

Geri Dönüştürülmüş Kâğıt Hamuru Kullanan Kâğıt-Karton Fabrikalarında Meydana Gelen Yapışkan Madde Sorununun Nedenleri ile Tespit ve Giderme Yöntemleri

Sticky Problem Occuring In Paper-Cardboard Factories Using Recycled Paper

 İlayda MAMAK¹

Özet

Geri dönüşümlü kâğıtların hammadde olarak değerlendirilebildiği kâğıt endüstrisinde, geri dönüşüm sürekliliğinin sağlanabilmesi açısından, geri dönüştürülmüş kâğıt hamuru kullanımının getirdiği zorlukların en iyi şekilde analiz edilerek çözüme ulaştırılmaya çalışılması gerekmektedir. Kâğıt üretim sürecinde geri dönüştürülmüş kâğıt hamuru kullanılmasının beraberinde getirdiği önemli problemlerden biri de yapışkan maddelerin oluşumudur. Yapışkan maddeler, genellikle karton kutularda kullanılan yapıştırıcılar, mürekkepler veya kâğıt kaplama amacıyla kullanılan bileşiklerden kaynaklı oluşabilmektedirler. Sürekli bir proses olan kâğıt üretiminde bu tür yapışkan maddelerin çeşitli yollarla kâğıt makinesine taşınması başta üretim kaybına neden olan kâğıt kopmaları olmak üzere pek çok probleme yol açmaktadır. Bu sebeple özellikle geri dönüştürülmüş kâğıt hamuru kullanılan kâğıt üretim proseslerinde yapışkan bileşiklerinin oluşmasına neden olan etkenlerin ve bertaraf yönteminin belirlenmesi oldukça önemlidir. Bu çalışmada kâğıt üretim prosesinde meydana gelen yapışkan madde oluşum probleminin neden olan etkenlerin, yapışkan maddelerin yapısının, miktarının ve kontrol yöntemlerinin irdelenmesi amaçlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: geri dönüştürülmüş kâğıt, kâğıt üretimi, yapışkan madde problemi

Abstract

In the paper industry, where recycled paper can be considered as raw material, in order to ensure the continuity of recycling, the challenges brought by the use of recycled paper should be analysed in the best way and tried to be solved. One of the major problems associated with the use of recycled paper in the paper production process is the formation of sticky compounds. Sticky formation is usually due to adhesives, inks used in cardboard boxes, or compounds used for paper coating purposes. In paper production, which is a continuous process, the entry of such adhesive substances into the paper machine through various means causes many problems, especially paper breaks that cause production loss. For this reason, it is of great importance to determine the factors that cause the formation of sticky compounds and the removal method, especially in paper production processes using recycled paper. In this study, it is aimed to consider the structure, amount and control methods of the sticky substances, which are the factors that cause the sticky substance formation problem in the paper production process.

Keywords: paper production, recycled paper, sticky

1. Giriş

Artan dünya nüfusu ile çevre sorunlarının en önemli sorunlardan biri haline geldiği günümüzde, atık ürünlerin geri kazanılabilmesi gerek atıkların çevreye olan etkisinin azaltılması açısından gerekse sınırlı hammadde kaynaklarının verimli kullanılabilmesi açısından çok önemlidir. Kâğıt üretiminde geri dönüşüm, kısıtlı odun hammaddesi ve artan maliyetine rağmen kâğıt endüstrisinde üretim faaliyetlerinin artarak devam etmesini sağlayan en önemli etkenlerden biridir (Sjöström ve ark., 1987). Kâğıt üretiminde geri dönüştürülmüş kâğıt hamuru kullanılması ile hava kirliliğinde %74-94 aralığında, su kirliliğinde %35, su kullanımında ise %45 azalma meydana gelebileceği belirtilmektedir (Batar ve Köksal, 2009). Bütün bunların yanı sıra kâğıt üretiminde geri dönüştürülmüş kâğıt hamuru kullanılması ekonomik açıdan da avantaj sağlamaktadır. Bununla birlikte, üretimde geri dönüştürülmüş kâğıt hamuru kullanımı aynı zamanda birtakım dezavantaja da sahiptir. Bu dezavantajların en önemlisi, büyük miktarlarda çeşitli kirleticilerin kâğıt üretim sistemine dahil olmasıdır (Tarrés ve ark., 2018).

Lif dışı materyaller, ortalama altı veya sekiz defa geri dönüştürülebilen kâğıtların geri dönüşüm sayısının artması ve kâğıt atıkların diğer atıklar ile teması ile kâğıt üretim prosesine taşınmaktadır. Avrupa Kâğıt Geri Dönüşüm Konseyi'nin yayınladığı rapora göre 2020 yılında Avrupa'da tüketilen tüm kâğıt ve kartonların %73,9'u geri dönüştürülmüştür (European Paper Recycling Council, 2020). Kâğıt üretiminde geri dönüştürülmüş kâğıtların kullanılma oranı arttıkça temiz olarak nitelendirilen hammaddelerin bulunması da giderek zorlaşmaktadır.

Modern kâğıt hamuru ve kâğıt üretim fabrikalarında hem su kullanımının hem de atık deşarjının en aza indirilmesi hedeflendiği için proses suyu çevrimi gerçekleştirilmektedir. Ancak bu yolla suyun tekrar kullanımı, kâğıt hamurunda askıda ve çözünmüş madde miktarının artmasına bağlı olarak proseste yapışkan bileşiklerin ortaya çıkmasına sebebiyet verebilmektedir (Miao ve ark., 2013).

Bu sebeple üretim sürecinde geri dönüştürülmüş kâğıtlardan kaynaklanan zorluklardan bir tanesi de bu kâğıtlar ile gelen çeşitli maddelerin kâğıt prosesinde yapışkan halinde ortaya çıkmasıdır. Yapışkanlar, kullanılan kâğıtların geri dönüştürülmesi sürecinde çok çeşitli bileşenlerden oluşabilen ve yapışkan özellik gösteren her türlü madde olarak tanımlanır (Geng ve ark., 2020). Yapışkan olarak nitelendirilen maddelerin belirli bir kimyasal bileşimi olmamakla birlikte ortak özellikleri hidrofobiklik, yapışkanlık, düşük yüzey enerjisi, yumuşaklık ve deforme olabilirlik olarak belirtilebilir (Blanco Suárez ve ark., 2011).

Çalışma kapsamında kâğıt üretiminde geri dönüştürülmüş lifsel hammadde kullanımında ortaya çıkan, üretim verimliliği ve ürün kalitesi açısından büyük önem taşıyan yapışkan madde sorunu ele alınmıştır. Yapışkan maddelerin yapıları ve sınıflandırılması, kaynakları, tespit yöntemleri ve kontrol edilme süreçleri hakkındaki konular ele alınmıştır.

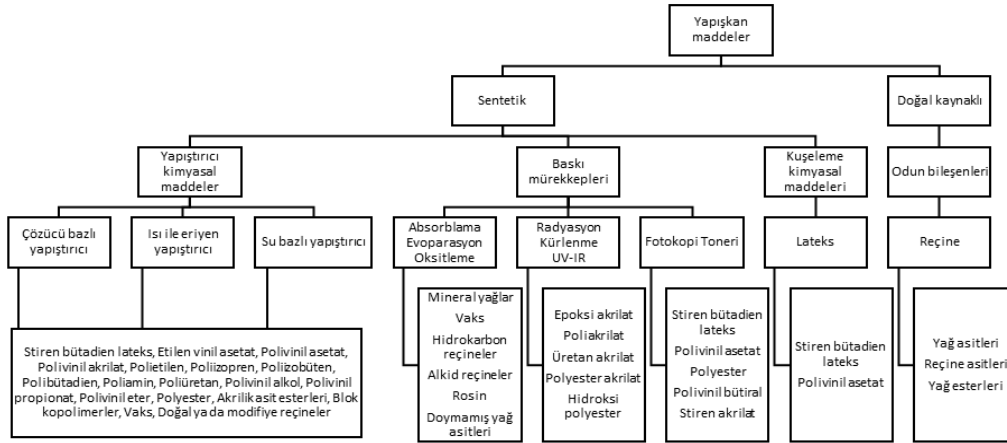
2. Yapışkan Maddelerin Yapısı ve Sınıflandırılması

Kâğıt yapımında kapalı su sistemlerinin kullanılması veya hammadde olarak geri kazanılmış kâğıt kullanım oranının artması gibi eğilimler nedeniyle, sistemde çözünmüş ve kolloidal malzeme olarak çok sayıda kirletici birikmektedir. pH, sıcaklık, konsantrasyon, yük ve kayma gerilimlerindeki değişiklikler dahil olmak üzere sistem koşullarındaki ani bir değişiklik ile dengenin bozulması, sistemdeki bu kirleticiler nedeniyle kâğıt yapım süreçlerini ve nihai ürünün kalitesini etkileyen yapışkan tortuları meydana getirmektedir (Monte ve ark., 2004; Yan ve ark., 2002).

Kâğıt endüstrisinde yapışkan madde olarak tanımlanan bileşenler organik ve sentetik kaynaklı olarak değerlendirilmektedir. Kaynak, üretim yöntemleri, kâğıt çeşitleri vb. etkenlere bağlı olarak yapışkan depozitlerin yapısı değişken ve karmaşıktır. Bu nedenle farklı çalışmalarda yapılan birçok sınıflandırma şekli görülebilmektedir.

Konu hakkında yapılan çalışmalarda genel kabul gören sınıflandırmanın yapışkan maddelerin boyutlarına göre yapıldığı görülmüştür (Sarja 2007). 100-150 µm yarıklı eleklerden geçemeyenler makro yapışkan olarak isimlendirilirken 100-150 µm yarıklı eleklerden geçebilenler mikro yapışkan olarak isimlendirilir (Andrew ve Hanuman, 2010; Doshi ve ark., 2003). Makro yapışkanlar için bir üst sınır yoktur ancak kaba tarama sonrasında çapı 2 cm'ye kadar olan yapışkanlar tespit edilmiştir (Kaltenegger, 2006). 1-5 µm'dan küçük çözünmüş ve kolloidal yapışkanlara ikincil yapışkanlar veya potansiyel ikincil yapışkan madde adı verilmektedir (Sarja, 2007).

Yapışkanlar boyutlarına göre sınıflandırılmasının yanı sıra oluşum kaynaklarına göre de sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırma, birincil ve ikincil yapışkanlar olarak yapılmaktadır (Blanco Suárez ve ark., 2011). Birincil yapışkanlar, kâğıt üretim süreci boyunca belirli koşullar altında yapışkan hale gelen ve hamur hazırlama sırasında ayrıştırılmadığı için sisteme taşınan katı parçacıklardır (Carre ve ark., 1998). İkincil yapışkanların kaynağı ise sistemde meydana gelen fizikokimyasal değişiklikler olarak gösterilebilmektedir (Blais ve ark., 1997). Ayrıca geri dönüştürülmüş kâğıt hamuru kullanan üretim sistemlerinde yapışkan kaynaklı depozitlerin oluşumuna neden olan kaynaklara ilişkin yapılan bir başka sınıflandırma da Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Geri dönüşüm kâğıdını hammadde olarak kullanan kâğıt fabrikalarında yapışkan oluşumuna neden olan etkenlerin kaynaklarına göre sınıflandırılması (Putz, 2000).

Geri dönüştürülmüş kâğıt hamuru kullanılan kâğıt makinelerindeki potansiyel kirleticilerin içeriği, organik bileşikler, doğal ve sentetik polimerler ve ayrıca inorganik kimyasallar da dahil olmak üzere çok çeşitli bir kimyasal bileşen kaynağını kapsamaktadır. Yapışkanlar genellikle kâğıt yüzeyi kaplama maddeleri, kendinden yapışkanlı etiketler, mürekkep kalıntıları, mürekkep giderme kimyasalları ve reçineler gibi birden çok kirletici kaynağının kombinasyonu olarak meydana gelmektedir (Delagoutte ve ark. 2008; Miranda ve ark., 2008). Bir kâğıt fabrikasında ortaya çıkan yapışkan örneklerinin kimyasal analizi sonucunda yapışkan maddelerin talk, kalsiyum karbonat, lateks, silikon, trigliseritler, polifenoller ve amidler gibi bileşenleri içerdiği tespit edilmiştir (Lindberg ve Kirilova, 2012).

Kâğıtları bir arada tutmak veya istenilen formda ürün elde edebilmek adına kâğıt ile üretilen malzemelerin birçoğunda yapıştırıcı kullanımı mevcuttur. Bu ürünler ile birlikte geri dönüştürülmüş kâğıt üretim prosesine dahil olan yapıştırıcılar, yapışkan oluşumuna neden olmaktadır. Yapışkan oluşumunun temel kaynaklarından birisi olan yapıştırıcıların elde edilmesinde kullanılan polivinil asetat, poliakrilatlar, stiren bütadien kauçuk, etilen vinil asetat, stiren akrilat, butil kauçuk, poliizobüten, stiren bütadien, polivinil eter, polietilen, poliamid, poliüretan, poliizopren ve polivinil alkol bu kategoride yer alan en önemli polimerler arasındadır (Miranda ve ark., 2008). Geri dönüşümlü kâğıt kaynaklarından olan oluklu kartonların geri dönüşümü ile kâğıt prosesinde ortaya çıkabilen etilen vinil asetat gibi ısı ile eriyen yapıştırıcılar en zahmetli kirleticilerden bazılarıdır. Isı ile eriyen yapıştırıcıların neden olduğu problemler arasında kâğıt makinesi üzerinde tortu oluşumu, kâğıtta istenmeyen kirlilikler ve geri dönüşüm işlemleri sırasında çalıştırılabilirlik sorunları yer alır (Blazey ve ark. 2009).

Kâğıda koruma, sızdırmazlık gibi farklı özelliklerin kazandırılması amacıyla yüzey işlemlerinin uygulanması kâğıdın farklı alanlarda değerlendirilebilmesi için oldukça önemlidir. Ancak kâğıt yüzeyine uygulanan kaplama işlemlerinde bağlayıcı olarak kullanılan sentetik lateks kâğıt makinesi yüzeyinde yapışkan tortu oluşumuna neden olan etkenlerden biridir (Vahasalo ve Holmbom, 2006).

Sıcaklık ve pH değişiminin kalsiyum karbonat çözünürlüğünü etkileyerek sistemin anyonik ve katyonik yük dağılımının değişmesine neden olması sonucunda sistemde yapışkan madde birikimi görülebilmektedir. Azalan pH ile kalsiyum karbonat çözünürlüğü artmaya başlar ve sonuç olarak serbest kalsiyum iyonlarının konsantrasyonu artar. Çözünmüş kalsiyum iyonları kolloidal partiküllerin dengesini bozabilir ve kâğıt makinesinde depozit oluşumuna neden olabilir. Bir diğer yandan artan sıcaklıkla birlikte kalsiyum karbonat çözünürlüğü azaldığı için proseste meydana gelen ısı değişimleri yüzeylerde kireçlenme ve birikmeler meydana getirebilmektedir (Lindberg ve Kirilova, 2012).

Yapılan başka bir çalışmada, kâğıt üretiminde sıkça kullanılan polimer katkı maddeleri olan katyonik poliakrilamid, katyonik nişasta ve polivinil alkolün yapışkan madde oluşumu üzerine etkileri incelenmiştir. Araştırma kapsamında yapılan analiz ile üretim hattındaki katyonik poliakrilamidin daha büyük boyutlu yapışkanlar oluşturma eğiliminde olduğu ve bu nedenle gazete üretim hattında karşılaşılan makro yapışkanlık sorununun temel nedeninin katyonik poliakrilamid birikimi olduğu gösterilmektedir. Ek olarak, yapılan testler, farklı türdeki polimerlerin mineral partiküllerle etkileşerek farklı adsorpsiyon ve flokülasyon davranışları sergilediğini ortaya koymaktadır. Örneğin, katyonik poliakrilamid gibi iyi bir flokülasyon performansına sahip olanlar, makro yapışkan birikimi oluştururken, polivinil alkol gibi adsorpsiyon ve flokülasyon performansı daha zayıf olanlar, mikro yapışkan birikimine yol açma eğilimindedirler (Xu ve ark., 2017).

Bu konuda yapılan diğer bir çalışmada, analizlerle tanımlanan %100 geri dönüştürülmüş kâğıt kullanan bir gazete kâğıdı fabrikasının farklı bölümlerinden gelen yapışkan maddelerin ana bileşenleri polivinil asetat, poliakrilatlar, stiren bütadien kauçuk ve yağ asitleri/reçine asitlerinin türevleridir. Yapışkan maddelerin makinenin farklı konumlarında farklı bileşimler gösterdiği belirtilmektedir. Polivinil asetat bileşikler daha çok kâğıt makinesinin kurutma bölümlerinde tespit edilmiştir. Stiren bileşiklerinin ise kurutma bölümünde depozit oluşturmaya daha az yatkın olduğu ve elek bölümünde birikmelere daha çok rastlandığı belirtilmiştir. Bunun yanı sıra çalışmada mürekkep giderme hattı boyunca bu kirleticilerin uzaklaştırılma etkinliği incelenmiştir. İşlem sırasında toplam yapışkan madde içeriği önemli ölçüde azaltılsa da, tortularda bulunan bazı bileşiklerin seçici olarak ayrıştırılmadığı belirlenmiştir. Mukavva ve

karişik ofis atıkları gibi hammadde kaynakları ile birlikte gelen atık malzemelerin Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi analizleri, bu malzemelerin bu tür yapışkan maddelerin ana kaynaklarından biri olduğunu göstermiştir (Miranda ve ark., 2008).

3. Yapışkan Maddelerin Kâğıt Üretimine Etkisi

Yapışkanların kâğıt hamuru ile birlikte kâğıt üretim prosesine dahil olması çeşitli problemlere yol açmaktadır. Karakteristik özelliklerinden dolayı bu maddeler hem birbirlerine hem de makinede bulunan kurutucu, keçe, boru gibi bölümlere çok iyi yapışabilmektedirler. Yapışkanların bu yüzeylerden temizlenebilmesi için üretim kayıpları ile önemli maliyetlere neden olan makine duruşları gerekmektedir (Bajpai, 2018). Yapışkan kaynaklı makine duruşları ayrıca kâğıt kopmalarından da kaynaklanarak kâğıt makinesinde akışı olumsuz etkilemektedir. Aynı zamanda müşteri şikâyetlerine neden olabilen, kâğıtta leke, delik gibi kalite sorunları da ortaya çıkmaktadır (Sarja, 2007). Bu yapışkan bileşiklerin süreç verimliliğine ve ürün kalitesine olan etkileri nedeniyle kâğıt prosesinden etkili bir biçimde uzaklaştırılmaları sürecin iyileştirilmesi açısından önem taşımaktadır. Söz konusu problemlerin sistematik gösterimi Şekil 2’de verilmiştir.



Şekil 2. Yapışkan maddelerin kâğıt üretimindeki olumsuz etkileri (Holik, 2006).

Özellikle günümüzde büyük bir çevre sorunu haline gelen petrol türevli plastik ambalajlara bir alternatif olması nedeniyle, çeşitli bariyer özellikleri kazandırılmış kâğıtların kâğıt makinesinin performansını etkilemeden geri dönüşüme katılabilmesi önemli konulardan bir tanesidir. Bu sebeple kâğıt makinesi performansını önemli ölçüde etkileyen yapışkan madde oluşumunun en iyi şekilde analiz edilerek bu problemin giderilmesi için etkili yöntemlerin belirlenmesi gerekmektedir.

Yapışkan maddelerin, kâğıt makinesi keçesi üzerinde toplanması çoğu zaman akan kâğıt ağının kopmasının kaynağı olan tıkanmalara neden olur. Kâğıt makinesinde ortaya çıkan yapışkan oluşumu ile ilgili sorunların araştırılması sırasında, bu parçacıklar genellikle hamurdaki konsantrasyonlarıyla karakterize edilmektedir. Endüstriyel deneyimler ile kâğıt kopmalarının sıklığının hamurdaki yapışkan madde konsantrasyonu ile ilişkilendirilmenin

genellikle zor olduğu gösterilmiştir. Yapılan çalışmada yapışkan uzunluğu, yapışkan kalınlığı, yapışkanın oryantasyonunun matematiksel bir ifadesinin türetilmesi üzerine çalışılmıştır ve yapışkan probleminin sadece miktarsal olmadığı gösterilmiştir (Huber ve ark., 2013).

4. Kâğıt Bünyesinde Yapışkan Madde Tayini

Kâğıt üretiminde kullanılan geri dönüştürülmüş kâğıt hamuru veya diğer lignoselülozik hammadde bünyesindeki yapışkan madde tayini farklı yöntemlerin kombinasyonu veya modifiye edilmesi şeklinde yapılmaktadır. Genel olarak kullanılan yöntem ISO 15360-2, TAPPI T277 ve INGEDE metodunun kullanılmasıyla gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemlerin genel uygulanmasında elek artıkları alınarak laboratuvar tipi kâğıt makinesinde süzgeç kâğıdı üzerinde siyah ya da mavi renkle boyanarak formasyon yapılmaktadır. Oluşan kâğıt safihası üzerinden fazlalık elek artıkları birinci kurutma işleminden sonra ayrılmaktadır. Bu ayırma işleminden sonra tekrar kurutulan kâğıt, klasik tarayıcılarda taranarak özel görüntü analiz programlarıyla yüzeydeki lekelerin sayımı yapılmaktadır. İşlem akışı Şekil 3'te verilmiştir. Aynı işlemin tekrarı bazı uygulayıcılar tarafından elenmiş lifler üzerinde de gerçekleştirildiği yapılan çalışmalarda görülmüştür (Friedrich ve ark., 2019).



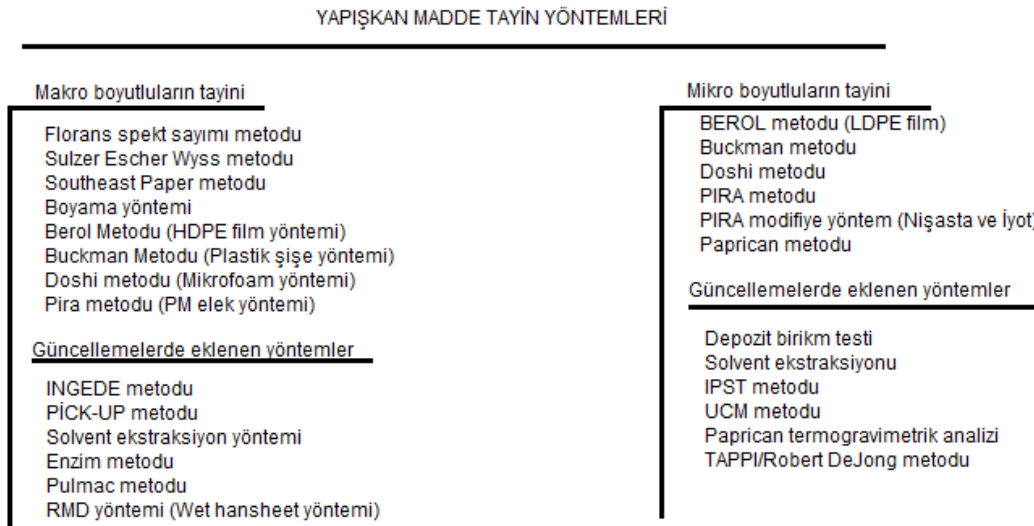
Şekil 3. Yapışkan madde tayini (ISO 15360-2 ve TAPPI T277).

Makro ölçekli yapışkan maddelerin ölçümü için son yıllarda geliştirilen bir diğer metot da, yakın kızılötesi analiz metodudur. Yöntemde, laboratuvar ortamında yapılan kâğıtların yakın kızılötesi kamera yardımıyla her birim alanda 1320-1900 nm dalga boyunda spektral analizlerinin yapılması ile yapışkan madde ve diğerlerinin ayrımının yapılması gerçekleştirilmektedir. Bu yöntem DIN SPEC 6725 standardı temel alınarak tanımlanmıştır. Süre açısından ve yapışkan maddelerin diğer bileşenlerden ayrılması açısından diğer yöntemlere göre avantajı bulunduğu belirtilmektedir (Friedrich ve ark., 2019).



Şekil 4. Yapışkan madde tayini (DIN SPEC 6725).

Yukarıda belirtilen yöntemlerin yanı sıra makro ve mikro boyutlu yapışkan maddelerin tespitinde kullanılan yöntemlerin isimleri Şekil 5’de gösterilmiştir (Putz, 2000; Doshi ve ark., 2003).



Şekil 5. Yapıştırıcı madde tayininde kullanılan yöntemlerin genel olarak sınıflandırılması.

Yapışkan maddelerin analiz edilerek problemin daha net açıklanabilir hale gelmesi için kullanılan spektroskopik yöntemler mevcuttur. Gaz kromatografisi, gaz-kütle spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, yüksek performanslı sıvı kromatografisi ve jel geçirgenlik kromatografisi bu yapıların analiz edilmesi amacıyla kullanılan yöntemlerden bazılarıdır (Chai ve ark., 2006; Blazey ve ark., 1997; Licursi ve ark., 2016).

5. Yapışkan Madde Oluşumunun Kontrolü

Kâğıt makinelerinde, bahsedildiği gibi pek çok probleme neden olan yapışkan maddelerin makine ekipmanlarında ya da kâğıtta problem oluşturmaması için ya sistemden uzaklaştırılması ya da sisteme girmesinin engellenmesi gerekmektedir. Yapışkanların, kâğıt makinesi bileşenleri ve diğer ekipmanlar üzerinde tortularının oluşmasının önlenmesi için, daha büyük parçacıklar halinde topaklanmadan önce, mümkün olduğunca erken devreden çıkarılmalıdırlar

(Genest ve ark., 2015). Genel olarak, yapışkanlar fiziksel, kimyasal veya biyolojik olmak üzere üç yöntemle kontrol edilebilirler. Fiziksel yöntemler genellikle eleme, saflaştırma ve diğer mekanik işlemleri ifade etmektedir. Kimyasal yöntemler, kâğıt hamuruna kimyasal maddelerin eklenmesi ile ve adsorpsiyon, modifikasyon, dispersiyon, yüzey pasivasyonu ile yapışkanların giderilmesini, biyolojik yöntemler ise enzimle muamele gibi işlemleri ifade etmektedir (Shen ve ark. 2017). Yapışkan maddelerin kâğıt prosesinden uzaklaştırılması ya da sisteme girişinin engellenmesi üzerine yapılmış pek çok çalışma mevcuttur.

Yapışkan malzemelerin geri dönüşüm sürecinin başlarında çıkarılması, eleme ve pompalama işlemleri ile yapışkan maddelerin daha küçük parçalara ayrılması ile sistemden uzaklaştırılmasının zorlaşması nedeniyle önerilen yöntemlerden biridir (Hubbe ve ark. 2006). Yapılan bir çalışmada kaba eleme işlemi ile kâğıt hamurundaki toplam makro yapışkan miktarının %40 ila %50 oranlarında giderilebileceğinden bahsedilmektedir (Miranda Carreño ve ark., 2006).

Yapışkan maddelerin kontrolü amacıyla mineral maddelerin kullanımı da söz konusudur. Bu amaçla talk, bentonit, diatomit kullanılabilir. Kullanım yerlerinde bu mineral maddelerin bileşimi, renk ve pH üzerindeki etkileri dikkate alınmalıdır.

Katyonik polimer kullanımı yapışkan madde kontrolü için kullanılan bir başka metottür. Bu amaçla özellikle polidialil dimetil amonyum klorür ile birlikte akrilik asit veya akrilamid kullanımı yaygındır. Bunun yanı sıra poliakrilamid ve polialüminyum klorür de bu amaçla kullanılan katyonik polimer türlerindedir (Chakrabarti ve ark., 2011).

Kâğıt geri dönüşümü sırasında oluşan ve nihai ürün kalitesinin düşmesine neden olan yapışkan birikimi sorununun enzim muamelesiyle çözülmesi alternatif bir yöntem olarak belirtilmektedir. Yapışkan maddelerin giderilmesinde etkili yöntemlerden biri olarak gösterilen enzim ile yapışkan giderimi üzerinde yapılan çeşitli çalışmalar mevcuttur (Fitzhenry ve ark., 2000; Skals ve ark., 2008; Pei ve ark., 2013; Bajpai, 2010).

Yapılan çalışmalardan bir tanesinde, Meksika'da geri dönüştürülmüş kâğıt endüstrisinde bir yıl boyunca örneklenen yapışkanların karakteristik analizi yapılmıştır. Kimyasal yapılarına bağlı olarak lipazlar kullanılarak enzimatik bir çalışma gerçekleştirilmiştir. FT-IR spektrometrisi ile yapılan analiz sonucunda yapışkan madde bileşiminde poli (bütil-akrilat), dioktil ftalat, polivinil asetat ve polivinil akrilat olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada Lipaz 30 G ve SebOil DG olarak isimlendirilen iki lipaz enziminin yapışkan madde giderimi üzerindeki etkinliği gösterilmiştir. İki enzim arasından belirlenen konsantrasyonlarda Lipaz 30 G kullanılmasıyla %35,59'luk bir yapışkan azalması elde edilirken SebOil DG kullanılması ile ise

Lipaz 30 G'ye göre daha düşük bir yapışkan azalması tespit edilmiştir (Ballinas-Casarrubias ve ark., 2020).

Bir diğer çalışmada da enzimatik yöntem ile yapışkanların giderimi önerilmiştir. Enzimlerin sıcaklık, pH ve organik çözücü gibi reaksiyon koşullarına duyarlı olması kâğıt hamuru ve kâğıt endüstrisinde enzim uygulamalarını sınırlayan etkenlerden biridir. Yüksek verimliliği ve termal kararlılığı sebebiyle seçilen esterazların ve lipazların kâğıt geri dönüşümündeki yapışkanlıkları giderme performansı değerlendirilmiştir. Esteraz ve amilaz, pektinaz, ksilanaz kombinasyonunun, yapışkan madde giderimi üzerinde ilave bir etkiye sahip olduğu gözlenmiştir. Enzim karışımındaki esteraz, amilaz, pektinaz ve ksilanazın optimum oranı 0,8: 0,6: 0,2: 0,5 olarak belirlenmiştir. Bu oranlardaki karışım ile gerçekleştirilen deneyde yapışkan madde miktarının %76,5'i enzim bozulmasına uğramıştır. Aynı zamanda enzim karışımı ile muameleden sonra hamurun fiziksel özelliklerinin iyileştiği görülmüştür (Zhang ve ark., 2017).

Yüzdürme işlemi yapışkanların gideriminde kullanılabilecek alternatif yöntemlerden biridir. Özellikle mikro yapışkan ve basınca duyarlı yapıştırıcıların gideriminde etkili olduğu belirtilmektedir (Lee ve Kim, 2006; Bentley, 2000). Kâğıt prosesinde meydana gelen yapışkan maddelerin yüzdürme yöntemi kullanılarak giderilmesinin incelendiği çalışmalardan biri Sarja ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Bu çalışmanın amacı, toplam yapışkan madde miktarının belirlenmesi için bir analiz yöntemi geliştirilerek yapışkanların boyut dağılımının ve özelliklerinin belirlenmesi ve mürekkep giderme sürecinde yapışkanları daha iyi çıkarmanın yollarının araştırılması olarak belirtilmiştir. Yapılan çalışma ile tetrahidrofuran ile ekstraksiyon ve yüksek basınç sıvı kromatografisi türlerinden biri olan boyut dışlama kromatografisi kullanılarak hidrofobik polimerlerin hamur süspansiyonundan ayrılması hedeflenmiştir. Boyut dışlama kromatografisi işleminden sonra polimerlerin miktarı evaporatif ışık saçılım dedektörü kullanılarak belirlenmiştir. Çalışma sonuçları kullanılan kâğıt hamurundaki yapışkan madde içeriğinin çoğunluğunun mikro yapışkan olduğunu göstermiştir. Tespit edilen yapışkanların giderilmesi için uygun yöntem olarak yüzdürme yöntemi belirlenmiştir. Mikro yapışkan ve mürekkeplerin hidrofobik yapısı ve yüzdürme ile giderilmeye uygun boyut aralığında olması nedeniyle yüzdürme yöntemiyle hemen hemen eşit oranda giderilmiştir (Sarja, 2007).

Yüzdürme yöntemi ile yapışkan madde giderimi üzerine yapılan bir diğer çalışmada ise, yüzdürme işlemi öncesinden alınan üç farklı kâğıt hamurunda yapışkan madde giderimi üzerine çalışılmıştır. Hamur süspansiyonunda bulunan yapışkan miktarında yüzdürme işlemi uygulandıktan sonra birinci kâğıt hamuru numunesinde %58, ikinci kâğıt hamuru numunesinde %66, üçüncü kâğıt hamuru numunesinde %58,1 azalma gözlemlenmiştir (Kuňa ve ark., 2021).

Yapışkan maddelerin kâğıt hamuru üretimindeki su sisteminden uzaklaştırılması için bir başka yöntem, yapışkanların bir mineral yüzeye adsorbe edilmesi ve ardından oluşan bileşimin kâğıt yapısına dahil olması ile nihai ürün içinde makineden dışarı taşınmasıdır (Gribble ve ark., 2010). Bu konu üzerine Blazey ve arkadaşları yaptıkları çalışmada değinmişleridir. Yapılan çalışmada, ısı ile eriyen yapıştırıcılardan kaynaklanan yapışkan madde oluşumu problemlerinin analitik yöntemler ile tanımlanması gerçekleştirilmiştir. Katyonik polimer sabitleyici ile birlikte modifiye bir smektit kilinin kullanılması ile ısı ile eriyen yapıştırıcılardan kaynaklı yapışkan madde oluşumu probleminin giderilmesi amaçlanmıştır. Smektit kilinin yüksek yüzey alanı, yapışkan maddelerin etkili bir şekilde absorblanmasını ve pasifize edebilmesini sağlarken, katyonik polimer sabitleyicinin de smektit/yapışkan bileşiğinin tutularak uzaklaştırılmasını sağladığı belirtilmiştir. Bu uygulama sonucu kâğıt özelliklerinde iyileşme ve makine üzerinde kirlilik oluşumunda azalma tespit edilmiştir (Blazey ve ark., 2009).

Kâğıt makinesinde yapışkan maddelerin sebep olduğu olumsuz etkilerin azaltılması amacıyla, yapışkanların yüzey özelliklerini değiştiren ve yapışkanlıklarını azaltan pasifleştirici yüzey aktif maddeler kullanılması önerilen yöntemlerden biridir (Chakrabarti ve ark., 2011).

6. Sonuçlar ve Öneriler

Kâğıt üretiminde hammadde kaynağı olarak geri dönüştürülmüş kâğıt hamuru kullanılması gün geçtikçe daha da yaygın hale gelmektedir. Bu durum kâğıt üretiminde geri dönüştürülmüş kâğıt hamuru kullanılması nedeniyle meydana gelen proses ve ürünün kalite sorunlarının etkili yöntemlerle çözülmesi gerekliliğini doğurmaktadır. Kâğıt üretiminde geri dönüştürülmüş kâğıt hamuru kullanımının sebep olduğu problemlerden bir tanesi de yapışkan madde oluşumudur. Yapışkan madde oluşumu kâğıt kopmalarından kâğıtta kalite düşüklüğüne kadar pek çok soruna yol açmaktadır.

Kâğıt üretim prosesinde meydana gelen yapışkan madde oluşumu sorununun çözümü için etkin bir yöntem belirlenebilmesi için öncelikle yapışkan madde yapısının ve miktarının iyi bir şekilde analiz edilmesi gerekmektedir. Ayrıca yapışkan madde oluşumunu etkileyen etkenler doğru bir şekilde belirlenmeli ve bu doğrultuda bir yol haritası çizilmelidir.

Kâğıt üretiminde yapışkan madde oluşumunun neden olduğu problemlerin önüne geçebilmek için bu konuda yapılmış pek çok çalışma mevcuttur. Bu çalışmalarda genel olarak yapışkan maddelerin kâğıt üretim prosesine dahil olmasının engellenmesi için uygulanabilecek yöntemler ve kâğıt üretim prosesinde meydana gelen yapışkan maddelerin giderilmesi amacıyla uygulanabilecek yöntemlerden bahsedilmektedir.

Yapılan çalışmalarca etkinliği gösterilmiş pek çok yöntem mevcuttur. Bunlardan bazıları eleme, enzim ile muamele, flotasyon, adsorpsiyon ve pasivizasyondur. Ortaya çıkan yapışkan madde boyutuna da bağlı olarak yaklaşık %30 ila %70 arasında giderim sağlanabilen yöntemler gösterilmiştir. Kâğıt üretim prosesinde karşılaşılan en büyük problemlerden biri olan bu yapışkan soruna yönelik hala tek bir çözüm yöntemi geliştirilememiştir. Bu nedenle özellikle kâğıt makineleri özelinde yapılan çalışmaların artırılması ile yapışkan maddelerin yapısı ve neden olan etkilerin daha doğru bir şekilde belirlenmesi sağlanmalı ve yöntemlerin büyük ölçekte uygulanabilirliğinin gösterilmesi gerekmektedir.

Teşekkür

Bu çalışmanın tamamlanmasına katkıda bulunan Prof. Dr. Esat Gümüşkaya'ya araştırma süreci boyunca sağladığı değerli destek ve geribildirimleri için içten teşekkürlerimi sunarım.

Kaynaklar

- Andrew, J., & Hanuman, A. (2010). Measurement of total stickies (macro, micro and potential secondary stickies).
- Bajpai, P. (2018). Stickies Control. In *Biotechnology for Pulp and Paper Processing* (pp. 419-430). Springer, Singapore.
- Bajpai, P. K. (2010). Solving the problems of recycled fiber processing with enzymes. *BioResources*, 5(2), 1311-1325.
- Ballinas-Casarrubias, L., González-Sánchez, G., Eguiarte-Franco, S., Siqueiros-Cendón, T., Flores-Gallardo, S., Duarte Villa, E., ... & Rascón-Cruz, Q. (2020). Chemical Characterization and Enzymatic Control of Stickies in Kraft Paper Production. *Polymers*, 12(1), 245.
- Batar, T., & Köksal, N. S. (2009). Atık Bor, Atık Kâğıt ve Perlit Katkılı Sıva Malzemesinin Üretimi ve Karakterizasyonu. *Ekoloji Dergisi*, 18(72).
- Bentley Jr, D. J. (2000). An industry success story about PSAs and cooperation. *Paper, Film and Foil Converter*, 74(4), 28.
- Blais, S., Chabot, P., Gaudreault, R., & Tremblay, C. (1997). Methodology for the Determination of Stickies Concentration in Bleached Kraft Recycled Pulp Using an Interactive Image Analyzer.
- Blanco Suárez, Á., Miranda Carreño, R., Negro Álvarez, C. M., García Suárez, C., Garcia-Prol, M., & Sanchez, A. (2011). Full characterization of stickies in a newsprint mill: the need for a complementary approach. *Ene*, 12, 31.

- Blazey, M. A., Chen, G. C., Edmonds, C. B., & Grimsley, S. A. (2009). Eliminating a Common OCC “Stickies” Problem. 2007 TAPPI 8th Research Forum on Recycling.
- Blazey, M. A., Grimsley, S. A., & Chen, G. C. (1997). Effective use of FT-IR spectroscopy in troubleshooting spot & deposit problems. In *Engineering And Papermakers-Conference-* (Pp. 993-998). Tappi Press.
- Carre, B., Brun, J., & Galland, G. (1998). incidence of the destabilization of the pulp suspension on the deposition of secondary stickies. *Pulp & paper Canada*.
- Chai, X. S., Samp, J. C., Yang, Q. F., Song, H. N., Zhang, D. C., & Zhu, J. Y. (2006). Determination of microstickies in recycled whitewater by headspace gas chromatography. *Journal of chromatography A*, *1108*(1), 14-19.
- Chakrabarti, S., Verma, P., Tripathi, S., Barnie, S., & Varadhan, R. (2011). Stickies: management and control. *IPPTA J*, *23*, 101-107.
- Delagoutte, T., Kumar, S., & Rastogi, A. K. (2008). Stickies balance: an efficient tool to improve your process efficiency. In 13th PTS/CTP Deinking Symposium, Leipzig, Germany (pp. 15-17).
- Doshi, M. R., Moore, W. J., Venditti, R. A., Copeland, K., Chang, H. M., Putz, H. J., ... & Robinson, D. (2003). Comparison of macrostickies measurement methods. *Progress in paper recycling*, *12*(3), 34-43.
- European Paper Recycling Council. (2020). Monitoring Report 2020 European Declaration on Paper Recycling 2016–2020. https://www.cepi.org/wp-content/uploads/2021/07/WEB-PAGES_EPRC-Monitoring-Report-2020_20210716.pdf
- Fitzhenry, J. W., Hoekstra, P. M., & Glover, D. (2000). Enzymatic stickies control in MOW, OCC and ONP furnishes. In *Tappi pulping, process and product quality conference*, Boston, MA (Vol. 315).
- Friedrich, L., Fröbus, M., Schuster, S., Albrecht, F. (2019). Reliable and simple determination of stickies applying NIR measurement – establishing a new standard for the paper industry, Paper Technology International, Technical Report.
- Genest, S., Petzold, G., & Schwarz, S. (2015). Removal of micro-stickies from model wastewaters of the paper industry by amphiphilic starch derivatives. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *484*, 231-241.
- Geng, Y., Jing, Y., Wang, S., & Qian, H. (2020). Synthesis of chitosan composite microspheres and their application for the removal of stickies in the recycled paper. *Journal of Polymer Research*, *27*(4), 1-7.

- Gribble, C. M., Matthews, G. P., Gantenbein, D., Turner, A., Schoelkopf, J., & Gane, P. A. C. (2010). Adsorption of surfactant-rich stickies onto mineral surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 352(2), 483–490. doi:10.1016/j.jcis.2010.07.062
- Holik, H. (Ed.). (2006). Handbook of paper and board. John Wiley & Sons.
- Hubbe, M. A., Rojas, O. J., & Venditti, R. A. (2006). Control of tacky deposits on paper machines—A review. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 21(2), 154-171.
- Huber, P., Delagoutte, T., & Ossard, S. (2013). The concept of stickies exposure for paper recycling processes. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 28(1), 82-93
- Kaltenegger, M. (2006). Development in screening of stickies (in German). *Wochenbl Papierfabr*, 134(14-15), 859-862.
- Kuňa, V., Balberčák, J., Boháček, Š., & Ihnát, V. (2021). Elimination of Adhesive Impurities Of The Recovered Paper In Flotation Process. *Wood Research*, 66(2), 221-230.
- Lee, H. L., & Kim, J. M. (2006). Quantification of Macro and Micro Stickies and Their Control by Flotation in OCC Recycling Process. *Appita: Technology, Innovation, Manufacturing, Environment*, 59(1), 31–36.
- Licursi, D., Antonetti, C., Martinelli, M., Ribechini, E., Zanaboni, M., & Galletti, A. M. R. (2016). Monitoring/characterization of stickies contaminants coming from a papermaking plant—Toward an innovative exploitation of the screen rejects to levulinic acid. *Waste management*, 49, 469-482.
- Lindberg, S., & Kirilova, S. (2012). Sticky Deposits in Tissue Manufacturing Process.[Master's Thesis]. Chalmers University Of Technology.
- Miao, Q., Huang, L., & Chen, L. (2013). Advances in the control of dissolved and colloidal substances present in papermaking processes: A brief review. *BioResources*, 8(1), 1431-1455.
- Miranda Carreño, R., Blanco Suárez, Á., Negro Álvarez, C. M., & Tijero Miquel, J. (2006). Stickies removal in a deinking line of a newsprint mill: Efficiency of the different process stages. *Cellulose Chemistry and Technology*, 40(9-10), 775-782.
- Miranda, R., Balea, A., Blanca, E. S. D. L., Carrillo, I., & Blanco, A. (2008). Identification of recalcitrant stickies and their sources in newsprint production. *Industrial & engineering chemistry research*, 47(16), 6239-6250.
- Monte, M. C., Blanco, A., Negro, C., & Tijero, J. (2004). Development of a methodology to predict sticky deposits due to the destabilisation of dissolved and colloidal material in papermaking—application to different systems. *Chemical Engineering Journal*, 105(1-2), 21-29.

- Pei, J. C., Dun, Q. X., Wang, H. Y., & Zhang, F. D. (2013). Clean Method for Stickies Control with StickAway Enzyme in ONP Pulps. *Advanced Materials Research*, 690-693, 1426–1430. doi:10.4028/www.scientific.net/amr.690-693.1426
- Putz, H. J. (2000). Stickies in recycled fiber pulp. *Papermaking Science and Technology*, Book, 7, 441-498.
- Sarja, T. (2007). Measurement, nature and removal of stickies in deinked pulp (Vol. 68, No. 04).
- Shen, Z., Pei, J., & Zhang, F. (2017). Using phospholipase to control natural stickies in old newspaper pulp and the reaction mechanism therein. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 32(2), 283-288.
- Sjöström, J., Holmbom, B., & Wiklund, L. (1987). Chemical characteristics of paper machine deposits from impurities in deinked pulp. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 2(4), 123-126.
- Skals, P. B., Krabek, A., Nielsen, P. H., & Wenzel, H. (2008). Environmental assessment of enzyme assisted processing in pulp and paper industry. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 13(2), 124-132.
- Tarrés, Q., Area, M. C., Vallejos, M. E., Ehman, N. V., Delgado-Aguilar, M., & Mutjé, P. (2018). Key role of anionic trash catching system on the efficiency of lignocellulose nanofibers in industrial recycled slurries. *Cellulose*, 25(1), 357-366.
- Vahasalo, L. J., & Holmbom, B. R. (2006). White pitch deposition and styrene-butadiene-rubber binder content in paper mill process waters. *Appita: Technology, Innovation, Manufacturing, Environment*, 59(3), 213-217.
- Xu, R., Wang, C., Wu, S., & Chen, K. (2017). Effects of the polymeric additives on the stickies formation in recycled fibers based papermaking process. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 32(4), 647-655.
- Yan, Z., Zhao, Y., Deng, Y., & Yang, J. (2002). The effect of pressure-sensitive adhesive properties on screenability.
- Zhang, Z., Lan, D., Zhou, P., Li, J., Yang, B., & Wang, Y. (2017). Control of sticky deposits in wastepaper recycling with thermophilic esterase. *Cellulose*, 24(1), 311-321.