

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**LİF VE KAĞIT TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI**

**DOĞU LADİNİ KRAFT HAMURUNUN OKSİJEN DELİGNİFİKASYONU  
ETKİNLİĞİNİN ARTIRILMASI**

120900

**Orm. End. Müh. Emrah PEŞMAN**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde  
“Yüksek Lisans (Lif ve Kağıt Teknolojisi)”  
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**


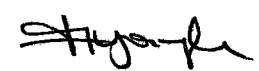
**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 22.12.2004**

**Tezin Savunma Tarihi : 14.01.2005**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hüseyin KIRCI**

**Jüri Üyesi : Prof. Dr. Mustafa USTA**

**Jüri Üyesi : Prof. Dr. Nurettin YAYLI**

  
Mustafa Usta  


**Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Emin Zeki BAŞKENT**



**Trabzon 2005**

## ÖNSÖZ

Bu çalışma, ağartma proseslerinden önce odun içerisinde yer alan ligninin önemli bir kısmının uzaklaştırıldığı oksijen delignifikasyonu kademesinin daha etkili bir şekilde kullanılabilmesi amacı ile gerçekleştirilmiştir. Oksijen delignifikasyonunun etkinliğini artırmak için; oksijen delignifikasyonu kademesinin hamura uygulanan ön işlemlerle aktive edilmesi, Oksijen delignifikasyonunun çeşitli reaktifler ile takviye edilmesi ve seçiciliği geliştirmek için oksijen delignifikasyonu ortamına şeker bazlı polimer ilavesi çalışılmıştır.

Bu çalışma, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsüne “Doğu Ladini (*Picea Orientalis* L. Carr.) Kraft Hamurlarının Oksijen Delignifikasyonunun Etkinliğinin Artırılması” adı altında Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans tez danışmanlığımı üstlenerek, çalışma konusunu belirleyen, çalışmaların her aşamasında ilgi ve desteğini esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Hüseyin KIRCI'ya en içten dileklerle teşekkürü bir borç bilirim. Tez çalışmam süresince her zaman desteklerini gördüğüm ve tavsiyelerinden yararlandığım sayın Prof. Dr. Mustafa USTA , Doç. Dr. İlhan DENİZ ve Yrd. Doç. Dr. Esat GÜMÜŞKAYA'ya çok teşekkür ederim.

Tezimin her aşamasında yardımını gördüğüm Arş. Gör. Evren ERSOY KALYONCU'ya, kardeşim Arş. Gör. Emre PEŞMAN'a, destek ve yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Arş. Gör. Sedat ONADARAL, Arş. Gör. Derya USTAÖMER ve Arş. Gör. Sevda BORAN'a teşekkür ederim.

Ayrıca tezimin her aşamasında ve her çıkmaza girdiğimde destek ve yardımlarını gördüğüm sevgili aileme teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Emrah PEŞMAN

Trabzon, 2005

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	IX
SUMMARY.....	X
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XI
TABLolar DİZİNİ.....	XIV
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XVI
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Sülfat Yöntemi.....	3
1.2.1. Sülfat Yönteminde Kullanılan Standart Terimler.....	4
1.2.2. Sülfat Yönteminde Değişkenlerin Pişirme Üzerindeki Etkisi.....	5
1.2.2.1. Kullanılan Odun Türü.....	5
1.2.2.2. Odunun Durumu.....	6
1.2.2.3. Pişirme Çözeltileri.....	6
1.2.2.4. Pişirme Süresi ve Sıcaklığı.....	8
1.2.2.5. Sülfat Kağıt Hamurlarının Özellikleri.....	8
1.3. Oksijen Delignifikasyonu.....	9
1.3.1. Tarihi Gelişimi.....	11
1.3.2. Prosesin İşleyişi.....	12
1.3.3. Oksijen Delignifikasyonunun Avantajları ve Dezavantajları.....	13
1.3.4. Oksijen Delignifikasyonunun Kimyası.....	14
1.3.4.1. Oksijen Kimyası.....	14
1.3.4.2. Lignin Reaksiyonları.....	17
1.3.4.3. Karbonhidrat Reaksiyonları.....	21
1.3.5. Oksijen Delignifikasyonunda Seçicilik ve Koruyucu Maddelerin Rolü.....	24
1.3.6. Oksijen Delignifikasyonu Sırasında Selüloz Kristallindeki Değişim.....	26
1.3.7. Oksijen Delignifikasyonunda Reaksiyon ve Kütle Transferi Oranları.....	28
1.3.7.1. Kütle Transferi.....	28

1.3.7.2.	Oksijen Delignifikasyonunun Kinetiği.....	29
1.3.8.	Oksijen Delignifikasyonunda Isı Etkileri, Kimyasal Madde Tüketimi ve Reaksiyon Ürünleri.....	29
1.3.8.1.	Isı Etkileri.....	30
1.3.8.2.	Kimyasal Madde Tüketimi.....	30
1.3.8.3.	Reaksiyon Ürünleri.....	30
1.3.9.	Oksijen Delignifikasyonu Sistem ve Donanımları.....	31
1.3.9.1.	Orta Konsantrasyonlu Sistemler.....	32
1.3.9.2.	Yüksek Konsantrasyonlu Sistemler.....	34
1.3.9.3.	Orta ve Yüksek Konsantrasyonlu Sistemlerin Karşılaştırılması.....	38
1.3.10.	Oksijen Delignifikasyonunda Proses Değişkenleri.....	39
1.3.10.1.	Süre ve Sıcaklık.....	39
1.3.10.2.	Alkali Oranı.....	40
1.3.10.3.	Oksijen Basıncı.....	41
1.3.10.4.	Konsantrasyon.....	41
1.3.11.	Oksijen Delignifikasyonunun Fabrikaya Adaptasyonu.....	42
1.3.11.1.	Oksijen Delignifikasyonundan Önce ve Sonra Hamur Yıkama.....	42
1.3.11.2.	Eleme.....	43
1.3.11.3.	Çözelti Geri Kazanma Sistemi ve Uygulanışı.....	43
1.3.11.4.	Hamur Kalitesi.....	44
1.4.	Oksijen Delignifikasyonunun Aktive Edilmesi Üzerine Yapılan Çalışmalar.....	44
1.4.1.	Oksijen Delignifikasyonu Öncesi Yapılan Ön Muameleler.....	44
1.4.1.1.	Azotdioksit ve Azotlu Asit Ön Muameleleri.....	44
1.4.1.2.	Klor ve Klordioksit Ön Muameleleri.....	45
1.4.1.3.	Ozon Ön Muamelesi.....	46
1.4.1.4.	Asidik Hidrojen Peroksit Ön Muamelesi.....	46
1.4.1.5.	Kükürtdioksit, Sodyum Sülfid ve Sodyum Hipoklorit Ön Muameleleri....	46
1.4.1.6.	Peroksiformik Asit Ön Muamelesi.....	47
1.4.1.7.	Peroksimonosülfürik Asit Ön Muamelesi.....	47
1.4.2.	Oksijen Delignifikasyonunu Takviye Edici Uygulamalar.....	48
1.4.2.1.	Peroksit ve Perasitler ile Oksijen Delignifikasyonunun Takviye Edilmesi.	48
1.4.2.2.	Molibdat Takviyeli İkinci Oksijen Kademesi.....	49

1.4.3.	Ara Kademe İçeren İki Kademeli Oksijen Delignifikasyonu.....	49
1.4.3.1.	Klor Ara Kademesi İçeren İki Kademeli Oksijen Delignifikasyonu.....	50
1.4.3.2.	Peroksimonosülfürik Asit Ara Kademesi İçeren İki Kademeli Oksijen Delignifikasyonu.....	50
1.4.3.3.	Dimetildioksiran Ara Kademesi İçeren İki Kademeli Oksijen Delignifikasyonu.....	51
1.4.3.4.	Ozon Ara Kademesi İçeren İki Kademeli Oksijen Delignifikasyonu.....	52
1.4.3.5.	Peroksimonosülfürik Asit, Perasetik Asit ve Ozon Ara Kademesi İçeren İki Kademeli Oksijen Delignifikasyonlarının Karşılaştırılması.....	52
1.4.3.6.	Ksilinaz Ara Muamelesi İçeren İki Kademeli Oksijen Delignifikasyonu...	52
1.4.4.	Polioksimetelatlar ve Diğer Geçiş Metali Bazlı Aktivatörler İle Gerçekleştirilen Oksijen Delignifikasyonları.....	53
1.4.5.	Şeker Bazlı Polimerler ile Oksijen Delignifikasyonu Seçiciliğinin Artırılması.....	54
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	56
2.1.	Meteryal.....	56
2.1.1	Doğu Ladininin Botanik, Ekolojik, Kimyasal ve Teknolojik Özellikleri...	56
2.1.2.	Araştırma Örneklerinin Temini.....	57
2.2.	Metot.....	57
2.2.1.	Ladin Odunundan Sülfat Yöntemi ile Kağıt Hamuru Üretiminde Uygulanan Deney Planı.....	57
2.2.2.	Kağıt Hamuru Elde Edilmesinde Uygulanan Yöntemler.....	58
2.2.3.	Ladin Kraft Hamurunun Oksijen Delignifikasyonunda Uygulanan Deney Planı.....	59
2.2.4.	Oksijen Delignifikasyonunun Uygulanışına Ait Yöntemler.....	60
2.2.5.	Oksijen Delignifikasyonu Öncesi Hamurun Aktive Edilmesine Ait Yöntemler.....	60
2.2.5.1.	Nitrik Asit Ön İşlemi.....	60
2.2.5.2.	Perasetik Asit Ön İşlemi.....	61
2.2.5.3.	Klor Ön İşlemi.....	61
2.2.6.	Oksijen Delignifikasyonunu Takviye Edici Yöntemler.....	62
2.2.6.1.	Oksijen Delignifikasyonunun Peroksitle Takviye Edilmesi.....	62
2.2.6.2.	Oksijen Delignifikasyonunun Sodyum Perborat ile Takviye Edilmesi.....	63
2.2.7.	Oksijen Delignifikasyonunun Seçiciliğini Geliştirmek İçin Uygulanan Yöntemler.....	63
2.2.8.	Kağıt Hamurunun Bazı Özelliklerinin Tayininde Kullanılan Yöntemler...	65

2.2.8.1.	Elenmiş Verimin, İşlem Verimi ve Genel Verimin Hesaplanması.....	65
2.2.8.2.	Kappa Numarası Tayini.....	65
2.2.8.3.	Kağıt Hamurunun Viskozitesinin Belirlenmesi.....	65
2.2.8.4.	Delignifikasyon Derecesi ve Bağlı Bozunmanın Hesaplanması.....	66
2.2.8.5.	Deneme Kağıtlarının Parlaklıklarının Belirlenmesi.....	67
3.	BULGULAR.....	68
3.1.	Doğu Ladininden Sülfat Yöntemi ile Kağıt Hamuru Üretimine Ait Bulgular.....	68
3.2.	Doğu Ladini Sülfat Hamurunun Oksijen Delignifikasyonunun Optimizasyonu.....	68
3.3.	Oksijen Delignifikasyonunun Aktivasyonuna Ait Bulgular.....	69
3.3.1.	Nitrik Asit Ön İşlemine Takiben Uygulanan Oksijen Delignifikasyonu ile Elde Edilen Hamurlara Ait Bulgular.....	69
3.3.2.	Perasetik Asit (Paa) Ön İşlemine Takiben Uygulanan Oksijen Delignifikasyonu ile Elde Edilen Hamurlara Ait Bulgular.....	70
3.3.3.	Klor Ön İşlemine Takiben Uygulanan Oksijen Delignifikasyonu ile Elde Edilen Hamurlara Ait Bulgular.....	70
3.4.	Oksijen Delignifikasyonunu Takviye Edici Uygulamalara Ait Bulgular...	71
3.4.1.	Oksijen Delignifikasyonunun Peroksit ile Takviye Edilmesine Ait Bulgular.....	71
3.4.2.	Oksijen Delignifikasyonunun Sodyum Perborat ile Takviye Edilmesine Ait Bulgular.....	72
3.5.	Şeker Esaslı Balzam Katkılı Oksijen Delignifikasyonu ile Elde Edilen Hamurlara Ait Bulgular.....	72
4.	İRDELEME ve DEĞERLENDİRMELER.....	74
4.1.	Doğu Ladini Odunundan Sülfat Yöntemi ile Kağıt Hamuru Üretimine Ait Bulguların İrdelenmesi.....	74
4.1.1.	Pişirme Süresinin Elenmiş Verim Üzerine Etkisi.....	74
4.1.2.	Pişirme Süresinin Kappa Numarası Üzerine Etkisi.....	76
4.1.3.	Pişirme Süresinin Viskozite Üzerine Etkisi.....	77
4.2.	Doğu Ladini Kraft Hamurlarının Oksijen Delignifikasyonuna Ait Bulguların Değerlendirilmesi.....	78
4.2.1.	Alkali Oranının (NaOH) Hamur Verimi Üzerine Etkisi	78
4.2.2.	Alkali Oranının Kappa Numarası ve Delignifikasyon Derecesi Üzerine Etkisi.....	79
4.2.3.	Alkali Oranının Viskozite ve Bağlı Bozunma Değeri Üzerine Etkisi.....	80

4.3.	Oksijen Delignifikasyonunun Aktivasyonuna Ait Bulguların Değerlendirilmesi.....	82
4.3.1.	Oksijen Delignifikasyonu Öncesi Nitrik Asit Aktivasyonunun Hamur Özelliklerine Etkisi.....	82
4.3.1.1.	Nitrik Asit Ön İşleminin, Oksijen Delignifikasyonu Sonrası Hamur Verimine Etkisi.....	83
4.3.1.2.	Nitrik asit Ön İşleminin, Oksijen Delignifikasyonu Sonrası Hamurun Kappa Numarası ve Delignifikasyon Derecesi Üzerine Etkisi.....	83
4.3.1.3.	Nitrik Asit Ön İşleminin, Oksijen Delignifikasyonu Sonrası Hamur Viskozitesi ve Bağlı Bozunma Değerleri Üzerine Etkisi.....	85
4.3.1.4.	Nitrik Asit Ön İşleminin, Oksijen Delignifikasyonu Sonrası Hamur Parlaklığı Üzerine Etkisi.....	87
4.3.2.	Oksijen Delignifikasyonu Öncesi Perasetik Asit Aktivasyonunun Hamur Özelliklerine Etkisi.....	87
4.3.2.1.	Perasetik Asit Ön İşleminin, Oksijen Delignifikasyonu Sonrası Hamur Verimi Üzerine Etkisi.....	88
4.3.2.2.	Perasetik Asit Ön İşleminin, Oksijen Delignifikasyonu Sonrası Hamurun Kappa Numarası ve Delignifikasyon Derecesi Üzerine Etkisi.....	88
4.3.2.3.	Perasetik Asit Ön İşleminin, Oksijen Delignifikasyonu Sonrası Hamur Viskozitesi ve Bağlı Bozunma Değeri Üzerine Etkisi.....	90
4.3.2.4.	Perasetik Asit Ön İşleminin, Oksijen Delignifikasyonu Sonrası Hamur Parlaklığı Üzerine Etkisi.....	92
4.3.3.	Klor ile Aktive Edilmiş Oksijen Delignifikasyonuna Ait Bulguların Değerlendirilmesi.....	92
4.3.3.1.	Klor Ön İşleminin, Oksijen Delignifikasyonu Sonrası Hamur Verimi Üzerine Etkisi.....	93
4.3.3.2.	Klor Ön İşleminin, Oksijen Delignifikasyonu Sonrası Hamurun Kappa Numarası ve Delignifikasyon Derecesi Üzerine Etkisi.....	93
4.3.3.3.	Klor Ön İşleminin, Oksijen Delignifikasyonu Sonrası Hamur Viskozitesi ve Bağlı Bozunma Değeri Üzerine Etkisi.....	95
4.3.3.4.	Klor Ön İşleminin, Oksijen Delignifikasyonu Sonrası Hamurun Parlaklığı Üzerine Etkisi.....	97
4.4.	Oksijen Delignifikasyonunu Takviye Edici Uygulamalara Ait Bulguların Değerlendirilmesi.....	98
4.4.1.	Oksijen Delignifikasyonunun Hidrojen Peroksit ile Takviye Edilmesine Ait Bulguların Değerlendirilmesi.....	98
4.4.1.1.	Oksijen Delignifikasyonuna İlave Edilen Hidrojen Peroksit Oranının Hamur Verimi Üzerine Etkisi.....	98

4.4.1.2.	Oksijen Delignifikasyonuna İlave Edilen Hidrojen Peroksit Oranının Hamurun Kappa Numarası ve Delignifikasyon Derecesi Üzerine Gerçekleştirdiği Etki.....	99
4.4.1.3.	Oksijen Delignifikasyonuna İlave Edilen Hidrojen Peroksidin, Hamurun Viskozite ve Bağlı Bozunma Değeri Üzerine Gerçekleştirdiği Etki.....	100
4.4.1.4.	Oksijen Delignifikasyonuna İlave Edilen Hidrojen Peroksidin Hamur Parlaklığı Üzerine Etkisi.....	102
4.4.2.	Oksijen Delignifikasyonunun Sodyum Perborat ile Takviye Edilmesine Ait Bulguların Değerlendirilmesi.....	103
4.4.2.1.	Oksijen Delignifikasyonuna İlave Edilen Sodyum Perborat Monohidrat Miktarının Hamur Verimi Üzerine Etkisi.....	103
4.4.2.2.	Oksijen Delignifikasyonuna İlave Edilen Sodyum Perboratın, Hamurun Kappa Numarası ve Delignifikasyon Derecesi Üzerine Etkisi.....	104
4.4.2.3.	Oksijen Delignifikasyonuna İlave Edilen Sodyum Perborat Miktarının Hamurun Viskozite ve Bağlı Bozunma Değeri Üzerine Etkisi.....	105
4.4.2.4.	Oksijen Delignifikasyonuna İlave Edilen Sodyum Perborat Miktarının Hamur Parlaklığı Üzerine Etkisi.....	107
4.5.	Oksijen Delignifikasyonunun Seçiciliğini Arttırmak İçin Gerçekleştirilen Çalışmaya Ait Bulguların Değerlendirilmesi.....	108
4.5.1.	Şeker Bazlı Polimer Katkısı ile Oksijen Delignifikasyonunun Seçiciliğinin Artırılması.....	108
4.5.1.1.	Oksijen Delignifikasyonu Reaksiyon Ortamına Erik Zamk İlavésinin, Hamur Verimi Üzerine Etkisi.....	108
4.5.1.2.	Oksijen Delignifikasyonu Reaksiyon Ortamına Erik Zamk İlavésinin, Hamurun Kappa Numarası ve Delignifikasyon Derecesi Üzerine Etkisi....	109
4.5.1.3.	Oksijen Delignifikasyonu Reaksiyon Ortamına Erik Zamk İlavésinin, Hamur Viskozitesi ve Bağlı Bozunma Değeri Üzerine Etkisi.....	110
4.5.1.4.	Oksijen Delignifikasyonu Reaksiyon Ortamına Erik Zamk İlavésinin, Hamur Parlaklığı Üzerine Etkisi.....	112
5.	SONUÇ ve ÖNERİLER.....	114
6.	KAYNAKLAR.....	120



## ÖZET

Kraft pişirmesi ile ağartma prosesi arasında yer alan oksijen delignifikasyonu, hamurdaki kalıntı ligninin uzaklaştırıldığı önemli bir kademedir. Ancak bu kademenin delignifikasyon etkinliği % 50 ile sınırlıdır ve bu değer üzerinde hamur sağlamlığında önemli kayıplar meydana gelmektedir.

Bu çalışmada oksijen delignifikasyonunun etkinliğinin artırılması için üç farklı deneme gerçekleştirilmiştir. Bunlar; 1- Kraft hamurunun, oksijen delignifikasyonundan önce nitrik asit, perasetik asit ve klor gibi bazı oksidatif ajanlar ile aktive edilmesi. 2- Ligninin uzaklaştırılma derecesi ve viskozite stabilitesinin artırılması amacıyla oksijen delignifikasyonu ortamına peroksit ve sodyum perborat ilavesi. 3- Oksijen delignifikasyonu seçiciliğinin şeker bazlı polimer ile artırılmasıdır. Çalışmalarda, hammadde olarak laboratuvar ölçeğinde elde edilen doğu ladini kraft hamuru kullanılmıştır.

Klor, oksijen delignifikasyonu öncesi hamura uygulanan ön işlem için etkili bir aktivatör olarak belirlenmiş olsa da çevre dostu ağartma prosesleri için uygun bir reaktif değildir. Perasetik asit ve nitrik asit ön işlemlerinin ardından uygulanan oksijen delignifikasyonu sonucu elde edilen hamurların kappalar, viskoziteye zarar vermeden azaltılabilmektedir. Buna ilaveten, oksijen delignifikasyonu ortamına peroksit ve sodyum perborat ilavesi ile hamurun delignifikasyon derecesi ve parlaklığının arttığı tespit edilmiştir. En uygun delignifikasyon seçiciliği için peroksit ve sodyum perborat oranları sırasıyla %1 ve %0,5 olarak belirlenmiştir. Ayrıca çalışma kapsamında seçiciliği geliştirmek amacıyla erik zıncı kullanılmıştır. Böylece hamur viskozitesi, aynı oksijen delignifikasyon koşulları altında sadece %2 zıncı ilavesi ile  $793 \text{ cm}^3/\text{g}$  dan  $852 \text{ cm}^3/\text{g}$  a çıkarılmıştır. Bunun yanı sıra zıncı ilavesi ile hamur parlaklığının azaldığı tespit edilmiştir.

Sonuç olarak, bu üç farklı uygulamanın bir arada kullanılmasıyla delignifikasyon etkinliğinin artırılabilirliği düşünülmektedir. Örneğin kraft hamurunun uygun bir aktivatör ile ön işlemi ardından, oksijen delignifikasyonu ortamına perborat ve şeker bazlı polimerler ilave edilebilir. Böylece yüksek alkali oranlarının kullanımı gibi daha ekstrem oksijen delignifikasyonu koşullarının gerçekleştirilmesi mümkün olabilir.

**Anahtar Kelimeler:** Oksijen Delignifikasyonu, Aktivasyon, Seçicilik, Şeker Bazlı Polimer, Nitrik Asit, Perasetik Asit, Klor, Peroksit, Sodyum Perborat

## SUMMARY

### **Increasing Oxygen Delignification Efficiency of Oriental Spruce Kraft Pulps**

Oxygen delignification can be considered as an intermediate stage between kraft pulping and bleaching process for lignin removal. But its delignification effectiveness is limited to about 50 % after which a severe loss of pulp strength occurs.

In this study, for improving the efficiency of oxygen delignification, three alternative trials were examined; 1- Activation of kraft pulp prior to oxygen delignification using some oxidative agents such as nitric acid, peracetic acid and chlorine 2- Enhancing of lignin removal and viscosity stability with peroxide and sodium perborate addition into oxygen delignification media, 3- Improving the selectivity of oxygen delignification with sugar based polymer addition. The kraft pulps which used at these experiments were produced from oriental spruce wood in laboratory-scale

Chlorine was determined as the most effective activator for pretreatment but it is not suitable for environmental friendly bleaching process. Peracetic acid and nitric acid pretreatment of the pulps assisted oxygen delignification stage by reducing the kappa number while retaining pulp viscosity. In addition to this, peroxide and sodium perborate addition into oxygen delignification reaction media increased the delignification degree and brightness. For the best delignification selectivity, peroxide and sodium perborate dosages were optimized as 1 % and 0.5 % respectively. Also to obtain selective lignin removal, plum gum was used as radical scavenger. So pulp viscosity increased from 793 cm<sup>3</sup>/g to 852 cm<sup>3</sup>/g in same oxygen delignification conditions with only 2 % gum addition to alkaline reaction media. But gum addition affected the brightness negatively.

Consequently, combining of these three options could be considered for improving the efficiency of oxygen delignification. For example, kraft pulp can be treated with suitable activator, than oxygen delignification can be reinforced with perborate addition. At the same time, sugar based polymer can be added to oxygen delignification liquor. So more strong reaction conditions such as addition of higher alkali charge can be realized.

**Key Words:** Oxygen Delignification, Activation, Selectivity, Sugar Based Polymer, Nitric acid, Peracetic acid, Chlorine, Peroxide, Sodium perborate

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

Şekil 1.	Oksijen delignifikasyonuna uğratılmış hamurların, dünyadaki üretim kapasitesi.....	10
Şekil 2.	Oksijen delignifikasyonunu kullanan işletmelerin, bölgelere göre dağılımı.....	10
Şekil 3.	Oksijen delignifikasyonu kullanan tesisler ile gerçekleştirilen üretimin, bölgelere göre dağılımı .....	11
Şekil 4.	Oksijen delignifikasyonunun basitleştirilmiş akım şeması. ....	13
Şekil 5.	Oksijenin indirgenmesi.....	15
Şekil 6.	Oksijen delignifikasyonu ortamında gelişen reaksiyon adımları.....	16
Şekil 7.	Oksijen delignifikasyonuna sebep olan başlangıç reaksiyonları.....	18
Şekil 8.	Hidroperoksit ara ürünlerinin reaksiyonları.....	19
Şekil 9.	Mukonik asitleri ve kinonları oluşturan, hidroperoksit ara ürünlerinin reaksiyonları.....	20
Şekil 10.	Selüloz zincirinin oksidasyonu ve ayrılması.....	22
Şekil 11.	Zincirin kopmasına yol açmayan karbonhidrat reaksiyonları.....	23
Şekil 12.	İlave edilen magnezyum iyonunun seçicilik üzerine etkisi.....	25
Şekil 13.	Oksijen tarafından selüloz yapıları üzerinde atağa uğrayabilecek iki noktanın temsili olarak gösterimi .....	26
Şekil 14.	Amorf yapılarıdaki yarıma sonrası azalan uç guruplardaki zincir soyulması.....	27
Şekil 15.	A. Oksijenin kristal yapıya yaptığı ataklar. B. Kristalen yapı üzerinde amorf yapının gelişmesi.....	28
Şekil 16.	Orta konsantrasyonlu oksijen delignifikasyonunun akım şeması.....	33
Şekil 17.	MoDo-CIL reaktörü.....	35
Şekil 18.	Yüksek konsantrasyonlu delignifikasyonun akım şeması.....	36
Şekil 19.	Sapoxal prosesi için kullanılan reaktörün alt bölümü.....	37
Şekil 20.	Oksijen delignifikasyonu üzerine sıcaklığın etkisi.....	39
Şekil 21.	İğne yapraklı ağaç kraft hamurunun oksijen delignifikasyonunda süre, alkali oranı ve konsantrasyonun, kappa numarası üzerine etkisi..	40
Şekil 22.	İğne yapraklı ağaç kraft hamurunun oksijen delignifikasyonunda süre, alkali oranı ve konsantrasyonun viskozite üzerine etkisi.....	41
Şekil 23.	Piştirme süresinin elenmiş verim üzerine etkisi.....	74

Şekil 24.	Piştirme süresinin elek artığı oranına etkisi.....	75
Şekil 25.	Piştirme süresinin kapp numarası üzerine etkisi.....	76
Şekil 26.	Piştirme süresinin viskozite değeri üzerine etkisi.....	77
Şekil 27.	Alkali oranının oksijen delignifikasyonunun toplam verim değeri üzerine etkisi.....	79
Şekil 28.	Alkali oranının kapp numarası üzerine etkisi.....	79
Şekil 29.	Alkali oranının delignifikasyon derecesi üzerine etkisi.....	80
Şekil 30.	Alkali oranının hamur viskozitesi üzerine etkisi.....	81
Şekil 31.	Alkali oranının bağıl bozunma değeri üzerine etkisi.....	82
Şekil 32.	Nitrik asit ön muamelesinin, oksijen delignifikasyonu sonrası toplam verim değeri üzerine gerçekleştirdiği etki.....	83
Şekil 33.	Nitrik asit ön muamelesinin, oksijen delignifikasyonu sonrası hamurun kapp numarası üzerine gerçekleştirdiği etki.....	84
Şekil 34.	Nitrik asit ön muamelesinin, oksijen delignifikasyonu sonrası hamurun delignifikasyon derecesi üzerine gerçekleştirdiği etki.....	85
Şekil 35.	Nitrik asit ön muamelesinin, oksijen delignifikasyonu sonrası hamur viskozitesi üzerine gerçekleştirdiği etki.....	86
Şekil 36.	Nitrik asit ön muamelesinin, oksijen delignifikasyonu sonrası hamurun bağıl bozunma değeri üzerine gerçekleştirdiği etki.....	86
Şekil 37.	Nitrik asit ön muamelesinin, oksijen delignifikasyonu sonrası hamurun parlaklık değeri üzerine gerçekleştirdiği etki.....	87
Şekil 38.	Perasetik ön muamelesinin, oksijen delignifikasyonu sonrası ölçülen toplam verim değeri üzerine etkisi.....	88
Şekil 39.	Perasetik ön muamelesinin, oksijen delignifikasyonu sonrası ölçülen kapp numarası üzerine etkisi.....	89
Şekil 40.	Perasetik ön muamelesinin, oksijen delignifikasyonu sonrası ölçülen delignifikasyon derecesi üzerine etkisi.....	90
Şekil 41.	Perasetik asit ön muamelesinin, oksijen delignifikasyonu sonrası hamur viskozitesi üzerine etkisi.....	91
Şekil 42.	Ön muamele için kullanılan perasetik oranının, oksijen delignifikasyonu sonrası hamurun bağıl bozunma değeri üzerine gerçekleştirdiği etki.....	91
Şekil 43.	Ön muamele için kullanılan perasetik oranının, oksijen delignifikasyonu sonrası hamurun parlaklık değeri üzerine gerçekleştirdiği etki.....	92
Şekil 44.	Klor ön muamelesinin, oksijen delignifikasyonu sonrası hamurun toplam verim değeri üzerine gerçekleştirdiği etki.....	93
Şekil 45.	Klor ön muamelesinin, oksijen delignifikasyonu sonrası hamurun kapp numarası üzerine gerçekleştirdiği etki.....	94

Şekil 46.	Klor ön muamelesinin, oksijen delignifikasyonu sonrası hamurun delignifikasyon derecesi üzerine gerçekleştirdiği etki.....	94
Şekil 47.	Klor ön muamelesinin, oksijen delignifikasyonu sonrası hamurun viskozite değeri üzerine gerçekleştirdiği etki.....	96
Şekil 48.	Klor ön muamelesinin, oksijen delignifikasyonu sonrası hamurun bağıl bozunma değeri üzerine gerçekleştirdiği etki.....	96
Şekil 49.	Klor ön muamelesinin, oksijen delignifikasyonu sonrası hamurun parlaklık değeri üzerine gerçekleştirdiği etki.....	97
Şekil 50.	Hidrojen peroksit takviyesinin, oksijen delignifikasyonu sonrası verim değeri üzerine gerçekleştirdiği etki.....	98
Şekil 51.	Oksijen delignifikasyonuna eklenen hidrojen peroksit oranının hamurun kappası üzerine etkisi.....	99
Şekil 52.	Oksijen delignifikasyonuna eklenen hidrojen peroksit oranının hamurun delignifikasyon derecesi üzerine etkisi.....	100
Şekil 53.	Oksijen delignifikasyonuna eklenen hidrojen peroksit oranının, hamur viskozitesi üzerine etkisi.....	101
Şekil 54.	Oksijen delignifikasyonuna eklenen hidrojen peroksit oranının, hamurun bağıl bozunma değeri üzerine etkisi.....	101
Şekil 55.	Oksijen delignifikasyonuna eklenen hidrojen peroksit oranının, hamurun parlaklık değeri üzerine etkisi.....	102
Şekil 56.	Sodyum perborat oranının toplam verim üzerine etkisi.....	103
Şekil 57.	Sodyum perborat ilavesinin hamurun kappası üzerindeki etkisi.....	104
Şekil 58.	Sodyum perborat ilavesinin hamurun delignifikasyon derecesi üzerine etkisi.....	105
Şekil 59.	Sodyum perborat oranının hamur viskozitesi üzerine etkisi.....	106
Şekil 60.	Sodyum perborat oranının hamurun bağıl bozunma değeri üzerine etkisi.....	106
Şekil 61.	Sodyum perborat oranının parlaklık üzerine etkisi.....	107
Şekil 62.	Erik zıncı oranının oksijen delignifikasyonu ardından ölçülen hamur verimi üzerine gerçekleştirdiği etki.....	108
Şekil 63.	Erik zıncının oksijen delignifikasyonu sonrası kappası üzerine gerçekleştirdiği etki.....	109
Şekil 64.	Erik zıncının delignifikasyon derecesi üzerine etkisi.....	110
Şekil 65.	Erik zıncı oranının hamur viskozitesi üzerine etkisi.....	111
Şekil 66.	Erik zıncı oranının hamurun bağıl bozunma değeri üzerine etkisi.....	111
Şekil 67.	Erik zıncı oranının hamurun parlaklık değeri üzerine etkisi.....	112

## TABLolar DİZİNİ

### Sayfa No

Tablo 1.	İğne yapraklı ağaçlarla çalışan 43 tesisin oksijen delignifikasyonu performans değerlerinin ortalaması.....	9
Tablo 2.	İğne yapraklı ağaç kraft hamurunun oksijen delignifikasyonu için tipik işlem verileri.....	31
Tablo 3.	Klasik oksijen delignifikasyonu ile asit yıkamasız %1 klor, asit yıkamasız %3,2 peroksimonosülfürik asit ve %3,2 asit yıkamalı %3,2 peroksimonosülfürik asit ön muameleli oksijen delignifikasyonu sonucu elde edilen hamurların kappa ve viskozite değerleri.....	47
Tablo 4.	Çapı 35 cm olan Doğu Ladini ( <i>Picea Orientalis</i> ) odunlarının kimyasal bileşimi.....	57
Tablo 5.	Sülfat yöntemi ile en uygun şartlarda kağıt hamuru elde etmek için uygulanan pişirme koşulları.....	58
Tablo 6.	Oksijen delignifikasyonunun optimizasyonu için gerçekleştirilen deney koşulları.....	59
Tablo 7.	Hidrojen peroksit takviyeli oksijen delignifikasyonunun optimizasyonu için gerçekleştirilen deney koşulları.....	62
Tablo 8.	Sodyum perborat takviyeli oksijen delignifikasyonunun optimizasyonu için gerçekleştirilen deney koşulları.....	63
Tablo 9.	Erik zankı takviyeli oksijen delignifikasyonu deney koşulları.....	64
Tablo 10.	Optimizasyon sonucu elde edilen hamurların verim ve kimyasal özelliklerine ait bulgular.....	68
Tablo 11.	Doğu ladini kraft hamurlarının oksijen delignifikasyonunun optimizasyonu sonucu elde edilen bulgular.....	69
Tablo 12.	Nitrik asit ön muameleli oksijen delignifikasyonu sonucu elde edilen hamurların,verim, parlaklık ve kimyasal özelliklerine ait bulgular.....	69
Tablo 13.	Perasetik asit ön muameleli oksijen delignifikasyonu sonucu elde edilen hamurların,verim, parlaklık ve kimyasal özelliklerine ait bulgular.....	70
Tablo 14.	Klor ön muameleli oksijen delignifikasyonu sonucu elde edilen hamurların,verim, parlaklık ve kimyasal özelliklerine ait bulgular.....	71
Tablo 15.	Hidrojen peroksit takviyeli oksijen delignifikasyonu sonucu elde edilen hamurların,verim, parlaklık ve kimyasal özelliklerine ait bulgular.....	71
Tablo 16.	Sodyum perborat monohidrat takviyeli oksijen delignifikasyonu sonucu elde edilen hamurların,verim, parlaklık ve kimyasal özelliklerine ait bulgular.....	72

Tablo 17. Erik zamkı takviyeli oksijen delignifikasyonu sonucu elde edilen hamurların, verim, parlaklık ve kimyasal özelliklerine ait bulgular.....

73



## SEMBOLLER DİZİNİ

AO	Aktif Oksijen
AOX	Absorbe Edilebilir Organik Halojenürler
BOD	Biyolojik Oksijen İsteği
COD	Kimyasal Oksijen İsteği
DMD	Dimetildioksiran
DP	Polimerizasyon Derecesi
ECF	Elementel Klorsuz Ağartma
EDTA	Etilendiamintetraasetik asit
OO	İki Kademeli Oksijen Delignifikasyonu
ODO	Klordioksit Ara İşlemi İçeren İki Kademeli Oksijen Delignifikasyonu
OPaaO	Perasetik Asit Ara İşlemi İçeren İki Kademeli Oksijen Delignifikasyonu
OpxO	Peroksimonosülfürik asit Ara İşlemi İçeren İki Kademeli Oksijen Delignifikasyonu
OTO	Dimetildioksiran Ara İşlemi İçeren İki Kademeli Oksijen Delignifikasyonu
OXO	Klor Ara İşlemi İçeren İki Kademeli Oksijen Delignifikasyonu
OZO	Ozon Ara İşlemi İçeren İki Kademeli Oksijen Delignifikasyonu
Paa	Perasetik Asit
PO	Peroksit Takviyeli Oksijen Delignifikasyonu
POM	Polioksimetelatlar
Px	Peroksimonosülfürik asit
TCF	Tamamıyla Klorsuz Ağartma
Q	Metal Çelatlayıcı Kimyasal ile Muamele
Z	Ozon



# 1. GENEL BİLGİLER

## 1.1. Giriş

Kağıt, günümüzde neredeyse her alanda kullanılan önemli bir tüketim malzemesidir. Kağıt tüketimi, ülkemizde ve dünyada artan talep karşısında, hızlı bir şekilde gelişmektedir. Bazı kullanım alanlarında, özellikle ofis, baskı ve temizlik amaçlı kullanılan kağıtların açık renkli olması istenir. Açık renkli kağıt hamuru üretimi için ise hamurun, çeşitli kimyasal maddeler ile ağartılması gerekmektedir. Bu talepler doğrultusunda ağartma prosesleri, kağıt endüstrisinde ekonomik açıdan oldukça önemli bir yer edinmiştir. Ayrıca ağartmanın artan önemi, çevreye daha duyarlı yeni ağartma proseslerinin geliştirilmesi için bir çok araştırmanın yapılmasına da neden olmuştur.

Kraft hamurunun ağartılmasında kullanılan geleneksel çok kademeli ağartma prosedürü 1950'li yıllarda geliştirilmiş ve 1980'li yıllara kadar yaygın şekilde kullanılmıştır. Fakat geleneksel ağartmada, kullanılan klor ve klorlu bileşiklerin ligninle reaksiyonu sonucu zehirli ve kanserojen özellikte olan klorlanmış fenolik maddeler oluşmakta ve su kirlenmesi önemli derecede artmaktadır. Bu sebepten dolayı klor ve klorlu bileşiklerin kullanılmasının azaltılması yönünde çevresel baskılar artmıştır. Bunun sonucu olarak kağıt fabrikalarına daha sıkı çevresel mevzuatlar getirilmiştir [1].

Bütün bu zorlamalarla 1970'lerin başında keşfedilen oksijen delignifikasyonu 1980'li yıllarda uygulamaya geçirilmiştir. Böylece ağartma öncesinde hamurdaki kalıntı lignin oranı azaltılarak ağartma sırasında sarf edilen klor ve klorlu bileşiklerin miktarı dikkate değer ölçüde düşürülmüştür [2]. Aynı yıllarda ağartmanın ilk kademesinde klor yerine klordioksit kullanımı ile gündeme gelen ECF kademesi ile klorlanmış organik bileşiklerin oluşumu 1/5'e düşürülmüştür [3].

Açıklanan bütün bu gelişmelere rağmen kraft hamurlarının klor içermeyen bileşiklerle, sağlamlık özelliklerinde kayıp vermeksizin ekonomik olarak ağartılması mümkün olamamıştır. Çünkü kraft hamurundaki kalıntı ligninin oksijen bazlı ağartma reaktifleriyle reaksiyonu zayıftır ve hamur viskozitesinde kayıp olmadan yüksek parlaklık özelliğinde hamur üretmek zordur [3].

Ağartmada klorlu bileşiklerin kullanımını minimuma indirmek veya tümüyle klorsuz bileşikler ile ağartmayı gerçekleştirebilmek için ağartma öncesinde uygulanan oksijen

delignifikasyonunda delignifikasyon derecesini ve seçiciliği arttırmak gerekmektedir. Zira iğne yapraklı kraft hamurunun sağlamlık özelliklerinde kayıp olmaksızın oksijenle delignifiye edilmesinde en uygun lignin uzaklaştırma oranı %45-50 ile sınırlıdır [4].

Son yıllarda oksijen delignifikasyonunda lignin uzaklaştırma etkinliğini artırıcı yönde değişik araştırmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda temel amaç oksijen delignifikasyonu öncesinde kraft hamurundaki kalıntı lignini bazı oksidatif işlemlerle değişime uğratmak ve takip eden oksijen delignifikasyonu ile lignini seçici bir şekilde uzaklaştırmaktır. Aktivatör madde olarak klor, perasetik asit, azotdioksit vb bileşikler kullanılarak delignifikasyonda dikkate değer iyileştirmeler yapılması mümkündür. Peroksidin doğrudan oksijen delignifikasyonu ortamına ilavesiyle de oksijen delignifikasyonunda seçicilik artırılabilir [5].

Bu çalışmada, oksijen delignifikasyonunun daha etkili kullanılabilmesi amacıyla birbirinden farklı etkilere sahip üç ayrı çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmaların ilki, oksijen delignifikasyonu öncesi kraft hamurunun, nitrik asit, perasetik asit ve klor ile ön işleme uğratıldığı aktivasyon çalışmalarıdır. Bu şekilde ligninin, oksijen delignifikasyonu sırasında daha kolay uzaklaşması için yapısındaki değişiklikler ile reaktivitesinin artırılması amaçlanmıştır. Yapılan diğer bir çalışma, oksijen delignifikasyonu ortamına ilave edilen hidrojen peroksit ve sodyum perborat gibi bir takım takviye edici kimyasalları içermektedir. Bu şekilde oksijen delignifikasyonunun etkinliğinin artırılması amaçlanmıştır. Gerçekleştirilen en son çalışma ise oksijen delignifikasyonun düşük olan seçiciliğinin artırılması üzerine yapılmıştır. Bu çalışma kapsamında ortama selülozu koruyucu rol üstlenen şeker bazlı bir polimer olan erik zıncığı ilave edilmiş ve oksijen delignifikasyonu üzerine etkileri incelenmiştir. Bu çalışma ile oksijen delignifikasyonunun viskozite değerinin dolayısı ile sağlamlığının artırılması amaçlanmıştır.

Ayrıca bu çalışma kapsamında, deneylere konu olan kraft hamurunun pişirme süresinin optimizasyonu ile oksijen delignifikasyonunun alkali oranının optimizasyonu da gerçekleştirilmiştir.

## 1.2. Sülfat Yöntemi

Sıcak alkali çözeltilisinin ligninin yapısını bozundurup çözdüğünün keşfinden sonra ligninleşmiş bitki dokusundan liflerin ayrılması üzerine birçok çalışma yapılmıştır. 1800 yılında M. Koops %16 lignin içeren samanın seyreltik alkali ile kaynatılması ile kolayca delignifiye edilebileceğini bulmuştur. Fakat elde edilen hamurlar kirli ve oldukça düşük kaliteli olmuştur [6].

Burges ve Watt 1851 yılında, bugün soda yöntemi olarak bilinen pişirme yöntemini geliştirerek odundan kağıt hamuru üretmeyi başarmışlardır. Ancak elde ettikleri hamurun o günün şartları ile renginin koyuluğu yüzünden ağartılması pek kolay olmamıştır. 1853 yılında patenti alınan yöntem İngiltere’de kabul görmemiş bunun üzerine Burges, 15 ton/gün kapasiteli soda yöntemiyle çalışan ilk kağıt fabrikasını 1866 yılında Amerika Birleşik Devletleri’nin Philadelphia eyaletinde kurmuştur. Daha sonra M.L. Keen ile birlikte soda atık çözeltilisinden alkalinin yeniden geri kazanılması üzerine patent almıştır. Bu tarihten sonra, yöntem üzerindeki modifikasyonlar ile kullanılan alet ve ekipmanlardaki değişimler göz önünde tutulmazsa, soda yöntemi temelde bir değişmeye uğramadan günümüze kadar gelmiştir [6] .

Soda pişirme çözeltilisine sodyum sülfür ilavesi ile yapılan pişirmelerde delignifikasyonun hızlandığı görülmüştür. Daha sonraları sülfat yöntemi ismini alan bu gelişme ile ilgili ilk patent Amerika Birleşik Devletleri’nde Eaton tarafından alınmıştır. Alman F. Dahl 1879 yılında sülfat yönteminin geliştirilmesi üzerine çalışmıştır. Dahl Çalışmalarını yöntemin ekonomisi üzerine yoğunlaştırarak sülfat yönteminde kaybolan sülfürün sodyum sülfat, alkalinin ise sodyum karbonat ile telafi edilebileceğini keşfetmiş ve konu ile ilgili patenti 1884 de almıştır [6] .

Çalışmaları Almanya’da fazla ilgi görmeyen Dahl İsveç’e giderek 1885’de Jonkoping ile birlikte iğne yapraklı ağaç odunu yongalarından kağıt hamuru üreten ilk sülfat hamuru üreten kağıt fabrikasının kurulmasında öncülük etmiştir. Elde edilen hamur o zaman üretilen diğer kağıt hamurlarına göre oldukça sağlam olduğu için yöntemin adı Alman ve İsveççe’de “sağlam” anlamına gelen kraft olarak adlandırılmıştır [6] .

### 1.2.1. Sülfat Yönteminde Kullanılan Standart Terimler

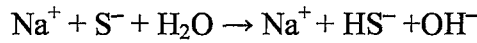
**a. Toplam Kimyasal Madde:** Pişirme çözeltisindeki toplam kimyasal madde miktarı, çözelti içerisindeki bütün sodyum tuzlarını içine alır. Değişik molekül ağırlığına sahip bu tuzların belirli bir değer altında toplanabilmesi için bütün sodyum tuzlarının sodyum oksit ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) cinsine çevrilmesi standart bir uygulama haline gelmiştir.

**b. Toplam Alkali Miktarı:** Sülfat pişirme çözeltisindeki  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  ve  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  miktarları toplamıdır. Bütün bu maddeler  $\text{Na}_2\text{O}$  cinsinden hesaba katılır.

**c. Aktif Alkali:** Sülfat yönteminde  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  miktarları toplamı olarak ifade edilir. Hesaplara  $\text{Na}_2\text{O}$  cinsinden ilave edilir.

**d. Toplam Titre Edilebilir Alkali:** Sülfat pişirme çözeltisinde  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{Na}_2\text{S}$  miktarlarının toplamıdır.  $\text{Na}_2\text{O}$  cinsinden hesaplara dahil edilirler.

**e. Tesirli (Efektif) Alkali:** Çözeltinin hazırlanmasında kullanılan sodyum hidroksit miktarının tamamı ile sodyum sülfür miktarının yarısının toplamına eşittir ( $\text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{S}$ ). Hesaplara yine  $\text{Na}_2\text{O}$  cinsinden yansıtılır. Tesirli alkali olarak sodyum sülfürün yarısının hesaba katılması, bu maddenin su ile birleştiğinde aşağıda gösterilen reaksiyon denkleminde göre sodyum hidrosülfür ve sodyum hidroksite dönüşmesinden kaynaklanır. Hesaplamalarda kullanılan kimyasal madde miktarları  $\text{Na}_2\text{O}$  cinsine dönüştürülerek hesaplamalarda kullanılır.



**f. Sülfidite Oranı:** Sülfat pişirme çözeltisi için kullanılan bu ifade, olup sodyum sülfür miktarının toplam titre edilebilir alkali miktarına oranının yüzde olarak ifadesidir:

$$\text{Sülfidite (\%)} = \frac{\text{Na}_2\text{S}}{\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot 100$$

**g. Aktiflik Yüzdesi :** Sülfat yönteminde aktif alkali miktarının toplam titre edilebilir alkaliye oranının yüzde olarak ifade edilmesidir. Hesaplamalarda kimyasal madde miktarları  $\text{Na}_2\text{O}$  cinsine dönüştürülmelidir.

$$\text{Aktiflik Yüzdesi} = \frac{\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}}{\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot 100$$

**h. İndirgenme Yüzdesi:** Sülfat yönteminde yeşil çözeltinin analizi sonucunda belirlenen sodyum sülfürün, sodyum sülfür ve sodyum sülfat toplamına oranının yüzde ifadesidir. Hesaplama bütün kimyasallar  $\text{Na}_2\text{O}$  cinsine dönüştürülerek kullanılır. İndirgenme yüzdesi kimyasal maddelerin geri kazanılmasında randıman hesabında kullanılır.

$$\text{İndirgenme Yüzdesi} = \frac{\text{Na}_2\text{S}}{\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4} \cdot 100$$

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

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

**k. Beyaz Çözelti:** Yeşil çözeltinin kostikleştirme işlemine tabi tutulması ve elde edilen çözeltinin temizlenmesi ile hazırlanan pişirmede kullanılacak özellikteki çözeltidir [6].

## 1.2.2. Sülfat Yönteminde Değişkenlerin Pişirme Üzerindeki Etkisi

### 1.2.2.1. Kullanılan Odun Türü

Sülfat yönteminde tüm iğne yapraklı ve iğne yapraklı ağaç türleri, kereste fabrikası artıkları, aralama kesimi hasılatı bu yöntemde kullanılabilir. Ancak en iyi sonuç kabukları iyi soyulmuş, çürüklük ihtiva etmeyen iyi kaliteli iğne yapraklı ağaç türlerinden elde edilmektedir. Reçineli ağaçlar bu yöntemle hamur üretilmesinde sorun çıkarmazlar. Düşük vasıflı ucuz odun artıkları da sülfat yöntemiyle değerlendirilebilmektedir [7],[8].

### 1.2.2.2. Odunun Durumu

% 40-50 rutubet oranı, pişirme sırasında çözeltinin penetrasyonu için en uygundur. Rutubet miktarındaki küçük değişiklikler hamurun kalitesi üzerinde fazla etkili olmamakla beraber, kuru yongadan elde edilen hamurun polimerizasyon derecesi (DP) 100 birim daha düşük olmaktadır [7].

Alkali çözeltisi yongaya daha kolay nüfuz eder ve bu etki her yönde aynı hızla olur. Çünkü NaOH, hücre çeperi içine kolaylıkla girebilir, odunun strüktürü içine düzenli olarak dağılması en önemli hususlardan biridir. Alkaliler odunun strüktürünü büyük ölçüde şişirdiğinden pişirme çözeltisi hemen her yönde odun yongaları içine eşit olarak nüfuz eder. Bununla birlikte yonga boyutları çözeltinin yonga içersine tamamen nüfuzu için gerekli olan süreyi etkiler. Bu durum özellikle pişirmenin ilk safhasında önemlidir [9]. Pişirme çözeltisinin yonga içersindeki hareketi uzunluğuna yönde, kalınlığına yönden daha hızlı olduğundan, kalınlığın 1-3 mm arasında, yonga boyunun da 1.25-2 cm arasında tutulması en uygun olmaktadır [7].

Depolama sırasındaki bozulmalar nedeniyle odunun özgül ağırlığı azalır. Çürüme ve küflenme yongalama sırasındaki mekanik zayıfatı artırır ve hamur kalitesini olumsuz yönde etkiler.

### 1.2.2.3. Pişirme Çözeltisi

**Aktif Alkalinin Başlangıçtaki Konsantrasyonu:** Aktif alkalinin çoğu pentozanları çözmek ve pişirme sırasında oluşan organik asitleri nötralize etmek için kullanılır. Ancak, çözünen lignini çözeltide tutmak için bir miktar alkali fazlasına gerek vardır. Böylece kağıt hamuru açık renkli olur ve zift sorunu azalır [9].

**Çözelti/Yonga Oranı ve Çözelti Konsantrasyonu:** Çözelti/yonga oranı genellikle 3/1 ile 4/1 arasında değişir. Bu oranın düşmesi çözelti içindeki alkali konsantrasyonunu artıracığından delignifikasyon da artar ve pişirme süresi kısalmır. Aynı zamanda verim azalır, hemiselüloz oranı düşer ve selüloz hidrolitik olarak degradasyona uğrayabilir. Çözelti/yonga oranı yalnızca konsantrasyonu ayarlamaya yarar.

Alkali konsantrasyonunun aşırı yükselmesi karbonhidratların bozunmasını hızlandırır. Sülfat pişirmelerinde Na<sub>2</sub>O cinsinden hesaplanan toplam kimyasal madde odun

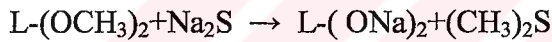
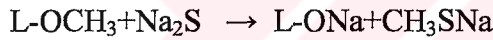
ağırlığına oranla % 15-28 arasında değişmekte, bazı özel pişirmelerde % 30'un üzerine çıkmaktadır [7].

**Sülfidite Yüzdesi:** Pişirme çözeltisi içersine katılan bir miktar kükürt, delignifikasyonu hızlandırmakta, pişirme süresini kısaltmakta, hızlı bir çözelti nüfuzu, homojen pişirme, yüksek verim ve direnç sağlayabilmekte ise de hamurun rengini oldukça koyulaştırmaktadır. Bu nedenle, sülfat yönteminde NaOH ve Na<sub>2</sub>S daima birlikte kullanılır.

Sülfat pişirmesinde ligninin çözünme mekanizması tam olarak açıklanamamla birlikte Hagglund'a göre delignifikasyon iki aşamada olur [9]:

- OH grupları alkali merkaptanlarla yer değiştirir.
- Alkali hidroliz yoluyla lignin molekülü parçalanır ve lignini daha kolay çözüdüren fenolik —OH grupları oluşur.
- NaSH lignini sülfürleyerek kondenzasyona meyilli grupları bloke eder. Böylece lignin çökmesi önlenir, çözünmesi kolaylaşır.

Sülfat yönteminde merkaptanların oluşması Na<sub>2</sub>S'ün etkisiyle metoksil(—OCH<sub>3</sub>) grupları üzerinde olur.



Na<sub>2</sub>S'ün oynadığı rol dikkate alındığında sülfidite, sülfat pişirme çözeltisinin özelliğini belirleyen en önemli etken olmaktadır.

Sülfidite % 0-20 arasında iken kağıt hamurunun kalitesi ve verimi üzerine etkisi çok belirgindir. % 20-30 arasında bu etki kısmen daha az belirgin olmaktadır. Düzenli olarak iyi kalitede hamur üretilmek istenirse sülfiditenin % 30'a yakın olması istenir. Kullanılan kükürdün büyük bir kısmı, pişirmenin başında tüketilir. Genellikle maksimum sıcaklığa eriştikten sonra kükürt tüketimi olmaz. Kükürdün % 50'si siyah çözeltide kalır. Sülfiditenin belirli bir optimum değerinin altına düşmesi sağlamlık özelliklerini önemli ölçüde etkiler.

#### 1.2.2.4. Pişirme Süresi ve Sıcaklığı

Alkali pişirmelerinde pişirme dönemi genellikle 3 safhada gerçekleşir:

1- Maksimum sıcaklığa erişinceye kadar geçen süre: Buhar ve uçucu gazların etkisiyle basınç yükselir, çözeltinin yongalar içine penetrasyonu sağlanır (Emprenye devresi, çıkış süresi).

2- Maksimum sıcaklıkta bekleme süresi: Delignifikasyon olayı gerçekleştirilir ve yongalar içindeki lignin çözündürülür (Sıcaklığın ve basıncın sabit kaldığı devre).

3- Basınç ve sıcaklığın düştüğü devre: Normal sülfat pişirmelerinde maksimum sıcaklık 160-180 °C, basınç 7-10 kg/cm<sup>2</sup> arasında değişir. Maksimum sıcaklıkta pişirme süresi üretilecek hamurun özelliğine bağlı olarak 1-6 saat arasında değişir [7].

Diğer koşullar sabit kalmak üzere pişirme süresinin uzatılması ile verim azalır, alfa selüloz oranı değişmemekle birlikte lignin oranı azalır. Maksimum sıcaklığın yükselmesi delignifikasyon hızını artırır. Çok yüksek sıcaklık selülozu degradasyona uğratar, verim düşer. Odun türü ve istenen pişirme derecelerine göre sülfat yönteminde değişkenler genellikle aşağıdaki sınırlar içinde kalır [10],[9]:

- |                                       |  |
|---------------------------------------|--|
| 1. Çözelti/yonga oranı                | : 3/1-4/1                                    |
| 2. Alkali oranı (oduna oranla)        | : % 15-25                                    |
| 3. Alkali konsantrasyonu              | : 50-60 g/l                                  |
| 4. Sülfidite                          | : % 15-30 (Genellikle % 25-30 tercih edilir) |
| 5. Maksimum sıcaklık                  | : 160-170 °C                                 |
| 6. Pişirme kazanı içindeki basınç     | : 8-9 kg/cm <sup>2</sup>                     |
| 7. Maksimum sıcaklıkta pişirme süresi | : 1-6 saat                                   |

#### 1.2.2.5. Sülfat Kağıt Hamurlarının Özellikleri

1. Aynı kappa numarasında bile sülfat hamurlarından daha koyu renklidir.
2. Sülfat hamurunun lifleri daha esnek olup, daha zor hidratlanır ve şişerler, dolayısıyla dövülmeleri bisülfat hamurundan çok daha zordur.
3. Bisülfat hamuru selüloz zincirlerinde zayıf noktalar belirli yerlere toplandığı halde sülfat hamurunda tesadüfi olarak dağılmıştır. Bu nedenle sülfat hamuruna ait lifler daha sağlamdır.



4. Pişirmeden sonra sülfat hamuru lignini lif içerisinde düzenli dağıldığı halde, bisülfid hamuru liflerinde daha çok liflerin dış kısmında toplanmıştır. Bu nedenle sülfat hamurları daha zor ağartılır.

5. Sülfat hamurundan elde edilen kağıtlar bisülfid hamuruna oranla özellikle yırtılma direnci yönünden çok daha üstündür.

6. Sülfat hamurlarının hemiselüloz oranı daha düşüktür. Bisülfid hamurunun hemiselülozları daha çok degradasyona uğramıştır. Bisülfid hamuru daha çok glukomannan daha az pentozan içerir. Sülfat hamurunda üronik asitler bulunmaz [10],[9].

### 1.3. Oksijen Delignifikasyonu

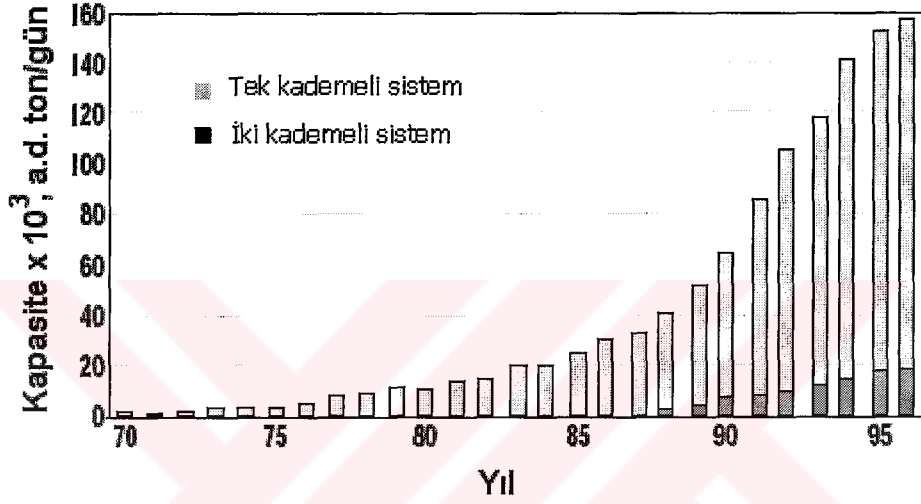
Oksijen delignifikasyonu; alkali ortamda oksijen kullanılarak ağartılmamış hamurdaki kalıntı lignin fraksiyonunu uzaklaştırmak olarak tanımlanabilir. Bu işlem basınç altında yürütülmekte olup normalde hamurdaki ligninin %35-50'si uzaklaştırılır [2]. Tablo 1'de hammadde olarak ibrelili ağaçları seçen 43 firmanın delignifikasyon oranları ve kappa düşüş oranlarının ortalamaları verilmiştir [11]. Delignifikasyon derecesi tabloya göre yaklaşık % 47 olarak bulunmuştur.

Tablo 1. İğne yapraklı ağaçlarla çalışan 43 tesisin oksijen delignifikasyonu performans değerlerinin ortalaması

	<b>MİN ve MAX</b>	<b>ORTALAMA</b>
<b>GİRİŞ KAPPA NO</b>	16-35	26,4
<b>ÇIKIŞ KAPPA NO</b>	8-20	13,7
<b>DELİGNİFİKASYON (%)</b>	28-67	47,5

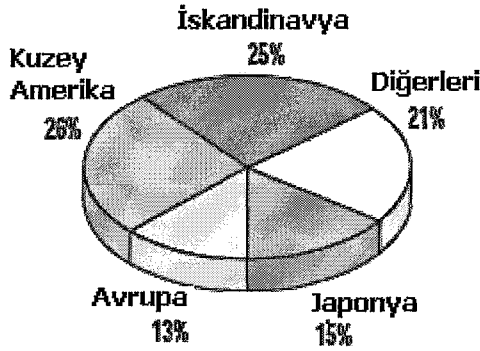
Oksijen delignifikasyonu genellikle kraft hamurları için kullanılmakta ise de sülfid hamurları, ikincil lif, odun harici lif ve diğer hamur tipleri içinde kullanılabilir. En önemli özelliği çevreye karşı oldukça zararsız bir yöntem olmasıdır. Bu şekilde atık sudaki COD, BOD, renk ve klorlu organik bileşikler önemli ölçüde azaltılabilmektedir. Diğer önemli özellikleri ise; ağartma işleminde kullanılan kimyasal madde yükünü azaltması, kraft kimyasal madde döngüsüne uygun oluşudur.

Oksijen delignifikasyonu hakkında yapılan çalışmalar çok eskilere dayanmakta olsa da sistemin ticari uygulaması 1970 yılına kadar başlatılamamıştır. Bunun yanında faydaları ve kullanılabilirliği sayesinde oksijen delignifikasyonunun endüstriyel uygulaması son yıllarda hızlı bir şekilde artış göstermiştir. 1980 yılındaki toplam Dünya kapasitesi sadece günde 10.000 ton civarındayken, 1992 yılında bu kademeyi içeren işletme sayısı günde yaklaşık 85.000 ton kapasite ile 155 kadar olmuştur [2]. Şekil 1’de oksijen delignifikasyonunun hızlı gelişimi gösterilmektedir [11].

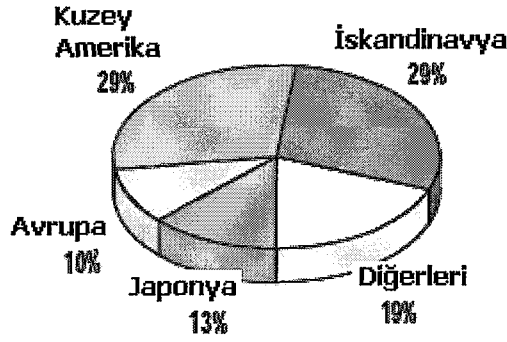


Şekil 1. Oksijen delignifikasyonuna uğratılmış hamurların, dünyadaki üretim kapasitesi

Şekil 2 ve Şekil 3’te ise sırasıyla oksijen delignifikasyonunun kullanıldığı tesis ve üretim yüzdelerinin bölgelere göre dağılımı verilmiştir [11]. Şekillerden de anlaşıldığı gibi en büyük payları Kuzey Amerika ve İskandinav ülkeleri almaktadır.



Şekil 2. Oksijen delignifikasyonunu kullanan işletmelerin, bölgelere göre dağılımı



Şekil 3. Oksijen delignifikasyonu kullanan tesisler ile gerçekleştirilen üretimin, bölgelere göre dağılımı

### 1.3.1.Tarihi Gelişimi

Oksijen delignifikasyonunun gelişimi uzun bir zaman dilimini kapsamaktadır. İlk olarak Joy ve Camphell tarafından kağıt hamurlarının ağartılmasındaki iyileştirmeler üzerine bir patent alımıyla bu ağartma prosesi gündeme gelmiştir. Bu çalışmanın esası, karıştırılan hamur süspansiyonu içerisinde, ısıtılan havanın geçişini kapsamaktaydı [12]. 1915 yılında Mueller, basınçlı işlem ve birinci alkali toprak metal hidratının kullanılmasını önererek oksijen delignifikasyonunun gelişimine önemli fayda sağlamış ve bu konu üzerine patent almıştır [13]. Harris, Marshall ve Sankey de 1954 yılında ilave iyileştirmeler gerçekleştirmişlerdir [14],[15]. Nikitin ve Akim ise 1956 ile 1960 yılları arasında selüloz türevleri endüstrisinde kullanılacak hamurların oksijenle delignifiye edilmesinde delignifikasyon ve viskozite kontrolü üzerinde çalışmışlardır [16]. 1960 ve 1961 yıllarında Grangaard ve Saunders prosesi endüstriyel olarak uygulanabilir kılmak için çalışmalar yapmışlar ve bu konu üzerine patent almışlardır [17].

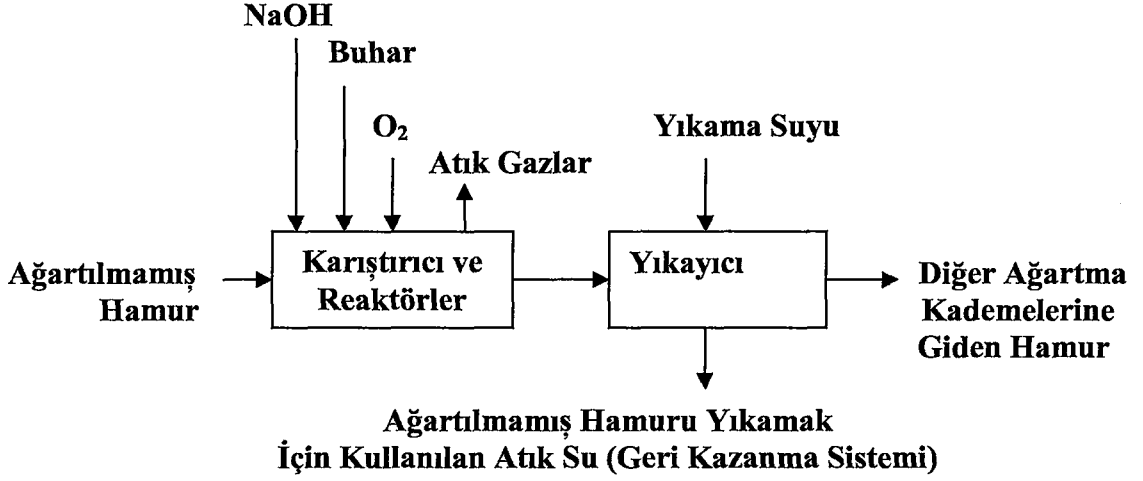
Bu ilerlemelere rağmen oksijen delignifikasyonu endüstriyel uygulamadan uzak kalmıştır. Bunun ana sebebi; oksijen delignifikasyonu ortamında selülozun şiddetle oksidasyona uğraması, hamur viskozite ve direncindeki düşmenin önlenememesiydi. Bu olumsuzluklar, Robert ve çalışma arkadaşlarının oksijen ağartması sırasında hamurun polisakkarit bileşiklerinin zarar görmesini azaltmak amacıyla küçük miktarlarda magnezyum tuzunun ilavesini keşfetmesiyle giderilmiştir [18]. Ayrıca sistemin uygulamaya geçmesini engelleyen oksijenin sudaki düşük çözünürlüğü sorunu etkili karıştırıcıların keşfiyle ortadan kaldırılmış ve oksijen delignifikasyonu 1960 yılının

sonlarında İsveç'te [19] ve 1970 yılında Güney Afrika'da ticari olarak üretime başlamıştır [2].

### 1.3.2. Prosesin İşleyişi

Şekil 4'de oksijen delignifikasyonuna ait basitleştirilmiş bir akış şeması gösterilmiştir. Bu sistemde, yıkanmış hamur buharla karıştırıldıktan sonra besleme tankına gönderilmektedir. Reaksiyon ortamını alkali yapmak için NaOH ya da asitlendirilmiş beyaz çözelti kullanılmakta olup, gerekli miktardaki alkali, besleme tankının üstünden bir tahliye pompası ile hamura karıştırılır. Hamur daha sonra, ek buharla birlikte oksijen gazının da ilave edildiği bir veya daha fazla sayıdaki orta konsantrasyonda çalışan yüksek makaslama etkisine sahip karıştırıcıya gönderilir. Bu karıştırıcı oksijeni hamura homojen bir şekilde karıştırır. Daha sonra karışım basınç altında idare edilen yukarı akımlı bir reaktöre gönderilir. Yaklaşık bir saatlik bir kalış süresinin ardından hamur, boşaltma tankının üzerindeki gaz ayırıcıdan tanka boşaltılır. Bu şekilde oluşan gazlar ve reaksiyona girmemiş oksijen uzaklaştırılır. Bu işlemin ardından hamur iki kademeli yıkama sistemine gönderilir. Yıkayıcı olarak döner tambur tipi yıkayıcı ya da basınç altında çalışan yıkayıcılar (difüzör) kullanılabilir. İki yıkama kademesinin kullanılması oksijen kademesinde çözünen maddelerin hamur içerisinden tamamen ayrılmasını sağlaması bakımından önemlidir. Bu proseste elde edilen süzüntü çözelti alkali ve hamurdan çözünen bileşenler dışında zararlı bileşik içermediğinden doğrudan çözelti geri kazanma sistemine gönderilebilir niteliktedir. Böylece atık çözelti içindeki alkali geri kazanılabilmekte ve çevre kirlenmesine yol açmamaktadır [2].

Orta konsantrasyonlu (%10-14) sistemlere ilaveten yüksek konsantrasyonlu (%20-28) sistemlerin kullanımı da yaygın olup, genellikle ağartma dizininin başında kullanılmaktadır. Yüksek konsantrasyonlu sistemlerin ana karakteristiği; yüksek konsantrasyon elde etmek için bir yoğunluk atırıcıya veya ters akışlı bir reaktörün varlığına ihtiyaç duymasındır. İlerideki başlıklar altında yüksek konsantrasyonlu ve orta konsantrasyonlu sistemler ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir [2].



Şekil 4. Oksijen delignifikasyonunun basitleştirilmiş akım şeması

### 1.3.3. Oksijen Delignifikasyonunun Avantajları ve Dezavantajları

Oksijen delignifikasyonunun bazı işletme maliyet avantajlarının yanı sıra ana avantajı çevresel parametreler üzerine olan olumlu etkileridir. Sistemin ana dezavantajı ise; kapital maliyetinin yüksek olması ve fabrika geri kazanma sistemine ilave yük getirmesidir.

Klor esaslı ağartıcıların kullanıldığı ağartma proseslerinde ağartma öncesinde oksijen delignifikasyonunun kullanılmasının en olumlu etkisi; ağartma dizininde sarf edilecek ağartma kimyasallarının azaltılmasıdır. Böylece klor ve klorlu bileşiklerin daha az kullanımı nedeniyle ağartma atık çözeltilisindeki klorlanmış organik bileşiklerin oluşumu azaltılabilir. Delignifikasyon kademesindeki oksidant klordioksit olduğunda ise klordioksitin çok az AOX (absorplanabilir organik halojen) içermesi nedeniyle etki daha da azalır. Bu yöntemlerin dışında klor ve klordioksit içermeyen (TCF) ağartma yöntemleri kullanıldığında bu zararlı etkiler önemli derecede azaltılabilmektedir. Yani herhangi bir durumda oksijen kademesi biyolojik oksijen isteği (BOD), kimyasal oksijen isteği (COD) ve renkte belirgin bir azalmaya yol açar [2].

Oksijen delignifikasyonunun kullanılması durumunda kimyasal madde ihtiyacının azalması, klor, klordioksit ve ozon gibi oksitleyici kimyasal maddelerin daha az kullanılmasından ileri gelmektedir. Oksijen fazla pahalı değildir ve oksitlenmiş beyaz çözelti genellikle düşük maliyetteki oksijen kademesi için gerekli alkaliyi sağlamaktadır. Kimyasal maddedeki ilave tasarruflar ise son ağartma kademesi için ihtiyaç duyulan

klordioksitdeki azalmadan ileri gelmektedir. Bu da klordioksit üretmek için daha ufak çaplı reaktöre ihtiyaç duyulması bakımından önemli olacaktır. Bu tasarrufların yanı sıra ilk ekstraksiyon kademesinde gerekli olan kostikteki (sodyum hidroksit) azalmayla da tasarruf sağlanmaktadır [2].

Oksijen delignifikasyonunun en önemli dezavantajı, tesis kuruluşundaki toplam maliyetin yüksek oluşudur. 1987'de ağartma alternatiflerinin bir ekonomik karşılaştırılmasında orta yoğunluktaki bir oksijen delignifikasyon sisteminin kuruluş maliyeti 14,1 milyon dolar olarak tahmin edilmiştir [20]. Günümüze daha uygun olan sonuçlara göre, iki yıkama kademeli böyle bir sistemin kuruluş maliyeti ekipman seçimine ve yerleşim yerine bağlı olarak 13-26 milyon dolar arasında değişmektedir [2]. Diğer dezavantajlarından birisi de oksitlenmiş beyaz çözeltilerin bir alkali kaynağı olarak kullanılması halinde ilave kostikleştirme ünitesine ihtiyaç duyulmasıdır. Oksijen kademesi katı atıklarının geri kazanma sistemine verilmesi, geri kazanma yıkayıcılarının yükünü ve buharlaştırıcıların (evaporatörlerin) yükünü artırmaktadır [21]. Oksijen ağartmasının ilave bir dezavantajı da; delignifikasyonun ileri derecelerde seçiciliğin kaybolmasıdır. Bu sorun uygun karbonhidrat koruyucusunun seçilmesiyle ve delignifikasyon derecesinin çok yüksek olmamasıyla ki bu değer yaklaşık olarak %50'den daha düşük olmasında sorun olmaktan çıkmaktadır. Bunların yanında dezavantaj olarak; artan buhar tüketimi, daha yüksek tesis kurma maliyeti ve proses kompleksliğindeki artış söylenebilir [2].

### 1.3.4. Oksijen Delignifikasyonunun Kimyası

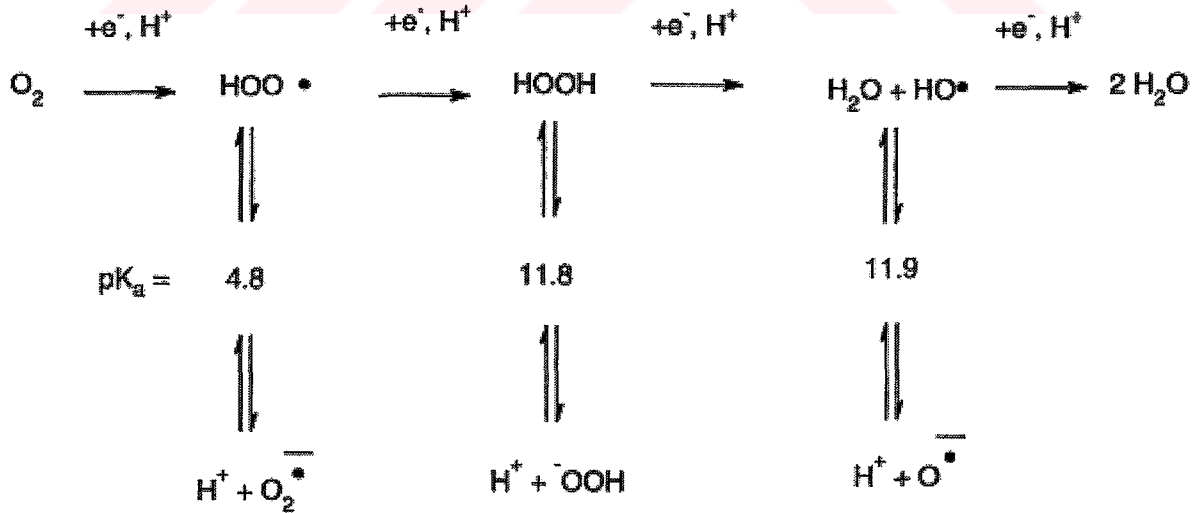
#### 1.3.4.1. Oksijen Kimyası

Oksijen, normal düzeninde üç farklı formda bulunabilen ender bir moleküldür. Oksijen, paralel enerji seviyelerinden dolayı eşleşmiş iki elektron içermektedir. Bu elektronların her biri, karşı enerji seviyesinin diğer elektronlarından dolayı bir çekime sahiptir. Diğer bir anlatımla; oksijen serbest bir radikaldir. Diğer serbest radikallerden daha az reaktif olmasına rağmen, yüksek elektron yoğunluğuna sahip bölgelerde yoğun maddelerle reaksiyona girme eğilimine sahiptir. Oksijenin suya indirgenmesi ve substratının oksitlenmesi 4 aşamalı bir proste birinci adımı oluşturur. Bu durum şekil-5'te açıklanmaktadır. İlk aşamanın ürünü, hidroperoksit radikalini ( $\text{HOO}\cdot$ ) oluşturmak için hidrojen iyonu ile birleşebilen süperoksit anyonu ( $\text{O}_2\cdot^-$ ) olarak adlandırılan negatif yüklü

bir iyondur. Bununla birlikte, zayıf bir asit olduğu için ( $pK_a=4.8$ ) anyon oksijen aşamasının alkalen şartları altında birleşmeden arta kalmaktadır [2].

Hem süperoksit anyon hem de hidroperoksit radikali başlangıçtaki oksijenden daha yüksek oksidasyon potansiyeline sahiptir. Bu yüzden prensip olarak, sırasıyla peroksit dianyon ( $O_2^{2-}$ ) ve hidroperoksit anyonu ( $HOO^-$ ) oluşturmak için her biri diğer elektrondan kolayca elde edilebilmektedir. Hidroperoksit anyonu hidrojen peroksitten ayrılmış bir formdur. Çünkü hidrojen peroksit zayıf bir asittir ( $pK_a=11.8$ ), hidrojen peroksit ve anyonu oksijen ağartması şartları altında önemli miktarlarda elde edilmektedir [2].

Hidrojen peroksidin bir hidroksit iyonu ve bir hidroksil radikali ( $HO^\bullet$ ) oluşturmak için bir elektron aldığı an; oksijenin kademe kademe indirgenmesinde üçüncü aşamada meydana gelmektedir. Hidroksil radikali, anyonu ile ( $O^-$ ) dengede olan zayıf bir asittir. Sonuç olarak hidroksil radikali, hidroksit iyonu veya su oluşturmak için diğer bir elektronu alabilmektedir. Bu proste hidroksil radikallerinin oluşumu özellikle önemlidir, çünkü onlar lignin kadar selüloza da hücum eden, aşırı derecede reaktif ve karışık bir yapıya sahiptir. Dikkat edilecek son bir nokta türler arasında meydana gelebilen farklı reaksiyonlardır. Bunların bazılarında, hidrotrioksi radikali( $HOOO^\bullet$ ) ve singlet oksijeni ( $^1O_2$ ) gibi yeni türler oluşmaktadır [22].



Şekil 5. Oksijenin indirgenmesi

Oksijen delignifikasyonu reaktöründe oluşan karmaşık oksidasyon prosesleri hem lignin hem de karbonhidrattan ortaya çıkan değişik organik bileşikleri içeren radikal zincir reaksiyonlarını içermektedir. Şekil 6 başlangıç, gelişme ve sonlanma adımlarını göstermektedir. Normal durumda oksijen zayıf oksitleyici bir ajandır, bu yüzden oksijenin, sıcaklık veya bir reaktif madde tarafından yükseltgenerek desteklenmesi gerekmektedir. Oksijen ağartmasında, artakalan lignindeki serbest fenolik hidroksil gruplarını iyonize etmek için alkali şartlar sağlanarak, madde harekete geçirilmektedir. Böylece ortaya çıkan anyonik yan gruplar elektronca zenginleşir ve oksijen tarafından hücumu maruz kalır. Bir elektron, süperoksit anyonu ve bir fenoksi radikalini oluşturmak üzere açığa çıkarılır (Şekil 6, reaksiyon 1). Radikal zincir reaksiyonunun başlaması için diğer bir yol; iyonize olmamış bir fenolik grup veya aynı organik radikali veren diğer fonksiyonel gruptan bir hidrojen atomunu çıkarmaktır. Ana zincir reaksiyonu bir peroksi radikali oluşturmak için oksijen ve bir organik radikal arasındaki reaksiyona benzer reaksiyonlar oluşturur ki bu reaksiyonlar yeni bir organik radikal oluşturmak üzere bir hidrojen atomunu açığa çıkarabilir. Zincir reaksiyon ortamında oluşan ürünlerin birleşmesiyle sonlanmaktadır [2].

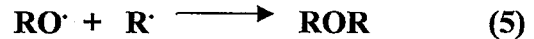
#### Başlangıç Reaksiyonları



#### Yayıma Reaksiyonları



#### Sonlanma Reaksiyonları



Şekil 6. Oksijen delignifikasyonu ortamında gelişen reaksiyon adımları

Büyük önemdeki karmaşık reaksiyonlardan birisi de geçiş metallerinin küçük bir miktarının peroksit ayrışması için katalizör olarak rol oynamasıdır. Bu katalitik ayrışma



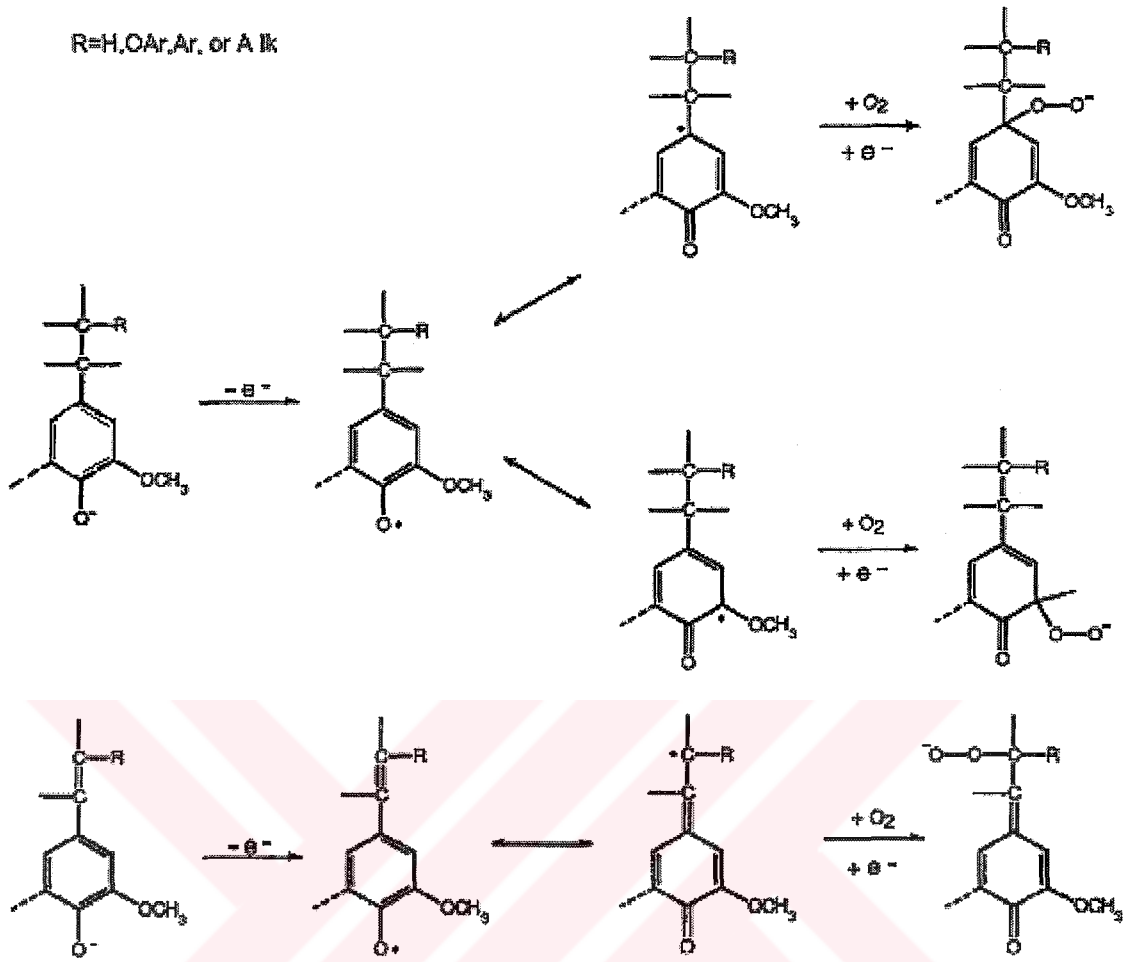
hidroksil radikallerini oluşturur. Bu radikaller, oksijen delignifikasyonu sırasında selüloza zarar verir. Sonuç olarak serbest geçiş metallerinin konsantrasyonunun kontrolü oksijen delignifikasyonunda, seçiciliğin sağlanması bakımından önemlidir [2].

#### 1.3.4.2. Lignin Reaksiyonları

Oksijen ağartması boyunca lignin uzaklaştırma mekanizmaları hakkında bilgi edinmek için iki genel yaklaşım tarzı kullanılmaktadır. 1960'larda başlayan model bileşik çalışmaları ve bugüne kadar yapılan ayrıntılı çalışmalar birçok bilgiyi gün ışığına çıkarmıştır. Daha yakın zamanlarda hem kalıntı hem de çözünen ligninin yapısal özellikleri üzerine prosesin etkisini ortaya koymakla ilgili çalışmalar mekanizmanın fiziksel ve kimyasal yönünün anlaşılmasına büyük katkı sağlamıştır [23]. Burada ana bulguların kısa bir özetine değinilecektir.

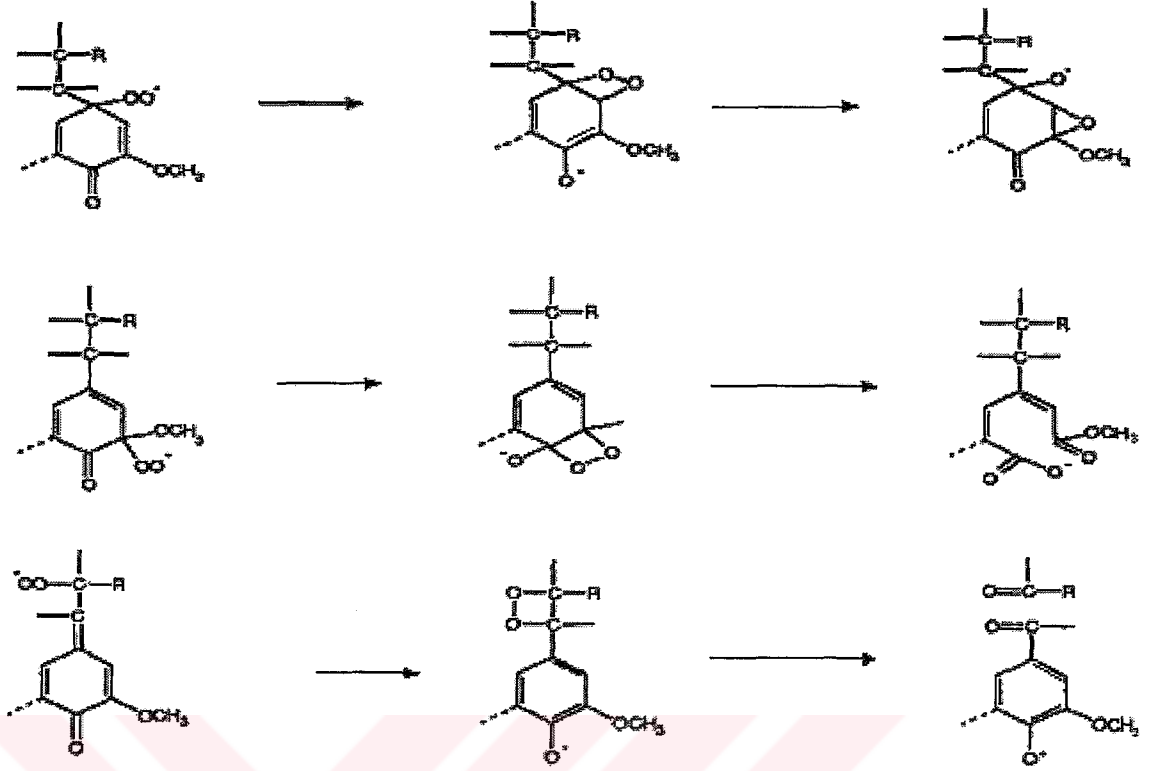
Serbest fenolik hidroksil grupları lignin reaksiyonlarında anahtar rolü oynamaktadır. Alkali ilavesi ile iyonlaşma sağlandığında fenolik hidroksil grupları oransal olarak zayıf şekilde oksitlenmiş moleküler oksijenle başlangıç reaksiyonları için ihtiyaç duyulan yüksek elektron yoğunluğunu sağlamaktadır. Bu, fenolik hidroksil gruplarının zayıf asidik yapısı ile birlikte dikkate değer delignifikasyon oranlarına ulaşmak için neden güçlü alkali koşullarının gerekli olduğunu açıklamaktadır [2].

Başlangıç kademesi bir elektron kaybıyla uygun bir alıcıya iyonlaşmış fenil grubunu bir fenoksi radikali olarak dönüştürmektedir. Burada alıcı, moleküler oksijen olabildiği gibi mevcut olan diğer radikal türleri de olabilir. Elde edilen fenoksi radikalleri; fenolik oksijende, aromatik halkadaki birçok karbon (C) atomundan birinde veya yan zincirin  $\beta$ -karbon ( $\beta$ -C) atomunda şekilsel olarak tek bir elektronun var olduğu hibrit yapılarıdır. Böylece bu pozisyonların hepsi reaksiyonun gelecek aşaması için potansiyel bir reaksiyon alanı oluşturur. Bu da hidroperokside dönüşümü ifade etmektedir. Diğer reaktantlar; moleküler oksijen, süperoksit anyon radikali veya hidroperoksi radikali. Şekil 7 bu kademeleri göstermektedir [2].



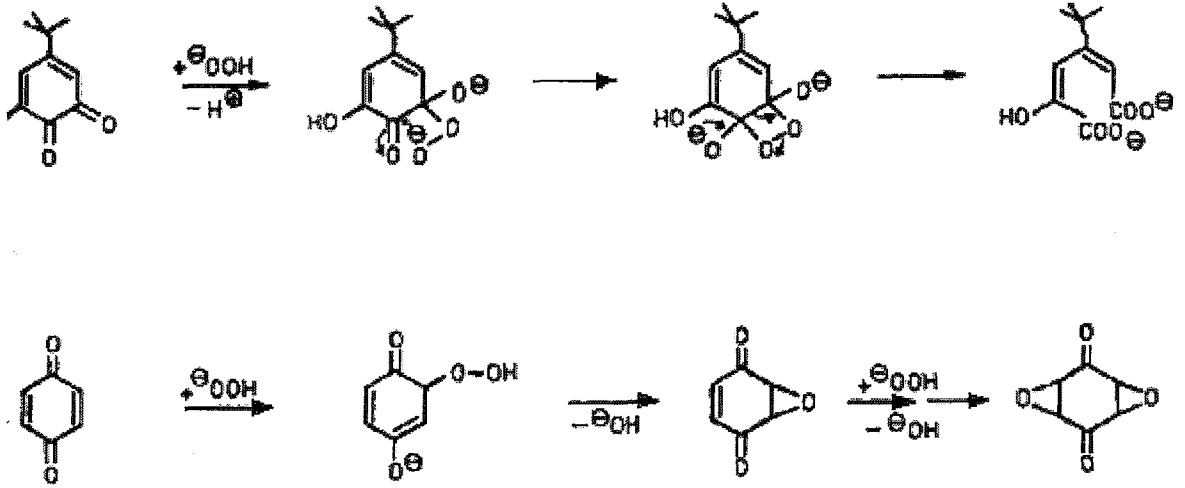
Şekil 7. Oksijen delignifikasyonuna sebep olan başlangıç reaksiyonları

Oksijen delignifikasyonu işleminde alkali ortamda hidroperoksit ara ürünü, bir anyon olarak ortaya çıkmaktadır. Bu anyon, lignin molekülünün farklı bir noktasında nükleofilik reaksiyona yol açabilir. Bu bölgeler, hidroperoksi grubunun gelişimine bağlı olarak kinonmetidin karbonil grubu, bununla konjuge olmuş bir halka karbonu veya bir komşu yan zincir karbonu olabilir. Şekil 8 'de gösterilmiş olan bu reaksiyonlar, oksiran, mukonik asit ve karbonil yapılarının oluşumuna yol açmaktadır. Sonuncusu, iki lignin monomerik birimini birleştiren bir bağın ortadan kaldırılmasına denk gelmektedir. Böylece ligninin parçalanmasına yol açar. Diğer oluşumlar polar karakterleri yansıtan hidrofilik grupların girişine uygun düşmektedir. Reaksiyonların her iki tipi de reaksiyonda alkali ortamda ligninin çözünürlüğünün artmasını açıklayabilmektedir [2].



Şekil 8. Hidroperoksit ara ürünlerinin reaksiyonları

Aynı zamanda iyonlaşmamış hidroperoksitler ve hidroperoksitlerin orto ve para kinonlara dönüşümü için benzer reaksiyonlar da söz konusudur. Elde edilen kinonlar, hidrojen peroksit anyonu tarafından nükleofilik atağa karşı hassastır. Şekil 9 reaksiyonda izlenen adımları göstermektedir. Bu reaksiyonlar kinon halkasının açılımına, lignini çözmeye yardımcı olan ve iyonize olabilen mukonik asit ve diğer asit yapılarının oluşumuna yol açar. Hidrojenperoksit, oksijen indirgenmesinin bir sonucu olarak ortaya çıkmakta ve yukarıda ifade edildiği üzere reaksiyon ortamında organik hidroperoksit ara ürünlerinin ayrışması veya hidrolizi de söz konusu olmaktadır [2].



Şekil 9. Mukonik asitleri ve kinonları oluşturan, hidroperoksit ara ürünlerinin reaksiyonları

Prosesin başlangıç evrelerinde oluşan fenoksi radikalleri lignin birimleri arasında yeni C-C bağlarını oluşturmak için eşlenme reaksiyonlarını oluşturmaya meyillidir. Bu tür kondenzasyonlar arzu edilmeyen reaksiyonlar olup ligninin moleküler boyutunu büyültür ve böylece ligninin çözünürlüğünü azaltır, ayrıca yoğunlaşan birimler sonraki reaksiyonlara karşı dirençli olurlar. Böylece lignindeki fenoksi radikallerinin değişkenliği nedeniyle oksijen ağartması sırasında bu reaksiyonların aşırı şekilde oluşması arzu edilmemektedir [24].

Kalıntı lignin serbest fenolik hidroksil grubuna sahip birçok birim içerir ki bu yapılar şekil 8 ve 9'da gösterilen reaksiyonlara konu olmaktadır. Bununla birlikte, bu reaksiyonların hepsi aynı oranda gerçekleşmezler. Bazısı oldukça yavaş şekilde yürürken bazıları da daha karardır. Değişik reaksiyonların oransal hızları Ljunggren ve Johansson'ın yaptığı birçok çalışmaya konu olmuştur [25]. Kraft kalıntı lignininde uygun miktarlarda var olduğu bilinen belirli yapılar oldukça reaktiftir. Katechol, stilben ve enol eter içeren bu yapılar ilave fenolik hidroksil grupları ve doymamış yan zincirleri içermektedirler. Aynı zamanda aromatik halkadaki bir metoksi varlığı reaksiyon oranını da artırmaktadır. Diğer taraftan yan zincirin  $\alpha$  pozisyonundaki bir karbonil grubu veya aromatik halkanın beş nolu pozisyonundaki bir ara birim bağlanması oranı azaltmaktadır.

Model bileşikler yerine hamur veya lignini konu alan çalışmalar model bileşiklerden daha fazla tartışma oluşturmuştur. Gellerstedt ve çalışma arkadaşları oksijenle ağartılmış

hamurdaki ligninin yapılarını araştırmışlar ve oksijen delignifikasyonunun, serbest fenolik birimlerinin içeriğini azalttığını ortaya koymuşlardır [26]. Buna karşın oksijen ağartması, bifenil tipi kondenze olmuş yapıları ve p-hidroksifenil tipi lignin birimlerini zenginleştirmektedir. Yapılan bu gözlemler daha önce model çalışmalarla elde edilen sonuçlarla uyumlu bulunmuştur. Daha sonraki bir çalışmada hamurdaki fenolik hidroksil grubunun azaldığı, karboksilik asit grubunun sayısının arttığı ortaya konulmuştur. Hamur lignini üzerinde yürütülen yapısal çalışmalarda difenil metan tipi kondenze olmuş yapıların kısmen oksijen delignifikasyonuna dayanıklı olduğunu göstermiştir [27].

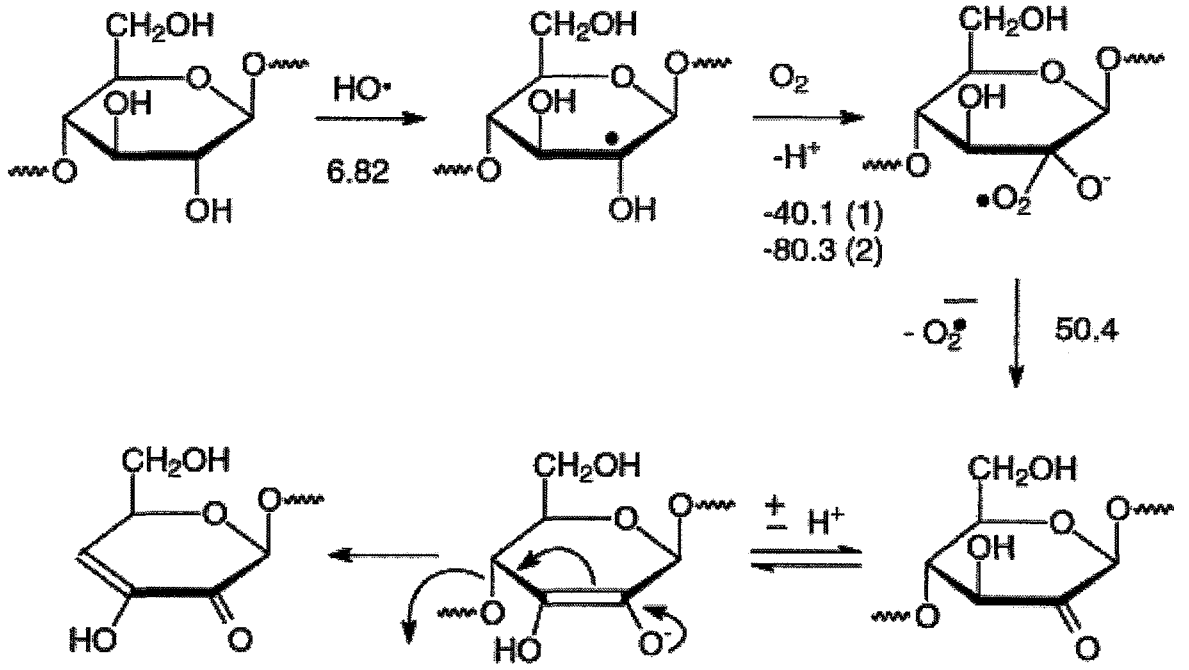
Oksijen delignifikasyonu sırasında lignin reaksiyonlarının kimyası ile ilgili son bir nokta; ligninin kendi içerisinde veya lif çeperinde yer alan bir veya daha fazla karbonhidrat birimi ile oluşturduğu kovalent bağlanmanın rolü ile ilgilidir. Bu konu Taneda ve çalışma arkadaşları tarafından incelenmiş olup, ksilen ve lignin arasında bir bağlanmanın oksijen delignifikasyonu ile gerçekleşebildiğini ortaya çıkarmıştır [28].

#### **1.3.4.3. Karbonhidrat Reaksiyonları**

Oksijen delignifikasyonu sırasında karbonhidratlar klorlama ve alkali ekstraksiyonu ile karşılaştırıldığında daha büyük oranda bir etkiye maruz kalır. Bunun sonucu olarak da oksijen delignifikasyonunda lignin ayrılma oranı %50 ile sınırlı kalmaktadır. Bunun anlamı oksijen delignifikasyonu sırasında hamurun içerdiği kalıntı lignin miktarının ancak yarısının uzaklaştırılabileceğidir.

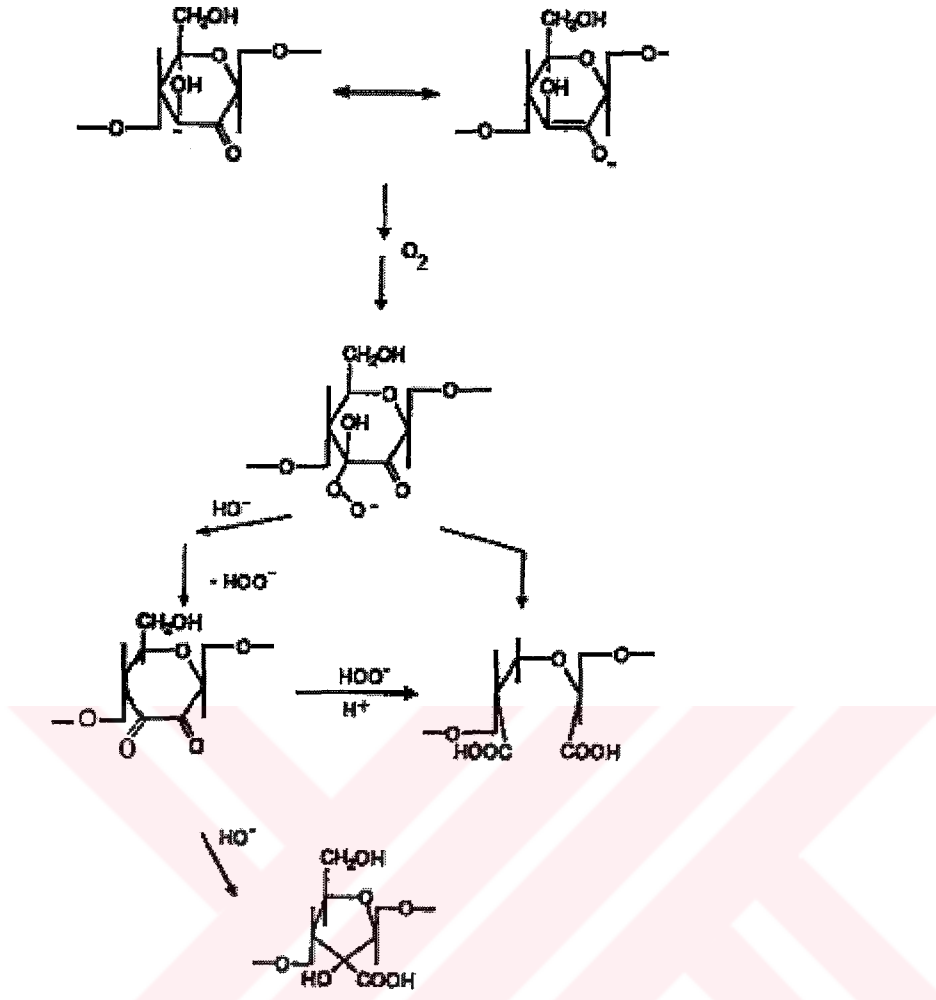
Selülozun degradasyonu ile ilgili reaksiyonlar iki gruba ayrılarak incelenebilir. Bunlar; halka açılma reaksiyonları ve soyulma reaksiyonlarıdır. Her iki tip reaksiyon da oksijen ağartması sırasında ortaya çıkabilir. Ancak halka açılması ile ilgili oksidasyon reaksiyonları daha baskındır [29].

Ağartılmamış hamurlarda kaçınılmaz şekilde varolan bazı metal iyonları (demir, manganez, bakır) zincir parçalanmasına neden olur. Bunlar hidroksil radikalleri gibi oksijen esaslı radikallerin ve reaktif bileşiklerin oluşumunu katalizlerler hatta selüloz zincirine etki ederek molekülün zayıf noktalarında zincir kopmalarına da yol açarlar. Selüloz zincirinin ortalama uzunluğundaki azalma; hamur viskozitesinde azalma olarak kendini hissettirir. Bu durum da hamurun direnç özelliklerinde azalmaya yol açmaktadır[2].



Şekil 10. Selüloz zincirinin oksidasyonu ve ayrılması

Şekil 10'da görüldüğü gibi zincir parçalanma prosesindeki başlangıç evresi bir hidroksil grubunun bir karbonil grubuna oksitlenmesini içermektedir [22],[2]. Daha sonra elde edilen karbonili içeren birimin iyonize olmuş enol formu, bir  $\beta$  eliminasyon reaksiyonunu geliştirir. Böylece glikozidik bağlar kopar. Başlangıçta oluşan bu karbonil yapıları yukarıda ifade edildiği gibi selüloz zincirinin kopması ile sonuçlanmayabilir. Bunun yerine oksijenin, iyonize olmuş keto formlarına atakta bulunması ile siklik karboksilik asit veya iki karboksilik asit grubu içeren açık bir zincir yapısı oluşur. Bu tip reaksiyonlarda zincir kopması gerçekleşmez. Şekil 11'de bu reaksiyon mekanizması gösterilmektedir [2].



Şekil 11. Zincirin kopmasına yol açmayan karbonhidrat reaksiyonları

Alkali ortamda verim kaybına neden olan soyulma reaksiyonları genellikle oksijen delignifikasyonunda çok az öneme sahip olup zincir kopması reaksiyonlarından daha az öneme sahiptir. Soyulma reaksiyonları ile bir son grubun uzaklaştırılabilmesi için zincirin bir karbonil grubu içermesi gerekmektedir. Reaksiyonun oluşumu yeni bir karbonil grubu içeren son grubu ortaya çıkardığı için prosesin teknik olarak selüloz çözünene kadar devam etmesi beklenir. Ancak karbonil grubu içermeyen bir son grup oluşumu ile soyulma reaksiyonu sonlanır (durdurma reaksiyonu). Kraft hamurlarının oksijen ağartmasında verim kaybı önemli bir sorun kaynağı oluşturmaz. Çünkü kraft hamuru üretimindeki pişirme sırasında hamur pişirme kazanındaki kuvvetli alkali koşullara uzun süre maruz kaldığı için selüloz zinciri üzerinde durdurma reaksiyonuna neden olan metasakkarinik asit uç gruplarının oluşumu tamdır ve molekül nadiren yeniden soyulmaya maruz kalır. Soyulma reaksiyonunun haricinde selüloz molekülündeki indirgen uç grupların aldonik asit

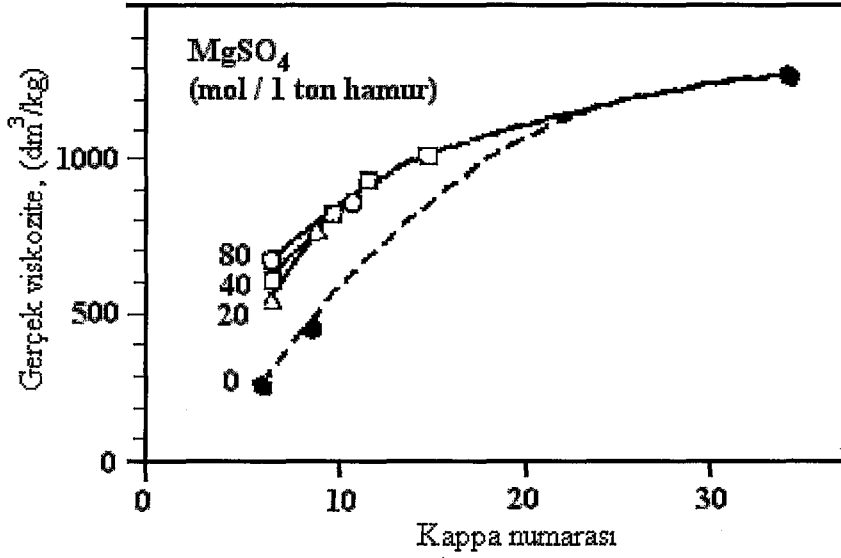
uç guruplarına dönüşmesidir ki bu reaksiyon zinciri soyulma reaksiyonuna karşı kararlı hale getirir. Ancak nadiren oluşan ileri sayıdaki oksidasyonla selüloz zinciri kopup ikincil soyulma reaksiyonu tetiklenebilir [2].

### 1.3.5. Oksijen Delignifikasyonunda Seçicilik ve Koruyucu Maddelerin Rolü

Seçicilik; lignin üzerine olan etkinin karbonhidrat üzerine olan etkiye oranı olarak tarif edilebilir. Seçicilik, proses şartlarının seçimi ve hamurda bulunan metal iyonları varlığından etkilenmektedir. Oksijen delignifikasyonunda dikkate alınması gereken faktörlerin en önemlilerinden biri hamurun geçiş metalleri içermesidir. Çünkü bu metaller zararlı radikal türlerin oluşumunu katalizlemektedir. Çoğu hamur, önemli miktarda demir, bakır ve manganez içerir, ki bunların hepsi bu etkiye sahiptir. Geçiş metallerinin üstesinden gelmenin bir yolu oksijen aşamasından önce asidik yıkamayla hamur içerisinden uzaklaştırılmalarıdır. Diğer bir yol ise; hamura karbonhidrat degradasyonunu engelleyen bileşikler eklemektir. Bu bileşikler "karbonhidrat koruyucular" olarak adlandırılmaktadır [2].

En büyük ticari öneme sahip koruyucu magnezyum iyonudur. Bu maddenin etkisinin keşfi 1963 yılında Robert ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiş ve oksijen delignifikasyonunun gelişmesi için büyük bir güç sağlamıştır [18]. O zamandan beri birçok önemli bileşik bulunmuştur, fakat hiçbiri magnezyum sülfat ve onun heptahidratı ve Epsom tuzu kadar ekonomik değildir. Koruyucu normal olarak fırın kurusu hamura oranla %0.05-0.1  $Mg^{+2}$  den daha düşük seviyelerde uygulanmaktadır. Mg tuzlarının metal iyonlarını çöktürme üzerine olan etkisi metal iyonlarını absorplama ve magnezyum hidroksit olarak çöktürmesi veya kompleks oluşturması ile gerçekleşir [2]. Şekil 12'de hamur viskozitesini korumada, magnezyum tuzunun etkisini görülmektedir [30].





Şekil 12. İlave edilen magnezyum iyonunun seçicilik üzerine etkisi

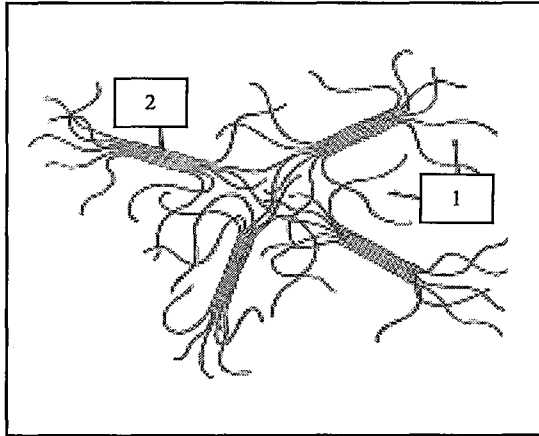
Şekil 12 de eğrilerin doğrusal olmayan yapılarından görüldüğü üzere, hamurun kappa numarası çok düşük seviyelere düşürülmedikçe, seçicilik sabit kalmaktadır. Bununla birlikte, seçicilik genellikle ligninin %50 si bozulana kadar hemen hemen sabit kalmaktadır. Tüm hamur proseslerinin varoluşundan beri hedeflenen ağartma oranı %60 veya daha az bir seviyedir. Seçicilik farklı proses tiplerinde farklı olabilir ve proses değişkenlerinden etkilenebilir, bu konu bölümün sonunda detaylı olarak ele alınmaktadır. Bu etkilerin temel sebepleri muhtemelen reaktif oksijen içeren türlerin çokluğu ve onlardan elde edilebilen lignin ve karbonhidrat yapıları ile onların reaktiflerinin iyice açıklanmasıyla anlaşılmaktadır. Reaktif türler içerisinde en az seçiciliğe sahip olan hidroksil radikalının lignin ve karbonhidrat yapılarıyla ilgili bileşiklerle verdiği reaksiyon oranlarının ölçümünü konu alan birçok çalışma gerçekleştirilmiştir [2]. Bu konudaki çalışmalar ligninin reaksiyon hızının karbonhidratların 5-6 katı olduğu yönündedir [31]. Hidrojen peroksit kimyasal maddelerin bileşimini etkilediği için sisteme ilave edilmesi durumunda, seçiciliği geliştirebilmektedir. Oksijen delignifikasyonu aşamasında hamurda yetersiz yıkama ile siyah çözeltilinin kalması seçiciliği olumsuz yönde etkilemektedir [32].

Azotdioksit ön muamelesiyle seçiciliğin iyileşmesi dikkate değer faydalı bir gelişmedir. Yethon'un öncülük ettiği bu proses üzerinde yoğun şekilde çalışılmış ve Samuelson ve çalışma arkadaşları tarafından iyice geliştirilmiştir [2]. Oksijen varlığında azotdioksit ile muamele edilmiş kraft hamurunun, takip eden bir oksijen aşaması ile daha seçici ve daha etkili delignifiye edilmesi mümkündür. Böylece oksijen delignifikasyonunda

ligninin %80 inden fazlasının uzaklaştırılması sonucu atıkların oluşturduğu kirlilik önemli ölçüde azaltılabilmektedir. Azotdioksit muamelesinin etki mekanizması, ligninin monomerik ünitelerinin nitrolanmasıyla lignin molekülünün oksijen delignifikasyonu sırasında daha kolay parçalanmasını kapsamaktadır. Nitekim nitrolanmış üniteler orta seviyedeki eter bağlarının kopmasıyla komşu ünitelerden çok hızlı bir şekilde ayrılmaktadır [33]. Bir diğer muhtemel faktör azotdioksit muamelesiyle ligninin oksidatif fragmentasyonudur [34],[35]. Proses pilot fabrika aşamasına kadar gelmiş fakat endüstriyel uygulamaya henüz geçirilememiştir [36]. İşlem sırasında karşılaşılan sorunlar içerisinde ilk önce çözülmesi gereken; asidik nitrojen dioksit aşamasından kraft kimyasal geri dönüşüm sistemine giren azotlu bileşiklerdir. Asidik azotdioksit kademesinde açığa çıkan çözeltiler metal iyonları içerir ve gaz halindeki azotdioksit emisyonunu artırır. Etkili bir oksijen delignifikasyonu seçiciliği için çalışılan diğer ön muameleler klor, klordioksit ve asidik hidrojen peroksit işlemleridir [37].

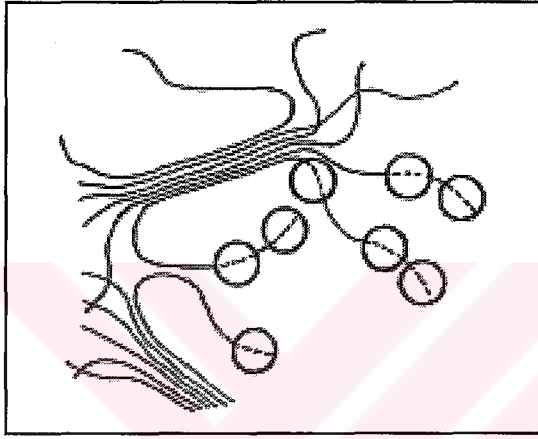
### 1.3.6. Oksijen Delignifikasyonu Sırasında Selüloz Kristallindeki Değişim

Şekil 13'te oksijen delignifikasyonu sırasında oksijen ve alkali tarafından atağa uğrayan amorf (1) ve kristalin (2) yapıların temsili olarak gösterildiği mikrofibrilli bir selüloz yapısı verilmiştir. Bu şekil selüloz yapısını tam olarak açıklayamasa da konunun anlaşılması bakımından yararlı olacaktır. Aşağıdaki basamaklarda oksijen delignifikasyonu sırasında selüloz kristallindeki değişim incelenmektedir [38].



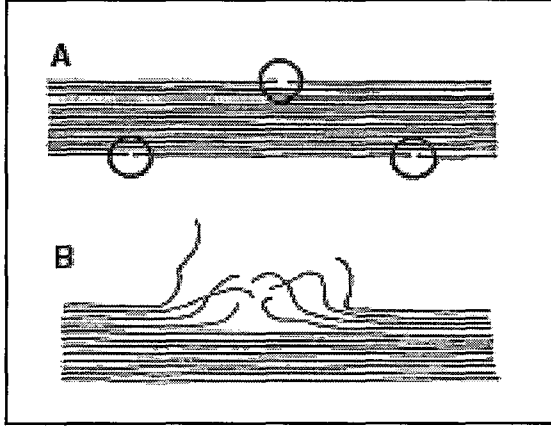
Şekil 13. Oksijen tarafından selüloz yapıları üzerinde atağa uğrayabilecek iki noktanın temsili olarak gösterimi

**1.Basamak, Kristalliğin hızlı bir şekilde artması(O<sub>2</sub> veya N<sub>2</sub>):** Bu başlangıç basamağında, kolayca aksesibil olabilen amorf yapılar uzaklaşmaktadır. Bu reaksiyonların oluşumunda alkali ve kullanılan gaz yani oksijen veya azot gazı rol oynamaktadır. Kullanılan liflerin ait olduğu türde bu basamağı etkileyen önemli faktörlerden biridir. Şekil 14'te bu basamağın temsili bir sunumu mevcuttur. Bu basamak sırasında oluşan soyulma reaksiyonları selülozun amorf olan bölgelerini bozundurduğundan kristal/amorf oranını hızlı bir şekilde artırır [38].



Şekil14. Amorf yapılardaki yarıma sonrası azalan uç guruplardaki zincir soyulması

**2.Basamak, Kristalliğin Ani Azalışı(Sadece O<sub>2</sub>):** Bu basamak sırasındaki reaksiyonlar direkt oksijen ve benzeri radikallerin oksidasyonu sonucu oluşur. Şekil 15 temsili olarak bu basamağı açıklamaktadır. Bu basamakta kristalen selüloz yüzeyindeki glikozidik bağlar kimyasalların kristal yüzeye penetre olması ile yarılr. Bu anlatılan reaksiyonlar ilk basamakta da gerçekleşir fakat buradaki kadar etkili olmamaktadır. Şekil 15b de selüloz yüzeyinin saçaklanması gösterilmiştir. Bu olaya, oksijen ve alkali etkilere karşı selüloz zincirini zayıf tutan intromoleküler hidrojen bağları neden olur [38].



Şekil 15. A. Oksijenin kristal yapıya yaptığı ataklar. B. Kristalen yapı üzerinde amorf yapının gelişmesi

**3. Basamak, Kristalliğin Artması (Yavaş):** Kristal yapılar açıldıktan sonra (Şekil 15b) ilk basamakta olduğu gibi amorf yapılar elimine edilir ve kristallik yavaşça artmaya başlar.

Yukarıdaki basamaklardan anlaşıldığı gibi oksijen delignifikasyonunun seçiciliği özellikle ikinci basamakta oldukça düşüktür [38].

### 1.3.7. Oksijen Delignifikasyonunda Reaksiyon, ve Kütle Transferi Oranları

Oksijen delignifikasyonundaki başarı (seçicilik), donanımın boyut ve dizaynının belirlenmesi ve optimal proses şartlarının seçimi gibi faktörlere bağlıdır. Tüm sistem üzerindeki optimizasyonda fiziksel ve kimyasal olaylar arasındaki denge önemlidir, çünkü bu özelliklere bakılarak reaksiyon oranı ifade edilebilir. Kimyasal faktörler hamur ile ağartma kimyasalları arasındaki reaksiyonu ifade ederken fiziksel faktörler kütle transferini, reaktiflerin veya reaksiyon ürünlerinin taşınımını yönetmektedir [2].

#### 1.3.7.1. Kütle Transferi

Çoğu oksijen delignifikasyonu ortamları üç fazlı sistemler oldukları için kütle transferi önemli bir faktör olmaktadır. Oksijen sıvı-gaz ara yüzeyini boydan boya geçip, lignin etrafındaki sıvı film tabakasına difüz etmeli ve son olarak reaktif olmadan önce lif çeperine difüze olmalıdır. Söz konusu olan difüzyon olayının yapısında var olan

yavaşlatma etkisi nedeniyle tüm proseslerin oranları koşullara bağlı olarak oksijen taşınım oranını sınırlayabilmektedir [39].

Kütle transferini, sulu sodyum hidroksitteki düşük oksijen çözünürlüğü zorlaştırmaktadır [40],[41]. Tipik olarak, herhangi bir sürede ve %15 konsantrasyondaki ağartma boyunca 24 kat kadar bir oksijen tüketilirken yine herhangi bir zamanda ve %27 konsantrasyonda sıvı fazda var olabilen oksijen miktarı 50 kata kadar çıkabilmektedir. Bu hem gaz hem de gaz-sıvı ara yüzey bölgedeki kısmi oksijen basıncının yeterli şekilde büyük olması sağlanarak yapılabilir [2].

### **1.3.7.2. Oksijen Delignifikasyonunun Kinetiği**

Hamurdaki lignin, oksijen tarafından uzaklaştırılma kolaylığına bağlı olarak iki değişik tipte olabilir. Birinci tip lignin, yaklaşık ilk 10 dakika içerisinde hızlı bir şekilde uzaklaşmaya başlar. İkinci tip ligninin uzaklaşması, verilen bir zamanda hamurda geri kalan ligninin miktarı ile orantılı olarak gerçekleşir. Bu tip lignin ayrılabilmesi için yeterli reaksiyon süresinin uygulanması zorunludur. Pratikte reaksiyonun boyutu alkalinin mevcudiyetiyle sınırlıdır. Her iki tip ligninin uzaklaşma oranı, alkali konsantrasyonu, oksijenin kısmi basıncı ve sıcaklıkla artmaktadır [2].

Reaktörün tipine ve koşullara bağlı olarak delignifikasyon oranı; kimyasal reaksiyonların oranı veya oksijen veya alkalinin liflere olan kütle transfer oranı ile belirlenebilir. Kontrollü koşullar altında karıştırma, tüm liflere oksijen ve alkalinin homojen dağıtımını sağlıyorsa, delignifikasyon oranı; kimyasal reaksiyonların oranına eşit olacaktır. Bu oranın tahmini için ampirik modeller geliştirilmiştir ve verilen bir reaksiyondaki karışımı dengelemek için kullanılabilir. Orta konsantrasyondaki hamurda oksijen ve alkalinin oldukça iyi bir karışımını elde etmek için yüksek makaslama kuvvetine sahip karıştırıcıların kullanılması gerekmektedir [2].

### **1.3.8. Oksijen Delignifikasyonunda Isı Etkileri, Kimyasal Madde Tüketimi ve Reaksiyon Ürünleri**

Oksijen delignifikasyonu sistemini kurarken dikkat edilmesi gereken önemli parametreler arasında ısının etkisi, kimyasal madde gereksinimi ve reaksiyon ürünleri bulunmaktadır. Aşağıdaki başlıklar altında, bu parametreler ile ilgili geniş bilgi verilmiştir.

### 1.3.8.1. Isı Etkileri

Kabul edilebilir bir alkali seviyesinde sıcaklık 85-115°C arasında tutulmalıdır. Yapılan bir tahmine göre reaksiyon ısısı maddelerin çözünmesi için 2400 kJ/kg dır [6]. Diğer bir kaynağa göre ise bir birimlik kappa numarası azalması 12000-14000 kJ/t luk bir enerjiyi gerektirmektedir [2].

### 1.3.8.2. Kimyasal Madde Tüketimi

Oksijen ağartmasının sitokiyometrisinde(denge halinde) bir birimlik kappa numarası azalması için, iğne yapraklı ağaç kraft hamurlarında %0.13, yapraklı ağaç kraft hamurlarında ise %0.16 NaOH tüketimi gerekmektedir [42]. Yüksek konsantrasyonlu sistemlerde bu oranda alkali tüketimi fabrika ölçeğindeki ağartmalarda da uygun olarak kabul edilmiştir. Orta konsantrasyonlu sistemlerde, alkali konsantrasyonunun bu sistemlerde daha düşük olmasından dolayı alkali tüketimi bir miktar yüksektir. Endüstriyel uygulamalarda alkali genellikle oksitlenmiş beyaz çözelti formunda kullanılmakta ve çoğu kez sodyum hidroksitten daha düşük maliyetle elde edilebilmektedir. Oksitlenmemiş beyaz çözelti de kullanılabilir, fakat seçicilik ve delignifikasyon oranında olumsuz sonuçlar doğurabilmektedir [32]. Oksitlenmemiş beyaz çözelti kullanıldığı taktirde, oksijen tüketimi önemli derecede artmaktadır [2].

Oksijen tüketimi normalde her bir birim kappa numarası azalması için iğne yapraklı ağaç kraft hamurlarında %0.14, yapraklı ağaç kraft hamurlarında %0.16 civarındadır. Yüksek konsantrasyonlu sistemlerde oksijen tüketimi reaktör hava , gaz çıkış deliğinin ve reaktörde ayrılan hamur girişinden kaynaklanan kayıplardan dolayı orta yoğunluktaki sistemlerden bir parça daha yüksektir [2].

### 1.3.8.3. Reaksiyon Ürünleri

Reaksiyon ürünleri, organik asitler, karbondioksit, eser miktarlarda karbon monoksit ve metanolü içermektedir. Son iki ürün yanıcı madde olmaları nedeniyle yüksek konsantrasyonlu ağartma reaktöründe kullanılmaları halinde oluşumlarının kontrol

edilmesi gerekmektedir. Gaz kontrolü reaktörden devamlı olarak çıkan gaz karışımının bir katalitik reaktörün çevresinde sirküle edilerek yapılmaktadır [2].

### 1.3.9. Oksijen Delignifikasyonu Sistem ve Donanımları

Oksijen delignifikasyonu için etkili donanım dizaynı aşağıda ele alınmaktadır. Özellikle konuyla ilgili reaksiyon kinetikleri reaktörün boyutunu tespit etmede önemlidir. Kütle transferi koşulları; reaktörün düzenini kurmak ve oksijen ile hamurun etkili bir şekilde etkileşmesi için gereken şartları tespit etmektedir. Mevcut sistemlerde en açık şekilde ayırt edilebilen faktör; hamur konsantrasyonudur. Şu anda kurulmuş bulunan çoğu sistem orta yoğunlukta çalışan sistemlerdir. Yüksek konsantrasyonlu sistemlerin büyük çoğunluğu ise 1970 yılında başlayan ticari oksijen ağartmasının ilk 15 yılında kurulmuştur. Her iki sistemin bir diğerine göre bazı üstünlükleri bulunmaktadır. İki sisteminde tipik işlem verileri Tablo 2 de verilmektedir [42],[43].

Tablo 2. İğne yapraklı ağaç kraft hamurunun oksijen delignifikasyonu için tipik işlem verileri

	Orta konsantrasyonlu	Yüksek Konsantrasyonlu
<b>Konsantrasyon, %</b>	10-14	25-28
<b>Tutunum süresi, dakika</b>	50-60	30
<b>İlk sıcaklık, °C</b>	85-105	100-115
<b>Giriş basıncı, kPa</b>	700-800	415-600
<b>Çıkış sıcaklığı, kPa</b>	450-550	415-600
<b>Delignifikasyon, %</b>	40-45	45-55
<b>Düşük basınçlı buhar konsantrasyonu, kg/t</b>	40-110	30-50
<b>Orta basınçlı buhar konsantrasyonu, kg/t</b>	40-180	75-175
<b>Güç tüketimi, kwh/t</b>	35-45	40-50
<b>Alkali tüketimi, kg/t</b>	18-28	18-23
<b>Oksijen tüketimi, kg/t</b>	20-24	15-24

### 1.3.9.1. Orta Konsantrasyonlu Sistemler

Oksijenin suda çözünürlüğü düşük olduğundan, gaz fazındaki oksijenin reaksiyonunun olduğu bölgelere difuze olması önemli bir sorundur. Bu sorun iki türlü çözülebilir:

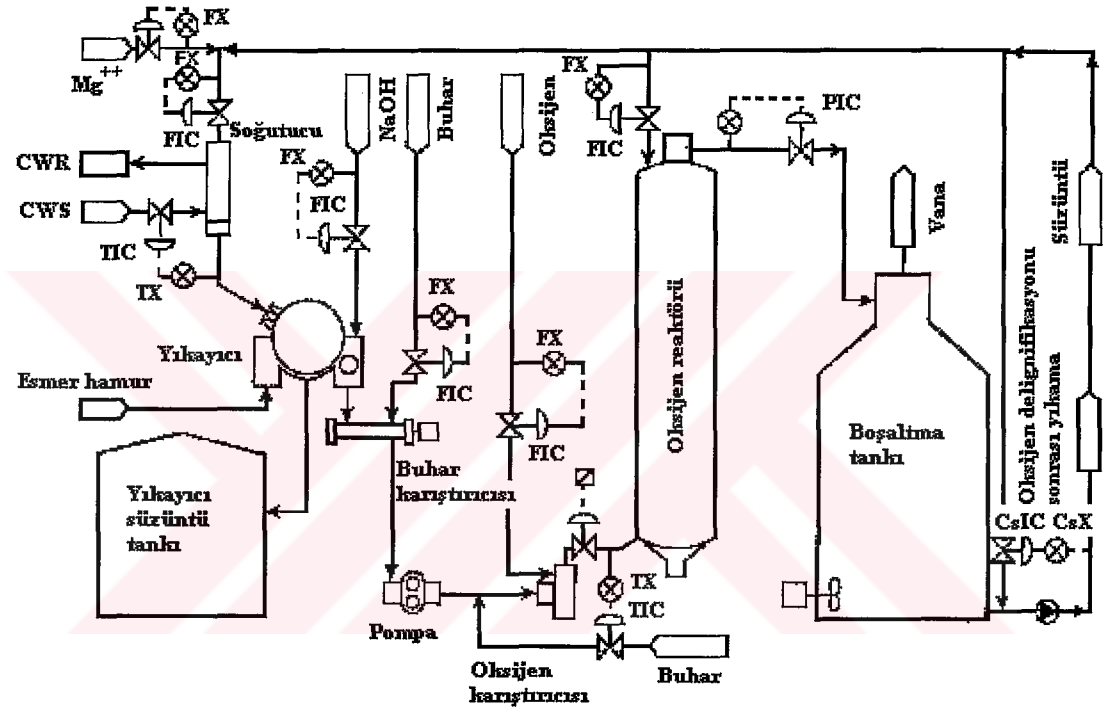
1. Reaksiyon ortamına fazla miktarda su ilave ederek çözünmüş oksijen miktarını artırmak (düşük ve orta konsantrasyonda oksijen delignifikasyonu uygulamaları).
2. Az su içeren ortamda gaz halindeki oksijenin, lifleri çevreleyen ince su filmini aşarak reaksiyon noktalarına difuze edilmesi (yüksek konsantrasyonda oksijen delignifikasyonu uygulamaları).

Oksijen delignifikasyonu ilk kez ortaya çıktığı zamanlarda, orta yoğunluktaki sistemler, hamur süspansiyonu ile büyük miktarlardaki oksijenin uygun bir şekilde karıştırılmasını sağlayacak donanım olmadığı için uygun bir sistem olarak görülüyordu [44]. Bu problem, 1970'lerin sonlarına doğru orta yoğunluktaki karıştırma teknolojisinin geliştirilmesi ile çözülmüş oldu. Yüksek makaslama kuvvetine sahip yeni karıştırma aygıtları %10-14 deki hamur konsantrasyonunda çok küçük hava kabarcıkları şeklinde oksijenin etkili bir şekilde dağıtılmasını mümkün hale getirmiştir. Bu tip sistemlerde oksijen dağıtıldıktan sonra hamur, delignifikasyon reaksiyonlarının gerçekleştiği reaktöre transfer edilir. Karıştırma nispeten sabit bir devirde gerçekleştirilmektedir. Sistemin en önemli avantajı; oksijen aşamasından önce özel bir su giderme donanımına ihtiyaç duymamasıdır [2].

%10-14 arasındaki konsantrasyonda çalışan prosesler; Kamyr, Impco, Sunds Defibrator ve Ruama Repola olarak sayılabilir. Sistemin tipik bir temsili akım şeması şekil 16'da gösterilmektedir [42]. Kısmen yıkanan esmer hamur, esmer hamur yıkayıcısına gönderilir. Bu yıkayıcıda kullanılan su oksijen delignifikasyonu sonrası uygulanan yıkama ile elde edilen süzüntü sudur. Yıkayıcıdan sonra hamur NaOH veya oksitlenmiş beyaz çözelti ile birlikte reaktöre gönderilir. Daha sonra düşük basınçlı bir buhar karıştırıcısında ön ısıtmaya tabi tutulur. Bu işlemin ardından orta konsantrasyona sahip bir pompa yardımıyla yüksek makaslamaya sahip orta konsantrasyonda çalışan karıştırıcıya beslenir. Oksijen doğrudan karıştırıcıya eklenir, yukarı akımlı reaktörün alt tarafında bulunan bu karıştırıcıda hamur, alkali ve gaz fazındaki oksijen ile karıştırılır, bu reaktörlerin bazı dizaynları geri boşalmayı engellemek için döner dağıtıcıyla donatılmışlardır. Diğerleri ise



basit konik bir şekle sahiptirler. Her iki tipte de reaktör olası bir geri boşalmayı en alt seviyede tutmak için tipik ağartma kulelerinden daha yüksek bir açı oranıyla dizayn edilmiştir. Şayet konsantrasyon %10'nun altına düşerse geri boşalma eğilimi artmaktadır. Oksijen sonrası yıkama filtresi, kulenin tepesinde hem hamur seyreltmesi için kullanılır hem de mekanik olarak akmayı kolaylaştırmaya yardım eder. Hamur, bir ayırıcı boyunca boşaltma tankına boşaltılır. Bu tanka giren ürün gazlarının, buharın ve arta kalan oksijenin tahliye edilmesine imkan sağlanmaktadır[2].



Şekil 16. Orta konsantrasyonlu oksijen delignifikasyonunun akım şeması

2.75m çapında, 2.79m yüksekliğindeki örnek bir reaktör 45 dakika reaksiyon süresi ile günde 320 ton ürün verecek şekilde dizayn edilmiştir [45]. Birçoğundan daha küçük olmasına rağmen, bu sistem tipik olarak diğer türlere benzerdir. Bu reaktör 420kPa basınçta çalışmak için dizayn edilmiştir ve 316L paslanmış çelikle kaplanmıştır. Hamur reaktörün tepesindeki, dönen bir boşaltıcı tarafından merkezi bir boşaltma deposuna gitmeden önce %10 konsantrasyonuna kadar seyreltilmektedir. Hamur, boşaltma tankının tepesindeki düşey bir boruya verildiği zaman tanka giren gazlar hamurdan ayrılarak gaz tahliye ventilinden dışarıya atılır. Daha sonra hamur, boşaltma tankından basınçlı

yıkayıcıya geçer ve burada aynı konsantrasyonda kalacak şekilde yıkama suyu ile yıkanır. Yıkanmış hamur seyreltilir, elenir ve elenmiş hamur daha etkili bir yıkamanın gerçekleştiği ikinci yıkayıcıya gönderilir. Buradan da çok kademeli ağartma yapılan ağartma tesisine gönderilir. Bu sistem ile hamur sağlamlığında önemli kayıplar gerçekleşmeksizin parlaklık değerlerinde gelişme sağlanarak ağartma fabrikalarında günde 320 tondan 410 tona kadar ürün elde etmek mümkündür [2].

Çevresel faydaları ve maliyet tasarruflarını maksimize etmek için oksijen aşamasında arzu edildiği gibi daha fazla lignin uzaklaştırılmalıdır, normal olarak kaliteli bir hamurdan %40-60 arasında ligninin uzaklaştırılması gerekmektedir. Uygulamalarda bu seviyelerde hamur elde etmek çok zordur, özellikle de orta konsantrasyonlu sistemlerde oldukça güçtür. Oksijen ilavesindeki sınırlamalar, hamurun reaktör boyunca yukarıya doğru ilerlediği süre içinde küçük kabarcıklar birleşerek daha büyük boyutta kabarcıklar oluşturmaya meyil etmesinden dolayıdır. Bu durum oksijenin tekrar disperse edilmesini gerektirir. Kullanılan oksijen oranının artırılması ile delignifikasyonu geliştirmek için yapılan çalışmalar kötü sonuçlu ürünlerin oluşmasıyla sonuçlanmaktadır. Bunun yanında karıştırıcının gaz ayırma kabiliyeti azalmaktadır ve hamur süspansiyonundaki gazın volümetrik fraksiyonu artırıldığı için geri boşalma muhtemelen daha çok olacaktır. Bu faktörler; orta konsantrasyonlu iki aşamalı sistemin gelişmesine yol açmıştır [46]. Bu sistemler bir karıştırıcı ve birinci reaktör ile boşaltma tankının arasına yerleştirilmiş ikinci bir reaktör içermesi nedeniyle tek aşamalı sistemlerden farklıdır ve aşamalar arasında oksijen veya alkali ilavesine ihtiyaç duyulmamaktadır. Birinci reaktör ikincisinden daha küçük olabilmektedir [2].

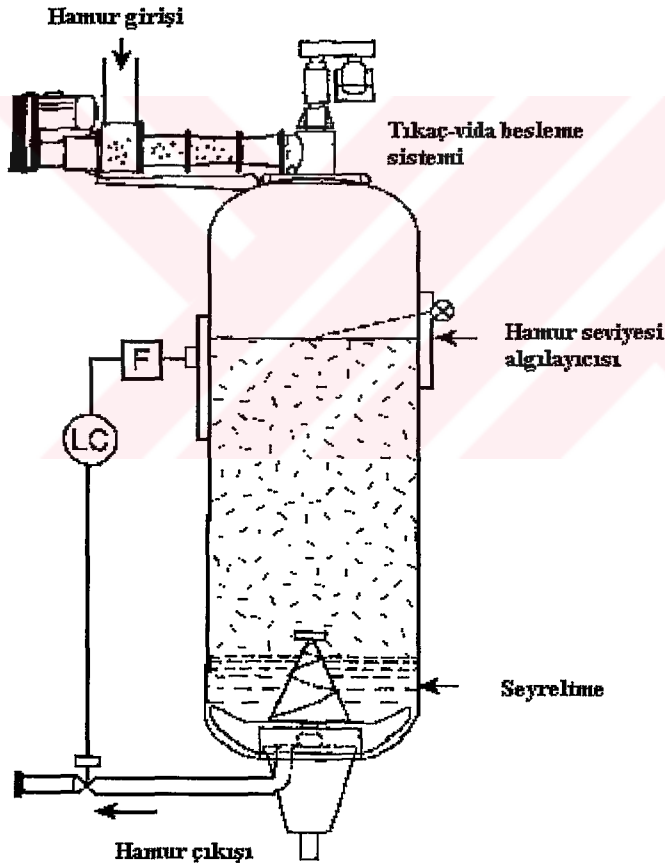
Normal olarak basınç altında işleyen sistemler olarak dizayn edilmelerine rağmen, orta konsantrasyonlu sistemler açık kuleler olarak da kullanılmaktadırlar [47]. Bunlar ara sıra hidrostatik sistemler olarak da adlandırılmaktadır. Çünkü reaktör içerisinde seviye farkına bağlı olarak oluşan bir hidrostatik basınç vardır. Hidrostatik sistemler daha ziyade sülfite hamurunun oksijen delignifikasyonunda uygulanır, fakat kraft hamurları için de uygundur, özellikle de yapraklı ağaç kraft hamuru için oldukça uygun sistemlerdir [2].

### 1.3.9.2. Yüksek Konsantrasyonlu Sistemler

Üç fazlı gerçekleşen ve seçiciliğin kaybına da neden olan kütle transferi problemini çözenin bir yolu; serbest sıvı fazının çoğunun ortadan kaldırılmasıdır. Bu faz büyük bir

gaz-sıvı ara yüzey bölgesi sağlayan iki aşamalı etkiye sahiptir ve oksijenin liflere ulaşmak için difüze olması gereken sıvı tabakanın kalınlığını azaltmaktadır. Ayrıca, hem reaktördeki potansiyel olarak okside edilebilir çözülmüş organik materyalin geri dönüş miktarını azaltmakta, hem de ortamın reaksiyon sıcaklığına kadar ısıtılmasını kolaylaştırmaktadır [2].

Bu sebeplerden dolayı, ticari sistemlerin çoğu yüksek konsantrasyondur. İki genel tipi mevcuttur; birincisi, Sapoxal process olarak Kamyr tarafından geliştirilmiş olanı, ikincisi, MoDo-CIL sistem olarak Chemetics ve Impco tarafından pazara sunulmuştur. Bu reaktörler birbirine benzer özellikler gösterir, yalnız reaktörlerin kendi dizaynlarında büyük farklılıklar bulunmaktadır [2].

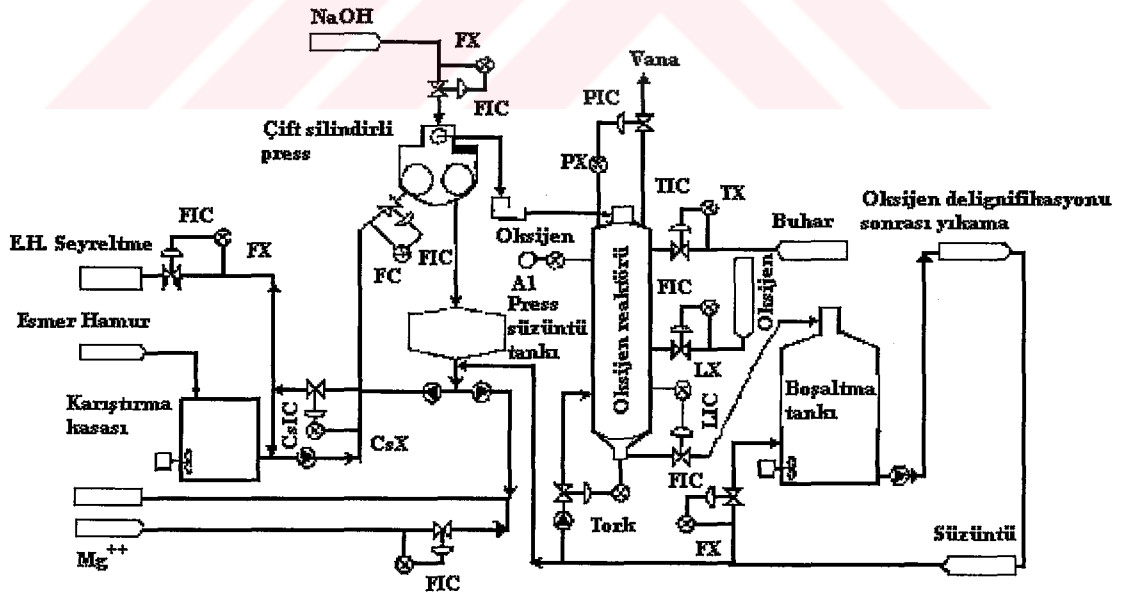


Şekil 17. MoDo-CIL reaktörü

MoDo-CIL prosesi %27 civarındaki bir konsantrasyonda (Şekil 17) hamuru devamlı olarak aynı seviyede tutmak için dizayn edilmiş dikey bir silindirik reaktördür. Konsantrasyonu bu değerde veya bu değerin bir parça üstünde tutan bir sistem

bulunmaktadır, aksi taktirde oksijen haznesi olarak ihtiyaç duyulan serbest hacim azalacaktır. Hamurun girişi reaktör basıncının geri boşalmasını önleyecek şekilde tasarlanmış bir tıkaç-vida besleme sistemi tarafından yapılır. Reaktörün alt tarafında hamur, döngüden gelen oksijen basamağı süzütüsü ile %5 konsantrasyona kadar seyreltilmektedir. Tahliye işlemi, dönen konik bir vida ve sallanan kollarla gerçekleştirilmektedir [2].

Şekil 18 prosesin bir akım şemasını göstermektedir [42]. Yıkılmış, ağartılmamış hamur ikiz silindri bir preste %30 konsantrasyona kadar suyu giderilmektedir. Genellikle alkali, okside edilmiş beyaz çözelti olarak ve buhar ile birlikte ilave edilir. Bu işlemin ardından hamur yüksek konsantrasyonlu işlemlere uygun bir stok pompası tarafından reaktöre transfer edilir. Buhar, istenen sıcaklığı sürdürmek için reaktörün tepesinden ilave edilmektedir. Reaktörün girişinde hamur bir didikleme mekanizması boyunca geçer ve yatağın üstüne düşer. Reaktör içindeki hamur süspansiyonunun seviyesine bağlı akış oranını kontrol eden bir sistem kullanılmaktadır. İstenen kısmi basınç şartlarını devamlı sürdürmek için oksijen, reaktörün altından veya tepesinden ilave edilmektedir. İnert gazların ve yanıcı reaksiyon ürünlerinin reaktörden sürekli olarak tahliye edilmesi için bir gaz boşaltma sistemi devrededir [2].

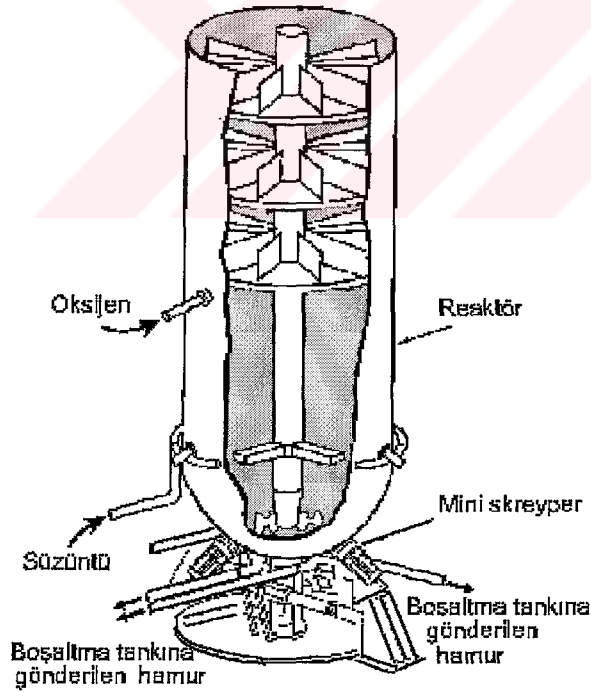


Şekil 18. Yüksek konsantrasyonlu delignifikasyonun akım şeması

Yanıcı gazların tutuşma ihtimali basit ön tedbirler alınarak önlenmektedir. Reaktördeki karbon monoksit, metanol, hidrokarbonlar ve diğer uçucuların

konsantrasyonları takip edilmektedir ve uçucu ilavelerinin( defoamerler gibi) hamurla birlikte reaktöre girmemesine büyük önem gösterilmesi gerekmektedir. Genel güvenlik aletleri; otomatik bir imdat valfi, kopma diskisi ve sıcaklık kontrollü söndürme fiskiyelerini içermektedir. Yanıcı gazların konsantrasyonları devamlı olarak kontrol edilmektedir [2].

Biraz daha düşük konsantrasyonlardaki (%17-25) işlemler için özel olarak dizayn edilen reaktör hariç Sapoxal reaktörü MoDo-CIL reaktörüne benzemektedir. Şekil 19'da gösterildiği gibi reaktör biri diğerinin üstünde olacak şekilde dizayn edilmiş bir seri tablaları içermektedir. Her bir tabla radyal duvarlar tarafından 20 bölmeye ayrılmıştır ve her bir bölme karşı kısmına rasgelen bir enterüptöre sahiptir. Tablalar, duvarlar hariç her bölme bir kez döndüğü zaman içindekini bir alttaki bölmeye boşaltarak dönmeye devam etmektedir. Böylece değişik dönme hızları ile farklı tutunum süreleri elde etmek ve bu şekilde de değişik sınırlarda ürünler elde etmek mümkündür. Yatak derinliği hiçbir zaman tablalar arasındaki uzaklıktan daha büyük olmadığı için, konsantrasyonun azalmasından dolayı oluşabilecek yatak sıkıştırmasının oluşma eğilimi önlenmektedir [2].



Şekil 19. Sapoxal prosesi için kullanılan reaktörün alt bölümü

Bu tasarımın MoDo-CIL prosesine göre en önemli avantajları arasında, düşük reaksiyon sıcaklığı dolayısı ile yangın riskinin azaltılması, oldukça homojen gaz atmosferi ve geri boşalmanın yokluğundan kaynaklanan reaksiyon süresinin daha iyi bir şekilde kontrol edilmesidir [2].

### 1.3.9.3. Orta ve Yüksek Konsantrasyonlu Sistemlerin Karşılaştırılması

Yeni kurulan tesislerde eğilim, genellikle orta konsantrasyonlu sistemlerin kullanımına doğru gelişmiştir. 1983'e kadar kurulan, tesislerin tamamına yakını yüksek konsantrasyonlu prosese göre çalışmaktaydı , fakat 1983'den sonra kurulan çoğu tesisin orta konsantrasyonlu prosese göre çalıştığı belirtilmektedir. Bir kaynağa göre ise; 1987'ye doğru 1985-1989 yılları arasında başlatılan veya programlanan 19 yeni sistemin biri hariç hepsinin orta konsantrasyonlu sistem olduğudur. 1993'de kurulu kapasitenin %82'sinin orta konsantrasyonlu sistemlerin oluşturduğu hesaplanmıştır. Orta konsantrasyonlu sistemin seçilmesinin nedenleri arasında; daha düşük kuruluş maliyeti, orta konsantrasyonlu karıştırma ve pompalama teknolojisiyle stok akışının kolaylığının daha fazla olması ve daha seçici bir delignifikasyonun uygulanabilmesidir. Diğer taraftan, kimyasal madde tüketimi yüksek konsantrasyonlu sistemlerde daha yüksektir ve delignifikasyon oranı daha düşüktür [2].

1991 yılında yüksek konsantrasyonlu sistemlerin kapasitesinin yıllık 700.000 ton olduğunun belirlenmesi yüksek konsantrasyonlu sistemlerin hala tercih edilebilir olduğunu göstermektedir [48]. Yüksek konsantrasyonlu sistemden yana olan bazı destekleyiciler orta konsantrasyonlu sistemin avantajlarının abartıldığını iddia etmektedirler. Bununla birlikte, oksijen öncesi aynı yıkama seviyesini korumak için orta konsantrasyonlu sistemin, prese yerleştirilmiş ekstra bir yıkayıcı gerektirmesi avantajını azaltmaktadır. Laboratuvar bilgileri, aynı seviyedeki Mg ilavesinde seçicilikte herhangi bir farkın olmadığını işaret etmektedir [48]. Yüksek konsantrasyonlu sistemler sıklıkla tatmin edici bir şekilde daha çok delignifikasyon sağlamaktadır ve buna paralel olarak kimyasal madde tüketimi yüksek olabilmektedir. Özet olarak, her iki proses tipi de her yeni tesis kurulumu için düşünülebilecek etkinliktedir [2].

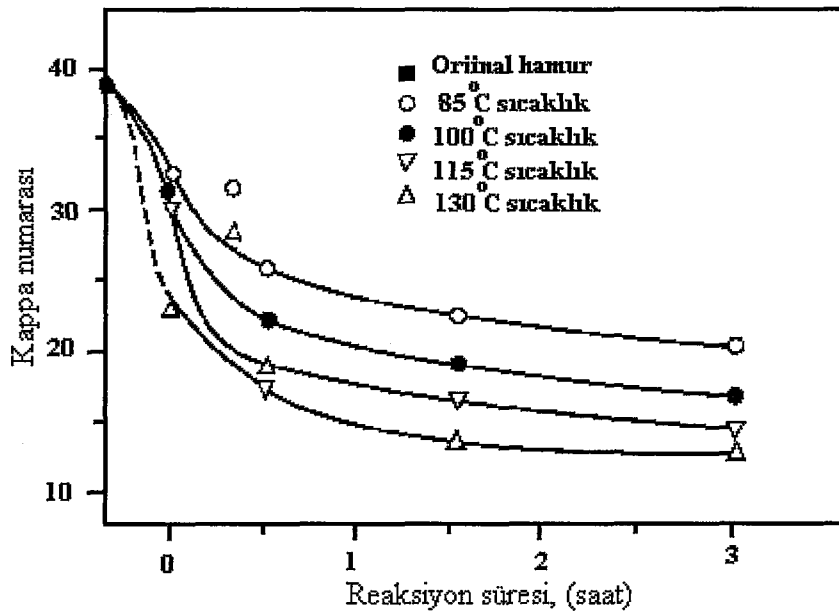
### 1.3.10. Oksijen Delignifikasyonunda Proses Değişkenleri

Prosesteki değişikliklerin bir oksijen delignifikasyonu sistemine cevabı; kimyasal reaksiyonlar ve kütle transferi oranlarında görülen farklılıklar ile açıklanabilir. Olm ve Teder kinetik üzerine çalışmışlar ve bu etkileri tahmin etmek ve mantıklı açıklamalar yapmak için yararlı bir iskelet ortaya çıkarmışlardır [2].

#### 1.3.10.1. Süre ve Sıcaklık

Sabit alkali konsantrasyonunda kappa numarasındaki düşüş iki aşamada gerçekleşmektedir. Toplam sürenin başında hızlı bir kappa numarası düşüşü gerçekleşir. Bu sürenin ardından kappa numarası yavaş bir şekilde azalış göstermektedir [2].

Delignifikasyon prosesinin ilk aşamasının bir sonucu olarak; yeterli alkali verildiği takdirde kappa numarasındaki azalış belirsiz şekilde düşmeye devam edecektir. Bu durum, sınırlı bir kappa numarasına ulaşıldığı zaman şekil 20’de gösterildiği gibi sona erecektir. Alkalinin tüketimine bağlı olarak kappa numarasındaki düşüş duraklamaya başlar. Şekil 20 ayrıca sıcaklığın artışıyla birlikte delignifikasyonun önemli derecede hızlandığını da göstermektedir, alkalinin bittiği noktaya 130°C’de 85°C’den çok daha hızlı bir şekilde ulaşılmaktadır [2].

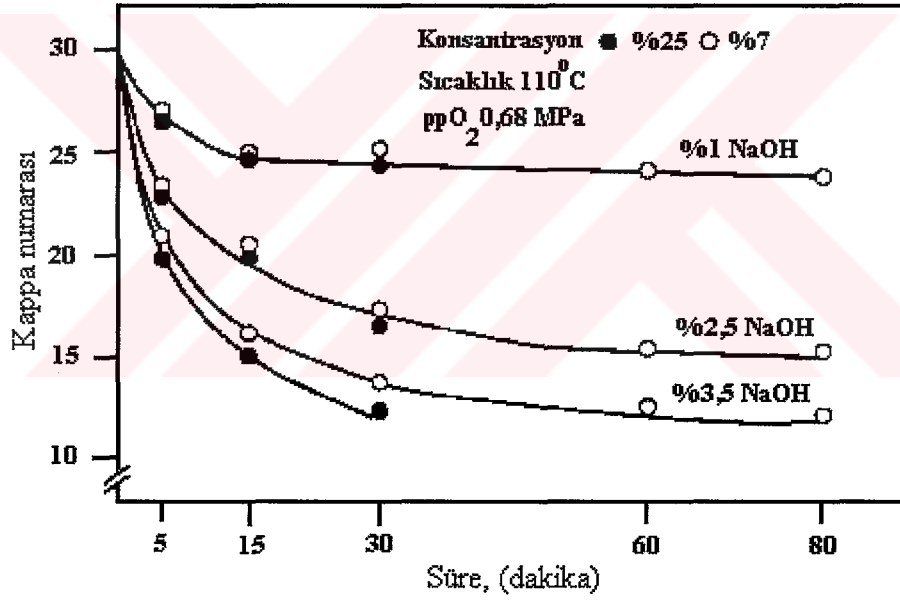


Şekil 20. Oksijen delignifikasyonu üzerine sıcaklığın etkisi

Şekil 12 delignifikasyon ve karbonhidrat reaksiyonu derecelerinin; parlaklık, viskozite ve kapa numarası gibi değişkenler arasında iyi bir korelasyona neden olacak şekilde paralellik gösterdiğini belirtmektedir . Sıcaklığın 120°C'nin üzerine çıktığı zaman veya tüm alkalinin tükenmesiyle seçiciliğin azalmasına rağmen, bu ilişki proses değişkenlerinin bağımsızlığını belirtme eğilimindedir [2].

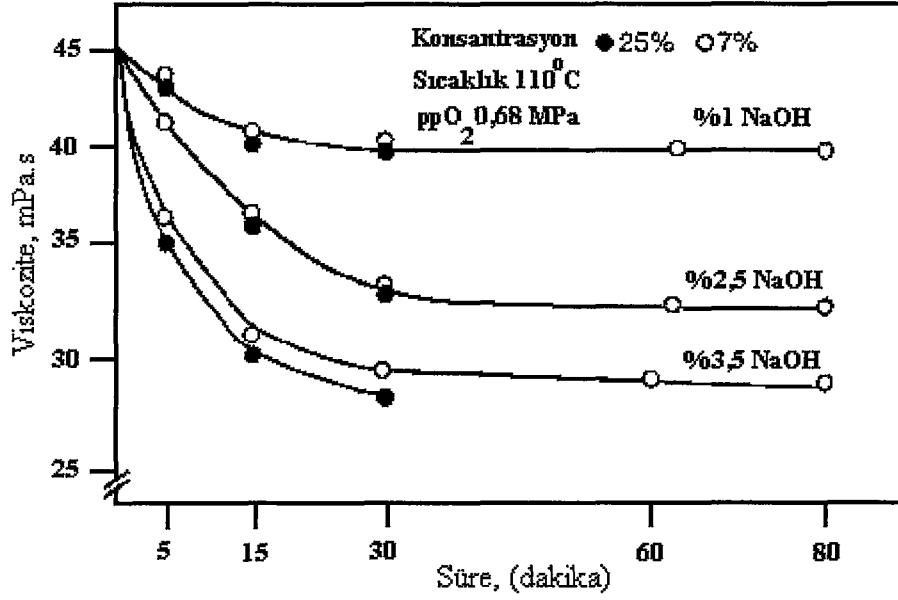
### 1.3.10.2. Alkali Oranı

Sabit konsantrasyonda artan alkali yükü ile alkali konsantrasyonunun artması hem delignifikasyonu hem de selüloz degradasyonunu önemli derecede hızlandırmaktadır. Şekil 21 ve 22 bu ilişkiyi göstermektedir [48].



Şekil 21. İğne yapraklı ağaç kraft hamurunun oksijen delignifikasyonunda süre, alkali oranı ve konsantrasyonun, kapa numarası üzerine etkisi





Şekil 22. İğne yapraklı ağaç kraft hamurunun oksijen delignifikasyonunda süre, alkali oranı ve konsantrasyonun viskozite üzerine etkisi

### 1.3.10.3. Oksijen Basıncı

Minimum bir değer olan 4 atm'den daha fazla olan oksijen basıncının etkisi genellikle alkali yükü ve sıcaklığın etkisiyle karşılaştırıldığında düşüktür. Diğer taraftan, daha önceden yapılan kinetik çalışmalarda; oksijen basıncının sabit alkali konsantrasyonunda reaksiyon oranlarında fark edilebilir bir etkiye sahip olduğu gözlenmektedir. Teorik tahminlerin gözleminden; ekonomik sebepler, alkalinin sınırlı miktarda bulunması sonucunu doğurmaktadır. Aşırı orandaki alkali yokluğunda oksijen basıncındaki artışlar diğer değişkenlere göre çok küçük bir etkiye sahiptir [2].

### 1.3.10.4. Konsantrasyon

Sabit alkali oranlarında konsantrasyonun etkisi diğer faktörlere göre daha azdır. Konsantrasyonun düşmesiyle alkali konsantrasyonu düşmektedir ve bunun sonucu olarak da; delignifikasyon ve karbonhidrat reaksiyonlarının her ikisinin de ılımlı bir şekilde düşmesi gerçekleşmektedir [2].

### 1.3.11. Oksijen Delignifikasyonunun Fabrikaya Adaptasyonu

Bir oksijen delignifikasyonu aşamasının kurulumunun etkileri, ağartma tesislerinde önemli bir yer tutmaktadır. İş akışı ve hatta bazı durumlarda diğer donanımın dizaynında değişiklik yapılmadan önce etkilenecek önemli kısımlar göz önüne alınmalıdır. Etkilenecek bölümler; eleme, kahverengi stok yıkayıcı, kimyasal madde ve ısı dönüşümü, stok hazırlama ve atık su muamelesi prosesleridir [2].

#### 1.3.11.1. Oksijen Delignifikasyonundan Önce ve Sonra Hamur Yıkama

Bir oksijen kademesi, ön delignifikasyon için kullanılacağı zaman etkili bir yıkama işlemi gerekmektedir, çünkü siyah çözeltiler kalıntısı oksijen tüketmektedir ve seçiciliği kötü yönde etkileyebilmektedir. İyi dizayn edilmiş bir yıkayıcı tipinin seçilerek hamurdaki kalıntı siyah çözeltilerin minimize edilmesi gerekir. Oksijen kademesinden çıkan süzüntü su; kahverengi stok sisteminde yıkama suyu olarak kullanılmakta böylece oksijen delignifikasyonu kademesinde kullanılan alkali geri kazanma sistemine dönebilmektedir. Ancak oksijen kademesi yıkayıcı kayıpları, klorlama kademesine girer ve geri dönüştürülemezler [6].

Oksijen öncesi ve sonrası yıkama veriminin etkileri birçok çalışmaya konu olmuştur. Oksijen aşamasına giren çözülmüş katılar iki farklı kaynaktan meydana gelmektedir. Bunlar pişirme kazanı ve oksijen delignifikasyonu reaktörüdür. Her birinin etkisi oksijen kademesinin konsantrasyonuna bağlıdır. Oksijen delignifikasyonu katıları, oksijen kademesi içerisinde geri dönüş yollarını bulmaktadırlar, çünkü kapalı bir ters akımlı yıkama sistemi bulunmaktadır. Bu şekilde, doğrudan veya ağartma fabrikasının geleneksel bir bölümü olarak oksijen delignifikasyonu katılarının boşalması önlenerek çevresel faydalar artırılabilir. Oksijen kademesi sonrası kullanılan yıkayıcıdan çıkan süzüntü, hamuru oksijen kademesine girmeden önce kısmen siyah çözeltilerle yer değiştirerek yıkamak için kullanılmaktadır. Oksijen delignifikasyonu sonrası yıkamanın yüksek derecede verimli ve etkili çalışması çevresel yönden arzu edilen bir durumdur, fakat bu durum oksijen delignifikasyonu katılarının maksimum seviyede geri dönüşüyle sağlanabilmektedir. Oksijen öncesi etkili ve verimli yıkamanın yapılabildiği; oksijen delignifikasyonu içerisine yapılan katı madde aktarımlarının etkisiyle tespit edilmektedir [2].

### 1.3.11.2. Eleme

Oksijen kademesinin esmer hamur yıkama bölgesinde yer alması durumunda, oksijen delignifikasyonu katılarının kayıplarını önlemek için eleme ünitesi su sirkülasyonunun kapalı sistem olması gerekmektedir. Muhtemel bir sonuç olan köpük oluşumu problemi , basınçlı eleklerin kullanımını zorunlu hale getirmektedir [2].

Eleme, oksijen aşamasından önce veya sonra yerleştirilebilmektedir. Çoğu fabrika, hamuru oksijen ağartmasından önce elemektedir, fakat elemenin oksijen aşamasından sonra yerleştirilmiş olduğu birçok tesis de bulunmaktadır. Eleme odasının yerleşiminde göz önünde bulundurulması gereken önemli faktörler; temizlikteki etkenler, sıcaklık ayarı ve kapital maliyetlerdir. Orta konsantrasyonlu oksijen delignifikasyonu boyunca hamurdaki kıymıkların ayrılması, karıştırıcıda onların parçalanması riskini oluşturmaktadır, böylelikle ileriki evrelerde ortadan kaldırılmaları daha da güçleşmektedir. Oksijen aşamasından önce eleme ünitesinin yerleşimi durumunda, hamurun soğutulması gerekmektedir. Çünkü eleme işlemi tipik olarak 80°C'nin üzerinde iyi sonuçlar vermez. Aksi takdirde, hamurun temizliğinde elemenin görülebilir şekilde bir etkisi olmayacaktır [46].

### 1.3.11.3. Çözelti Geri Kazanma Sistemi ve Uygulanışı

Geri dönüşüm fırınında oksijen aşamasında çözülmüş organik materyalin kullanımı tipik olarak ibrelili ağaçlar için %3 yapraklı ağaçlar için %2'ye kadar ek yük getirmektedir. Oksijen delignifikasyonundan çıkan çözelti içindeki organik bileşikler oksitlendiğinden, yakma sırasında oluşan enerji miktarı düşüktür. Dolayısı ile ilave buhar üretimi düşük seviyede kalmaktadır [42].

Oksijen aşamasında alkali olarak saf sodyum hidroksitin kullanılması durumunda; sodyum hidroksitin klordioksitle birlikte eklenen asit tarafından tüketilme riski vardır. Bu nedenle alkali olarak genellikle kostikten daha ucuza mal olmasından dolayı okside edilmiş beyaz çözelti, kullanımı oldukça yaygındır. Ancak, oksijen kademesinde toplam alkali ihtiyacını karşılamak için beyaz çözeltinin kullanılması durumunda, kostikleştirme ve kireç yeniden yakma sisteminin kapasitesin %5 civarında artırılması gerekir. Alkali ile ilave edilen su ve oksijen aşamasında kullanılan buhar, yüksek konsantrasyonlu sistemler kullanıldığı zaman %4 civarında ilave buhar kullanımını gerektirir. Orta konsantrasyonlu

sistemlerde daha yüksek oranda buhar kullanıldığından orta konsantrasyonlu sistemler için %10 belki de daha fazla buhara ihtiyaç duyulacaktır [2].

#### **1.3.11.6. Hamur Kalitesi**

Geleneksel ağartma yöntemleri ile %50 delignifikasyon oranına sahip oksijen kademesi içeren geleneksel ağartma yöntemleri karşılaştırıldıklarında, aralarında direnç özellikleri bakımından fark görülmemektedir. Oksijen ile ağartılmış hamurların viskozitelerinin düşük olmasına rağmen ( TAPPI T230 ölçüsünde 4mPa's'den daha fazla), oksijen kademesinin kullanıldığı hamurların yırtılma faktörleri geleneksel yöntemlerle ağartılmış hamurlarinkiyle hemen hemen aynıdır. Oksijen delignifikasyonunun, hamur parlaklığı, zift oluşumu, parlaklık stabilitesi ve dövme için gereken enerji üzerine etkisi ılımlıdır ve bazı durumlarda diğer yöntemlere göre daha uygun olduğu da söylenebilir. Dövme işlemi için gerekli olan enerji gereksinimleri, oksijen aşaması kullanıldığı taktirde azalmaktadır [2].

### **1.4. Oksijen Delignifikasyonunun Aktive Edilmesi Üzerine Yapılan Çalışmalar**

#### **1.4.1 Oksijen Delignifikasyonu Öncesi Yapılan Ön Muameleler**

##### **1.4.1.1. Azotdioksit ve Azotlu Asit Ön Muameleleri**

Oksijen delignifikasyonu yüksek delignifikasyon oranlarında viskozitede önemli kayıplara neden olan bir prosestir. Bu sebepten dolayı delignifikasyon oranı %50'nin üzerine çıkarılamamaktadır. Oksijen delignifikasyonunun bu olumsuz özelliğini azaltmak için bir çok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalardan biri azotdioksit ön muameleli oksijen delignifikasyonudur. Yapılan son çalışmalardan birine göre esmer hamurun azotdioksit ön muamelesine uğratılması durumunda, kabul edilebilir viskozite değerleri için delignifikasyon derecesi %60'ın üzerine kadar çıkarılabilmıştır [49]. Azot bileşiklerinin ilk olarak kağıt hamuru üretiminde denenmesi 1860 yılında Clemo'nun nitrik asidi saman ve çimenden kağıt hamuru yapmayı denemesi ile başlamıştır [49],[50]. 1910'yılında Schwalbe nitrik asit ve azotdioksit ile hamur yapımı üzerine patent almıştır [49],[51]. Onu

1940 yılında azotlu asitler ile hamur üretimi üzerine çalışan Dreyfus izlemiştir ayrıca Dreyfus bu bileşiklerin ön ağartma kimyasalı olarak kullanılabileceğini de belirtmiştir [45],[52]. Bu çalışmaların ardından azotdioksitin bir aktivatör olarak kullanımı üzerine bir çok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalardan en önemlileri aşağıda açıklanmıştır.

Abrahamsson ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmaya göre Kraft hamurunun azotdioksit ön muamelesine uğraması durumunda kısmi bir demetilasyona uğradığı belirtilmiştir [53]. Lindeberg ve Walding model bileşik çalışmaları sonucu bu çalışmaya ilave olarak azotdioksit ön muamelesinin kalıntı lignindeki eter bağlarının fragmentasyonu sonucu yeni fenolik gurupların oluşmasına neden olduğu belirtilmiştir [54]. Reaksiyonlarında belirttiği gibi azotdioksit muamelesi, oksijen ve diğer radikallerin selüloza oluşturacağı atağı önleyecek şekilde ligninin reaktifliğini artırdığı görülmektedir [5]. Ayrıca bu ön muamele, ligninin oksijen delignifikasyonu öncesi sodyum hidroksit emdirilmesi basamağında alkalide daha kolay çözülebilmesini de sağlamaktadır [53]. Lindqvist ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışma ile viskozite korunarak kappa numarasının önemli derecede azaltılabildiği bulunmuştur [55]. Samuelson ve Öjteg'in yaptığı çalışmada ise iğne yapraklı ağaç odunu kraft hamurları çift kademeli azotdioksit ön muamelesine uğratılmasıyla delignifikasyon etkinliği ve seçiciliğin önemli derecede arttığı belirtilmiştir [56].

#### 1.4.1.2. Klor ve Klordioksit Ön Muameleleri

Kraft hamurlarının %2'den daha az olan düşük miktarlardaki klor ön muamelesine uğratılmaları halinde oksijen delignifikasyonu sırasında karbonhidratları koruduğu belirlenmiştir. Klor muamelesinin ardından uygulanan oksijen delignifikasyonu ile hamur sağlamlığı korunarak %75'in üzerindeki kalıntı lignin uzaklaştırılabilmektedir [5]. Bir çok araştırmacı, klor ön muameleli oksijen delignifikasyonun çok etkili bir delignifikasyona olanak sağladığı fikrinde birleşmiştir [57],[58],[59]. Klor yeni fenolik gurupların oluşmasına neden olmakta ve böylece oksijen ile lignin arasında daha seçici reaksiyonlara fırsat vermektedir [5]. Klordioksit de, aynı aktif klor oranlarında kullanıldığı takdirde benzer özellikler gösteren bir aktivatördür [59]. Klordioksit çevresel açıdan klorla göre önemli bir alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır. Bunun nedeni klordioksitin klorla aynı oranlarda kullanılması durumunda klorun oluşturduğu klorürün yalnızca %50'sini oluşturması ve daha az korozif bir madde olmasıdır [5]. Fakat bu iki kimyasal madde de

kullanılan diğerk aktivatörlere göre çevresel açıdan zararlıdır ve geri kazanılmaları mümkün değildir.

#### **1.4.1.3. Ozon Ön Muamelesi**

Lachenal ve Choudens ozonun aktivatör olarak kullanılabilirliği üzerine bir takım çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Sonuçta ozonun ön muamele için kullanılması halinde, oksijen delignifikasyonu seçiciliği üzerinde sadece düşük bir etki sağlayabildiğini gözlemlemişlerdir [57]. Fossum ve Marklund' da ozonun etkisi üzerine çalışmışlar ve oksijen delignifikasyonu ile ozon arasında hiçbir sinerjinin bulunmadığı sonucuna varmışlardır [59].

#### **1.4.1.4. Asidik Hidrojen Peroksit Ön Muamelesi**

Fossum ve Marklund asidik hidrojen peroksit ön muamelesi üzerine de çalışmalar yapmışlar ve bu aktivatörün oksijen delignifikasyonu seçiciliğini geliştirdiğini gözlemlemişlerdir. Yalnız asidik hidrojen peroksit, klor ve azotdioksin gösterdiği kadar etkili olamamıştır. Ayrıca nötral koşullarda bu etkinin daha da azaldığı belirlenmiştir [59].

#### **1.4.1.5. Kükürtdioksit, Sodyum Sülfid ve Sodyum Hipoklorit Ön Muameleleri**

Fossum ve Marklund'un kükürtdioksit, sodyum sülfid ve sodyum hipokloritle yaptıkları çalışmaya göre bu maddelerin oksijen delignifikasyonu seçiciliğinde önemli bir gelişme sağlamadığını belirlemişlerdir [59]. Andrews ve çalışma arkadaşları yaptıkları bir çalışmaya göre, sülfid içeren yeşil çözelti ile muamele edilen hamurların, oksijen delignifikasyonu seçiciliğinin arttığını ileri sürmüşlerdir [60]. Buna karşın Fossum ve Marklund klasik oksijen delignifikasyonu ile karşılaştırıldığında sülfid ön muamelesinin seçiciliği geliştirmediğini tespit etmişlerdir [59].

#### 1.4.1.6. Peroksiformik Asit Ön Muamelesi

Formik asit ve hidrojen peroksit karışımından üretilen peroksiformik asit ön muameleli oksijen delignifikasyonu ile viskozitede önemli kayıplar oluşmaksızın %83.4 lük delignifikasyon oranına ulaşılabilmektedir [61]. Peroksiformik asit muamelesini takip eden oksijen kademesinin ardından hem çam, hem de huş hamurlarında kapa numarası 4-6 ya kadar düşürülebilmektedir [61]. Fakat ön işlemden önce metal iyonlarının uzaklaştırılması gerekmektedir. Aksi halde peroksiformik asit bozunmaktadır. Peroksiformik asit ile elde edilen bu etkili sonuçlar, kalıntı ligninin reaktifliğinin ön muamele sonucu artmasından kaynaklanmaktadır [5].

#### 1.4.1.7. Peroksimonosülfürik Asit Ön Muamelesi

Springer ve McSweeny oksijen delignifikasyonu öncesi Peroksimonosülfürik asit muamelesi ile, geçiş metallerinin yıkanması durumunda klor ön muamelesinde elde edilen sonuçlar kadar etkili sonuçlara ulaşılabileceğini belirlemişlerdir. Yaptıkları bir çalışmayla hiçbir ön muamele görmemiş oksijen delignifikasyonu sonuçları ile asit yıkaması yapılmayan %1 klor ön muameleli , asit yıkamasız %3,2 peroksimonosülfürik asit ön muameleli ve %3,2 asit yıkaması yapıldıktan sonra %3,2 peroksimonosülfürik asit ön muamelesi yapılmış oksijen delignifikasyonu sonuçları karşılaştırılmıştır. Sonuçlar Tablo 3'te verilmiştir [62].

Tablo 3. Klasik oksijen delignifikasyonu ile asit yıkamasız %1 klor, asit yıkamasız %3,2 peroksimonosülfürik asit ve %3,2 asit yıkamalı %3,2 peroksimonosülfürik asit ön muameleli oksijen delignifikasyonu sonucu elde edilen hamurların kapa ve viskozite değerleri

Asit yıkaması	Ön Muamele	Kapa	Viskozite
Yok	Yok	18,7	31,8cp
Yok	%1 klor	15,4	31,9cp
Yok	%3,2 HSO <sub>5</sub>	13,3	21,3
%3,2 DTPA	%3,2 HSO <sub>5</sub>	12,4	24,4

*Oksijen delignifikasyonu %2,5 NaOH ile gerçekleştirilmiştir.*

Tablodan da anlaşıldığı gibi asit yıkaması yapılmaması halinde viskozite kayıpları artmakta ve delignifikasyon etkinliği daha düşük bir oranda gerçekleşmektedir[59]. Suss ve Helmling bu etkili sonuçları,  $\text{HSO}_5^-$  ile lignin aromatik halkası arasında gerçekleşen oksidasyon ve hidroksilasyon reaksiyonlarının lignindeki serbest fenolik gurupları artırdığı dolayısı ile oksijen atağına maruz kalacak bölgelerin de arttığını belirlemeleri ile açıklamışlardır [63].

## **1.4.2. Oksijen Delignifikasyonunu Takviye Edici Uygulamalar**

### **1.4.2.1. Peroksit ve Perasitler ile Oksijen Delignifikasyonunun Takviye Edilmesi**

Hidrojen peroksit ve oksijenin etkilerinin kombine edilmesi ilk olarak 1980 yılında gerçekleşmiştir. İlimli oksijen basıncı altındaki peroksit oksijen kademesinde (Eop) peroksit ile oksijen arasında düzgün bir sinerjinin bulunduğu belirlenmiştir [64],[65]. Yapılan çalışmalarda bu sinerjiyi destekleyecek şekilde, hamurun viskozitesi korunarak daha düşük kappa numaralarına ulaşılabileceğini göstermiştir. Bu çalışmalardan birisi de Parthasarathy ve çalışma arkadaşlarının çam kraft hamurları ile yaptıkları çalışmadır. Bu çalışmaya göre %0,5 hidrojen peroksit takviyeli oksijen delignifikasyonu ile geleneksel oksijen kademesinin %50'lik delignifikasyon oranı %60'a kadar çıkarılmıştır [66]. Yapılan bir çok çalışmanın da belirttiği gibi Peroksit takviyeli oksijen delignifikasyonu ile aynı kappa numaraları için daha yüksek viskoziteye sahip hamurların daha düşük sıcaklıklarla elde edilebileceği görülmektedir [5].

Parthasarathy ve çalışma arkadaşları ayrıca çift oksijen delignifikasyonu kademesini de hidrojen peroksit ile takviye etmişler (PO)(PO) ve klasik çift oksijen delignifikasyonu ile elde edilen delignifikasyon oranını, yüksek viskozite ve sağlam hamur verecek şekilde %61'den %73' e kadar arttırmışlardır [66].

Odematt ve yardımcıları, normal hidrojen peroksit ilavesi ile aktive edilmiş hidrojen peroksit takviyeli oksijen delignifikasyonlarını incelemişler ve sonuç olarak aktive edilmiş hidrojen peroksit ile delignifikasyon derecesini daha da ilerletmeyi başarmışlardır. Ayrıca çift oksijen kademeli delignifikasyonunu da siyanamid ile aktive edilmiş hidrojen peroksit ile takviye etmişler ve %82 delignifikasyon oranı ile kappa sayısını 4,4'e kadar indirmeyi başarmışlardır [67].



Jachinski ve Patt polypiridinle aktive edilmiş peroksit takviyesi [65] ile; Agnemo da molibdat ile aktive edilmiş peroksit takviyeli oksijen delignifikasyonu ile benzer sonuçlara ulaşmışlardır [69].

#### 1.4.2.2. Molibdat Takviyeli İkinci Oksijen Kademesi

Normal oksijen delignifikasyonunu, pH 5'te gerçekleştirmek mümkün değildir fakat ortama molibdat iyonları eklendiğinde pH 5 değerlerinde delignifikasyon mümkün olmakta ve hamurun kappa sayısında önemli azalmalar sağlanabilmektedir. Agnemo ve ekibinin yaptığı bir çalışmada, 100 ppm'lik molibdat ilaveli ikinci oksijen kademesi ile kappa numarası 17,7'den 11,8'e indirilmiş ve viskozite 854 olarak belirlenmiştir. 300 ppm'lik molibdat ilavesi ile ise 100ppm'e göre 0,6'lık bir kappa azalması sağlanmış fakat viskozite de 825 değerine kadar düşmüştür [70].

Kappa numarası 17,7 ve viskozitesi 899 olan oksijen delignifikasyonuna uğratılmış hamur, ilk olarak alkali oksijen kademesine uğratılmış ve kappa değeri 11,5 ve viskozitesi 778'e düşmüştür. Aynı hamur bir de 100 ppm molibdat ilavesiyle pH 5'te gerçekleştirilmiş ve sonuç olarak kappası 11,8 ve viskozitesi 854 olarak bulunmuştur. Verilerden de anlaşıldığı gibi molibdat takviyeli oksijen delignifikasyonunun seçiciliği normal oksijen delignifikasyonuna göre oldukça yüksektir [70].

#### 1.4.3. Ara Kademe İçeren İki Kademeli Oksijen Delignifikasyonu

İki kademeli oksijen delignifikasyonu Kleppe ve Peterson tarafından delignifikasyon etkinliğini artırmak amacıyla geliştirilmiştir [5]. Bu sistemlerde, ilk oksijen kademesinde basınç yüksek tutulup reaksiyon süresi kısa tutulur, ikinci kademedede ise reaksiyon süresi uzun tutulup reaktöre verilen oksijen basıncı azaltılır. Bu şekilde selülozun polimerleşme derecesi korunarak lignin uzaklaştırma etkinliği arttırılabilmektedir [71]. İki kademeli oksijen delignifikasyonunun etkinliği ikinci kademededen önce hamurun yüksek pH'lı taze alkali ile tekrar karıştırılması ile artmaktadır [72]. Normal oksijen kademesi ile karşılaştırıldığında ara yıkama içermeyen iki kademeli oksijen delignifikasyonu ile %53 olan delignifikasyon derecesi %70'lere kadar çıkarılabilmektedir [5].

Yapılan bir çok çalışma kalıntı ligninin oksijen kademesinin ardından bir diğer oksijen kademesi için reaktifliğinin önemli derecede azaldığını belirtmektedir [73],[74],[75]. Bu sebepten dolayı kalıntı ligninin bir sonraki oksijen kademesi için reaktif hale getirilmesi üzerine bir çok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda, azotdioksit [53], Ozon ve peroksit [59], kükürt dioksit, sülfür, kükürt [59], hipoklorit [59], klor, klordioksit [76], perasitler [77] ve çeşitli enzimlerin etkileri araştırılmıştır [78].

#### **1.4.3.1. Klor Ara Kademesi İçeren İki Kademeli Oksijen Delignifikasyonu**

İki kademeli oksijen delignifikasyonunda ara kademe olarak klor muamelesi (OXO), Lachenal ve çalışma arkadaşları tarafından 1989 yılında çalışılmıştır. Fakat daha geniş bir çalışma ve optimizasyon yine Lachenal ve Muguet tarafından 1991 yılında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmaya göre %1,5 aktif klor ara muamelesinin seçiciliği dolayısı ile hamur sağlamlığını arttırarak çok iyi delignifiye olmuş hamurlar verdiği belirlenmiştir [79]. Ayrıca klor ve klordioksit ara muameleli iki kademeli oksijen delignifikasyonları da karşılaştırılmış ve sonuç olarak klorun klordioksitten daha etkili bir aktivatör olduğunu belirlemişlerdir [79]. Fabrika ölçeğindeki ilk uygulama 1990 yılında gerçekleştirilmiştir [80]. Fakat seçiciliği geliştirip iyi bir delignifikasyon sağlamanın yanı sıra klorlu organik bileşikler ve korozif kloritler oluşturması nedeniyle bu yöntemin, çevresel açıdan çekici bir yöntem olmadığı sonucuna ulaşılmıştır [5].

#### **1.4.3.2. Peroksimonosülfürik Asit Ara Kademesi İçeren İki Kademeli Oksijen Delignifikasyonu**

Allison ve McGrouther ara kademe olarak peroksimonosülfürik asit içeren iki kademeli oksijen delignifikasyonu (OPxO) üzerine çalışmışlar ve sonuç olarak %2 lik peroksimonosülfürik asidin tümüyle OPxO kademesinin seçiciliğini geliştirdiğini belirlemişlerdir [81]. Bu kimyasal kombinasyonu ile yapılan OPxO kademesi ile geleneksel iki kademeli oksijen delignifikasyonu (OO) karşılaştırıldığında aynı kappa numarası için %70 delignifikasyon oranına sahip, viskozitesi yüksek hamurlar elde edilmiştir. Peroksimonosülfürik asit muamelesi hem asidik (pH 4) hem de alkali (pH10) koşullarında 30 dakikalık süre ile ılımlı sıcaklıklarda (75°C) etkili olmaktadır [81].

Ayrıca peroksimonosülfürik asit ile hidrojen peroksit karışımını ara kademe olarak kullanmışlar ve seçiciliğin tüm OPxO kademesi için arttığını belirlemişlerdir. Bu çalışmadan yola çıkarak yalnız hidrojen peroksit ara muameleli iki kademeli oksijen delignifikasyonu ve OPxO kademesinin etkilerini karşılaştırmışlar ve sonuç olarak hidrojen peroksidin tek başına hiçbir işe yaramadığını, OPxO'nun da hidrojen peroksit peroksimonosülfürik asit karışımı ile yapılan ara muameleli iki kademeli oksijen delignifikasyonu kadar etkili olmadığını belirlemişlerdir. Bu sonuçlardan hidrojen peroksit ile peroksimonosülfürik asit arasında bir sinerjinin olduğunu düşünmüşlerdir [81]. Daha sonra Allison ve çalışma arkadaşları hidrojen peroksidin OPxO üzerine olan etkisini daha ayrıntılı olarak çalışmışlar ve sonuç olarak hidrojen peroksidin ara kademeye eklenmesinin değil ikinci oksijen kademesine eklenmesinin delignifikasyonu artırdığını belirlemişlerdir[79]. Bu çalışma ile Allison ve McGrouther'in ilk yaptıkları çalışmaların değerlendirmesinin yapıldığı eseri [81] yalanlamışlardır.

Ayrıca metal iyonlarının OPxO kademesinin seçiciliği üzerine olan etkilerini de araştırmışlar ve ilk oksijen kademesinin ardından EDTA muamelesi ile metal iyonlarının uzaklaştırılması (Q) gerektiğini belirlemişlerdir. Bu çalışmanın ardından en uygun peroksimonosülfürik asit ara kademeli çift oksijen delignifikasyonu işlem sırasını, OQPxO olarak belirlemişlerdir [82].

Bu çalışmalara ek olarak peroksimonosülfürik asit ara kademesinin asetonla modifiyesi üzerine çalışmışlar yapmışlar ve %2,5'tan daha yüksek  $\text{HSO}_5^-$  oranlarında seçiciliğin geliştiğini belirlemişlerdir [82]. %5 peroksimono sülfürik asit, %4 aseton ara muamelesi ve %3 NaOH lik ikinci oksijen kademesi ile normal OPxO kademesine göre oldukça parlak hamurlar elde edilmiştir [82].

#### **1.4.3.3. Dimetildioksiran Ara Kademesi İçeren İki Kademeli Oksijen Delignifikasyonu**

Hunt ve Lee, dimetildioksiranı (DMD) ara kademe olarak iki kademeli oksijen delignifikasyonunda (OTO) kullanmışlar ve sonuçları klordioksit ara kademeli iki kademeli oksijen delignifikasyonu (ODO) ile karşılaştırmışlardır. Çalışma sonunda DMD'nin ikinci oksijen kademesinden sonra kappa numarasında önemli bir azalmayı, klordioksit ara kademesiyle elde edilen sonuçlar kadar etkili bir seçicilikte sağlayabildiğini belirlemişlerdir. Ayrıca kappa numarasındaki azalma başına parlaklıktaki artış, klor ara

kademesiyle sağlanan değerlerden daha yüksek bulunmuştur. Fakat tüm bu olumlu etkilere rağmen bu prosesin önündeki en önemli engel kağıt hamuru fabrikalarında aseton kullanılmasını gerektirmesidir [83].

#### **1.4.3.4. Ozon Ara Kademesi İçeren İki Kademeli Oksijen Delignifikasyonu**

Rost ve çalışma arkadaşları çift oksijen delignifikasyonu arasında ozon muamelesi (OZO) içeren ağartma prosesi üzerinde çalışmışlar ve ozon yüküne bağlı olarak kappa numarasının azaldığını belirlemişlerdir. Ozon muamelesinin ardından uygulanan ikinci oksijen kademesi ile ozon oranından bağımsız olarak kappa sayısı yaklaşık 5 ünite birden azalmaktadır. Seçicilik ise normal OO prosesine göre OZO prosesinde daha yüksek bulunmuştur. Ayrıca ozonun etkinliğinin, artan pH ve sıcaklıklarda azaldığını ve buna bağlı olarak en uygun şartları 50°C sıcaklık ve pH 4-5 olarak belirlemişlerdir [84].

#### **1.4.3.5. Peroksimonosülfürik Asit , Perasetik Asit ve Ozon Ara Kademesi İçeren İki Kademeli Oksijen Delignifikasyonlarının Karşılaştırılması**

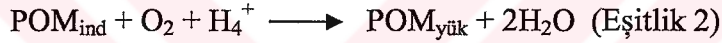
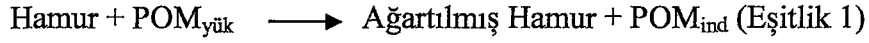
Li ve çalışma arkadaşları peroksimonosülfürik asit (Px), perasetik asit, ozon (Z) ara kademesi içeren çift oksijen delignifikasyonu ve geleneksel çift oksijen delignifikasyonunun etkinliklerini karşılaştırmışlardır. Buldukları verilere göre OPaaO ve OpxO kademesiyle elde edilen hamurların viskozitelerinin OO ve OZO prosesiyle elde edilen hamurların viskozitelerinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Ayrıca çalışma sonunda Paa ara kademesinin en iyi seçiciliği sağladığı da belirtilmiştir [85].

#### **1.4.3.6. Ksilanaz Ara Muamelesi İçeren İki Kademeli Oksijen Delignifikasyonu**

Nelson ve çalışma arkadaşları iki oksijen kademesi arasında hamura ksilanaz muamelesi yapmışlar ve bu şekilde enzim varlığı ile %15 daha fazla lignini, yüksek viskoziteli hamurlar elde ederek uzaklaştırmayı sağlamışlardır [78]. Enzimlerin hamur lifleri üzerindeki davranışı tam olarak açıklanmamış olsa da bazı araştırmacılara göre, enzimlerin bazı tekrar çökelmiş veya absorplanmış olan alkaliye karşı dirençli ksilanları uzaklaştırdığı dolayısı ile ligninin ekstrakte edilebilirliğini artırdıkları öne sürülmektedir [86],[87],[88].

#### 1.4.4. Polioksimetelatlar ve Diğer Geçiş Metali Bazlı Aktivaörler ile Gerçekleştirilen Oksijen Delignifikasyonları

Polioksimetelatlar (POM) üzerine yapılan ilk ayrıntılı çalışmaya, USDA Orman Hizmetleri'nin Orman ürünleri Laboratuvarında başlanmıştır [89]. 1995 yılında bu grup kapalı ve oldukça seçici bir teknolojiyi ileri sürmüştür. Bu proses halkası, ağartılmamış kraft hamuru ile tamamen okside olmuş POM arasında an aerobik ortamda gerçekleşen reaksiyonlar ile başlamaktadır (Eşitlik 1). Bu basamakta POM kompleksleri indirgenmekte ve yükseltgenen lignin fragmentleri ağartma çözeltisi içinde çözünmektedir. Ağartmanın ardından indirgenen POM çözeltisi bir ayırma kademesinde oksijen ile tekrar yükseltgenebilmektedir (Eşitlik 2). POM komplekslerinin yeniden üretimi sırasında çözülmüş lignin fragmentleri karbondioksit ve suya dönüşür[89].



Oksijen delignifikasyonunun katalizlenmesinde iki farklı POM anyonunun fenolik lignin üniteleri ile ilgili reaksiyonları çalışılmıştır. Bu anyonlar  $[\text{SiVW}_{11}\text{O}_{40}]^{5-}$  ve  $[\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}]^{5-}$  dur [90],[91].

Diğer bir araştırma da Atalla ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma, asidik ortamda gerçekleştirilen ilk çalışmadan farklı olarak nötral ortamda gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde selülozun hidrolizi önemli derecede azaltılmıştır. Ayrıca bu grup ( $\text{Na}_6\text{SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}$ ) viskozitede ciddi kayıplar olmaksızın ağartılmamış kraft hamurunun kappa numarasını 30 dan 10'a kadar indirilebileceğini belirtmişlerdir [92].

Weinstock ve Atalla'nın bu anaerobik reaksiyon koşullarına alternatif olarak Evtuguin ve Pascoal Neto, POM ların katalizör olarak aerobik koşullarda kullanılabileceğini ileri sürmüşler ve bu konu üzerine patent almışlardır [93]. Bu prosese göre ligninin, oksijen atmosferi altında POM ile yükseltgenmesi ile aynı anda indirgenen POM'lar tekrar yükseltgenebilmektedir. Bu şekilde sağlanan redoks halkası ile oldukça etkili proses şartları sağlanabilmektedir. Evtuguin ve çalışma arkadaşları molybdopentavanadofosfat (HPA-5)'in organik çözelti/sıvı ortamında oksijen delignifikasyonunu geliştirdiğini görmüşler ve HPA-5'in uygulanabilirliği ve katalizör olarak kullanılabilirliği üzerine çalışmalar yapmışlardır. [94],[95]. Okaliptus kraft hamurları ile yaptıkları çalışmalarda delignifikasyon derecesinin kullanılan çözeltinin

doğasına bağlı olduğunu tespit etmişler ve su, aseton/su ile etanol/su ortamları içinden en uygun ortam olarak etanolü tespit etmişlerdir. Bu şekilde en uygun delignifikasyon koşullarını 2 saat süre ile 90°C'de 2mmol/L HPA-5 içeren pH'ı 1,8 olan %50 etanol %50 su konsantrasyonu olarak belirlemişlerdir. Fakat sistemin kapalılığının 10 tekrardan sonra azaldığı belirtilmiştir [96].

Perng ve çalışma arkadaşları ise oksijen delignifikasyonunun seçicilik ve delignifikasyon oranını geliştirmek için suda çözünebilen metal porpirinler ile çalışmışlardır. Çalışmalarında kobalt, demir ve manganın meso(tetrasülfonatfenil) porpirin (TSPP) ve tetrasülfopiyalosiyanınle (TSPc) ile oluşturdukları komplekslerle çalışmışlar ve en uygun sonuçları Mn(TSPP) ile elde etmişlerdir. Mn(TSPP) ile selüloz degradasyonu önlenerek oldukça etkili bir delignifikasyon gerçekleştirilmiştir. Demir ile oluşturulan kompleksler selüloza oldukça zarar vermiştir. Kobalt ise delignifikasyon etkinliğine önemli bir yarar sağlamamıştır [97].

Geçiş metalleri ve geçiş metali bazlı kompleksler ile gerçekleştirilen diğer bir çalışma da sodyum tetrat varlığında Ni<sup>2+</sup> iyonları ile yapılmış ve delignifikasyon etkinliğini artırdığı belirlenmiştir. Aynı etki sodyum tetrat yerine sodyum oksalat ya da sodyum sitrat kullanılması ile de gerçekleşmiştir [98],[99].

#### **1.4.5. Şeker Bazlı Polimerler ile Oksijen Delignifikasyonu Seçiciliğinin Arttırılması**

Alkali oksijen delignifikasyonu sırasında, oksijen içeren birçok radikal türü oluşmaktadır. Çoğu araştırmacı da selüloz depolimerizasyonundan, oluşan yüksek reaktivlik gösteren bu hidroksil radikallerinin sorumlu olduğunu düşünmektedir. Hidroksil radikalleri, fenolik lignin ünitelerinin indirgenmesini izleyen hidrojen peroksit vasıtası ile üretilmektedir. Ayrıca oluşumu fenton mekanizmasınca, geçiş metalleri tarafından katalizlenmektedir [100].

Genelde oksijen delignifikasyonu sırasında selülozun radikaller vasıtasıyla degradasyonunu azaltmak için hamur çelatlaması veya geçiş metallerini uzaklaştırmak için bir ön işlem olan asit yıkaması ve bu metallerin katalitik etkilerini durduran magnezyum sülfat ilavesi yapılmaktadır. Ayrıca delignifikasyon için laboratuvar ölçeğinde bazı radikal temizleyicileri ile çalışmalar yapılmış fakat ticari denemeleri gerçekleştirilmemiştir. Önemli seçicilik gelişmeleri etanol ve etilen glikol gibi alkoller ve sodyum glukonat gibi

organik asit tuzları ile başarılmıştır [101],[102],[103]. Fakat bu temizleyiciler laboratuvar ölçeğine uygun olsalar da fabrika ölçeğinde ekonomik olamamaktadırlar.

Çözünmüş katkı maddeleri sulu çözelti içerisinde homojen bir şekilde dağıtılabilmektedir. Fakat zararlı radikaller katı liflerin mikro – poroz yapıları ile kalıntı lignin reaksiyonları vasıtasıyla oluşturulmaktadır. Bu radikaller oldukça reaktiftir bundan dolayı sadece kısa bir zamanda tükenirler ve solüsyonda kısa mesafelerde difüze olurlar. Bunun sonucu olarak radikaller katkı maddelerinin moleküllerinin geniş çoğunluğu ile etkileşime girmezler. Bu arayışlar neticesinde ortaya oksijen radikallerinin küçük miktarlardaki radikal temizleyici katkı maddeleri ile hapsedilme hipotezi ortaya çıkmıştır. Eğer bu katkı maddeleri selülozik yüzey ile iyi bir şekilde konsantre edilebilirse selülozu koruyucu bir bariyer gibi işlem göreceği düşünülmektedir. Bunun da selüloz yüzeyleri tarafından adsorbe edilebilen polimerler ile başarılabileceği düşünülmüştür. Bu katkı maddelerinin diğer önemli özellikleri; geçiş metalleri ile kompleks oluşturabilme yeteneği, oksijenin oksidasyon etkisini önlemek, yüksek pH ta adsorbe olma gerekliliği, lif porlarına penatre olabilecek uygun boyutlara sahip olması, ekonomik olması ve geri kazanma prosesine uygun olmalarıdır[100].

Galaktomannan esaslı guar zamkı, yani şeker bazlı polimerlerin özellikleri odun hemiselülozu ile benzer özellikler göstermektedir. Hemiselülozun hamurdaki varlığının fazla olması oksijen delignifikasyonunun seçiciliğinin artması ile orantılı olduğu bir çok araştırma ile tespit edilmiştir. Bu sonuçlardan yola çıkarak guar zamkının seçicilik üzerine etkisi bazı deneyler ile araştırılmıştır [100].

Yapılan çalışmalar sonucunda oksijen delignifikasyonu ortamına katılan guar zamkı ile seçicilik artmakta ve aynı kappa sayıları için daha yüksek viskoziteli hamurlar elde edilebilmektedir [100].

## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Materyal

#### 2.1.1. Doğu Ladinin Botanik, Ekolojik, Kimyasal ve Teknolojik Özellikleri

Doğu ladini (*Picea orientalis*), 40 – 50 metre bazen de 60 metre boylara ulaşan, 1,5 – 2 metre çap yapabilen, dolgun ve düzgün gövdeli, sivri tepeli önemli bir orman ağacıdır. Kabuk genç gövdelerde genelde açık renkli ve düzgün, yaşlı gövdelerde ise koyu renkli ve çatlaklıdır. Dallar çevresel olarak sık bir halde tüm gövdeye yerleşmiştir. Genç sürgünler ince, açık renkli ve tüylüdür. Tomurcuk kahverengi, sivri ve reçinesizdir.

Doğu ladini bilinen Ladin taksonlarının en kısa yapraklısı olup, uzunlukları yaklaşık 6-11 mm kadardır. Yaprakların uçları küt olarak sonuçlanır ve renkleri parlak koyu yeşildir. Karmen kırmızısı rengindeki erkek çiçekler kozalakçık halinde, dişi çiçekler ise menekşe rengindedir. Kozalakların uzunluğu 6-9 cm olup bazı ağaçlarda yeşil bazılarında koyu kırmızı renklidir.

İlk yaşlarda ağacın büyümesi oldukça yavaştır ancak 8-10 yaşlarından sonra büyüme hızlanmaktadır. Kök sistemi sığ olmasına karşın, fiziksel özellikleri iyi olan topraklarda kuvvetli yan kökler ve derine inebilen ana kök sistemi oluşturabilmektedir.

Doğu ladini Kuzey Anadolu'nun sahil kesimleri ile Kafkasya'da doğal olarak yayılış göstermektedir. Ülkemizdeki yayılışı Türkiye-Gürcistan sınırında başlamakta ve batıda Ordu ili yakınlarındaki Melet ırmağı ile son bulmaktadır. Ülkemizde doğu ladini denize yönelik yamaçlarda saf, kayın veya göknar ile karışık meşçereler halinde toplam 150.000 hektarlık alanda yayılış göstermektedir[104].

Doğu ladininin odunu açık beyaz renkli ve hacim yoğunluk değeri 20 cm lik çapta ortalama 0,375 g/cm<sup>3</sup>, 35 cm lik çapta 0,362 g/cm<sup>3</sup>, 50 cm lik çapta ise ortalama 0,345 g/cm<sup>3</sup> tür. Bu özelliklerinden dolayı kağıtçılığa oldukça uygun bir ağaç olarak görülmektedir[105]

Doğu Karadeniz'den elde edilmiş çapı 35 cm olan doğu ladini odunlarının kimyasal bileşimi Tablo 4'te verilmiştir[105].



Tablo 4. Çapı 35 cm olan Doğu Ladini (*Picea Orientalis*) odunlarının kimyasal bileşimi

Yapılan Analizler	Ortalama Değerler (%)	Min. (%)	Mak. (%)
Sıcak Suda Çözünürlük	1,54	1,06	2,02
%1 NaOH'de Çözünürlük	8,93	6,65	10,72
Eterde Çözünürlük	0,77	0,38	1,03
Alkol/Benzen Çözünürlüğü	0,92	0,31	1,93
Holoselüloz Oranı	74,05	72,22	75,59
Alfa Selüloz Oranı	44,01	42,89	47,66
Lignin	28,59	28,07	28,98
Kül	0,37	0,31	0,54
Pentozan	10,98	10,29	11,70

### 2.1.2. Araştırma Örneklerinin Temini

Bu araştırmaya konu olan doğu ladini (*Picea orientalis* (L.) Carr.) tomruğu Arıtepe mevkiinden kesilmiş olup 45 gün bekletilmiş olduğu orman genel müdürlüğünün Maçka tomruk deposundan sağlanmıştır. Bir ağacı temsil edecek şekilde alınan tomruğun, çürük, budak ve benzeri kusurlar içermemesine özen gösterilmiştir. Ayrıca seçilen tomruğun çapı yaklaşık 30 cm olarak belirlenmiştir. Tomruk, çalışmaya konu olan kağıt hamurunun elde edilmesi için önce şerit testere ile 2 cm lik dairelere daha sonra da kesici aletler yardımı ile 2 cm uzunluğunda, 2 cm genişliğinde ve 2-4 mm kalınlığındaki yongalara bölünmüştür.

## 2.2. Metot

### 2.2.1. Ladin Odunundan Sülfat Yöntemiyle Kağıt Hamuru Üretiminde Uygulanan Deney Planı

Doğu ladini odunundan sülfat yöntemiyle ağartılabilir vasıfta bir hamur örneği hazırlamak için basit bir optimizasyon çalışması yapılmıştır. Bu amaçla her bir deneyde 700'er gram tam kuru ladin odunu yongası kullanılmıştır. İğne yapraklı ağaç odunları için

literatürde kabul görmüş ortalama değerler dikkate alınarak, aktif alkali oranı %18, sülfidite oranı % 25, sıcaklık 170°C ve çözelti yonga oranı 4/1 oranında sabit tutulmuş ve pişirme süresi 30, 60, 120, 180 ve 240 dakika olacak şekilde değiştirilerek toplam 5 adet pişirme yapılmıştır. Pişirmelere ait sabit tutulan ve değiştirilen pişirme parametreleri Tablo 5'te topluca gösterilmiştir.

Tablo 5 . Sülfat yöntemi ile en uygun şartlarda kağıt hamuru elde etmek için uygulanan pişirme koşulları

Pişirme No	Kullanılan kimyasal Madde		Aktif Alkali (%)	Sülfidite (%)	Pişirme Sıcaklığı (°C)	Pişirme Süresi (dk)	Çözelti/Yonga Oranı
	NaOH(%),	Na <sub>2</sub> S(%).					
1	17,415	5,661	18	25	170	240	4/1
2	17,415	5,661	18	25	170	180	4/1
3	17,415	5,661	18	25	170	120	4/1
4	17,415	5,661	18	25	170	60	4/1
5	17,415	5,661	18	25	170	30	4/1

Pişirme işleminin ardından kağıt hamurlarının işlem verimleri, kappalar ve viskoziteleri ölçülerek en uygun kağıt hamuru koşulları belirlenmiştir. Oksijen delignifikasyonunda kullanılmak üzere en uygun şartlarda yeterli miktarda pişirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonra hamurlar karıştırılıp rutubeti dengeye ulaşana kadar bekletilmiş ve tüm hamuru temsil eden kappalar ve viskozite değeri belirlenmiştir. Daha sonra hamurlar 100 g tam kuru ağırlıkta olacak şekilde poşetlenip korunmuştur.

### 2.2.2. Kağıt Hamuru Elde Edilmesinde Uygulanan Yöntemler

Doğu ladini odunu; kabuk ve budaklarından temizlenerek 2 cm uzunluğunda, 2 cm genişliğinde ve 2-4 mm kalınlığındaki yongalar haline getirilmiştir.

Pişirme işlemi 15 lt kapasiteli 25 kg/cm<sup>2</sup> basınca dayanıklı, otomatik ısı kontrollü, elektrik ile ısıtılan ve dakikada iki kez devir yapan laboratuvar tipi döner kazanda gerçekleştirilmiştir. Kazanı doldurma ve boşaltma işlemi elle yapılmış olup her pişirmede 700 g tam kuru doğu ladini odunu yongası kullanılmıştır.

Piştirme sonrası kazandan alınan siyah çözeltinin pH derecesi ölçüldükten sonra, pişen materyal 150 mesh'lik elek üzerinde bol su ile siyah çözelti uzaklaşmaya kadar yıkanmıştır. Yıkama işleminin ardından hamur, laboratuvar tipi hamur disintegratöründe 10 dakika açıldıktan sonra yarık açıklığı 0,15 mm olan vakumlu elekte elenerek pişmeyen kısımlardan ayrılmıştır. Elek üzerinde kalan kısım tartularak tam kuru yonga ağırlığına oranla elek artığı belirlenmiştir. Elenen kısım, rutubet dağılımı homojen olacak şekilde sıkılmış ve her bir piştirme hamuru ayrı polietilen torbalara konulmuştur. Bunu takiben kraft hamurları, rutubetin dengelenmesi için ağzı kapalı olarak 24 saat bekletilmiştir. Hamurun rutubeti TAPPI T 264 cm – 97 standart yöntemine göre belirlenmiş ve elenmiş verimleri tayin edilmiştir [106].

### 2.2.3. Ladin Kraft Hamurunun Oksijen Delignifikasyonu İçin Uygulanan Deney Planı

En uygun koşulda üretilen ladin sülfat hamurunun oksijen delignifikasyonu koşullarını optimize etmek için 100'er gram tam kuru hamur örnekleri kullanılmıştır. Literatürde ve uygulamalarda kabul görmüş ortalama değerler dikkate alınarak her bir deneyde oksijen basıncı  $7 \text{ kg/cm}^2$ , sıcaklık  $100^\circ\text{C}$ , süre 60 dakika,  $\text{MgSO}_4$  oranı %0,2 ve hamur konsantrasyonu %12 (orta konsantrasyonlu) olarak sabit tutulup, işlem üzerindeki etkisi en kritik değişken olan alkali oranı %1, %2, %3, %4 ve %5 olacak şekilde değiştirilerek 5 adet deney yapılmıştır. En uygun koşulun belirlenmesinde işlem verimi, kappalar numarası ve hamur viskozitesine ait veriler değerlendirilmiştir.

Tablo 6. Oksijen delignifikasyonunun optimizasyonu için gerçekleştirilen deney koşulları

Deney No	Oksijen Basıncı ( $\text{kg/cm}^2$ )	Konsantrasyon (%)	Tam kuru hamur (gr)	Sıcaklık ( $^\circ\text{C}$ )	Süre (dak)	$\text{MgSO}_4$ Oranı (%)	Alkali Oranı, NaOH (%)
1	7	12	100	100	60	0,2	5
2	7	12	100	100	60	0,2	4
3	7	12	100	100	60	0,2	3
4	7	12	100	100	60	0,2	2
5	7	12	100	100	60	0,2	1

Ladin sülfat hamurunun oksijen delignifikasyonu için belirlenen en uygun koşullar, oksijen delignifikasyonunun aktivasyonuna yönelik çalışmalarda temel olarak kullanılmıştır.

#### **2.2.4. Oksijen Delignifikasyonun Uygulanışına Ait Yöntemler**

Oksijen delignifikasyonu, 15 lt kapasiteli 25 kg/cm<sup>2</sup> basınca dayanıklı, otomatik ısı kontrollü, elektrik ile ısıtılan ve dakikada iki kez devir yapan laboratuvar tipi döner kazanda gerçekleştirilmiştir. Kazanı doldurma ve boşaltma işlemi elle yapılmış olup her bir oksijen delignifikasyonu için 100 g tam kuru doğu ladini kraft hamuru kullanılmıştır. Oksijen kazana basınç tahliye vanasından verilmiştir.

Oksijen delignifikasyonu sonrası kazandan alınan siyah çözeltinin pH derecesi ölçülmüş ve delignifikasyona uğrayan hamur 150 mesh'lik elek üzerinde bol su ile siyah çözelti uzaklaşınca kadar yıkanmıştır. Yıkanan hamur, rutubet dağılımı homojen olacak şekilde sıkılmış ve her bir ağartılmış hamur ayrı polietilen torbaya konulmuştur. Hamurlar rutubetin dengelenmesi için ağzı kapalı olarak 24 saat bekletilmiştir. Hamurun rutubeti TAPPI T 264 cm – 97 standart yöntemine göre belirlenmiş [106] ve işlem verimi, kapa numarası ve hamur viskozitesi tayin edilmiştir.

#### **2.2.5. Oksijen Delignifikasyonu Öncesi Hamurun Aktive Edilmesine Ait Yöntemler**

##### **2.2.5.1. Nitrik Asit Ön İşlemi**

Nitrik asit ön işlemi ile kraft hamurundaki kalıntı ligninin yapısı değiştirilerek aktive edilmesi dolayısı ile oksijen delignifikasyonu sırasında ligninin daha kolay uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Nitrik aside benzer şekilde azot dioksit ön işlemi ile oksijen delignifikasyonu sonrası yüksek viskoziteli düşük kapa numaralı hamurlar elde edilebilmiştir [54].

Nitrik asit ön işlemi %10 hamur konsantrasyonunda, 65°C sıcaklıkta ve 60 dakikalık süre ile tam kuru hamur ağırlığına oranla %0,5, %1, %2 ve %3 HNO<sub>3</sub> dozajı kullanılarak uygulanmıştır. İşlem ağzı kapalı sıcak su banyosunda polietilen torbalar içerisinde gerçekleştirilmiştir. Ön muamele sonrası hamur kalıntı asit uzaklaşınca kadar bol su ile

yıkılarak ardından uygulanacak oksijen delignifikasyonu için hazır hale getirilmiştir. Optimum koşullar altında uygulanan oksijen delignifikasyonunun ardından muamele görmüş hamurların verim, viskozite ve kapa numarası değerleri karşılaştırılarak en uygun sonuçlar tespit edilmiştir.

#### **2.2.5.2. Perasetik Asit Ön İşlemi**

Perasetik asit de nitrik asit gibi lignini oksijen delignifikasyonu öncesinde aktive etmek için kullanılmıştır. Bu şekilde oksijen kademesinin, delignifikasyon derecesinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Perasetik asit ön işlemi, konu ile ilgili aktivatör çalışmalarına [107] uygun olacak şekilde %10 hamur konsantrasyonunda, 70°C sıcaklıkta, %0,8 MgSO<sub>4</sub> mevcudiyeti ve 60 dakikalık işlem süresinde hamura oranla %0,5, %1, %2, ve %3 dozajında olacak şekilde toplam 4 farklı düzeyde uygulanmıştır. Uygulama ağız kapalı bir sıcak su banyosunda polietilen torbalar içerisinde gerçekleştirilmiştir. Ön muamele sonrası hamur bol su ile yıkılarak ardından uygulanacak oksijen delignifikasyonu için hazır hale getirilmiştir. Optimum koşullar altında uygulanan oksijen delignifikasyonunun ardından muamele görmüş hamurların verim, viskozite ve kapa numarası değerleri karşılaştırılarak en uygun sonuçlar tespit edilmiştir.

#### **2.2.5.3. Klor Ön İşlemi**

Klor ön işlemi ile de yukarıda kullanılan diğer aktivatör maddeleri gibi lignin yapısının oksijen kademesi öncesi delignifikasyona daha uygun hale getirilmesi amaçlanmıştır. Literatürde belirtildiği gibi klor, oksijen delignifikasyonunu aktive etmek için kullanılacak en etkili kimyasal maddedir[5]. Klor ön işlemi, %10 hamur konsantrasyonunda, 20°C sıcaklıkta ve 60 dakikalık sabit işlem süresinde, hamura oranla klor miktarı %0,5, %1, %2 ve %3 oranlarında 4 farklı düzeyde uygulanmıştır. İşlem sabit sıcaklık sağlayan sıcak su banyosunda polietilen torbalar içerisinde gerçekleştirilmiştir. Ön muamele sonrası hamur bol su ile yıkılarak ardından uygulanacak oksijen delignifikasyonu için hazır hale getirilmiştir. Optimum koşullar altında uygulanan oksijen delignifikasyonundan sonra hamurların verim, viskozite ve kapa numarası değerleri karşılaştırılarak en uygun sonuçlar tespit edilmiştir.

## 2.2.6. Oksijen Delignifikasyonunu Takviye Edici Yöntemler

### 2.2.6.1. Oksijen Delignifikasyonunun Peroksitle Takviye Edilmesi

Oksijen Delignifikasyonunda lignin uzaklaştırma düzeyini arttırmannın bir diğer yolu alkalen ortamda perhidroksil iyonu mevcudiyetini arttırmak için peroksit ilavesidir. Peroksit takviyeli oksijen delignifikasyonu denilen bu işlemle hamur viskozitesi korunarak geleneksel oksijen delignifikasyonu uygulamasına göre hamurdan daha fazla lignin uzaklaştırmak mümkündür[66].

Oksijen delignifikasyonu reaksiyon ortamına peroksit ilavesinin en önemli avantajlarından birisinin işlem sıcaklığını düşürmek olsa da, bu çalışmada geleneksel oksijen delignifikasyonu uygulamasına göre peroksit ilavesinin hamur özellikleri üzerine etkisi araştırıldığından, işlem daha önce belirtilen en uygun oksijen delignifikasyonu koşullarında farklı miktarlardaki peroksit ilavesi ile gerçekleştirilmiştir.

En uygun hidrojen peroksit takviyeli oksijen delignifikasyonu şartlarını belirlemek için 7 kg/cm<sup>2</sup> oksijen basıncı, %2 NaOH alkali oranı, %0,2 MgSO<sub>4</sub> oranı ile 100°C sıcaklıkta 60 dakika boyunca gerçekleştirilen oksijen delignifikasyonuna işleme başlamadan önce sırası ile %0,5, %1, %2 ve %3 oranlarında hidrojen peroksit takviyesi yapılmıştır. İşlem koşulları Tablo 7'de topluca gösterilmiştir. Hamur yıkandıktan sonra verim, kappa numarası ve viskozitesi belirlenmiş ve elde edilen bilgiler karşılaştırılarak en uygun peroksit düzeyi belirlenmiştir.

Tablo 7. Hidrojen peroksit takviyeli oksijen delignifikasyonunun optimizasyonu için gerçekleştirilen deney koşulları

Deney No	Oksijen Basıncı (kg/cm <sup>2</sup> )	Konsantrasyon (%)	Tam kuru hamur (gr)	Sıcaklık (°C)	Süre (dak)	MgSO <sub>4</sub> Oranı (%)	Hidrojen Peroksit Oranı (%)	Alkali Oranı, NaOH (%)
1	7	12	100	100	60	0,2	0,5	2
2	7	12	100	100	60	0,2	1,0	2
3	7	12	100	100	60	0,2	2,0	2
4	7	12	100	100	60	0,2	3,0	2

### 2.2.6.2. Oksijen Delignifikasyonunun Sodyum Perborat ile Takviye Edilmesi

Sodyum perborat peroksit benzer şekilde suda çözüldüğünde perhidroksil iyonu verebilen oksijen bazlı bir oksitleyicidir. Katı halde bulunup metal iyonları ile bozunmaya karşı peroksitten daha kararlı bir bileşiktir.

Sodyum perboratın molekül ağırlığının yüksek olması ve bu çalışmada kullanılan sodyum perboratın reaksiyonda etkisiz olan hidrat formda su içermesi nedeniyle reaksiyon ortamına ilavesinde aktif oksijen miktarı esas alınmıştır. Deney planı oluşturulurken Tablo 8'de gösterildiği gibi en uygun oksijen delignifikasyonu olarak belirlenen reaksiyon ortamı sabit alınmış ve aktif oksijen cinsinden %0,25, %0,5, %1, %1,5, ve %2 sodyum perborat ilave edilerek 5 farklı oksijen delignifikasyonu gerçekleştirilmiştir, hamur yıkandıktan sonra verim, kapa numarası ve viskozitesi belirlenmiştir. Elde edilen bulgular irdelenerek en uygun sodyum perborat dozajı belirlenmiştir.

Tablo 8. Sodyum perborat takviyeli oksijen delignifikasyonunun optimizasyonu için gerçekleştirilen deney koşulları

Deney No	Oksijen Basıncı (kg/cm <sup>2</sup> )	Konsantrasyon (%)	Tam kuru hamur (gr)	Sıcaklık (°C)	Süre (dak)	MgSO <sub>4</sub> Oranı (%)	Sodyum Perborat Oranı (%AO)	Alkali Oranı, NaOH (%)
1	7	12	100	100	60	0,2	0,25	2
2	7	12	100	100	60	0,2	0,50	2
3	7	12	100	100	60	0,2	1,00	2
4	7	12	100	100	60	0,2	1,50	2
5	7	12	100	100	60	0,2	2,00	2

### 2.2.7. Oksijen Delignifikasyonunun Seçiciliğini Geliştirmek İçin Uygulanan Yöntemler

Glukomannan esaslı bazı balzamların oksijen delignifikasyonu reaksiyon ortamına ilavesiyle selüloz degradasyonu hızının düştüğüne ve daha seçici bir delignifikasyonunun gerçekleştiğine daha önce değinilmişti. Özellikle guar zampkının ilavesi ile oksijen

delignifikasyonu sırasında selüloz DP'sinde hissedilebilir bir artışın olduğu iddia edilmektedir [100].

Bu çalışmada düşük polimerizasyon dereceli suda çözünebilir formda bir hemiselülozik madde olan erik zamkının oksijen delignifikasyonu sırasında seçiciliğe katkısı test edilmiştir. Çalışma kapsamında kullanılacak yeterli miktardaki zamk, erik ağacı gövdesinden katılaşmış formda toplanarak laboratuara getirilmiştir. Hava kurusu haldeki balzamin içerisindeki safsızlıkların uzaklaştırılması için yeterli miktarda saf su içerisinde çözünerek akışkan jel haline getirilmiş ve 2 nolu Gouch krozesinden süzümüştür. Süzütüden 50 ml alınarak bir buharlaştırma kabına konulmuş ve  $103 \pm 2^\circ\text{C}$  deki etüvde değişmeyen ağırlığa gelinceye kadar kurutulmuş ve balzamin katı madde miktarı belirlenmiştir. Oksijen delignifikasyonu ortamına ilave edilecek balzam miktarı tam kuru hamur ağırlığına oranla %1, %2, %3, %4 ve %5 olacak şekilde hesaplanmıştır. Oksijen delignifikasyonu koşulları, daha önce belirlenmiş optimum koşullarda tutulmuş olup işlem değerleri Tablo 9'da topluca gösterilmiştir.

Tablo 9. Erik zamkı takviyeli oksijen delignifikasyonu deney koşulları

Deney No	Oksijen Basıncı ( $\text{kg/cm}^2$ )	Konsantrasyon (%)	Tam kuru hamur (gr)	Sıcaklık ( $^\circ\text{C}$ )	Süre (dak)	MgSO <sub>4</sub> Oranı (%)	Erik Zamkı Oranı (%)	Alkali Oranı, NaOH (%)
1	7	12	100	100	60	0,2	1	2
2	7	12	100	100	60	0,2	2	2
3	7	12	100	100	60	0,2	3	2
4	7	12	100	100	60	0,2	4	2
5	7	12	100	100	60	0,2	5	2

Değişik oranlarda balzam ilavesi ile 5 farklı oksijen delignifikasyonu yapılmış ve her bir işlemin ardından hamurdaki safsızlıkların giderilmesi için hamur musluk suyu ile ince gözenekli elek üzerinde yıkanmıştır. Daha sonra hamurun verimi, kappa numarası ve viskozitesi belirlenerek oksijen delignifikasyonu için en uygun balzam miktarı belirlenmiştir.



## **2.2.8. Kağıt Hamurunun Bazı Özelliklerinin Tayininde Kullanılan Yöntemler**

### **2.2.8.1. Elenmiş Veriminin, İşlem Veriminin ve Genel Verimin Hesaplanması**

Elenmiş verim, pişirme işlemlerinin ardından elekten geçen tam kuru hamur ağırlığının pişirme işleminde kullanılan tam kuru yonga ağırlığına oranı olarak hesaplanmıştır. İşlem verimi, oksijen delignifikasyonundan sonra kazandan boşaltılan hamurun yıkanmasının ardından elde edilen hamurun tam kuru ağırlığının , kazana giren hamurun tam kuru ağırlığına oranı olarak hesaplanmıştır. Genel verim ise tam kuru hamur ağırlığının, elde edildiği tam kuru yonga ağırlığına oranı olarak hesaplanmıştır.

### **2.2.8.2. Kappa Numarası Tayini**

Kappa numarası özel şartlar altında 1 gram tam kuru kağıt hamuru tarafından tüketilen 0,1 N  $KMnO_4$  çözeltisinin ml cinsinden miktarıdır. Çam odununun sülfat yöntemi ile elde edilmiş kağıt hamurundan belirlenen kappa numarası ile 0,147 faktörünün çarpılması sonucu elde edilen değer % olarak hamurda kalan klason lignini vermektedir. Bu nedenle kappa numarası ağartma derecesinin belirlenmesinde, ligninden arındırılmış verim miktarının belirlenmesinde ve ağartmada kullanılacak kimyasal madde miktarının hesaplanmasında dikkate alınması gereken önemli bir faktördür[7],[106].

Kappa numarası tayini TAPPI T 236 om-99 standardına göre her hamur için iki kez belirlenerek ortalamaları alınmıştır.[106].

### **2.2.8.3. Kağıt Hamurunun Viskozitesinin Belirlenmesi**

Selülozun polimerizasyon derecesi (DP) ile ilişkili olan viskozite değeri dolaylı olarak hamurun direnç özelliklerini de etkileyen önemli bir faktördür. Özellikle kağıdın yırtılması ve gerilmesi ile ilgili direnç değerleri viskozite artışı ile paralel olarak artmaktadır [108].

Viskozite tayini SCAN-C 15:62 standardına uygun olarak yapılmış olup hamur, 0,5M bakiretilendiamin (CED) çözeltisinde çözündürüldükten sonra pipet tipi viskozimetre kullanılarak bağıl viskozitesi bulunmuş, daha sonra bu değer Martin'in formülüne göre

düzenlenen tablodan  $\text{cm}^3/\text{gr}$  olarak gerçek viskoziteye dönüştürülmüştür. Hesaplanan viskozite ile hamurun polimerizasyon derecesi arasında aşağıdaki gibi bir ilişki vardır:

$$DP^{0,905} = 0,75 \times \text{Viskozite}$$

Viskozite tayini her hamur örneği için iki kez tekrarlanmış olup sonuçlar ortalama olarak verilmiştir [109].

#### 2.2.8.4. Delignifikasyon Derecesi ve Bağlı Bozunmanın Hesaplanması

Delignifikasyon derecesi uygulanan işlemler sonrası hamurdan, ligninin ne kadarlık kısmının uzaklaştırıldığı hakkında bilgi veren önemli bir parametredir. Delignifikasyon derecesi aşağıda belirtilen formüle göre hesaplanmaktadır.

$$\text{Delignifikasyon derecesi} = [(K_a - K_b) / K_a] \times 100$$

Burada;

$K_a$  : Oksijen delignifikasyonu öncesi kappanın sayısı

$K_b$  : Oksijen delignifikasyonu sonrası kappanın sayısıdır.

Bağlı bozunma oksijen delignifikasyonu sırasında birim kappanın sayısı azalmasına karşılık gelen viskozite kaybı olup bir ölçüde oksijen delignifikasyonu işleminin seçiciliği hakkında bilgi vermektedir. Bağlı bozunma aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır [4].

$$\text{Bağlı bozunma} = \Delta\eta / \Delta K = (\eta_a - \eta_b) / (K_a - K_b)$$

Burada;

$\Delta\eta$  : Oksijen delignifikasyonu öncesi ve sonrasındaki belirtilen hamur viskozitesi farkı ( $\eta_a - \eta_b$ )

$\Delta K$  : Oksijen delignifikasyonu öncesi ve sonrasındaki belirtilen kappanın sayısı farkıdır ( $K_a - K_b$ ).

### 2.2.8.5. Deneme Kağıtlarının Parlaklıklarının Belirlenmesi

Kağıt hamurunun parlaklıklarını belirlemek için tam kuru 2 gram hamur alınmış ve iyice disintigre edildikten sonra Frank'ın Rapid Köthen laboratuvar deneme kağıdı makinesinde deneme kağıdı yapılmıştır.

Deneme kağıtlarının parlaklıkları ISO 2470-1977 (E) standardına göre Minolta-Spektrofotometre CM-2600d parlaklık ölçme cihazı ile belirlenmiştir [110]. Parlaklık ölçümleri, deneme kağıtları ışığı geçirmeyecek şekilde dörde katlanarak aşağıdaki koşulları sağlayacak şekilde 5 ayrı ölçüm ile gerçekleştirilmiştir:

MASK / GLOSG	: M / I+E
UV Ayarları	: UV %0
Aydınlatici 1	: D65
Aydınlatici 2	: C
Observer (gözlemleyici)	: 10°C
Ekran	: Diff&ABS
Renk Genişliği	: B ISO 2470
Auto Avg	: 1
Gecikme Zamanı	: 0,05

### 3. BULGULAR

#### 3.1. Doğu Ladininden Sülfat Yöntemi ile Kağıt Hamuru Üretimine Ait Bulgular

Ladin odunu yongalarından ağartılabilir vasıfta sülfat hamuru üretiminde en uygun koşulları belirlemek için aktif alkali oranı %18, sülfidite oranı %25, Sıcaklık 170°C ve çözelti/yonga oranı 4/1 tutularak farklı pişirme süreleri için beş ayrı çalışma yapılmıştır. Elde edilen hamurlara ait bazı değerler Tablo 10'da gösterilmiştir.

Tablo 10. Optimizasyon sonucu elde edilen hamurların verim ve kimyasal özelliklerine ait bulgular

Pişirme No	1	2	3	4	5
Süre (dak.)	30	60	120	180	240
Siyah Çöz. pH'ı	12,43	12,36	12,52	12,40	12,24
Elenmiş Verim (%)	48,64	47,19	45,98	43,85	42,29
Elek Artığı (%)	0,60	0,15	0,04	0,013	0,006
Hamur Viskozitesi (cm <sup>3</sup> /gr)	1048,32	917,2	743,97	662,93	550,75
Kappa Numarası	51,90	33,25	24,7	22,8	20,94

#### 3.2. Doğu Ladini Sülfat Hamurunun Oksijen Delignifikasyonunun Optimizasyonu

Ladin odununun yongalarından ağartılabilirlik açısından en uygun koşulda üretilen sülfat hamurunun oksijen delignifikasyonu koşullarının optimize edilmesinde sıcaklık 100°C, oksijen basıncı 7 kg / cm<sup>2</sup>, süre 60 dakika, MgSO<sub>4</sub> oranı %0,2 ve hamur konsantrasyonu %12 düzeyinde sabit tutulup alkali oranı değiştirilerek 5 farklı oksijen delignifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Uygulamaların ardından belirlenen hamur özelliklerine ait bulgular Tablo 11'de gösterilmiştir.

Tablo 11. Doğu ladini kraft hamurlarının oksijen delignifikasyonunun optimizasyonu sonucu elde edilen bulgular

Deney No	1	2	3	4	5
NaOH Oranı (%)	%1	%2	%3	%4	%5
Siyah Çözelti pH'ı	9,22	10,37	11,17	12,16	12,37
İşlem Verimi (%)	99,15	98,42	97,98	96,36	96,14
Toplam Verim (%)	46,79	46,44	46,24	45,47	45,37
Viskozite (cm <sup>3</sup> /gr)	838,94	793,04	751,52	712,54	697,23
Kappa Numarası	24,56	18,10	14,10	13,08	12,44
Delignifikasyon Derecesi (%)	26,13	45,56	57,59	60,66	62,59
Bağlı Bozunma	9,01	8,20	8,65	10,14	10,57

### 3.3. Oksijen Delignifikasyonunun Aktivasyonuna Ait Bulgular

#### 3.3.1. Nitrik Asit Ön İşlemini Takiben Uygulanan Oksijen Delignifikasyonu ile Elde Edilen Hamurlara Ait Bulgular

Tablo 11'deki bulguların irdelenmesi ile belirlenen en uygun Oksijen delignifikasyonu işleminin, hamurun belirli oranlarda nitrik asit ön işleminin ardından uygulanmasıyla üretilen hamurların, bazı önemli özelliklerine ait bulgular Tablo 12'de gösterilmiştir.

Tablo 12. Nitrik asit ön muameleli oksijen delignifikasyonu sonucu elde edilen hamurların, verim, parlaklık ve kimyasal özelliklerine ait bulgular

Deney No	Kontrol	1	2	3	4
HNO <sub>3</sub> Oranı	%0	%0,5	%1	%2	%3
Siyah Çözelti pH'ı	10,37	9,90	9,85	9,97	9,90
İşlem Verimi (%)	98,42	97,73	97,31	97,10	97,06
Toplam Verim (%)	46,44	46,12	45,92	45,82	45,80
Kappa Numarası	18,10	17,94	17,64	17,41	16,58
Viskozite (cm <sup>3</sup> /gr)	793,04	794,00	801,00	806,00	792,00
Delignifikasyon Derecesi (%)	45,56	46,04	46,94	47,63	50,14
Bağlı Bozunma	8,20	8,04	7,44	7,02	7,51
Parlaklık (ISO)	37,10	37,17	37,63	37,73	38,41

### 3.3.2. Perasetik Asit (Paa) Ön İşlemini Takiben Uygulanan Oksijen Delignifikasyonu ile Elde Edilen Hamurlara Ait Bulgular

Ladin kraft hamurlarının belirli miktarlarda perasetik asit ile ön işleme uğratılmasının ardından oksijen delignifikasyonuna tabi tutulması sonucu elde edilen hamurların bazı özellikleri Tablo 13’de gösterilmiştir.

Tablo 13. Perasetik asit ön muameleli oksijen delignifikasyonu sonucu elde edilen hamurların, verim, parlaklık ve kimyasal özelliklerine ait bulgular

Deney No	Kontrol	1	2	3	4
Perasetik asit Oranı (%)	%0	%0,5	%1	%2	%3
Siyah Çözelti pH’ı	10,37	9,78	9,72	9,70	9,69
İşlem Verimi (%)	98,42	97,67	97,65	97,64	96,89
Toplam Verim (%)	46,44	46,09	46,08	46,07	45,72
Kappa Sayısı	18,10	17,51	16,99	16,89	16,71
Viskozite (cm <sup>3</sup> /gr)	793,04	799,56	796,88	790,20	788,97
Delignifikasyon Derecesi (%)	45,56	47,34	48,90	49,35	49,74
Bağıl Bozunma	8,20	7,47	7,40	7,74	7,75
Parlaklık (ISO)	37,10	37,24	37,58	37,93	38,19

### 3.3.3. Klor Ön İşlemini Takiben Uygulanan Oksijen Delignifikasyonu ile Elde Edilen Hamurlara Ait Bulgular

Tablo 14’de Klor ön muameleli oksijen delignifikasyonu sonucu elde edilen hamurların verim, kappa, viskozite, parlaklık, delignifikasyon derecesi, bağıl bozunma ve pH değerleri verilmiştir.

Tablo 14. Klor ön muameleli oksijen delignifikasyonu sonucu elde edilen hamurların, verim, parlaklık ve kimyasal özelliklerine ait bulgular

Deney No	Kontrol	1	2	3	4
Klor Oranı (%)	%0	%0,5	%1	%2	%3
Siyah Çözelti pH'ı	10,37	9,57	9,36	9,02	8,65
İşlem Verimi (%)	98,42	97,84	97,53	95,53	95,44
Toplam Verim (%)	46,44	46,17	46,02	45,08	45,04
Kappa Sayısı	18,10	17,00	16,87	16,35	16,03
Viskozite (cm <sup>3</sup> /gr)	793,04	789,00	825,68	843,00	845,65
Delignifikasyon Derecesi (%)	45,56	48,87	49,26	50,82	51,79
Bağlı Bozunma	8,20	7,89	5,59	4,39	4,16
Parlaklık (ISO)	37,10	37,58	36,53	35,79	35,73

### 3.4. Oksijen Delignifikasyonunu Takviye Edici Uygulamalara Ait Bulgular

#### 3.4.1. Oksijen Delignifikasyonunun Peroksit ile Takviye Edilmesine Ait Bulgular

Daha önce belirlenmiş olan en uygun oksijen delignifikasyonu koşulları baz alınarak, reaksiyon ortamına belirli miktarda hidrojen peroksit ilavesiyle gerçekleştirilen oksijen delignifikasyonu uygulamaları sonucu elde edilen hamurların bazı özellikleri Tablo 15'de verilmiştir.

Tablo 15. Hidrojen peroksit takviyeli oksijen delignifikasyonu sonucu elde edilen hamurların, verim, parlaklık ve kimyasal özelliklerine ait bulgular

Deney No	Kontrol	1	2	3	4
Hidrojen peroksit Oranı (%)	%0	%0,5	%1	%2	%3
Siyah Çözelti pH'ı	10,37	9,99	9,96	9,87	9,90
İşlem Verimi (%)	98,42	98,64	96,97	96,56	96,25
Toplam Verim (%)	46,44	46,25	45,76	45,57	45,42
Kappa Sayısı	18,10	17,40	16,82	16,48	15,74
Viskozite (cm <sup>3</sup> /gr)	793,04	816,34	814,40	796,40	790,08
Delignifikasyon Derecesi (%)	45,56	47,67	49,41	50,44	52,66
Bağlı Bozunma	8,20	6,16	6,26	7,20	7,26
Parlaklık (ISO)	37,10	37,78	39,83	40,53	41,96

### 3.4.2. Oksijen Delignifikasyonunun Sodyum Perborat ile Takviye Edilmesine Ait Bulgular

Belirli miktarda sodyum perborat katkısı ile daha önce belirlenen oksijen delignifikasyonu koşulları kullanılarak gerçekleştirilen oksijen delignifikasyonu sonucu elde edilen hamurların özellikleri Tablo 16'da verilmiştir.

Tablo 16. Sodyum perborat monohidrat takviyeli oksijen delignifikasyonu sonucu elde edilen hamurların, verim, parlaklık ve kimyasal özelliklerine ait bulgular

Deney No	Kontrol	1	2	3	4	5
SPBMH Oranı (Aktif O <sub>2</sub> %)	%0	0,25	0,50	1,00	1,50	2,00
Siyah Çözelti pH'ı	10,37	9,72	9,87	9,78	9,83	9,91
İşlem Verimi (%)	98,42	98,67	97,03	96,88	97,63	96,77
Toplam Verim (%)	46,44	46,30	45,79	45,72	45,69	45,67
Kappa Sayısı	18,10	16,67	15,64	14,10	13,69	12,84
Viskozite (cm <sup>3</sup> /gr)	793,04	790,35	784,53	766,61	726,76	707,8
Delignifikasyon Derecesi (%)	45,56	49,86	52,96	57,59	58,82	61,38
Bağlı Bozunma	8,20	7,65	7,53	7,86	9,74	10,26
Parlaklık (ISO)	37,10	39,41	39,93	42,55	44,88	46,73

### 3.5. Şeker Esaslı Balzam Katkılı Oksijen Delignifikasyonu ile Elde Edilen Hamurlara Ait Bulgular

Oksijen delignifikasyonu ortamına belirli miktarda erik zıncığı ilave edilerek gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen hamurların bazı önemli özelliklerine ait bulgular Tablo 17'de gösterilmiştir.



Tablo 17. Erik zamkı takviyeli oksijen delignifikasyonu sonucu elde edilen hamurların, verim, parlaklık ve kimyasal özelliklerine ait bulgular

Deney No	Kontrol	1	2	3	4	5
Erik Zamkı Oranı (%)	%0	%1	%2	%3	%4	%5
Siyah Çözelti pH'ı	10,37	10,15	10,19	9,74	9,39	9,22
İşlem Verimi (%)	98,42	97,48	98,05	97,68	97,13	97,30
Toplam Verim (%)	46,44	46,33	46,27	46,09	45,99	45,92
Kappa Sayısı	18,10	17,94	17,93	18,12	18,15	18,49
Viskozite (cm <sup>3</sup> /gr)	793	828	852	857	858	859
Delignifikasyon Derecesi (%)	45,56	46,04	46,08	45,50	45,41	44,39
Bağlı Bozunma	8,20	5,82	4,26	3,98	3,96	3,94
Parlaklık (ISO)	37,10	36,46	36,83	36,41	36,14	35,59

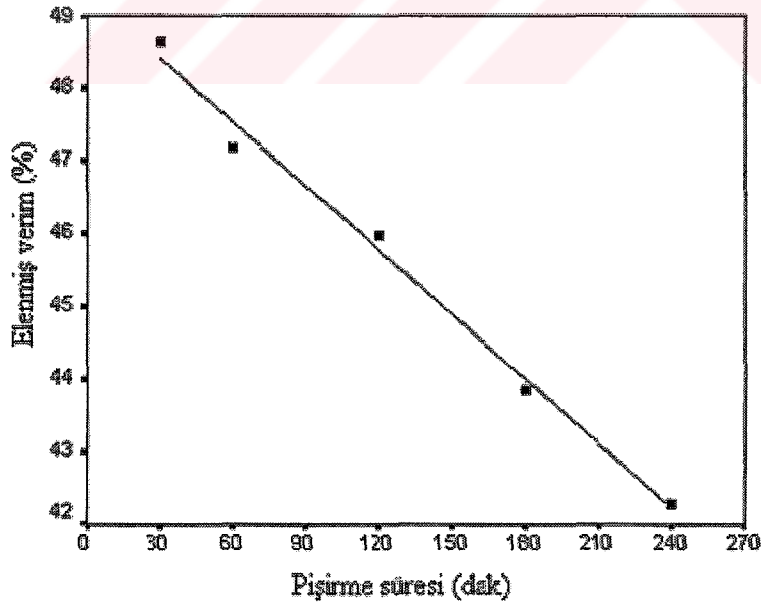
## 4. İRDELEME ve DEĞERLENDİRMELER

### 4.1. Doğu Ladini Odunundan Sülfat Yöntemi ile Kağıt Hamuru Üretimine Ait Bulguların İrdelenmesi

Piştirme süresi 30, 60, 120, 180, ve 240 dakika olarak değiştirilerek, yapılan beş adet pişirmeye ait verim ve bazı kimyasal özellikler, bulgular bölümündeki Tablo 7’de verilmiştir. Aşağıda piştirme süresinin, verim, viskozite, kappa numarası değerleri üzerine etkisi alt başlıklar altında incelenmiştir.

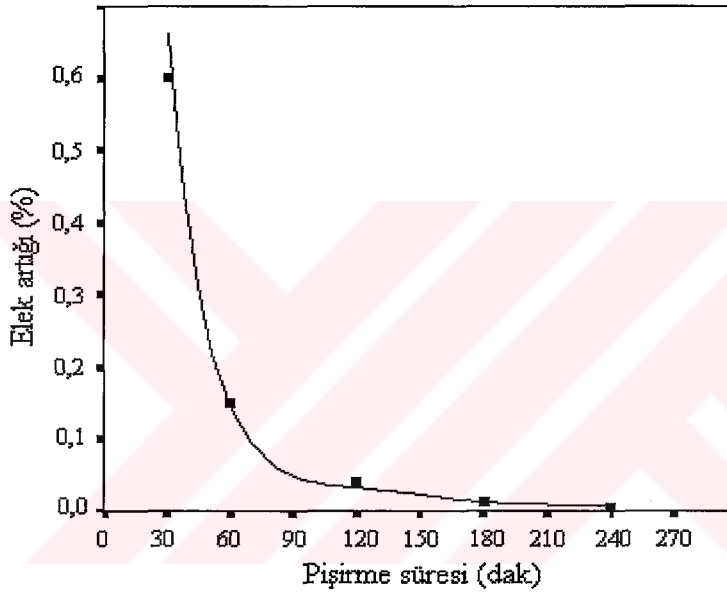
#### 4.1.1. Piştirme Süresinin Elenmiş Verim Üzerine Etkisi

Piştirme süresinin verim üzerine etkisini incelemek amacıyla gerçekleştirilen çalışmada; sülfidite %25, aktif alkali oranı %18, sıcaklık 170°C’de sabit tutularak piştirme süresi 30, 60, 120, 180, 240 dakika olacak şekilde değiştirilmiştir. Çalışma sonunda elde edilen elenmiş verim değerleri Şekil 23’de, elek artığı miktarı ise şekil 24’de verilmiştir.



Şekil 23. Piştirme süresinin elenmiş verim üzerine etkisi

Şekil 23'deki grafikten görüldüğü gibi pişirme süresinin artırılması ile verimde doğrusal bir azalma meydana gelmektedir. Yarım saatlik pişirme ile verim %48,64 olarak belirlenirken dört saatlik pişirme ile verim %42,29'a kadar gerilemiştir. Bunun nedeni reaksiyon süresinin artırılması ile daha fazla miktarda ligninin ve hemiselülozun uzaklaşmasıdır. Verim ve elek artışı oranı birlikte değerlendirildiğinde, 30 dakikalık pişirme neredeyse liflere ayrılma noktasına denk gelmektedir. Bunu 30 dakikalık pişirmeye göre elek artışı oranının, 60 dakikalık pişirmede 1/4 oranında azalmış olması açıkça göstermektedir.

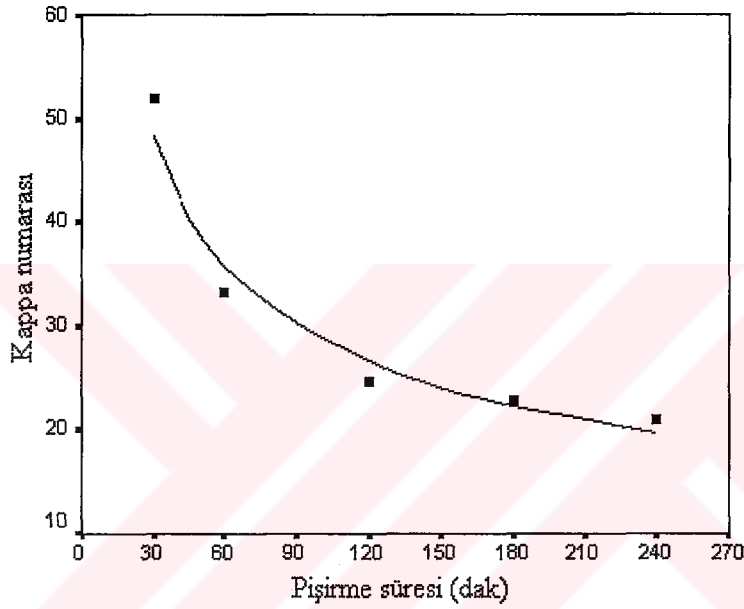


Şekil 24. Pişirme süresinin elek artışı oranına etkisi

Şekil 24'de ise elek artışı miktarları verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi işlem süresinin artırılması ile yongalar daha etkili bir şekilde pişmekte, 60 dakikalık pişirmede elek artışı % 0,2'nin altına düşmektedir. Ayrıca grafikten, 120 dakikalık pişirme süresinden sonra elek artışı oranının çok düşük bir seviyeye düştüğü görülmektedir. Bunun nedeni pişirme sırasında kullanılan yonga boyutlarının oldukça homojen olması ve budak, reaksiyon odunu v.b. kusurları içermemesinden kaynaklanmış olabilir.

#### 4.1.2. Pişirme Süresinin Kappa numarası Üzerine Etkisi

Kappa numarası, pişirme sırasında odunun içerdiği ligninin ne kadarlık bir kısmının uzaklaştırılabildiği hakkında bilgi veren önemli bir parametredir. Şekil 25’de pişirme süresinin kappa numarası üzerine etkisi görülmektedir. Grafikten görüldüğü gibi pişirme süresinin artırılması ile kappa numarası azalmakta dolayısı ile hamurdan uzaklaştırılan lignin miktarı da artmaktadır.

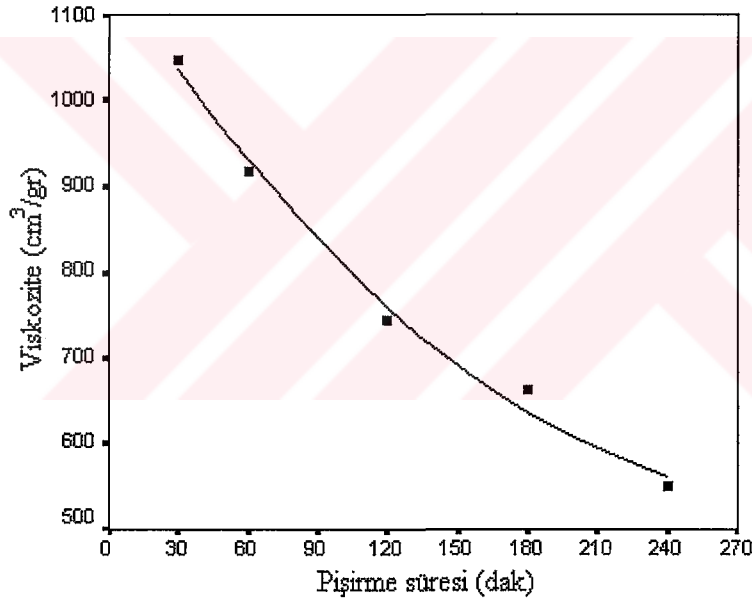


Şekil 25. Pişirme süresinin kappa numarası üzerine etkisi

Grafik incelendiğinde kappa numarasındaki azalışın 120 dakikalık pişirme süresine kadar yüksek olduğu 120 dakikadan sonra kappa numarasındaki azalışın düştüğü görülmektedir. Şekil 23’ de görülen verim değerinde ise doğrusal bir verim kaybı gözlenmektedir. Buradan 120 dakikalık pişirme süresinin ardından ligninin yanında karbonhidrat fraksiyonunda kaybın olduğu, özellikle hemiselülozların önemli ölçüde uzaklaşmaya başladığı söylenebilir.

#### 4.1.3. Pişirme Süresinin Viskozite Üzerine Etkisi

Şekil 26'da pişirme süresinin viskozite değeri üzerine etkisi görülmektedir. Viskozite değeri selülozun polimerizasyon derecesi (DP) ile ilişkili olan, dolaylı olarak hamurun direnç özelliklerini de etkileyen önemli bir faktördür. Özellikle kağıdın yırtılması ve gerilmesi ile ilgili direnç değerleri viskozite artışı ile paralel olarak artmaktadır. Bu durumda kağıtçılık açısından viskozite değerinin düşük olması istenmeyen bir durumdur. Şekil 26'daki grafik incelendiğinde pişirme süresinin artırılması ile viskozitenin doğrusala yakın bir şekilde azaldığı görülmektedir. 30 dakikalık pişirme süresinde elde edilen hamurun viskozitesi  $1048 \text{ cm}^3/\text{g}$  iken bu değer 240 dakikalık pişirmede  $550 \text{ cm}^3/\text{g}$  gibi kabul edilemeyecek bir düzeye kadar düşmektedir.



Şekil 26. Pişirme süresinin viskozite değeri üzerine etkisi

Yazı ve baskı kağıdı üretiminde kullanılabilen ölçekte kağıt yapımına olanak sağlayan, ağartılabilir vasıfta bir sülfat hamuru üretiminde aranan en önemli özellik; hamurun olabildiğince yüksek DP değerinde ve mümkün olduğunca düşük lignin içeriğinde pişirilmesidir. Ağartma öncesinde oksijen delignifikasyonu uygulanacak ise hamur verimi de gözetilerek, 30-35 kappa numarasında ve mümkün olan en yüksek hamur viskozite düzeyinde pişirme işleminin sonlandırılması gerekir. Çünkü oksijen delignifikasyonu işlemiyle karbonhidrat fraksiyonunda kayıp olmaksızın ve verim

korunarak kalıntı lignin miktarının, %45-50'ye kadar azaltılması mümkündür [4]. Böylece elde edilen hamur daha az ağartıcı kimyasal sarfi ile daha kolay bir şekilde ağartılabilmektedir.

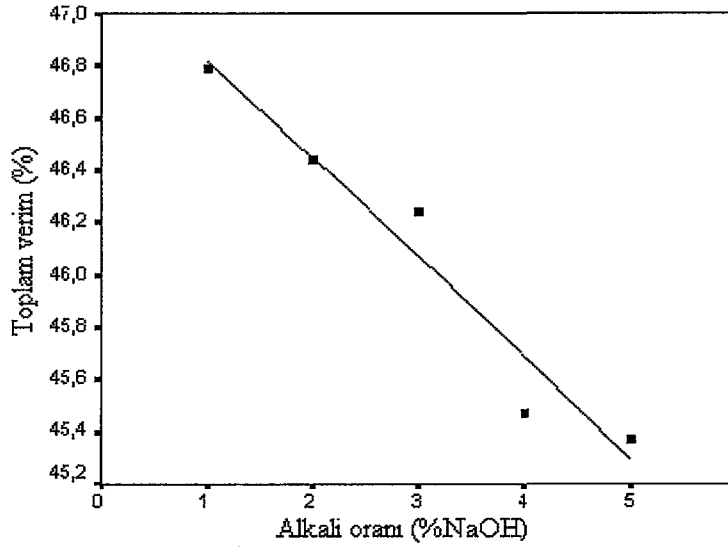
Ladin odunu yongası kullanılarak yapılan sülfat pişirmesinde en yüksek elenmiş hamur verimi % 48,6 ve en yüksek viskozite değeri 1048 cm<sup>3</sup>/g değeri ile 30 dakikalık pişirme süresinde elde edilmiştir. Bu hamurun kappa numarası 52 olup ağartılabilir bir hamur için oldukça yüksektir. Süre 60 dakikaya çıkarıldığında, elenmiş hamur verimi yalnızca %15'luk kayıpla kappa numarası 33'e , viskozite ise 917 cm<sup>3</sup>/g'a düşmektedir. Sürenin daha da artırılması, delignifikasyon hızını artırırken hamur verimi ve viskozitesinde ciddi kayıplara neden olmaktadır. Bu nedenle ladin odunundan ağartılabilir özellikte hamur elde etmek için %18 aktif alkali, %25 sülfidite, 170°C sıcaklık ve 4/1 çözelti/yonga oranı sabit alınıp 60 dakikalık pişirme süresi yeterli olmaktadır.

#### **4.2. Doğu Ladini Kraft Hamurlarının Oksijen Delignifikasyonuna Ait Bulguların Değerlendirilmesi**

Alkali oranı; %1, %2, %3, %4 ve %5 NaOH olarak değiştirilerek, 100°C sıcaklık, 7 kg/cm<sup>2</sup> oksijen basıncı, %0,2 MgSO<sub>4</sub> ilavesi ve 60 dakikalık işlem süresi ile gerçekleştirilen 5 adet oksijen delignifikasyonu kademesine ait sonuçlar, bulgular başlığı altında Tablo 11'de verilmiştir. Aşağıda alkali oranının, toplam verim, kappa numarası, delignifikasyon derecesi, viskozite ve bağlı bozunma değeri üzerine etkileri incelenmiştir.

##### **4.2.1. Alkali Oranının (NaOH) Hamur Verimi Üzerine Etkisi**

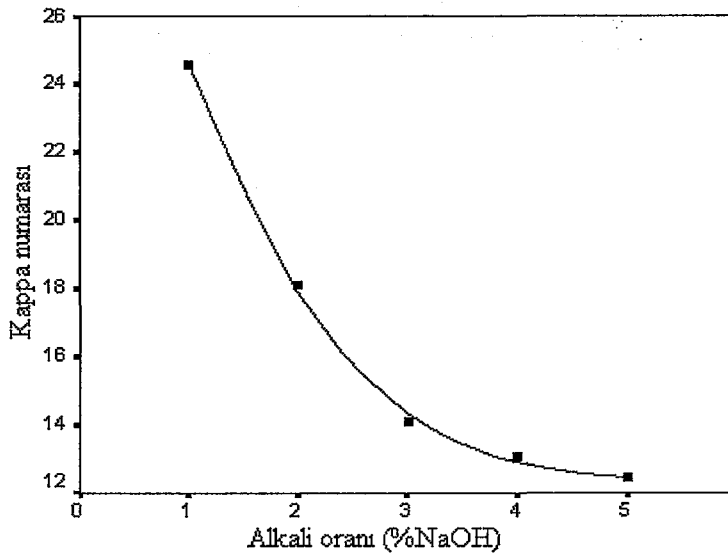
Şekil 27'de alkali oranın oksijen delignifikasyonu sonrası ölçülen toplam verim değeri üzerine etkisi görülmektedir. Grafikten görüldüğü gibi alkali oranının artırılması ile verimde doğrusal bir azalış görülmektedir. Bunun nedeni reaksiyona giren alkali miktarının artırılması ile hamurdan daha fazla bileşenin ayrılmasına bağlanmıştır. Ancak yine de pişirme işlemine göre verim kaybı daha tedricidir.



Şekil 27. Alkali oranının oksijen delignifikasyonunun toplam verim değeri üzerine etkisi

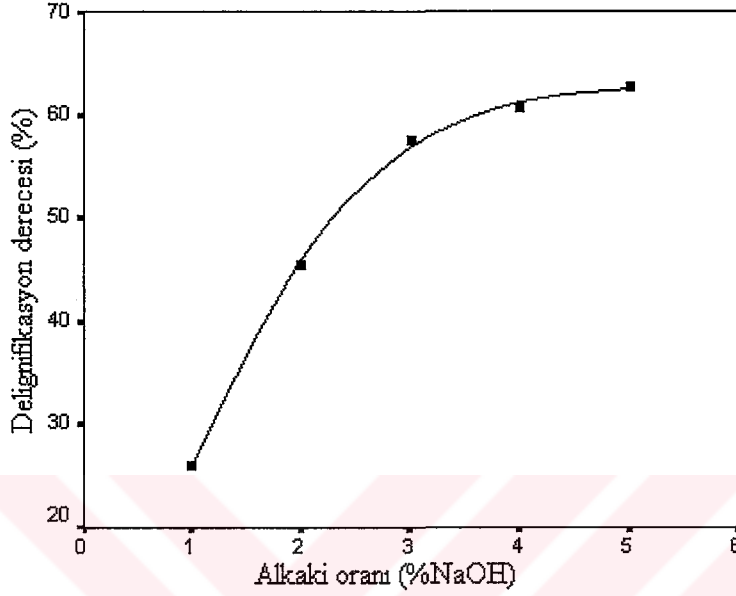
#### 4.2.2. Alkali Oranının Kappa Numarası ve Delignifikasyon Derecesi Üzerine Etkisi

Şekil 28'de alkali oranının kappa numarası üzerine etkisi görülmektedir. Literatürde de belirtildiği gibi alkali oranının artırılması ile kappa numarası azalmakta ayrıca daha hızlı bir delignifikasyon gerçekleşmektedir [4]. Grafik incelendiğinde %3 NaOH oranına kadar hızlı bir kappa numarası azalması gerçekleşirken %3 NaOH oranından sonra kappa numarasındaki azalış yavaşlamaktadır.



Şekil 28. Alkali oranının kappa numarası üzerine etkisi

Buna benzer bir etki, kappa numarasıyla doğrudan ilişkili olan şekil 29'da alkaliye göre değişimi verilen delignifikasyon derecesinde de görülmektedir. Delignifikasyon derecesi hamurdan ne kadar ligninin uzaklaştırıldığını belirten bir parametredir.



Şekil 29. Alkali oranının delignifikasyon derecesi üzerine etkisi

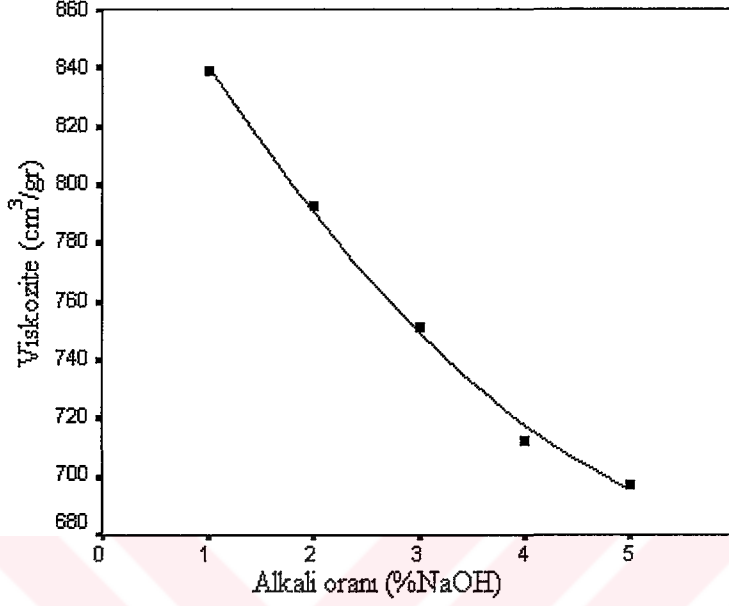
Şekil 29'daki grafik incelendiğinde delignifikasyon eğrisinin büküm noktası %3 alkali kullanımına karşılık gelmektedir. Diğer bir ifade ile %3 NaOH oranına kadar delignifikasyonun hızlı bir şekilde arttığı, %3 NaOH oranından sonra bu artışın yavaşladığı görülmektedir. Tek kademeli oksijen delignifikasyonu üzerine yapılan çalışmalarda çam odunu sülfat hamuru için en uygun delignifikasyon oranı %45-50 olarak belirlenmiştir [4]. En uygun alkali oranının belirlenmesinde delignifikasyon yanında hamur viskozitesinin de hesaba katılması uygun olacaktır.

#### 4.2.3. Alkali Oranının Viskozite ve Bağlı Bozunma Değeri Üzerine Etkisi

Şekil 30' da alkali oranının viskozite değeri üzerine etkisi görülmektedir. Yapılan bazı çalışmalarında belirttiği gibi alkali miktarının artırılması ile delignifikasyon reaksiyonlarının seçiciliği azalmakta dolayısı ile karbonhidrat fraksiyonu üzerine de yönelen ataklar sonucunda hamur verimi ve viskozitesinde önemli kayıplar meydana

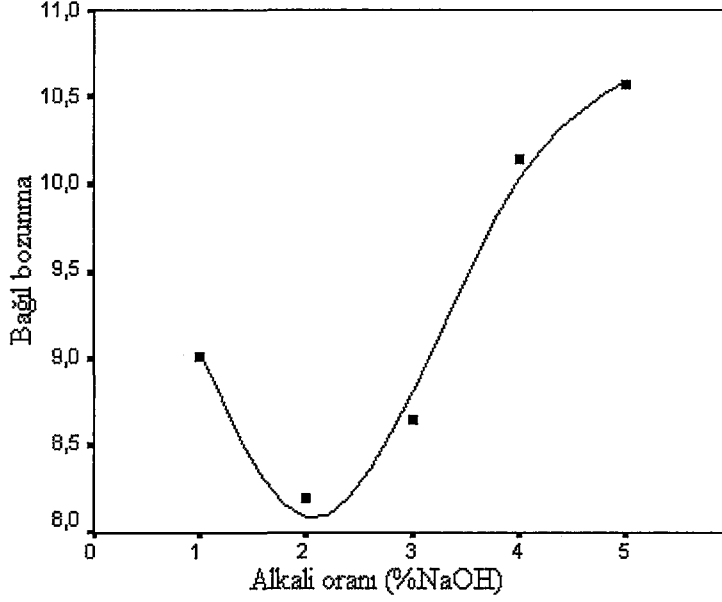


gelmektedir [4]. Bu nedenle en uygun oksijen delignifikasyonu koşullarının belirlenmesinde kapa numarası ve hamur viskozitesinin birlikte değerlendirilmesi gerekir.



Şekil 30. Alkali oranının hamur viskozitesi üzerine etkisi

Şekil 31’de alkali oranının bağıl bozunma değeri üzerine etkisi görülmektedir. Viskozite ve kapa numarası ile doğrudan ilişkili olan bağıl bozunma değeri oksijen delignifikasyonu boyunca birim delignifikasyon artışına karşılık gelen bozunma (depolymerizasyon) hızını vermektedir. Grafikten görüldüğü gibi bağıl bozunma değeri %2 alkali oranında minimuma inmekte, bu orandan sonra tekrar artmaktadır. Grafiğe göre %2 NaOH oranına kadar etkili bir delignifikasyonun hızı en yüksek iken, %2 NaOH oranından sonra selülozun bozunması (DP azalması) delignifikasyon reaksiyonlarının önüne geçmektedir.



Şekil 31. Alkali oranının bağıl bozunma değeri üzerine etkisi

Elde edilen tüm bu veriler birlikte değerlendirildiğinde oksijen delignifikasyonu için en uygun alkali oranının %2'lik NaOH ilavesi ile gerçekleştiği tespit edilmiştir. %2 NaOH kullanılarak uygulanan oksijen delignifikasyonu sonrasında viskozite değeri  $793.04 \text{ cm}^3/\text{g}$ , delignifikasyon derecesi %46 olarak belirlenmiştir.

#### 4.3. Oksijen Delignifikasyonunun Aktivasyonuna Ait Bulguların Değerlendirilmesi

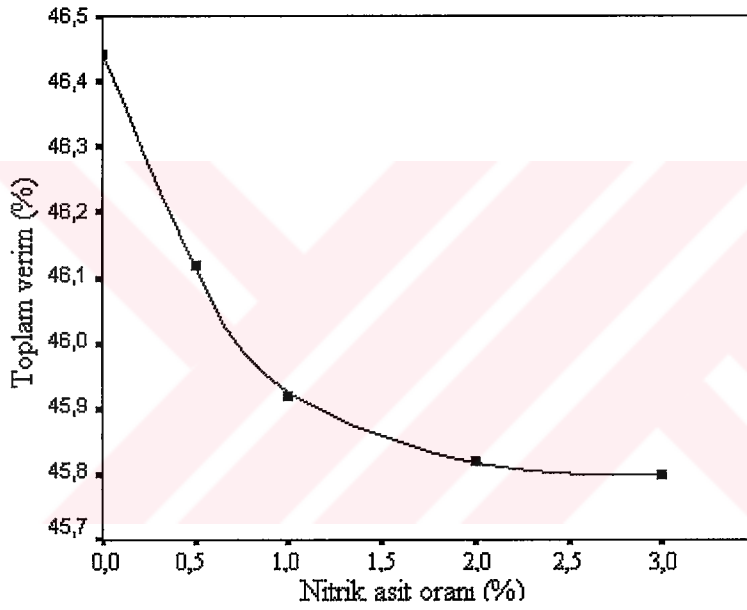
##### 4.3.1. Oksijen Delignifikasyonu Öncesi Nitrik Asit Aktivasyonunun Hamur Özelliklerine Etkisi

Bu çalışmada kağıt hamurları %0,5, %1, %2 ve %3 oranlarında nitrik asit ile ön işleme uğratılmıştır. Bu işlemin ardından hamurlar iyice yıkandıktan sonra daha önce belirlenen optimum koşullar altında oksijen delignifikasyonu kademesine uğratılmıştır. Yapılan dört çalışmaya ait veriler bulgular başlığı altında Tablo 12'de verilmiştir. Aşağıda nitrik asit ön muamelesinin, toplam verim, kappa numarası, delignifikasyon derecesi, viskozite, bağıl bozunma ve parlaklık değeri üzerine etkileri incelenmiştir.

#### 4.3.1.1. Nitrik Asit Ön İşleminin, Oksijen Delignifikasyonu Sonrası Hamur Verimine Etkisi

Şekil 32’de nitrik asit ön muamelesi ile oksijen delignifikasyonu sonrası toplam verim değerinin nasıl etkilendiği görülmektedir. Grafikten görüldüğü gibi verim değeri nitrik asit oranının artırılması ile düşmektedir. Bu azalış, %1 nitrik asit oranına kadar hızlı olup asit oranının bu değerin üzerine artırılmasıyla yavaşlamaya başlamaktadır. Ancak yine de nitrik asit ön işleminin verim üzerindeki etkisi oldukça ılımlıdır.

Verim kayıpları incelendiğinde ön işlem için %0,5, %1, %2 ve %3 nitrik asit kullanımına karşılık hamur verimindeki kayıplar sırasıyla %0,3, %0,5, %0,6 ve %0,75’dir.

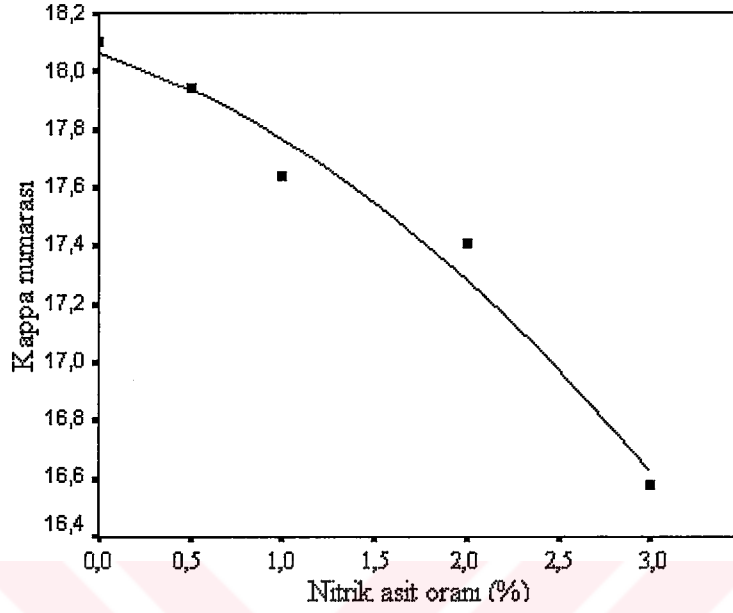


Şekil 32. Nitrik asit ön muamelesinin, oksijen delignifikasyonu sonrası toplam verim değeri üzerine gerçekleştirdiği etki

#### 4.3.1.2. Nitrik asit Ön İşleminin, Oksijen Delignifikasyonu Sonrası Hamurun Kappa Numarası ve Delignifikasyon Derecesi Üzerine Etkisi

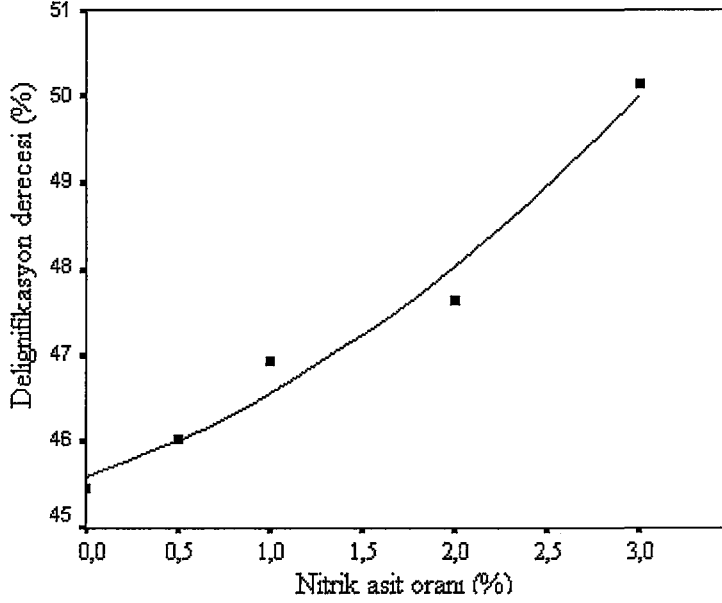
Şekil 33, nitrik asit ön muamelesinin Oksijen delignifikasyonu ardından kappa numarası üzerine nasıl bir etki gerçekleştirdiğini göstermektedir. Yapılan bir kaç çalışmada, nitrik aside benzer etki göstermesi beklenen azot dioksitin, selüloza önemli bir zarar vermeden delignifikasyon derecesini artırdığı ifade edilmektedir [53],[54],[56]. Şekil 33’teki grafikte oksijen delignifikasyonu sonrası ölçülen kappa numarasının, ön muamele

için kullanılan nitrik asit miktarının artırılması ile azaldığı görülmektedir. Kappa numarası %0,5 HNO<sub>3</sub> ilavesi ile 18,10'dan 17,94'e %3 HNO<sub>3</sub> ilavesi ile 16,58' e kadar gerilemiştir.



Şekil 33. Nitrik asit ön muamelesinin, oksijen delignifikasyonu sonrası hamurun kappa numarası üzerine gerçekleştirdiği etki

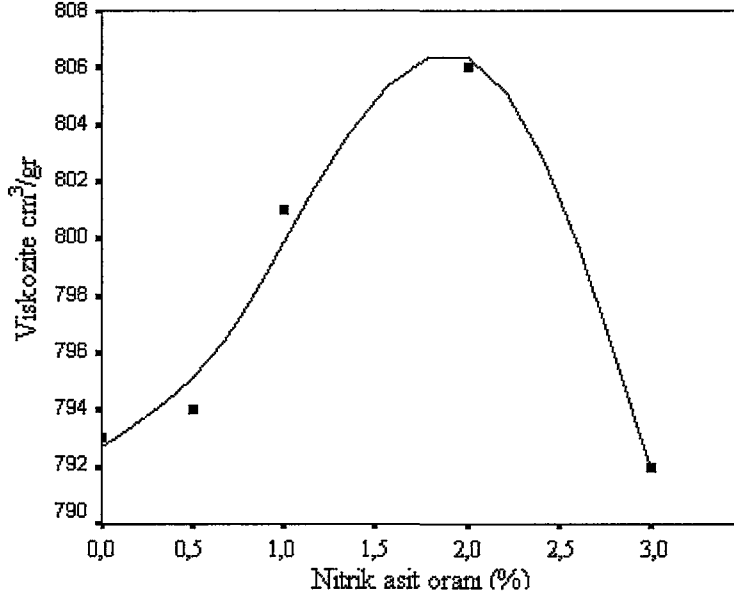
Şekil 34'te nitrik asit ile aktive edildikten sonra oksijen delignifikasyonuna uğratılan hamurdan ne kadar ligninin uzaklaştırıldığını belirten delignifikasyon derecesinin, nitrik asit miktarına göre değişimi verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi aktivasyon için kullanılan nitrik asit miktarının artırılması ile delignifikasyon derecesi de artmaktadır.



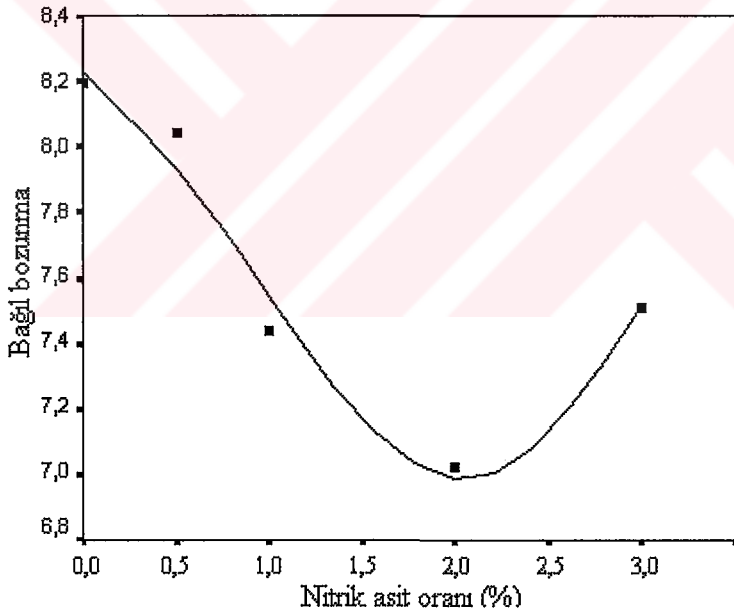
Şekil 34. Nitrik asit ön muamelesinin, oksijen delignifikasyonu sonrası hamurun delignifikasyon derecesi üzerine gerçekleştirdiği etki

#### 4.3.1.3. Nitrik Asit Ön İşleminin, Oksijen Delignifikasyonu Sonrası Hamur Viskozitesi ve Bağlı Bozunma Değerleri Üzerine Etkisi

Şekil 35’de nitrik asit oranının, oksijen delignifikasyonu sonrası ölçülen hamur viskozitesi üzerine etkisi görülmektedir. Grafik incelendiğinde ön muamelede kullanılan nitrik asit oranının artırılması ile viskozite değeri %2 oranına kadar artmaktadır. Bunun nedeni belirli konsantrasyona kadar nitrik asidin asidik hidroliz reaksiyonu vermemesi; yalnızca Dp’si düşük selüloz ve hemiselüloz fraksiyonlarını çözmesi sonucunda hamur viskozitesinin göreceli olarak artmasıdır. Selüloz tayininde de bu sebepten dolayı Kürschner ve Hoffer yönteminde lignini çözmek için nitrik asit kullanılmaktadır [111]. Oksijen delignifikasyonu öncesi hamurun azot dioksit ile aktive edilmesi üzerine yapılan çalışmada lignin yapısı üzerindeki değişimini, Abrahamson ligninin demetilasyonu ile [53] Lindeberg ve Walding ise azot dioksit muamelesi ile kalıntı ligninin eter bağlarının fragmentasyonu sonucu yeni fenolik grupların oluşması, dolayısı ile ligninin reaktivitesinin artması sonucu selülozun oksijen ve diğer radikallerce atağa uğrama olasılığının azalması şeklinde açıklamışlardır [54].



Şekil 35. Nitrik asit ön muamelesinin, oksijen delignifikasyonu sonrası hamur viskozitesi üzerine gerçekleştirdiği etki



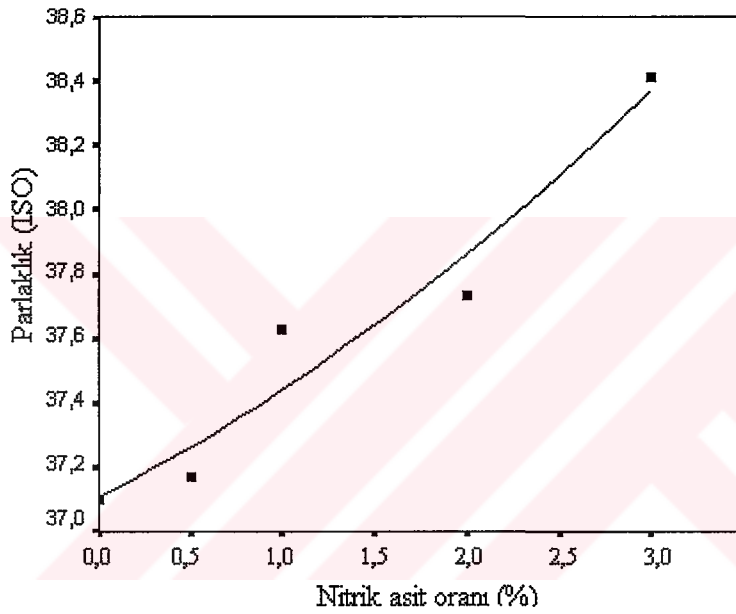
Şekil 36. Nitrik asit ön muamelesinin, oksijen delignifikasyonu sonrası hamurun bağıl bozunma değeri üzerine gerçekleştirdiği etki

Şekil 36'da ise nitrik asit oranının, oksijen delignifikasyonu sonrası ölçülen bağıl bozunma değeri üzerine etkisi görülmektedir. Bu çalışmada da bağıl bozunmanın delignifikasyonun seçiciliği konusunda oldukça açıklayıcı bilgiler verdiği belirlenmiştir. Grafik incelendiğinde bağıl bozunma değeri %2 noktasında en düşük değerini almıştır. Bu

değerden sonra artışa geçmiştir. Bunun anlamı %2 nitrik asit ön muamelesinden sonra reaksiyonların seçiciliğinin azalmaya başlamasıdır.

#### 4.3.1.4. Nitrik Asit Ön İşleminin, Oksijen Delignifikasyonu Sonrası Hamur Parlaklığı Üzerine Etkisi

Şekil 37'den görüldüğü gibi ön muamele sırasında kullanılan nitrik asit miktarının artırılması ile hamurdan uzaklaştırılan lignin miktarına bağlı olarak parlaklık değeri artmaktadır.



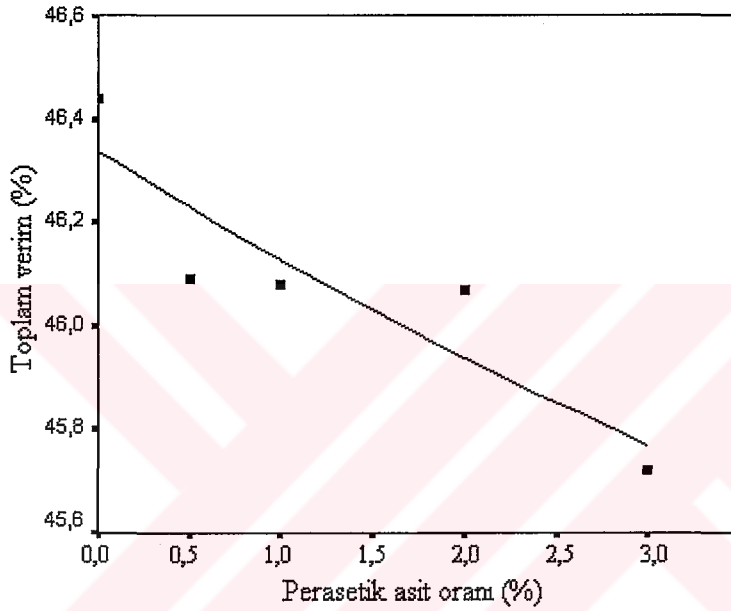
Şekil 37. Nitrik asit ön muamelesinin, oksijen delignifikasyonu sonrası hamurun parlaklık değeri üzerine gerçekleştirdiği etki

#### 4.3.2. Oksijen Delignifikasyonu Öncesi Perasetik Asit Aktivasyonunun Hamur Özelliklerine Etkisi

Perasetik asit ön muameleli oksijen delignifikasyonu sonucu elde edilen hamurların verim, kappa numarası, viskozite, parlaklık, delignifikasyon derecesi, bağıl bozunma ve pH değerleri bulgular kısmında Tablo 13'te verilmiştir. Çalışmada farklı perasetik asit oranında dört deneme gerçekleştirilmiş ve yapılan çalışmalara ait bulgular aşağıda alt başlıklar halinde incelenmiştir.

#### 4.3.2.1. Perasetik Asit Ön İşleminin, Oksijen Delignifikasyonu Sonrası Hamur Verimi Üzerine Etkisi

Şekil 38'den görüldüğü gibi ön muamelede kullanılan perasetik asit oranının artırılması ile oksijen delignifikasyonu sonrası hamurun toplam verimi azalmaktadır. Bu azalışa muhtemelen asidik koşulda uygulanan ön işlem ve bunu takip eden alkali işlem (oksijen delignifikasyonu) sırasında hamurların bazı bileşenlerinin daha fazla oranda ayrılması neden olmaktadır.

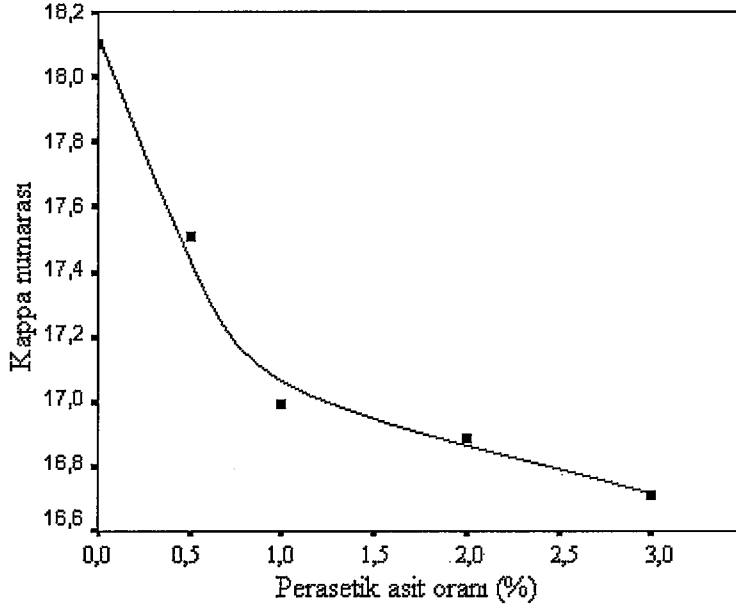


Şekil 38. Perasetik ön muamelesinin, oksijen delignifikasyonu sonrası ölçülen toplam verim değeri üzerine etkisi

#### 4.3.2.2. Perasetik Asit Ön İşleminin, Oksijen Delignifikasyonu Sonrası Hamurun Kappa Numarası ve Delignifikasyon Derecesi Üzerine Etkisi

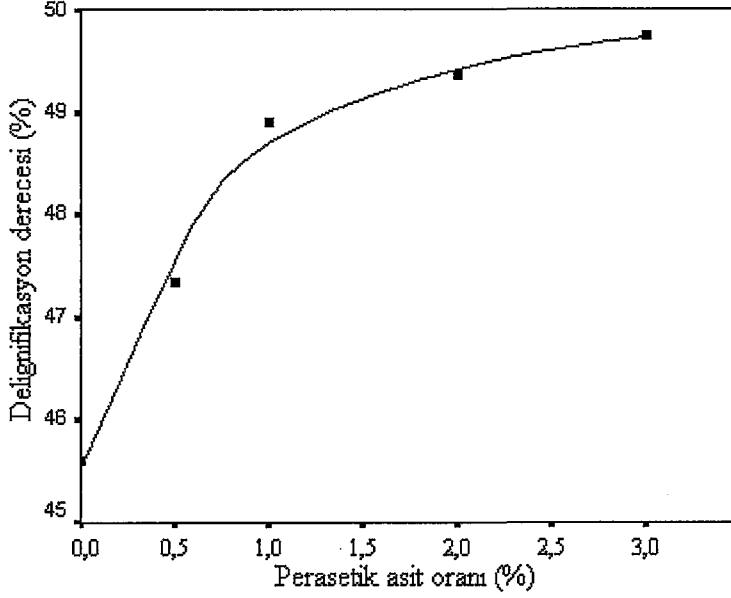
Şekil 39'da perasetik asit ön muamelesinin oksijen delignifikasyonu sonrası kappa numarası üzerine gerçekleştirdiği etki görülmektedir. Grafik incelendiğinde de %1 perasetik asit oranına kadar kappa numarası hızlı bir şekilde azalırken, %1 perasetik asit oranından sonra bu azalış yavaşlamaktadır. %1 perasetik asit ön muamelesi ile kappa numarası 18,10'dan 16,99'a kadar düşürülebilmektedir.





Şekil 39. Perasetik ön muamelesinin, oksijen delignifikasyonu sonrası ölçülen kappa numarası üzerine etkisi

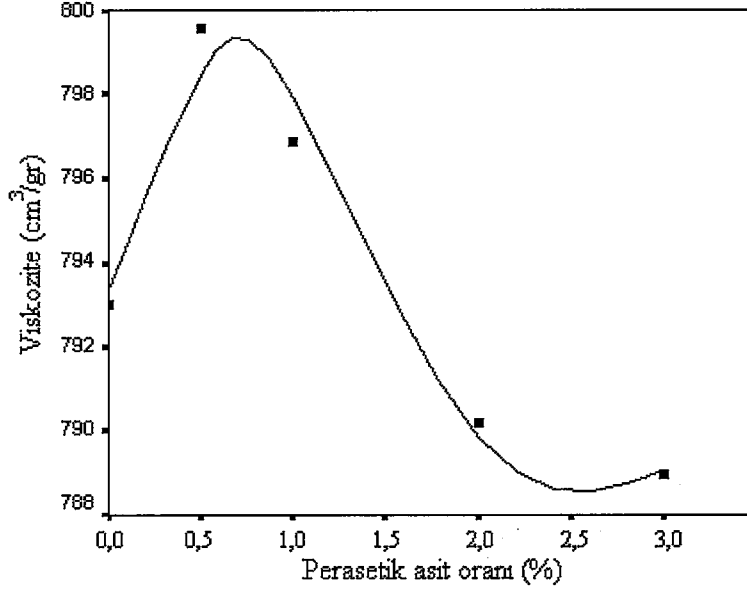
Bu sonuçtan perasetik asidin oldukça etkili bir delignifikasyon ajanı olduğu anlaşılmaktadır. Çünkü perasetik asit lignindeki elektronca zengin aromatik halka sistemini oksitleyebilme özelliğine sahiptir [112]. Şekil 40'ta perasetik asit ön işleminin delignifikasyon derecesi üzerine etkisi görülmektedir. Bu grafikten de, delignifikasyonun %1 perasetik asit ön muamelesine kadar önemli derecede geliştiği görülmektedir. Yapılan bazı çalışmalarda perasetik asit, iki kademeli oksijen delignifikasyonunda ara kademedeki oksijen delignifikasyonunu aktive etmek için kullanılmıştır [107]. Fakat bu çalışmalar sonucunda perasetik asit muamelesinin ligninin reaktifliğini nasıl arttırdığı tam olarak açıklığa kavuşmamıştır. Yapılan bir çalışmaya göre perasetik asit, fenolik bifenil yapısının 5-5 tipini oksitleyip mukonik asit benzeri yapıları oluşturabilmektedir. Belki oluşan bu kondense yapıların degradasyonu, perasetik asit muamelesinden sonra kalıntı ligninin reaktifliğini arttıran sebeplerden biri olabilir. Perasetik asitle işlem sırasında hamurda karboksilik asit gruplarının artabileceği ifade edilmiştir [113]. Yapılan bir diğer çalışmada perasetik asidin 3-metoksi-4-hidroksi tipi fenolik yapıları demetilasyona uğrattığı belirtilmiştir. Bu o-kinon tipi yapıların oluşmasına yol açmaktadır. Moe ve Ragauskasın yapmış olduğu çalışma sonucunda ise perasetik asit muameleli kraft-oksijen hamurlarının ağartılabilirliğindeki artışın, lignin üzerindeki fonksiyonel gruplara bağlı olmadığı iddia edilmektedir [107].



Şekil 40. Perasetik ön muamelesinin, oksijen delignifikasyonu sonrası ölçülen delignifikasyon derecesi üzerine etkisi

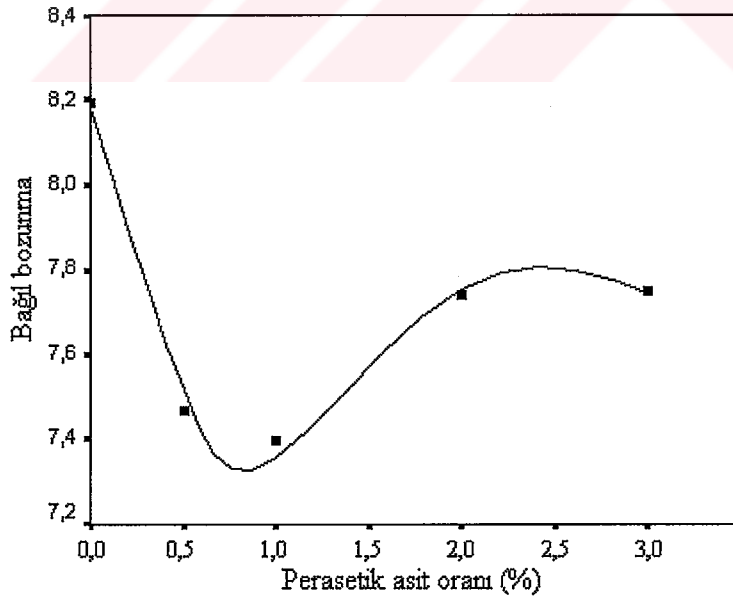
#### 4.3.2.3. Perasetik Asit Ön İşleminin, Oksijen Delignifikasyonu Sonrası Hamur Viskozitesi ve Bağlı Bozunma Değeri Üzerine Etkisi

Şekil 41’de perasetik asit ön muamelesinin oksijen delignifikasyonu sonrası hamurun viskozite değeri üzerine etkisi görülmektedir. Grafik incelendiğinde %0,5 lik perasetik asit muamelesi ile viskozitenin belli bir değere kadar korunduğu fakat bu oranın ardından perasetik asit oranının artırılması ile viskozitenin hızlı bir şekilde düştüğü görülmektedir. Bu düşüşe karşın %1 perasetik asit muameleli oksijen delignifikasyonu ile, ön muamele görmemiş oksijen delignifikasyonu karşılaştırıldığında daha yüksek bir viskozite değeri elde edilmiştir. Bu değer ön muamelesiz oksijen delignifikasyonunda  $793,2 \text{ cm}^3/\text{g}$  iken %1 perasetik asit muameleli oksijen delignifikasyonunda  $796,88 \text{ cm}^3/\text{g}$  olarak ölçülmüştür. Fakat bu orandan sonra viskozite %2 oranında  $790,20 \text{ cm}^3/\text{g}$  a, %3 oranında  $788,97 \text{ cm}^3/\text{g}$  a kadar gerilemiştir. Bu olayı da nitrik asit uygulamasına benzer şekilde düşük asit konsantrasyonlarının selüloz üzerinde hiçbir kimyasal atağa yol açmadığı, yalnızca hamurdan düşük DP’li polisakkaritleri uzaklaştırdığı gerçeğine bağlayabiliriz. Bunun en önemli kanıtı %3 perasetik asit kullanımı halinde ön işlemin hamura göre viskozite kaybının ancak  $4 \text{ cm}^3/\text{g}$  (%0,5) seviyesinde olmasıdır.



Şekil 41. Perasetik asit ön muamelesinin, oksijen delignifikasyonu sonrası hamur viskozitesi üzerine etkisi

Şekil 42’de ise perasetik asit oranının bağıl bozunma değeri üzerine gerçekleştirdiği etki görülmektedir. Grafikten bağıl bozunma oranının %0,5 ile %1 arasında minimum olduğu görülmektedir. Bu değerden sonra bağıl bozunma değeri artmaya başlamaktadır.

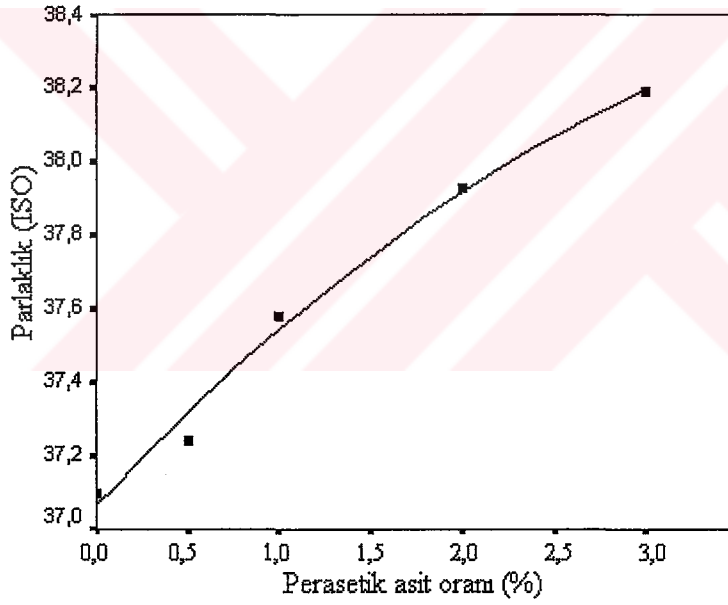


Şekil 42. Ön muamele için kullanılan perasetik oranının, oksijen delignifikasyonu sonrası hamurun bağıl bozunma değeri üzerine gerçekleştirdiği etki

Elde edilen sonuçlardan perasetik asit ön işleminin nitrik asit ön işlemine göre özellikle düşük asit konsantrasyonlarında daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

#### 4.3.2.4. Perasetik Asit Ön İşleminin, Oksijen Delignifikasyonu Sonrası Hamur Parlaklığı Üzerine Etkisi

Şekil 43'te ön muamelede kullanılan perasetik asit oranının, oksijen delignifikasyonu sonrası hamurun parlaklığı üzerine gerçekleştirdiği etki görülmektedir. Grafik incelendiğinde parlaklığın ön muamele için kullanılan perasetik asit oranının artırılması ile geliştiği görülmektedir. Yapılan çalışmalar sonucunda perasetik asidin sadece iyi bir delignifikasyon ajanı olmadığı bunun yanında iyi de bir parlaklık artırıcı olduğu belirlenmiştir [114].



Şekil 43. Ön muamele için kullanılan perasetik oranının, oksijen delignifikasyonu sonrası hamurun parlaklık değeri üzerine gerçekleştirdiği etki

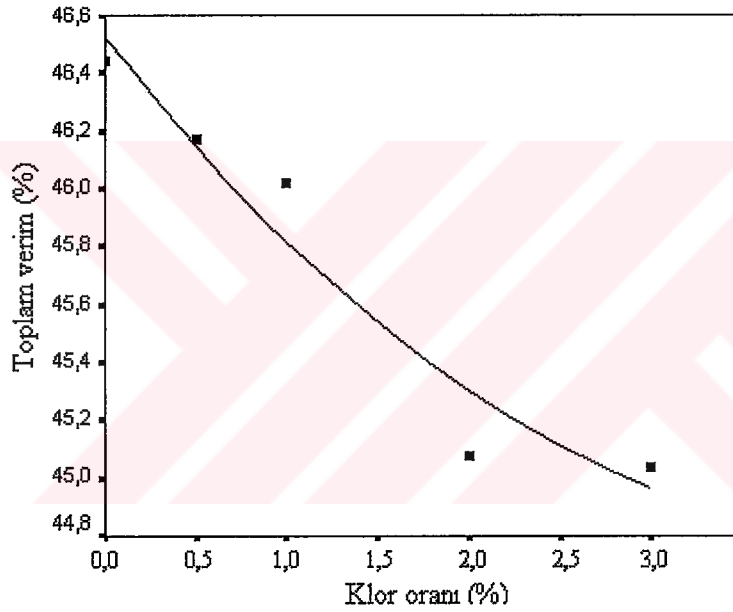
#### 4.3.3. Klor ile Aktive Edilmiş Oksijen Delignifikasyonuna Ait Bulguların Değerlendirilmesi

Bu çalışmada oksijen delignifikasyonundan önce hamurlar %0,5 , %1, %2 ve %3 oranlarında klor ile ön işleme ardından oksijen delignifikasyonuna uğratılmıştır. Böylece delignifikasyon etkinliğinin artırılması amaçlanmıştır. Yapılan bu dört çalışmaya ait veriler

“bulgular” başlığı altında Tablo 14’te verilmiştir. Elde edilen veriler aşağıda alt başlıklar halinde incelenmiştir.

#### 4.3.3.1. Klor Ön İşleminin, Oksijen Delignifikasyonu Sonrası Hamur Verimi Üzerine Etkisi

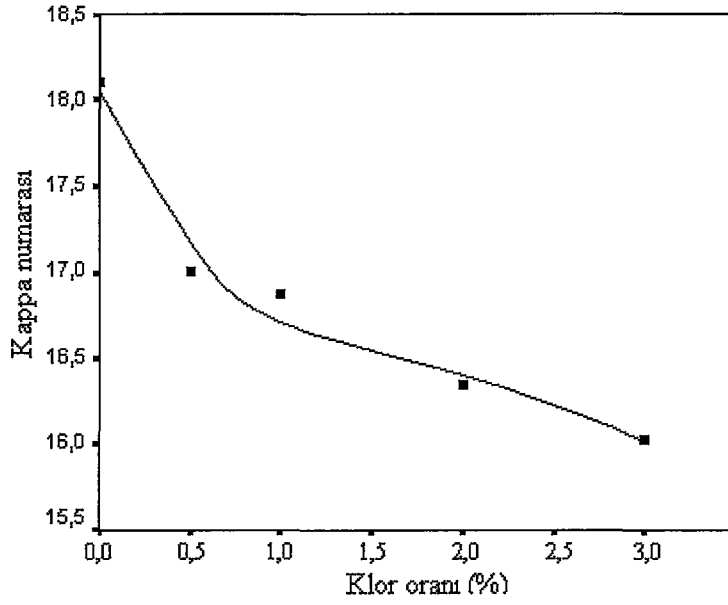
Şekil 44’te ön muamele için kullanılan klor oranının oksijen delignifikasyonu ardından hamur verimi üzerine gerçekleştirdiği etki görülmektedir. Grafikten görüldüğü gibi verim değeri, klor oranı arttıkça azalmaktadır. Bu azalışı klor ön işlemi sonrasında hamurdan daha fazla ligninin uzaklaştırılmasına bağlamak mümkündür.



Şekil 44. Klor ön muamelesinin, oksijen delignifikasyonu sonrası hamurun toplam verim değeri üzerine gerçekleştirdiği etki

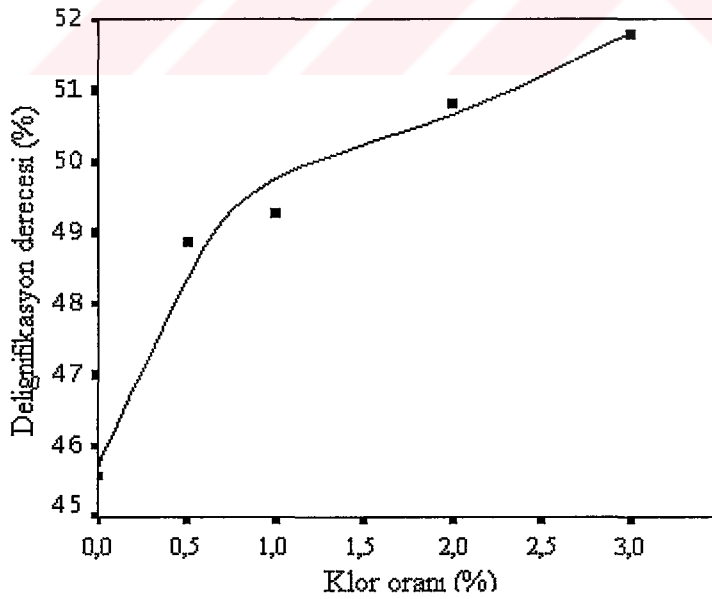
#### 4.3.3.2 Klor Ön İşleminin, Oksijen Delignifikasyonu Sonrası Hamurun Kappa Numarası ve Delignifikasyon Derecesi Üzerine Etkisi

Klor ön muamelesinin oksijen delignifikasyonundan sonra kappa numarası üzerine gerçekleştirdiği etki Şekil 45’te verilmiştir. Grafik incelendiğinde beklenildiği gibi ön işleminde kullanılan klor miktarının artırılması ile kappa numarası düşmektedir. Bu azalış %0,5’e kadar hızlı bir şekilde gerçekleşirken bu noktadan sonra düşüş eğilimi yavaşlamaktadır. %2 klor ön muamelesi ile kappa numarası kontrole göre 18,10’dan 16,35’e kadar düşürülebilmektedir.



Şekil 45. Klor ön muamelesinin, oksijen delignifikasyonu sonrası hamurun kappa numarası üzerine gerçekleştirdiği etki

Şekil 46'da klor ön muamelesinin delignifikasyon derecesi üzerine etkisi görülmektedir. Bu grafikten de görüldüğü gibi ön muamele için kullanılan klor oranının artırılması ile delignifikasyon derecesi önemli derecede gelişmektedir.

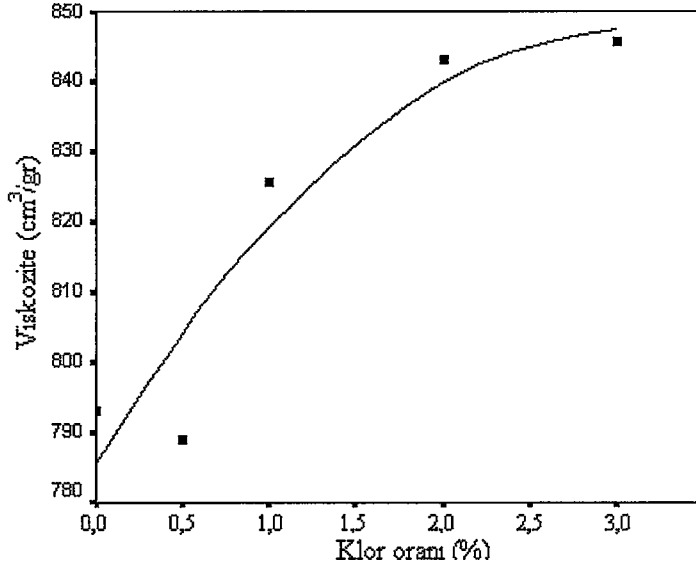


Şekil 46. Klor ön muamelesinin, oksijen delignifikasyonu sonrası hamurun delignifikasyon derecesi üzerine gerçekleştirdiği etki

Delignifikasyon derecesi yapmış olduğumuz çalışmada, %2 klor ön muamelesi ile %45,56'dan %50,82'ye çıkmıştır. Bir çok araştırmacı da, klor ön muameleli oksijen delignifikasyonunun çok etkili bir delignifikasyona olanak sağladığı fikrinde birleşmişlerdir [57],[58],[59].

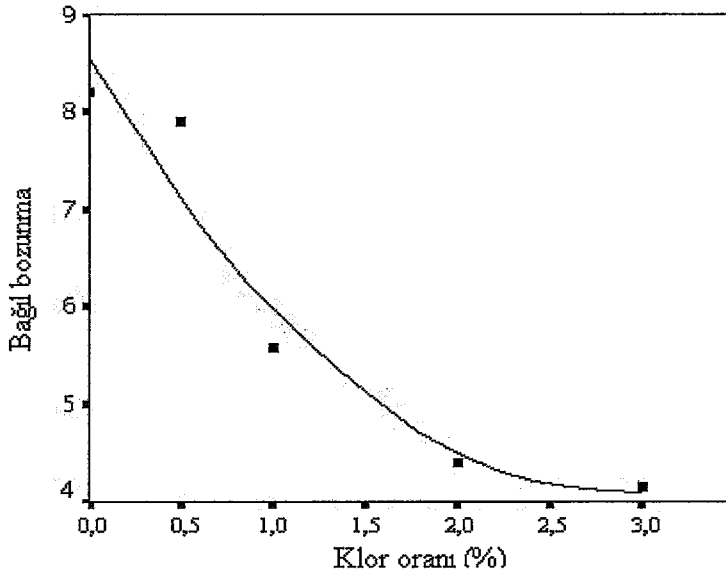
#### **4.3.3.3. Klor Ön İşleminin, Oksijen Delignifikasyonu Sonrası Hamur Viskozitesi ve Bağlı Bozunma Değeri Üzerine Etkisi**

Şekil 47'de klor ön muamelesinin, oksijen delignifikasyonu sonrası hamurun viskozitesi üzerine gerçekleştirdiği etki görülmektedir. Grafik incelendiğinde viskozite değeri %0,5 klor ön muamelesi ile bir miktar azalmakta bu azalışı takiben arttırılan klor oranı ile önemli derecede artmaktadır. Bazı kaynaklar, kraft hamurlarının %2'den daha az olan düşük miktarlardaki klor ön muamelesine uğratılmaları halinde oksijen delignifikasyonu sırasında karbonhidratları koruduğunu belirtmişlerdir [5]. Klor yeni fenolik gurupların oluşmasına neden olmakta ve böylece oksijen ile lignin arasında daha seçici bir reaksiyona fırsat vermektedir [5]. Ayrıca klor muamelesinin ardından uygulanan oksijen delignifikasyonu ile hamur sağlamlığı korunarak %75'in üzerindeki kalıntı ligninin uzaklaştırılabileceği belirtilmiştir [5]. Oksijen delignifikasyonu öncesinde hamurun %3'e kadar varan klorla ön işleme tabi tutulması ile hamur viskozitesinde %6 civarında dikkate değer bir artışın meydana geldiği görülmektedir. Bu artış klorlama ve ardından uygulanan oksijen delignifikasyonu sırasında alkalinin klorlanmış yapılarının çözünmesinde kullanılması sonucu karbonhidratların daha iyi korunması ve selülozun ortalama DP'sinin artışından kaynaklanmış olabilir. Daha önce nitrik asit ve perasetik asit ön işlemleri için de daha düşük düzeyde gerçekleşen bu viskozite artışının daha seçici bir delignifikasyon maddesi olan klor için daha olumlu sonuçlar verdiğini söylemek mümkündür. Bunun anlamı oksijen delignifikasyonu sırasında özellikle alkali miktarının artırılması ve aynı viskozite sınırında daha yüksek delignifikasyona erişebilmesidir



Şekil 47. Klor ön muamelesinin, oksijen delignifikasyonu sonrası hamurun viskozite değeri üzerine gerçekleştirdiği etki

Şekil 48’de klor ön muamelesinin, oksijen delignifikasyonu sonrası bağıl bozunma değeri üzerine gerçekleştirdiği etki görülmektedir. Grafikten de görüldüğü gibi bağıl bozunma viskozitedeki artışa bağlı olarak %2 oranına kadar azalmakta daha sonra sabit bir şekilde ilerlemektedir. Bağıl bozunma değerinin nitrik asit ve perasetik asit ön işlemine göre daha düşük değerler arasında (8,0-4,1) değişim göstermesi klorun, nitrik asit ve perasetik aside göre delignifikasyonda daha seçici davrandığını desteklemektedir.

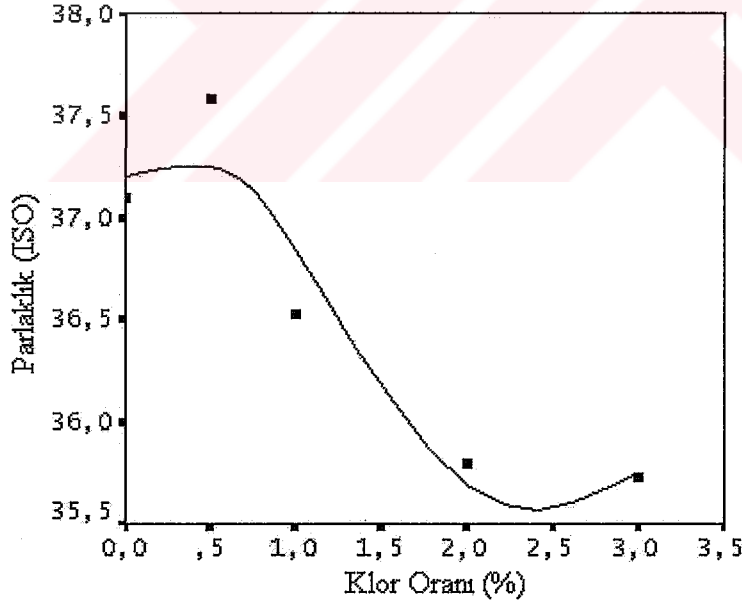


Şekil 48. Klor ön muamelesinin, oksijen delignifikasyonu sonrası hamurun bağıl bozunma değeri üzerine gerçekleştirdiği etki



#### 4.3.3.4. Klor Ön İşleminin, Oksijen Delignifikasyonu Sonrası Hamurun Parlaklığı Üzerine Etkisi

Şekil 49’da klor ön muamelesinin, oksijen delignifikasyonu sonrası hamur parlaklığı üzerine etkisi görülmektedir. Grafik incelendiğinde diğer aktivatör maddelerin gösterdiği etkinin aksine ön muamele için kullanılan klor oranını artırılması ile parlaklık değeri azalmaktadır. Klor, hamurun rengini doğrudan beyazlatma yerine, içerisindeki lignini çözdüğü için genelde bir ağartıcıdan çok delignifikasyon maddesi olarak dikkate alınmaktadır [7]. Klor karbonhidrat olmayan bileşiklerle yani ligninle reaksiyona girerek onu daha renkli fakat kısmen alkalide çözünebilen bir yapıya sokar. Bu yapıya klorolignin adı verilmektedir. Bu işlemi takip eden alkali yıkaması ve diğer ağartma kademeleri ile bu klorlanmış lignin uzaklaştırılabilir [7]. Klor ön muamelesinin ardından uygulanan oksijen delignifikasyonu ile bu klorlanmış ligninin bir kısmı uzaklaştırılırken geriye kalan kısmı parlaklığın azalmasına sebep vermiştir. Nitekim Casey, klorun renk açıcı etkisinin bulunmadığı, aksine hamurun klorlanmasıyla renginin koyulaşabileceğini belirtmektedir [9].



Şekil 49. Klor ön muamelesinin, oksijen delignifikasyonu sonrası hamurun parlaklık değeri üzerine gerçekleştirdiği etki

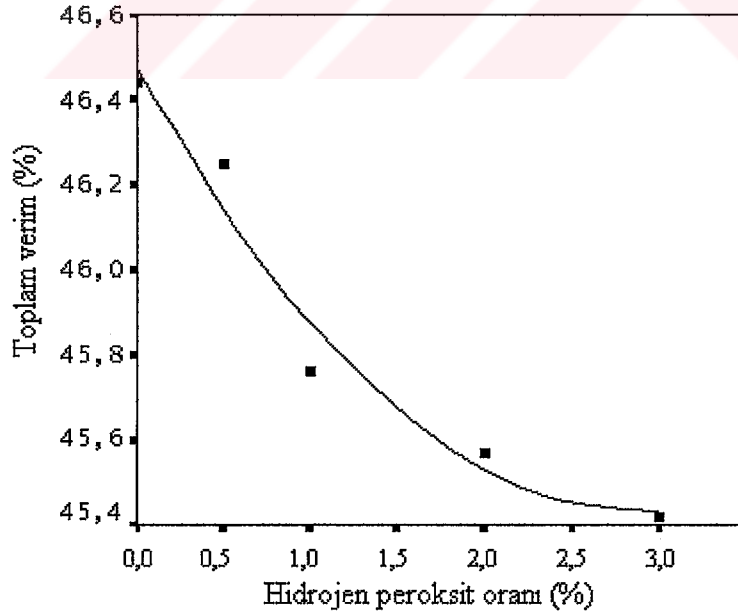
#### 4.4. Oksijen Delignifikasyonunu Takviye Edici Uygulamalara Ait Bulguların Değerlendirilmesi

##### 4.4.1. Oksijen Delignifikasyonunun Hidrojen Peroksit ile Takviye Edilmesine Ait Bulguların Değerlendirilmesi

Bu çalışmada hidrojen peroksit, oksijen delignifikasyonu ortamına %0,5, %1, %2 ve %3 oranında ilave edilerek delignifikasyon etkisinin güçlendirilmesi amaçlanmıştır. Yapılan bu dört çalışmaya ait veriler “bulgular” başlığı altında Tablo 15’de verilmiştir. Elde edilen verilerin değerlendirmesi alt başlıklar halinde aşağıda verilmiştir.

##### 4.4.1.1. Oksijen Delignifikasyonuna İlave Edilen Hidrojen Peroksit Oranının Hamur Verimi Üzerine Etkisi

Şekil 50’de oksijen delignifikasyonu sonrası verimin hidrojen peroksit ilavesine göre değişimi verilmiştir. Grafik incelendiğinde verim değeri %2 peroksit kullanımına kadar hızlı bir şekilde düşerken, bu oranın ötesinde peroksit ilavesinin hamur verimi üzerindeki olumsuz etkisi azalmaktadır. %3 peroksit kullanımı ile genel verimdeki kayıp %1’i bulmaktadır.

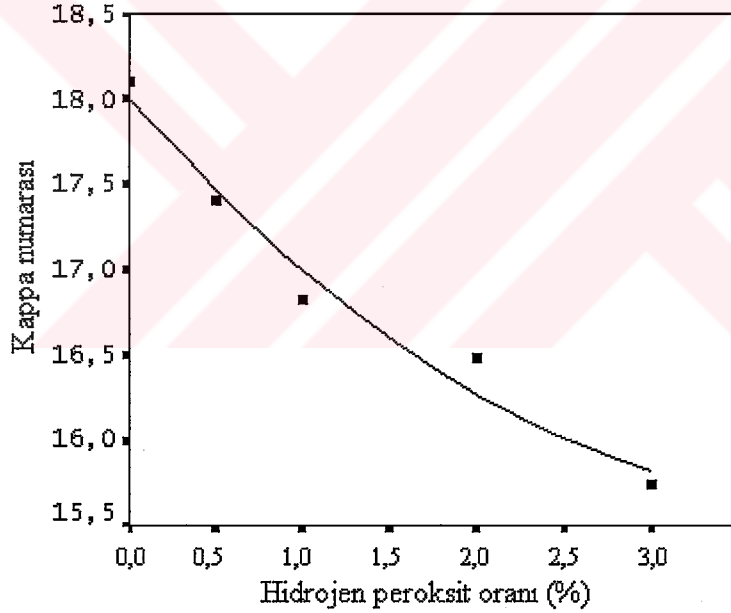


Şekil 50. Hidrojen peroksit takviyesinin, oksijen delignifikasyonu sonrası verim değeri üzerine gerçekleştirdiği etki

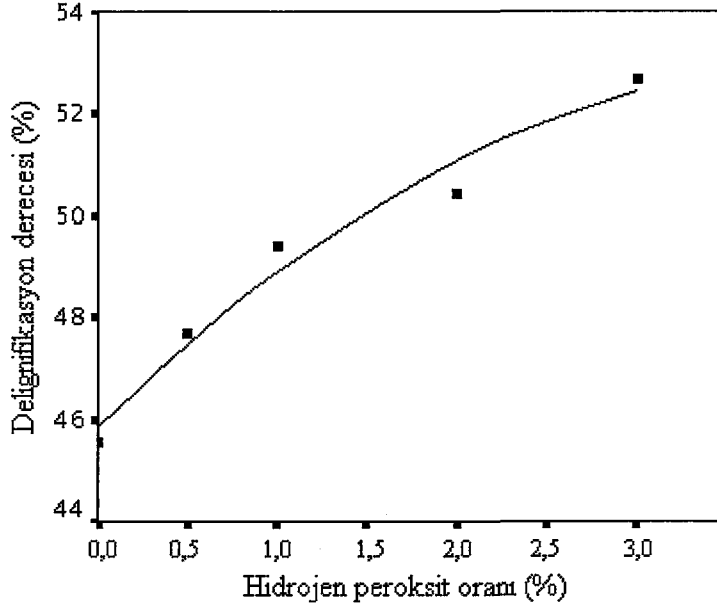
Bu sonuçtan hareketle hidrojen peroksit takviyesinin %0,5 oranından sonraki miktarlarda eklenmesi durumunda yalnız lignini değil aynı zamanda hemiselüloz ve selülozu da önemli derecede degradasyona uğrattığı söylenebilir.

#### 4.4.1.2. Oksijen Delignifikasyonuna İlave Edilen Hidrojen Peroksit Oranının Hamurun Kappa Numarası ve Delignifikasyon Derecesine Etkisi

Şekil 51’de oksijen delignifikasyonu ortamına ilave edilen hidrojen peroksit oranının, hamurun kappa numarası üzerine gerçekleştirdiği etki görülmektedir. Grafik incelendiğinde oksijen delignifikasyonu ortamına ilave edilen hidrojen peroksit oranının artırılması ile kappa numarası azalmaktadır. Bu durum hamurdan ne kadar ligninin uzaklaştırıldığını belirten delignifikasyon derecesinin hidrojen peroksit oranına göre değişimini gösteren Şekil 52’den de görülmektedir.



Şekil 51. Oksijen delignifikasyonuna eklenen hidrojen peroksit oranının hamurun kappa numarası üzerine etkisi

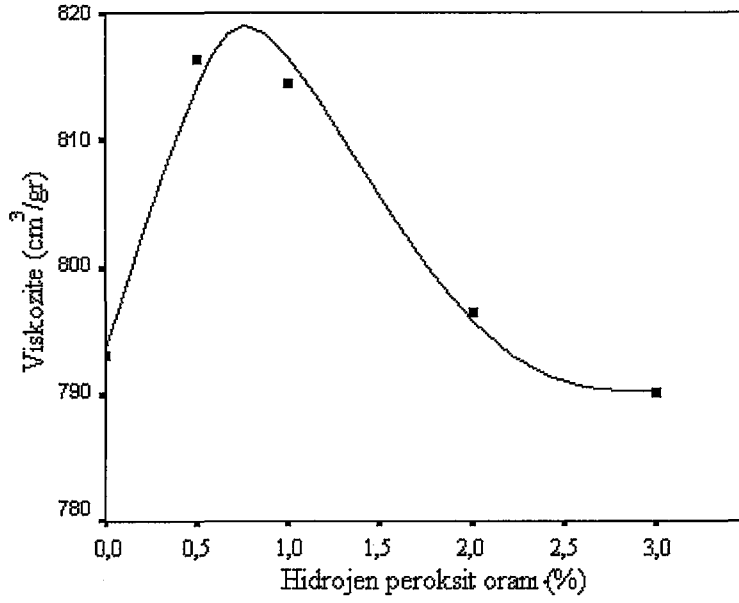


Şekil 52. Oksijen delignifikasyonuna eklenen hidrojen peroksit oranının hamurun delignifikasyon derecesi üzerine etkisi

Parthasarathy ve Klein yaptığı bir çalışmada oksijen delignifikasyonunu takviye etmek için %0,5 oranına kadar hidrojen peroksit kullanmışlar ve viskoziteye önemli bir zarar vermeden delignifikasyon derecesini arttırmayı başarmışlardır. Yaptıkları çalışmada %0,2 hidrojen peroksit takviyesi ile kappa numarası, takviye edilmemiş oksijen delignifikasyonuna göre 18,2'den 17,4 düşmüştür. Viskozite değeri ise takviyesiz oksijen delignifikasyonunda 15,3 mPa.s iken %0,2 hidrojen peroksit takviyesi ile 18,9 mPa.s'ye çıkmıştır [66]. Bu çalışmada da %0,5 hidrojen peroksit takviyesi ile benzer sonuçlar elde edilmiştir. Kappa numarası 18,10'dan 17,4'e düşerken viskozite değeri 793,2 cm<sup>3</sup>/g'dan 816,34 cm<sup>3</sup>/g'a çıkmıştır.

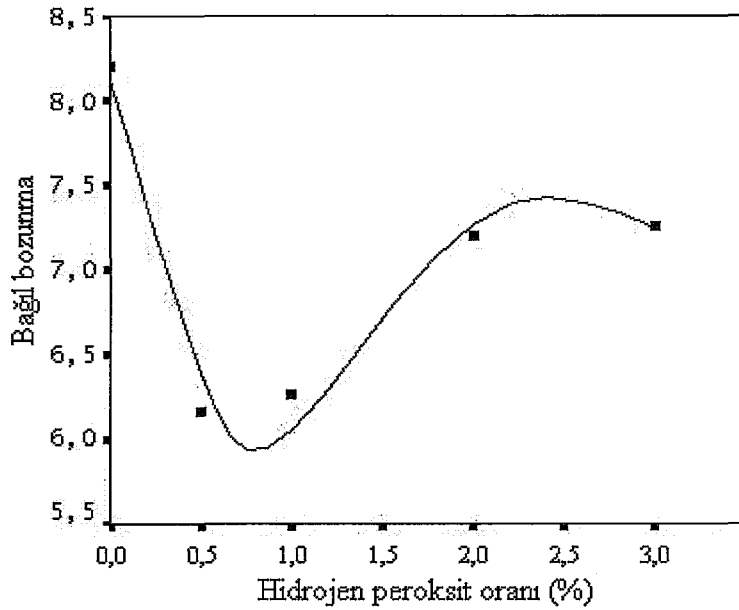
#### 4.4.1.3. Oksijen Delignifikasyonuna İlave Edilen Hidrojen Peroksidin, Hamurun Viskozite ve Bağlı Bozunma Değeri Üzerine Gerçekleştirdiği Etki

Hidrojen peroksit ilavesinin hamur viskozitesi üzerindeki değişimi şekil 53'de gösterilmektedir. Grafikten görüleceği üzere %0,5 hidrojen peroksit ilavesi ile hamur viskozitesi takviyesiz oksijen delignifikasyonuna göre artarken bu değer üzerindeki hidrojen peroksit ilavesi ile hamur viskozitesi azalmaya başlamıştır. Viskozite açısından en uygun peroksit oranı %0,5 olup bu noktanın ötesinde peroksidin delignifikasyon etkisi azalmakta ve Şekil 53'ten görüldüğü gibi hamur viskozitesinde düşmeye neden olmaktadır.



Şekil 53. Oksijen delignifikasyonuna eklenen hidrojen peroksit oranının, hamur viskozitesi üzerine etkisi

Şekil 54'te de delignifikasyonun seçiciliğini belirten bağıl bozunma değerinin, hidrojen peroksit oranına göre değişimi verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi %0,5 ile %1 hidrojen peroksit oranları arasında bağıl bozunma değeri en az iken, bu değerden sonra bağıl bozunma değeri artmaktadır. Bunun anlamı oksijen delignifikasyonunu takviye etmek için kullanılacak en uygun peroksit dozajının %0,5-1,0 arasında olması gereğidir.

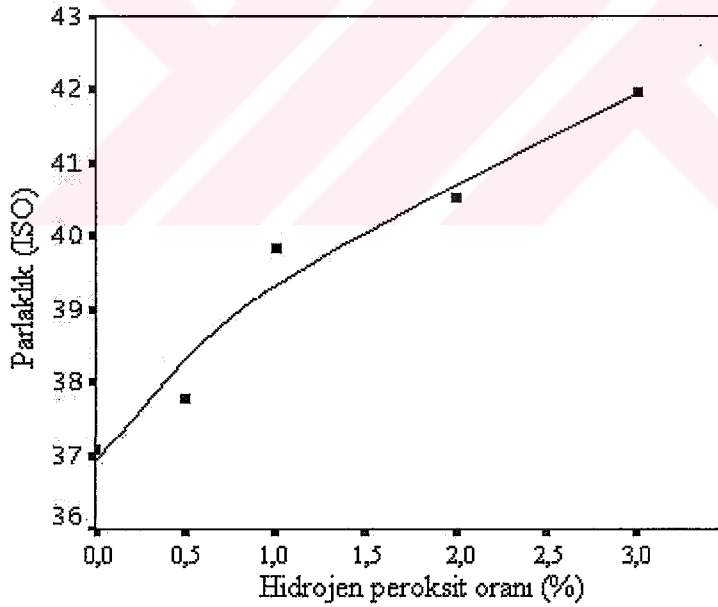


Şekil 54. Oksijen delignifikasyonuna eklenen hidrojen peroksit oranının, hamurun bağıl bozunma değeri üzerine etkisi

Hidrojen peroksit takviyeli oksijen delignifikasyonunda oluşan hidroperoksit anyonlarının delignifikasyona önemli bir etkisi bulunmaktadır. Bunun yanında ortamdaki hidrojen peroksidin bozunması ile hidroperoksil ve hidroksil radikalleri de oluşmaktadır. Bu radikaller her türlü organik yapıya atakta bulunabilecek yetenektedir. Dolayısı ile ortamda fazla miktarda oluşmaları halinde oksidasyon sonucu selülozu da olumsuz yönde etkileyebilmektedirler [66]. Şekil 54 deki grafikte görülen yaklaşık % 0,75 hidrojen peroksit oranının üzerinde bağıl bozunmanın yüksek , viskozitenin düşük olması bu şekilde açıklanabilir.

#### 4.4.1.4. Oksijen Delignifikasyonuna İlave Edilen Hidrojen Peroksidin Hamur Parlaklığı Üzerine Etkisi

Şekil 55’de hidrojen peroksit oranının, oksijen delignifikasyonu ardından ölçülen parlaklık değeri üzerine etkisi görülmektedir. Grafik incelendiğinde parlaklık değerinin hidrojen peroksit oranının artırılması ile önemli derecede geliştiği görülmektedir.



Şekil 55. Oksijen delignifikasyonuna eklenen hidrojen peroksit oranının, hamurun parlaklık değeri üzerine etkisi

Parthasarathy yaptığı çalışmada parlaklık değerinin %0,2’lik hidrojen peroksit takviyesi ile 32,3’ten 32,9 % ISO parlaklığa arttığını belirlemiştir [66]. Bu çalışma

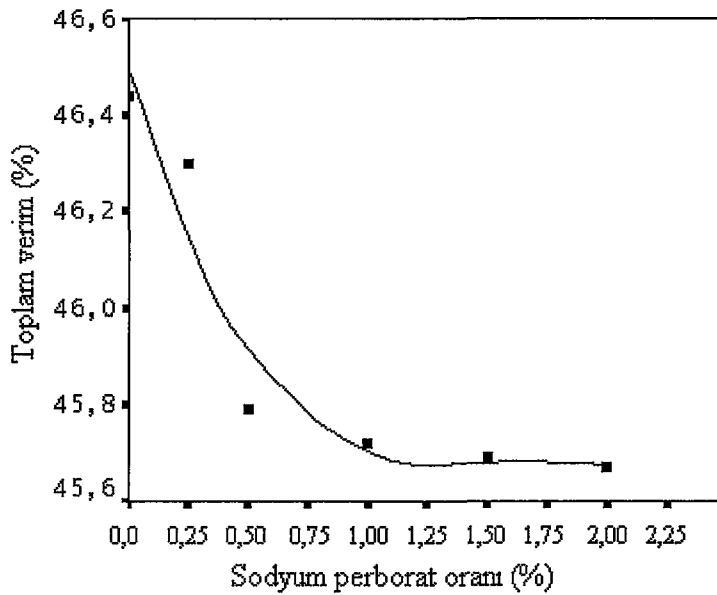
kapsamında en uygun oran olarak görülen %0,5 hidrojen peroksit ilavesi ile parlaklık değeri 37,10'dan 37,78 % ISO parlaklık değerine artmıştır.

#### 4.4.2. Oksijen Delignifikasyonunun Sodyum Perborat ile Takviye Edilmesine Ait Bulguların Değerlendirilmesi

Bu çalışmada sodyum perborat, oksijen delignifikasyonu ortamına %0,25, %0,5, %1, %1,5 ve %2 oranında ilave edilerek delignifikasyon etkisinin güçlendirilmesi amaçlanmıştır. Yapılan beş deneye ait veriler "bulgular" başlığı altında Tablo 16'da verilmiştir. Elde edilen verilerin değerlendirmesi alt başlıklar halinde aşağıda verilmiştir.

##### 4.4.2.1. Oksijen Delignifikasyonuna İlave Edilen Sodyum Perborat Miktarının Hamur Verimi Üzerine Etkisi

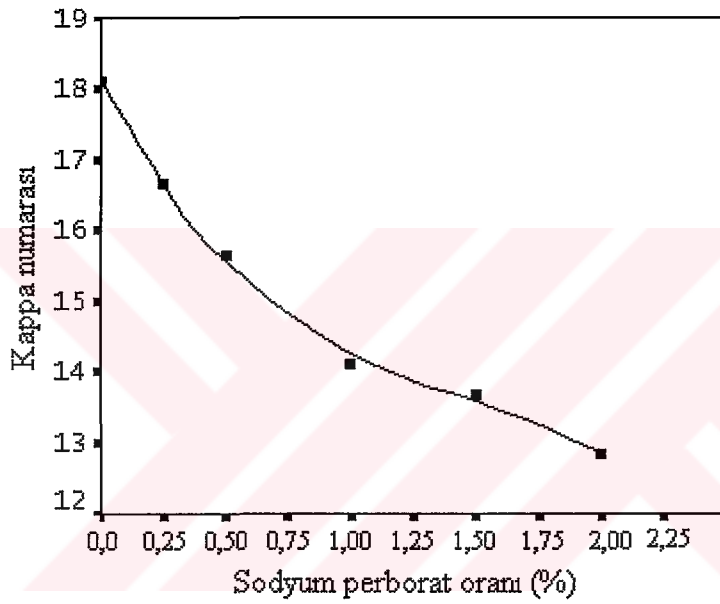
Şekil 56'de oksijen delignifikasyonu sonrası verimin sodyum perborat ilavesine göre değişim eğrisi verilmiştir. Grafik incelendiğinde %1 oranında ki sodyum perborat ilavesine kadar, delignifikasyon işlemine (Şekil 58) bağlı bir verim kaybının olduğu gözlenirken, bu değerden sonra verim kaybının durduğu gözlenmektedir. Bunun anlamı perborat içeren oksijen delignifikasyonu ortamında lignin ayrılmasının baskın olduğu, meydana gelen viskozite kaybının, ( Şekil 59) oksidatif depolimerizasyonla açıklandığı, karbonhidrat kaybının ihmal edilebilir bir düzeyde kalmasıdır.



Şekil 56. Sodyum perborat oranının toplam verim üzerine etkisi

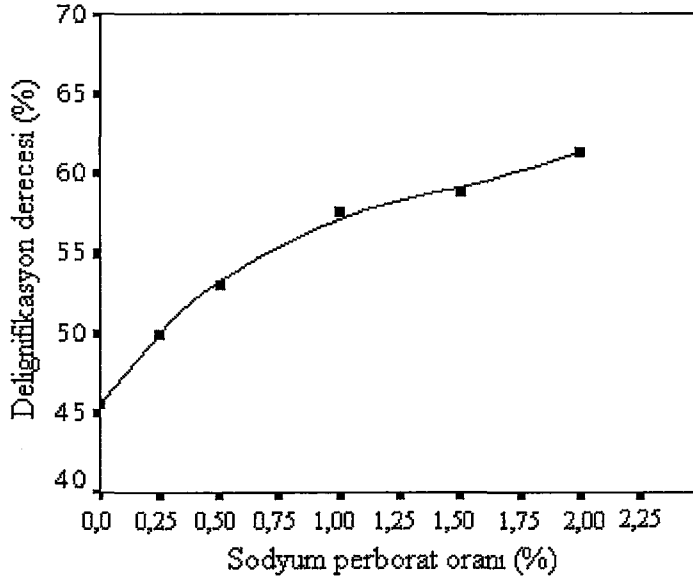
#### 4.4.2.2. Oksijen Delignifikasyonuna İlave Edilen Sodyum Perboratın, Hamurun Kappa Numarası ve Delignifikasyon Derecesi Üzerine Etkisi

Oksijen delignifikasyonu ortamına, farklı miktarlarda sodyum perborat ilavesi ile gerçekleştirilen deneylerde, hamurun kappa numarasındaki değişim Şekil 57’de gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde reaksiyon ortamına ilave edilen sodyum perborat miktarının artırılması ile delignifikasyonun geliştiği kappa numarasındaki düşüşten açıkça görülmektedir. Ancak delignifikasyon hızı %1 perborat oranının üstünde duraklamaktadır (Şekil 58).



Şekil 57. Sodyum perborat ilavesinin hamurun kappa numarası üzerindeki etkisi

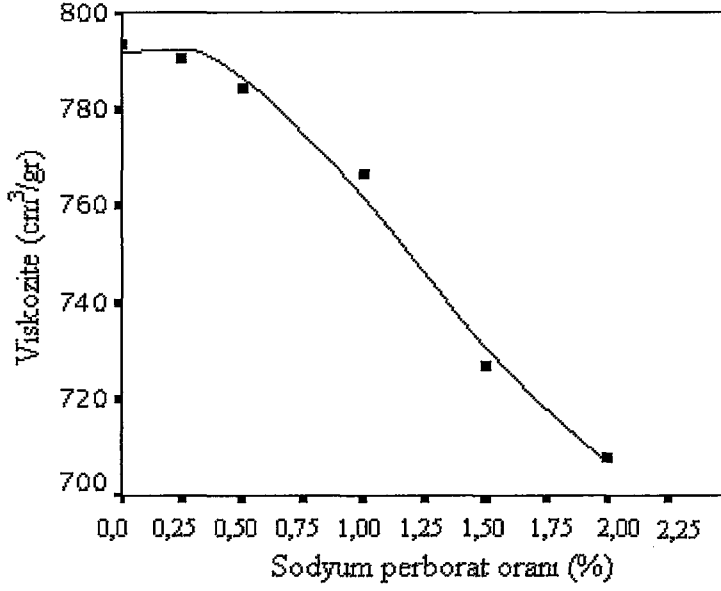




Şekil 58. Sodyum perborat ilavesinin hamurun delignifikasyon derecesi üzerine etkisi

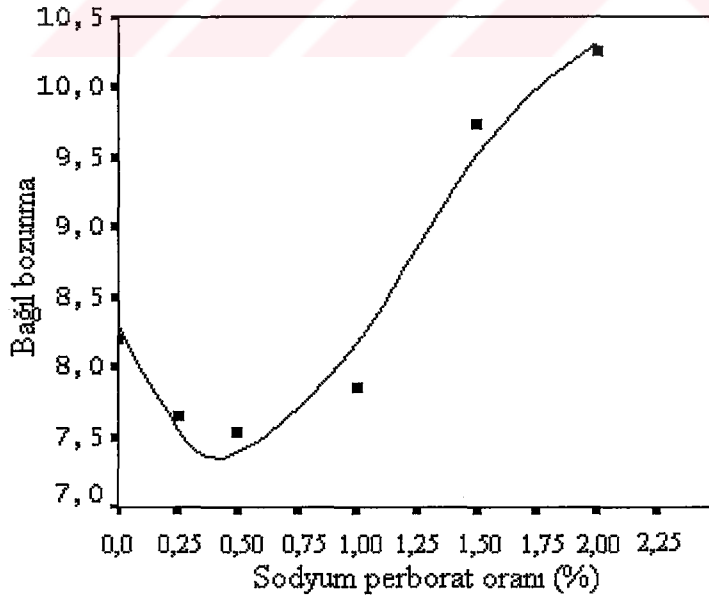
#### 4.4.2.3. Oksijen Delignifikasyonuna İlave Edilen Sodyum Perborat Miktarının Hamurun Viskozite ve Bağlı Bozunma Değeri Üzerine Etkisi

Perborat ilavesinin hamur viskozitesi üzerindeki değişimi Şekil 59'da gösterilmektedir. Grafikten görüleceği üzere %1 sodyum perborat ilavesi ile hamur viskozitesindeki kayıp ılımlı olmakla birlikte bu değerin üzerindeki sodyum perborat ilavesi ile hamur viskozitesinde önemli düşüşe neden olmuştur. Benzeri etki peroksit takviyeli oksijen delignifikasyonu çalışmalarında da belirlenmiştir [66]. Zira reaksiyon ortamındaki hidroksi iyonlarının artışı seçiciliği düşürmekte ve ligninle reaksiyonun yanı sıra karbonhidratları da bozundurmaktadır [2].



Şekil 59. Sodyum perborat oranının hamur viskozitesi üzerine etkisi

Kappa ve viskozitenin birlikte etkisini yansıtan bağıl bozunma eğrisi, en uygun sodyum perborat ilavesinin belirlenmesinde kullanılan önemli bir parametre olup eğrinin seyri Şekil 60'tan da görüleceği üzere paraboliktir. Diğer bir ifade ile bağıl bozunma eğrisi %0,5 civarında bir minimum gösterdikten sonra artmaya başlamaktadır.

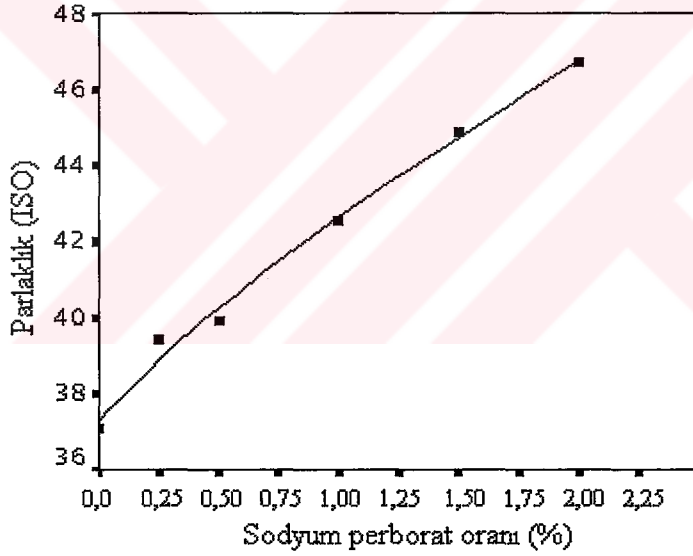


Şekil 60. Sodyum perborat oranının hamurun bağıl bozunma değeri üzerine etkisi

Peroksit kullanımına göre sodyum perborat ile uygulanan oksijen delignifikasyonundaki seçicilik daha kötüdür. Zira, bağıl bozunma eğrisi daha yüksek bir noktada minimum değer vermektedir. Delignifikasyon seçiciliği açısından grafiğe göre en uygun sodyum perborat oranı %0,25-0,5 arasında olduğu ortaya çıkmıştır. Özellikle %1 sodyum perborat ilavesinin üzerindeki oranlarda bozunmanın hızla arttığı belirlenmiştir.

#### 4.4.2.4. Oksijen Delignifikasyonuna İlave Edilen Sodyum Perborat Miktarının Hamurun Parlaklığı Üzerine Etkisi

Şekil 61'deki grafikte sodyum perborat oranının oksijen delignifikasyonu ardından ölçülen parlaklık değeri üzerine etkisi görülmektedir. Ancak bu çalışma kapsamında optimizasyonda parlaklık artışının etkin bir rolü olmasa da sodyum perboratın kuvvetli bir ağartıcı olduğu açıkça anlaşılmaktadır.



Şekil 61. Sodyum perborat oranının parlaklık üzerine etkisi

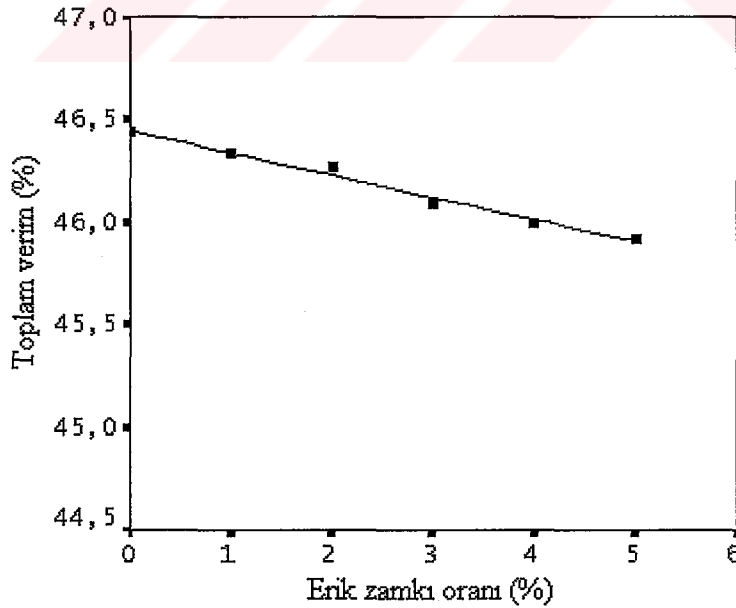
#### 4.5. Oksijen Delignifikasyonunun Seçiciliğini Arttırmak İçin Gerçekleştirilen Çalışmaya Ait Bulguların Değerlendirilmesi

##### 4.5.1. Şeker Bazlı Polimer Katkısı ile Oksijen Delignifikasyonunun Seçiciliğinin Artırılması

Erik ağacı zamkının suda çözündürülmesiyle hazırlanan süspansiyonun, oksijen delignifikasyonu ortamına %1, %2, %3, %4 ve %5 oranlarında ilave edilerek gerçekleştirilen 5 adet oksijen delignifikasyonu deneyi ile elde edilen veriler “bulgular” başlığı altında Tablo 17’de verilmiştir. Aşağıda alt başlıklar halinde bu bulguların değerlendirilmesi yapılmıştır.

##### 4.5.1.1. Oksijen Delignifikasyonu Reaksiyon Ortamına Erik Zamkı İlavesinin, Hamur Verimi Üzerine Etkisi

Şekil 62’de erik zamkı oranının oksijen delignifikasyonu ardından ölçülen hamur verimi üzerine gerçekleştirdiği etki görülmektedir. Verim değeri için grafikten erik zamkı oranının artırılmasının verim değeri üzerine önemli bir etki gerçekleştirmediği görülmektedir.

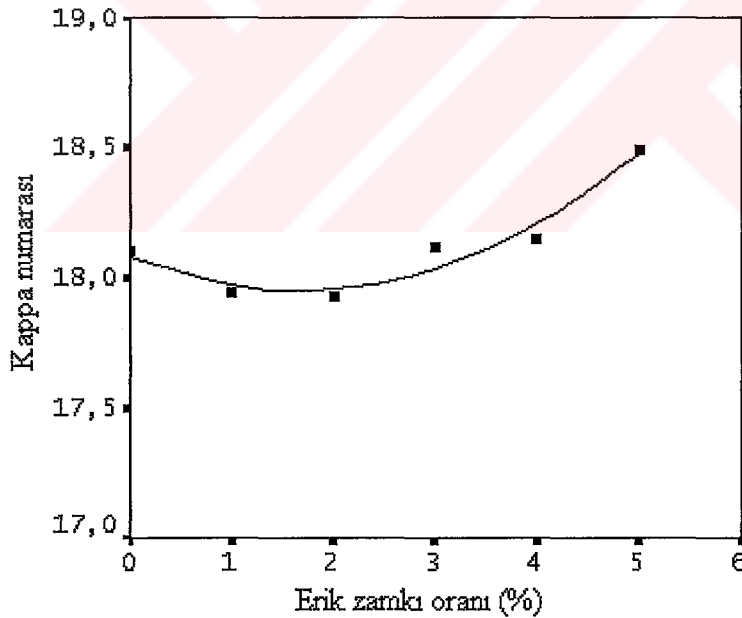


Şekil 62. Erik zamkı oranının oksijen delignifikasyonu ardından ölçülen hamur verimi üzerine gerçekleştirdiği etki

Zamk katkısı ile verimde görülen önemsiz kaybın delignifikasyondan kaynaklanmadığı, yıkama sırasında hamurdan uzaklaştırılan ince materyal miktarına bağlı olduğu sanılmaktadır.

#### 4.5.1.2. Oksijen Delignifikasyonu Reaksiyon Ortamına Erik Zamkı İlavesinin, Hamurun Kappa Numarası ve Delignifikasyon Derecesi Üzerine Etkisi

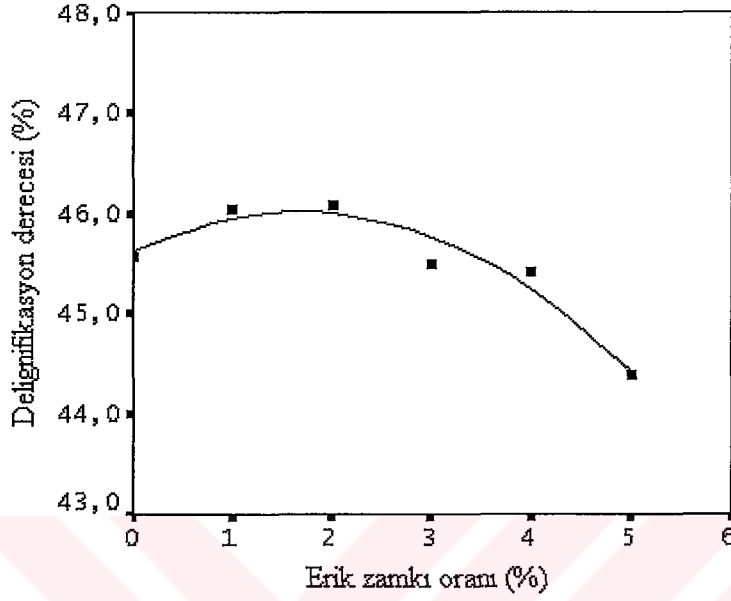
Şekil 63'te erik zamkı oranının oksijen delignifikasyonu sonrası hamurun kappa numarası üzerine gerçekleştirdiği etki görülmektedir. Grafik incelendiğinde kappa numarasında kontrole göre %3 oranına kadar önemli bir değişiklik gerçekleşmezken %3 oranından sonra artış gerçekleşmektedir. Bu sonuçtan %3 oranına kadar erik zamkının, kappa numarası üzerine olumsuz etki göstermediği görülmektedir. Bu değer üzerinde zamk katkısının delignifikasyonu durdurduğu ve kappa sayısında ılımlı bir artışa neden olduğu tespit edilmiştir. Bu bulgu, Van Heiningen tarafından guar zamkıyla yapılan çalışma ile büyük paralellik göstermektedir [100].



Şekil 63. Erik zamkının oksijen delignifikasyonu sonrası kappa numarası üzerine gerçekleştirdiği etki

Şekil 64'te de erik zamkının delignifikasyon derecesi üzerine etkisi görülmektedir. Grafik incelendiğinde delignifikasyon derecesi %2 oranına kadar artmakta bu orandan sonra azalmaya başlamaktadır. Bunun nedeni ortama zararlı radikallerin selüloza zarar

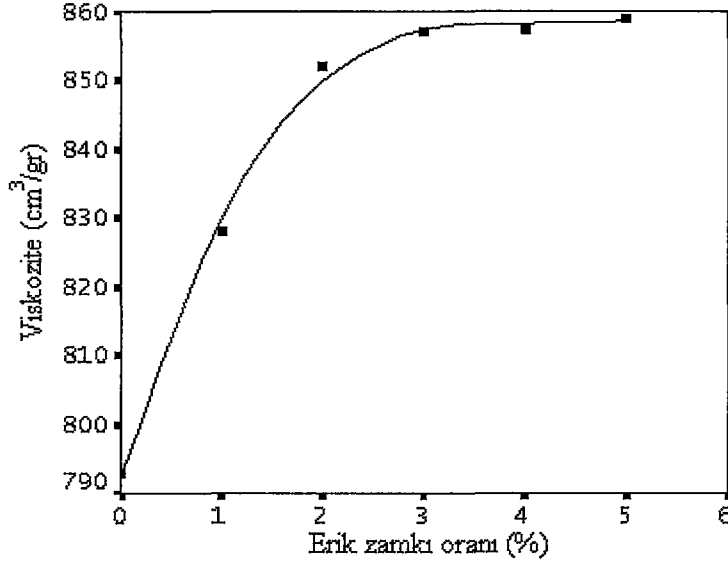
vermesini engellemek amacıyla eklenen hemiselülozik yapıdaki zamkın gereğinden fazla miktarda ortamda bulunmasının lif yüzeyindeki porları tıkayarak difüzyonu önlemesi ve oksijen delignifikasyonunu engellemesidir [100].



Şekil 64. Erik zamkının delignifikasyon derecesi üzerine etkisi

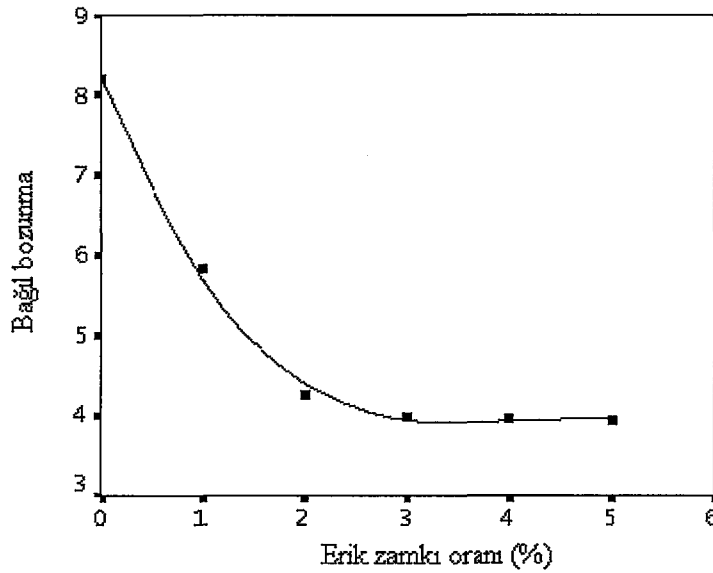
#### 4.5.1.3. Oksijen Delignifikasyonu Reaksiyon Ortamına Erik Zamkı İlavesinin, Hamur Viskozitesi ve Bağlı Bozunma Değeri Üzerine Etkisi

Oksijen delignifikasyonu ortamına ilave edilen erik zamkı oranının hamur viskozitesi üzerine etkisi Şekil 65'te verilmiştir. Grafik incelendiğinde %2 oranına kadar viskozite önemli derecede artarken %3 oranından sonra viskozitedeki artış durmuştur. Ayrıca Şekil 64'den görüldüğü gibi %3 oranından sonra delignifikasyon derecesinde de önemli kayıplar meydana gelmiştir. Bu sonuçlardan %3 oranına kadar erik zamkı ilavesinin oksijen delignifikasyonu seçiciliği üzerine olumlu etki gösterdiği söylenebilir. %2 erik zamkı ilavesi kappa numarasında artış olmadan, viskozite değeri kontrol örneğine göre 793.2 cm<sup>3</sup>/g dan 852 cm<sup>3</sup>/g a kadar çıkarılmıştır. %3 oranında ise viskozite, kappa numarası korunarak 857 cm<sup>3</sup>/g a çıkarılmıştır. %3 oranından sonra viskozite de önemli bir değişiklik gerçekleşmemiştir. Bunun yanında delignifikasyon derecesi önemli derecede azalmıştır.



Şekil 65. Erik zankı oranının hamur viskozitesi üzerine etkisi

Birim kappa numarası azalmasına karşılık gelen viskozite kaybı olarak tanımlanan bağıl bozunma değerinin, oksijen delignifikasyonu ortamına katılan erik zankı oranı ile değişim grafiği (Şekil 66) incelendiğinde, %2 oranına kadar viskozitede hissedilebilir bir artış olduğu, bu sınırın ötesinde hamur viskozitesinin dengeye eriştiği görülmektedir. Erik zankı ilavesinin %2'nin üzerine çıkarılmasının delignifikasyon üzerine olumlu etkisinin olmadığı dikkate alındığında aşırı zank kullanımının ne delignifikasyon ne de seçicilik açısından avantajlı olmadığını söylemek mümkündür.

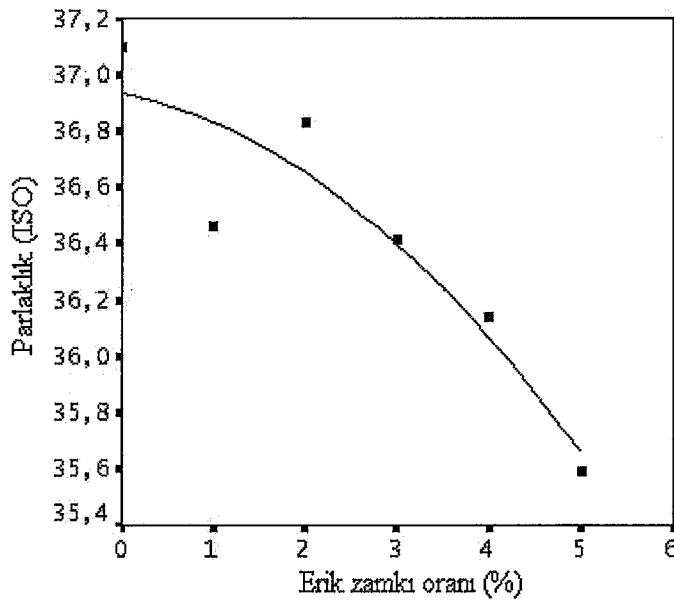


Şekil 66. Erik zankı oranının hamurun bağıl bozunma değeri üzerine etkisi

Elde edilen tüm veriler ışığında en uygun değer %2 erik zımkı ilavesi olduğu görölmektedir. Burada erik zımkının yani Şeker bazlı polimerin esas işlevi selüloza zarar veren oksijen radikallerinin hapsedilerek zararlı reaksiyonlara girmesini önlemektir. Van Heningenin guar zımkını oksijen delignifikasyonu ortamına ilave ederek gerçekleştirdiği çalışmasında selüloza adsorbe olabilen bu polimerlerin, selülozu koruyucu bir bariyer gibi işlev görebileceğini iddia etmektedir. Guar zımkı yapı olarak bu çalışmada kullanılan erik zımkına benzer şekilde galaktomannan türü, düşük DP'li suda çözünebilir bir polimerdir. Bilindiği gibi hemiselülozun hamurdaki varlığının fazla olması oksijen delignifikasyonunun seçiciliğini arttırmakta dolayısı ile bu polimerlerin kullanımı ile seçiciliğin artması beklenmektedir. Şeker bazlı polimerlerin diğer önemli özellikleri ise ; geçiş metalleri ile kompleks oluşturabilme yetenekleri, oksijenin oksidasyon etkisini önlemek, lif porlarına penatre olabilecek uygun boyutlara sahip olması, ekonomik olması ve geri kazanma prosesine uygun olmaları oksijen delignifikasyonunun seçiciliğini artırıcı bir katkı olarak önemli avantajlarıdır [100].

#### 4.5.1.4. Oksijen Delignifikasyonu Reaksiyon Ortamına Erik Zımkı İlavesinin, Hamur Parlaklığı Üzerine Etkisi

Şekil 67'de oksijen delignifikasyonu ortamına ilave edilen erik zımkı oranının, hamurun parlaklığı üzerine etkisi görölmektedir.



Şekil 67. Erik zımkı oranının hamurun parlaklık değerine etkisi



Grafikten görüldüğü gibi erik zankı oranının artırılması ile parlaklık değeri düşmektedir. %2 oranına kadar parlaklıkta önemli bir değişiklik görülmezken bu orandan sonra Şekil 65’de görülen delignifikasyon derecesindeki azalmaya bağlı olarak parlaklık azalmaktadır.



## 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Doğu ladini odunundan sülfat yöntemi ile kağıt hamuru üretiminde en uygun pişirme koşullarını belirlemek amacıyla, irdeleme ve değerlendirme bölümünde pişirme süresinin hamur özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan en uygun pişirme süresi olarak altmış dakika belirlenmiştir. Altmış dakikalık pişirme süresi, %18 aktif alkali, %25 sülfidite, 4/1 çözelti yonga oranı ve 170°C sıcaklık ile hamurun özellikleri şu şekilde belirlenmiştir;

- Siyah çözelti pH'ı : 12,36
- Elenmiş verim: % 47,19
- Elek artığı : %0,15
- Hamur viskozitesi : 917 cm<sup>3</sup>/g
- Kappa sayısı : 33,25
- Hamur parlaklığı : 27,36 % ISO

En uygun kraft hamuru koşulları belirlendikten sonra elde edilen hamurlar, alkali oranı değiştirilerek oksijen delignifikasyonuna uğratılmış ve oksijen delignifikasyonu için en uygun alkali oranı %2 NaOH ilavesi ile gerçekleştirilmiştir. %2 NaOH ilavesi, 7 kg/cm<sup>2</sup> oksijen basıncı, %12 konsantrasyon, 100°C sıcaklık ve 60 dakikalık süre ile oksijen delignifikasyonuna uğratılan 100 g tam kuru hamurun özellikleri şu şekilde belirlenmiştir;

- Siyah çözelti pH'ı : 10,37
- Toplam verim : %46,44
- Hamur viskozitesi : 793 cm<sup>3</sup>/g
- Kappa sayısı : 18,10
- Hamur parlaklığı : 37,10 % ISO

Oksijen delignifikasyonunun aktivasyonuna yönelik yapılan çalışmada kraft hamurları nitrik asit, perasetik asit ve klor ile ön işleme uğratıldıktan sonra yukarıda belirtilen optimum koşullarda oksijen delignifikasyonuna uğratılmıştır. Bu şekilde oksijen delignifikasyonu öncesinde hamurdaki kalıntı ligninin yapısı değiştirilerek oksijen delignifikasyonuna daha iyi karşılık vermesi ve hamurdan daha hızlı uzaklaştırılması

hedeflenmiştir. İrdeleme ve değerlendirme kısmında ayrı ayrı incelenen klor, nitrik asit ve perasetik asit ön muameleleri sonucu elde edilen sonuçlar maddeler halinde aşağıda verilmiştir.

Nitrik asit ön muamelesinden sonra uygulanan oksijen delignifikasyonu sonrası şu sonuçlara ulaşılmıştır.

- Ön muamele sırasında kullanılan nitrik asit miktarının artırılması ile hamurdan uzaklaştırılan lignine bağlı olarak verim azalmaktadır. Bu azalış %1 nitrik asit muamelesine kadar yüksek oranda gerçekleşirken %1 oranından sonra düşmektedir.
- Nitrik asit miktarının artırılması ile kappa sayısı ılımlı bir şekilde azalış göstermektedir.
- Nitrik asit ön muamelesi ile oksijen delignifikasyonunun seçiciliği önemli ölçüde artmaktadır. %2 nitrik asit ön muamelesine kadar hamur viskozitesi 793,04 cm<sup>3</sup>/g'dan 806 cm<sup>3</sup>/g'a kadar çıkmakta, %3 nitrik asit muamelesi ile başlangıç viskozitesine yakın bir değer olan 792 cm<sup>3</sup>/g a gerilemektedir.
- Nitrik asit miktarının artırılması ile hamur parlaklığı, uzaklaştırılan lignine bağlı olarak artmaktadır.

Elde edilen bu sonuçlar, tıpkı azotdioksit ön işlemi gibi nitrik asidin oksijen delignifikasyonunu aktive etmek için kullanılabileceğini göstermiştir.

Perasetik asit ön muamelesinden sonra uygulanan oksijen delignifikasyonu sonucu şu sonuçlar elde edilmiştir.

- Ön muamele sırasında perasetik asit oranının artırılması ile hamur verimi azalmaktadır.
- Hamura oranla perasetik asit miktarının %1'e kadar artırılması kappa numarasında hızlı bir düşüşe neden olurken, bu sınırın ötesinde perasetik asit oranının artışı ile kappa sayısındaki düşüş trendi azalmaktadır. Nitrik asit ön muamelesi ile karşılaştırıldığında perasetik asit ön muamelesi ile genelde daha düşük kappa sayıları elde edilebilmektedir.
- Perasetik asit muamelesi %0,5-1 oranına kadar viskozite üzerinde olumlu etki göstermektedir. Fakat bu oranların üzerinde viskoziteyi hızlı bir şekilde düşürmektedir.

- Perasetik asit aynı zaman da güçlü bir ağartıcı olduğu için hamur parlaklığını arttırmaktadır.

Yukarıda belirtildiği gibi %0,5 - 1 oranlarında per asetik asit ön muamelesi ile oksijen delignifikasyonu gelişmektedir.

Klor ile aktive edilmiş hamurların oksijen delignifikasyonu sonuçları aşağıda verilmiştir;

- Ön muamele için kullanılan klor oranını artırılması ile verim değeri önemli ölçüde düşmektedir. Bunun nedeni uzaklaştırılan ligninin yanında polisakkaritlerin de hamurdan uzaklaştırılmasıdır.
- Klor oranının artırılması ile kappayı sayısı, verimdeki azalışla doğru orantılı olarak azalmaktadır. Bu sonuçtan verimdeki azalışın büyük bir kısmının hamurdan uzaklaştırılan lignin miktarına bağlı olduğu anlaşılmaktadır.
- Klor oranının artırılması ile viskozite değerinde hissedilebilir bir artış göze çarpmaktadır. Bunun nedeni klorun çok seçici bir oksidant olmasının yanında, oksijen delignifikasyonunda kullanılan alkalinin klorlanmış yapıların çözünür hale getirilmesinde tüketilmesi, zararlı karbonhidrat reaksiyonlarının azalmasına bağlanmıştır.
- Klor oranını artırılması ile parlaklık değeri azalmaktadır.

Bir çok kaynağında belirttiği gibi oksijen delignifikasyonunun aktivasyonu için en etkili sonuçlara klor ön muamelesi ile ulaşılabilir. Fakat klor bilindiği gibi çevresel açıdan kullanılması sakıncalı ve giderek terk edilen bir kimyasal maddedir. Bu yüzden oksijen delignifikasyonunu aktive etmek için nitrik asit ve perasetik asit uygulamaları daha cazip görülmektedir. Nitrik asit muamelesi ile oksijen delignifikasyonunun seçiciliği önemli ölçüde artırılabilmiştir. Yani aynı viskozite değeri için nitrik asit ön işlemi ile daha düşük kappayı sayısına sahip hamurlar elde etmek mümkündür. Perasetik asidin de %1 oranına kadar kullanılması durumunda hamur viskozitesine zarar vermeden delignifikasyonu geliştirdiği belirlenmiştir.

Tez kapsamında ele alınan diğer bir çalışma, oksijen delignifikasyonunu takviye edici uygulamalardır. Bu çalışma kapsamında hidrojen peroksit ve sodyum perborat ile çalışılmıştır.

Hidrojen peroksit takviyeli oksijen delignifikasyonu sonucu elde edilen sonuçlar:

- Oksijen delignifikasyonuna ilave edilen hidrojen peroksit oranının arttırılması ile hamurun toplam verimi artan delignifikasyona bağlı olarak azalmaktadır.
- Hidrojen peroksit oranını arttırılması ile kappayı sayısı %0,5 oranına kadar hızlı bir şekilde düşmekte, bu orandan sonra delignifikasyon hızı azalmaktadır. Fakat verim değeri peroksit ilavesiyle doğrusala yakın bir azalış göstermektedir. Bunun anlamı %0,5 oranından sonraki verim kayıplarının, ligninle birlikte polisakkarit kaybına da yol açmasıdır.
- Hidrojen peroksit oranının arttırılması ile hamur viskozitesi %0,5 oranına kadar gelişmekte bu orandan sonra hızlı bir şekilde aşağı inmektedir. Bu durum yukarıda belirttiğimiz gibi %0,5 hidrojen peroksit oranının üzerinde, oksijen delignifikasyonu ortamında selüloza zarar veren radikallerin artmaya başladığı gerçeğini teyit etmektedir. Fakat %1 ve %2 oranlarında elde edilen viskozite değerleri bile peroksit ilave edilerek yapılan oksijen delignifikasyonuna ait hamurlara (kontrol) göre daha yüksektir.
- Hidrojen peroksit oranının arttırılması ile hamurun parlaklık değeri artmaktadır.

Yukarıdaki sonuçların da belirttiği gibi hidrojen peroksidin %1 oranına kadar oksijen delignifikasyonu ile birlikte kullanılması halinde delignifikasyon derecesi gelişmektedir.

Bu çalışma kapsamında oksijen delignifikasyonunu takviye etmek için kullanılan diğer bir kimyasal madde sodyum perborattır. Aşağıda oksijen delignifikasyonu ortamına ilave edilen sodyum perboratın etkisine ait sonuçlar özetlenmiştir;

- Sodyum perborat oranının arttırılması ile hamurun toplam verim değeri azalmaktadır.
- Sodyum perborat peroksit gibi aktif oksijen içeren oldukça etkili bir ağartıcıdır. Bu yüzden sodyum perborat oranının arttırılması ile kappayı numarası önemli miktarlarda azalış göstermiştir. Aktif oksijen cinsinden %0,25 oranında kullanılması durumunda bile kappayı numarasını 18,10'dan 16,67'ye indirmektedir. Aynı kappayı numarasına erişmek için %2 peroksit ilavesi (Aktif oksijen cinsinden %0,95) gerekmektedir. Bunun anlamı aktif alkali cinsinden ¼ oranında daha az perborat gerektirmesidir. Bunun nedeni

perborattaki aktif oksijenin ortamdaki ağır metal iyonları ile zararlı radikallerin katalitik bozunma etkisine daha dayanıklı olmasına bağlanmıştır.

- Sodyum perborat oranının arttırılması ile kappa sayısındaki azalış ile beraber viskozitede önemli derecede kayıplar meydana gelmektedir. Ancak %0,25 oranına kadar kullanılması durumunda sodyum perborat viskozite üzerine önemli derecede etki yapmamaktadır.
- Sodyum perborat oranının arttırılması ile ağartıcı özelliğinden dolayı hamurun parlaklığında dikkate değer bir yükselme meydana gelmektedir.

Elde edilen bu sonuçlardan birbirine benzer etki gösteren hidrojen peroksit ve sodyum perboratın belli bir orana kadar oksijen delignifikasyonuna katılmasının delignifikasyonu geliştirdiği belirlenmiştir. Sodyum perboratın reaksiyon ortamında daha kararlı olması oksijen delignifikasyonu ortamını daha az oranda kullanımına fırsat vermektedir. Perborat ilavesinin arttırılması selülozun DP'sini olumsuz etkilemektedir. Benzeri etki %1'in üzerindeki peroksit ilavesinde de meydana gelmiştir.

Oksijen delignifikasyonu sırasında selüloz zinciri üzerinde ciddi depolimerizasyon yaşanmaktadır. Bu çalışma kapsamında belirlenen en uygun koşullarda uygulanan oksijen delignifikasyonu ile ladin sülfat hamurunun viskozitesinde  $124 \text{ cm}^3/\text{g}$  (%14) kayıp oluşmaktadır. Bu tez kapsamında oksijen delignifikasyonu sırasında viskozite kaybını azaltmak ve daha seçici bir delignifikasyon gerçekleştirmek için reaksiyon ortamına erik zankı ilave ederek de deneyler yapılmıştır. Erik zankı ilavesiyle gerçekleştirilen oksijen delignifikasyonundan sonra aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır.

- Erik zankı oranını arttırılması ile hamurda beklenen verim artışı elde edilememiştir. Delignifikasyonda beklenen ilerleme olmadığı halde verim kaybının olması hamurdan zankı uzaklaştırmak için elek üzerinde yapılan aşırı yıkamanın kısa lif kaybına yol açmasına bağlanmıştır.
- Erik zankı oranının artışı ile kappa numarasında dikkate değer bir değişim gözlenmemiştir.
- Oksijen delignifikasyonu reaksiyon ortamına %2 erik zankı ilavesiyle hamur viskozitesinde  $59 \text{ cm}^3/\text{g}$  (%7,4) bir artış gözlenmiştir.
- Kappa sayısı ve viskozite açısından en uygun erik zankı oranı %2 olarak belirlenmiştir.

- Erik zımkı oranının arttırılması hamur parlaklığında ılımlı bir azalmaya neden olmuştur.

Yukarıdaki sonuçlardan oksijen delignifikasyonu ortamına %2 oranına kadar erik zımkı ilavesi ile aynı kappa numarası için daha yüksek viskoziteli hamurların elde edilebileceği görölmektedir.

Bilindiği gibi oksijen delignifikasyonunun en önemli dezavantajı delignifikasyon derecesinin selülozun zarar görmesinden dolayı %50 değerinin üzerine çıkarılamamasıdır. Bu çalışma kapsamında ortaya çıkan bilgilerden yararlanarak ileride oksijen delignifikasyonunun aktivasyonu ve takviye edilmesi çalışmaları koruyucu bir rol oynayan erik zımkı ilavesi ile kombine edilebilir. Erik zımkının koruyucu etkisinden yararlanarak dah yüksek delignifikasyon etkinliğine ulaşmak için oksijen delignifikasyonunda daha şiddetli reaksiyon koşulları uygulanabilir.

Yukarıda oksijen delignifikasyonunu geliştirmek için yapılan işlemler bireysel olarak incelenmiştir. Oysa bu çalışmaların kombine edilmesiyle daha olumlu sonuçlara ulaşmak mümkündür. Örneğin oksijen delignifikasyonu öncesinde kağıt hamurunun uygun bir aktivatör madde ile ön işlemleri, ardından uygulanan oksijen delignifikasyonunu takviye edici peroksit veya perborat ilavesi ve seçiciliği arttırmak için zımk ilavesi yapılıp, işlemin daha şiddetli reaksiyon koşullarında gerçekleştirilmesiyle, aynı viskozite değeri için delignifikasyon derecesini geliştirmek mümkün olabilir.

## 6. KAYNAKLAR

1. Dahl, O., Evaporation of Acidic Effluent from Kraft Pulp Bleaching Reuse of the Concentrate and Further Processing of the Concentrate, Academic Dissertation, Faculty of Technology, Oulu, 1999.
2. McDonough, T.J., Section IV: The Technology of Pulp Bleaching Chapter 1: Oxygen Delignification, in Pulp Bleaching Principles and Practice, Ed. By Dence, C.W. ve Reeve, D.W., Tappi Press, Atlanta, 1996. p215-239.
3. Young, R.A. ve Akhtar, M., Environmentally Friendly Technologies for The Pulp and Paper Industry, Jhon Willey & Sons Inc. New York, 1997, p575.
4. Gullichsen, J. ve Fogelholm C-J., Chemical Pulping, Papermaking Science and Technology Series, 6A, Tappi Press, Atlanta, 1999.
5. Suchy, M. ve Argyropoulos, D.S., Catalysis and Activation of Oxygen and Peroxide Delignification of Chemical Pulps, Tappi Journal, 1(2), 2002.
6. Kırıcı, H., Kağıt Endüstrisi Ders Notları, KTÜ Basımevi, Orman Fakültesi Yayını, No: 63, Trabzon, 2000.
7. Bostancı, Ş., Kağıt Hamuru Üretimi ve Ağartma Teknolojisi, K.T.Ü. Basımevi, Genel Yayın No:114, Fakülte Yayın No: 13, Trabzon, 1987.
8. Clayton D.W., The Chemistry of Alkaline Pulping, in Pulp and Paper Manufacture, 2, New York, 1969.
9. Casey, J.P., Pulp and Paper, Vol:1 Interscience Publishers inc, New York, 1980.
10. Eroğlu, H., Sülfat Yöntemiyle Kağıt Hamuru Elde Edilmesi, KTÜ Orman Fakültesi Dergisi,1, (1981),65-68.
11. Carter, D.N., McKenzie, D.G., Johnson, A.P. ve Idner, K., Performance Parameters of Oxygen Delignification, Tappi Journal, 80(10), (1997), p.111-117.
12. Joy,W.C. ve Campbell,J., U.S. Pat. No. 66,353 (Temmuz 2, 1867).
13. Mueller,R., U.S. Pat. (1915); cf. Liebergott, N., NTRI (Pretoria) Symp. Foredt Prods. Res. Int., Proc. Vol. 2, Sayfa No. 7-1 (Nisan 22-26, 1985)
14. Harris, G.C., U.S. Pat.No. 2,673,148(1954)
15. Marshall, H.B., ve Sankey, C.A., U.S. Pat. No. 2,686,120 (1954)
16. Nikitin, V.M., ve Akim, G.L., Trudy. Leningr. Lesotekhn. Akad. 75:144 (1956);80:77 (1958); 85:3 (1960); Bum .Prom. 35:5 (1960).



17. Grangaard, D.H. ve Saunders, G.H., U.S. Pat. No. 2,926,114 (1960); Can. Pat. No. 632,280 (1961).
18. Robert, A., Traynard, P., Martin-Borret, O., Fr. Pat. No. 1,387,853 (1963)
19. Gibbons, J.H., Technologies for Reducing Dioxin in the Manufacture of Bleached Wood Pulp, Chapter 5 ; Technologies for Reducing Chlorinated Organics in Pulp Manufacture, OTA-BP-O-54, U.S. Government Printing Office, Washington DC, 1989.
20. Arhipainen, B. ve Malinen, R., "Cost Competitiveness of Oxygen Bleaching" Tappi International Oxygen Delignification Conference Proceedings, TAPPI PRESS, 1987, Atlanta, p. 23.
21. Kamy, Inc., Glens Falls, N.Y., U.S.A., "Oxygen Delignification," Technical Bulletin No. KGD1801-WN1087.
22. Guay, D.F., Cole, B.J.W., Fort, R.C., Hausman, Jr, M.C., Genco, J.M. ve Elder, T.J., Mechanisms of Oxidative Degradation of Carbohydrates During Oxygen Delignification. II. Reaction of Photochemically generated Hydroxyl Radicals with Methyl  $\beta$ -Cellobioside, Journal of Wood Chemistry and Technology, 21(1), 2001, p.67-97
23. Gierer, J., "The Reactions of Lignins with Oxygen-Containing Species," Seventh International Symposium on Wood and Pulp Chemistry Proceedings, CTAPI, 1993, Beijing, 1, p. 301.
24. Hagström-Näsi, C. ve Sjöström, E., Alkaline Oxygen Oxidation of Dioxane Lignin and Creosol in Aqueous Ethanol, J. Wood Chem. Technol., (1988), 8(3) p.299.
25. Johansson, E. ve Ljunggren, S., "The Reactivity of Lignin Model Compounds and The Influence of Metal Ions During Bleaching with Oxygen and Hydrogen Peroxide." Seventh International Symposium on Wood and Pulp Chemistry Notes, CTAPI, 1993, Beijing, 1, p.180.
26. Asgari, F. ve Agrypoulos, D.S., Fundamentals of Oxygen Delignification Part II Functional Group Formation Elimination in Residual Kraft Lignin, Can. J. Chem. Rev. Can. Chim., 1998, 76(11): 1605-1615
27. Gellerstedt, G., ve Lindfors, E.-L., Hydrophilic Groups in Lignin after Oxygen Bleaching, Tappi Journal, 70(6), 1987, p.119-127.
28. Taneda, H., Iwase, Y., Matsukura, M., "Heterogeneity of the Residual Lignin in Oxygen Delignified Kraft Pulp," Seventh International Symposium on Wood and Pulp Chemistry Notes, CTAPI, 1993, Beijing, 1, p. 318
29. Sjöström, E., The Chemistry of Oxygen Delignification, Pap. Puu , 63(6-7), 1981, p.438

30. Berry, R.M., "Oxygen Delignification," Tech'91 Kraft Pulp Bleaching Course, Tech. Sect., CPPA, 1991, Montreal, p. 10-1
31. Parthasarathy, V.R., Sundaram, V.S.M, Jameel, H., Gratzl, J.S. ve Klein, R., "Hydrogen Peroxide-Reinforced Oxygen Delignification of Southern (Loblolly) Pine Kraft Pulp and Short-Sequence Bleaching," 1989 Tappi Pulping Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, p.539.
32. Colodette, J.L., Campos, A.S., Gomide, J.L., "Attempts to use White Liquor as the Source of Alkali in the Oxygen Delignification of Eucalypt Kraft Pulp;" 1990 Tappi Oxygen Delignification Symposium Notes, TAPPI PRESS, Atlanta, p.145.
33. Walding, J. ve Lindeberg, O., "Faster Alkaline Hydrolysis of Aryl Ether Bonds in Nitrated Lignin," 1987 International Symposium on Wood and Pulping Chemistry Preprints, ATIP, Paris, 2, p.267.
34. Ohi, H. ve McDonough, T.J., Mechanism of Nitrogen-Dioxide Pretreatment for Oxygen Bleaching of Kraft Pulp.1. Reaction of Free Phenolic and Nonphenolic Lignin Model Compounds Under NO<sub>2</sub> Pretreatment Condition, Mokuzai Gakkaishi, 38(6), 1992, p.570-578.
35. Ohi, H. ve McDonough, T.J., Mechanism of Nitrogen Dioxide Pretreatment for Oxygen Bleaching of Kraft Pulp II., Mokuzai Gakkaishi, 38(7),1992, p.707.
36. Lindqvist, B., Marklund, A., Lindstrom, L. ve Norden, S., "Nitrogen Dioxide Preoxidation before Oxygen Delignification - A process for the Future?" International Pulp Bleaching Conference Preprints, Tech. Sect., CPPA, 1985, Montreal, p.221.
37. Fossum, G. ve Marklund, A., "Pretreatment of Kraft Pulp is the Key to Easy Final Bleaching," 1988 Tappi International Pulp Bleaching Conference Preprints, TAPPI PRESS, Atlanta, p. 253.
38. De Souza, I.J., Bouchard, J., Methot, N., Berry, R. ve Argyropoulos, D.S., Carbohydrates in Oxygen Delignification Part 1; Changes in Cellulose Crystallinity, Journal of Pulp and Paper Science, 28(5), 2002, p.167-170.
39. Hsu, C.L. ve Hsieh, J.S., Fundamentals of Oxygen Bleaching Measurement of Oxygen Diffusion Rates in Medium-Consistency and High-Consistency Pulp, Tappi Journal, 68(6), 1985, p.92-95.
40. Broden, A. ve Simonson, R., Solubility of Oxygen 2. Solubility of Oxygen in Sodium Hydrogen Carbonat and Sodium-Hydroxide Solutions at Temperatures "Less Than or Equal to 150 C° and Pressure Less Than or Equal to 5 Mpa, Svensk Paperstidn, 82(16), 1979, p. 487-491.
41. Akim, G.L., Oxygen Bleaching at Different Consistency, Pap. Puu, 63(4a), 1981, p.291.

42. Tench, L. ve Harper; S., "Oxygen Bleaching Practices and Benefits -An Overview," 1987 Tappi International Oxygen Delignification Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, p.1.
43. Miller, W., Shackford, L.D. ve Minami. S. "Oxygen, Peroxide and Ozone Process and Equipment," Non-Chlorine Bleaching Conference Proceedings, Miller-Freeman, 1993, Atlanta, Tutorial Paper No.5.
44. Reeve, D.W. ve Earl, P.F, Mixing Gases, Water and Pulp in Bleaching, Tappi Journal, 69(7), 1986, p.84-88.
45. Enz, S.M. ve Emmerling, FA., North America's First Fully Integrated Medium-Consistency Oxygen Delignification Stage, Tappi Journal, 70(6) , 1987, p.105-112.
46. Greenwood, B.E,"Oxygen Delignification Stage Design and Performance - A Kamyrr Perspective," 1990 Tappi Bleach Plant Operations Short Course Notes,TAPPI PRESS, 1990, Atlanta, p.63.
47. Tatsuishi, H., Hatano, T., Iwai, T. ve Kovasin, K. ," Practical Experiences of Medium Consistency Oxygen Delignification by Rauma-Repola and Sumitomo Heavy Industries," 1987 Tappi International Oxygen Delignification Conference Proceedings, TAPPI PRESS, 1987, Atlanta, p.209.
48. Liebergott, N.,Van Lierop, B., Teoderescu, G. ve Kubes, G.J., "Comparision Between Low and High Consistency Oxygen Delignification of Kraft Pulp," 1985 Tappi Pulping Conference Proceedings, TAPPI PRESS, 1985, Atlanta, p. 213.
49. Wei-Cheng Ku, P., Hsieh, J.S., Jayawant, M.D. ve Houle, L.L., Chlorination Stage Elimination Pretreatment Before Oxygen Delignification / Oxygen Reinforced Extraction, Tappi Journal, Ekim,1992, p.146-151.
50. Clemo, E., U.S. pat. 29,059 (1860)
51. Schwable, C.G., German pat.220,645 (1910); French pat. 410,460 (1910).
52. Dreyfus, H., British pat. 477,842 (1938); U.S. pat. 2,214,125 (1940).
53. Abrahamsson, K., Löwendahl, L., ve Samuelson, O., Pretreatment of Kraft Pulp with Nitrogen Dioxide before Oxygen Bleaching, Svensk Paperstid,1981, 84(18) R152-R158.
54. Lindeberg, O. ve Walding, J., Reactions of Nitrated Lignin in an Alkaline Oxygen Bleaching Stage, Tappi Journal, 1987, 70(11) p.119-123.
55. Lindqvist, B., Marklund, A., Lindström ve Norden, S., Nitrogen Dioxide Peroxidation before Oxygen Delignification – a Process for the Future, Journal of Pulp and Paper Science, 12(6), 1986, p.161-165.
56. Samuelson, O. ve Ötjeg, U., Pretreatment of Kraft Pulp with NO<sub>2</sub> in a Two-Stage Process, Journal of Pulp and Paper Science, 13(5), 1987, p.150-153.

57. Lachenal, D. ve de Choudens, C., High-efficiency Oxygen and Peroxide Delignification, Cell. Chem. Technol., 20(5), 1986, p.553-557.
58. Soteland, N., Pretreatment of Pulps with Chlorine before Oxygen Delignification, Nord. Pulp Pap. Res. J., 3(3), 1988, p.124-157.
59. Fossum, G. ve Marklund, A., Pretreatment of Kraft Pulp is the Key to Easy Final Bleaching, Tappi Journal, 77(11), 1988, p.79-84.
60. Andrews, E.K., Chang, H.-M. ve Kirkman, A.G., Extended Delignification in Kraft and Kraft/Oxygen Pulp of Softwood by Treatment with Sodium Sulfide Liquors, ISWPC, 1983, Tsukuba Science City, p.177-182.
61. Popius, K., Hortling, B. ve Sundquist, J. Chlorine Free Bleaching of Chemical Pulps – the Potential of Organic Peroxyacids, 5th ISWPC, Raleigh, 1989, p.145-150.
62. Springer, E.L. ve McSweeney, J.D., Treatment of Softwood Kraft Pulp with Peroxymonosulfate before Oxygen Delignification, Tappi Journal, 76(8), 1993, p.194-199.
63. Suss, H.V. ve Helmling, O., Acid Hydrogen Peroxide/Oxygen Treatment of Kraft Pulps Prior to Oxygen Delignification, Papier, 41(10), 1987, p.546-550.
64. Lachenal, D., de Choudens, C. ve Bourson, L., Reinforcement of Oxygen – Alkali Extraction with Hydrogen Peroxide or Hypochlorite, Tappi Journal, 69(7), 1986, p.90-93.
65. Klein, R.J., Meng, T.Y., Jameel, H. ve Sundaram, V.S.M., Hydrogen Peroxide Reinforced Extraction Lowers Chlorinated Organics and Color in Bleach Plant Effluent, Tappi Pulping Conference Proceedings, 1990, Toronto, 2:829-835.
66. Parthasarathy, V.R., Klein, R., Sundaram, V.S.M., Jammel, H. ve Gratzl, J.S., Hydrogen-Peroxide-Reinforced Oxygen Delignification of Southern Pine Kraft Pulp ve Short Sequence Bleaching, Tappi Journal, 73(7), 1990, p.177-185.
67. Odermatt, J., Patt, R., Kodsachia, O. ve Troughton, N., TCF Bleaching of Conventional and EMCC<sup>®</sup> Softwood Kraft Pulp, Tappi Pulp Bleaching Conference Proceedings, 1994, Vancouver, p.77-85.
68. Jachinski, T. ve Patt, R., Effects of Polypridines as Peroxide Activators in TCF bleaching of Kraft Pulps, Tappi Pulp Bleaching Conference Proceedings, 1998, Montreal, p. 417-422.
69. Agnemo, R.A., Reinforcement of Oxygen-Based Bleaching Chemicals with Molybdates, 9<sup>th</sup> ISWPC, Montreal, 1997, D2-1-D2-3,
70. Agnemo, R., Reinforcement of Oxygen-Containing Chemicals with Molybdates, Journal of Pulp and Paper Science, 28(1), Ocak 2002, p.23-25.

71. Kleppe, P. ve Peterson, M., Mill-Scale Multistage Oxygen Delignification, Int. Non-Chlorine Bleaching Conference Pap., 1994, Amelia Islands, Florida, No.1. p.26.
72. McDonough, T.J., Recent Advances in Bleaching Chemical Pulp Manufacturing Technology. Part 1:Extended Delignification, Oxygen Delignification, Enzyme Application, and ECF and TCF Bleaching, Tappi Journal, 78(3), 1995, p.55-62.
73. Argyropoulos, D.S. ve Liu, Y., The Role of and Fate of Lignin's Condensed Structures During Oxygen Delignification, Journal of Pulp and Paper Science, 26(3), 2000.
74. Asgari, F. ve Argyropoulos, D.S., Fundamentals of Oxygen Delignification. Part II. Functional Group Formation/Elimination in Residual Kraft Lignin, Can. J. Chem. 76, 1998, p.1606-1615.
75. Akim, L., Colodette, J.L. ve Argyropoulos, D.S., Factors Limiting Oxygen Delignification of Kraft Pulps, PGRLR, Paprican, Ocak 2000.
76. Lachenal, D., Bourson, L., Muguet, M. ve Chauvet, A., Lignin Activation Improves Oxygen an Peroxide Delignification, 5<sup>th</sup> ISWPC., Raleigh, 1989, p.205-209.
77. Liebergott, N., Peracids Delignification and Bleaching, Tappi Pulping Conference Proceedings, 1994, San Diego, California, p.357-364.
78. Nelson, P.J., Chin, C.W.J, Grover, S.G. ve Ryyänänen, H., Elemental Chlorine Free (ECF) and Totally Chlorine-Free (TCF) Bleaching of Eucalyptus Kraft Pulps, Appita Anual General Conference Proceedings, 1995, Hobart, p.179-186.
79. Lachenal, D. ve Muguet, M., Reducing TOCI with the OxO Process, Pulp Paper Can., 92(12), 1991, T297-T301.
80. Muguet, M., Joly, P., Lachanel, ve Bohman, G., Mill-Scale Implementation of the Recycled Oxygen Process, Tappi Journal, 73(12), 1990, p.127-132.
81. Allison, R.W. ve McGrouther, K.G., Improved Oxygen Delignification with Interstage Peroxymonosulfuric Acid Treatment, Tappi Journal, 78(10), 1995, p.134-142.
82. Allison, R.W., McGrouther, K.G. ve Ellis, M.J., Optimizing the Effects of Interstage Peroxymonosulphate Treatment on Two-Stage Oxygen Delignification, Journal of Pulp and Paper Science, 23(9), 1997, p.433-438.
83. Hunt, K. ve Lee, C.-L., Dimethyldioxirane ("Activated Oxygen"), a Selective Bleaching Agent for Chemical Pulps. Part II. Dimethyldioxirane (T) Used as the Interstage Treatment in an OTO Sequence, Journal of Pulp and Paper Science, 21(8), 1995, J236-J267.

84. Rost, T., Prasad, B., Gratzl, J.S., Jameel, H. ve Magnotta, V.L., Ozone Activation of Oxygen Bleaching and TCF Bleaching Sequences, Tappi Pulping Conference Proceedings, 1993, Atlanta, p.1109-1123
85. Li, X., Fuhrmann, A. ve Toikkanen, L., Activation of Two Stage Oxygen Delignification, 8th ISWPC, Helsinki, 1995, p.337-342.
86. Kantalinen, A., Sundquist, J., Linko, M. ve Viikari, L., The Role of Reprecipitated Xylan in the Enzymatic Bleaching of Kraft Pulp, 6<sup>th</sup> ISWPC., Melbourne, 1991, 1:493-500.
87. Kantalinen, A., Hortling, J., Sundquist, J., Linko, M. ve Viikari, L., Proposed Mechanism of the Enzymatic Bleaching of Kraft Pulp with Xylanases, Holzforschung, 47(4), 1993, p.318-324.
88. Buchert, J., Siika-aho, M., Ranua, M., Kantelinen, A., Viikari, L. ve Linko, M., Xylanases and Mannanase in the Treatment of Kraft Pulp Prior to Bleaching, 7<sup>th</sup> ISWPC., Beijing, 1993,1:674-679.
89. Weinstock, I.A., Atalla, R.H., Reiner, R.S., Moen, M.A., Hammel, K.E., Hill, C.L. ve Houtman, C.J., Polyoxometalate Bleaching of Kraft Pulp: A highly Selective Closed-Mill Technology, Tappi Pulping Conference Proceedings, 1995, p.153-156.
90. Weinstock, I.A., Atalla, R.H., Reiner, R.S., Houtman, C.J., ve Hill, C.L., Selective Transition-Metal Catalysis of oxygen Delignification Using Water-Soluble Salts of Polyoxometalate (POM) Anions, Part I. Chemical Principles and Process Concepts, Holzforschung, 52(3), 1998, p.304-310.
91. Weinstock, I.A., Hammel, K.E., Moen, M.A., Landucci, L.L., Ralph, S., Sullivan, C.E. ve Reiner, R.S., Selective transition-Metal Catalysis of Oxygen Delignification Using Water-Soluble Salts of Polyoxometalate (POM) Anions. Part II. Reactions of  $\alpha$ -[SiVW<sub>11</sub>O<sub>40</sub>]<sup>5-</sup> with Phenolic Lignin-Model Compounds, Holzforschung, 52(3), 1998, p.311-318.
92. Atalla, R.H., Weinstock, I.A., Reiner, R.S., Houtman, C.J., Sullivan, C., Hill, C.G., Hill, C.L., Wemple, M. ve Cowan, J., The Second Generation of Polyoxometalate Delignification Agents for Effluent-Free Bleaching, Tappi Pulp Bleaching Conference Proceedings, 1998, Montreal, p.455-460.
93. Evtuguin, D.V. ve Pascoal Neto, C., Oxidative Delignification of Lignocellulosic Material in Liquid Medium in Presence of Keggin Hetero-Polyanions Preferably Containing Vanadium, PT Patent 101, 857.
94. Evtuguin, D.V., Pascoal Neto, C. ve Marques, V.M., Delignification by Oxygen in the Presence of Polyoxometalates: Mechanism Proposal and Possible Applications. 9<sup>th</sup> ISWPC., 1997, Montreal, 25-1-25-4.

95. Evtuguin, D.V., Pascoal Neto, C. ve Pedrosa de Jesus, J.D., Bleaching of Kraft Pulp by Oxygen in the Presence of Polyoxometalates, Journal of Pulp and Paper Science, 24(4), 1998, p.133-139.
96. Evtuguin, D.V. ve Pascoal Neto, C., Polyoxometalates Catalysis as a New trend in Oxygen Bleaching, Tappi Bleaching Conference Proceedings, 1998, Montreal, p.487-492.
97. Perng, Y.-S., Oloman, C.W., Watson P.A. ve James, B.R., Catalytic Oxygen Bleaching of Wood Pulp with Metal Porphyrin and Phthalocyanine Complexes, Tappi Journal, 77(11), 1994, p.119-125.
98. Hall, J.A., Suckling, I.D. ve Wright, L.J., Evaluation of Metal Complexes as Potential Catalyst for Oxygen Delignification, Appita Annual General Conference Proceedings, 1996, Auckland,1: 179-189.
99. Hall, J.A., Suckling, I.D. ve Wright, L.J., The Effect of Nikel Ions on Oxygen Delignification, 9<sup>th</sup> ISWPC., 1997, Montreal, 33-1-33-4.
100. Van Heiningen, A. ve Violette, S., Selectivity Improvement During Oxygen Delignification by Adsorption of a Sugar-Based Polymer, Journal of Pulp and Paper Science, 29(2), 2003, p.48-53.
101. Colodette, J.L. ve Santos de Campos, A.S., Improvements in a Process for Delignifying Lignocellulosic Pulp by Means of Oxygen, European Patent 0524127A2, 1993.
102. Solinas, M. ve Proust, A.M., Oxygen Bleaching Process for Cellulosic Pulps with a Polyhydric Alcohol Cellulose Protector, U.S. Patent 5,609,723, 1997.
103. Kang, G.J. ve Van Heiningen, A., Effect of Selected Chemicals in Rcyclcd Filtrate on the Selectivity Durin O<sub>2</sub> Delignification, Tappi Pulping Conference Proceedings, 1998, Montreal, p.243-279.
104. Anşın, R. ve Özkan, Z.C., Tohumlu Bitkiler (*Speratophyta*), Odusu Taksonlar, KTÜ Basımevi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Genel Yayın No.: 167, Fakülte Yayın No.: 119, Trabzon 1993.
105. Bostancı, Ş., Türkiye Doğu Ladini [*Picea orientalis (L.) Carr.*] Odunun Kimyasal Bileşimi ve Doğu Ladini ile Doğu Karadeniz Göknaı [*Abies nordmanniana (Spach.)*] Yongalarından Elde Edilen Mekanik Kağıt Hamurunun Endüstride Kullanılma Olanakları, KTÜ Basımevi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Genel Yayın No.:112, Fakülte Yayın No.:6, Trabzon 1979.
106. Anonymous, TAPPI Standarts, Official Test Methods and Provisional Test Methods, Technical Association of the Pulp and Paper Industry Atlanta, 1979.

107. Moe, S.T. Ragauskas, A.J., Structural Changes in Kraft Pulp Residual Lignin Upon Peracetic Acid Treatment, 10<sup>th</sup> International Symposium on Wood Pulping Chemistry, July 1999, Yokohoma, p.296.
108. Meshcherova, N.A., Stromskii, S.V. ve Chupka E.I., Khim Drev, 3:36,1982.
109. Christensen, P.K., Wood and Pulping Chemistry, Institutt for Treforedlingskjemi, Norges Tekniske Høgskole, 1981.
110. Anonymous, Scan Test Methods, Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee, Stockholm, 1959-1973.
111. Anonymous, International Organization for Standardization, International Standard ISO 2470, Paper and Board – Measurement of Diffuse Blue Reflectance Factor (ISO Brightness) Second Edition – 1977.02.15.
112. Browning, b.l., Methods of Wood Chemistry Volume II, Interscience Publishers A Division of John Wiley & Sons, USA,1967.
113. Johnson, D.C., Lignin Reactions in Delignification with Oxygen, Ozone and Peroxides, Ralaigh, NC, p217-228, 1975.
114. Kawamoto, H., Chang, H-M. ve Jameel, H., Reactions of Peroxyacids with Lignin and Lignin Model Compounds, 8thISWPC, Helsinki, pp. 383–390, 1995.
115. Wang, S., Delignification and Bleaching with Peracids, Academic Dissertation, North Carolina State University, Raleigh, 1995.



## ÖZGEÇMİŞ

Emrah PEŞMAN, 16. 05. 1979 tarihinde İzmir’de doğdu. İlk öğrenimini Sinop Gazi Mustafa Kemal ilkokulunda tamamladıktan sonra orta ve lise öğretiminin bir bölümünü Sinop Anadolu lisesinde bir bölümünü Kars Anadolu Lisesinde ve son senesini İzmir 60. Yıl Anadolu Lisesi’nde tamamladı. 1997 tarihinde Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümünü kazandı ve 2001 yılında fakülte birincisi olarak mezun oldu. Aynı yıl Lif ve Kağıt Teknolojisi Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans programına başladı. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Lif ve Kağıt Teknolojisi Anabilim Dalı’na 2003 yılının sonunda Araştırma Görevlisi olarak atandı.

Halen Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nde Yüksek Lisans öğretimini sürdürmekte olan Emrah PEŞMAN, İngilizce bilmektedir.

