

33745

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ \* FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİF VE KAĞIT TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

LİF VE KAĞIT TEKNOLOJİSİ MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

BUĞDAY (*Triticum aestivum* L.) SAPLARININ ÖN DESİLİKASYONU VE  
BU İŞLEMİN O<sub>2</sub>-NaOH KAĞIT HAMURLARI ÜZERİNE ETKİLERİ

DOKTORA TEZİ

Orman End. Yük. Müh. İlhan DENİZ

Ağustos 1994

TRABZON

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ \* FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
LİF VE KAĞIT TEKNOLOJİSİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
LİF VE KAĞIT TEKNOLOJİSİ MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

BUĞDAY (*Triticum aestivum* L.) SAPLARININ ÖN DESİLİKASYONU VE  
BU İŞLEMİN O2-NaOH KAĞIT HAMURLARI ÜZERİNE ETKİLERİ

Orman End. Yük. Müh. İlhan DENİZ

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde  
"DOKTOR"  
Ünvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 29.08.1994

Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 17.10.1994

Tezin Danışmanı : Prof. Dr. Hüdaverdi EROĞLU

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Turan TANK

Jüri Üyesi : Doç. Dr. Mustafa USTA

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Temel SAVAŞKAN

Ağustos 1994

TRABZON

## ÖNSÖZ

Buğday (*Triticum aestivum* L.) sapslarının bünyesinde % 2 - 5 oranında silis bileşenleri bulunmaktadır. Bu hammadde den kimyasal kağıt hamuru üretimi sırasında, her kademede özellikle geri kazanma ünitesinde ciddi problemlere neden olan silis bileşenleri, hammaddeye uygulanan kimyasal bir ön işlemle giderilmeye çalışılmıştır.

K.T.Ü. Araştırma Fonu tarafından desteklenen bu çalışma aynı zamanda SEKA-Afyon fabrikasında yaşanan silis probleminin çözümünde de etkili olabilecektir.

Doktora tezi danışmanlığımı üstlenerek gerek konu seçimi gerekse çalışmaların yürütülmesi sırasında teşvik ve yardımlarını esirgemeyen sayın hocam Prof.Dr. Hüdaverdi EROĞLU ' na teşekkür etmeyi bir görev bilirim.

Araştırma boyunca değerli tavsiyelerinden yararlandığım sayın hocalarım Prof.Dr. Turan TANK 'a , Prof.Dr. Şahin BOSTANCI ' ya , Prof.Dr. Harzemşah HAFIZOĞLU ' na ve Doç.Dr. Mustafa USTA' ya teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, çalışma imkanı sağlayan SEKA-Afyon Müessese Müdürlüğü, SEKA-ARGE Daire Başkanlığı ile laboratuvar ve diğer çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Yrd.Doç.Dr. Hüseyin KIRCI ile tüm mesai arkadaşlarıma teşekkür ederim

Trabzon, Ağustos-1994

İlhan DENİZ

# İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	VIII
SUMMARY .....	IX
ŞEKİL LİSTESİ.....	X
TABLO LİSTESİ.....	XV
SEMBOL LİSTESİ.....	XVIII
1. GENEL BİLGİLER .....	1
1.1. GİRİŞ .....	1
1.2. YILLIK BİTKİLERDEN ALKALİ YÖNTEMLERLE KAĞIT HAMURU ÜRETİMİNDE SİLİKATLARDAN KAYNAKLANAN PROBLEMLER .....	7
1.2.1. Silikanın Kimyası ve Tahıl Saplarında Silika Miktarı .....	7
1.2.2. Hammadde Hazırlamada Silikanın Etkisi .....	9
1.2.2.1. Kuru Temizleme Sistemi .....	10
1.2.2.2. Yaş Temizleme Sistemi.....	10
1.2.3. Pişirme Şartlarının Silika Çözünürlüğüne Etkisi .....	11
1.2.4. Tahıl Samanlarının Kağıt Hamuru Üretiminden Elde Edilen Siyah Çözeltilerin Fizikokimyasal Özellikleri Üzerine Silikatların Etkisi .....	12
1.2.5. Siyah Çözeltinin Buharlaştırılmasındaki problemler.....	16
1.2.6. Soda Kazanında Silikatlardan Kaynaklanan problemler.....	20
1.2.7. Kostikleştirme Kademesinde Silikatlardan Kaynaklanan Problemler....	24
1.2.8. Kireç Çamurunun Yakılmasındaki Problemler.....	27
1.2.9. Silika Kaynakları .....	28
1.3. SİYAH ÇÖZELTİDEN SİLİS BİLEŞENLERİNİ UZAKLAŞTIRICI (DESİLİKASYON) METODLAR.....	29
1.3.1. Katyonlarla Silisi Çöktürmeyi İçeren Metodlar .....	30
1.3.1.1. Siyah Çözeltide Desilikasyon .....	30
1.3.1.2. Yeşil Çözeltide Desilikasyon .....	33
1.3.1.3. Desilikasyonun Kostikleştirme Üzerine Etkisi .....	34
1.3.1.4. Kireçle Desilikasyonun Sakıncaları .....	35
1.3.2. PH ' nın Düşürülmesiyle Silisi Çöktürmeyi İçeren Yöntemler (Karbonasyon Metodları) .....	35
1.3.2.1. Karbonasyon Tekniklerinin Gelişimi.....	35
1.3.2.2. PH ' nın Düşürülmesiyle Silika Çökmesinin Mekanizması ....	36
1.3.2.3. Karbonasyon Sırasında Kimyasal Bileşimdeki Değişmeler ....	37

1.3.2.4. Siyah Çözeltide Karbonasyon .....	39
1.3.2.5. Direk Karbonasyon .....	40
1.3.2.6. Dolgu Yataklı Kolonda Karbonasyon .....	42
1.3.2.7. Daldırmalı Kabarcıklı Reaktörde Karbonasyon .....	43
1.3.2.8. Siyah Çözeltilerin Realkalizasyonu .....	45
1.3.2.9. Silika Çamurunun Fizikokimyasal Özellikleri ve Endüstriyel Kullanımı .....	46
1.3.3. Diğer Desilikasyon Metodları .....	50
1.3.3.1. Yıllık Bitkilerin Pişirmeden Önce Alkaliyle Muamele Edilerek Silisin Uzaklaştırılması (Ön Desilikasyon) .....	50
1.3.3.2. Islak Hava Oksitlemesi .....	52
1.3.3.3. Direk Alkali Geri Kazanma Sistemi (DARS) .....	52
1.3.3.4. Direkt Gaz Fazına Geçirme Sistemi (IGS) .....	53
1.3.3.5. MKCR Sistemi .....	53
1.3.3.6. Bakterilerle Fermantasyon .....	53
1.4. BUĞDAY SAMANININ ALKALİ DELİGNİFİKASYONU .....	54
1.4.1. NACO Delignifikasyonu .....	58
1.4.2. O <sub>2</sub> -NaOH Delignifikasyonu .....	60
1.4.3. Alkali Ortamda Oksijenin Selüloz ve Hemiselüloz Üzerine Etkisi .....	62
1.4.4. O <sub>2</sub> -Alkali Pişirmesinde Selülozun Degradasyonu .....	63
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	64
2.1. MATERYAL.....	64
2.1.1. Araştırma Materyalinin Üretim Potansiyeli ve Seçimi .....	64
2.1.2. Ekmeklik Buğdayların Özellikleri .....	70
2.2. METOD.....	71
2.2.1. Fiziksel ve Morfolojik Ölçme Metodları .....	71
2.2.1.1. Morfolojik Kısımların Oranları .....	71
2.2.1.2. Buğday Saplarının Su Emme Yeteneği .....	72
2.2.1.3. Hacim Yoğunluk Değeri .....	72
2.2.1.4. Değişik Morfolojik Kısımların Oranlarının Ölçülmesi .....	73
2.2.1.5. Lif Morfolojisine Ait Ölçme Metodları .....	74
2.2.1.6. Lif Boyut İlişkileri .....	75
2.2.1.6.1. Keçeleşme Oranı.....	75
2.2.1.6.2. Elastikiyet Katsayısı .....	75
2.2.1.6.3. Katılık Katsayısı .....	76
2.2.1.6.4. Runkel Sınıflaması .....	76

2.2.2. Kimyasal Analizlere Ait Metodlar .....	77
2.2.3. Pişirmeden Önce Buğday Samanına Uygulanan Ön Desilikasyon Deney Planı .....	77
2.2.4. Desilikasyonlu Buğday Samanından O <sub>2</sub> -NaOH Metodu İle Kağıt Hamuru Üretiminde Uygulanan Deney Planı .....	79
2.2.5. Kağıt Hamuru ve Deneme Kağıtlarının Elde Edilmesinde Uygulanan Metodlar .....	81
2.2.6. Deneme Kağıtlarına Uygulanan Fiziksel ve Optik Testler .....	83
2.2.7. Kappa Numarasının Tayini.....	84
2.2.8. Hamur Viskozitesinin Tayini.....	85
2.2.9. Siyah Çözeltide Silika Miktarı Tayini.....	85
2.2.10. İstatistiksel Değerlendirmelerde Kullanılan Metodlar.....	86
3. BULGULAR.....	87
3.1. Fiziksel ve Morfolojik Ölçmelere Ait Bulgular.....	87
3.1.1. Buğday Saplarının Farklı Morfolojik Kısımlarının Oranları.....	87
3.1.2. Buğday Saplarının Su Emme Kapasitesi.....	87
3.1.3. Buğday Saplarının Hacim Yoğunluk Değeri.....	88
3.1.4. Buğday Saplarının Morfolojik Kısımlarındaki Lif Oranları.....	88
3.2. Lif Morfolojisine Ait Ölçme Sonuçları.....	91
3.2.1. Lif Uzunluğu.....	91
3.2.2. Lif Genişliği.....	94
3.2.3. Lümen Genişliği.....	95
3.2.4. Çift Çeper Kalınlığı.....	98
3.3. Lif Boyutları Arasındaki İlişkiler.....	98
3.4. Kimyasal Analiz Sonuçları.....	99
3.5. Pişirmeden Önce Buğday Samanına Uygulanan Ön Desilikasyon İşlemine Ait Bulgular.....	101
3.5.1. Buğday Samanındaki Çözünürlük ve Desilikasyon Miktarları.....	101
3.5.2. NaOH'in Çözünürlük ve Desilikasyon Üzerine Etkisi.....	103
3.5.3. NaOH ile Desilikasyonun Buğday Samanındaki Dokular Üzerine Etkisi.....	105
3.6. DESİLİKASYONLU BUĞDAY SAMANINDAN O <sub>2</sub> -NaOH METODUYLA ÜRETİLEN KAĞIT HAMURLARINA AİT BULGULAR.....	108
3.6.1. Kağıt Hamurlarının Verimleri ve Bazı Kimyasal Özellikleri .....	108
3.6.2. Kağıt Hamurlarının Fiziksel ve Optik Özellikleri .....	112

4. TARTIŞMA .....	116
4.1. FARKLI KİMYASAL MADDELERİN VE DEĞİŞKENLERİN BUĞDAY SAMANININ ÇÖZÜNME VE DESİLİKASYONU ÜZERİNE ETKİSİ.....	116
4.2. DESİLİKASYONLU BUĞDAY SAPLARINDAN O <sub>2</sub> -NaOH METODU İLE ÜRETİLEN KAĞIT HAMURLARININ VERİMİ VE BAZI KİMYASAL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE PİŞİRME ŞARTLARININ ETKİSİ .....	117
4.2.1. Pişirme Şartlarının Elenmiş Verim Üzerine Etkisi .....	118
4.2.1.1. NaOH Oranının Elenmiş Verim Üzerine Etkisi .....	119
4.2.1.2. Sıcaklığın Elenmiş Verim Üzerine Etkisi .....	121
4.2.1.3. Pişirme Süresinin Elenmiş Verim Üzerine Etkisi .....	122
4.2.1.4. Başlangıç Oksijen Basıncının Elenmiş Verim Üzerine Etkisi	123
4.2.1.5. Çözelti / Sap Oranının Elenmiş Verim Üzerine Etkisi .....	124
4.2.2. Pişirme Şartlarının Kappa Numarası Üzerine Etkisi .....	124
4.2.2.1. NaOH Oranının Kappa Numarası Üzerine Etkisi .....	125
4.2.2.2. Sıcaklığın Kappa Numarası Üzerine Etkisi .....	127
4.2.2.3. Sürenin Kappa Numarası Üzerine Etkisi .....	128
4.2.2.4. Oksijen Basıncının Kappa Numarası Üzerine Etkisi .....	129
4.2.2.5. Çözelti / Sap Oranının Kappa Numarası Üzerine Etkisi .....	124
4.2.3. Pişirme Şartlarının Hamurun Viskozitesi Üzerine Etkisi .....	131
4.2.3.1. NaOH Oranının Viskozite Üzerine Etkisi .....	132
4.2.3.2. Sıcaklığın Viskozite Üzerine Etkisi .....	133
4.2.3.3. Sürenin Viskozite Üzerine Etkisi .....	134
4.2.3.4. Oksijen Basıncının Viskozite Üzerine Etkisi .....	134
4.2.3.5. Çözelti / Sap Oranının Viskozite Üzerine Etkisi .....	135
4.3. DESİLİKASYONLU BUĞDAY SAPLARINDAN ELDE EDİLEN O <sub>2</sub> -NaOH KAĞIT HAMURLARININ FİZİKSEL VE OPTİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE PİŞİRME ŞARTLARININ ETKİSİ .....	135
4.3.1. Pişirme Şartlarının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi .....	135
4.3.1.1. NaOH Oranının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi .....	137
4.3.1.2. Sıcaklığın Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi .....	139
4.3.1.3. Sürenin Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi .....	141

4.3.1.4. Oksijen Basıncının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi .....	143
4.3.1.5. Çözelti / Sap Oranının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi ...	144
4.3.2. Pişirme Şartlarının Patlama İndisi Üzerine Etkisi .....	145
4.3.2.1. NaOH Oranının Patlama İndisi Üzerine Etkisi.....	146
4.3.2.2. Sıcaklığın Patlama İndisi Üzerine Etkisi .....	149
4.3.2.3. Sürenin Patlama İndisi Üzerine Etkisi .....	150
4.3.2.4. Oksijen Basıncının Patlama İndisi Üzerine Etkisi .....	152
4.3.2.5. Çözelti / Sap Oranının Patlama İndisi Üzerine Etkisi .....	153
4.3.3. Pişirme Şartlarının Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi .....	154
4.3.3.1. NaOH Oranının Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi .....	156
4.3.3.2. Sıcaklığın Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi .....	158
4.3.3.3. Sürenin Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi .....	160
4.3.3.4. Oksijen Basıncının Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi .....	161
4.3.3.5. Çözelti / Sap Oranının Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi .....	161
4.3.4. Pişirme Şartlarının Parlaklık Üzerine Etkisi .....	162
4.3.4.1. NaOH Oranının Parlaklık Üzerine Etkisi .....	164
4.3.4.2. Sıcaklığın Parlaklık Üzerine Etkisi .....	166
4.3.4.3. Sürenin Parlaklık Üzerine Etkisi .....	167
4.3.4.4. Oksijen Basıncının Parlaklık Üzerine Etkisi .....	168
4.3.4.5. Çözelti / Sap Oranının Parlaklık Üzerine Etkisi .....	170
4.4. İSTATİSTİKSEL DEĞERLENDİRMELER SONUCUNA GÖRE DESİLİKASYONLU BUĞDAY SAMANI O <sub>2</sub> -NaOH PİŞİRMESİNDE EN UYGUN ŞARTLARIN BELİRLENMESİ .....	171
5. SONUÇLAR .....	174
5.1. ÖN DESİLİKASYONUN BUĞDAY SAPLARININ ÇÖZÜNÜRLÜK VE DESİLİKASYONU ÜZERİNE ETKİSİ.....	174
5.2. KAĞIT HAMURLARININ VERİMİ VE BAZI KİMYASAL ÖZELLİKLERİ.....	178
5.3. KAĞIT YAPIM ÖZELLİKLERİ .....	178
5.3.1. Dövülebilme Yeteneği .....	178
6. ÖNERİLER .....	180
7. KAYNAKLAR .....	182
8. EKLER .....	190
ÖZGEÇMİŞ .....	201



## ÖZET

### BUĞDAY (*Triticum aestivum* L.) SAPLARININ ÖN DESİLİKASYONU VE BU İŞLEMİN O<sub>2</sub>-NaOH KAĞIT HAMURLARI ÜZERİNE ETKİLERİ

Tahıl samanının kimyasal kağıt hamuru üretiminden açığa çıkan siyah çözeltideki yüksek silis içeriği ve yüksek viskozite, geri kazanma ünitesinde karşılaşılan iki önemli problemdir. Siyah çözeltiliye uygulanan desilikasyon teknikleri ise silisten kaynaklanan bu problemleri ekonomik ve istenen seviyede giderememektedir.

NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S+Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve HF gibi silis giderici kimyasal maddelerin yüksek konsantrasyonlarda buğday saplarının desilikasyonuna etkisi detaylı olarak araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre en uygun ön desilikasyon kimyasalı NaOH olarak bulunmuş olup optimum ön desilikasyon şartları aşağıda açıklanmıştır:

Kimyasal madde oranı .....: % 1 NaOH  
Desilikasyon kademe sayısı . : 3  
Sıcaklık .....: 80 °C  
İşlem süresi .....: 20 dakika  
Çözelti / Sap oranı .....: 20 / 1

Böylece, ılımlı şartlarda % 73,1 oranında bir desilikasyon sağlanarak hammadde bünyesindeki % 4,50 oranındaki silis bileşenleri % 1,21 ' e indirilmiştir. Bunun sonucunda, siyah çözeltideki silis oranı da % 0,83 den daha aşağıya düşürüldüğünden silis problemi ekonomik ve etkili bir şekilde çözülmüş olacaktır. Bununla beraber, NaOH ile ön işlem sonucu hammadde yumuşadığından daha az kimyasal madde ve daha düşük sıcaklıkta pişirme yapılabilecektir. Ayrıca, ön işlemle hammaddeden bazı hemiselülozların ayrılması sonucu siyah çözeltinin yüksek viskozite problemi de çözülmektedir.

Daha sonra desilikasyonlu buğday saplarından O<sub>2</sub>-NaOH metoduyla kağıt hamuru üretim çalışmaları yapılmış olup, elde edilen verilere göre en uygun pişirme şartları aşağıdaki gibi bulunmuştur:

NaOH oranı .....: % 12 - 14  
Sıcaklık .....: 120 - 110 °C  
Pişirme süresi .....: 20 - 30 dakika  
Oksijen basıncı ..... : 6 kg/cm<sup>2</sup>  
Çözelti / Sap oranı .....: 5 / 1

Sonuç olarak, aynı şartlarda elde edilen desilikasyonsuz O<sub>2</sub>-NaOH hamurlarına göre elenmiş verimde artış (% 6,5), elek artığında azalma (% 12,75), Kappa numarasında azalma (3,7) ve parlaklık değerinde artış (% 10,9) elde edilmiştir.

**ANAHTAR KELİMELER** : Buğday Samanı, Ön İşlem, Desilikasyon Metodları, Silis, Siyah Çözelti Geri Kazanma, Silika Çamuru, Soda -Oksijen Kağıt Hamuru Üretimi.

## SUMMARY

### PREDESILICATION OF WHEAT (*Triticum aestivum* L.) STRAW AND THE ACTION OF THIS PRETREATMENT ON O<sub>2</sub>-NaOH PULPING CONDITIONS

Prevalence of high viscosity and high silica contents in the black liquor derived from the pulping of cereal straw are the major adverse factors which have plagued the recovery operation. Desilication methods of black liquor can not eliminate sufficiently silica problem encountered in the recovery and pulping operations.

As a preliminary study predesilication of wheat straw with different chemicals such as NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S+Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HF at high concentrations was examined. As a result of data obtained, from the studies with low concentration NaOH, optimum desilication conditions of wheat straw were found as indicated below:

Chemical .....: 1 % NaOH  
Desilication stage .....: 3  
Temperature .....: 80 °C  
Treatment time .....: 20 min.  
Liquor to straw ratio ..: 20 / 1

In this case, more than 73.1 % silica could be removed under relatively mild conditions. Additionally, silica content in treated straw was lower than 1,21 % based on oven dry straw and silica content in the black liquor also was lower than 0,83 %. Thus, silica problem can be radically solved by this pretreatment. On the other hand, NaOH pretreatment provides softening of straw. Thus, less chemical use in pulping, as well as lower cooking time should be expected. Besides, separation of certain hemicelluloses in treated straw will solve the problem of high viscosity black liquor.

After that, to determine optimum O<sub>2</sub>-NaOH pulping conditions of treated wheat straw 41 cooking experiments were made. According to the result obtained, optimum pulping conditions were as follows:

NaOH charge .....: 12 - 14 %  
Maximum temperature .....: 120 - 110 °C  
Time at max. temperature : 40 - 30 min.  
Oxygen pressure .....: 6 - 10 kg/cm<sup>2</sup>  
Liquor to straw ratio .....: 5 / 1

Finally, It is concluded that, O<sub>2</sub>-NaOH pulping of treated wheat straw gives higher screened pulp yield (6,5 %), lower screened reject (12,75 %), lower Kappa number (3,7) and high brightness (10,9 % BaSO<sub>4</sub>), compared to O<sub>2</sub>-NaOH pulping of untreated wheat straw under the same conditions.

**KEY WORDS :** Wheat Straw, Pretreatment, Desilication Methods, Silica, Black Liquor Recovery, Silica Sludge, Soda-Oxygen Pulping.

## ŞEKİL LİSTESİ

- Şekil 1. SiO<sub>2</sub> Miktarının Kostikleştirme Üzerine Etkisi
- Şekil 2. 100 ton/gün Ağartılmış Bambu Hamuru Üreten Bir Soda Fabrikasında Silika Kaynakları
- Şekil 3. Siyah Çözeltinin Kireçle Desilikasyonu İşleminde İş Akışı
- Şekil 4. Karbonasyon Metodu İle Desilikasyonda Silisin Çökme Mekanizması
- Şekil 5. İki Kademeli Daldırmalı Kabarcıklı Karbonasyon İşleminde Akış Şeması
- Şekil 6. Saman Ön İşleminde İş Akışı
- Şekil 7. Buğday Samanı Ve Ladin Odununun Soda Delignifikasyonu
- Şekil 8. Delignifikasyonda Lignin Miktarının Fonksiyonu Olarak Alkali Tüketimi
- Şekil 9. Buğday Samanı Ve Odunun Orta Lamel (ML) ve Segonder Çeperindeki (S) Delignifikasyonun Seyri
- Şekil 10. NACO Delignifikasyonunda Turbopulperde Çalışma Sistemi
- Şekil 11. Moleküler Oksijenin Suyu İndirgenmesi
- Şekil 12. Fenolik Çekirdek Üzerine Oksijenin Başlangıç Atağı
- Şekil 13. Oksijen-Alkali Yükseltgenmesiyle Selülozda Aldonik Asit Uç Gruplarının Meydana Gelmesi
- Şekil 14. Oksijen ve Radikallerle Selülozun Oksidasyonu
- Şekil 15. Tarımsal Artıkların ve Samanın Kullanım Alanları
- Şekil 16. Çok Kullanılan Bazı Lif Kaynaklarının ve Samanın Nisbi Fiyatları
- Şekil 17. Buğday (*Triticum aestivum* L.) Saplarında Boğum Arası Enine Kesitinde Lifsel Hücreler İle Diğer Hücrelerin Görünüşü
- Şekil 18. Buğday (*Triticum aestivum* L.) Sapının Boğum Enine Kesitindeki Dokuların Görünüşü
- Şekil 19. Buğday (*Triticum aestivum* L.) Saplarının Yaprak Enine Kesitindeki Lif ve Diğer Hücre Gruplarının Görünüşü

- Şekil 20. Desilikasyonlu Buğday Saplarından Elde Edilen  $O_2$ -NaOH Kağıt Hamurundaki Liflerin ve Diğer Hücre Gruplarının Görünümü
- Şekil 21. Büyütme Oranı Silikası
- Şekil 22. Buğday (*Triticum aestivum* L.) Saplarının Boğum Arası Enine Kesitinde Lif ve Diğer Hücrelerin Görünüşü
- Şekil 23. Buğday Samanının Morfolojik Kısımlarındaki Lif Uzunluğu Dağılım Oranları
- Şekil 24. Buğday Sapının Morfolojik Kısımlarındaki Lif Genişlikleri Dağılım Oranları
- Şekil 25. Sıcaklığın Desilikasyon Üzerine Etkisi
- Şekil 26. İşlem Süresinin Desilikasyon Üzerine Etkisi
- Şekil 27. Kimyasal Madde Konsantrasyonunun Desilikasyon Üzerine Etkisi
- Şekil 28. NaOH ile İşlem Kademesinin Desilikasyon Üzerine Etkisi
- Şekil 29. Desilikasyonun Boğum Arasındaki Dokular Üzerine Etkisi
- Şekil 30. Desilikasyonun Boğumdaki Dokular Üzerine Etkisi
- Şekil 31. Desilikasyonun Boğum Enine Kesitindeki Dokular Üzerine Etkisi
- Şekil 32. Desilikasyonun Yaprak Enine Kesitindeki Dokular Üzerine Etkisi
- Şekil 33. NaOH Oranının Desilikasyonlu Buğday Saplarının  $O_2$ -NaOH Hamuru Üzerine Etkisi
- Şekil 34. Sıcaklığın Elenmiş Verim Üzerine Etkisi
- Şekil 35. Pişirme Süresinin Elenmiş Verim Üzerine Etkisi
- Şekil 36.  $O_2$ -Basıncının Elenmiş Verim Üzerine Etkisi
- Şekil 37. NaOH Oranı ile Kappa Numarası Arasındaki İlişki
- Şekil 38. Sıcaklığın Kappa Numarası Üzerine Etkisi
- Şekil 39. Maksimum Sıcaklıkta Pişirme Süresinin Kappa Numarası Üzerine Etkisi
- Şekil 40. Oksijen Basıncının Kappa Numarası Üzerine Etkisi

- Şekil 41. Çözelti/sap Oranının Kappa Numarası Üzerine Etkisi
- Şekil 42. Alkali Oranının Hamurun Kappa Numarası Üzerine Etkisi
- Şekil 43. Sıcaklığın Hamurun Viskozitesi Üzerine Etkisi
- Şekil 44. Pişirme Süresinin Hamurun Viskozitesi Üzerine Etkisi
- Şekil 45. Alkali Oranının Hamurun Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi
- Şekil 46. Sıcaklığın Hamurun Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi
- Şekil 47. Pişirme Süresinin Hamurun Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi
- Şekil 48. Oksijen Basıncının Hamurun Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi
- Şekil 49. Çözelti/sap Oranının Hamurun Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi
- Şekil 50. Alkali Oranının Hamurun Patlama İndisi Üzerine Etkisi
- Şekil 51. Sıcaklığın Hamurun Patlama İndisi Üzerine Etkisi
- Şekil 52. Pişirme Süresinin Hamurun Patlama İndisi Üzerine Etkisi
- Şekil 53. O<sub>2</sub>-Basıncının Hamurun Patlama İndisi Üzerine Etkisi
- Şekil 54. Çözelti/sap Oranının Hamurun Patlama İndisi Üzerine Etkisi
- Şekil 55. NaOH Oranının Hamurun Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi
- Şekil 56. Sıcaklığın Hamurun Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi
- Şekil 57. Sürenin Hamurun Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi
- Şekil 58. O<sub>2</sub>-Basıncının Hamurun Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi
- Şekil 59. Çözelti/sap Oranının Hamurun Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi
- Şekil 60. Alkali Oranının Hamurun Parlaklık Değeri Üzerine Etkisi
- Şekil 61. Sıcaklığın Hamurun Parlaklık Değeri Üzerine Etkisi
- Şekil 62. Pişirme Süresinin Hamurun Parlaklık Değeri Üzerine Etkisi
- Şekil 63. O<sub>2</sub>-Basıncının Hamurun Parlaklık Değeri Üzerine Etkisi

**Şekil 64. Çözelti/sap Oranının Hamurun Parlaklık Değeri Üzerine Etkisi**

**Şekil 65. Desilikasyonlu ve Desilikasyonsuz Buğday Saplarından Elde Edilen O<sub>2</sub>-NaOH Kağıt Hamurlarının Serbestlik Derecesine Göre Kazandığı Kopma Uzunluğu ve Patlama İndisi Değerleri**



## TABLO LİSTESİ

- Tablo 1. Bazı Yıllık Bitkilerde Silika Miktarı
- Tablo 2. Islak Temizleme Sisteminin Silika Giderilmesi Üzerine Etkisi
- Tablo 3. Pişirme Şartlarının Silika Çözünürlüğü Üzerine Etkisi
- Tablo 4. Buğday Saplarından Elde Edilen Seyreltik Siyah Çözeltinin Kimyasal Özellikleri
- Tablo 5. Fabrika Atık Çözeltilerinden Çıkan Silika Çanurunun Analizi
- Tablo 6. Esmer Hamur Yıkama Çözeltisi Değerleri
- Tablo 7. Soda Buğday Samanı Çözeltisinin % 60 Katı Madde Konsantrasyonundaki Viskozite Değerleri
- Tablo 8. SEKA-Afyon Fabrikası'nın Çok Kademeli Buharlaştırıcılarındaki Kabuk Analizi
- Tablo 9. Farklı Buharlaştırma Kademelerindeki Kabuk Analizi
- Tablo 10. Odundan Elde Edilen Siyah Çözeltinin Buharlaştırılmasındaki Kabuk Bileşenleri
- Tablo 11. Temiz Tüplerle Çalışan Çok Kademeli Buharlaştırıcının Etkinliği
- Tablo 12. Kirli Tüplerle Çalışan Çok Kademeli Buharlaştırıcının Etkinliği
- Tablo 13. Odundan Elde Edilen Siyah Çözeltinin Buharlaştırılması Etkinliği
- Tablo 14. SEKA-Afyon Fabrikası'nın Soda Kazanındaki Kaskat ve Lav Analizi
- Tablo 15. Soda Kağıt Hamuru Fabrikasında Buğday Saplarından Elde Edilen Yeşil ve Beyaz Çözeltinin Analizi
- Tablo 16. Yıllık Bitkilerden Kağıt Hamuru Üretilmesinde Açığa Çıkan Kireç Çamurunun Analizi
- Tablo 17. Kağıt Hamuru Üretimine ve Geri Kazanma Ünitesine Giren Silikanın Kaynakları
- Tablo 18. Siyah Çözeltide Kireçle Desilikasyon Metotlarının Karşılaştırılması
- Tablo 19. Karbonasyon Sırasında Siyah Çözeltinin Kimyasal Bileşimindeki Değişim

- Tablo 20. Yıllık Bitkilerden Elde Edilen Siyah Çözeltilerin Genel Kimyasal Bileşimi
- Tablo 21. Farklı Karbonasyon Teknikleriyle Elde Edilen Silika Çamurlarının Analizi
- Tablo 22. Silika Çamurunun Fiziksel Özellikleri
- Tablo 23. Farklı Hammaddelerin Delignifikasyonunda Aktivasyon Enerjileri
- Tablo 24. Dünya Kağıt Hamuru ve Kağıt Üretim Kapasitesi
- Tablo 25. Yıllık Bitkilerin Potansiyel ve Toplanabilir Miktarları ile Eşdeğer Kağıt Hamuru Üretimi
- Tablo 26. Tarımsal Artıkların Hektardaki Toplanabilir Sap Miktarları
- Tablo 27. 1985-1992 Yılları Arasında Türkiye'nin Buğday Sapı Üretimi
- Tablo 28. Buğday Saplارının Ön Desilikasyonunda İşlem Planı
- Tablo 29. Desilikasyonlu Buğday Saplارından O<sub>2</sub>-NaOH Metoduyla Kağıt Hamuru Üretiminde Pişirme Planı
- Tablo 30. Desilikasyonsuz Buğday Saplارının O<sub>2</sub>-NaOH Pişirme Planı
- Tablo 31. Buğday Saplارının Morfolojik Kısımlarının Oranları
- Tablo 32. Buğday Saplارının Su Emme Oranları
- Tablo 33. Buğday Saplارının Hacim Yoğunluk Değeri
- Tablo 34. Buğday Saplارının Morfolojik Kısımlarındaki Lif ve Diğer Hücrelerin Oranları
- Tablo 35. Buğday Saplارının Morfolojik Kısımlarındaki Liflerin Ortalama Lif Uzunlukları
- Tablo 36. Buğday Saplارının Morfolojik Kısımlarındaki Lif Uzunluğu ve Lif Genişliği Ortalama Değeri ile Varyans Analizi ve Duncan Testi Sonuçları
- Tablo 37. Desilikasyonlu Buğday Saplارından Elde Edilen O<sub>2</sub>-NaOH Kağıt Hamurlarının Bauer-Mcnett Aletindeki Lif Tasnifi
- Tablo 38. Buğday Saplارının Morfolojik Kısımlarındaki Liflerin Ortalama Lif Genişlikleri
- Tablo 39. Buğday Saplارının Farklı Morfolojik Kısımlarındaki Liflerin Ortalama Lümen Çapları



- Tablo 40. Buğday Saplarının Çeşitli Morfolojik Kısımlarındaki Liflerin Ortalama Lümen Çapı ve Çift Çeper Kalınlığı Değerleri ile Varyans Analizi ve Duncan Testi Sonuçları
- Tablo 41. Buğday Saplarının Morfolojik Kısımlarındaki Liflerin Ortalama Çift Çeper Kalınlığı
- Tablo 42. Buğday Saplarının Çeşitli Morfolojik Kısımlarındaki Lif Boyut İlişkileri
- Tablo 43. Buğday (*Triticum aestivum* L.) Saplarının Kimyasal Analizi
- Tablo 44. Buğday Saplarının Farklı Morfolojik Kısımlarındaki Kül ve Silis Oranları
- Tablo 45. Kimyasal Madde, Sıcaklık, İşlem Zamanı ve Konsantrasyonun Buğday Saplarının Çözünürlük ve Desilikasyonu Üzerine Etkisi
- Tablo 46. NaOH Miktarının Buğday Saplarının Çözünürlüğü Üzerine Etkisi
- Tablo 47. NaOH Miktarının Buğday Saplarının Desilikasyonu Üzerine Etkisi
- Tablo 48. Desilikasyonlu Buğday Saplarından O<sub>2</sub>-NaOH Metoduyla Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Verim ve Kimyasal Özellikleri
- Tablo 49. Desilikasyonsuz Buğday Saplarından O<sub>2</sub>-NaOH Metoduyla Elde Edilen Kağıt Hamuru ve Siyah Çözeltilerdeki Silika Miktarları
- Tablo 50. Desilikasyonlu Buğday Samanından O<sub>2</sub>-NaOH Metoduyla Elde Edilen Kağıt Hamurlarına Ait Kağıtların 50°SR'deki Fiziksel ve Optik Özellikleri
- Tablo 51. O<sub>2</sub>-NaOH Metodunda Farklı Pişirme Şartlarının Hamur Verimi Üzerine Etkileri, O<sub>2</sub> Basıncı: 6 kg/cm<sup>2</sup>, Çözelti/sap: 5/1
- Tablo 52. O<sub>2</sub>-NaOH Metodunda Farklı Pişirme Şartlarının Hamurun Kappa Numarası Üzerine Etkisi
- Tablo 53. O<sub>2</sub>-NaOH Metodunda Farklı Pişirme Şartlarının Hamurun Viskozitesi Üzerine Etkisi
- Tablo 54. Desilikasyonlu Buğday Saplarından O<sub>2</sub>-NaOH Metoduyla Farklı Pişirme Şartlarında Elde Edilen Hamurların 50°SR'deki Kopma Uzunluğu (m)
- Tablo 55. NaOH Oranı, Sıcaklık ve Pişirme Süresi Değişkenlerinin Kopma Uzunluğu Üzerindeki Etkisine İlişkin Çoğul Varyans Analizi Sonuçları

- Tablo 56. NaOH Oranı, Sıcaklık, Pişirme Süresi, O<sub>2</sub>-Basıncı ve Çözelti/sap Oranının 50°SR'deki Kağıdın Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisini Gösteren Varyans Analizi ve Duncan Testi Sonuçları
- Tablo 57. Desilikasyonlu Buğday Saplarından O<sub>2</sub>-NaOH Metoduyla Farklı Pişirme Şartlarında Elde Edilen Hamurların 50°SR'deki Patlama İndisleri (kPa m<sup>2</sup>/g)
- Tablo 58. NaOH Oranı, Sıcaklık ve Pişirme Süresi Değişkenlerinin Patlama İndisi Üzerindeki Etkisine İlişkin Çoğul Varyans Analizi Sonuçları
- Tablo 59. NaOH Oranı, Sıcaklık, Pişirme Süresi, O<sub>2</sub>-Basıncı ve Çözelti/sap Oranının 50°SR'deki Kapıdın Patlama İndisi Üzrine Etkisini Gösteren Varyans Analizi ve Duncan Testi Sonuçları
- Tablo 60. Desilikasyonlu Buğday Saplarından O<sub>2</sub>-NaOH Metoduyla Farklı Pişirme Şartlarında Elde Edilen Hamurların 50°SR'deki Yırtılma İndisleri (mN m<sup>2</sup>/g)
- Tablo 61. NaOH Oranı, Sıcaklık ve Pişirme Süresi Değişkenlerinin Yırtılma İndisi Üzerindeki Etkisine İlişkin Çoğul Varyans Analizi Sonuçları
- Tablo 62. NaOH Oranı, Sıcaklık, Pişirme Süresi, O<sub>2</sub>-Basıncı ve Çözelti/sap Oranının 50°SR'deki Kağıdın Yırtılma İndisi Üzerine Etkisini Gösteren Varyans Analizi ve Duncan Testi Sonuçları
- Tablo 63. Desilikasyonlu Buğday Saplarından O<sub>2</sub>-NaOH Metoduyla Farklı Pişirme Şartlarında Elde Edilen Hamurların 50°SR'deki Parlaklık Değerleri
- Tablo 64. NaOH Oranı, Sıcaklık ve Pişirme Süresi Değişkenlerinin Parlaklık Değeri Değeri Üzerine Etkisine İlişkin Çoğul Varyans Analizi Sonuçları
- Tablo 65. NaOH Oranı, Sıcaklık, Pişirme Süresi, O<sub>2</sub>-Basıncı ve Çözelti/sap Oranının 50°SR'deki Kağıdın Parlaklık Değeri Üzerine Etkisini Gösteren Varyans Analizi ve Duncan Testi Sonuçları
- Tablo 66. Duncan Testi Sonuçlarına Göre Desilikasyonlu Buğday Saplarının Optimum O<sub>2</sub>-NaOH Pişirme Şartları
- Tablo 67. Desilikasyonlu ve Desilikasyonsuz O<sub>2</sub>-NaOH Bupday Samanı Hamurlarının Bazı Kimyasal ve 50°SR'deki Fiziksel Özellikleri

## SEMBOL LİSTESİ

- AAA : Aktif Alkali Oranı  
IGS : Direkt Gaz Fazına Geçirme Sistemi  
ML : Orta Lamel  
S : Sekonder Çeper  
SEKA : Türkiye Selüloz Ve Kağıt Fabrikaları  
SR : Schopper Derecesi  
WCPM : West Coast Pulp Mill



# 1. GENEL BİLGİLER

## 1.1. GİRİŞ

Endüstriyel faaliyetlerin çevreye zarar vermeyecek şekilde düzenlenmesi, ormanların korunması, insanların gelecekte sağlıklı ve mutlu olacakları bir ortamda yaşayabilmesi için çevreye uygun yeni teknolojilerin geliştirilmesi bir zorunluluk haline gelmiştir. Kağıt hamuru ve kağıt endüstrisinde birçok araştırmacı bu sahada önemli çalışmalar yapmaktadır. Bu amaçla:

1. Kağıt hamuru üretiminde çevreye uyumlu teknolojilerin geliştirilmesi,
2. Tarımsal artıkların ve yıllık bitkilerin kağıt hamuru üretiminde kullanılması ve bu konuda karşılaşılan sorunların çözülmesi,
3. Atık kağıtların kullanım oranının artırılması gibi konularda çalışmalar yapılmaktadır.

Yıllık bitki lifleri, özellikle ekin sapları, tahıl üreticisi ülkelerin kağıt endüstrilerinde yakın bir gelecekte önemli rol oynayacaktır. Bugün, Avrupa'da yıllık bitkilerin kağıt üretiminde kullanılması ilgiyle karşılanmakta ve büyük kapasitede kağıt hamuru ve kağıt fabrikalarının kurulması planlanmaktadır. Özellikle odundan kağıt hamuru üretimi sınırlı, gelişmekte olan ülkelerde ekin saplarının kullanımı, hammadde problemini temelden çözebilecektir. Ayrıca, bu sistemde ekin saplarının her yıl yenilenebilmesi, kağıt hamuru üretimi için kimyasal madde miktarının düşük olması, yüksek maliyetli kimyasal geri kazanma sistemine ihtiyaç bulunmaması, küçük kapasiteli fabrikaların düşük maliyetlerle kurulabilmesi, üretim tekniği ve ekipmanların kontrolünün kolay olması ve düşük enerji kullanımı gibi avantajlar da bulunmaktadır (1), (2), (3), (4), (5).

Türkiye, senede 40 milyon ton ekin sapı üretmekte ve bunun 30 milyon ton kadarı buğday samanı olmaktadır. Bu haliyle Türkiye dünyanın sayılı buğday üreticisi ülkeleri arasında bulunmaktadır. Diğer yandan, orman kaynaklarından yıllık odun hammaddesi artımı 28 milyon m<sup>3</sup> gibi çok sınırlı olup, kağıt endüstrisi, ağaç malzeme kaplama endüstrileri, lif levha ve kereste endüstrileri gibi diğer odun işleyen endüstri dallarının rekabeti ile karşı karşıyadır.

Tahıl samanının bolluğuna karşı, bu hammaddeden kimyasal kağıt hamuru üretiminde iki önemli sorun bulunmaktadır. Bunlardan biri silis sorunu olup, geri kazanma sisteminde ciddi sorunlar çıkarmaktadır. Diğeri ise kağıt üretimi sırasında

saman hamurunun zor süzülmesidir. Ayrıca, siyah çözeltideki yüksek viskozite sorunu yıllık bitkilerin yüksek oranda pentozan ihtiva etmesinden kaynaklanmaktadır (6). Pentozan miktarı şeker kamışında %30.7 ; buğday samanında ise %30.8 olarak belirtilmiştir (7), (8).

Yıllık bitki liflerindeki kül miktarı genelde % 1 ile % 20 arasında değiştiği halde yumuşak ve sert odunlardaki mineral maddelerin miktarı yıllık bitkilerle karşılaştırıldığında ihmal edilebilir derecede düşüktür. Odunun kimyasal yapısındaki silis miktarı genelde %1 den düşük olduğundan geri kazanma ünitesinde herhangi bir probleme neden olmamaktadır (9), (10). Halbuki, bütün tarımsal lifler mineral maddelerce zengindir ve mineral maddelerin % 65 - 70 ' i  $\text{SiO}_2$  dir. Kağıt hamuru üretiminde delignifikasyon sırasında silikatlar çözünüp liflerden ayrılarak siyah çözeltiye geçer ve çözelti içinde sodyum silikat ve bazı kompleks bileşikler halinde bulunur.

Siyah çözeltideki silis miktarı, bitki bünyesindeki epidermis hücrelerinden, toplanan bitkinin dış yüzeyine yapışan silis bileşenlerinden ve kostikleştirme devresinde yeşil çözeltiye katılan kireçten kaynaklanmaktadır. Bununla beraber, geri kazanma devresindeki toplam silisin % 90 dan fazlası hammaddeden, % 6 - 10 kadar da kullanılan kireçten kaynaklanmaktadır. Hammaddenin pişirme işleminden önce temizlenmesiyle dış yüzeydeki silikatlar uzaklaştırılabilir. Fakat, bitki bünyesindeki silisin önemli miktarı uzaklaşmaz ve bu şekilde pişirme kazanına girerek özellikle geri kazanma devresinde olmak üzere birçok problemler çıkarır (11), (12), (13).

Yıllık bitkilerden kağıt hamuru üretiminde, silis bileşenlerinden kaynaklanan problemler aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

Hammadde hazırlama bölümünde kullanılan kesiciler, pompalar, elekler kısa zamanda aşınıp ömürleri kısalmır. Ayrıca vidalı besleyiciler kum birikimi sebebiyle hızlı bir şekilde kısmen veya tamamen eskirler (11), (13).

Buğday samanı siyah çözeltisinde silis miktarı % 4 - 8, pirinç samanında % 16 - 30, kamışta % 2 - 8 ve şeker kamışında % 1 - 2 dir (6). Pişirme kazanından alınan siyah çözeltinin kuru madde miktarı % 17 olup buharlaştırılma işlemi ile bu oran % 65 e kadar çıkarılabilmektedir. Ekin samanı siyah çözeltisinin viskozitesi yüksek olduğundan, istenen katı madde konsantrasyonuna kadar buharlaştırma yapılamaz. Buharlaştırma sırasında evaporatörlerin iç yüzeyi % 90 inorganik, % 10 organik maddelerden ileri gelen bir tabaka ile kaplanmaktadır. Bunun sonucu olarak ısı transfer sistemi durmakta ve böyle bir durumda buharlaştırma ünitesi, plan dışında tüplerin

temizlenmesi için devre dışı kalmaktadır. Bu da bir entegre kağıt hamuru fabrikasında iş akışının tamamen durmasına neden olmaktadır.

Aynı şekilde, soda kazanının çalışması, siyah çözeltinin konsantrasyonundaki ve yanma odasındaki düzensiz değişimlerden dolayı istenen verimde yapılamamaktadır. Düşük konsantrasyondaki çözelti yakma fırınına verildiğinde ilave fuel oil kullanılması gerekmektedir.

Yeşil çözelti içinde çoğunlukla sodyum silikat formunda bulunan silis, kostikleştirme devresinde kirecin istenen oranda çökmesini engeller. Dolayısıyla istenen kostikleşme derecesini elde etmek için normal miktardan % 30 daha fazla kireç kullanımına ihtiyaç duyulur. Böyle bir gelişme yüksek oranda soda kaybına yol açtığı gibi, beyaz çözeltinin saflığını da etkiler (13). Sonuçta toplam silisin % 25 'i beyaz çözeltiyle beraber sistemde kalmaktadır.

Geri kazanma ünitesinde silisten kaynaklanan problemleri çözmek için desilikasyon işlemi iki yerde yapılmaktadır:

1. Siyah çözelti üzerinde,
2. Yeşil çözelti üzerinde.

Siyah çözeltiden silisin uzaklaştırılması geri kazanma devresinden sonraki kademelerde oluşacak problemleri azaltabilir. Oysa yeşil çözeltide yapılacak desilikasyon buharlaştırma ünitesindeki problemleri çözemez.

Desilikasyon metodları genelde üç grup altında toplanır:

1. Silikayı çözünmez silikatlar halinde Ca, Al gibi katyonlarla çöktürmek,
2. Siyah çözeltinin pH sını düşürerek silikayı, çözünmez silisik asit jeli formunda çöktürmek (6), (10), (14), (15).
3. Diğer metodlar (ön desilikasyon vb.)

Günümüzde kullanılmakta olan veya literatürde yer alan bazı desilikasyon metodları aşağıda kısaca açıklanmıştır (6), (16), (17).

### *1. Buharlaştırmadan Önce Siyah Çözeltinin CO<sub>2</sub> ile Muamelesi (Karbonasyon Teknikleri)*

Siyah çözeltiye CO<sub>2</sub> gazı enjekte edilir ve çözeltide meydana gelen karbonik asit, çözeltideki artık alkaliyi nötralize eder. Çözeltinin pH 'sı 10.5 dan silis bileşenlerinin çökmeye başladığı 9.1 - 9.2 ye kadar düşürülür. pH 9.0 'ın altında lignin çökeleceğinden organik madde kaybı olacak, dolayısıyla ilave fuel oil gerekecektir. Ligninin çökelmeden silisin ayrılması zor olduğundan, gerek etkili bir geri kazanma gerekse enerji tasarrufu açısından uygun bir metod değildir.

### *2. Siyah Çözeltinin Sönmemiş Kireçle Muamelesi*

Siyah çözelti buharlaştırma işleminden önce kireçle muamele edilerek, çözelti içindeki silis, kalsiyum silikat formunda çökeltilir. Çökelen kalsiyum iyonları çok küçük boyutta olduğundan uygun berraklaştırma ve süzme sistemlerine ihtiyaç vardır.

Yeşil çözeltide de kireçle desilikasyon işlemi 97 - 99 °C sıcaklıkta yapılmakta olup 1 mol silis için 1.75 mol kireç kullanıldığı zaman silisin % 97 'sinin ayrıldığı bildirilmektedir (10).

Bu yöntemde, kirecin yüksek maliyeti, yüksek organik ve alkali kayıpları kalsiyumun tabakalanmasına neden olan kalsiyum çözünürlüğü ve büyük miktarda kalsiyum çamurunun birikimi problemleri vardır. Silis için % 200 - 600 oranında CaO gereklidir.

### *3. Siyah Çözeltide Optimum Miktarda Serbest Alkali Bulundurmak*

6-8 g/l dolayında SiO<sub>2</sub> içeren siyah çözeltide fazla NaOH bulundurularak kireç kullanılmadan ve aşınma sorunları olmadan buharlaştırma yapılabilir. Ancak, kimyasal madde kullanımı fazla olduğu gibi silis miktarı istenen seviyeye kadar düşürülemezdir.

### *4. Islah Hava Oksitlemesi*

Burada, siyah çözelti içindeki organik maddeler sıvı ortamda 300 - 320 °C sıcaklıkta moleküler oksijenle oksitlenerek NaOH 'ın % 98 'i geri kazanılmakta ve yüksek ısı etkisi elde edilmektedir. Bununla beraber kuruluş masrafları yüksektir (18).

Yukarıda zikredilen desilikasyon yöntemlerinin hiçbiri silisten kaynaklanan sorunları tamamen giderememektedir. Ayrıca pahalı ekipman ve yatırım maliyeti, uzun ve yorucu işlemlerle yüksek miktarda kimyasal madde tüketimi vb. olumsuzlukları bulunmaktadır.

Tahıl saplarının silisi uzaklaştırıcı kimyasal maddelerle ön işlemini başarılı olmuş ve yeni bir desilikasyon yöntemi olarak uygulamaya girmiştir.

İtalya ' da NACO yöntemiyle 1986 dan bu yana 100 ton/gün ağartılmamış hava kurusu saman hamuru ile 50 ton/gün atık kağıt işleyen ve ön desilikasyon uygulayan bir fabrika bulunmaktadır. Fabrikada uygulanan ön işlemde saman balyaları bir hidropulperde % 5 - 7 konsantrasyonunda, % 1.5 - 2 NaOH ile 20 - 40 dakika ve 55 °C sıcaklıkta ön desilikasyona uğratılmaktadır (19). İşlem sonucunda hammaddede bulunan silikanın % 50 sinin uzaklaştığı bildirilmektedir (20).

Tahıl saplarının silisi uzaklaştırıcı kimyasal maddelerle ön işlemini, bitkinin dış kısmında yer alan epidermis tabakasında yoğunlaşmış silikatların uzaklaştırılmasında çok etkili olabilir. Bu amaçla silis giderici olduğu düşünülen bazı kimyasal maddelerle ön desilikasyon yapılmıştır. Uygulanan ön desilikasyon metodu ile buğday (*Triticum aestivum* L.) saplarındaki toplam silikatların % 73' den fazlasının pişirmeden önce giderilebileceği görülmüştür. Sonuç olarak, silis bileşenlerinden kaynaklanan bütün sorunların tüm geri kazanma devresi boyunca çözülebileceği anlaşılmıştır (21).

Ön desilikasyon işlemi iki bölümde yapılmıştır. Birinci bölümde en etkili desilikasyon maddesini bulmak için NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> , Na<sub>2</sub>S + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve HF gibi kimyasal maddeler kullanılmıştır. Çözelti/sap oranı 15/1 olarak sabit tutulmuş, sıcaklık ve işlem süresi aşağıda gösterildiği şekilde üç veya dört kademe değiştirilmiştir:

Konsantrasyon (%) : 15, 30, 45  
Sıcaklık (°C) : 40, 60, 80  
Süre (dak.) : 30, 60, 120, 180  
Çözelti/sap oranı : 15/1

Çalışmanın birinci bölümündeki sonuçlardan en uygun desilikasyon maddesinin NaOH olduğu anlaşılmıştır.

İkinci bölümde, NaOH miktarının ekonomik sınırlar içersine çekilerek endüstriye uygun duruma getirilebilmesi için tam kuru samana göre % 1, % 1.5 NaOH



ile her defasında 300 g tam kuru saman alabilen özel olarak geliştirilmiş 20 litrelik döner tipte termostatlı laboratuvar kazanında çok kademeli desilikasyon çalışmaları yapılmıştır. Sıcaklık 80 °C ve çözelti/sap oranı 20/1 olarak sabit alınmış, işlem süresi 20, 40, 60 dakika olarak değiştirilmiştir. Diğer faktörler ise aşağıdaki gibi planlanmıştır:

<u>NaOH ORANI %</u>			<u>NaOH ORANI %</u>		
<u>1.Kademe</u>	<u>2.Kademe</u>	<u>3. Kademe</u>	<u>1. Kademe</u>	<u>2.Kademe</u>	<u>3.Kademe</u>
1	-	-	1.5	-	-
1	1	-	1.5	1.5	-
1	1	1	1.5	1.5	1.5

Çalışmanın sonucunda, % 1 NaOH ile üç kademede, 20 dakikada ulaşılan %73.1'lik desilikasyon derecesi pratik uygulamada en ekonomik işlem olarak uygun görülmüştür.

Ayrıca NaOH, hammadde üzerinde yüksek çözünürlük oranı sağlamıştır. Çözünen maddeler ise düşük molekül ağırlığındaki hemiselüloz ve şekerlerdir. Böylece ön desilikasyonla hemiselülozların ve şekerlerin silisle birlikte hammaddenin bünyesinden uzaklaşması ile geri kazanma devresinde siyah çözeltinin yüksek viskozite probleminin çözülebileceği düşünülmüştür. Bunun yanında ön işlemle saman yumuşadığından daha az kimyasal maddeyle daha kısa zamanda pişirme yapılabileceği sonucuna varılmıştır. Bu sonuç ise kesintisiz işlem yapılan pişirmelerde çok önemlidir.

Ön desilikasyonla, kağıt yapımında kullanılmayan ve ağırtılması zor olan parankima ve epitel hücrelerinin % 30 u uzaklaştırılabileceği gibi ön işlem sırasında mumlar da ayrılacağından emprenye işlemi de kolay olacaktır.

Bu çalışmanın kağıt üretimi bölümünde, kükürtsüz kağıt hamuru yapımı (sulfur-free pulping) yöntemlerinden oksijen-alkali yöntemiyle desilikasyonlu buğday samanı üzerinde 41 adet pişirme çalışması yapılmıştır. Buğday saplarının hacim yoğunluk değerinin düşük olması nedeniyle, difüzyon sorunu olmayacağı ve tek kademeli ve kısa süreli O<sub>2</sub>-NaOH yöntemiyle kolayca pişirilebileceği düşüncesiyle oksijen-alkali yöntemi seçilmiştir. 41 adet pişirme arasından en uygunu tesbit edilerek, bu pişirme şartları, desilikasyon yapılmamış orijinal bir saman üzerinde denenmiştir. Bu şekilde desilikasyonlu ve desilikasyonsuz buğday samanı aynı şartlarla pişirilmiştir ve elde edilen hamurların fiziksel ve optik özellikleri karşılaştırılmıştır.

Son olarak SEKA-Afyon 'da, 70:30 oranında buğday samanı / göl kamışı kullanılan ve geri kazanma sisteminde günde 100 - 120 ton kireç çamurunu depolama gibi ciddi problemleri bulunan kağıt hamuru fabrikasının siyah çözeltilinde de silis tainleri yapılarak elde edilen sonuçlar, laboratuvar çalışmalarında elde edilen siyah çözeltideki silis sonuçlarıyla da karşılaştırılmıştır. Bu sonuçların ışığında fabrikadaki silis probleminin çözümünde ön desilikasyonun etkisi ortaya konmaya çalışılmıştır.

## 1.2. YILLIK BİTKİLERDEN ALKALİ YÖNTEMLERLE KAĞIT HAMURU ÜRETİMİNDE SİLİKATLARDAN KAYNAKLANAN PROBLEMLER

Tarımsal artıkların hammadde olarak kullanıldığı pek çok kağıt hamuru ve kağıt fabrikasında, hammadde bünyesinde bulunan silis bileşenleri nedeniyle, üretimin her kademesinde özellikle kimyasal geri kazanma ünitesinde ciddi problemlerle karşılaşmaktadır. Geri kazanma ünitesindeki silisi istenen seviyede uzaklaştıramayan bir kağıt hamuru fabrikası, geri kazanma ünitesinin durmasına bağlı olarak bütün üretiminin durması tehlikesiyle karşılaşmaktadır. Bu nedenle, kağıt hamuru üretiminin bütün devrelerinde, silisten kaynaklanan problemler incelendiğinde, sadece geri kazanma ünitesindeki bir desilikasyonun, problemin kesin çözümü için yeterli olmayacağı, özellikle hammadde bünyesindeki silisin uzaklaştırılması için ön desilikasyonun çok önemli olduğu daha iyi anlaşılacaktır.

### 1.2.1. Silikanın Kimyası ve Tahıl Samanlarında Silika Miktarı

Sürekli olarak başka elementlerle birleşmiş formda bulunan silika, yer kabuğunun %27 den fazlasını meydana getirir ve oksijenden sonra tabiatta en fazla oranda bulunur (22). Silikatlarda  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  ve  $\text{CO}_2$  gibi bileşenler yer almaktadır. Bileşenlerden en yüksek oranda bulunan  $\text{SiO}_2$ , tüm silikanın %40-80 ini meydana getirir.  $\text{SiO}_2$  asidik bir oksittir. Asitleri, meta silisik asit ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ) ve orto silisik asit ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) olup bilinen en zayıf inorganik asitlerdir.

Sulu ortamda çeşitli polimer asitler formunda bulunan silisyum, asitli ortamda ısıtma neticesi  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  formuna döndürür. ve bu yapı suda çözünmediğinden süzülerek uzaklaştırılır.

Alkali silikatlar hariç, silikatlar suda çözünmezler. Alkali silikat çözeltilerine asit ilave edilse bile silika, jel formunda silisik asit bileşiminde ayrılır. Fakat koloidal hale geçme meylinde dolayı silisik asitleri bu şekilde kantitatif olarak ayırmak imkansızdır (23).

Bazı yıllık bitkilerin kimyasal analizindeki silika miktarı Tablo 1 de verilmiştir.

Tablo.1 : Bazı Yıllık Bitkilerde Silika Miktarı

	Kül %	Silika %	Lignin %	Pentozan %	%1 NaOH Çöz. , %	Kaynak
Buğday samanı (Türkiye)	4-6	2-5	15.7	28-30.7	40.1-46.6	(8)
Buğday samanı (Amerika)	6.6	-	16.7	28.2	-	(24)
Buğday samanı (Avrupa)	9.1	3.4	16.3	26.8	-	(24)
Pirinç Samanı	15-20	9-14	12-16	23-28	48.2	(25)
Çavdar samanı (Türkiye)	3.2	0.5-4	16-19	29.4	39.2	(26)
Arpa samanı	5-7	3-6	14-15	24-29	-	(25)
Yulaf samanı	6-8	4-6.5	16-19	27-38	-	(25)
Mısır sapı	7.5	3.5	17.4	-	47.1	(27)
Şeker kamışı	1.5-5	0.7-1.8	19-24	27-32	34.6	(13),(25)
Bambu	2.5-4.8	2-3.3	21-31	15-26	17.8	(13),(25)
Kenaf	1.5-5.0	-	12-18	19-24	24.6	(13),(28)
İbrelli ağaçlar	0.2-1	0.03	25-32	8-13	9-16	(25)
Yapraklı ağaçlar	0.2-1	0.03	17-26	18-25	14-20	(25)

Pek çok yıllık bitkideki kül ve silika miktarı oduna göre önemli derecede yüksektir. Samanlarda yüksek oranda % 1 lik NaOH da çözünürlüğü, düşük molekül ağırlığındaki karbonhidratların yüksek oranda olduğunu gösterdiği gibi yüksek çürüme oranını da göstermektedir. Alkalide çözünen maddeler; pektinler, nişasta, hemiselülozlar ve lignin grupları olup kuru ağırlığın % 10 -15 ini meydana getirirler (3), (29). Lignin miktarı bambu haricinde oduna oranla düşüktür. Buğday samanı lignini alkalen ortamda odun lignininden daha kolay çözünür. Bu çözünme, buğday samanının morfolojisi ile buğday samanı lignininin molekül ağırlığı ve hücre içindeki dağılımına, fonksiyonel gruplara ve hemiselülozlar ile bağ şekilleri gibi kimyasal yapıya bağlıdır (30).

Tahıl samanlarında yüksek miktarda yer alan silika iki formda bulunur. Biri, hammaddenin dış yüzeyindedir. Yapışık silika denen bu silika, hasat ve toplama sırasında samana yapışan çamur vb. yabancı maddelerden kaynaklanır. Diğerleri de bitkinin silika hücreleri denen epitel hücrelerinde bulunur. Siyah çözeltideki toplam silikanın % 70 - 90 'ı hammaddeden kaynaklanır. Bu miktar hasat metodlarına ve samanın hazırlanmasına bağlı olarak değişir (6), (11), (12), (13).

### **1.2.2. Hammadde Hazırlamada Silikanın Etkisi**

Yıllık bitkilerin hasat sezonu çok kısa olduğundan, kağıt hamuru fabrikası çok büyük miktarda samanı uzun zaman depolamak zorundadır. Genelde saman uzun zaman depolandığından topraktan yapışan silis miktarında artış görülür. Ayrıca samanlar büyük miktarda kir çamur ve kum taneleri taşırlar. Küçük fabrikalarda uygun toz alma ve temizleme sistemlerinin olmaması üretim akışına giren silis miktarında artışa neden olur. Samanların temizlenmesinde iki sistem kullanılmaktadır:

#### **1.2.2.1. Kuru Temizleme Sistemi**

Balyalarda kullanılan teller kesildikten sonra samanlar uygun kesici makinelerde 2-5 cm uzunlukta kesilirler ve hava akımıyla siklonlara sevk edilirler. Siklonlara yerleştirilmiş toz tutucularla samanın tozu etkili olarak uzaklaştırılmaz. İş akışı sırasında materyalin kuru ağırlığının % 3 - 4 'ü kaybolur. Bu kayıplar, taneler boğumlar, kir, toprak, kabuklar ve yapraksı materyal şeklindedir. Ayrıca bu sistemlerde topraktan samana yapışan ve gömülen yüksek oranda çamur uzaklaştırılmaz. Bu çamur bir silika kaynağı olarak pişirme kazanına girer. Bununla beraber toz ve kirlerin temizlenememesi ilave alkali tüketiminin, pişirme kazanındaki ölü yükün ve siyah çözeltideki silis oranının artmasına neden olur (13), (31).

Tahıl samanlarında, bagas, bambu ve çayırlarda yüksek oranda bulunan kuru temizleme ile çıkarılamayan silika gibi inorganik safsızlıklar, yongalama bıçakları, kesiciler, öz çıkarıcı ekipmanlar, pompalar, elekler vb. gibi elemanların ömrünü kısaltırlar. Bagas ve samandaki kum nedeniyle vidalı besleyiciler hızlı bir şekilde eskirler ve aşınırlar. Kum birikimi yıkayıcılarda, eleklerde ve temizleyici gövdelerinde hızlı aşınmalara neden olur. ✓

Mekanik hamur üreten diskli rafinörlerde silis içeren hammaddelerin kullanımı halinde, liflendirici segmentlerde, rafinör besleyicisinde ve rafinör yüzeyinde kısa zamanda ve önemli ölçüde aşınma ve eskime görülür.

### 1.2.2.2. Yaş Temizleme Sistemi

Piştirme kazanına ve geri kazanma sistemine giren silikanın azaltılmasının etkili bir yolu, hammadde gövdesine yapışan çamur, toz ve kumların yıkanarak uzaklaştırılmasıdır. Yaş temizlemeyle kum, taş, metal parçaları ve kesme sırasında ortaya çıkan ince materyal uzaklaştırılır. Böylece fabrika ekipmanlarının ömrü kuru sisteme nazaran önemli ölçüde artar.

Saman, kesilme işleminden sonra % 4 - 5 yoğunluktaki 30 m<sup>3</sup> lük bir hidropulperde kuvvetli karıştırmaya uğratılır. Santrifüj sonucunda ağır maddeler pulper dibindeki boşaltma tankına alınırlar. Pulperdeki girdabın etkisiyle yaprak gibi ince parçalar da alt kısımdan uzaklaştırılır. Pulperdeki konsantrasyon % 2 - 3 'e düşürülerek sulu saman su uzaklaştırıcılara gönderilir. Pulperler ve su uzaklaştırıcılarıki adet olabilir. Süzülen saman % 15 kurulukta vidalı preslere sevk edilir. Vidalı preslerde sıkıştırma etkisiyle kuruluğu % 35 'e çıkarılır ve buradan siloya gönderilir (32), (33), (34).

Bazı fabrikalarda pulper çıkışına kum ızgaraları yerleştirilmiştir. Kum ızgarası çıkışından sonra bagas samanı, vidalı preslerde sıkıştırılarak yoğunlukları artırılmaktadır. Kum ızgarası kullanmadan önce vidalı preslerin ömrü 10-15 gün iken, ızgaralar kullandıktan sonraki ömürleri 50-60 gündür. Yine piştirme kazanına hammaddeyi taşıyan vidalı konvey örün ömrü 200-250 saatten kum tutucularla 500-700 saate çıktığı rapor edilmektedir (11).

180 ton/gün ağartılmış hamur üretilen ve kuru sistemle çalışan SEKA Afyon tesisinde, piştirme kazanından sonraki eleklerden 10 -15 ton/gün kum alınmakta ve 15 - 20 günde bir elekler tıkanmaktadır. Halbuki hammaddenin yaş temizlenmesinde kum büyük oranda atılacaktır.

Yaş temizleme sisteminin temel avantajları şöyle özetlenebilir:

1. Yabancı materyalin uzaklaştırılmasıyla silika miktarı azalır.
2. Saman gevşediğinden piştirme çözeltisinin ön emprenyesi kolaylaşır.
3. Piştirme kademesinde kimyasal madde kullanımı % 2 azalır.
4. Kazan doldurma kapasitesinde %15 artış sağlanır.
5. Hamur verimi % 2 artar.
6. Hamurda daha yüksek bir serbestlik derecesi teminiyle yıkamada kolaylık sağlanır.

7. Yabancı materyalin uzaklaştırılması sonucu, hamur daha az kimyasal maddeyle daha kolay ve daha kısa zamanda ağartılır.
8. Hamurun sağlamlık özelliklerinde hissedilir derecede artış sağlanır.

Yaş sistemde başlangıç yatırım masrafları güç sarfiyatı ve işletme masrafları yüksektir. Kuru sistemde her ton kesilmiş ve temizlenmiş saman için 62 kW güç tüketimine karşın kesiciyle kombine yaş sistemde her ton temizlenmiş saman için güç tüketimi 218 kW dır (32). Güç tüketimini azaltmak için başlangıçta taze su kullanıp sonraki devrelerde ise kullanmamak gerekir.

Bazı yıllık bitkilerde ıslak temizleme sisteminin silika uzaklaştırmadaki etkisi Tablo 2 de verilmiştir.

Tablo. 2: Islak Temizlemenin Silika Giderilmesi Üzerine Etkisi (13).

Hammadde	% Kül	% Silika	Siyah çözelti katısındaki % SiO <sub>2</sub> .
Bambu (yikanmamış)	4.6	3.6	3.4
Bambu (yikanmış)	2.9	1.6	B
Buğday samanı (yikanmamış)	6.4	2.7	2.9
Buğday samanı (yikanmış)	4.6	1.9	2.1
Karışlar (yikanmamış)	3.2	1.7	2.4
Karışlar (yikanmış)	2.8	1.6	B

B: Bulunmadı

### 1.2.3. Pişirme Şartlarının Silika Çözünürlüğüne Etkisi

Yüksek oranda silika içeren yıllık bitkilerde, silika çözünürlüğü pişirme şartlarına bağlıdır. Saman kullanan fabrikalarda, bambuya göre düşük alkali (20 g/l) ve düşük sıcaklık (150 °C ) kullanıldığından hammaddedeki silikanın % 50 si pişirme sırasında çözünür. Bambunun pişirilmesinde ise yüksek alkali konsantrasyonu (60-80 g/l) nedeniyle silikanın % 90 dan fazlası pişirme çözeltisinde çözünür. % 3.6 oranında silika içeren bambunun pişirilmesinde, beyaz çözelti konsantrasyonu 120 g/l ise her hafta buharlaştırıcının temizlenmesi gerekirken, alkali konsantrasyonu 80 g/l ye düşürülünce 20 günde bir buharlaştırıcı temizlenmesi gerekmektedir. Zira yüksek silis içeren siyah çözelti, buharlaştırma kademesinde tabakalanacaktır. Tablo 3 'de pişirme şartlarının silika çözünürlüğüne etkisi görülmektedir.

Tablo.3 : Silika Çözünürlüğü Üzerine Pişirme Şartlarının Etkisi

Pişirme şartları	Pişirme sıcaklığı, °C	Hamurdaki ** silika, %	Siyah çözelti ve yıkayıcılardaki silika
Soda (%8 NaOH)	160	64.6	35.4
Soda (%10 NaOH)	160	54.3	45.7
Soda (%12 NaOH)	160	25.0	75.0
Soda (%10 NaOH)	140	49.0	51.0
Karbonat (%12)*	160	72.5	27.5
Alkali sülfid	160	73.5	26.5

\* %12 NaOH (%40 NaOH + %60 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) \*\* Hammaddedeki toplam silikanın yüzdesi

Soda pişirmelerinde, karbonat ve alkali sülfid pişirmelerine göre daha yüksek alkali uygulandığından, pişirmede daha yüksek oranda silis çözünür. Dolayısıyla hamurdaki silika miktarında kademeli bir azalma görülür. 160 °C ' a çıkıldığında siyah çözeltideki silika miktarında azalma, hamurdaki silika miktarında ise bir artma görülür. Bunun nedeni, siyah çözeltideki artık alkali miktarının azalmasıdır. Pişirme ortamındaki organik asitlerin nötralizasyonu sağlanamadığından pH düşüşü görülecektir. Buna bağlı olarak da siyah çözeltideki çözünmüş formdaki silikatlar lifler üzerine tekrar absorbe olacaktır.

#### ***1.2.4. Tahıl Samanlarından Kağıt Hamuru Üretiminde Elde Edilen Siyah Çözeltinin Fizikokimyasal Özelliklerine Silikatların Etkisi***

Buğday samanından soda metoduyla elde edilen seyreltik siyah çözeltinin özellikleri Tablo.4 de verilmiştir.

Desilikasyon işleminde önemli parametreler toplam katılar, pH, serbest alkali, sıcaklık vb. dir. Siyah çözeltinin desilikasyonu işleminde bu değişkenlerin kontrol edilmesi, siyah çözeltinin fizikokimyasal özelliklerinin iyi bilinmesiyle mümkün olacaktır.

Tablo.4 : Buğday Samanından Elde Edilen Seyreltik Siyah Çözeltinin Kimyasal Özellikleri (6).

ÖZELLİKLER	Buğday Samanı	SEKA-AFYON	Buğday : Kamış = 70:30
Özgül ağırlık (20 °C de)	1.0709		
pH	11	pH	11-12
Serbest alkali Na <sub>2</sub> O (g/l)	2.56	NaOH Na <sub>2</sub> O (g/l)	6.2-7.8
Toplam alkali Na <sub>2</sub> O (g/l)	24.96	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> O (g/l)	8.8-11.2
Silika SiO <sub>2</sub> (g/l)	5.58	Silika SiO <sub>2</sub> (g/l)	4 - 5
Toplam Sülfür (g/l)	1.78	Na <sub>2</sub> S Na <sub>2</sub> O (g/l)	0.8-2.0
Toplam katılar (%)	13.60	Toplam katılar (%)	9-11
Yanmadan kalan kül (%)	5.30		
Kül / Toplam katı madde (%)	36.98		

Siyah çözeltideki serbest alkalinin düşük oranda ve çözünmüş silikatların yüksek oranda bulunması özellikle geri kazanma sisteminin her kademesinde büyük zorluklara neden olur.

Tahıl samanının pişirilmesinde, çözelti/sap oranının yüksek tutulmasından dolayı siyah çözeltideki katı madde miktarı düşüktür. Bu sonuç evaporatörlerde ve desilikasyonda yüksek enerji ihtiyacını doğurmaktadır. Desilikasyon için belli optimum katı madde siyah çözeltide bulunmalıdır. Serbest alkali miktarı, buğday samanı siyah çözeltisinde yıkayıcılardan sonra 3-4 g/l ; şeker kamışı siyah çözeltisinde 4-6 g/l ve katı madde miktarı ise % 13.5 oranında bulunur (6).

Geri kazanma ünitesine sahip büyük fabrikalarda, siyah çözeltide yüksek artık aktif alkali miktarını sağlamak için yüksek oranda alkali miktarıyla pişirme yapılmaktadır. Geri kazanma sistemi olmayan küçük fabrikalarda ise düşük alkali oranında pişirme yapılır. Yüksek alkali, buharlaşmanın düzgün devamı için önemli bir faktördür. Yüksek artık alkali aynı zamanda siyah çözeltinin kolloidal stabilitesi için de önemlidir. Özellikle küçük fabrikalarda düşük artık aktif alkali nedeniyle siyah çözeltide çökme eğilimi ve çamur formasyonu meydana gelir. pH'nın 9 dan küçük olduğu siyah çözeltilerde çamur birikimine neden olan bir çökme eğilimi başlar. Çamur bir kez meydana gelirse siyah çözeltiyi istenen katı madde konsantrasyonuna kadar buharlaştırmak zorlaşır. Tablo 5 de farklı atık siyah çözeltilerdeki çamur analizleri verilmiştir (13). Çamur analizleri, siyah çözeltideki kolloidal dengesizlik nedeniyle çöken lignin, silika ve tuz teşekküllerini göstermektedir.



Tablo. 5 : Fabrika Atık Çözeltilerinden Çıkan Çamurların Analizi (13).

HAMMADDE								
Özellikler	Buğday samanı		Pirinç samanı		Şeker kamışı		Odun	
	Siyah çözelti	Çamur	Siyah çözelti	Çamur	Siyah çözelti	Çamur	Siyah çözelti	Çamur
pH	7.8	--	6.4	--	7.0	--	10.6	--
İnorganikler,%	27.4	51.6	20.7	32.8	30.6	27.0	31.6	40.4
Organikler, %	72.6	48.4	79.3	67.2	69.4	73.0	68.4	59.6
Silika, %	6.4	32.3	32.0	12.7	1.4	12.5	Eser	Eser

Sürekli pişirme sistemiyle, pişirme çözeltilerindeki katıların çözelti içerisindeki oranında artış sağlanmış, böylece pişirme sonrasında katı-çözelti dengesinin ayarlanması mümkün olmuştur. Böyle bir durumda, buharlaştırma ünitesinde daha ekonomik çalışma sağlanır. Aynı şekilde hamurun güzel yıkanması soda kayıplarının minimum seviyede kalmasını sağlar. Ayrıca siyah çözeltilerin buharlaştırma ünitesine her ton hamur için düzgün bir sıcaklıkta, miktarda ve katı maddede taşınmasını sağlar. Bu kriterler silisten doğan problemlerin daha da büyümesini önleme yönünden büyük öneme sahiptir.

Tablo. 6 da buğday ve bagas işleyen iki farklı soda kağıt hamuru fabrikasında pişirme ve yıkama kademelerindeki çalışma şartları verilmiştir (6). Her iki fabrikada iki tüplü Pandia kazanı kullanılmaktadır.

Tablo. 6: Esmer Hamur Yıkama Çözeltileri Değerleri (6).

HAMMADDE	NaOH % Tarihi kuru materyale oranla	Kappa No	Verim %	Soda kayıpları kg/ton kuru hamur	Sıcak su ihtiyacı m <sup>3</sup> /ton kuru hamur	Siyah çözelti m <sup>3</sup> /ton kuru hamur	Katı madde konsant. %	Katı madde kg/ton kuru hamur
Temizlenmiş Buğday samanı	14	12-13	46-48	18-20	10-11	10-11	12.5-13.5	1.3-1.4
Özsüz şeker kamışı	12	9-10	50-52	12-14	12-14	12.5-13	9.5-10.5	1.1-1.2

SEKA-Afyon fabrikasında %15 aktif alkali ile Kamyra sürekli pişiricisi kullanılmaktadır. Ağartılmış hamur üretimi 180 ton/gün 'dür. Pişirme kazanında maksimum sıcaklık 155 °C ve saman/çözelti oranı 1/3.5 alınmaktadır. Ağartılmamış

hamur verimi % 45 civarındadır. Hamur tambur yıkayıcılarda yıkanır. Kimyasal madde kaybı ise 4 kg/ton kuru hamur civarındadır. Siyah çözeltideki katı madde konsantrasyonu ise %10'dur (35).

Yıkayıcılardan sonraki siyah çözeltide kalan %3-4 g serbest alkali, çözeltinin viskozitesini kontrol etmek için yeterli değildir. 12 g/l civarında serbest alkali miktarı viskozite kontrolü için yeterli bulunmamaktadır (6). Viskozitenin kontrolü, buharlaştırma kademesinde etkili çalışmak için çok önemlidir. Yeterli alkali oranı için siyah çözeltiye taze NaOH verilir. Serbest alkali miktarı artırılmazsa buharlaştırmayla konsantrasyon % 35 - 40 a kadar ancak çıkarılabilir. Transfer pompaları silisten dolayı viskozitesi yüksek siyah çözeltiyi pompalamakta güçlük çekerler ve sonunda pompa motorları fazla yükten dolayı çalışamaz duruma gelir. Viskoziteyi düşürmek için sıcaklığın yükseltilmesine baş vurulur. Buharlaştırıcılarda % 55 in üstündeki konsantrasyonlarda ligninin çökmesini önlemek imkansızdır. Buharlaştırıcıların son etki kısmında, yüksek sıcaklığın sürdürülmesi yüksek konsantrasyonlu çözeltideki organik maddelerin yanarak kömürleşmesine neden olur. Tablo 7 de soda metoduyla buğday samanının pişirilmesinden elde edilen siyah çözelti ile, çam odununun kraft metoduyla pişirilmesinden elde edilen siyah çözeltinin % 60 kuru madde konsantrasyonundaki viskozite değerleri verilmiştir. Tabloya göre siyah çözeltideki serbest alkali miktarı arttıkça ve çözelti sıcaklığı yükseldikçe viskozite değerlerinde önemli oranda düşmeler görülmektedir.

Tablo 7 : Soda Buğday Samanı Siyah Çözeltisinin %60 Katı Konsantrasyonunda Viskozite Değerleri (6),

Siyah Çözelti Türü	Siyah Çözeltideki Serbest Alkali, g/l	Viskozite 50 °C	Viskozite 90 °C
Buğday Samanı	4.48	20500	1430
Buğday Samanı	8.00	8000	660
Buğday Samanı	12.80	6000	570
Buğday Samanı	15.83	5700	550
Kraft Çam	--	1400	75

Tahıl samanlarının lifleri nisbeten kısa olduğundan yıkanmadan sonra belli miktarda lif artığı siyah çözeltide bulunur. Lifler buharlaşma tüplerinin kirlenmesini artırmaktadır. Siyah çözeltide silis ve ince liflerin bulunması nedeniyle çözeltinin süzülmesi gerekir. Buharlaştırma için bu ince parçaların 0.08 g/l den 0.015 - 0.045 g/l gibi daha düşük değerlere indirilmesi gerekir (6), (7).

### 1.2.5. Siyah Çözeltinin Buharlaştırılmasındaki Problemler

Geri kazanma sistemi, yıllık bitkilerdeki silis bileşenlerinin zararlı etkilerinin en fazla görüldüğü bölümdür. Bu sistemin başlangıcı olan buharlaştırıcılar, silis bileşenlerinin neden olduğu kabuk bağlamadan dolayı kısa zamanda çalışamaz duruma gelirler.

Siyah çözelti, buharlaştırıcılarda belli bir katı madde konsantrasyonuna kadar buharlaştırılır. Daha sonra soda kazanında yakılarak buhar üretimi sağlanır.

Kıvamlı siyah çözeltinin sıcak tüp yüzeyleriyle uzun zaman temasta bulunması sonucu çözeltideki organik maddeler yanarak siyah çözelti özellikleri değişir ve tüplerde kabuk bağlaması ortaya çıkar (24).

SEKA-Afyon fabrikasında elde edilen siyah çözeltide 4.32 g/l silis bulunmakta olup bu miktarın 0.88 g miktarı buharlaştırıcılardaki tabakada, 4.34 g miktarı da kostikleştirme işlemi sonucu çöken kireç çamurunda kalmaktadır. Kireç çamurunda, kullanılan kireçten gelen silis bileşenleri de bulunur. Fabrikalardaki çok kademeli buharlaştırıcılardaki kabuk tabakası analizi 'Tablo 8' de verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi, kabuğun % 58.49 gibi büyük bir kısmı silis bileşenleridir (35).

Tablo 8 : SEKA-Afyon Fabrikasında Çok Kademeli Buharlaştırıcılarda Kabuk Analizleri (35).

ÖZELLİKLER	DEĞERLER
Kül, % Ağırlık/Ağırlık (A/A).....	84.97
Yanma Kaybı, % A/A . .....	15.03
Sıcak Suda Çözünmeyenler, % A/A... ..	96.80
Silis, %, A/A .....	58.49
Kalsiyum, %, A/A .....	11.09
Sodyum, %, A/A .....	0.52
Karışık Oksitler, %, A/A .....	2.61
Belirlenemeyenler, A/A .....	12.26

A/A : Ağırlık/Ağırlık

Aynı fabrikanın yıkama bölümünden alınan siyah çözeltinin 30 °C sıcaklıkta pH sı 11.8 - 12.1 , toplam katı maddesi % 12.3 - 13.8 , silis miktarı 5.0 - 6.1 g/l ve artık aktif alkali miktarı 5.9 - 6.4 g/l 'dir (35).

Çok etkili buharlaştırıcılara giren siyah çözeltide, serbest alkali miktarı düşük oranda (buğday samanı çözeltisi için < 10 g/l) bulunursa, yüksek orandaki silika, çözeltinin buharlaştırılması sonucu çökelmeye başlar. Çözeltinin yoğunluğundaki artışa paralel olarak çökme sonucu tabakalanma başlar. Tablo 8' e göre kabuk bileşenlerinde silika ve kalsiyum yüksek oranda bulunmaktadır. Kalsiyum, çözünmez yapıdaki kalsiyum silikattır. Bu sert tabaka, buharlaştırıcı iç yüzeylerinde daralmaya neden olur ve sonunda buharlaştırıcı kapasitesi hızla azalmaya başlar.

Tablo 9' da bagas ve bambu işleyen bir fabrikadaki buharlaştırıcının farklı kademelerinde kabuk analizleri sunulmuştur. Tabloya göre, organik maddelerin çoğunluğu, seyreltik siyah çözeltinin son buharlaştırma kademelerinde işlenmesi sırasında çökerek kabuklaşma gösterir. Kalsiyum karbonat kabuklaşması ise siyah çözeltinin ortadaki buharlaştırıcılarda işlenmesinde meydana gelir. Silis bileşenlerinin de ilk buharlaştırma kademelerinde kabuklaştığı görülmektedir (7), (13).

Tablo 9 : Farklı Buharlaştırma Kademelerinde Kabuk Analizleri (7).

Tabaka	IV. ve V. Buharlaştırıcı %	III. Buharlaştırıcı %	I. ve II. Buharlaştırıcı %
Silika SiO <sub>2</sub>	3.0	9.1	44.6
Aluminyum ve demir oksitler	4.3	3.9	13.7
Kalsiyum karbonat	18.3	31.6	1.3
Organik madde	67.0	40.9	27.0

Buharlaştırıcılardaki ısıtıcı yüzeylerin hem iç hem de dış taraflarında tabakalanma görülür. Buharlaştırıcı tüplerin buhar yüzeyi, korozyon yapan sülfür bileşenleriyle kaplanırken, çözelti tarafı yüksek yoğunluk ve yüksek buharlaşma sıcaklığı nedeniyle tabakalanmaya uğrar (36).

SEKA-Afyon siyah çözeltisi, çok kademeli buharlaştırıcılara % 10 katı madde konsantrasyonunda girip buharlaştırıcılardan % 46 konsantrasyonda çıkar. Sirkülasyon için santrifüjlü pompalar kullanılır. Daha sonra direkt buharlaştırıcılarda siyah çözeltinin konsantrasyonu % 55 - 58' e çıkartılır (35).

Oduna dayalı kağıt hamuru fabrikalarının geri kazanma sisteminde ise siyah çözeltilerin buharlaştırılmasında, konsantrasyon iki basamak halinde % 95' e kadar çıkarılabilir. Bu tür siyah çözeltilerde kabuk maddelerinin % 50' den fazlası sodyum karbonat ve sodyum sülfattan meydana gelir (36), (37). Tablo 10 'da oduna dayalı alkali pişirmeden elde edilen siyah çözeltideki kabuk maddeleri görülmektedir.

**Tablo 10 : Odundan Elde Edilen Siyah Çözeltilerin Buharlaştırılmasında Ortaya Çıkan Kabuk Bileşenleri (36)**

<b>A. Seyreltik çözeltide (%15 katı madde) çözünmeyen maddeler</b>	
1. Lif	
2. Kum, kir vb.	
3. Diğerleri (Boru ve conta parçaları)	
<b>B. Konsantre siyah çözeltide çözünmeyenler</b>	
1. Tall oil sabunu (Katıların %25-30 u)	
2. Lignin (pH 11 den küçük, çökme)	
3. Kalsiyum tabakası (suda çözünmeyen)	(Sıcaklık, 121 °C ve daha yukarıda kalsiyum-organik kompleksler)
4. Suda çözünen tabaka (sodyum karbonat - sodyum sülfat)	(Katı madde % 50 veya daha yukarıda kritik çözünürlük sınırlarında çift tuzlar meydana gelir.)
5. Silika tabakası	(Zor uzaklaştırılır)

Tablodan görüldüğü gibi oduna dayalı siyah çözeltilerde, silika eser miktarda bulunduğu buharlaştırma bölümünde asıl kabuk maddesi kalsiyum karbonattır.

Tahıl samanına dayalı siyah çözeltilerin, çok kademeli buharlaştırıcılarda konsantrasyonunun artırılmasında, tüplerdeki kabuklanma nedeniyle buharlaştırıcının buhar ve çözelti yüzeylerindeki sıcaklık farkı ve kademeler arasındaki konsantrasyon farkı kabuklaşma olmayan temiz tüplü buharlaştırıcılara göre çok farklı olacaktır. Tablo 11 ve 12 de çok kademeli buharlaştırıcıda temiz ve tabakalı tüplerdeki çalışma verileri sunulmuştur.

**Tablo 11: Temiz Tüplerle Çalışan Çok Kademeli Buharlaştırıcının Etkinliği (7).**

	1. Etki	2. Etki	3. Etki	4. Etki	5. Etki
Girişte katı konsantrasyonu, %	17.12	24.26	13.03	7.98	7.98
Çıkışta katı konsantrasyon, %	24.26	38.64	17.12	13.0	13.0
Çözelti tarafındaki sıcaklık, °C	126	104	87	70	49
Buhar tarafındaki sıcaklık, °C	139	121	100	84	68
Sıcaklık düşüşü, °C	12.2	17	13.3	13.8	12.8

Tablo 12: Kirli Tüplerle Çalışan Çok Kademeli Buharlaştırıcı Etkililiği (7).

	1. Etki	2. Etki	3. Etki	4. Etki	5. Etki
Girişte katı konsantrasyonu, %	14.28	19.28	11.34	7.43	7.43
Çıkışta katı konsantrasyon, %	19.28	29.48	14.28	10.91	11.74
Çözelti tarafındaki sıcaklık, °C	125	103	88	70	53
Buhar tarafındaki sıcaklık, °C	143	123	101	86	68
Sıcaklık düşüşü, °C	18	20	13	16	15

Oduna dayalı siyah çözeltinin çok kademeli buharlaştırıcılarda konsantre edilmesinde çalışma şartları ise Tablo 13' de sunulmuştur.

Tablo 13 : Odundan Elde Edilen Siyah Çözeltinin Buharlaştırılmasındaki Etkinlik (36).

	1. Etki	2. Etki	3. Etki	4. Etki	5. Etki	6. Etki
Buhar Sıcaklığı, °C	135.5	114.5	102	91	79.4	66.6
Çözelti Sıcaklığı, °C	122.2	107.2	95	82.8	70	53.3
Sıcaklık Düşmesi, °C	13.3	7.3	7.0	8.2	9.4	13.3

Tablo 13 deki başlangıç buhar ve çözelti sıcaklığının Tablo' 11 dekinden daha düşük olduğu halde 5. etki sonundaki buhar ve çözelti sıcaklığı Tablo 11 dekinden çok yüksektir. Bunun nedeni, oduna dayalı siyah çözeltilerin buharlaştırılmasında ortaya çıkan tabakada silika miktarının % 2 - 4 gibi düşük oranda olmasıdır. (37), (38). Tablo 11 ve 12 deki siyah çözeltilere ait konsantrasyon değerleri karşılaştırıldığında tabakalı tüplerde her bir etki sonucunda sağlanan konsantrasyonun, temiz tüplerdeki konsantrasyon değerlerinden çok düşük olduğu görülecektir.

Genel olarak, buharlaştırma tüplerindeki kabuk bağlama eğilimi, siyah çözeltide çözülmüş silikon ve kalsiyum iyonuna, organik asitlere, ince lif gibi safsızlıkların miktarına, tüp yüzey düzgünlüğüne ve buharlaştırıcı tüp şekline bağlıdır. Kabuk bağlama genelde organik katıların ve inorganik silikatların yüksek konsantrasyonda ve yüksek sıcaklıkta çökmesiyle meydana gelir.

Tabakalanmayı önlemenin bir yolu da çözeltide optimum miktarda serbest alkali bulundurmaktır. Bu, kostik veya yeşil çözeltinin ya da karışımının siyah çözeltilere katılmasıyla sağlanır. Bu işlem tabakalanmayı 4-5 ay geciktirir. Katıların daha iyi yanmasını sağlar ve soda kazanı içinde daha yumuşak bir eriyik (lav) yatağının

birikmesine neden olur. Tabaka gidermede diğer bir yol, siyah çözeltideki organik: inorganik oranını 1.50 - 1.65 arasında tutmaktır (7), (11), (39).

Buharlaştırıcı tüplerdeki silika tabakası, sodyum asit sülfat çözeltisiyle iki saat kaynatmayla uzaklaştırılabilir. Bu işlemi takiben mekanik temizleme uygulanır. Mekanik temizleme tüp yüzeylerinin pürüzlümesine, korozyonun hızlanmasına, zayıf ve çatlak noktaların meydana gelerek çözelti sızıntısına neden olmaktadır (7), (36), (39). Kalsiyum karbonat tabakası %4' lük HCl ile temizlenir ve çoğunluğu kısa liflerden meydana gelen organik maddelerin tabakası da kaynayan suyla temizlenir. Sodyum asit sülfat ile temizleme iki ayda bir, kalsiyum karbonat ile temizleme her ay yapılmaktadır. SEKA Afyon fabrikasında ise her ay iki buharlaştırıcı gövdesi basınçlı su püskürtülerek temizlenmektedir.

### ***1.2.6. Soda Kazanında Silikatlardan Kaynaklanan Problemler***

Soda kazanının asıl görevi, konsantre siyah çözeltideki katıların yakılmasıyla inorganik maddelerin kazanılmasıdır. Bununla beraber, güç üretimi ve iş akışında kullanılmak üzere gereken buhar üretimi için maksimum ısı enerjisini de sağlamak ideal bir fırın için gereklidir.

Tahıl samanı siyah çözeltisi % 40 konsantrasyonda çok kademeli buharlaştırıcılardan çıktıktan sonra direkt temaslı buharlaştırıcılarda çözeltinin konsantrasyonu % 62 - 65 ' e çıkarılır. Buradan soda kazanının püskürtücü spreylelerinden kazan içine püskürtülerek termokimyasal bir reaksiyonla yakılır. Siyah çözeltinin silisli karakteri nedeniyle baca gazlarıyla taşınan sodyum karbonat külleri fırın duvarlarında, süper ısıtıcı tüp yüzeylerine toplanarak aşırı bir kütle birikimine neden olurlar. Sıcaklık nedeniyle de kısa zamanda sertleşerek fırın kapasitesini daraltırlar (6), (11). Direkt temaslı buharlaştırıcıların siyah çözeltiyi ovma şeklindeki sirkülasyonundan açığa çıkan alkali dumanlarını ve inorganik kimyasalların tümünü tutmak için elektrostatik tutucular gereklidir. Bu kaçakların ekonomik önemi olmasa da çevre kirliliği yaptıklarından fabrika sistemi içinde tutulmaları gerekmektedir.

Tahıl samanı siyah çözeltisinde viskozite ve silis bileşenleri yüksek değerde olduğundan çözelti, yanma için istenen % 62 - 65 katı madde konsantrasyonuna kadar çıkarılamaz. Bunun sonucu olarak düşük konsantrasyondaki siyah çözeltinin başarılı bir şekilde yakılması için ilave fuel oile ihtiyaç duyulur. Oduna dayalı siyah çözeltiler ise % 70 - 80 konsantrasyona kadar ekonomik sınırlar içinde problemsiz buharlaştırılabilir (40).

SEKA Afyon Fabrikasında soda kazanına giren konsantre siyah çözeltilinin (kaskat) ve soda kazanından alınan lavın kimyasal analizi Tablo 14' de sunulmuştur (35).

Tablo 14: SEKA Afyon Fabrikasının Soda Kazanındaki Kaskat ve Lav Analizi (35).

KASKAT	LAV
pH..... 11.1	NaOH (Na <sub>2</sub> O), % ..... 13
Kuru madde, % ..... 57.3	Na <sub>2</sub> S (Na <sub>2</sub> O), % ..... 17.55
İnorganik madde, % .. 46.5	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (Na <sub>2</sub> O), % ..... 51.5
Organik madde, % .... 53.5	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (Na <sub>2</sub> O), % ..... 2.4
	İndirgenme, % ..... 93.1

Silika, kaskat içinde granüle formda bulunur. Bu konsantre siyah çözelti sprej uçlarından kazan içersine püskürtülürken, silis bileşenleri tarafından sprej uçları aşındırılır (39). Katıların devamlı yanması için sprej uçlarının kısa zaman aralıklarıyla temizlenmesi gerekir.

Konsantre siyah çözeltilinin, sabit konsantrasyon ve homojen sıcaklıkta soda kazanına verilmesi, yüksek viskozite ve yüksek silikat bileşenlerinden dolayı yapılmadığından yanma için gerekli hava miktarı da düzgün olarak ayarlanamaz. Püskürtücüden ayrılan bir damla 1. kuruma, 2. gaz fazına geçme, 3. katı kısmın yanması şeklinde üç devre geçirir. Kuruma devresinde, damla içindeki su buharlaşır, katı kısım biraz şişer. İkinci devrede piroliz reaksiyonu sonucu buharlaşan gazlar yanar. Bu devrede damla katısı hızla şişer. Üçüncü devrede ise kömürümsü parça kazanın yatağında yavaşça yanar (41). Yanma için yeterli hava miktarı sağlanamadığından, kazana püskürtülen siyah çözelti kazan duvarlarında kurumaya başlar. Tamamen yanmamış karbonize tabaka ile fırın yatağı dolmaya başlar. Kısa zaman sonra karbonize tabakanın içinde hava girişi kesilerek yanma durur. 105 °C civarındaki bir sıcaklıkta fırına püskürtülen siyah çözeltilinin lav şeklindeki erimiş bir formda soda kazanından akması çözeltilinin bileşimine bağlı olarak değişir. Çözeltideki silis bileşenleri, erime noktasını artırmaktadır. % 10 oranında silika, sıcak çözeltilinin püskürtücü uçlarından uygun olarak akması için gereken sıcaklığı 50 °C artırır (11). Bambu işleyen bir fabrikanın süper ısıtıcı ve buharlaştırıcı tüplerindeki depozitin % 48 i sodyum karbonat, % 21 i sodyum hidroksit, % 10.9 u sodyum sülfat ve % 15.3 ü silisyum dioksittir. Fırın yatağındaki inorganik külün de % 65.3 ü sodyum karbonat, % 13.3 ü sodyum hidroksit, % 1.6 s sodyum sülfat ve % 6.5 i silisyum dioksittir. Silika içermeyen katı depozitlerin erime ve parçalanma alanı 800 - 825 °C olduğu halde, çözelti içersindeki



silika varlığından dolayı bu sıcaklık 830 - 870 °C a kadar çıkar (42). Yüksek sıcaklık ise fuel oil ihtiyacını artırmaktadır.

Buğday samanından 1 ton ağartılabilir soda hamuru üretiminde açığa çıkan siyah çözültiden elde edilen kuru katı verimi 1.3 - 1.4 ton, bagas hamuru için bu değer 1.1 - 1.2 ton kadardır. Oduna dayalı pişirmelerden elde edilen her bir ton hamur için siyah çözültiden elde edilen kuru katı miktarı ise 1.5 ton dur. Yıllık bitkilerin siyah çözültisinden elde edilen katı miktarının daha düşük olması, pişirmelerde daha az kimyasal maddenin kullanımı sonucu daha az organik madde çözünmesinden kaynaklanmaktadır (6), (36), (38).

Saman ve bagas (şeker kamışı) siyah çözültisinde organik maddelerin inorganik maddelere oranı önemli oranda değişir. Buğday samanı siyah çözültisinde bu oran 60:40, bagas çözültisinde ise 65:35 dir. Bu oran hammaddeye, pişirmede kullanılan kimyasal maddeye ve verime göre değişir. Ayrıca organik : inorganik oranı siyah çözültinin yanma oranı üzerinde etkili olduğu gibi yardımcı fuel oil miktarında da etkilidir.

Buğday samanı siyah çözültisinin kalorifik ısı değeri 2936 kcal/kg, bagas için 3216 kcal/kg ve bambu için 3235 kcal/kg dir. Oduna dayalı siyah çözülti için kalorifik ısı değeri 3692 kcal/kg dir. Odun siyah çözültisinin kalorifik ısı değeri saman siyah çözültisinin kalorifik ısı değerinden %20 daha fazladır (6), (36), (38).

Buğday samanı ve bagas hammaddesi için her bir ton hamur başına elde edilen siyah çözültinin yakılmasından kazanılan ısıyla 3.2 - 3.6 ton buhar elde edilir. Bu birçok tropikal yapraklı veya ökaliptüs türleri işleyen fabrikaların buhar üretimlerinden daha yüksektir (6).

SEKA Afyon fabrikasında, geri kazanma ünitesinin soda kazanında günde 200 ton siyah çözülti katı maddesi işlenebilmektedir. Kazanda 12-13 m<sup>3</sup> siyah çözülti 1 saatte yakılmakta ve bu miktar siyah çözülti için de 1 ton fuel oil harcanmaktadır (35).

Geleneksel geri kazanma sistemleri genelde odun bambu ve bagas için uygundur. Fakat silika miktarı fazla olan samana dayalı siyah çözültielerde geleneksel geri kazanma işlemindeki buharlaştırmada, yıkamada birçok problemlerle karşılaşılır. Tahıl samanına dayalı siyah çözültielerde katı madde konsantrasyonu % 35 i aşınca silika çökmesi ve viskozite artışı problemi ortaya çıkar.

Soda kazanında 1000 -1200 °C' de erimiş lavın, su ile temasında şiddetli patlamalar meydana gelmektedir. Şiddetli yanma kazan içerisini artık maddelerle doldurur.

Geleneksel geri kazanma sistemlerinde, siyah çözeltinin yakılması ve buharlaştırma işlemleri aynı soda kazanı içerisinde yapılır. Bu entegrasyon, soda kazanının 30 - 60 ton/gün katı işletebilecek şekilde kapasitesinin azaltılmasına neden olur. Küçük kapasiteli soda kazanında ekonomik bir çalışma olamaz.

Konsantre siyah çözeltinin yakılmasında karşılaşılan problemleri çözmek için geliştirilen bazı teknikler aşağıda özetlenmiştir:

### 1. İndirekt Gaz Fazına Geçirme Sistemi (IGS)

Siyah çözeltinin konsantrasyonu % 33 gibi düşük bir değerde tutularak basınç altında 560 - 600 °C sıcaklıktaki sıvı buhar yatağı içeren termokimyasal dönüşüm reaktörüne (TCCR) püskürtülür. Tüm inorganikler toz formuna çevrilirken organiklerin tümü gaz fazına geçirilerek temiz, normal ısıtıcı gaz elde edilir. Gaz fazı % 55 - 60 oranında hidrojen içerir ve ısı kapasitesi 2500 - 2700 kcal/m<sup>3</sup> dür. Gazın diğer kısmı ise yanma odasında kullanılır. Kuru toz % 90 dan fazla karbonsuz Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve çözünmez silika içermektedir. Yatak sürekli alttan boşaltılmaktadır (43), (44).

Siyah çözeltideki kompleks organik bileşiklerin termal etki sonucu dönüşümsüz bir degradasyonla buharlaşarak yanabilen gazlara dönüştürülmesine piroliz denir (36), (43). Siyah çözeltideki tüm sülfür H<sub>2</sub>S e dönüşerek gaz fazına geçmektedir. İnorganik maddelerle birlikte bulunan silika büyük oranda çözünmez serbest formdadır ve yeşil çözeltinin süzülmesiyle kolayca ayrılır.

Bu yöntemde siyah çözelti % 33 gibi düşük konsantrasyonda işlenebildiğinden buharlaştırma ünitesinde problemlerle karşılaşmaz.

Siyah çözeltideki inorganik maddelerin erime noktası sıcaklığından daha düşük sıcaklıkta çalışıldığından inorganik bileşikler kuru toz formunda geri kazanılır. Böylece eriyik-su patlaması önlenmiş gibi silikanın sodyum tuzlarıyla erimesi de önlenmiş olur(44). Piroliz reaksiyonu sonucu elde edilen gaz buhar kazanı ve gaz türbinlerinde kullanılır.

Bununla beraber, sistemdeki bütün değişkenlerin çok dikkatli bir şekilde devamlı kontrol edilmesi gerekir ve çok dar bir sınırdaki tutulmaları zorunluluğu bulunmaktadır. Ayrıca akımlı yatak içerisindeki birikme problemi sistemin akışını yavaşlatarak engellemektedir.

## 2. MKCR Sistemi

Seyreltik çözelti % 40 konsantrasyonuna kadar buharlaştırılmaktadır. Burada konsantre siyah çözeltiye özelliğine göre 2 : 0.8 ile 2 : 1.5 oranında kuru pirinç yaprağı karıştırılmaktadır. Çözelti 700 °C civarında yakılmakta ve yanma ürünleri fırından bekletilmeden alınmaktadır. Külün fırında bekletilmemesi önemlidir. Külde çözünebilir formda sodyum silikat : sodyum karbonat oranı 60 : 40 ile 75 : 25 arasındadır. Daha sonra kül suyla karıştırılarak süzülür veya süspansiyon dinlendirilerek çözünmeyen kısım ayrılır. Bunun sonucunda sıvı fazda sodyum silikat ve sodyum karbonattan meydana gelen bir karışım elde edilir. Bu karışım, % 60 CO<sub>2</sub> içeren baca gazlarıyla işlenir. Karbon dioksit sodyum silikatu karbonasyon sonucu sodyum karbonat ve silikaya çevirir. Karbonasyon işlemi sonucu silika çöker ve süzülerek ayrılır. Çöküntü yıkanarak sodyum karbonattan temizlenir. Sodyum karbonat çözeltisi buharlaştırılır ve kireçle kostikleştirilir.

MKCR Sisteminde sıvılaştırılmış yatak yoktur. Katı yakacak kullanıldığından eriyik yerine kül elde edilir ve kalorifik ısı değeri artırılır (45).

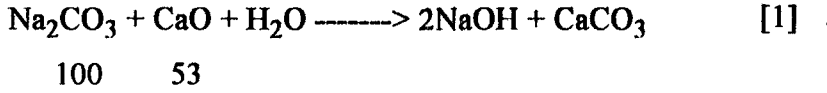
### *1.2.7. Kostikleştirme Kademesinde Silikatlardan Kaynaklanan Problemler*

Geri kazanma sisteminde silis bileşenlerinden kaynaklanan ciddi problemlerden biri de kostikleştirme sırasında beyaz çözeltinin süzülme zorluğu ile kireç çamurunun tekrar yakılması işlemindeki verim düşüklüğüdür.

Soda kazanındaki kirliler ve siyah çözeltideki safsızlıklar eriyik (lav) içine karışarak eriyik çözücüsünün dibinde ve yeşil çözelti temizleyicisi boru hattında birikip kapasite düşüklüğüne neden olurlar. Yeşil çözeltideki tortu kısmı, kostikleştirme kademesinden önce süzülerek ayrılır ve tortu yıkanır. Günde 100 ton hamur üreten bagas kağıt hamuru fabrikasında her ton hamur için 8 kg tortu elde edilmektedir. Tortunun yoğunluğu % 25.75 olup, kimyasal analizinde organik madde % 14.5, kalsiyum silikat % 21.3, kalsiyum karbonat % 42.1, sodyum karbonat % 6.9 ve kostik soda % 9.3 civarındadır (7).

Odun hamuru fabrikasına göre, yeşil çözeltinin yüksek orandaki silika içeriği nedeniyle, söndürme ve kostikleştirmenin yüksek sıcaklıkta yapılması, hem yüksek kostikleştirme etkinliği hem de reaksiyon dengesini optimumda tutmak için gereklidir (6). Sıcaklık, kireç kalitesi ve kirecin yakılması, kostikleştirme işleminde en etkili değişkenlerdir (46), (47).

Kostikleştirme ile sodyum karbonat sönmüş kireç ilavesiyle aşağıdaki reaksiyona göre sodyum hidroksite dönüştürülür.

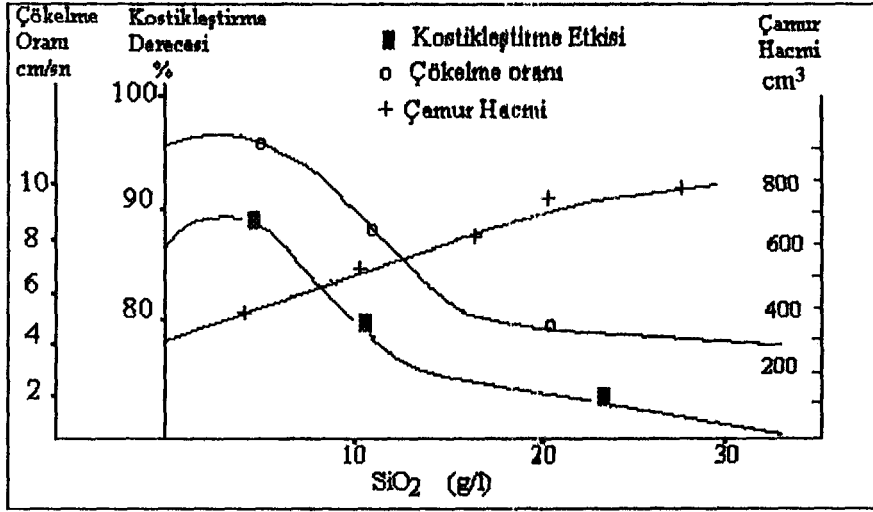


$\text{SiO}_2$  , yeşil çözeltilde bulunduğundan kireçle kalsiyum silikat formunda birleşir (6), (11), (39).



Yeşil çözeltilde 8 g/l  $\text{SiO}_2$  miktarına kadar kostikleştirme etkinliğinde hafif artış olur.  $\text{SiO}_2$  konsantrasyonu yükselince kostikleştirme etkinliği hızla düşer. Bunun sonucunda Kostikleştirme oranı beyaz çözeltildeki  $\text{CaCO}_3$  miktarının yüksek oranda bulunmasına neden olur (11), (38), (39).

Silika zengin yeşil çözelti, kostikleştirmeden sonra yavaş çökme özelliğinde ve yüksek çamur miktarı verme eğilimindedir. Silis miktarının 8 gr/l ye kadar çökmede etkisi yoktur. Oysa bu miktarın ilersinde çökme hızla azalır ve çökelen çamur yüksek oranda sodyum oksit ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) içerir. Sekil 1 de  $\text{SiO}_2$  nin kostikleştirmeye etkisi sunulmuştur.



Şekil 1 : SiO<sub>2</sub> Miktarının Kostikleştirmeye Etkisi (7), (11), (39).

Yeşil çözeltideki silika nedeniyle çökme oranı çok yavaşladığından temizleme ünitesi geniş boyutlu yapılmaktadır. Kalsiyum silikat veya çift tuzlar aşırı koloidal yapılarından dolayı filtreyi tıkayarak süzülme oranının düşmesine neden olurlar.

Buğday samanı işleyen bir soda kağıt hamuru fabrikasının kostikleştirme ünitesindeki yeşil çözelti, beyaz çözelti ve kireç çamurunun analizi Tablo 15 ve 16 da verilmiştir.

Tablo 15 : Buğday samanı Soda Kağıt Hamuru Fabrikasında Yeşil ve Beyaz Çözelti Analizi (6).

ÖZELLİKLER	Yeşil Çözelti	Yeşil Çöz. (Afyon)	Beyaz Çözelti
Toplam Alkali, g/l (Na <sub>2</sub> O)	103.7	30.1 (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	86.3
Aktif Alkali, g/l (Na <sub>2</sub> O)	25.4	22.5	78.3
Sodyum Sülfür, g/l (Na <sub>2</sub> O)	17.4	17.5	14.4
Silika, g/l (Na <sub>2</sub> O)	13.4	--	1.56

Tablo 16 : Kireç Çamurunun Analizi (6), (35).

ÖZELLİKLER	SODA FABRİKASI	SEKA - AFYON
Kek yoğunluğu, %	45.50	--
Yanma kaybı, %	33.91	33.0
Silika, %	11.48	11.80
Tüm oksitler, %	0.44	--
Kalsiyum, CaO, %	51.35	35.50
Magnezyum, MgO, %	0.29	--
Sodyum, Na <sub>2</sub> O, %	1.10	5.50
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	--	1.40

### 1.2.8. Kireç Çamurunun Yakılmasındaki Problemler

Kireç çamurunda yüksek oranda silisyum dioksitin bulunması nedeniyle tekrar yakma işlemi ekonomik olmamaktadır. SiO<sub>2</sub>, CaO ile CaSiO<sub>3</sub> formunda birleşerek kirecin üzerini camsı bir yapıda kaplar. Bu durumdaki kireç seyreltik yıkama çözeltisiyle veya su ile söndürüldüğünde hızlı bir şekilde reaksiyona giremez (11), (45).

Kalsinasyon sırasında, kireç çamuru yüksek oranda SiO<sub>2</sub> bulundurduğundan aşırı yanmış ve az yanmış kireç elde edilir. Fırın daha uzun yapılarak kirecin düşük sıcaklıkta yakılmasına çalışılır. Böyle bir durumda kullanılan fuel oil silikasız bir kireç çamurunun yakılmasındaki miktardan daha fazladır.

Kireç çamurunun yakılması silisten dolayı mümkün olmazsa, ilave kireçtaşı, kireç çamuru ile kaybolan kısmın fazlası kadar kireç çamuruna katılarak fırına verilir. Ortalama her devirde % 17 oranında kireç taşı sisteme ilave edilmektedir ki bu oran oduna dayalı kostikleştirmeye oranla daha fazladır (7), (36), (38).

SEKA Afyon fabrikasında satın alınan kireç taşında % 0.3 silis bulunmaktadır. Çok saf haldeki kaliteli kirecin birinci kostikleştirme devresinden sonra elde edilen kireç çamurunda % 11.8 oranında silika bulunur. Her devreden sonraki kireç çamurunda bulunan silika oranında artış olacağından bu artışın kireç fırınında yol açacağı sinterleşme gibi zararlardan kaçınmak için belirli miktar kireç çamurunun araziye depolanması zorunluluğu olmaktadır. Bu artık kirecin zararları şunlardır:

1. Kamyonlarla taşıma maliyeti arttırır.

2. Kireç çamuru artığı için açık arazi ihtiyacı vardır. 10 yıllık bir sürede günde ortalama 100 ton kireç çamuru atıldığında, 4 m yüksekliğinde atık yığını olması şartıyla 30 hektarlık bir alana ihtiyaç olduğu hesaplanmıştır.

3. Kireç çamurunda % 2 - 3 oranında NaOH bulunduğundan yer altı ve yer üstü sularının kirlenmesi gibi ciddi problemler ortaya çıkmaktadır (35).

Ağartılabilir bir ton buğday samanı işleyen soda hamur fabrikasında 40 - 45 kg kostik soda ilavesi yapılırken, şeker kamışı için bu miktar 30 - 35 kg kadardır (6). Şeker kamışı için bazı fabrikalarda bu kayıp 11.2 - 15.2 kg/ton hamur olarak verilmiştir (7), (37). Bu miktarın 8.4 kg ' ı yıkamada, 3.12 kg ' ı buharlaştırmada ve ısı üretiminde, 3.67 kg ' ı da kostikleştirmede harcanmıştır. Yıkamadaki yüksek kayıplar, şeker kamışı hamurunun yıkanmasındaki zorluktan ileri gelmektedir.

### 1.2.9. Silika Kaynakları

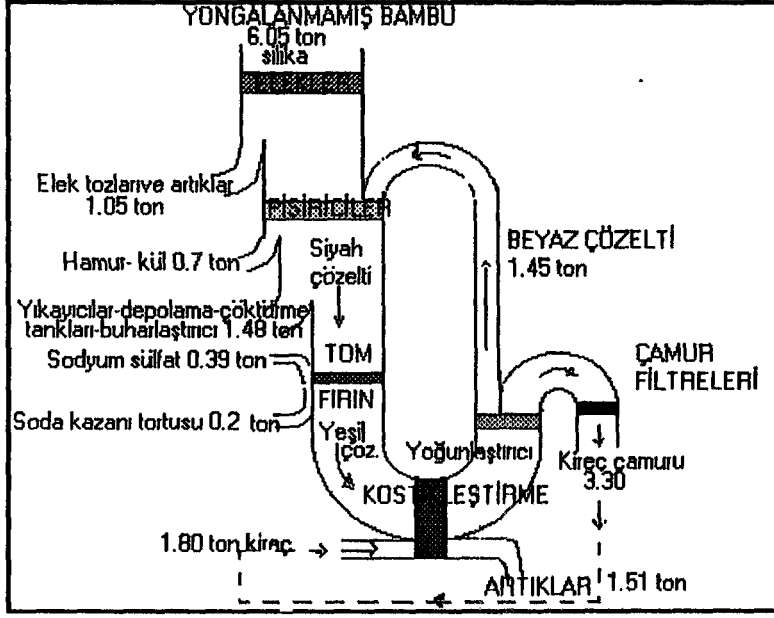
Şekil 2 'de günde 100 ton ağartılmış bambu hamuru üreten bir fabrikada silika dengesi görülmektedir. Bambu için kağıt hamuru üretimine ve geri kazanma devresine giren silikanın kaynakları Tablo 17 ' de sunulmuştur.

Tablo:17 Kağıt Hamuru Üretimine ve Geri Kazanma Ünitesine Giren Silikanın Kaynakları (13).

HAMMADDE	Hammadde kg/ton hamur	Silika %	Silika kg/ton hamur	Çözeltiye giren toplam silika %
Bambu	2200	3.0	66	73.0
Sodyum sülfat	150	2.6	4	4.5
Kireç	400	5.0	20	22.5

Seka Afyon fabrikasında desilikasyon ünitesi olmadığından satın alınan kireç % 0.3 oranında silika içermektedir. Yani çok kaliteli olmasına dikkat edilir. Tablo 17 ' de kireçten gelen silika miktarı SEKA-Afyon fabrikası için çok düşük olmakta ve asıl ağırlığı % 90 ' ın üzerinde buğday samanı ve kamıştan gelen silika almaktadır.

Saman işleyen bir soda kağıt hamuru fabrikasında, toplam silikanın % 90 ' ı bitki bünyesinden, % 6 - 10 kadar da kullanılan kireçten kaynaklanmaktadır. Bu dağılım hammadde ve fabrikaya bağlı olarak değişmektedir. Toplam silikanın % 25 ' i sistem içersinde kalmaktadır.



Şekil 2:100 ton/gün Ağartılmış Bambo Hamuru Üretiminde Silika Dengesi (13).

Saman siyah çözeltisi 80 °C de 8 saat depolandığında  $\text{SiO}_2$  ve organik maddeler çökelmektedir. Bu çökeltme siyah çözeltinin pH sındaki azalmadan kaynaklanır (11). Depolama işleminde desilikasyon derecesi % 90 a kadar çıkartılabilir. Fakat organik madde çökmesi de fazla oranda olacaktır.

### 1.3. SİYAH ÇÖZELTİDEN SİLİS BİLEŞENLERİNİ UZAKLAŞTIRMA (DESİLİKASYON) METODLARI

Desilikasyon teknikleri son senelerde, özellikle kağıt hamuru üretiminde yüksek oranda tahıl samanlarının kullanıldığı ülkelerde, üzerinde en fazla çalışılan konulardan birisi olup, ülkemizde de doktora düzeyinde ilk defa ele alınmaktadır. Bu nedenle ileride yapılacak çalışmalara temel teşkil etmesi için bu konuda yapılan çalışmalar bir sistem içersinde, kapsamlı sayılabilecek düzeyde ele alınmıştır.

Desilikasyon teknikleri üç ana kategoriye ayrılabilir :

1. Siyah çözeltinin  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Al}^{+++}$  gibi katyonlarla muamele edilerek silisin, çözünmez silikatlar formunda uzaklaştırılmasını içeren metodlar.
2. Siyah çözelti pH 'sını  $\text{CO}_2$  veya baca gazıyla düşürerek silisin çözünmez silisik asit jeli formunda uzaklaştırılmasını içeren metodlar.
3. Diğer metodlar.

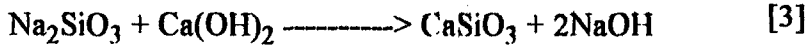


### 1.3.1. Katyonlarla Silisi Çöktürmeyi İçeren Metodlar

#### 1.3.1.1. Siyah Çözeltide Desilikasyon

Seyreltik siyah çözelti buharlaştırmadan önce, 80 °C veya daha yüksek sıcaklıkta sönmemiş kireçle muamele edilir. Ortamda aynı anda iki tip reaksiyon cereyan eder (6), (11), (39).

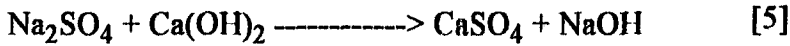
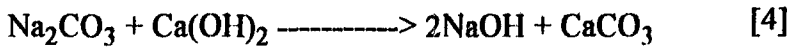
1. Silis bileşenlerinin büyük bir kısmı kalsiyum silikat formunda, az miktardaki kısmı da çift tuzlar şeklinde çökelmektedir. Siyah çözeltide bulunan sodyum silikat, kireçle aşağıdaki reaksiyona göre birleşerek kalsiyum silikata çevrilir ve çöker. Daha sonra çökelti süzülerek ayrılır.



#### 2. Siyah çözeltide bulunan sodyum karbonatın kostikleştirilmesi,

Kireçle desilikasyon konusunda, 1953 ' de Guren, kendi adıyla Gruco metodu olarak bilinen, siyah çözeltiden kireç veya kireç sütü ile desilikasyon esasına dayanan bir patent almıştır. Bu yöntemde, 7 - 10 g/l silika içeren siyah seyreltik çözeltide 90 - 200 °C de, 5 - 10 dakika sürede desilikasyon yapılmaktadır. Desilikasyon verimi % 90 ve reaksiyon hızlıdır. Bununla beraber reaksiyon süresi uzundur ve siyah çözeltideki organik asitler kireçle reaksiyona girerek organik kalsiyum bileşikleri yapma ve kalsiyum silikatlarla beraber çökme eğilimindedirler (6), (10), (11).

Kirecin bir kısmı sodyum karbonat ve sodyum sülfatla aşağıdaki şekilde reaksiyona girerek çökelirler.



Bu yöntemde, kireç stokiometrik miktardan daha fazla oranda ilave edilmelidir.

Jayme, 1959 ' da bu yöntemi, kısmen konsantre edilmiş (% 30 katı) siyah çözelti kullanarak stokiometrik olarak 2 kat daha az kireç kullanarak geliştirmiştir. Jayme ' nin metoduyla aşağıdaki avantajlar sağlanmıştır:

1. Az kireç kullanımı,

2. Az miktarda kireç çamurunun ortaya çıkması ve organik madde kayıplarının düşük olması,

3. Yan reaksiyonların giderilmesiyle sülfat iyon kayıplarının azaltılması,

4. Küçük kapasite nedeniyle silika çamurunun süzülmesi ve kirecin işlenmesindeki maliyetin düşük olmasıdır.

Hindistan' da West Coast kağıt fabrikası (WCPM) daha az kireç kullanarak benzer bir yöntem geliştirmiş ve çamurun siyah çözeltilerden ayrılması için presli filtreler kullanmıştır. Tablo 18 de siyah çözeltilerin kireçle desilikasyonunda değişik yöntemler karşılaştırılmıştır.

Tablo 18: Siyah Çözeltilerde Kireçle Desilikasyon Yöntemlerinin Karşılaştırılması (11).

DESİLİKASYON ŞARTLARI	KİREÇ YÖNTEMLERİ		
	GRIJEN	JAYME	WCPM
1. Siyah çöz. kons., %, katı madde	10 - 14	30	30
2. CaO / SiO <sub>2</sub> oranı	6.0	1.90	1.53
3. Reaksiyon süresi, dakika	5 - 10	6	15
4. Reaksiyon sıcaklığı, °C	90 - 100	95	90 - 95
5. CaO / Siyah çöz. katıları	4.3	0.8	---
6. Desilikasyon, %	90	85	90
7. Filtrasyon kekinde organik madde (kuru maddeye oranla, %)	---	4	30*

\* Yanmadaki kayıp

WCPM ' de elde edilen silika çamurunda organik maddelerin fazla olması reaksiyon süresinin uzunluğundandır. WCPM desilikasyon verileri aşağıdadır:

1000 m<sup>3</sup> seyreltik siyah çözelti 5 ton silika içermektedir. Silika çamurunun analizi de aşağıdadır:

SiO<sub>2</sub>, % .....: 25.5

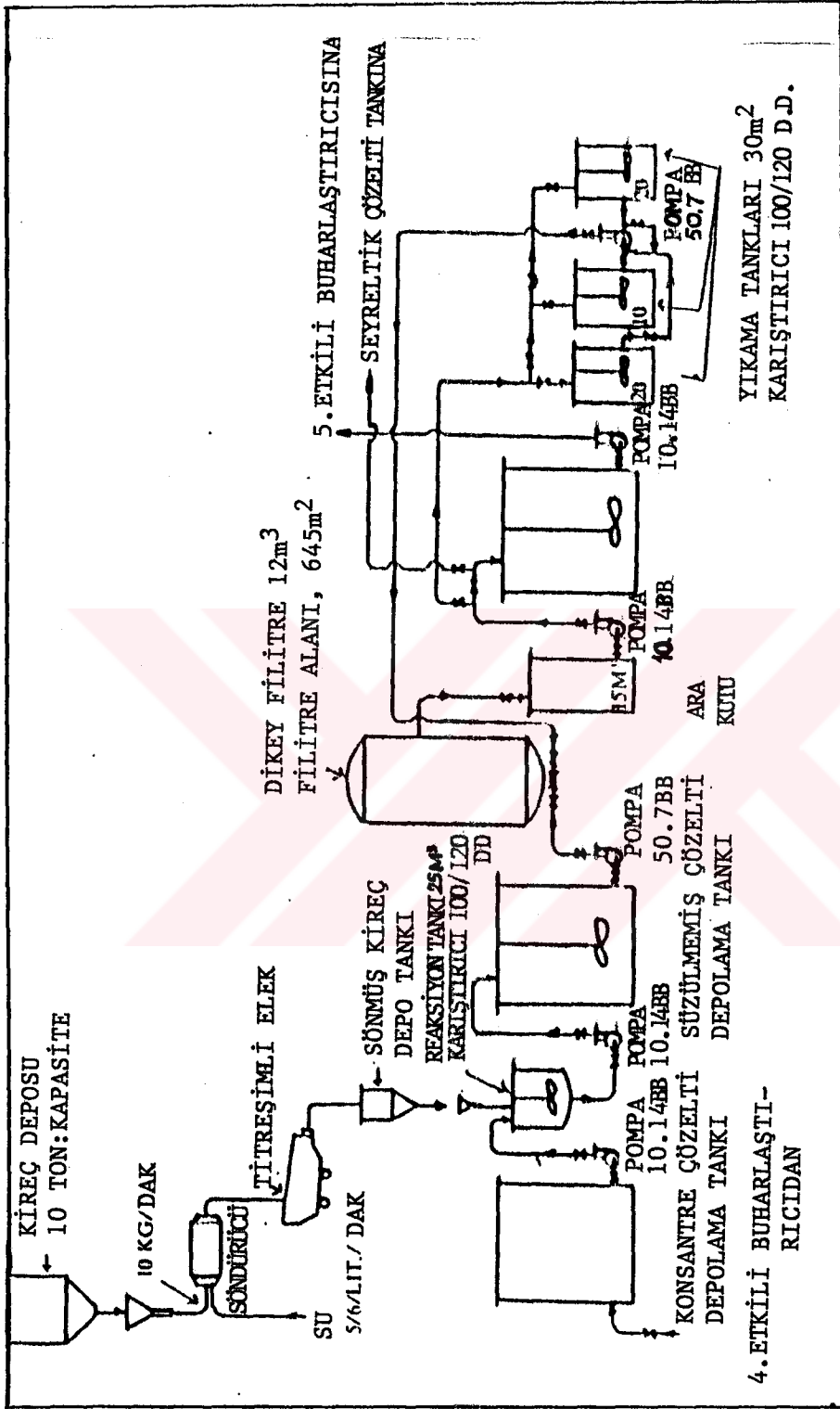
CaO, % .....: 34.66

MgO, % .....: 3.4

Yanma kaybı, % .....: 35.4

Yukarıdaki şartlarda çalışan WCPM fabrikasının desilikasyon şeması Şekil 3 de sunulmaktadır.

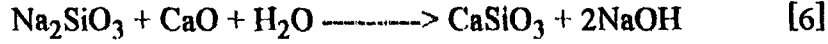
Bambu siyah çözeltilerine uygulanan kireç desilikasyon işleminde, 5.0 - 7.2 g/l SiO<sub>2</sub> içeren siyah çözeltilere CaO ilavesiyle silis miktarının 1.3 - 1.8 g/l düşürüldüğü ve çökmüş kalsiyum silikatın kolayca süzüldüğü rapor edilmektedir (48).



Şekil 3 : Siyah Çözeltinin Kireçle Desilikasyonunda Akış Şeması 11

### 1.3.1.2. Yeşil Çözeltide Desilikasyon

Temizlenmiş yeşil çözelti, % 90 CaO içeren sönmüş kireçle 90 °C ' de 5 - 10 dakika işlenir. Her reaksiyon için silika, kalsiyum silikat olarak çöker.



Çöküntü süzülür. Elde edilen beyaz renkli çamurun % 90 ' dan fazlası CaCO<sub>3</sub> olarak ayrılır. Bu yöntem Lurgi AG tarafından geliştirilmiş olup İtalya' da NACO yöntemiyle çalışan buğday samanı hamur fabrikasında uygulanmaktadır. Fabrikada elde edilen kireç çamurunda % 6 oranında SiO<sub>2</sub> bulunmakta ve yeniden kireç yakma işlemi yapılmamaktadır.

Yeşil çözeltinin kireçle işleminde desilikasyon ve kostikleşme aynı anda cereyan eder. Karbonat ve silikat iyonları, kireç partiküllerinin yüzeyine doğru yayılmaya başlarlar. Başlangıç reaksiyonu kireç parçacıklarının dış yüzeylerinde başlar. Daha sonraki reaksiyonlar kireç parçacıklarının dış yüzeyi kalsiyum karbonat ve kalsiyum silikat tarafından tepkime vermez bir şekilde örtülür : Kostikleştirme ve desilikasyon reaksiyonları karbonat ve silikat iyonlarının yayılma hızlarına paralel olarak gelişir. Kirecin partikül boyutlarının küçültülmesiyle veya reaksiyona giren bileşenlerin karışma hızının artırılması ile yayılma artırılabilir (39).

Yeşil çözeltinin kireçle desilikasyonunda, kireç miktarı, süre, sıcaklık önemli faktörlerdir.

17,28 g/l silika içeren bambu yeşil çözeltisinde, % 80 oranında CaO verebilen kireçle, 97 - 99 °C sıcaklık ve 30 dakika süreyle desilikasyon yapılmıştır .1 mol % 100 CaO : 1 mol silika için % 75 ' in üzerinde bir desilikasyon sağlanmıştır. 1,5 mol kireç : 1 mol silika için % 97 ' nin üzerinde bir desilikasyona ulaşıldığı belirtilmektedir (10), (39).

Desilikasyon derecesine sürenin etkisi araştırılmış ve bu amaçla 97 - 99 °C sıcaklıkta 1,5 mol CaO/1 mol silika oranı sabit alınarak desilikasyon yapılmıştır. 10 dakikada % 90 ' ın üzerinde desilikasyona ulaşıldığı ve 30 dakikadan sonra desilikasyonda önemli bir artma olmadığı belirtilmektedir (10), (39).

Reaksiyon sıcaklığının etkisinin belirlenmesi üzerine yapılan araştırmalarda ise, 30 °C ' de % 30, 55 °C ' de % 54 , 75 °C ' de % 73 ve 99 °C ' de ise %97 oranında desilikasyon sağlanmıştır (10), (39).

### 1.3.1.3. Desilikasyonun Kostikleştirme Üzerine Etkisi

17.28 g/l silika içeren bambu yeşil çözeltilisinde önce 97 - 99 °C sıcaklıkta, 30 dakikada ve 1.5 mol CaO/1 mol silika oranında, kireç kullanılarak birinci kademe olarak desilikasyon yapılmıştır. Bu işlemde sonra ikinci kademe 97 - 99 °C sıcaklık ve 120 dakika sürede, orijinal yeşil çözeltideki silis miktarı esas alınarak 2.5 mol CaO/ 1 mol silis kullanılarak kostikleştirme işlemi yapılmış ve % 85.5 oranında kostikleştirme oranına varılmıştır. Aynı işlemde Na<sub>2</sub>O olarak % 84.32 g/l NaOH içeren beyaz çözelti elde edilmiştir. Buna karşılık, desilikasyon yapılmadan tek kademe 1 mol silise oranla 4 mol CaO kullanılarak % 78.87 ' lik kostikleştirme oranına ulaşılmakta olup, bu çözeltide NaOH 'ın miktarı Na<sub>2</sub>O cinsinden 69.44 g/l olarak bulunmuştur (10), (39).

Desilikasyondan sonra elde edilen kireç çamurundaki SiO<sub>2</sub> cinsinden silika miktarı kuru madde üzerinden % 25.90 , desilikasyonlu kostikleştirilmiş çamurda % 2.7 ve desilikasyonsuz kostikleştirilmiş çamurda ise % 12.73 gibi yüksek oranda bulunmuştur. Ayrıca 900 - 950 °C de yapılan kalsinasyon işlemi sonucunda elde edilen kireçteki CaO oranı, desilikasyonlu kostik çamurunda % 69.44 , desilikasyonsuz kostik çamurunda ise % 35.14 oranında kalmıştır (10).

Desilikasyon işleminin sulu çamurun çökme oranı üzerine de önemli derecede etki yaptığı da ortaya çıkarılmıştır. Bunun nedeni, desilikasyon işlemi yapılmış sulu çamurun çökme oranı ve konsantrasyon dengesine ulaşma hızıdır. Sulu çamur 1000 ml den 430 ml ye 2 dakikada ve 200 ml ye 10 dakikada düşmüş ve sonraki zaman içersinde sabit kaldığı halde, kostikleştirme sonucu elde edilen sulu çamur, siyah çözelti desilikasyonlu veya desilikasyonsuz olsun 30 dakikada ancak 830 ml ' ye düşmüştür. Daha sonra kostikleştirilmiş yeşil çözelti (desilikasyonlu) hızla çökelmekte ve 8 saat sonra 400 ml' de sulu çamur dengesine varmakta, desilikasyonsuz yeşil çözeltilinin sulu çamuru ise 490 ml' de dengeye erişmektedir (10).

### *1.3.1.4. Kireçle Desilikasyonun Sakıncaları*

1. Bir ton silika uzaklaştırmak için 2 ton fırın kurusu veya 4 tondan fazla sulu kireç çamuru çöktürülmeli ve açık arazide depolanmalıdır.

2. Kireç çamuruyla beraber organik ve alkali maddeler de atıldığından bir kayıp sözkonusudur. Ayrıca organik maddeler kireçle birleşerek buharlaştırma tüplerinde tabakalanma meydana getirir.

3. Organik madde kayıpları sonucunda, enerji dengesi değişir. Çamur yıkama sırasında siyah çözeltilerin sulandırılması sonucu buharlaştırma yükü artar. Bununla beraber yöntem basittir.

Yöntemin uygulanmasında silisten kaynaklanan problemlerin kısmen giderilmesi için yapraklı ağaç odunları % 30 - 40 oranında silisçe zengin yıllık bitkilere karıştırılarak pişirme yapılmaktadır (39).

### *1.3.2. pH ' nın Düşürülmesiyle Silis Çöktürmeyi İçeren Metodlar (Karbonasyon Metodları)*

pH ' nın düşürülmesi için genellikle iki yöntem uygulanır:

1. Mineral asit ilavesi,
2. CO<sub>2</sub> gazı kullanarak karbonasyon.

Mineral asitlerin kullanılmasında, son pH kesin bir şekilde ayarlanamamıştır. Silisle birlikte önemli miktarda lignin de çökelmektedir. Fazla artık birikimi ortaya çıktığından yöntem uygun bulunmamaktadır (14), (35).

#### *1.3.2.1. Karbonasyon Tekniklerinin Gelişimi*

CO<sub>2</sub> zayıf asidik yapıdadır. Suyla temasında zayıf karbonik asidi meydana getirir. Siyah çözeltilere CO<sub>2</sub> gazı verilerek pH ' nın sadece silikanın çökeceği sınıra kadar düşürülmesine karbonasyon işlemi denir.

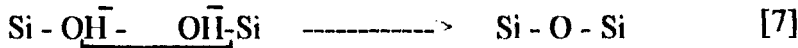
Schwalbe, 1929 ' da siyah çözeltiden CO<sub>2</sub> gazı geçirerek silisi çöktürmüştür. Isıtılmayla koloidal silika kolayca süzölmüştür. Jayme, CO<sub>2</sub> ve hava karışımını kullanarak saman siyah çözeltisinden silisi pH 10 ' da ayırmıştır. Kuna ve Graber % 10 CO<sub>2</sub> ve hava kullanarak karbonasyon yöntemini geliştirmiştir. Aynı yıllarda Avrupa' da Franzreb doktora tezinde saman siyah çözeltilerinin baca gazlarıyla yavaşça karbonlaştırılması sonucu elde edilen çökeltilerin kolayca süzölüp yıkanabildiğini ortaya

koymuştur. Baca gazlarıyla karbonasyon üzerine benzer diğer çalışmalar 1955 - 1957 senelerinde yayınlanmıştır (11), (15).

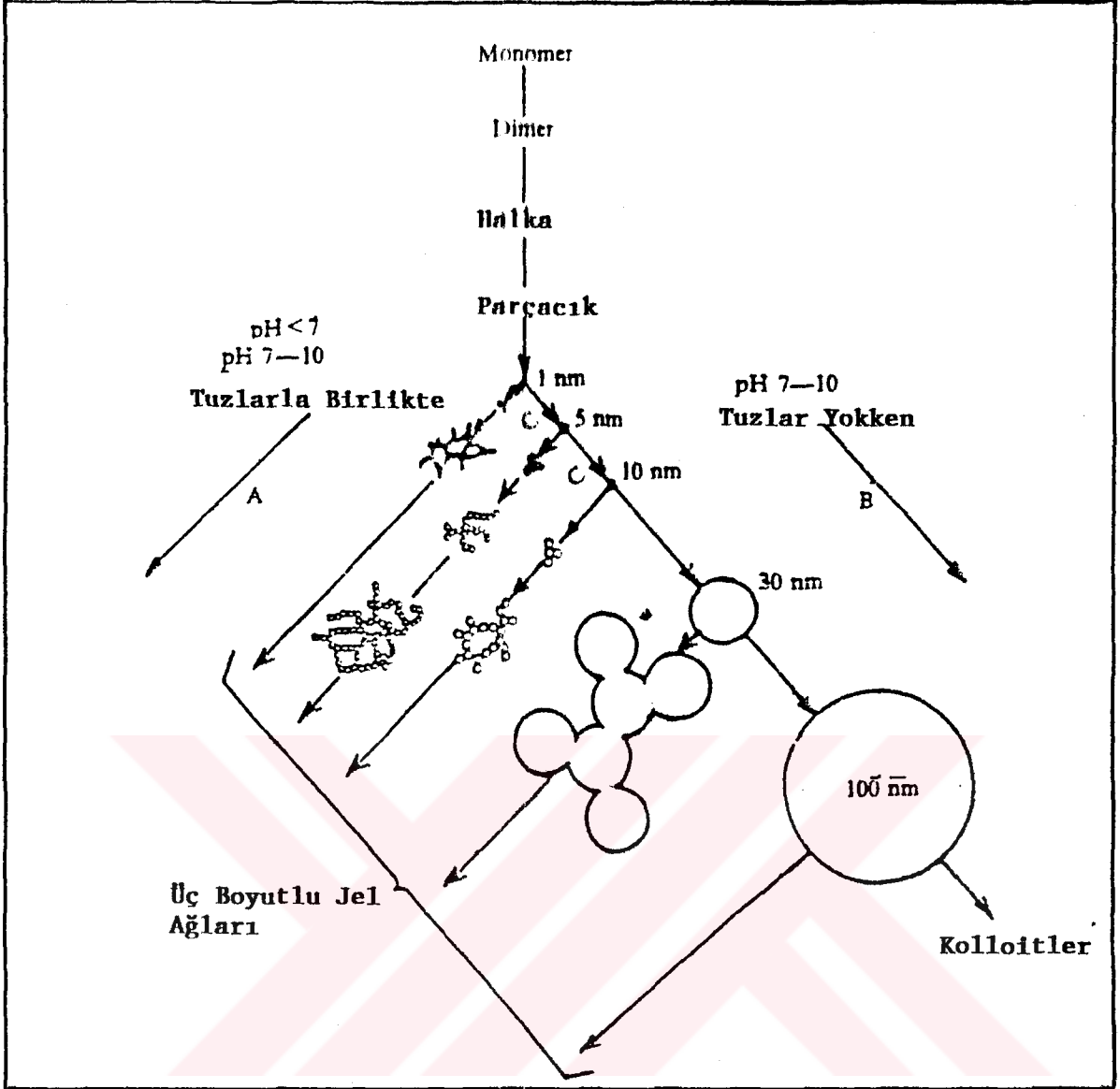
Franzreb, Kuna ve Burkhat karbonasyonla silika uzaklaştırılmasını hızlandırmak için çökmüş silikayı konsantre alkali siyah çözeltiye katmıştır (15). Torros, kestane renginde silika çökeltisi elde etmiştir, fakat çökelti yüksek miktarda lignin içermiştir. Gulion ve arkadaşları, silikayla beraber çökelen lignini ayırmak için lignini alkalide tekrar çözmeye çalışmıştır (14).

### 1.3.2.2. pH 'nın Düşürülmesiyle Silika Çökmesinin Mekanizması

Siyah çözeltinin karbonik asitle pH 'sının düşürülmesiyle, silikatlar, silisik asidin polimerik anhidritlerine dönüşürler. Siyah çözelti normal sıcaklıkta amorf silika ile dengededir ve monomerik yapıda monosiklik asit,  $\text{Si(OH)}_4$  içerir. Alkali silikat çözeltisinin pH 'sının düşürülmesiyle silikadan hidrolizle önce monosilik asit meydana gelir. pH 'nın düşürülmesinin devamı ile hidroliz ilerler ve ortamın monomer konsantrasyonu, amorf silikanın çözünürlük konsantrasyonundan (100 - 200 ppm) daha büyük olduğu anda polimerizasyonla yüksek molekül ağırlığındaki silika türleri meydana gelir. Polimerizasyon mekanizması iyoniktir ve pH 2 'nin üzerinde  $\text{OH}^-$  konsantrasyonu ile orantılıdır. Konsantrasyon arttıkça polimerizasyon hızlanmaktadır. Şekil 4 'te polimerizasyon şeması sunulmuştur. Silanol, (SiOH) grupları suyun uzaklaşmasıyla Si-O-Si formunda birleşirler.



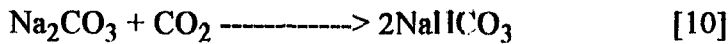
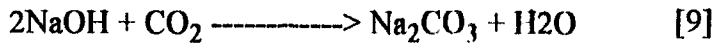
pH 7 nin üstünde, çözeltide koloidal eriyik yapısında, stabilize partiküller polimerizasyonla 100 nm (nanometre) çaplı parçacıklara dönüşürler. Eğer çözeltide, partikül gelişimi için mevcut yükün nötralizasyonu amacıyla tuz katılmışsa bu takdirde partiküllerin kümelenmesi halka formunda meydana gelir. Sonunda üç boyutlu katı veya yarı katı jel ağı ortaya çıkar. Böylece jel veya kolloid formu, silisik asit monomerlerinin bulunduğu ortama bağlıdır (14), (15).



Şekil 4 : Karbonasyon Metodunda Silisin Çökmesi (13), (14).

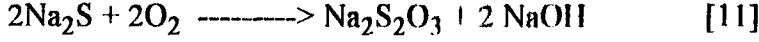
### 1.3.2.3. Karbonasyon Sırasında Kimyasal Bileşimdeki Değişmeler

$\text{CO}_2$ , ilk defa siyah çözeltideki serbest alkaliyle reaksiyona girer ve onu nötrale ederek  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{NaHCO}_3$  formuna çevirir. Bu durumda pH da düşmeye başlar (11).



Diğer inorganik bileşenlerden özellikle  $\text{Na}_2\text{S}$  ve  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  gibi sülfür bileşenleri karbonasyon sırasında değişime uğrarlar. Siyah çözeltideki  $\text{Na}_2\text{S}$  ile baca gazındaki  $\text{CO}_2$ 'nin reaksiyonunda  $\text{H}_2\text{S}$  açığa çıkar. Hidrojen sülfür ve diğer zararlı organik sülfür bileşenlerinin açığa çıkarak kötü kokuya neden olmaması için siyah çözeltide oksidasyon reaksiyonu yapılır (13), (36).  $\text{Na}_2\text{S}$  oksidasyon reaksiyonuyla  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$





formuna dönüşerek kararlı bir yapı kazanır.  $\text{Na}_2\text{S}$  'deki sülfür kısmı pH 'nın düşmesiyle hidrojen sülfür ( $\text{H}_2\text{S}$ ) formuna geçer.

Karbonasyonun başlangıç safhasındaki reaksiyonlarda yeni bileşenler meydana geldiği halde, son bölümdeki reaksiyonlarda bileşikler meydana gelmez. Bundan dolayı, karbonasyonun başlangıç devresindeki reaksiyonlar sülfürün stabilizasyonunu sağlamak açısından önemlidir.

Siyah çözeltinin en önemli organik bileşenleri ligninin sodyum tuzları ve organik asitlerdir. Bu bileşenlerde % 10 - 12  $\text{CO}_2$  ve % 5 - 8  $\text{O}_2$  içeren baca gazıyla karbonasyon sırasında ortaya çıkan nötralizasyon ve oksidasyon reaksiyonları sonucunda kimyasal değişime uğrarlar.

Oksidasyon reaksiyonu sırasında, genellikle pH'nin düşürülmesiyle ortaya çıkan serbest hidroksil grupları nedeniyle, yavaş bir kondenzasyon reaksiyonu meydana gelir. Bu sonuç yüksek molekül ağırlığına sahip lignin gruplarını fazla oranda içeren karbonatlanmış siyah çözeltideki jel süzütüsünün kromatografi eğrilerinin normal siyah çözeltinin kromatografik eğrilerinden daha yüksek değerler vermesiyle anlaşılmaktadır. 15

Ayrıca bagas soda siyah çözeltisinden yan ürünlerin ve pişirmede kullanılan kimyasal maddelerin geri kazanılmasıyla ilgili çalışmalarda silika uzaklaştırılması da mümkün olmaktadır. Siyah çözeltide bulunan hemiselülozlar polimerik formda olduklarından çözeltinin  $\text{CO}_2$  ile nötralize edilmesinde pH 9.5 da ligninin çökmesini engellerler. Ligninin çöktürülmesinden evvel hemiselülozların konsantre çözeltiden uzaklaştırılması için metanol gibi organik çözücüler kullanılır. Siyah çözeltide çözülmüş jel formunda suyla birleşmiş halde bulunan hemiselülozlar organik çözücülerle parçalandıktan sonra süzülerek ayrılırlar. Siyah çözeltide % 1.78 oranında bulunan silika, hemiselüloz süzütüsünde % 1.21 oranında bulunmuştur. % 68 oranında bir desilikasyon sağlanmıştır. Hemiselülozların uzaklaştırılmasıyla viskozite hızla düşmüştür (49).

Tablo 19 ' da karbonasyon sırasında siyah çözeltinin kimyasal bileşimindeki değişim sunulmuştur.

Tablo 19 : Karbonasyon Sırasında Siyah Çözeltinin Kimyasal Bileşimindeki Değişim (15).

ÖZELLİK	Normal Siyah Çöz.*	Karbonatlı Siyah Çöz.
pH (30°C de)	12.1	10.1
Toplam Katılar, %, Ağ/Ağ	15.5	15.7
Toplam alkali (Na <sub>2</sub> O), g/l	34.6	35.5
Artık aktif alkali AAA, (Na <sub>2</sub> O), g/l	3.7	0.7
Na <sub>2</sub> S (Na <sub>2</sub> O), g/l	1.2	0.5
Na <sub>2</sub> S O (Na <sub>2</sub> O), g/l	0.9	1.4
SiO <sub>2</sub> , g/l	2.53	1.52
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , %	1.22	1.27
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	0.02	0.028
Organik-Na (Na <sub>2</sub> O), g/l	9.90	7.41
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , (Na <sub>2</sub> O), g/l	20.1	23.99

\* Karışım : Kimyasal hamur + kimyasal-mekanik hamur

#### 1.3.2.4. Siyah Çözeltide Karbonasyon

Siyah çözelti kompleks yapıda kolloidal bir sistemdir. Karbonasyon sırasında siyah çözeltideki değişimlerin anlaşılması için kolloidal durumdaki yapının iyi anlaşılması gerekir.

Siyah çözeltide kolloidal halde bulunan makromoleküler organik artıkların yaklaşık % 50 'si lignindir. Fenolik-O-Na ve -COONa grupları hidrofilik gruplardır. Bu gruplar kolloidal lignin makromoleküllerinin toplam yükünü meydana getirirler. Bu yükün, siyah çözeltinin pH ' sının düşürülmesiyle nötralizasyonu, lignin makromoleküllerinin kararlılığında değişmeye neden olur (14). Merewether, ökaliptüs siyah çözeltisinde, pH 7.0' de karbonasyon ile toplam ligninin % 51 den fazlasını çöktürmüştür. Aynı sonuca diğer araştırmacılar da varmıştır (50).

Siyah çözeltinin karbonasyonu sırasında kolloidal kararlılığı iyi anlamak seçici bir delignifikasyon işlemi için çok önemlidir.

Tablo 20 ' de siyah çözeltilerin kimyasal bileşimleri verilmiştir. Tablodan açıkça görüldüğü gibi, siyah çözeltideki toplam organik artıkların büyük miktarı şeker ve sakkarinik asitlerdir. Bu bileşenler de karbonasyon sırasında muhtemelen kimyasal değişime uğrarlar. İnorganik bileşenler siyah çözeltide yüksek tuz konsantrasyonunun bulunmasına neden olurlar. Bu tuz konsantrasyonu varlığı, karbonasyon sırasında kolloid formu yerine silika jel formasyonunun meydana gelmesini sağlar.

Tablo20 : Siyah Çözeltilerin Genel Kimyasal Bileşimi (14).

BİLEŞEN	KURU MADDEYE ORANLA, %
<b>İNORGANİKLER (NaOH cinsinden)</b>	<b>30 - 40</b>
1. NaOH	2 - 4
2. Na <sub>2</sub> S	0.5 - 1.0
3. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5 - 1.5
4. Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	1.0 - 2.0
5. Organik-Na	10 - 20
6. SiO <sub>2</sub>	1.5 - 3.5
7. Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	9 - 12
<b>ORGANİKLER</b>	<b>60 - 70</b>
1. Lignin	35 - 45
2. Hemiselüloz	1 - 2
3. Sakkarinik asit	15 - 20
4. Diğer organik asitler (asetik, formik, laktik)	3 - 5
5. Ekstraktifler ve alkoller	3 - 5

Pasinene ' e göre koloidal lignin makromoleküllerinin stabilitesi büyük oranda yük nötralizasyonunun ve lignin makromoleküllerinin değişiminden etkilenir (14).

Kireçle desilikasyonda çözünmez kalsiyum karbonat meydana gelir. Alkali nötralizasyonu görülmez. Karbonasyonda ise CO<sub>2</sub> gazı kullanıldığında pH ' nın düşmesiyle aşağıdaki reaksiyona göre bazı serbest fenolik hidroksil ve karboksil grupları meydana gelir. Bu grupların alkali tüketimine yol açmasıyla çökeltide koloidal kararsızlık, ligninin çökmesi ve kondenzasyon reaksiyonları sonucu viskozite artışları başlayacaktır (14), (51).



Araştırmalar silikanın çökelmeye başladığı pH derecesinin, ligninin çökelmeye başladığı pH derecesine yakın olduğunu göstermiştir. Karbonasyon işleminde dikkat edilmesi gereken en önemli noktalardan biri, silikanın çökelmeye başladığı pH derecesini son pH derecesi olarak ayarlamak daha fazla karbonasyon yapmamaktır. Silikanın tercihli olarak çöktürülmesi amacıyla değişik karbonasyon teknikleri geliştirilmiştir. Bu teknikler aşağıda ana hatlarıyla açıklanacaktır.

### 1.3.2.5. Direkt Karbonasyon

Kimyasal geri kazanma bacasından emilen baca gazı % 10 - 12 CO<sub>2</sub> ve yaklaşık % 5 - 8 oranında O<sub>2</sub> içerir. Karbonasyonun yapıldığı siyah çözelti tankında hızlı

karıştırıcı ve baca gazını enjekte etme tertibatı bulunur. Siyah çözelti tanka tanjansiyel olarak verilir. Baca gazı kabarcıklar şeklinde siyah çözeltiliye verilir.

Tablo 21 ' de farklı karbonasyon teknikleriyle elde edilen çamur analizleri verilmiştir. Tabloya göre sadece bambu siyah çözeltisi kullanılıncada elde edilen çamur yüksek oranda silika ve düşük oranda organik madde içermektedir. Bagas ve bambu karışımı kullanıldığında, çamurun yanma kaybıyla belirlenen organik madde miktarında önemli bir artış olduğu görülmektedir. 3 nolu bambu ve bagas karışımı yarı konsantre siyah çözeltisinde pH 10.7 ' de yapılan karbonasyondaki organik madde kaybı ise bambu seyreltik siyah çözeltisinden fazladır.

% 100 CO<sub>2</sub> içeren baca gazlarıyla karbonasyon sonucunda elde edilen silika tortusunda silika ile birlikte önemli miktarda da lignin görülürken, % 12 CO<sub>2</sub> içeren baca gazlarıyla karbonasyonda silika tortusundaki lignin miktarında önemli miktarda azalma görülmüştür. Bunun nedeni, % 100 oranında CO<sub>2</sub> içeren baca gazlarıyla karbonasyonun % 12 CO<sub>2</sub> ' ye göre çok hızlı işlemesindedir. Baca gazındaki CO<sub>2</sub> oranının % 5 ' den düşük olması ve siyah çözeltideki yüksek serbest alkali miktarının bulunmasının karbonasyon zamanını uzattığı bildirilmiştir (14).

Tablo 21 : Farklı Karbonasyon Teknikleriyle Elde Edilen Silika Çamurlarının Analizi (52).

DEĞİŞKENLER	DİREKT KARBONASYON		DOLGU YATAKLI KOLON				DALDIRMALI KABARCikli KOLON			
	Bambu	Bambu + Bagas	Bambu + Bagas	Bambu	Bambu	Bambu	Bambu	Bambu	Bambu	Bambu
HAMMADDE	1	2	3	4 <sup>■</sup>	5 <sup>■</sup>	6 <sup>■</sup>	7 <sup>■■</sup>	8	9	10 <sup>■■■</sup>
pH ilk/son	12.5/10.0	12.1/9.8	12.4/10.7	12.4/10.2	11.9/10.2	11.9/9.9	12.8/10.5	13.0/10.7	12.3/10.1	12.5/10
Toplam Katılar, %	12.7	10.9	20.8	12.3	13.6	10.8	14.5	12.0	11.5	12.0
Silika, g/l	3.9	2.5	7.2	6.5	6.1	4.2	7.25	5.0	5.0	5.3
Karbonasyonlu siyah çözeltide silika, g/l	0.73	0.6	2.3	0.9	1.53	1.1	1.65	1.3	0.9	0.54
Desilikasyon, %	81.3	76	68	82	75	74	77	74	82	84
Silika, %	84.5	74.3	70	75	82	69	--	--	--	--
Kül, %	89.7	82.7	82	85	86.4	79	69	89.3	83.7	89.2
Yanma kaybı, %	10.3	17.3	18	15	13.6	21	31	10.7	16.3	10.8
Organikler, %	--	--	--	--	--	--	--	1.3	1.3	1.4
Süzme oranı, m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /saat	8.8	5.3	2.6	2.6	3.7	yok	--	20	19	20
Renk	gri-beyaz	kahve	kahve	beyaz	grimsi		kahve	bevez	beyaz	beyaz

■ Yarı üretilmiş absorpsiyon kolonlu seramik Intalox ■■ Laboratuvar cam kolon Rushing halkası

■■■ Kademeli yöntemler

Ayrıca karbonasyonun başlangıç pH 'sı 12.3 den 10.8 değerine kadar azalması hızlı olduğu halde, pH 'daki düşme karbonasyonun sonuna doğru ( pH 10)yavaş seyretmektedir. Bunun nedeni, karbonasyonun başlangıç devresinde artık alkalinin büyük kısmının nötralize olması ve pH 'ın 10.8 in altına inmesiyle -COONa ve -ONa gibi hidrofilik gruplar -COOH ve -OH gibi serbest gruplara dönüşürler. Bu gruplar pH düşmesinde tampon görevi yaparlar (14).Direkt karbonasyon metodunda zaman uzun olmaktadır.

### 1.3.2.6. Dolgu Yataklı Kolonlarda Karbonasyon

Bu kolonlarda gaz - sıvı transferi şeklinde bir reaksiyon cereyan eder. Kullanılan dolgu maddelerinin tipi gaz - sıvı transfer reaksiyonuna ve ihtiyaca göre seçilir. Kullanılan dolgu materyali gaz - sıvı transfer işleminde geniş yüzey alanlarını sağlar ve değişik tipleri bulunmaktadır.

*a. Yarı Üretimli Absorpsiyon Kolonu:* Sülfat pişirme çözeltisinin hazırlanmasında kullanılan absorpsiyon kütlesi karbonasyon oranını artırmak için kolon olarak kullanılır. Siyah çözelti kule dibinden 1.5 m yüksekte kuleye girer. Baca gazı üstten gönderilir. Kesif çamur çökerek alttan alınır. Temiz çözelti ise buharlaştırıcılara gönderilir (11). Tablo 21 ' de görüldüğü gibi 3, 4, 5 ve 6 nolu işlemlere göre elde edilen çamurda yanma kaybı yüksek oranda olup, % 30 ' a kadar çıkmaktadır. Çözelti-gaz transferi homojen olmamakta ve filtrasyon oranı daldırmalı kabarcıklı reaktöre göre düşüktür. Bu yöntemin sakıncaları aşağıda özetlenmiştir :

1. Yüksek köpüklenme, kolondan ayrılan baca gazının ilerlemesine engel olur.
2. Kolonun bazı boşluklarına baca gazı birikerek silika ve ligninin pH = 10.7 gibi yüksek bir değerde iken çökmesine neden olur.
3. Silika ve lignin dolgu materyalinde birikir.
4. Karbonasyon pH sonuna kadar ılımlı gitmemektedir. Direkt karbonasyona göre (0.5 m<sup>3</sup>/saat), çok hızlıdır (5 m<sup>3</sup>/saat).
5. Beslenen siyah çözeltinin önemli miktarı karbonlaşmadan kolon duvarından süzülmemektedir.
6. Siyah çözeltinin tamamı baca gazıyla temasta olmamaktadır. Dolgu materyali uygun olmamaktadır.

Lignin kolloidleri jel şeklinde çökdiklerinde ince silika partikülleri üzerine absorbe olmakta ve filtrasyonu güçleştirmektedir. 40 mm ' lik Rashing halkaları iyi sonuç vermektedir.

*b. Asitlendirmeyi Takip eden Kısmi Karbonasyon:* pH 10.8 - 10.9 ' a kadar karbonasyon, ondan sonra  $H_2SO_4$  ile pH 10.3 - 10.4 'e kadar düşürülerek % 80 desilikasyona ulaşılmıştır. Bu tekniğin iki olumsuz yönü bulunmaktadır. Birincisi, desilikasyondan sonra siyah çözeltilinin katı madde konsantrasyonunun azalması; diğeri de sülfat konsantrasyonunun artmasıdır. Siyah çözeltide sülfat konsantrasyonu 5 g/l ' nin üstüne çıkarsa konsantrasyon sırasında  $2 Na_2SO_4 \cdot Na_2CO_3$  tuzlarının meydana gelmesine neden olur (14).

*c. Laboratuvar da Dolgu Yataklı Kolonda Karbonasyon:* Baca gazı yerine  $CO_2$  ve hava karışımı, dolgu materyalinin etkisini kontrol için de cam kolon kullanılır. Dolgu materyali olarak 13 mm lik Pall halkaları kullanılmakta olup, işlemde aşırı köpüklenme ve yavaş süzülme vardır.

#### 1.3.2.7. Daldırmalı Kabarcıklı Reaktörde Karbonasyon

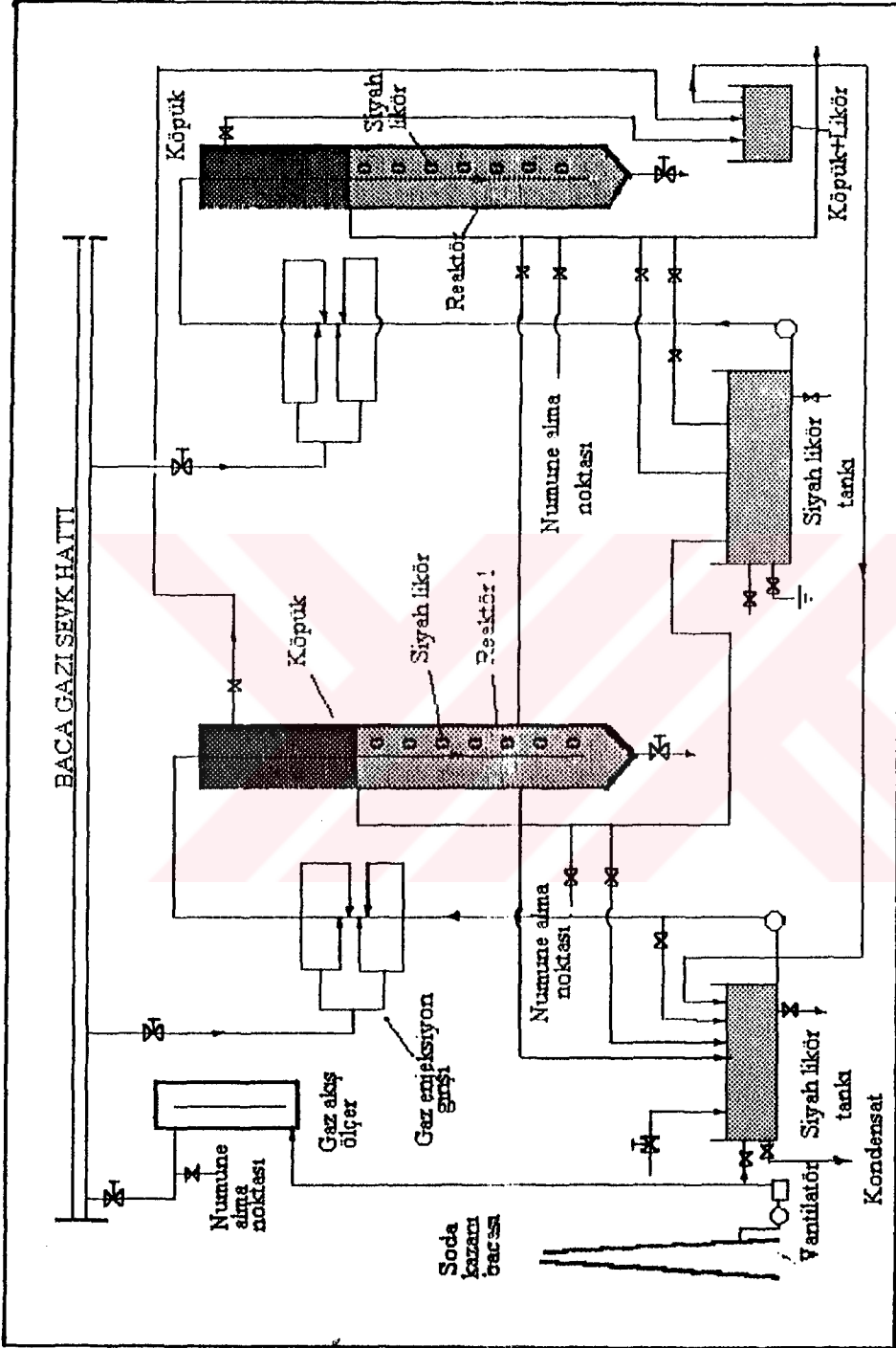
Absorpsiyon kolonlarında karbonasyon oranı düzensiz olarak değişmekte ve son pH değeri geniş bir alana yayılmaktadır. Bu reaktörde ise gaz-çözelti transferi etkili olduğu kadar homojen ve düzenli sürer.

Dikey U şeklindeki bir borunun ortasından dikey olarak çözelti borusu geçirilir. % 30  $CO_2$  ve hava karışımı, dikey U borusu ile çözelti borusunun her iki tarafından enjekte edilir (53).

Tablo 21 ' de 7, 8 ve 9 nolu işlemler sonucu elde edilen silika çamurunun süzülmesi ve bileşimi görülmektedir (52), (53). Organik madde oranı düşük (% 1 - 2), filtrasyon oranı 10 - 20  $m^3$ /saat ' dir.

Yüksek besleme ve karbonatlı çözeltiliyle taze çözeltiliyi karıştırmamak için iki basamaklı karbonasyon uygulanmaktadır. Bu işlem sonucu pH 10.3 - 10.5 gibi yüksek değerde kalmaktadır. Ayrıca ligninin beraber çökmemesi için de 3 kademeli karbonasyon yapılmaktadır. Kolon içinde iyi bir kütle transferi sağlanmaktadır. Şekil 5 ' de 2 kademeli daldırmalı kabarcıklı karbonasyonun akış şeması verilmiştir.

Karbonasyonda, çözeltide bulunan sodyumun organik asit tuzları köpüklenmeye neden olur. Köpüklenme sonucu gaz-çözelti transferi engellenir ve aşırı dalgalanmalar meydana gelerek etkili tank hacmi azalır. Buğday samanı siyah çözeltilisinin köpüklenme indeksi pH 10.8 ' de 15, bağının pH 11.0 ' da 14, bambunun 5 ve odunun



Şekil 5: İki kademeli Daldırılmalı Kabarcıklı Karbonasyon İşleminde Akış Şeması  
(14),(35).

pH 11.1 'de 7 dir (13). Köpüklenme sonucu artık CO<sub>2</sub> gazı köpük kabarcıklarında stabil kalarak yüksek bir asitlendirmeye ve lignin çökmesine neden olur (15).

Süzülme etkinliğinde, beraber çöken ligninden başka çökmüş silikanın parçacık boyutlarının da rolü vardır. Silikanın parçacık boyutu üzerinde ise sıcaklığın etkisinden başka, çözeltinin iyonik kararlılığını belirleyen tuz konsantrasyonunun da etkisi bulunmaktadır. Çökmüş silikanın partikül boyutu 1 nm civarında olduğu halde sıcaklık 100 °C ' e kadar çıkartıldığında parçacık boyutu 8 nm 'ye çıkmaktadır (52).

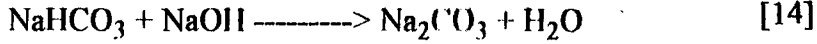
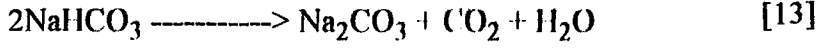
Silika çamuru süzöldükten sonra, çamurda yapışkan siyah çözeltinin geri kazanılması, organik maddeler ve sodyum bileşiklerinin geri kazanılması bakımından önemlidir. Orijinal silika çamuru yıkamadan evvel % 36 oranında yanma kaybı, % 55 silika ve % 8.8 sodyum içermektedir. Soğuk yıkamayla sodyum miktarının % 87 'si ve yapışmış siyah çözeltinin ise % 55 ' i geri kazanılmaktadır. Daha sonra sıcak suyla yıkama işlemi ile de sodyum ve organik madde kayıpları azaltılmaktadır. Eğer silika çamurunda % 30 civarında toplam katı madde varsa kolayca işlenebilir. Diğer taraftan baca gazlarının tümü elektrostatik tutuculardan geçiriliyorsa, tutulan safsızlıklar silika çamuruna % 0.4 oranında karışacaktır (15), (52), (53).

### *1.3.2.8. Siyah Çöze İtilerin Realkalizasyonu ve Dekarbonasyonu*

Karbonasyon işleminde, pH düşüştü ve alkali azalması birlikte ortaya çıkar. pH 10.0 - 10.1 civarına kadar yapılan karbonasyonda artık aktif alkali (AAA) miktarı 1 g/l ' nin altına düşer. Siyah çözeltinin koloidal stabilitesi ve viskozitesi büyük oranda artık aktif alkali miktarına bağlıdır ve bu miktarın 5 - 6 g/l (Na<sub>2</sub>O) civarında olması gerekmektedir (6), (15), (51), (53). Aksi halde buharlaştırma kademesinde büyük problemler çıkmakta ve viskozitede azalma görülmektedir.

Karbonasyon sırasında siyah çözeltideki tüm NaOH tamamen karbonata dönüşür. CO<sub>2</sub> emilmesinin devamıyla karbonatlardan bikarbonatlar meydana gelmeye başlar. Böyle bir durumda siyah çözeltide dekarbonasyon yapılır. Yani siyah çözelti vakum altında buharlaştırılarak bikarbonatlar karbonatlara parçalanır. Eğer karbonasyon pH 10' dan aşağıda yapılmışsa dekarbonasyon çok etkili olur. Çünkü bu pH derecelerinde bikarbonat formu teşekkül eder. pH 10.5 civarındaki bir karbonasyonda çözeltide yeterli AA bulunduğundan bikarbonat teşekkülü başlamaz (51). Dekarbonasyonun ve dealkalizasyonun kimyası aşağıdaki şekilde açıklanabilir:





Dekarbonasyon

Realkalizasyon

Realkalizasyon ise kostikle veya kireçle yapılmaktadır. Kostik katılmasıyla karbonatlanmış siyah çözeltide hem AAA miktarı hem de pH seviyesi yükselmesi hızlı olmaktadır. İlave NaOH ile sağlanan alkali artışı hesaplanandan düşük çıkmaktadır. Bunun nedeni, karbonasyon sırasında pH düşüştüyle ortaya çıkan serbest hidroksil ve karboksil grupları tarafından alkalinin tüketilmesidir (15), (51).

Kireçle tekrar alkalileşme ise kostiğe göre daha ucuzdur. İşlem yeşil çözeltinin kostikleştirilmesine benzer. Ancak aynı AAA miktarı için gerekli NaOH'ın 6 katı daha fazla kireç kullanılması gereklidir. Ayrıca süspansiyon halinde veya çözülmüş haldeki kireç, siyah çözeltinin buharlaştırıcılarda tabakalanmasını artırır.

Dekarbonasyondan sonra yapılan realkalizasyonda % 20 ve daha fazla oranda ekonomiklik sağlanır. Dekarbonasyonla bikarbonatlar karbonatlara çevrildiğinden, bikarbonatların alkali tüketimi önlenir. Dekarbonasyondan sonra siyah çözelti, çok etkili buharlaştırıcılarda 3. devreye kadar % 30 konsantrasyonda buharlaştırıldıktan sonra realkalizasyon yapılır.

### 1.3.2.9. Silika Çamurunun Fizikokimyasal Özellikleri ve Endüstriyel Kullanımı

Günde 100 ton kuru hamur üreten bir kağıt hamuru fabrikasında yaklaşık 3 ton firin kurusu silika çamuru elde edilmektedir. Silika ince partikül boyutu ve diğer özellikleriyle toz teknolojisi sahasında bir çok kullanım alanı bulabilmektedir.

Şu sıralarda silika ve türevleri ya sentetik ürünlerden ya da pirinç dış yaprağı gibi silikaca zengin kaynaklardan elde edilmektedir. Oysa desilikasyon sonucu elde edilen silika ise bir yan üründür. Yani, ilave sermaye ve işletme maliyeti gerektirmediğinden diğer kaynaklardan elde edilen silikaya göre daha ucuzdur. Tablo 22' de silika tortusunun fiziksel özellikleri bazı ticari silika tozlarıyla karşılaştırılmıştır.

Tablo22: Silika Tortusunun Fiziksel Özellikleri (53).

ÖRNEK ÖZELLİĞİ	Yüzey alanı m <sup>2</sup> /g	Yağ emme g/g	Hacim yoğunluk g/cc	Partikül boyutu
Çökmüş çamur (bambu)	14	1.0	0.570	15
Durosil (sentetik) (Almanya)	55	1.7	0.126	--
Silicosil C (sentetik), Almanya (Bayer)	60	1.6	0.192	--
Hissil 442 (sentetik) PPG, A.B.D	45	1.0	0.260	--

Çözünmüş silikanın yüzey alanı biraz düşüktür. Ancak, bazı değişikliklerle bu değer artırılabilir. Silikanın dispersiyonu, sodyum varlığına bağlı olarak kümelenmeye meyli nedeniyle zayıftır. Asitle muamele edildiğinde dispersiyonda önemli iyileşme görülür. Tortunun fiziksel durumu amorf, başlangıç parlaklık (elrepho) % 52 - 54, organik madde % 0.3 - 0.6 , 800 °C ' de yanma kalıntısında parlaklık (elrepho) % 82.0-86.0, toplam SiO<sub>2</sub> % 90 - 91 , sodyum oranı ise % 1.6 - 2.4 civarındadır (52).

Silikanın kullanım alanları aşağıda özetlenmiştir:

*1. Saf silikayla birlikte lastik kuvvetlendirici olarak*

a. Çökmüş silika: Çökmüş silikanın önemli bir kullanım yeri lastik ürünleri imalatıdır. Bu sahada dolgu maddesi ve sağlamlık artırıcı rolü bulunmaktadır. Kuvvetlendirici dolgu maddesi olarak genelde siyah karbon kullanılmakta olup, tamamen yer değiştirmesi lastiğin bazı özelliklerinde zayıflığa neden olmaktadır. Karbon siyahı, yırtılma ve sıcak yaşlandırma mukavemeti vermektedir. Silikanın bir kısım siyah karbonla yer değiştirmesi ile lastiğe kesme ve yontulma mukavemeti verilmeye çalışılmaktadır (52).

b. Esterleştirilmiş silikalar: Yüzey esterleşmiş silikaların dolgu maddesi ve dayanım artırıcı özellikleri araştırılmıştır. Silikanın her bir tipi esterleşmemiş hidrofilik yüzey ve n-butil alkolle esterleşmiş yüzeyle kıyaslandığında esterleşme, gerilme ve yırtılma sağlamlığını artırdığı görülmüştür. Bu işlemde küçük parçalar en yüksek etkiye sahiptir.

SiOH<sub>4</sub> ' ün SiOR<sub>4</sub> (R-butil) ile yer değiştirme derecesi, silikanın partikül boyutu ve yüzey alanı üzerinde etkisi büyüktür.

Lastiğin gerilme, yırtılma direnci ve genel sertliği, 5 - 10 nm gibi gayet küçük çaplı silika tozunun iyice disperse edilmesiyle yüksek oranda artış gösterdiği rapor edilmiştir (51).

### *2. Kozmetik ve eczacılık sahasında*

Aşırı saflıktaki silikanın yüksek şeffaflığı ve yüksek yüzey alanı, diş macunu imalatının gelişmesini sağlamıştır. Diş macununda silika, gliserinle beraber hidrofilik organik polimer kalınlaştırıcısı, yağ deterjanı ve tatlandırıcı materyal içermektedir. Amorf silikanın yüksek yüzey alanı ve yüksek yağ emiciliği özelliği kozmetik sanayiinde pudranın deri üzerinde tutunmasını iyileştirmekte ve su emmeyi artırmaktadır (52).

### *3. Yapışmayı azaltıcı olarak*

Yapışkan maddelerin birbirlerine yapışarak bloke olmasını önlemede uzun zamandan bu yana talk ve nişasta tozları kullanılmaktadır. Fakat aşırı küçük boyutlu ve düşük kırılma indisli bazı silika tozları bu sahada daha etkili olmaktadır. Sofra tuzu, kuru pişmiş karışımlar, kurutulmuş yumurta sarısı, hazır şekerli kahve gibi besin ürünleri ile kimyasal maddeler ve pestisitler v.b.gibi endüstriyel ürünlerin granüle veya toz halinde iken serbestçe akmasını sağlamaktadır (52). Öğütülmüş materyale, ağırlıkça % 1 - 5 oranında zararsız silika tozu katılarak yapışma önlenir. Silika, öncelikle mevcut suyu emer, partiküllerin temasını önler. Ayrıca, polimer filmlerinde yapışmayı önlemek için polimerizasyondan önce monomere silika tozu katılır. Ağırlıkça % 0.2 SiO<sub>2</sub> içeren polimerde yapışma % 50 oranında azaltılır.

### *4. Boya, kaplamacılık ve mürekkep endüstrisinde*

Koyulaştırma ve viskozite kontrolünde kullanıldığı gibi parlaklık düşürücü ve depolamada pigment çökelmesini önlemede kullanılır.

### *5. Optik etki vermede - matlaştırmada*

Çözünmez organik pigmentler çekirdeksi kristal halde tutulmak için silika jeli ile kaplanırlar. Bu ürünler silikanın yaklaşık üçte ikisi oranındadır.

### 6. Gres yağlarında

Hidrokarbon ve silikon yağlarında yüzeyi esterleşmiş silika, yağ koyulaştırıcısı olarak kullanılır. Silika yüzeyleri her iki tür yağ tarafından da kaplanabilir. Oksi-ester grupları ve silikon yağları oksidasyona karşı uzun bir dayanıma sahiptir.

### 7. Silikannın insektisit aktivitesi

Böceklerin üst derisindeki yağsı veya mumsu bileşenler, böceğin su kaybını önlerler. Bu su silika tarafından emilir. Böylece böcek susuzluktan ölür. Yüksek konsantrasyonlu insektisitleri ve kimyevi tarım ilaçlarını koruyucu ve rutubetini ayarlayıcı olarak da kullanılır (52).

### 8. Kağıt endüstrisi

Amorf silika yüksek kaliteli sentetik bir pigment olarak kağıt endüstrisinde dolgu maddesi olarak tanınır. Çok pahalı bir dolgu maddesi olan  $TiO_2$  ' e % 20 - 50 oranında karıştırılmasının, opasite ve parlaklık düşürücü etkisi olup olmadığı araştırılmaktadır (52), (53). Çökmüş silika % 80 ' in üzerinde parlaklık sağlar. Bu şekilde  $TiO_2$  nin yerine rahatlıkla kullanılabilir. Kağıt endüstrisinde ikinci derecede kullanıldığı yerler dolgu, tutunma ve kümielendirme maddesi olarak görev yapar.

### 9. Yüzey gerilimi azaltıcı etkisi

Yüksek poroz ve ince silika jeli poliamid lifine hidrofilik özellik vermek için kullanılır. 10 - 20 mm çapında,  $400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  ' lik yüzey alanına sahip silika jelinin % 1 lik süspansiyonu kullanılarak poliamid liflerine hidrofilik bir özellik verilebilir. Bu işlemle silika, yapışık bir jel filmi şeklini alır. Böylece liflerin yıkanma ve temizlenme özelliği iyileştirilmiş olur (51).

### 10. Seramiklerde silika çamurunu kullanımı

Seramik endüstrisinde düşük oranda termal bozunma veya düşük ağırlık kaybı önemli özelliklerdendir. Silika çamurunda düşük yanma kaybı, seramik ürünlerinde değişik karışımlarda kullanılmak yönünden çok uygun bir hammaddedir. Yanma kaybı  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  ' de % 11.3 ,  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  ' de % 12.4 ' dir (52).

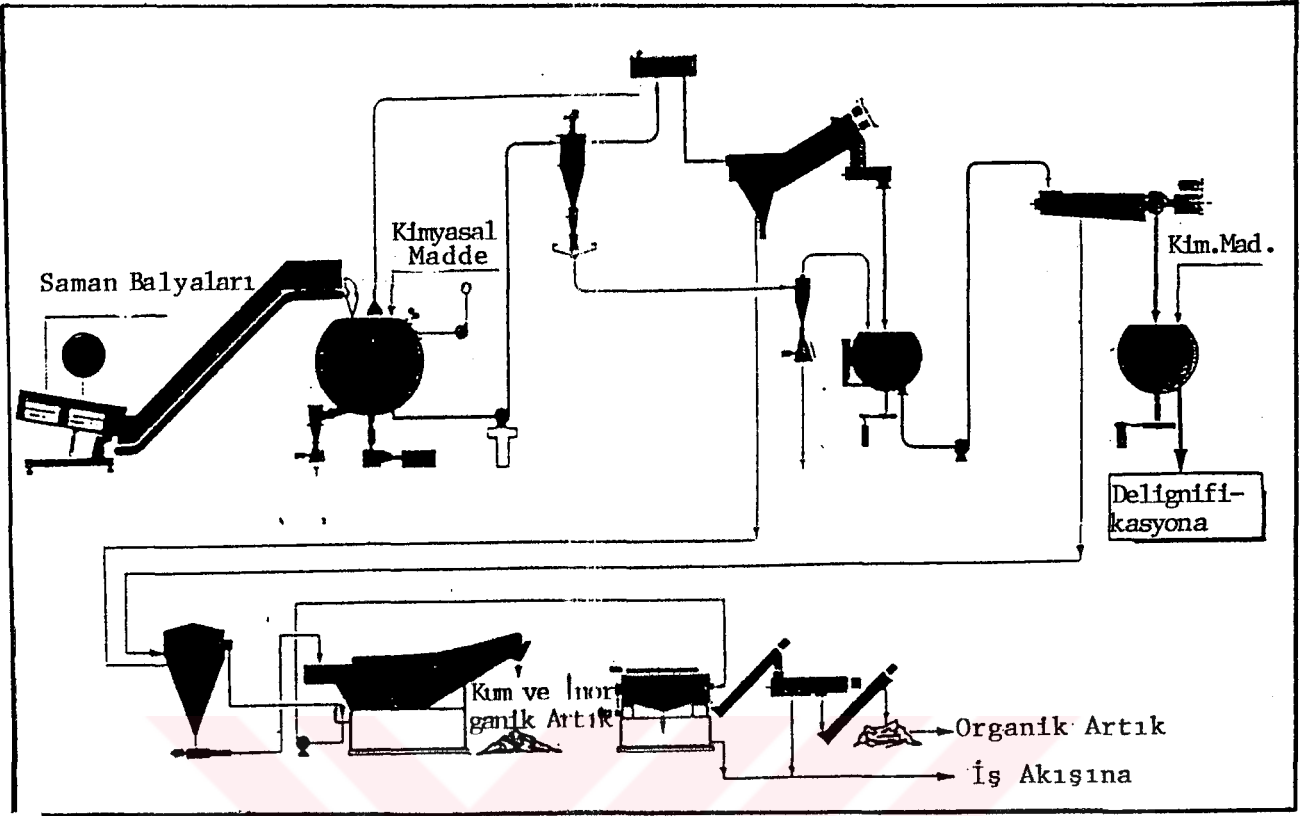
### 1.3.3. Diğer Desilikasyon Metodları

#### 1.3.3.1. Yıllık Bitkilerin Pişirmeden Önce Alkaliyle Muamele Edilerek Silisin Uzaklaştırılması (Ön Desilikasyon)

Tahıl saplarında bulunan silikatlar, bitkinin dış tabakasında yer alan epidermis hücrelerinde yoğunlaşmıştır. Tahıl saplarının silisi uzaklaştırıcı kimyasal maddelerle ön işlemi sonucu epidermis hücrelerinde bulunan silis bileşenleri kolayca çözünerek çözeltiye geçmektedirler.

Kağıt hamuru fabrikası siyah çözeltisinde bulunan tüm silisin % 90 gibi büyük bir çoğunluğu bitki bünyesinden kaynaklanmaktadır. Ön desilikasyonla hammaddedeki silisin % 50 ' den fazlasının uzaklaştırıldığı bildirilmektedir (19), (20). Ön desilikasyon, hammadde hazırlama tekniklerinden yaş sistemin de sağlayacağı bütün avantajları sağlamaktadır (13). Bu avantajların ötesinde, ön desilikasyon ile hammadde bünyesindeki düşük molekül ağırlığındaki hemiselülozlar ve şekerler çözünmektedir. Hemiselülozların pişirme kazanına girmeden önce uzaklaştırılması sonucu siyah çözeltideki yüksek viskozite probleminin de çözümü mümkün olmaktadır. Ayrıca ön işlem sonucu hammadde yumuşadığından, pişirme kademesinde daha az kimyasal madde ile daha kısa sürede pişirme yapılmaktadır. Bu sonuç kesintisiz pişirme tekniklerinde çok önemlidir (39). İtalya' da, NACO yöntemi adıyla ön desilikasyon uygulayan bir fabrika bulunmaktadır. Fabrikada hammadde olarak buğday samanı kullanılmakta ve 50 ton/gün gazete kağıdı ve 50 ton/gün oluklu mukavva üretilmektedir. Fabrika 1985 ' de işletmeye açılmıştır. Fabrikanın ön işlem bölümünde özel olarak yer alan hidropulper bulunur. Yaklaşık 32 kg lık kesilmiş saman balyaları, bağlamada kullanılan teller çıkarılmadan hidropulpere devamlı olarak beslenirler. Hidropulperin yer aldığı ön işlem (ön desilikasyon) bölümü Şekil 6 ' da görülmektedir.

Beslenen balyalar paralel yüzlü, yuvarlak veya değişik boyuttadırlar. Alkali miktarı, taze saman için % 1, eski saman için % 2 oranında NaOH veya Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> olarak ilave edilir. 15 - 20 dakika, 50 °C ' de yüksek karıştırma hızı uygulanır. Ön işlem sırasında ağır maddeler (metal, taşlar vb.) hidropulperin altından uzaklaştırılırlar. Balyalamakta kullanılan plastik filmler, çelik veya naylon ipler gibi hafif maddeler ise özel dizayn edilmiş bir kırma ünitesinde toplanırlar (20). (RAKTA fabrikasında ise pirinç sapları öncelikle kesilerek pnömatik yolla depolanmakta ve tozları alındıktan sonra direkt olarak hidropulpere % 3 konsantrasyonda boşaltılmaktadır (55).) Hidropulperde % 6 konsantrasyonda işlenen buğday samanı türbülans sonucu 40 - 50



Şekil 6 : Saman Ön İşlemi İş Akışı

mm uzunlukta kısaltılırlar. Saman süspansiyonu hidropulperden küçükyabancı parçaların ve kumların tamamen ayrılması için özel dizayn edilmiş bir sulandırıcıya pompa ile beslenirler. Defibre edilen saman yıkanır ve preslenerek % 25 - 30 kuruluğa getirilir.

Samanda, yanlış toplama ve / veya depolama sonucu kısmen çürüme görülür. Böyle bir samanın ön desilikasyonu standart özellikte hamur elde edilir. Fakat verim düşük olur.

Ön işlemin verimi samanın kalitesine ve kimyasal bileşimine bağlı olarak % 80 - 90 arasındadır (19).

Ön desilikasyon sonucu aşağıdaki avantajlar sağlanır (19), (20), (56), (57):

1. Samandaki toplam silikanın % 50' si uzaklaştırılır.
2. Kağıt üretiminde kullanılmayan ve ağartılması zor olan parankima ve epitel hücrelerinin % 30' u uzaklaştırılır.
3. Tahıl samanındaki vakslar uzaklaştırıldığından pişirme kademesinde samanın emprenyesi kolaylaşır .
4. Tahıl samanında bulunan NaCl ve çözünebilir tuzların miktarında azalma sağlanır. Topraktan hammadde bünyesine giren Cl<sup>-</sup> iyonlarının miktarı normalden fazla

olduğunda, siyah çözeltinin yakılması ve kimyasal geri kazanma kademesinde problemler çıkmaktadır.

Ön desilikasyonda taze su ihtiyacı 15 m<sup>3</sup> /ton hamurdur. Silikanın en fazla oranda bulunduğu morfolojik kısım yapraklardır. Buğday samanında ise yapraklar tüm sap ağırlığının % 40' ını meydana getirir ve % 8 oranında silis içerirler (23). Ön desilikasyon sonucu en fazla uzaklaşan yaprak kısmı olmaktadır.

### *1.3.3.2. Islak Hava Oksitlemesi Metodu*

Bu yöntemde, siyah çözeltideki organik maddeler moleküler oksijenle tamamen oksitlenmektedir. Yüksek sıcaklık ve basınç gereklidir. Bu sıcaklık organik oksidasyonun seviyesine göre ayarlanmakta olup, % 95 - 98 oksidasyon için 300 - 320 °C sıcaklık gereklidir. Reaksiyonun ekzotermik ısısı sulu faza buradan da buhara çevrilmektedir. Basınç genelde 2500 - 3000 psig' dir (18).

Oksitlenmiş çözelti konsantre sodyum karbonat ve biraz da sodyum bikarbonat içermektedir ve direkt olarak kostikleştirme ünitesine gönderilmektedir. Organik fraksiyon ise % 95 - 98 oranında oksitlenmiş olarak kahr. Bu işlemde geleneksel geri kazanma işlemindeki yakma ve eriyik çözme devrelerinin yerini oksitleme işlemi almıştır (6), (18).

Kostikleştirme kademesi geleneksel şekilde yapılmakta ve 180 g/l NaOH elde edilir. Siyah çözeltinin ön buharlaştırılmasına gerek yoktur. İşlem % 12 konsantrasyonda gerçekleştirilmektedir.

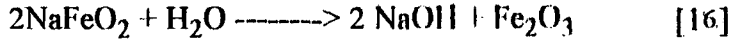
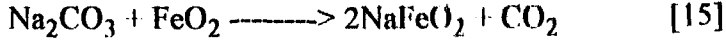
Bu işlemde silika oksitleme tankında, inorganik safsızlıklar Ca, Mg, Al kompleksleri olarak ve lifler pH 8.5 - 9.0 ' da çökelerek ayrılır. Tankta bulunan çökelmiş silika çamuru yıkanarak, organik madde ve karbon parçaları uzaklaştırılır.

### *1.3.3.3. Direkt Alkali Geri Kazanma Sistemi (DARS)*

Avusturya' da, sistemin uygulandığı fabrikada soda-AQ metoduyla 50.000 ton/yıl ağartılmış saman hamuru üretilmekte, baskı ve yazı kağıdı imal edilmektedir.

Esmer hamur, yıkayıcılardan sonra siyah çözelti % 85 - 90 oranında çözünmüş organik kimyasallar içermektedir. Siyah çözelti çok etkili buharlaştırıcılarda % 46 katı konsantrasyonuna kadar çıkarılarak, 1 mm boyutundaki sıvılaştırılmış demir oksit

partiküllerinin bulunduğu bir yatak içersine püskürtülür. çözeltildeki organik maddeler yanar ve  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  demir oksitle sodyum ferrit ( $\text{NaFeO}_2$ ) vermek üzere reaksiyona girer (58).



Sodyum ferrit 90 - 100 °C ' de katışı akımlı kolonda hidrolize edilerek NaOH elde edilir. Bu işlemi takiben beyaz çözeltili süzülerek hazırlanır. Kostikleştirme verimi % 90 ve NaOH 120 g/l konsantrasyonundadır.

Sıvılaştırılmış demir oksit partiküllerinin bulunduğu yatak sıcaklığı 130 °C ' dir. 120 °C ' da çıkan baca gazları süper ısıtıcıdan ve ekonomizörden geçirildikten sonra elektrostatik toz tutucuyla tozlarından temizlenir.

Siyah çözeltilde bulunan silika çözünmez formda yatak külünde bulunur. Soğuk yıkamayla yataktan alınarak süzülür ve uzaklaştırılır. Yatak külündeki çözülmüş tuzlar soğuk yıkama ve sıcak süzmeyle uzaklaştırılırlar.

#### 1.3.3.4. Direkt Gaz Fazına Geçirme Sistemi (IGS)

Bu sistemde 500 - 600 °C ' de sıvılaştırılmış buhar yatağı bulunan bir termokimyasal dönüşüm reaktörü bulunur. Organik bileşenler gaz fazına, inorganik bileşenler de toz formuna dönüştürülür. Çözünmez serbest formdaki silika yeşil çözeltilinin süzülmesiyle kolayca ayrılır. Sistemin geniş izahı bölüm 1.2.6 ' da verilmiştir.

#### 1.3.3.5. MKCR Sistemi

% 40 konsantrasyonundaki siyah çözeltiliye kuru pirinç yaprağı karıştırılmakta ve 700 °C ' da yakılmaktadır. Yanma ürünleri sodyum silikat ve sodyum karbonattır. Elde edilen kül sulandırılıp süzülürken sonra % 60  $\text{CO}_2$  içeren baca gazlarıyla karbonlaştırılır. Sistemin açıklanması bölüm 1.2.6 ' da verilmiştir.

#### 1.3.3.6. Bakterilerle Fermantasyon

Silika miktarı 4.45 - 10.27 g/l olan pirinç siyah çözeltilinde iki çeşit bakteri ile fermantasyon yapılır. 1. doğal bakteri; 2. seçilmiş ve kültüre edilmiş bakteri (A-1, A-2, A-3, C, B).



Bakterilerle fermentasyon sırasında çözeltildeki karbonhidrat degradasyon ürünleri parçalanırken, lignin degradasyon ürünleri değişmemektedir. Ayrıca asetik asit ve formik asit miktarında artış sağlanmaktadır. Organik asit miktarındaki artış çözeltide pH düşüşü meydana getirmekte, böylece silika çöktürülmektedir (59).

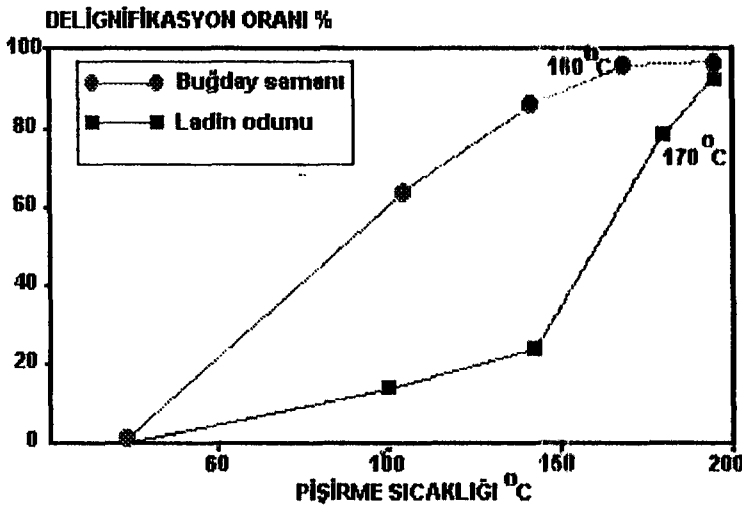
Çalışma sonuçlarına göre, en uygun sıcaklık, oda sıcaklığı olup  $37^{\circ}\text{C}$  ' dir. pH 10.27 ' de toplam silikanın % 93.33 ' ü çökerek ayrılmış ve bu pH seviyesinde çözeltideki toplam katı madde miktarında % 11.74 ' lük bir azalma görülmüştür (59).

Kültür mantarı ile yapılan fermentasyonda, oksijensiz ortamdaki pH düşmesi, oksijenli ortamdaki pH düşmesinden, yani fermentasyondan daha hızlı olmuştur. Doğal bakteriyle pH 10.98 ' den 2 günden fazla bir zamanda pH 10.3 ' e düşürülmüştür. Bu pH ' da % 93 civarında bir desilikasyon sağlanmıştır.

Oksijensiz bir ortamda doğal bakteriyle pH 10.98 ' den üç günde 10.13 ' e düşülürken ; kültüre mantarlardan A-1 ile 9.36 ' ya , A-2 ile 7.93 ' e , A-3 ile 7.52 ' ye düşülmüştür (59).

#### 1.4. BUĞDAY SAMANININ ALKALİ DELİGNİFİKASYONU

Buğday samanının alkali delignifikasyonu Şekil 7 ' de görüldüğü gibi odundaki alkali delignifikasyonundan çok farklıdır.



Şekil 7 : Buğday Samanı ve Ladin Odununun Soda Delignifikasyonu (30).

Piştirme sıcaklığı 100 °C ' a ulaşınca kadar delignifikasyon oranı kesintili sistemde ladinin delignifikasyonundan çok hızlıdır. Piştirme sıcaklığı 100 °C ' a varınca buğday samanı lignininde % 60 - 70 ; 160 °C ' de ise % 90 delignifikasyon oranına ulaşılmaktadır. Ladinde ise 140 °C ' ye kadar delignifikasyon oranı sadece % 20 ; 170 °C ' de ise % 80 delignifikasyon oranına varılır (30).

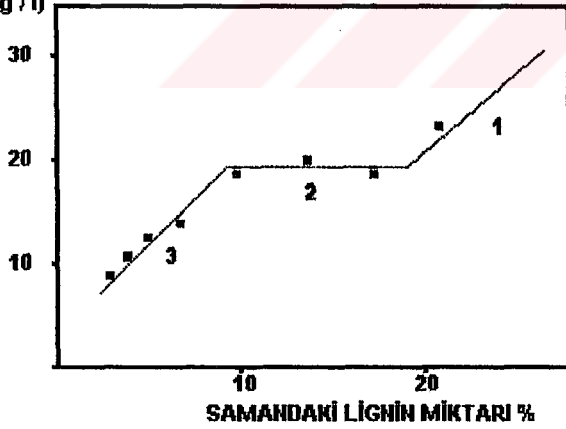
Buğday samanı için soda delignifikasyonu üç ana devreye ayrılabilir: Piştirmenin başlangıcından sıcaklığın 100 °C ' a varıncaya kadar ana delignifikasyon, 100 °C ' den 160 °C ' ye kadar ek delignifikasyon ve 160 °C ' den sonra artık delignifikasyondur.

Delignifikasyonda, alkali iki görev yapar:

1. Reaktif olarak, ligninle reaksiyona girerek, lignin makromoleküllerini degrade eder.
2. Çözücü bileşen olarak, su ile çözücü bir yapıya girerek ligninin fragmentlerini çözer.

Alkali tüketimi ile delignifikasyon arasındaki ilişkinin anlaşılması delignifikasyonun anlaşılmasını kolaylaştıracaktır. Sekil 8 'de delignifikasyon oranına göre alkali tüketimindeki değişme sunulmuştur.

**PIŞIRME ÇÖZELTİSİNDEKİ  
ALKALİ KONSANTRASYONU  
(g / l)**



Şekil 8: Lignin Miktarının Fonksiyonu Olarak Alkali Tüketimi (60).

1. fazda sıcaklık çok düşüktür. Alkali tüketimi, ester bağları gibi stabil olmayan kimyasal bağların parçalanmasına harcanır. Alkali en fazla oranda hammaddedeki asidik bileşenlerin nötralizasyonunda tüketilir. Tüketilen alkali miktarı 100 gram kuru saman başına 4.5 g NaOH ' dir.

2. fazda sıcaklık 100 °C ' nin üzerinde değildir. 1. fazdaki ligninin izolasyonu nedeniyle lignin çözünmesi devam eder. Delignifikasyonda degradasyon yoktur. Bu nedenle alkali tüketiminde artış görülmez.

3. faz çok karmaşıktır. 1. ve 2. fazda çözünmüş bileşenler alkaliyle stabil hale gelinceye kadar ikinci bir reaksiyona girerler. Sıcaklığın artışıyla lignin ve karbonhidratlarda hızlı bir reaksiyon başlar. Bu fazdaki reaksiyonlar üç gruba ayrılabilir. a. ligninle reaksiyon, b. karbonhidratlarla reaksiyon c. pişirme sırasında çözünmüş bileşenlerle reaksiyon.

Kullanılan alkali, organik asitlerin nötürleştirilmesi, lignin ve karbonhidrat reaksiyonları ve çözünmüş maddelerin ikinci reaksiyonları için harcanır. Bu reaksiyonlardaki alkali tüketimi  $4.5 < 7.5 > 3.5$  g NaOH / 100 g kuru samandır (60). Toplam alkali tüketiminin % 78 ' i karbonhidrat ve çözünmüş karbonhidratların ikinci reaksiyonları için tüketilir. Bu oran, oduna oranla biraz fazladır. Bunun nedeni samanda lignin miktarının düşüklüğü olabilir.

Samanın pişirilmesinde, sıcaklık 100 °C ' a gelmeden önce toplam bileşenlerin % 25 ' i çözünmektedir. Çözünen bileşenlerin reaktiflerle reaksiyonu lif yapısındaki bileşenlere göre daha kolay başladığından, çözünmüş bileşenlerin reaksiyonu daha şiddetlidir.

Buğday samanının delignifikasyonu için aktivasyon enerjisi ladin odunu için gerekenin yaklaşık yarısıdır. Dolayısıyla maksimum pişirme sıcaklığının odun türlerindeki kadar yüksek olmasına ihtiyaç yoktur. Bu nedenle alkali delignifikasyonunda, maksimum sıcaklığın 150 °C ' den fazla olması gerekmez (30). Tablo 23 ' de farklı hammaddelerin delignifikasyonu için gerekli aktivasyon enerjileri gösterilmektedir.

Tablo 23 : Değişik Hammaddelerin Delignifikasyonu İçin Aktivasyon Enerjileri (30)

HAMMADELER	AKTİVASYON ENERJİLERİ (J/ mol)		
	SÜLFAT	SODA-AQ	SODA
Ladin	7619	--	--
Kavak	6762	--	--
Buğday samanı	3571	3752	--
Pirinç samanı	--	2543	2833

Tabloya göre sülfat metodu için ladinin aktivasyon enerjisi 7619 J/mol olduğu halde buğday samanı için aktivasyon enerjisi 3571 J/mol olup ladininkinin yarısından daha azdır.

Buğday samanı lignini, alkalen ortamda odun lignininden çok fazla çözünür. Örneğin oda sıcaklığında % 1 NaOH çözeltisiyle toplam buğday samanı lignininin % 63 ' ü çözünür. Alkalen çözünürlük, buğday samanının morfolojisine, saman lignininin molekül ağırlığına ve bunun dağılımına, fonksiyonel gruplara ve hemiselülozlarla bağ yapılarına bağlıdır (61).

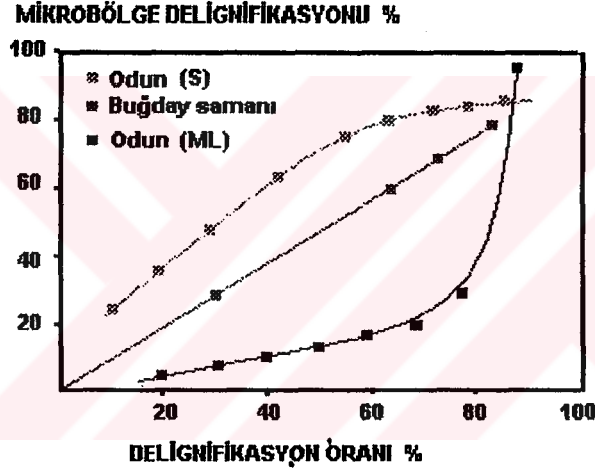
Buğday samanı lignininin molekül ağırlığı  $7,5 \times 10^3$  , pirinç samanı lignininin molekül ağırlığı  $8,7 \times 10^3$  , huş odunu lignininin molekül ağırlığı  $18,2 \times 10^3$  ve ladin odununa ait ligninin molekül ağırlığı  $20,6 \times 10^3$  dür. Buğday samanı lignininin molekül ağırlığı huş odunu lignininin molekül ağırlığının % 40 ' ı ve ladin odunu lignininin molekül ağırlığının ise % 36 ' sıdır (30). Buğday samanı lignininin molekül ağırlığının dağılımı huş lignininin molekül ağırlığı dağılımından daha düşüktür. Buğday samanı lignininin % 75 ' nin molekül ağırlığı 10.000 ' den düşüktür. oysa huş lignininin molekül ağırlığının % 42 ' si 10.000 den düşüktür.

Lignindeki fonksiyonel grupların miktarı ve tipi, pişirme ortamında, lignin makromoleküllerinin ve lignin fragmentlerinin reaktiflik ve çözünürlük derecesini etkiler. Buğday samanı, pirinç samanı ve dev karnış, odundan daha fazla asit grupları (fenolik -OH ve -COOH) içerirler. Fenolik -OH grupları sayesinde alkali ortamda lignin makromoleküllerindeki  $\alpha$ - ve  $\beta$ - aril-eter bağları kolayca koparlar ve asit grupları da ligninin çok fazla hidrofilik bir yapı kazanmasını sağlar. Buğday samanı lignininde 100 C<sub>9</sub> ünitesindeki fenolik -OH miktarı 43, huşta 9 - 13, ladinde 15 - 30 ve pirinç samanında 41 dir. Buğday samanı ligninindeki -OCH<sub>3</sub> grubu yumuşak ve sert odundaki metoksil grupları miktarının arasında bulunmaktadır ( 90 < 105 < 130) (Ladin < buğday samanı < huş).

Odunun delignifikasyonu ile karşılaştırıldığında diğer önemli bir fark ise, buğday samanının alkali delignifikasyonunda büyük oranda lignin karbonhidrat karışımının uzaklaşmasıdır. Oda sıcaklığında, 1N NaOH ve çözelti/buğday samanı oranı 8 : 1 şartlarında yapılan bir delignifikasyonda iki saat içinde % 40 oranında bir delignifikasyon sağlanmış ve çözülmüş ligninin % 36.5 ' i alkali lignin, % 60.1 ' i lignin-karbonhidrat karışımı ve % 3.2 ' si de düşük moleküllü lignin olmuştur (61).

Buğday samanının ksilan hemiselülozu, yumuşak odunun ksilan hemiselülozuna benzer. Bilhassa arabino-4-O-metilglukuronoksilan' a benzerlik gösterir. Fakat buğday samanındaki ksilanda polimerizasyon derecesi (DP) 84, odunda ise 120 den fazladır. Buğday samanında pentozan uzaklaşması, pişirmenin başlangıç safhasında yani sıcaklığın 100 °C 'ye varıncaya kadarki devrede oldukça fazladır. Bu periyot içersinde pentozan % 47 oranında çözünür ve çözünen kısım lignin-karbonhidrat karışımıdır (30).

Soda delignifikasyonu sırasında, buğday samanının sekonder çeper (S), orta lamel (ML) ve pirimer çeperdeki (P) delignifikasyon oranı hemen hemen aynıdır. Sekil 9 'dan de görüldüğü gibi odunun alkali pişirmesinde ise sekonder çeper lignini, orta lamel ligninine oranla çok daha hızlı çözünmektedir. Toplam delignifikasyon oranı % 50 ' ye vardıkdan sonra orta lamel lignininde çözünme artmaya başlar.



Şekil 9: Buğday Samanı ve Odunun S ve ML ' deki Delignifikasyonu (30).

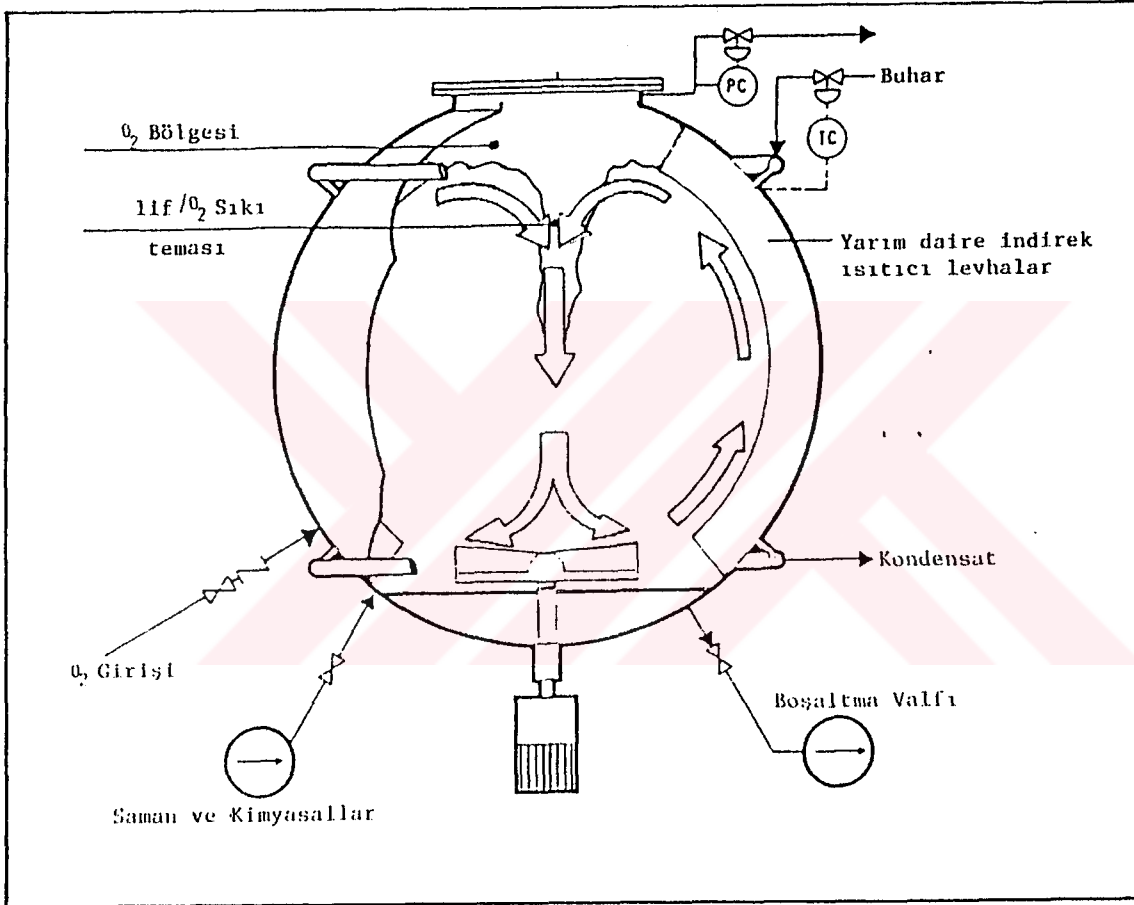
Odun ve buğday samanı ligninlerinin kimyasal yapıları arasındaki fark büyük ölçüde doğal yapısından kaynaklanmaktadır. Buğday samanının açık yapısı pişirme çözeltilisinin empenyesini kolaylaştırır. Hem S hem de ML ' den çözünmeyle ligninin fragmentleri meydana gelir (62).

#### 1.4.1. NACO Delignifikasyonu

Delignifikasyon, alkali-O<sub>2</sub> teknolojisine dayanır. Alkali, geri kazanma devresinden alınan yeşil çözeltideki Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile % 4 - 5 oranında katılan NaOH ' dir. Sodyum hidroksit, yıkama ve geri kazanma devresinde alkali kayıplarını karşılamak için ilave edilir.

Kimyasal maddeler ön işlenmiş samanın ağırlığı üzerinden küçük bir pulperde katılır. Bu pulperde etkili bir karıştırma sağlanır. % 7 - 8 yoğunluktaki kimyasal madde/saman süspansiyonu iki pompa ile 6 bar basınç ve 130 °C sıcaklıktaki birinci basınçlı turbopulperde pompalanır.

Oksijen miktarı ön işlenmiş samanın ağırlığına göre % 6 - 8.5 arasındadır. Şekil 10 ' de gösterilen turbopulper NACO delignifikasyonunun kalbi olarak ifade edilmektedir.



Şekil10: Turbopulperde Çalışma Sistemi

Turbopulperde aşağıdaki avantajlar sağlanmaktadır:

1. O<sub>2</sub> ile liflerin çok yakından temasını sağlamak için gerekli kütle transferi sağlanır. Bu işlem geleneksel karıştırma işleminde sağlanmaz.
2. Liflerin etkili olarak işlem görmesi sağlanır.
3. Lifler yeterince bireysel hale gelemez veya delignifiye olamazlarsa, pulperin altındaki delikli tablanın üzerinde daha uzun kalmaları sağlanmaktadır.

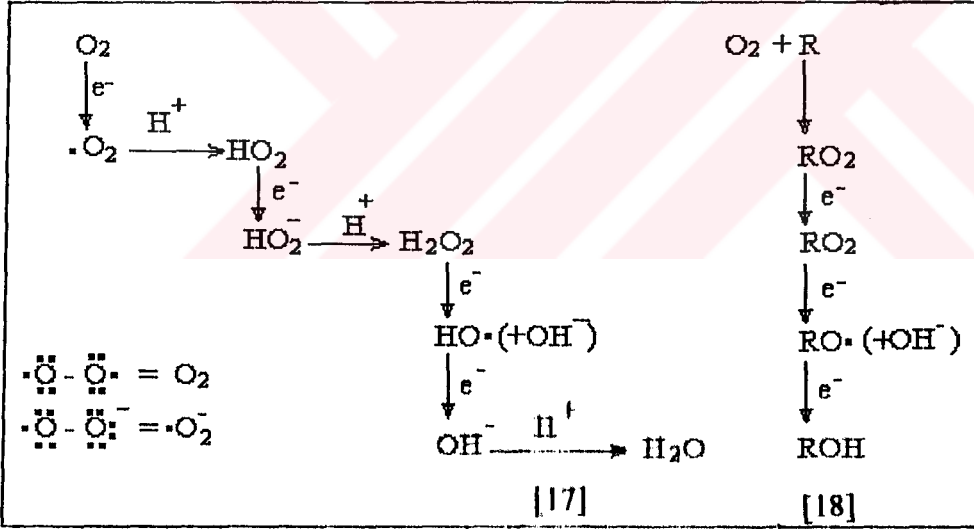
4. Saman-kimyasal madde süspansiyonunun ısıtılması indirekt yolla yapılmaktadır. Bu işlem pulperdeki kuvvetli sirkülasyon sayesinde sağlanır.

Liflerdeki etkiyi artırmak ve daha iyi homojenlik sağlamak için ikinci bir turbopulper kullanılır. Birinci pulperde kısmen delignifiye olmuş hamur ikinci pulperde 3 - 6 mm ' lik eleklerden geçirilir. Böylece artıkların doluşturılması giderilmiş olur.

Delignifikasyondan sonra hamurun kappası numarası 15 - 16 arasında ve parlaklığı 50 - 52 ' dir. Ön işlem ve delignifikasyon olarak toplam verim 48 - 52 arasındadır.

#### 1.4.2. $O_2$ -NaOH Delignifikasyonunun Kimyası

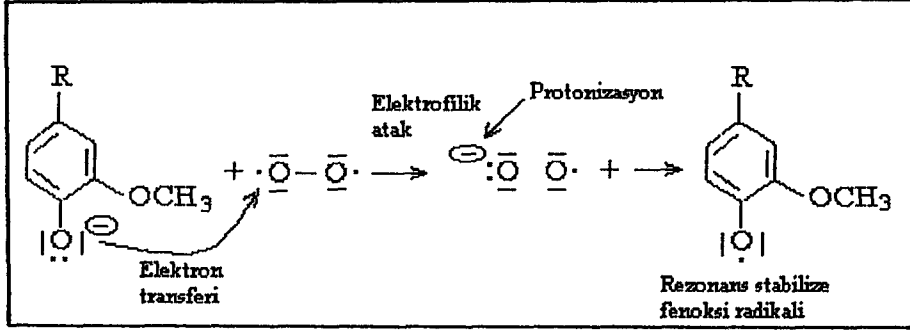
Oksijenin normal olarak çiftlenmemiş iki elektronu bulunmaktadır. Reaksiyonları sırasında dört ana devre ile suya indirgenir. Ara ürünler olarak meydana gelen peroksi ve hidroksi radikalleri oldukça güçlü ve spesifik oksitleyicilerdir. Moleküler oksijenin suya indirgenmesi Şekil 11' de gösterilmektedir.



Şekil 11: Moleküler Oksijenin Suyu İndirgenmesi

Sürekli elektron alımı sonucunda oksijenden, önce peroksi radikali, sonra hidrojen peroksit ara ürünleri ve son olarak da su meydana gelir. Bu bileşenler içerisinde  $O_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $HO_2$  gibi iyonik formda olanlar ılımlı oksitleyicilerdir. Fakat,  $O_2^\bullet$ ,  $HO_2^\bullet$  gibi radikaller kuvvetli oksitleyiciler olup selektif olarak yalnız lignini oksitlemeyip karbonhidratları da oksitlerler (64), (65).

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 veya rezonans yoluyla stabilize olmuş fenoksi radikaliyle reaksiyona girerek peroksi bileşiklerini verirler. Bu bileşikler de yeniden düzenlenerek hidroksi radikallerine çevrilirler (63),(66).



Şekil12: Fenolik Çekirdek Üzerine Oksijen Başlangıç Atağı (66).

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 (64).

Fenoksi radikalleri üzerine oksijen ve oksijenin indirgenme ürünlerinin etkisi sonucunda peroksitler meydana gelir. Oksijen, normal halde veya radikal halde zincirleme radikaller reaksiyon verebilmektedir.

Fenoksi ve peroksi radikalleriyle ilgili reaksiyonlar iyi anlaşılmamaktadır. Delignifikasyonu ve liflerin alkali ortamda çözünmesini sağlayan reaksiyon mekanizmaları hakkında öneriler aşağıdaki şekilde özetlenmektedir:

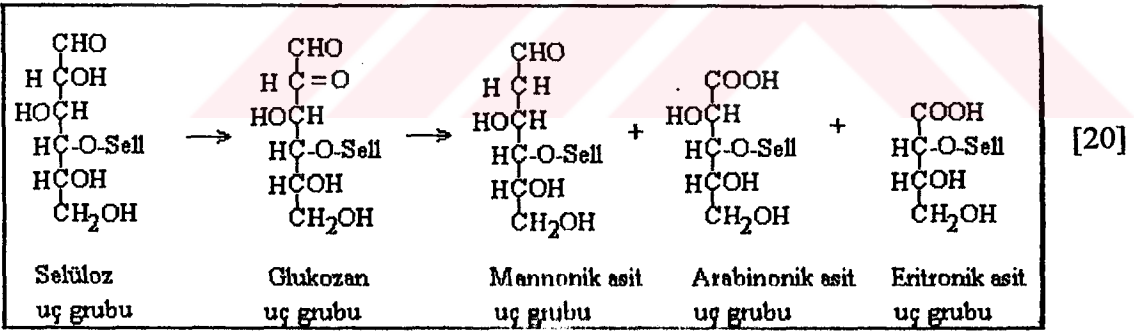
1. Lignin makromolekülünün parçalanması,
2. Lignin üzerinde meydana gelen asit grupları sonucu, ligninin hidroksil karakterinin artması,
3. Fenolik halkanın değişime uğraması ve parçalanması,
4. Fenolik halkanın kondenzasyonu, yan zincirlerin oksidasyonu ve fenolik halkanın demetoksilasyonu
5. Alkali ortamda kinonların degradasyonu (65), (66).



Oksijenin alkali ortamda, öncelikle lignini oksitlemesinin nedeni, ligninin daha kolay oksitlenebilen bir yapısı olmasından kaynaklanmaktadır. Böylece, lignin mevcudiyetinde, selülozun oksitlenmesi azalmaktadır (9).

#### 1.4.3. Alkali Ortamda Oksijenin Selüloz ve Hemiselüloz Üzerine Etkisi

Oksijen-alkali oksidasyonunda, polisakkaritlerin ana reaksiyonları üç gruba ayrılabilir: Soyulma reaksiyonları, uç grubun stabilizasyonu ve polisakkarit zincirinin kopması. Reaksiyon sırasında oksijenin faydası, uç aldehit grubunun, reaksiyonu sonucu aldonik asit uç grubuna dönüşerek stabilize olmasıdır. O<sub>2</sub>-NaOH ortamında oksijen, polisakkaritlerin uç monomerleri üzerindeki indirgen grupları radikaller bir oksidasyonla oksitleyebilir. Oksijen, selülozun uç monomerleri üzerindeki aldehit ve karbonil gruplarının hidrojenleriyle reaksiyona girerek glukozan grubu meydana getirir. Bu ara ürün daha ileri derecede yükseltgenerek hidroliz olur veya aldonik aside dönüşür. Glukozanın oksijenle doğrudan oksidasyonu sonucu arabinonik, eritronik asit, ve mannonik asitler ara ürünleri meydana gelir. Bir miktar da glukonik, ribonik ve treonik asitler meydana gelmektedir (63), (64), (67). Stabilizasyondan önce reaksiyon şartlarına göre 10 - 50 şeker birimi soyulma reaksiyonuyla ayrılmaktadır. Şekil 13 ' de oksijen-alkali yükseltgenmesinde selülozda aldonik asit uç gruplarının meydana gelmesi görülmektedir.



Şekil 13: Oksijen-Alkali Yükseltgenmesiyle Selülozda Aldonik Asit Uç Gruplarının Meydana Gelmesi (63), (64), (65).

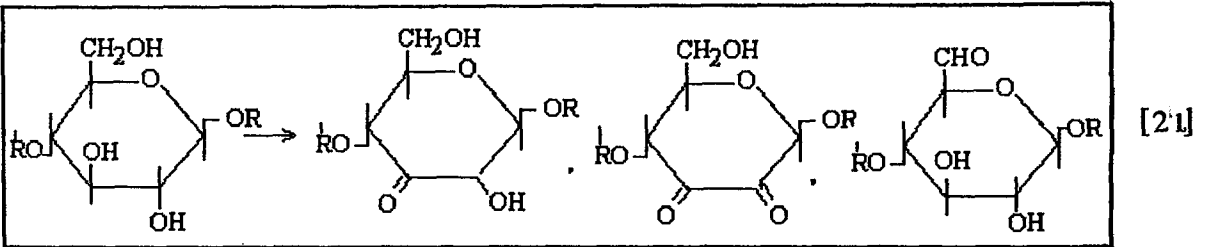
Aldonik asitler sayesinde polisakkaritlerin, soyulma reaksiyonuna karşı dayanımı artsa da, arabinonik asitler 130 °C ' de degradasyona uğramakta, mannonik ve eritronik asitler de 150 °C 'nin altında stabil kalabilmektedir. Aldonik asitler O<sub>2</sub>-alkali ağartma şartlarında stabil, oksijen alkali pişirme ortamında yüksek sıcaklıktan dolayı degradasyona uğrayabilirler. Alkole dönüşerek stabilize olan uç gruplar oksijenin etkisiyle kolayca oksitlenebilir.

#### 1.4.4. O<sub>2</sub>-Alkali Pişirmesinde Selülozun Degradasyonu

En zararlı polisakkarit reaksiyonu polisakkarit zincirinin kesilmesiyle ortaya çıkan depolimerizasyon reaksiyonudur. Asıl depolimerizasyon reaksiyonu, şeker birimindeki C<sub>2</sub>- nin oksidasyonla karboksil grubuna yükseltgenmesidir. C<sub>3</sub>- ' ün yükseltgenmesi de aynı sonucu doğurur. Çünkü keto grubu C<sub>2</sub>- ile C<sub>3</sub>- arasında dolaşmaktadır. Alkalin şartlar altında C<sub>2</sub>- keto şeker grubu C<sub>4</sub>- deki β-alkoksi eliminasyonuna karşı oldukça duyarlıdır. Böylece zincir koparak yeni indirgen uç grup meydana gelir. Oksitlenmiş şeker birimi ya bozunur ya da furanozidik bir aside dönüşür.

Delignifikasyon sırasında meydana gelen hidroproksitler genel anlamda bir hidrojen peroksit türevleri olup, HOOH formülünde bir hidrojen atomunun yerini organik bir radikal alır. ROOH ve HOOH bizzat kuvvetli oksitleyiciler olup, bilhassa, odun içinde bulunan katalitik orandaki geçiş metalleri iyonlarının etkisiyle radikaller bileşikler halinde ayrışmaya elverişlidirler. Bu ayrışmada etkili olan katyonlar şunlardır: Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup>, Fe<sup>+2</sup>, Co<sup>+2</sup>, Co<sup>+3</sup>.

Geçiş metalleri iyonları H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ' yi ayrıştırmakta ve meydana gelen serbest hidroksi radikalleri selülozu degradasyona uğratmaktadır. Geçiş metalleri sudan, hammadde ve ekipmanlardan kaynaklanır. Hidroksi peroksitlerin ve geçiş metalleri iyonlarının konsantrasyonu selüloz degradasyonu üzerine büyük bir etkiye sahiptir (66). Selülozun degradasyonu alkali oranı arttıkça artmakta, magnezyum iyonları ilavesiyle azalmaktadır (65), (67). Şekil 14 ' de oksijen ve radikallerle selülozun oksidasyonu görülmektedir.



Şekil 14 : Oksijen ve Radikallerle Selülozun Oksidasyonu (63), (65).

## II. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. MATERYAL

#### 2.1.1. Araştırma Materyalinin Üretim Potansiyeli ve Seçimi

Dünya toplam kağıt hamuru üretiminde yıllık bitkilerin payı 1970 ' den sonra hissedilir bir artış göstermiştir. Tablo 23 ' de görüldüğü gibi 1975 ' de kağıt hamuru üretiminde yıllık bitkilerin kullanım oranı % 6.8 iken 1985 ' de bu oran % 8.1' e yükselmiştir. Her geçen yıl yıllık bitkilerin kullanım oranı daha da artmaktadır. Nitekim yıllık bitkilerden kağıt hamuru üretiminde yıllık artış oranı oduna göre 2 kat olup, yıllık bitkilerdeki artış oranı 1985-90 arasında % 4.7 iken, odundaki artış aynı yıllar arasında % 2 ' de kalmıştır (1), (68).

Tablo 24 : Dünya Kağıt Hamuru ve Kağıt Üretim Kapasitesi ve yıllık artış oranı (68).

TOPLAM KAPASİTE	Milyon ton			
	1975	1980	1985	1993
Toplam odun hamuru kağıt türleri	126.8	139.2	151.2	155.4
Yıllık bitki hamuru	9.3	11.6	13.3	8.6
Yıllık bitki hamurunun toplamdaki oranı %	6.8	7.7	8.1	5.3
ORTALAMA YILLIK ARTIŞ ORANI %				
	1975-1980	1980-1985	1985-1993	
Toplam odun hamuru kağıt türleri	1.9	1.7	0.3	
Yıllık Bitki hamuru	4.5	2.7	4.4 *	

\* Azalma

Yıllık bitkiler elde edildikleri kaynaklara göre 4 grupta sınıflandırılabilir. Bunlar: 1. bitki veya ot sapı lifleri (ekin sapsarı, otlar, kamışlar, bambu, şeker kamışı sapı) 2. soymuk lifleri (keten hint keneviri, kenevir), 3. yaprak lifleri (sisal keneviri, abaka), 4. tohum saç lifleri (pamuk) (3). Bunlardan soymuk lifleri, yaprak lifleri ve tohum saç lifleri özellikle tekstil üretiminde kullanılırken; bitki sapı lifleri genel amaçlı kağıtların üretiminde kullanılmaktadır.

Yıllık bitki lifleri bir diğer sınıflamada ise 3 kategoriye ayrılmaktadır: 1. tarımsal artıklar (şeker kamışı, süpürge darısı, mısır sapsarı, pamuk sapsarı, pirinç samanı, ekin samanları), 2. Tabii yetişen bitkiler (hint kamışları, esparto, elephant otları, kamışlar,

sabati otları, johnson otları, papirus), 3. lifleri için yetiştirilen ekinler (a. soymuk lifleri, b. yaprak lifleri, c. tohum tüyleri) (25).

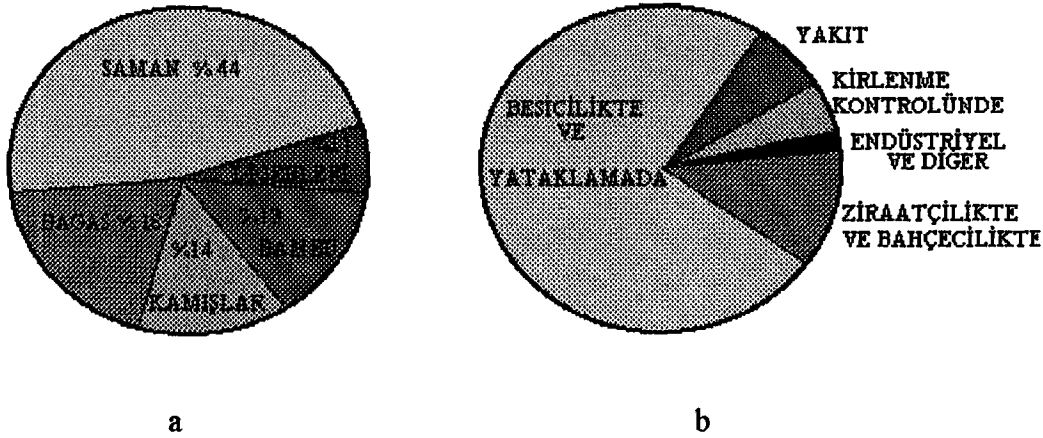
FAO raporlarına göre, 1990 yılında dünya' da yıllık bitkilerden kağıt ve karton üretimi 15,6 milyon ton olup, bu miktar toplam dünya hamur üretiminin % 8,2 ' sini meydana getirir (30).

Yıllık bitki hamurlarının % 44 ' ünü saman , % 18 ' ini bagas, % 14 ' ünü kamışlar, % 13 ' ünü bambu ve % 11 ' ini de diğerleri oluşturur (2).

Saman; buğday (*Triticum ssp.*), arpa (*Hordeum ssp.*), Yulaf (*Avena ssp.*), çavdar (*Secale cereale*) ve pirinç (*Oryza sativa*) gibi tahılların tanelerinin hasat edilmesinden sonra yan ürün olarak elde edilen kuru sap ve yaprak maddesi olarak tarif edilmektedir (29).

1991 de dünya buğday tane üretimi 1300 milyon ton olup, Ortak Pazar ve İngiltere' de saman : tane oranı buğday ve pirinç için genelde 0,60 - 0,75 : 1 dir. Bu orana göre saman üretimi Ortak Pazar için 140 milyon ton, İngiltere için ise 15 milyon tondur (29).

Şekil 15.a ' da yıllık bitkiler içersinde tarımsal artıkların oranları ve Şekil 15.b ' de ise samanın kullanım alanları gösterilmiştir.



Şekil 15: a: Tarımsal artıkların oranı (2) , b: Samanın kullanım alanları

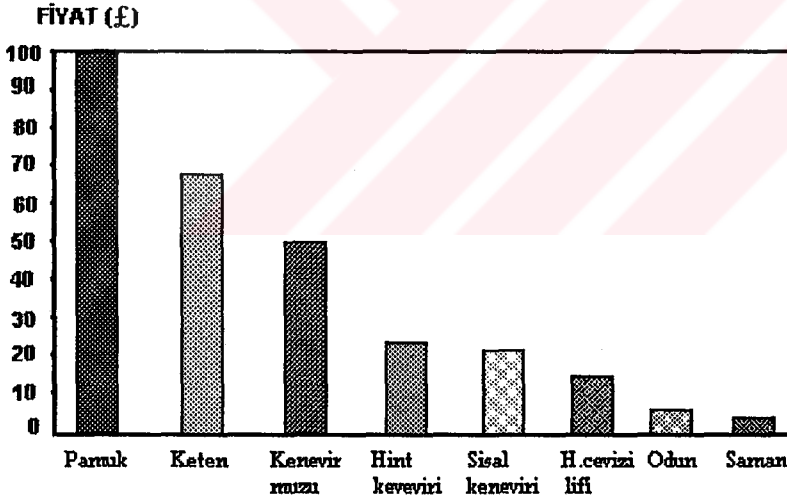
Şekil 11.a ' da diğer tarımsal artıklar içersinde samanın en fazla yer tuttuğu görülmektedir. Bunun nedeni, samanın miktar olarak diğerlerine göre daha fazla üretilmesinin yanında, kağıt hamuru üretimine de ekonomik ve teknik yönden daha

uygun olmasıdır. Yulaf ve arpa sapsalarında yaprak, başak sapı, kavuzlar gibi morfolojik kısımlar yüksek oranda bulunduğundan düşük verimde kağıt hamuru elde edilmekte ve kimyasal madde tüketimi fazla olmaktadır. Pirinç sapsaları ise yüksek oranda silis içerdiğinden kullanılan kimyasal maddenin geri kazanılması ekonomik olmamaktadır.

Şekil 11.b ' de ise samanın kullanım alanları içerisinde kağıt hamuru üretimindeki kullanım payının çok düşük olduğu görülmektedir. Bu oran yaklaşık % 2 civarındadır (70).

Dünyada toplanabilir buğday samanının miktarı 580 milyon ton , pirinç samanı miktarı 320 milyon ton, arpa samanı miktarı 150 milyon ton, seker kamışı miktarı 80 milyon ton, yulaf samanı miktarı 60 milyon ton, çavdar samanı miktarı 40 milyon ton, kamışlar 30 milyon ton, bambu 30 milyon ton, mısır ve süpürge darısı sapsaları 900 milyon ton ve pamuk sapsaları 70 milyon ton olarak tahmin edilmektedir (68).

Samanın fiyatı diğer çok kullanılan yıllık bitkilerin fiyatıyla karşılaştırılabilir. Şekil 16 ' da bazı lif kaynaklarının ton başına nisbi fiyatları gösterilmiştir. İngiltere' de 1 ton samanın fiyatı 30 - 35 pounddur.



Şekil 16 : Çok Kullanılan Bazı Lif Kaynaklarının ve Samanın Nisbi Fiyatları (29).

Şekilde görüldüğü gibi odunun ton başına fiyatı samanın iki katıdır. Diğer lif kaynakları ise özel olarak yetiştirildiğinden samana göre çok daha pahalıdır.

Diğer taraftan Türkiye' de kağıtlık odun hammaddeleri gereksinimi, önümüzdeki 5 yıl için 3 000 000 m<sup>3</sup>/yıl olarak bildirilmekte ve bu miktarın temininde, karşılaşılan darboğazın aşılması için de kısa lif üretimine ve kullanımına ağırlık verilmesi önerilmektedir (71).

Yıllık bitkilerin bir yıl içinde toplanan miktarı, potansiyel miktarına göre çok az olmaktadır. Tablo 25 ' de kağıt üretiminde çok kullanılan bazı yıllık bitkilerin bir yıl içinde toplanabilir potansiyel miktarı, toplanan miktarı ve bu miktardan elde edilebilecek kağıt miktarı gösterilmiştir.

Tablo 25 : Potansiyel Hammaddeler ve Eşdeğer Kağıt Üretimi (13).

HAMMADDE	Toplanabilir 100 bin ton/yıl		Eşdeğer Kağıt Üretimi 100 bin ton/yıl
	Potansiyel	Pratik	
Pirinç samanı	1000	200	50.0
Buğday samanı	1000	200	50.0
Bagas	400	40	7.0
Bambu	50	25	11.0

Tablo 25 ' e göre buğday ve pirinç samanı baş sırayı almaktadırlar. Pirinç samanından kağıt hamuru üretimi daha önce açıklandığı gibi, buğday samanına göre daha zor olmaktadır. Ayrıca buğday samanı daha fazla oranda ekilmektedir. Örneğin dünyada yıllık bitkilerden kağıt hamuru üretiminde senede 14 milyon ton kağıt hamuru üretimiyle ilk sırayı alan Çin Halk Cumhuriyeti' nde yıllık bitki hammaddesi, toplam hammadde içersinde % 83 oranında bir paya sahiptir olup buğday ve pirinç samanının, yıllık bitkiler içindeki payı % 63 ile ilk sırada yer almaktadır (30).

Yıllık bitkilerin sapsarı hasat zamanında toprak seviyesinden oldukça yüksekte kesildiğinden toplam sap ağırlığının ancak % 70 ' i hasat edilmekte ve toprakta kalan kısım çürüyerek yeniden toprağa karışmaktadır. Toplama, taşıma ve depolama gibi çeşitli işlemlerdeki kayıplar sonucu, toplam sap ağırlığının ancak % 49 ' u ancak yem olarak kullanılmakta veya satılmak üzere ele geçmektedir (72).

Kağıt hamuru üretiminde kullanılacak bir hammaddenin, kağıt hamuru üretimi için teknik yönden uygun olmasının yanında, ekonomik yönden de uygun olması gereklidir. Bu nedenle de ekili araziden toplanabilecek sap miktarının bilinmesi gerekmektedir. Tablo 26 ' de tarımsal artıkların hektar başına toplanabilir sap miktarı ve bu sapsarlardan elde edilebilecek ağırlanmış kağıt hamuru miktarı verilmiştir (68).

Tabloya göre Türkiye' de en fazla üretilen buğday samanının kağıt hamuru üretiminde, diğerlerine göre daha uygun olduğu görülmektedir.

Tablo 26 : Tarımsal Artıkların Bir Hektar Başına Toplanabilir Sap Miktarları (68).

Hammadde	Toplanabilir Sap Miktarı ton / ha	Eşdeğer Ağartılmış Kağıt Hamuru miktarı, ton / ha.
Buğday samanı	2.3 - 3.0	0.7 - 1.0
Çavdar samanı	2.5 - 3.5	0.8 - 1.0
Arpa samanı	1.4 - 1.5	0.4 - 0.5
Pirinç samanı	1.4 - 2.0	0.4 - 0.6
Yulaf samanı	1.4 - 1.5	0.4 - 0.5
Şeker kamışı	5.0 - 12.4	1.3 - 3.2
Bambu (doğal)	1.5 - 2.0	0.6 - 0.8
Kenaf (sap)	1.5 - 6.2	0.7 - 3.2
Mısır sapı	5.5 - 7.0	1.6 - 2.0

Tablo 27 ' de ise 1985 - 1992 yılları arasında yurdumuzda üretilen buğday ekim alanı, tane ve buğday samanı üretim miktarları verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi toplam tahıl ekim alanı 1992 yılı için 13 935 000 hektar olup bu sahanın % 70 ' e yakın kısmı, 9 600 000 hektarı buğday ekim alanı sahasıdır (73). Aynı yıla ait ekim alanı ve üretim miktarları sırasıyla çavdar için 154 000 ha. , 230 000 ton; arpa için 3 440 000 ha. , 6 900 000 ton; yulaf için 133 000 ha. , 240 000 ton; pirinç için 43 000 ha., 129 000 ton ve mısır için 525 000 ha., 2 225 000 tondur.

Tablo 27 : 1985 - 1992 Yılları Arasında Türkiye ' nin Buğday Sapı Üretimi Tahmini Değerleri (72).

	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992
Ekim alanı (1000 ha)	9350	9359	9415	9435	9351	9450	9630	9600
Üretim (1000 ton)	17000	19000	18900	20500	16200	20000	20400	19300
Verim (kg/hektar)	1838	2036	2035	2188	1759	2116	2118	2010
B. samanı (1000 ton)	34000	38000	37800	41000	32400	40000	40800	38600
Toplam tahıl ekimi	13 845	13781	13846	13817	13741	13711	13972	13935

Tarımcıların değerlendirmelerine göre, 1 kg buğday üretilen yerden 2 kg buğday samanı elde edilmektedir. Buna göre Türkiye' nin yıllık tahıl sapı üretimi yıllara göre 50 milyon ton civarında değişmektedir. Ancak bu miktarın bir kısmı biçme sırasında toprakta kaldığından toplam sapın % 70 ' i toplanabilmektedir.

Konya ve Ankara illeri birbirine yakınlıkları yanında, toplam buğday üretiminin % 20,7 ' sini sağlamaktadır. FAO raporlarına göre tarım artıklarının ideal taşınma

mesafesi 50 km. ' dir. Bu mesafe 160 km' ye kadar ekonomik olabilir. Bunun ötesinde su ile taşıma yapılmıyorsa ekonomik sayılmamaktadır. Buğday saplarından kağıt hamuru eldesi düşünüldüğünde, hammadde bolluğu ve taşıma mesafesi yakınlığı nedeniyle öncelikle bu bölgenin seçilmesi uygun olacaktır.

Yukarıdaki bilgiler de dikkate alınarak araştırma materyalinin seçiminde bölge olarak Konya-Sarayönü seçilmiştir. Kullanılan örnek, toprak meyil ve buğday özellikleri yönünden ortalama şartlara sahip bir tarladan alınmıştır. Buğday samanının killi topraklarda daha fazla kül içerdiği, taban arazilerinde daha cılız olduğu dikkate alınarak düz, kumlu balçık topraklı bir tarla seçilmiştir (74). Örnekler tarlada çiçek ve diğer otsu bitkilerle beraber bulunabilir. Bazen bu yabancı materyal samana yüksek miktarlarda karışmış bulunabilir. Böyle bir durumda ön desilikasyon ve kağıt hamuru denemelerinde homojen hammadde kullanılması zor olmaktadır. Bu nedenle tarla seçiminde az çiçekli ve az yabancı ot içeren bir tarla seçilmelidir. Eğer samanlar fabrikaya gönderilmek üzere tarlada balyalanmışsa, balyaların çürüklük ve yabancı materyal yönüyle sökülerek kontrol edilmesi sonraki çalışmaların güvenilirliği yönüyle önemlidir. Uygun arazi veya hammadde bulunamıyorsa, hammadde olarak buğday-kamış kullanan (70:30) Afyon SEKA fabrikası veya örnek seçimi ile ilgili diğer şartlara sahip başka bir fabrikanın hammadde depo sahasından hasat sezonu dışındaki mevsimlerde de materyal temini mümkündür.

Araştırma materyali olarak *Triticum aestivum ssp. vulgare Vill. V. lutescens* (Kls B Ç Dk) seçilmiştir. Bu tür, başak morfolojisi gösteren Bezostaja-I çeşidi, Türkiye'de "Köse" adıyla anılan ekmeklik buğdaydan sonra en geniş ekiliş alanı olan bir ekmeklik buğday çeşididir. Bezostaja-I , kısa boylu, sağlam saplı, başağı beyaz ve kılçıksızdır. Ayrıca yatmaya, kış soğuklarına, sarı ve kahverengi pasa dayanıklıdır. Ancak kurağa dayanıklı değildir. Kırmızı ve sert tanelidir (75).

Bütün ön desilikasyon denemeleri ve 42 adet pişirme için yukarıdaki örnek kullanılmıştır. Ayrıca SEKA Afyon fabrikasından da buğday samanı örneği alınarak değişik denemeler yapılmıştır.

Alınan örnekler 1990 yılı üretimi olup, ön desilikasyon ve pişirme denemesinden önce saman içersindeki taneler, yabancı otlar ve diğer saman türleri seçilerek uzaklaştırılmıştır.



### 2.1.2. Ekmeklik Buğdayların Özellikleri

*Triticum aestivum*, hegzaploid (kromozom sayısı  $2n=42$ ) grubun çıplak taneli formlarının en önemli türü olup, bugün ekonomik değeri olan buğdayların 3/4 ' ünden fazlası bu türe aittir. Grubun alt türlerinde kılçıklı ve kılçıksız çeşitler vardır. Başaklar sırttan basık olup, başakçıklar başak eksenine seyrek olarak dizilmişlerdir. Tanede karın çukuru ve yan yüzleri keskin çizgili değildir. Tane rengi beyaz, kırmızı, kehribar olup tane yapısı sık, sert veya gevşek ve unlu olabilir. Kavuzları beyaz, siyah, kahverengi olan çeşitleri bulunmaktadır (75).

Buğday saplarında boğum arası (internod), boğum (nod), yapraklar, başak eksenini, kavuzlar ve kılçık olmak üzere 6 çeşit morfolojik kısım bulunur (75).

Boğum arası içi boş bir tüp şeklinde olup, buğday sapının ağırlık yönünden % 60 - 70 ' ini meydana getirir. Boğum ve boğum arası sayısı 5 - 9 arasında olup, toprak üstünden görülenlerin sayısı 5 - 6 kadardır. Boğum arası uzunlukları toprak seviyesinden yukarı çıkıldıkça artar. Boğum arasında bulunan skleranşim hücreleri ve iletim demetleri kağıt hamuru üretimi için en uygun liflerdir (76). Saptaki liflerin çeper kalınlığı toprak seviyesinden yukarı doğru çıkıldıkça azalmaktadır.

Yapraklar ağırlık yönünden ikinci sırada gelir. Yaprak, yaprak kını ve yaprak ayası olarak iki kısma ayrılarak, yaprak kını boğumlardan itibaren başlar. Yapraklar gevrek yapıda olduklarından toplama, taşıma ve temizleme sırasında önemli bir kısmı kırılarak toz haline gelir. Yapraklar silis içeriği yönüyle boğumlardan birkaç kat daha zengindir.

Başak, başak eksenindeki boğumlara dizilmiş başakları taşır. Çiçekler başakçık denen organların içinde bulunurlar. başak eksenindeki bir boğumda arpada üç, diğer cinslerde bir başakçık bulunur. Bir başaktaki başakçık sayısı cinse, çeşide ve çevre şartlarına göre 20 - 30 olabilir. Başak ekseninde boğumlar sık ise başak boyu kısadır ve başakçıklar seyrek olarak dizilmişlerdir (74). Başak ekseninin uzunluğu 4 - 8 cm arasında değişebilir.

Boğum, boğum aralarını birbirinden ayırır ve ağırlıkça toplam sap ağırlığının % 4 - 5 i kadardır. Boğumlar kağıt hamuru üretiminde, yeterince liflere ayrılmayıp elek artığının atmasına neden olduklarından istenmezler. Boğum ve boğum arası sayısı tahıllarda 5 - 9 arasında değişir. Ancak toprağın üstünde görülenlerin sayısı 5 - 6 dır.

Tahıllarda bitki boyu toprak yüzü ile başağın en üst başakçık ucu arasındaki uzunluk olup, serin iklim tahıllarında 50-200 cm arasında değişir. Boy arttıkça bitkinin yatması artar, tane verimi azalır. Bu nedenle, uzun boyluluk istenmemekte, özellikle yoğun tarım tekniği ile yetiştirilecek çeşitlerde bitki boyu 1 metreyi aşmamalıdır.

Kavuzlar, taneleri içinde taşıyan, uçları kılçıklı kılçıksız kapçıklardır. Silis bakımından zengin olup, toplama ve temizleme sırasında kolaylıkla ayrılabilirler.

## 2.2. METOD

### 2.2.1. Fiziksel ve Morfolojik Ölçme Metodları

#### 2.2.1.1. Morfolojik Kısımların Oranları

Buğday samanı Rydholm' e göre boğum arası (internod), boğum (nod), yapraklar, başak eksen ve kavuzlar olarak 5 adet morfolojik kısma ayrılmaktadır. Bu morfolojik kısımlar hem lif özellikleri hem de kimyasal bileşim özellikleri yönüyle birbirlerinden farklılık göstermektedir. Bu nedenle, kağıt hamuru üretiminde bu kısımların ağırlık oranlarının bilinmesi faydalıdır. Zira, boğum arası ve yapraklar daha kolay pişirilerek liflerine ayrılmakta, oysa boğumlar sadece yumuşayarak elek artığının büyük bir kısmını meydana getirmektedir. Bununla beraber, boğum arası ve yapraklardaki lifler uzun ve kağıt hamuru üretimi için daha uygundur. Kimyasal bileşimleri yönüyle de yapraklar ve kavuzlar daha yüksek oranda kül ve silikat içermektedir. Örneğin çavdarda yaprak oranı düşük (% 20) olduğundan tüm saptaki silikat oranı da düşük olmaktadır. Pirinçte ise yaprakların oranı % 50 civarında olduğundan tüm saptaki silis oranı yüksektir (24), (32).

Morfolojik kısımların oranları buğday türü, çeşidi, varyetesi, ekolojik şartlar ve toprak seviyesinden biçme yüksekliği gibi faktörlere bağlı olarak değişebilir.

Buğday sapı örneğinin morfolojik oranlarının bulunmasında tarladan, toprak seviyesinden alınan saplardan 5 tanesi seçilerek morfolojik kısımlara ayrılmıştır. Ayrılan morfolojik kısımlar  $105 \pm 2$  °C de kurutularak tam kuru ağırlıkları bulunmuş ve her morfolojik kısmın kendi içerisinde tam kuru sap ağırlığına oranı yüzde olarak hesaplanmıştır.

### 2.2.1.2. Buğday Saplarının Su Emme Yeteneği

Buğday samanı, morfolojik ve anatomik yönden odundan çok farklı bir yapıya sahiptir. Pişirmenin ilk safhasında, kesilmiş buğday samanının kimyasal maddeleri absorbe edecek yüzey alanı odun yongalarından çok fazladır. Ayrıca pişirme sırasında çözeltinin absorpsiyonu, sadece boyuna yönde olmayıp her yönden cereyan etmektedir. Bununla beraber, absorpsiyon hızı büyük ölçüde sıcaklığa ve kimyasal madde konsantrasyonuna bağlıdır (24), (77).

Su emme yeteneğinin belirlenmesi için demetler haline getirilen örnekler 100 °C ' deki suya 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 90 ve 120 dakikalık sürelerde bırakılmıştır. Her bir süre için kuru ağırlığı belli bir demet kullanılmıştır. Sürenin sonunda örnekler sudan çıkarılarak damlayan sular bezle uzaklaştırıldıktan sonra tartılarak örneğin ıslak ağırlığı bulunmuştur. Emilen su miktarının tam kuru ağırlığa oranı yüzde olarak hesap edilmiştir.

### 2.2.1.3. Hacim Yoğunluk Değeri

Hacim yoğunluk değeri, tam kuru haldeki ağırlığın, lif doygunluğu rutubetindeki yaş hacme oranıdır. Bu değer, hem hammaddenin kağıt hamuru üretimine uygunluk derecesini hem de birim hacimden elde edilebilecek lif miktarını göstermektedir (78).

Hacim yoğunluk değeri, pişirme sırasında 1 m<sup>3</sup> kazan hacmi için doldurulabilecek madde miktarı yönünden de önemlidir. Tahıl saplarında bu miktar fırın kurusu 130 - 170 kg/m<sup>3</sup> olduğu halde odunda 160 - 250 kg/m<sup>3</sup> ' dür.

Hacim yoğunluk değerinin belirlenmesinde genelde iki yöntem uygulanmaktadır. Birincisi Amerika ve Kanada' da uygulanan şekil olup, fırın kurusu odun ağırlığının lif doygunluğu hacmine oranıdır. Avrupa' da uygulanan şekil ise fırın kurusu haldeki odun örnekleri yine fırın kurusu hacme oranlanmaktadır (79), (80), (81).

Araştırmamızda Amerikan standartlarına göre düzenlenmiş TAPPI T 258 om-89 nolu standart esas alınmıştır. Buğday saplarından alınan yaklaşık 5 g ağırlığında ve 10 cm uzunluğundaki hava kurusu örnekler çok ince bir iple bağlanarak su dolu bir desikatörde lif doygunluğuna ulaşıncaya kadar bekletilmiş ve vakum yardımıyla örneğin su alma süresi kısaltılmaya çalışılmıştır. Demetler su içersine batacak duruma geldikten

sonra pensle dışarı çıkarılarak damlayan serbest sular kuru bir bezle alınmıştır. Lif doygunluğundaki demetler daha sonra hassas bir terazi üzerinde darası alınmış su dolu behere daldırılarak bulunan ağırlık farkından yaş hacim,  $V$ ,  $\text{cm}^3$  cinsinden belirlenmiştir. Bu işlemi takiben örnekler etüvde tam kuru ağırlığa gelinceye kadar  $105 \pm 5$  °C ' de kurutulmuştur ve hacim yoğunluk değeri :

$$D = \frac{M}{V} \quad 22$$

formülünden  $\text{g/cm}^3$  olarak hesaplanmıştır. Burada:

D: Hacim yoğunluk değeri ( $\text{g/cm}^3$ )

M: Fırın kurusu ağırlık (g)

V: Yaş hacim ( $\text{cm}^3$ ) ' dür.

Odunun hacim yoğunluk değeri azaldıkça çözünmüş oksijenin yongalar içerisindeki difüzyonu artmakta ve bu artış, hacim yoğunluk değeri  $0,22 \text{ g/cm}^3$  ' ün altına düştüğü zaman çok yükselmektedir. Çözünmüş oksijenin odun yongaları içerisinde difüzyonunun aktivasyon enerjisi  $4,6 \text{ kcal/mol}$  olup, boyuna yöndeki difüzyon diğer yönlerden 5,5 kat daha fazladır (83).

Ticari kağıt hamuru odunlarında hacim yoğunluk değeri  $0,3 - 0,6 \text{ g/cm}^3$  arasında değişir. Bu değer odunun hacmine oranla ifade edilirse, kağıt hamuru odunlarının % 20 - 40 ' ı odun hammaddesi , kalan % 60 - 80 ' i de boşluklardan ibarettir (84).

#### 2.2.1.4. Buğday Saplarının Değişik Morfolojik Kısımlarının Oranlarının Ölçülmesi

Tahıl samanlarında, boğumlar arası kısmın anatomik yapısı, ortak merkezli içi boş tüp şeklindeki halkalar formundadır. En dıştaki halka epidermis tabakasıdır. Bu halka, toplam sap dokusunun hacmen % 5 - 7 ' sini kaplar. Epidermis, ligninleşmiş bir dokudur ve esas olarak skleranşim hücrelerinden (% 25 - 27) ve çok sayıdaki küçük vasiküler bantlardan meydana gelmektedir. İkinci halkada parankima dokusu yer almaktadır. Geniş vasiküler bantların yer aldığı parankima dokusu sap dokusunda hacmen % 65 - 69 oranında yer tutar. En içteki halka öz kısmı olup, ince çeperli hücrelerden meydana gelir. Öz kısım, anatomik yapıda her zaman yer almamaktadır (29), (82), (85).

Ağırlık yönünden lif oranı ibreli ağaçlarda % 92 - 96 olduğu halde, yapraklı ağaçlarda % 60 - 85 arasındadır. Yıllık bitkilerde ise bu oran % 40 - 60 arasında değiştiği bildirilmektedir (86).

Çeşitli morfolojik kısımlardaki lif oranlarını belirlemek için yoğunluğu tüm yüzeyine eşit olan aydinger kağıdı kullanılmıştır. Morfolojik kısımlardaki liflerin yüzde oranlarını belirlemek amacıyla enine kesitlerden yararlanılarak, vizopanın x 40 büyütmesinde enine kesit üzerinde skleranşim lifleri gruplarının iletim demetlerinin ve paranşim hücrelerinin sınırları çizilmiş, çizilen dokulara ait alanlar kesilerek çıkarılmıştır. Skleranşim grupları ve iletim demeti içersindeki traheidler lif olarak; paranşim hücreleri, epidermis ve protoksilem ise geri kalan kısım olarak kesilip, 1/100 mg hassasiyetle tartılmış ve toplam ağırlığa oranları hesaplanmıştır. Her morfolojik kısım için 10 adet ölçme yapılmıştır (87).

#### 2.2.1.5. Lif Morfolojisine Ait Ölçme Metodları

Buğday saplarının çeşitli morfolojik kısımlarının yapısına katılan liflerin uzunluk, genişlik, lümen çapı ve çeper kalınlığı gibi özellikleri kağıt yapımı yönünden önemlidir.

Preparatların hazırlanmasında, lifleri bireysel hale getirmek için klorit metodu kullanılmıştır. Nötr hale getirilen örnekler safranin ile boyandıktan sonra geçici preparatlar hazırlanmıştır. Ölçme sayısı, örneklerin ilgili özellikler yönünden homojen bir dağılım gösterip göstermediklerine bağlı olarak

$$n = w^2 \cdot t^2 / m^2 \quad [23]$$

formülüne göre % 95 güven sınırı için belirlenen değerin üzerinde alınmıştır. Burada:

n: ölçme sayısı,

w: % 95 güven sınırı için 1.96, % 99 güven sınırı için 2.58

t: varyansın yüzdesi ( $\sigma_{n-1} / x$ )

m: % 5 (hata) dir.

Ölçmeler vizopan üzerinde yapıлып, lif uzunluğu için x90, çeper kalınlığı, lümen çapı ve hücre çapı için de x 255 büyütme kullanılmıştır.

### 2.2.1.6. Lif Boyut İlişkileri

#### 2.2.1.6.1. Keçeleşme oranı

Lif Uzunluğu / Lif Genişliği anlamına gelen keçeleşme oranı kağıdın sağlamlığını etkileyen önemli özelliklerden biridir. Birçok araştırmacı keçeleşme oranının en fazla kağıdın yırtılma direncine etki ettiğini bildirmektedir.

Genellikle iğne yapraklı ağaçlarda bu oran 75 - 90 civarında , yapraklı ağaçlarda ise 50 dolayında bulunmaktadır. Uzun liflere sahip hammaddelerden elde edilen kağıtların keçeleşme oranı daha yüksek çıkacaktır. Ancak fazla uzun lifli hamurların kağıt yapımında tek başına kullanılması halinde, süspansiyonda kümelenmeler meydana gelerek formasyon bozukluğu görülebilmektedir (84).

Lif karakterinin değerlendirilmesinde yalnız bir orana göre karar verilmesi yanıltıcı olabilir. Örneğin keçeleşme oranı piriç sapı liflerinde 170 dolayında olup, ibrelili ağaçlarınkinden çok yüksektir. Buna karşılık yırtılma direnci ibrelililerinkinden daha düşüktür. Bunun nedeni piriç sapı liflerinin ince çaplı ve ince çeperli olmaları ve uzunluklarının ibrelilerden az olmasıdır. Yüksek yırtılma direnci için lif uzunluğunun yanında, lifin çeperinin kalın olması gerekmektedir. İnce çeperli lifler ise yüksek patlama ve çekme direnci vermektedirler.

#### 2.2.1.6.2. Elastikiyet Katsayısı

Lümen Çapı x 100 / Lif Genişliği formülüyle hesaplanan elastikiyet katsayısına bulucusunun soyadına atfen İstas katsayısı da denmektedir. Bu orantıdan elde edilen değere göre lifler aşağıdaki dört grup içinde toplanmaktadır (84).

1. Elastikiyet katsayısı 75 den büyük olan lifler: Bu grup içerisinde yoğunlukları çoğunlukla 0,5 g/cm<sup>3</sup> den düşük olan odunlardan ince çeperli, geniş lümenli lifler girmektedir. Böyle lifler kağıt yapımı sırasında kolayca ezilip, kendi aralarında sıkı bir bağlantı yaptıklarından fiziksel nitelikleri yüksek olan kağıt verirler.

2. Elastiklik katsayısı 50 - 70 arasındaki lifler: 0,55 - 0,70 g/cm<sup>3</sup> arasında orta yoğunluğa sahip odunlardan elde edilen lifler bu gruba girmektedir. Bu liflerin çeper kalınlıkları biraz fazla fakat lümen boşlukları geniş olduğundan kağıt yapımı sırasında kısmen ezilip direnç nitelikleri iyi kağıt verirler.

3. Elastikiyet katsayısı 30 - 50 arasındaki lifler: 0,70 - 0,80 g/cm<sup>3</sup> arasında değişen nispeten ağır yoğunluktaki ağaç odunlarının lifleri bu grup içerisinde yer alır. liflerin çeper kalınlıkları fazla lümen boşlukları da dar olduğundan kağıt yapımı sırasında silindirlerde ezilmeleri zor olmaktadır. Bu nedenle de fiziksel direnç nitelikleri zayıf olan kağıtlar verirler.

4. Elastikiyet katsayısı 30 dan küçük olan lifler: Bu gruptaki liflerin çeper kalınlıkları çok fazla, lümen boşlukları da çok küçüktür. 0,80 g/cm<sup>3</sup> ve daha yüksek yoğunluğa sahip odunlardan elde edilmektedir. Bu son grup lifler kağıt yapımında arzu edilmemekle birlikte özel tecrit levhaları ve sert lif levha üretiminde başarıyla kullanılmaktadır.

#### 2.2.1.6.3. Katılık Katsayısı (Rijidite)

Lif Çeper Kalınlığı / Lif Çapı şeklinde ifade edilen katılık katsayısı, doğrudan hücre çeperi kalınlığı ile ilgilidir. Katılık katsayısının büyüklüğü, kağıdın fiziksel direnç niteliklerinin, özellikle de patlama ve kopma dirençlerinin düşük olduğunu göstermektedir.

#### 2.2.1.6.4. Runkel Sınıflaması

Lif Çeper Kalınlığı / Lümen Çapı oranına göre Runkel, lifleri aşağıdaki şekilde üç gruba ayırmıştır:

$2W/d > 1$  : Kalın çeperli lifler

$2W/d = 1$  : Orta kalın çeperli lifler

$2W/d < 1$  : İnce çeperli lifler

Burada:  $W$  = lif çeper kalınlığı ,  $d$  = lümen çapıdır.

İnce çeperli liflerin patlama ve kopma dirençleri iyileşmektedir. Bir başka deyişle, yırtılma ve çift katlama dirençleri dışındaki bütün direnç nitelikleri daima iyiye gitmektedir (88).

### 2.2.2. Kimyasal Analizlere Ait Metodlar

Buğday samanı önce, elle çeşitli morfolojik kısımlara ayrılmış sonra TAPPI T 11 os-75 standardına göre laboratuvar tipi Willey değirmeninde öğütülerek 40 ve 60 mesh'lik eleklerde elenmiştir. 60 mesh'lik (250 mikron) elek üzerinde kalan örnekler ağzı kapalı cam kavanozlarda saklanarak aşağıdaki kimyasal analizlere tabi tutulmuştur:

1. Rutubet oranı : TAPPI T 264 om-88
2. Holoselüloz oranı : Wise' nin klorit metodu (89).
3. Selüloz oranı: Kurschner - Hoffer metodu (90).
4. Lignin oranı : TAPPI T 222 om-88
5. Alfa selüloz oranı : TAPPI T 203 os-71
6. Pentozanlar TAPPI T 19 m-50
7. Kül oranı : TAPPI T 211 om-85
8. Silis ve silikatlar TAPPI T 244 om-88
9. Alkol benzende çözünürlük oranı : TAPPI T 207 om-88
10. Soğuk ve sıcak suda çözünürlük oranı : TAPPI T 207 om-88
11. % 1 lik NaOH ' de çözünürlük oranı : TAPPI T 207 om-88

### 2.2.3. Pişirmeden Önce Buğday Samanına Uygulanan Ön Desilikasyon Deney Planı

Yıllık bitkilerde yüksek oranda bulunan silis bileşenlerinin pişirme kazanına girmeden önce hammaddeye uygulanan bir ön desilikasyonla uzaklaştırılması işlemi iki bölümde ele alınmıştır. Birinci bölümde silis giderici bazı kimyasal maddelerin silis gidermedeki etkinliğini araştırmak için NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve HF olarak 4 çeşit kimyasal madde kullanılmıştır. Çözelti/saman oranı 15/1 olarak sabit tutulup, 3 - 4 cm uzunlukta tam kuru 10 gram saman, 250 ml ' lik erlende yukardaki kimyasal maddelerle aşağıdaki deney planına göre muamele edilmiştir. Her 20 dakikada bir erlen karıştırılarak, örnek-çözelti teması sağlanmıştır. Herbir kimyasal madde için, konsantrasyon, sıcaklık ve desilikasyon süresi aşağıdaki gibi değiştirilmiştir:

Kimyasal maddeler	: NaOH, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> S+Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ve HF
Kimyasal madde konsantrasyonu, %	
(kuru sapa oranla)	: 15 , 30 , 45
Sıcaklık (°C)	: 40 , 60 , 80
Süre (dakika)	: 30 , 60 , 120 , 180
Çözelti/saman oranı	: 15/1



Her bir desilikasyon denemesinden sonra erlendeki çözelti bühner hunisiyle süzgeç kağıdından süzülüp, desilikasyonlu örneklerdeki kimyasal madde uzaklatılınca kadar saf suyla iyice yıkandıktan sonra etüvde kurutulularak tam kuru ağırlığı bulunmuştur. Böylece her bir desilikasyon denemesinde, hammaddedeki çözünürlük oranı da bulunmuştur. Çözünürlük oranlarının bulunması daha sonra desilikasyonlu örnekler üzerinde yapılan silis miktarı tayininde karşılaştırma imkanı sağlamak açısından da çok yararlı olmuştur. Desilikasyonlu örnekler etüvde kurutulup, dışarıda hava kurusu rutubete getirildikten sonra, silis miktarı tayini için torbalanarak biriktirilmiştir. Söz konusu örnekler üzerinde yapılan silis tayini sonrasında, yüksek çözünürlük sağlayan ön desilikasyon şartlarında, genellikle silikatların da yüksek oranda uzaklaştığı görülmüştür. Sonuç olarak her bir kimyasal maddeyle ilgili 36 denemeden toplam 144 adet çözünürlük ve silis tayini denemeleriyle en etkili desilikasyon maddesi belirlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca desilikasyona uğramamış örnekler üzerinde de kül ve silikat miktarı tayini yapılarak desilikasyon oranı aşağıdaki gibi hesaplanmıştır:

$$DO = \frac{a - b}{a} \times 100 \quad \text{Burada,} \quad [24]$$

DO: desilikasyon oranı, %

a : desilikasyonsuz örnekteki silis oranı, %

b : desilikasyonlu örnekte kalan silis oranı, %

Çalışmanın ikinci bölümünde, kullanılan kimyasal maddenin miktarının ekonomik sınırlar içersine çekilerek endüstriye en uygun şekilde uygulanabilme şartlarını ortaya koymak için aşağıdaki şekilde ikinci bir deney planı hazırlanmıştır:

#### Sabit Parametreler:

- Desilikasyon sıcaklığı (°C) : 80
- Desilikasyon sıcaklığına çıkış süresi (dak) : 20
- Çözelti/saman oranı : 20/1
- Kimyasal madde : NaOH

#### Değişken Parametreler:

- Kuru sapa oranla NaOH (%) : 1, 1.5
- Süre (dak) : 20 , 40 , 60
- Desilikasyon kademesi : 1 , 2 , 3

Desilikasyon denemeleri 20 litrelik, iki yönlü karıştırılmalı ve termostatlı, özel olarak geliştirilen bir laboratuvar kazanında her deneme için 300 g tam kuru samanla yürütülmüştür. Desilikasyon şartları toplu halde Tablo 28 ' de gösterilmiştir.

Tablo 28 : Buğday Samanının Ön Desilikasyonunda İşlem Şartları

Desilikasyon Numarası	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
NaOH, %	1	1	1	1.5	1.5	1.5	1	1	1	1.5	1.5	1.5	1	1	1	1.5	1.5	1.5
Kademe sayısı	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3
Süre (dakika)	20	40	60	20	40	60	20	40	60	20	40	60	20	40	60	20	40	60

Tablo 28 ' ye göre yapılan 18 adet desilikasyon çalışmasının her birinin hammadde üzerinde sağladığı çözünürlük ve desilikasyon oranları belirlenmiştir.

Yukarıda iki kademe şeklinde yapılan detaylı laboratuvar çalışmalarından sonra ön desilikasyon için gerekli en uygun şartlar bulunmuştur. En uygun desilikasyon şartlarında buğday samanları pişirme denemelerinde kullanılmak üzere desilikasyona uğratarak önce düşük sıcaklıktaki (60 - 70 °C) etüvde kurumaları, daha sonra açık havada kurutularak hava kurusu rutubet dengesine ulaşmaları sağlanmıştır. Hava kurusu haldeki desilikasyonlu örnekler O<sub>2</sub>-NaOH metoduyla pişirme denemelerinde kullanılacak miktar kadar hazırlanarak depolanmıştır.

#### **2.2.4. Desilikasyonlu Buğday Samanından O<sub>2</sub>-NaOH Metodu ile Kağıt Hamuru Üretiminde Uygulanan Deney Planı**

Desilikasyonlu buğday saplarından O<sub>2</sub>-NaOH metoduyla kağıt hamuru üretiminde, optimum pişirme şartlarının araştırılmasında aşağıdaki yol izlenmiştir:

Desilikasyon sonucu hammadde yumuşadığından, desilikasyonsuz hammaddeye göre daha kısa sürede ve daha düşük alkali miktarıyla pişirme yapılabileceği öngörülmüştür. Bu düşünceden hareketle NaOH oranı, sıcaklık ve pişirme süresi önce üç kademe olarak aşağıdaki şekilde değiştirilmiş, çözelti/sap oranıyla oksijen basıncı sabit alınmıştır:

- NaOH oranı (%) : 12 , 14 , 16
- Sıcaklık (°C) : 100 , 110 , 120
- Süre (dakika) : 20 , 30 , 40
- Çözelti/sap oranı (sabit) : 5/1

- O<sub>2</sub> basıncı (kg/cm<sup>2</sup>, sabit) : 6

Önce bu üç parametrenin bütün kombinasyonlarını içerecek şekilde 27 adet pişirme planlanmıştır. Bu denemelerde çözelti/saman oranı 5/1 olarak sabit alınarak çözelti ortamında yüksek kimyasal madde konsantrasyonu sağlanmıştır. Ayrıca pişirme çözeltisinin penetrasyonu desilikasyonlu samanda, desilikasyonsuz samana göre daha kolay ve daha kısa sürede olmaktadır.

Oksijen basıncı NACO delignifikasyonuna uygun olarak 6 kg/cm<sup>2</sup> de sabit tutulmuştur.

İlk 27 adet denemeden sonra, NaOH oranının pişirme üzerine etkisini araştırmak üzere, sıcaklık 120 °C , pişirme süresi 40 dakika , oksijen basıncı 6 kg/cm<sup>2</sup> ve çözelti/saman oranı 5/1 olarak sabit tutulup NaOH oranı % 8, % 10, % 12, % 14 ve % 16 kademelerinde değiştirilmiştir (9, 18, 27, 28 ve 30 nolu pişirmeler). Ayrıca, sıcaklık 130 °C ve diğer parametreler yukarıdaki şekilde alınarak da NaOH oranının etkisi araştırılmıştır (29, 31, 32, 33 ve 34 nolu pişirmeler).

Sıcaklığın etkisini araştırmak için, NaOH oranı % 12, pişirme süresi 40 dak., oksijen basıncı 6 kg/cm<sup>2</sup>, çözelti/sap oranı 5/1 olarak sabit tutulup, sıcaklık kademeleri 100 °C, 110 °C, 120 °C ve 130 °C olarak değiştirilmiştir (3, 6, 9, 32 nolu pişirmeler).

Pişirme süresinin etkisini belirlemek için, NaOH oranı % 12, sıcaklık 120 °C, oksijen basıncı 6 kg/cm<sup>2</sup> ve çözelti/sap oranı 5/1 olarak sabit alınıp, pişirme süresi 20 dakika, 30 dakika, 40 dakika ve 60 dakika kademelerinde değiştirilmiştir (7, 8, 9 ve 35 nolu pişirmeler). Pişirme süresi, NaOH oranı % 14 ve % 16 alınıp diğer parametreler aynı alınarak 60 dakika için araştırılmıştır (36 ve 37 nolu pişirmeler).

Oksijen basıncının etkisini araştırmak için, NaOH oranı % 12, sıcaklık 120 °C, süre 40 dakika, çözelti/sap 5/1 olarak sabit alınarak oksijen basıncı 6 kg/cm<sup>2</sup>, 10 kg/cm<sup>2</sup> ve 14 kg/cm<sup>2</sup> kademelerinde değiştirilmiştir (9, 38, 41 nolu pişirmeler).

Çözelti/sap oranının etkisini araştırmak için de çözelti/sap oranı 5/1, 6/1 ve 4/1 olarak üç farklı kademedede değiştirilerek 9, 39 ve 40 nolu pişirmeler yapılmıştır.

Yukarıda açıklanan 41 adet pişirmenin sonuçlarının desilikasyonsuz hammaddenin pişirme koşullarıyla karşılaştırılması için de optimuma yakın şartlarda ön işlem görmemiş buğday samanlarında bir dizi ikinci bir pişirme planı hazırlanmıştır.

Yukarıda 41 adet pişirmeden elde edilen siyah çözeltilerden alınan numuneler silis tayini yapılmak üzere biriktirilmiştir. Desilikasyonlu hammaddenin siyah çözeltilerinde ve kağıt hamurundaki silis miktarı ile karşılaştırma yapmak için desilikasyona uğratılmamış buğday saplarından 14 adetlik ikinci bir pişirme planı hazırlanmıştır. Bu pişirmelerden elde edilen hamurlarda ve siyah çözeltilerde de silis tayinleri yapılmıştır.

Böylece, birinci ve ikinci pişirme planlarıyla toplam 55 adet pişirme yapılmış olup, bunlara ait pişirme şartları Tablo 29 ve 30 da gösterilmiştir.

#### ***2.2.5. Kağıt Hamuru ve Deneme Kağıtlarının Elde Edilmesinde Uygulanan Metodlar***

Buğday sapları içerisinde bulunan tane, yabancı ot ve diğer tahıl samanları elle temizlendikten sonra saplar kesici bir aletle 6 - 8 cm uzunluğunda parçalara ayrılmıştır.

Pişirme işlemi 15 litre kapasiteli, elektrikle ısıtılan, 25 kg/cm<sup>2</sup> basınca dayanıklı, dakikada 4 devir yapabilen ve otomatik kontrol tablosu ile sıcaklığı termostatlı olarak kontrol edilebilen laboratuvar tipi döner kazanda yapılmıştır.

Pişirme sıcaklığı seyri kumanda tablosundan ayarlandıktan sonra kazan üzerindeki termometre ile de kontrol edilerek  $\pm 2$  °C hassasiyetle çalışmak mümkün olmaktadır. Doldurma ve boşaltma elle yapılmış olup her pişirmede tam kuru 800 g. desilikasyonlu buğday samanı kullanılmıştır.

Pişirme sonunda kazandan alınan siyah çözelti örneği üzerinde 20 °C ' de önce pH tayini, daha sonra da 0,1 N HCl nötralizasyonu yapılarak, pH metre yardımıyla alkali tüketim miktarı bulunmuştur. Pişen materyal ise 150 meshlik elek üzerinde bol su ile siyah çözelti uzaklaşmaya kadar yıkanmıştır. Yıkama ile kimyasal maddeler uzaklaştırıldıktan sonra laboratuvar tipi hamur disintegratöründe belli bir konsantrasyonda 10 dakika süreyle açılıp, yarık açıklığı 0,15 mm olan sarsıntılı vakum eleğinde elenerek pişmeyen kısımlar ayrılmıştır. Elenen kısım rutubet dağılımı homojen olacak şekilde % 20 - 25 kuru madde oranına kadar suyu uzaklaştırılıp, karıştırıldıktan

sonra polietilen torbalara alınarak rutubetin dengelenmesi için 24 saat ağzı kapalı şekilde bekletilmiştir. Sonra hamurun rutubeti TAPPI T 210 cm-86 standart metoduna göre belirlenerek elenmiş verim tayini yapılmıştır. Elek üzerinde kalan pişmemiş

Tablo29 : Desilikasyonlu Buğday Samanından O<sub>2</sub>-NaOH Metoduyla Kağıt Hamuru Elde Edilmesinde Pişirme Şartları

Pişirme No	NaOH oranı %	Pişirme sıcaklığı °C	Pişirme süresi dak.	Oksijen basıncı kg/cm <sup>2</sup>	Çözelti/sap oranı A/A	Maksimum basınç kg/cm <sup>2</sup>	Maks. sıcaklık çıkış süresi dak.
1	12	100	20	6	5/1	7.5	20
2	12	100	30	6	5/1	7.5	20
3	12	100	40	6	5/1	7.5	20
4	12	110	20	6	5/1	8.5	20
5	12	110	30	6	5/1	8.5	20
6	12	110	40	6	5/1	8.5	20
7	12	120	20	6	5/1	9.5	20
8	12	120	30	6	5/1	9.5	20
9	12	120	40	6	5/1	9.5	20
10	14	100	20	6	5/1	8.0	20
11	14	100	30	6	5/1	8.0	20
12	14	100	40	6	5/1	8.0	20
13	14	110	20	6	5/1	8.5	20
14	14	110	30	6	5/1	8.5	20
15	14	110	40	6	5/1	8.5	20
16	14	120	20	6	5/1	9.5	20
17	14	120	30	6	5/1	9.5	20
18	14	120	40	6	5/1	9.5	20
19	16	100	20	6	5/1	8.0	20
20	16	100	30	6	5/1	8.0	20
21	16	100	40	6	5/1	8.0	20
22	16	110	20	6	5/1	8.7	20
23	16	110	30	6	5/1	8.7	20
24	16	110	40	6	5/1	8.7	20
25	16	120	20	6	5/1	9.5	20
26	16	120	30	6	5/1	9.5	20
27	16	120	40	6	5/1	9.5	20
28	8	120	40	6	5/1	9.0	20
29	8	130	40	6	5/1	9.5	20
30	10	120	40	6	5/1	9.0	20
31	10	130	40	6	5/1	9.5	20
32	12	130	40	6	5/1	9.5	20
33	14	130	40	6	5/1	9.7	20
34	16	130	40	6	5/1	9.7	20
35	12	120	60	6	5/1	10.0	20
36	14	120	60	6	5/1	10.0	20
37	16	120	60	6	5/1	10.0	20
38	12	120	40	10	5/1	14.0	20
39	12	120	40	6	6/1	9.0	20
40	12	120	40	6	4/1	9.5	20
41	12	120	40	14	5/1	20.0	20

Tablo 30 : Desilikasyonsuz Buğday Samanından O<sub>2</sub>-NaOH Metoduyla Kağıt Hamuru Elde Edilmesinde Pişirme Şartları

Piştirme No	NaOH oranı %	Piştirme sıcaklığı °C	Piştirme süresi dak.	Oksijen basıncı kg/cm <sup>2</sup>	Çözelti/sap oranı A/A	Maksimum basınç kg/cm <sup>2</sup>	Maks. sıcaklık çıkış süresi dak.
1	12	120	40	6	5/1	9.0	20
2	14	120	40	6	5/1	9.3	20
3	14	130	40	6	5/1	9.5	20
4	14	120	60	6	5/1	10.0	20
5	16	120	40	6	5/1	9.3	20
6	16	130	40	6	5/1	9.5	20
7	16	120	60	6	5/1	10.0	20
8	18	120	40	6	5/1	9.3	20
9	18	130	40	6	5/1	9.5	20
10	18	120	60	6	5/1	10.0	20
11	16	170	40	6	5/1	14.3	20
12	16	170	60	6	5/1	14.5	20
13	20	155	240	6	3/1	12.0	20
14 **	20	155	240	0	3/1	5.0	20

\*\* Afyon kraft pişirmesi [Na<sub>2</sub>S (Na<sub>2</sub>O cinsinden) : % 6 ; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Na<sub>2</sub>O cinsinden) : % 2.4]

kısımlar ise alınıp kurutulduktan sonra tam kuru saman ağırlığına oranlanarak elek artığı oranı tayin edilmiştir.

Deneme kağıtlarının yapılması için hamurlar TAPPI T 200 om-89 standardına göre konsantrasyonu ayarlanarak Valley tipi hollanderde 25 SR<sup>o</sup>, 35 SR<sup>o</sup>, 50 SR<sup>o</sup> ve 65 SR<sup>o</sup> serbestlik derecelerine kadar dövülmüştür. Her dövme kademesinden yeterli miktarda örnek alınarak TAPPI T 227 om-92 standardına göre Schopper-Riegler aletinde serbestlik dereceleri  $\pm 0.5$  SR<sup>o</sup> derecesi duyarlılıkta belirlenmiş, daha sonra Frank' ın Rapid-Köthen laboratuvar tipi deneme kağıdı makinesinde Zellcheming Marlblat 100 standardına göre  $70 \pm 3$  g/cm<sup>3</sup> gramajında onar adet deneme kağıdı yapılmıştır.

### 2.2.6. Deneme Kağıtlarına Uygulanan Fiziksel ve Optik Testler

Desilikasyonlu buğday samanından elde edilen deneme kağıtları SEKA - ARGE laboratuvarında TAPPI T 402 om-88 standardına göre sıcaklığı  $23 \pm 1$  °C ve bağıl nemi %  $50 \pm 2$  olan klima odasında 24 saat kondisyonlandıktan aşağıdaki testlere tabi tutulmuştur:

1. TAPPI T 410 om-88 standardına göre gramajı,
2. TAPPI T 411 om-89 standardına göre kalınlık, yoğunluk ve hacimliliği,
3. TAPPI T 412 om-90 standardına göre rutubeti,
4. TAPPI T 425 om-91 standardına göre reflektans (Ro) ve reflektivite (R )  
değeri (R10 filtresi ile).
5.  $100 \times$  Reflektans / Reflektivite oranından baskı opaklığı,
6. TAPPI T 452 om-92 standardına göre beyazlık değeri,
7. TAPPI T 220 om-88 standardına göre deneme kağıtlarının kesimi,
8. TAPPI T 494 om-88 standardına göre Frank aletinde, 100 mm uzunluğunda ve 15 mm genişliğinde hazırlanan kağıt şeritler üzerinde kg cinsinden kopma direnci belirlenerek ,

$$\text{Kopma Uzunluğu} = 1000 \times \text{Kopma Direnci} / (\text{Gramaj} \times 15) \quad [25]$$

formülünden km cinsinden,

9. TAPPI T 414 om-88 standardına göre Elmendorf aletinde 7 kat kağıt üzerinden gram cinsinden yırtılma direnci bulunarak,

$$\text{Yırtılma İndisi} = \text{Yırtılma Direnci} \times (16/4) \times 9.81 / \text{gramaj} \quad [26]$$

formülünden  $\text{mN.m}^2/\text{g}$  olarak hesaplanmıştır.

10. TAPPI T 403 om-91 standardına göre  $\text{kg/cm}^2$  cinsinden patlama direnci belirlenerek,

$$\text{Patlama İndisi} = 1000 \times \text{Patlama Direnci} \times 0.0981 / \text{gramaj} \quad [27]$$

formülünden  $\text{kPa.m}^2/\text{g}$  olarak hesaplanmıştır.

### 2.2.7. Kappa Numarasının Tayini

Kappa numarası, 1 gram tam kuru kağıt hamurunun belli şartlar altında tükettiği 0,1 N  $\text{KMnO}_4$  çözeltisinin ml olarak miktarıdır.

Genel bir kural olarak, kappa numarası ile 0,13 faktörünün çarpılması ile bulunan değer % olarak hamurda kalan Klason ligninini vermektedir (24), (84). 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 karbohidratlardır. Kappa numarası tayininde TAPPI T 236 om-85 standardı kullanılmıştır.

### 2.2.8. Hamur Viskozitesinin Tayini

Selüloz molekülünü meydana getiren glukoz ünitelerinin sayısına polimerizasyon derecesi denir ve DP olarak kısaltılır. DP, selülozun molekül ağırlığının bir anhidro glukoz ünitesinin ağırlığına (162) 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 (63), (91).

Viskozite tayininden önce, hamurda kalan ligninin ölçüm üzerine olumsuz etkisini önlemek için, her bir pişirmenin hamuru klorit delignifikasyonuna uğratılmıştır (92). Daha sonra SCAN C 15:62 standardına göre hamur 0,5 M bakiretilendiamin (CED) çözeltisinde çözüldükten sonra pipet tipi viskozimetre kullanılarak hesaplanan bağıl viskozite değeri, Martin ' in tablosu yardımıyla  $\text{cm}^3/\text{g}$  olarak gerçek viskozite değerine dönüştürülmüştür. Hesaplanan viskozite değeri ile hamurun DP ' si arasında aşağıdaki gibi bir ilişki bulunmaktadır.

$$\text{DP}^{0.905} = 0.75 \times \eta \quad [28]$$

Burada  $\eta$  hamur viskozitesidir.

Viskozite tayini her hamur örneği için altı kez tekrarlanarak ortalaması verilmiştir.

### 2.2.9. Siyah Çözeltide Silika Miktarı Tayini

Bu amaçla kullanılacak siyah çözelti alkaliye dayanıklı şişelere ağzına kadar doldurularak depolanır. Siyah çözelti atmosferik oksijenle hızlı bir şekilde oksitlenerek bileşimi değiştiğinden depolama zamanında şişelerin tamamen dolu olması ve ağzının kapatılması temin edilmiştir.

41 adet desilikasyonlu ve 14 adet de desilikasyonsuz pişirmeden elde edilen siyah çözelti örneklerinde TAPPI T 625 cm-85 standardına göre yoğunluk, toplam katı madde ve silika miktarı tayinleri yapılmıştır.



### ***2.2.10. İstatistiksel Değerlendirmelerde Kullanılan Yöntemler***

Bu çalışmada elde edilen deney sonuçlarının ortalama ve standart sapma hesaplamalarında kullanılan formüller (93) den, varyans analizinde kullanılan formüller için (94) ' den yararlanılmıştır. Varyans analizinde kullanılan F tablo değeri ile Duncan testinde kullanılan q değerleri (95) ' den alınmıştır.

Varyans analizleri sonucunda gruplar arasında veya kademeler arasındaki farkların istatistiksel anlamda önemli bulunması halinde Duncan testi uygulanmıştır. Bütün hesaplamalarda % 1 yanılma ihtimali esas alınmış olup, bulgular ilgili tablolarda 0 veya 1 rakamları ile gösterilmiştir. Burada 1 rakamı, gruplara ait ortalamalar arasındaki farkın % 1 yanılma ihtimali için önemli; 0 rakamı ise gruplar arasındaki farkın önemli olmadığını göstermektedir.

### III. BULGULAR

#### 3.1. FİZİKSEL VE MORFOLOJİK ÖLÇÜMLERLE İLGİLİ BULGULAR

##### 3.1.1. Buğday Saplarının Değişik Morfolojik Kısımlarının Oranları

Buğday saplarına ait morfolojik kısımların oranları Tablo 31'de verilmiştir.

Tablo 31 : Buğday Saplarının Çeşitli Morfolojik kısımlarının Oranları

Boğum arası	Boğum	Yapraklar	Beşak eksen	Kavuzlar
59.5 ± 1.7	4.4 ± 0.9	19.7 ± 1.4	4.9 ± 1.6	11.5 ± 1.7

Morfolojik kısımlar pişirme özellikleri ve hamur kalitesi yönüyle farklılıklar gösterirler. Boğum arası ve yapraklar kolay pişerek liflerine ayrıldığı halde, diğer kısımlar sadece yumuşamakta ve çoğunlukla elek artığı olarak kalmaktadırlar. Tablo 31'e göre boğum arası ve yapraklar toplam sap ağırlığının % 79.2'sini meydana getirmektedir.

##### 3.1.2. Buğday Saplarının Su Emme Yeteneği

Buğday saplarının 100 °C de, değişik işlem sürelerinde tam kuru ağırlığa göre emebildikleri su miktarları Tablo 32 de verilmiştir.

Tablo 32 : Buğday Saplarının 100 °C de, Değişik Sürelerdeki Su Emme Oranları

Süre (dak)	Su Emme Oranı (%)
5	300.15 ± 18.6
10	364.1 ± 7.2
15	391.5 ± 5.7
20	410.3 ± 7.0
30	414.6 ± 11.5
40	429.0 ± 20.6
50	448.3 ± 25.9
60	460.0 ± 20.2
90	477.2 ± 23.8
120	492.7 ± 5.0

Tablo 32 de görüldüğü gibi buğday sapları poroz yapıları nedeniyle ilk 5 dakikada emdikleri su miktarı 120 dakika içerisinde emdikleri su miktarının % 61 ' i kadardır. 5 dakikadan sonra sürenin uzamasıyla absorbe edilen su miktarı az oranda, fakat düzenli oranda artmaktadır.

### 3.1.3. Buğday Saplarının Hacim Yoğunluk Değeri

Tablo 33 de buğday saplarına ait hacim yoğunluk değerlerinin ortalamaları verilmiştir.

Tablo 33: Buğday Saplarının Hacim Yoğunluk Değeri

Deney sayısı	Hacim yoğunluk değeri g/cm <sup>3</sup>	Ortalamanın hatası g/cm <sup>3</sup>	Varyasyon yüzdesi, %
10	0.186 $\bar{\pm}$ 0.003	0.0012	1.7

Tablo 33 e göre buğday saplarının hacim yoğunluk değeri 0.19 g/cm<sup>3</sup> civarındadır. Odunda ise bu oran 0.3 - 0.6 g/cm<sup>3</sup> arasında değişmektedir.

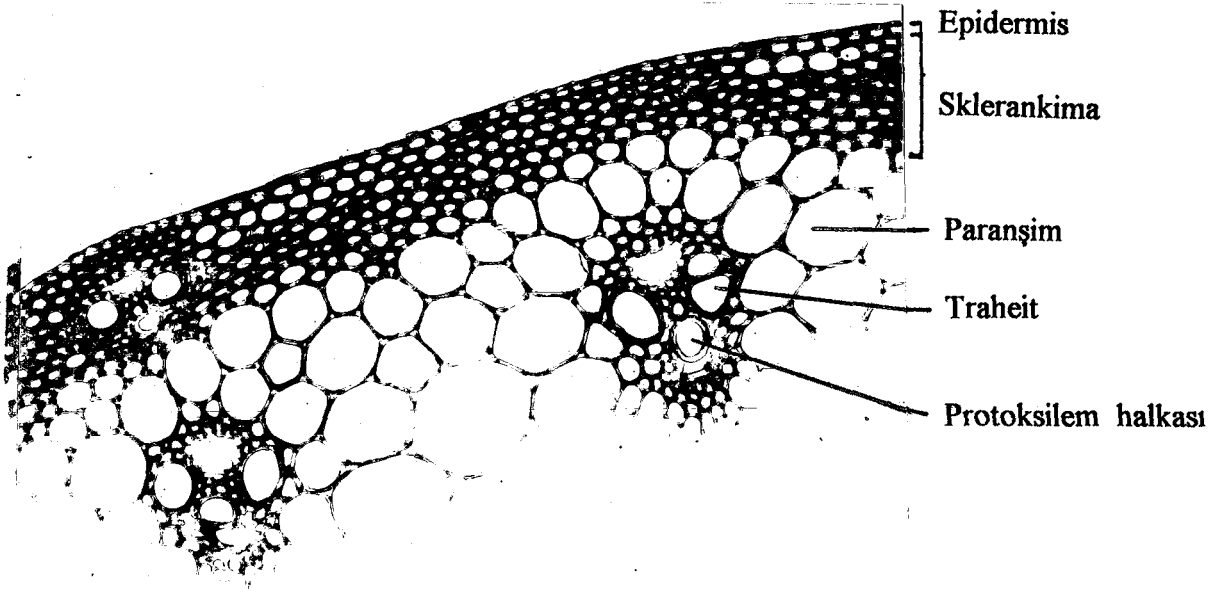
### 3.1.4. Buğday Saplarının Değişik Morfolojik Kısımlarındaki Lif Oranlarının Bulunması

Lif oranlarının bulunmasında, morfolojik kısımların enine kesitlerinden yararlanılıp, ağırlığı tüm yüzeyinde eşit olan aydinger kağıdı kullanılarak tartı metodu uygulanmıştır.

Tablo34:Buğday Saplarının Çeşitli Morfolojik Kısımlarındaki Lif ve Diğer Hücrelerin Oranları

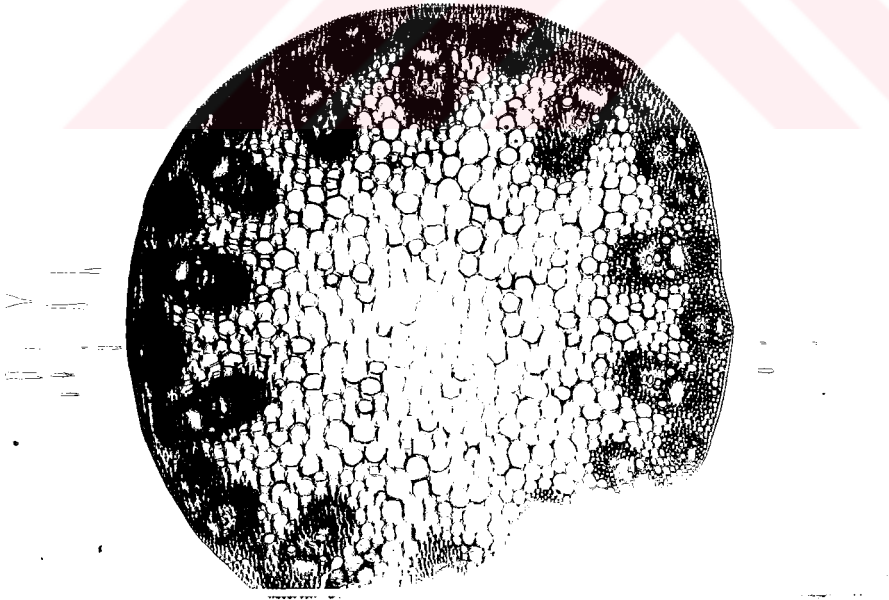
Morfolojik Kısımlar	Lif Oranı %	Diğer Hücreler %
Boğum arası	33.7 $\bar{\pm}$ 0.4	66.3 $\bar{\pm}$ 0.4
Boğum	36.0 $\bar{\pm}$ 2.5	64.1 $\bar{\pm}$ 2.5
Yapraklar	31.7 $\bar{\pm}$ 1.5	68.3 $\bar{\pm}$ 1.5

Şekil 17' de buğday sâpı boğum arası (internod) enine kesitinde lif ve diğer hücreler görülmektedir.



Şekil 17 *Triticum aestivum* L. Boğum Arası (Internod) Enine Kesitinde Lifsel Hücreler (Traheid + Sklerankima) İle Diğer Hücrelerin (Epidermis+ paransım + Floem) Görünüşü 40 X

Şekil 18 'de buğday sapı boğum (nod) enine kesitindeki tüm dokular görülmektedir.



Şekil 18 : *Triticum aestivum* L. Boğum (Nod) Enine Kesitindeki Dokuların Görünüşü 40 X

Şekil 19 ' da buğday sapı yaprak enine kesitindeki doku elemanları görülmektedir.



Şekil 19: *Triticum aestivum* L. Yaprak Enine Kesitinde Lif ve Diğer Hücre Gruplarının Görünüşü 40 X

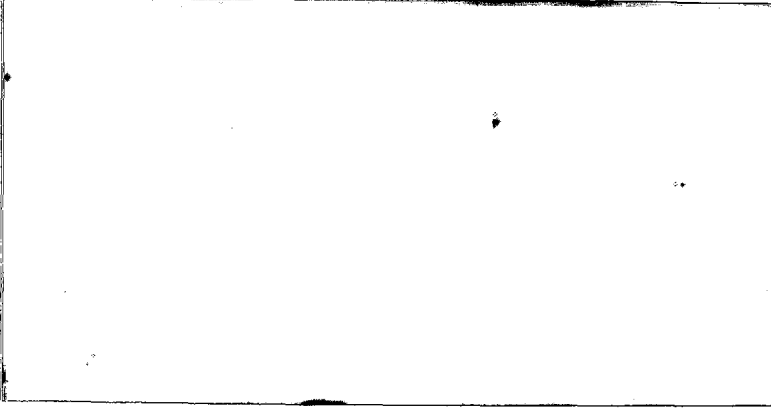
Şekil 20 'de de desilikasyonlu buğday samanından  $O_2$ -NaOH metoduyla elde edilen kağıt hamurundaki lif ve diğer elemanlar görülmektedir.



Şekil 20 :  $O_2$ -NaOH Metoduyla Elde Edilen Kağıt Hamurunda Liflerin ve Diğer Elemanların Görünümü 40 X

Epidermis hücrelerinin uzun kenarları ondüleli olduğundan kolayca tanınmaktadır.

Büyütme oranının gösterildiği Şekil 21 de tüm skalanın uzunluğu 1000  $\mu\text{m}$  dir. Şekil de yaklaşık 6.2 cm 1 mm ' ye karşılık geçmektedir.

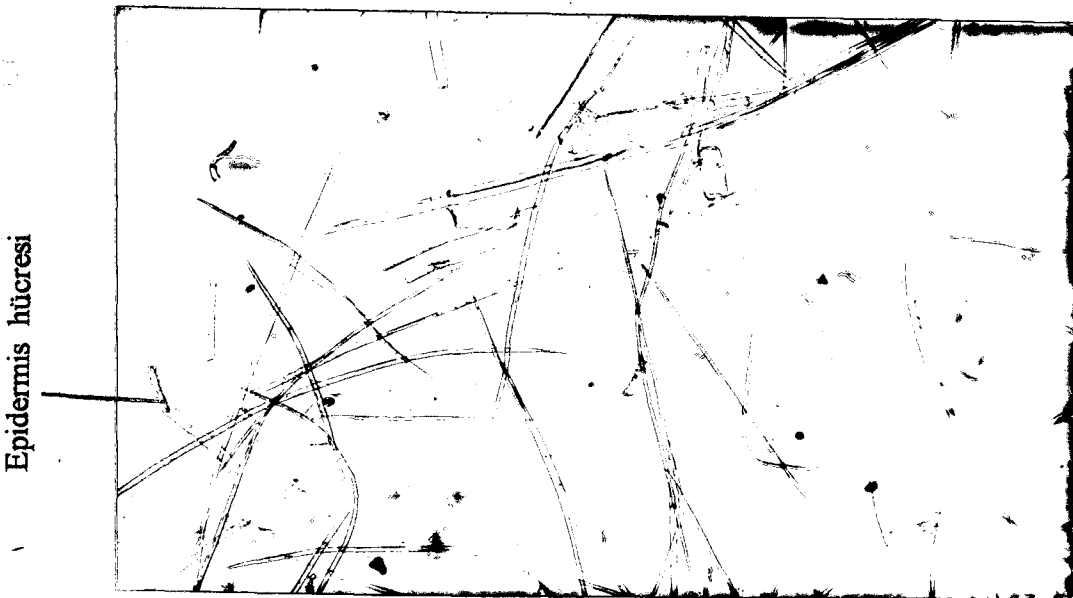


Şekil 21 : Büyütme Oranı Skalası

## 3.2. LİF MORFOLOJİSİNE AİT ÖLÇME SONUÇLARI

### 3.2.1. Lif Uzunluğu

Buğday saplarının değişik morfolojik kısımlarında ölçülen ortalama lif uzunluğu değerleri ile her morfolojik kısmın buğday sapı ağırlığına olan oranlarına göre hesaplanan ağırlıklı lif uzunluğu ortalaması Tablo 35 de verilmiştir. Ayrıca boğum arasındaki lif ve diğer elemanlar Şekil 22 de görülmektedir.

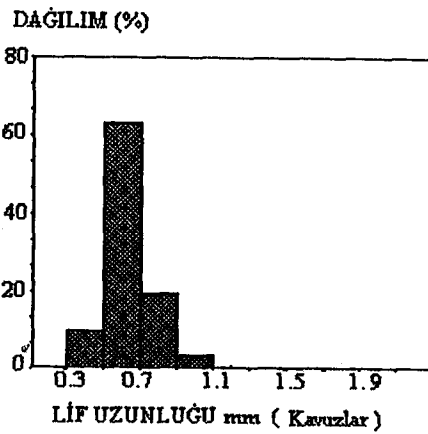
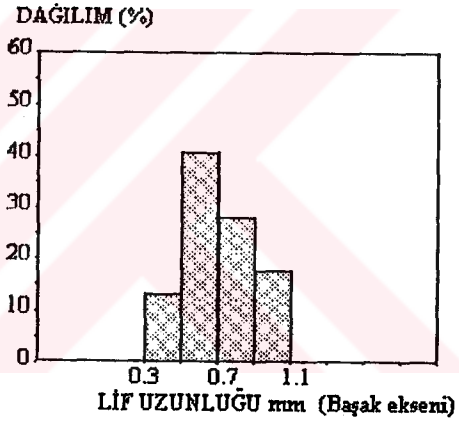
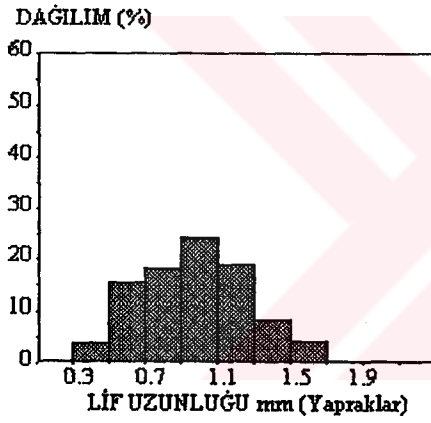
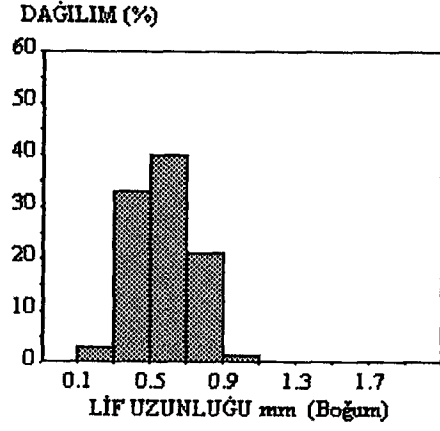
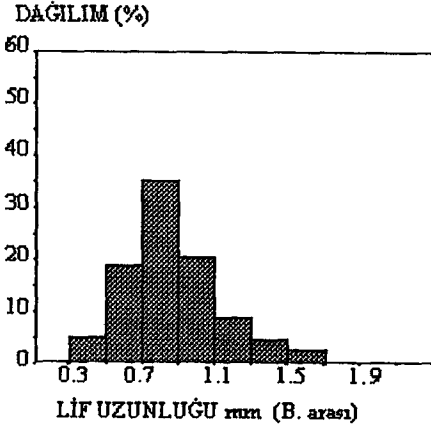


Şekil 22 : *Triticum aestivum* L. Boğum Arasında Lif ve Diğer Elemanların Görünümü 40 X



Tablo 36 ' den görüldüğü gibi 5 morfolojik kısmın lif uzunluğu ortalamaları yönünden gösterdikleri farklar % 1 yanılma ihtimali için önemli bulunmuştur.

Lif uzunluğunun aritmetik ortalama değerleri yanında lif uzunluğunun dağılımı da önemlidir. Bu nedenle Şekil 23 de buğday saplarının değişik morfolojik kısımlarına ait lif uzunluklarının yüzde dağılım eğrileri verilmiştir.



Şekil 23 : Buğday Sapının Değişik Morfolojik Kısımlarında Lif Uzunluğu Dağılımı



Şekil 23 e göre, boğum arasındaki her yüz liften 33 tanesinin uzunluğu 0.7 - 0.9 mm arasındadır. Boğumdaki her 100 lifin 42 tanesinin lif uzunluğunun 0.5 - 0.7 arasındadır. Yapraklardaki her 100 lifin 25 tanesinin uzunluğu 1.1 - 1.3 mm arasında kalmaktadır. Başak ekseninde tekrarlanma sayısının en fazla olduğu aralık % 42 ile 0.5-0.7 arasında kalmaktadır.

Lif uzunlukları hakkında bir değerlendirilmede bulunmak için Bauer-McNett aletinde lifler tasnif edilmiştir. TAPPI 233 cm-82 standardına uygun olarak Bauer-McNett aletinde 16, 30, 50, 100, -100, 200, -200 mesh' lik elek takımıyla 9, 18, 35, 36, 38, 42 (OR) nolu O<sub>2</sub>-NaOH metoduyla elde edilen kağıt hamurlarının ve Seka-Afyon' da kraft metoduyla elde edilen saman hamurlarının lif tasnif sonuçları Tablo 37 ' de verilmiştir.

Tablo 37 ' ya göre 9 nolu desilikasyonlu pişirmede 100 meshlik elekten geçen lif miktarı % 37.91 dir. Aynı pişirme şartlarında desilikasyonsuz buğday sapının kullanıldığı 42 (OR) nolu pişirmede ise 100 meshlik elekten geçen miktar tam kuru lif ağırlığının % 43.1 ' i kadardır. 9 nolu pişirmede desilikasyonla epidermis, paransim v.b. gibi lifsel olmayan hücre grupları daha önce buğday saplarından uzaklaştırıldığından 100 meshlik elekte tutunma fazla, geçen miktar ise 42 nolu pişirmenin hamuruna göre daha azdır.

Tablo37: Desilikasyonlu Buğday Saplarından O<sub>2</sub>-NaOH Metoduyla Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Bauer-McNett Aletinde Lif Tasnifi

HAMUR NO	SR <sup>o</sup>	MESH % Lif Oranı						
		16	30	50	100	-100	200	-200
9	29	4.12	9.99	27.05	20.93	37.91	----	----
18	29	----	14.23	25.85	16.46	----	3.29	41.17
35	26	2.69	11.20	28.28	18.84	38.99	----	----
36	27	0.99	3.81	28.36	9.56	57.28	----	----
38	27	1.30	9.22	26.30	18.16	45.02	----	----
42 (OR)	29	3.13	10.98	26.98	15.60	43.31	----	----
Saman-Kraft (Seka-Afyon)	--	1.56	17.17	24.91	35.94	20.42	----	----

### 3.2.2. Lif Genişliği

Buğday sapındaki beş değişik morfolojik kısımda lif genişliği ölçümleri yapılmıştır. Tablo 38 ' de lif genişliği ortalama değerleri ve bunlara ilişkin istatistiksel değerler verilmiştir. Tablo 36 ' de ise lif genişliği ölçme değerlerine ilişkin varyans analizi ve Duncan testi sonuçları verilmiştir.

Tablo 38 : Buğday Saplarının Çeşitli Morfolojik Kısımlarına Ait Ortalama Lif Genişlikleri

Morfolojik Kısımlar	N	Lif Genişliği ortalaması		Standart Sapma		Varyasyon Yüzdesi %	Doğruluk Sınırı		Min. $\mu m$	Max. $\mu m$
		mikron	$\pm$ hata	mikron	$\pm$ hata		P= %1 $\pm$	P= %5 $\pm$		
Boğum Arası	150	12.26	0.181	2.213	0.128	18.05	0.466	0.355	5.88	19.6
Boğum	190	12.92	0.241	3.328	0.171	25.76	0.620	0.472	4.3	21.6
Yapraklar	150	12.53	0.249	3.016	0.176	24.07	0.641	0.488	7.8	23.5
Başak Ekseni	147	14.10	0.082	3.349	0.195	57.10	0.211	0.161	10.1	21.5
Kavuzlar	144	14.20	0.201	2.411	0.142	16.97	0.518	0.394	7.8	17.6
Ağırlıklı Ortalama		13.20								

Tablo 38 ' ye göre en dar lifler boğum arasında ve kavuzlarda bulunmuştur. En geniş lifler ise boğumda ve yapraklarda tesbit edilmiştir.

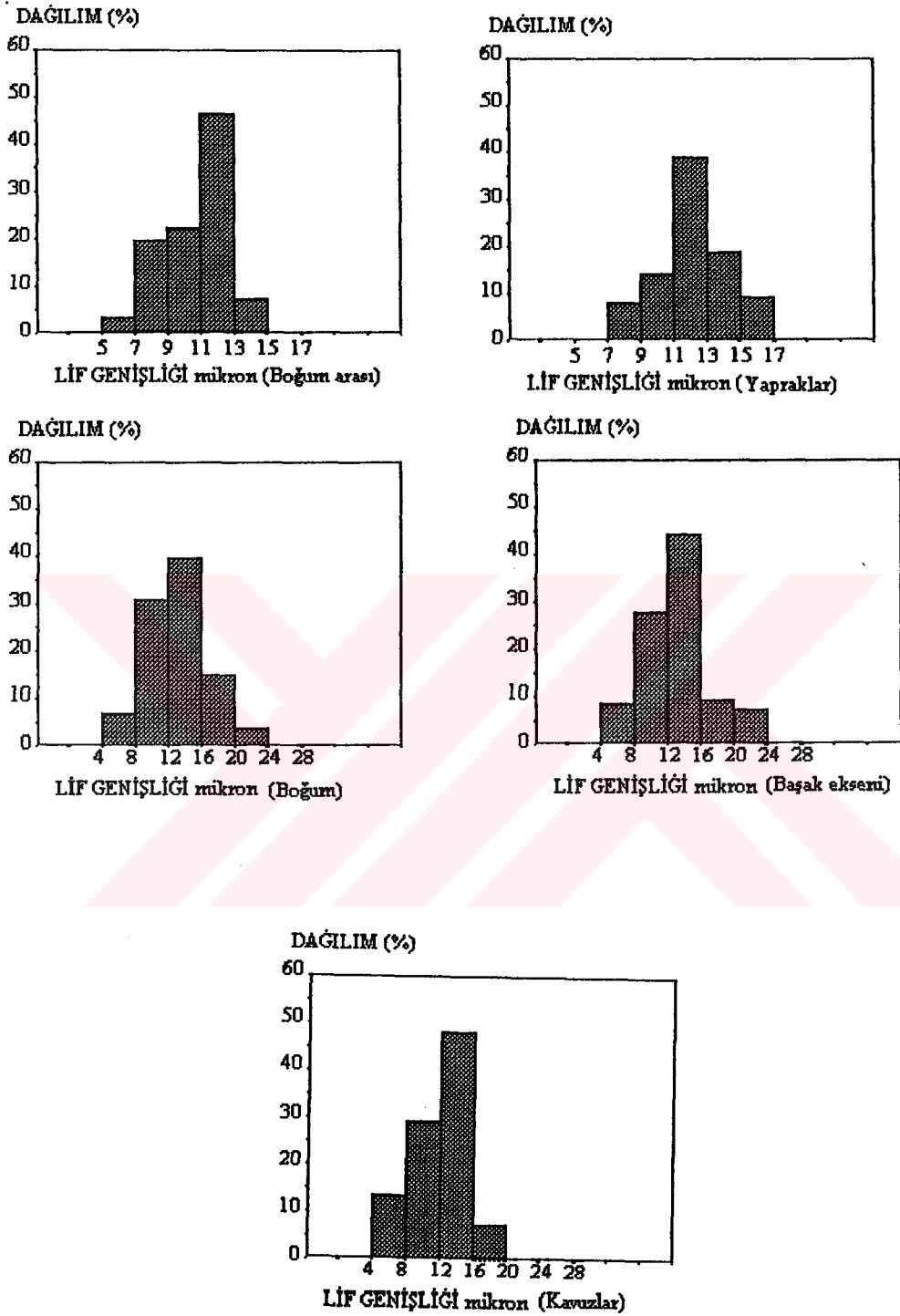
Tablo 36 de verilen lif genişliği ölçüm değerleri ortalamalarına ilişkin yapılan varyans analizi ve Duncan testi sonuçlarına göre kavuzlar ile başak ekseni, boğum ile yapraklar, boğum ile boğum arası, yapraklar ile boğum arasında lif genişliği ortalamaları yönünden % 1 yanılma ihtimali sınırında önemli bir farkın olduğu tesbit edilmiştir.

Şekil 24 ' de ise buğday sapının çeşitli morfolojik kısımlara ait lif genişliği değerlerinin dağılım yüzdeleri verilmiştir.

Şekil 24 ' e göre en dar liflerin bulunduğu boğum arasında, toplam liflerin % 47 ' si 11 - 13 mikron genişliğindedir. Boğumdaki liflerin % 40 ' ının genişliği 11 - 13 mikron arasında değişmektedir. Şekile göre, yapraklarda bulunan liflerin genişlikleri boğuma yakın olup, % 40 kadarı 11 - 13 mikron arasında değişmektedir. Başak ekseninde bulunan her yüz lifin 46 ' sının genişliklerinin 12 mikron civarında olduğu tesbit edilmiştir. En geniş liflere sahip kavuzlarda ise lif genişliği dağılımları % 49 oranında 12 -16 mikron arasında değişmektedir.

### 3.2.3. Lümen Genişliği (Çapı)

Buğday sapının değişik morfolojik kısımlarına ait lümen çapları ortalama değerleri ve bunlara ilişkin istatistiksel değerler Tablo 39 da verilmiştir. Tablo 39 a göre başak ekseni ve kavuzlardaki lifler geniş lümenli, boğum, boğum arası ve yapraklardaki lifler ise dar lümenlidir. Ağırlıklı ortalama lif genişliği ise 4,02 mikron olarak bulunmuştur. Tablo 40 daki Duncan testi sonuçlarına göre başak ekseni ile boğum, boğum arası ve yapraklar arasında lümen çapı ortalamaları farklı % 1 yanılma ihtimali ile önemsiz, diğer kısımlardaki lümen çapları ortalamaları arasındaki farklar ise önemli bulunmuştur.



Şekil 24 : Buğday Sapının Değişik Morfolojik Kısımlarına Ait Lif Genişlikleri Yüzde Dağılımı

Tablo 39 : Buğday Saplarının Çeşitli Morfolojik Kısımlarının Ortalama Lümen Çapları

Morfolojik Kısımlar	N	Lümen Çapı ortalaması		Standart Sapma		Varyasyon Yüzdesi %	Doğruluk Sınırı		Min. $\mu m$	Max. $\mu m$
		mikron	+ hata	mikron	+ hata		P= %1 $\pm$	P= %5 $\pm$		
Boğum Arası	150	3.70	0.138	1.691	0.098	45.70	0.355	0.215	1.2	12.5
Boğum	172	4.01	0.105	1.373	0.074	34.23	0.270	0.055	1.6	7.8
Yapraklar	150	3.58	0.127	1.561	0.090	43.60	0.327	0.198	1.2	9.8
Başak Ekseni	147	4.24	0.105	1.118	0.074	27.20	0.270	0.164	1.2	7.8
Kavuzlar	150	4.30	0.153	1.870	0.108	39.70	0.394	0.300	2.0	8.6
Ağırlıklı Ortalama	4.02									

Lümen genişliği ölçmelerine ait varyans analizi ve Duncan testi sonuçları ise Tablo 40 ' da verilmiştir.

Tablo 40 : Buğday Saplarının Çeşitli Morfolojik Kısımlarına Ait Lümen Çapı ve Çift Çeper Kalınlığı Ortalama Değerleri İle Varyans Analizleri Ve Duncan Testi Sonuçları

VARYANS ANALİZLERİ							DUNCAN TESTİ SONUÇLARI							
L Ü M E N	Varyans Kaynağı	Kareler Toplamı	S.D.	Kareler Ortal.	F-Tablo	F-Hesap								
							Kavuzlar	Başak ekseni	Boğum	Boğum arası	Yapraklar			
Ç A P I	G. arası	66.53	4	16.63	%5 2.37	6.82	Kavuzlar	4.71						
	G. içi	1792.6	735	2.44	%1 3.32		Başak ekseni	4.11	1					
							Boğum	4.01	1	0				
							Boğum arası	3.70	1	1	1			
							Yapraklar	3.58	1	1	1	0		
Ç İ F T							Kavuzlar	9.90						
							Başak ekseni	9.86	0					
							Yapraklar	8.95	1	1				
							Boğum	8.91	1	1	0			
							Boğum arası	8.56	1	1	0	0		
Ç İ F T	G. arası	1038.2	4	259.55	%5 2.37	63.9	Kavuzlar	9.90						
	G. içi	3101.6	764	4.060	%1 3.32		Başak ekseni	9.86	0					
							Yapraklar	8.95	1	1				
							Boğum	8.91	1	1	0			
							Boğum arası	8.56	1	1	0	0		

### 3.2.4. Çift Çeper Kalınlığı

Lif genişliği ve lümen çapı verilerinden faydalanılarak hesaplanan çift çeper kalınlığına ait değerler Tablo 41 'de; bu değerlere ilişkin varyans analizi ve Duncan testi sonuçları ise Tablo 40 da verilmiştir.

Tablo 41 : Buğday Saplarının Çeşitli Morfolojik Kısımlarının Ortalama Çift Çeper Kalınlıkları

Morfolojik Kısımlar	N	Çift Çeper Kal. Ortalaması		Standart Sapma		Varyasyon Yüzdesi %	Doğruluk Sınırı		Min. $\mu m$	Max. $\mu m$
		mikron	+ hata	mikron	+ hata		P= %1 $\bar{x}$	P= %5 $\bar{x}$		
Boğum Arası	150	8.56	0.157	1.921	0.111	22.44	0.404	0.245	6.4	10.1
Boğum	172	8.91	0.162	2.114	0.051	23.73	0.417	0.253	6.0	13.7
Yapraklar	150	8.95	0.161	1.974	0.114	22.05	0.415	0.251	6.6	12.0
Başak Ekseni	147	9.86	0.175	2.124	0.151	21.26	0.451	0.273	7.2	13.7
Kavuzlar	150	9.90	0.156	1.912	0.110	21.14	0.401	0.243	6.9	12.4
Ağırlıklı Ortalama		9.18								

Tablo 41 'e göre en kalın çeperli lifler 9.90 mikron ile kavuzlarda; en dar çeperli lifler ise 8.56 mikron ile boğum arasında tesbit edilmiştir. Tablo 40 ' a göre kavuzlar ve başak ekseni arasındaki fark istatistiksel anlamda önemli bulunmamış, buna karşın ikişerli olarak diğer gruplar arasında % 1 yanılma ihtimalinde ortalamalar arasındaki farklar önemli bulunmuştur.

### 3.3. LİF BOYUTLARI ARASINDAKİ İLİŞKİLER

Buğday saplarının değişik morfolojik kısımlarına ait lif boyut ilişkileri Tablo 42 ' de verilmiştir.

Tablo 42 : Buğday Saplarının Çeşitli Morfolojik Kısımlarının Lif Boyut İlişkileri

İLİŞKİLER	MORFOLOJİK KISIMLAR					Tüm Sap
	B. arası	Boğum	Yapraklar	B. ekseni	Kavuzlar	
Keçeleşme Oranı	71.04	43.50	91.54	47.45	31.13	56.93
Elastikiyet Kats.	30.18	31.04	28.57	29.15	33.17	30.42
Katılık Katsayısı	34.91	34.48	35.71	34.96	34.86	34.98
Runkel Sınıflaması	2.31>1	2.22>1	2.50>1	2.33>1	2.30>1	1.33>1

Tablo 42 'yegöre keçeleşme oranı yapraklarda ve boğum arasında en yüksek değeri gösterirken; diğler morfolojik kısımlarda bu oran nispeten daha düşüktür. Tüm sapta keçeleşme oranının ağırlıklı ortalaması 56.93 olarak hesaplanmıştır.

Buğday sapı liflerinin elastikiyet katsayısı ortalaması 30 civarında bulunmuştur. Dolayısıyla kalın çeperli ve dar lümenli ve yassılaşması zor olan lif karakteri gösterir.

Katılık katsayısı, morfolojik kısımlara göre pek değışim göstermeyip, ortalama 34.79 civarında seyretmektedir.

Runkel ' in sınıflamasına göre tüm saptaki liflerin ağırlıklı ortalama değeri 2.12 olup, 1 den büyüktür. Dolayısıyla buğday samanı lifleri Runkel' in sınıflamasına göre 1. gruba girmektedir.

### 3.4. KİMYASAL ANALİZ SONUÇLARI

Buğday samanının kimyasal analizleri daha önce belirtilen standart metodlara uygun olarak yapılmış ve Tablo 43 ve 44 ' de verilmiştir.

Tablo 43 ' de görülen tüm buğday samanına ait kimyasal analiz sonuçları literatürde verilmiş bulunan buğday samanı kimyasal analiz sonuçlarına benzerlik göstermektedir. Buğday samanına ait bir çalışmada kül hariç olarak holoselüloz oranı % 73,90 , selüloz oranı % 48,0 ,  $\alpha$ -selüloz oranı % 37,0 , lignin oranı % 15,73, pentozanlar % 30,67 , alkolbenzende çözünürlük oranı % 5,33 , soğuk suda çözünürlük oranı % 7,63 , sıcak suda çözünürlük oranı % 10,48 ve % 1 lik NaOH çözünürlüğü % 40,1 olarak rapor edilmiştir (8). Bir diğler çalışmada ise buğday sapına ait selüloz oranı % 33 - 40 , hemiselüloz oranı % 24 - 28 ve lignin oranı % 10 - 17 olarak bildirilmiştir (29).

Tablo 44 ' e göre en yüksek silis % 10.84 oranıyla kavuzlarda, en düşük silis ise % 1.35 ile boğum arasında tesbit edilmiş olup, tüm sapta ortalama silis oranı % 4.50 ; kül oranı ise % 5.86 olarak bulunmuştur. Kağıt hamuru üretiminde özellikle geri kazanma ünitesinde büyük problemlere neden olan silikatlar ön desilikasyondan sonra hammaddede ancak % 1.21 oranına kadar düşürülmüştür. Bu miktar ise geri kazanma ünitesinde, silisten kaynaklanan problemleri büyük ölçüde çözmektedir.

Tablo 43 : Buğday (*Triticum aestivum* L.) Samanının Kimyasal Analiz Sonuçları

BİLEŞENLER	ORTALAMA		STANDART SAPMA		VARYASYON %	MİN.	MAX.
	%	+ Hata	%	+ Hata			
Holoseüloz	77.96	0.25	0.44	0.18	0.56	77.50	77.34
Holoseüloz (kül hariç)	74.86	0.42	0.72	0.29	0.96	74.03	75.19
Selüloz	52.15	0.23	0.40	0.16	0.77	51.70	52.45
Selüloz (kül hariç)	48.90	0.24	0.42	0.17	0.86	48.51	49.34
$\alpha$ - Selüloz	38.87	0.27	0.47	0.19	1.23	38.50	39.40
$\alpha$ - Selüloz (kül hariç)	37.36	0.12	0.20	0.10	0.54	37.16	37.56
Lignin	18.36	0.13	0.22	0.30	1.20	18.17	18.60
Lignin (kül hariç)	15.47	0.19	0.34	0.14	2.19	15.35	15.62
Pentozanlar	29.70	0.25	0.41	0.18	1.45	29.30	30.15
Kül	5.86	0.14	0.24	0.10	2.91	5.69	6.13
Silis	4.50	0.12	0.20	0.08	4.45	4.27	4.62
Alkol-Benzen çözünürlüğü	4.91	0.13	0.21	0.09	4.68	4.70	5.15
% 1 lik NaOH çözünürlüğü	41.90	0.16	0.27	0.11	0.64	41.69	42.19
Sıcak su çözünürlüğü	13.28	0.10	0.17	0.07	1.29	13.10	13.42
Soğuk su çözünürlüğü	7.94	0.09	0.15	0.06	1.89	7.80	8.10

Tablo 44 : Buğday (*Triticum aestivum* L.) Samanının Değişik Morfolojik Kısımlarındaki Kül ve Silis Oranları

MORFOLOJİK KISIMLAR	KÜL MİKTARI		SİLİS VE SİLİKATLAR	
	Ortalama	Standart Sapma	Ortalama	Standart Sapma
Tüm sap	5.86	0.15	4.50	0.20
Tüm sap *	2.51	0.21	1.21	0.08
Boğum arası	2.81	0.20	1.35	0.18
Boğum	5.70	0.30	4.14	0.10
Yapraklar	10.63	0.15	8.83	0.26
Başak eksenleri	5.02	0.21	2.46	0.34
Kavuzlar	11.56	0.20	10.84	0.08

\* : % 1 NaOH ile desilikasyon yapılmıştır.

### 3.5. PIŞİRMEDEN ÖNCE BUĞDAY SAMANINA UYGULANAN ÖN DESİLİKASYON İŞLEMİNE AİT BULGULAR

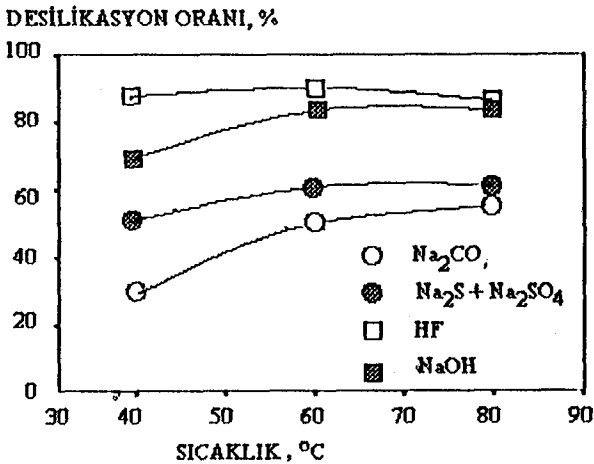
#### 3.5.1. Buğday Samanındaki Çözünürlük Ve Desilikasyon Miktarları

Farklı kimyasal maddelerin ve desilikasyon parametrelerinin çözünürlük ve desilikasyon üzerine etkileri Tablo 45 ' de verilmiştir.

Tablo 45 ' deki çözünürlük sonuçları HF,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4$  için % 5 ile % 20 arasında olduğu halde NaOH için bu değer % 12 ' den % 47,5 ' e kadar yükselmektedir. Diğer taraftan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ile % 45 konsantrasyonda 80 °C ' de 180 dakika işlem süresi sonunda % 17,6 oranında bir çözünürlük ve % 90,6 oranında desilikasyon sağlandığından gerektiğinde  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dikkat çekici bir desilikasyon maddesi olabilir.

Tablo 45 ' e göre en etkili desilikasyon maddesinin NaOH ve HF olduğu anlaşılmıştır. HF kullanıldığında, % 15 konsantrasyonunda, sıcaklık ve işlem süresinin artırılmasıyla desilikasyon oranlarında dikkate değer artışlar kaydedilmemiştir. Bu nedenle HF için % 15 konsantrasyonda, 60 °C ve 30 dakika işlem süresi yeterli olmaktadır. Fakat HF korozif etkisi yüksek pahalı bir kimyasaldır. Oysa NaOH benzer şartlarda HF kadar etkili olduğu gibi kullanımı kolay ve ucuz bir maddedir.

İşlem Sıcaklığı, süre ve kimyasal madde konsantrasyonunun desilikasyon üzerine etkileri Şekil 25 ,26ve27de gösterilmiştir.

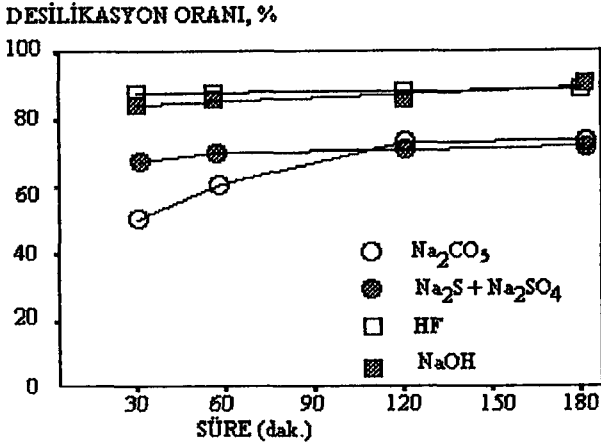


Şekil 25 : Sıcaklığın Desilikasyona Etkisi (60 dak. , % 30 kons )

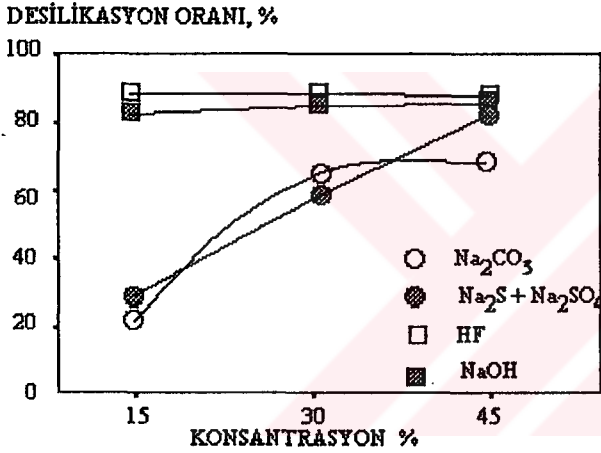


Tablo 45: Buğday Samanının Çözünürlük ve Desilikasyonu Uzerine Sıcaklık İşlem Zamanı ve Konsantrasyonun Etkisi

REAKTİF	KONS. %	SÜRE Dak.	SICAKLIK °C					
			ÇÖZÜNÜRLÜK %			DESİLİKASYON %		
			40 °C	60 °C	80 °C	40 °C	60 °C	80 °C
NaOH	15	30	11,9	18,5	24,5	54,6	72,7	84,6
		60	15,1	22,3	30,0	62,7	79,8	87,9
		120	17,9	24,0	31,5	63,5	79,9	89,0
		180	18,8	24,9	32,1	70,8	80,8	91,9
	30	30	13,4	22,8	30,7	54,4	72,9	90,5
		60	19,9	25,3	31,5	65,3	85,9	91,3
		120	22,8	26,7	33,7	68,7	84,0	91,7
		180	24,0	27,2	34,6	71,3	84,8	93,3
	45	30	15,3	26,0	31,7	60,3	75,0	91,2
		60	21,0	27,7	34,4	70,8	85,2	91,7
		120	24,0	32,0	45,6	72,9	86,4	93,6
		180	25,0	33,2	47,5	73,7	89,9	95,2
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	15	30	5,6	7,4	9,9	10,6	25,3	31,6
		60	6,7	8,0	10,2	24,0	44,0	31,2
		120	7,1	9,0	11,5	24,8	32,6	37,5
		180	7,4	11,2	13,0	29,5	49,6	50,5
	30	30	5,3	7,8	11,9	14,4	39,2	52,1
		60	7,1	10,4	12,0	28,5	52,0	58,7
		120	7,5	11,0	14,7	30,3	61,5	65,5
		180	10,1	12,1	15,4	37,8	63,5	66,6
	45	30	6,0	30,0	12,0	18,1	53,4	71,3
		60	8,2	10,5	14,0	45,7	71,5	88,0
		120	9,1	12,6	17,5	54,4	75,8	90,8
		180	10,8	13,0	17,6	55,0	79,6	90,6
Na <sub>2</sub> S + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15	30	6,5	9,4	9,9	4,9	19,7	20,6
		60	7,3	9,5	10,1	8,6	21,9	24,2
		120	8,1	9,8	10,7	16,7	30,8	40,2
		180	9,4	9,9	11,0	17,5	35,8	35,3
	30	30	7,9	15,1	15,4	40,3	62,0	63,1
		60	10,5	15,4	15,8	48,3	62,6	63,2
		120	11,8	16,0	16,3	55,1	63,5	64,8
		180	12,6	16,3	16,9	60,0	65,2	66,4
	45	30	9,7	18,8	19,8	53,4	70,6	70,0
		60	10,3	21,2	20,2	54,8	72,0	72,7
		120	15,2	20,8	22,4	63,0	71,5	72,9
		180	16,5	21,4	24,2	63,8	73,8	73,4
HF	15	30	8,6	9,8	11,0	86,6	92,3	92,5
		60	9,2	10,0	12,8	86,7	92,5	92,7
		120	9,8	10,5	13,5	90,5	92,9	93,1
		180	9,9	12,0	14,8	90,5	93,0	93,3
	30	30	8,9	9,8	11,8	87,6	92,4	92,7
		60	9,2	10,0	16,1	89,2	92,6	92,8
		120	9,9	10,8	16,1	89,8	93,6	93,7
		180	10,5	11,1	18,7	91,4	93,6	93,9
	45	30	9,2	9,7	11,8	88,2	92,5	92,8
		60	9,4	10,5	14,3	88,5	92,7	92,8
		120	10,2	11,2	16,1	89,9	92,9	93,8
		180	10,7	11,8	19,8	91,8	93,7	94,3



Şekil 26: İşlem süresinin Desilikasyona Etkisi (80 °C , % 30 kons.)



Şekil 27: Kimyasal Madde Konsantrasyonunun Desilikasyona Etkisi (80 °C, 60 dak)

Şekil 25,26 ve 27ye göre işlem süresi ve konsantrasyonun desilikasyona etkisi fazla olmadığı, en yüksek etkiyi sıcaklığın yaptığı görülmektedir. Yüksek sıcaklıklardaki desilikasyon oranları düşük sıcaklıklardakinden çok fazladır. Örneğin % 30 NaOH ile 30 dakikada ve 80 °C sıcaklıkta % 90.5 oranında bir desilikasyona erişilirken aynı şartlarda 40 °C 'deki desilikasyon oranı ancak % 54.4'dür. Ayrıca en az etkili madde Na<sub>2</sub>S + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> karışımıdır.

### 3.5.2. NaOH in Çözünürlük ve Desilikasyona Etkisi

NaOH ile yapılan desilikasyon işlemlerinde farklı işlem süresi ve işlem kademelerinde buğday samanındaki çözünme ve desilikasyon miktarları Tablo 46 ve 47 da gösterilmiştir.

Tablo 46: NaOH in Buğday Samanının Çözünürlüğüne Etkisi

SICAKLIK °C	SÜRE DAK.	NaOH %											
		ÇÖZÜNME %											
		1	1.5	1	1	1.5	1.5	1	1	1	1.5	1.5	1.5
80	20	11.1	11.8	14.1	15.1	17.4	17.9						
	40	12.1	12.4	14.7	16.1	18.0	19.0						
	60	12.2	13.1	16.7	17.3	19.3	20.1						

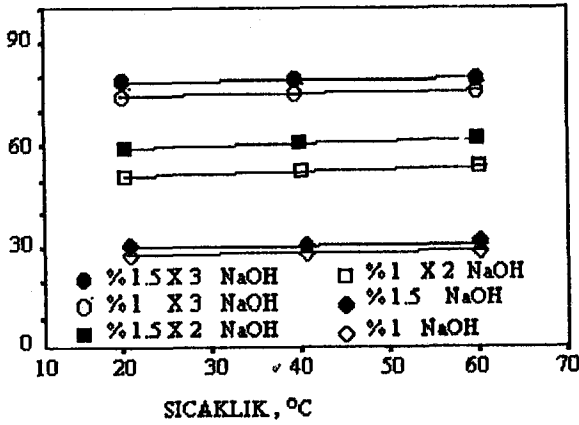
Tablo 46 e göre çözünme oranı, işlem zamanının artırılmasıyla az oranda artmaktadır. Oysa, işlem kademesinin artırılmasıyla çözünürlük oranında belirgin bir şekilde artış sağlanmıştır.

Tablo 47: NaOH in Buğday Samanının Desilikasyonuna Etkisi

SICAKLIK °C	SÜRE	NaOH %											
		DESİLİKASYON %											
		1	1.5	1	1	1.5	1.5	1	1	1	1.5	1.5	1.5
80	20	29.7	31.0	53.6	61.0	73.1	75.3						
	40	30.1	31.6	54.2	62.6	74.9	77.2						
	60	30.2	33.0	54.5	63.1	75.1	78.0						

NaOH ile işlem kademesinin desilikasyona etkisi ise Grafik 8 de verilmiştir.

DESİLİKASYON ORANI, %



Şekil 28: NaOH ile İşlem Kademesinin Desilikasyon Üzerine Etkisi

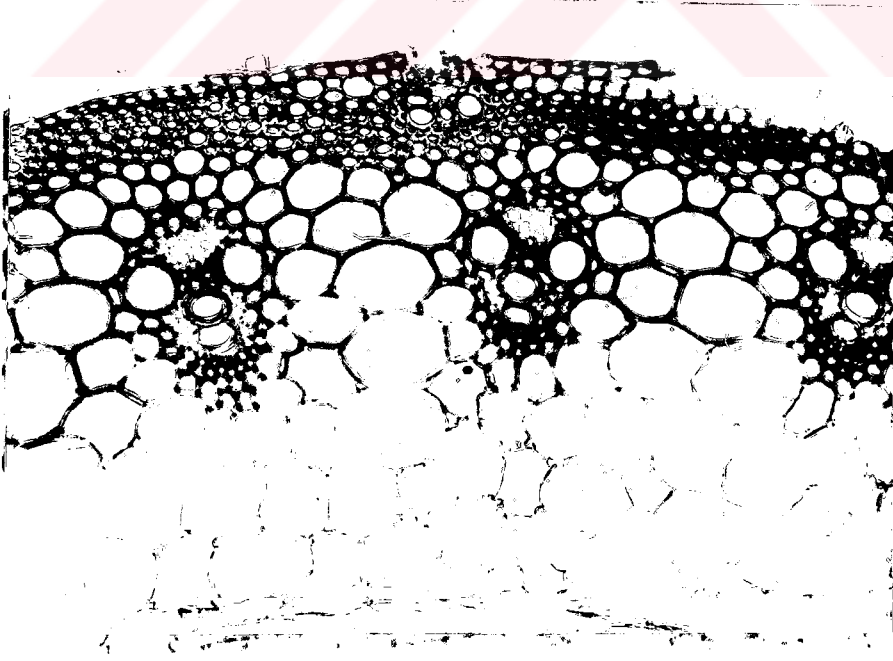
Tablo 47 ve Şekil 28 incelendiğinde, işlem süresinin artırılması desilikasyon üzerine büyük bir etki göstermemektedir. Fakat işlem kademesinin artırılmasının desilikasyon üzerine dikkate değer bir artış sağladığı görülmektedir.

Tablo 47 ya göre en yüksek desilikasyon oranı % 78 civarındadır. Bununla beraber 20 dakika süreyle üç kademe toplam % 3 NaOH kullanılarak % 73,1 desilikasyon oranına ulaşılmış olması, ekonomik sınırlar içinde kalarak uygulamada silisten kaynaklanan problemlerin çözümünde önemli bir başarı sayılabilir.

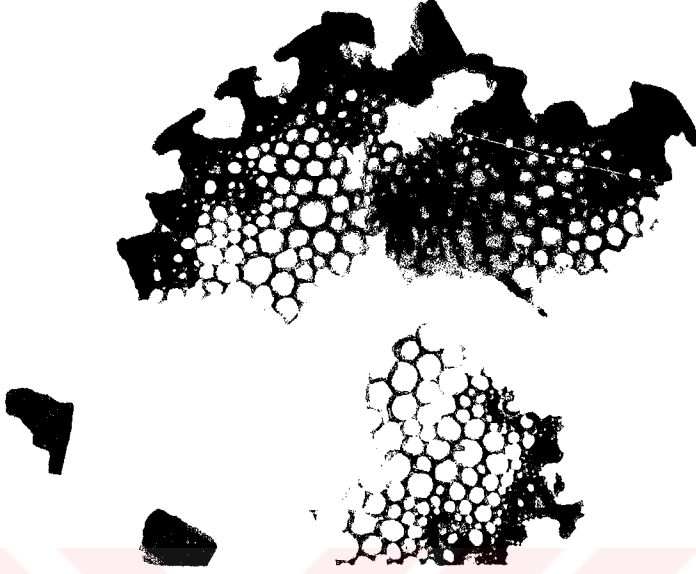
### ***3.5.3. NaOH ile Desilikasyonun Buğday Samanındaki Dokular Üzerine Etkisi***

Desilikasyon sırasında morfolojik kısımlardaki dokular değişik oranlarda bozunmaktadır. Şekil 29, 30, 31 ve 32'de morfolojik kısımlardaki değişimler gösterilmiştir.

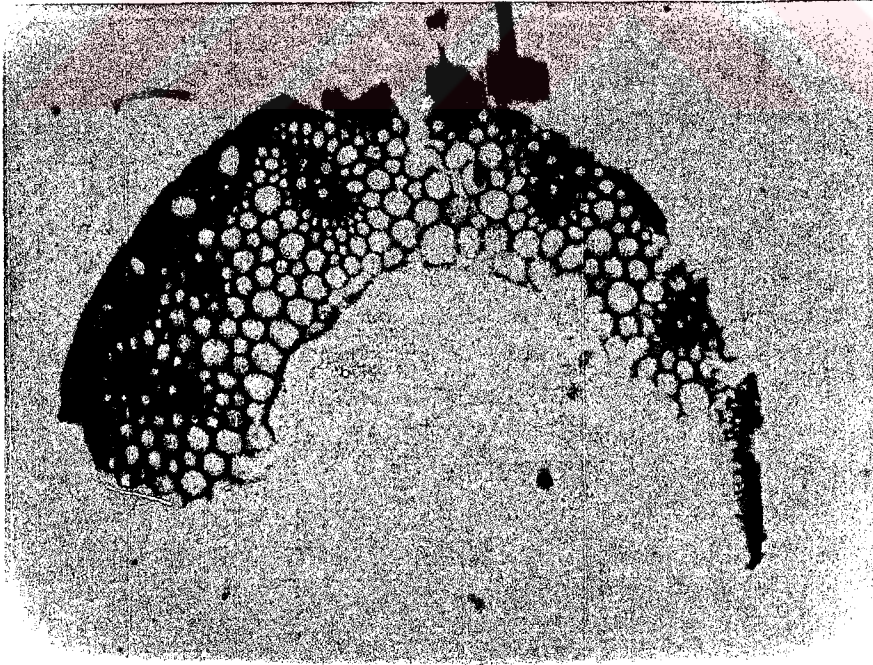
Şekiller incelendiğinde, desilikasyon sırasında değişik morfolojik kısımlardaki epidermis tabakasının ayrılarak uzaklaştığı görülmektedir. Silisin en fazla oranda bulunduğu bu tabakanın uzaklaştırılmasıyla hammadde bünyesindeki silis büyük oranda azalmaktadır.



Şekil 29 : Boğum Arasındaki Dokulara Desilikasyonun Etkisi 40 X



Şekil 30 : Boğumdaki Dokulara Desilikasyonun Etkisi 40 X



Şekil 31 : Boğum Arasındaki Dokulara Desilikasyonun Etkisi



Şekil 32 : Desilikasyonun Yaprak Enine Kesitindeki Dokular Üzerine Etkisi 40 X

### 3.6. DESİLİKASYONLU BUĞDAY SAMANINDAN O<sub>2</sub>-NaOH METODUYLA ÜRETİLEN KAĞIT HAMURLARINA AİT BULGULAR

#### 3.6.1. Kağıt Hamurlarının Verimi ve Bazı Önemli Kimyasal Özellikleri

Desilikasyonlu buğday saplarından değişik pişirme şartlarında O<sub>2</sub>-NaOH metoduyla elde edilen kağıt hamurlarının verim ve bazı kimyasal özellikleri Tablo 48 de verilmiştir.

Tablo 48' e göre elek artığının ve kappa numarasının yüksek olduğu pişirmeler, NaOH oranı % 8, % 10 ve sıcaklığın 100 °C olduğu pişirmelerdir. NaOH oranı % 12 olarak alınan ilk 9 pişirme içersinde elenmiş verimin en yüksek, elek artığı ve kappa numarasının da en düşük olduğu pişirme 9 nolu pişirmedir.

Buğday sapları, pişirme öncesinde desilikasyona uğratıldığından bünyesindeki hemiselülozlar, epidermis ve parankim hücreleri uzaklaşmıştır. 41 adet pişirmede, pişirme parametrelerinin değişimiyle birlikte elenmiş verim, elek artığı ve kappa numarasında dikkate değer bir değişim gözlenmemiştir. Nitekim NaOH oranı % 14 ve % 16 olarak alınan pişirmelerden elde edilen verim, elek artığı ve kappa numarası sonuçları, % 12 NaOH kullanılarak yapılan pişirmelerden elde edilen sonuçlardan önemli bir fark göstermediği anlaşılmıştır.

Sıcaklığın 100 °C, 110 °C ve 120 °C olduğu pişirmelerde sıcaklık artırıldıkça elenmiş verim de artmakta, 130 °C a çıkılınca % 12, % 14 ve % 16 NaOH için elenmiş verim azalmakta, %8 ve % 10 NaOH oranında ise artmaktadır. Sıcaklık artırıldıkça elek artığı ve kappa numarasında bir azalma görülmektedir. En yüksek elenmiş verim ile en düşük kappa numarası ve elek artığına NaOH oranının % 12 , sıcaklığın 120 °C ve sürenin 40 dakika olarak tutulduğu 9 nolu pişirme şartlarında ulaşılmıştır.

Bütün pişirmelerde sıcaklık ve süre çok yüksek oranlarda uygulanmadığından siyah çözelti pH derecesi çözünmüş ligninin tekrar lifler üzerine çökmeye başladığı limit olan pH=9 ' un altına inmemiştir. Bunun nedeni, ön desilikasyon sonucunda hammadeden yoğun olarak ayrılan hemiselülozların alkaliyi nötürleştirme etkisinin azalmasıyla açıklanabilir.

Tablo 48: Desilikasyonlu Buğday Saplarından O<sub>2</sub>-NaOH Metoduyla Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Verim ve Kimyasal Özellikleri

Piştirme No	Piştirme % NaOH	Şartları °C	Dak.	Elenmiş Verim %	Elek Arlığı %	Toplam Verim %	Beyaz Çözelti pH	Siyah Çözelti pH	Alkali Tüketimi %	Kappa No	SCAN Viskozite cm <sup>3</sup> /g	Siyah Çözeltide Silis, %	Hamurda Silis %
1	12	100	20	41,17	9,95	51,17	13,4	12,7	60,2	25,9	754	0,25	1,25
2	12	100	30	41,50	8,18	49,68	13,4	12,7	65,0	23,5	734	0,30	1,20
3	12	100	40	41,75	6,35	48,10	13,4	12,6	66,1	23,0	730	0,33	1,15
4	12	110	20	42,25	6,32	48,57	13,4	12,2	71,1	22,2	750	0,40	1,12
5	12	110	30	42,32	5,44	47,76	13,4	11,2	74,4	20,4	709	0,35	0,85
6	12	110	40	42,34	5,16	47,50	13,4	10,4	78,0	19,0	703	0,51	0,76
7	12	120	20	42,60	4,75	47,35	13,4	10,6	76,3	20,1	662	0,60	0,70
8	12	120	30	42,67	3,71	46,38	13,4	10,6	79,0	16,7	657	0,81	0,45
9	12	120	40	43,20	3,65	46,85	13,4	10,2	81,0	16,5	652	0,83	0,55
10	14	100	20	41,60	6,53	48,13	13,5	12,9	52,9	24,0	711	0,30	1,15
11	14	100	30	41,67	5,79	47,46	13,5	12,8	55,0	22,7	675	0,35	1,06
12	14	100	40	41,85	5,09	46,94	13,5	12,7	61,0	20,8	640	0,34	0,95
13	14	110	20	42,22	4,71	46,93	13,5	12,7	65,2	19,7	670	0,30	1,06
14	14	110	30	42,38	4,45	46,83	13,5	12,5	66,3	19,3	655	0,40	0,80
15	14	110	40	42,86	4,31	47,17	13,5	12,4	69,1	18,9	631	0,70	0,65
16	14	120	20	42,64	3,98	46,62	13,5	11,7	71,9	17,6	650	0,72	0,50
17	14	120	30	42,75	3,69	46,44	13,5	11,0	72,3	16,3	640	0,90	0,40
18	14	120	40	42,90	3,20	46,10	13,5	10,7	75,4	14,0	621	1,04	0,27
19	16	100	20	41,72	5,64	47,36	13,6	13,1	50,1	22,8	682	0,40	0,77
20	16	100	30	41,84	5,38	47,22	13,6	13,1	54,2	21,0	670	0,67	0,70
21	16	100	40	41,87	4,90	46,77	13,6	12,9	57,2	19,6	645	0,80	0,55
22	16	110	20	42,39	4,62	47,01	13,6	12,9	58,4	19,5	661	0,85	0,40
23	16	110	30	42,68	3,78	46,46	13,6	12,8	64,0	19,1	642	0,95	0,38



Tablo 48 in Devamı

Piştirme No	Piştirme % NaOH	Şartları °C	Dak.	Elenmiş Verim %	Elek Artığı %	Toplam Verim %	Beyaz. Çözelti pH	Siyah Çözelti pH	Alkali Tüketimi %	Kappa No	SCAN Viskozite cm <sup>3</sup> /g	Siyah Çözeltide Silis, %	Hamurda Silis %
24	16	110	40	42,80	3,17	45,97	12,7	12,7	65,1	18,5	620	1,06	0,30
25	16	120	20	42,68	3,38	46,06	13,6	12,6	68,1	16,9	625	0,98	0,37
26	16	120	30	42,80	3,27	46,07	13,6	12,3	69,5	16,2	600	1,04	0,40
27	16	120	40	41,60	2,77	44,37	13,6	12,1	71,0	13,0	582	1,05	0,35
28	8	120	40	40,94	9,90	50,93	13,2	9,9	90,0	22,5	715	0,29	0,85
29	8*	130	40	41,10	9,52	50,62	13,2	9,2	93,0	21,5	695	0,31	0,90
30	10	120	40	42,11	6,64	48,75	13,3	9,4	88,0	18,1	680	0,30	0,70
31	10	130	40	42,27	6,30	48,57	13,3	9,4	90,0	17,5	670	0,35	0,70
32	12	130	40	42,72	3,64	46,36	13,3	9,6	87,1	13,9	630	0,95	0,50
33	14	130	40	42,10	3,57	45,68	13,4	10,1	80,0	13,5	610	0,98	0,55
34	16	130	40	41,05	2,34	43,39	13,4	10,2	79,0	12,9	560	1,05	0,23
35	12	120	60	42,81	3,55	46,36	13,4	9,7	87,1	13,5	620	1,02	0,40
36	14	120	60	40,71	3,09	43,80	13,2	9,9	81,6	12,7	610	1,03	0,35
37	16	120	60	40,22	2,15	42,37	13,3	10,5	78,3	12,5	552	1,07	0,31
38*	12	120	40	42,81	3,50	46,31	13,3	10,0	80,7	14,0	635	0,99	0,42
39**	12	120	40	42,40	4,60	47,00	13,2	10,4	80,0	17,0	680	0,90	0,50
40***	12	120	40	39,80	10,80	50,60	13,2	9,6	77,9	19,4	695	0,79	0,40
41****	12	120	40	42,00	3,35	45,35	13,2	9,0	85,1	12,1	519	0,99	0,47
42(OR)	12	120	40	36,70	16,40	53,10	13,2	10,6	75,4	20,2	672	1,15	3,15
Afyon Kraft	18	155	240	42,0	2,0	44,0	11,2			12,0	1019	2,71	2,43

O<sub>2</sub> basıncı : 6 kg/cm<sup>2</sup>\* : O<sub>2</sub> basıncı : 10 kg/cm<sup>2</sup>

Çözelti/sap : 5/1

\*\* : Çözelti/sap : 6/1

\*\*\*: Çözelti/sap : 4/1

Siyah çözelti yoğunluğu : 1,0583 g/cm<sup>3</sup>\*\*\*\*: O<sub>2</sub> basıncı: 14 kg/cm<sup>2</sup>

Siyah çözelti katı madde : %9,83

OR: Desilikasyonsuz buğday sapı kullanıldı

Oksijen basıncının  $10 \text{ kg/cm}^2$  olarak alındığı 38 nolu pişirmeyle  $14 \text{ kg/cm}^2$  olarak alındığı 41 nolu pişirme sonuçları,  $5 \text{ kg/cm}^2$  olarak alınan 9 nolu pişirme sonuçlarından elenmiş verim, elek artığı ve kappa numarası yönüyle daha düşük değerler vermiştir. Buradan, Oksijenin pişirme ortamında bulunması delignifikasyonu artırdığı ve basınç etkisiyle de pişirme süresinin kısaldığı anlaşılmaktadır.

Çözelti/sap oranı 5/1 olarak alınan pişirmelerin sonuçları 6/1 in sonuçlarına yakın, 4/1 in sonuçlarından ise daha iyi bulunmuştur.

Hamurun viskozite değerleri genelde yüksek bulunmuş olup, kappa numarasının artışıyla olumlu yönde etkilenmektedir. 9 nolu pişirmeden elde edilen hamurun viskozitesi  $652 \text{ cm}^3/\text{g}$  olarak bulunmuştur.

Desilikasyonlu buğday saplarının siyah çözeltisindeki silis miktarı 9 nolu pişirme için % 0,83, hamurdaki silis miktarı ise % 0,35 civarındadır. Desilikasyona uğratılmamış buğday saplarının siyah çözeltisindeki silis miktarı ise 42 nolu pişirmede görüldüğü gibi siyah çözeltide % 1,15, hamurda ise % 3,15 civarındadır. Halbuki SEKA Afyon Müessesesinde Kraft yöntemiyle elde edilen siyah çözeltideki silis % 2,71, hamurdaki silis ise % 2,42 oranındadır. Bu bulgulardan hareketle,  $\text{O}_2\text{-NaOH}$  metodu ile yapılan pişirmede hammaddedeki silis daha az oranda çözünerek siyah çözeltiliye geçtiği, silisin çoğunluğu kağıt hamurunda kaldığı anlaşılmaktadır. Desilikasyon uygulandığında ise  $\text{O}_2\text{-NaOH}$  siyah çözeltisindeki silis oranı daha da azalarak % 0,83 oranına kadar düşmüştür. Bunun sonucu olarak, geri kazanma devresindeki siyah çözeltide silis oranı % 0,83 ve daha düşük oranlarda bulunacağından, silisten kaynaklanan problemler büyük ölçüde giderilmiş olacaktır.

Ayrıca, desilikasyona uğratılmamış buğday samanı kullanılarak  $\text{O}_2\text{-NaOH}$  metoduyla da pişirmeler yapılmış olup bazı hamur özellikleri Tablo 49 da verilmiştir. Elde edilen kağıt hamuru ve siyah çözeltilerde silis tayini yapılarak bulunan sonuçlar desilikasyonlu hammaddenin pişirilmesinden elde edilen kağıt hamurlarındaki ve siyah çözeltisindeki silis miktarıyla karşılaştırılmıştır.

Tablo 49: Desilikasyonsuz Buğday Samanından O<sub>2</sub>-NaOH Metoduyla Elde Edilen Kağıt Hamuru ve Siyah Çözeltilerdeki Silis Miktarları

Pişirme Numarası	Pişirme Şartları					Siyah Çözeltide Kalan Silis, %	Kağıt Hamurunda Kalan Silis, %
	NaOH %	Sic. oC	Süre dak	O <sub>2</sub> bus. kg/em <sup>2</sup>	Çöz. Şap		
1	12	120	40	6	5/1	1.15	3.15
2	14	120	40	6	5/1	1.16	3.55
3	14	130	40	6	5/1	1.18	3.43
4	14	120	60	6	5/1	1.19	3.35
5	16	120	40	6	5/1	1.21	3.03
6	16	130	40	6	5/1	1.23	2.95
7	16	120	60	6	5/1	1.27	3.00
8	18	120	40	6	5/1	1.30	2.90
9	18	130	40	6	5/1	1.33	2.80
10	18	120	60	6	5/1	1.35	2.85
11	16	170	40	6	5/1	1.10	3.45
12	16	170	60	6	5/1	1.15	3.44
13*	20	155	240	-	1/1	3.11	2.04
14	20	155	240	6	5/1	1.88	3.05

\* : Afyon Kraft Pişirmesi (Na<sub>2</sub>S : %6 , Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : % 2.4)

Tablo 49 ' a göre NaOH oranı, sıcaklık ve süre arttıkça siyah çözeltiye geçen silis bileşenlerinde artış görülmektedir. Fakat bu artış dikkate değer bir değişim göstermemektedir. 13 nolu kraft pişirmesinde ise siyah çözeltiye geçen silis miktarında artış olmaktadır. 14 nolu O<sub>2</sub>-NaOH pişirmesi kraft pişirmesinin şartlarına benzediği halde siyah çözeltiye geçen silis bileşenleri (% 1,88), 13 nolu kraft pişirmesine göre (% 3,11) çok düşüktür.

### 3.6.2. Hamurlarının Fiziksel ve Optik Özellikleri

Ön desilikasyonlu buğday saplarının O<sub>2</sub>-NaOH metoduyla değişik şartlarda pişirilmesiyle elde edilen toplam 41 adet kağıt hamuru standartlara uygun olarak 20, 35, 50 ve 65 SR<sup>o</sup> derecelerine kadar hollanderde dövülmüştür. Her Schopper kademesine ait kağıtların parlaklığı, kopma uzunluğu, patlama indisi yırtılma indisi, gramajı, rutubeti, kalınlığı, baskı opaklığı, yoğunluğu hacimlilik değerleri standartlara uygun şekilde yapılmış ve elde edilen sonuçları ek tablolar bölümünde Tablo 1, Tablo 2, şeklinde ayrı ayrı verilmiştir.

Farklı pişirme şartlarının kağıt hamurunun fiziksel ve optik özellikleri üzerinde gösterdiği etkileri araştırmak ve değişimleri karşılaştırmak için, literatürde standart bir değer olarak kullanılan 50 SR<sup>o</sup> serbestlik derecesi esas alınmıştır. Her pişirmeye ait kağıt hamurunun 50 SR<sup>o</sup> serbestlik derecesindeki test kağıtlarından elde edilen önemli fiziksel ve optik özellikler Tablo 50 de verilmiştir. Ayrıca orijinal, yani desilikasyona uğratılmamış buğday samanından elde edilen kağıt hamuruna ait değerler de tabloda yer almıştır.

Tablo 50 'ye göre kopma uzunluğu, alkali oranı % 8 den % 16 ya kadar çıkarıldığında sürekli bir artış göstermektedir. Sıcaklık 100 °C den 130 °C ye çıkarıldığında da kopma uzunluğu artmaktadır. Yine sürenin 20 dakikadan 60 dakikaya çıkarılması halinde kopma uzunluğu artış görülmektedir. Sıcaklığın kopma uzunluğu üzerindeki etkisi kimyasal madde oranı ve süreden daha fazladır.

Patlama indisi değerleri ise % 8 den % 16 ya kadar sodyum hidroksit oranının artırılması ile olumlu yönde etkilenmektedir. Sıcaklık 100 °C den 130 °C ye çıkarıldığında hamurun kappa numarasında ve elek artığında düşüş, elenmiş verimde ise artış meydana gelirken patlama indisi değeri de artmaktadır.

En yüksek kopma uzunluğu ve patlama indisi değeri 6 kg/cm<sup>2</sup> oksijen basıncında tesbit edilirken, basıncın 10 ve ardından 14 kg/cm<sup>2</sup> ye çıkarılması her iki direnç değerlerini olumsuz yönde etkilemiştir.

40 dakika sabit pişirme süresinde Yırtılma indisine ait değerler, % 12 NaOH oranında maksimum değer gösterirken, kimyasal madde miktarının bu sınırın ötesinde artırılması halinde düşüş göstermiştir.

Sıcaklığın 100 °C den 120 °C ye çıkarılmasıyla yırtılma indisi değerleri artarken, bu sıcaklığın 130 °C ye çıkarılması halinde azalma tesbit edilmiştir. Pişirme süresinin 20 dakikadan 40 dakikaya çıkarılması durumunda yırtılma indisi değerleri artarken bu sınırın üzerinde azalmaya başlamıştır.

Oksijen basıncının 6 kg/cm<sup>2</sup> olduğu 9 nolu pişirmede, basıncın 10 ve 14 kg/cm<sup>2</sup> olduğu pişirmelere göre daha yüksek yırtılma direnci elde edilmiştir.

Pişirme parametreleri dar aralıklarla değiştirildiğinden kopma ve patlama değerlerinin artış gösterdiği şartlarda yırtılma indisi değerleri de artmıştır. En yüksek değer 9 nolu pişirmeye ait olup 6,48 mNm<sup>2</sup>/g dır.

Tablo 50 : Desilikasyonlu Buğday Saplarından O<sub>2</sub>-NaOH Metoduyla Elde Edilen Kağıtların 50 ± 2 SR° de Fiziksel ve Optik Özellikleri

Deney No	NaOH %	Sıcaklık °C	Süre dak.	Kopma Uzunluğu	Patlama İndisi	Yırtılma İndisi	Parlaklık (% BaSO <sub>4</sub> )
1	12	100	20	6015	3.27	5.43	63.0
2	12	100	30	6030	3.37	5.50	64.5
3	12	100	40	6120	3.40	5.62	66.2
4	12	110	20	6180	3.29	5.50	63.5
5	12	110	30	6190	3.39	5.60	66.3
6	12	110	40	6350	3.45	5.83	67.5
7	12	120	20	6200	3.32	5.68	64.4
8	12	120	30	6410	3.50	5.89	67.0
9	12	120	40	6554	3.55	6.10	69.6
10	14	100	20	6100	3.30	5.40	64.2
11	14	100	30	6230	3.42	5.41	67.1
12	14	100	40	6263	3.45	5.35	67.8
13	14	110	20	6190	3.31	5.45	65.1
14	14	110	30	6286	3.45	5.46	68.3
15	14	110	40	6400	3.48	5.50	68.5
16	14	120	20	6240	3.35	5.69	66.2
17	14	120	30	6345	3.51	5.55	69.0
18	14	120	40	6580	3.57	5.89	69.7
19	16	100	20	6210	3.32	5.18	66.2
20	16	100	30	6295	3.44	5.35	68.5
21	16	100	40	6300	3.48	5.30	68.0
22	16	110	20	6320	3.34	5.42	67.1
23	16	110	30	6380	3.47	5.50	68.6
24	16	110	40	6527	3.50	5.40	68.6
25	16	120	20	6415	3.45	5.60	67.2
26	16	120	40	6460	3.52	5.65	69.7
27	16	120	40	6584	3.60	5.80	70.0
28	8	120	40	6221	3.46	5.52	57.2
29	8	130	40	6300	3.58	5.43	57.5
30	10	120	40	6360	3.50	5.81	62.0
31	10	130	40	6370	3.61	5.50	62.4
32	12	130	40	6642	3.65	5.70	69.7
33	14	130	40	6661	3.76	5.24	70.3
34	16	130	40	6722	3.83	4.99	71.6
35	12	120	60	6642	3.84	5.95	69.8
36	14	120	60	6804	3.88	5.75	71.2
37	16	120	60	6675	3.91	5.63	72.4
38*	12	120	40	6230	3.53	5.93	71.0
39**	12	120	40	6462	3.63	5.91	71.1
40***	12	120	40	6400	3.40	5.85	65.0
41****	12	120	40	6105	3.34	5.70	71.5
42 (OR)	12	120	40	6547	2.62	4.49	58.7

O<sub>2</sub> basıncı : 6 kg/cm<sup>2</sup> , Çözelti sap : 5/1  
 \*\* : Çözelti/sap 6/1 , \*\*\*: Çözelti/sap 4/1 ,  
 OR : Desilikasyonsuz buğday sapı hamuru

\* : O<sub>2</sub> basıncı 10 kg/cm<sup>2</sup>  
 \*\*\*\*: O<sub>2</sub> basıncı 14 kg/cm<sup>2</sup>

Alkali oranının artırılmasıyla parlaklık değeri de artış göstermektedir. Sıcaklığın 100 °C ' den 130 °C' ye çıkarılmasıyla parlaklık değeri de artmaktadır. Pişirme süresinin artışı da parlaklık değerini olumlu yönde etkilemektedir.

Diğer taraftan oksijen basıncının artırılmasıyla parlaklık değerinde az da olsa bir artış sağlanmaktadır. Verim ve delignifikasyon derecesi olarak en uygun koşul olarak kabul edebilen 9 nolu pişirmenin 50 SR<sup>0</sup> deki hamurdan elde edilen kağıdın parlaklık değeri % 67,7 olarak belirlenmiştir. Oysa, desilikasyon yapılmayan 42 nolu pişirmenin aynı serbestlik derecesindeki parlaklık değeri % 58,7 oranında kalmıştır.



## IV. TARTIŞMA

### 4.1. FARKLI KİMYASAL MADDELERİN VE DEĞİŞKENLERİN BUĞDAY SAMANININ ÇÖZÜNME VE DESİLİKASYONU ÜZERİNE ETKİSİ

Buğday samanının desilikasyonunda kullanılan kimyasal maddeler içerisinde en yüksek çözünürlük ve desilikasyon oranını NaOH vermiştir. Tablo 45 e göre NaOH için çözünürlük oranları % 12 ile % 47,5 arasında değişmektedir. NaOH şekerler ve hemiselülozlar için etkili bir uzaklaştırıcı kimyasal olduğundan, hemiselülozların ve şekerlerin desilikasyonla pişirmeden önce buğday samanından ayrılmasıyla geri kazanma ünitesindeki siyah çözeltilerin buharlaştırılması sırasında çözeltideki yüksek viskozite problemi çözülebilecektir. Buna karşın siyah çözeltide organik madde kaybı olacağından çözeltilerin ısı kapasitesinde azalma meydana gelebilir.

Tablo 45.' e göre HF % 15 konsantrasyonda 60 °C de ve 30 dakika süre içerisinde yeterli bir etki sağlayabilir. Fakat HF, yüksek oranda korozif bir etkiye sahip olduğu gibi NaOH ' a nazaran çok pahalı bir maddedir. Oysa, NaOH benzer şartlarda HF kadar etkili olduğu gibi kullanımı kolay ve HF den daha ucuzdur.

Tablo 45 ve Şekil 25 ,26 ve 27 den görüldüğü gibi işlem süresi ve konsantrasyonun desilikasyon oranına etkisi az buna karşın, sıcaklık en önemli faktör olmaktadır. Örneğin, % 30 NaOH, 30 dakika işlem süresi ve 80 °C sıcaklıkta % 90,5 desilikasyon oranına ulaşılırken aynı şartlar altında 40 °C sıcaklıkta desilikasyon oranı % 54,4 e inmektedir.

Sonuç olarak, az miktarda NaOH kullanılarak kısa işlem süresinde ve 80 °C sıcaklıkta yüksek desilikasyon oranlarına varılabilir. Ayrıca NaOH, kağıt hamuru üretiminde yaygın ve problemsiz olarak kullanılmaktadır.

NaOH ile yapılan ön işlem sonucunda saman yumuşadığından pişirme kademesinde daha az kimyasal madde kullanılarak kısa süreli pişirmeler yapmak mümkündür. Bu sonuç, kesintisiz pişirme tekniğinde çok önemli bir faktördür.

Tablo 45 den kolayca görüldüğü gibi desilikasyonda en az etkili madde  $\text{Na}_2\text{S}$  +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  karışımıdır.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ' ün kullanılması halinde hemiselülozlar daha fazla korunarak yüksek desilikasyon oranına ulaşmak da mümkündür.

Bu denemelerde kimyasal maddenin samana oranı % 15, % 30 ve % 45 oranlarında alınmıştır. Bu oranlar ekonomik olarak endüstriye uygulanamamaktadır. En etkili desilikasyon ajanı olan NaOH in endüstriye en uygun konsantrasyonlarında uygulanmasını incelemek için ilave desilikasyon çalışmaları yapılmış olup bunlara ait sonuçlar Tablo 46 ve 47 da gösterilmiştir. Tablo 46 yagöre çözünürlük oranı üzerinde işlem kademesinin etkisi, işlem süresinin etkisinden daha fazladır. Tablo 47 ve Şekil 28 den açıkça görüldüğü gibi işlem kademesinin artırılması desilikasyon oranı üzerinde belirgin bir artışa sahiptir.

En yüksek desilikasyon oranına % 1,5 NaOH ile üç kademe işlem sonucu varılmıştır ve desilikasyon oranı % 78,0 dır. Fakat % 1 lik NaOH ile üç kademe 20 dakikalık desilikasyon işlemiyle de % 73,1 oranında bir desilikasyon sağlanmıştır. Bu oran pratik uygulamada ekonomik yönden daha uygun görülmektedir. Ayrıca, % 73,1 oranındaki desilikasyon ile hammaddedeki silis oranı % 4,5 den % 1,21 ve daha aşağı miktarlara düşürülebilecektir. Bu miktardaki silis ise geri kazanmadaki problemleri büyük ölçüde giderebilecektir.

Sonuç olarak, ön desilikasyon işlemi ile yıllık bitkilerdeki silikatlar, diğer desilikasyon metodlarına göre ekonomik sınırlar içinde kalarak, daha kısa zamanda ve fabrikadaki iş akışına uygun olarak uzaklaştırılabilmektedir. Ayrıca ön desilikasyon işlemi sırasında hammaddenin temizlenmesi sonucu pişirme ve diğer işlemler daha iyi kontrol edilebilmektedir.

Bu nedenle, gelecekte ekin saplarından soda-oksijen metoduyla kağıt hamuru üretiminde, NaOH ile yapılacak bir ön desilikasyon işleminin standart bir uygulama olacağı düşünülebilir.

#### 4.2. DESİLİKASYONLU BUĞDAY SAPLARINDAN ELDE EDİLEN KAĞIT HAMURLARININ KİMYASAL VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE PİŞİRME ŞARTLARININ ETKİSİ

Pişirme şartlarının, kağıt hamurlarının elenmiş verim, kappa numarası ve viskozite değerlerine etkileri ile kağıtların kopma uzunluğu, patlama indisi, yırtılma indisi ve parlaklık gibi önemli kimyasal ve fiziksel özellikleri üzerine etkileri de incelenmiştir.

İstatistiksel testlerin uygulanmasında 50 SR<sup>0</sup> ' sindeki kağıt hamurlarından elde edilen değerler esas alınmıştır.



Varyans analizi ile değiştirilen pişirme şartlarının kopma uzunluğu, patlama indisi, yırtılma indisi ve parlaklık değerleri üzerine etkileri yanında bunlar arasındaki interaksiyonlar da belirtilmek istenmiştir.

#### 4.2.1. Pişirme Şartlarının Elenmiş Verim Üzerine Etkisi

NaOH oranı, sıcaklık ve pişirme süresi faktörlerinin elenmiş verim üzerine etkilerini incelemek için değişik pişirme şartlarında elde edilen 41 adet elenmiş verim yüzdeleri Tablo 51 de verilmiştir.

Tablo 51 : O<sub>2</sub>-NaOH Metodunda Farklı Pişirme Şartlarının Hamur Verimi Üzerine Etkileri , oksijen basıncı: 6 kg/cm<sup>2</sup>, çözelti/sap: 5/1

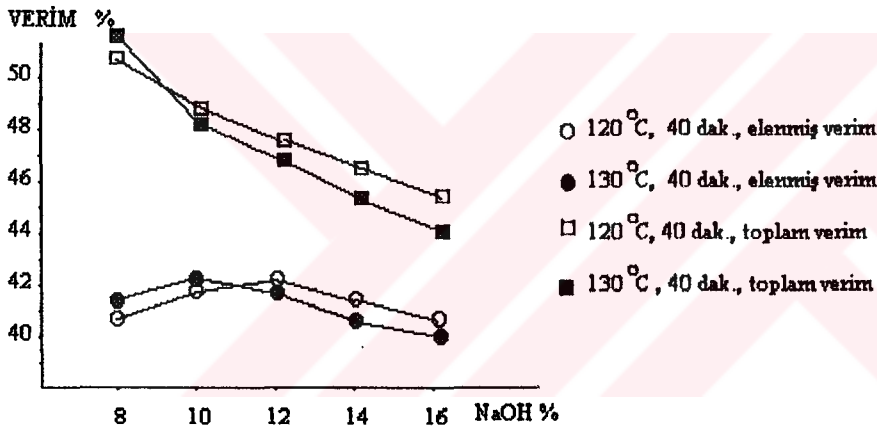
PİŞİRME SÜRESİ dakika	NaOH ORANI %	SICAKLIK KADEMELERİ					
		100 °C		110 °C		120 °C	
		Elek verimi %	Elek artışı %	Elek verimi %	Elek artışı %	Elek verimi %	Elek artışı %
20	12	41.17	9.95	42.25	6.32	42.60	4.75
	14	41.60	6.53	42.22	4.71	42.64	3.98
	16	41.72	5.64	42.39	4.62	42.68	3.38
30	12	41.50	8.18	42.32	5.44	42.67	3.71
	14	41.67	5.79	42.38	4.45	42.75	3.69
	16	41.84	5.38	42.68	3.78	42.80	3.27
40	12	41.75	6.35	42.34	5.16	43.20	3.65
	14	41.85	5.09	42.86	4.31	42.90	3.20
	16	41.87	4.90	42.80	3.17	41.60	2.77
PİŞİRME SÜRESİ dakika	NaOH ORANI %	SICAKLIK KADEMELERİ					
		120 °C		130 °C			
		Elek verimi %	Elek artışı %	Elek verimi %	Elek artışı %		
40	8	40.94	9.90	41.10	9.52		
	10	42.11	6.64	42.27	6.30		
	12	43.20	3.65	42.72	3.64		
	14	42.90	3.20	42.10	3.57		
	16	41.60	2.77	41.05	2.34		
60	12	42.81	3.55				
	14	40.71	3.09				
	16	40.22	2.15				

#### 4.2.1.1. NaOH Oranının Elenmiş Verim Üzerine Etkisi

NaOH oranının elenmiş verim üzerine etkilerini araştırmak için sıcaklık 120 °C, pişirme süresi 40 dakika, oksijen basıncı 6 kg/cm<sup>2</sup> ve çözelti/sap oranı 5/1 olarak sabit tutulup, NaOH oranı % 8, % 10, % 12, % 14 ve % 16 olarak değiştirilmiş (9, 18, 27, 28 ve 30 nolu pişirmeler) ve elde edilen elenmiş verim ve elek artığına ait sonuçlar Tablo 51 de gösterilmiştir.

Tablo 51 e göre 120 °C ve 130 °C sıcaklıkta NaOH oranı % 12 ye kadar çıkarıldığında elenmiş verim artmakta; bu oran % 12 den % 16 ya çıkarıldığında ise elenmiş verim, elek artığı ve toplam verimde azalma meydana gelmektedir.

Alkali oranına bağlı olarak toplam verim ve elenmiş verimin değişimi Şekil 33 de gösterilmiştir.



Şekil 33 : NaOH Oranının Desilikasyonlu Buğday Samanının Verimi Üzerine Etkisi (Oksijen basıncı: 6 kg/cm<sup>2</sup>, Çözelti/Sap oranı: 5/1).

Pirinç sapsarına uygulanmış benzer bir O<sub>2</sub>-NaOH çalışmasında oksijen basıncı 5 kg/cm<sup>2</sup>, maksimum sıcaklık 120 °C, maksimum sıcaklıkta pişirme süresi 60 dakika ve çözelti/sap oranı 3,5/1 alınarak direkt alkali işlemi ile NaOH oranı % 10, % 15, % 20, % 25 oranında artırılmış olup elenmiş verim sırası ile % 38,9, % 51,1, % 49,9 ve % 46,2 olarak bulunmuştur. Toplam verimler ise yine değiştirilen alkali oranına göre sırasıyla % 71,9, % 59,6, % 53,0, % 49,9 ve % 46,2 oranındadır (96). Bundan hareketle, artan alkali oranı ile elenmiş verimin belirli bir noktaya kadar arttığı daha sonra ise azaldığı söylenebilir. Toplam verim ve elek artığı oranında ise alkali oranının artışına paralel olarak sürekli bir azalma kaydedilmiştir. Pirinç samanları üzerinde yapılan başka bir O<sub>2</sub>-NaOH çalışmasında en yüksek elenmiş verime % 16 alkali

kullanılarak, 130 °C pişirme sıcaklığı, 40 dakika süre , 5 kg/cm<sup>2</sup> oksijen basıncı ve 7/1 çözelti/sap oranında ulaşılmıştır (97).

Bagas üzerine yapılan bir diğer çalışmada ise maksimum pişirme sıcaklığı olan 140 °C sıcaklığa 90 dakikada çıkılarak ve bu sıcaklıkta 30 dakika beklenerek, 7/1 sabit çözelti/sap oranında ve 5 kg/cm<sup>2</sup> sabit oksijen basıncı uygulanılarak sırasıyla % 8 , % 10 , % 12 ve % 15 NaOH oranlarında pişirmeler yapılmıştır. Bu alkali oranlarına karşılık bulunan toplam verimler ise sırasıyla % 65,0, % 64,6, % 51,2 ve % 48,9 dur. Elenmiş verimler yukarıda belirtilen alkali oranlarına göre sırasıyla % 58,5, % 62,4, % 49,2 ve % 47,5 olmuştur. Bu çalışmada ise en yüksek verim % 10 NaOH kullanımında ve 5 kg/cm<sup>2</sup> basınç altında elde edilmiştir.

Buğday samanına ait soda pişirmelerinde ise, artan alkali oranlarına göre toplam verim ve kappa numarasındaki düşüşler şekilde kaydedilmiştir (99) , (100). Elenmiş verim ise belli bir alkali oranına kadar artış göstermiş, daha sonra azalmıştır.

Desilikasyonun elenmiş verim ve elek artışı üzerine etkisini aynı şartlarda yapılan 9 ve 42 numaralı pişirmelerde görebiliriz. Desilikasyonlu buğday samanı kullanılan 9 nolu pişirmenin hamurunda elenmiş verim % 43,20 ve elek artışı % 3,65 olduğu halde desilikasyonsuz buğday samanının kullanılması durumunda, aynı pişirme koşullarında (42 nolu pişirme) elenmiş verim % 36,70 , elek artışı ise % 16,40 dır. Buna göre, desilikasyonla elenmiş verimde % 6,50 oranında artış sağlanırken, elek artışı ise % 12,75'lik bir azalma sağlanmıştır.

Buğday saplarından O<sub>2</sub>-NaOH pişirmesinin yapıldığı bir çalışmada ise oksijen basıncı 5 kg/cm<sup>2</sup>, çözelti/sap oranı 7/1, sıcaklık 120 °C, süre 40 dakika ve NaOH oranı % 12 olarak alınmış ve işlem sonucunda elenmiş verim % 38,64, elek artışı ise % 13,04 olarak rapor edilmiştir (8).

Desilikasyonlu buğday samanından yapılan 9 nolu O<sub>2</sub>-NaOH pişirmesinde ulaşılan elenmiş verim oranlarına, desilikasyon işlemine tabi tutulmamış samanın kullanılması halinde ancak yüksek sıcaklık kademesi ve yüksek NaOH oranı kullanılarak ulaşılabilmektedir.

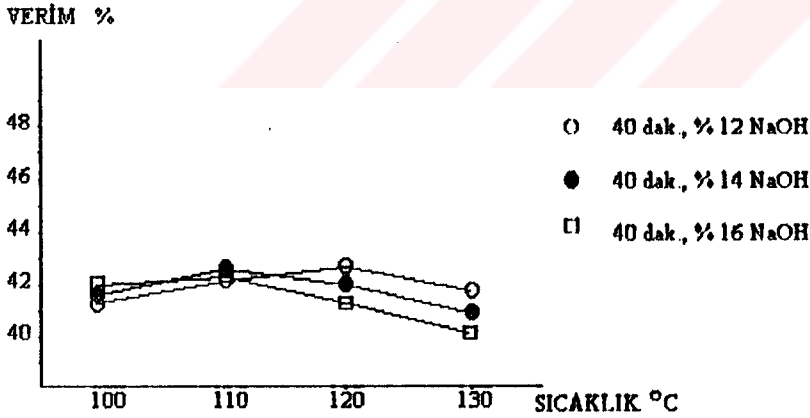
Yukarıdaki sonuçlara göre, desilikasyon sonucunda buğday samanından hemiselülozlar, ekstraktifler ve yabancı materyal (kum, metal vb.) uzaklaştırıldığından desilikasyonsuz hammaddeye göre daha kısa sürede, daha az alkaliyle ve daha düşük sıcaklıkta pişirme imkanı sağlandığı anlaşılmaktadır.

#### 4.2.1.2. Sıcaklığın Elenmiş Verim Üzerine Etkisi

NaOH oranı % 12, pişirme süresi 40 dakika, oksijen basıncı  $6 \text{ kg/cm}^2$  çözelti/sap oranı 5/1 olarak sabit tutulup, sıcaklık  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  ve  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  gibi kademelerde değiştirilerek tesbit edilen elenmiş verim değerleri Tablo 51 ve Tablo 51.1 de verilmiştir.

Diğer pişirme parametreleri sabit tutulup, sıcaklığın  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  den başlayarak  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  a kadar  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  lik aralıklarla artırılması ile elenmiş verim artmaktadır. Sürenin 20 ve 30 dakikada sabit tutulması halinde sıcaklık artışı elenmiş verimi olumlu yönde etkilemektedir. 40 dakika pişirme süresinde ise, verim  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  de maksimum yaptıktan sonra  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  den sonra azalmaya başlamaktadır. % 16 NaOH oranında ise en yüksek verim  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  de alınmakta ve sıcaklığın artırılması elenmiş verimi olumsuz yönde etkilemektedir.

Şekil 34 den görüleceği gibi en yüksek elenmiş verim (%43,2)  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  de % 12 NaOH kullanılarak yapılan pişirmelerden elde edilmiştir.  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  de en yüksek verim % 16 NaOH kullanımı ile 40 dakikalık pişirmelerde;  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  de ise % 16 NaOH kullanımıyla 40 dakikalık pişirmelerde tesbit edilmiştir.



Şekil 34 : Sıcaklığın Elenmiş Verim Üzerine Etkisi

Buğday samanından soda yöntemiyle kağıt hamurunun elde edildiği bir çalışmada, alkali oranı % 10,2, süre 30 dakika ve çözelti/sap oranı 6/1 alınıp sıcaklığın 134,1 °C den 150 °C e çıkarılması ile toplam verimde ve hamurun lignin içeriğinde azalma, buna karşın elenmiş verimde artış kaydedelmiştir (99).

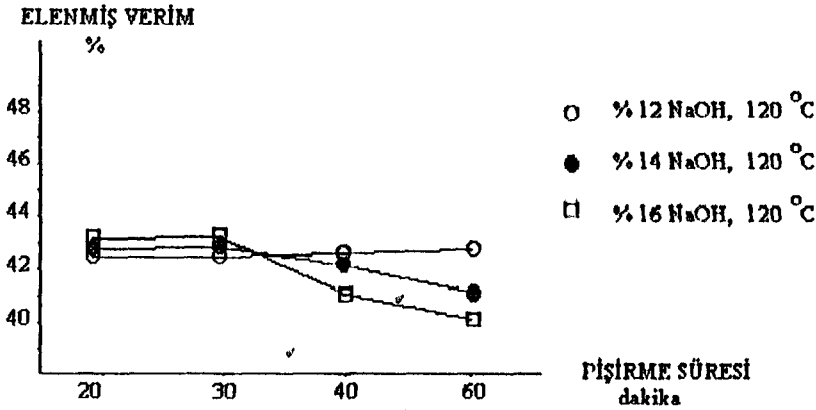
Pirinç samanına dayalı bir diğer çalışmada, maksimum sıcaklıkta sürenin kağıt özelliklerinde çok önemli olduğu belirtilerek, sıcaklığın artırılmasıyla elenmiş verimde artış; lignin miktarı ve kappa numarasında ise bir azalma görüldüğü ve en iyi sonuçların 130 °C sıcaklıkta, 40 dakikalık pişirmelerden elde edildiği bildirilmektedir (97).

Yukarıdaki sonuçlara göre, sıcaklığın artırılmasıyla elenmiş verimde sürekli bir azalma görülmemekte, alkali oranı ve süreye bağlı olarak elenmiş verimde önce artış daha sonra azalma meydana gelmektedir.

#### 4.2.1.3. Maksimum Sıcaklıkta Pişirme Süresinin Elenmiş Verim Üzerine Etkisi

Pişirme süresinin etkisini incelemek için NaOH oranı % 12, sıcaklık 120 °C, oksijen basıncı 6 kg/cm<sup>2</sup> ve çözelti/sap oranı 6/1 olarak sabit tutulup, pişirme süresi 20, 40 ve 60 dakika kademelerinde değiştirilerek elenmiş verimlere ait sonuçlar incelenmiştir (Tablo 51 ve Tablo 51.1).

Tabloya göre elenmiş verimler 120 °C sıcaklıkta sürenin 20 dakikadan 40 dakikaya çıkarılması ile artış, bu sürenin ötesinde azalma göstermektedir. Nitekim, Şekil 35 den de görüleceği gibi 60 dakika pişirme süresinde 40 dakikalık pişirmelere göre elenmiş verim daha düşüktür.



Şekil 35: Pişirme Süresinin Elenmiş Verim Üzerine Etkisi

Desilikasyonsuz buğday saplarından  $O_2$ -NaOH metoduyla kağıt hamuru elde edilmesi üzerine yapılan bir çalışmada, oksijen basıncı  $5 \text{ kg/cm}^2$  ve çözelti/sap oranı 7/1 olarak sabit tutulmuş olup,  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  de, % 12 NaOH kullanılarak 40 dakikalık pişirmede elenmiş verim % 38,6; 80 dakikalık pişirmede % 39,2 ; 120 dakikalık pişirmelerde ise % 39,4 olarak rapor edilmiştir. Bu çalışmada ayrıca, % 16 NaOH kullanımı halinde 40 dakikalık pişirmeler için elenmiş verim % 45,0 bulunmuşken sürenin uzatılmasıyla verimin olumsuz yönde etkilendiği görülmüştür (8). Desilikasyonlu buğday samanları daha kısa sürede pişirilebildikleri için sabit pişirme şartlarında, % 12 ve % 14 NaOH oranları için maksimum verim 40 dakikada (sırasıyla % 43,2 ve % 42,9); % 16 NaOH oranları için de 30 dakikalık pişirmelerde (% 42,80) tesbit edilmiştir.

Yukarıdaki sonuçlara göre, sürenin belli bir sınırın üzerine çıkarılmasıyla alkali oranı ve sıcaklığın da etkisiyle degradasyonun başlaması sonucu karbonhidratlar da artan oranda çözeltilmeye geçerek verimin düşmesine neden olmaktadır. Bununla beraber süre artışının elenmiş verim üzerine etkisi, sıcaklığın etkisinden daha az olmaktadır.

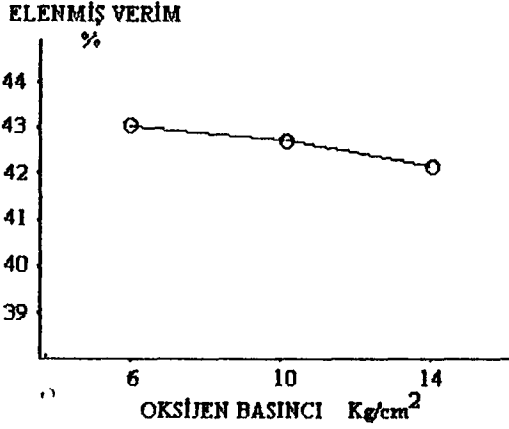
#### 4.2.1.4. Başlangıçtaki Oksijen Basıncının Elenmiş Verim Üzerine Etkisi

Oksijen basıncının elenmiş verim üzerine etkisini araştırmak için, NaOH oranı % 12, sıcaklık  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ , süre 40 dakika ve çözelti/sap oranı 5/1 olarak sabit tutulmak üzere oksijen basıncı 6, 10 ve  $14 \text{ kg/cm}^2$  olarak değiştirilmiştir. Bu şartlarda yapılan 9, 38 ve 41 nolu pişirme sonuçlarına göre oksijen basıncı  $6 \text{ kg/cm}^2$  iken elenmiş verim % 43,20,  $10 \text{ kg/cm}^2$  oksijen basıncında % 42,81,  $14 \text{ kg/cm}^2$  oksijen basıncında ise % 42,00 olduğu belirlenmiştir.

Alkalinin elenmiş verim üzerine etkisinin tartışıldığı 4.1.1.1 nolu başlık içinde de atıf edilen bagasla ilgili  $O_2$ -NaOH çalışmasında, en yüksek elenmiş verimin alındığı % 10 NaOH oranında oksijen basıncının 0, 5, 10 ve  $14 \text{ kg/cm}^2$  olarak değiştirilmesiyle tesbit edilen elenmiş verimlerin sırasıyla % 55,0, % 62,4, % 61,0 ve % 58,0 şeklinde değiştiği rapor edilmiştir (98). Buna göre,  $5 \text{ kg/cm}^2$  oksijen basıncının, sözü edilen çalışmada en yüksek elenmiş verimi verdiği ve oksijen basıncının bu limitin üstüne çıkarılmasının elenmiş verim üzerine olumlu etki göstermediği anlaşılmaktadır.

Pirinç samanına dayalı, iki ayrı  $O_2$ -NaOH çalışmasında ise en yüksek verimin 4-5  $\text{kg/cm}^2$  oksijen basıncıyla alındığı bildirilmektedir (98), (101).

Şekil 36 da oksijen basıncının elenmiş verim üzerine etkisi gösterilmiştir.



Şekil 36: Oksijen Basıncının Elenmiş Verim Üzerine Etkisi

Şekil 36 ya göre 5-6 kg/cm<sup>2</sup> oksijen basıncında elenmiş verimde bir maksimum görülmekte, daha sonra artan oksijen basıncıyla elenmiş verimde düşmeler görülmektedir. Oksijenin pişirme ortamında bulunması delignifikasyon hızını artırmakta, liflerin bireysel hale geçmesini hızlandırmakta ve elenmiş verimi artırmaktadır. Bunun sonucunda pişirme süresi de büyük ölçüde kısalmaktadır.

#### 4.2.1.5. Çözelti/Sap Oranının Elenmiş Verim Üzerine Etkisi

NaOH oranı % 12, sıcaklık 120 °C, süre 40 dakika ve oksijen basıncı 6 kg/cm<sup>2</sup> olmak üzere sabit tutularak çözelti/sap oranı 4/1, 5/1 ve 6/1 oranında değiştirilerek 40, 9 ve 39 nolu pişirmeler yapılmış olup tesbit edilen elenmiş verim değerleri sırasıyla % 39.80, % 43.20 ve % 42.40 dır. Bu sonuçlara göre çözelti/sap oranının 5/1 e kadar artırılması elenmiş verimi artırmakta, bu noktanın ötesinde azaltılmaktadır. Çözelti/sap oranının düşürülmesi, NaOH konsantrasyonunun artmasına neden olacağından pişirme ortamında selüloz ve hemiselülozlar daha fazla oranda degrade olmakta, dolayısıyla verim kaybı görülmektedir. belirli bir sınıra kadar arttırılması ise alkali etkisi azalacağından yeterli pişme olmamaktadır.

Bu sonuçlara göre, çözelti/sap oranının belirli bir sınıra kadar artırılması elek veriminde artışa; elek artığında ve ince kırpıntı oranında ise azalmaya neden olmaktadır.

#### 4.2.2. Pişirme Şartlarının Kappa Numarası Üzerine Etkisi

NaOH oranı, sıcaklık ve pişirme süresinin değişiminin kappa numarası üzerine etkilerinin birlikte incelendiği 41 adet pişirmeye ait kappa numarası sonuçları Tablo 52 ve tablo 52.1 de verilmiştir.

Tablo 52: O2-NaOH Metodunda Değişik Pişirme Şartlarının Hamurun Kappa

PİŞİRME SÜRESİ dakika	NaOH ORANI %	SICAKLIK KADEMELERİ °C		
		100	110	120
20	12	25.9	22.2	20.1
	14	24.0	19.7	17.6
	16	22.8	19.5	16.9
30	12	23.5	20.4	16.7
	14	22.7	19.3	16.3
	16	21.0	19.1	16.2
40	12	23.0	19.0	16.5
	14	20.8	18.9	14.0
	16	19.6	18.5	13.0

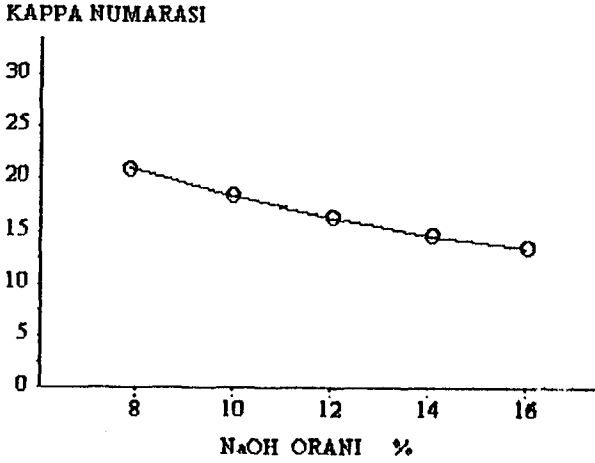
PİŞİRME SÜRESİ dakika	NaOH ORANI %	SICAKLIK KADEMELERİ °C	
		120	130
40	8	22.5	21.5
	10	18.1	17.5
	12	16.5	13.9
	14	14.0	13.5
	16	13.0	12.9
60	12	13.5	-----
	14	12.7	-----
	16	12.5	-----

#### 4.2.2.1. NaOH Oranının Kappa Numarası Üzerine Etkisi

NaOH oranı % 12, sıcaklık 120 °C ve 130 °C, süre 40 dakika, oksijen basıncı 6 kg/cm<sup>2</sup> ve çözelti/sap oranı 5/1 olarak sabit alınarak NaOH oranı % 8, % 10, % 12, % 14 ve % 16 oranında artırılması durumunda elde edilen kağıt hamurlarına ait kappa numaraları Tablo 52 de görülmektedir. Tabloya göre NaOH oranı artırıldıkça kappa numaralarında 120 °C ve 130 °C pişirme sürelerinde düzenli bir azalma görülmektedir. 120 °C pişirme sıcaklığında bu azalma % 8 NaOH - % 12 NaOH arasında toplam 6 birim iken % 12 - % 16 NaOH arasında 3 birim kadar olmaktadır. 130 °C pişirme sıcaklığında da aynı ölçüler korunmuştur.

Kappa numarasıyla NaOH arasındaki ilişki Şekil 37 de gösterilmiştir. Şekile göre alkali oranının artırılmasıyla kappa numarasında ilimli bir düşüşün olduğu görülmektedir.





Şekil 37 : NaOH Oranıyla Kappa Numarası Arasındaki İlişki

Kesintisiz pişirmenin yapıldığı NACO prosesinde reaksiyon sıcaklığı 135 °C, oksijen basıncı 8 kg/cm<sup>2</sup>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oranı % 23,3 , NaOH oranı % 7 ve MgCO<sub>3</sub> oranı % 1 olarak alınmaktadır. Bu şartlarda elde edilen buğday samanı kağıt hamurunun kappa numarası artan alkali oranı ile azalmakta olup % 7 NaOH oranında 11,5 olarak rapor edilmiştir (103).

Alkali olarak sadece NaOH ' ın kullanıldığı bir diğer çalışmada ise % 10 NaOH oranında buğday samanı hamurunun kappa numarası 25, % 12 NaOH oranı için ise 18 olarak bildirilmektedir (100).

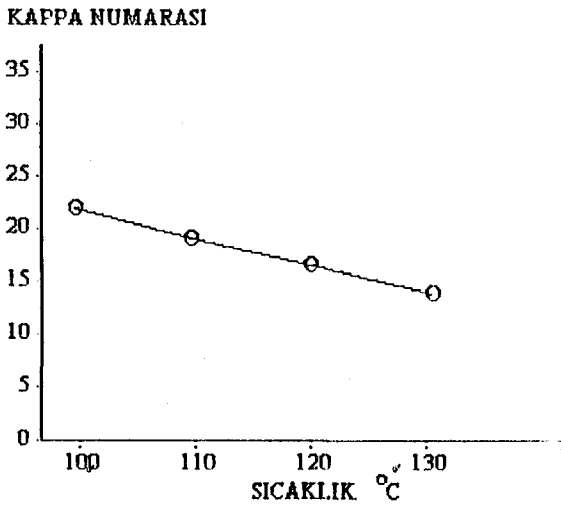
Desilikasyonsuz hammaddenin kullanıldığı 42 nolu pişirmenin hamuruna ait kappa numarası 20,2 olarak bulunmuştur. Oysa aynı şartlardaki desilikasyonlu 9 nolu pişirmenin hamuruna ait kappa numarası 16,5 dir.

Buna göre, desilikasyon işlemi sonrasında pişirme ortamında delignifikasyon daha hızlı, daha erken ve daha yüksek oranlarda gerçekleşmektedir. Desilikasyonsuz buğday samanında normal olarak 100 °C ye gelinceye kadar % 60 - 70 oranında bir delignifikasyon meydana gelmektedir (30). Bu devrede alkali tüketimi hızla artmaktadır. Oysa, desilikasyonlu hammaddenin pişirilmesinde 100 °C ye gelinceye kadar daha yüksek oranda bir delignifikasyon oranı elde edildiğinden ılımlı şartlarda (sıcaklık, süre, oksijen basıncı vb.) daha düşük kappa numarasına erişilebilmektedir. Ayrıca alkali tüketimi de az olmaktadır.

#### 4.2.2.2. Sıcaklığın Kappa Numarası Üzerine Etkisi

NaOH oranı % 12, süre 40 dakika, oksijen basıncı  $6 \text{ kg/cm}^2$  ve çözelti/sap oranı 5/1 olarak sabit alınarak sıcaklığın 100, 110, 120 ve 130 °C kademelerinde değiştirilmesi ile elde edilen hamurlara ait kappa numaraları Tablo 52 ve Tablo 52.1 de verilmiştir. Tabloya göre, 100 °C deki kappa numarası 23,0 iken 130 °C de bu değer 13,9 a inmiştir. Sıcaklığın 130 °C nin üzerine çıkarılmasıyla kappa numarasında bir düşüş sağlanabilirse de hamur veriminde de dikkate değer düşüşler meydana gelmektedir. Diğer taraftan, yüksek sıcaklık kademelerinde pişirme süresinin uzatılması sonucunda da hamurda degradasyonun olduğu gözlenmiştir. Örneğin benzer bir  $\text{O}_2$ -NaOH pişirmesinde, % 12 NaOH ile 160 °C de yapılan 80 dakikalık pişirmede alkali tüketimi % 100, siyah çözelti pH ' sı 6,0 ve kappa numarası 40,2 olarak tesbit edilmiştir (8). Bu durumda, pişirme ortamındaki alkali, pişirmede meydana gelen organik asitleri nötralize etmeye yetmemekte, bunun sonucu olarak da siyah çözelti pH ' sı 9 un altına düşerken, alkali tüketimi % 100 ü bulmaktadır. Böylece pişirme ortamındaki çözünmüş lignin fragmentleri lifler üzerine absorbe olarak hamurun kappa numarasının artmasına neden olmaktadır. Oysa, bu çalışmadaki siyah çözelti pH ları genelde 10 dan büyük olup alkali tüketimleri de % 90 ' ın altındadır.

Kappa numarasının azalmasıyla toplam verim ve elek artığı oranlarında bir azalma, elenmiş verimde ise belirli bir dereceye kadar artış görülür. Ancak yüksek sıcaklık ve uzun pişirme sürelerinde alkali tüketiminin artması sonucu hem elenmiş verim düşmekte hem de kappa numarası artmaktadır. Şekil 38 de sıcaklıkla kappa numarası arasındaki ilişki görülmektedir.



Şekil 38 : Sıcaklığın Kappa Numarası Üzerine Etkisi

(Süre: 40 dakika, NaOH : % 12,  $\text{O}_2$  basıncı :  $6 \text{ kg/cm}^2$ , Çözelti/sap: 5/1)

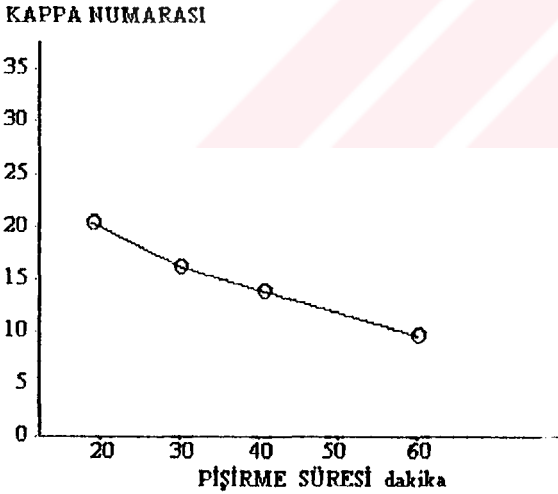
Şekil 38de görüldüğü gibi, sıcaklığın artırılmasıyla hamurun kappa numarası azalmaktadır. Fakat bu düşme ılımlı cereyan etmektedir.

#### 4.2.2.3. Sürenin Kappa Numarası Üzerine Etkisi

Maksimum sıcaklıkta, pişirme süresinin etkisini araştırmak için NaOH oranı % 12, sıcaklık 120 °C ve 130 °C, oksijen basıncı 6 kg/cm<sup>2</sup> ve çözelti sap oranı 5/1 olarak sabit tutularak süre 20, 30, 40 ve 60 dakika olarak artırılmış olup, elde edilen Kappa numaraları Tablo 52 ve Tablo 52.1 de gösterilmiştir.

Tablo 52 ve Tablo 52.1 e göre pişirme süresinin 20 dakikadan 60 dakikaya çıkarılmasıyla Kappa numarası 20,1 den 13,5 e kadar yaklaşık 7 birim düşmektedir. Hamurun delignifikasyon miktarı hakkında bilgi veren kappa numarası çoğu kez verim ile ters orantılı özellik gösterir. Verimin en yüksek, elek artığının da en az olduğu 9 nolu pişirmenin Kappa numarası 16,5 bulunmuştur.

Maksimum sıcaklıktaki pişirme süresiyle kappa numarası arasındaki ilişki Şekil 39 de görülmektedir.



Şekil 39': Maksimum Sıcaklıkta Pişirme Süresinin Kappa Numarası Üzerine Etkisi

Desilikasyonsuz buğday sapının kullanıldığı 42 nolu pişirmede ise kappa numarası 20.2 bulunmuştur. Aynı şartlarda desilikasyonlu buğday samanına ait 9 nolu pişirmenin hamurunda ise kappa numarası 16,5 bulunmuştur. Böylece desilikasyonla kappa numarası 4 birim düşürülmüştür.

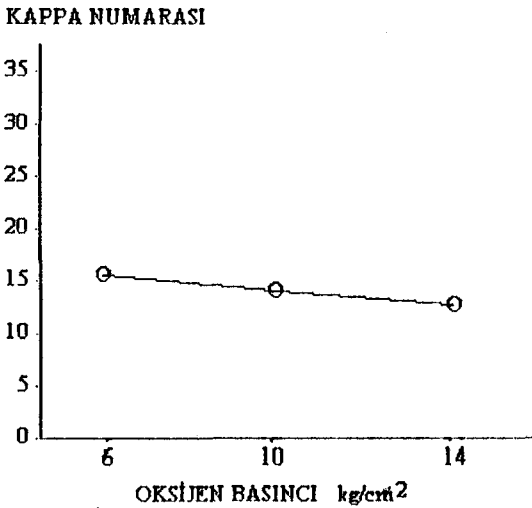
Benzer bir soda-oksijen çalışmasında, 120 °C de % 12 NaOH ile 40 dakika sürede elde edilen hamurun kappa numarası 53,9, 80 dakikadaki kappa numarası 41,6 ve 120 dakikadaki ise 40,2 olarak rapor edilmiştir (8). Bu pişirmelerde süre fazla uzatıldığından kappa numarasındaki değişimler de fazla olmaktadır.

Pirinç samanı üzerine yapılan bir diğer soda-oksijen çalışmasında ise sıcaklık 130 °C, NaOH oranı % 16, çözelti/sap oranı 7/1, oksijen basıncı 4-5 kg/cm<sup>2</sup> sabit alınmış ve Kappa numarası 30 dakika için 21,4 , 40 dakika için 21,3 ve 50 dakika için 21,2 olarak rapor edilmiştir (97).

Bu sonuçlara göre, pişirme süresi uzatıldıkça kappa numarası azalmakta olup bu azalma kullanılan hammaddeye ve pişirme şartlarına göre değişmektedir.

#### 4.2.2.4. Oksijen Basıncının Kappa Numarası Üzerine Etkisi

Oksijen basıncıyla kappa numarası arasındaki ilişkiyi incelemek için 9, 38 ve 41 nolu pişirmelerin sonuçları değerlendirilmiştir. 9 nolu pişirmede oksijen basıncı 6 kg/cm<sup>2</sup> ve Kappa numarası 16,5 , 38 nolu pişirmede oksijen basıncı 10 kg/cm<sup>2</sup> ve Kappa numarası 14,0 ve 41 nolu pişirmede ise oksijen basıncı 14 kg/cm<sup>2</sup> ve Kappa numarası 12,1 dir. Buna göre oksijen basıncının artırılmasıyla hamurun kappa numarasında bir düşme görülmektedir. Bu azalma Şekil 40 dan de açıkça görülmektedir.



Şekil 40 : Oksijen Basıncının Kappa Numarası Üzerine Etkisi

Pirinç sapslarına uygulanan bir soda-oksijen çalışmasında, 4 kg/cm<sup>2</sup> oksijen basıncında kappa numarası 22,1 , 4 kg/cm<sup>2</sup> oksijen basıncında 21,9 ve 6 kg/cm<sup>2</sup> oksijen basıncında ise 21,1 olarak bildirilmiştir (97). Bu çalışmadan da artan oksijen basıncının kappa numarasını azalttığı açıkça anlaşılmıştır.

Bagasla ilgili bir diğer soda-oksijen çalışmasında ise oksijen basıncının 0 kg/cm<sup>2</sup> den 15 kg/cm<sup>2</sup> ye çıkarılması ile Kappa numarasının 33 den 28 e düştüğü rapor edilmiştir (98).

Buradan, oksijen basıncının artırılmasıyla delignifikasyonun arttığı çıkarılabilir.

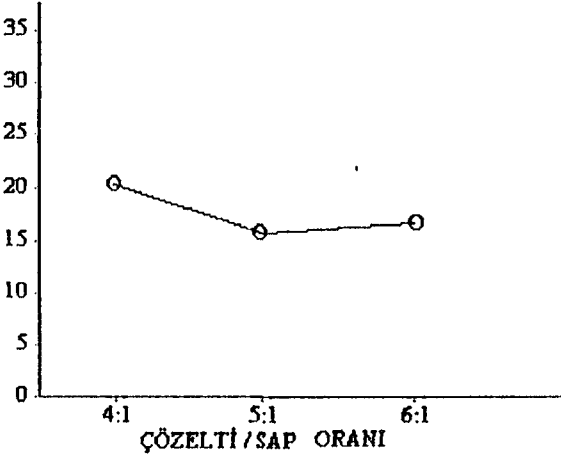
#### 4.2.2.5. Çözelti/Sap Oranının Hamurun Kappa Numarası Üzerine Etkisi

Çözelti/sap oranının hamurun Kappa numarası üzerindeki etkilerini incelemek için 9, 39 ve 40 nolu pişirmelerin Kappa numaraları değerlendirilmiştir. 9 nolu pişirmede çözelti/sap oranı 5/1 alınmış olup kappa numarası 16,5 bulunmuştur. 39 nolu pişirmede ise çözelti/sap oranı 6/1 alınmış, Kappa numarası 17,0 bulunurken, çözelti/sap oranının 4/1 alındığı 40 nolu pişirmenin hamurunda kappa numarası 19,4 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre en uygun çözelti/sap oranı 5/1 olarak alınabilir.

Pirinç samanına ait bir soda oksijen çalışmasında (130 °C sıcaklık, 40 dak. süre, 4-5 kg/cm<sup>2</sup> oksijen basıncı ve % 16 NaOH ) çözelti/sap oranı 4/1 için Kappa numarası 31, 5/1 için 23, 6/1 için 24 ve 7/1 için 22,5 bulunmuştur (97). Bu çalışmada da en düşük Kappa numarası 6/1, 7/1 civarında tesbit edilmiştir.

Desilikasyonlu buğday samanının delignifikasyonu ise daha ılımlı şartlarda sağlanmaktadır. Çözelti/Sap oranı 4/1 alındığında yetersiz pişmeden dolayı hamurun kappa numarası yüksek bulunmuştur. Bunun nedeni pişirme çözeltilindeki alkali noksanlığı değil, kimyasal reaksiyonun yürümesini sağlayacak sıvı fazın noksanlığına bağlanabilir. Çözelti/sap oranı 5/1 e çıkarıldığında kappa numarası daha düşük hamurlar elde edilmiş, 6/1 oranında ise çözeltilde alkali konsantrasyonu düştüğünden Kappa numarası tekrar artmıştır. Şekil 41 de bu ilişki açıkça görülmektedir.

## KAPPA NUMARASI



Şekil 41: Çözelti / Sap Oranının Kappa Numarası Üzerine Etkisi

## 4.2.3. Pişirme Şartlarının Hamurun Viskozitesi Üzerine Etkisi

Toplam 41 adet pişirmede elde edilen hamurların viskozite değerleri ile pişirme şartlarının viskozite üzerine etkileri Tablo 53 ve 53.1 de gösterilmiştir.

Tablo 53: O<sub>2</sub>-NaOH Metodunda Değişik Pişirme şartlarının Hamurun Viskozitesi Üzerine Etkisi

PİŞİRME SÜRESİ dakika	NaOH ORANI %	SICAKLIK KADEMELERİ °C		
		100	110	120
20	12	754	750	662
	14	711	670	650
	16	682	661	625
30	12	734	709	657
	14	675	655	640
	16	650	642	600
40	12	730	703	652
	14	640	631	621
	16	645	620	582

PİŞİRME SÜRESİ dakika	NaOH ORANI %	SICAKLIK KADEMELERİ °C	
		120	130
40	8	715	695
	10	680	670
	12	652	630
	14	621	610
	16	582	560
60	12	620	----
	14	610	----
	16	552	----

41 adet pişirme içersinde en yüksek viskozite değerine 754 ile 1 nolu pişirmede ulaşılrken en düşük viskozite değeri de 510 ile 41 nolu pişirmeden elde edilmiştir. Optimum pişirme şartları olarak kabul edilen 9 nolu pişirmenin viskozite değeri ise SCAN viskozitesi olarak 652, TAPPI viskozitesi olarak ise 25.6 olarak belirlenmiştir. Aynı şartlarda desilikasyonsuz buğday sapı hamurunun viskozitesi ise 672 (TAPPI 27.5) olarak bulunmuştur.

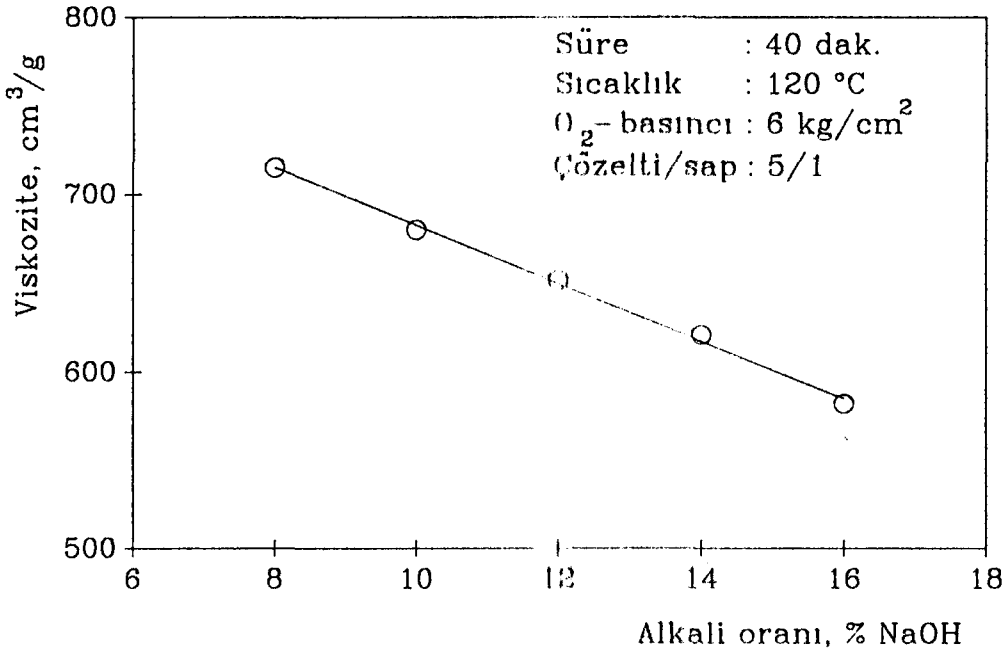
#### 4.2.3.1. NaOH Oranının Viskozite Üzerine Etkisi

Tablo 53 ve 53.1 e göre alkali oranı artırıldıkça hamurun viskozite değerinde bir azalma görölmektedir. 120 °C de 40 dakikada % 8 NaOH kullanımı halinde hamurun viskozitesi 715 iken aynı sıcaklık ve sürede alkali oranı % 12 ye çıkarılınca viskozite değeri 652 ye, alkali oranı % 16 ya çıkarıldığında ise viskozite değeri 582 ye düşmektedir. (9, 18, 27, 28 ve 30 nolu pişirmeler).

Desilikasyonun yapılmadığı 42 nolu kontrol pişirmesinde ise viskozite değeri 672 dir. Aynı şartlarda desilikasyonlu hammaddenin kullanıldığı 9 nolu pişirmeye ait hamurun viskozite değeri ise 652 olarak tesbit edilmiştir. Bu da göstermektedir ki desilikasyon amacıyla yapılan alkali ön işlemleri hamur viskozitesini çok az etkilemektedir.

Buğday samanının kullanıldığı bir soda pişirmesinde ise alkali oranı % 14.2, süre 15-17 dakika sıcaklık 165-170 oC olarak alınmış olup bu şartlarda elde edilen hamurun SCAN viskozitesi 695 - 700 olarak tesbit edilmiştir (25).

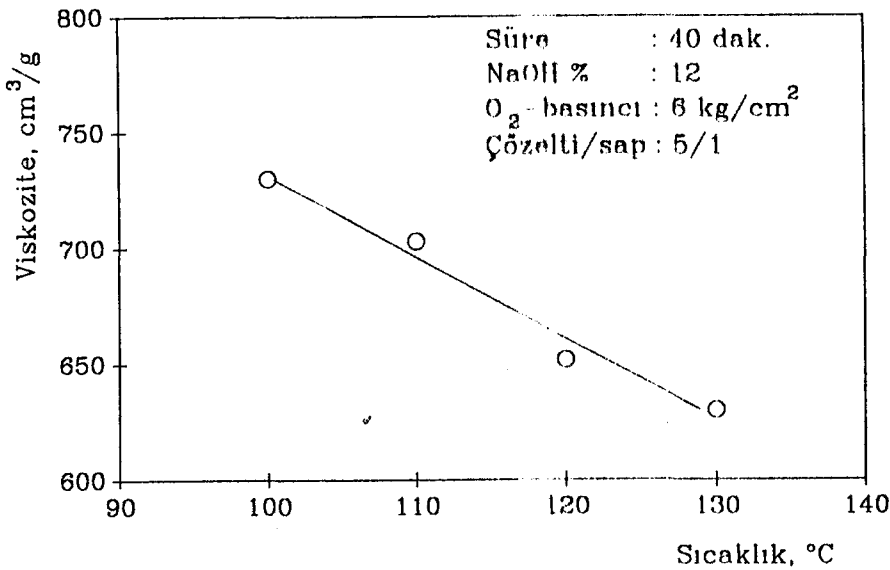
Alkali oranının viskozite üzerine etkisi Şekil 42 de gösterilmiştir. Alkali oranları arasındaki fark küçük olduğundan viskozitedeki azalma ılımlı olmuştur.



Şekil 42: Alkali Oranının Hamurun Viskozitesi Üzerine Etkisi

#### 4.2.3.2. Sıcaklığın Viskozite Üzerine Etkisi

Tablo 53 ve 53.1 e göre sıcaklık arttıkça viskozite değeri de azalmaktadır. 40 dakika pişirme süresinde, % 12 NaOH kullanımı halinde 100 °C sıcaklık için viskozite değeri 730 iken (3 nolu pişirme), 110 °C de 703 (6 nolu pişirme), 120 °C de 652 (9 nolu pişirme), 130 °C de ise 630 a kadar düşmektedir. Sıcaklığın hamur viskozitesi üzerinde gösterdiği değişim Şekil 43 de gösterilmiştir.



Şekil 43: Sıcaklığın Hamurun Viskozitesi Üzerine Etkisi



#### 4.2.3.3. Sürenin Hamur Viskozitesi Üzerine Etkisi

Tablo 53 ve 53.1 e göre pişirme süresinin artışına bağlı olarak hamur viskozitesi azalmaktadır. % 12 NaOH ile 120 °C sıcaklıkta 20 dakika pişirme süresinde elde edilen hamurların viskozitesi 662 (7 nolu pişirme) iken, aynı koşullarda viskozite değeri 30 dakikalık pişirme süresi için 657 (8 nolu pişirme), 40 dakika için 652 (9 nolu pişirme) ve 60 dakika için 620 (35 nolu pişirme) olarak bulunmuştur.

Şekil 44 de pişirme süresinin hamur viskozitesi üzerindeki etkisi gösterilmiştir.



Şekil 44: Pişirme Süresinin Hamurun Viskozitesi Üzerine Etkisi

#### 4.2.3.4. Oksijen Basıncının Hamurun Viskozitesi Üzerine Etkisi

NaOH oranı % 12, sıcaklık 120 °C, pişirme süresi 40 dakika ve çözelti/sap oranı 5/1 olarak sabit alınıp oksijen basıncı 6, 10 ve 14 kg/cm<sup>2</sup> olarak üç kademe şeklinde değiştirildiğinde (9, 38 ve 41 nolu pişirmeler), tesbit edilen viskozite değerleri sırasıyla 652, 635 ve 519 olarak tesbit edilmiştir. Dolayısıyla artan oksijen basıncının hamurun viskozite değerini olumsuz yönde etkilediği söylenebilir.

9, 38 ve 41 nolu pişirmeler ele alındığında, oksijen basıncındaki artışla birlikte elek artışı ve kapa numaralarında da azalmalar tesbit edilmiştir. Aynı şekilde artan oksijen basıncıyla pişirme sonrasında siyah çözeltide kalan alkali miktarı da azalmaktadır. Nitekim oksijen basıncının  $14 \text{ kg/cm}^2$  olarak alındığı 41 nolu pişirme için alkali tüketimi % 85,1 gibi yüksek bir değerdedir. Bu noktadan hareketle oksijen basıncının artırılması delignifikasyon ve liflere ayrılma derecesini artırmakla birlikte hamur viskozitesini özellikle  $10 \text{ kg/cm}^2$  basıncın ötesinde hızlı bir şekilde düşürmektedir.

#### 4.2.3.5. Çözelti/Sap oranının Hamurun Viskozitesi Üzerine Etkisi

NaOH oranı % 12, sıcaklık  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ , pişirme süresi 40 dakika ve oksijen basıncı  $6 \text{ kg/cm}^2$  de sabit tutularak çözeltinin sapa oranı 5/1, 6/1 ve 4/1 şeklinde değiştirilmesi halinde (9, 39 ve 40 nolu pişirmeler) hamur viskozitesindeki değişim sırası ile 652, 680 ve 695 olarak bulunmuştur. Diğer taraftan çözelti/sap oranının 4/1 alındığı 40 nolu pişirmede elek artışı oranı % 10.8 ve kapa no 19.4 bulunurken; Çözelti/sap oranının 6/1 alındığı 39 nolu pişirmede elek artışı % 4.6, kapa numarası ise 17.0 dır. Oysa bu miktarlar çözelti/sap oranının 5/1 olarak alındığı 9 nolu pişirmede sırasıyla % 3.45 ve 16.5 olup diğer iki pişirme ile karşılaştırıldığında daha yüksek liflere ayrılma ve delignifikasyon gerçekleşmektedir. Görüldüğü üzere iyi bir pişirme ile molekül ağırlığı düşük olan hemiselüloz fraksiyonu daha fazla oranda ayrılarak hamurun ortalama viskozitesi bir miktar artırılabilir.

### 4.3. DESİLİKASYONLU BUĞDAY SAPLARINDAN ELDE EDİLEN $\text{O}_2$ -NaOH KAĞIT HAMURLARININ FİZİKSEL VE OPTİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE PİŞİRME ŞARTLARININ ETKİSİ

Ön desilikasyonlu buğday saplarından  $\text{O}_2$ -NaOH metoduyla farklı pişirme şartları altında üretilen hamurların 50 SR<sup>o</sup> serbestlik derecesindeki önemli fiziksel ve optik özellikleri Tablo 50 de gösterilmiştir.

#### 4.3.1. Pişirme Şartlarının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi

Pişirme süresi, NaOH oranı ve sıcaklık faktörlerinin kopma uzunluğu üzerine etkilerinin birlikte incelendiği 41 adet pişirme deneyleri sonucu bulunan kağıt hamurlarından yapılan standart safihalar üzerinde belirlenen kopma uzunluğu değerleri Tablo 54 ve 54.1 de verilmiştir.

Tablo 54: O<sub>2</sub>-NaOH Metoduyla Değişik Pişirme Şartlarında Elde Edilen Hamurların 50 SR° deki Kopma Uzunlukları (m).

PİŞİRME SÜRESİ dakika	NaOH ORANI %	SICAKLIK KADEMELERİ °C		
		100	110	120
20	12	6015	6180	6200
	14	6100	6190	6240
	16	6210	6320	6415
30	12	6030	6190	6410
	14	6230	6286	6345
	16	6295	6380	6460
40	12	6120	6350	6554
	14	6263	6400	6580
	16	6300	6527	6584

PİŞİRME SÜRESİ dakika	NaOH ORANI %	SICAKLIK KADEMELERİ °C	
		120	130
40	8	6221	6300
	10	6360	6370
	12	6554	6642
	14	6580	6661
	16	6584	6722
60	12	6642	-----
	14	6804	-----
	16	6675	-----

Buna göre genel anlamda NaOH oranı, sıcaklık ve sürenin artırılmasıyla kopma uzunluğu da artmaktadır. Ayrıca, sıcaklığın kopma uzunluğu üzerine etkisinin alkali miktarı ve sürenin etkisinden daha baskın olduğu anlaşılmıştır.

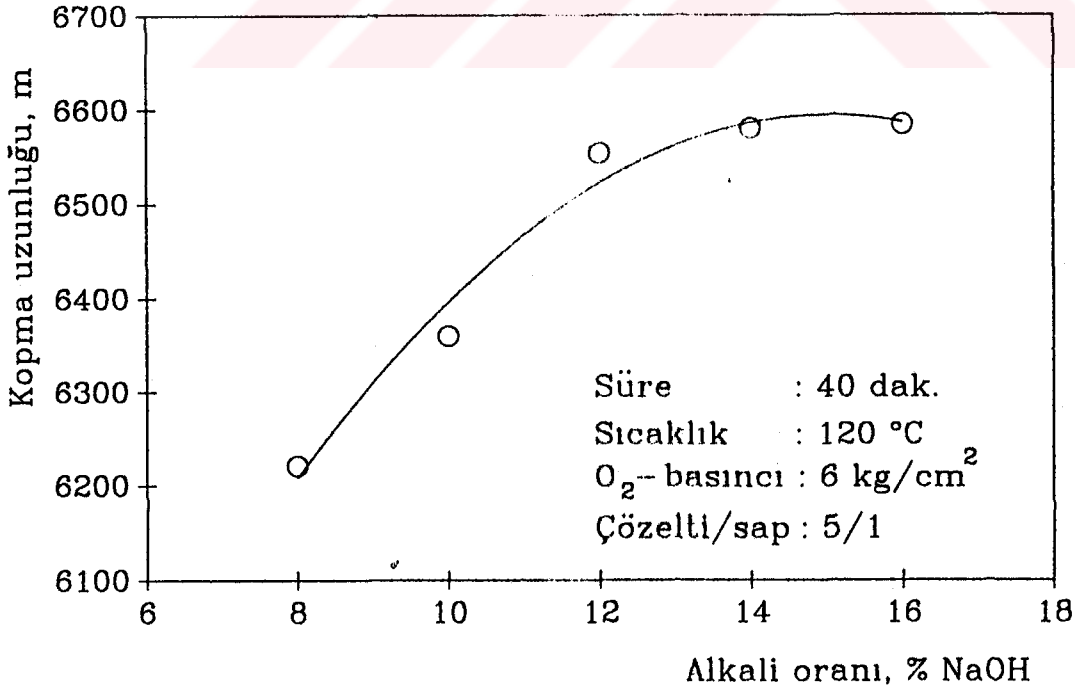
Alkali oranı, sıcaklık ve pişirme süresi kademeleri arasında kopma uzunluğu yönünden farkın istatistiksel olarak önemli olup olmadığı araştırılmış olup tesbit edilen çoğul varyans analizine ait sonuçlar Tablo 55 de verilmiştir.

Tablo 55 : NaOH Oranı, Sıcaklık ve Pişirme Süresi Değişkenlerinin Kopma Uzunluğu Üzerindeki Etkisine İlişkin Çoğul Varyans Analizi Sonuçları (Oksijen basıncı: 6 kg/cm<sup>2</sup> ; Çözelti/Sap Oranı : 5/1)

Varyans kaynağı	Kareler Toplamı	S.D.	Kareler ortalaması	F hesap	F tablo α= % 1
NaOH kademeleri arası	0,12	2	0,069	31,21	8,65
Süreler arası	0,18	2	0,091	47,24	
Sıcaklık kademeleri arası	0,28	2	0,139	72,34	
<b>İTERAKSİYONLAR</b>					
1. NaOH x Sıcaklık	0,017	4	0,004	2,169	7,01
2. NaOH x Süre	0,005	4	0,001	0,699	
3. Sıcaklık x Süre	0,025	4	0,006	3,317	
HATA	0,015	8	---	---	---
GENEL	0,642	26	---	---	---

#### 4.3.1.1. NaOH Oranının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi

Sıcaklık 120 °C, pişirme süresi 40 dakika, oksijen basıncı 6 kg/cm<sup>2</sup>, çözelti/sap oranı 5/1 olarak sabit tutulup NaOH oranı % 8, % 10, % 12, % 14 ve % 16 olarak değiştirildiğinde elde edilen kopma uzunluğuna ait değerler Tablo 54 ve 54.1 de, bu değerlere ilişkin tekil varyans analizi ve Duncan testi sonuçları ise Tablo 56 da verilmiştir.



Şekil 45: Alkali Oranının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi

Tablo 56: NaOH Oranı, Sıcaklık, Pişirme Süresi, Oksijen Basıncı ve Çözelti Sap Oranının 50 SR'deki Kağıdın Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisini Gösteren Varyans Analizi ve Duncan-Testi Sonuçları

VARYANS ANALİZLERİ							DUNCAN TESTİ SONUÇLARI					
N a O H	Varyans Kaynağı	Kareler Toplamı	Ser. Dex.	Kareler Ort.	F-tablo $\alpha = \% 5$	F-hesap						
							% 8	%10	%12	%14	%16	
O R A N I							6221	6360	6554	6580	6584	
	G. arası	0,788	4	0,197			% 8	6221				
	G. içi	1,261	35	0,036	2,65	5,469	% 10	6360	0			
	Toplamı	2,049	39				% 12	6554	1	1		
							% 14	6580	1	1	0	
							% 16	6584	1	1	0	0
S I C A K L I K								100 °C	110 °C	120 °C	130 °C	
	G. arası	1,002	3	0,334				6120	6350	6554	6642	
	G. içi	0,368	28	0,013	2,95	25,41	100°C	6120				
	Toplamı	1,370	31				110°C	6350	1			
							120°C	6554	1	1		
							130°C	6642	1	1	0	
S Ü R E								20 dak.	30 dak.	40 dak.	60 dak.	
	G. arası	1,477	3	0,492				6200	6345	6554	6642	
	G. içi	0,568	28	0,021	2,95	24,27	20 dakika	6200				
	Toplamı	2,044	31				30 dakika	6110	1			
							40 dakika	6554	1	1		
							60 dakika	6642	1	1	1	
O <sub>2</sub> B A S I N C I									14	10	6	
	G. arası	0,888	2	0,444					6105	6230	6554	
	G. içi	0,315	21	0,015	3,47	29,58	14 kg/cm <sup>2</sup>	6105				
	Toplamı	1,203	23				10 kg/cm <sup>2</sup>	6230	0			
							6 kg/cm <sup>2</sup>	6554	1	1		
C O Z / S A P									4/1	6/1	5/1	
	G. arası	0,148	2	0,074					6400	6462	6554	
	G. içi	1,114	21	0,053	3,47	1,39	4/1	6400				
	Toplamı	1,262	23				6/1	6462	0			
							5/1	6554	0	0		

Tablo 54.1 e göre artan alkali oranı kopma uzunluğunda artışa neden olmaktadır. Artan alkali oranı ile kopma uzunluğundaki değişim Şekil 45 de gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi kopma uzunluğu, % 12 ye kadar alkali oranının artırılması ile hızlı bir yükseliş göstermekte, ancak bu sınırın yukarısında artış daha ılımlı seyretmektedir.

Nitekim, Tablo 56 daki varyans analizi sonucuna göre değişen NaOH oranının kopma uzunluğu üzerinde istatistiksel anlamda belirgin bir farklılık yaptığı anlaşılmıştır. Öte yandan, Duncan testi ile gruplar ikişerli olarak karşılaştırıldığında, % 8 ve % 10 kademelerinde belirlenen kopma uzunluğu ortalamaları % 12, % 14 ve % 16 NaOH kademeleri arasında ikişerli olarak karşılaştırıldığında farklar önemli bulunmuştur. Fakat % 12 NaOH kullanılarak elde edilen hamur safihalarının kopma uzunluğu ortalamalarının % 14 ve % 16 NaOH oranları için belirlenen değerlerle ikişerli olarak karşılaştırıldığında farklar istatistiksel anlamda belirgin bulunmamıştır.

Desilikasyonsuz buğday saplarına uygulanan benzer bir O<sub>2</sub>-NaOH çalışmasında, 50 SR<sup>o</sup> de yapılan kağıt safihalarının kopma uzunluklarının, üretimleri sırasında kullanılan alkali miktarının artışına bağlı olarak arttığı belirlenmiştir. Söz konusu çalışmada % 8 NaOH kullanılarak 120 °C ve 40 dakikada yapılan pişirmeler de elde edilen hamurun kopma uzunluğu 7600 m , diğer faktörler sabit tutulup alkali oranı %16 ya çıkarıldığında yine 7600 m, % 20 ye çıkarıldığında ise 7900 m ye çıktığı rapor edilmiştir (8).

Bu çalışmada ise optimum pişirme şartlarında (9 nolu pişirme) elde edilen kağıt hamurunun 50 SR<sup>o</sup> deki kopma uzunluğu ise 6554 m olarak bulunmuştur.

Tablo 55 e göre NaOH oranı kademelerinin süre kademeleriyle ve sıcaklık kademeleriyle arasındaki interaksiyonlar önemli bulunmamıştır. Oysa, sıcaklık kademeleriyle süre kademeleri arasındaki interaksiyon ise kopma uzunluğu ortalamaları yönüyle % 5 yanılma payı ile (3.84) diğerlerine nazaran daha önemli bulunmuştur.

#### 4.3.1.2. Sıcaklığın Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi

NaOH oranı % 12, pişirme süresi 40 dakika, oksijen basıncı 6 kg/cm<sup>2</sup>, çözelti/sap oranı 5/1 olarak sabit tutulup sıcaklık 100 °C , 110 °C, 120 °C ve 130 °C değiştirilerek yapılan pişirmelere (3, 6, 9 ve 32 nolu pişirmeler) ait hamurların kopma uzunluğu değerleri Tablo 54 ve 54.1 de, bu değerler üzerinde yapılan varyans analizi ve Duncan-testi sonuçları da Tablo 56 da görülmektedir.

Tablo 54 e göre sıcaklık 100 °C den 130 °C a kadar artırıldıkça kopma uzunluğu da artmaktadır. 40 dakikalık pişirmelerde, % 12 NaOH ile 100 °C deki (3 nolu pişirme) kopma uzunluğu 6120 m iken, aynı şartlarda sıcaklık 110 °C ye çıkarıldığında kopma uzunluğu 6350, sıcaklık 120 °C ye çıkarıldığında kopma uzunluğu 6554 m ve sıcaklık 130 °C a çıkarıldığında ise kopma uzunluğu 6642 m ye çıkmıştır.

Bagas üzerine yapılan bir O<sub>2</sub>-NaOH çalışmasında alkali oranı Na<sub>2</sub>O olarak % 10 alınmış ve maksimum sıcaklık 130 °C, 140 °C, 150 °C ve 160 °C olarak değiştirilerek bu sıcaklıklarda 30 dakikalık pişirme yapılmıştır. Bu pişirmelerin 30 SR° deki hamurlarının kopma uzunlukları ise sıcaklık sırasına göre 5350 m, 5400 m, 5450 m ve 5500 m olarak rapor edilmiştir (98).

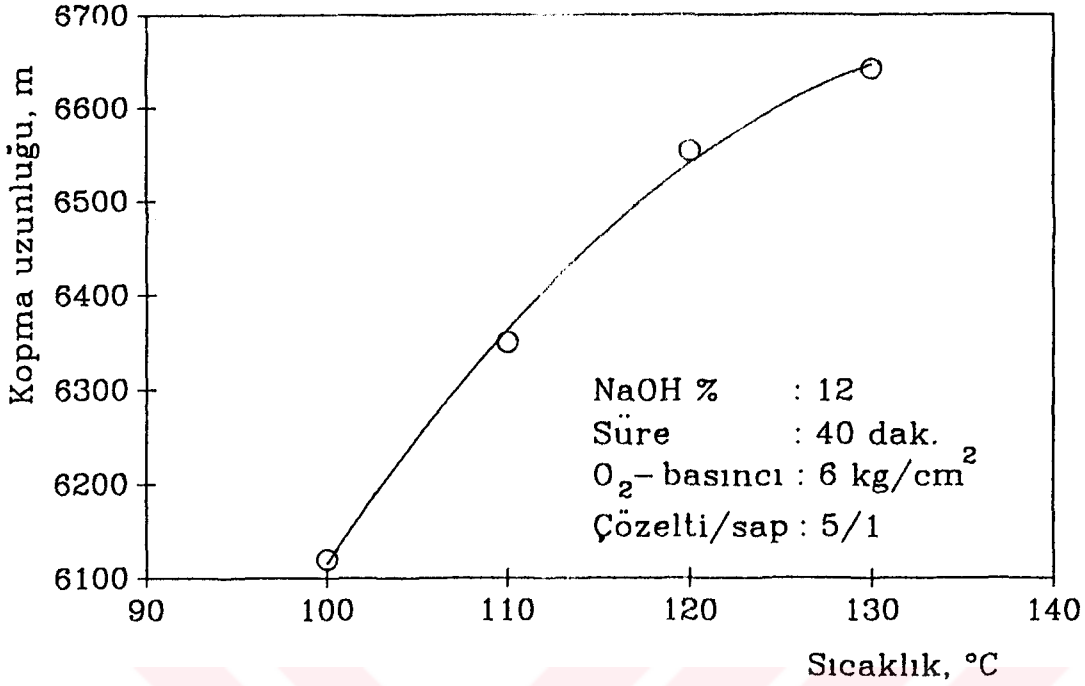
Pirinç samanına uygulanan bir soda çalışmasında ise NaOH oranı % 11, Çözelti/sap oranı 10/1, pişirme süresi 5 dakika olmak üzere sabit alınarak pişirme sıcaklığı 100, 110, 120, 130, 140 ve 150 °C kademelerinde değiştirilmiştir. Artırılan sıcaklığa göre elde edilken hamurların kopma uzunlukları ise 3232 m, 3410 m, 3750 m, 3750 m, 3830 m ve 4141 m olarak rapor edilmiştir (4).

Desilikasyonsuz buğday saplarına uygulanan O<sub>2</sub>-NaOH çalışmasında alkali oranı % 12, süre 40 dakika, oksijen basıncı 5 kg/cm<sup>2</sup>, çözelti/sap oranı 7/1 olarak sabit tutulup , sıcaklık 120, 140 ve 160 °C kademelerinde artırılmıştır. Bu üç pişirmenin hamurlarına ait kopma uzunlukları ise sırasıyla 7600 m, 7800 m. ve 6850 m olarak bildirilmiştir. Burada, 160 °C deki pişirmeye ait hamurun kopma uzunluğunun azalması, belli bir sıcaklık sınırından sonra hammaddeye ve diğer değişkenlere bağlı olarak kopma uzunluğunda azalma görüleceğini ifade etmektedir. Sıcaklığın kopma uzunluğu üzerine etkisi Şekil 46 da görülmektedir.

Şekil 46 dan görüldüğü gibi sıcaklığın belli bir sınırın üstüne çıkarılmasıyla kopma uzunluğunda azalma başlayacaktır. Söz konusu azalma çavdar ile ilgili bir O<sub>2</sub>-NaOH çalışmasında (104) ve pirinç saplarına uygulanan bir diğer O<sub>2</sub>-NaOH çalışmasında rapor edilmiştir (97).

Tablo 56 ya göre en yüksek kopma uzunluğu 130 °C de, en düşük kopma uzunluğu da 100 °C de bulunmuştur. Ancak 120 °C ve 130 °C arasındaki fark istatistiksel anlamda önemli bulunmamıştır.

Tablo 55 e göre sıcaklık kademelerinin kopma uzunluğuna etkisi pişirme sürelerine göre değişebilecektir.



Şekil 46: Sıcaklığın Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi

#### 4.3.1.3. Pişirme Süresinin Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi

NaOH oranı % 12, sıcaklık 120 °C ve O<sub>2</sub>-basıncı 6 kg/cm<sup>2</sup> ve çözelti/sap oranı 5/1 olmak üzere sabit tutularak pişirme süresi 20, 30, 40 ve 60 dakika olmak üzere 4 kademe değiştirilmiş ve bu denemelere (7, 8, 9 ve 35 nolu pişirmeler) ait hamurların kopma uzunluğu değerleri Tablo 54 ve Tablo 54.1 de gösterilmiştir. Bu değerlere ilişkin varyans analizi ve Duncan-testi sonuçları da Tablo 56 da verilmiştir.

Tablo 54 ve 54.1 e göre pişirme süresinin 20 dakikadan 60 dakikaya çıkarılmasıyla kopma uzunluğu 6200 m den 6642 m ye çıkmaktadır.

Çavdar sapsarına uygulanan O<sub>2</sub>-NaOH çalışmasında NaOH oranı % 16, sıcaklık 120 °C, oksijen basıncı 5 Kg/cm<sup>2</sup>, çözelti/sap oranı 5/1 olarak sabit tutularak pişirme süresi 30, 45 ve 60 dakika olarak artırılmış ve bu şartlarda yapılan pişirmelerin hamurlarına ait kopma uzunlukları sırasıyla 7800 m, 7900 m, 7300 m olarak bildirilmiştir (104).

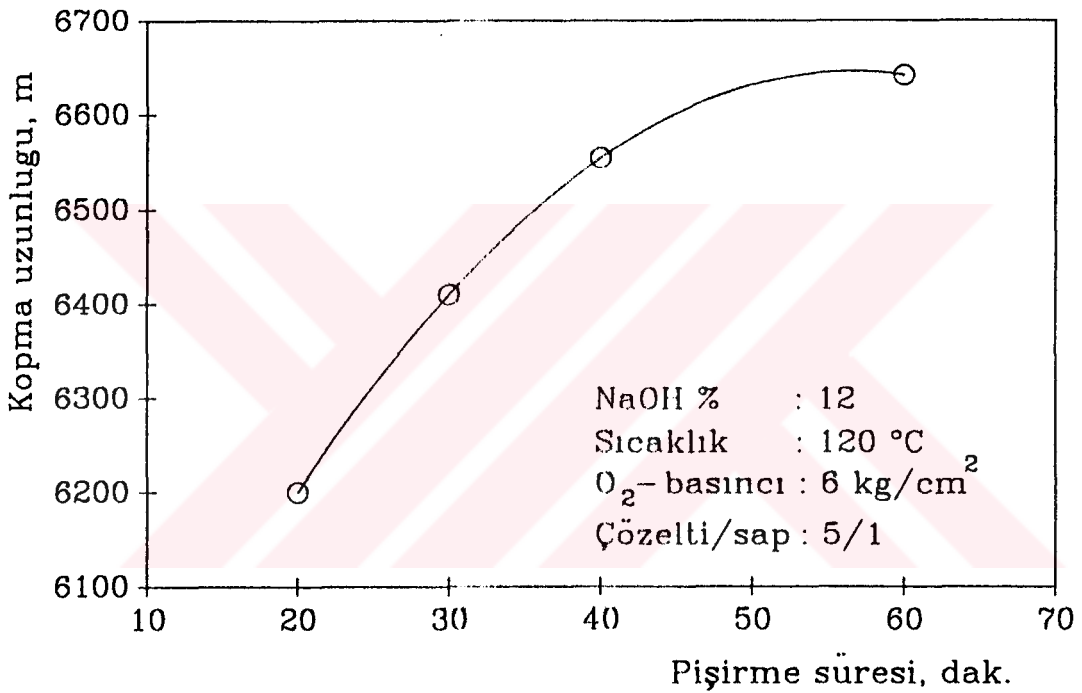
Desilikasyonsuz buğday sapsarı üzerinde yapılan O<sub>2</sub>-NaOH çalışmasında NaOH oranı % 12, sıcaklık 120 °C olarak sabit alınarak pişirme süresi 40, 80 ve 120 dakika artırılmış olup



bu pişirmeler ait hamurların kopma uzunlukları sırasıyla 7600 m, 7750 m ve 7400 m olarak bildirilmiştir (8). Bu sonuçlardan ve yukarıdaki çavdar sapları ile ilgili pişirmelerin sonuçlarından, pişirme süresi belli bir sınırın üzerine çıkarıldığında kopma uzunluğunda azalma olduğu anlaşılmaktadır.

Sürenin artırılmasıyla kopma uzunluğunda meydana gelen artış, pirinç sapları üzerinde yapılan soda çalışmasında (4) ve Bagas saplarına uygulanan soda-oksijen çalışmalarında (98) da rapor edilmiştir.

Pişirme süresinin kopma süresi üzerine etkisi Şekil 47'de gösterilmiştir.



Şekil 47: Pişirme süresinin kopma uzunluğu üzerine etkisi.

Şekil 47' ye göre kopma uzunluğunda sürenin artırılmasına paralel olarak bir artış olduğu göze çarpmaktadır. Fakat bu artma sürenin belli bir sınırın üzerine çıkmasıyla azalmaktadır.

Tablo 56'ya göre en düşük kopma uzunluğu değeri 20 dakikada, en yüksek kopma uzunluğu değeri de 60 dakikada tespit edilmiştir. Kopma uzunluğu için dört kademe arasındaki fark istatistiksel anlamda önemli bulunmuştur.

#### 4.3.1.4. Oksijen Basıncının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi

NaOH oranı %12, sıcaklık 120 °C, pişirme süresi 40 dakika, çözelti/sap oranı 5/1 olarak sabit tutulup oksijen basıncı 6 Kg/cm<sup>2</sup>, 10 kg/cm<sup>2</sup> ve 14 kg/cm<sup>2</sup> olarak değiştirilerek yapılan denemelere ( 9, 38 ve 41 nolu pişirmeler) ait hamurların kopma uzunluğu değerleri ve bu değerlere ilişkin varyans analizi ve Duncan testi sonuçları Tablo 56'da verilmiştir.

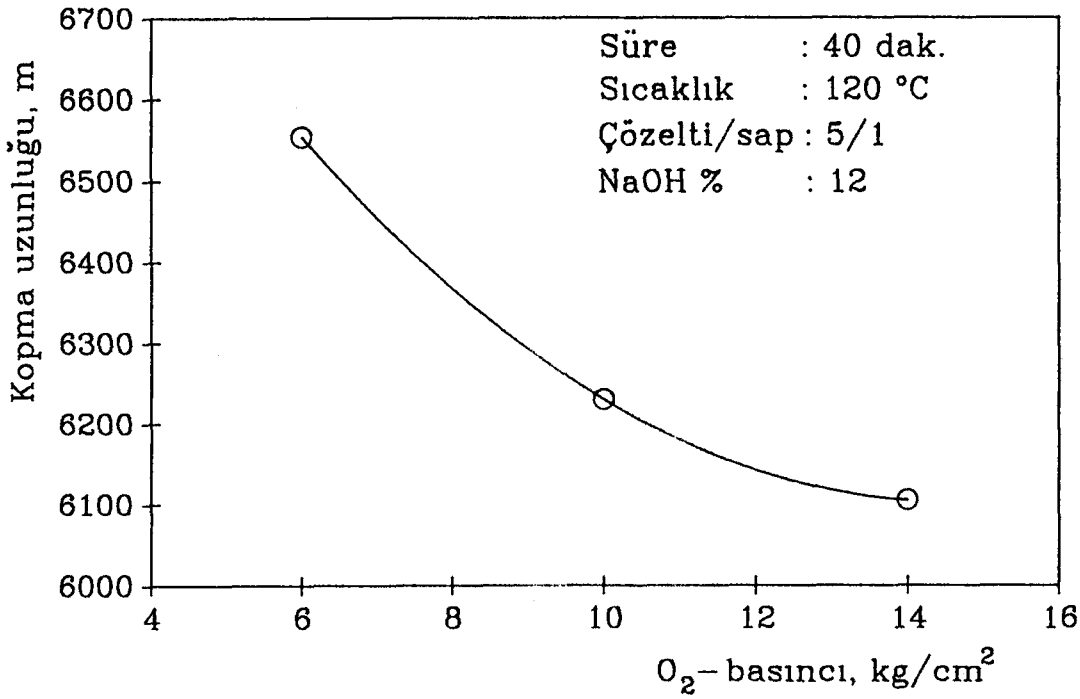
Tablo 56 ya göre oksijen basıncı arttıkça kopma uzunluğu ortalaması azalmaktadır. Nitekim, oksijen basıncı 6 kg/cm<sup>2</sup> den 14 kg/cm<sup>2</sup>'ye çıkarılınca kopma uzunluğu 6554 m'den 6105 m'ye düşmüştür. 10 kg/cm<sup>2</sup> ile 14 kg/cm<sup>2</sup> arasındaki fark % 5 yanılma payı ile önemli bulunmamıştır. Buna göre pişirme ortamında oksijenin bulunması bir ölçüde karbonhidratlar üzerinde degradasyona neden olmaktadır. Hamur viskozitesi de basıncın artırılması ile 652 den 635 ve daha sonra 519 a kadar düşmüştür.

Desilikasyonsuz buğday samanına uygulanan bir diğer O<sub>2</sub>-NaOH çalışmasında ise 0, 5, 10 kg/cm<sup>2</sup> olarak artırıldığında kopma uzunluğunda 6644 m, 6304 m ve 5581 m şeklinde bir azalma olduğu rapor edilmiştir (8).

Bagas samanına uygulanan bir O<sub>2</sub>-NaOH pişirmesinde % 12 NaOH oranında kopma uzunluğunun oksijen basıncı 0 kg/cm<sup>2</sup> iken 6500 m., 5 kg/cm<sup>2</sup> iken 7100 m. , 10 kg/cm<sup>2</sup> iken 7000 m ve 15 kg/cm<sup>2</sup> iken 6200 m ye düştüğü rapor edilmiştir (101). Pirinç saplarının kullanıldığı aynı O<sub>2</sub>-NaOH çalışmasında ise % 12 NaOH oranında ve 120 °C da ve oksijen basıncı 0 kg/cm<sup>2</sup> iken kopma uzunluğu 3300 m , 5 kg/cm<sup>2</sup> iken 3400 m ve 10 kg/cm<sup>2</sup> iken 2800 m'ye düştüğü açıklanmıştır (101). Bu sonuçlara göre, oksijen basıncı 5 kg/cm<sup>2</sup> civarında iken kopma uzunluğu maksimum değerine çıkmakta, basıncın artırılması ile kopma uzunluğunda bir azalma başlamaktadır.

Oksijen basıncının kopma uzunluğuna etkisinin gösterildiği Şekil 48 de 6 kg/cm<sup>2</sup> lik oksijen basıncında kopma uzunluğunun en yüksek değere ulaştığı, daha yüksek basınçlarda kopma uzunluğunun azaldığı anlaşılmaktadır.

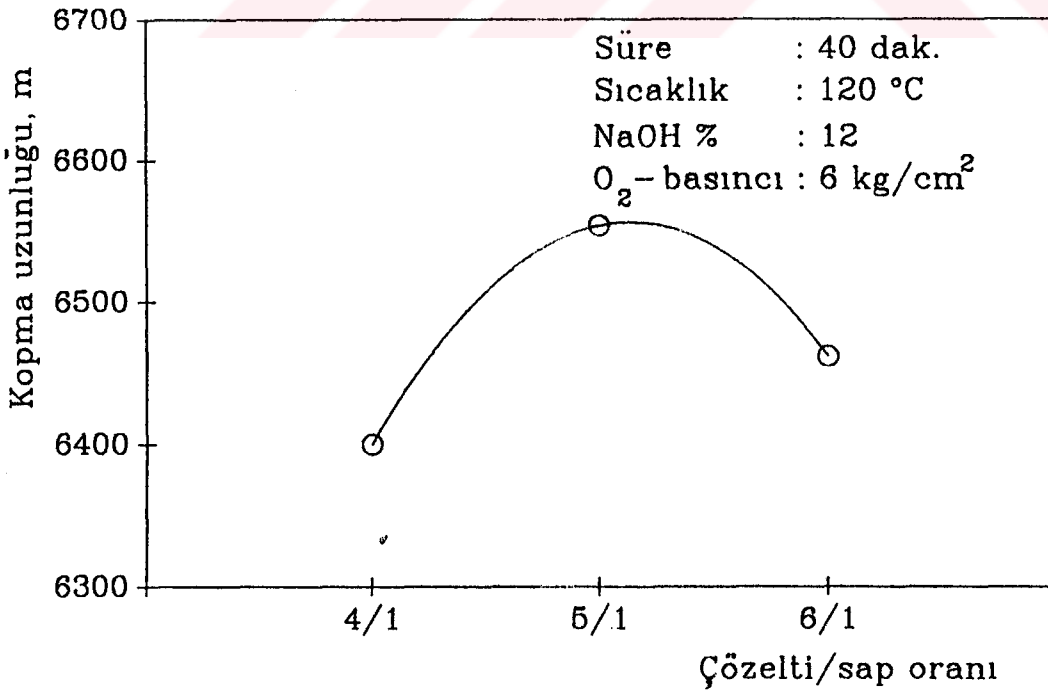
Basıncın 6 kg/cm<sup>2</sup> ' nin üzerine çıkarılması ile kopma uzunluğunun azalmaya başlamasının nedeni karbonhidrat fraksiyonundaki oksidasyonun artması ve bunun sonucunda polimerizasyon derecesinin azalması olabilir.



Şekil 48: Oksijen Basıncının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi

#### 4.3.1.5. Çözelti/Sap Oranının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi

NaOH oranı % 12, sıcaklık 120 °C, süre 40 dakika, oksijen basıncı 6 kg/cm<sup>2</sup> olmak üzere sabit tutularak çözelti sap oranı 4/1, 5/1 ve 6/1 oranlarında değiştirildiği pişirmelere (40, 9 ve 39 nolu pişirmeler) ait hamurların kopma uzunluğu değerleri sırasıyla 6400 m, 6554 m ve 6462 m olarak bulunmuştur.



Şekil 49: Çözelti / Sap Oranının Kopma Uzunluğu Üzerine Etkisi

Çözelti / sap oranının kopma uzunluğu üzerine etkisinin gösterildiği Şekil 49 a göre 5/1 çözelti / sap oranında kopma uzunluğu maksimuma erişmekte, çözelti / sap oranının artırılmasıyla kopma uzunluğunda azalma başlamaktadır.

Tablo 56' ya göre çözelti/sap oranının değiştirilmesi ile gruplar arasındaki farkların % 5 yanılma payı ile önemsiz olduğu belirlenmiştir.

#### 4.3.2. Pişirme Şartlarının Patlama İndisi Üzerine Etkisi

Yapılan 41 adet pişirme ile elde edilen hamurlara ait patlama indisi değerleri üzerine Pişirme süresi, NaOH oranı ve sıcaklık faktörlerinin gösterdiği etki Tablo 57 ve Tablo 57.1 de verilmiştir.

Tablo 57: O<sub>2</sub>-NaOH Metoduyla Değişik Pişirme Şartlarında Elde Edilen Hamurların SR<sup>o</sup> deki Patlama İndisleri (kPa.m<sup>2</sup>/g)

PİŞİRME SÜRESİ dakika	NaOH ORANI %	SICAKLIK KADEMELERİ °C		
		100	110	120
20	12	3,27	3,29	3,32
	14	3,30	3,31	3,35
	16	3,32	3,34	3,45
30	12	3,37	3,39	3,50
	14	3,42	3,45	3,51
	16	3,44	3,47	3,52
40	12	3,40	3,45	3,55
	14	3,45	3,48	3,57
	16	3,48	3,50	3,60
PİŞİRME SÜRESİ dakika	NaOH ORANI %	SICAKLIK KADEMELERİ °C		
		120	130	
40	8	3,46	3,58	
	10	3,50	3,61	
	12	3,55	3,65	
	14	3,57	3,76	
	16	3,60	3,83	
60	12	3,84	-----	
	14	3,88	-----	
	16	3,91	-----	

Tablo 57 ve 57.1 e göre artan alkali, sıcaklık ve pişirme süresiyle patlama indisinde artış sağlanmaktadır.

Pişirme değişkenlerinin bireysel ve birlikte etkileriyle patlama indisinde görülen değişimin istatistiksel anlamda belirgin olup olmadığını tesbit etmek amacıyla uygulanan çoğul varyans analizi sonuçları Tablo 58 de gösterilmiştir.

Tablo 58 : NaOH Oranı, Sıcaklık ve Pişirme Süresi Değişkenlerinin Patlama İndisi Üzerindeki Etkisine İlişkin Çoğul Varyans Analizi Sonuçları (Oksijen basıncı: 6

Varyans kaynağı	Kareler Toplamı	S.D.	Kareler ortalaması	F hesap	F tablo $\alpha = \% 1$
NaOH kademeleri arası	0,019	2	0,009	20,86	
Süreler arası	0,139	2	0,070	155,51	8,65
Sıcaklık kademeleri arası	0,051	2	0,025	56,84	
<b>İTERAKSİYONLAR</b>					
1. NaOH x Sıcaklık	0,001	4	1,704	0,380	
2. NaOH x Süre	0,001	4	2,259	0,504	7,01
3. Sıcaklık x Süre	0,002	4	5,648	1,260	
HATA	0,004	8	4,481	---	---
GENEL	0,216	26	---	---	---

Tablo 58 ' e göre NaOH oranı, sıcaklık ve pişirme kademeleri arasındaki fark patlama indisini yönüyle önemli bulunmuştur. Bununla beraber üç değişkenin birbiriyle ikili interaksiyonları hem % 1 hem de % 5 yanılma payı için önemsiz bulunmuştur..

#### 4.3.2.1. NaOH Oranının Patlama İndisi Üzerine Etkisi

Sıcaklık 120 °C, pişirme süresi 40 dakika, oksijen basıncı 6 kg/cm<sup>2</sup> ve çözelti/sap oranı 5/1 olarak sabit tutulup NaOH oranı % 8, % 10, % 12, % 14 ve % 16 kademelerinde değiştirildiğinde elde edilen patlama indisini değerleri Tablo 57 ve Tablo 57.1 'de verilmiştir (9, 18, 27, 28 ve 30 nolu pişirmeler). Değiştirilen alkali oranının patlama indisinde yaptığı farklılığın % 1 yanılma payı sınırında önemli olup olmadığını belirlemek için yapılan varyans analizleri ve farklılık belirgin bulunduğu durumda uygulanan Duncan-testi sonuçları Tablo 59'da verilmiştir.

Tablo 59: NaOH Oranı, Sıcaklık, Pişirme Süresi, Oksijen Basıncı ve Çözelti Sap Oranının 50 SR'deki Kağıdın Patlama İndisi Üzerine Etkisini Gösteren Varyans Analizi ve Duncan-Testi Sonuçları

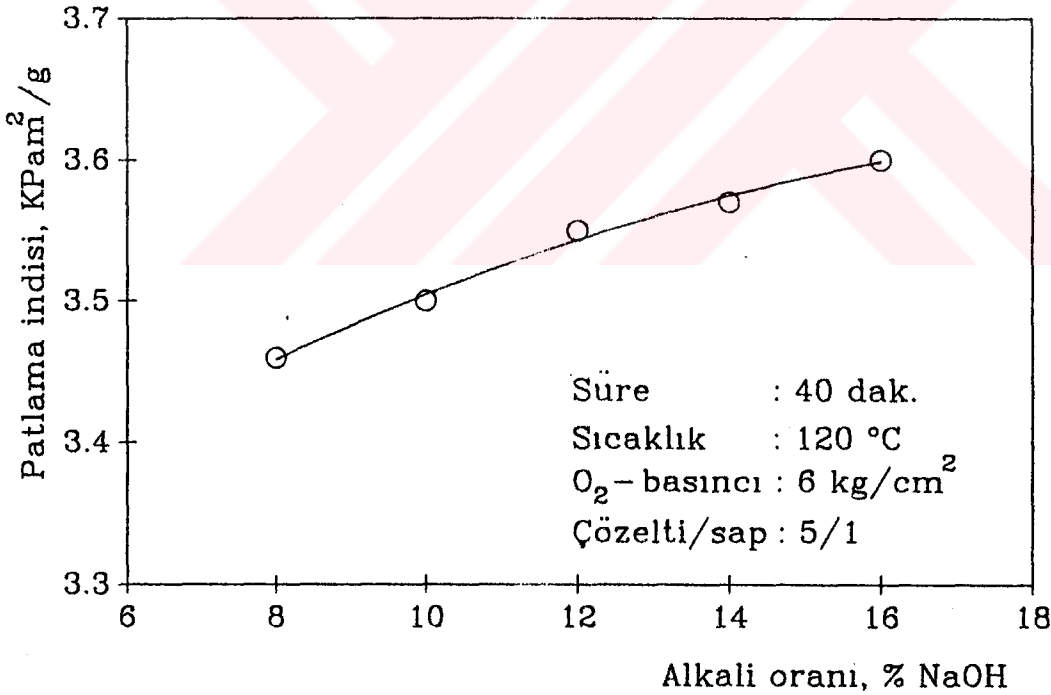
VARYANS ANALİZLERİ							DUNCAN TESTİ SONUÇLARI								
N a O H	Varyans Kaynağı	Kareler Toplamı	Ser. Der.	Kareler Ort.	F-tablo $\alpha = \% 5$	F-hesap									
							% 8	% 10	% 12	% 14	% 16				
O R A N I	G. arası	0,091	4	0,023			3,46	3,50	3,55	3,57	3,60				
	G. içi	1,775	35	0,051	2,65	0,450	% 8	3,46	0						
							% 10	3,50	0	0					
							% 12	3,55	0	0	0				
	Toplamı	1,866	39				% 14	3,57	0	0	0	0			
							% 16	3,60	0	0	0	0			
S I C A K L I K	G. arası	0,300	3	0,100					100 °C	110 °C	120 °C	130 °C			
	G. içi	0,945	28	0,034	2,95	2,96			3,40	3,45	3,55	3,65			
							100°C	3,40	0						
							110°C	3,45	0	0					
	Toplamı	1,245	31				120°C	3,55	0	0	0				
									130°C	3,65	1	1	0		
S Ü R E	G. arası	1,452	3	0,484					20 dak.	30 dak.	40 dak.	60 dak.			
	G. içi	0,936	28	0,033	2,95	14,48			3,32	3,50	3,55	3,84			
							20 dakika	3,32	0						
							30 dakika	3,50	1	0					
	Toplamı	2,387	31				40 dakika	3,55	1	0	0				
									60 dakika	3,84	1	1	1		
O <sub>2</sub>	G. arası	0,401	2	0,201							14	10	6		
	G. içi	1,408	21	0,067	3,47	2,99					3,34	3,53	3,55		
							14 kg/cm <sup>2</sup>	3,34	0						
	Toplamı	1,810	23				10 kg/cm <sup>2</sup>	3,53	0	0					
									6 kg/cm <sup>2</sup>	3,55	0	0			
Ç Ö Z / S A P	G. arası	0,239	2	0,119							4/1	6/1	5/1		
	G. içi	0,816	21	0,039	3,47	3,07					3,40	3,63	3,55		
							4/1	3,40	0						
	Toplamı	1,055	23				6/1	3,63	1	0					
									5/1	3,55	0	0			

Tablo 57 ve 57.1 e göre NaOH oranı %8 iken tesbit edilen patlama indisi değeri 3,46 kPam<sup>2</sup>/g olup artan alkali oranına göre bu değer yükselmekte ve % 16 NaOH kullanımı durumunda 3,60 kPam<sup>2</sup>/g 'a kadar yükselmektedir.

Desilikasyonsuz buğday saplarına uygulanan bir O<sub>2</sub>-NaOH çalışmasında, sıcaklık 120 °C, oksijen basıncı 5 kg/cm<sup>2</sup>, çözelti / sap oranı 7/1 olarak sabit tutularak alkali oranının % 8, % 12, % 14 ve % 16 kademelerinde artırılması durumunda tesbit edilen patlama indisi değerlerinin düzenli bir artım gösterdiği ve sırasıyla 2,89 , 3,71 , 3,82 ve 3,83 kPam<sup>2</sup>/g olarak belirlendiği rapor edilmiştir (8).

Bagas üzerine yapılan O<sub>2</sub>-NaOH çalışmasında ise 5 kg/cm<sup>2</sup> oksijen basıncında alkali oranı % 8, % 12 ve % 15 oranlarında artırılmış olup bu alkali oranlarına karşılık patlama indisi değerleri de artmış, sırasıyla 2,4 , 3,0 ve 3,2 kPam<sup>2</sup>/g olarak bildirilmiştir (101).

Çavdarla ilgili bir diğer O<sub>2</sub>-NaOH çalışmasında, alkali oranının % 12 den % 20 ye çıkarılmasıyla patlama indisi değerinde 5,1 den 6,1 e kadar düzenli bir artış görülmüş, alkali oranı % 22 ye çıkarıldığında ise bu değer azaldığı belirlenmiştir (104).



Şekil 50: Alkali Oranının Hamurun Patlama İndisi Üzerine Etkisi

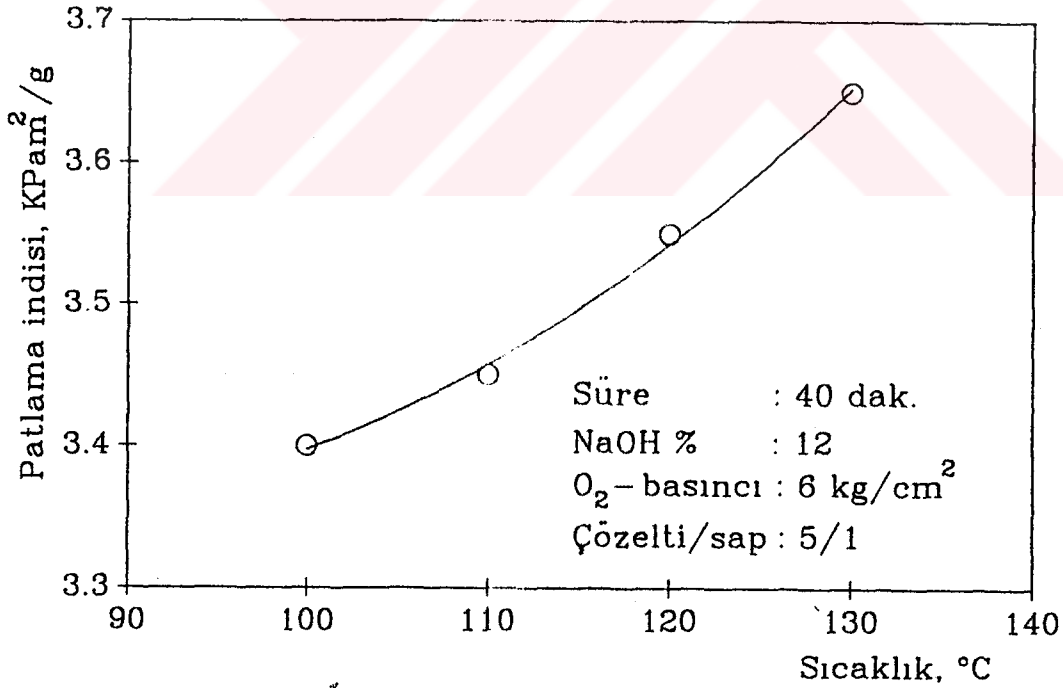
Buna göre, alkali oranının belli bir sınıra kadar artırılmasıyla patlama indisi değerleri artmakta, bu sınırın üzerinde ise azalmaya meyletmektedir. Şekil 50 de alkali oranının patlama indisi üzerine etkisi gösterilmiştir.

Tablo 59 da verilen varyans analizi sonuçları incelendiğinde, değişen alkali oranı kademelerinde elde edilen hamurların patlama indisi ortalamaları arasındaki fark % 1 yanılma payı için istatistiksel anlamda önemli bulunmamıştır.

#### 4.3.2.2. Sıcaklığın Patlama İndisi Üzerine Etkisi

NaOH oranı % 12, pişirme süresi 40 dakika, oksijen basıncı 6 kg/cm<sup>2</sup> ve çözelti/sap oranı 5/1 olarak sabit tutulup sıcaklığın 100, 110, 120 ve 130 °C kademelerinde değiştirildiğinde elde edilen patlama indisi değerleri Tablo 57 ve 57.1 de verilmiştir (3, 6, 9 ve 32 nolu pişirmeler). Sıcaklık kademelerinin değiştirilmesiyle patlama indisinde görülen farklılığın % 1 yanılma olasılığı sınırında belirgin olup olmadığını belirlemek için yapılan varyans analizi ve farklılığın belirlendiği durumlarda uygulanan Duncan testi sonuçları Tablo 59 da verilmiştir.

Tablo 57.1 e göre sıcaklık 100, 110, 120 ve 130 °C kademelerinde artırıldığında patlama indisi değerleri de sırasıyla 3,40 , 3,45 , 3,55 ve 3,65 kPam<sup>2</sup>/g olarak artmıştır. Bu artım Şekil 51 de de açıkça görülmektedir.



Şekil 51: Sıcaklığın Patlama İndisi Üzerine Etkisi



Desilikasyonsuz buğday samanlarına uygulanan bir O<sub>2</sub>-NaOH çalışmasında, alkali oranı % 16, süre 40 dakika, oksijen basıncı 5 kg/cm<sup>2</sup> ve çözelti sap oranı 7/1 sabit alınıp sıcaklık 105, 120, 140 ve 160 °C kademelerinde artırılması ile elde edilen hamurların patlama indisi değerleri sırasıyla 3,8 , 3,9 , 2,4 ve 2,5 kPam<sup>2</sup>/g olarak belirlenmiştir (8). Burada 120 °C sıcaklığa kadar patlama indisi değerinde artma, bu sınırın üzerinde ise azalmanın olduğu görülmektedir.

Bagas üzerinde gerçekleştirilen bir başka O<sub>2</sub>-NaOH çalışmasında NaOH oranı % 10 (Na<sub>2</sub>O) ve oksijen basıncı 5 kg/cm<sup>2</sup> alınıp, maksimum sıcaklığa 90 dakikada çıkılarak 130, 140, 150 ve 160 °C sıcaklıkta 30 dakikalık pişirmeler yapılmıştır. Sonuçta artan sıcaklık kademelerine göre patlama indisi değerleri sırasıyla 1,71 , 1,81 , 1,86 ve 1,86 kPam<sup>2</sup>/g olarak rapor edilmiştir (98). Pirinç samanı üzerinde yapılan bir diğer çalışmada da sıcaklık artışı ile patlama indisi arasında benzer bir ilişkinin olduğu görülmüştür (4).

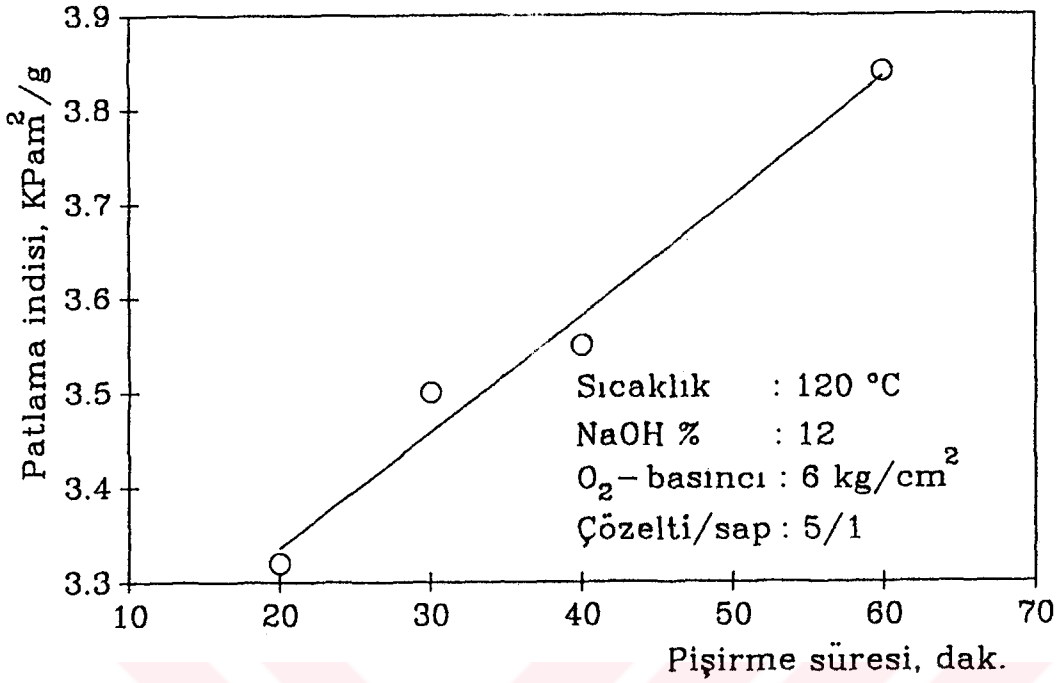
Bu sonuçlara dayanılarak artırılan sıcaklıkla bir noktaya kadar patlama indisinin yükseldiği, daha sonra ise düşmeye başladığı anlaşılmıştır.

Değişen sıcaklık kademelerinin hamurun patlama indisi üzerinde gösterdiği farkın önemli olup olmadığının varyans analizi ve Duncan testi ile araştırıldığı Tablo 59 a göre sıcaklık kademeleri ile patlama indisinde meydana gelen farklılık % 1 yanılma payı ile önemli bulunmuş, yapılan Duncan testi ile 100 ile 130 °C ve 110 ile 130 °C sıcaklık kademeleri için belirlenen patlama indisi değerleri farkları belirgin bulunmuş, diğer kademeler arasında belirlenen değerler ise ikişerli olarak karşılaştırıldığında ortalamalar yönünden farklar önemsiz bulunmuştur.

#### 4.3.2.3. Pişirme Süresinin Patlama Indisi Üzerine Etkisi

NaOH oranı % 12, sıcaklık 120 °C, oksijen basıncı 6 kg/cm<sup>2</sup> ve çözelti/sap oranı 5/1 olmak üzere sabit tutulup pişirme süresinin 100, 110, 120 ve 130 °C kademelerinde değiştirilmesiyle elde edilen hamurların patlama indisi değerleri Tablo 57 ve Tablo 57.1 de verilmiştir. Değiştirilen sıcaklık kademelerinde belirlenen patlama indisi değerlerinin ortalamalar yönünden fark gösterip göstermediğini belirlemek için yapılan Varyans analizi ve Duncan Testi sonuçları Tablo 59 da verilmiştir (7, 8, 9 ve 35 nolu pişirmeler).

Tablo 57 ve Tablo 57.1 e göre pişirme süresi 20, 30, 40 ve 60 dakika artırıldığında patlama indisi değerleri sırasıyla 3,32 , 3,50 , 3,55 ve 3,84 kPam<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur. Artan süre ile patlama indisindeki artış Şekil 52 de gösterilmiştir.



Şekil 52 : Pişirme Süresinin Patlama İndisi Üzerine Etkisi

Pirinç samanının kullanıldığı bir oksijen-soda çalışmasında 130 °C de pişirme süresi 30, 40 ve 50 dakika olarak artırılmış, bunlara karşılık gelen patlama indisleri de sırasıyla 3,5 , 3,9 ve 4,0 kPam<sup>2</sup>/g olarak belirlenmiştir (97).

Pirinç üzerine yapılan bir diğer O<sub>2</sub>-soda çalışmasında 150 °C sıcaklıkta pişirme süreleri 5, 10, 20, 30 ve 60 dakika olarak artırılmış ve bunlara karşılık gelen patlama indisi değerleri de artan oranda 1,41 , 1,45 , 1,51 , 1,58 ve 1,75 kPam<sup>2</sup>/g olarak rapor edilmiştir (4).

Bagasla ilgili bir soda çalışmasında ise 140 °C da pişirme süreleri 20, 30, 45 ve 60 dakika olarak artırılmış ve elde edilen patlama indisleri de sırasıyla 1,71 , 1,81 , 1,86 , 1,86 kPam<sup>2</sup>/g olarak bildirilmiştir (98).

Buna göre, patlama indisleri pişirme süresinin artırılmasıyla artmakta fakat belli bir pişirme süresinden sonra azalmaya meyletmektedir.

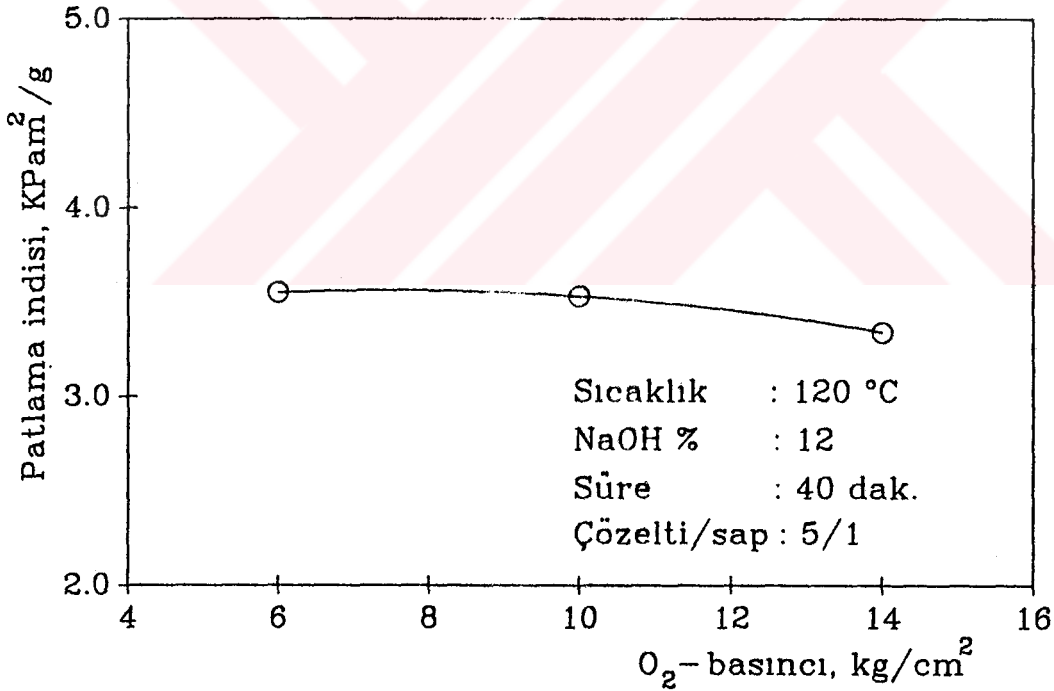
Tablo 59' a göre en düşük değer 20 dakikada, en yüksek patlama indisi değeri de 60 dakikada alınmıştır. Varyans analizi sonucunda gruplar arasındaki fark önemli bulunmuştur. Duncan testinin uygulanması sonucunda sütte kademeleri arasında 30 dakika ile 40 dakika

arasındaki fark önemsiz, diğer kademeler arasındaki farklar ise ikişerli olarak karşılaştırıldığında % 5 yanılma payı ile istatistiksel anlamda önemli bulunmuştur.

#### 4.3.2.4. Oksijen Basıncının Patlama İndisi Üzerine Etkisi

NaOH oranı % 12, sıcaklık 120 °C, pişirme süresi 40 dakika ve çözelti sap oranı 5/1 olmak üzere sabit alınıp oksijen basıncı 6, 10 ve 14 kg/cm<sup>2</sup> olarak üç kademede değiştirildiğinde elde edilen hamurların patlama indisi değerleri arasındaki farkın istatistiksel olarak önemli olup olmadığına dair yapılan varyans analizi ve Duncan testi sonuçları Tablo 59 da gösterilmiştir (9, 38 ve 41 nolu pişirmeler).

Tablo 59 a göre oksijen basıncı 6 kg/cm<sup>2</sup>, 10 kg/cm<sup>2</sup> ve 14 kg/cm<sup>2</sup> olarak artırıldığında patlama indislerinin 3,55 , 3,53 ve 3,34 kPam<sup>2</sup>/g olarak azalmaktadır. Bu azalma Şekil 53 den de açıkça görülmektedir. 0 kg/cm<sup>2</sup> oksijen basıncından 6 kg/cm<sup>2</sup> ye kadar patlama indisinde muhtemel bir artış görülürken 6 kg/cm<sup>2</sup> den sonra ise azalma meydana gelmektedir.



Şekil 53: Oksijen Basıncının Patlama İndisi Üzerine Etkisi

Desilikasyonsuz buğday sapslarına uygulanan bir O<sub>2</sub>-soda çalışmasında oksijen basıncı 0 kg/cm<sup>2</sup>, 5 kg/cm<sup>2</sup> ve 10 kg/cm<sup>2</sup> olarak değiştirilmiş ve bunlara karşılık gelen patlama indisleri de 4,40 , 3,92 ve 3,39 kPam<sup>2</sup>/g olarak rapor edilmiştir (8).

Pirinç saplarının kullanıldığı bir diğer O<sub>2</sub>-NaOH çalışmasında ise oksijen basıncı 3 kg/cm<sup>2</sup> den 5 kg/cm<sup>2</sup> ye çıkarılınca patlama indisi 3,7 kPam<sup>2</sup>/g dan 3,9 kPam<sup>2</sup>/g a çıkmış, oksijen basıncının 6 kg/cm<sup>2</sup> ye çıkarılmasıyla patlama indisi de 3,3 kPam<sup>2</sup>/g a düştüğü rapor edilmiştir (97).

Bagasla ilgili bir oksijen soda çalışmasında patlama indisinin 5 kg/cm<sup>2</sup> oksijen basıncında maksimum değere çıktığı ve basıncın artırılması ile patlama indisinde azalma görüldüğü rapor edilmiştir (101).

Tablo 58 e göre oksijen basıncı 6 kg/cm<sup>2</sup> den sonra artırıldıkça patlama indisinde azalmalar görülmektedir. Kademeler arasındaki fark patlama indisi ortalamaları yönüyle önemli bulunmamıştır.

#### 4.3.2.5. Çözelti / Sap Oranının Patlama Indisi Üzerine Etkisi

NaOH oranı % 12, sıcaklık 120 °C, pişirme süresi 40 dakika, oksijen basıncı 6 kg/cm<sup>2</sup> olmak üzere sabit tutulup, çözelti / sap oranı 4/1, 5/1 ve 6/1 oranında değiştirildiğinde elde edilen patlama indisi değerleri arasındaki farkın önemli olup olmadığını belirlemek için yapılan varyans analizi ve Duncan testi sonuçları Tablo 58 de verilmiştir (9, 39, 40 nolu pişirmeler)

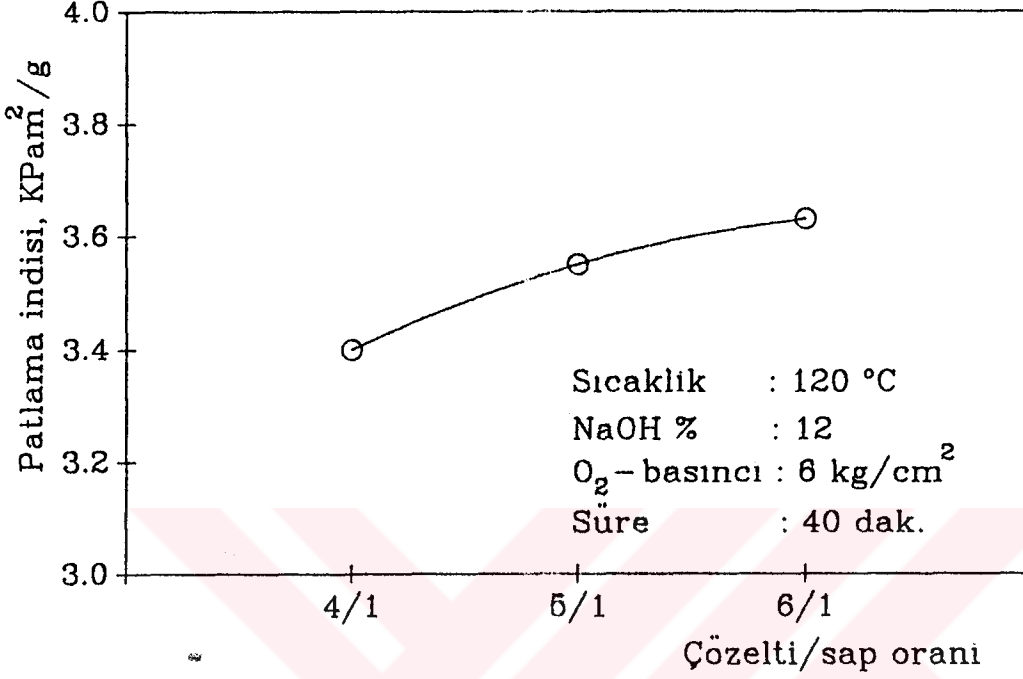
Tablo 59 a göre çözelti / sap oranı 4/1, 5/1 ve 6/1 olarak artırıldığında patlama indisi değerleri 3,40 , 3,55 ve 3,63 kPam<sup>2</sup>/g şeklinde artış göstermektedir. Çözelti / sap oranının patlama indisi üzerine etkisi Şekil 54 de gösterilmiştir.

Pirinç samanına uygulanan bir soda çalışmasında çözelti / sap oranı 4/1, 5/1, 6/1 ve 7/1 oranlarında artırıldığında elde edilen patlama indisi değerleri sırasıyla 2,65 , 2,71 , 2,80 ve 2,90 kPam<sup>2</sup>/g olarak rapor edilmiştir (97).

Buna göre çözelti / sap oranının artırılması diğer sabit değişkenlere de bağlı olarak patlama indisi değerinde belli bir orana kadar küçük bir artışa neden olmaktadır.

Tablo 59 a göre çözelti / sap oranı kademelerinden 4/1 ile 6/1 kademeleri arasındaki patlama indisi ortalamaları yönüyle fark önemli, 4/1 ile 5/1 ve 5/1 ile 6/1 arasındaki fark önemsiz bulunmuştur. Çözelti / sap oranının düşürülmesiyle alkali konsantrasyonun artmasının bir sonucu olarak liflerin daha fazla degradasyonu görülmektedir. Bu nedenle

endüstriyel uygulamalarda çözelti / sap oranı 3/1 , 4/1 civarında alınıp bu oranlara en uygun alkali oranı araştırılmaktadır.



Şekil 54: Çözelti / Sap Oranının Patlama İndisi Üzerine Etkisi

#### 4.3.3. Pişirme Şartlarının Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi

Pişirme süresi NaOH oranı, sıcaklık faktörlerinin yırtılma indisi üzerine etkilerinin araştırıldığı 41 adet pişirme denemelerinden elde edilen hamurların 50 SR<sup>o</sup> deki yırtılma indisi değerleri Tablo 60 ve Tablo 60.1 de verilmiştir.

Tablo 60: O<sub>2</sub>-NaOH Metoduyla Değişik Pişirme Şartlarında Elde Edilen Hamurların 50 SR<sup>o</sup> deki Yırtılma İndisleri (mN.m<sup>2</sup>/g)

PİŞİRME SÜRESİ dakika	NaOH ORANI %	SICAKLIK KADEMELERİ °C		
		100	110	120
20	12	5,43	5,50	5,68
	14	5,40	5,45	5,69
	16	5,18	5,42	5,60
30	12	5,50	5,60	5,89
	14	5,41	5,46	5,55
	16	5,35	5,50	5,65
40	12	5,62	5,83	6,10
	14	5,35	5,50	5,89
	16	5,30	5,40	5,80

PİŞİRME SÜRESİ dakika	NaOH ORANI %	SICAKLIK KADEMELERİ °C	
		120	130
40	8	5,52	5,43
	10	5,81	5,50
	12	6,10	5,70
	14	5,89	5,24
	16	5,26	4,99
60	12	5,95	-----
	14	5,75	-----
	16	5,63	-----

Tablo 60 ve Tablo 60.1 e göre, yırtılma indisi artan sıcaklıkla 120 °C a kadar artış göstermekte, 120 °C dan sonra sıcaklığın artırılmasıyla yırtılma indisinde azalma görülmektedir.

Alkali oranının % 8 den %12 ye artırılmasıyla yırtılma indisi artmakta, % 12 NaOH oranından sonra azalmaya başlamaktadır. Pişirme süresi ise 40 dakikaya kadar artmakta, 40 dakikadan sonra sürenin uzatılmasıyla yırtılma indisinde azalma başlamaktadır.

Pişirme değişkenlerinin bireysel ve birlikte etkileri (interaksiyonlar) sonucu yırtılma indisinde görülen değişimin %1 yanılma payı ile önemli olup olmadığını açıklamak için yapılan çoğul varyans analizine ait sonuçlar Tablo 61 de verilmiştir.

**Tablo 61 : NaOH Oranı, Sıcaklık ve Pişirme Süresi Değişkenlerinin Yırtılma İndisi Üzerindeki Etkisine İlişkin Çoğul Varyans Analizi Sonuçları (Oksijen basıncı: 6 kg/cm<sup>2</sup> ; Çözelti/Sap Oranı : 5/1)**

Varyans kaynağı	Kareler Toplamı	S.D.	Kareler ortalaması	F hesap	F tablo $\alpha = \% 1$
NaOH kademeleri arası	0,464	2	0,232	3,257	8,65
Süreler arası	0,158	2	0,079	1,150	
Sıcaklık kademeleri arası	0,793	2	0,397	5,563	
<b>İTERAKSİYONLAR</b>					
1. NaOH x Sıcaklık	0,137	4	0,034	0,481	7,01
2. NaOH x Süre	0,878	4	0,219	3,080	
3. Sıcaklık x Süre	0,201	4	0,050	0,705	
HATA	0,570	8	0,071	---	---
GENEL	3,201	26	---	---	---

Tablo 61 e göre bütün faktörler ve bu faktörlerin birbiriyle interaksyonlarının yırtılma indisi ortalamaları üzerindeki etkileri % 1 yanılma payı ile önemsiz gözükmektedir. Buna karşın, sadece sıcaklık kademeleri arasındaki fark %5 yanılma payı ile önemli bulunmuştur.

#### 4.3.3.1. NaOH Oranının Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi

Sıcaklık 120 °C, pişirme süresi 40 dakika, oksijen basıncı 6 kg/cm<sup>2</sup> ve çözelti / sap oranı 5/1 olarak sabit tutulup NaOH oranı % 8, % 10, % 12, % 14 ve % 16 olmak üzere değiştirildiğinde elde edilen hamurların yırtılma indisi farklarına ilişkin varyans analizi ve Duncan testi sonuçları Tablo 62 de verilmiştir (9, 18, 27, 28 ve 30 nolu pişirmeler).

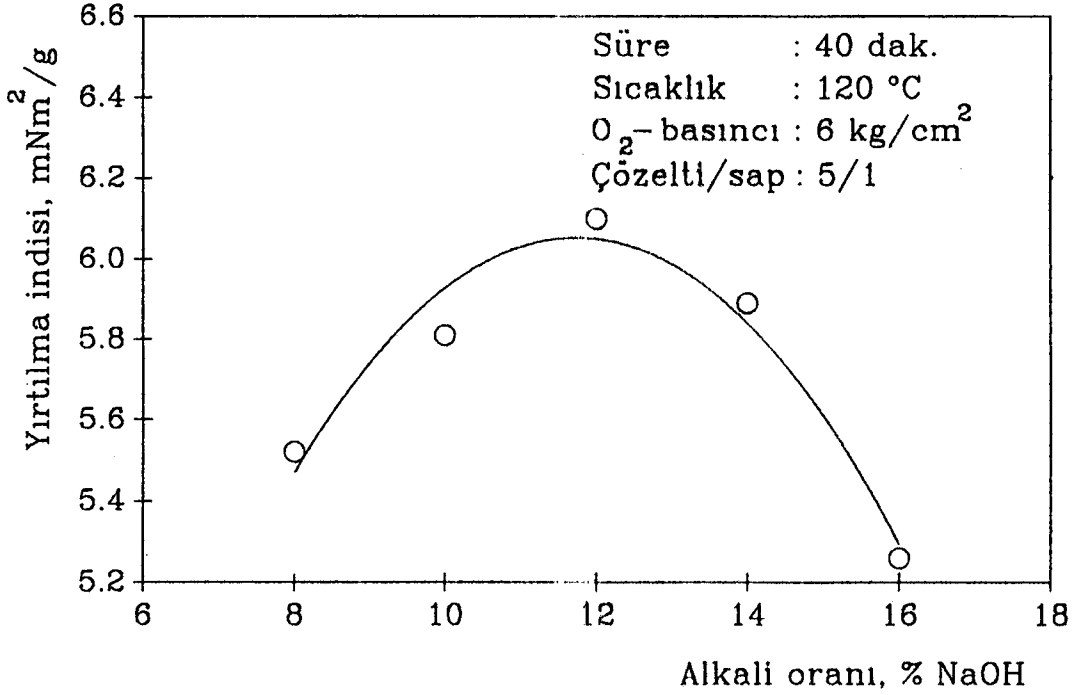
Tablo 62 ye göre değişen alkali oranı ile elde edilen hamurların yırtılma indislerinde belirgin bir farkın bulunduğu anlaşılmıştır. Öte yandan Duncan testi sonucuna göre tesbit edilmiş olan farklılık yalnızca %12 ile % 8, %14 ve %16 alkali oranları arasında belirgin; diğer kademeler arasında ise ikiyeşerli olarak önemsiz bulunmuştur.

Desilikasyonsuz buğday samanından yapılan O<sub>2</sub>-NaOH çalışmasında sıcaklık 120 °C, pişirme süresi 40 dakika, oksijen basıncı 5 kg/cm<sup>2</sup> ve çözelti / sap oranı 7/1 olmak üzere sabit alınmış, alkali oranları ise % 8, % 12, % 16 ve % 20 oranında artırılarak bunlara karşılık elde edilen yırtılma indisleri sırasıyla 6,06 , 6,56 , 5,47 ve 5,55 mNm<sup>2</sup>/g olarak rapor edilmiştir (8). Burada % 12 NaOH oranına kadar yırtılma indisi artmakta, % 12 NaOH oranından sonra ise azalmaktadır.

Tablo 62: NaOH Oranı, Sıcaklık, Pişirme Süresi, Oksijen Basıncı ve Çözelti Sap Oranının 50 SR'deki Kağıdın Yırtılma İndisi Üzerine Etkisini Gösteren Varyans Analizi ve Duncan-Testi Sonuçları

VARYANS ANALİZLERİ							DUNCAN TESTİ SONUÇLARI					
N a O H	Varyans Kaynağı	Kareler Toplamı	Ser. Der.	Kareler Ort.	F-tablo $\alpha = \% 5$	F-hesap						
							%16	%14	%8	%10	%12	
O R A N I	G. arası	4,826	4	1,206			5,26	5,89	5,52	5,81	6,10	
	G. içi	9,034	25	0,361	2,76	3,338	5,26	0	0	0	0	
	Toplamı	13,860	29				5,89	0	0	0	0	
							5,52	0	0	0	0	
S I C A K L I K	G. arası	6,654	3	2,218			100 °C	130 °C	110 °C	120 °C		
	G. içi	8,059	16	0,504	3,24	4,40	5,62	5,70	5,83	6,10		
	Toplamı	14,714	19				5,62	0	0	0		
							5,70	0	0	0		
S Ü R E	G. arası	5,20	3	1,732			20 dak.	30 dak.	60 dak.	40 dak.		
	G. içi	2,62	16	0,164	3,24	10,58	5,68	5,89	5,95	6,10		
	Toplamı	7,81	19				5,68	0	1	1		
							5,89	0	1	1		
O <sub>2</sub> B A S I N C I	G. arası	1,704	2	0,852				14	10	6		
	G. içi	3,103	12	0,259	3,88	3,29		5,70	5,93	6,10		
	Toplamı	4,807	14				14 kg/cm <sup>2</sup>	5,70	0	0		
							10 kg/cm <sup>2</sup>	5,93	0	0		
Ç Ö Z / S A P	G. arası	5,513	2	2,757				4/1	6/1	5/1		
	G. içi	3,987	12	0,332	3,88	8,291		5,85	5,91	6,10		
	Toplamı	9,500	14				4/1	5,85	1	0		
							6/1	5,91	1	0		
							5/1	6,10	1	0		





Şekil 55: NaOH Oranının Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi

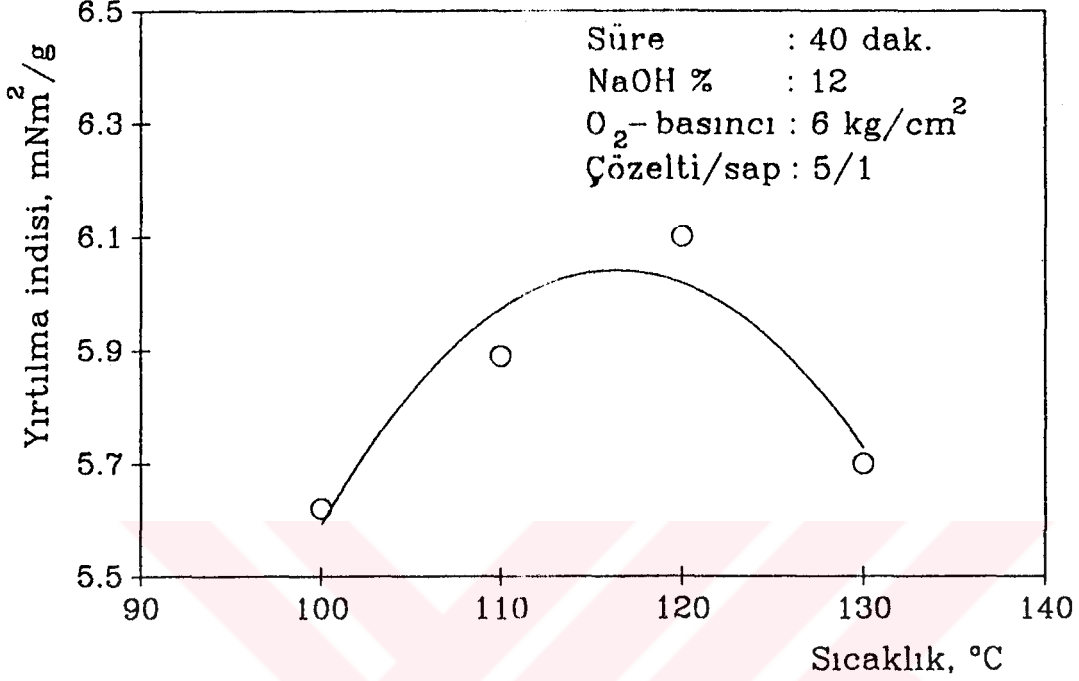
Şekil 55 e göre NaOH oranının % 8 den % 12 'ye çıkarılması yırtılma direncini olumlu yönde artırırken, alkali oranının fazlaca artırılması bu değeri düşürmektedir.

#### 4.3.3.2. Sıcaklığın Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi

NaOH oranı % 12, pişirme süresi 40 dakika, oksijen basıncı 6 kg/cm<sup>2</sup> ve çözelti sap oranı 5/1 olarak sabit alınıp, sıcaklık 100, 110, 120 ve 130 °C olmak üzere değiştirildiğinde elde edilen hamurların yırtılma indisi değerlerinin varyans analizi ve Duncan testi sonuçları Tablo 62 de verilmiştir (3, 6, 9 ve 32 nolu pişirmeler).

Tablodan görüldüğü gibi, yapılan varyans analizi ile sıcaklık kademeleri arasında fark istatistiksel anlamda önemli bulunmuştur. Duncan testi sonuçlarına göre, 120 °C ile 100 °C ve 130 °C arasındaki fark önemli bulunmuş, diğer kademeler ikişerli olarak karşılaştırıldığında belirgin fark görülmemiştir. En küçük değer 5,62 mNm<sup>2</sup>/g ile 100 °C da; en yüksek değer ise 6,10 mNm<sup>2</sup>/g ile 120 oC da bulunmuştur.

Sıcaklığın yırtılma indisi üzerine etkisi şekil 56' da gösterilmiştir.



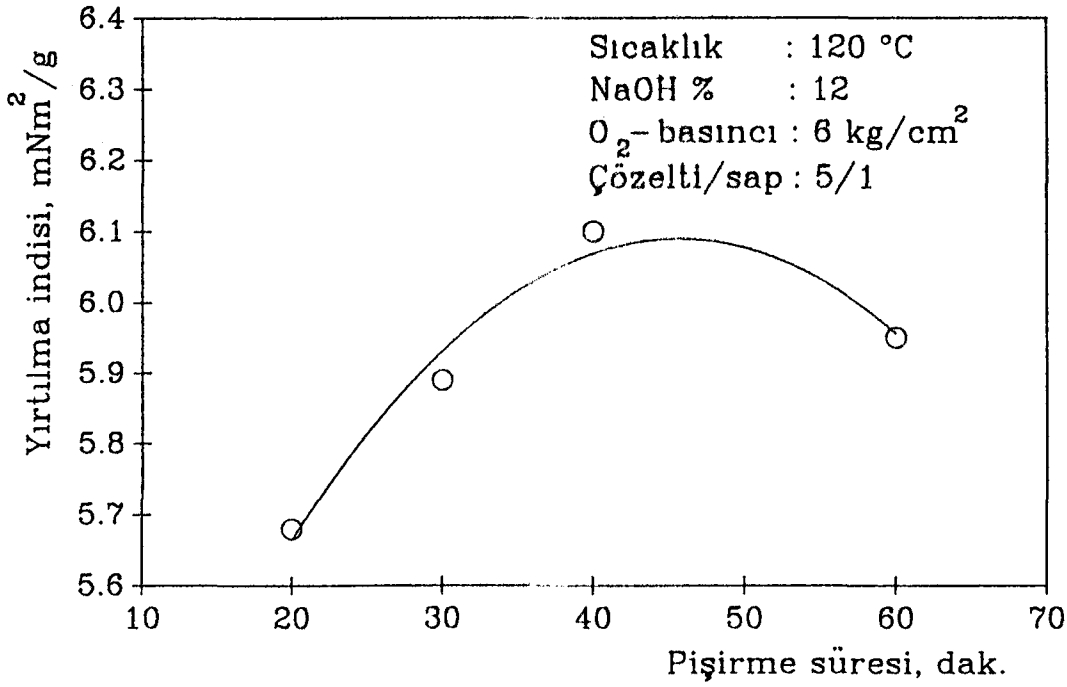
Şekil 56: Sıcaklığın Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi

Şekle göre 120 °C' da yırtılma indisi en yüksek değerine varmakta, daha yüksek sıcaklıklarda ise azalmaktadır.

#### 4.3.3.3. Pişirme Süresinin Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi

NaOH oranı % 12, sıcaklık 120 °C, oksijen basıncı 6 kg/cm<sup>2</sup> ve çözelti / sap oranı 5/1 olmak üzere sabit tutulup, pişirme süresi 20, 30, 40 ve 60 dakika olarak dört kademede değiştirildiğinde elde edilen hamurların yırtılma indisi değerlerine uygulanan varyans analizi ve Duncan-testlerine ilişkin sonuçlar tablo 63' de verilmiştir. Tabloya göre 20 ile 30 dakika arasındaki fark % 5 yanılma payı ile önemsiz, diğer kademeler arasındaki farklar ikişerli olarak istatistiksel anlamda önemli bulunmuştur. Buna göre, kopma uzunluğu ve patlama indisi değerleri sürenin artışı ile yükselirken, yırtılma indisi değerleri 40 dakikadan sonra azalmaktadır.

Şekil 57' de yırtılma indisi değerinin pişirme süresi ile değişimi görülmektedir.



Şekil 57: Pişirme Süresinin Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi

#### 4.3.3.4. Oksijen Basıncının Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi

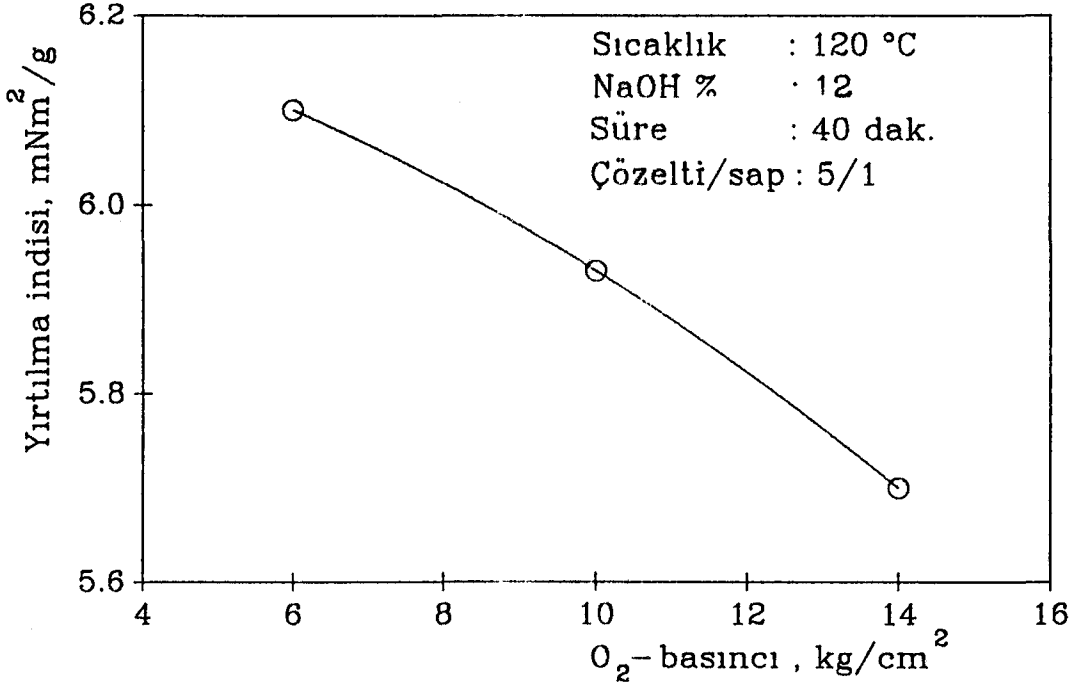
NaOH oranı % 12, sıcaklık 120 °C, pişirme süresi 40 dakika ve çözelti / sap oranı 5/1 olmak üzere sabit tutulup oksijen basıncı 5, 10 ve 14 kg/cm<sup>2</sup> olarak artırıldığında elde edilen hamurların yırtılma indisi değerleri arasındaki farkın önemli olup olmadığına dair yapılan varyans analizi ve Duncan testlerinin sonuçları Tablo 62 de verilmiştir (9, 38 ve 41 nolu pişirmeler).

Tablo 62 ye göre değişen oksijen basıncına karşılık elde edilen yırtılma indisi değerleri farkı önemsiz bulunmuştur. En büyük yırtılma indisi 6,10 mNm<sup>2</sup>/g değeri ile 6 kg/cm<sup>2</sup> basınçta, en düşük değer ise 5.70 mNm<sup>2</sup>/g ile 14 kg/cm<sup>2</sup> oksijen basıncında tesbit edilmiştir. oksijen basıncının 6 kg/cm<sup>2</sup> nin yukarısına çıkarılması ile yırtılma direnci düşmeye meyletmektedir. Artan oksijen basıncının yırtılma indisinde gösterdiği değişim Şekil 58 de gösterilmiştir.

Desilikasyonsuz buğday sapslarına uygulanan bir oksijen-soda çalışmasında oksijen basıncı 0, 5 ve 10 kg/cm<sup>2</sup> olarak artırıldığında elde edilen yırtılma indisi değerleri sırasıyla 5,16 , 5,52 ve 5,20 mNm<sup>2</sup>/g olarak rapor edilmiştir (8).

Pirinç samanına uygulanan oksijen soda çalışmasında ise oksijen basıncı 5 kg/cm<sup>2</sup> 'ye kadar artırıldığında yırtılma indisi 3,3 mNm<sup>2</sup>/g olmakta, basınç 6 kg/cm<sup>2</sup>'ye çıkarıldığında ise yırtılma indisininin 2,7 mNm<sup>2</sup>/g-a düştüğü bildirilmiştir (97).

Bagasla ilgili bir diğer O<sub>2</sub>-soda çalışmasında ise % 12 NaOH oranında oksijen basıncı 0, 5, 10 ve 15 kg/cm<sup>2</sup> olarak artırılmış ve elde edilen yırtılma indisleri ise sırasıyla 5,5 , 5,7 , 5,5 ve 5,2 mNm<sup>2</sup>/g olarak tesbit edilmiştir (101). Buna göre yırtılma indisi değeri 5 kg/cm<sup>2</sup> oksijen basıncında bir maksimuma ulaşmaktadır.



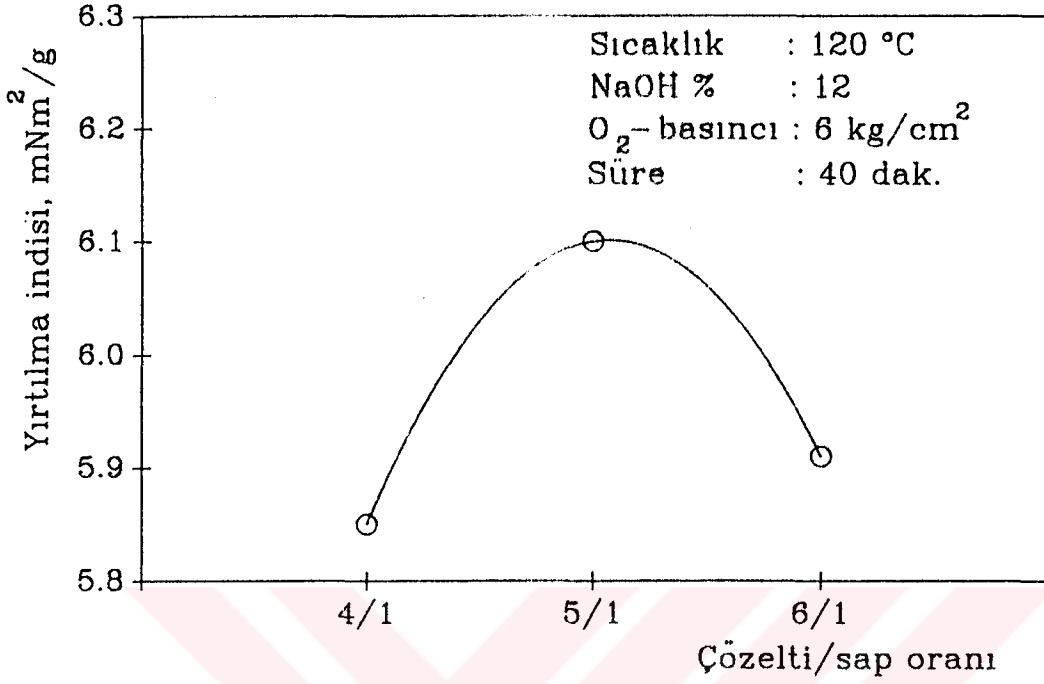
Şekil 58: Oksijen Basıncıyla Yırtılma İndisinin Değişimi

#### 4.3.3.5. Çözelti / Sap Oranının Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi

NaOH oranı % 12, sıcaklık 120 °C, pişirme süresi 40 dakika, oksijen basıncı 6 kg/cm<sup>2</sup> olmak üzere sabit tutulup çözelti / sap oranı 4/1, 5/1 ve 6/1 olarak artırıldığında elde edilen hamurun yırtılma indisi değerlerine uygulanan varyans analizi ve Duncan testi sonuçları Tablo 62 de gösterilmiştir.

Tabloya göre çözelti/sap oranının değiştirilmesi ile yırtılma indisinde kademeler arasındaki fark istatistiksel olarak belirginlik göstermiş olup bu fark % 5 yanılma payı ile 4/1 ile 5/1 ve 6/1 kademeleri arasında önemli, 5/1 ile 6/1 kademeleri arasında ise önemsiz bulunmuştur.

Çözelti / sap oranının yırtılma indisi üzerine etkisinin gösterildiği Şekil 59 a göre, yırtılma indisi 5/1 oranına kadar olumlu, bu sınırın üzerinde ise olumsuz yönde etkilenmektedir.



Şekil 59: Çözelti / Sap Oranının Yırtılma İndisi Üzerine Etkisi

#### 4.3.4. Pişirme Şartlarının Parlaklık Üzerine Etkisi

Alkali oranı, sıcaklık ve pişirme süresinin değiştirilerek elde edilen kağıt hamurlarından yapılan kağıtların 50 SR<sup>o</sup> deki parlaklık değerleri (% BaSO<sub>4</sub>) ortalaması Tablo 63 ve Tablo 63.1 de verilmiştir.

Pişirme değişkenlerinin bireysel ve beraber etkileri (interaksiyonlar) sonucu parlaklık değerlerinde görülen değişimin istatistiksel olarak önemli olup olmadığına ilişkin çoğul varyans analizi sonuçları da Tablo 64 de gösterilmiştir.

Tablo 63: O<sub>2</sub>-NaOH Metoduyla Değişik Pişirme Şartlarında Elde Edilen Hamurların 50 SR<sup>o</sup> deki Parlaklık Değerleri (%BaSO<sub>4</sub>)

PİŞİRME SÜRESİ dakika	NaOH ORANI %	SICAKLIK KADEMELERİ °C		
		100	110	120
20	12	63,0	63,5	64,4
	14	64,2	65,1	66,2
	16	66,2	67,1	67,2
30	12	64,5	66,3	67,0
	14	67,1	68,3	69,0
	16	68,5	68,6	69,7
40	12	66,2	67,5	69,6
	14	67,8	68,5	69,7
	16	68,0	68,6	70,0

PİŞİRME SÜRESİ dakika	NaOH ORANI %	SICAKLIK KADEMELERİ °C	
		120	130
40	8	57,2	57,5
	10	62,0	62,4
	12	69,6	69,7
	14	69,7	70,3
	16	70,0	71,6
60	12	69,8	---
	14	71,2	---
	16	72,4	---

Tablo 64 : NaOH Oranı, Sıcaklık ve Pişirme Süresi Değişkenlerinin Parlaklık Değeri Üzerindeki Etkisine İlişkin Çoğul Varyans Analizi Sonuçları (Oksijen basıncı: 6 kg/cm<sup>2</sup> ; Çözelti/Sap Oranı : 5/1)

Varyans kaynağı	Kareler Toplamı	S.D.	Kareler ortalaması	F <sub>hesap</sub>	F <sub>tablo</sub> α= % 1
NaOH kademeleri arası	33,91	2	16,95	132,28	8,65
Süreler arası	42,39	2	21,19	165,38	
Sıcaklık kademeleri arası	11,68	2	5,84	45,58	
<b>İTERAKSİYONLAR</b>					
1. NaOH x Sıcaklık	0,26	4	0,06	0,51	7,01
2. NaOH x Süre	2,21	4	0,55	4,30	
3. Sıcaklık x Süre	0,21	4	0,05	0,42	
HATA	1,03	8	0,13	---	---
GENEL	91,68	26	---	---	---

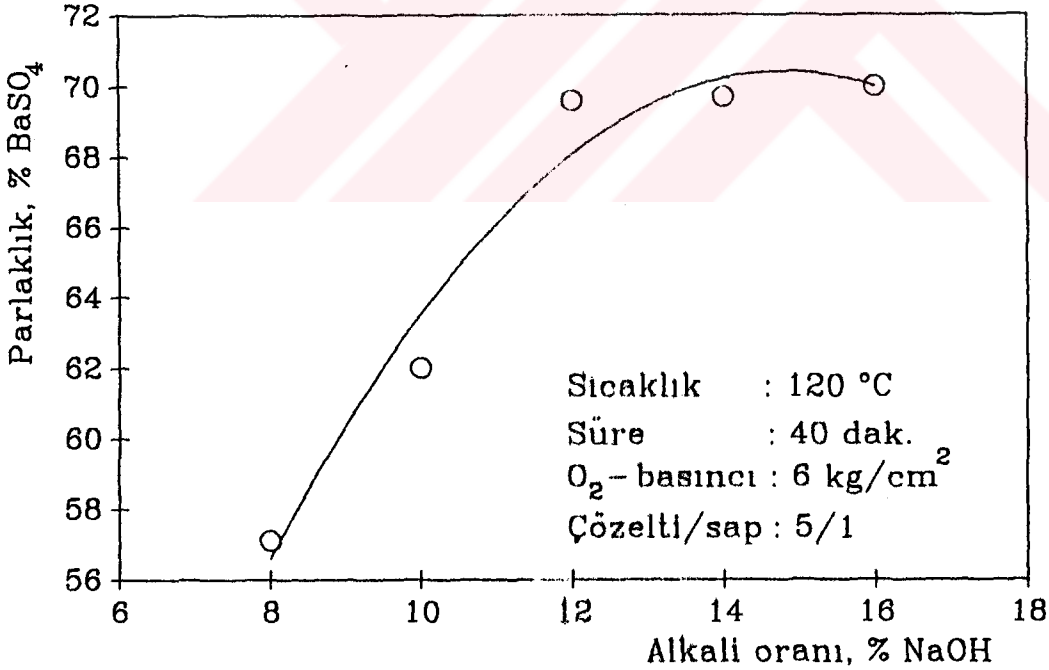
Tablo 64 e göre alkali oranı, pişirme süresi ve sıcaklık kademeleri arasındaki parlaklık değeri yönüyle farklar %1 yanılma payı için önemli değişkenlerin birbirleri ile ikişer ikişer interaksyonlarından alkali ile pişirme süresi ancak % 5 yanılma payı ile önemli diğerleri ise önemsiz bulunmuştur.

#### 4.3.4.1. NaOH Oranının Parlaklık Üzerine Etkisi

Sıcaklık 120 °C, pişirme süresi 40 dakika, oksijen basıncı 6 kg/cm<sup>2</sup> ve çözelti / sap oranı 5/1 olarak sabit tutulup, alkali oranı % 8, % 10, % 12, % 14 ve % 16 kademelerinde değiştirildiğinde elde edilen hamurların parlaklık değerlerine ilişkin varyans analizi ve Duncan testi sonuçları Tablo 65 de verilmiştir (9, 18, 27, 28 ve 30 nolu pişirmeler).

Tablo 65 ' e göre, alkali kademelerinin parlaklık değerlerinde neden olduğu farklılık yapılan varyans analizi sonucunda belirgin bulunmuş, ardından uygulanan Duncan testi ile bütün kademeler arasındaki farklar % 5 yanılma payı ile ikişer ikişer önemli bulunmuştur.

Alkali oranının parlaklık değeri üzerine gösterdiği etki Şekil 60' da gösterilmiştir.



Şekil 60 : Alkali Oranının Parlaklık Üzerine Etkisi

Tablo 65: NaOH Oranı, Sıcaklık, Pişirme Süresi, Oksijen Basıncı ve Çözelti Sap Oranının 50 SR'deki Kağıdın Parlaklık Değeri Üzerine Etkisini Gösteren Varyans Analizi ve Duncan-Testi Sonuçları

VARYANS ANALİZLERİ							DUNCAN TESTİ SONUÇLARI									
N a o h	Varyans Kaynağı	Kareler Toplamı	Ser. Der.	Kareler Ort.	F-tablo $\alpha = \% 5$	F-hesap										
							% 8	% 10	% 12	% 14	% 16					
O R A N I	G. arası	234,25	4	58,56			57,15	62,00	69,60	69,70	70,00					
	G. içi	0,07	5	0,014	5,19	418,1										
	Toplamı															
S I C A K L I K	G. arası	4,41	3	1,47				100 °C	110 °C	120 °C	130 °C					
	G. içi	0,210	4	0,05	6,59	28,00		66,15	67,5	69,6	69,7					
	Toplamı	4,62	7				100 °C	66,15								
							110 °C	67,50	0							
S Ü R E	G. arası	30,194	3	10,065				20 dak.	30 dak.	40 dak.	60 dak.					
	G. içi	0,645	4	0,161	6,59	62,41		64,40	67,00	69,60	69,70					
	Toplamı	30,839	7				20 dakika	64,40								
							30 dakika	67,00	1							
							40 dakika	69,60	1	0						
O <sub>2</sub> B A S I N C I	G. arası	23,36	2	11,68					6	10	14					
	G. içi	0,31	3	0,103	9,55	113,48			69,60	71,0	71,5					
	Toplamı	23,67	5				6 kg/cm <sup>2</sup>	69,60								
							10 kg/cm <sup>2</sup>	71,0	1							
Ç Ö Z / S A P	G. arası	118,93	2	59,47					4/1	5/1	6/1					
	G. içi	0,453	3	0,115	9,55	517,09			65,0	69,6	71,1					
	Toplamı	119,28	5				4/1	65,00								
							5/1	69,60	1							
						6/1	71,10	1	1							



Şekil 60 ' a göre parlaklık değeri belli bir alkali oranının üzerinde azalmaya meyillidir. Bu azalma diğer pişirme değişkenlerine bağlı olarak farklı alkali oranında görülebilir.

Pirinç samanında yapılan başka bir soda çalışmasında maksimum sıcaklık 150 °C, pişirme süresi 3,5 saat, maksimum sıcaklığın çıkış süresi 1 saat, çözelti / sap oranı 10 /1 olarak sabit tutulup, alkali oranı % 3, % 5, % 7, % 9 ve % 11 oranında artırılarak elde edilen ağartılmamış soda hamurlarının % MgO olarak ölçülen parlaklık değerleri alkali oranlarına göre sırasıyla 19, 30, 35, 36 ve 30 olarak rapor edilmiştir (4). Burada pişirme süresinin uzun oluşu, parlaklık değerinin % 9 alkali oranından sonra düşmesine neden olmuştur.

Çavdar samanı ile ilgili O<sub>2</sub>-soda çalışmasında maksimum sıcaklık 110 °C, pişirme süresi 45 dakika olarak sabit tutulup, alkali oranı % 12, % 14, % 16, % 20 ve % 22 olarak artırılmış, elde edilen kağıt hamurlarının parlaklık değerleri ise artırılan alkali oranına göre % MgO cinsinden sırasıyla 45,2 , 52,1 , 55,0 , 59,8 ve 62,8 olarak bildirilmiştir (104). Bu çalışmada da artan alkali oranına göre parlaklık değerinin artması pişirme şartlarına göre değişmektedir.

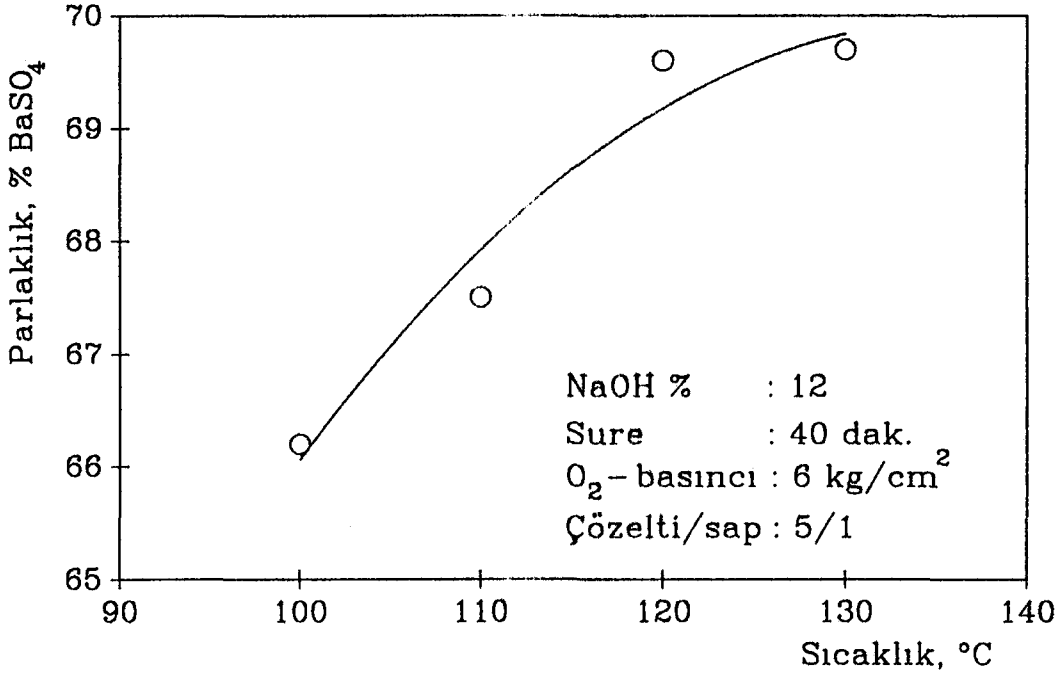
Desilikasyonsuz buğday saplarından yapılan bir oksijen-soda çalışmasında alkali oranı % 12 den % 20 ye çıkarıldığında parlaklık değeri % MgO olarak 56,2 den 69,3 e yükseldiği rapor edilmiştir (8).

#### 4.3.4.2. Sıcaklığın Parlaklık Üzerine Etkisi

NaOH oranı, pişirme süresi, oksijen basıncı ve çözelti / sap oranı daha önce belirtilen sınırlarda sabit tutulup, sıcaklık 100, 110, 12 ve 130 °C sıcaklıkta sabit tutulduğunda elde edilen hamurların parlaklık değerlerine uygulanan tekil varyans analizi ve fark belirgin olduğunda uygulanan Duncan testi sonuçları Tablo 65 ' de verilmiştir (3, 6, 9 ve 32 nolu pişirmeler).

Tabloya göre, varyans analizi sonucunda sıcaklık kademeleri arasındaki fark % 5 yanılma payı ile önemli bulunmuştur. Duncan testi sonucuna göre ise tesbit edilen bu farklılığın 130 °C ile 100 °C ve 110 °C arasında belirgin; diğer kademeler arasında ise ikişer ikişer karşılaştırıldığında önemsiz bulunmuştur.

Şekil 61 de değişen sıcaklık kademelerinin parlaklık üzerinde yaptığı değişim gösterilmiştir. Şekile göre, sıcaklığın 100 °C ' den 130 °C ' a çıkarılması ile parlaklık değeri 66,2 den 69,7 ' ye yükselmiştir. Ancak 120 °C ' dan sonra artış yavaşlamaktadır.



Şekil 61: Sıcaklığın Parlaklık Değeri Üzerinde Gösterdiği Değişim

Literatürden anlaşıldığı üzere, sıcaklığın daha da yükseltilmesi parlaklık değeri azalacaktır (8). Zira, pişirme ortamında alkalinin büyük bir kısmı pentozanları çözmek ve meydana gelmiş bulunan organik asitleri nötralize etmek için kullanılır. Oysa alkalinin ancak az bir kısmı lignini çözmek için tüketilir. Ancak, çözülmüş lignini çözeltide tutmak için de bir miktar alkali fazlası gereklidir. Sıcaklığın artırılması reaksiyon hızını da artırdığından ligninin ve selülozun degradasyon ürünleri olan organik asitlerin (karboksilik, dikarboksilik asit v.b.) oranı artmakta, böylece alkali daha fazla oranda tüketildiğinden pişirme ortamının pH'sı 9 un altına düşmekte ve bunun sonucu olarak ligninin lifler üzerine çökmesiyle hamurun parlaklık değeri düşmektedir.

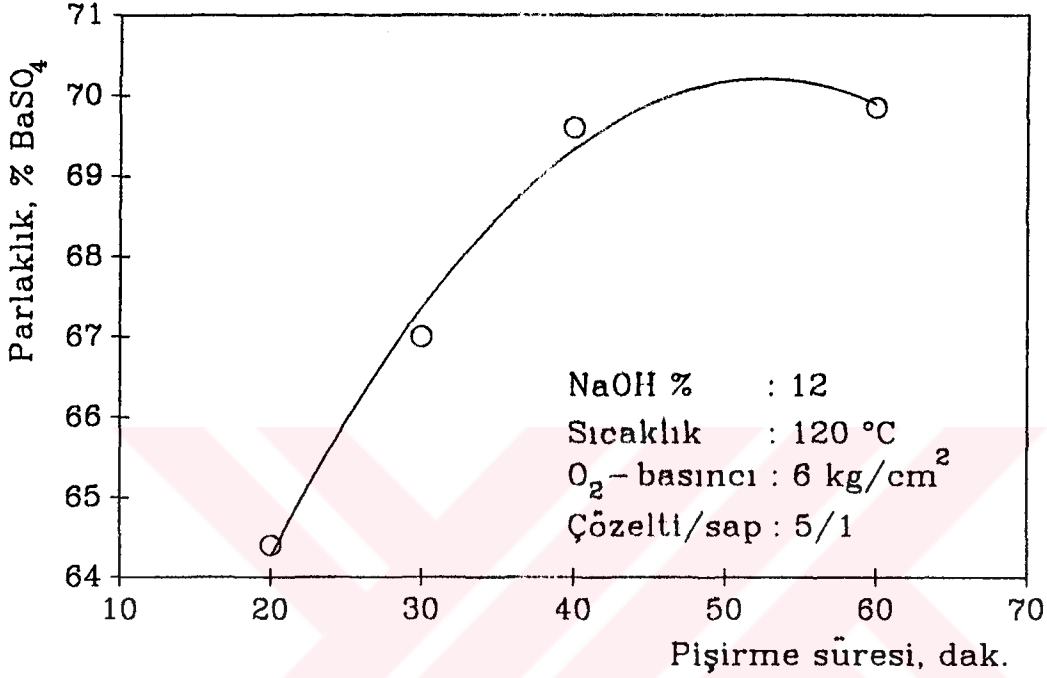
#### 4.3.4.3. Pişirme Süresinin Parlaklık Üzerine Etkisi

Diğer değişkenler daha önce açıklandığı gibi sabit tutulmak şartıyla pişirme süresinin 20, 30, 40 ve 60 dakika olarak değiştirilmesiyle elde edilen hamurların parlaklık değerlerine ilişkin varyans analizi ve Duncan testi sonuçları Tablo 65 de verilmiştir (7, 8, 9 ve 35 nolu pişirmeler).

Tabloya göre değişen sıcaklık kademeleriyle tesbit edilen parlaklık değerleri arasındaki fark belirgin bulunmuştur. Duncan testi sonucuna göre ise, 30 dakika ile 40 dakika

süreler için belirlenen parlaklık değerleri farklı önemsiz olup, diğer süre kademeleri arasındaki farklar ise ikişerli olarak %5 yanılma payı için önemli bulunmuştur.

Pişirme süresinin parlaklık değeri üzerine etkisi Şekil 62 de gösterilmiştir. Şekile göre, pişirme süresinin artırılması ile parlaklık değerinin de arttığı anlaşılmaktadır.



Şekil 62 : Pişirme Süresinin Parlaklık Üzerine Etkisi

#### 4.3.4.4. Oksijen Basıncının Parlaklık Üzerine Etkisi

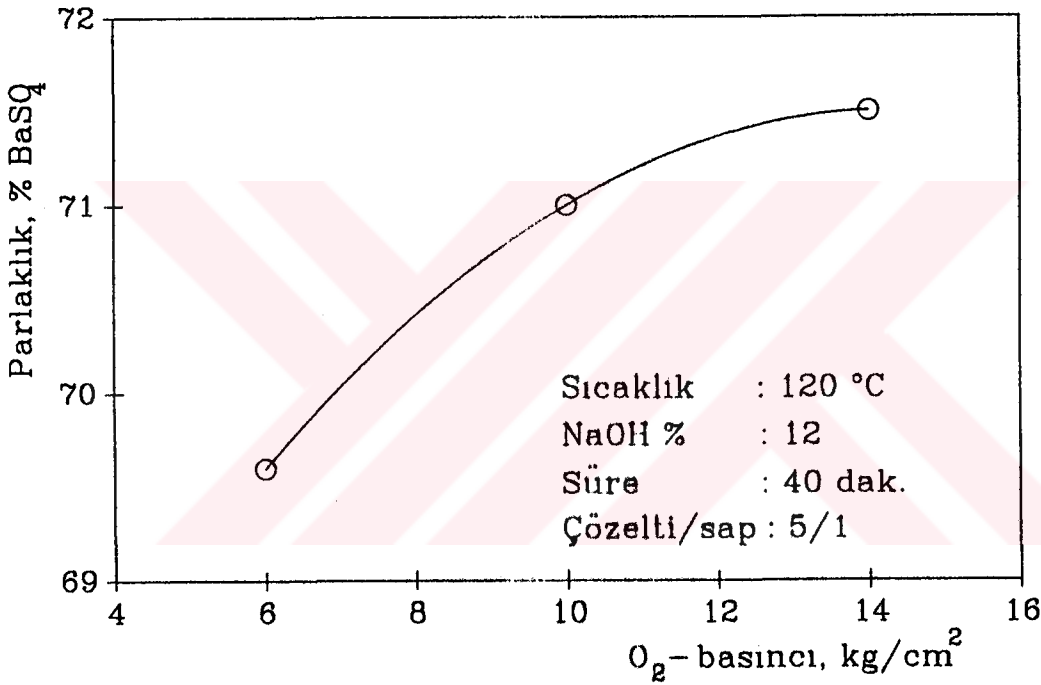
NaOH oranı % 12, sıcaklık 120 °C, pişirme süresi 40 dakika, çözelti/sap oranı 5/1 olmak üzere sabit tutulup oksijen basıncı 6, 10 ve 14 kg/cm<sup>2</sup> olarak değiştirildiğinde elde edilen hamurların parlaklık değerleri arasındaki farkın istatistiksel anlamda belirgin olup olmadığına dair yapılan varyans analizi ve farklılık belirlendiğinde uygulanan Duncan testi sonuçları Tablo 65 ' de gösterilmiştir (9, 38 ve 41 nolu pişirmeler).

Tablo 65 ' e göre değişen oksijen basıncına karşılık belirlenen parlaklık değerleri % 5 yanılma payı ile istatistiksel anlamda belirgin bulunmuştur. Duncan testi sonucuna göre de kademeler arasında ikişerli olarak farklar önemli bulunmuştur.

Pirinç sapslarına uygulanan oksijen-suoda çalışmasında oksijen basıncının 5 kg/cm<sup>2</sup> nin yukarısına çıkarılması ile parlaklık değerinde artış rapor edilmiştir (97).

Çavdar saplar üzerine yapılan bir diğer O<sub>2</sub>-soda çalışmasında ise NaOH oranı % 20, sıcaklık 110 oC, pişirme süresi 45 dakika, çözelti / sap oranı 4/1 olarak sabit alınıp oksijen basıncı 0 ve 10 kg/cm<sup>2</sup> olarak değiştirildiğinde elde edilen hamurların parlaklık değerleri % MgO cinsinden sırasıyla % 51,9 ve % 58,9 olarak bulunmuştur (104).

Buna göre oksijen basıncının artırılmasıyla birlikte parlaklık değerinde artış olmaktadır. Bu durum Şekil 63 ' den de açıkça görülmektedir. Daha önce verilen literatür bilgilerine göre, oksijen uygulanmadan yapılacak pişirmeden elde edilen hamurların oksijen ile yapılan pişirmelere göre daha düşük parlaklığa sahip olacağı kanaatine varılmıştır.



Şekil 63 : Oksijen Basıncının Parlaklık Üzerine Etkisi

Pişirme ortamında oksijenin mevcudiyeti hamurun parlaklığını artırdığı buğday samanında kireç-soda-oksijen çalışmasında da görülmüştür. Söz konusu çalışmada NaOH oranı % 8, kireç oranı % 20, sıcaklık 120 oC, süre 180 dakika, çözelti/sap oranı 5/1 olarak sabit alınıp oksijen basıncı 0 kg/cm<sup>2</sup> ' den 10 kg/cm<sup>2</sup> ' ye çıkarıldığında elde edilen hamurların parlaklığı % MgO olarak sırasıyla % 23,0 ve % 33,7 olarak rapor edilmiştir (105).

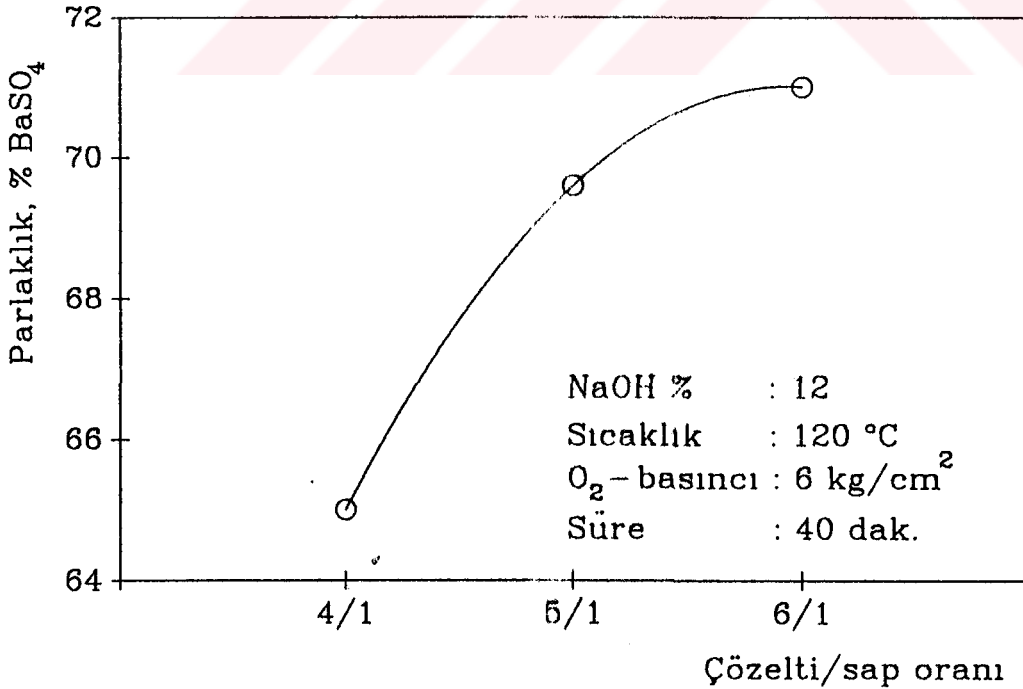
Sonuç olarak, pişirme ortamında oksijenin bulunması delignifikasyon hızını artırmanın yanında kağıt hamurunun rengini de açarak bir nevi ağartma etkisi yapmaktadır (106).

#### 4.3.4.5. Çözelti / Sap Oranının Parlaklık Üzerine Etkisi

Alkali oranı, sıcaklık, pişirme süresi, oksijen basıncı daha önce belirtilen kademelerde sabit alınıp çözelti / sap oranı 4/1, 5/5 ve 6/1 olarak değiştirildiğinde elde edilen hamurların parlaklık değerlerine ilişkin varyans analizi ve Duncan testi sonuçları Tablo 65 de verilmiştir (9, 39 ve 40 nolu pişirmeler). Tabloya göre değiştirilen çözelti / sap oranı kademeleri arasında parlaklık bakımından belirgin bir farkın olduğu görülmüş, Duncan testi sonucuna göre de ikişerli olarak kademeler arasındaki farklar istatistiksel anlamda önemli bulunmuştur.

Çavdar saplarına uygulanan O<sub>2</sub>-hoda çalışmasında NaOH oranı % 20, sıcaklık 110 °C, pişirme süresi 45 dakika ve oksijen basıncı 5 kg/cm<sup>2</sup> olarak sabit alınıp çözelti / sap oranı 4/1 den 5/1 e çıkarılınca parlaklık değeri % 55,0' den % 59,8' e yükselmiş, çözelti / sap oranının 6/1' e çıkarılması ile de parlaklık % 59,6' da kalmıştır (4).

Pirinç samanı ile ilgili bir soda çalışmasında ise maksimum sıcaklık 130 °C, maksimum sıcaklığa çıkış süresi 75 dakika, pişirme süresi 40 dakika, NaOH oranı % 16 olarak sabit alınıp çözelti / sap oranı 4/1, 5/1, 6/1 ve 7/1 olarak artırıldığında elde edilen parlaklık değerleri % MgO olarak sırasıyla % 32, % 34, % 35 ve % 36 olarak rapor edilmiştir (97). Bu çalışmada da çözelti / sap oranının artırılması parlaklık değerinde olumlu etkide bulunmuştur. Çözelti / sap oranının parlaklık üzerine etkisi Şekil 64' de gösterilmiştir.



Şekil 64 : Çözelti / Sap Oranının Parlaklık Üzerine Etkisi

#### 4.4. DUNCAN TESTİ SONUÇLARINA GÖRE DESİLİKASYONLU BUĞDAY SAPLARININ O<sub>2</sub>-NaOH METODUYLA EN UYGUN PIŞİRME ŞARTLARININ BELİRLENMESİ

NaOH oranı, sıcaklık, pişirme stresi, oksijen basıncı ve çözelti/sap oranı değişkenlerinden 4'ünün, laboratuvarında ölçülen test sonuçlarına göre optimuma yakın oldukları öngörülen düzeylerde sabit tutulup, üçlü, dörtlü ve beşli kademelerde değiştirilerek yapılan 41 adet pişirme denemesinden elde edilen kağıt hamurlarının bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmiş olup bu özelliklerle ilgili yapılan Duncan testlerinin toplu bir özeti Tablo 66' da verilmiştir. Bu tabloda kimyasal ve fiziksel özelliklerden en yüksek değeri veren kademenin bir sonraki kademe ile arasında ortalamalar yönünden istatistiksel olarak bir fark varsa yalnızca birinci kademenin ; fark yok ise ikinci kademenin de altı çizilmiştir. Bu plana göre 5 adet değişkenin toplam 7 adet kimyasal ve fiziksel özellik yönünden en fazla sayıda en yüksek değeri veren kademesi pişirme işleminde en uygun kademe olarak alınmıştır. En uygun ikinci kademe ise hemen birinci kademenin altına yazılmıştır (Tablo 66).

Tablo 66 ya göre, NaOH oranının % 16 alınması parlaklık değerini olumlu etkilemesi yanında elenmiş verimi, viskoziteyi ve yırtılma indisi değerini çok düşürmektedir. Kağıt hamuru üretiminde hamurun kolayca ağartılabilecek nitelikte iyi pişmiş olmasının yanında, yüksek verim ve üstün direnç niteliklerine sahip olması da istenmektedir. Bu nedenle verimde, viskozitede ve yırtılma indisi değerinde % 12 NaOH oranı daha uygun gözükmektedir. Kappa numarasında, kopma uzunluğunda, patlama indisi ve parlaklık değerlerinde % 12 NaOH ile % 16 NaOH arasında büyük farklar bulunmamaktadır. Ağartma masraflarını azaltmak amacıyla daha düşük kappa numarasına inilmesi istendiğinde % 16 NaOH oranı seçilebilir. Ancak bu durumda kullanılacak ilave NaOH ın verimde, viskozitede ve yırtılma indisi değerinde neden olacağı olumsuzlukların iyi etüd edilmesi gerekir. Bu nedenle en uygun alkali oranı olarak birinci derecede % 12 NaOH, ikinci derecede ise % 14 NaOH tercih edilmiştir. Çözelti/sap oranının sanayide 3.5/1 oranında alınması da çözeltinin alkali konsantrasyonunda artışa neden olacağından % 12 NaOH oranının seçilmesi uygun olacaktır.

En uygun maksimum sıcaklık deteceleri sırasıyla 120 °C ve 110 °C' olarak bulunmuştur. Parlaklık ve viskozite değeri sıcaklık 120 °C' ın üzerinde azalmaktadır. Birçok durumda 110 oC ile 130 °C' arasında fark önemsizdir. Ayrıca, oksijen-soda pişirmesinde yüksek sıcaklıkla degradasyon artmakta, ortaya çıkan organik asitler pH ' nın düşmesine dolayısıyla ligninin çökmesine neden olmaktadır. Böylece kağıt hamurunun rengi koyulaşmaktadır. Bu nedenle 110 - 120 °C' pişirme sıcaklığı daha uygun görülmüştür.

Tablo 66 : Duncan Testi Sonuçlarına Göre, O<sub>2</sub>-NaOH Metoduyla Desilikasyonlu Buğday Saplarının Pişirilmesinde Uygun Şartlar

Değişkenler	Eilenmiş Verim		Kappa No		Viskozite		Kopma Uzunluğu		Paltama İndisi		Yırılma İndisi		Parlaklık		Uygun Şartlar
	Şart	%	Şart	%	Şart	cm <sup>3</sup> /g	Şart	m	Şart	kPam <sup>2</sup> /g	Şart	mNm <sup>2</sup> /g	Şart	%BaSO <sub>4</sub>	
NaOH Oranı %	% 12	43,20	% 16	13,0	% 8	715	% 16	6584	% 16	3,60	% 12	6,48	% 16	69,70	% 12
	% 14	42,90	% 14	14,0	% 10	680	% 14	6580	% 14	3,57	% 10	5,81	% 14	69,15	% 14
	% 10	42,11	% 12	16,5	% 12	652	% 12	6560	% 12	3,55	% 8	5,52	% 12	67,70	% 12
	% 16	41,60	% 10	18,1	% 14	621	% 10	6340	% 10	3,50	% 14	5,49	% 10	62,00	% 10
	% 8	40,94	% 8	22,5	% 16	582	% 8	6250	% 8	3,46	% 16	5,37	% 8	57,15	% 8
Sıcaklık °C	120	43,20	130	13,9	100	730	130	6590	130	3,64	120	6,48	120	66,70	120
	130	42,72	120	16,5	110	703	120	6580	120	3,58	110	6,27	110	66,20	110
	110	42,34	110	19,0	120	652	110	6330	110	3,42	100	5,62	100	66,15	100
	100	41,75	100	23,0	130	630	100	6160	100	3,41	130	5,01	130	63,75	130
Süre dakika	40'	43,20	60'	13,5	20'	662	60'	6770	60'	3,84	40'	6,48	60'	69,85	40'
	60'	42,81	40'	16,5	30'	657	40'	6580	40'	3,59	30'	5,92	40'	69,60	30'
	30'	42,67	30'	16,7	40'	652	30'	6390	30'	3,54	20'	5,65	30'	67,00	20'
	20'	42,60	20'	20,1	60'	620	20'	6190	20'	3,24	60'	5,37	20'	64,40	60'
O <sub>2</sub> -basıncı kg/cm <sup>2</sup>	6	43,20	14	12,1	6	652	6	6580	6	3,65	6	6,10	14	72,45	6
	10	42,81	10	14,0	10	635	10	6220	10	3,58	10	5,93	10	70,85	10
	14	42,00	6	16,5	14	519	14	6213	14	3,34	14	5,70	6	67,70	6
Çözelti / sap oranı	5/1	43,20	5/1	16,5	4/1	695	5/1	6580	6/1	3,63	5/1	6,48	6/1	69,60	5/1
	6/1	42,20	6/1	17,0	6/1	680	6/1	6460	5/1	3,59	6/1	6,47	5/1	67,70	6/1
	4/1	39,80	4/1	19,4	5/1	650	4/1	6380	4/1	3,40	4/1	5,19	4/1	59,35	4/1

Maksimum sıcaklıkta pişirme süresi 60 dakika olarak alındığında yırtılma indisi ve viskozite değerleri oldukça düşük bulunmuştur. Viskozite ve yırtılma indisi değerleri pişirme süresi 40 dakika olarak alındığında iyileşmektedir. Diğer özelliklerde ise 60 dak.ile 30dak. arasında önemli bir fark yoktur. Buna göre maksimum sıcaklıkta pişirme süresinin 40 dakika olarak seçilmesi, 2. derecede 30 dakikanın alınması uygun olacaktır.

En uygun oksijen basıncı  $6 \text{ kg/cm}^2$  olarak alınmıştır. Kappa numarası ve parlaklık yönüyle  $6 \text{ kg/cm}^2$  lik oksijen basıncının neden olacağı değer düşüşü çok önemli olmamaktadır. İkinci derecede  $10 \text{ kg/cm}^2$  oksijen basıncı uygun gelmektedir.

Çözelti / sap oranı olarak 5/1 en uygun bulunmuştur. Bu oranın düşürülmesi alkali konsantrasyonunu artıracığından NaOH oranı ile çözelti / sap oranı arasında bir denge kurulmalıdır. Çözelti / sap oranının 4/1 e kadar düşürülmesi fiziksel ve kimyasal özelliklerde düşmeye neden olmuştur.

Yukarıdaki değerlendirmelere göre desilikasyonlu buğday samanının oksijen-soda metoduyla kağıt hamuru üretilmesinde fiziksel ve kimyasal kağıt hamuru özellikleri yönüyle en uygun pişirme şartlarını 9 numaralı pişirme sağlamıştır. Bu pişirmeye ait şartlar aşağıda belirtilmektedir:

- NaOH oranı : % 12
- Maksimum sıcaklık  $120 \text{ }^\circ\text{C}$
- Maksimum sıcaklıkta pişirme süresi : 40 dakika
- Başlangıç oksijen basıncı :  $6 \text{ kg/cm}^2$
- Çözelti/sap oranı : 5/1



## 5. SONUÇLAR

Yıllık bitkiler içerisinde dünyada en fazla üretimi yapılan buğday samanının kağıt hamuru üretiminde hammadde olarak kullanımı sırasında, üretimin her kademesinde özellikle geri kazanma ünitesinde ciddi problemlere neden olan hammadde bünyesindeki silis bileşenlerinin, silis uzaklaştırıcı kimyasal maddelerle ön desilikasyonu için kullanılan kimyasal maddelerin ve diğer desilikasyon parametrelerinin buğday samanının çözünürlük ve desilikasyonu üzerine etkisi araştırılmıştır.

İkinci olarak, en etkili desilikasyon ajanının ekonomik ve teknolojik yönden endüstride optimum şartlarda kullanılabilirliği imkanları üzerine ayrıntılı laboratuvar çalışmaları yürütülmüştür.

Üçüncü olarak, ön desilikasyonlu buğday samanından  $O_2$ -NaOH metoduyla kağıt hamuru üretilmesinde, optimum pişirme şartları, deney sonuçlarına uygulanan istatistiksel testlerle ortaya konarak desilikasyonun pişirme şartlarına ve kağıt hamuru özellikleri üzerine olan olumlu etkisi açıklanmıştır.

Yukarıdaki çalışmalardan elde edilen sonuçlar bölümler halinde aşağıda açıklanacaktır.

### 5.1. EN ETKİLİ ÖN DESİLİKASYON KİMYASALI VE OPTİMUM DESİLİKASYON ŞARTLARI

Desilikasyon kimyasalı olarak kullanılan NaOH,  $Na_2CO_3$ ,  $Na_2S + Na_2SO_4$  ve HF maddeleri içerisinde en yüksek oranda çözünürlük ve desilikasyon NaOH ile sağlanmıştır. Tablo 45 ' e göre çözünürlük oranları  $Na_2CO_3$ ,  $Na_2S + Na_2SO_4$  ve HF için % 5 ile % 20 arasında değiştiği halde, NaOH kullanıldığı zaman çözünürlük oranları % 12 den % 45 e kadar yükselmektedir. Ayrıca,  $Na_2CO_3$  % 45 konsantrasyonda, 80 °C da ve 180 dakika işlem süresi sonunda % 17,6 oranında bir çözünürlük ve % 90,6 oranında da bir desilikasyon sağladığından gerektiğinde NaOH ' in yerine desilikasyon işleminde kullanılabilir.

Tablo 45 ' e göre HF, desilikasyon işleminde konsantrasyon, sıcaklık ve işlem süresinin artırılmasıyla önemli miktarlarda bir artış göstermemektedir. Bu nedenle HF, % 15 konsantrasyonda, 60 °C sıcaklık ve 30 dakikada % 9,8 oranında çözünme ve % 92,3 oranında desilikasyon sağlamaktadır. Fakat HF, yüksek oranda korozif etkili bir madde olduğu gibi NaOH ' a göre çok daha pahalı bir maddedir. NaOH ' in ise, çözünürlük ve desilikasyon etkisi yüksek olduğu gibi kullanımı kolay ve daha ucuz bir kimyasaldır.

Desilikasyon üzerine en az etkili kimyasal madde  $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4$  karışımıdır. Diğer yandan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ise  $\text{NaOH}$  ve  $\text{HF}$  ' den daha az etkilidir. Fakat bazı hemiselülozların korunması istendiğinde  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  maksimum reaksiyon şartlarında etkili bir desilikasyon reaktifi olarak kullanılabilir.

Tablo 45 ve Şekil25,26 ve27ye göre, İşlem süresi ve konsantrasyonun desilikasyon oranı üzerine fazla etki göstermediği, sıcaklığın en yüksek etkiyi yaptığı anlaşılmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda desilikasyon oranları, düşük sıcaklıklardakinden çok daha fazladır. Örneğin, % 30  $\text{NaOH}$ , 30 dakika ve 80 °C ' da % 90,5 oranında desilikasyon sağlandığı halde, aynı desilikasyon süresi ve alkali konsantrasyonunda 40 °C da ancak % 54,4 oranında bir desilikasyona varılmaktadır.

Sonuç olarak, az miktarda  $\text{NaOH}$  kullanılarak kısa işlem süresinde ve 80 °C da yüksek desilikasyon oranlarına varılabilmektedir.

Ayrıca,  $\text{NaOH}$  ile ön desilikasyon sonucu hammadde yumuşamakta, böylece daha az kimyasal madde ile daha kısa zamanda kağıt hamuru üretimi için pişirme yapılabilir. Bu durum kesintisiz pişirme işleminde çok önemli bir üstünlüktür. İlave olarak, bazı hemiselülozların desilikasyon işlemiyle ayrılması sonucu, siyah çözeltinin yüksek viskozite problemi de çözülmüş olacaktır.

Yukarıda yapılan tesbitlerin ışığında, en etkili desilikasyon maddesi olarak belirlenen  $\text{NaOH}$  ' ın endüstride ekonomik ölçülerde kullanılabilirliği üzerine ikinci bir laboratuvar çalışması da yapılmıştır.

Bu çalışmanın sonucunda, % 1  $\text{NaOH}$  kullanımı halinde, en etkili desilikasyon sıcaklığı 80 °C ve süresi 20 dakika olarak bulunmuştur. Sürenin artırılmasının çözünürlük ve desilikasyon üzerine fazlaca etki göstermediği, buna karşın desilikasyon kademe sayısının artırılmasının desilikasyon üzerine daha olumlu etki yaptığı anlaşılmıştır. Sonuçta, % 1  $\text{NaOH}$  ile 3 işlem kademesi en uygun desilikasyon şartları olarak kabul edilmiş olup bu şartlarda, kuru sapa oranla toplam % 3  $\text{NaOH}$  kullanılarak % 73,1 desilikasyon oranına erişilmiştir.

Desilikasyondan sonra, hammaddedeki silis miktarı % 4,50 oranından % 1,21 ' e kadar düşürülmüştür. Hammaddede kalan bu orandaki silisin ancak % 0,83 ü siyah çözeltiliye geçtiğinden geri kazanma ünitesinde neden olacağı problemler büyük oranda azalacaktır. Ayrıca desilikasyonsuz buğday saplarının  $\text{O}_2$ - $\text{NaOH}$  yöntemiyle pişirilmesinden elde edilen siyah çözeltideki silis oranı % 1,15 , hamurdaki silis oranı ise % 3,15 civarında bulunmuştur.

Oysa, aynı hammaddenin SEKA Afyon mültesesinde kraft yöntemiyle pişirilmesinden elde edilen siyah çözeltideki silis oranı % 2,71, hamurdaki silis oranı ise % 2,42 olarak bulunmuştur. Bu bulgulara göre O<sub>2</sub>-NaOH metoduyla yapılan pişirmelerde hammaddedeki silis diğer pişirme yöntemlerine göre daha az oranda çözünerek siyah çözeltiye geçtiği, silisin çoğunluğunun ise hamurda kaldığı anlaşılmıştır. Buna ilaveten, desilikasyonsuz buğday samanlarının O<sub>2</sub>-soda pişirmesinden elde edilen siyah çözeltilerin analiz sonuçlarına göre NaOH oranı, sıcaklık ve süre arttıkça siyah çözeltiye geçen silis bileşenlerinde artış görülmektedir.

En uygun desilikasyon şartları aşağıda sıralanmıştır.

- Kimyasal madde konsantrasyonu : % 1 NaOH
- Desilikasyon kademesi ..... : 3
- Desilikasyon sıcaklığı ..... : 80 °C
- Maksimum sıcaklığa çıkış süresi : 20 dakika
- Desilikasyon süresi ..... : 20 dakika
- Çözelti / saman oranı ..... : 20 / 1

## 5.2. DESİLİKASYONLU BUĞDAY SAPLARINDAN O<sub>2</sub>-NaOH METODUYLA KAĞIT HAMURU ÜRETİMİNDE OPTİMUM PIŞİRME ŞARTLARI

Desilikasyon sonucu hammadde yitimi olduğundan, desilikasyonsuz hammaddeye göre O<sub>2</sub>-NaOH metoduyla, daha az alkali, daha düşük sıcaklık ve daha kısa sürede pişirme yapılabilmektedir.

Pişirme değişkenleri içinde NaOH ve sıcaklık en önemli iki faktör olarak etkili olmuştur. Birçok kağıt özellikleri yönüyle en uygun NaOH oranı % 12 olarak bulunmuştur. Çözelti / sap oranının endüstriyel ölçülerle alınması durumunda, pişirme ortamındaki alkalinin konsantrasyonu ve etkinliği artacağından yüksek alkali oranından ileri gelen bir degradasyonu önlemek amacıyla birinci derecede % 12 NaOH ve ikinci derecede % 14 NaOH oranı uygun görülmüştür. Desilikasyonsuz buğday samanının O<sub>2</sub>-NaOH çalışmasında en uygun NaOH oranının % 16 civarında alındığı dikkate alınır (8), ön desilikasyon işlemi takip eden pişirme işleminde daha az alkali kullanılabilirliği anlaşılmıştır. Afyon kraft fabrikasında ise aktif alkali oranı (NaOH cinsinden) % 18 alınmaktadır (35).

Yapılan varyans analizi ve Duncan testi sonucunda en uygun sıcaklıklar 120 °C ve 110 °C olarak kabul edilmiştir. Yüksek sıcaklıkta yapılan pişirme O<sub>2</sub>-soda metodu için uygun değildir.

Buğday sapsarı açık, geçirgen strüktürleri, ince yapıları ve oksijenin etkisine hassas lignin özelliği nedeniyle, ayrıca ön desilikasyon sonucunda sağlanan yumuşamadan dolayı 110 - 120 °C gibi düşük sıcaklıklarda pişirme mümkün olmaktadır. Böylece, kağıt hamuru üretimi sırasında önemli oranda enerji tasarrufları sağlanmak mümkün olacaktır.

Pişirme süresi, kağıdın fiziksel özelliklerine olumlu etkisi ve daha ekonomik olması yönüyle birinci derecede 40 dakika, ikinci derecede ise 30 dakika uygun görülmüştür. Endüstriyel uygulamada çözelti / sap oranının 3,5 / 1 alınması, NaOH ' ın etkisini artıracığından pişirme süresinin 20 dakikaya kadar indirilmesi mümkün olacaktır.

Kısa süreli pişirme, modern endüstriyel üretimde sürekli pişirme (Kamyra, Pandia) kazanları için son derece uygun olup birli zamanında üretim miktarının önemli derecede artmasını sağlamaktadır. Bunun sonucunda, hem enerji tasarrufu yapılmakta hem de yatırım masrafları azalmakta ve böylece işletmenin verimliliği artmaktadır. O<sub>2</sub>-soda metoduyla buğday sapsarının pişirilmesinde, pişirme süresinin, geleneksel soda ve kraft yöntemine göre birkaç misli kısaltılması mümkün olup, bunun anlamı, aynı büyüklükte bir tesisin kapasitesinin birkaç kat daha artırılmasıdır.

Oksijen basıncı yönünden en uygun değer 6 kg/cm<sup>2</sup> olarak bulunmuştur. Oksijenin, delignifikasyon hızını artırma ve basınç etkisinden dolayı oksijen-soda metodunda daha hızlı penetrasyona bağlı olarak pişirme süresi kısalmaktadır. Oysa, aynı şartlarda soda metodunda 120 dakikalık pişirme süresinde bile yeterli liflere ayrılma olmadığı ve elenmiş verimde düşmeler olduğu bildirilmektedir (106).

Çözelti / sap oranının uygun değeri 5/1 olarak belirlenmiştir. ancak endüstriyel uygulamada çözelti / sap oranı 3,5 / 1 olarak alındığından bu oranla NaOH oranı arasında bir denge kurulması gereklidir.

Yapılan laboratuvar denemeleri ve istatistiksel değerlendirmeler sonucuna göre, desilikasyonlu buğday samanının en uygun O<sub>2</sub>-soda pişirme şartları aşağıdaki şekilde olduğu sonucuna varılmıştır:

- NaOH oranı.....: % 12 - 14
- Maksimum sıcaklık ..... : 120 - 110 °C
- Maksimum sıcaklıkta pişirme süresi : 40 - 30 dakika
- Başlangıç oksijen basıncı ..... : 6 - 10 kg/cm<sup>2</sup>
- Çözelti / sap oranı ..... : 5/1

Bu şartlarda yapılan pişirme ile elde edilen hamurların elenmiş verimi % 43-44 , elek artığı % 3 - 7, viskozitesi 650-700 cm<sup>3</sup>/g ve kappalar 12-16 arasında değişmektedir.

Desilikasyonlu buğday samanı ile yapılan O<sub>2</sub>-soda pişirmesi sonucu bulunan optimum pişirme şartları, desilikasyonsuz buğday samanı ile yapılan O<sub>2</sub>-soda pişirmesi sonucu elde edilen optimum pişirme şartlarıyla karşılaştırıldığında daha az alkali oranı, daha düşük sıcaklık, daha kısa pişirme süresinde pişirmenin yapıp daha yüksek kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip hamurların elde edilebileceği anlaşılmıştır. Tablo 67 de desilikasyonlu ve desilikasyonsuz buğday samalarının O<sub>2</sub>-soda pişirmesinden elde edilen hamurların verimi ile bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri karşılaştırılmıştır.

Tablo 67 : Desilikasyonlu ve Desilikasyonsuz O<sub>2</sub>-NaOH Buğday Samanı Hamurlarının Bazı Kimyasal Özellikleri ve 50 SR<sup>o</sup>'deki Fiziksel Nitelikleri

HAMMADDE	Elenmiş Verim %	Elek Artığı %	Kappa Numarası	Viskozite SCAN (TAPPI)	Kopma Uzunluğu m	Patlama İndisi kPam <sup>2</sup> /g	Yırtılma İndisi mNm <sup>2</sup> /g	Parlaklık % BaSO <sub>4</sub>	Opaklık %
Desilikasyonlu Buğday samanı	43,20	3,65	16,5	652 (25,6)	6554	3,55	6,10	69,6	83
Desilikasyonsuz buğday samanı	36,70	16,40	20,2	672	6547	2,62	4,49	58,7	89,8

Desilikasyon sonucu hammadde yumuşadığından pişirme sırasında çözeltilerin penetrasyonu daha hızlı olup delignifikasyon daha düşük bir sıcaklıkta başlayıp daha kısa sürede gerçekleşmektedir. Bunun sonucu olarak, hammadde daha kolaylıkla liflere ayrıldığından elek artığı ve kappa numarası, desilikasyonsuz hammaddeye göre çok düşük değerlere inmektedir.

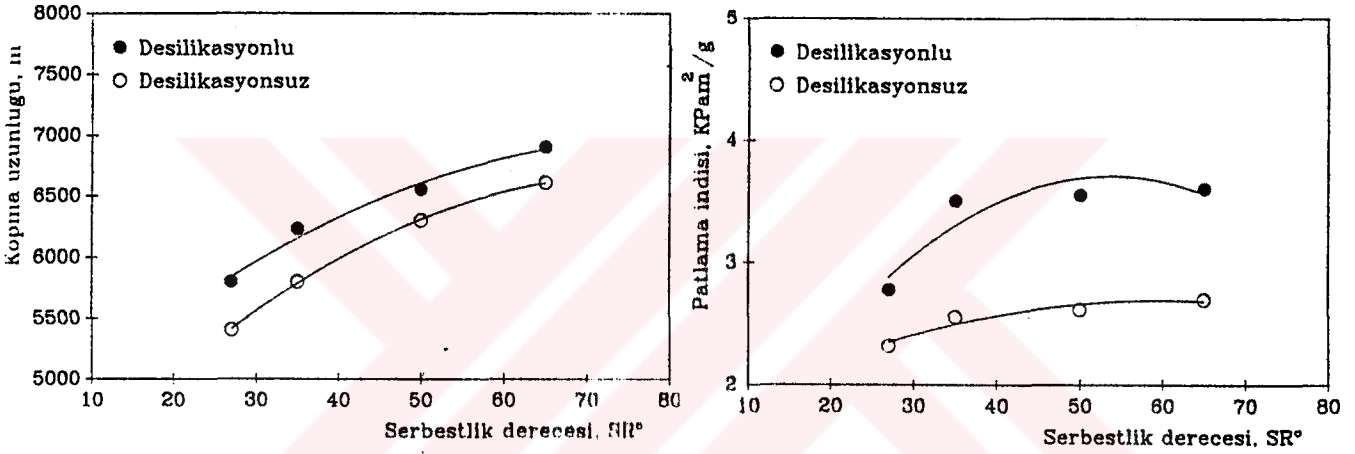
### 5.3. KAĞIT YAPIM ÖZELLİKLERİ

#### 5.3.1. Dövülebilme Kabiliyeti

Hamurun dövülebilme kabiliyeti, dövme süresine bağlı olarak hamurun kazandığı serbestlik derecesinden ziyade hamurun dövülme sonucu kazandığı serbestlik derecesine bağlı olarak fiziksel direnç özelliklerinde görülen değişim olarak ifade edilmektedir. Dolayısıyla hamurun dövülebilme kabiliyeti, belli bir kopma uzunluğu ve patlama seviyesine ulaşmak için gereken dövme süresinin uzunluğu ve kısalığı ile değerlendirilmektedir.

Dövmenin amacı, liflere istenen fiziksel özellikler vererek istenen özellikte kağıt elde etmektir. Buna göre dövme, lif üzerinde şişme, saçaklanma ve lif kesme etkisi yapmaktadır. Kağıdın sağlamlığı öncelikle kağıdı meydana getiren liflerin bireysel sağlamlığına bağlı olup, selülozun polimerizasyon derecesiyle yakından ilgilidir. İkinci olarak kağıt safahasındaki lifler arasındaki bağların sağlamlığı ve bağ sayısına bağlıdır. Bu sağlamlık ve bağ yapma kabiliyeti uygun bir dövme ile sağlanabilir (107).

Desilikasyonlu ve desilikasyonsuz buğday samanı hamurlarının dövme ile kazandığı kopma uzunluğu ve patlama indisi Şekil 65 de gösterilmiştir.



Şekil 65 : Desilikasyonlu ve Desilikasyonsuz Buğday Samanından Elde Edilen O<sub>2</sub>-NaOH Kağıt Hamurlarının Serbestlik Derecesine Göre Kazandığı Kopma Uzunluğu ve Patlama İndisi Değerleri

Şekilden görüldüğü gibi, desilikasyonlu buğday samanı hamurunun her SR° deki kopma uzunluğu ve patlama indisi değerleri desilikasyonsuz buğday samanına ait değerlerden daha yüksektir. Buna göre, belli bir SR° sine kadar dövme süresi, desilikasyonlu buğday samanı hamuru için daha kısa olacaktır.

Dövülme kabiliyeti liflerdeki selüloz filamentleri arasında bulunan ve hidrofik özelliği yüksek hemiselülozların miktarı ile yakından ilgilidir. Hemiselülozların yüksek oranda bulunması, dövmenin lif üzerindeki hidrasyon, saçaklanma ve şişme etkilerinin daha kısa zamanda ortaya çıkmasını sağlayacaktır. Bununla beraber bir kısım hemiselülozların desilikasyon sırasında hammaddeden çözülerek uzaklaşmasına rağmen bunun hamurun direnç özelliklerini fazlaca etkilemediği Şekil 65 ' den anlaşılmaktadır.

## 6. ÖNERİLER

Yıllık bitkilerden buğday samanının kağıt hamuru üretiminde kullanılmasında, üretim akışının her kademesinde özellikle geri kazanma ünitesinde büyük problemlere neden olan hammadde bünyesindeki silikatların NaOH ile ön desilikasyon ile uzaklaştırılması işlemi , siyah çözelti üzerinde uygulanan diğer desilikasyon işlemlerine göre aşağıdaki avantajları sağlamaktadır:

1. Kuru temizleme sistemiyle hammadde bünyesine yapışmış ve girmiş çamur, toz ve kirler yeterince uzaklaştırılmadığından, bu çamur bir silika kaynağı olarak pişirme kazanına girmekte ve bunun sonucunda kazandaki ölü yükü, ilave alkali tüketimini ve siyah çözeltideki silis miktarını artırmaktadır. Ön desilikasyon sonucu yukarıdaki olumsuzluklar giderilebileceği gibi, samanın gevşemesiyle çözeltinin ön empenyesi kolaylaşmakta, kazan doldurma kapasitesi artmakta, kimyasal madde tüketimi azalmakta, hamur verimi artmakta ve hamurda daha yüksek bir serbestlik derecesi temini ile yıkamadaki drenaj probleminin çözümünde kolaylık sağlanmaktadır. Ayrıca, hamurdaki kum miktarı büyük oranda azaltılmaktadır. Zira, 65/35 oranında buğday samanı ve kamış işleyerek 180 ton/gün ağartılmış hamur üreten SEKA Afyon fabrikasındaki pişirme işlemi sonrasında eleme sırasında eleklerden 10 - 15 ton/gün kum atılması ve bunun sonucu olarak 2 - 3 haftada bir eleklerin tıkanması problemin önemini göstermektedir.

2. Geri kazanma ünitesinde, silisten kaynaklanan yüksek viskoziteli siyah çözelti buharlaştırıcılarda istenen konsantrasyona kadar buharlaştırılmaz. Bunun sonucunda, buharlaştırıcıların iç kısmında % 90 inorganik, % 10 organik maddeleri içeren bir kabuk teşekkülü sonucu ısı transferi azalmakta ve tüplerin temizlenmesi için buharlaştırma ünitesi devre dışı kalabilmektedir. SEKA Afyon fabrikasındaki buharlaştırıcılarda, kabuğun % 58,49 u silis bileşenleridir. Oysa, ön desilikasyon sonucu siyah çözeltiye geçen silis büyük oranda azalacağından siyah çözeltideki viskozite problemi ,buharlaştırıcılardaki kabuk teşekkülü problemleri ve iş akışındaki kesintiler büyük oranda giderilmiş olacaktır.

3. Ön desilikasyon sonucu sıyalı çözelti konsantrasyonu daha yüksek değerlere çıkarılabileceğinden bu çözeltinin soda kazanında yakılması sırasında ilave fuel-oil ihtiyacı büyük oranda azalıp buhar üretiminde artış sağlanacaktır.

4. Ön desilikasyon sonucu siyah çözültideki silis, % 0,83 gibi çok düşük değerlere indirildiğinden kostikleştirme sırasında ilave kireç kullanımına ihtiyaç duyulmayacaktır. Dolayısıyla soda kaybı önlenebileceği gibi daha saf bir beyaz çözelti de elde edilebilecektir.

5. Ön desilikasyon ile kireç çamurunda bulunan silika oranı büyük oranda azaltılacağından, kalsinasyon işleminde sinterleşme gibi problemler minimum seviyede kalacağı gibi, her devir sonrasında kireç çamuruna ilave edilecek kireç taşı miktarı düşürülecektir. Bunun sonucunda araziye depolanan atık kireç çamuru miktarı azaltılacak ve yer altı - yer üstü sularının kirlenme tehlikesi en aza indirilecektir.

6. Desilikasyonlu buğday samanının  $O_2$ -soda hamuru, aynı şartlardaki desilikasyonsuz  $O_2$ -soda hamuru ile kimyasal ve fiziksel özellikler yönüyle karşılaştırıldığında aşağıdaki temel avantajlar elde edilmiştir.

- Elenmiş verimde % 6,5 oranında artış; elek artığında ise % 13 oranında düşme sağlanmıştır.
- Kopma uzunluğunda, patlama indisinde ve yırtılma indisinde artış sağlanmıştır.
- Parlaklık değerinde 10 - 15 birimlik bir artış kaydedilmiştir. Dolayısıyla daha kolay ağartılabileceği anlaşılmıştır.

Günümüzde çevre kirlenmesinin insan hayatı üzerindeki olumsuz etkileri gittikçe artan oranda hissedildiğinden çevre sorunları ile ilgili mevzuatın kraft metodu ile pişirme ve klorlu maddelerle ağartma üzerine baskısı geçmişe göre günümüzde daha fazladır. Oysa,  $O_2$ -NaOH metodunda hava kirlenmesi büyük oranda ortadan kalkmakta, kükürtlü bileşikler kullanılmadığından su kirlenmesi de bir ölçüde azalmaktadır.

$O_2$ -soda metoduyla buğday saplarından elde edilen kağıt hamurları kaliteli yazı ve baskı kağıtları, mekanik hamurlara belirli oranda karıştırılarak gazete kağıdı, ambalaj ve sargılık kağıtların yapımında kullanılabileceği gibi aydinger kağıdı, yağ geçirmez ve şeffaf kağıtlar ile kaliteli kartonların üretiminde kullanılabilir.

Özellikle, çok iyi bir kağıt formasyonu sağlaması, yüzey düzgünlüğü, kolay yapışma özelliği nedeniyle kaliteli yazı ve baskı kağıtlarının üretimine son derece uygundur.

Yıllık bitki lifleri, özellikle ekin sapsarı, tahıl üreticisi ülkelerin kağıt endüstrilerinde gittikçe daha önemli bir rol oynayacağından,  $O_2$ -soda metoduyla bu potansiyelin değerlendirilmesinde NaOH ile ön desilikasyon işlemi standart bir uygulama olarak önemli bir yer tutacağı umulmaktadır.



## 6. KAYNAKLAR

1. Atchison, J.E., New Developments in Non-Wood Plant Fiber Pulping- A Global Perspective, Wood and Pulping Chemistry Symposium, May 1989, New Orleans, Tappi Proceedings, 451-472.
2. Atchison, J.E., Tappi Journal Interview, Non Wood Fiber : Number 2, and Trying Harder, , Tappi, 71, 8 (1988) 50-54.
3. Hurter, A.M., Utilization of Annual Plants and Agricultural Residues For The Production of Pulp and Paper, Pulping Conference, 1988, New Orleans, Tappi Proceedings, 139-160.
4. Chawla, J.S., Utilization of Rice Straw, Straw- A Valuable Raw Material, April 1993, London, Pira International, Paper 17.
5. Dean, T., Future Trends / Markets In The Straw Pulp Industry, Straw- A Valuable Material, April 1993, London, Pira International, Paper 47.
6. Misra, D.K., Installation and Operation of Chemical Recovery System and Soda Pulp Mills Utilizing Wheat Straw and Bagasse as a Raw Material, Nonwood Plant Fiber Pulping Conference, April 1972, Memphis, Tappi Press, Progress Report No:3, 119-175.
7. Salaber, J., Maza, F., Bagasse Black Liquor Recovery, Nonwood Plant Fiber Pulping Conference , April 1972, Memphis, Tappi Press, Progress Report No:3, 55-78.
8. Eroğlu, H., Soda-Oxygen Pulping of Wheat Straw, Nonwood Plant Fiber Pulping Conference, October 1983, Houston, Tappi Press, Progress Report No:14, 99-106.
9. Nikitin, N.I., The Chemistry of Cellulose and Wood, First edition, Israel Program For Scientific Translation, Jerusalem, 1966.
10. Sadavarte, N.S., Prasad, A.K., Laad, V.V., Ray, B., Srivastava, K.B., Khanolkar, V.D., and Dhadvadkar, A. ., Studies on Desilication of Bambu Kraft Green Liquor, Nonwood Plant Fiber Pulping Conference, November 1977, Washington, Tappi Press, Program Report No:8, 23-32.
11. Panda, A., Operational Problems In Pulping and Chemical Recovery Plants of Silica Rich Fibrous Raw Materials and Earlier Desilication Work Carried Out In India, International Seminar and Workshop On Desilication, December 1989, Cochin, Proceedings of The International Seminar, 23-35.
12. Kophman, K., Hudeczek, W., Desilication of Black Liquor: Pilon Plant Tests, Tappi, 71, 10 (1988), 139-147.

13. Tandon, R., Gupta, A., Kulkarni, A.G., and Panda, A., Properties of Black Liquors From Pulping of Nonwood Raw Materials, International Seminar and Workshop On Desilication, December 1989, Cochiti, Proceedings of The International Seminar , 23-35.
14. Kulkarni, A.G., Pant, R., and Panda, A., Controlled Carbonation-A Prelude to Selective Separation of Silica From Black Liquors, International Seminar and Workshop On Desilication, December 1989, Cochiti, Proceedings of The International Seminar, 58-79.
15. Bleier, P., Unido / Soda Desilication- Facts and Basic Principles, International Seminar and Workshop On Desilication, December 1989, Cochiti Proceedings of The International Seminar, 13-22.
16. Lengyel, P., Silica Removal From Black Liquors, Zellstoff und Papier, 15,3 (1960) 71-97.
17. Berry, L.R., Black Liquor Scaling In Multiple Effect Evaporators, Tappi , 49, 4 (1966) 17-25.
18. Morgan, J.E., Innovation In Soda Black Liquor Recovery, Nonwood Plant Fiber Pulping Conference, October 1973, Atlanta, Tappi Press, Progress Report No:4, 55-60.
19. Nardi, F., Naco Pulping of Agro Residues and Waste Papers, Papex-93, International Conference On Pulp and Paper Industry, December 1993, New Delhi, 43-72.
20. Nardi, F. The Naco Process, First edition Istituto Poligrafico E Zecca Dello Stato, Rome, 1990.
21. Eroğlu, H., Deniz, İ., Predesilication of Wheat Straw With NaOH, Das Papier, 47, 11 (1993) 645-650.
22. Furman, N.H., The Elements, Vol.I, In: Ed. Princeton, N.J., Standart Methods of Chemical Analysis, 6th ed., D.Van Nostrand, New York, 1966.
23. Gündüz, T., Kantitatif Analiz Laboratuvar Kitabı, A.Ü. Fen Fakültesi, 119/3, Ankara 1974.
24. Rydholm, S.A., Pulping Processes, First Edition, Interscience Publishers, London, 1965.
25. Atchison, J.E., Data On Nonwood Plant Fibers, In: Ed. Hamilton, F., The Secondary Fibers and Nonwood Pulping, Third Edition, Tappi Press, Atlanta, 1987.

26. Usta, M., Soda-Oksijen Yöntemiyle Çavdar ( *Secale creale L.* ) Saplarından Kağıt Hamuru Üretim Koşullarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü. Orman Fakültesi, Trabzon, 1985.
27. Usta, M., Kırıcı, H., Eroğlu, H., Soda-Oxygen Pulping of Corn Staks (*Zea Mays Indurata Sturt*), Pulping Conference, October 1990, , Toronto, Ontario, Tappi Press, Book 1, 307-312.
28. Niyomwan, N., Clark, T.F., and Cunningham, R.L., Bleaching of Kenaf Soda Pulps, Nonwood Plant Fiber Pulping Conference, September 1974, Seattle, Tappi Press, Progress Report No.8, 73-78.
29. Robson, D., Hague, J., The Properties of Straw Fibres, Straw-A Valuable Raw Material, April 1993, London, Pira International, Paper 03.
30. Cheng, Z., Recent Developments In China Pulp and Paper Research On Wheat Straw, Straw-A Valuable Raw Material, April 1993, London, Pira International, Paper 18.
31. Terziotti, L., Straw Handling and Processing, Nonwood Plant Fiber Pulping Conference, November 1970, New Orleans, Tappi Press, Progress Report No.1, 1-12.
32. Fouad, Y., Industrial Experiences In the Utilization of Rice Straw In The Pulp and Paper Industries, Nonwood Plant Fiber Pulping Conference, October 1993, Atlanta, Tappi Press, Progress Report No.4, 37-48.
33. Misra, D.K., Industrial Experiences & Problems Involved In Stock Preparation & Paper Making Utilizing Nonwood Fibrous Materials, Nonwood Plant Fiber Pulping Conference, October 1975, Virginia, Tappi Press, Progress Report No.6, 7-22.
34. Bhargava, R.L., Mishal, B.T., Industrial Experiences and Problems Involved In Cooking, Washing, Screening and Bleaching Operations In a Bleached Bamboo Pulp Mill, Nonwood Plant Fiber Pulping Conference, October 1973, Atlanta, Tappi Press, Progress Report No.6, 23-32.
35. Central Pulp & Paper Research Institute, India, Afyon Selüloz Fabrikası'nın Islahı, Siyah Likörden Silis Giderme Hakkında Nihai Rapor, Ocak 1991.
36. Hough, G., Chemical Recovery In The Alkaline Pulping Processes, First edition Tappi Press, Washington; 1985.
37. Söderhejelm, L., Virkola, N.E., Fogerström, P., Evaluation of Black Liquor Scaling Tendency by A Laboratory Method, Pulp and Paper Canada, 87, 9 (1986) 359-362.

38. Tomlinson C.R., Richter, F.H., The Alkali Recovery System, In: Ed. McDonald, R.G., The Pulping of Wood, Third Edition, McGraw-Hill Book Co., New York, 1974.
39. Veeremani, H., Significance of Silica During Pulping Chemical Recovery In Bamboo Kraft Paper Mills, Nonwood Plant Fiber Pulping Conference, November 1977, Washington, Tappi Press, Progress Report No.8, 13-22.
40. Söderhejelm, L., Characterization of Kraft Black Liquor With Respect to Evaporation and Combustion, Phd Thesis, Helsinki University of Technology, Laboratory of Pulping Technology, Helsinki, 1988.
41. William, J.F., Noopila, T. and Hupa, M., Combustion Behavior of Black Liquor at High Solids Firing, Tappi, 74,12 (1991) 163-170.
42. Kalyanasundaram, K., Ganesh, R., Jaspal, N.S. and Bhargava, R.L., Problems Encountered In Processing Bamboo Black Liquor In Recovery Installation In India, Nonwood Plant Fiber Pulping Conference, 1972, Memphis, Tappi Press, Progress Report No.3, 79-119.
43. Venkataraman, T.S., Manjunath, A., Chemical Recovery by Indirect Gasification System (IGS) A Viable Option For Small Agro Based Pulp Mills, Paperex- 93, International Conference on Pulp and Paper Industry, December 1993, New Delhi, 97-132.
44. Venkataraman, T.S., Manjunath, A., A New Chemical Recovery System Based On Indirect Gasification of Black Liquor, Indian Pulp and Paper Technology, IPPT, 4,9 (1992) 4-11.
45. Khaitan, M.K., A New Process For Chemical and Energy Recovery From Agro-Based Black Liquors, Paperex- 93, International Conference On Pulp and Paper Industry, December 1993, New Delhi, 115-132.
46. Lindberg, H., Ulmgren, P., The Chemistry of The Causticizing Reaction- Effects On The Operation of The Causticizing Department In A Kraft Mill, Tappi , 69, 3 (1986) 126-130.
47. Leonard, A.L., Blackwell, B., Lime Mud Recycling Improves The Performance of Kraft Reausticizing, Tappi, 74,10 (1991) 123-129.

48. Tsuji, H., Ono, K., Studies On The Silica Removal by Calcium Oxide Addition From The Black Liquor of Bamboo Sulphate Pulping, University Bulletin, (Ser. 13), 18, (1966) 37-46.
49. Venter, J.S.M., Van der Klashorst, G.H., The Recovery of by - Products and Pulping Chemicals From Industrial Soda Bagasse Spent Liquors, Tappi, 72, 3 (1989) 127-132.
50. Tomlinson, C.H., Tomlinson, G.H., Recovery Chemicals and Heat From Black Liquor, U.S. Patent 1946, No. 2, 406, 867, Sept. 3rd. Chem. Abstr. 40.
51. Mathur, R.M., Kulkarni, A.G., Pant, R. and Panda, A., Realkalisation and Decarbonation of Black Liquors- An Integral Part of The Desilication Process, International Seminar and Workshop On Decilication, December 1989, Cochin, Proceedings of The International Seminar, 102-117.
52. Naithani, S., Jain, R.K., Kulkarni, A.G., Panda, A., Silica Sludge Composition & Filtration Characteristics and Possible Field of Utilization, International Seminar and Workshop on Desilication, December 1989, Cochin, Proceedings of The International Seminar, 102-117.
53. Kulkarni, A.G., Mathur R.M., Tandon, R., Garg, U., Pant, R., Break-through In Desilication Technology- New Opportunities In Processing of Non-Wood Spent Pulping Liquors, 6th, International Symposium On Wood and Pulping Chemistry, APPITA, May 1991, Melbourne, 409-417.
54. Jain, R.K., Kulkarni, A.G., Pant, R., Characterization of Precipitated Silica For Physico- Chemical Properties & Its Industrial Applications, Industrial Seminar and Workshop On Decisilication, December 1989, Cochin, Proceedings of International Seminar, 118-124.
55. El-Ebiary, M.A.H., Rakta- One of The World's Largest Producer of Rice Straw Pulp, Plant Report, General Company For Paper Industry, El Tabia, Alexandria, 1980.
56. Sutton, P., No Sulfur, No-Chlorine Problem, Pulp and Paper International, 29, 4 (1987) 48-50.

- 57 Jeyasingam, J.T., Critical Analysis of Straw Pulping Methods World Wide, Nonwood Plant Fiber Pulping Conference, November 1987, Washington, Tappi Press, Progress Report No.18, 103-112.
58. Hansen, S.K., Dars- Recovery In A Straw Pulp Mill, IPPTA Seminar, 1, 1989, New Delhi, 1-10.
59. Chen, J.Z., Yu, J.L., Chen, J.X., New Method and Its Mechanism of Silica-Removal From Rice Straw Black Liquor by Microbial Conversions, 6th International Symposium On Wood and Pulping Chemistry, May 1991, Melbourne, APPITA, 231-234.
60. Jiang, J.J., Lee, Z.Z., Tai, D.S., Characteristics of Alkali Consumption During Soda Cooking of Wheat Straw, 6th International Symposium On Wood and Pulping Chemistry, May 1991, Melbourne, APPITA, Cilt.1, 419-442.
61. Liu, X., Lee, Z., and Tai, D., Studies On Dissolving Procedure In Alkaline Solution of Wheat-Straw Lignin, Int. Nonwood Fiber Pulping & Pmkg. Conf., July 1988, Beijing, Proceeding, Vol.1, 305-317.
62. Zhai, H., Lee, Z.Z., Ultrastructure and Topochemistry of Delignification In Alkali Pulping of Wheat Straw, J.Wood Chemistry Technology, 9 3 (1989), 387-406.
63. Hafizoğlu, H., Orman Ürünleri Kimyası, K.T.Ü Basımevi, Fakülte Yayın No.52, Trabzon, 1982.
64. Robert, A., Blanchiment O<sub>2</sub> - NaOH des Pates Cellulosiques, Revue Annual des Éleves Ingenieurs de L'E.F.P., 1974, Grenoble Synthèse Bibliographique, 13-20.
65. Lachenal, D., Mécanismes Réactinnels des Constituants du Bois Au Cours des Cuissons Soude- Oxygéne, Synthèse Bibliographique, Atip. 30, 6 (1976) 203-212.
66. Minor, J.L., Oxygen Bleaching and Other Oxygen Delignification, China Paper, 15,5 (1989) 81-87.
67. Singh, R.P., Bjorn, C.D., Oxygen Bleaching, In: Ed. Rudra, P.S., C.D. Bjorn, The Bleaching of Pulp, Second Edition, Technical Association of The Pulp and Paper Industry, Inc., Atlanta, 1979.

68. Atchison, J.E., Global Patterns In The Use Non- Wood Plant Fibers For Paper Grade Pulps, IPPTA Seminar, Vol.1, 1989, New Delhi, 1-32.
69. Edwards, C.A., Future Opportunities, Straw- A Valuable Raw Material, April 1993, London, Pira International, Paper 44.
70. Yücesoy, E., Kağıt Sanayiinde Saman, Papertec, Uluslararası Kağıt Teknolojisi Fuarı, Eylül 1993, İstanbul, Bildiriler Kitabı, 20-21.
71. Tank, T., Kağıt Endüstrisinde Hammaddde Problemi, I. Ulusal Kağıt Sempozyumu, Kasım 1993, Sapanca, Bildiriler Kitabı, 15-17.
72. Clark, T.F., Annual Crop Fibers and The Bamboos In Pulp and Paper Manufacture, In: Ed. Mcdonald, R.G., Control, Secondary Fiber, Structural Board, Coating, Vol.II, 1-72, Mc Graw-Hill Book Co., New York, 1969.
73. T.C. Başbakanlık Devlet İstatistik Enstitüsü Yayınları, Tarımsal Yapı ve Üretim, Ankara, 1992.
74. Casey, J.P., Papermaking, In: Ed. Casey, J.P. Pulp and Paper, Second Edition, Vol.II, Interscience Puplichers Inc. , New York, 1961.
75. Kün, E., Serin İklim Tahılları, İkinci Baskı, Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Yayınları, Yayın No.1032, Ankara, 1988.
76. Zhao, X., Ödberg, L. and Risinger, G., Heating of Wheat-Straw Pulp: Dissolved Carbohydrates and Lignins, Fiber Sevelling and Fines Generation; Tappi, 75, 1 (1992) 153-161.
77. Marton, R., Lengyel, P. and Koltai, G., Considérations Théoriques Sur La Chimie de Divers Cuissons de Pailles : Sulfate, Monosulfite, Bisulfite, ATIP, 4,5 (1955) 120-128.
78. Huş, S., Tank, T., Göksal, E., Türkiye (Tarsus Karabucak) ' de Yetişen Ökalyptus (E. Camaldulensis Dehnh.) Türü Odunlarının Morfolojik Yönden Etüdü ve Yarıkimyasal Selülozunun Kağıt Sanayiiinde Değerlendirme İmkanları, Tubitak Yayınları No.275, Ankara, 1975.

79. Browning, B.L., Methods of Wood Chemistry, Vol. I · Interscience Publishers, New York, London, 1967.
80. Tank, T., Türkiye Kayın ve Gürgeç Türlerinin Nötrül Sülfid Yarıkimyasal (NSSC) Metodu ile Değerlendirme İmkanları, İ.Ü. Orman Fak. Yayınları, No.231, İstanbul, 1978.
81. Casey, J.P., The Pulping and Bleaching, İt: Ed. Casey, J.P. Pulp and Paper, Second Edition, Vol.I, Interscience Publishers Inc., New York, 1966.
82. Tappi Test Methods, T1-T1209, Tappi Press, Atlanta-Georgia, 1992.
83. Huang, H.I., Sarkanen, K.V., Johansen, N.L., Diffusion of Dissolved Oxygen Liquid Saturated Douglas Fir Sap Wood, Wood Science and Technology, 11 (1977) 225-236.
84. Bostancı, Ş., Kağıt Hamuru Üretimi ve Ağartma Teknolojisi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Yayın No.114, Trabzon, 1987.
85. Esau, K., Plant Anatomy, 2nd. Ed., John Wiley & Sons Inc., New York , 1965.
86. İbrahim, H., Special Problems Involved İn Stock Preparation and Papermaking When Utilizing Bleached Rice Straw Pulp İn Fine Paper, Nonwood Plant Fiber Pulping Conference, October 1975, Virginia, Tappi Press, Progress Report No:6, 23-34.
87. Tokmanoęlu, T., Tartma Metodu İle Alın Ölçme, İ.Ü. Orman Fakültesi Dergisi, Seri B, 15, 1 (1967) 62-70.
88. G. Haywood, Effect of İn Size and Shape of Fibers On Papermaking Properties, Tappi, 33, 8 (1950) 370-383.
89. Wise, L. E., Wood Chemistry, Volume I-II, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1952-1962.
90. E. F. P., Manipulations de Chimi Papetière, Grenoble, 1969.
91. Clark, J.A., Pulp Technology, Miller Freeman Publications Inc., California, 1978.



92. Nelson, P. J., Irvine, G. M., Tearing Resistance In Soda-AQ and Kraft Pulps, Tappi, 75, 1 (1992) 163-166.
93. Kalıpsız, A.K., Bilimsel Araştırma, İ.Ü. Orman Fak., Yayın No:216, İstanbul, 1976.
94. Batu, F., Varyans Analizi, K.T.Ü. Orman Fakültesi Dergisi, 1, 2 (1978) 234-254.
95. Weber, E., Grundriss der Biologischen Statistik, 6. Auflage, Gustav Fisher Verlag-Stuttglat, 1967.
96. Tosaka, K., Hayashi, J., Alkali-Oxygen Pulping of Rice Straw, International Oxygen Delignification Conference, 1987, New Orleans, Tappi Press, 29-34.
97. Rao, N.J., Ray, A.K., Kumar N., Arora, A.K. ve Mehrotra, A., Soda-Oxygen Delignification of Rice Straw, Pulping Conference, 1990, New Delhi, Tappi Press, 499-505.
98. Upadhyaya, J., Chinnapadasan, S., Rajant, S., Singh, R. and Dutt, D., Studies On Alkali Oxygen-Anthraquinone Delignification of Bagasse, Pulping Conference, 1990, Atlanta-New Orleans, 337-344.
99. Alcaide, L. J., Parra, I. S. and Baldovin, F. L., Wheat Straw Pulping, Revue ATIP, 45,7,12 (1991) 267-269.
100. Trivedi, M.K., Meghawat, M., Alkaline Pulping of Straws With Anthraquinone, IPPTA Seminar, June 1987, Bombay, Vol. 24, No:2, 35-44.
101. El-Ashmawy, A. E., Fadl, M. H., Saleh, T. M. and El-Meadawy, S.A., Soda-Oxygen Pulping of Bagasse and Rice Straw, Tappi, 60, 6 (1977) 109-111.
102. Aronovsky, S.I., Ernst, A.J., Sutcliffe, H.M. and Nelson, G.H., Agricultural Residue Pulps-Comparison of Pulping Processes, Paper Trade Journal, 126, 26, (1948) 289-294.

103. Vilhelm, F., Danielsson, O., Nardi, F., Nardi, S., Oxygen Pulping of Nonwood Plant Fibers According to The Naco Process, Pulping Conference, 1993, New Orleans, Tappi Press, 479-488.
104. Usta, M., Eroğlu, H., Soda-Oxygen Pulping of Rye Straw, Nonwood Plant Fiber Pulping Conference, November 1987, Washington, Tappi Press, Progress Report No:18, 113-118.
105. Yılmaz, Y., Eroğlu, H., Lime-Soda-Oxygen and Lime-Oxygen Pulping of Wheat Straw (Triticum aestivum L.), Pulping Conference, 1992, New Orleans, Tappi Proceedings, Book-I, 425-428.
106. Eroğlu, H., O<sub>2</sub>-NaOH Yöntemiyle Buğday (Triticum aestivum L.) Saplarından Kağıt Hamuru Elde Etme Olanaklarının Araştırılması, Doçentlik Tezi, K.T.Ü. Orman Fakültesi, Trabzon, 1980.
107. Eroğlu, H., Kağıt ve Karton Üretim Teknolojisi, K.T.Ü. Basımevi, Genel Yayın No.114, Trabzon, 1985.
108. İbrahim, H., Industrial Experiences and Problems Involved In Bleaching Rice Straw Pulp, Nonwood Plant Fiber Pulping Conference, October 1975, Virginia, Tappi Press, Progress Report No.6, 101-106.

Ek Tablo 1: Desilikasyonlu Buğday Saplarından İlde Edilen O<sub>2</sub>-NaOH Kağıt Hamurlarının Belli Serbestlik Dereceleri İçin Gerekli Dövme Süresi

PİŞİRME NO	DÖVME KADEMELERİ			
	27 ± 2 SR°	35 ± 2 SR°	45 ± 2 SR°	65 ± 2 SR°
1	0	2	6	10
2	0	2	5	12
3	0	3	8	13
4	0	3	7	12
5	0	3	7	11
6	0	2	6	11
7	0	2	7	12
8	0	3	8	13
9	0	2	8	13
10	0	3	8	12
11	0	5	10	14
12	0	2	7	11
13	0	3	7	13
14	0	1	6	10
15	0	2	7	12
16	0	1	6	10
17	0	2	7	11
18	0	3	8	12
19	0	4	10	14
20	0	3	9	13
21	0	4	10	14
22	0	4	9	13
23	0	4	8	13
24	0	5	8	12
25	0	2	7	11
26	0	4	9	13
27	0	3	8	12
28	0	3	8	12
29	0	3	7	10
30	0	3	7	9
31	0	2	5	8
32	0	3	6	11
33	0	3	7	10
34	0	1	4	8
35	0	3	7	10
36	0	3	7	10
37	0	3	7	10
38	0	3	6	9
39	0	1	5	8
40	0	3	6	9
41	0	3	5	9
42-OR	0	2	5	7

Ek Tablo 2 : Desilikasyonlu Buğday Saplarındaki Elde Edilen O<sub>2</sub>-NaOH Kağıt Hamurlarının Çeşitli Dövmeye Kademelerindeki Kopma Uzunluğu (m)

PİŞİRME NO	DÖVME				KADEMELERİ			
	27 ± 2 SR°		35 ± 2 SR°		50 ± 2 SR°		65 ± 2 SR°	
	x	s	x	s	x	s	x	s
1	4737	227	5625	422	6015	193	7122	401
2	5195	195	5919	315	6030	340	7320	430
3	5230	200	5987	120	6120	250	7400	250
4	5354	361	6145	201	6180	317	7200	203
5	5737	352	5960	221	6190	738	7264	106
6	5810	169	6158	378	6350	660	7684	463
7	5402	115	6191	859	6200	745	7410	365
8	5950	756	6010	561	6410	542	7329	262
9	5800	402	6230	890	6554	205	7782	195
10	4800	712	5710	1034	6100	483	7210	512
11	5230	480	6090	506	6230	671	7461	543
12	5300	712	6100	748	6263	473	7582	431
13	5400	305	6165	338	6190	365	7362	234
14	5790	265	6100	797	6286	545	7522	380
15	5870	207	6200	306	6400	408	7715	560
16	5500	394	6200	218	6240	332	7710	261
17	6007	224	6150	149	6345	250	7800	382
18	6087	343	6250	415	6580	372	7830	282
19	5600	255	6310	442	6210	486	7330	489
20	5300	204	6200	348	6295	243	7500	247
21	5340	229	6194	191	6300	359	7588	293
22	5720	313	6310	419	6320	591	7395	489
23	5800	338	6230	918	6380	362	7561	373
24	5930	310	6686	366	6527	646	7730	490
25	5725	550	6400	256	6415	410	7750	675
26	6050	468	6293	358	6460	210	7799	221
27	6181	234	6710	405	6584	177	7875	328
28	5308	315	6100	600	6221	242	7313	482
29	5464	155	6279	161	6300	378	7350	777
30	5510	185	6200	886	6360	331	7580	303
31	6304	212	6331	369	6370	216	7600	562
32	6000	297	6212	351	6642	361	7850	298
33	6150	482	6484	331	6661	287	7910	407
34	6230	222	6791	158	6722	585	7995	293
35	6215	318	6256	561	6793	585	7799	212
36	6355	500	6830	311	6804	699	7822	502
37	6221	425	6250	164	6675	430	7759	299
38	5630	285	6120	541	6230	200	7640	317
39	6096	549	6114	358	6462	344	7753	492
40	4688	331	6020	369	6400	619	7551	721
41	5510	581	5820	755	6105	265	7388	546
42-OR	5407	887	5800	418	6547	533	6609	638

Ek Tablo 3: Desilikasyonlu Buğday Saplarından Elde Edilen O<sub>2</sub>-NaOH Kağıt Hamurlarının Çeşitli Dövme Kademelerindeki Patlama İndisi (kPam<sup>2</sup>/g)

PIŞIRME NO	DÖVME KADEMELERİ							
	27 ± 2 SR°		35 ± 2 SR°		50 ± 2 SR°		65 ± 2 SR°	
	x	s	x	s	x	s	x	s
1	2,53	0,23	2,97	0,28	3,27	0,26	3,30	0,16
2	2,79	0,14	3,34	0,18	3,37	0,15	3,40	0,39
3	2,50	0,22	2,97	0,24	3,40	0,17	3,41	0,39
4	2,56	0,36	3,23	0,45	3,29	0,18	3,49	0,19
5	2,87	0,23	3,35	0,16	3,39	0,11	3,49	0,13
6	2,61	0,46	3,12	0,31	3,41	0,18	3,52	0,22
7	2,65	0,32	3,27	0,15	3,32	0,13	3,57	0,27
8	2,93	0,32	3,44	0,22	3,50	0,20	3,55	0,27
9	2,78	0,20	3,50	0,17	3,55	0,15	3,40	0,18
10	2,55	0,25	2,97	0,29	3,30	0,22	3,33	0,21
11	2,32	0,20	3,24	0,18	3,42	0,16	3,42	0,27
12	3,03	0,27	3,20	0,20	3,45	0,20	3,45	0,22
13	2,58	0,24	3,31	0,15	3,31	0,19	3,67	0,12
14	2,97	0,19	3,30	0,28	3,45	0,22	3,53	0,13
15	2,68	0,19	3,28	0,18	3,48	0,12	3,57	0,47
16	2,71	0,24	2,80	0,28	3,35	0,25	3,70	0,27
17	3,01	0,21	3,29	0,22	3,51	0,16	3,60	0,22
18	3,15	0,21	3,55	0,25	3,57	0,28	3,63	0,30
19	2,83	0,20	3,12	0,15	3,32	0,17	3,49	0,16
20	2,42	0,17	3,31	0,19	3,44	0,19	3,43	0,24
21	3,15	0,19	3,30	0,21	3,48	0,23	3,59	0,38
22	3,20	0,39	3,32	0,11	3,34	0,17	3,70	0,27
23	3,21	0,19	3,41	0,21	3,47	0,21	3,65	0,15
24	3,17	0,20	3,35	0,15	3,47	0,17	3,63	0,23
25	3,26	0,17	3,40	0,16	3,45	0,19	3,80	0,20
26	3,35	0,22	3,45	0,20	3,52	0,20	3,70	0,47
27	3,26	0,28	3,40	0,12	3,60	0,18	3,70	0,23
28	2,99	0,18	3,30	0,29	3,46	0,21	3,59	0,48
29	3,26	0,33	3,34	0,10	3,58	0,13	3,71	0,16
30	3,34	0,24	3,40	0,10	3,50	0,28	3,56	0,42
31	3,52	0,14	3,85	0,18	3,61	0,36	3,79	0,26
32	3,46	0,40	3,82	0,21	3,65	0,31	3,81	0,27
33	3,43	0,21	3,86	0,13	3,76	0,17	4,01	0,11
34	3,33	0,50	3,59	0,19	3,83	0,25	3,87	0,26
35	3,42	0,27	3,68	0,21	3,84	0,21	4,06	0,31
36	3,50	0,24	3,80	0,25	3,88	0,23	4,08	0,10
37	3,41	0,31	0,90	0,15	3,91	0,25	4,02	0,11
38	3,45	0,29	3,96	0,48	3,53	0,28	4,13	0,32
39	3,40	0,20	3,60	0,81	3,63	0,11	3,81	0,23
40	2,56	0,20	3,16	0,19	3,40	0,25	3,70	0,22
41	3,02	0,14	3,26	0,20	3,34	0,26	3,28	0,24
42-OR	2,32	0,11	2,56	0,20	2,62	0,14	2,70	0,13

Ek Tablo 4 : Desilikasyonlu Buğday Saplarından Elde Edilen O<sub>2</sub>-NaOH Kağıt Hamurlarının Çeşitli Dövme Kademelerindeki Yırtılma İndisi (mNm<sup>2</sup>/g)

PIŞIRME NO	DÖVME KADEMELERİ							
	27 ± 2 SR°		35 ± 2 SR°		50 ± 2 SR°		65 ± 2 SR°	
	x	s	x	s	x	s	x	s
1	6,80	0,27	5,90	0,40	5,43	0,70	5,40	0,66
2	7,30	0,30	7,20	0,86	5,50	0,40	5,43	0,80
3	8,00	0,66	7,50	0,59	5,62	0,63	5,50	0,79
4	7,10	0,60	6,76	0,46	5,50	0,27	5,35	0,39
5	7,54	0,42	7,23	0,20	5,60	0,89	5,47	0,80
6	8,20	0,24	7,61	0,14	5,83	0,81	5,59	0,47
7	7,30	0,75	6,50	0,61	5,68	0,51	5,45	0,55
8	7,66	0,40	7,35	0,47	5,89	0,15	5,56	0,44
9	8,50	0,48	7,95	0,11	6,10	0,73	5,59	0,17
10	6,70	0,72	5,65	0,75	5,40	0,68	5,31	0,96
11	7,10	0,30	7,00	0,60	5,41	0,34	5,34	0,42
12	7,70	0,93	7,45	1,18	5,35	0,71	5,25	0,65
13	6,84	0,16	6,23	0,37	5,45	0,50	5,32	0,59
14	7,25	0,24	7,10	0,30	5,46	0,54	5,38	0,98
15	7,80	0,59	7,50	0,55	5,50	0,47	5,30	0,47
16	6,90	0,95	6,34	0,44	5,69	0,51	5,35	0,48
17	7,30	0,41	7,20	0,36	5,55	0,37	5,45	0,46
18	7,95	0,40	7,60	0,39	5,89	0,25	5,50	0,38
19	6,47	0,27	5,57	0,46	5,18	0,52	5,11	0,48
20	6,60	0,37	5,96	0,21	5,35	0,15	5,10	0,64
21	6,48	0,37	5,82	0,35	5,30	0,41	4,81	0,53
22	6,55	0,33	6,10	0,31	5,60	0,62	5,20	0,75
23	6,90	0,54	5,98	0,49	5,50	0,50	5,20	0,57
24	6,52	0,57	6,06	0,50	5,40	0,17	5,07	0,85
25	6,67	0,60	6,24	0,51	5,79	0,52	5,25	0,22
26	7,00	0,42	6,10	0,25	5,65	0,56	5,30	0,83
27	6,88	0,47	6,87	0,32	5,80	0,64	5,38	0,42
28	6,42	0,30	6,00	0,49	5,52	0,36	5,17	0,81
29	6,25	0,54	5,90	0,54	5,43	0,61	5,00	0,56
30	6,49	0,32	6,60	0,85	5,81	0,87	5,30	0,43
31	6,48	0,33	6,40	0,29	5,50	0,33	5,20	0,51
32	6,21	0,25	6,56	0,46	5,70	0,58	5,31	0,33
33	6,00	0,34	5,74	0,41	5,24	0,47	4,79	0,36
34	6,20	0,25	6,05	0,38	4,99	0,24	4,56	0,33
35	6,48	0,15	5,96	0,46	5,95	0,23	5,06	0,28
36	6,66	0,62	5,90	0,37	5,75	0,42	5,00	0,73
37	6,59	0,29	5,70	0,42	5,63	0,23	4,90	0,51
38	6,93	0,48	6,18	0,32	5,93	0,27	4,85	0,40
39	6,55	0,21	5,63	2,01	5,91	0,43	4,90	0,29
40	6,36	0,28	5,50	0,37	5,85	0,32	5,12	0,70
41	7,02	0,14	6,20	0,30	5,70	0,50	5,48	0,35
42-OR	5,63	0,29	5,40	0,29	4,49	0,24	4,05	0,34

Ek Tablo 5 : Desilikasyonlu Buğday Saplarından Elde Edilen O<sub>2</sub>-NaOH Kağıt Hamurlarının Çeşitli Dövme Kademelerindeki Parlaklıkları (% BaSO<sub>4</sub>)

PİŞİRME NO	DÖVME KADEMELERİ							
	27 ± 2 SR°		35 ± 2 SR°		50 ± 2 SR°		65 ± 2 SR°	
	x	s	x	s	x	s	x	s
1	67,0	0,50	65,1	0,15	63,0	0,17	59,7	0,20
2	68,3	0,25	66,4	0,21	64,5	0,15	60,1	0,10
3	69,9	0,30	68,8	0,25	66,2	0,21	62,7	0,12
4	67,6	0,20	67,2	0,15	63,5	0,10	61,7	0,15
5	69,7	0,25	68,4	0,19	66,3	0,40	62,8	0,15
6	70,3	0,21	69,6	0,27	67,5	0,17	63,8	0,12
7	68,2	0,17	68,1	0,15	64,4	0,35	62,6	0,25
8	69,8	0,25	68,5	0,17	67,0	0,22	62,9	0,35
9	71,3	0,17	70,8	0,18	69,6	0,31	65,2	0,17
10	68,1	0,20	66,0	0,35	64,2	0,15	60,5	0,30
11	69,4	0,47	67,3	0,60	67,1	0,80	59,1	0,75
12	72,0	0,52	69,5	0,46	67,8	0,60	65,3	0,87
13	69,1	0,29	68,1	0,43	65,1	0,60	62,2	0,26
14	71,2	0,26	69,3	0,66	68,5	0,69	63,4	0,80
15	72,4	0,80	71,2	0,61	68,0	0,70	66,5	0,50
16	70,2	0,17	69,1	1,07	66,2	0,90	64,1	0,32
17	72,1	0,51	70,5	0,12	69,7	0,57	65,7	0,59
18	72,5	0,24	72,1	0,52	69,1	0,50	67,2	0,68
19	70,3	0,28	67,4	0,40	66,2	0,84	62,5	0,42
20	71,8	0,21	69,5	0,54	68,5	0,21	62,6	0,57
21	72,7	0,20	71,2	0,22	68,8	0,12	65,4	0,23
22	71,7	0,22	70,0	0,32	67,1	0,20	63,7	0,25
23	72,0	0,30	70,1	0,20	68,6	0,27	62,8	0,20
24	73,0	0,40	72,2	0,21	68,5	0,35	67,1	0,17
25	72,3	0,21	71,2	0,15	68,2	0,25	64,9	0,21
26	73,5	0,15	71,7	0,20	69,7	0,30	66,4	0,30
27	73,6	0,20	72,6	0,21	69,7	0,20	65,6	0,12
28	60,2	0,15	59,2	0,32	57,2	0,35	54,8	0,30
29	60,5	0,20	59,3	0,29	57,5	0,27	54,9	0,32
30	66,3	0,34	64,9	0,40	62,0	0,25	60,1	0,25
31	65,1	0,15	65,4	0,10	62,4	0,30	62,5	0,17
32	73,0	0,10	72,1	0,15	69,7	0,25	67,5	0,15
33	73,5	0,15	72,8	0,25	70,3	0,38	68,4	0,21
34	73,9	0,21	73,6	0,15	71,6	0,21	68,9	0,17
35	71,3	0,15	71,3	0,17	69,8	0,16	65,8	0,20
36	74,9	0,16	73,7	0,11	71,2	0,35	68,3	0,16
37	76,4	0,21	74,5	0,16	72,4	0,17	69,9	0,32
38	73,7	0,33	71,8	0,38	71,0	0,17	68,3	0,27
39	71,8	0,27	71,3	0,17	71,1	0,32	66,3	0,35
40	62,6	0,17	60,9	0,27	59,4	0,21	57,8	0,41
41	75,1	0,22	74,5	0,13	72,5	0,33	69,7	0,11
42-OR	60,2	0,21	59,6	0,17	58,7	0,25	57,0	0,13

Ek Tablo 6: Desilikasyonlu Buğday Saplatımından Elde Edilen O<sub>2</sub>-NaOH Kağıt Hamurlarının Çeşitli Dövme Kademelerindeki Beyazlığı

PIŞİRME NO	DÖVME KADEMELERİ			
	27 ± 2 SR°	35 ± 2 SR°	50 ± 2 SR°	65 ± 2 SR°
1	43,3	41,8	40,2	36,9
2	43,2	42,0	38,6	36,0
3	47,0	45,4	43,2	38,8
4	45,4	44,6	40,2	39,4
5	47,5	46,5	43,8	40,4
6	46,6	45,2	42,1	39,0
7	47,9	47,1	43,9	41,3
8	50,0	48,1	46,1	43,7
9	51,2	50,6	46,9	44,1
10	44,2	42,6	40,0	36,9
11	47,1	44,5	41,8	39,1
12	45,4	44,8	42,1	39,0
13	49,4	48,5	44,8	42,0
14	48,8	48,6	45,3	41,3
15	49,9	48,4	45,0	41,9
16	50,5	48,4	45,7	42,4
17	49,3	48,9	45,6	42,4
18	55,6	55,0	51,1	47,2
19	48,1	46,0	42,4	40,1
20	48,1	46,1	41,9	38,5
21	50,6	47,8	44,8	42,0
22	48,8	46,9	43,7	40,3
23	49,2	46,6	43,9	40,8
24	51,4	49,0	45,7	41,9
25	52,0	50,1	46,6	42,6
26	54,8	52,9	49,8	46,7
27	55,8	52,6	49,9	46,9
28	40,5	39,0	37,0	34,9
29	41,0	39,6	37,1	35,3
30	46,4	44,8	41,0	39,4
31	46,6	45,4	43,5	40,4
32	52,0	50,2	47,7	44,8
33	55,1	52,9	50,0	46,2
34	58,9	58,0	55,8	52,3
35	52,9	51,2	48,6	46,0
36	57,4	55,5	52,7	49,8
37	58,4	56,2	53,5	50,0
38	55,0	52,6	50,8	47,8
39	52,0	50,7	48,6	46,3
40	42,9	41,5	40,2	38,1
41	57,6	56,3	54,3	51,2
42-OR	38,2	39,2	40,1	36,4



Ek Tablo 7: Desilikasyonlu Buğday Saplarından Elde Edilen O<sub>2</sub>-NaOH Kağıt Hamurlarının Çeşitli Dövme Kademelerindeki Baskı Opaklığı (%)

PİŞİRME NO	DÖVME KADEMELERİ			
	27 ± 2 SR°	35 ± 2 SR°	50 ± 2 SR°	65 ± 2 SR°
1	90,5	89,0	85,1	81,5
2	86,8	87,6	85,3	80,4
3	89,0	87,7	85,3	79,9
4	86,5	84,1	79,4	77,2
5	85,7	83,8	80,2	76,8
6	88,4	87,3	84,4	80,1
7	88,8	87,3	84,5	79,2
8	88,8	85,8	82,8	80,4
9	86,8	86,1	82,9	78,6
10	88,8	87,4	83,1	80,5
11	88,6	85,5	83,1	80,6
12	84,9	83,2	80,7	77,6
13	87,3	86,2	84,6	80,8
14	84,5	83,4	79,8	74,5
15	85,7	83,4	78,9	74,6
16	83,8	82,9	80,8	76,6
17	89,1	87,6	84,5	81,4
18	87,6	86,3	83,8	80,6
19	89,4	87,0	83,3	81,1
20	88,8	85,7	82,0	79,8
21	87,5	84,5	82,5	79,5
22	85,9	84,3	81,2	78,1
23	86,1	83,8	80,8	78,7
24	83,0	80,6	78,3	76,6
25	84,9	84,1	82,0	77,5
26	87,0	85,5	82,0	78,3
27	73,3	81,0	78,5	75,6
28	90,4	88,9	86,8	82,2
29	90,8	89,2	84,9	85,2
30	89,0	88,0	83,4	80,9
31	89,9	88,2	86,1	83,0
32	88,4	86,1	83,2	80,3
33	86,3	84,4	80,4	76,8
34	86,3	85,7	82,6	78,3
35	86,7	85,3	81,8	79,4
36	84,6	75,8	79,0	76,0
37	83,8	68,9	79,3	75,0
38	84,9	77,5	81,3	77,5
39	85,7	84,2	82,0	84,8
40	90,6	89,7	87,6	86,9
41	83,6	81,9	79,5	75,7
42-OR	89,8	91,4	92,3	88,7

Ek Tablo 8: Desilikasyonlu Buğday Saplıından Elde Edilen O<sub>2</sub>-NaOH Kağıt Hamurlarının Çeşitli Dövme Kademelerindeki Gramajı (g/m<sup>2</sup>)

PİŞİRME NO	Dövme KADEMELERİ			
	27 ± 2 SR°	35 ± 2 SR°	50 ± 2 SR°	65 ± 2 SR°
1	72,4	71,7	67,2	66,0
2	69,8	71,4	72,5	70,5
3	72,1	71,7	71,1	71,1
4	71,1	66,8	67,7	67,2
5	69,3	69,3	69,3	68,3
6	69,2	70,5	70,9	68,6
7	68,4	67,4	70,0	69,4
8	69,3	68,0	67,6	66,6
9	70,4	69,9	69,0	68,7
10	70,6	69,8	68,6	67,9
11	71,9	69,9	69,9	68,9
12	70,5	66,6	69,1	68,9
13	70,5	70,0	69,7	69,4
14	71,6	72,0	71,2	69,4
15	70,6	69,3	68,5	68,2
16	66,2	69,1	69,0	67,9
17	71,9	71,7	71,4	70,7
18	72,6	72,3	72,0	71,9
19	72,3	70,6	70,3	68,7
20	72,3	70,5	70,0	68,7
21	69,1	68,6	66,4	64,6
22	70,9	69,9	69,9	68,8
23	72,8	70,9	69,7	68,4
24	64,2	56,9	62,9	62,4
25	71,4	70,7	70,2	70,2
26	71,2	71,8	70,3	69,1
27	69,6	69,4	68,4	47,8
28	68,3	66,5	65,2	60,8
29	71,6	70,5	65,3	69,0
30	72,1	71,3	70,6	69,1
31	71,6	70,8	70,1	79,1
32	71,3	70,4	69,3	69,2
33	70,9	70,7	68,7	68,7
34	70,6	70,3	68,6	68,0
35	71,5	70,8	69,6	69,8
36	69,7	68,9	68,3	67,3
37	70,0	68,9	68,6	67,5
38	71,7	72,5	72,4	70,6
39	71,4	71,7	70,4	69,4
40	73,0	72,5	70,6	70,3
41	68,5	67,5	67,1	65,2
42-OR	70,9	70,8	69,6	69,0

Ek Tablo 9 : Desilikasyonlu Buğday Saplarından Elde Edilen O<sub>2</sub>-NaOH Kağıt Hamurlarının Çeşitli Dövme Kademelerindeki Kalınlıkları (µm)

PİŞİRME NO	DÖVME KADEMELERİ							
	27 ± 2 SR°		35 ± 2 SR°		50 ± 2 SR°		65 ± 2 SR°	
	x	s	x	s	x	s	x	s
1	117,1	4,1	109,1	2,2	102,1	4,1	95,1	4,6
2	112,1	3,8	106,6	6,2	101,0	0,0	94,3	1,9
3	116,6	4,4	106,0	1,4	101,4	4,9	92,0	3,0
4	115,6	7,6	104,8	1,4	93,9	3,4	92,3	2,6
5	106,3	5,2	96,3	1,8	93,0	3,5	84,9	2,0
6	104,9	2,7	98,0	1,8	98,7	3,3	88,6	2,1
7	104,0	3,5	99,9	4,7	91,6	4,0	86,7	3,0
8	102,1	3,5	96,6	4,2	87,8	1,9	85,9	4,3
9	106,1	3,6	102,0	2,8	94,9	1,8	87,4	2,6
10	109,9	4,7	103,1	5,8	93,4	1,7	89,1	4,0
11	121,3	7,4	100,9	1,2	95,5	3,8	91,0	2,7
12	107,0	3,6	96,7	4,6	92,0	2,4	85,9	3,0
13	113,6	5,5	107,4	1,5	95,0	2,8	92,0	3,6
14	149,3	16,6	139,4	12,2	119,3	14,8	106,0	13,0
15	109,5	7,5	106,2	12,0	92,1	1,8	89,5	5,3
16	106,0	3,3	107,0	10,2	94,8	2,5	88,8	4,0
17	126,3	10,0	114,7	6,9	108,8	1,7	102,4	2,3
18	116,4	4,9	106,4	3,2	98,0	2,5	91,1	1,4
19	136,3	12,7	123,0	6,8	107,0	4,9	99,7	3,1
20	135,0	7,9	114,0	5,4	98,7	3,5	91,7	3,7
21	134,4	9,7	112,4	6,1	95,9	2,9	77,8	14,2
22	123,0	8,0	112,6	1,6	105,6	2,5	98,4	3,6
23	129,1	7,1	110,1	6,3	104,4	6,4	96,1	2,9
24	129,7	8,0	103,3	12,0	100,6	7,8	88,4	3,2
25	122,3	10,8	105,4	3,4	96,3	2,2	92,6	2,6
26	126,1	10,4	109,0	1,6	102,0	4,3	95,0	2,7
27	114,3	6,8	101,7	5,1	94,9	2,9	90,9	4,9
28	108,9	5,2	96,7	2,4	90,9	3,6	79,7	7,3
29	109,9	3,0	101,1	2,2	87,7	4,5	91,0	2,8
30	111,1	5,4	102,3	4,1	95,1	2,9	88,1	1,9
31	111,1	7,0	104,9	2,4	102,8	15,2	92,4	1,7
32	108,0	4,8	102,1	6,3	91,1	2,2	86,0	2,0
33	104,3	3,4	98,3	1,4	89,9	1,3	84,6	2,3
34	104,0	3,4	98,4	3,0	93,0	4,4	84,1	1,1
35	107,0	3,6	99,0	3,4	93,6	4,3	89,5	2,9
36	106,0	5,4	96,6	2,1	91,4	1,7	87,7	4,4
37	103,0	4,1	97,3	3,6	92,6	7,1	84,9	3,4
38	107,0	1,8	105,0	4,2	97,4	1,8	92,9	4,3
39	107,0	4,9	105,0	3,3	100,0	3,6	92,0	2,1
40	115,0	3,6	104,0	2,3	97,7	2,2	95,1	3,0
41	102,0	3,0	97,7	2,1	91,7	2,5	85,4	2,0
42-OR	119,0	5,3	109,3	2,2	101,9	1,4	100,9	2,7

Ek Tablo 10: Desilikasyonlu Buğday Saplarından Elde Edilen O<sub>2</sub>-NaOH Kağıt Hamurlarının Çeşitli Dövme Kademelerindeki Rutubetleri

PİŞİRME NO	Dövme KADEMELERİ			
	27 ± 2 SR°	35 ± 2 SR°	45 ± 2 SR°	65 ± 2 SR°
1	7,5	7,6	7,5	7,9
2	6,4	6,8	7,0	7,5
3	7,0	6,7	7,4	7,5
4	6,5	7,0	6,9	7,1
5	6,9	7,0	7,2	7,2
6	6,7	8,5	7,3	7,5
7	6,9	7,0	7,2	7,1
8	6,4	6,6	7,1	6,7
9	5,1	6,3	6,5	6,4
10	6,4	6,5	6,8	7,0
11	6,5	7,1	7,3	8,2
12	6,7	6,9	7,7	7,3
13	6,6	7,0	7,1	7,1
14	9,2	6,9	7,1	7,3
15	7,3	9,0	6,8	5,5
16	7,3	7,8	7,3	7,5
17	6,1	6,0	5,9	9,3
18	5,9	6,5	6,6	8,5
19	4,6	7,3	7,5	7,5
20	6,3	6,8	7,2	7,2
21	6,0	7,3	4,5	7,5
22	6,7	7,6	7,6	7,6
23	6,5	6,8	7,0	7,4
24	6,3	7,3	7,6	7,4
25	6,4	7,4	7,4	7,6
26	5,6	6,4	6,6	7,4
27	6,6	7,2	7,5	4,5
28	6,6	7,1	7,7	7,6
29	7,4	8,3	7,5	7,3
30	6,5	7,2	6,3	6,6
31	6,6	5,6	7,2	7,5
32	7,1	7,4	7,4	7,3
33	7,5	6,8	7,2	8,3
34	6,4	6,1	7,2	7,3
35	7,0	6,9	6,8	7,4
36	8,9	7,0	7,3	6,9
37	6,8	7,2	7,0	7,0
38	6,9	7,2	7,4	7,2
39	7,6	6,7	7,1	6,8
40	7,0	7,3	7,4	7,4
41	7,2	7,5	7,2	7,2
42-OR	6,6	7,5	7,7	7,5

Ek Tablo 11 : Desilikasyonlu Buğday Saplarından Elde Edilen O<sub>2</sub>-NaOH Kağıt Hamurlarının Çeşitli Dövme Kademelerindeki Yoğunluk ve Hacimliliği (g/cm<sup>3</sup> ; cm<sup>3</sup>/g)

PIŞİRME NO	DÖVME KADEMELERİ							
	27 ± 2 SR°		35 ± 2 SR°		50 ± 2 SR°		65 ± 2 SR°	
	x	s	x	s	x	s	x	s
1	0,6	1,6	0,7	1,5	0,7	1,5	0,7	1,4
2	0,6	1,6	0,7	1,5	0,7	1,4	0,7	1,3
3	0,6	1,6	0,7	1,5	0,7	1,4	0,8	1,3
4	0,6	1,6	0,6	1,6	0,7	1,4	0,7	1,4
5	0,7	1,5	0,7	1,4	0,7	1,3	0,8	1,2
6	0,7	1,5	0,7	1,4	0,7	1,4	0,8	1,3
7	0,7	1,5	0,7	1,5	0,8	1,3	0,8	1,2
8	0,7	1,5	0,7	1,4	0,8	1,3	0,8	1,3
9	0,7	1,5	0,7	1,5	0,7	1,4	0,8	1,3
10	0,6	1,6	0,7	1,5	0,7	1,4	0,8	1,3
11	0,6	1,7	0,7	1,4	0,7	1,4	0,8	1,3
12	0,7	1,5	0,7	1,5	0,8	1,3	0,8	1,2
13	0,6	1,6	0,7	1,5	0,7	1,4	0,7	1,3
14	0,5	2,0	0,5	1,9	0,6	1,7	0,6	1,5
15	0,6	1,6	0,6	1,5	0,7	1,3	0,8	1,3
16	0,6	1,6	0,6	1,5	0,7	1,4	0,8	1,3
17	0,6	1,7	0,6	1,6	0,6	1,5	0,7	1,4
18	0,6	1,6	0,7	1,5	0,7	1,4	0,8	1,3
19	0,5	1,9	0,6	1,7	0,7	1,5	0,7	1,5
20	0,5	1,9	0,6	1,6	0,7	1,4	0,7	1,3
21	0,5	1,9	0,6	1,6	0,7	1,4	0,8	1,2
22	0,6	1,7	0,6	1,6	0,7	1,5	0,7	1,4
23	0,6	1,7	0,6	1,6	0,7	1,5	0,7	1,4
24	0,6	1,7	0,6	1,6	0,7	1,5	0,7	1,4
25	0,5	2,0	0,5	1,8	0,6	1,6	0,7	1,4
26	0,6	1,8	0,6	1,5	0,7	1,4	0,7	1,4
27	0,6	1,6	0,7	1,5	0,7	1,4	0,7	1,3
28	0,6	1,6	0,7	1,4	0,7	1,4	0,8	1,3
29	0,7	1,5	0,7	1,4	0,7	1,3	0,8	1,3
30	0,6	1,5	0,7	1,4	0,7	1,3	0,8	1,3
31	0,6	1,6	0,7	1,5	0,7	1,5	0,8	1,2
32	0,7	1,5	0,7	1,4	0,8	1,3	0,8	1,2
33	0,7	1,5	0,7	1,4	0,8	1,3	0,8	1,2
34	0,7	1,5	0,7	1,4	0,7	1,4	0,8	1,2
35	0,7	1,5	0,7	1,4	0,7	1,3	0,8	1,3
36	0,7	1,5	0,7	1,4	0,7	1,3	0,8	1,3
37	0,7	1,5	0,7	1,4	0,7	1,3	0,8	1,3
38	0,7	1,5	0,7	1,4	0,7	1,3	0,8	1,3
39	0,7	1,5	0,7	1,5	0,7	1,4	0,7	1,3
40	0,6	1,6	0,7	1,4	0,7	1,4	0,7	1,3
41	0,7	1,5	0,7	1,5	0,7	1,4	0,8	1,3
42-OR	0,6	1,7	0,6	1,5	0,7	1,5	0,7	1,5

## ÖZGEÇMİŞ

İlhan Deniz, 14.09.1961 senesinde Trabzon'da doğdu. İlk ve Orta Öğrenimini Trabzon-Beşikdüzü Lisesi'nde tamamlayan Deniz, 1984 senesinde K.T.Ü. Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. Aynı sene, Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Programına başladıktan sonra Ağustos 1986'da aynı Anabilim Dalı'na Araştırma Görevlisi olarak atandı. Ocak 1987'de Yüksek Lisans Programını tamamlayarak 1988'de K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Lif ve Kağıt Teknolojisi Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doktora Programına başladı.

Halen, aynı Anabilim Dalı'nda doktora çalışmasını sürdüren Deniz'in ikisi yurt içi, biri yurt dışı olmak üzere üç adet makalesi bulunmaktadır.

