



Kâğıt Üretimi

SEKTÖREL UYGULAMA KILAVUZU

(TASLAK)

Sanayiden Kaynaklanan Hava Kirliliğinin Belirlenmesi ve Azaltılmasına Yönelik Uygulamanın Kolaylaştırılmasının Sağlanması Projesi

İçindekiler

1. GİRİŞ.....	1
2. KAĞIT ÜRETİM PROSESİ	2
2.1. Birincil Selüloz Üretimi.....	4
2.1.1. Kraft (Sülfat) Prosesi	4
2.1.2. Sülfite Prosesi	7
2.2. Atık (Kullanılmış) Kağıttan İkincil Selüloz Üretimi.....	8
2.3. Kağıt Üretim Prosesi	10
2.4. Yardımcı İşletmeler	12
3. EMİSYON KAYNAKLARI	13
3.1. Kraft Prosesi İle Selüloz Üretiminden Kaynaklanan Emisyonlar.....	13
3.1.1. Siyah likör geri kazanım kazanından kaynaklanan emisyonlar.....	13
3.1.2. Kireç fırından kaynaklanan emisyonlar	15
3.2. Sülfite Prosesi İle Selüloz Üretiminden Kaynaklanan Emisyonlar	16
3.3. Kağıt Üretiminden Kaynaklanan Emisyonlar	17
4. EMİSYON AZALTIM/KONTROL TEKNİKLERİ.....	18
5. ÖLÇÜM VE İZLEME.....	19
6. KAYNAKLAR.....	20

1. GİRİŞ

T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı için hazırlanan ve T.C. Kalkınma Bakanlığı tarafından desteklenen “Sanayiden Kaynaklanan Hava Kirliliğinin Belirlenmesi ve Azaltılmasına Yönelik Uygulamanın Kolaylaştırılmasının Sağlanması Projesi” kapsamında hazırlanan bu Sektörel Uygulama Kılavuzları dizisi, sanayi tesislerindeki emisyon kaynaklarının ve bu kaynaklardan atmosfere verilen emisyonların belirlenmesi, emisyonların ölçümü ve izlenmesi ile bu emisyonların önlenmesi/azaltılması amacıyla ilgili sanayi tesisi çalışanları ve Bakanlık çalışanlarına yol gösterici olması amacıyla hazırlanmıştır. Bu kılavuzlarla;

- Bakanlık merkez ve taşra teşkilatları tarafından yürütülen tesis inceleme, kontrol ve denetim işlemlerinin kolaylaştırılması ve ülke çapında eş uygulamanın sağlanması,
- Sektördeki tesisler ile bunlara ölçüm hizmeti veren kurum ve kuruluşların ölçüm/izleme çalışmalarında uygulama birliğinin sağlanması,
- Tesislerin izin ve denetim süreçlerinde Çevre ve Şehircilik Bakanlığı’na yapacakları beyanlarda veri kalitesinin yükseltilmesi,
- Tesislere emisyon azaltma ve kontrol çalışmalarında yardımcı olunması hedeflenmektedir.

Kağıt üreten tesisleri ele alan bu kılavuz kapsamında, öncelikle sektörde yaygın olarak kullanılan üretim süreçleri tanıtılmış, daha sonra bu süreçlerde emisyon oluşumuna neden olan kaynaklar belirlenmiş, emisyonların ölçümü ve izlenmesi ile emisyon azaltım teknikleri konusunda bilgiler verilmiştir.

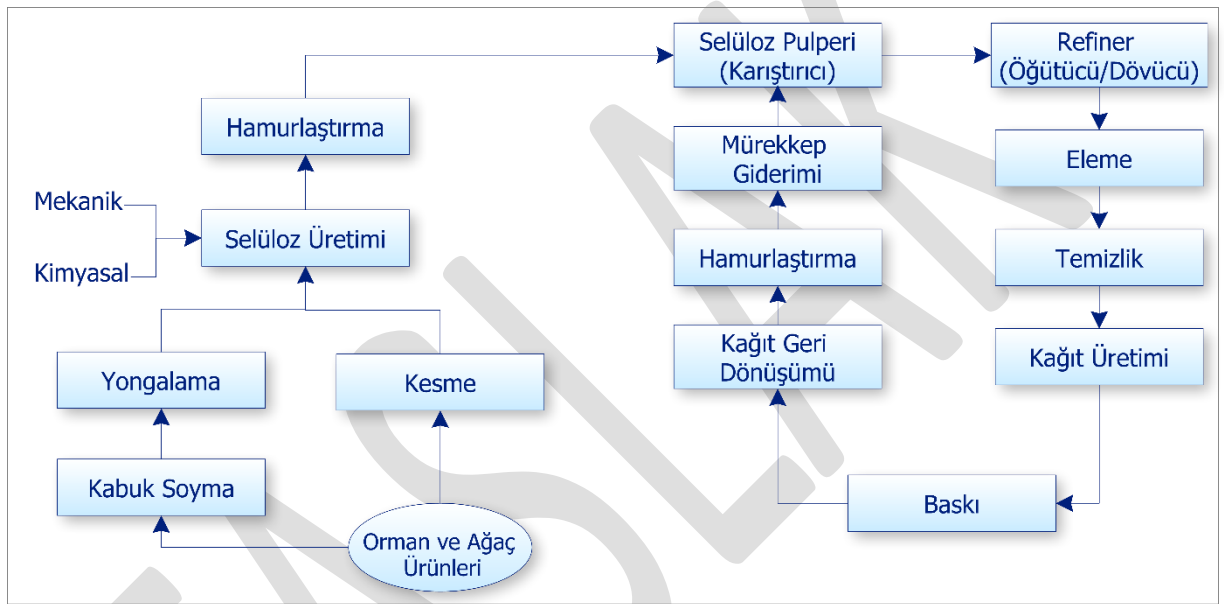
2. KAĞIT ÜRETİM PROSESİ

Odun, yıllık/mevsimlik bitkilerden ya da atık (kullanılmış) kağıt gibi hammaddelerden elde edilen selüloz, odun hamuru ve kullanılmış kağıt hamurunun çeşitli mekanik ve kimyasal işlemler ile kağıda dönüştürülmesi esnasında uygulanan tüm işlem basamakları kağıt üretim prosesini oluşturmaktadır. Kağıt üretimindeki temel prensip, odun gibi bitkisel maddelerin liflerinin saçaklandırılarak birbirine bağlanması sonrası tabaka formunda bir malzemenin elde edilmesidir. Kağıt üretiminde selülozlar ara ürün, kağıt-karton ve konfeksiyon ürünleri (defter, dosya, kutu, ambalaj, havlu, peçete vb.) son ürünleri oluşturur.

Kağıt üretim sektörü, kullandığı hammadde (kağıt hamuru) ve ürettiği son ürüne göre aşağıdaki gibi kategorize edilir:

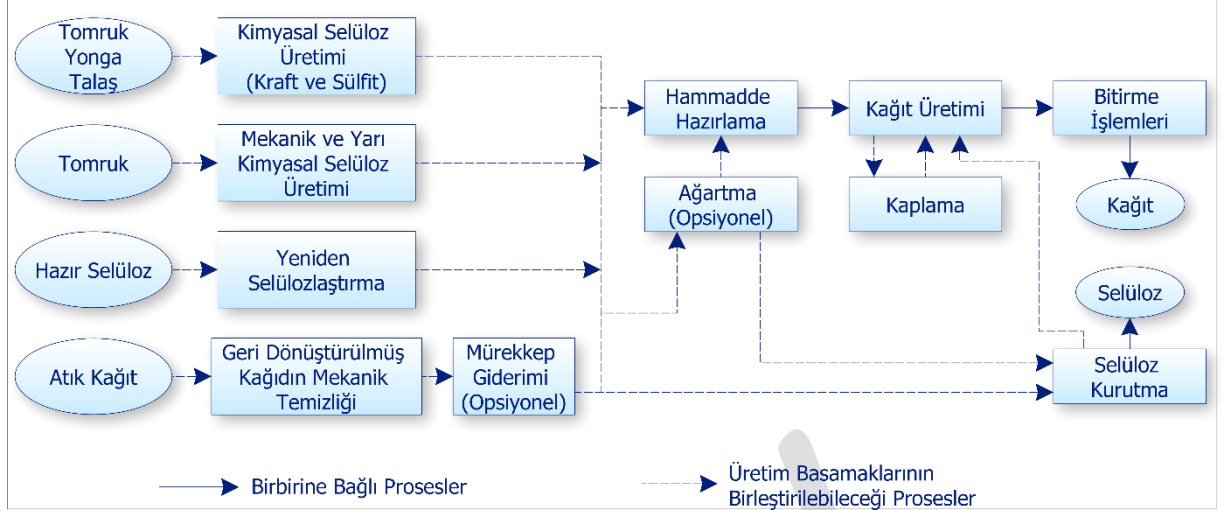
- 1) Kullanılan kağıt hamuruna göre;
 - a. Odun selülozları: Ladin, köknar, çam, kayın, kavak ve okaliptüs gibi ağaçların odunlarından elde edilen ve mekanik, termo mekanik ve kimyasal termo mekanik işlemlerle üretilen beyazlatılmış ya da beyazlatılmamış hamur ve selülozları kapsar.
 - b. Diğer bitkilerden üretilen hamur selülozlar: Odun dışındaki, buğday ve çeltik sapı, kenevir, kendir, kamış, gibi yıllık/mevsimlik bitkilerden kimyasal ve yarı kimyasal olarak elde edilen beyazlatılmış ve beyazlatılmamış hamur ve selülozları kapsar.
 - c. Atık kağıt hamuru: Sadece kağıt-karton üretiminde kullanılmaya elverişli atık kağıt, hurda kağıt, kırpıntı kağıt, toplama kağıt veya geri kazanılan kağıt olarak farklı şekillerde ifade edilen atık (kullanılmış) kağıtlardan elde edilen kağıt hamurunu kapsar.
- 2) Üretilen kağıt türüne göre;
 - a. Yazı kağıtları: Kimyasal selülozdan veya kimyasal selüloz ile mekanik odun hamurundan oluşan, yazı yazılabilir ve baskı yapılabilir nitelikteki kağıtlardır. Bunlara istenildiğinde yüzey kaplama işlemi uygulanabilir.
 - b. Temizlik kağıtları: Selüloz, atık kağıt ve az miktarda odun hamuru içeren, gramajı düşük kağıtlardır.
 - c. Gazete kağıdı: Gazete ve benzeri yayınların basımı için üretilen, içeriğinde yüksek oranda mekanik odun hamuru ve düşük oranda kimyasal selüloz ihtiva eden kağıtlardır.
 - d. Ambalaj kağıtları: Ambalaj malzemesi olarak kullanılmak üzere selüloz veya atık hamurundan elde edilebilen kağıtlardır.
 - e. Kartonlar: Gramajı yüksek tek veya çok katlı genellikle kalın kağıtlardır.
 - f. Mukavva: Ambalaj kutularının ve kırılğan eşyaların paketlemesinde kullanılan mukavvalar, bir veya daha fazla oluklu tabakanın alt ve/veya üst yüzeylerinin düz tabaka ile kaplanmasıyla elde edilir.
 - g. Özel kağıtlar: Sigara kağıdı gibi ince, fakat mukavemeti yüksek, düşük gramajlı kağıtlardır.

Selüloz üretiminde kullanılan odunlar genellikle yongalama makineleri ile diğer bitkiler ise kesme makineleri ile küçük parçalara ayrılırlar. Daha sonra bu parçalar kimyasal ve/veya mekanik işlemler ile işlenerek hamur halinde selüloz elde edilir. Kağıt üretim sektöründe kullanılan üretim teknolojisi genel olarak odun, yıllık bitki ve atık kağıtlardan kimyasal, yarı kimyasal ve mekanik yollarla elde edilen hamurların (elyaf karışımı) dövme, kesme, saçaklandırma ve temizleme gibi işlemlere tabi tutularak dolgu ve şartlandırma maddeleri ilave edildikten sonra elek üzerinde tabaka oluşturulması, kurutulması ve uygun ebatta kesilmesi işlemlerini kapsar. Bahsi geçen prosesler Şekil 1'deki akım şemasında görülmektedir.



Şekil 1. Kağıt hamuru ve kağıt üretiminde kullanılan prosesler

Kağıt üretimi yapılan tesisler; hem selülozün hem de kağıdın birlikte üretildiği entegre tesisler olabileceği gibi, yalnızca selüloz ya da kağıt üreten tekil tesisler de olabilmektedir. Şekil 2'de selüloz üretimi yapan entegre tesislerin üretim proses şeması verilmiştir. Şekilde yer alan bu temel proseslere ek olarak, bazı yardımcı işletmelere de ihtiyaç duyulmaktadır. Üretim esnasında yüksek miktarda mekanik enerji ve ısı enerjisine ihtiyaç duyulduğundan hemen hemen tüm işletmelerde buhar üretim tesisleri ve elektrik enerjisi üretim tesisleri bulunmaktadır. Bu işletmelerde, enerji üretim tesislerine ek olarak işletme suyu hazırlamak için su yumuşatma tesisleri, oluşan atık suyun arıtılması için de atıksu arıtma tesisleri yer almaktadır.



Şekil 2. Entegre kağıt üretimi tesisinin temel üretim basamakları

Kağıt üretimi gerçekleştiren entegre tesislerde ilk işlem basamağı selülozun üretimidir.

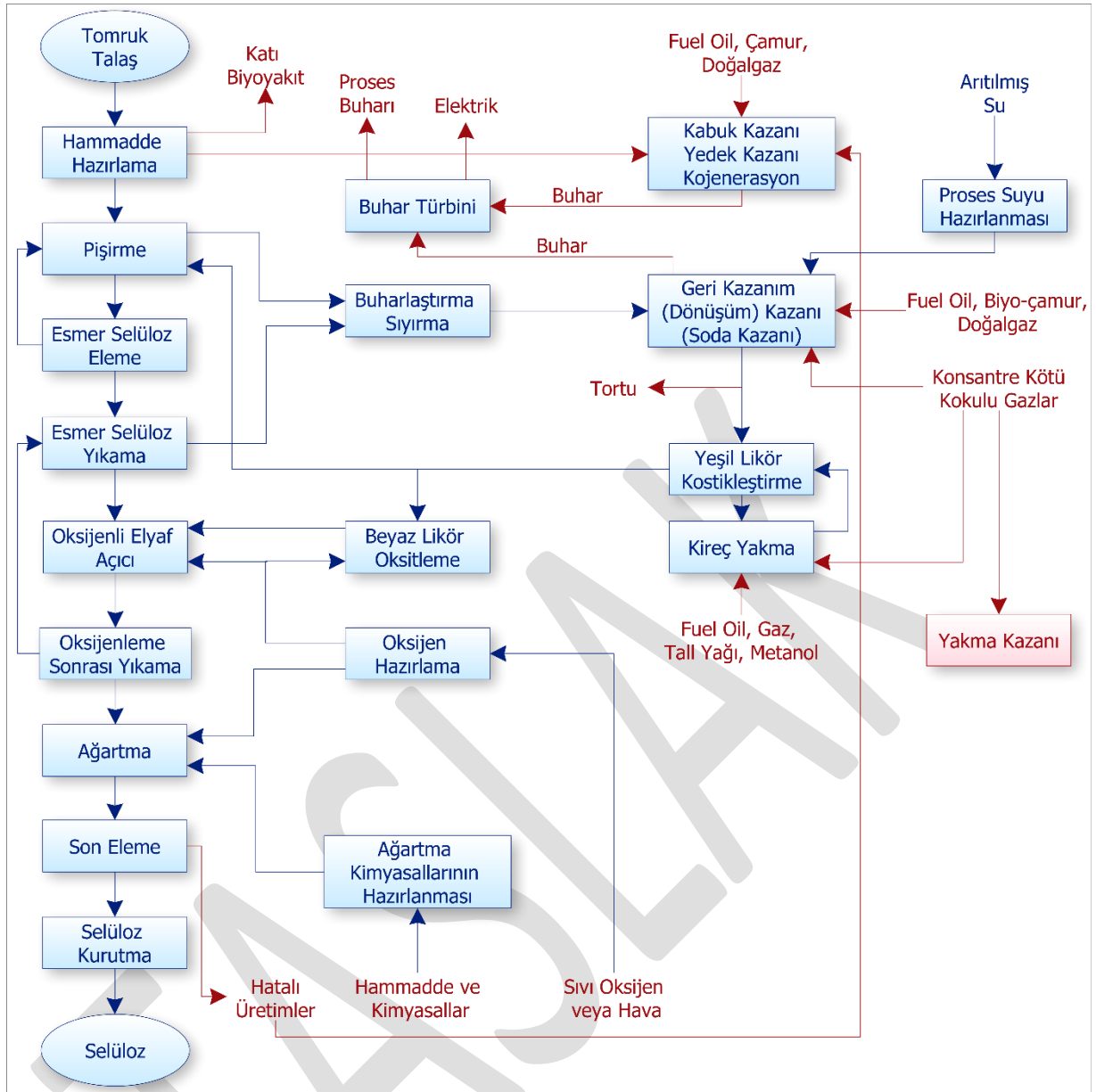
2.1. Birincil Selüloz Üretimi

Selüloz üretimi, genellikle yüksek sıcaklıklarda kimyasal pişirme çözeltisi yardımıyla ligninin ayrışması ve liflerin ağaç dokusundan ayrılması prensibine göre gerçekleştirilmektedir. İki farklı kimyasal selüloz üretim prosesi türü bulunmaktadır. Bunlar; kraft (sülfat) ve sülfite prosesleri olarak adlandırılmaktadır.

2.1.1. Kraft (Sülfat) Prosesi

Kraft ya da diğer adıyla sülfat prosesi selüloz üretimi için dünyada en çok tercih edilen yöntemdir. Prosesle sülfat prosesi adı verilmesinin temel nedeni geri kazanım çevriminde eksilen kimyasalları kompanse etmek için eklenen sodyum sülfattır. Kraft prosesindeki pişirme çözeltisi (beyaz likör) sodyum hidroksit (NaOH), sodyum sülfür (Na_2S) ve kireçten (CaCO_3) oluşmaktadır. İçinde yüksek miktarda NaOH barındırdığından çözeltinin pH değeri başlangıçta 13-14 arasında olmakta, pişirme işleminde açığa çıkan organik asitler sebebiyle zamanla düşmektedir.

Bu proses ile üretilen selülozun mukavemeti diğer yöntemlere oranla yüksektir. Dezavantajı ise, prosesle kullanılan kimyasallardan kaynaklanan koku problemi. Kraft (sülfat) prosesi ile selüloz üretimine ait üretim prosesi akım şeması Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 3. Kraft (Sülfat) prosesi ile selüloz üretimindeki işlem basamakları

Şekil 3'te verilen proseste ilk işlem, kabuğu soyulan tomrukların yongalama işleminden önce ıslatılmasıdır. Sonra, tomruklar eşit büyüklüklerde küçük parçalara (yongalara) ayrılır. Yongaların eşit büyüklükte olması için elenerek belirli kalınlığın üzerinde olanlar ayrılır ve ihtiyaca göre yakmaya ya da yeniden yongalamaya gönderilir.

Bilindiği gibi, odunun temel kimyasal bileşimi; selüloz, lignin ve hemiselüloz ile birlikte bir miktar ekstraktan oluşmaktadır. Kimyasal selüloz üretiminde amaç liflerin tamamen serbest kalıncaya kadar ligninlerin ayrıştırılmasıdır. Kraft prosesinde ağaçta bulunan lifler ligninin ve hemiselülozun beyaz likör içinde çözülmesiyle serbest bırakılır. İdeal koşullarda her bir yonganın eşit sürede ve sıcaklıkta pişirme kimyasalına maruz kalması gerekmektedir. Ancak, yongaların kovukları hava-sıvı karışımıyla dolu olduklarından bu pek mümkün değildir. Bunu engelleyebilmek için buhar ile ön ısıtma işlemi uygulanmaktadır. Buhara

maruz kalan yongalar yüksek basınç altında pişirme kimyasalını daha kolay absorblayabilmektedir.

Pişirme prosesi sonrası atık pişirme çözeltisi (siyah likör) oluşmaktadır. Hammaddenin yaklaşık yarısı pişirme aşamasında çözelti içinde çözünmektedir. Bu nedenle siyah likörün içeriğinde yüksek miktarda organik madde ve az miktarda inorganik madde bulunmaktadır. Siyah likör yıkama işlemleriyle selülozdan ayrılarak kimyasalların ve organik maddelerin geri kazanımı için geri kazanım kazanına (Soda Kazanına) gönderilir. Modern sistemler ile donatılmış tesislerde kullanılan kimyasalların %99'unu geri kazanmak mümkündür.

Yıkama prosesinden gelen siyah likör normalde düşük katı madde içeriğine (%14-18) sahiptir. Bu nedenle yakmaya gönderilmeden önce katı içeriğinin artırılması gerekmektedir. Buharlaştırma ünitesinde siyah likör katı madde oranı %65-80 aralığına gelinceye kadar konsantre edilir. Buharlaştırma sırasında uçucu gazlar ayrıştırılır. Bu gazlar içinde kötü kokuya sebep olan bileşikler bulunmaktadır. Toplanan gazlar daha sonra yakılmaktadır. Kondensat içerisinde bir miktar indirgenmiş sülfür, metanol ve uçucu organik bileşikler kalmaktadır. Genellikle buharlaştırma ünitesiyle entegre bir şekilde işletilen buharlı sıyırıcılar kullanılarak kondensat saflaştırılır ve yıkama ve ağartma ünitesinde yeniden kullanılır.

Yıkanan selüloz daha sonra basınçlı eleklerden ya da santrifüjden geçirilerek oluşan düğümlerin ve lif yumaklarının selülozdan ayrılması sağlanır. Eleme işleminden toplanan atıklar doğrudan yakılabileceği gibi, elemenin başına ya da yeniden pişirmeye gönderilebilmektedir.

Pişirme işleminden sonra elde edilen selülozun delignifikasyonuna oksijen uygulayarak devam edilebilir. Pişirme işleminde olduğu gibi oksijenli delignifikasyon işlemleri de alkali koşullarda gerçekleştirilmektedir. Tesisteki sodyum dengesini koruyabilmek için oksijenleme aşamasında genellikle oksitlenmiş beyaz likör kullanılmaktadır. Oksitlenmiş beyaz likörün içeriği NaOH ve Na₂S'in oksitlenmiş hali olan tiyosülfattır (Na₂S₂O₃). Alkali çözeltilerde oksijenin çözünürlüğü az olduğundan proses basınç altında ve yüksek sıcaklıklarda (90-100°C) gerçekleştirilmektedir. Oksijenleme sırasında selülozun mukavemetini korumak amacıyla magnezyum tuzu (MgSO₄) ilave edilmektedir. Kullanılan oksijen satın alınabileceği gibi tesiste kurulan oksijen üretim tesisi ile de elde edilebilmektedir.

Konsantre siyah likör ise geri kazanım kazanına (soda kazanı) gönderilerek yakılır ve enerjinin yanı sıra içindeki sodyum ve kükürt bileşiklerinin geri kazanımı sağlanır. Yakma sıcaklığı yükseldiğinde buharlaşan sodyum miktarı da artacağından Na₂SO₄ geri kazanımı artarken SO₂ emisyonları azalacaktır. Ancak artan sıcaklık aynı zamanda termal NO_x üretimine de sebep olmaktadır. NO_x emisyonlarını azaltmak için yakma sıcaklığı

düşürüldüğünde ise SO₂ ve CO miktarındaki artışla birlikte uçucu organik karbon (UOB) ve polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) emisyonlarında da artış görülecektir.

Geri kazanım kazanından elde edilen eriyik, çoğunlukla sodyum sülfite (Na₂S) ve sodyum karbonat (Na₂CO₃) içermekte olup, suda ya da zayıf beyaz likörde çözüldükten sonra “yeşil likör” oluşturmaktadır. Yeşil likör filtrelendikten sonra kireç ile kostikleştirilir ve sodyum karbonat (Na₂CO₃) sodyum hidroksite (NaOH) dönüştürülerek “beyaz likör” elde edilir. Geri kazanım kazanından çıkan kül ve benzeri tortular ise toplanarak sistemden atılır. Kalsiyum karbonat ve kireç çamuru beyaz likörden ayrıştırılarak kireç yakma fırınında yakılır ve kireç geri kazanılır.

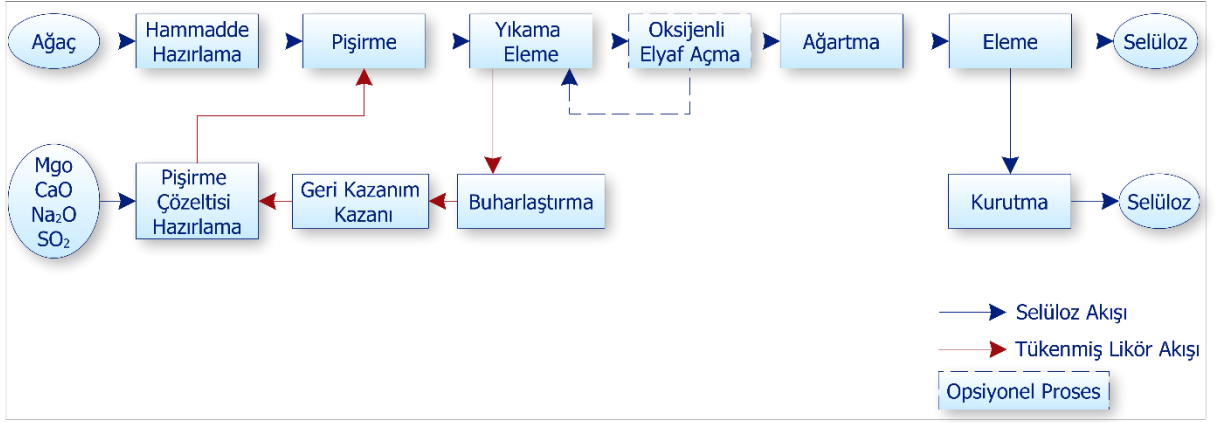
Kraft selülozun ağartılmasının temel amacı, ürün olarak sunulacak selülozdaki beyazlık, kararlılık, temizlik ve mukavemet kalite kriterlerini sağlamaktır. Bu amaçla birbirini takip eden birkaç aşama uygulanır. En çok kullanılan kimyasallar klor dioksit (ClO₂), oksijen, hidrojen peroksit (H₂O₂), sodyum hidroksit (NaOH) ve bazen ozondur (O₃). Ozon ve hidrojen peroksitin tesiste üretilmesi gerekmektedir. Günümüzde perasetik asitin (CH₃CO₃H) ağartma kimyasalı olarak kullanımı da yaygınlaşmaktadır.

Peroksit ağartma yöntemi uzun tepkime sürelerine ihtiyaç duyduğundan büyük hacimli reaktörler gerekmektedir. Bu işlem sırasında metal iyonlarının uzaklaştırılması gerektiği için EDTA ve DTPA gibi şelatlama ajanı kullanımı ya da asit yıkama gerektirmektedir. Peroksit ağartma işleminin avantajı selülozda kalan ligninin de beyazlatılabilmesidir.

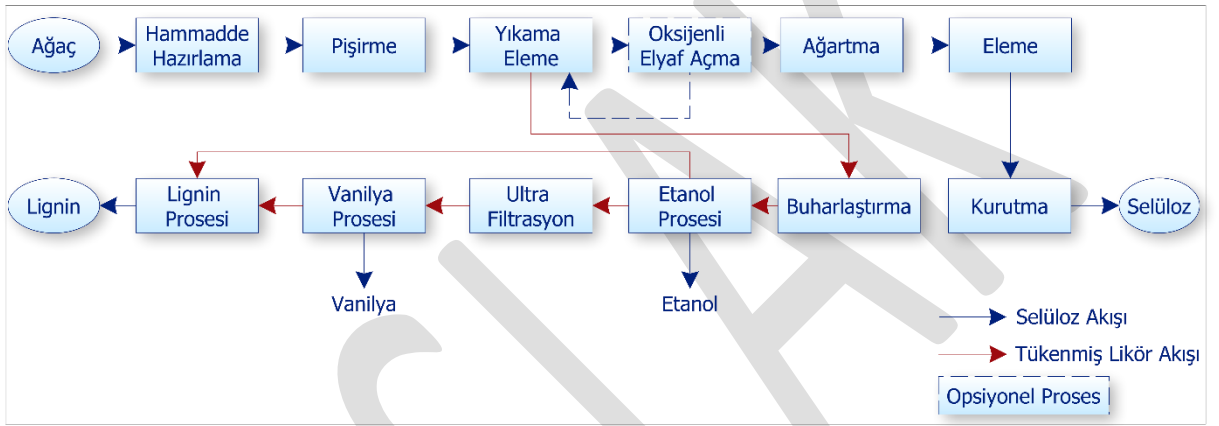
2.1.2. Sülfite Prosesi

Sülfite prosesinin bazı durumlarda sülfat prosesine karşı avantajı olsa da, sülfite prosesi ile üretilen selülozun mukavemetinin sülfat prosesi kadar iyi olmaması sebebiyle çok daha kısıtlı üretim gerçekleştirilmektedir. Sülfite prosesi genel olarak pişirme aşamasında sağladığı esneklik ve selülozun kalitesi (beyazlığı) ile karakterize edilmektedir. Kullanılan kimyasalların ve dozajlarının değiştirilmesiyle neredeyse tüm pH aralıklarında pişirme işlemi gerçekleştirilebilmektedir. Bu sayede sülfite prosesi ile istenilen tür ve kalitede selüloz üretimi mümkündür.

Sülfite prosesinde pişirme çözeltisi olarak magnezyum sülfite (MgSO₃) ve magnezyum bisülfite (H₂MgO₆S₂) kullanılmaktadır. Pişirme çözeltisinin geri dönüştürülmesi ve dönüştürülememesi durumuna göre proses akım şemaları Şekil 4’te verilmiştir. Pişirmeden sonra selüloz basınçlı eleklerden ya da santrifüjlerden geçirilmektedir. Kraft prosesinde olduğu gibi eleme işleminin amacı oluşan düğümlerin ve lif yumaklarının selülozdan ayrılmasıdır. Elemeden sonra basınçlı presler/merdaneler/elekler ya da kimyasal yıkayıcılar kullanılarak çözünmüş organikleri içeren pişirme çözeltisi selülozdan ayrılır. Yıkamada genellikle kaskat yıkama tercih edilmektedir. Birinci kaskattan sonra selüloz bekleme tankına alınarak içeriğindeki metal ve ligninin süzülmesi için bekletilir. Daha sonra tekrar eleme ve yıkama uygulanarak ağartma prosesine gönderilir.



(a)



(b)

Şekil 4. Geri dönüştürülen (a) ve dönüştürülemeyen (b) pişirme çözültisi kullanan tesisler için tipik sülfite selülozlaştırma akım şeması

Sülfite prosesinde pişirmeyi izleyen yıkamadan sonra selüloz çoğu zaman doğrudan ağartma işlemine tabi tutulur. Oksijenli delignifikasyon prosesi bazı durumlarda uygulanmakta olup, kraft prosesindeki uygulamalarla aynı prensibe dayanır.

Sülfite prosesinde kullanılan kurutma işlemleri kraft prosesi ile aynıdır. Sülfite prosesi ile selüloz üreten tesisler genellikle kağıt üretim tesisleriyle entegre olarak kurulmaktadır. Bu nedenle sülfite prosesinde genellikle kuru madde oranı istenilen seviyeye çıkarılana kadar buharla susuzlaştırma yapılır.

2.2. Atık (Kullanılmış) Kağıttan İkincil Selüloz Üretimi

Kullanım sonrası atık olarak uzaklaştırılan kağıt ve karton ambalaj malzemeleri hammadde olarak balyalar halinde tesisin stok alanına alınır. Bu balyalarda rastgele örnekleme yöntemiyle nem oranı ve yabancı madde oranı belirlenir. Yabancı madde miktarından yaklaşık olarak fire miktarı hesaplanır. Firesi belirlenen hammaddeler ya doğrudan üretim sistemine giriş yapar ya da stok sahasında üretime girene kadar stoklanmaya devam eder.

Üretim tonajına uygun miktarda hammadde (kullanılmış kağıt) stok sahasından bir konveyör yardımıyla hamur hazırlamanın ilk aşaması olan pulperlere aktarılır. Pulperler kullanılmış kağıdı su ve kimyasal ilavesi ile sulu ortamda tekrar kağıt hamuru haline getirmek için yapılmış özel bıçakları olan karıştırıcılardır. Pulperlerde elyaf açmanın amacı kuru olan elyaf kümelerini ıslatarak ve parçalayarak, elyafı tanelerine ayırmak ve onları pompalarla basılabilecek kıvama getirmektir. Böylece, elde edilen elyaf süspansiyonu kolayca eleklerde ve siklonlarda temizlenebilmektedir.

Pulperlerin hamurlaştırma yanında diğer bir görevi de kullanılmış kağıttaki lif topağı, lif demeti, kazan taşı, balyalardan gelen pislikler, toz, kum, balya teli, su borularından gelen pas, lastik, plastik gibi yabancı malzemelerin büyük bir kısmını prosese girmeden sistemden uzaklaştırmaktır. Bu maddeler ayrılmadığı takdirde kağıt içinde lekeler ve benekler halinde ortaya çıkarlar.

Pulperin içinde bir bıçak ve altında süzgeç delikleri vardır. Bu haliyle pulper bir kıyma makinası gibi çalışarak kullanılmış kağıdı parçalar ve alttaki süzgeçlerden geçebilecek büyüklüğe getirir. Parçalanamayan kullanılmış kağıt alt süzgeçten geçemeyeceğinden parçalanıncaya kadar pulper içinde kalır.

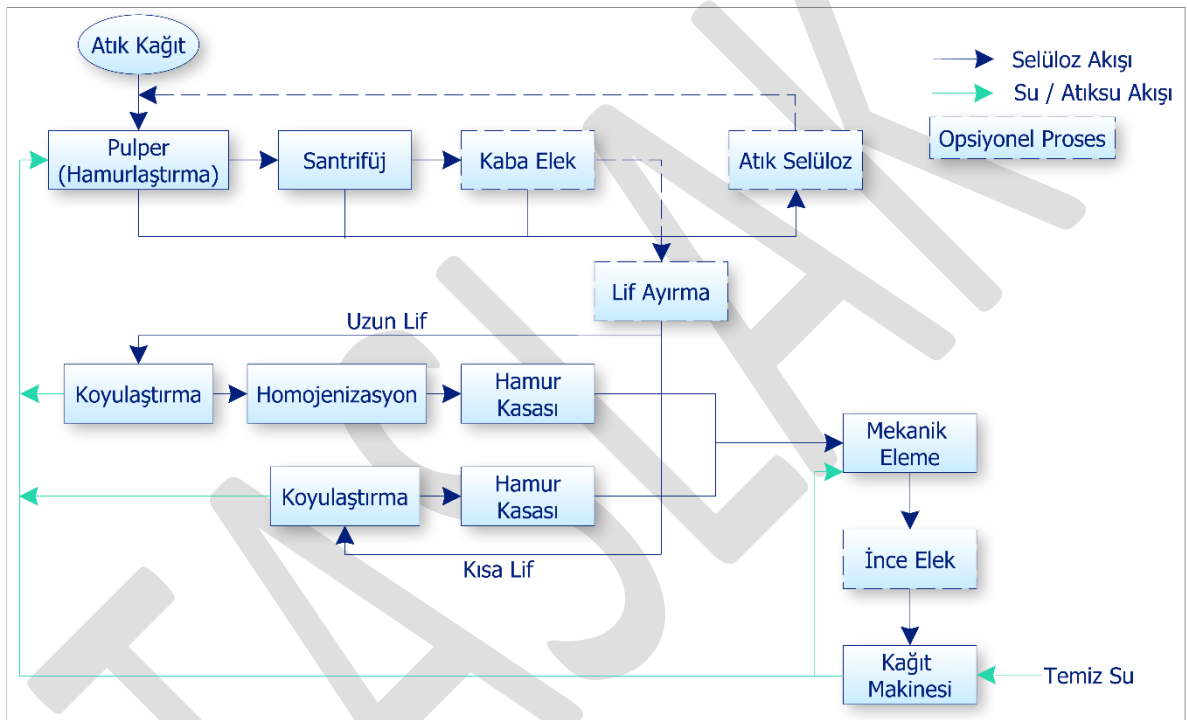
Diğer yandan atık kağıt hamuru içinde bulunması muhtemel vaks, tutkal, reçine, petrol türevi atıkları ve benzerleri Hot Dispersiyon ünitesi aracılığıyla ısıtılarak çok küçük parçalara ayrılır ve üretimde sıkıntı yaratmayacak şekilde hamur içinde dağıtılması sağlanır. Elde edilen hamur değişik seçme ve ayırma ekipmanlarından geçirilip alt ve üst elek hatlarında ayrı ayrı bulunan depolarda toplanır. Daha sonra bu depolardan alınan hamur öğütülmek üzere öğütücülere (Rifayner) alınır. Öğütücülerden geçirilerek üretilecek son ürünün özelliklerine göre hamurlar alt ve üst elek bütelerine alınarak imalata hazır hale getirilir. Burada, üretilecek ürüne göre çeşitli kimyasallar sisteme verilerek hamur ile karışması sağlanır. Karıştırılan hamur, önce makine deposuna, ardından seviye kasasına geçer ve hamur pompası yardımıyla dikey eleğe ve oradan da hamur kasasına gönderilir.

Yüksek beyazlık değerlerine sahip selüloz elde etmek için atık kağıt hamuruna mürekkep giderim prosesi uygulanır. Hamurlaştırma, eleme ve temizlik işlemlerinden geçen kağıt hamurları flotasyon ünitesine alınarak kimyasallar aracılığıyla mürekkepler ayrıştırılmaktadır. Ayrıştırılan mürekkeplerin çözültide kalmasını sağlamak amacıyla NaOH ve sodyum silikat ilave edilmektedir. Sabun ve yağ asitleri mürekkepleri hidrofobik yaptığından yüzey aktif madde olarak kullanılmaktadır. Ayrıştırılan mürekkepler %60 katı madde oranına gelinceye kadar susuzlaştırıldıktan sonra yakma ya da geri kazanmaya gönderilmektedir.

Küçük boyutlu mürekkep parçacıkların giderimi için flotasyon ideal olup daha küçük tanecikli mürekkeplerin giderimi için yıkama yapılması gerekmektedir. Mürekkeplerle

birlikte küçük partiküller de ayrıştırılmaktadır. Mürekkep giderimi için yıkama sistemleri flotasyon üniteleri ile birlikte kullanılmaktadır.

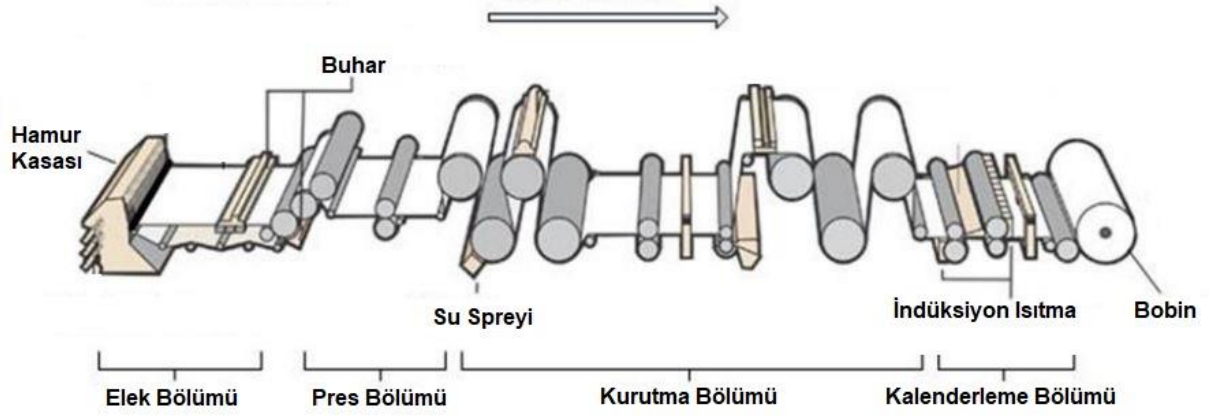
Atık kağıttan üretilen selüloz kullanılmadan önce genellikle ağartılmaktadır. Hidrojen peroksit, hidrosülfid ya da formamidin sülfirik asit ağartma kimyasalı olarak kullanılmaktadır. Hidrojen peroksit selüloz açma aşamasında eklenerek ağartma işlemine başlanılabilmektedir. Diğer bir seçenek ise flotasyon sonrasında selüloz homojen hale getirilirken karıştırıcılara ağartma kimyasalı eklenmesidir. Hidrojen peroksit ile ağartma sırasında NaOH, sodyum silikat ve şelasyon ajanları kullanılmaktadır. Ağartılan selüloz, doğrudan kağıt üretiminde kullanılmaktadır. Şekil 5'te atık kağıttan selüloz üretimi prosesi akım şeması verilmektedir.



Şekil 5. Atık kağıttan selüloz üretimi prosesi

2.3. Kağıt Üretim Prosesi

Kimyasal ve mekanik proseslerle ham ağaçtan üretilen birincil selüloz ve atık kağıttan üretilen ikincil selüloz, kağıt üretim tesislerinde işlenerek kağıt, karton, mukavva vb. ürünlere dönüştürülmektedir. Kağıt üretiminde temel prensip, selüloz hamurlarının bir hamur kasası ve elekli bantlardan oluşan bir kağıt makinasında susuzlaştırılmasıdır. Bir kağıt makinasının görüntüsü Şekil 6'da verilmektedir.



Şekil 6. Bir kağıt makinasının şematik görüntüsü

Hamur kasasının görevi, içine gönderilen selüloz hamurunu, devamlı ve düzgün olarak elek üzerine sermektir. Eleğin görevi de susuzlaştırma ekipmanları ile beraber sulu hamurun suyunu hızlı bir şekilde süzerek elek üzerinde katı maddesi yüksek bir tabaka oluşumunu sağlamaktır. Oluşturulan bu tabaka daha sonra preslere gönderilerek suyu sıkılır ve sıkılan bu su pres keçeleri vasıtasıyla uzaklaştırılır. Elek çıkışında % 22-24 olan kuru madde miktarı, pres çıkışında % 50-52 değerine çıkarılarak kurutma ünitesine gönderilir.

Kurutma silindirleri, içindeki buhar sebebiyle sıcak bir yüzeye sahiptir. İlk silindirden başlayarak tedrici olarak artırılan sıcak yüzeylere keçeler tarafından temas ettirilen kağıt, ilerledikçe içinde bulunan su yavaş yavaş buharlaştırılarak kurutulur. Kağıt bu şekilde kurutulurken buharlaşan su, kurutma ünitesini kaplayan Haube içinden ısı geri kazanım sistemi tarafından emilecek ve atmosfere atılacaktır. Isı geri kazanım sisteminden elde edilen sıcak hava ise başka bir kanaldan tekrar Haube içine alınır ve özel kanallardan kurutma keçelerine üflenerek bu keçelerin kurutulması için kullanılır.

Tutkal pres ünitesinde iki vals arasında verilen tutkal (pişmiş mısır nişastası) valslerin arasından geçmekte olan kağıt yüzeyine düzgün bir şekilde dağılır. Kullanılan nişasta ya da diğer yardımcı kimyasalların amacı ağ dokunun mukavemetini arttırmak ve yazma, baskı ve kaplama sırasındaki mürekkep tutma kapasitesini değiştirmektir. Tutkal pres bölümünden geçerken yüzeyine nişasta uygulanması nedeniyle ıslanan kağıt tekrar kurutucuya gönderilir ve kurutulur. Kurutma çıkışında bir sistem tarayıcıdan geçirilen kağıdın rutubet ve gramaj ölçümleri yapılarak imalatı tamamlanır. Daha sonra kağıt makinesinin son ekipmanı olan mal sarıcıda miller üzerine sarılarak bobin kesme makinesine alınır.

Kağıt ilk üretildiğinde nispeten pürüzlü bir yüzeye sahiptir. Bu pürüzlü doku baskı ve yazma kalitesini düşürdüğü için yüzey kaplama uygulanarak pürüzsüz bir yüzey elde edilmektedir. Su, beyaz boya, bağlayıcı ve yardımcı kimyasallar kullanılarak hazırlanan çözelti kağıdın bir ya da her iki yüzüne uygulanmaktadır. Kaplama işlemi kağıt üretimiyle entegre ya da ayrı olarak yapılabilmektedir. Kullanılan kimyasallar elde edilmek istenen ürüne göre değişmektedir.

Kağıtlara uygulanan bir başka yüzey işlemi ise boyamadır. Boyama da tıpkı tutkallama gibi doğrudan kağıda ya da kağıt hamuruna uygulanabilmektedir. Renkli kaplamanın boyamadan farkı, kaplamada ilk katın beyaz kaplama tabakası olması, rengin ise organik pigment çözeltileri ile kazandırılmasıdır.

Pürüzsüz bir yüzey elde etmenin diğer bir yolu kalenderleme (perdahlama) uygulanmasıdır. Kağıt ters yönde hareket eden iki veya daha fazla silindirin arasından geçirilerek yüzeyi pürüzsüzleştirilir. Mekanik olarak pürüzsüzlük kazandırılması kağıdın kalınlık, mukavemet ve sertliğini azaltmaktadır.

2.4. Yardımcı İşletmeler

Kağıt ve selüloz işletmelerinde çeşitli proses aşamalarında uygulanan yüksek sıcaklıkların temin edilebilmesi için yüksek basınçta buhar kullanılmaktadır. Gereken buhar, fosil yakıt ya da doğal gaz kullanan buhar kazanları ile üretilmektedir. Entegre selüloz tesislerinde, üretilen yüksek basınçlı buhar ile önce elektrik enerjisi üretilmekte türbinden çıkan buhar procese verilmektedir.

Selüloz ve kağıt üretim tesislerinde; kimyasal hazırlama, kazan suyu ve diğer proses aşamalarında gereken yumuşak su ihtiyacının karşılanması amacıyla su hazırlama (su arıtma) tesisleri işletilmektedir.

Selüloz ve kağıt üretim tesislerinden kaynaklanan atık sular, yüksek katı madde ve organik kirlilik içeriğine sahiptir. Bu nedenle tesislerde bağımsız atıksu arıtma tesisleri bulunur. Büyük işletmelerde, bu arıtma tesislerinde tutulan katı maddeler ve arıtma çamurları yakma ünitelerinde yakılarak bertaraf edilmektedir.

3. EMİSYON KAYNAKLARI

Selüloz ve kağıt üretim tesislerinden havaya salınan emisyonlar;

- hammaddelerin (cips, yonga veya hurda kağıt) depolanması, yongalanması veya kırılması,
- kağıt hamurunun pişirilmesi, yıkanması, ağartılması ve kurutulması,
- ağartma için kimyasal madde hazırlanması ve kimyasalların geri kazanılması,
- beyaz likörün hazırlanması,
- siyah likörün geri kazanılması,
- tesiste kullanılan yakma kazanları,
- kireç fırını,
- depolama tanklarından kaynaklanmaktadır.

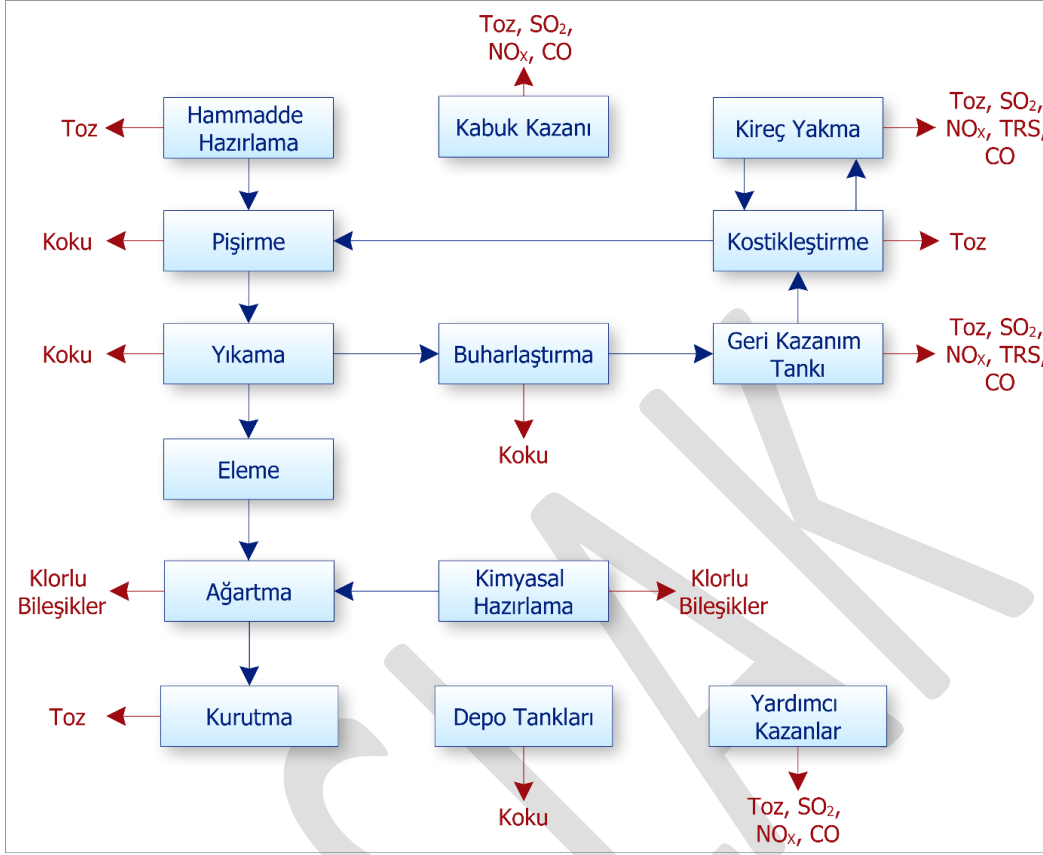
3.1. Kraft Prosesi İle Selüloz Üretiminden Kaynaklanan Emisyonlar

Kraft prosesi ile kağıt üretiminde en yaygın görülen kirleticiler; toz, azot oksitler, karbon monoksit, kükürt dioksit ve indirgenmiş kükürt (TRS) adı verilen metil merkaptan, dimetil sülfür, dimetil disülfid ve hidrojen sülfür gibi kötü kokulu kükürtlü bileşiklerdir. Ayrıca, ağartma amacıyla kullanılan kimyasallardan da klor bileşikleri oluşabilmektedir. Depolama sırasında ağaçların bünyesinden çıkan terpenler en büyük UOB emisyonudur. Terpenlerin haricinde formik asit, asetik asit, metanol ve pinen de diğer UOB emisyonlarıdır. Kraft prosesinin başlıca emisyon kaynakları Şekil 7’de verilmiş olup üretim kademeleri bazında aşağıda açıklanmıştır.

3.1.1. Siyah likör geri kazanım kazanından kaynaklanan emisyonlar

Kraft prosesindeki gaz emisyonlarının büyük bir kısmı siyah likör geri kazanım kazanından kaynaklanmaktadır. Burada görülen başlıca emisyonlar; azot oksitler, toz (ağırlıklı sodyum sülfat ve sodyum karbonat), karbon monoksit, kükürt dioksit ve düşük konsantrasyonlarda hidrojen sülfür gibi kötü kokulu kükürtlü bileşiklerdir. Baca gazlarındaki tozun çoğu (%90-95), kazana püskürtülen siyah likör damlacıklarının uçuşması esnasında yanmaları ile oluşur. Kazanın dibinde ise sodyum sülfid (Na_2S) ve sodyum karbonattan (Na_2CO_3) oluşan bir eriyik oluşur. Kükürt, bu eriyikte sülfite indirgendiğinde, bir miktar hidrojen sülfür de oluşur. Kazanda hava beslemesi yeterli değilse veya yeterli karışma sağlanamazsa baca gazlarında az miktarda hidrojen sülfür de bulunabilir. Kazan duvarlarında kuru madde birikintisinin erimesine neden olan bozulmaların bir sonucu olarak zaman zaman eriyikten yüksek miktarda hidrojen sülfür salınımı olduğu da görülür. Kazanda kükürt, kükürt dioksite oksitlenir ve gaz fazındaki sodyum, kükürt dioksit ile reaksiyona girerek sodyum sülfat oluşturur. Daha yüksek bir kuru katı madde içeriği, kazan içinde yüksek sıcaklığa ve dolayısıyla daha düşük bir hidrojen sülfür emisyonuna ve daha yüksek bir sodyum

emisyona neden olur. Daha yüksek sodyum emisyonu, daha fazla kükürtün bağlandığı ve dolayısıyla kükürt dioksit emisyonunun azaldığı anlamına gelir.

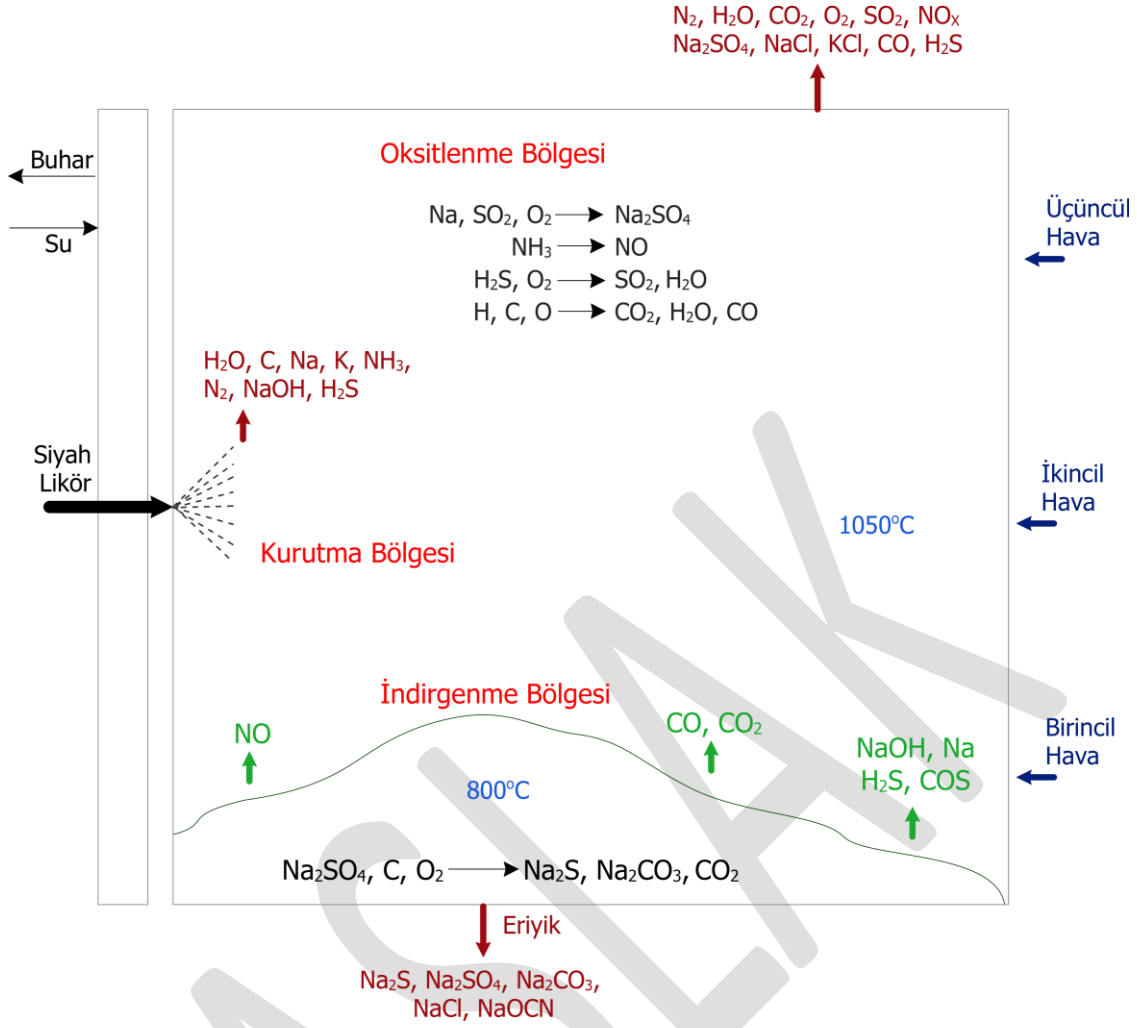


Şekil 7. Kraft prosesi ile selüloz üreten tesislere ilişkin emisyon kaynakları

Geri kazanım kazanı kararlı durumda çalışırken oluşan toplam indirgenmiş kükürt (TRS) emisyonları oldukça düşüktür. Ancak değişen kuru katı madde içeriği ve kazan sıcaklığında bu kükürtlü bileşikler oluşabilir.

NO_x emisyonlarının temel nedeni, siyah likör azotu ve yanma koşullarıdır. Odun ağırlıkça %0,05–0,15 azot içerir. Siyah likördeki ana azot formlarından bazıları pirol, piridin ve amino asittir. Farklı ahşap türleri, farklı azot türleri içerebilir. Kraft pişirme işleminin ilk aşamalarında azot içeren bileşikler likör içinde kolayca çözünür. Ancak, siyah likördeki amonyak ve diğer uçucu kondensatlar, buharlaşma sırasında büyük ölçüde buharlaşır. Termal NO_x, geri kazanım kazanında üretilen NO_x emisyonlarının küçük bir kısmını teşkil eder. Çünkü kazandaki sıcaklıklar termal NO_x üretimi için çok düşüktür.

Siyah likörün içindeki organik maddeler kazan içindeki eksik yanma koşullarında karbon monoksitin oluşmasına neden olabilir. Ayrıca uçucu organik bileşiklerin de oluştuğu görülmektedir.



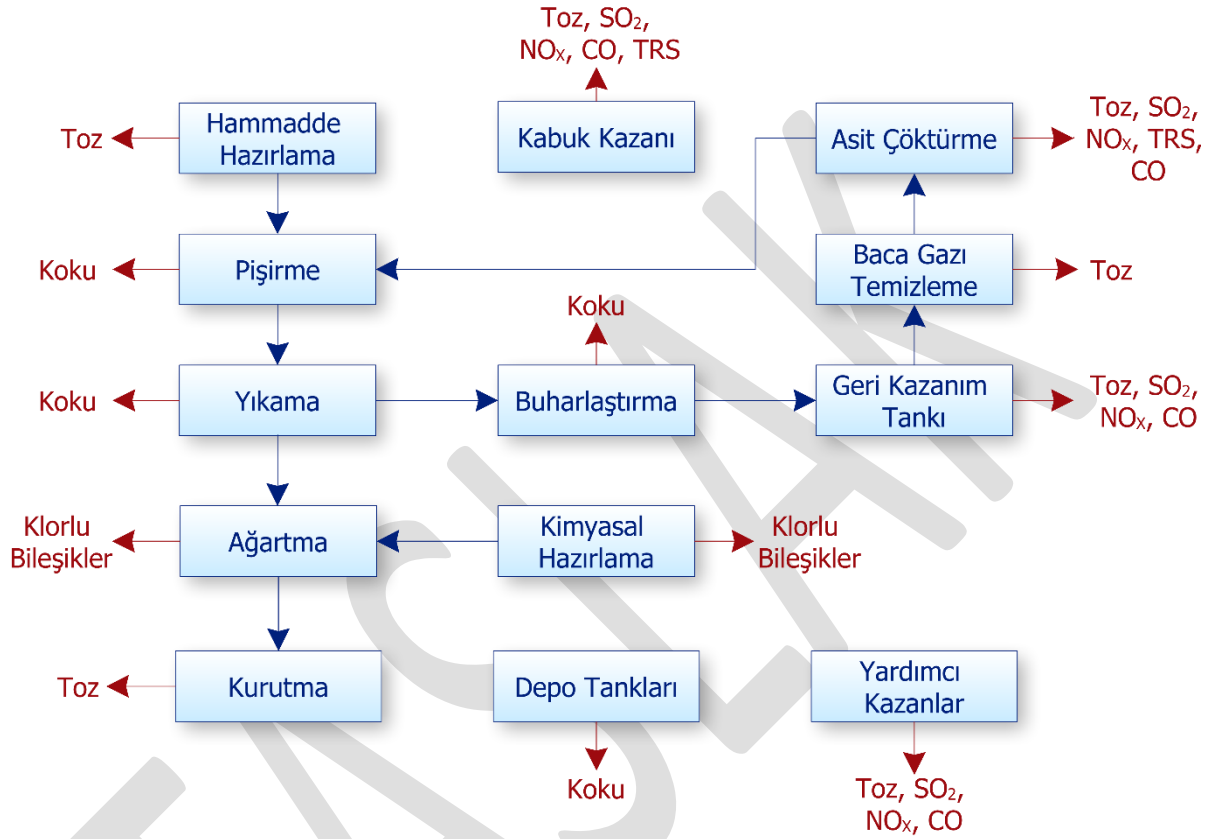
Şekil 8. Kraft prosesi geri kazanım kazanı girdi ve çıktıları

3.1.2. Kireç fırından kaynaklanan emisyonlar

Kireç fırınından çıkan başlıca emisyonlar kükürt dioksit, azot oksitler, indirgenmiş kükürt bileşikleri (TRS), karbon monoksit (CO) ve tozdur. Kireç fırınında kalsiyum karbonatın (CaCO_3) kalsiyum oksite (CaO) dönüştürülmesi sırasında sıcaklık 800°C ile 1100°C arasında değişmektedir. Kireç fırınındaki SO_2 emisyonlarının temel nedeni kullanılan yakıtın içerisindeki kükürtün yanma reaksiyonlarıdır. Buharlaştırma/sıyırma ünitesinden gelen gazların yakılması durumunda yüksek miktarda kükürt dioksit emisyonuna neden olmaktadır. Diğer yakıtlar kullanıldığında 10-30 mg/Nm³ seviyelerinde olan kükürt dioksit emisyonu, söz konusu gazların yakılması sırasında 30 kata kadar artmaktadır. Alkali gaz yıkayıcılar SO_2 emisyonlarını uzaklaştırmakta yeterli olmaktadır. H_2S gazının kireç fırınında yakılması TRS emisyonuna neden olmaktadır. H_2S oluşmasının en büyük nedeni yakıt içinde kükürt bulunması ve yanma sırasında verilen havanın yetersiz kalmasıdır. Diğer bir nedeni ise kireç fırınına gelen sodyum sülfidin (Na_2S), CO_2 ve su ile tepkimeye girerek H_2S 'e dönüşmesidir. Uygun işletme koşulları sağlandığı takdirde H_2S emisyonlarının engellenmesi mümkündür.

3.2. Sülfite Prosesi İle Selüloz Üretiminden Kaynaklanan Emisyonlar

Sülfite prosesindeki en önemli emisyon kaynakları geri kazanım kazanı, kabuk/biyokütle kazanı veya diğer bir yakıt kullanan buhar kazanı olmakla birlikte, diğer yardımcı proseslerden ve depolama alanlarından kaynaklı emisyonlar da önemli olabilmektedir. Sülfite prosesindeki emisyon kaynakları Şekil 9'de verilmiştir.



Şekil 9. Sülfite prosesi ile selüloz üreten tesislerde emisyon kaynakları

Geri kazanım yapılan magnezyum sülfite prosesindeki kükürtlü gazların en önemli kaynağı geri kazanım kazanıdır. Geri kazanım kazanındaki diğer önemli emisyonlar kükürt dioksit, azot oksitler ve partikül maddelerdir. Magnezyum oksit külü ESP filtreler ya da siklonlar aracılığıyla toplanıp su ile karıştırılarak magnezyum hidroksite dönüştürülmektedir. Bu çözelti gaz yıkama sistemlerinde kullanılarak baca gazındaki SO_2 ve SO_3 'ün absorblanması sağlanarak pişirme çözeltisi geri dönüştürülür.

SO_2 emisyonları gaz yıkama sistemlerinde temizleme yapılıp yapılmamasına göre değişiklik göstermektedir. Magnezyum monosülfite ($MgSO_3$) kireçlenmesini temizleyebilmek için belirli periyotlarda asit yıkama uygulanmaktadır. Asit yıkama aşamasında emisyonlar normal değerlerin üzerinde seyretmektedir. Tıpkı magnezyum sülfite tesisleri gibi geri kazanım kazanı olan diğer sülfite proseslerinde de benzer durum söz konusudur.

Sert ağaç kullanılması, son yıkama aşamasında aerosollerin tutulamaması gibi koşullar toz emisyonlarında artışa sebep olmaktadır.

NO_x emisyonları kraft prosesine oranla daha yüksek miktarlarda görülmektedir. Bunun temel sebebi geri kazanım kazanındaki yakma sıcaklığının daha yüksek olmasıdır. NO_x emisyonlarını düşük tutmak için düşük oksijen karışımlı hava ile yanma gerçekleştirildiğinde CO emisyonlarında artışa sebep olmaktadır.

Koku emisyonları kraft prosesindeki kadar yoğun olmamakla birlikte furfural, merkaptan ve H₂S emisyonlarından dolayı koku problemi yaşanabilmektedir. Koku emisyonuna sebep olan gazlar genellikle toplanarak geri kazanım kazanında yakılmaktadır. Diğer bir seçenek ise gaz yıkama sistemlerinde temizlemektir.

3.3. Kağıt Üretiminden Kaynaklanan Emisyonlar

Üretimde kurutma aşamasında kullanılan kimyasallardan ve selülozun içerisinde bulunan kimyasallardan kaynaklanan UOB emisyonu söz konusudur. Özellikle kaplama uygulanan kağıtlar üretildiğinde, yalnızca kağıt üretimine kıyasla 2-3 kat yüksek UOB emisyonu görülmektedir. Kağıt kurutma işlemi sırasında açığa çıkan bazı UOB'ler, alkoller, formaldehit, aseton, fenoller, solventler, organik asitler ve bazı polimerlerin monomerleridir. Açığa çıkan bu UOB'lerden ve bazı durumlarda H₂S'den dolayı koku problemi yaşanmaktadır.

Kağıt üretim tesisleri selüloz üretim tesisleriyle entegre olarak işletilmiyorsa buhar ihtiyaçlarını karşılamak için buhar kazanlarına ihtiyaç duymaktadır. Bu durumda oluşması beklenen baca gazı emisyonları için ilgili sektörel kılavuzdan yararlanılması gerekmektedir.

4. EMİSYON AZALTIM/KONTROL TEKNİKLERİ

Geri kazanım kazanından kaynaklanan SO₂ ve indirgenmiş kükürtlü bileşiklerin azaltımı için uygulanan en etkili yöntemler; siyah likörün içindeki katı miktarını arttırmak, yakma koşullarını düzenlemek ve baca gazına ıslak yıkayıcıların uygulanmasıdır. Yakma koşullarını düzenlemenin, iyi bir hava-yakıt karışımının elde edilmesinin ve kademeli hava besleme sistemlerinin kullanılmasının NO_x emisyonlarını da azalttığı bilinmektedir. Toz emisyonlarının giderimi için bacada tek başına elektrostatik filtre (ESP) yada ESP ile birlikte ıslak yıkayıcı yaygın olarak uygulanmaktadır.

Kireç fırınında ise kokuya neden olan kükürtlü gazların fırın içinde yanmasında bazı kısıtların getirilmesi, kireç çamuru beslemesinde Na₂S kontrolünün yapılması ve gazlar için alkali yıkayıcıların kullanılması önerilmektedir. TRS emisyonlarının azaltımı için yanma sırasında hava fazlalığının kontrol edilmesi, kireç çamuru beslemesinde Na₂S kontrolünün yapılması ve ESP ile alkali yıkayıcının birlikte kullanılması seçenekler arasındadır. Yakma koşullarını düzenlemenin, iyi bir hava-yakıt karışımının elde edilmesinin ve düşük-NO_x yakıcıların kullanılmasının NO_x emisyonlarını da azalttığı bilinmektedir. Toz kontrolünde ise yine ESP ile alkali yıkayıcının birlikte kullanılması önerilmektedir.

5. ÖLÇÜM VE İZLEME

Kâğıt üretim tesislerinde ölçülmesi ve izlenmesi gereken kirleticiler kaynaklarına göre Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Kağıt üretim tesislerinde emisyon kaynakları ve izlenecek kirleticiler

Emisyon kaynağı (Ölçüm noktası)	İzlenecek kirleticiler	İzleme periyodu	Sürekli izleme ¹
Buhar kazanı bacası ²	Yakıt ve ısı gücüne göre belirlenir.		
Kireç fırını bacası ³		İzin + Periyodik	
Pişirme fırını bacası	TOK	İzin + Periyodik	
Soda Kazanı (Siyah likör geri kazanım) bacası	Toz, NO _x , SO ₂ , TRS (metil merkaptan, dimetil sülfür, dimetil disülfid ve hidrojen sülfür), NH ₃ ⁴	İzin + Periyodik	
Kurutma bacası	Toz, TOK	İzin + Periyodik	
Yüzey kaplama işlemleri bacası	Toz, TOK	İzin + Periyodik	
Baskı ve kurutma işlemleri bacası	Toz, TOK	İzin + Periyodik	
Diğer proses bacaları (defter kapak takma bacası, defter kırpıntı siklon bacası, büte havalandırma, perfore bacası)	Toz	İzin + Periyodik	
Baca Dışı Kaynaklar	Yönetmelik EK-2'deki ilgili hükümler uygulanır.		

¹ EK-4'teki hükümlere de bakılmalıdır.

² EK-1A hükümleri uygulanır.

³ Kireç üretim tesisleri kılavuzuna bakınız.

⁴ SNCR'li kazan ise

6. KAYNAKLAR

- Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2009. Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği.
- IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control), 2015. IPCC Reference Document on Best Available Techniques in the Pulp, Paper and Board.
- TA LUFT, 2002. "Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit", Almanya Hava Kirliliği Kontrolü Teknik Talimatnamesi - TA Luft.
- USEPA, 1995. AP-42: Compilation of Air Emissions Factors.

TASLAK