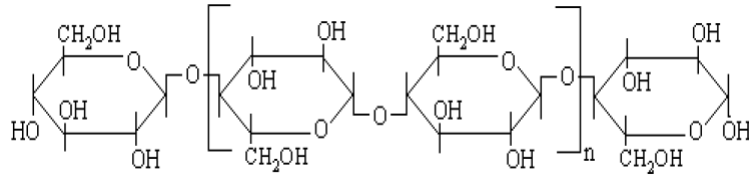


**Selüloz**, odun, keten, bambu, pamuk ve diğer bitkisel materyallerin hücre çeperinin temel maddesini oluşturmaktadır. Selülozla beraber selüloz asetat, selüloz nitrat gibi türevleri de suni ipek, barut, plastik, fotoğraf filmi, selülozik vernik gibi materyallerin üretiminde kullanılmaktadır. Molekül bakımından lineer bir polimer olup zincir şeklinde moleküllerden oluşmakta ve yapı taşı glikoz anhidrit birimleridir. Bu birimler birbiri ile 1-4~ glukozidik bağlarıyla bağlanmıştır. Asidik hidroliz sonucu reaksiyon ürünü olarak sadece glukoz, ara ürün olarak da sellobioz, sellotrioz vb. oluşmaktadır.



Hücre çeperi içinde yer alan selüloz dışındaki polimerik amorf hidrokarbonlara **hemiselüloz** denilmektedir. Hemiselüloz, **alkalen sulu çözeltilerde kolaylıkla çözünebilir ve asitlerin etkisiyle kısmen kolaylıkla hidroliz olabilen maddelerden meydana gelmektedir.** Selüloz homopolisakkaritlere girerken hemiselülozlar heteropolisakkaritler grubuna girerler. Hemiselüloz tüm odun türlerinde odun kuru ağırlığının %20-%30'unu oluşturur ve dallanmış molekül zincirlerinden meydana gelir. Hemiselülozların birçoğu nişasta gibi rezerv maddesi olarak odunda yer alır. Selüloz %17.5'lik NaOH'da çözünmediği halde hemiselülozlar çözünür. Polymerizasyon derecesi daha düşüktür

**Lignin** karbonhidrat olmayan kompleks yapıda bileşiktir. Lignin iğne yapraklı ağaç odunlarında %25-%35, yapraklı ağaç odunlarında%17-%25 oranında bulunur. Yapı taşı fenil propan ünitesidir. Suyu iten bir madde olan lignin, selülozu yarı selülozlara bağlayarak ağaçsı yapıyı ortaya çıkarır. Bu nedenle ağacın veya odunun selüloz, yarı selüloz ve ligninden meydana gelen kompozit bir yapısı bulunmaktadır. Bu haliyle lignin doğal bir polimer veya çimento olarak görülebilir. Lignin ne bir polisakkarit, ne bir lipid, ne de bir DNA veya RNA dır. Aromatik ve alifatik işlevleri olan bir yapısı bulunmaktadır. Kaotik bir yapısı olduğu da söylenmektedir. Optik olarak pasiftirler.

### **Odun Ekstraktifleri (terabentin ?)**

Odun ekstraktifleri odunun petrol eteri, dietil eter, diklorometan, aseton, metanol ve su gibi nötral çözücülerde çözünebilen bileşiklerini kapsamaktadır. Ağacın ekstraktif miktarı; türe, mevsime, iklime, toprağa ve ağaçtan ağaca farklılık gösterir. Ağaç malzemenin istif ve depolanması sırasında da ekstraktif madde miktarı değişmektedir. Ekstraktifler, karbonhidrat orijinli olup, odunda fonksiyonlarına bağlı olarak oluşmakta ve yerleşmektedir. Odunda belirli miktarda bulunan ekstraktiflerin odunun dayanıklılığı, rengi, selüloz hammaddesi olarak kullanılabilme ve diğer özellikleri üzerinde önemli ölçüde etkisi bulunmaktadır. Ekstraktif maddeler; lipitler, terpenoitler, fenoller, trapolenler, küçük molekülü karbon hidratlar, pektinler, nişasta ve protein bileşikleri gibi çok farklı bileşik

### **Terebentin**

Yumuşak ağaçların kraft sürecinde, her ton selüloz için 10 kg monoterpen uçucu olarak açığa çıkar. Bir maya aracılığıyla yakalanabilir. Distilasyon sonrası terebentin elde edilir. Bir çok ülkede terebentin selüloz üretimi sırasında çözgenle de elde edilir. Sulfat terebentini adını da ilgili süreçten alır. Çeşitli kimyasalların, reçinelerin üretiminde kullanılır. Ayrıca hoş koku ve lezzet kazandırmak amacıyla da kullanılır. En büyük kullanım alanı çam yağı üretimidir.

### **Çam sakızı**

Yumuşak ağaçların kraft sürecinde, uçucu olmayan ekstreler arasında reçine asitlerinin sabunları ve yağ asitleri de bulunur. Bunlar pişirme sonrası siyah likörden ayrıştırılırlar. Ham çam sakızı, bir ton selüloz üretimi için 50 kg'ı bulur. Ham maddenin distilasyonu sonrasında ortaya % 25 oranında çam reçinesi, % 30 oranında yağ asitleri (oleik asit ve linoleik asit) elde edilir. Geriye karışım halinde zift kalır. Reçinenin çoğu kağıt fabrikalarında tutkal olarak kullanılır. Bir kısmı zamk üretiminde, bir kısmı da mürekkeplerde kullanılır.

### **Etanol**

Asidik sülfite selülozu sürecinde, polisakkaritlerin bir kısmı hidroliz yoluyla heksoz ve pentozaya dönüşür. Bunlar likör içinde kalırlar ve bazı fabrikalarda fermentasyon yoluyla alkole çevrilirler. Bir kısım selüloz fabrikalarında ise ağacın kullanılmayacak dalları ve parçalarından alkol üretimi yapılır.

### **Vanilya**

Vanilya yiyeceklere koku kazandırmak için kullanılır. Lignosulfonatlırdan alkali ortamda ve yüksek sıcaklıkta elde edilir. Başka sentetik üretim yolları da bulunmaktadır. Ayrıca vanilya bitkisi de üretim için kullanılmaktadır.

M.Ö.4000 Eski Mısırlılar kağıdın atası ve birçok dilde ona adını veren bizim bildiğimiz şekliyle kağıt benzeri ilk maddeyi Papirüs bulmuşlardır. Papirüs adı bir kamış varyetesi olan ve Nil nehri kıyısında yetişen Papyrus antiquorum bitkisinden Gelmektedir Papirüs, dokunarak hasır haline getirilmiş saz kamışlarının dövülerek sert ve ince bir sayfa haline getirilmesiyle oluşmuştur. İngilizce haliyle kağıt demek olan paper kelimesi de papirüs olarak günümüze kadar gelmiş bir kelimedir. M.Ö.356–323 yıllarında Büyük İskender Mısır'ı fethedince Yunanlılar Papirüsü öğrendiler. Daha sonra, oradan da kullanımı İtalya'ya ve Akdeniz'e yayılmıştır



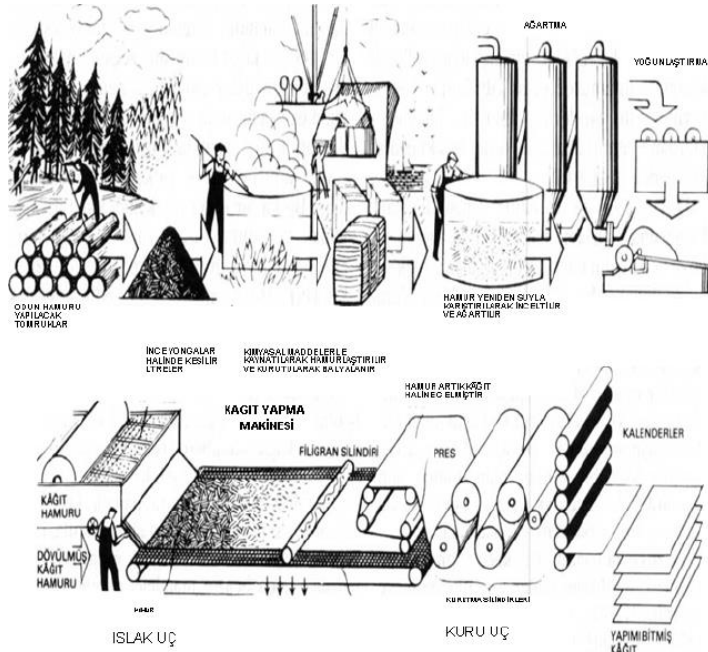
Bildiğimiz haliyle kağıt, M.S. 105 yılında Çinli bir askeri mahkeme memuru olan Ts'ai Lun tarafından bulunmuştur. İnanışa göre Ts'ai dut kütüğünü karışımı ve ufak bez parçalarını suyla karıştırmış bu karışımı ezerek bir kağıt hamuru haline getirmiş, suyunu çıkararak incelttiği karışımı güneşte kurumaya bırakmıştır. Böylelikle kağıt doğmuş, bu karışım insanoğlunun en harika iletişim inkılabı olmuştur. Ancak, Çin'de 1978 yılında yapılan arkeolojik kazılarda bulunan kağıt parçalarının tarihi M.Ö. 73-49 yıllarına kadar gittiği bulunmuştur. Bu bulguya dayanılarak kağıdın icadının Batı Hun Hanedanına ait olduğu kabul edilmektedir

#### Kâğıt Çeşitleri

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

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

18. yüzyılda Rene de Reaumur eşek arılarının yuvasını incelediğinde, yuvaların bitki artıklarından olduğunu ve yapısal bakımdan kağıda benzediğini fark etmiş, 1719 yılında bundan esinlenerek kendir ve paçavra yerine odundan kağıt yapılabileceğini ileri sürmüştür. Friedrich G. Keller bundan esinlenip odun liflerini kullanarak kağıt yapan bir makinenin patentini almıştır



### Kâğıt Yapımı

Kâğıt imalatı yapan fabrikaları; kâğıt hamuru fabrikaları -bugün selüloz fabrikaları olarak bilinmektedir ve kâğıt fabrikaları olarak ikiye ayırmak mümkündür. Ancak bugün kâğıt fabrikaları hem kâğıt hem de hamur üretimi yapan entegre tesisler olarak kurulmaktadır. Hamur üretim bölümünde çeşitli metotlarla söz konusu hammaddelerden kâğıt hamuru üretilir. Üretilen hamur ya sulu halde uygun karışımlar ile doğrudan doğruya kâğıt makinesine verilir veya suyu alınarak yoğunlaştırılmış halde satılır.

#### Mekanik selüloz hamur üretimi

Genellikle meşe gibi bazı yapraklı ağaçların dışında ağaçlar 1-1,5 m boylarda kesilerek, gerekiyorsa nemlendirildikten sonra, taşlı liflendirici denilen bir makinada liflerine ayrılarak lif su karışımı süspansiyonu elde edilir. muhtelif eleklerden geçirildikten sonra, kâğıt makinası hamur hazırlamaya yollarır

#### Rafinör mekanik hamuru

Bu yöntemde de kimyasal madde kullanılmaz, ağaç yongaları diskli rafinörlerde liflerine ayrılarak, hamur üretimi yapılmaktadır.

#### Termomekanik hamur

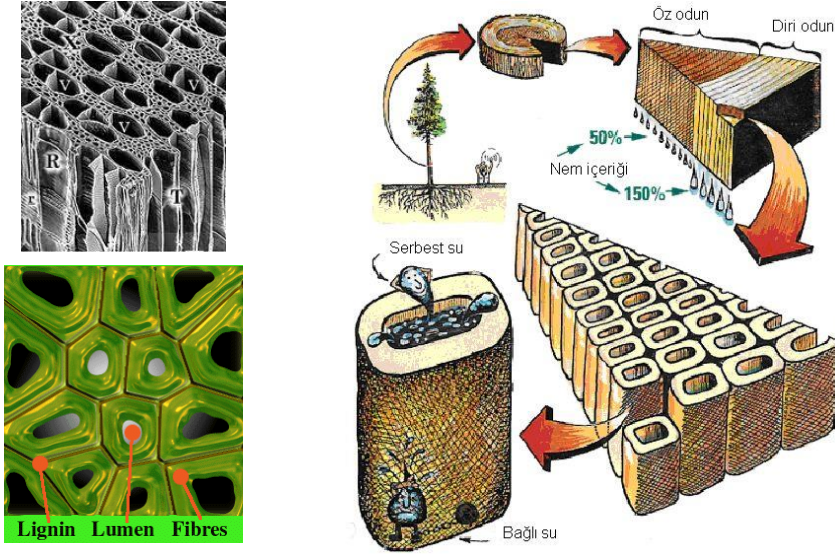
Rafinör mekanik hamur usulünden farklı olarak odun yongalarının rafinöre girmeden önce buharla ön işlem uygulayarak yumuşatılmasıdır. Bundan dolayı liflendirme işleminde lifler daha az hasar görerek daha iyi nitelikte bir hamur elde edilebilir.

#### Kimyasal hamur (selüloz)

Yarı kimyasal hamur üretim yöntemleri olmakla beraber birçok kimyasal hamur üretim yöntemi bulunmaktadır. Bunlardan en yaygın olarak kullanılan sülfat (Kraft) yöntemidir. Bunun 7yanında Soda prosesi ve süfit prosesi de bulunmaktadır.

## Piştirme .....

Piştirmede amaç odunda bulunan hemiselüloz ve ligninin mümkün olduğu kadarının çözeltiye geçmesini sağlamaktır. Bu arada selüloz mümkün olduğunca değişikliğe uğramamalıdır.



## SELÜLOZ ÜRETİMİ

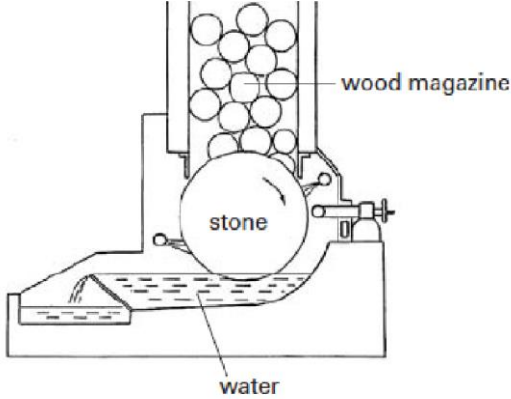
Ağaç kütüklerini taş değirmenlerde öğütmeye ve rifaynerden geçirmeye (**SGW, Stone Ground Wood**) mekanik selüloz süreci adı verilir.

### Mekanik selüloz hamur üretimi

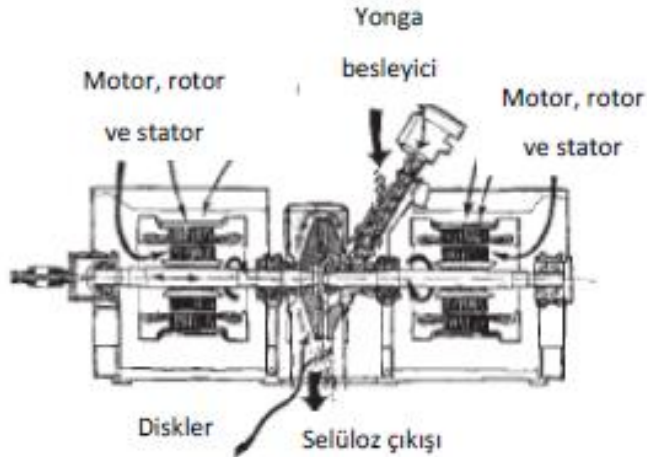
Genellikle meşe gibi bazı yapraklı ağaçların dışında ağaçlar 1-1,5 m boylarda kesilerek, gerekiyorsa nemlendirildikten sonra, taşlı liflendirici denilen bir makinada liflerine ayrılarak lif su karışımı süspansiyonu elde edilir. Kirlilik yaratacak maddeleri ve büyü kıymıkları ayırmak için muhtelif eleklerden geçirildikten sonra, kağıt makinası hamur hazırlama kısmına veya kesafeti arttırılarak özel havuzlarda depolanır.

Tomrukların makinaya verildiği bölmelerine göre, zinciri veya pistonlu olarak ayrılabilir. Pistonlular ise kendi içinde tek cepli ve çok cepli gibi tasarımları mevcut. Tomruk, basınç uygulanarak dönen bir taşla bastırılır, yaklaşık 1,5 m çapı olan taş suni taştır. İşlem çok basit olmakla beraber, çıkan hamurun kalitesini kontrol altında tutma zorluğu, işlemin en büyük dezavantajını teşkil etmektedir. Bir ton mekanik hamur üretebilmek için 2,33 m<sup>3</sup> kabuğu soyulmuş oduna (verim %98) , 10-15 m<sup>3</sup> temiz suya ve 800-1500 kWh elektrik enerjisine ihtiyaç vardır. Ayrıca bu hamurla her tür kağıdı üretmek mümkün değildir. Daha çok rengin ve fiziksel direncin daha az önemli olduğu ve hacimliliğin önemli olduğu kağıt türlerinin yapımında kullanılmaktadır.

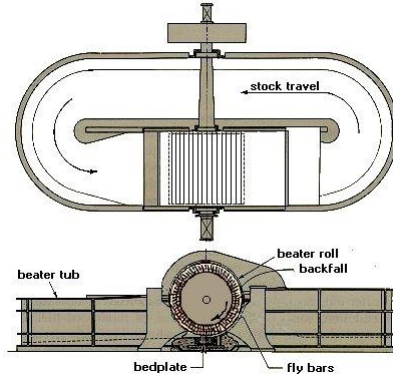
Beyazlık ve opaklık mekanik selülozlarda birinci derecede önemlidir. Birinci kalite yeni kesim alaçamda, ağartma öncesi beyazlık değerleri %60-%63 (ISO) arasındadır. Beklemiş alaçalarda daha düşük değerler görülür. Ağartma, kalite kazandırmak açısından gereklidir. Bu durumda beyazlık % 80 (ISO) lere yükselir. Beyazlatma işleminde hidrojen peroksit kullanılır. Hidrosülfid kullanımı da görülmektedir. Her iki ağartma maddesi de elyafta kayba neden olmaz. Bu nedenle işlemin adına **lignin tutucu ağartma** da denir. Güneş ışığının sarartma etkisi mekanik selülozda çok güçlüdür. Kalıcı beyazlık istendiğinde kimyasal selüloz kullanılması gerekir. Sararmanın başlıca nedeni ışık ve ısıdır. Bunun temel nedeni lignindir. Odundaki ligninde 300-400 nm deki ışığı emme özelliği olan bazı işlevsel gruplar bulunur. Selüloz veya kağıda ışık düştüğünde, bazı olaylar gelişir. Işığın bir kısmı yansırken bir kısmı da emilir.



Bunun dışında kullanılan ikinci yöntem odunu yongalayarak rifaynerlerde öğütmektir. Bu yöntemde termomekanik selüloz (TMP) üretimi denilmektedir.



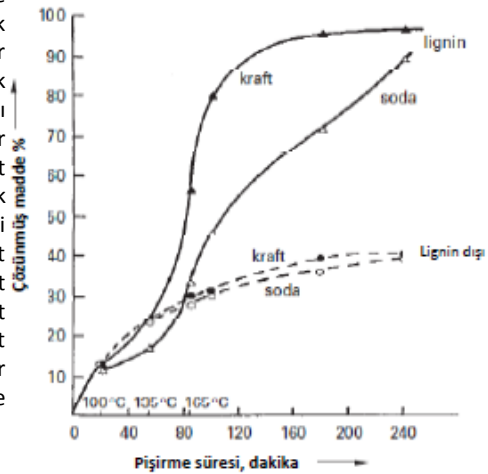
Yongalar kısa süreli 115–155 °C sıcaklıkta ön ısıtmadan geçirilir. Öğütme basınç altında olur. Buna da termomekanik selüloz üretimi denir.



Hollander

### Kimyasal selüloz

Kimyasal selüloz üretimi bisülfid veya hidroksil iyonlarını, bazen de her ikisini kullanarak (kraft selülozu) ligninin suda çözünabilir olmasını sağlar. Yıllık bitkiler için kullanılan soda süreci (sodyum hidroksitli) ticari olarak daha az kullanılmaktadır. Kimyasal selüloz denildiğinde akla sülfid selülozu ve kraft selülozu (sülfat selülozu) gelir. Sülfid süreci 1866 da İngiltere'de keşfedilmiştir. Kraft (sülfat) süreci 1879 da Almanya'da bulunmuştur. Ağartılmamış ve yarı ağartılmış kraft selülozu, dayanıklılık gerektiren kağıt ürünlerinde kullanılır. Her iki selüloz da dünyada yaygın olarak kullanılmaktadır. İkinci dünya savaşı sırasında esmer kraft selülozunun klor dioksitle ağartılması yöntemi bulundu. Kraft sürecinin, ağaç türünden bağımsız olarak dayanıklı elyaf vermesi ve kimyasal geri kazanmanın verimli olması nedeniyle sülfid selülozu fabrikalarının pek çoğu kraft sürecine döndüler. Günümüzde kraft selülozu sodyum sülfat ve sodyum hidroksit karışımıyla yapılır. Bu çözeltiye beyaz likör denir ve süreç kimyasal selüloz üretiminde hakim konumdadır.



### 1. Kraft Hamur Üretimi ( Sülfat Yöntemi)

Piştirme kazanı içerisine konan odun yongaları 160-170°C'de piştirme çözültisi ile muamele edilir. Kraft piştirmesinin temel amacı ligninin odun yongasından çözünerek uzaklaştırılmasıdır. Kraft piştirme çözültisi ile karbonhidrat kısmından kayıp vermeden kâğıt hamuru üretmek mümkün değildir. Bunun neticesinde tipik Kraft piştirme işlemiyle odundaki ligninin %80'i, hemiselülozların %50'si ve selülozun da %10'u çözünmektedir. Kraft yönteminde, piştirme çözültisi NaOH (soyum hidroksit) ve Na<sub>2</sub>S (sodyum sülfid) kimyasal maddeleri kullanılarak hazırlanmakta olup beyaz çözülti olarak isimlendirilmektedir. Beyaz çözülti kuvvetli alkali solüsyon olarak nitelendirilir (pH~14). Piştirme çözültisinin laboratuvar koşullarında hazırlanması, bu iki kimyasal maddenin piştirme koşullarında ön görülen miktarlarda alınıp suda çözündürülmesiyle, fabrikalarda ise geri kazanma ünitelerinde elde edilen yeşil çözültinin kostikleştirilmesi yoluyla gerçekleştirilmektedir. Kraft piştirme çözültisinin başlıca aktif elemanları olarak OH<sup>-</sup> ve HS<sup>-</sup> iyonları üzerindedir.

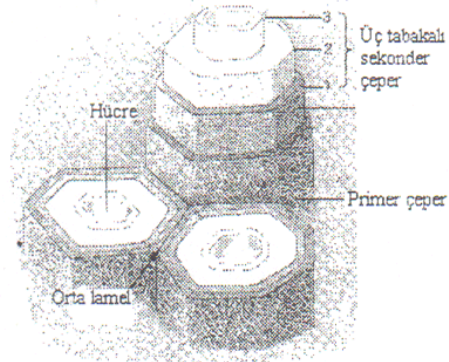
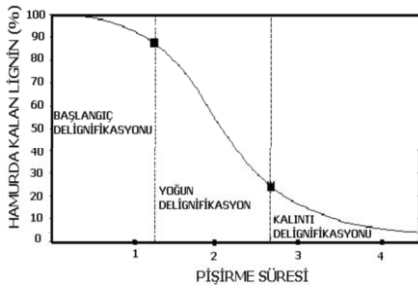
Ağartılabilir özellikte ve sağlam bir kimyasal hamur üretmek için kontrol edilmesi gereken iki önemli etken vardır. Bunlardan birisi hamurda kalan **lignin oranı**, diğeri ise selülozun kimyasal bozulmaya uğrama derecesidir (**viskozitesi**). Kolay ağartılan ve direnç özellikleri yüksek bir hamur elde etmek için birbiriyle çelişen bu iki değerin titizlikle kontrol edilmesi piştirme işleminin hamur kalitesi açısından bir optimum noktada bitirilmesi gerekir

#### Kappa sayısı

Geleneksel olarak kraft selülozunda kalan lignin miktarı kappa sayısı ile ölçülür. Kappa sayısı sadece lignini değil, selüloz içindeki tüm oksitlenebilir yapıları da ifade eder. Kappa sayısı asidik permanganat tüketimi ile belirlenir. Normal şartlarda bir gram kemik kuruluğundaki selülozda tüketilen potasyum permanganatın, gramın onda bir seviyesindeki değeriyle ifade edilmesidir. Düşük kappa sayısı selülozda düşük lignin bulunduğunu gösterir. Yüksek sayı ise yüksek ligninli olduğunu gösterir. Kappa sayısı ağartılabilir selülozlarda 25-30 arası, torbalık selülozlarda 45-50 arası ve olukluda kullanılacak selülozlarda 60-90 arasıdır.

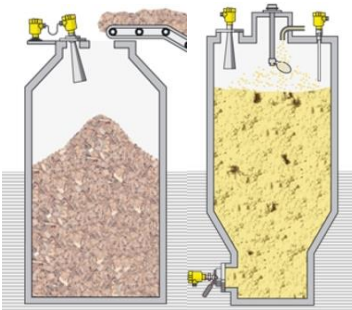
**Lignin Reaksiyonları:** Orta lamel %70–80 oranında ligninden oluşmaktadır. Ancak bu toplamda %70–80 oranında lignin içeren sekonder çepere göre daha incedir. Sonuç olarak orta lamel toplam ligninin %20'sini oluşturmaktadır. Kraft hamur üretimi süresince lifleri birbirine yapıştırıcı rol oynayan ve orta lamelde bulunan ligninden önce sekonder çeperdeki lignin çözünmektedir. Geleneksel yumuşak odun Kraft hamurlarının üretiminde ligninin çözünmesi (uzaklaştırılması) başlangıç, yoğun ve kalıntı delignifikasyonu olmak üzere üç safhada gerçekleşmektedir. Başlangıç delignifikasyonu fazı 140°C'nin altında vuku bulmaktadır ki, bu fazda uzaklaştırılan lignin miktarı oldukça azdır (toplam ligninin %20-25'i). Uzaklaştırılan hemiselüloz miktarının yaklaşık %40 civarında olması yönüyle de bu safhanın seçiciliği oldukça düşüktür. 140°C'nin üzerine çıktığında delignifikasyonu hızlanırken, yoğun delignifikasyonu safhası olarak isimlendirilen bu safhada ligninin %70-80'i uzaklaştırılmış olur. Bu noktada lignin çözünmesi baslar ve orta lamele doğru ilerler. Bu safhadaki delignifikasyonu tamamıyla OH<sup>-</sup> ve HS<sup>-</sup> iyon konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlıdır. Yoğun delignifikasyonu sonuna doğru orta lameldeki lignin tükendiğinde, lifler hiçbir mekanik güce ihtiyaç duyulmadan serbest hale gelmeye baslar. Bir süre sonra uzaklaştırılan lignin miktarı hızla azalır ve delignifikasyonu eğrisi yatayla paralele yakın bir eğim göstermeye baslar. Kalıntı delignifikasyonu denilen bu safhada karbonhidratların bozunuma





İlk aşama olan başlangıç delignifikasyonu fazında, lignini çözmek için gerekli kimyasal maddeler yonga içersine girerek lignini parçalamaya başlar. Bu evreden odundan uzaklaştırılan lignin miktarı oldukça azdır. İkinci aşama olan delignifikasyonu reaksiyonlarının arttığı ve odun yongasından aşırı ölçüde ligninin ayrıldığı faza yoğun delignifikasyonu denilmektedir. Yoğun delignifikasyonu aşamasının başlangıcında çoğunlukla orta lamelde bulunan ligninin hızlı bir şekilde uzaklaşmasına bağlı olarak lifler birbirinden ayrılmaya meyleder. Yoğun delignifikasyonun sonuna doğru orta lameldeki lignin tükendiğinden lifler hiçbir mekanik güce ihtiyaç duyulmadan serbest hale gelmeye başlar. Bir süre sonra odundan lignin uzaklaşmasının hızı giderek azalır ve delignifikasyonu eğrisi yatayla paralele yakın bir eğim göstermeye başlar. Bu evrede yalnızca hücre

çeperi içerisindeki kalıntı lignin çözeltilmeye başlar. Kalıntı delignifikasyonu denilen bu aşamada karbonhidrat bozunuma reaksiyonları da hızlanmaya başlar.



Çözünürleştirici( sindirici- digester-digester) yonga ile doldurulur. Üzerine beyaz çözelti ve taze buhar eklenir. Basınç 7,5 atm dir. 3 saat pişirilir. Basınç 5,5 atm ye düşürülür (Kahverengi stok). Blöf yapılıır veya geri kazanıma gider.

Piştirme çözeltilisinden den alınan kağıt hamuru yıkanır. Kalan çözelti ise siyah çözelti (likör) olarak adlandırılır. Geri kazanıma gider çözülmüş organikler fırında yakılırken inorganikler tekrar kullanılır.

Yıkanmış hamur ufak kıymıklar ve pişmemiş ürünlerden ayrılmak için eleklerle gider.

Süzme ve koyulaşma bunu takip eder.

Koyulaştırılmış hamur beyazlatılır. Önce nötrleştirme sonra Hipoklorit  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ , odun içindeki tanenlerden oluşan boyaları okside eder ve bozar.

### **Sülfite selülozunda pişirme**

Sülfite sürecinde yongalar sodyum bisülfitle pişirilerek ligninin çözünüp selüloz elyaflarının serbest kalması sağlanır. Sodyum bisülfitle çözeltiye beyaz likör denir. Süreçte kalsiyum, magnezyum veya amonyum bisülfite de kullanılabilir. Daha önceleri sönmüş kireç kükürt dioksitle karıştırılarak selüloz elde ediliyordu. Kimyasal geri kazanma yapılmadan likör atılıyordu. Çevre kirliliği nedeniyle bu yöntem terkedildi. Kimyasal sülfite selülozu üretiminde alkali ortam yanında asidik ortamlarda oluşturulmaktadır. Likör pH'ı 1.5–4.0 arası olabilmektedir. Bunun yanında NSSC üretimi için nötr sülfite likörü kullanılmaktadır. (**NSSC**=Neutral Sulfite SemiChemical). Bu selüloz oluklu kutularda ortadaki oluklu tabaka (Fluting) olarak kullanılmaktadır. Daima likörde bir miktar bisülfite iyonu bulunmak durumundadır. Aksi takdirde çözünmemiş lignin birikintileri nedeniyle selülozda esmerleşme söz konusudur. Sülfite selüloz sürecinde ligninin çözünmesi, ligninin sülfonasyonu nedeniyle gerçekleşir.

### **Kimyasal geri kazanma**

selülozun pişirilip yıkanmasından ve ligninin alınmasından sonra, geriye suyla birlikte, organik unsurlar, inorganik çözünmüş maddeler ve organik bileşikler kalır. Bu çözeltiye de siyah likör denir. Organik bileşikler çözünmüş ligninin sodyum tuzları ile parçalanmış karbonhidratlardır. Kimyasal geri kazanmanın amacı pişirmede kullanılan kimyasalları siyah likörden geri kazanmak ve yakıt olarak kullanmaktır. Kimyasal geri kazanma üniteleri beş bölümden meydana gelir:

1. Siyah likörden buharlaştırmayla suyun alınması
2. Kondensatın iyileştirilmesi
3. Siyah likörün yakılması
4. Beyaz likörün hazırlanması
5. Kireçli çamurun yeniden yakılması

1. Siyah likörden buharlaştırmayla suyun alınması

Burada amaç suyun buharlaştırılarak yakma öncesi siyah likördeki katı madde miktarını arttırmaktır. Aksi takdirde siyah likör yakılamaz. Suyun % 95 i buharlaştırmayla uzaklaştırılır ve tekrar sivilaştırılır. Buna kondensat denir. Bu arada metanol ve kükürtlü bileşikler gibi uçucu maddelerde kondensatla birlikte ayrılır.

2. Kondensatın iyileştirilmesi

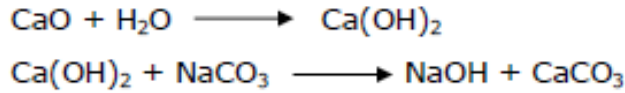
Su ile birlikte ayrılan organik maddeler, kondensat iyileştirme aşamasında kondensattan alınırlar. Alınan organik maddeler, özel bir kazanda veya kireç ocağında yakılırlar. Organik maddelerden arındırılan kondensat kaliteli bir su olarak, selüloz yıkamada ve kireç söndürmede kullanılır.

### 3. Siyah likörün yakılması

Konsantre likör geri kazanma kazanında yakılır. Bacadan çıkan ısı enerji olarak geri kazanılırken, sodyum ve kükürt bileşiklerinden, sodyum karbonat ve sodyum sülfat erimiş olarak kazandan alınır ve suda çözünür. Bu çözeltiliye yeşil likör denir. Yeşil likörün içinde, sodyum karbonat ve sodyum sülfat yanında sodyum hidroksit, sodyum sülfid ve sodyum klorit bulunur.

### 4. Beyaz likörün hazırlanması

İçinde katı maddeler bulunduran yeşil likörün tortusuna yeşil likör çamuru denir. Bu tortu yeniden beyaz likör elde etmek için yeşil likörden uzaklaştırılır. Önce yeşil liköre sönmemiş kireç (CaO) ilave edilerek, sönmüş kireç (Ca(OH)<sub>2</sub>) oluşturulur. İçine sodyum karbonat katılarak sönmüş kireç (kalsiyum hidroksit) çözülmüş sodyum hidroksite dönüştürülür. Bu işleme kostiklendirme aşaması denir.



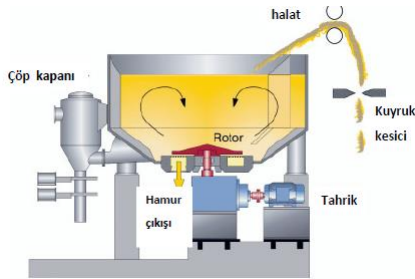
### 5. Kireçli çamurun yeniden yakılması

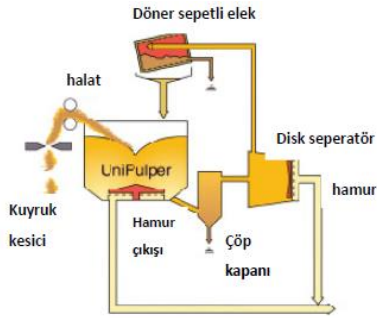
Kalan katı madde yakılarak sönmemiş kirece döndürülür. Sönmemiş kireç ise yeniden kostiklendirme işleminde kullanılacaktır.

### Pulperde hamurun açılması

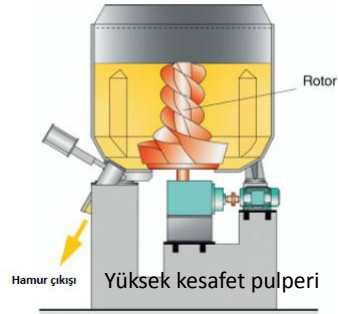
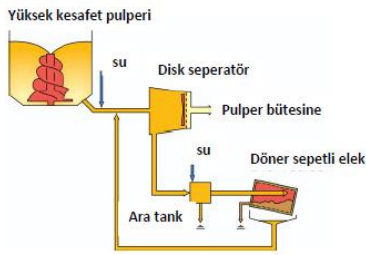
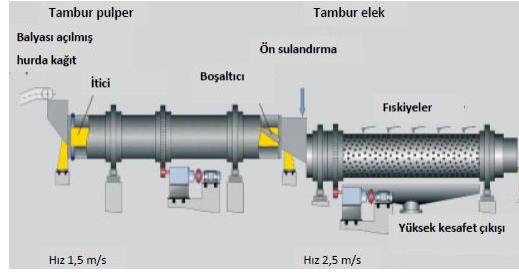
Pulperde elyaf açmanın amacı kuru olan elyaf kümelerini ıslatarak ve parçalayarak, elyafı tanelerine ayırmak ve onları pompalarla basılabilecek hale getirmektir. Pulper ihtiyacı hamur hazırlama süreçlerinden ilkidir. Pulperleme ihtiyacı kağıt makinasında ortaya çıkan kuru döküntüler için de gereklidir. Bu nedenle çeşitli pulperler üretilmiştir.

Pulperleme sırasında uygulanan parçalama kuvvetinin, ham maddenin bağlanma gücünün üstünde olması gerekir. Islatma yoluyla elyafları birbirine bağlayan hidrojen bağları zayıflar. Parçalama kuvveti selülözde yaklaşık % 85 ile % 98 arasında azalır. Selülöz içinde bağlayıcı kimyasallar bulunmaz. Hurda kağıtlarda ise bağlayıcılıkta azalma % 60 ile % 80 arasındadır. Hurda kağıtlarda bu nedenle pulperleme sıcak olarak yapılır. Elyafın açılmasının zor olduğu durumlarda pulperdeki hamur sıcaklığı 75 °C nin üzerine kadar çıkartılır. Yaş dayanımının iyice arttığı durumlarda, asit ve baz türü çeşitli kimyasallar parçalamaya yardımcı



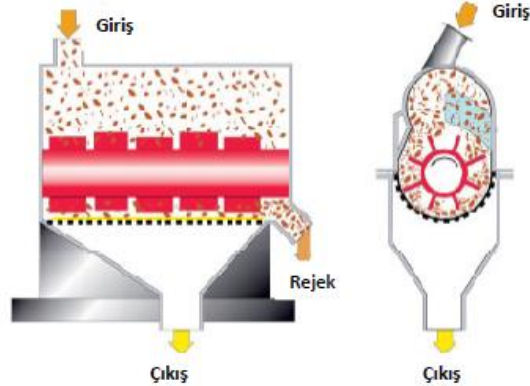


Çöp kapanı ile çöpün pulperden alınması  
(Voith)



### Eleme (Screening)

Elemanın amacı elyaf özelliği olmayan ve boyutları küçülen katı parçacıkların ortamdan uzaklaştırılmasıdır. Katı parçacıklar arasında plastikler, elyaf düğümleri ve lif kümeleri bulunur. Hamur yuvarlak delikli veya yarıklı bir açıklıktan geçer. Genellikle hamur elyaflarının büyüklüğü, ip parçalarının büyük ve katı parçacıklardan küçüktür. Katı parçacıklar elek gözeneklerinden geçemez ve bir miktar hamurla birlikte rejek olarak çıkar.



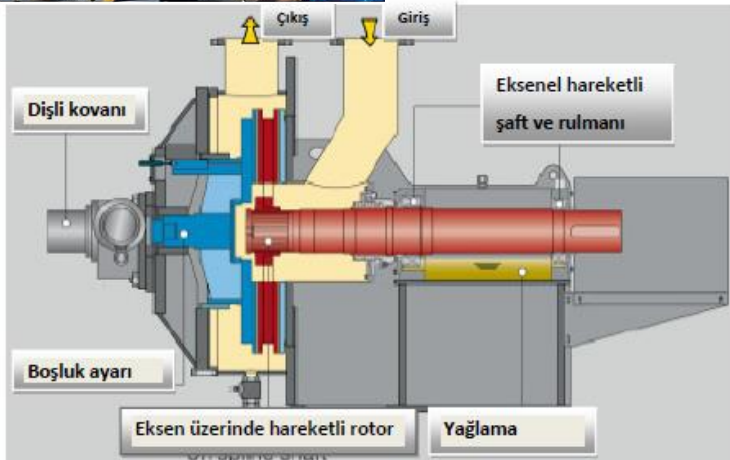
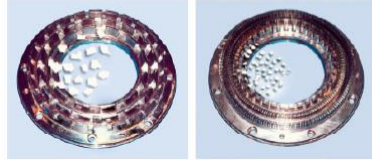
## Öğütme

Öğütmenin veya elyafları dövmenin amacı, elyaf şeklini kullanıma uygun olacak şekilde tasarlamaktır. Bunun iki nedeni vardır:

### Kağıt üretim sürecini iyileştirmek, Üretilmiş kağıda istenilen özellikleri kazandırmak.

Örneğin elekte ve preslerde iyi su bırakma özelliği istenir. Ayrıca elekte formasyonun kaliteli olması arzu edilir. Safihanın dayanımı arttırmak, yaş olan safihanın elekten prese ve preslerden kurutma grubuna kopmadan geçmesini sağlar. Kağıt özellikleri arasında dayanımla ilgili bazı tanımlar bulunur. Bunlar çekme mukavemeti (tensile strength), yırtılma direnci (tear resistance), patlama mukavemeti (bursting strength), katlama dayanımı (folding strength, folding endurance), bükülme dayanımı (stiffness, bending resistance, Young's modulus), basınç endeksi (bulk modulus), hava geçirgenliği (air permeability), opaklık (opacity) ve basılabilirliktir (printability). Öğütme sırasında hamurun, dolayısıyla kağıdın özellikleri az veya çok etkilenir. Bu nedenle öğütme parametrelerinin optimizasyonu sağlandığında sağlıklı sonuçlar elde edilecektir.

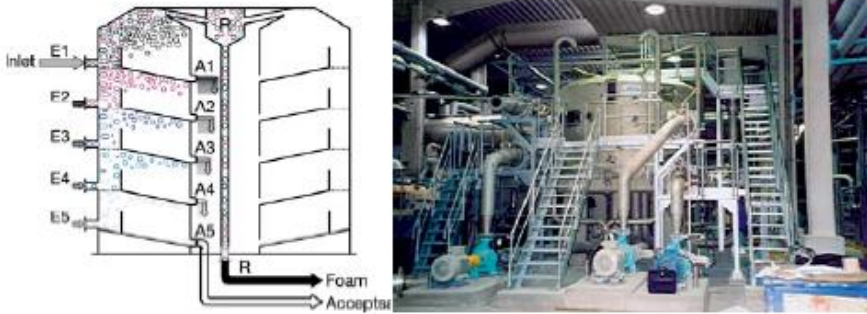
Öğütme kimyasal selülozlarda son derece önemlidir. Mekanik selülöz ve hurda kâğıtlarda daha az öneme sahiptir. Hurda kâğıtta öğütme genellikle dayanımı arttırmak ve düğümleri azaltmaktır. Öğütmeyle elyafların şekli değişir. Boyları kısılır, enlerinden bölünürler, çökmeler ve liflenmeler olur. Düşük kesafetlerde öğütme kesafeti % 3 ile % 6 arasındadır. Yüksek kesafetlerde ise, genellikle hurda kâğıtlarda % 30 lara kadar çıkar. Öğütülecek elyaflar rotor ve stator arasından geçirilirler.



## Flotasyon (Yüzdürme)

### Seçici flotasyon

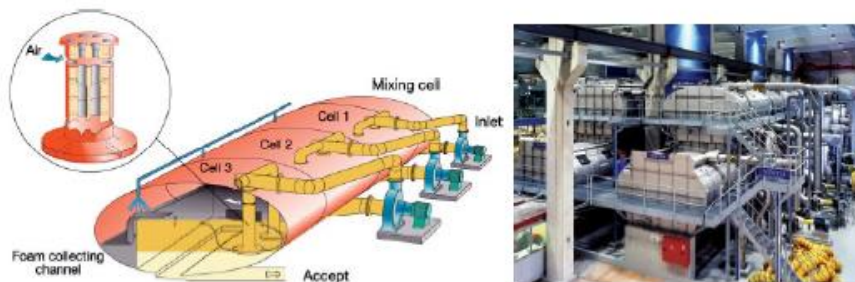
Seçici flotasyon, hamur hazırlama sistemlerinde, kağıt üretim sürecinde iyileşme sağlanması amacıyla yapılır. İşlemin amacı mürekkepler, yapışkan bant artıkları (Stickies) kaplama pigmentleri, çeşitli tutkallar gibi kirlilikleri, hamurdan uzaklaştırmaktır. İşlem sırasında hava kabarcıkları gerektiğinden, ortama hava verilir. Hava kabarcıklarının parçacıkları yakalama özelliği vardır. Parçacıklar hava kabarcıklarına tutunarak yüzeye tırmanır. Yüzeyle köpük birikimi olur. Bu köpük yüzeyden uzaklaştırılır. Flotasyonun amacı, yararlı elyafı tutup, kir parçacıklarını ortamdaki uzaklaştırmaktır. Bu tür su almayan parçacıklara hidrofobik parçacıklar denir.



Kadant-Lamort tipi flotasyon ünitesi



Metso Flotasyon ünitesi



Voith Flotasyon ünitesi

### Selülozun yıkanması ve ağartılması

Yıkama işlemi her tür selüloz üretiminde yapılmaktadır. Bu nedenle önemlidir. Yıkama aslında kimya mühendisliğindeki temel işlemlerden biridir ve amaç katı içinden sıvının alınmasıdır. Yıkama işlemi kimyasal selülozda mekanik selüloza göre daha çok detaylı ve işin ekonomisiyle ilgilidir. Bu nedenle özel olarak kimyasal selülozun yıkanması verilecektir. Selüloz üretiminin ilk zamanlarında, yıkama selülozun temizliği için yapılmaktaydı. Mekanik selüloz üretiminde halen bu amacı gütmektedir. Daha sonraları, atık suyun çevreye etkisi ve ekonomi ön plana çıkmıştır. Özellikle kraft sürecinde kullanılan sudkostik ve sodyum sülfat görece olarak pahalı kimyasallardır. Pişiriciden selülozla birlikte çıkan likör için sadece değerli kimyasallar değil, aynı zamanda çözünmüş başka odun yan ürünleri de bulunmaktadır. Bunlara çözünmüş katı maddeler denilmektedir (DS). Çözünmüş katı madde miktarı bir Ton kraft selülozu için 1,5 ton ve bir ton sülfite selülozu için 1,3 tondur.

Günümüzde likörün % 99 u selülozdan yıkanarak alınmakta ve geri kazanma işlemine tabi tutulmaktadır. Kimyasallar geri kazanılırken çözünmüş katı maddeler biyoyakıt olarak kullanılmakta ve selüloz üretimine enerji sağlamaktadır. Yüzde bir oranında likör, yıkama sırasında atık suyla gitmektedir.

#### Selüloz yıkamada kullanılan ekipmanlar

Yıkama işlemi için pek çok ekipman kullanılmaktadır. Başlıcaları.

Vakum filtreler ve basınçlı filtrelerde yıkama	Sürekli pişiricide yüksek ısıda yıkama
Atmosferik ve basınçlı difüzörlerde yıkama	Yatık bant türü yıkayıcılarda yıkama
Yıkama preslerinde yıkama	Filtreli yıkayıcılarda yıkama

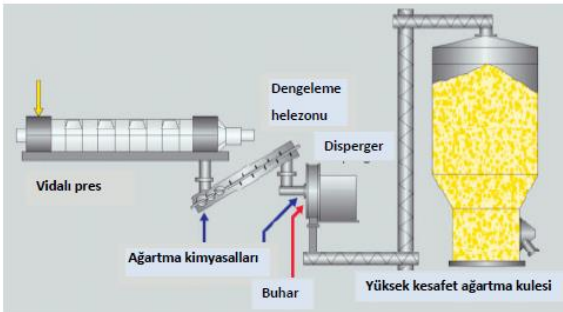
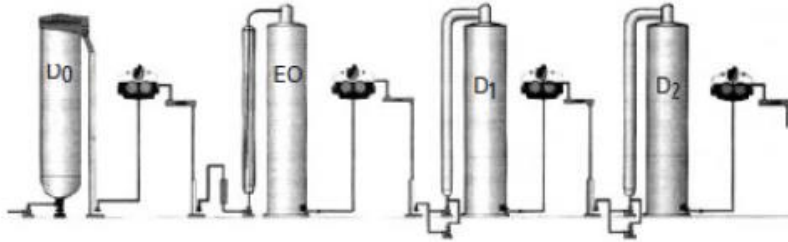
#### Ağartma

Kraft veya sülfite süreçlerinde verimlilik açısından ligninin tamamı selülozdan alınamaz. Selüloz içinde kalan lignin az bile olsa (% 2-%5), selülozu esmerleştirir. Bu nedenle beyaz selüloz elde edilmek istendiğinde, kalan ligninin alınması ve selülozun ağartılması gerekir. Selüloz ligninsizlikle sonuçlanacak bir dizi farklı işlemlere alınır.

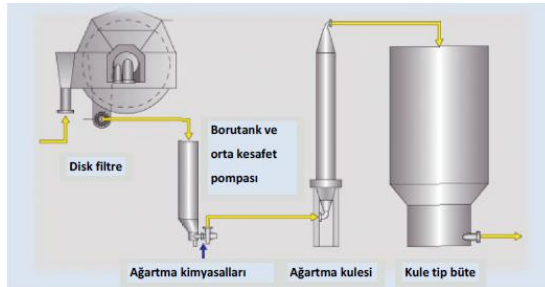
ağartma işlemleri sırasıyla oksijen (**O**), klordioksit (**D**) ve hidrojen peroksit (**P**) ile yapılmaktadır. Bazı fabrikalar buna bir ozon (**Z**) aşaması eklemiştir. Ağartma teknolojileri kloruz (elemental chlorine free, **ECF**) ve tamamen kloruz (totally chlorine free, **TCF**) olarak ikiye ayrılmıştır. Tipik olarak, yapılan işlemler **OD(OP)DD** ve **OQ(OP)Q(PO)** olarak sıralanmaktadır. **Q** maskeleyici kimyasalı (**Chelating Agent**) anlamına gelmektedir ve görevi selülozda bulunan ağır metallerle bağ yaparak, ağartma işleminin etkinliğini arttırmaktır.

### Ağartmanın aşamaları

Tek aşamalı bir ağartmanın etkisi sınırlı olduğundan yeterli olmaz. Bu nedenle süreç sayısı 3 ile 5 arasında aşamalara bölünmüştür. Azami beyazlık, (buna beyazlık tavanı da denir) ağacın cinsine, selüloz sürecine ve ağartma sürecinin sıralaması ve etkinliğine bağlıdır. Ağartma kimyasalı beyazlık tavanına ulaşmak yerine ekonomik nedenlerle eşik değere kadar ulaşmayı hedefler. Yüksek tavan değeri elde edilmek istendiğinde aşamalar arttırılır ve yeni kimyasallar eklenir. Aşağıda dört aşamalı bir ağartma kuleleri dizisi görülmektedir. İlk aşama klor dioksit uygulamasıdır ve aşağıdan yukarıya bir akış seçilmiştir. İkinci aşamada akış yukarıdan aşağıya doğrudur ve alkali ekstraksiyon yapılarak basınçlı oksijen uygulanmaktadır. Oksijen reaktör öncesi boruya verilir. Bu boruda akış yönü yukarıya doğrudur.

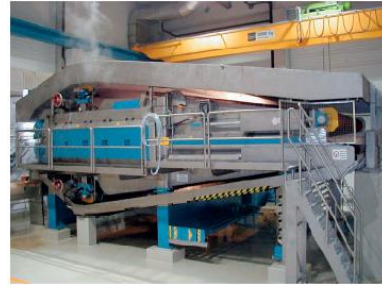
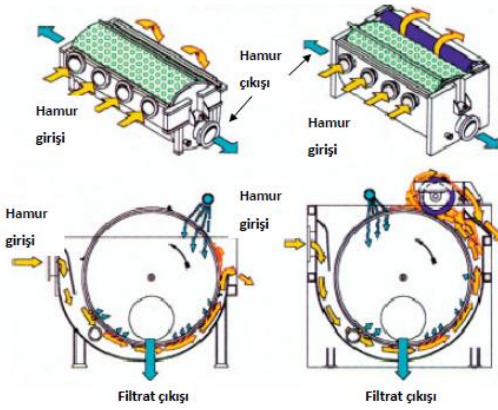
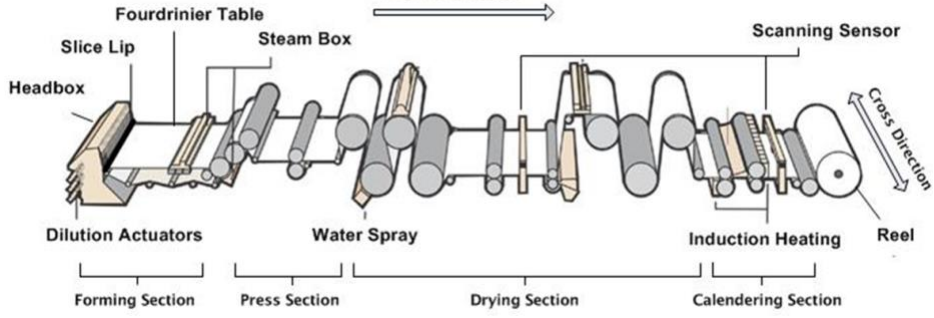


Peroksitli ağartma sistemi



İndirgeme yöntemi kullanan bir ağartma tesisi

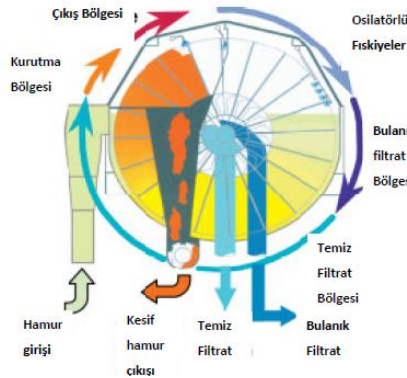




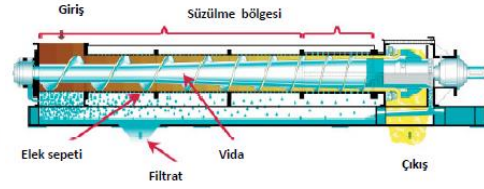
İkiz elekli pres ünitesi



Diskli teksif eleği



Disk filtrenin iç yapısı



Vidalı Presin iç görünüşü

