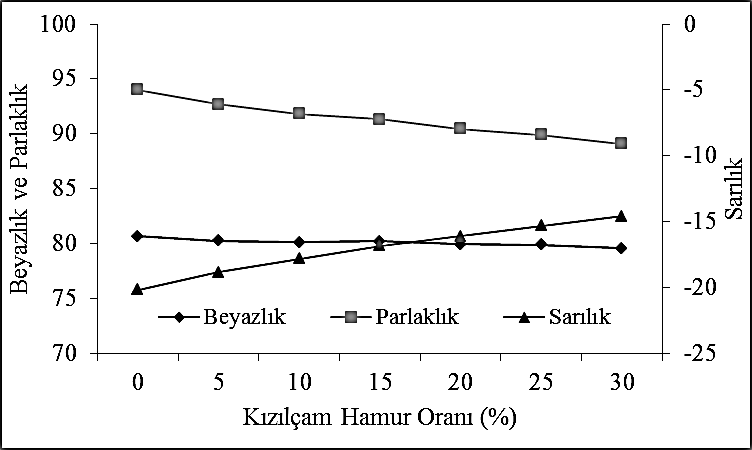
\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır.

Yazı tabı kağıdı üretiminde AOK’dan elde edilen hamurlara belirli oranlarda buğday sapı hamuru ilave edilmesi ile optik özelliklerin düştüğü gözlemlenmiştir (Şekil 4.19). Yazı tabı kağıtlarına %30 oranında buğday sapı hamuru ilavesiyle beyazlık, parlaklık ve sarılık değerleri sırasıyla %1.2, %4.6 ve %24.2 oranlarında düşüş meydana gelmiştir.



Şekil 4.19. Buğday sapı hamuru oranının yazı tabı kağıtları optik özellikleri üzerine etkisi

Yapılan varyans analizi sonuçlarına göre buğday sapı hamuru ile ve oranının yazı tabı kağıtlarının optik özellikleri üzerine anlamlı bir etkisinin olduğu yukarıda Çizelge 4.37’de görülmektedir. Duncan testine göre yazı tabı kağıtlarının beyazlık değerleri üzerinde AOK hamurları ile %10, %15 ve %20 oranlarında buğday sapı hamurlarının kullanımının %0 ve 5 oranında kullanımı arasında belirgin farklılıkların olmadığı, %25 ve %30 oranlarında buğday sapı kullanımı arasında ise belirgin farklılıkların olduğu tespit edilmiştir. Parlaklık değerlerinde ise %10, %15, %20, %25 ve %30 oranlarında buğday hamurunun kullanımı ile %0 ve 5 oranında kullanımı arasında belirgin farklılıkların olduğu tespit edilmiştir. Yazı tabı kağıtlarının sarılık değerlerinde ise tüm oranlar arasında belirgin farklılıkların olduğu tespit edilmiştir.

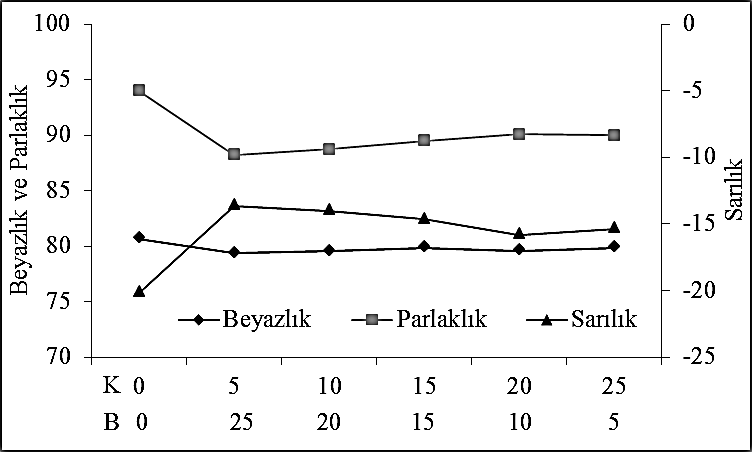


Şekil 4.20. Kızılçam hamuru oranının yazı tabı kağıtları optik özellikleri üzerine etkisi

Yukarıda Şekil 4.20’de AOK ve kızılçam hamuru karışım oranlarının yazı tabı kağıtlarının optik özellikleri üzerine etkileri gösterilmiştir.

Çizelge 4.37’de uygulanan varyans analizi sonuçlarına göre AOK’na ilave edilen kızılçam hamur oranlarının yazı tabı kağıtları optik özellikleri üzerine anlamlı bir etkisinin olduğu anlaşılmaktadır. “%20-%25- %30”, “%5- %10-%15-%20-%25” ve “%0-%5-%10” oranlarında kızılçam hamur kullanımının kendi aralarında farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir. Sarılık değerlerinde ise %15 ve %20 kızılçam hamuru kullanımının kendi aralarında belirgin farklılıklarının olmadığı, diğer oranların ise sarılık değerleri üzerine belirgin farklılıkların olduğu tespit edilmiştir.

Aşağıda Şekil 4.21’de AOK’na belirli oranlarda katılan buğday sapı ve kızılçam hamurlarının yazı tabı kağıtlarının optik özellikleri üzerine etkileri gösterilmiştir.



Şekil 4.21. Kızılçam ve buğday sapı hamuru oranlarının yazı tabı kağıtları optik özellikleri üzerine etkisi

Yapılan varyans analizi sonuçlarına göre AOK’na belirli oranlarda ilave edilen kızılçam ve buğday hamurlarının yazı tabı kağıtlarının optik özellikleri üzerine anlamlı bir etkisinin olduğu Çizelge 4.37’de belirtilmiştir. Şekil 4.21 de incelendiğinde genel olarak buğday ve kızılçam hamurlarının yazı tabı kağıdı üretiminde kullanımının optik özellikler üzerinde olumsuz bir etkiye neden olduğu anlaşılmaktadır.

AOK (%100), buğday (%100) ve kızılçam (%100) hamurlarından üretilen yazı tabı kağıtlarının optik özellikleri karşılaştırıldığında AOK’dan üretilen kağıtların optik özelliklerinin oldukça yüksek olduğu Çizelge 4.37’de de görülmektedir. Bunun başlıca nedenleri atık ofis kağıtlarının bünyesinde optik beyazlatıcı, çivit boya ve dolgu gibi optik özellikleri iyileştiren maddelerin bulunmasından kaynaklanmaktadır. Bu maddeler özellikle parlaklık ve sarılık değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Şener ve Göl, 1990).

TS 11610:2017 standardına göre 80 gramajındaki yazı tabı (ofis kağıtları) kağıtlarının olması gereken minimum bazı fiziksel özellikleri ve parlaklık değerleri aşağıda Çizelge 4.38’de verilmiştir.

Çizelge 4.38. TS 11610:2017 standartlarında 80 gramajındaki yazı tabı kağıtlarına ait fiziksel ve optik özellikler

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Fiziksel ve Optik Özellikler | Birimi | Değer |
| Kopma uzunluğu (enine ve boyuna) | metre | 2000-4000 |
| Patlama indisi | (kPa.m2.g-1) | 1.3 |
| Hacimlilik | cm3.gr-1 | 1.2-1.5 |
| Yoğunluk | gr.cm-3 | 0.6-0.8 |
| Parlaklık | %ISO | 86 |

Çizelge 4.38, Çizelge 4.36 ve 4.37 ile karşılaştırıldığında belirli oranlarda AOK, buğday sapı ve kızılçam hamurları karışımından üretilen 80 gramajındaki yazı tabı kağıtlarının tamamının yoğunluk ve parlaklık değerleri standartlar ile örtüşürken patlama indisi sadece %30 kızılçam hamuru katılarak üretilen kağıtların patlama indisi ile örtüşmemektedir. Kopma uzunluğu açısından laboratuvarda ISO 5269/2 standardında üretilen yazı tabı kağıtlarında enine veya boyuna yön bulunmamakta olup elde edilen kopma uzunluğu değeri ortalamayı temsil ettiği için TS 11610 standardındaki değerlerin ortalaması olan 3000 metre değeri baz alınmıştır. Buna göre Çizelge 4.36 incelendiğinde 3, 6, 7, 8, 15, 17 ve 18 nolu deneylerden üretilen yazı tabı kağıtlarının kopma uzunlukları ilgili standartla örtüşmektedir. Fiziksel özellikler bakımından %100 buğday sapı ve %100 kızılçam hamurundan üretilen yazı tabı kağıtları ilgili standartlar ile örtüşmektedir. Bu kağıtların optik özellikleri standartta belirtilen değerlerden düşüktür. Ancak, yazı tabı kağıdı üretiminde kullanılan optik beyazlatıcı ve çivit boya kimyasalları ile optik özelliklerden özellikle parlaklık ve beyazlık değerleri istenilen düzeylere getirilebilmektedir (Şener ve Göl, 1990).

### Oluklu mukavva kağıtlarının fiziksel ve optik özellikleri

#### Test liner ve fluting kağıtlarına ait fiziksel özellikleri

Aşağıda Çizelge 4.39’da eski oluklu mukavva (EOM), buğday sapı ve kızılçam hamurları karışımlarından 110 gramajında üretilen test liner kağıtlarına ait bazı fiziksel özellikler verilmiştir.

Çizelge 4.39. EOM, buğday sapı ve kızılçam hamurlarından üretilen test liner kağıtlarına ait bazı fiziksel özellikler

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Deney No | EOM Oranı (%) | Buğday sapı Hamuru  Oranı (%) | Kızılçam Hamuru  Oranı (%) | Kopma Uzunluğu (km) | Yırtılma İndisi (mN.m2.g) | Patlama İndisi (kPa.m2 g-1) | RCT (kN.m-1) | SCT (kN.m-1) | Hacimlilik  (cm3.gr-1) | Yoğunluk (gr.cm-3) |
| 1 | 100 | - | - | 3.80b | 7.95a | 2.61b | 0.65a | 2.34a | 1.64 | 0.61 |
| 2 | 95 | 5 | - | 4.13b | 8.35a | 2.45b | 0.80a | 2.52a | 1.59 | 0.63 |
| 3 | 90 | 10 | - | 4.04b | 8.19a | 2.45b | 0.78a | 2.53a | 1.58 | 0.63 |
| 4 | 85 | 15 | - | 4.75a | 8.65a | 2.90ba | 0.84a | 2.80a | 1.62 | 0.62 |
| 5 | 80 | 20 | - | 4.75a | 8.37a | 2.89ba | 1.01a | 2.85a | 1.59 | 0.63 |
| 6 | 75 | 25 | - | 5.04a | 8.40a | 3.28a | 0.99a | 2.93a | 1.55 | 0.64 |
| 7 | 70 | 30 | - | 5.22a | 8.17a | 3.30a | 0.98a | 2.99a | 1.53 | 0.65 |
|  | Sig. | | | .003 | .051 | .959 | .248 | .329 | - | - |
| 1 | 100 | - | - | 3.80b | 7.95a | 2.61cba | 0.65b | 2.34a | 1.64 | 0.61 |
| 8 | 95 | - | 5 | 3.66cb | 7.55a | 2.36c | 0.89ba | 2.38a | 1.64 | 0.61 |
| 9 | 90 | - | 10 | 3.77b | 8.91a | 2.42cb | 0.97a | 2.55a | 1.65 | 0.60 |
| 10 | 85 | - | 15 | 3.36c | 8.28a | 2.58cba | 0.91ba | 2.50a | 1.64 | 0.61 |
| 11 | 80 | - | 20 | 4.25a | 8.77a | 2.93ca | 1.00a | 2.81a | 1.60 | 0.62 |
| 12 | 75 | - | 25 | 4.32a | 7.99a | 2.87ba | 0.86ba | 2.52a | 1.62 | 0.62 |
| 13 | 70 | - | 30 | 4.24a | 8.96a | 2.93a | 1.00a | 2.79a | 1.62 | 0.62 |
|  | Sig. | | | .002 | .071 | .221 | .185 | .637 | - | - |
| 1 | 100 | - | - | 3.80d | 7.95a | 2.61c | 0.65b | 2.34b | 1.64 | 0.61 |
| 14 | 70 | 25 | 5 | 4.14dc | 9.07a | 2.96cb | 1.01a | 2.65ba | 1.56 | 0.64 |
| 15 | 70 | 20 | 10 | 4.83a | 8.46a | 3.04ba | 1.01a | 2.94ba | 1.55 | 0.65 |
| 16 | 70 | 15 | 15 | 4.87a | 8.51a | 3.30ba | 1.00a | 2.81ab | 1.55 | 0.64 |
| 17 | 70 | 10 | 20 | 4.39cb | 8.26a | 3.37ba | 1.06a | 3.24a | 1.58 | 0.63 |
| 18 | 70 | 5 | 25 | 4.70ba | 8.26a | 3.44a | 1.06a | 3.07a | 1.56 | 0.64 |
|  | Sig. | | | .002 | .018 | .504 | .081 | .072 | - | - |
| 19 | - | - | 100 | 5.18 | 7.77 | 2.94 | 1.04 | 3.68 | 1.45 | 0.69 |
| 20 | - | 100 | - | 7.63 | 5.79 | 4.49 | 1.16 | 4.38 | 1.30 | 0.77 |

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır.

Çizelge 4.39 incelendiğinde buğday sapı ve kızılçam hamurlarının EOM hamurlarına belirli oranlarda katılması ile fiziksel özelliklerin iyileştiği görülmektedir. Yapılan varyans analiz sonuçlarına göre ise buğday sapı ve kızılçam hamurlarının belirli oranlarda EOM hamurlarına katılarak üretilen test liner kağıtların sadece kopma uzunluğu üzerine anlamlı bir etkisi olduğu tespit edilmiştir.

Aşağıda Çizelge 4.40’de EOM, buğday sapı ve kızılçam hamurları karışımlarından üretilen 90 gramajındaki fluting kağıtlara ait fiziksel özellikler verilmiştir. EOM hamurları içerisine belirli oranlarda ilave edilen kızılçam ve buğday sapı hamurlarının üretilen fluting kağıtlarının fiziksel özellikleri üzerine olumlu bir etki sağladığı tespit edilmiştir. Bu olumlu etkiler yukarıda bahsedildiği gibi EOM hamur oranının azalması ile kağıt bünyesinde bulunan liflerin boyları ve yüzey alanları artmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.40. EOM, buğday sapı ve kızılçam hamurlarından üretilen fluting kağıtlarına ait bazı fiziksel özellikler

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Deney No | EOM Oranı (%) | Buğday sapı Hamuru  Oranı (%) | Kızılçam Hamuru  Oranı (%) | Kopma Uzunluğu (km) | Yırtılma İndisi (mN.m2.g) | Patlama İndisi (kPa.m2 g-1) | CMT (N) | CCT (kN.m-1) | SCT (kN.m-1) | Hacimlilik  (cm3.gr-1) | Yoğunluk  (gr.cm-3) |
| 1 | 100 | - | - | 3.44e | 8.30a | 2.17d | 141a | 1.09c | 1.91c | 1.78 | 0.56 |
| 2 | 95 | 5 | - | 3.76ed | 8.56a | 2.54dc | 139a | 1.11c | 1.88c | 1.68 | 0.59 |
| 3 | 90 | 10 | - | 3.90dc | 8.17a | 2.71cb | 153a | 1.25cb | 2.01cb | 1.68 | 0.60 |
| 4 | 85 | 15 | - | 4.16cb | 8.72a | 2.80cba | 152a | 1.27cb | 2.27a | 1.65 | 0.61 |
| 5 | 80 | 20 | - | 4.06dcb | 8.22a | 2.89cba | 162a | 1.44b | 2.20ba | 1.66 | 0.60 |
| 6 | 75 | 25 | - | 4.77a | 8.30a | 3.22a | 163a | 1.49ba | 2.19ba | 1.59 | 0.63 |
| 7 | 70 | 30 | - | 4.34b | 8.38a | 3.03ba | 182a | 1.69a | 2.36a | 1.61 | 0.62 |
|  | Sig. | | | .001 | .951 | .010 | .287 | .004 | .011 | - | - |
| 1 | 100 | - | - | 3.44a | 8.30b | 2.17b | 141a | 1.09b | 1.91b | 1.78 | 0.56 |
| 8 | 95 | - | 5 | 3.41a | 8.30ba | 2.16b | 142a | 1.17b | 1.86b | 1.70 | 0.59 |
| 9 | 90 | - | 10 | 3.52a | 7.89b | 2.05b | 147a | 1.18b | 2.10ba | 1.72 | 0.58 |
| 10 | 85 | - | 15 | 3.52a | 8.44ba | 2.24ba | 141a | 1.18b | 2.01ba | 1.69 | 0.59 |
| 11 | 80 | - | 20 | 3.49a | 8.74a | 2.26ba | 144a | 1.27ba | 2.04ba | 1.63 | 0.61 |
| 12 | 75 | - | 25 | 3.26a | 8.66a | 2.32ba | 149a | 1.46a | 2.20a | 1.62 | 0.62 |
| 13 | 70 | - | 30 | 3.71a | 8.62a | 2.58a | 142a | 1.24b | 2.22a | 1.65 | 0.61 |
|  | Sig. | | | .659 | .156 | .100 | .947 | .052 | .080 | - | - |
| 1 | 100 | - | - | 3.44b | 8.30a | 2.17b | 141c | 1.09c | 1.91b | 1.78 | 0.56 |
| 14 | 70 | 25 | 5 | 4.23a | 8.42a | 2.82a | 143cb | 1.25b | 2.08ba | 1.66 | 0.60 |
| 15 | 70 | 20 | 10 | 4.48a | 8.79a | 2.83a | 168ba | 1.45a | 2.26a | 1.65 | 0.61 |
| 16 | 70 | 15 | 15 | 4.23a | 8.73a | 2.85a | 177a | 1.44a | 2.28a | 1.61 | 0.62 |
| 17 | 70 | 10 | 20 | 4.30a | 8.38a | 2.57a | 171a | 1.42a | 2.14ba | 1.64 | 0.61 |
| 18 | 70 | 5 | 25 | 4.61a | 8.17a | 2.60a | 183a | 1.56a | 2.36a | 1.60 | 0.63 |
|  | Sig. | | | .010 | .216 | .015 | .026 | .001 | .102 | - | - |
| 19 | - | - | 100 | 5.03 | 7.60 | 2.69 | 196 | 1.79 | 2.79 | 1.49 | 0.67 |
| 20 | - | 100 | - | 7.86 | 5.20 | 4.45 | 268 | 2.80 | 3.58 | 1.31 | 0.76 |

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır.

Yapılan varyans analiz sonuçlarına göre EOM hamurlarına belirli oranlarda ilave edilen buğday sapı hamurlarının fluting kağıtlarının fiziksel özelliklerden yırtılma indisi (p<0.951) ve CMT (p<0.287) değerleri hariç diğer özellikler üzerine anlamlı bir etkisinin olduğu Çizelge 4.40’da görülmektedir. Kızılçam hamurunun belirli oranlarda EOM hamurları ile karıştırılarak üretilen fluting kağıtların fiziksel özellikleri üzerine istatistiksel olarak anlamlı bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Kızılçam ve buğday sapı hamurlarının birlikte EOM hamurları ile karıştırılarak üretilen fluting kağıtlarının fiziksel özelliklerinde yırtılma indisi (p<0.216) hariç diğer özellikler üzerine anlamlı bir etkisinin olduğu Çizelge 4.40’dan anlaşılmaktadır.

Ülkemizde ve dünyada test liner ve fluting kağıt üretimi genel olarak atık kağıtların geri dönüşü ile elde edilen kağıt hamurları kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Atık kağıtlardan geri kazanılan lifler literatürde sekonder lifler olarak adlandırılmakta olup tipik olarak hornifikasyona uğrayan liflerin boyları kısalmakta ve esnekliğini kaybederek rijit bir yapı almaktadır. Aynı zamanda liflerin yüzey alanları daralarak lif-lif bağ yapma potansiyellerini kaybederler (McKee, 1971; Clark, 1978; Biermann, 1993; Minor, 1994; Üner ve Şahin, 2004; Şahin, 2014). Sekonder liflerden oluşan EOM kağıt hamurlarının direnç özellikleri kızılçam ve buğday sapı hamurlarına göre daha düşük çıkmıştır. Bunun nedeni yukarıda bahsedildiği gibi EOM kağıt hamurlarının lif boylarının ve yüzey alanlarının bakir hamurlara göre daha düşük olmasıdır.

Aşağıda Çizelge 4.41’te 110 gramajındaki test liner kağıtların TS 12728:2001 standardına göre sahip olması gereken minimum fiziksel özellikler verilmiştir.

Çizelge 4.41. TS 12728:2001 standartlarında 110 gramajındaki test liner kağıtlarına ait minimum fiziksel özellikler

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Fiziksel Özellikler | Birimi | Değer |
| RCT | kN/m | 0.80 |
| SCT | kN/m | 2.00 |
| Kopma uzunluğu | Km | 4.00 |
| Patlama indisi | kPa.m2 g-1 | 2.30 |

Çizelge 4.40 ile Çizelge 4.41 incelendiğinde EOM, buğday sapı ve kızılçam hamurları karışımlarından üretilen 110 gramajındaki test liner kağıtların patlama indisleri ve SCT değerleri TS 12728 standardı ile örtüşmektedir. %100 EOM hamurlarından üretilen kağıtların RCT ve kopma uzunluğu değerleri ilgili standartlara göre daha düşük çıkmıştır. Aynı zamanda EOM hamurlarına %5, %10 ve %15 oranlarında kızılçam hamurlarının ilavesi sonucu üretilen test liner kağıtların kopma uzunlukları yine TS 12728 standardı ile örtüşmemektedir.

Aşağıda Çizelge 4.42’de 90 gramajındaki fluting kağıtların TS 12728:2001 standardına göre sahip olması gereken minimum fiziksel özellikler verilmiştir. EOM, buğday sapı ve kızılçam hamurlarından belirli oranlarda karıştırılması ile üretilen 90 gramajındaki fluting kağıtların fiziksel özellikleri Çizelge 4.42’deki standart değerler ile karşılaştırıldığında sadece 7 ve 18 nolu deneylerden üretilen kağıtların örtüştüğü tespit edilmiştir.

Çizelge 4.42. TS 12728:2001 standartlarında 90 gramajındaki fluting kağıtlarına ait minimum fiziksel özellikler

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Fiziksel Özellikler | Birimi | Değer |
| CMT | N | 180 |
| CCT | kN/m | 1.30 |
| SCT | kN/m | 1.50 |
| Kopma uzunluğu | Km | 3.50 |
| Patlama indisi | kPa.m2 g-1 | 2.00 |

Aynı zamanda %100 buğday sapı ve %100 kızılçam hamurundan üretilen fluting kağıtları ilgili standartlar ile örtüşmektedir. Karışımlardan üretilen kağıtların patlama indisi ve SCT değerleri TS 12728 standardındaki değerler ile uyum içinde olup, buğday sapı hamuru ilave edilen deneylerden üretilen kağıtların kopma uzunlukları da ilgili standartlar ile örtüşmektedir.

#### Test liner ve fluting kağıtlarına ait optik özellikleri

Aşağıda Çizelge 4.43’te EOM, buğday sapı ve kızılçam hamurları karışımlarından üretilen test liner kağıtlarına ait bazı optik özellikler verilmiştir. EOM ile buğday sapı hamurları karışımlarında üretilen kağıtların optik özellikleri incelendiğinde karışım içerisinde buğday sapı hamurlarının oranı arttıkça sarılık değerleri olumsuz yönde etkilenirken beyazlık değerleri %2.6’ya kadar bir artış göstermiştir. Parlaklık değerlerinde ise buğday sapı hamurlarının kayda değer bir etkisi bulunmamaktadır. Kızılçam hamur oranları ise tüm optik özellikleri düşürürmüştür. Buğday sapı ve kızılçam hamurları birlikte kullanıldıklarında ise test liner kağıtlarının optik özellikleri üzerine kayda değer bir etkisi olmamıştır.

Çizelge 4.43. EOM, buğday sapı ve kızılçam hamurlarından üretilen test liner kağıtlarına ait bazı optik özellikler

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Deney No | EOM Oranı (%) | Buğday sapı Hamuru  Oranı (%) | Kızılçam Hamuru  Oranı (%) | Beyazlık (%ISO) | Parlaklık (%ISO) | Sarılık (E313) |
| 1 | 100 | - | - | 36.20ba | 27.58a | 35.74a |
| 2 | 95 | 5 | - | 36.58ba | 27.79a | 35.86a |
| 3 | 90 | 10 | - | 35.97b | 27.12a | 36.41a |
| 4 | 85 | 15 | - | 36.17ba | 27.05a | 37.33b |
| 5 | 80 | 20 | - | 37.01ba | 27.66a | 37.40b |
| 6 | 75 | 25 | - | 36.53ba | 27.16a | 37.76cb |
| 7 | 70 | 30 | - | 37.15a | 27.46a | 38.39c |
|  | Sig. | | | .131 | .439 | .000 |
| 1 | 100 | - | - | 36.20a | 27.58a | 35.74a |
| 8 | 95 | - | 5 | 35.88a | 27.34a | 35.54a |
| 9 | 90 | - | 10 | 35.53ba | 26.95ba | 36.22cba |
| 10 | 85 | - | 15 | 35.29ba | 26.73cba | 36.39cb |
| 11 | 80 | - | 20 | 34.56c | 26.04dcb | 36.91dc |
| 12 | 75 | - | 25 | 34.51cb | 25.93dc | 37.29d |
| 13 | 70 | - | 30 | 34.21cb | 25.67d | 37.46d |
|  | Sig. | | | .004 | .002 | .000 |
| 1 | 100 | - | - | 36.20ba | 27.58a | 35.74a |
| 14 | 70 | 25 | 5 | 35.06c | 26.43dc | 36.91b |
| 15 | 70 | 20 | 10 | 35.08c | 26.30d | 37.19cb |
| 16 | 70 | 15 | 15 | 36.19ba | 27.07cba | 37.50cb |
| 17 | 70 | 10 | 20 | 35.97ba | 26.79dcb | 37.70c |
| 18 | 70 | 5 | 25 | 36.75a | 27.31ba | 37.87c |
|  | Sig. | | | .001 | .006 | .000 |
| 19 | - | - | 100 | 29.51 | 21.35 | 41.52 |
| 20 | - | 100 | - | 39.60 | 26.55 | 47.20 |

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır.

Çizelge 4.43’te yapılan varyans analiz sonuçlarına göre buğday sapı hamuru ilavesinin sarılık değeri (p<0.000) hariç beyazlık ve parlaklık değerleri üzerinde anlamlı bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Kızılçam hamurunun kendi başına ve buğday sapı hamurları ile birlikte EOM hamurlarına belirli oranlarda ilave edilmesiyle üretilen test liner kağıtların optik özellikler üzerine anlamlı bir etkisinin olduğu tespit edilmiştir.

Kızılçam (%100) ve buğday sapı (%100) hamurlarından üretilen test liner kağıtların optik özellikleri incelendiğinde buğday sapı hamurlarının beyazlık ve parlaklık değerleri kızılçam hamurlarından sırasıyla %34.2 ve %24.4 oranında daha yüksek çıkmıştır. Sarılık değeri ise buğday sapı hamurlarının %12 oranında kızılçam hamurlarından daha düşük çıkmıştır. Buğday sapından elde edilen hamurlar soda-hava yöntemi ile elde edildiği için optik özellikleri kraft yöntemi ile elde edilen kızılçam hamurlarından daha iyi olmaktadır.

Aşağıda Çizelge 4.44’te ise EOM, buğday sapı ve kızılçam hamurlarının belirli oranlarda karıştırılması ile üretilen fluting kağıtların optik özellikleri verilmiştir.

Çizelge 4.44. EOM, buğday sapı ve kızılçam hamurlarından üretilen fluting kağıtlarına ait bazı optik özellikler

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Deney No | EOM Oranı (%) | Buğday sapı Hamuru  Oranı (%) | Kızılçam Hamuru  Oranı (%) | Beyazlık (%ISO) | Parlaklık (%ISO) | Sarılık (E313) |
| 1 | 100 | - | - | 36.40c | 27.83a | 35.46a |
| 2 | 95 | 5 | - | 36.28c | 27.54a | 36.08b |
| 3 | 90 | 10 | - | 36.53cb | 27.59a | 36.49cb |
| 4 | 85 | 15 | - | 36.72cb | 27.60a | 36.88c |
| 5 | 80 | 20 | - | 36.58cb | 27.27a | 37.61d |
| 6 | 75 | 25 | - | 37.54a | 27.97a | 37.6d9 |
| 7 | 70 | 30 | - | 37.24ba | 27.52a | 38.44e |
|  | Sig. | | | .016 | .440 | .000 |
| 1 | 100 | - | - | 36.40a | 27.83a | 35.46a |
| 8 | 95 | - | 5 | 35.77b | 27.20b | 35.93ba |
| 9 | 90 | - | 10 | 35.73b | 27.14b | 36.21cb |
| 10 | 85 | - | 15 | 35.49cb | 26.92cb | 36.39dcb |
| 11 | 80 | - | 20 | 34.98dc | 26.41dc | 36.77edc |
| 12 | 75 | - | 25 | 34.81ed | 26.28d | 36.89ed |
| 13 | 70 | - | 30 | 34.35e | 25.86d | 37.17e |
|  | Sig. | | | .000 | .000 | .000 |
| 1 | 100 | - | - | 36.40b | 27.83a | 35.46a |
| 14 | 70 | 25 | 5 | 34.83e | 26.11d | 37.43b |
| 15 | 70 | 20 | 10 | 35.45d | 26.54c | 37.41b |
| 16 | 70 | 15 | 15 | 35.93c | 26.81c | 37.70cb |
| 17 | 70 | 10 | 20 | 36.83a | 27.41b | 37.91cb |
| 18 | 70 | 5 | 25 | 36.87a | 27.33b | 38.20c |
|  | Sig. | | | .000 | .000 | .000 |
| 19 | - | - | 100 | 29.17 | 21.08 | 41.84 |
| 20 | - | 100 | - | 40.05 | 26.88 | 47.25 |

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır.

Çizelge 4.44’e göre EOM hamurlarına buğday sapı ve kızılçam hamuru ilavesinin fluting kağıtların optik özellikleri üzerine kayda değer bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Ancak, yapılan varyans analiz sonuçlarına göre buğday sapı hamuru ilavesinin parlaklık değeri (p<0.440) hariç beyazlık ve sarılık değerleri üzerinde anlamlı bir etkisinin olduğu tespit edilmiştir.

Kızılçam hamurunun kendi başına ve buğday sapı hamurları ile birlikte EOM hamurlarına belirli oranlarda ilave edilmesiyle üretilen fluting kağıtların optik özellikler üzerine anlamlı bir etkisinin olduğu tespit edilmiştir.

Fluting kağıtlarındaki kızılçam ve buğday sapı hamur oranlarının optik özellikler üzerine oluşturduğu bir etki yukarıda test liner kağıtlarında da açıklandığı gibi pişirme yöntemlerinden kaynaklanmaktadır.

### Gazete kağıtlarının fiziksel ve optik özellikleri

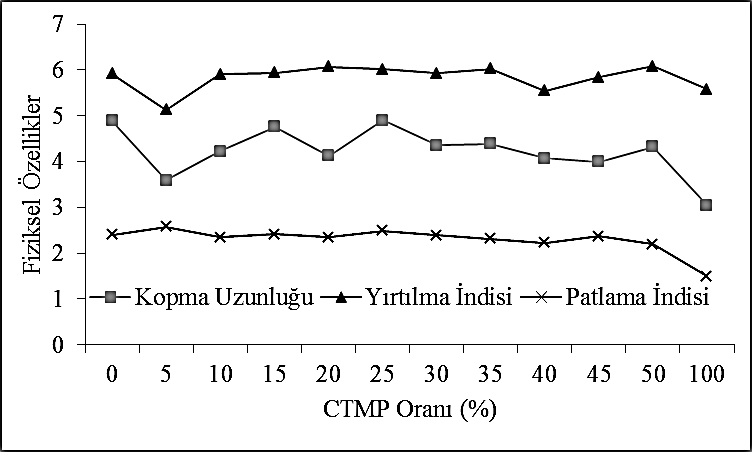
Atık gazete kağıt hamurları (AGK) ve kızılçam CTMP karışımlarından üretilen gazete kağıtların bazı fiziksel özellikleri aşağıda Çizelge 4.45’da verilmiştir.

Çizelge 4.45. AGK ve CTMP hamurlarından üretilen gazete kağıtlarına ait bazı fiziksel özellikler

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Deney No | AGK Oranı (%) | CTMP  Oranı (%) | Kopma Uzunluğu (km) | Yırtılma İndisi (mN.m2.g) | Patlama İndisi (kPa.m2 g-1) | Hacimlilik  (cm3.gr-1) | Yoğunluk (gr.cm-3) |
| 1 | 100 | - | 4.89a | 5.92a | 2.40a | 1.77 | 0.57 |
| 2 | 95 | 5 | 3.59a | 5.13b | 2.57a | 1.75 | 0.57 |
| 3 | 90 | 10 | 4.22a | 5.90a | 2.35a | 1.74 | 0.57 |
| 4 | 85 | 15 | 4.76a | 5.94a | 2.41a | 1.72 | 0.58 |
| 5 | 80 | 20 | 4.12a | 6.07a | 2.34a | 1.80 | 0.56 |
| 6 | 75 | 25 | 4.90a | 6.01a | 2.49a | 1.82 | 0.55 |
| 7 | 70 | 30 | 4.36a | 5.93a | 2.39a | 2.01 | 0.51 |
| 8 | 65 | 35 | 4.39a | 6.03a | 2.31a | 1.88 | 0.53 |
| 9 | 60 | 40 | 4.07a | 5.54ba | 2.23a | 1.90 | 0.53 |
| 10 | 55 | 45 | 3.99a | 5.84a | 2.37a | 1.79 | 0.56 |
| 11 | 50 | 50 | 4.32a | 6.08a | 2.19a | 1.86 | 0.54 |
| 12 | - | 100 | 3.04a | 5.58ba | 1.49b | 2.17 | 0.46 |
|  | Sig. | | .509 | .043 | .004 | - | - |

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır.

Çizelge 4.45’te atık gazete kağıtları (1 nolu deney) ile kızılçam CTMP kağıtları (12 nolu deney) karşılaştırıldığında atık gazete kağıtlarının kopma uzunluğu, patlama indisi ve yırtılma indisi CTMP kağıtlarından sırasıyla %60.8, %61.0 ve %6.1 oranında daha yüksek çıkmıştır (Şekil 4.22). Genel olarak atık gazete kağıtları CTMP gibi mekanik hamur gibi odunun tamamını kapsayan lifleri içermektedir. Aynı zamanda sağlamlık gibi direnç özelliklerini iyileştirmek için %25-30 oranında kraft veya sülfit yönteminden elde edilen kimyasal kağıt hamurları kullanılmaktadır (Peşman, 2010). Atık gazete kağıtlarından üretilen kağıtların fiziksel özelliklerinin CTMP hamurlarından daha yüksek çıkması içerdiği kimyasal hamurdan kaynaklanmaktadır. CTMP kağıtlarının hacimliliği atık gazete kağıtlarından yüksek çıkarken yoğunluk değerleri ise düşük çıkmıştır.



Şekil 4.22. CTMP oranının gazete kağıtlarının fiziksel özellikleri üzerine etkisi

Yapılan varyans analizi sonuçlarına göre AGK oranının kopma uzunluğu (p<0.509) hariç patlama ve yırtılma indisleri üzerine anlamlı bir etkisinin olduğu yukarıdaki Çizelge 4.45’te görülmektedir. Duncan testine göre patlama indisi üzerinde AGK oranının %0 ve %75 oranları dışında, yırtılma indisi üzerinde ise %95 oranı dışında diğer oranlarda kullanımında %5 yanılma olasılığı sınırında belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir.

Aşağıda Çizelge 4.46’da atık gazete ve CTMP hamurları karışımlarından üretilen gazete kağıtlarına ait bazı optik özellikler verilmiştir.

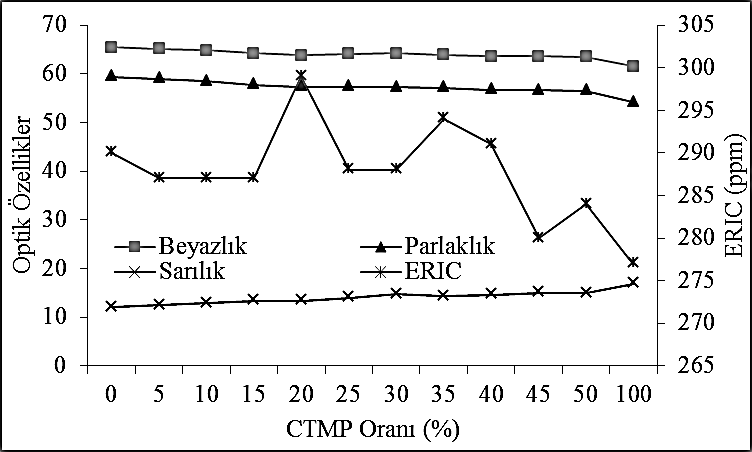
Yapılan varyans analizi sonuçlarına göre AGK oranının beyazlık, parlaklık, sarılık ve ERIC değerleri üzerine anlamlı bir etkisinin olduğu yukarıdaki Çizelge 4.46’da görülmektedir. Atık gazete kağıtları hamurlarının peroksit ağartması sonrası mürekkep ve boya gibi kirliliklerin uzaklaştırılması için ek kademe olarak FAS ile ağartılması sonucu optik özelliklerinin CTMP kağıtlarından daha iyi çıktığı düşünülmektedir. ERIC değerindeki yükseklik ise atık gazete hamurlarında uzaklaştırılamayan mürekkep parçacıklarının bulunmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.46. AGK ve CTMP hamurlarından üretilen gazete kağıtlarına ait bazı optik özellikler

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Deney No | AGK Oranı (%) | CTMP  Oranı (%) | Beyazlık (%ISO) | Parlaklık (%ISO) | Sarılık (E313) | ERIC (ppm) |
| 1 | 100 | - | 65.49a | 59.44a | 12.03a | 290cba |
| 2 | 95 | 5 | 65.20a | 58.99ba | 12.47ba | 287cba |
| 3 | 90 | 10 | 64.88a | 58.53b | 12.90cb | 287cba |
| 4 | 85 | 15 | 64.27cb | 57.79c | 13.33c | 287cba |
| 5 | 80 | 20 | 63.83dcb | 57.40c | 13.40c | 299c |
| 6 | 75 | 25 | 64.11dcb | 57.41c | 14.00d | 288cba |
| 7 | 70 | 30 | 64.29b | 57.21c | 14.65fe | 288cba |
| 8 | 65 | 35 | 63.95dcb | 57.19edc | 14.26ed | 294cba |
| 9 | 60 | 40 | 63.62dc | 56.75ed | 14.59fe | 291cb |
| 10 | 55 | 45 | 63.62dc | 56.59ed | 15.01f | 280ba |
| 11 | 50 | 50 | 63.50d | 56.57e | 14.87f | 284cba |
| 12 | - | 100 | 61.62e | 54.20f | 16.85g | 277a |
|  | Sig. | | .000 | .000 | .000 | .128 |

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır.

Çizelge 4.46’da 1 ve 12 nolu deneyler karşılaştırıldığında atık gazete hamurlarından üretilen kağıtların beyazlık, parlaklık ve ERIC değerleri CTMP hamurlarından üretilenlerden sırasıyla %6.3, %9.7 ve %4.7 daha yüksek, sarılık değerleri ise %28.6 daha düşük çıkmıştır (Şekil 4.23).



Şekil 4.23.CTMP oranının gazete kağıtlarının optik özellikleri üzerine etkisi

# SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada kızılçam yongalarından, buğday saplarından ve atık kağıtlardan elde edilen kağıt hamurları karışımlarından gazete, yazı tabı, test liner ve fluting kağıtlarının üretimi araştırılmıştır. Çalışma kapsamında kızılçam ve buğday saplarından KBH4 ilaveli pişirmeler yapılarak optimum pişirme koşullarını, atık ofis ve gazete kağıtlarından optimum mürekkep giderme koşullarını, kızılçam, buğday sapı ve atık kağıtlardan optimum koşullarda elde edilen bu hamurların yazı tabı ve gazete kağıdı üretiminde standartlara uygun optimum fiziksel ve optik özellikleri sağlayan ağartma koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçlar doğrultusunda çalışma dört bölüm halinde kurgulanmıştır.

İlk bölümde kızılçam yongaları ve buğday saplarından kimyasal kağıt hamuru eldesinde pişirme çözeltisine belirli oranlarda KBH4 kimyasalı ilave edilmiş ve bazı koşullarda değiştirilerek her bir hammadde için 36 toplamda 72 adet pişirme deneyi gerçekleştirilmiştir. Pişirme deneyleri sonucunda optimum koşullar belirlenmiş ve KBH4 ve pişirme koşullarının kağıt hamuru özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır. İkinci bölümde atık ofis ve gazete kağıtlarının geri dönüşümünde geleneksel kimyasal yöntemlerde kullanılan kimyasalların ve selülaz enziminin mürekkep giderme etkinliği, optik özellikler, leke analiz sonuçları ve verim üzerine etkileri araştırılmıştır. Üçüncü bölümde ise elde edilen kağıt hamurlarının ağartılması üzerine ağartma koşulları ve ksilanaz enziminin kağıt hamurlarının optik özellikler üzerine etkileri araştırılmıştır. Son bölümde ise yazı tabı, oluklu mukavva ve gazete kağıdı üretiminde kullanılacak birincil ve ikincil lif karışımlarının kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Bu nedenle çalışmanın tamamını kapsayacak şekilde elde edilen sonuçlar dört ana başlık altında incelenmiştir.

## Optimum Pişirme Koşullarının Belirlenmesi ve Pişirme Koşullarının Etkileri

Kızılçam yongaları ve buğday saplarından kağıt hamuru üretiminde farklı pişirme koşullarının ve KBH4’ün kağıt hamurlarının kimyasal, fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Buğday saplarından Soda-Hava-KBH4, kızılçam yongalarından Kraft-KBH4 yöntemleriyle kağıt hamuru üretiminde optimum pişirme koşullarını tespit etmek amacıyla pişirme koşullarının kağıt hamurlarının kimyasal, fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkileri belirlenmiştir.

### Kızılçam yongalarından Kraft-KBH4 yöntemi ile optimum pişirme koşullarının belirlenmesi

Aşağıda Çizelge 5.1’de kızılçam yongalarından Kraft-KBH4 yöntemi ile elde edilen kağıt hamurlarının kimyasal, fiziksel ve optik özellikleri verilmiş ve yapılan Duncan testine göre optimum pişirme koşulları belirlenmiştir.

Çizelge 5.1. Kızılçam yongalarından Kraft-KBH4 yöntemiyle elde edilen kağıt hamurlarının özellikleri ve Duncan test sonuçları

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Özellikler | Aktif Alkali Oranı (%) | | Sülfidite oranı (%) | | KBH4 Oranı (%) | |
| Elenmiş Verim (%) | 20.00 | \*44.79a | 23.00 | \*43.78a | 0.00 | 42.60b |
| 22.00 | 43.56b | 25.00 | 43.43a | 0.30 | 43.54ab |
| 24.00 | 42.62c | 27.00 | 43.77a | 0.50 | 44.08a |
| - | - | - | - | 0.70 | \*44.41a |
| Elek Artığı (%) | 20.00 | 0.89b | 23.00 | 0.43a | 0.00 | 0.62a |
| 22.00 | 0.22a | 25.00 | \*0.41a | 0.30 | \*0.32a |
| 24.00 | \*0.20a | 27.00 | 0.47a | 0.50 | 0.39a |
| - | - | - | - | 0.70 | 0.41a |
| Toplam verim (%) | 20.00 | \*45.68a | 23.00 | 44.21a | 0.00 | 43.23c |
| 22.00 | 43.78b | 25.00 | 43.84a | 0.30 | 43.86bc |
| 24.00 | 42.82c | 27.00 | \*44.24a | 0.50 | 44.46ab |
| - | - | - | - | 0.70 | \*44.82a |
| Kappa Numarası | 20.00 | 37.86a | 23.00 | 40.15a | 0.00 | 41.33b |
| 22.00 | 41.82b | 25.00 | 38.69a | 0.30 | 39.36ab |
| 24.00 | \*37.67a | 27.00 | \*38.52a | 0.50 | 38.56ab |
| - | - | - | - | 0.70 | \*37.23a |
| Viskozite (cm3/g) | 20.00 | \*1369c | 23.00 | 1.259a | 0.00 | 1267a |
| 22.00 | 1282b | 25.00 | 1.243a | 0.30 | 1257a |
| 24.00 | 1173a | 27.00 | \*1.323a | 0.50 | \*1294a |
| - | - | - | - | 0.70 | 1282a |
| Kopma Uzunluğu (km) | 20.00 | \*7.16a | 23.00 | 6.82a | 0.00 | 6.68b |
| 22.00 | 6.81ab | 25.00 | 6.80a | 0.30 | 6.6b |
| 24.00 | 6.65b | 27.00 | \*7.01a | 0.50 | 7.07a |
| - | - | - | - | 0.70 | \*7.09a |
| Patlama İndisi (kPa.m2 g-1) | 20.00 | 3.75a | 23.00 | 3.81a | 0.00 | 3.80b |
| 22.00 | \*3.98a | 25.00 | 3.82a | 0.30 | 3.73b |
| 24.00 | 3.86a | 27.00 | \*3.95a | 0.50 | 3.94a |
| - | - | - | - | 0.70 | \*3.97a |
| Yırtılma İndisi (mN.m2.g-1) | 20.00 | \*5.24a | 23.00 | 5.15a | 0.00 | 5.12a |
| 22.00 | 5.10a | 25.00 | \*5.06a | 0.30 | 4.97a |
| 24.00 | 4.90b | 27.00 | 5.02a | 0.50 | 5.02a |
| - | - | - | - | 0.70 | \*5.20a |
| Parlaklık (%ISO) | 20.00 | \*23.69a | 23.00 | \*23.50a | 0.00 | 22.53c |
| 22.00 | 22.86b | 25.00 | 23.49a | 0.30 | 23.39b |
| 24.00 | 23.56a | 27.00 | 23.13a | 0.50 | 23.54b |
| - | - | - | - | 0.70 | \*24.02a |
| Opaklık (%ISO) | 20.00 | \*98.02a | 23.00 | 97.81a | 0.00 | 97.83a |
| 22.00 | 97.68a | 25.00 | 97.91a | 0.30 | 97.73a |
| 24.00 | 97.95a | 27.00 | \*97.93a | 0.50 | 97.93a |
| - | - | - | - | 0.70 | \*98.05a |
| Optimum Koşul | 20.00 | | 27.00 | | 0.70 | |

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır. “\*” işareti ile gösterilen değerler kağıt özelliklerinde istenilen değerleri ifade etmektedir.

Aktif alkali oranının kağıt hamurunun verim ve kimyasal özellikleri üzerinde istatistiksel olarak daha etkili olduğu Çizelge 5.1’de görülmektedir. Aktif alkali oranında ki artışa bağlı olarak hamur verimlerinde, viskozite değerlerinde ve fiziksel özelliklerde azalmalar meydana gelmektedir. Kraft-KBH4 pişirmelerinde aktif alkali oranının düşük tutulması maliyet, çevre ve verim açısından oldukça önemlidir. Zira aktif alkali oranındaki artışlarla birlikte kullanılan kimyasal miktarları da artmakta olup maliyeti arttırmakta ve su ve hava kirliliğini olumsuz etkilemesinin yanında üretilen hamurun verimi ve viskozitesi de düşmektedir.

Sülfidite oranının kağıt hamurunun özellikleri üzerine anlamlı bir etkisinin olmadığı Çizelge 5.1’den anlaşılmaktadır. Sülfidite oranı genel olarak kullanılan Na2S miktarını etkilemektedir. Kraft pişirmesinde kullanılan Na2S delignifikasyonu hızlandırdığı için selüloz ve hemiselüloz gibi karbonhidratlara zarar veren NaOH gibi kimyasalların etkinliğini azaltmakta ve özellikle kağıt hamurlarının viskozite ve kappa numaralarını olumlu yönde etkilemektedir. Karbonhidratlardaki bozunmalar azaldıkça üretilen kağıtların fiziksel özellikleri iyileşmektedir. Çizelge 5.1’de de sülfidite oranındaki artışa bağlı olarak bahsedilen özellikler üzerindeki etkileri görülmektedir.

KBH4’ün hamur özelliklerinden verim, kappa numarası, kopma uzunluğu, patlama indisi ve özellikle parlaklık değeri üzerine anlamlı bir etkisinin olduğu yukarıda Çizelge 5.1’de yapılan Duncan testine göre anlaşılmaktadır. KBH4, pişirme sırasında selüloz zincirinin indirgen uçlarındaki karbonil gruplarını hidroksil gruplarına indirgeyerek oluşabilecek soyulma reaksiyonunu önlemektedir. Dolayısı ile soyulma reaksiyonundan kaynaklanan verim kaybı önlenmekte ve elde edilen hamurun verimi artmaktadır. Borlu bileşikler aynı zamanda ağartıcı etkiye sahip olduğu için ağartma işlemlerinde de değerlendirilmektedir. Pişirme sırasında beyaz çözeltiye ilave edilen KBH4 ile elde edilen hamurların parlaklık değerleri olumlu yönde etkilenmektedir.

Yukarıda yapılan değerlendirmelere ve Çizelge 5.1’e göre kızılçam yongalarından Kraft-KBH4 yöntemiyle kağıt hamuru üretiminde kimyasal, fiziksel ve optik özellikler açısından optimum pişirme koşulu aşağıda verilmiştir.

Aktif alkali oranı : %20

Sülfidite oranı : %27

Toplam Titre Edilebilir Alkali oranı : %26

Potasyum Borhidrür (KBH4) oranı : %0.7

Sıcaklık : 160 oC

Süre : 120 dakika

Çözelti/Yonga oranı : 5/1

### Buğday saplarından Soda-Hava-KBH4 yöntemi ile optimum pişirme koşullarının belirlenmesi

Aşağıda Çizelge 5.2’de buğday saplarından Soda-Hava-KBH4 yöntemi ile elde edilen kağıt hamurlarının kimyasal, fiziksel ve optik özellikleri verilmiş ve yapılan Duncan testine göre optimum pişirme koşulları belirlenmiştir.

Çizelge 5.2. Buğday saplarından Soda-Hava-KBH4 yöntemiyle elde edilen kağıt hamurlarının özellikleri ve Duncan test sonuçları

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Özellikler | NaOH Oranı (%) | | Hava Basıncı (bar) | | KBH4 Oranı (%) | |
| Elenmiş Verim (%) | 14.00 | \*46.12a | 3.00 | 44.13b | 0.00 | 45.06b |
| 16.00 | 45.64a | 6.00 | 45.68a | 0.30 | 45.25ba |
| 18.00 | 44.33b | 9.00 | \*46.28a | 0.50 | 45.17b |
| - | - | - | - | 0.70 | \*45.99a |
| Elek Artığı (%) | 14.00 | 8.21c | 3.00 | 7.96c | 0.00 | 7.53b |
| 16.00 | 7.57b | 6.00 | 7.42bc | 0.30 | 7.50b |
| 18.00 | \*6.55a | 9.00 | \*6.95a | 0.50 | 7.53b |
| - | - | - | - | 0.70 | \*7.22a |
| Toplam verim (%) | 14.00 | \*54.33a | 3.00 | 52.09a | 0.00 | 52.59b |
| 16.00 | 53.21b | 6.00 | 53.10a | 0.30 | 52.75b |
| 18.00 | 50.89c | 9.00 | \*53.24a | 0.50 | 52.69b |
| - | - | - | - | 0.70 | \*53.21a |
| Kappa Numarası | 14.00 | 42.75b | 3.00 | 42.83b | 0.00 | 40.33c |
| 16.00 | 39.66b | 6.00 | 36.9a | 0.30 | 37.33b |
| 18.00 | \*30.83a | 9.00 | \*33.5a | 0.50 | 37.22b |
| - | - | - | - | 0.70 | \*36.11a |
| Viskozite (cm3/g) | 14.00 | \*519a | 3.00 | 472a | 0.00 | 444b |
| 16.00 | 443b | 6.00 | 432a | 0.30 | 451a |
| 18.00 | 419b | 9.00 | \*476a | 0.50 | 466a |
| - | - | - | - | 0.70 | \*480a |
| Kopma Uzunluğu (km) | 14.00 | \*6.62a | 3.00 | \*6.73a | 0.00 | 45.06b |
| 16.00 | 6.29a | 6.00 | 6.37a | 0.30 | 45.25ba |
| 18.00 | 6.61a | 9.00 | 6.41a | 0.50 | 45.17b |
| - | - | - | - | 0.70 | \*45.99a |
| Patlama İndisi (kPa.m2 g-1) | 14.00 | \*3.81a | 3.00 | \*3.43a | 0.00 | 7.53b |
| 16.00 | 2.98b | 6.00 | 3.18a | 0.30 | 7.50b |
| 18.00 | 3.10b | 9.00 | 3.28a | 0.50 | 7.53b |
| - | - | - | - | 0.70 | \*7.22a |
| Yırtılma İndisi (mN.m2.g-1) | 14.00 | 4.15b | 3.00 | 5.48a | 0.00 | 52.59b |
| 16.00 | 6.24a | 6.00 | \*5.63a | 0.30 | 52.75b |
| 18.00 | \*6.25a | 9.00 | 5.54a | 0.50 | 52.69b |
| - | - | - | - | 0.70 | \*53.21a |
| Parlaklık (%ISO) | 14.00 | 24.84c | 3.00 | 33.73a | 0.00 | 40.33c |
| 16.00 | 40.76b | 6.00 | 36.71a | 0.30 | 37.33b |
| 18.00 | \*43.40a | 9.00 | \*38.57a | 0.50 | 37.22b |
| - | - | - | - | 0.70 | \*36.11a |
| Opaklık (%ISO) | 14.00 | \*97.57a | 3.00 | 96.68a | 0.00 | 444a |
| 16.00 | 97.22a | 6.00 | \*97.12a | 0.30 | 451a |
| 18.00 | 95.98b | 9.00 | 96.97a | 0.50 | 466a |
| - | - | - | - | 0.70 | \*480a |
| Optimum Koşul | 14.00 | | 9.00 | | 0.70 | |

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır. “\*” işareti ile gösterilen değerler kağıt özelliklerinde istenilen değerleri ifade etmektedir.

NaOH oranının kağıt hamurunun kopma uzunluğu hariç diğer özellikleri üzerinde istatistiksel olarak daha etkili olduğu Çizelge 5.2’de görülmektedir. Pişirme ortamında NaOH oranındaki artışlar verim, viskozite değeri, kappa numarası ve patlama indisi değerlerini düşürürken, yırtılma indisi ve parlaklık değerlerini yükseltmiştir. NaOH pişirme sırasında orta lamelde bulunan lignini uzaklaştırılmasını sağlamaktadır. Ancak sadece lignin üzerinde değil aynı zamanda selüloz ve hemiselüloz gibi karbonhidratları da degrade etmektedir. Bu nedenle selüloz zincir uzunlukları kısalmakta ve verimi etkileyen hemiselülozlarda uzaklaşmaktadır. Üretilen kağıtların fiziksel özellikleri üzerinde olumsuz bir etki oluşturmaktadır. Bu nedenle Soda pişirmelerinde NaOH oranının yüksek tutulmaması gerekmektedir.

Soda yönteminde kullanılan hava basıncının kağıt hamuru özellikleri üzerine parlaklık değeri hariç (p<0.014) istatistiksel olarak anlamlı bir etkisinin olmadığı Çizelge 5.2’de görülmektedir. Ancak genel olarak bakıldığında hava basıncındaki artışlar verim, kappa numarası ve viskozite değerlerinde de olumlu bir etki sağlamıştır. Hava basıncı içerisinde ihtiva ettiği %21 oranındaki oksijen sayesinde kağıt hamurlarının parlaklık değerlerini arttırmakta ve kappa numaralarını düşürmektedir. Hava basıncı çok düşük maliyette olduğu ve özellikle soda pişirme yöntemlerinde kullanılarak üretilen hamurların özelliklerini önemli yönde etkilediği için tercih edilmektedir.

Soda-Hava yönteminde KBH4 kimyasalının kullanımı ile kağıt hamurlarının kimyasal, fiziksel ve optik özellikler üzerine anlamlı bir etkisinin olduğu Çizelge 5.2’de görülmektedir. Yukarıda da bahsedildiği gibi KBH4 hem ağartıcı hem de verim arttırıcı bir etkiye sahiptir. Bu nedenle pişirme ortamlarına ilave edilmesiyle kağıt hamurlarının fiziksel ve optik özellikleri üzerine olumlu bir etki oluşturmaktadır.

Yukarıda yapılan değerlendirmelere ve Çizelge 5.2’ye göre buğday saplarından Soda-Hava-KBH4 yöntemiyle kağıt hamuru üretiminde kimyasal, fiziksel ve optik özellikler açısından optimum pişirme koşulu aşağıda verilmiştir.

NaOH oranı : %14

KBH4 oranı : %0.7

Hava basıncı : 9 bar

Sıcaklık : 140 oC

Süre : 50 dakika

Çözelti/sap oranı : 5/1

Ülkemizde kağıt hamuru üretimin büyük bir kısmı atık kağıtların geri dönüşümünden sağlanmaktadır. Bunun başlıca nedenlerinden biri ise ülkemizde odun ve yıllık bitkilerden kağıt hamuru üretimi yapan Türkiye Selüloz ve Kağıt Fabrikalarının (SEKA) 1998 yılında özelleştirme kapsamına alınması ve 2004 yılında da üretim faaliyetlerini durdurmasından kaynaklanmaktadır. Ülkemizde odun ve yıllık bitkiler kullanılarak üretilen kağıt hamuru miktarı yaklaşık 110 bin ton olup üretimin büyük bir kısmı Zonguldak Çaycuma’da bulunan özel bir işletmede gerçekleşmektedir. Bu nedenle ülkemizde birincil lif üretiminin gerçekleştirilmemesi büyük bir sorun oluşturmaktadır. Zira ağartılmış ve ağartılmamış lif ülkemizde tamamen dışarıdan ithal edilmektedir.

Buğday sapı ve kızılçam odunu ülkemizde yeterli miktarda bulunmakta ancak kağıt hamuru üretiminde değerlendirilmemektedir. Bu önemli hammadde kaynaklarının değerlendirilmemesi ile birincil lif temininde tamamen dışa bağımlı bir ülke konumuna gelmiş durumundayız. Bu durum ülkemizi ekonomik açıdan tamamen olumsuz etkilemekte olup her geçen gün artan kağıt ve karton tüketimi dikkate alındığında önemli cari açıklar meydana gelmektedir.

Çalışmada yaklaşık %50 verim ile hem buğday sapı hem de kızılçam yongalarından birincil lif üretimi gerçekleştirilmiş olup aynı zamanda KBH4 kullanılarak bu liflerin kimyasal, fiziksel ve optik özellikleri iyileştirilmiştir. Zira en değerli madenlerden biri olan Bor rezervlerinin yaklaşık %73’ü ülkemizde bulunmaktadır. Dolayısıyla ülkemizde bol miktarda bulunan buğday sapı, kızılçam odunu ve borlu bileşikler kullanılarak üretilecek birincil lifler ülke ekonomisine doğrudan katkı sağlayacak ve ithal edilen kağıt hamuru miktarlarını düşürerek dışa olan bağımlılığımızı oldukça azaltacaktır.

## Optimum Yüzdürme Koşullarının Belirlenmesi ve Yüzdürme Koşullarının Etkileri

Atık ofis ve gazete kağıtlarının geri dönüştürülmesinde mürekkep giderme koşulları ve kullanılan kimyasal miktarları ve selülaz enziminin mürekkep giderme etkinliği, verim ve optik özellikler üzerine etkileri incelenmiştir.

Atık ofis ve gazete kağıtlarının mürekkeplerini giderme işlemlerinde optimum koşulu belirlemek ve selülazın kağıt hamurları özellikleri üzerine etkilerini belirlemek için 6 farklı koşulda mürekkep giderme işlemi gerçekleştirilmiştir. Mürekkep giderme işleminde INGEDE metodunda belirtilen kimyasal miktarlarının tamamı (%100) ve yarısı (%50) kullanılmıştır.

### Atık ofis kağıtları için optimum mürekkep giderme koşullarının belirlenmesi

Aşağıda Çizelge 5.3’te farklı koşullarda mürekkebi giderilen atık ofis kağıt hamurlarının mürekkep giderme etkinlikleri, lekelerin kapladığı alanlar ve optik özellikler verilmiştir.

Çizelge 5.3. Atık ofis kağıtlarının farklı koşullarda mürekkebinin giderilmesi sonucu elde edilen bazı özellikleri

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Mürekkep Giderme Koşulları | IEERIC (%) | Leke Alanı (mm2/m2) | Beyazlık (%ISO) | Parlaklık (%ISO) | Sarılık (E313) | ERIC (ppm) |
| Kimyasal: %0  Selülaz: 0 U/g | 1.81 | 2066 | 67.32 | 82.25 | -26.98 | 317 |
| Kimyasal: %0  Selülaz: 2.5 U/g | 11.9 | 1569 | 67.33 | 82.61 | -27.58 | 301 |
| Kimyasal: %100 Selülaz: 0 U/g | 62.0 | 787 | 72.43 | 88.70 | -27.41 | 223 |
| Kimyasal: %100 Selülaz: 2.5 U/g | 74.3 | 494 | 72.91 | 89.53 | -29.51 | 203 |
| Kimyasal: %50 Selülaz: 0 U/g | 57.4 | 1087 | 71.63 | 87.74 | -27.40 | 230 |
| Kimyasal: %50 Selülaz: 2.5 U/g | 69.5 | 470 | 71.77 | 89.15 | -29.39 | 201 |

Çizelge 5.3 incelendiğinde, kimyasal kullanılmadan gerçekleştirilen mürekkep giderme işlemi sonrası tespit edilen mürekkep giderme etkinliği (IEERIC) %1.81, sadece selülaz enzimi kullanıldığında ise bu değer 6.5 kat artarak %11.9’a çıkmıştır. Üretilen kağıtlarda lekelerin kapladığı alanlar ise sırasıyla 2066 mm2/m2 ve 1569 mm2/m2 olarak tespit edilmiştir. Optik özellikleri karşılaştırıldığında ise ERIC değeri hariç diğer özellikler arasında belirgin bir fark yoktur. Kimyasalsız ve sadece selülaz enzimi kullanılarak yapılan mürekkep gidermeler, %100 kimyasal kullanılarak yapılan mürekkep giderme işlemi ile karşılaştırıldığında yetersiz olduğu Çizelge 5.3’te görülmektedir. Bu nedenle mürekkep giderme işlemlerinde kimyasal kullanılmaması ve sadece selülaz enzimini kullanılması yetersiz kalmaktadır.

INGEDE metodunda belirtilen kimyasallar (%100) kullanılarak mürekkep giderme işlemi gerçekleştirildiğinde IEERIC değeri %62, bu kimyasallara ek olarak selülaz enzimi kullanıldığında ise bu değer %74.3 olarak bulunmuştur. Üretilen kağıtlardaki lekelerin kapladıkları alan ise selülaz enzimi kullanılarak yaklaşık %37 oranında azalmıştır. Optik özellikler üzerinde selülaz enzimin kayda değer bir etkisi olmamasına rağmen ERIC değeri yaklaşık olarak %9 oranında düşmüştür. Yüksek mürekkep giderme etkinliğinin ve düşük ERIC değerinin istendiği yüzdürme işlemlerinde selülaz enziminin kullanımı oldukça önemli bir fayda sağlamaktadır.

Standartlarda belirtilen kimyasal oranının yarıya (%50) indirilmesi ile yapılan mürekkep giderme işlemi sonrası IEERIC değeri, lekelerin kapladığı alan ve ERIC değerleri sırasıyla %57.4, 1087 mm2/m2 ve 230 ppm olarak tespit edilmiştir. Bu değerler %100 kimyasal kullanılan mürekkep gidermeler ile karşılaştırıldığında %62, 787 mm2/m2 ve 223 ppm çıkmıştır. Ancak %50 kimyasal kullanılan mürekkep giderme işlemine 2.5 U/g selülaz enzimi ilave edildiğinde bu değerler sırasıyla %12, %40.2 ve %9.9 oranında artış göstermiştir.

Mürekkep giderme işlemlerinde kullanılan kimyasal miktarının yarıya indirilmesi ile hem ekonomiklik sağlanacak hem de atık suların katı madde miktarı, kimyasal ve biyolojik oksijen isteği azalacaktır. Yukarıdaki değerlendirmelere ve Çizelge 5.3’e göre atık ofis kağıtlarının optimum mürekkep giderme koşulları aşağıda Çizelge 5.4’te verilmiştir.

Çizelge 5.4. Atık ofis kağıtlarının mürekkep giderilmesinde kullanılan optimum pişirme koşulları

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Koşullar | Sıcaklık (oC) | Kesafet (%) | Süre (dk) | Selülaz (U/g) | NaOH Oranı (%) | H2O2 Oranı (%) | Oleik Asit (%) | Na2SiO3 oranı (%) |
| Hamurlaştırma | 45 | 15 | 22 | - | 0.3 | 0.35 | 0.4 | 0.9 |
| Depolama | 45 | 5 | 60 | 2.5 | - | - | - | - |
| Mürekkep G. | 45 | 0.8-1.0 | 30 | - | - | - | - | - |

### Atık gazete kağıtları için optimum mürekkep giderme koşullarının belirlenmesi

Aşağıda Çizelge 5.5’te farklı koşullarda mürekkebi giderilen atık gazete kağıt hamurlarının mürekkep giderme etkinlikleri, lekelerin kapladığı alanlar ve optik özellikler verilmiştir.

Çizelge 5.5 incelendiğinde kimyasal kullanılmadan gerçekleştirilen mürekkep giderme işlemlerinde IEERIC değeri %19.5 çıkarken selülaz ilavesi ile bu değer %20.6 ya yükselmiştir. Selülaz enziminin kendi başına kullanılması optik özellikler ve ERIC değerleri üzerine kayda değer bir etki göstermemiştir.

Selülaz enzimi %100 kimyasallar ile kullanılarak mürekkep giderme işlemi gerçekleştirildiğinde ise IEERIC değeri %27.4 ERIC değeri ise 1173 ppm olarak bulunmuştur. Enzim kullanılmayan kimyasallı mürekkep giderme işlemi ile karşılaştırıldığında ise optik özellikler ve IEERIC değerlerinin düştüğü ERIC değerlerinin ise yükseldiği tespit edilmiştir. IEERIC değeri selülaz kullanımı ile yaklaşık %7.7 oranında düşerken, ERIC değeri ise %3.3 oranında artmıştır.

Çizelge 5.5. Atık gazete kağıtlarının farklı koşullarda mürekkebinin giderilmesi sonucu elde edilen bazı özellikleri

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Mürekkep Giderme Koşulları | IEERIC (%) | Beyazlık (%ISO) | Parlaklık (%ISO) | Sarılık (E313) | ERIC (ppm) | Verim (%) |
| Kimyasal: %0  Selülaz: 0 U/g | 19.5 | 45.10 | 42.01 | 9.32 | 1338 | 68.17 |
| Kimyasal: %0  Selülaz: 2.5 U/g | 20.6 | 45.43 | 42.35 | 9.17 | 1321 | 70.27 |
| Kimyasal: %100 Selülaz: 0 U/g | 29.7 | 49.04 | 45.55 | 9.39 | 1135 | 80.74 |
| Kimyasal: %100 Selülaz: 2.5 U/g | 27.4 | 48.13 | 44.70 | 9.33 | 1173 | 74.51 |
| Kimyasal: %50 Selülaz: 0 U/g | 29.3 | 47.84 | 44.56 | 9.15 | 1242 | 76.55 |
| Kimyasal: %50 Selülaz: 2.5 U/g | 22.4 | 46.01 | 42.94 | 8.86 | 1252 | 73.44 |

Kimyasal oranı %50 azaltıldığında ise %100 kullanıma göre optik özelliklerden beyazlık ve parlaklık değerleri sırasıyla %2.5 ve %2 oranında azalırken ERIC değeri ise %9.4 oranında yükselmiştir. Selülaz enzimi ilavesi ile IEERIC, beyazlık ve parlaklık değerleri sırasıyla %23.5, 3.8 ve 3.6 oranında düşüş göstermiştir.

Atık gazete kağıtlarının mürekkeplerinin giderilmesinde selülaz enzimi atık ofis kağıtlarındaki kadar etkili olmamıştır. Yukarıdaki değerlendirmelere ve Çizelge 5.5’e göre atık gazete kağıtlarının mürekkeplerinin giderilmesin optimum koşullar aşağıdaki Çizelge 5.6’da verilmiştir.

Çizelge 5.6. Atık ofis kağıtlarının mürekkep giderilmesinde kullanılan optimum pişirme koşulları

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Koşullar | Sıcaklık (oC) | Kesafet (%) | Süre (dk) | Selülaz (U/g) | NaOH Oranı (%) | H2O2 Oranı (%) | Oleik Asit (%) | Na2SiO3 oranı (%) |
| Hamurlaştırma | 45 | 10 | 22 | - | 0.6 | 0.7 | 0.8 | 1.8 |
| Depolama | 45 | 5 | 60 | - | - | - | - | - |
| Mürekkep G. | 45 | 0.8-1.0 | 30 | - | - | - | - | - |

## Optimum Ağartma Koşullarının Belirlenmesi ve Ağartma Koşullarının Etkileri

### Kızılçam hamurları için optimum ağartma koşullarının belirlenmesi

Aşağıda Çizelge 5.7’de kızılçam hamurlarına belirli koşullarda uygulanan ağarma işlemleri sonrası elde edilen verim ve optik özellikler verilmiştir.

Belirli miktarlarda kızılçam hamurlarına uygulanan ksilanaz enziminin kağıt hamuru optik özellikleri üzerine anlamlı bir etkisinin olduğu Çizelge 5.7’den anlaşılmaktadır. Duncan testi sonuçlarına göre 15 U/g ksilanaz kullanımında %5 yanılma olasılığı sınırında belirgin farklılıkların olduğu tespit edilmiştir. Enzim miktarının 0, 5 ve 10 U/g kullanımında ise belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir. Kızılçam hamurlarına uygulanan 15 U/g ksilanaz enzimi optimum sonuçları vermektedir.

Çizelge 5.7. Ağartma işlemleri sonrası kızılçam hamurlarına ait optik özellikler

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Ağartma Koşulları | | Beyazlık (%ISO) | Parlaklık (%ISO) | Sarılık (E313) | Verim (%) |
| Enzim (U/g) | 0 | 34.99b | 25.80b | 38.69b | 97.52 |
| 5 | 34.99b | 25.85b | 38.73b | 97.47 |
| 10 | 34.88b | 25.85b | 38.85b | 97.26 |
| 15 | 35.10a | 25.95a | 38.15a | 97.12 |
| Oksijen (bar) | 0 | 35.10d | 25.80d | 39.25b | - |
| 3 | 47.26c | 36.85c | 38.56b | 94.83 |
| 5 | 52.15b | 39.24b | 37.84ab | 96.23 |
| 7 | 58.12a | 42.25a | 37.80a | 95.59 |
| 1. Hipoklorit (%) | 0 | 58.12b | 42.25c | 37.80d | - |
| 5 | 59.49b | 48.03b | 26.69c | 98.44 |
| 10 | 68.73a | 59.26a | 18.68b | 97.60 |
| 15 | 70.30a | 62.98a | 13.99a | 96.15 |
| 2. Hipoklorit (%) | 0 | 68.73c | 59.26c | 18.68c | - |
| 5 | 78.48b | 74.84c | 5.77c | 98.44 |
| 10 | 80.04a | 77.14a | 4.67b | 98.14 |
| 15 | 78.84b | 75.96b | 4.71b | 97.22 |

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır.

Enzim uygulanmış kağıt hamurlarının farklı koşullarda oksijen ile ağartılmasının kağıt hamurları optik özellikleri üzerine anlamlı bir etkisinin olduğu Çizelge 5.7’de görülmektedir. Yapılan Duncan testi sonuçlarına göre beyazlık ve parlaklık değeri üzerine 3, 5 ve 7 bar oksijen uygulamasında %5 yanılma olasılığı sınırında belirgin farklılıkların olduğu tespit edilmiştir. Sarılık değeri üzerine ise 0, 3 ev 5 bar oksijen kullanımında ve 5 ve 7 bar oksijen kullanımında belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir. Buğday sapı hamurlarında olduğu gibi, oksijen ağartmasının ekonomik olması ve kızılçam hamurlarının optik özelliklerini iyileştirmesinden dolayı hamurlarının ağartılmasında 7 bar oksijenin kullanılması en iyi sonuçları vermektedir.

Kızılçam hamurlarının farklı koşullarda hipoklorit ile ağartılması sonucu elde edilen optik özellikler buğday sapı hamurlarında da olduğu gibi ilgili standartlar ile örtüşmemektedir. Duncan testi sonuçları incelendiğinde hipoklorit oranının beyazlık ve parlaklık değeri üzerine %10 ve %15 oranlarında kullanımında %5 yanılma olasılığı sınırında belirgin farklılıkların olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle ikinci hipoklorit ağartmasına %10 hipoklorit ile ağartılan kağıt hamurları uğratılmıştır. İkinci hipoklorit ağartması sonucunda ise standartlarda istenen minimum parlaklık değerini %10 ve %15 hipoklorit ile ağartılan kızılçam hamurları vermiştir. Ekonomiklik ve çevre sorunları göz önünde bulundurulduğunda yazı tabı kağıdı üretiminde %10 hipoklorit ile ağartılan kağıt hamurları kullanılmıştır.

Yukarıdaki değerlendirmelere ve Çizelge 5.7’ye göre yazı tabı kağıdı üretimi için kullanılacak kızılçam hamurlarının optimum ağartma koşulları aşağıda verilmiştir.

Ksilanaz Enzim Miktarı : 15 U/g

Oksijen Basıncı : 7 bar

Alkali Ekstraksiyonu : %5

1. Hipoklorit Oranı : %10

Alkali Ekstraksiyonu : %5

2. Hipoklorit Oranı : %10

### Buğday sapı hamurları için optimum ağartma koşullarının belirlenmesi

Aşağıda Çizelge 5.8’de buğday sapları hamurlarına belirli koşullarda uygulanan ağarma işlemleri sonrası elde edilen verim ve optik özellikler verilmiştir.

Çizelge 5.8. Ağartma işlemleri sonrası buğday sapı hamurlarına ait optik özellikler

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Ağartma Koşulları | | Beyazlık (%ISO) | Parlaklık (%ISO) | Sarılık (E313) | Verim (%) |
| Enzim (U/g) | 0 | 43.78b | 30.06b | 44.41b | 94.61 |
| 5 | 44.41a | 32.00a | 43.52a | 94.00 |
| 10 | 44.46a | 32.04a | 43.56a | 92.12 |
| 15 | 44.45a | 32.16a | 44.16b | 90.25 |
| Oksijen (bar) | 0 | 44.41d | 32.00d | 43.52d | - |
| 3 | 51.08c | 35.52c | 42.80bc | 93.03 |
| 5 | 53.86b | 37.64b | 41.95b | 91.63 |
| 7 | 55.79a | 39.63a | 40.25a | 90.21 |
| 1. Hipoklorit (%) | 0 | 55.67c | 39.41c | 41.20d | - |
| 5 | 64.96b | 48.42b | 30.26c | 76.26 |
| 10 | 71.35a | 59.13a | 22.51b | 74.51 |
| 15 | 73.16a | 62.78a | 18.26a | 71.26 |
| 2. Hipoklorit (%) | 0 | 71.35 | 59.13 | 22.51 | 74.51 |
| 5 | 77.16b | 70.26bc | 6.66b | 75.16 |
| 10 | 78.91b | 72.21b | 6.04b | 74.36 |
| 15 | 80.54a | 76.23a | 4.86a | 73.15 |

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır.

Çizelge 5.8 incelendiğinde, buğday sapı hamurlarına uygulanan ksilanaz enziminin yapılan Duncan testi sonucunda optik özellikler üzerine anlamlı bir etkisinin olduğu görülmektedir.

Ksilanaz enzimi kağıt hamurunda bulunan hemiselüloz ve lignin arasındaki kovalent bağlarını kırarak lignin ve kromoforları açığa çıkarmaktadır. Ayrıca, pişirme işlemi sonrasında lifler üzerine yeniden çökelen ksilanı tekrar polimerleşmesini sağlamakta ve sonraki ağartma kademelerinde ağartıcı kimyasallarını nüfusunu kolaylaştırmaktadır. Ancak, hamur içerisinde bulunan hemiselülozları çözerek verim kaybına da neden olmaktadır. Çizelge 5.8 incelendiğinde beyazlık ve parlaklık değerleri üzerine ksilanaz enziminin 5, 10 ve 15 U/g kullanımında %5 yanılma olasılığı sınırında belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir. Sarılık değerlerinde ise 5 ve 10 U/g kullanımında ve 0 ve 15 U/g kullanımında belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir. Ksilanaz enziminin 5, 10 ve 15 U/g kullanımı ile kağıt hamur verimi sırasıyla %0.6, %2.6 ve %4.6 oranında azalmıştır. Yapılan bu değerlendirmeler sonucunda buğday sapı hamurlarına 5 U/g ksilanaz enzimin uygulanması optimum sonuçları vermektedir.

Oksijen ağartmasının buğday sapı kağıt hamurlarının optik özellikleri üzerine anlamlı bir etkisinin olduğu Çizelge 5.8’de görülmektedir. 7 bar oksijen kullanımı ile buğday saplarının beyazlık ve parlaklık değerleri sırasıyla 11.38 ve 7.63 birim artarken sarılık değeri ise 3.27 birim azalmıştır. Çevre dostu ve ekonomik olması oksijen ağartmasının ağartma kademesi olarak kullanımını ön plana çıkarmaktadır. Ekonomik olması ve buğday sapı hamurlarının optik özelliklerini iyileştirmesinden dolayı buğday sapı hamurlarının ağartılmasında 7 bar oksijenin kullanılması en iyi sonuçları vermektedir.

Farklı koşullarda hipoklorit ağartmasının kağıt hamurlarının optik özellikleri üzerine etkisi incelendiğinde anlamlı bir etkisinin olduğu yukarıda Çizelge 5.8’de görülmektedir. Yapılan Duncan testi sonuçlarına göre beyazlık ve parlaklık değeri üzerine %10 ve %15 hipoklorit kullanımında belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir. Farklı oranlarda hipoklorit ağartması sonrası elde edilen verimler sırasıyla %76.3, %74.5 ve %71.26 oranlarında bulunmuştur. Elde edilen bu sonuçlara göre yazı tabı kağıdı üretiminde kullanılacak olan buğday sapı hamurlarının optik özellikleri ilgili standarda uymamaktadır. Bu nedenle Duncan testi sonuçları ve ekonomiklik göz önünde bulundurularak %10 hipoklorit ağartmasına uğratılmış hamurlar önce alkali ekstraksiyonuna daha sonra tekrar farklı koşullarda (%5, %10 ve %15) ikinci bir hipoklorit ağartmasına tabi tutulmuşlardır. İkinci hipoklorit ağartması sonucunda ise standartlarda istenen minimum parlaklık değerini %15 hipoklorit ile ağartılan buğday sapı hamurları vermiştir. Bu nedenle yazı tabı kağıdı üretiminde bu koşulda ağartılan kağıt hamurları kullanılmıştır.

Yukarıdaki değerlendirmelere ve Çizelge 5.8’e göre yazı tabı kağıdı üretimi için kullanılacak buğday sapı hamurlarının optimum ağartma koşulları aşağıda verilmiştir.

Ksilanaz Enzim Miktarı : 5 U/g

Oksijen Basıncı : 7 bar

Alkali Ekstraksiyonu : %5

1. Hipoklorit Oranı : %10

Alkali Ekstraksiyonu : %5

2. Hipoklorit Oranı : %15

### Atık ofis kağıt hamurları için optimum ağartma koşullarının belirlenmesi

Aşağıda Çizelge 5.9’da atık ofis kağıt (AOK) hamurlarına belirli koşullarda uygulanan ağarma işlemleri sonrası elde edilen verim ve optik özellikler verilmiştir.

Çizelge 5.9. Ağartma işlemleri sonrası atık ofis kağıt hamurlarına ait optik özellikler

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Ağartma Koşulları | | Beyazlık (%ISO) | Parlaklık (%ISO) | Sarılık (E313) | Verim (%) |
| Enzim (U/g) | 0 | 74.28a | 93.09b | -30.99b | 94.66 |
| 5 | 74.01ab | 93.00b | -31.07b | 84.50 |
| 10 | 74.25ab | 93.67a | -31.66a | 83.46 |
| 15 | 74.44b | 93.90a | -31.64a | 83.73 |
| Oksijen (bar) | 0 | 74.25bc | 93.67a | -31.66a | - |
| 3 | 74.75b | 92.95b | -27.28b | 94.15 |
| 5 | 75.06ab | 92.41b | -26.76b | 93.45 |
| 7 | 75.88a | 92.88ba | -25.49bc | 93.06 |
| FAS (%) | 0 | 75.88b | 91.88b | -25.49a | - |
| 0.4 | 81.36a | 93.32a | -17.81b | 87.45 |
| 0.6 | 81.59a | 93.76a | -18.11b | 85.53 |
| 0.8 | 81.61a | 92.23a | -15.83c | 84.68 |

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır.

Çizelge 5.9 incelendiğinde enzim uygulamasının AOK kağıt hamurları üzerine anlamlı bir etkisinin olduğu anlaşılmaktadır. Duncan testi sonuçlarına göre beyazlık değerleri üzerine 0, 5 ve 10 U/g ile 5, 10 ve 15 U/g enzim kullanımında, parlaklık değerleri üzerine 10 ve 15 U/g ile 0 ve 5 U/g enzim kullanımında %5 yanılma olasılığı sınırında belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir. Ksilanaz enzimi bir sonraki ağartma kademesi olan oksijen ağartmasında etkili olduğu için Çizelge 5.9’a ve Duncan testi sonuçlarına göre 10 U/g enzim kullanımı optimum sonuçları vermiştir.

Oksijen ağartması ile atık ofis kağıtlarının beyazlık ve parlaklık değerleri artarken sarılık değerleri olumsuz yönde etkilenmiştir. Atık ofis kağıtları sarılık değerini düşüren optik beyazlatıcı ve çivit boya gibi maddeler içerdiği için oksijen ağartması kademesinde bu maddeler uzaklaşmakta ve dolayısı ile sarılık değerleri olumsuz yönde etkilenmektedir. Bu nedenle başta bu işleme gerek duyulmadığı düşünülse de bir sonraki ağartma kademesi olan FAS ağartmasında daha çok mürekkep ve boyar maddeler uzaklaştırıldığı için oksijen ağartmasının faydası bu kademede anlaşılmaktadır. Bu nedenle yapılan değerlendirmeler ve Duncan testi sonuçlarına göre atık ofis kağıtlarının ağartılmasında 7 bar oksijen kullanımı en uygun koşul olarak kabul edilmiştir.

Oksijen ağartması sonrası AOK hamurlarının farklı oranlarda FAS ağartmasına uğratılmasının optik özellikler üzerine anlamlı bir etkiye sahip olduğu yukarıda Çizelge 5.9’da görülmektedir. FAS ağartması ile AOK hamurlarında bulunan mürekkep ve boyar maddelerin büyük bir kısmı uzaklaştırılmaktadır. Bu sayede daha temiz kağıt hamurları elde edilmektedir. AOK hamurlarının ağartılmasında beyazlık ve parlaklık üzerine %0.4, %0.6 ve %0.8 FAS kullanımında, sarılık değerleri üzerine ise %0.4 ve %0.6 FAS kullanımında belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir. Sarılık değerlerindeki düşüşler daha önce de bahsedildiği gibi AOK hamurlarının içerdiği optik beyazlatıcı ve çivit boyaların uzaklaştırılmasından kaynaklanmaktadır. Yapılan değerlendirmelere göre AOK hamurlarının ağartılmasında %0.4 FAS kullanımı optimum sonuçları vermektedir.

FAS ağartması ile elde edilen kağıt hamurlarının optik özelliklerinin yazı tabı kağıdı üretimi için yeterli olduğu ve bu nedenle bir sonraki ağartma kademesi olan peroksit ağartmasına gerek duyulmadığı anlaşılmıştır. Atık ofis kağıtlarına son kademe olarak %0.4 FAS ağartması uygulanarak elde edilen kağıt hamurları yazı tabı kağıdı üretiminde kullanılmıştır.

Yukarıdaki değerlendirmelere ve Çizelge 5.9’a göre yazı tabı kağıdı üretimi için kullanılacak AOK hamurlarının optimum ağartma koşulları aşağıda verilmiştir.

Ksilanaz Enzim Miktarı : 10 U/g

Oksijen Basıncı : 7 bar

FAS Oranı : %0.4

### Atık gazete hamurları için optimum ağartma koşullarının belirlenmesi

Aşağıda Çizelge 5.10’da atık gazete kağıt (AGK) hamurlarına belirli koşullarda uygulanan ağarma işlemleri sonrası elde edilen verim ve optik özellikler verilmiştir. AGK hamurlarına belirli oranlarda enzim uygulamasının kağıt hamurlarının optik özellikleri üzerine anlamlı bir etkisinin olmadığı Çizelge 5.10’da görülmektedir.

Çizelge 5.10. Ağartma işlemleri sonrası atık gazete kağıt hamurlarına ait optik özellikler

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Ağartma Koşulları | | Beyazlık (%ISO) | Parlaklık (%ISO) | Sarılık (E313) | Verim (%) |
| Enzim (U/g) | 0 | 47.75a | 42.36a | 15.27b | 91.11 |
| 5 | 47.92a | 42.37a | 15.54b | 86.57 |
| 10 | 47.86a | 42.42a | 15.33ab | 86.54 |
| 15 | 48.04a | 42.53a | 15.08a | 86.85 |
| Peroksit (%) | 0 | 47.75c | 42.36c | 15.27c | - |
| 3 | 54.26b | 45.23b | 19.85ab | 90.05 |
| 5 | 56.41b | 47.22b | 19.76ab | 89.56 |
| 7 | 58.81a | 49.94a | 19.70a | 88.83 |
| FAS (%) | 0 | 58.81c | 49.94c | 19.70c | - |
| 0.4 | 66.02b | 58.07b | 15.22b | 88.78 |
| 0.6 | 66.30b | 59.11b | 13.52a | 86.52 |
| 0.8 | 67.06a | 60.10a | 12.99a | 86.86 |

\*\*Aynı harflerle verilen ortalama değerler arasında Duncan testine göre önemli derecede farklılıklar bulunmamaktadır.

Duncan testi sonuçlarına göre sarılık değeri üzerine 0, 5 ve 10 U/g ile 10 ve 15 U/g ksilanaz enzimi kullanıldığında %5 yanılma olasılığı sınırında belirgin farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir. Bir sonraki ağartma kademesindeki etkisinin belirlenmesi için AOK hamurlarına 15 U/g enzim uygulanmıştır. Ancak sonraki kademedeki optik özellikler incelendiğinde AGK hamurlarına enzim uygulamasının herhangi bir etkisinin olmadığı ve hatta bu değerleri olumsuz yönde etkilediği tespit edilmiştir (Çizelge 4.26). Bu nedenle AGK hamurlarının ağartılmasında enzim uygulaması gerçekleştirilmemiştir.

AGK hamurlarına ilk kademede oksijen ağartması uygulanmış ancak ağartma sonrası elde edilen kağıt hamurlarının optik özelliklerinde belirgin düşüşler olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 4.27). Bu nedenle oksijen kademesi yerine peroksit ağartma kademesi kullanılmıştır. AGK hamurlarının farklı koşullarda peroksit ile ağartılması sonucu elde edilen optik özellikler üzerine peroksit ağartmasının anlamlı bir etkisini olduğu yukarıda Çizelge 5.10’da görülmektedir. Duncan testi sonuçlarına göre beyazlık ve parlaklık üzerine %7 peroksit kullanımında %5 yanılma olasılığı sınırında belirgin farklılıkların olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle AGK hamurları optimum sonuçları veren %7 peroksit ağartmasına uğratılmış ve bir sonraki ağartma kademesi olan FAS ağartmasında bu hamurlar kullanılmıştır.

Duncan testi sonuçları incelendiğinde optik özellikler üzerine %0.8 FAS kullanımında belirgin farklılıkların olduğu tespit edilmiştir. AGK hamurlarının %0.8 Fas ile ağartılması ile beyazlık ve parlaklık değerleri sırasıyla %14 ve %20.3 oranlarında artarken sarılık değeri %34 oranlarında azalmıştır. Çizelge 5.10 ve yapılan değerlendirmeler dikkate alındığında %0.8 FAS ağartması optimum sonuçları vermiştir.

Yukarıdaki değerlendirmelere ve Çizelge 5.10’a göre gazete kağıdı üretimi için kullanılacak AGK hamurlarının optimum ağartma koşulları aşağıda verilmiştir.

Peroksit Oranı : %7

FAS Oranı : %0.8

## Birincil ve İkincil Liflerin Optimum Karışım Oranlarının Belirlenmesi

Birincil ve ikincil liflerin farklı oranlarda karışımlarının üretilen kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Optimum karışım oranlarının belirlenmesi için yazı tabı kağıdı üretiminde atık ofis kağıt hamurlarına belirli oranlarda katılan ağartılmış buğday sapı ve kızılçam hamurlarının, test liner ve fluting kağıdı üretiminde eski oluklu mukavva kağıt hamurlarına belirli oranlarda ilave edilen buğday sapı ve kızılçam hamurlarının, gazete kağıdı üretiminde ise belirli oranlarda CTMP liflerinin ilavesinin kağıtların fiziksel ve optik özellikleri üzerine etkileri belirlenmiştir.

### Yazı tabı kağıdı üretimi için optimum karışım oranlarının belirlenmesi

Ağartılmış buğday sapı ve kızılçam hamurları ile AOK hamurları belirli oranlarda karıştırılarak üretilen yazı tabı kağıtlarının Çizelge 4.38’de belirtilen TS 11610:2017 standartlarına göre Çizelge 4.36 ve Çizelge 4.37 incelendiğinde uygun karışım oranları aşağıda Çizelge 5.11’de verilmiştir.

Çizelge 5.11. Yazı tabı kağıdı üretimi için optimum birincil ve ikincil lif karışım oranları

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | Atık Ofis Kağıdı Hamuru  (%) | Buğday Sapı Hamuru  (%) | Kızılçam Hamuru  (%) |
| 1 | 90 | 10 | - |
| 2 | 75 | 25 | - |
| 3 | 70 | 30 | - |
| 4 | 95 | - | 5 |
| 5 | 70 | 5 | 25 |
| 6 | 70 | 10 | 20 |

Çizelge 5.11 incelendiğinde, birincil ve ikincil liflerden 6 farklı karışım oranı ile standartlara uygun yazı tabı kağıdı üretimi gerçekleştirilebilmektedir.

Ülkemizde yazı tabı kağıdı üretimi için kullanılan ağartılmış liflerin tamamı yurt dışından ithal edilmektedir. Aynı zamanda ülkemizin yazı tabı kağıdı üretim ve tüketim miktarları karşılaştırıldığında 2017 yılında 346.462 ton üretim gerçekleştirilirken tüketim miktarı bunun 3.5 katı daha fazla olup yaklaşık 1.25 milyon tondur. Bu veriler incelendiğinde ülkemiz yazı tabı kağıdı için hem dışarıdan hammadde hem de nihai ürün olan yazı tabı kağıdı ithal etmektedir. Dolayısıyla yazı tabı kağıdı açısından ülkemiz tamamen dışarıya bağlıdır. 2018 yılında gerçekleşen Türk Lirası’nın döviz karşısındaki kaybı ve Çin’in ihracat yerine ithalata başlamasıyla ağartılmış selüloz fiyatındaki artış ülkemizde yazı tabı kağıdının fiyatını neredeyse 3 kat arttırmıştır. 2015 yılında bir ton ağartılmış selüloz yaklaşık 1.600 TL’den ithal edilirken 2018 yılında selülozun fiyatı 5.000 TL’ye kadar çıkmıştır. Ülkemizin ağartılmış selüloz temininde dışarı bağımlı olduğu için döviz kurundaki oynamalardan dolayı üç yılda yaklaşık ton başına 3.400 TL fark ödemiştir. Üretilen yazı tabı kağıdı miktarının yaklaşık 350 bin ton olduğu düşünülürse bu fark ekonomik açıdan oldukça ciddi bir anlam ifade etmektedir.

Ülkemizde atık kağıtlar genellikle oluklu mukavva kağıtları, gri karton, alçıpan kağıdı ve masura gibi kağıtların üretiminde değerlendirmekte olup yazı tabı kağıdı üretiminde kullanılmamaktadır. Ayrıca, geri dönüşüm fabrikaları ile yapılan görüşmeler doğrultusunda atık ofis kağıtlarının diğer kağıtlardan daha ucuza alınmakta olduğu tespit edilmiştir. Son derece önemli ve değerli olan atık ofis kağıt kağıtları genellikle gri karton üretiminde değerlendirilmektedir. Gri kartonun tonunun satış fiyatı ise yaklaşık 1.850 TL’dir. Dolayısıyla 5.000 TL değerindeki atık ofis kağıdı geri dönüştürülerek 1.850 TL değerindeki gri kartona dönüştürülmektedir. Hammaddeyi dışarıdan ithal ederek yüksek miktarlarda ekonomiye zarar verirken, ülkemizde bulunan atık ofis kağıtlarından ofis kağıdı üretmek yerine ambalaj kağıtları üretilerek katma değeri düşük ürünlere dönüştürülmektedir.

Yapılan bu tez çalışması ile atık ofis kağıtlarının geri dönüştürülerek tekrar yazı tabı kağıdı üretiminde değerlendirilmesi için hamurlaştırma, mürekkep giderme ve üç kademe ağartma işlemi yeterli olmaktadır. Ülkemizde atık ofis kağıt hurdalarının tonu yaklaşık 400 TL’ye satılmaktadır. Dolayısıyla atık ofis kağıtlarından tekrar yazı tabı kağıdı üretiminde kullanılan kimyasallar ve tüketilen enerji miktarı dikkate alınırsa yaklaşık 2.500 TL/ton maliyet oluşmaktadır. Dışarıdan alınan ağartılmış selüloz fiyatının neredeyse yarısı ile ülkemizdeki atık ofis kağıtlarından tekrar ağartılmış selüloz elde edilebilmektedir.

İkincil lifler geri dönüşüm esnasında kısalmakta ve gevrekleşmektedir. Bu nedenle direnç özellikleri birincil liflere göre daha düşük çıkmaktadır. Atık ofis kağıtlarından yazı tabı kağıdı üretiminde meydana gelebilecek direnç kayıpları sağlamlık veren kimyasallar ya da birincil lif ilavesi ile giderilebilmektedir. Bu çalışmada da kullanılan ve ülkemizde oldukça fazla miktarda üretilen ve yetişen buğday sapları ve kızılçam odunlarından üretilecek ağartılmış selülozlar atık ofis kağıtlarına belirli oranlarda ilave edilerek geri dönüşüm sırasında azalan direnç özellikleri bertaraf edilebilmektedir.

### Oluklu mukavva kağıdı üretimi için optimum karışım oranlarının belirlenmesi

Ağartılmamış buğday sapı ve kızılçam hamurları ile EOM hamurları belirli oranlarda karıştırılarak üretilen 110 gramajındaki test liner kağıtlarının Çizelge 4.41’de belirtilen TS 12728:2001 standartlarına göre Çizelge 4.39 ve Çizelge 4.43 incelendiğinde uygun karışım oranları aşağıda Çizelge 5.12’de verilmiştir.

Çizelge 5.12. Test liner kağıdı üretimi için optimum birincil ve ikincil lif karışım oranları

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | Eski Oluklu Mukavva Hamuru  (%) | Buğday Sapı Hamuru  (%) | Kızılçam Hamuru  (%) |
| 1 | 95 | 5 |  |
| 2 | 90 | 10 |  |
| 3 | 85 | 15 |  |
| 4 | 80 | 20 |  |
| 5 | 75 | 25 |  |
| 6 | 70 | 30 |  |
| 7 | 80 | - | 20 |
| 8 | 75 | - | 25 |
| 9 | 70 | - | 30 |
| 10 | 70 | 25 | 5 |
| 11 | 70 | 20 | 10 |
| 12 | 70 | 15 | 15 |
| 13 | 70 | 10 | 20 |
| 14 | 70 | 5 | 25 |

Çizelge 5.12 incelendiğinde, birincil ve ikincil liflerden 14 farklı karışım oranı ile standartlara uygun 110 gramajında test liner kağıdı üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Ayrıca sadece buğday sapı (%100) ve kızılçam (%100) hamurlarından üretilen test liner kağıtları Çizelge 4.41’de verilen ilgili standartlar ile örtüşmektedir.

Ağartılmamış buğday sapı ve kızılçam hamurları ile EOM hamurları belirli oranlarda karıştırılarak üretilen 90 gramajındaki fluting kağıtlarının Çizelge 4.42’de belirtilen TS 12728:2001 standartlarına göre Çizelge 4.40 ve Çizelge 4.44 incelendiğinde uygun karışım oranları aşağıda Çizelge 5.13’de verilmiştir. Çizelge 5.13 incelendiğinde, birincil ve ikincil liflerden sadece 2 farklı karışım oranı ile standartlara uygun 90 gramajında fluting kağıdı üretimi gerçekleştirilebilmektedir.

Çizelge 5.13. Fluting kağıdı üretimi için optimum birincil ve ikincil lif karışım oranları

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | Eski Oluklu Mukavva Hamuru  (%) | Buğday Sapı Hamuru  (%) | Kızılçam Hamuru  (%) |
| 1 | 70 | 30 | - |
| 2 | 70 | 5 | 25 |

Karışım oranları sonucu üretilen kağıtların büyük bir çoğunluğunun CMT ve CCT değerleri standartlarda minimum değerler ile örtüşmemektedir. Ancak, sadece buğday sapı ve kızılçam hamurlarından üretilen fluting kağıtları Çizelge 4.42’de belirtilen standartlar ile örtüşmektedir.

Ülkemizde daha önce bahsedildiği gibi çoğunlukla atık kağıtlar oluklu mukavva kağıtlarının üretiminde değerlendirilmektedir. Ancak, atık kağıtlar kalitesi ve özelliklerine göre en fazla 4-6 kez geri dönüştürülebilmektedir. Geri dönüşüm sırasında meydana gelen hornifikasyon olarak da adlandırılan liflerin bağ yapma kabiliyeti ve yüzey alanları azalmaktadır. Dolayısıyla üretilen kağıtların direnç özellikleri düşmekte ve geri dönüşüm sayısı arttıkça istenilen özellikleri elde etmek zorlaşmaktadır. Bu nedenle, oluklu mukavva kağıdı üretiminde direnç arttırıcı kimyasallar kullanılmakta olup hem mali hem de çevresel sorunlar artmaktadır.

Yapılan bu çalışmada geri dönüştürülen eski oluklu mukavvalardan üretilen test liner ve fluting kağıtların direnç özellikleri buğday sapı ve kızılçam hamurlarından elde edilen kağıtlardan daha düşük çıkmaktadır. Ayrıca, TS 12728:2001 standardında belirtilen minimum değerlerin altında fiziksel özelliklere sahiptir. Bu nedenle eski oluklu mukavvaların tek başına kullanılmasıyla üretilen test liner ve fluting kağıtların piyasaya arzı ve alıcı bulması oldukça zordur. Bu çalışmada buğday saplarından ve kızılçam yongalarından elde edilen ağartılmamış kağıt hamurları eski oluklu mukavva ile belirli oranlarda karıştırılarak test liner ve fluting kağıtları üretilmiştir. Üretilen kağıtların özellikleri incelendiğinde büyük bir kısmının ilgili standartlarda belirtilen değerlerin üzerinde olduğu tespit edilmiştir.

Ülkemizde atık kağıtların geri kazanım oranı 2010 yılında %41.8 iken 2017 yılında bu oran 55’e kadar çıkmıştır. Dolayısıyla ülkemizde tüketilen kağıtların neredeyse yarısı geri kazanılabilmektedir. Bu nedenle her geçen yıl ülkemizde atık kağıt temininde sıkıntı yaşanmakta olup bu sıkıntı ağartılmış selülozda olduğu gibi yine dışarıdan ithal edilerek giderilebilmektedir. Ülkemizde geri dönüşüm oranının arttırmak için yapılan çalışmaların arttırılması, toplumun bilinçlendirilmesi ve geri dönüşüme teşviğin arttırılması gerekmektedir.

Ülkemizde birincil lif üretimi yıllık 120 ton olup bu miktar kağıt üreticileri için oldukça azdır. Çalışmada da kullanılan buğday sapı ve kızılçam yongaları değerlendirilerek yıllık üretim kapasitesinin arttırılması kağıt üreticilerin taleplerinin karşılanmasında ve ekonominin geliştirilmesinde önemli bir yer tutacaktır. Zira geri dönüşüm sırasında liflerde meydana gelen hornifikasyon olayından dolayı gün geçtikçe istenilen direnç özellikleri sağlanamayacak ve birincil life ihtiyaç duyulacaktır.

### Gazete kağıdı üretimi için optimum karışım oranlarının belirlenmesi

Yapılan bu çalışma sonucunda, atık gazete kağıtlarından elde edilen kağıt hamurlarının hem optik hem de fiziksel özellikleri oldukça iyi olmasından dolayı CTMP hamurları ile yapılan tüm karışımlarından elde edilen gazete kağıtlarının istenilen özellikleri verdiği tespit edilmiştir. Sadece CTMP ile üretilen gazete kağıtlarının fiziksel ve optik özellikleri istenilen düzeyin altında kalmaktadır.

SKSV’den alınan veriler doğrultusunda ülkemizde gazete kağıdı üreten ve ithal eden SEKA fabrikalarının özelleştirilmesinden ve kapatılmasından sonra gazete kağıdı üretilmemektedir. Ülkemizde 2017 yılında yaklaşık 224 bin ton gazete kağıdı tüketimi gerçekleştirilmiş olup tamamı ithal edilmiştir. Gazete kağıdı yaklaşık 1.100 TL/ton ile ülkemize ithal edilmektedir. Ülkemiz gazete kağıdı için yıllık 288 milyar TL harcayarak ülke ekonomisini olumsuz etkilemekte ve dışa bağımlılığından dolayı döviz kurundaki oynamalardan hemen etkilenmektedir. Zira 2018 yılı bunun bir göstergesi olup bu yılda döviz kurlarındaki yüksek artış ve TL’nin değer kaybı ile birçok ulusal gazete firmaları gazete kağıtlarındaki fiyat artışlarından dolayı basımı durdurmuş bir kısmı da dijital ortama taşınmıştır.

Gelişmiş ve gelişmekte olan birçok ülkede en fazla geri dönüşümü yapılan ürün oluklu mukavva ve kartondan sonra gazete kağıdıdır. Ülkemizde ise maalesef atık gazete kağıtları ofis kağıtlarında olduğu gibi gri karton gibi kağıtların üretiminde değerlendirilmektedir. Atık kağıtların kendisinden kendisinin üretilmesi anlayışıyla atık gazete kağıtlarından tekrar gazete kağıdı üretilmesi hem maliyet açısından uygun olmakta hem de dışa bağımlılığı azaltmaktadır.

Gazete kağıdı üretiminde çoğunlukla CTMP gibi mekanik hamurlar kullanılmakta olup istenilen direnç ve baskı özelliklerini sağlamak için belirli miktarda kimyasal hamur ilavesi de yapılmaktadır. Mekanik yöntemlerle kağıt hamuru üretimi oldukça kolay olup %90-98 verimde çalışılabilmektedir. Ülkemizde yıllık bitkilerden ve odunlardan CTMP hamurları üretilmemektedir. Çevre dostu ve ekonomik olan bu yöntem ile üretilecek kağıt hamurlarından gazete kağıdı üretimi ülke ekonomisi ve dışa bağımlılık açısından oldukça önemlidir.

## Maliyet Analizi

Aşağıda Çizelge 5.14’te çalışmadaki yöntemler kullanılarak 1 ton gazete kağıdını, ağartılmış ve ağartılmamış kağıt hamurlarını üretmek için belirlenmiş yaklaşık maliyet değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.14. Çalışmadaki yöntemler kullanılarak üretilecek 1 ton ağartılmış, ağartılmamış ve gazete kağıt hamur üretiminin yaklaşık maliyeti

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Hamur Çeşidi | Ağartılmış Hamur | | Ağartılmamış Birincil Hamur | Gazete Kağıdı |
| Hammadde Türü | Odun ve Yıllık Bitki | Atık Ofis Kağıdı | Odun ve Yıllık Bitki | Atık Gazete Kağıdı |
| Hammadde | 500 | 600 | 500 | 300 |
| Enzim ve Kimyasal | 1000 | 300 | 500 | 150 |
| Su ve Elektrik | 200 | 110 | 200 | 75 |
| İşçilik | 200 | 150 | 200 | 100 |
| Genel Yönetim Giderleri | 40 | 40 | 40 | 40 |
| Diğer Üretim Giderleri | 70 | 70 | 70 | 70 |
| Finansman ve Amortisman | 50 | 50 | 50 | 50 |
| Toplam | 2060 | 1320 | 1560 | 785 |
| Güncel Piyasa Fiyatları | 5000-5500 | | 2500-3000 | 1100-1300 |

Çalışmada kullanılan yöntemler ile odun ve yıllık bitkilerden üretilecek 1 ton ağartılmış kağıt hamurunun üretim maliyeti güncel piyasa ile karşılaştırıldığında yaklaşık %59, atık ofis kağıtlarından elde edildiği takdirde ise yaklaşık %74 daha düşüktür. Ağartılmamış hamur üretiminde ise güncel piyasanın neredeyse yarısı kadar maliyet çıkmaktadır. Yine gazete kağıdı üretiminde çalışmada kullanılan yöntemler kullanıldığında piyasa değerinden yaklaşık %35 daha düşük maliyet ile istenilen özelliklerde gazete kağıdı üretimi gerçekleştirilebilmektedir.

## Öneriler

1. Ağartılmış ve ağartılmamış birincil liflerin ithal edilmek yerine ülkemizde bol miktarda bulunan buğday saplarından ve kızılçam odunundan üretilerek hem ülke ekonomisine katkı sağlayabilir hem de dışa bağımlılığı azaltabilir.
2. Bor madeni açısından oldukça zengin olan ülkemizde KBH4 gibi borlu bileşikler birincil lif üretiminde ve ağartma işlemlerinde değerlendirilerek katma değeri yüksek ürünler elde edilebilir.
3. Yurt dışından yüksek fiyatlar ile ithal edilen ağartılmış lifler yerine ülkemizde hali hazırda bulunan atık ofis kağıtlar, geri dönüşüm sistemine mürekkep giderme ve ağartma ünitelere kurularak tekrar ağartılmış lif olarak elde edilebilir.
4. Ülkemizde üretilmeyen gazete kağıtları, atık gazete kağıtlarının mürekkep giderme işlemi sonrası ağartılması ile tekrar elde edilerek ithalat miktarı azaltılabilir.
5. Atık kağıtların geri dönüşüm sayısı arttıkça üretilen kağıtların direnç özellikleri azalmaktadır. Tüketilen kağıt ve karton miktarının ülkemizde yıl geçtikçe arttığı düşünülürse ileride geri dönüşüm sonrası üretilen kağıtların hem verim hem de direnç özellikleri azalabilir. Bu nedenle atık kağıtlar ile birincil liflerin karışımı direnç ve verimde meydana gelen kayıpları önleyebilir.
6. Atık kağıtlardan çoğunlukla üretilen oluklu mukavva kağıtlarının üretimi sırasında çok miktarda kullanılan kimyasallar, birincil lif ilavesi ile daha az kullanılabilir. Böylece hem su ve toprak kirliliği hem de kimyasal maliyeti azaltılabilir.
7. Mürekkep giderme ve ağartma işlemlerinde kullanılan enzimler kombine şeklinde ya da sıralı bir şekilde uygulanarak daha etkin bir sonuç elde edilebilir.
8. Çevre dostu ve biyolojik olan enzimlerin kağıt hamuru ve kağıt endüstrisinde değerlendirilmesi hem maliyeti düşürmekte hem de kullanılan kimyasal madde miktarını azaltarak çevre kirliliğini azaltmaktadır. Bu nedenle özellikle ağartma işlemlerinde çeşitli enzimler kullanılabilir.

# KAYNAKLAR

Kaynaklar APA 7 formatına göre düzenlenmelidir.

**Örnekler:**

Dergi: Van der Geer, J., Hanraads, J. A. J., Lupton, R. A. (2010). The art of writing a scientific article. *Journal of Scientific Communications*, 163, 51–59.

Kitap: Strunk, W., Jr., White, E. B. (2000). *The elements of style*. (4th ed.). New York: Longman, (Chapter 4).

Kitap Bölümü: Mettam, G. R., Adams, L. B. (2009). How to prepare an electronic version of your article. In B. S. Jones, & R. Z. Smith (Eds.), *Introduction to the electronic age* (pp. 281–304). New York: E-Publishing Inc.

İnternet Sayfası (Website): Cancer Research UK. Cancer statistics reports for the UK. (2003). http://www.cancerre-searchuk.org/aboutcancer/statistics/cancerstatsreport/ Accessed 13.03.03.

Data Seti: [dataset] Oguro, M., Imahiro, S., Saito, S., Nakashizuka, T. (2015). Mortality data for Japanese oak wilt disease and surrounding forest compositions. Mendeley Data, v1. http://dx.doi.org/10.17632/xwj98nb39r.1.

Abdel-Aal, M.A. (2013). Effect of cooking time, active alkali concentration and refining process on the pulping and papermaking properties of buttonwood residues (*Conocarpus erectus* L.). *World Applied Sciences Journal*, 27(1), 01-09.

Daneshvar, M. R. M., Bagherzadeh, A., Tavousi, T. (2013). Assessment of bioclimatic comfort conditions based on Physiologically Equivalent Temperature (PET) using the RayMan Model in Iran. *Central European Journal of Geosciences*, 5(1), 53-60.

Farajzadeh H., Matzarakis A. (2012). Evaluation of thermal comfort conditions in Ourmieh Lake, Iran. *Theoretical and Applied Climatology*, 107, 451-459.

Hamad, T. A., Oguz, H. (2020). Determining thermal comfort zones for outdoor recreation planning: A case study of Erbil-Iraq. *Turkish Journal of Forest Science*, 4(1), 133-145.

Hoppe, P. R. (1999). The physiological equivalent temperature – a universal index for the biometeorological assessment of the thermal environment. *International Journal of Biometeorology*, 43, 71–75.

Knes, I., Thorsson, S. (2006). Influences of culture and environmental attitude on thermal, emotional and perceptual evaluations of a public square. *International Journal of Biometeorology*, 50, 258–268.

Lin, T. P., Matzarakis, A. (2008). Tourism climate and thermal comfort in Sun Moon Lake, Taiwan. *International Journal of Biometeorology*, 52, 281–290.

Lin, T. P., Matzarakis, A. (2011). Tourism–climate information based on human thermal perception in Eastern China and Taiwan. *Tourism Management*, 32, 492–500.

Lo, C. P., Yeung, A. K. W. (2002). *Concepts of Techniques of GIS*. Prentice Hall, New Jersey.

Matallah, M. E., Alkama, D., Ahriz, A., Attia, S. (2020). Assessment of the outdoor thermal comfort in oases settlements. *Atmosphere*, 11(2), 185, 1-17

Matzarakis, A., Mayer, H., Iziomon, M. G. (1999). Applications of a universal thermal index: physiological equivalent temperature. *International Journal of Biometeorology*, 43, 76–84.

Matzarakis, A. (2006). Weather and climate related information for tourism. *Tourism and Hospitality Planning & Development*, 3, 99–115.

Matzarakis, A., Rutz, F., Mayer, H. (2010). Modelling Radiation fluxes in simple and complex environments – Basics of the Rayman model. *International Journal of Biometeorology*, 54, 131–139.

Matzarakis, A., Rutz, F., Mayer, H. (2007). Modelling Radiation fluxes in easy and complex environments – Application of the Rayman model. I*nternational Journal of Biometeorology*, 51, 323–334.

Matzarakis, A., Mayer, H. (1996). Another kind of environmental stress: Thermal stress. WHO collaborating centre for Air Quality Management and Air pollution Control. *Newsletters*, 18, 7–10.

Mieczkowski, Z. (1985). The tourism climate index: a method for evaluating world climates for tourism. *Canadian Geographer*, 29, 220–233.

Morgan, R., Gatell, E., Junyent, R., Micallef, A., Özhan, E., Williams, A. (2000). An improved user – based beach climate index. *Journal of Coastal Conservation*, 6, 41–50.

Nikolopoulou, M., Steemers, K. (2003). Thermal comfort and psychological adaptation as a guide for designing urban spaces. *Energy and Buildings*, 35, 95–101.

RIMP (2015). Republic of Iraq Ministry of Planning. Retrieved from: https://mop.gov.iq/en/

Stathopoulos, T., Wu, H., Zacharias, J. (2004). Outdoor human comfort in an urban climate. *Building and Environment*, 39, 297–305.

SWSD (2015). Sulaimani Weather Station Data. Retrieved from the office in Sulaimani-Iraq.

Topay, M. (2013). Mapping of thermal comfort for outdoor recreation planning using GIS: the case of Isparta Province (Turkey). *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 37, 110-120.

Toy, S., Yılmaz, S., Yılmaz, H. (2005). Determination of bioclimatic comfort in three different land uses in the city of Erzurum, Turkey. *Building and Environment*, 42, 1315–1318.

Wikipedia (2015). Sulaimani Province. Retrieve from: <https://en.wikipedia.org/wiki/Sulay-maniyah>. Accessed 13.03.25

Zengin, M., Kopar, İ., Karahan, F. (2010). Determination of bioclimatic comfort in Erzurum-Rize expressway using GIS. *Building and Environment*, 5, 158–164.

# EK ÇİZELGELER

Ek Çizelge 1. Buğday saplarından Soda-KBH4 yöntemi ile elde edilen kağıtların dövme kademelerine göre kopma uzunluğu (km) değerleri

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Pişirme No. | DÖVME KADEMELERİ | | | | | |
| 20±5 SRo | | 35±5 SRo | | 50±5 SRo | |
| x | s | x | s | x | s |
| 1 | 5.66 | 0.060 | 7.05 | 0.069 | 7.52 | 0.081 |
| 2 | 5.33 | 0.052 | 7.01 | 0.054 | 7.78 | 0.082 |
| 3 | 6.00 | 0.085 | 6.82 | 0.054 | 7.08 | 0.054 |
| 4 | 5.76 | 0.067 | 6.93 | 0.072 | 7.85 | 0.087 |
| 5 | 5.35 | 0.055 | 6.41 | 0.058 | 7.78 | 0.066 |
| 6 | 5.15 | 0.052 | 6.57 | 0.056 | 7.79 | 0.069 |
| 7 | 5.46 | 0.065 | 6.24 | 0.057 | 7.56 | 0.065 |
| 8 | 5.60 | 0.060 | 6.38 | 0.076 | 7.39 | 0.060 |
| 9 | 5.78 | 0.085 | 6.69 | 0.076 | 7.28 | 0.052 |
| 10 | 5.04 | 0.075 | 6.41 | 0.075 | 7.66 | 0.058 |
| 11 | 5.15 | 0.089 | 6.80 | 0.075 | 7.66 | 0.073 |
| 12 | 5.39 | 0.068 | 6.12 | 0.077 | 7.92 | 0.062 |
| 13 | 5.17 | 0.077 | 7.38 | 0.075 | 7.94 | 0.071 |
| 14 | 5.70 | 0.083 | 5.93 | 0.078 | 7.61 | 0.073 |
| 15 | 5.98 | 0.053 | 6.37 | 0.056 | 7.58 | 0.057 |
| 16 | 5.85 | 0.084 | 6.47 | 0.089 | 7.73 | 0.084 |
| 17 | 5.33 | 0.076 | 5.96 | 0.087 | 7.05 | 0.085 |
| 18 | 5.23 | 0.082 | 6.20 | 0.051 | 7.82 | 0.076 |
| 19 | 5.48 | 0.080 | 5.86 | 0.057 | 7.31 | 0.083 |
| 20 | 5.50 | 0.059 | 6.29 | 0.069 | 7.74 | 0.084 |
| 21 | 5.09 | 0.052 | 6.55 | 0.059 | 7.39 | 0.067 |
| 22 | 5.61 | 0.058 | 5.66 | 0.078 | 7.95 | 0.060 |
| 23 | 5.85 | 0.088 | 6.12 | 0.089 | 7.33 | 0.072 |
| 24 | 5.50 | 0.056 | 6.69 | 0.076 | 7.18 | 0.060 |
| 25 | 5.33 | 0.055 | 6.01 | 0.072 | 7.65 | 0.055 |
| 26 | 5.25 | 0.065 | 5.77 | 0.053 | 7.84 | 0.060 |
| 27 | 5.33 | 0.085 | 7.65 | 0.064 | 7.19 | 0.062 |
| 28 | 5.13 | 0.056 | 7.37 | 0.058 | 7.99 | 0.076 |
| 29 | 5.29 | 0.055 | 6.86 | 0.080 | 7.76 | 0.081 |
| 30 | 5.89 | 0.065 | 6.69 | 0.070 | 7.40 | 0.058 |
| 31 | 5.40 | 0.063 | 6.56 | 0.065 | 7.21 | 0.054 |
| 32 | 5.88 | 0.089 | 6.46 | 0.074 | 7.87 | 0.059 |
| 33 | 5.55 | 0.083 | 6.63 | 0.053 | 7.85 | 0.084 |
| 34 | 5.64 | 0.054 | 6.63 | 0.073 | 7.07 | 0.080 |
| 35 | 5.17 | 0.075 | 6.52 | 0.087 | 7.11 | 0.052 |
| 36 | 5.12 | 0.089 | 6.13 | 0.057 | 7.37 | 0.084 |

Ek Çizelge 2. Buğday saplarından Soda-KBH4 yöntemi ile elde edilen kağıtların dövme kademelerine göre patlama indisi (kPa.m2 g-1) değerleri

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Pişirme No. | DÖVME KADEMELERİ | | | | | |
| 20±5 SRo | | 35±5 SRo | | 50±5 SRo | |
| x | s | x | s | x | s |
| 1 | 2.52 | 0.35 | 3.55 | 0.32 | 4.57 | 0.26 |
| 2 | 2.88 | 0.31 | 3.99 | 0.22 | 4.12 | 0.34 |
| 3 | 2.91 | 0.38 | 4.12 | 0.40 | 4.49 | 0.22 |
| 4 | 2.29 | 0.24 | 4.10 | 0.36 | 4.95 | 0.35 |
| 5 | 2.40 | 0.33 | 3.70 | 0.29 | 4.59 | 0.30 |
| 6 | 2.69 | 0.27 | 3.86 | 0.26 | 4.69 | 0.36 |
| 7 | 2.58 | 0.33 | 3.78 | 0.39 | 4.28 | 0.39 |
| 8 | 2.12 | 0.29 | 3.63 | 0.24 | 4.34 | 0.30 |
| 9 | 2.76 | 0.29 | 3.80 | 0.40 | 5.00 | 0.32 |
| 10 | 2.63 | 0.41 | 3.93 | 0.21 | 4.47 | 0.27 |
| 11 | 2.04 | 0.29 | 3.86 | 0.37 | 4.96 | 0.32 |
| 12 | 2.30 | 0.23 | 3.39 | 0.37 | 4.25 | 0.31 |
| 13 | 2.36 | 0.23 | 3.32 | 0.41 | 4.02 | 0.34 |
| 14 | 2.49 | 0.30 | 3.18 | 0.21 | 4.79 | 0.30 |
| 15 | 2.34 | 0.25 | 3.29 | 0.40 | 4.37 | 0.22 |
| 16 | 2.85 | 0.29 | 2.96 | 0.31 | 4.13 | 0.28 |
| 17 | 2.60 | 0.23 | 2.36 | 0.30 | 4.24 | 0.30 |
| 18 | 2.77 | 0.27 | 2.63 | 0.36 | 4.48 | 0.36 |
| 19 | 2.36 | 0.32 | 2.93 | 0.28 | 4.82 | 0.35 |
| 20 | 2.31 | 0.41 | 2.99 | 0.28 | 4.77 | 0.22 |
| 21 | 2.86 | 0.30 | 3.18 | 0.36 | 4.60 | 0.34 |
| 22 | 2.29 | 0.29 | 3.10 | 0.28 | 4.23 | 0.22 |
| 23 | 2.28 | 0.31 | 2.95 | 0.40 | 4.67 | 0.37 |
| 24 | 2.64 | 0.25 | 2.86 | 0.32 | 4.00 | 0.22 |
| 25 | 2.04 | 0.39 | 3.04 | 0.22 | 4.35 | 0.40 |
| 26 | 2.60 | 0.35 | 3.15 | 0.34 | 4.18 | 0.31 |
| 27 | 2.73 | 0.40 | 3.30 | 0.36 | 4.12 | 0.32 |
| 28 | 2.62 | 0.34 | 3.10 | 0.29 | 4.01 | 0.27 |
| 29 | 2.63 | 0.24 | 3.00 | 0.33 | 4.43 | 0.27 |
| 30 | 2.19 | 0.40 | 3.11 | 0.21 | 4.06 | 0.40 |
| 31 | 2.07 | 0.21 | 3.06 | 0.23 | 4.72 | 0.26 |
| 32 | 2.55 | 0.35 | 3.15 | 0.31 | 4.59 | 0.35 |
| 33 | 2.67 | 0.31 | 3.06 | 0.23 | 4.84 | 0.23 |
| 34 | 2.53 | 0.36 | 3.26 | 0.38 | 4.82 | 0.24 |
| 35 | 2.53 | 0.37 | 3.28 | 0.33 | 4.91 | 0.35 |
| 36 | 2.61 | 0.26 | 2.63 | 0.34 | 4.73 | 0.39 |

Ek Çizelge 3. Buğday saplarından Soda-KBH4 yöntemi ile elde edilen kağıtların dövme kademelerine göre yırtılma indisi (mN.m2.g-1) değerleri

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Pişirme No. | DÖVME KADEMELERİ | | | | | |
| 20±5 SRo | | 35±5 SRo | | 50±5 SRo | |
| x | s | x | s | x | s |
| 1 | 3.23 | 0.29 | 4.50 | 0.32 | 4.85 | 0.35 |
| 2 | 3.22 | 0.41 | 3.43 | 0.22 | 4.94 | 0.43 |
| 3 | 3.46 | 0.27 | 4.01 | 0.40 | 4.67 | 0.32 |
| 4 | 3.24 | 0.23 | 3.29 | 0.36 | 6.45 | 0.31 |
| 5 | 3.46 | 0.30 | 4.50 | 0.29 | 6.00 | 0.48 |
| 6 | 3.15 | 0.21 | 4.33 | 0.26 | 4.56 | 0.23 |
| 7 | 3.07 | 0.23 | 4.54 | 0.39 | 6.25 | 0.34 |
| 8 | 3.67 | 0.27 | 3.96 | 0.24 | 6.22 | 0.38 |
| 9 | 3.01 | 0.41 | 4.48 | 0.40 | 5.39 | 0.39 |
| 10 | 3.13 | 0.25 | 4.00 | 0.21 | 5.13 | 0.30 |
| 11 | 3.26 | 0.28 | 4.39 | 0.37 | 6.37 | 0.38 |
| 12 | 3.59 | 0.37 | 4.40 | 0.37 | 4.11 | 0.21 |
| 13 | 3.24 | 0.29 | 6.18 | 0.41 | 5.32 | 0.35 |
| 14 | 3.45 | 0.49 | 5.78 | 0.21 | 5.88 | 0.37 |
| 15 | 3.03 | 0.26 | 6.72 | 0.40 | 5.20 | 0.49 |
| 16 | 3.76 | 0.34 | 6.54 | 0.31 | 6.21 | 0.21 |
| 17 | 3.32 | 0.49 | 5.46 | 0.30 | 6.43 | 0.31 |
| 18 | 3.55 | 0.38 | 7.97 | 0.36 | 5.57 | 0.25 |
| 19 | 3.36 | 0.20 | 5.44 | 0.28 | 6.80 | 0.49 |
| 20 | 3.06 | 0.43 | 6.83 | 0.28 | 5.41 | 0.45 |
| 21 | 3.41 | 0.45 | 5.60 | 0.36 | 5.30 | 0.35 |
| 22 | 3.89 | 0.44 | 6.84 | 0.28 | 4.87 | 0.40 |
| 23 | 3.26 | 0.25 | 5.57 | 0.40 | 5.34 | 0.44 |
| 24 | 3.16 | 0.41 | 6.00 | 0.32 | 6.40 | 0.33 |
| 25 | 3.71 | 0.29 | 5.47 | 0.22 | 5.51 | 0.37 |
| 26 | 3.55 | 0.42 | 6.59 | 0.34 | 4.34 | 0.41 |
| 27 | 3.13 | 0.26 | 6.45 | 0.36 | 4.72 | 0.31 |
| 28 | 3.60 | 0.46 | 6.75 | 0.29 | 5.74 | 0.39 |
| 29 | 3.91 | 0.50 | 6.71 | 0.33 | 6.22 | 0.22 |
| 30 | 3.88 | 0.36 | 6.56 | 0.21 | 6.59 | 0.28 |
| 31 | 3.64 | 0.40 | 5.69 | 0.23 | 6.27 | 0.25 |
| 32 | 3.17 | 0.28 | 5.54 | 0.31 | 6.66 | 0.29 |
| 33 | 3.86 | 0.40 | 6.05 | 0.23 | 4.99 | 0.22 |
| 34 | 3.89 | 0.42 | 5.82 | 0.38 | 5.46 | 0.34 |
| 35 | 3.39 | 0.42 | 6.76 | 0.33 | 5.28 | 0.44 |
| 36 | 3.35 | 0.29 | 6.57 | 0.34 | 5.85 | 0.48 |

Ek Çizelge 4. Buğday saplarından Soda-KBH4 yöntemi ile elde edilen kağıtların dövme kademelerine göre parlaklık (%ISO) değerleri

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Pişirme No. | DÖVME KADEMELERİ | | | | | |
| 20±5 SR0 | | 35±5 SR0 | | 50±5 SR0 | |
| x | s | x | s | x | s |
| 1 | 20.46 | 0.51 | 19.31 | 0.46 | 17.99 | 0.70 |
| 2 | 22.15 | 0.69 | 21.86 | 0.59 | 20.33 | 0.58 |
| 3 | 24.36 | 0.64 | 23.97 | 0.46 | 22.57 | 0.62 |
| 4 | 24.75 | 0.61 | 23.32 | 0.54 | 22.05 | 0.66 |
| 5 | 23.99 | 0.54 | 23.87 | 0.51 | 22.86 | 0.66 |
| 6 | 25.03 | 0.47 | 24.61 | 0.51 | 22.67 | 0.40 |
| 7 | 25.98 | 0.54 | 25.35 | 0.57 | 24.34 | 0.42 |
| 8 | 25.65 | 0.64 | 25.10 | 0.54 | 23.44 | 0.52 |
| 9 | 27.25 | 0.68 | 26.36 | 0.56 | 24.73 | 0.46 |
| 10 | 28.36 | 0.54 | 27.69 | 0.56 | 26.65 | 0.46 |
| 11 | 28.96 | 0.68 | 27.98 | 0.41 | 26.48 | 0.43 |
| 12 | 28.95 | 0.60 | 28.67 | 0.68 | 27.33 | 0.65 |
| 13 | 39.26 | 0.62 | 38.25 | 0.44 | 36.31 | 0.65 |
| 14 | 36.52 | 0.45 | 34.65 | 0.64 | 33.23 | 0.62 |
| 15 | 40.23 | 0.44 | 39.57 | 0.42 | 38.27 | 0.62 |
| 16 | 43.01 | 0.54 | 42.66 | 0.58 | 41.50 | 0.55 |
| 17 | 38.62 | 0.62 | 37.50 | 0.65 | 36.20 | 0.54 |
| 18 | 43.00 | 0.48 | 42.53 | 0.45 | 41.30 | 0.58 |
| 19 | 42.20 | 0.49 | 41.40 | 0.50 | 39.70 | 0.69 |
| 20 | 44.32 | 0.45 | 43.60 | 0.69 | 42.50 | 0.69 |
| 21 | 41.86 | 0.62 | 41.42 | 0.64 | 39.81 | 0.67 |
| 22 | 46.25 | 0.48 | 45.04 | 0.50 | 43.73 | 0.63 |
| 23 | 42.56 | 0.48 | 41.96 | 0.58 | 40.03 | 0.54 |
| 24 | 41.28 | 0.47 | 40.57 | 0.61 | 39.49 | 0.49 |
| 25 | 38.65 | 0.45 | 37.91 | 0.59 | 36.41 | 0.64 |
| 26 | 42.15 | 0.46 | 41.18 | 0.67 | 40.06 | 0.51 |
| 27 | 42.25 | 0.64 | 41.86 | 0.57 | 39.97 | 0.68 |
| 28 | 41.34 | 0.41 | 40.22 | 0.67 | 39.06 | 0.65 |
| 29 | 43.26 | 0.51 | 42.76 | 0.62 | 41.71 | 0.61 |
| 30 | 44.56 | 0.48 | 44.43 | 0.68 | 42.57 | 0.57 |
| 31 | 44.99 | 0.54 | 44.35 | 0.44 | 42.46 | 0.67 |
| 32 | 45.68 | 0.52 | 44.96 | 0.46 | 43.34 | 0.54 |
| 33 | 45.39 | 0.45 | 44.08 | 0.58 | 42.60 | 0.41 |
| 34 | 45.45 | 0.49 | 44.66 | 0.66 | 43.38 | 0.43 |
| 35 | 46.78 | 0.42 | 45.46 | 0.58 | 44.08 | 0.61 |
| 36 | 49.56 | 0.46 | 48.96 | 0.56 | 47.69 | 0.60 |

Ek Çizelge 5. Kızılçam yongalarından Kraft-KBH4 yöntemi ile elde edilen kağıtların dövme kademelerine göre kopma uzunluğu (km) değerleri

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Pişirme No. | DÖVME KADEMELERİ | | | | | |
| 20±5 SRo | | 35±5 SRo | | 50±5 SRo | |
| x | s | x | s | x | s |
| 1 | 2.57 | 0.064 | 4.04 | 0.072 | 5.81 | 0.071 |
| 2 | 3.18 | 0.054 | 4.61 | 0.073 | 5.84 | 0.070 |
| 3 | 4.24 | 0.077 | 6.15 | 0.060 | 7.78 | 0.073 |
| 4 | 5.11 | 0.071 | 6.64 | 0.090 | 8.10 | 0.074 |
| 5 | 4.62 | 0.052 | 6.27 | 0.054 | 7.71 | 0.062 |
| 6 | 3.66 | 0.088 | 5.04 | 0.056 | 6.60 | 0.052 |
| 7 | 4.94 | 0.083 | 6.59 | 0.089 | 7.82 | 0.090 |
| 8 | 3.57 | 0.061 | 5.16 | 0.054 | 6.50 | 0.069 |
| 9 | 4.40 | 0.086 | 6.23 | 0.067 | 7.42 | 0.090 |
| 10 | 3.60 | 0.060 | 5.59 | 0.081 | 7.45 | 0.063 |
| 11 | 3.84 | 0.057 | 5.39 | 0.061 | 7.28 | 0.083 |
| 12 | 4.57 | 0.087 | 5.92 | 0.076 | 7.59 | 0.081 |
| 13 | 3.63 | 0.069 | 5.38 | 0.086 | 6.71 | 0.078 |
| 14 | 3.44 | 0.065 | 5.42 | 0.060 | 6.86 | 0.065 |
| 15 | 3.49 | 0.055 | 4.99 | 0.072 | 6.90 | 0.051 |
| 16 | 3.74 | 0.063 | 5.27 | 0.082 | 7.05 | 0.082 |
| 17 | 3.27 | 0.066 | 4.75 | 0.076 | 6.56 | 0.056 |
| 18 | 3.73 | 0.056 | 5.11 | 0.079 | 6.56 | 0.075 |
| 19 | 3.49 | 0.070 | 4.84 | 0.090 | 6.68 | 0.087 |
| 20 | 3.99 | 0.085 | 5.27 | 0.055 | 6.89 | 0.076 |
| 21 | 3.52 | 0.052 | 4.72 | 0.058 | 6.60 | 0.087 |
| 22 | 4.29 | 0.075 | 5.69 | 0.086 | 6.86 | 0.052 |
| 23 | 3.28 | 0.052 | 5.11 | 0.053 | 6.96 | 0.075 |
| 24 | 4.26 | 0.072 | 5.54 | 0.089 | 7.08 | 0.059 |
| 25 | 3.26 | 0.067 | 5.18 | 0.064 | 6.48 | 0.087 |
| 26 | 2.63 | 0.059 | 4.60 | 0.059 | 6.52 | 0.082 |
| 27 | 3.76 | 0.069 | 5.04 | 0.057 | 6.79 | 0.084 |
| 28 | 4.20 | 0.084 | 5.81 | 0.054 | 6.96 | 0.090 |
| 29 | 4.06 | 0.086 | 5.28 | 0.076 | 6.38 | 0.082 |
| 30 | 4.14 | 0.051 | 5.26 | 0.058 | 6.56 | 0.072 |
| 31 | 3.02 | 0.073 | 4.91 | 0.061 | 6.58 | 0.051 |
| 32 | 3.65 | 0.060 | 4.89 | 0.083 | 6.75 | 0.085 |
| 33 | 3.48 | 0.059 | 4.76 | 0.078 | 6.45 | 0.052 |
| 34 | 3.27 | 0.071 | 4.94 | 0.064 | 6.57 | 0.060 |
| 35 | 3.80 | 0.088 | 5.72 | 0.080 | 6.88 | 0.081 |
| 36 | 3.94 | 0.076 | 4.97 | 0.057 | 6.92 | 0.057 |

Ek Çizelge 6. Kızılçam yongalarından Kraft-KBH4 yöntemi ile elde edilen kağıtların dövme kademelerine göre patlama indisi (kPa.m2 g-1) değerleri

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Pişirme No. | DÖVME KADEMELERİ | | | | | |
| 20±5 SRo | | 35±5 SRo | | 50±5 SRo | |
| x | s | x | s | x | s |
| 1 | 2.14 | 0.13 | 2.38 | 0.23 | 3.12 | 2.16 |
| 2 | 1.74 | 0.12 | 2.50 | 0.16 | 3.12 | 2.35 |
| 3 | 1.72 | 0.26 | 2.59 | 0.18 | 4.17 | 2.68 |
| 4 | 2.35 | 0.13 | 3.34 | 0.17 | 4.13 | 1.17 |
| 5 | 3.06 | 0.29 | 3.57 | 0.17 | 4.55 | 1.91 |
| 6 | 2.75 | 0.13 | 2.83 | 0.19 | 3.40 | 2.30 |
| 7 | 0.88 | 0.25 | 1.79 | 0.16 | 3.41 | 1.53 |
| 8 | 1.64 | 0.25 | 2.62 | 0.30 | 3.33 | 2.55 |
| 9 | 2.09 | 0.21 | 2.88 | 0.13 | 3.81 | 1.40 |
| 10 | 3.72 | 0.29 | 3.74 | 0.12 | 3.83 | 2.04 |
| 11 | 2.70 | 0.22 | 2.92 | 0.27 | 4.10 | 1.18 |
| 12 | 1.48 | 0.22 | 2.33 | 0.24 | 3.97 | 1.33 |
| 13 | 2.13 | 0.26 | 3.08 | 0.29 | 3.75 | 1.28 |
| 14 | 3.41 | 0.26 | 3.46 | 0.14 | 3.86 | 1.40 |
| 15 | 3.20 | 0.21 | 3.78 | 0.14 | 3.95 | 1.52 |
| 16 | 2.80 | 0.21 | 3.57 | 0.28 | 3.99 | 2.15 |
| 17 | 2.62 | 0.17 | 3.51 | 0.21 | 3.84 | 1.17 |
| 18 | 2.08 | 0.22 | 2.51 | 0.20 | 3.96 | 2.43 |
| 19 | 3.17 | 0.30 | 3.79 | 0.13 | 4.01 | 2.47 |
| 20 | 2.39 | 0.16 | 2.91 | 0.16 | 4.18 | 1.61 |
| 21 | 2.59 | 0.21 | 2.95 | 0.12 | 3.95 | 2.73 |
| 22 | 2.46 | 0.28 | 3.30 | 0.25 | 3.99 | 2.62 |
| 23 | 1.93 | 0.21 | 2.68 | 0.22 | 4.03 | 2.34 |
| 24 | 2.89 | 0.28 | 3.15 | 0.27 | 4.25 | 1.34 |
| 25 | 2.90 | 0.23 | 3.05 | 0.18 | 3.85 | 2.99 |
| 26 | 2.81 | 0.22 | 3.39 | 0.16 | 3.88 | 1.65 |
| 27 | 2.82 | 0.18 | 3.22 | 0.12 | 3.96 | 2.48 |
| 28 | 3.10 | 0.21 | 3.50 | 0.29 | 3.99 | 2.12 |
| 29 | 2.01 | 0.14 | 2.21 | 0.30 | 3.66 | 1.90 |
| 30 | 2.88 | 0.20 | 3.29 | 0.17 | 3.78 | 1.18 |
| 31 | 2.16 | 0.24 | 2.56 | 0.23 | 3.80 | 1.82 |
| 32 | 3.21 | 0.24 | 3.65 | 0.17 | 3.89 | 1.52 |
| 33 | 1.97 | 0.14 | 2.63 | 0.29 | 3.69 | 1.72 |
| 34 | 3.01 | 0.16 | 3.54 | 0.12 | 3.78 | 1.17 |
| 35 | 2.53 | 0.18 | 3.45 | 0.25 | 3.99 | 2.52 |
| 36 | 3.68 | 0.20 | 3.82 | 0.24 | 4.01 | 1.00 |

Ek Çizelge 7. Kızılçam yongalarından Kraft-KBH4 yöntemi ile elde edilen kağıtların dövme kademelerine göre yırtılma indisi (mN.m2.g-1) değerleri

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Pişirme No. | DÖVME KADEMELERİ | | | | | |
| 20±5 SR0 | | 35±5 SR0 | | 50±5 SR0 | |
| x | s | x | s | x | s |
| 1 | 3.42 | 0.17 | 3.57 | 0.26 | 5.12 | 0.35 |
| 2 | 3.75 | 0.30 | 4.22 | 0.03 | 4.95 | 0.45 |
| 3 | 4.20 | 0.23 | 4.97 | 0.11 | 5.46 | 0.18 |
| 4 | 3.55 | 0.04 | 3.76 | 0.05 | 5.67 | 0.27 |
| 5 | 4.44 | 0.35 | 4.51 | 0.31 | 5.78 | 0.49 |
| 6 | 4.08 | 0.24 | 4.75 | 0.38 | 5.04 | 0.35 |
| 7 | 4.50 | 0.30 | 4.52 | 0.00 | 5.06 | 0.38 |
| 8 | 3.51 | 0.23 | 4.17 | 0.11 | 5.04 | 0.22 |
| 9 | 3.59 | 0.36 | 4.19 | 0.39 | 5.51 | 0.14 |
| 10 | 2.08 | 0.15 | 2.86 | 0.33 | 4.63 | 0.15 |
| 11 | 4.20 | 0.22 | 4.99 | 0.20 | 5.04 | 0.22 |
| 12 | 5.19 | 0.14 | 5.46 | 0.11 | 5.63 | 0.17 |
| 13 | 3.71 | 0.07 | 4.65 | 0.16 | 5.06 | 0.12 |
| 14 | 3.77 | 0.30 | 3.80 | 0.17 | 5.15 | 0.18 |
| 15 | 2.97 | 0.34 | 3.35 | 0.10 | 5.07 | 0.19 |
| 16 | 3.09 | 0.35 | 3.22 | 0.29 | 5.20 | 0.43 |
| 17 | 3.26 | 0.07 | 3.95 | 0.20 | 5.00 | 0.30 |
| 18 | 3.15 | 0.20 | 4.01 | 0.10 | 5.02 | 0.38 |
| 19 | 2.30 | 0.14 | 3.18 | 0.04 | 5.10 | 0.44 |
| 20 | 4.17 | 0.22 | 4.86 | 0.01 | 5.15 | 0.45 |
| 21 | 3.12 | 0.31 | 3.93 | 0.09 | 5.01 | 0.26 |
| 22 | 4.22 | 0.30 | 4.81 | 0.06 | 5.12 | 0.32 |
| 23 | 4.30 | 0.18 | 4.89 | 0.15 | 5.08 | 0.29 |
| 24 | 4.24 | 0.21 | 4.74 | 0.39 | 5.21 | 0.45 |
| 25 | 4.66 | 0.16 | 4.69 | 0.05 | 4.99 | 0.30 |
| 26 | 4.10 | 0.31 | 4.34 | 0.21 | 4.98 | 0.38 |
| 27 | 3.33 | 0.12 | 3.69 | 0.11 | 5.06 | 0.15 |
| 28 | 3.25 | 0.33 | 3.34 | 0.32 | 5.12 | 0.12 |
| 29 | 3.47 | 0.03 | 4.31 | 0.23 | 4.86 | 0.22 |
| 30 | 2.64 | 0.17 | 3.34 | 0.27 | 4.99 | 0.28 |
| 31 | 4.45 | 0.30 | 4.59 | 0.27 | 4.76 | 0.38 |
| 32 | 3.27 | 0.11 | 3.66 | 0.18 | 4.95 | 0.43 |
| 33 | 2.93 | 0.01 | 3.49 | 0.30 | 4.75 | 0.32 |
| 34 | 4.16 | 0.04 | 4.73 | 0.36 | 4.89 | 0.41 |
| 35 | 3.51 | 0.38 | 4.01 | 0.02 | 4.57 | 0.21 |
| 36 | 3.00 | 0.30 | 3.39 | 0.33 | 4.85 | 0.16 |

Ek Çizelge 8. Kızılçam yongalarından Kraft-KBH4 yöntemi ile elde edilen kağıtların dövme kademelerine göre parlaklık (%ISO) değerleri

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Pişirme No. | DÖVME KADEMELERİ | | | | | |
| 20±5 SR0 | | 35±5 SR0 | | 50±5 SR0 | |
| x | s | x | s | x | s |
| 1 | 24.11 | 0.52 | 22.16 | 0.64 | 22.01 | 0.80 |
| 2 | 26.35 | 0.78 | 25.54 | 0.73 | 25.07 | 0.50 |
| 3 | 25.12 | 0.81 | 24.33 | 0.52 | 23.56 | 0.59 |
| 4 | 24.52 | 0.68 | 24.40 | 0.75 | 24.20 | 0.79 |
| 5 | 23.61 | 0.79 | 22.20 | 0.51 | 22.13 | 0.73 |
| 6 | 24.73 | 0.50 | 24.03 | 0.77 | 23.36 | 0.79 |
| 7 | 25.44 | 0.65 | 24.75 | 0.72 | 24.73 | 0.80 |
| 8 | 26.57 | 0.55 | 25.44 | 0.60 | 24.78 | 0.53 |
| 9 | 23.52 | 0.67 | 23.36 | 0.62 | 22.77 | 0.78 |
| 10 | 25.23 | 0.60 | 25.07 | 0.64 | 24.29 | 0.76 |
| 11 | 25.88 | 0.73 | 24.06 | 0.53 | 23.27 | 0.66 |
| 12 | 24.89 | 0.61 | 23.82 | 0.57 | 23.55 | 0.79 |
| 13 | 24.69 | 0.68 | 23.43 | 0.67 | 22.49 | 0.77 |
| 14 | 23.89 | 0.54 | 22.90 | 0.63 | 22.87 | 0.71 |
| 15 | 24.72 | 0.60 | 23.45 | 0.73 | 23.07 | 0.76 |
| 16 | 24.81 | 0.53 | 23.60 | 0.79 | 23.47 | 0.75 |
| 17 | 23.69 | 0.67 | 23.42 | 0.79 | 22.73 | 0.79 |
| 18 | 24.01 | 0.68 | 23.26 | 0.61 | 22.40 | 0.63 |
| 19 | 24.09 | 0.62 | 24.04 | 0.50 | 23.16 | 0.69 |
| 20 | 25.85 | 0.57 | 24.75 | 0.72 | 24.06 | 0.63 |
| 21 | 23.52 | 0.51 | 22.82 | 0.73 | 22.01 | 0.76 |
| 22 | 23.00 | 0.72 | 22.81 | 0.61 | 22.22 | 0.68 |
| 23 | 25.41 | 0.66 | 23.74 | 0.67 | 23.15 | 0.81 |
| 24 | 24.50 | 0.76 | 23.84 | 0.68 | 23.34 | 0.60 |
| 25 | 23.69 | 0.76 | 23.58 | 0.76 | 23.55 | 0.54 |
| 26 | 24.47 | 0.51 | 23.85 | 0.53 | 23.61 | 0.76 |
| 27 | 26.05 | 0.73 | 24.12 | 0.72 | 23.77 | 0.66 |
| 28 | 25.03 | 0.61 | 24.42 | 0.52 | 24.33 | 0.63 |
| 29 | 25.18 | 0.63 | 23.86 | 0.58 | 23.02 | 0.79 |
| 30 | 24.87 | 0.72 | 24.27 | 0.66 | 23.57 | 0.60 |
| 31 | 24.03 | 0.53 | 23.94 | 0.71 | 23.80 | 0.56 |
| 32 | 24.66 | 0.62 | 24.50 | 0.69 | 24.11 | 0.51 |
| 33 | 23.19 | 0.75 | 22.64 | 0.61 | 22.09 | 0.73 |
| 34 | 25.52 | 0.64 | 23.71 | 0.70 | 23.14 | 0.57 |
| 35 | 24.08 | 0.58 | 23.86 | 0.51 | 23.36 | 0.50 |
| 36 | 24.73 | 0.53 | 24.70 | 0.51 | 24.32 | 0.79 |

Ek Çizelge 9. Atık ofis kağıtlarından mürekkep giderme işlemi sonrası elde edilen kağıtların L, a ve b değerleri

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | L | a | b |
| Bsız-Ksız | 90.06±0.3 | 3.69±0.1 | -13.71±0.6 |
| Bsız-Klı | 90.39±0.4 | 3.73±0.1 | -13.91±0.7 |
| Ksız UP | 84.30±0.5 | 3.25±1.0 | -11.95±0.8 |
| Ksız DP | 84.39±0.2 | 3.24±0.9 | -12.02±0.6 |
| Klı UP | 86.55±0.2 | 3.51±0.8 | -13.10±0.8 |
| Klı DP 10dk | 86.42±0.3 | 3.14±0.8 | -11.69±0.7 |
| Klı DP 30dk | 88.17±1.6 | 3.50±0.4 | -13.65±0.5 |
| Klı DP 45dk | 87.30±0.6 | 3.58±0.1 | -12.89±0.6 |
| Ksız+Csız Kontrol | 85.66±0.6 | 3.73±0.1 | -13.26±0.4 |
| Ksız-2.5 U/g Clase | 85.67±0.4 | 3.81±0.1 | -13.53±0.3 |
| %50 Klı | 87.79±0.4 | 3.69±0.1 | -13.66±0.3 |
| %50 Klı+2.5U/g Clase | 87.86±0.5 | 4.08±0.1 | -14.64±0.3 |
| Klı-2.5 U/g Clase | 87.97±0.3 | 4.09±0.1 | -14.71±0.2 |

Ek Çizelge 10. Atık gazete kağıtlarından mürekkep giderme işlemi sonrası elde edilen kağıtların L, a ve b değerleri

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | L | a | b |
| UP | 72.21±0.5 | -0.65±0.1 | 3.67±0.1 |
| Ksız DP | 74.11±0.3 | -0.83±0.1 | 4.57±0.3 |
| %100 Klı DP 30dk | 75.48±0.2 | -0.98±0.1 | 4.52±0.1 |
| %50 Klı DP 30dk | 74.7±0.3 | -0.94±0.1 | 4.36±0.1 |
| Ksız+Csız Kontrol | 72.96±0.3 | -0.79±0.1 | 4.29±0.1 |
| Ksız-2.5 U/g Clase | 73.17±0.3 | -0.83±0.1 | 4.26±0.1 |
| 50%Klı+2.5U/g Clase | 73.55±0.4 | -0.94±0.1 | 4.18±0.1 |
| %100Klı-2.5U/g Clase | 74.91±0.5 | -1.01±0.1 | 4.48±0.1 |

# ÖZGEÇMİŞ

**KİMLİK BİLGİLERİ**

Adı ve Soyadı : Mustafa ÇİÇEKLER

Doğum Tarihi : 15.05.1987

Yabancı Dili : İngilizce

Uzmanlık Alanı : Orman Endüstri Mühendisliği, Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi, Lif ve Kağıt Teknolojisi, Kağıt Hamuru Ağartma, Mürekkep Giderme, Geri Dönüşüm

**AKADEMİK UNVANLARI (**Üniversitesi ve Tarihi**)**

Lisans : Süleyman Demirel Üniversitesi 2005–2010

Yüksek Lisans : Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi 2010-2012

Doktora : Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi 2013-2019

**BİLİMSEL ÇALIŞMALARI**

Bilimsel Yayınları : 66 adet (Detayları ekte sunulmuştur)

Atıfları : Bilimsel çalışmalarına toplam 90 adet atıf yapılmıştır.

**AKADEMİK VE İDARİ GÖREVLERİ-TARİHLERİ**

Araştırma Görevlisi – Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, 2011-

**ÖDÜLLER**

Fakülte Birinciliği, Süleyman Demirel Üniversitesi, 2010.

Tübitak Bilimsel Yayın Teşvik Ödülü – 3 Kez.

**BİLİMSEL YAYINLARI**

**1. Uluslararası Hakemli Dergilerde Yayınlanan ve SCI Listelerinde Yer Alan Makaleleri**

1. Tutus, A., Ozdemir, A., **Cicekler, M.,** 2017. “Evaluation of Linter Cellulose as an Alternative Raw Material for Tissue Paper Production,” *Drvna Industrija*, 68(4), 291-298.