

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİF VE KAĞIT TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

KAVAK ODUNUNDAN ETANOL-SU YÖNTEMİYLE ÇÖZÜNEBİLİR SELÜLOZ

ELDE EDEBİLME OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI

T.C. YÖKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Orman Endüstri Yük. Mühendisi Mehmet AKGÜL'e

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde

"Doktor"

Ünvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

106492

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 28/05/2001

Tezin Savunma Tarihi : 18/06/2001

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Hüseyin KIRCI

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Hüdaverdi EROĞLU

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Mustafa USTA

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Kamil KAYGUSUZ

Jüri Üyesi : Doç. Dr. İlhan DENİZ

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Asım KADIOĞLU

Trabzon 2001

ÖNSÖZ

“Kavak Odunundan Organosolv Yöntemle Çözünebilir Selüloz Elde Edebilme Olanaklarının Araştırılması” konulu bu çalışma KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Lif ve Kağıt Teknolojisi Anabilim Dalı’nda Doktora Tezi olarak hazırlanmıştır. Yeni geliştirilen organosolv yöntemlerden biri olan Etanol-Su yöntemiyle elde edilen çözünebilir selüloz için en uygun pişirme şartları belirlenmiştir.

Doktora Tez Danışmanlığımı üstlenerek araştırma konusunun seçimi ve yürütülmesi sırasında, değerli bilimsel uyarı ve önerilerinden yararlandığım sayın hocam Doç. Dr. Hüseyin KIRCI’ ya teşekkür etmeyi bir görev bilirim.

Araştırma boyunca değerli tavsiyelerinden ve desteklerinden yararlandığım sayın hocalarım Prof. Dr. Mustafa USTA ve Doç. Dr. İlhan DENİZ’ e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince ilgi ve her türlü desteklerini esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Orhan ERDAŞ’ a teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında bazı kimyasalların temini ve diğer giderler için sponsorluk yapan Karaosmanoğlu A.Ş. yönetim kurulu başkanı kardeşim Harun AKGÜL’e, ayrıca bana çalışmalarım sırasında katlanan ve destek olan eşime ve çocuklarıma teşekkür ederim.

Laboratuar çalışmalarım ve yazım aşamasında emeği geçenlere ve tüm mesai arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Trabzon, Mayıs 2001

Mehmet AKGÜL

İÇİNDEKİLER

| | Sayfa No |
|--|----------|
| ÖNSÖZ..... | II |
| İÇİNDEKİLER..... | III |
| ÖZET..... | VIII |
| SUMMARY..... | IX |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | X |
| TABLolar DİZİNİ..... | XIV |
| 1.GENEL BİLGİLER..... | 1 |
| 1.1. Giriş..... | 1 |
| 1.2. Organosolv Pişirme Yöntemleri..... | 8 |
| 1.2.1. Asidik Organosolv Yöntemler..... | 9 |
| 1.2.1.1. KLEINERT Yöntemi..... | 9 |
| 1.2.1.2. ALCELL Yöntemi..... | 11 |
| 1.2.1.3. ORGANOCELL Yöntemi..... | 14 |
| 1.2.1.4. MİLOX Yöntemi..... | 15 |
| 1.2.1.5. Ester Pişirmesi..... | 18 |
| 1.2.1.6. ACETOSOLV, ACETOCELL, FORMACELL Yöntemleri..... | 19 |
| 1.2.1.7. Organik Asit Kullanılan Diğer Bazı Çalışmalar..... | 22 |
| 1.2.1.8. NEAM Yöntemi..... | 23 |
| 1.2.1.9. THFA Yöntemi..... | 24 |
| 1.2.1.10. BATTELLA-GENEVA Yöntemi..... | 25 |
| 1.2.2. Alkali Organosolv Yöntemler..... | 25 |
| 1.2.2.1. NaOH Kullanan Yöntemler..... | 25 |
| 1.2.2.2. Amonyak ve Aminli Bileşikler Kullanan Yöntemler..... | 26 |
| 1.2.2.3. Sodyum Sülfid Kullanan Yöntemler..... | 27 |
| 1.2.2.3.1. ASAM Yöntemi..... | 28 |
| 1.2.2.3.2. ASAE Yöntemi..... | 31 |
| 1.2.2.3.3. IDE (İmpregnation, Depolimerization, Extraction) Yöntemi..... | 32 |
| 1.2.3. Organosolv Yöntemlerde Delignifikasyon Kimyası..... | 32 |
| 1.2.3.1. Alfa –Eter Bağlarının Kopması..... | 33 |
| 1.2.3.2. Beta-Eter Bağlarının Kopması..... | 34 |

| | |
|--|-----------|
| 1.2.3.3. Lignin Konndenzasyon Reaksiyonları..... | 37 |
| 1.2.4. Organosolv Yöntemlerin Geleceği..... | 40 |
| 1.2.4.1. Hammadde..... | 42 |
| 1.2.4.2. Üretim Yöntemi | 42 |
| 1.2.4.3. Hamur Kalitesi..... | 43 |
| 1.2.4.4. Geri Kazanma..... | 43 |
| 1.2.4.5. Yan Ürünler..... | 44 |
| 1.2.4.6. Çevreye Etkisi..... | 45 |
| 1.3. Çözünebilir Hamur Üretimine Yönelik Ticari Pişirme Yöntemleri..... | 46 |
| 1.3.1. Sülfite Pişirme Metodu..... | 46 |
| 1.3.2. Ön Hidroliz Uygulanan Kraft Pişirme Yöntemi..... | 47 |
| 1.3.3. Ağartma..... | 49 |
| 1.3.3.1. Bir Ağartıcı Madde Olarak Sodyum Klorit..... | 52 |
| 1.3.4. Kağıt Hamurunun Alfa-Selülozca Zenginleştirilmesi (Safılaştırma)..... | 56 |
| 1.3.4.1. Sıcak Alkali İle Safılaştırma..... | 60 |
| 1.3.4.2. Soğuk Alkali Safılaştırma..... | 61 |
| 1.3.4.3. Soğuk ve Sıcak Alkali ile Safılaştırmanın Farkları..... | 64 |
| 1.3.5. Anorganik Safsızlıkların (Kül) Giderilmesi..... | 64 |
| 1.3.6. Lintersten Çözünebilir Hamur Üretimi ve Kalite Özellikleri..... | 65 |
| 1.4. Çözünebilir Selüloz Üretimi Ve Selüloz Türevleri Endüstrisi..... | 67 |
| 1.4.1. Çözünebilir Hamurlarda Pazarın Genel Görünüşü..... | 71 |
| 1.4.2. Çözünebilir Hamur Üretimi Üzerine Yapılan Diğer Bazı çalışmalar | 77 |
| 1.4.3. Çözünebilir Hamurun Özellikleri..... | 87 |
| 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR..... | 90 |
| 2.1. Deneme Materyali..... | 90 |
| 2.1.1. Kavak Odununun Botanik, Ekolojik, Kimyasal ve Teknolojik Özellikleri..... | 90 |
| 2.1.2. Euramericana Melez kavakları..... | 93 |
| 2.1.3. Kavakların Yetiştirme Ortamı İstekleri..... | 94 |
| 2.1.3.1. İklim Etmeni..... | 94 |
| 2.1.3.2. Fizyografik Etmenler..... | 95 |
| 2.1.3.3. Toprak Etmeni..... | 95 |
| 2.1.4. Kavak Odunun Özellikleri..... | 95 |
| 2.1.5. Araştırma Örneklerinin Seçimi..... | 97 |

| | |
|---|------------|
| 2.2.Yöntem..... | 97 |
| 2.2.1. Kimyasal Analizlere Ait Yöntemler..... | 97 |
| 2.2.1.1.Holoselüloz Oranı..... | 98 |
| 2.2.1.2. Selüloz Oranı..... | 100 |
| 2.2.1.3. Alfa-selüloz Oranı..... | 100 |
| 2.2.1.4. Lignin Oranı..... | 100 |
| 2.2.1.5. Pentozan Oranı..... | 101 |
| 2.2.1.6. Kül Oranı..... | 102 |
| 2.2.1.7. Alkol-Benzen’de Çözünürlük..... | 103 |
| 2.2.1.8. % 1’lik NaOH’te Çözünürlük..... | 103 |
| 2.2.1.9. Soğuk Suda Çözünürlük..... | 103 |
| 2.2.1.10. Sıcak Suda Çözünürlük..... | 104 |
| 2.2.2. Etanol-Su Yöntemi ile Kağıt Hamuru Elde Edilmesinde Uygulanan Deney Planı..... | 104 |
| 2.2.3. Kağıt Hamuru, Ağartma ve Saflaştırma İşleminde Uygulanan Yöntemler.... | 107 |
| 2.2.3.1. Kağıt Hamuru Elde Edilmesinde Uygulanan Yöntemler..... | 107 |
| 2.2.3.2. Hamur Ağartma Yöntemi..... | 107 |
| 2.2.3.3. Alkali Saflaştırma Yöntemi..... | 109 |
| 2.2.3.4. Kappa Numarasının Tayini..... | 110 |
| 2.2.3.5. Viskozite tayini ve Polimerizasyon Derecesi..... | 110 |
| 2.2.3.6. Alfa- selüloz Oranının Belirlenmesi..... | 111 |
| 2.2.3.7. Parlaklık..... | 112 |
| 2.2.3.7. Bakır Sayısının Belirlenmesi..... | 112 |
| 2.2.3.8. İstatistiksel Değerlendirilmelerde Kullanılan Yöntemler..... | 113 |
| 3. BULGULAR..... | 114 |
| 3.1. Kimyasal Analizlere Ait Bulgular..... | 114 |
| 3.2. Organosolv Yöntemle Kavak Odunundan Elde Edilen Kağıt Hamurlarına Ait Bulgular..... | 114 |
| 3.2.1. Yapılan Denemeler Sonucu Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Verim ve Kimyasal Özelliklerine Ait Bulgular..... | 114 |
| 3.2.2. Ağartma İşlemine Uğratılmış Organosolv Kavak Hamurlarının verim ve Bazı Kimyasal Özellikleri..... | 115 |
| 3.2.3. Soğuk Alkali İle Saflaştırılmış Organosolv Kavak Hamurlarına Ait Bulgular | 117 |

| | |
|---|-----|
| 4. İRDELEME | 118 |
| 4.1. Kimyasal Analizlere Ait Bulguların İrdelenmesi..... | 118 |
| 4.2. Kavak Odunundan Organosolv Yöntemle Elde Edilen Hamurlara Ait Değerlendirmeler..... | 120 |
| 4.2.1. Organosolv Hamurların Verimi ve Bazı Kimyasal Özellikleri..... | 120 |
| 4.2.2. Pişirme koşullarının Verim Üzerine Etkisi..... | 120 |
| 4.2.3. Pişirme Koşullarının Kappa Numarası Üzerine Etkisi..... | 127 |
| 4.2.4. Pişirme Çözeltisinin Son pH Değerinin Hamur Verimi ve Kimyasal Özellikleri Üzerine Etkisi..... | 133 |
| 4.2.5. Etanol-Su Pişirmelerinde Hamurun Verim Ve Bazı Kimyasal Özellikleri Açısından En Uygun Koşulun Belirlenmesi..... | 136 |
| 4.3. Ağartma İşlemine Uğratılmış Organosolv Kavak Hamurlarına Ait Bulguların İrdelenmesi..... | 137 |
| 4.3.1. Pişirme Koşullarının ve Ağartmanın Hamur Verimi Üzerine Etkisi..... | 138 |
| 4.3.2. Ağartmanın Viskozite Üzerine Etkisi..... | 143 |
| 4.3.3. Ağartmanın Alfa-selüloz Üzerine Etkisi..... | 149 |
| 4.3.4. Ağartmanın Parlaklık Üzerine Etkisi..... | 154 |
| 4.4. Soğuk Alkali İle Saflaştırılmış Organosolv Kavak Hamurlarına Ait Bulguların İrdelenmesi..... | 159 |
| 4.4.1. Alkali ile Saflaştırılan Hamurun Verimi Üzerine Pişirme Koşullarının Etkisinin İrdelenmesi..... | 160 |
| 4.4.2. Alkali ile Saflaştırılan Hamurun Alfa-selüloz Oranı Üzerine Pişirme Koşullarının Etkisinin İrdelenmesi..... | 166 |
| 4.4.3. Alkali ile Saflaştırılan Hamurun Parlaklığı Üzerine Pişirme Koşullarının Etkisinin İrdelenmesi..... | 173 |
| 4.4.4. Alkali ile Saflaştırılan Hamurun Viskozitesi Üzerine Pişirme Koşullarının Etkisinin İrdelenmesi..... | 177 |
| 4.4.5. Soğuk Alkali ile Saflaştırılan Hamurdaki Kalıntı Pentozanlar Üzerine Pişirme Koşullarının Etkisi..... | 182 |
| 4.4.6. Soğuk Alkali ile Saflaştırılan Hamurun Bakır Sayısı Üzerine Pişirme Koşullarının Etkisi..... | 187 |
| 4.4.7. Soğuk Alkali ile Saflaştırılan Hamurun Kül Oranı Üzerine Pişirme Koşullarının Etkisi..... | 191 |

| | |
|---|------------|
| 4.5. Daha Önce Yapılan Çalışmalarda Elde Edilen Çözünebilir Hamur | |
| Özelliklerinin Karşılaştırılması..... | 191 |
| 5. SONUÇLAR | 195 |
| 6. ÖNERİLER..... | 198 |
| 7. KAYNAKLAR..... | 200 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 222 |



ÖZET

Bu çalışmada çözücü olarak etanol-su karışımı kullanılarak katalizörlü ve katalizörsüz olarak hızlı gelişen türlerden olan kavak odunu ile çözünebilir hamur üretimi imkanları araştırılmıştır. En uygun pişirme koşullarını belirlemek için pişirme çözeltisindeki etanol oranı, pişirme sıcaklığı ve süresi, katalizör oranı sistematik olarak değiştirilip 30 adet ve kontrol pişirmesi olarak 4 olmak üzere toplam 34 adet pişirme yapılmıştır. Pişirme sonrası elde edilen hamurlar ağartma (klorit delignifikasyonu) işlemine tabi tutulmuş ve daha sonra ise soğuk alkali saflaştırmaya uğratılmıştır.

Elde edilen bulgular organosolv kavak odunu hamuru üretimi için katalizörsüz ve katalizör kullanılarak yapılan pişirmelerde katalizör oranı % 0.01 den yüksek olanlarda aşırı degradasyon sonucu verim kabul edilemez derecede düşmüş ve yüksek konsantrasyonlu katalizör oranının üretim için uygun olmadığı ortaya çıkmıştır. Sonuç olarak optimum hamur özellikleri; katalizör kullanılmadan (% 0.00), etanol oranı % 40, çözelti / yonga oranı 8 / 1, maksimum sıcaklık 180 °C ve maksimum sıcaklıkta pişirme süresi 150 dakika olan pişirmede elde edilmiştir.

Bu koşullarda elde edilen çözünebilir hamurların verim ve bazı kimyasal özellikleri de aşağıdaki gibidir.

| | |
|---|--------------------------|
| Başlangıçta kullanılan oduna göre verim | : % 30.74 |
| -Alfa-selüloz | : % 95.67 |
| -Pentozanlar | : % 1.80 |
| -Viskozite | : 677 cm ³ /g |
| -Parlaklık | : % 82.87 |
| -Bakır sayısı | : % 0.33 |
| -Kül oranı | : % 0.14 |

Sonuç olarak en uygun koşulda elde edilen kavak odunu organosolv hamurlarından elde edilen çözünebilir hamurun selüloz türevleri endüstrisinin kabul ettiği özellikleri karşıladığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Kavak odunu, organosolv pişirme, delignifikasyon, etanol-su pişirmesi, ağartma, soğuk alkali saflaştırma, çözünebilir selülozlar, alfa-selüloz, viskozite, parlaklık, pentozanlar, bakır sayısı

SUMMARY

Dissolving Pulp Obtaining Possibilities by Organosolv Pulp from Poplar Wood.

In this study, it was showed that is possible to product of the dissolving pulp from fast growing species such as poplar by using organosolv pulping process with or without catalysts. In order to find optimum cooking conditions, 4 control and 30 different cooking experiments were done. The effects of ethanol ratio, cooking temperature and time as well as catalyst ratio were studied. After cooking, pulps produced were bleached by using chlorite delignification technique, following that the pulp were purified by cold-alkali extraction.

The obtained results show that with the catalyst ratio exceeding 0.01 %, the pulp yield reduced to unacceptable level. From this results, it was found that the high catalyst ratio is not suitable for pulp production under studied conditions. The best pulping result was obtained at 180 °C, without catalyst and for 150 minutes.

The optimum pulping conditions were obtained with liquor to chips ratio of 8/1, 40 % ethanol ratio at 180 °C for 150 minutes cooking time without catalyst.

The chemical properties and yield of the produced pulp are shown as below:

| | |
|--|--------------------------|
| - Total yield (according to raw material) | : 30.74 % |
| - Alpha-cellulose | : 95.82 % |
| - Viscosity | : 677 cm ³ /g |
| - Brightness | : 82.87% |
| - Pentosans | : 1.80 % |
| - Copper Number | : 0.33 % |
| - Ash Ratio | : 0.14 % |

Finally, the organosolv pulp of the poplar wood produced under optimum conditions showed acceptable properties required by the cellulose derivatives industry.

Key Words: Poplar, organosolv pulping, delignification, ethanol-water cooking, bleaching, cold-alkali extraction, dissolving pulp, alpha-cellulose, viscosity , brightness, pentosans, copper number.

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | Sayfa No |
|--|----------|
| Şekil 1. Kleinert Yöntemi iş akışı..... | 10 |
| Şekil 2. ALCELL Yönteminin akış diyagramı..... | 12 |
| Şekil 3. Alcell Yönteminde geri kazanma..... | 13 |
| Şekil 4. Organocell Yöntemde iş akışı..... | 15 |
| Şekil 5. MİLOX Yönteminde iş akışı..... | 17 |
| Şekil 6. Formacell Yöntemi iş akışı | 21 |
| Şekil 7. ASAM Yöntemi iş akışı..... | 29 |
| Şekil 8. Fenolik α -aril eter bağlarının kinonmetid ara formu vasıtasıyla solvolitik olarak kopması (B=OH, OCH ₃ , vb.)..... | 34 |
| Şekil 9. Nükleofilik süstitasyon ile bir α -aril eter bağının solvolitik olarak kopması (R=H veya OCH ₃ ; B=OH, OCH ₃ , vb.)..... | 34 |
| Şekil 10. β -aril eter bağlarının solvolitik olarak kopması ile ω -guayasilaseton yapısının oluşumu..... | 35 |
| Şekil 11. β -eter bağlarının parçalanmasının ardından hibbert ketonlarının oluşumu..... | 36 |
| Şekil 12. Formaldehit uzaklaşması ile β -aril eter bağlarının solvolitik olarak kopması..... | 37 |
| Şekil 13. Formik asit ortamında lignin model bileşiklerinin moleküller arası ve moleküller içi kondenzasyonu..... | 38 |
| Şekil 14. Yenilenebilir hammaddelerden kimyasal ürünler ve hamurun birleştirilmiş üretimi | 42 |
| Şekil 15. Organosolv yöntemle kavak odunundan yararlanma..... | 45 |
| Şekil 16. Klorit ağartmasında bileşimde bulunan moleküllerin pH ile değişimi..... | 55 |
| Şekil 17. Sıcak alkali ile temizlemeden sonra değişik alkali konsantrasyonlarında ve farklı sıcaklıklarda uygulanan soğuk alkali saflaştırma da sülfid hamurunun alfa-selüloz miktarındaki değişimler..... | 63 |
| Şekil 18. 1990-1999 yılları arasında dünya çözünebilir hamur üretimi..... | 72 |

| | |
|--|-----|
| Şekil 19. Dünya' da 1998 yılında çözünebilir kağıt hamuru üretiminin ağaç türü ve kullanılan yöntemlere göre değişimi..... | 72 |
| Şekil 20. Selüloz türevlerinin endüstride kullanım oranları..... | 76 |
| Şekil 21. Farklı süre kademelerinde değiştirilen asit katalizör ve etanol oranının hamur verimine etkisi | 122 |
| Şekil 22. Farklı asit katalizör kademelerinde pişirme süresi ve etanol oranının hamur verimine etkisi..... | 123 |
| Şekil 23. Farklı asit konsantrasyonu kademelerinde pişirme sıcaklığı ve süresinin hamur verimine etkisi..... | 126 |
| Şekil 24. Farklı pişirme süresi kademelerinde etanol ve asit katalizör oranlarının kappa numarasına etkisi | 128 |
| Şekil 25. Farklı asit oranı kademelerinde pişirme süresinin ve etanol oranının kappa numarasına etkisi | 129 |
| Şekil 26. Farklı asit katalizör kademelerinde pişirme süresi ve sıcaklığının hamurun kappa numarasına etkisi | 132 |
| Şekil 27. Siyah çözelti pH'ı ile hamurun verimi arasındaki korelasyon..... | 134 |
| Şekil 28. Siyah çözelti pH'ı ile kappa numarası arasındaki korelasyon | 135 |
| Şekil 29. Siyah çözelti pH'ının viskozite değeri arasındaki korelasyon | 136 |
| Şekil 30. Farklı pişirme süresi kademelerinde etanol ve asit oranının ağartılmış verime etkisi | 139 |
| Şekil 31. Farklı asit oranlarında pişirme süresi ve etanol oranının ağartma verimine etkisi | 141 |
| Şekil 32. Farklı asit oranı kademelerinde pişirme süresi ve sıcaklığındaki değişimin ağartma verimine etkisi..... | 142 |
| Şekil 33. Farklı pişirme süresi kademelerinde etanol konsantrasyonu ve asit oranının viskoziteye etkisi | 144 |
| Şekil 34. Farklı asit oranı kademelerinde pişirme süresinin ve etanol konsantrasyonunun viskoziteye etkisi | 146 |
| Şekil 35. Farklı asit oranı kademelerinde pişirme süresi ve sıcaklığının viskoziteye etkisi..... | 149 |
| Şekil 36. Farklı pişirme süresi kademelerinde etanol konsantrasyonu ve asit oranının alfa-selüloz oranına etkisi..... | 151 |

| | | |
|-----------|---|-----|
| Şekil 37. | Farklı asit oranı kademelerinde pişirme süresinin ve etanol konsantrasyonunun alfa-selüloz oranına etkisi | 152 |
| Şekil 38. | Farklı asit oranı kademelerinde pişirme süresi ve sıcaklığının alfa-selüloz oranına etkisi..... | 154 |
| Şekil 39. | Farklı pişirme süresi kademelerinde etanol konsantrasyonu ve asit oranının parlaklığa etkisi..... | 155 |
| Şekil 40. | Farklı asit oranı kademelerinde pişirme süresinin ve etanol konsantrasyonunun parlaklığa etkisi..... | 158 |
| Şekil 41. | Farklı asit oranı kademelerinde pişirme süresi ve sıcaklığının parlaklığa etkisi | 159 |
| Şekil 42. | Farklı pişirme süresi kademelerinde etanol konsantrasyonu ve asit oranının saflaştırılmış hamur verimine etkisi | 162 |
| Şekil 43. | Farklı asit oranı kademelerinde pişirme süresinin ve etanol konsantrasyonunun saflaştırılmış hamur verimine etkisi..... | 164 |
| Şekil 44. | Farklı asit oranı kademelerinde pişirme süresi ve sıcaklığının saflaştırılmış hamur verimine etkisi..... | 165 |
| Şekil 45. | Farklı pişirme süresi kademelerinde etanol konsantrasyonu ve asit oranının saflaştırılmış hamurun alfa-selüloz verimine etkisi..... | 168 |
| Şekil 46. | Farklı asit oranı kademelerinde pişirme süresinin ve etanol konsantrasyonunun saflaştırılmış hamurun alfa-selüloz verimine etkisi | 170 |
| Şekil 47. | Farklı asit oranı kademelerinde pişirme süresi ve sıcaklığının saflaştırılmış hamurun alfa-selüloz verimi üzerine etkisi..... | 172 |
| Şekil 48. | Farklı pişirme süresi kademelerinde etanol konsantrasyonu ve asit oranının saflaştırılmış hamurun parlaklığına etkisi..... | 174 |
| Şekil 49. | Farklı asit oranı kademelerinde pişirme süresinin ve etanol konsantrasyonunun saflaştırılmış hamurun parlaklığına etkisi..... | 175 |
| Şekil 50. | Farklı asit oranı kademelerinde pişirme süresi ve sıcaklığının saflaştırılmış hamurun parlaklığına etkisi | 176 |
| Şekil 51. | Farklı pişirme süresi kademelerinde etanol konsantrasyonu ve asit oranının saflaştırılmış hamurun viskozitesine etkisi..... | 178 |
| Şekil 52. | Farklı asit oranı kademelerinde pişirme süresinin ve etanol konsantrasyonunun saflaştırılmış hamurun viskozitesine etkisi | 180 |

| | | |
|-----------|--|-----|
| Şekil 53. | Farklı asit oranı kademelerinde pişirme süresi ve sıcaklığının saflaştırılmış hamurun viskozitesine etkisi..... | 181 |
| Şekil 54. | Farklı pişirme süresi kademelerinde etanol konsantrasyonu ve asit oranının saflaştırılmış hamurun pentozanları üzerine etkisi..... | 183 |
| Şekil 55. | Farklı asit oranı kademelerinde pişirme süresinin ve etanol konsantrasyonunun saflaştırılmış hamurun pentozanlarına etkisi | 185 |
| Şekil 56. | Farklı asit oranı kademelerinde pişirme süresi ve sıcaklığının saflaştırılmış hamurun pentozanlarına etkisi..... | 186 |
| Şekil 57. | Farklı pişirme süresi kademelerinde etanol konsantrasyon ve asit oranının saflaştırılmış hamurun bakır sayısına etkisi..... | 188 |
| Şekil 58. | Farklı asit oranı kademelerinde pişirme süresinin ve etanol konsantrasyonunun saflaştırılmış hamurun bakır sayısına etkisi..... | 189 |
| Şekil 59. | Farklı asit oranı kademelerinde pişirme süresi ve sıcaklığının saflaştırılmış hamurun bakır sayısına etkisi..... | 190 |
| Şekil 60. | Farklı yöntemlerle elde edilen alfa-selüloz oranları..... | 193 |

TABLolar DİZİNİ

| | Sayfa No |
|---|----------|
| Tablo 1. Çözünebilir selülozların son kullanım yerleri..... | 69 |
| Tablo 2. Dünyada çözünebilir hamur üretimi durumu | 73 |
| Tablo 3. Dünya kağıt hamuru üretim kapasitesi | 74 |
| Tablo 4. Selüloz ve çeşitli çözünebilir hamur lifi tiplerini oluşturan selüloz makromoleküllerinin polimerizasyon dereceleri | 88 |
| Tablo 5. Bazı ülkelerin mevcut kavak alanları..... | 92 |
| Tablo 6. Bazı Avrupa ülkelerinde 1995 yılına ait kavak odunu ithalat-ihracat durumu..... | 93 |
| Tablo 7. Bazı yapraklı ağaçların lifsel özellikleri..... | 104 |
| Tablo 8. Etanol-su yöntemi ile kavak odunundan kağıt hamuru elde edilmesinde uygulanan pişirme koşulları..... | 106 |
| Tablo 9. Organosolv kavak hamurlarının geleneksel olarak ağartılmasında uygulanan ağartma koşulları | 108 |
| Tablo 10. Kavak odununun kimyasal analizlerine ve çözünürlüklerine ait bulgular | 114 |
| Tablo 11. Kavak odunundan organosolv, kraft, ön hidrolizli kraft yöntemleriyle elde edilen hamurların beyaz ve siyah çözelti özellikleri, hamur verimleri ve bazı kimyasal özellikleri | 115 |
| Tablo 12. Ağartma işlemine uğratılmış organosolv, kraft ve ön hidrolizli kraft kavak hamurlarının başlangıçta kullanılan tam kuru oduna göre verimi, ağartma verimi, alfa selüloz verimi, viskozite ve parlaklık değerleri..... | 116 |
| Tablo 13. Soğuk alkali ile saflaştırılmış organosolv kavak odunu hamurlarının verimi başlangıçta kullanılan oduna göre verim, viskozite, DP, alfa-selüloz oranı, parlaklık, pentozanlar, bakır sayısı ve kül miktarları..... | 117 |
| Tablo 14. Kavak odununun kimyasal analizlerine ve çözünürlüklerine ait bulgular..... | 118 |
| Tablo 15. Bazı yapraklı ve ibreli odunlar ile yıllık bitkilerin kimyasal bileşenleri ve çözünürlük değerleri..... | 119 |
| Tablo 16. Etanol-su yönteminde değiştirilen pişirme koşullarının hamur verimi üzerindeki etkileri | 121 |

| | |
|---|-----|
| Tablo 17. Etanol-su yönteminde değiştirilen pişirme koşullarının kappa numarası üzerindeki etkileri..... | 127 |
| Tablo 18. Etanol-su pişirmelerinde başlangıçta kullanılan oduna göre verim, kappa numarası ve viskozite değerleri açısından en uygun pişirme koşulları | 136 |
| Tablo 19. Etanol-su yönteminde değiştirilen pişirme koşullarının ve ağartmanın hamur verimi üzerine etkisi..... | 138 |
| Tablo 20. Etanol-su yönteminde değiştirilen pişirme koşullarının viskozite üzerindeki etkileri..... | 144 |
| Tablo 21. Etanol-su yönteminde değiştirilen pişirme koşullarının ve ağartmanın alfa-selüloz üzerine etkisi..... | 150 |
| Tablo 22. Etanol-su yönteminde değiştirilen pişirme koşullarının ve ağartmanın parlaklık üzerine etkisi..... | 155 |
| Tablo 23. Etanol-su yönteminde değiştirilen pişirme koşulları, ağartma ve saflaştırmanın hamur verimi üzerine etkisi..... | 161 |
| Tablo 24. Etanol-su yönteminde değiştirilen pişirme koşulları, ağartma ve saflaştırmanın alfa-selüloz üzerine etkisi | 167 |
| Tablo 25. Etanol-su yönteminde değiştirilen pişirme koşullarının ve ağartmanın parlaklık üzerine etkileri..... | 173 |
| Tablo 26. Etanol-su yönteminde değiştirilen pişirme koşulları, ağartma ve saflaştırmanın viskozite üzerine etkileri..... | 178 |
| Tablo 27. Etanol-su yönteminde değiştirilen pişirme koşulları, ağartma ve saflaştırmanın pentazonlar üzerine etkileri..... | 183 |
| Tablo 28. Etanol-su yönteminde değiştirilen pişirme koşullarının ve ağartmanın bakır sayısı üzerine etkileri..... | 187 |
| Tablo 29. Pamuk lintersi ve odundan kimyasal selülozun tipik bileşimi | 192 |
| Tablo 30. Kavak odunundan etanol-su, karft, PHK(asit) ve PHK(su) yöntemleriyle elde edilen çözünebilir hamurlarla endüstriyel olarak üretilen bazı çözünebilir hamurların karşılaştırılması | 193 |

1.GENEL BİLGİLER

1.1. GİRİŞ

Selüloz doğada en bol rastlanan organik polimerlerden birisidir. En saf selüloz pamukta bulunmasına karşın (% 99.5) otsu ve odunsu bitkilerde ortalama % 50 oranında selüloz bulunmaktadır. Odundaki selüloz, hemiselüloz, lignin, ekstraktif maddeler ve inorganik maddeler ile bir aradadır. Dolayısıyla odundan hiçbir bulaşım olmadan saf selüloz elde etmek mümkün değildir. Selüloz aynı zamanda kağıt hamurunun da esas bileşenidir. Kimyasal kağıt hamuru yonga halindeki odundan lignin uzaklaştırılması ile elde edilir.

Kağıt ve karton üretiminde kullanılan hamur ile selüloz türevleri endüstrisinde kullanılan “çözünebilir hamur” bileşim yönünden fark göstermektedir. Kağıtlık hamur genellikle % 75-83 selüloz içerirken; çözünebilir hamurlar genellikle % 95’in üzerinde α -selülozdan oluşmaktadır. Bu yüzden çözünebilir hamur üretilirken ligninin yanında hemiselülozların da hamurdan uzaklaştırılmaları gerekir. Buna ilave olarak çözünebilir hamurda ekstraktif madde ve külden ileri gelen safsızlıklar çok dar bir sınırdadır bulunmalıdır (1).

Rayon ve asetat filament (tekstil elyafı), geçirgen filmler, fotoğraf filmleri, sun’i sünger, salam, sosis ve benzeri maddeler için kabuk malzemesi, laklar, plastikler, selüloz eterleri ve patlayıcı maddelerin üretiminde oldukça fazla miktarda saf selüloz kullanılmaktadır. Bu tür ürünler için başlıca uygun temel selüloz kaynağı pamuk lintersidir. Büyük bir hızla gelişen bu ürünlerin üretiminde pamuk lintersi kadar yüksek oranda saflaştırılmış odun hamuru yaygın olarak kullanılmaktadır (2),(3),(4).

Bir çok endüstri kolunda olduğu gibi selüloz endüstrisi de hammadde darlığı ile karşı karşıyadır. Geçen yüzyılın sonunda bu endüstri kolu gerekli üretim faktörlerini bol ve ucuz olarak sağlayabilmişti. Şimdilerde darlıkla mücadele için kaynakların rasyonel olarak kullanılması gerekmektedir (5)

FAO raporlarına göre, dünya orman alanları, doğal ormanlar ve orman plantasyonları dahil, 1995 yılında 3.454 milyon hektar olarak tahmin edilmektedir ve bu alan yeryüzünün kara alanlarının dörtte birini kapsar. Dünya ormanlarının yaklaşık % 55'i gelişmekte olan ülkelerde, geri kalan % 45'i ise gelişmiş ülkelerdedir. Dünya ormanlarının sadece % 3'ü plantasyon ormanlarıdır. Geri kalan % 97 doğal ya da yarı doğal ormanlardır (6). Fengel ve Wegener'e göre ise dünyanın yaklaşık üçte biri ormanlarla kaplıdır ve bu ormanlardaki dikili ağaç gövdesi hacmi 300 milyar m³'dür. Bu orman varlığından her yıl 2,6 milyar m³ odun üretilmektedir. Bu miktar yaklaşık 1,3 milyar ton odunu temsil eder. Dünyadaki odun üretimi yaklaşık olarak dünya mısır üretimine (1,5 milyar ton) yakın, çelik (0,7 milyar ton) veya çimento (0,76 milyar ton) üretiminin yaklaşık iki katı, plastik üretiminin (48 milyon ton) ise 27 katıdır (7). (8).

Dünyadaki orman alanlarında yapraklı ağaç ormanları iğne yapraklı ormanlardan iki kat daha fazladır. Dünya orman servetinin % 31'i iğne yapraklı % 69'u yapraklı ağaç ormanlarıdır (8).

İnsanoğlu varoluşundan beri odundan yararlanmaktadır. Nüfusun artması ve yaşam standartlarının yükselmesi ile odun hammaddesine olan gereksinim artarken, orman kaynakları giderek azalmaktadır. Odun hammaddesine olan ihtiyacın aşırı ölçüde artması sonucunda , kavak ve diğer hızlı gelişen orman ağacı türleri ile endüstriyel plantasyonların tesisi çalışmaları da önem kazanmaktadır (9).

Barney (10)'a göre 2000 yılında yeryüzünün yaklaşık % 23'lük bir hacimde dikili miktarında azalma olacağı tahmin edilmektedir. Bu azalma, gelişmekte olan ülkelerde yaklaşık % 40'lık oranla ortalamanın üzerinde olacaktır. Gelişmekte olan ülkelerde ise ormanların tamamı yok olma tehlikesi ile karşı karşıya olacaktır. Zira bu ülkelerde muhtemelen odun hammaddesinin enerji üretiminde (yakıt olarak) yaygın olarak kullanımı devam edecektir. Bazı ülkelerde, ticari olmayan yakacaklar toplam yakacakların % 90'ından daha fazlasını teşkil etmektedir (7).

Enerji tüketiminde kısıtlamaya gidildiği ve her geçen gün petrol kökenli yakacakların fiyatlarının gittikçe artması karşısında gelecekte orman kaynaklarının korunması daha da zorlaşacaktır. (11).

Türkiye ormanlarının kapladığı alan 20.712.894 hektar olup bu ormanlık alanın ancak % 39.4'ü verimli orman niteliğindedir. Bunun % 54'ü ibrelî, % 46'sı yapraklı ağaçlardan oluşmakta ve genel ormanlık alanın 11.075.594 hektarı ibrelî kuru ormanı, 3.207.717 hektarı yapraklı kuru ormanı, 33.501 hektarı ibrelî baltalık ve 6.396.082 hektarı yapraklı baltalık ormanıdır. Ormanlarımızın dikili ağaç serveti 1.186.428.000 m³ olup bu miktarın 787.338.000 m³'ü ibrelî ağaçlardan oluşmaktadır. Yıllık artım miktarı kuru ormanlarında 27.957.000 m³, baltalık ormanlarında 6.042.000 m³'dür. Toplam artım miktarı 33.999.000 m³ olup bunun 20.727.000 m³'ü ibrelî, 13.272.000 m³'ü yapraklı türlerden oluşmaktadır. Yıllık eta miktarı ise kuru ormanlarında 12.214.000 m³, baltalık ormanlarında 5.884.000 m³ olmak üzere toplam 18.098.000 m³'dür (12).

1973 yılı verilerine ait sonuçları yansıtan ve 1980 yılı Orman Genel Müdürlüğü (OGM) envanterinde yer aldığı şekli ile ormanlarımızın dikili ağaç serveti 758.732.197 m³, amenejman planlarında verilen eta miktarı 22.498.000 m³ olarak görülmektedir (13).

1997 yılında ülkemizde 13.033.000 m³'ü endüstriyel, 18.300.000 m³'ü yakacak olmak üzere toplam 31.333.000 m³ odun üretimi gerçekleşmiştir. Bu üretim içerisinde 2.981.000 m³'ü özel ormanlardan sağlanmıştır. Aynı dönemde ülkemizde 11.530.000 m³ endüstriyel odun, 18.300.000 m³'ü yakacak olmak üzere toplam 29.830.000 m³ odun tüketilmiştir. Belirtilen yıl için 2.000.000 m³ odun dış alımı yapılmış olup tüketilmeden bir sonraki yıla da 2.000.000 m³ odun devretmiştir(12),(14),(15).

Ülkemizde kavakçılık yoluyla 3.5 milyon m³/yıl düzeyinde bir odun üretimi yapılmaktadır. Ülkemizde mevcut potansiyel alanlarında devreye girmesiyle bu rakamın, kısa sürede 10 milyon m³/yıl düzeyine ulaşması mümkündür. Bu gösteriyor ki kavakçılığın yaygınlaşması ormana karşı olan baskıların azaltılmasında gelecekte önemli bir rol üstlenebilir (9).

Dünyada odun hammaddesi üretiminin kısa vadede artırılmasının bilinen iki yolu mevcuttur. İlk akla gelen bozuk orman alanlarında tür değişimine giderek, yavaş büyüyen doğal türler yerine hızlı gelişen ağaç türlerini kullanmaktır. Bunun yanında, üretim yapılmayan artık tarım topraklarının ve marjinal arazileri odun üretimi yolu ile verimli hale getirmek de diğer bir alternatif yol olarak düşünülmüştür (5).

Bu sorunların en önemlisi hammadde teminidir. Sorunun bazı çözüm yolları vardır. Boş alanların ağaçlandırılması suretiyle odun hammaddesi üretiminin artırılması , hızlı gelişen türlere yönelerek üretimin artırılması, tüm ağaç kullanımı (Whole tree-utilization) ağacın gövde, kök, dal, kabuk gibi kısımlarının kağıt hamuru yapımında kullanılması olup, bu konuda yoğun araştırmalar yapılmaktadır (16),(17).

Dünyada kereste ve orman ürünleri için talebin hızlı ve sürekli bir şekilde artması, hızlı yetişen kültürel plantasyonlardan elde edilen odunun, kağıt hamuru ve kağıt endüstrisinde hammadde olarak yerini alması sağlanmalıdır. Yüksek bir büyüme oranına sahip kavak hibrit klonları, kağıt hamuru ve kağıt yapımı için hammadde olarak kullanılması gelecek için büyük ümit olmaktadır. Daha önce yapılan araştırmalar da, hızlı gelişen ve sadece 2 ile 12 yıllık dönemlerde kültive edilebilen hibrit kavak türlerinden elde edilen odunların yarı kimyasal ve kimyasal hamurların üretimi için uygun olduğu tespit edilmiştir (18), (19), (20), (21), (22), (23), (24), (25).

Organosolv yöntemlerin, yapraklı ağaçlardan kimyasal hamur üretimi için uygun olduğu ve hızlı gelişen bir tür olarak kavak odununun kimyasal hamur üretimi için geçerli bir hammadde olabileceği görülmüştür (19).

Kısa rotasyonla elde edilen kavak bioması, güneş enerjisinin emilmesi ve depolanması yoluyla azot, protein, amino asitler, mineral maddeler gibi zengin gıda maddelerini meydana getirmektedir. Ayrıca kavak biomasının potasyum, kalsiyum ve magnezyum bakımından zengin bir kaynak oluşu nedeniyle gübre olarak kullanılması üzerinde çalışmalar yapılmaktadır (9).

Giordono'nun yapmış olduğu bir çalışma da 'kısa devirli baltalık işletmesinde 'I-214' melez kavak klonundan elde edilen ilk bulgular' adlı araştırmaya göre özellikle yonga levha ve kağıt endüstrisinde kullanmak üzere dar aralık mesafede tesis edilmiş kütle üretimi amaçlı kavakları üç veya beşer yıllık süreli baltalık olarak kullanmak mümkündür (9).

Özellikle petrol gereksinmelerini dış alım yoluyla karşılayan ülkeler için değişik bir enerji kaynağı olarak odundan yararlanmak üzere, biomas miktarını yükselterek, bunu enerjiye ve kimyasal maddelere dönüştürme amacıyla bir çok çalışma yapılmaktadır. Fermentasyon yoluyla etanol; gaz haline getirme yoluyla sentetik doğal gaz, hidrojen ve odun alkolü; sıvılaştırma yoluyla da petrol elde etmek mümkündür. Kavak, biomas olarak yukarıda belirtilen enerji kaynaklarını sağlamada üzerinde en çok durulması gereken ağaç türüdür (9).

Geleneksel kağıt hamuru üretimi (kraft ve sülfite yöntemleri) odunu verimsiz kullanan, çevreyi kirletme etkisi tümüyle önlenememiş ve yüksek kapasiteli işletmelerde (300 ton/gün'ün üzeri) ekonomik çalışabilen, kuruluş masrafları yüksek bir teknoloji haline gelmiştir. Bu nedenle odunu rafine etme esasına göre çalışan dolayısıyla odundan daha iyi yararlanmayı hedefleyen, diğer taraftan çevreyi kirletmeyen küçük işletme büyüklüğünde ekonomik üretim yapan yeni teknolojilerin geliştirilmesi üzerine özellikle son 15 yıl içerisinde yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Bu araştırmaların en umut verici olanı, lignoselülozik hammaddeden lignin ekstraksiyonunu sağlamak için inorganik kimyasallar yerine organik çözücülerin kullanıldığı "organosolv" yöntemlerdir (26).

Organosolv yöntemlerle ilgili ilk çalışmalar 1893 yılında delignifikasyon reaktifi olarak sulu etanolun kullanılması ile başlamış, 1931 yılında Kleinert ve Tayenthal' in, 1929-1939 yılları arasında Aranovsky ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmalarla devam etmiştir (26).

Son yıllarda kağıt hamuru üretiminde kuvvetli alkali ya da asidik pişirme çözeltileri kullanılmakta olup pişirme çözeltisi bileşiminde çoğu kez çevre kirletici karakterde kükürtlü bileşikler bulunmaktadır. Günümüzde, çevreyi en fazla kirleten

endüstriler içinde yer alan kağıt endüstrisi gerek çevresel gerekse yasal baskılarla karşı karşıya gelmiştir. Çevreye bırakılan kirletici maddelerle ilgili ciddi tüzükler hazırlanmış, klor ve klorlu bileşikler kullanan ağartma üniteleri kapatılma yoluna gidilmiştir (27). Hava ve su kirlenmesini en aza indirmek ve sürekli kontrolünü sağlamak işleri, kağıt maliyetlerini de etkileyen pahalı yatırımları gerektirmektedir. Her ne kadar pişirmede kullanılan ve koku problemi yaratan kükürlü bileşiklerin kullanımı azaltılabilirse de özellikle sülfat yöntemi ile elde edilen hamurların ağartılması hala büyük oranda su kirlenmesine yol açmaktadır (28).

1889 yılında Dahl tarafından bulunan sülfat yöntemi 20. yüzyılın başlarında, ağartıcı olarak kullanılan klor dioksidin ticari olarak üretilmeye başlanmasından sonra hızla yaygınlaşmış ve sülfat yönteminin yerini almaya başlamıştır. Sülfat yönteminin her türlü bitkisel hammaddeye uygulanabilme esnekliği ve üstün direnç niteliklerine sahip hamur vermesi gibi teknolojik avantajlarına karşın;

- 1- Bu yöntemle çalışacak tesislerin yatırım masraflarının yüksek olması,
- 2- Ağartılmamış sülfat hamurundan yapılan kağıtların renk koyuluğu,
- 3- Hamurun ağartılma zorluğu, yeterli parlaklık elde etmek için daha fazla klorlu bileşik kullanıldığından aşırı çevre kirliliği yaratması,
- 4- Elde edilen kağıt hamurlarının dövülmelerinin uzun süre alması, dolayısı ile enerji masraflarının yüksekliği,
- 5- Pişirme kazanından çevreye bırakılan kötü kokulu uçucu kükürt bileşiklerinin havayı kirletici yanının bulunması (29),

gibi sakıncalı yönlerini en aza indirecek yeni pişirme yöntemleri üzerine çok sayıda araştırma yapılmaktadır.

Yeni bir hamur üretim yönteminin geliştirilmesi için aşağıda sayılan sorunların çözülmesi gerekmektedir (30).

1. Belirli oranda kabuk içeren yapraklı ve iğne yapraklı ağaçlardan yıllık bitki saplarına kadar geniş bir hammadde potansiyeline uygulanabilmesi,
2. En az sülfat yöntemi kadar iyi hamur kalitesi verebilmesi,
3. Çeşitli kullanım yerlerine uygun farklı özellikte kağıt hamuru üretilmesi,

- 4.Etkili bir geri kazanma sisteminin olması
- 5.Düşük su tüketimi ile birlikte çevreyi kirletici etkisinin en az oranda olması,
- 6.Düşük lignin içeriğine sahip yüksek verimli hamurların elde edilmesi ve bu hamurların klor içeren bileşikler kullanmaksızın kolay ağartılabilmesi.

Organosolv yöntemler, çeşitli lignoselülozik materyallerin difüzyon problemini minimize etmesi, organik çözücülerin yüksek bir derecede geri kazanılmasına izin vermesi ve yüksek delignifikasyon seçiciliği sergilemesi, çevresel kirlilik sebeplerini ortadan kaldırmasından dolayı dikkat çekmektedir (31).

Hergert' in organosolv yöntemleri incelediği çalışmasında; pişirme kimyasalları içeriği esas alınarak dört grup altında toplanabileceğini belirtmiştir.

- 1-Termal otohidroli içeren yöntemler odunun pişirilmesi sırasında kopan organik asitlerin hidroliz etkisinin kullanılması,
- 2-Hidrolize sebep olan asidik materyaller kullanan asit katalize metotlar,
- 3-Alkali organosolv pişirme metotları,
- 4-Organik solventlerle sülfite ve sülfür pişirmesi.

Organosolv pişirmelerde organik solventlerin birinci fonksiyonu pişirme çözeltisindeki çok çözülen lignin vermesidir. En yaygın olarak kullanılan çözücüler; metanol, etanol, asetik ve formik asittir. Diğer kullanan organik çözücüler ise; fenoller, aminler, glikoller, nitrobenzen, dioksan, dimetilsülfoksit, sülfolen, sıvı karbon dioksittir (32), (33).

Organosolv yöntemlerin günümüz kağıt endüstrisine kazandıracakları avantajlar şunlardır:

1-Bugünkü sülfat fabrikalarına göre daha küçük ve daha esnek olan işletmelerin ve hava kirlenmesine yol açmayan bu yöntemlerle aynı zamanda klorsuz ağartma yapmaya elverişli hamurların üretilebilmesi,

2-Çevreyi kirletme etkisinin minimum düzeyde olması. Çevresel düzenlemelere uyumlu ve hava kirlenmesine yol açmayan bu yöntemlerle aynı zamanda klorsuz ağartma yapmaya elverişli hamurların üretilebilmesi,

3-Organosolv yöntemlerle selüloz, lignin ve çözünen odun şekerlerinin ayrı fraksiyonlar halinde kolayca elde edilebilmesi, bu işlem sırasında çözücünün de % 96-99 oranında geri kazanılabilmesidir.

Böylece yenilenebilir kaynakların kullanılmasında daha olumlu bir yaklaşım sunması şeklinde olabileceği belirtilmektedir (30), (34).

Yukarıdaki hususlarda dikkate alınarak hızlı yetişen bir tür olan kavak odunundan yeni ve son yılların en çok ilgi çeken çevre dostu bir teknik olan organosolv yöntemlerden etanol-su pişirmesiyle etanol oranı, pişirme sıcaklığı, pişirme süresi ve katalizör olarak kullanılan sülfürik asit oranları değiştirilerek 30 adet pişirme yapılmıştır. Elde edilen hamurların fiziksel özellikleri birbiriyle karşılaştırılarak optimum pişirme koşullarının saptanmasına çalışılmıştır. Ayrıca pişirilen hamurların ağartma ve alkali saflaştırma yaparak çözünebilir hamur elde edilip edilemeyeceği araştırılmıştır.

Bu çalışma kapsamında, öncelikle organosolv yöntemler hakkında bilgiler verilmiş, geleneksel pişirme metotları ve kağıt hamurundan çözünebilir hamur elde edilmesi için gereken saflaştırma metotlarına değinilmiş ve bu konuda yapılan araştırmalardan kısaca söz edilmiştir. Bulgular kısmında pişirme, ağartma ve saflaştırma ile ilgili kimyasal ve fiziksel özellikler verilmiş; uygulanan pişirme ve diğer işlemler sonucunda elde edilen çözünebilir hamurun kimyasal özellikleri incelenerek bilimsel ve pratik sonuçlar çıkarılmaya çalışılmıştır. Ayrıca etanol-su yöntemiyle elde edilen hamurun özellikleri, diğer yöntemlerle elde edilen hamurların özellikleriyle karşılaştırılmıştır.

1.2 Organosolv Pişirme Yöntemleri

Geleneksel kağıt hamuru üretim yöntemlerine alternatif olarak son 10-15 yıllık dönemde organosolv yöntemler önem kazanmıştır. Bu yöntemle çalışan bir kağıt hamuru fabrikasının, yatırım maliyetinin yarı yarıya düşeceği, sonuçta daha düşük kapasiteli fabrikaların kurulmasının mümkün olacağı, çevreyi kirletme etkilerinin minimum seviyede kalacağı. Ayrıca kağıt hamurunun yanı sıra lignin ve hemiselüloz şekerleri gibi çeşitli

organik ürünlerin sentezlerinde kullanılacak fazla degrade olmamış değerli yan ürünlerin de elde edileceği belirtilmektedir (35).

Organosolv yöntemler kullandıkları organik çözücüye göre üç grup altında sınıflandırılmaktadır:

1.2.1. Asidik Organosolv Yöntemler

Bu yöntemler çoğunlukla asit katalizör ilave edilmeden gerçekleştirilmektedir (sulu ortamdaki alkol, fenol pişirmeleri v.b.). Ortamın asitliği pişirme esnasında 185-210 °C de odundaki asetil gruplarının hidrolizi sonucu ortaya çıkan asetik asit oluşumuyla sağlanmaktadır (35). Ancak pişirme sıcaklığını düşürmek amacı ile ortama 0.01-0.02 M HCl, H₂SO₄ ve H₃PO₄ gibi mineral asitler de katılabilir (36), (37). Ayrıca formik, asetik ve peroksiformik asit gibi organik asitler kullanılarak da pişirmenin yapılabileceği belirtilmektedir (38), (39), (40).

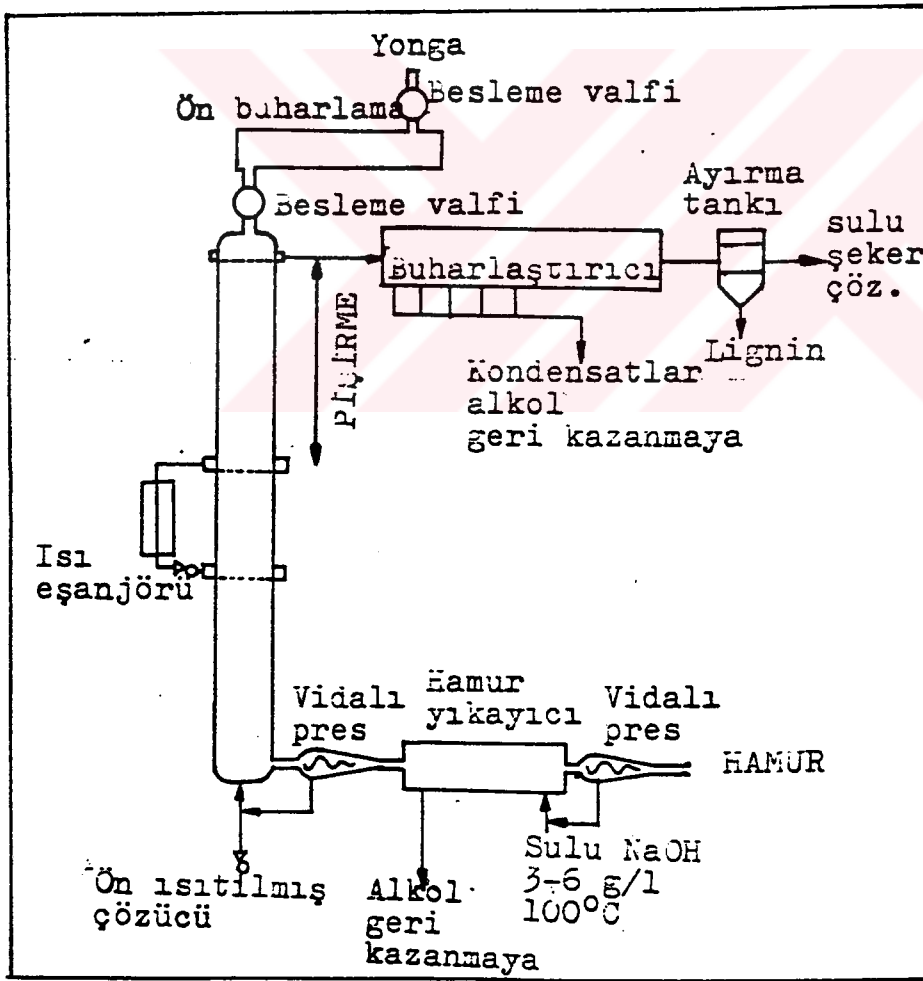
Odun ligninini etanol-su karışımı ile ekstrakte etmek üzerine yapılan ilk çalışmalar 1893 yılına kadar uzanmakla birlikte asıl çalışmalar II. Dünya savaşı öncesi Aranovsky ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Aranovsky ve Gortner kavak odunu için pişirme reaktifi olarak n-butil ve n-amil alkolle etil ve metil alkolden daha düşük lignin içeriğine sahip yüksek verimli hamur elde edilebileceğini bulmuşlardır (41), (42), (43), (44).

1.2.1.1 KLEİNERT Yöntemi

Kleinert yönteminde pişirme işlemi bir reaktör içinde yaklaşık % 50 sulu etanol veya metanol kullanılarak 195 °C sıcaklıkta katalizör kullanılmadan yapılmaktadır. Ön buharlamadan geçirilmiş yongalar reaktörün tepesinden girerken, önceden 100-110 °C'a kadar ısıtılmış pişirme çözeltisi ise alttan verilmektedir. Pişirme çözeltisi pişmekte olan hamurdan çözünmüş materyali alarak üst kısma doğru çıkarılır. Reaktöre bağlı bir ısı eşanjörü pişirme çözeltisini üstten alıp alttan tekrar pompalayarak sıcaklığı istenen seviyeye ulaştırır. Kullanılmış çözelti reaktörün tepesinden çıkarak beş kademeli buharlaştırıcıya verilir. Buharlaştırıcıda alkolün büyük bir kısmı yoğunlaştırılarak geri

kazanılır. Buharlaşmayan kısımda hidrofob olan organosolv lignin çökelti haline getirilerek bir ayırma kabında kıvamlı lignin fazı altta, hemiselüloz şekerlerinin sulu çözeltisi ise üstte kalarak ayrılırlar. Pişen hamur reaktörün alt kısmından vidalı prese verilerek bir kısım çözücü geri kazanılır. Hamurdaki diğer çözelti kalıntıları 3-6 g/l konsantrasyonundaki sodyum hidroksit çözeltisiyle yıkayıcıda geri kazanılıp işlem ikinci bir vidalı presle tamamlanır (35), (45).

T.N. Kleinert, etil alkolün sulu çözeltisinin saf etil alkole göre daha iyi delignifikasyon sağladığını belirlemiş ve o tarihten bu yana konuyla ilgili bir çok çalışma yapmış ve patentleştirmiştir. 1971 yılında patentini aldığı çalışması organosolv yöntem üzerine yapılan ilk önemli çalışmadır. Kleinert yönteminin iş akışı Şekil 1' de gösterilmiştir (35), (45), (46),



Şekil 1. Kleinert Yöntemi İş Akışı (46).

Kleinert yöntemi iki önemli sınırlamayı beraberinde getirmektedir:

- 1- Bu yöntemle iğne yapraklı ağaçların yeterli delignifikasyonu gerçekleşmemektedir. Delignifikasyon, 85-100 kappa numarası sınırında fiilen durmaktadır.
- 2- Yoğunluğu düşük yapraklı ağaçlarda sorun çıkmamakla birlikte Okaliptüs, Kızılağaç ve Meşe gibi daha yoğun ağaç odunları daha zor pişirilmekte, böylece karışık türlerin işlenmesinde sorun doğmaktadır (35).

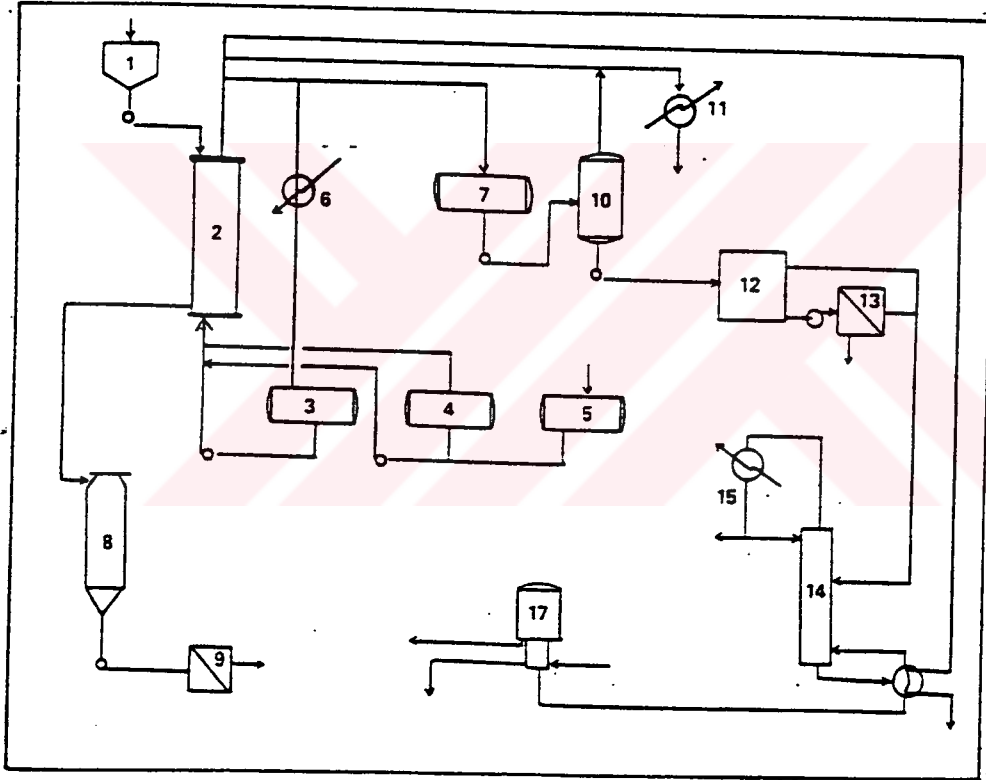
Ayrıca Kleinert tarafından teklif edilen teknolojinin yeterince ekonomik şekilde geri kazanmayı sağlayamadığı, lignin ve hemiselüloz şekerlerinin uygun formda elde edilmesinin mümkün olmadığı belirtilmiştir (41), (45).

1.2.1.2. ALCELL Yöntemi

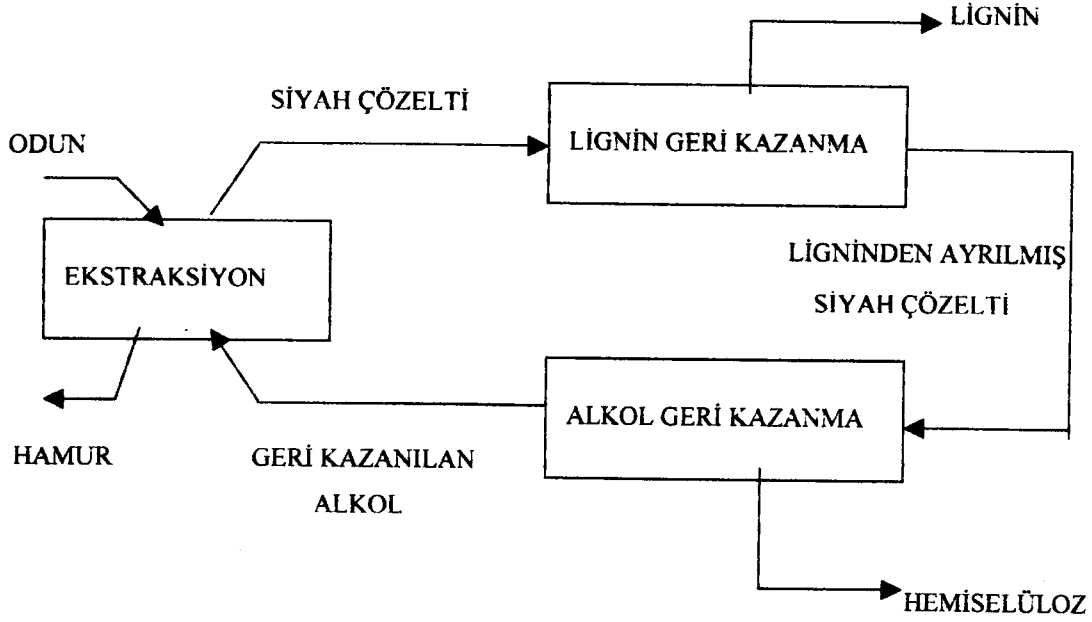
Alcell yöntemi, Kleinert yönteminin teknolojik açıdan daha karmaşık bir modifikasyonudur. Kısa sürede maksimum delignifikasyon Alcell yöntemiyle mümkündür. Yöntem R. Katzen ve çalışma arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Yöntemin ana prensibi pişirme esnasında kazandaki çözeltiyi fasıllı olarak değiştirme esasına dayanmaktadır (35), (41), (44), (45), (47), (48), (49).

ALCELL yönteminde yongalar buhar kullanılarak 80 °C a kadar ısıtıldıktan sonra kazana (ekstraktör) doldurulurken, bir yandan da kazana buhar verilerek hava boşaltılır. Daha önce iki kez yıkama çözeltisi olarak kullanılmış çözücü, ön ısıtmadan geçtikten sonra kazana pompalanarak 5 dakika içinde 190 –200 °C pişirme sıcaklığı ve buna karşılık gelen 500 psi (35.16 kg/cm²) basınca getirilir. Pişirme periyodu sırasında çözelti kazan içinde sürekli sirküle edilir. Bu izotermal reaksiyon sırasında odundaki ligninin % 70-80'i çözünür. İşlemin sonunda kazandaki çözelti geri alınarak yerine bir önceki pişirmede ikinci kademe yıkama çözeltisi olarak kullanılan çözücü pompalanır. Kazandan alınan çözelti ise lignin ve geri kazanma sistemine verilir. Birinci kademe yıkama çözeltisi ara tanka alınırken, kazana ikinci kademe yıkama çözeltisi olarak taze çözelti verilir. İkinci kademe yıkama işleminden sonra geri alınan çözelti süzüldükten sonra bir başka depolama tankına doldurulur. Bu işlemin sonunda kazanda alkol ve su buharı karışımı ile ıslak haldeki pişmiş yongalar kalır. Son bir işlem olarak kazanda kalan alkol atmosferik basınçta buharla

kazandan çıkarılır. Hamur su ile seyreltikten sonra temizleme ve ağartma işlemi için dışarıya pompalanır. İlk kademe pişirme işleminde kullanılan çözelti bir boşaltma tankına doldurulduktan sonra su ile seyreltilip çökelmeye başlayan lignin santrifüjleme ile ayrılır. Geriye kalan çözelti destilasyon kulesine gönderilerek içerdiği alkol, asetik asit ve furfural geri kazanılır. Kalan şeker kısmının suyu buharlaştırılarak şeker şurubu haline getirilir (35), (44), (45), (50). ALCELL pişirme yönteminin akış şeması Şekil 2'de ve geri kazanmada akış şeması Şekil 3'de gösterilmiştir.



Şekil 2. ALCELL yönteminin akış diyagramı: (1) Yonga silosu, (2) Ekstraktör, (3) Primer ekstraksiyon akümülatörü, (4) Sekonder ekstraksiyon akümülatörü, (5) Taze çözelti akümülatörü, (6) Isıtıcı, (7) Geri kazanma besleme akümülatörü, (8) Hamur boşaltma tankı, (9) Hamur eleği, (10) Boşaltma tankı, (11) Yoğunlaştırıcı, (12) Dinlenme tankı, (13) Santrifüjlü ayırıcı, (14) Çözücü geri kazanma, (15) Geri kazanma kulesi yoğunlaştırıcısı, (16) Isıtıcı, (17) Buharlaştırıcı.



Şekil 3: Alcell yönteminde geri kazanma (35).

1-Bu yöntemle kleinert yönteminden daha hızlı ve etkili bir delignifikasyon gerçekleşmektedir.

2-Hamur yıkama taze çözücü ile kazan içinde yapıldığından. zahmetli ve kontrolü güç olan su ile hamur yıkama kademesi ortadan kaldırılmıştır. Böylece çözücü kaybı daha dar bir sınırdaki tutulabileceği gibi geri kazanmada enerji ihtiyacı da azaltılmıştır.

3- Kleinert yönteminde kullanılmış pişirme çözeltilerinden lignini geri kazanma sırasında, kıvamlı hale gelen ligninin ısıtma eşanjörü üzerine yapışma problemi ortadan kaldırılmıştır (35).

Ancak Alcell Yöntemiyle, yüksek yoğunluktaki yapraklı ağaçlar ile iğne yapraklı ağaç türlerinin, hamur viskozitesinde önemli bir düşüş olmaksızın, düşük kappa numarasına kadar pişirilmesi mümkün olmamıştır (35).

Alcell hamuru Repap* 'a göre 90 ISO parlaklığına kadar ağartılabilir (49). Elde edilen hamurların direnç özellikleri sülfat hamurlarından daha iyidir, sülfat hamurlarından daha yüksek verimli olup, yüksek parlaklıklara kadar ağartılabilir (44), (51). Ağartılmamış Alcell hamurları sülfat hamurlarına göre daha düşük direnç özelliklerine sahiptir (51).

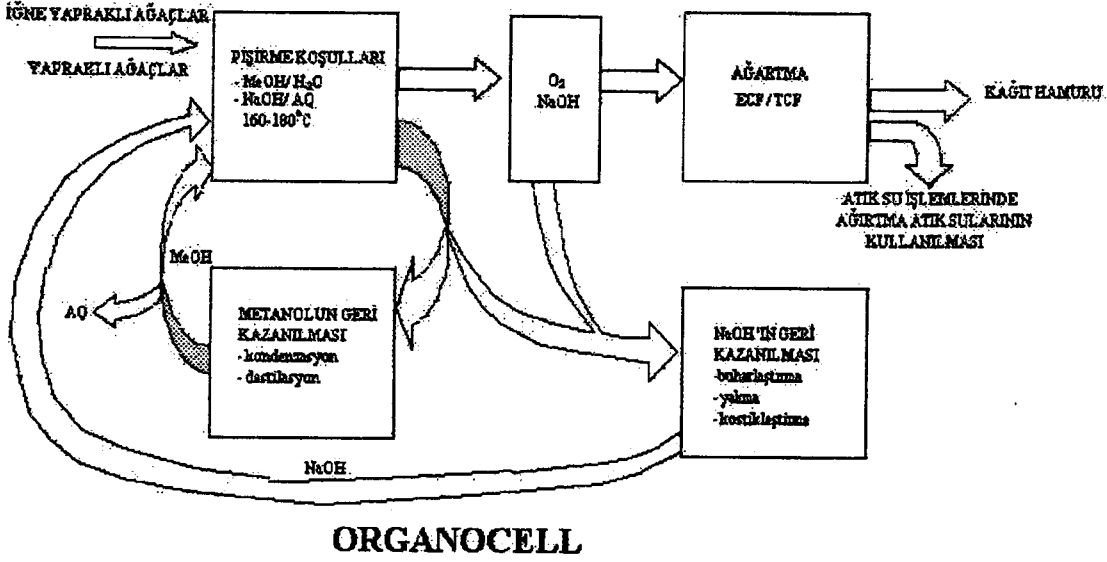
Genellikle kimyasal pişirme yöntemlerinin neden olduğu kirliliği ve katı atık sorunu yoktur (50), (52).

1.2.1.3. ORGANOCELL Yöntemi

Kleinert Yönteminin bir başka geliştirilmiş şekli, yine aynı dönemde Almanya'da iğne yapraklı ağaç odunlarından ağartılabilir derecede hamur üretimini hedef almıştır. İki kademeli organosolv pişirme yöntemi olarak isimlendirilen bu yeni yöntem E.Edel tarafından patentleştirilmiştir.(53). Organocell yöntemi, asidik ve alkalin koşullarda yapılan iki kademeli alkol pişirmesinden ibarettir. İlk kademedede % 50 lik metanol-su karışımı ile emprenye edilen iğne yapraklı ağaç odunu yongaları kleinert yöntemine benzer bir teknikle metanol-su karışımı ile 195 °C ve 40 bar basınçta 45 dakika pişirilerek yongadaki ligninin % 20 si , hemiselülozların önemli bir kısmı ayrılır. Yongalar daha sonra ikinci kademe pişirmenin yapıldığı kazana hidrolik olarak taşınarak, metanol-su karışımına sodyum hidroksitin ilavesi ile hazırlanan çözelti ile 170 °C sıcaklıkta 45 dakika daha pişirilir. İkinci kademenin siyah çözeltilisinden organik maddeler ve sodyum hidroksitin ayrılması yeni bir teknikle yapılmaktadır. Siyah çözeltideki metanol buharlaştırılıp geri alındıktan sonra geriye kalan kısım, sodyum hidroksitin ayrıldığı ligninin ise çöktürülüp süzülebilir hale geldiği elektrolitik bir ayırma işlemine tabi tutulur. Bu yöntemle elde edilen hamurun fiziksel direnç özelliklerinin sülfat yöntemiyle üretilene yakın olduğu bildirilmektedir (35),(54). İşlemin akış şeması şekil 4 de gösterilmiştir.

Metanol ve etanoldan başka organosolv çözücü komponenti olarak aseton ve butanol, dioksan, etil asetat, asetik asit ve tetrahidrofurfuril alkol denenmekle birlikte, bu çözücülerin gösterdiği delignifikasyon etkisinin metanol ve etanole benzediği ileri sürülmektedir (35).

* Repap inc., A.B.D.'de kurulu bir araştırma kuruluşudur.



Şekil 4: Organocell yönteminde iş akışı (32).

1.2.1.4. MİLOX Yöntemi

Finlandiya Kağıt ve kağıt hamuru araştırma enstitüsü (KCL), 1984 de formik asit ve türevleri, peroksiformik asit kullanarak bir hamur üretim yöntemi geliştirmek için çalışmalara başlandı. Amaç, klorsuz ve sülfürsüz kimyasalları kullanarak yeni bir yöntem geliştirmek ve tam olarak iyi bir kağıt üretimi için uygun nitelikte ağartılmış kağıt hamuru üretebilmektir. (32), (55), (56), (57), (58), (59), (60), (61).

1990-1994 yılları arasında yapılan laboratuvar çalışmaları sonucunda pilot tesis ölçeğinde yöntem geliştirilmiştir. Pilot tesiste bir pişirme kazanı bulunmaktadır. Kazanın kapasitesi yaklaşık olarak 100-150 kg hamur olup, hamur üretim yönteminin adı mill (fabrika) ve ox (saf oksidatif hamurlardan) gelir.

Formik asit odundaki ekstraktif ve lignin için mükemmel bir çözücüdür ve aynı zamanda odun polimerleri ile de reaktiftir. Düşük sıcaklıkta asetik asitten daha zayıf etkiye sahiptir. Ligninle ana reaksiyonlar beta-eter bağlarında gerçekleşmektedir. Asit hidrolizi intra ve inter bozunma reaksiyonları şeklinde gerçekleşmektedir. Milox pişirme şartları altında, formik asit, ligninin fenolik hidroksil grupları ve serbest alifatiklerle reaksiyona

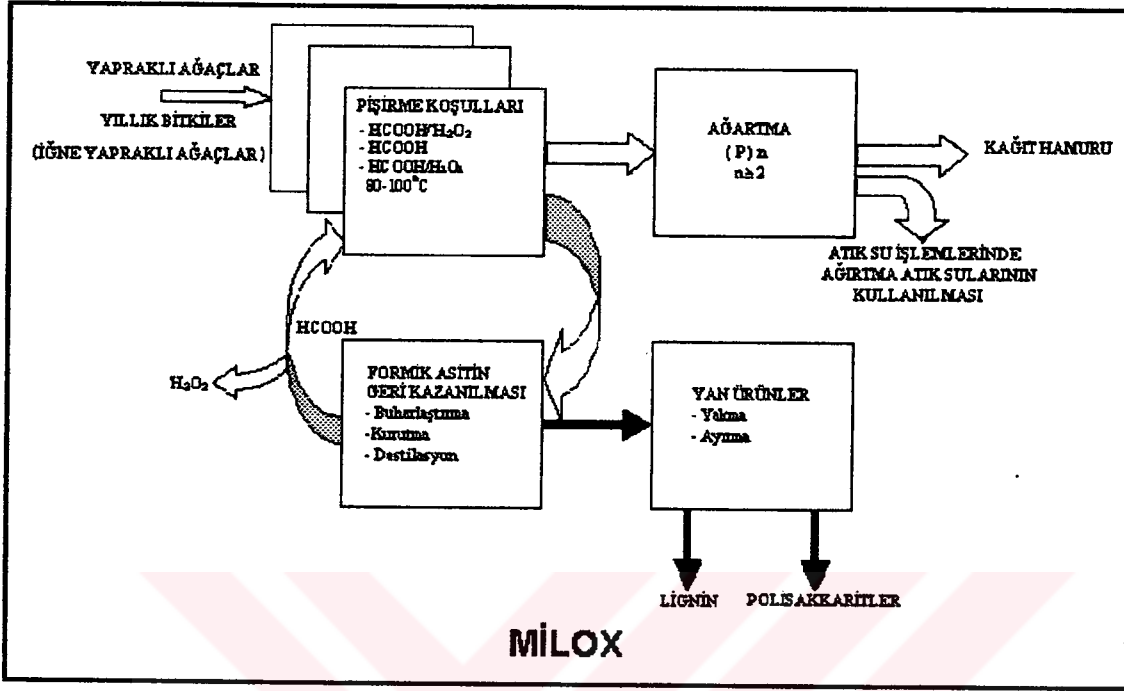
girerek format esterlerini oluşturmaktadır. Formik asit, polisakkaritlerle de reaksiyona girmekte ve bu reaksiyonunun temel prensibi asit hidrolizidir. Hemiselülozlar, selülozdan çok daha kolay bozunur. Polisakkaritlerde format esterlerine dönüşür.

Peroksiformik asit basit olarak formik asit ve hidrojen peroksit arasında eşit şekilde denge reaksiyonuyla hazırlanır. Peroksiformik asit oldukça seçici bir kimyasal olduğundan selüloz ve diğer odun polisakkaritleri ve formik asitle reaksiyona girmez. Peroksiformik asit lignini okside eder, aşırı hidrofiliklik sağlayarak çözünürlüğünü artırır.

Milox hamur üretimi üç aşamada gerçekleştirilir. İlk olarak yapraklı ağaç odun yongalarının nem içeriği % 20 oluncaya kadar kurutulur. Yongaların kuru ağırlığının % 1-2'si oranında hidrojen peroksit ilave edilerek yapılan pişirmede % 80-85 formik asitle penetrasyon sağlanır. Çözelti / yonga oranı 4/1 olup, ilk aşamada sıcaklık 60 °C' den 80 °C'ye yükseltilir. Yongalar, peroksiformik asitle 0.5-1 saat kadar süreyle reaksiyona tabi tutulur. Sıcaklık formik asitin kaynama noktası olan 105 °C'ye kadar yükseltilir ve 2-3 saat pişirme yapılır. Yumuşayan yongalar daha sonra diğer reaktöre aktarılır. Hamur saf formik asitle yıkanır. Yıkanan hamur yaklaşık % 10 konsantrasyonda 60 °C peroksiformik asitle yeniden ısıtılır. Peroksit, yongaların orijinal kuru ağırlığının % 1-2 si oranında ilave edilir. Pişirmeden sonra hamur, kuvvetli formik asitle yıkanır ve presle % 30-40 konsantrasyona kadar getirilir. 120 °C' de sıcak suyla basınç altında yıkanır. Bu işlem bağ yapan formik asitin uzaklaşmasını sağlar. Yıkama ve elemeden sonra hamur ağartma işlemine hazırdır.

İğne yapraklı ağaçlarda da yöntemin uygulaması benzerdir. Tek farklılık hidrojen peroksit'in boşaltılma işlemi ikinci safhadadır. Toplam peroksit tüketimi % 5 ve pişirme sıcaklığı 120-140 °C'dir. Oduna göre daha kolay delignifikasyona uğrayan yıllık bitkiler için, iki kademeli milox pişirmesi daha uygundur. İki safhalı proste formik asit sadece pişirme işleminde kullanılır ve bunu formik asit ve hidrojen peroksit karışımı ile yapılan pişirme işlemi izler. Pişirmeden itibaren, siyah çözelti % 65 katı madde oranı elde edilinceye kadar buharlaştırılır ve bir yakma fırınında buhar ve elektrik enerjisi elde etmek için yakılır. Evaporasyon sırasında geri kazanılan formik asit tekrar pişirme kazanına verilerek geri besleme yapılır. Diğer formik asitlerin tümü konsantre halde destilasyon

ünitesine beslenir. Hemiselülozlarla karışık durumdaki asetik asit ise uzaklaştırılır. Şekil 5 de 3 safhalı milox metodu görülmektedir (30), (35), (40), (60), (62).



Şekil 5: MILOX Yönteminde İş Akışı (32).

Formik asit özellikle yüksek sıcaklıkta oldukça yüksek korozyona sebep olur. Milox pilot tesisinde kazan zirkonyumla kaplı karbon çeliğindedir. Diğer ekipmanlar, borular ve direk sıcak formik asitle temasta olan supaplar paslanmaz çelikte çift katlıdır.

Milox kağıt hamurları alkali hidrojen peroksit ile ağartıldığında, oksijenle delignifiye olmuş kraft hamurlarına benzer şekilde oldukça açık renkli hamurlar elde edilmektedir. Düşük kalıntı lignin içeriğine sahip sert ve yumuşak ağaç odun hamurları, iki safhalı alkali ağartma basamağıyla tam parlaklığa ulaşır. Pilot tesis ölçeğinde, huş ve yıllık bitkilerden üretilen hamurlardan bir deneysel kağıt makinesinde üretilen kağıtların oldukça iyi özellikte olduğu ve elde edilen kağıtların son özelliklerinin, yüksek kaliteli yazı tabı kağıdıyla eşdeğerdir. Yapraklı ağaç hamurlarının aksine İYA milox hamurlarının üretimi liflerin düşük direnç özellikleri ve yüksek hidrojen peroksit tüketiminden dolayı kazançlı değildir (60).

Fizibilite çalışmalarına göre 200.000 ton/yıl kapasiteli bir milox fabrikası için yatırım değeri aynı büyüklükteki bir kraft fabrikasıyla benzerdir. Bir milox fabrikasında sabit üretim maliyetleri ton başına 50-60 dolar daha yüksektir. Milox yönteminin karlılığı için yan ürünlerin rolü diğer organosolv yöntemlere göre büyük öneme sahiptir (32) .

Milox yönteminin avantajları aşağıda gösterilmiştir (32):

- Düşük sıcaklık ve basınçsız kazanlar,
- Klorsuz ağartma teknikleri ile (P-P-(P)) ağartılabilmesi,
- kükürtsüz yan ürünler,
- Silika içerikli yıllık bitkiler kullanıldığında problem çıkarmaması.

Milox yöntemlerini dezavantajları ise(32):

- İYA için kalite düşüktür,
- Korozyon problemleri vardır,
- Kuru yonga kullanımını gerektirir.

1.2.1.5. Ester Pişirmesi

R. A. Young ve çalışma arkadaşları organik asit ve alkol karışımından oluşan esterlerin seçici bir pişirme çözücüsü olduğunu 1985 de bulmuşlardır. Ester pişirmesi denilen bu yeni yöntemin en büyük avantajı pişirmede kullanılan organik maddelerin direkt olarak geri kazanılabilesidir. Bu yöntemde odun yongaları bir pişirme kazanında, eşit oranda asetik asit-etil asetat-su karışımıyla hazırlanmış pişirme çözeltisi ile 180 °C sıcaklıkta 90-120 dakika pişirilir. Pişen hamurdan çözelti ayrıldıktan sonra iki faza ayrılması için etil asetat ve su ilave edilir. Üstte oluşan tabaka (organik fazı) asetik asit ve etil asetat, alttaki tabaka ise (su fazı) asitli şeker kısmından oluşmaktadır. Su fazındaki kalıntı asetik asit ekstraksiyon ile ayrılabilir.

Ester pişirmesinin sülfat yöntemine göre üstünlüklerinin;

1-Sülfat geri kazanma sistemine kıyasla geri kazanma sisteminin kuruluş maliyetinin düşüklüğü,

2-Etkili bir geri kazanma sistemi geliştirildiğinden çevre kirlenmesi ile ilgili problemlerin en aza indirilmiş olması,

3-Daha şiddetli pişirme koşulları gerektirse de, iğne yapraklı ağaç odunlarının düşük kappa numarasına kadar pişirilebilmesi,

şeklinde olduğu, buna karşılık ester pişirmesinin sakıncalarının ise;

1-Ester pişirmesiyle iğne yapraklı ağaçların pişirilme zorluğu, yeterli pişme sağlanabilmesi için süre uzatıldığından hamurun viskozitesinin düşmesi,

2-Çözelti fazına geçen organosolv lignin düşük pH derecelerinde lifler üzerine yeniden çökelmeye meyilli olduğundan, pişirmenin dikkatli kontrolünü gerektirmesi,

3-Pişirme sırasında bir kısım etil asetat hidrolize uğrayarak asetik asit ve etanol'e dönüştüğünden, pişirme çözeltisi hazırlanırken hidroliz miktarı bilinerek eksilen kısmın tamamlanması gerektiği, noktaları altında toplanabileceği bildirilmektedir (63).

1.2.1.6. ACETOSOLV, ACETOCELL, FORMACELL Yöntemleri

Hamburg'ta odun kimyası teknolojisi ve odun kimyası enstitüsünde (BHF) Nimz ve çalışma arkadaşları tarafından (32), (64) ana pişirme çözeltisi olarak asetik asit kullanarak odun hamuru üretmek ve geliştirmek için önemli çalışmalar yapılmıştır. Pilot tesis safhasına ulaşan ilk metot Asetosolv yöntemidir. Pişirme çözeltisi % 90 asetik asit, % 1 HCl içerir. Pişirme sıcaklığı 110 °C ve pişirme süresi 3-5 saattir. Asetik asitle odun yongasının pişmesi için 1988 de birkaç bölümden oluşan özel bir döner pişirme kazanı imal edilmiştir. Birkaç kısımdan oluşan kazan saat yelkovanı yönünde dönmektedir. Her dönme sonunda materyal bir diğer kısma geçerken boşalan kısım tekrar yongayla beslenmektedir. Üretim bu şekilde sürekli pişirme tekniğine yakın bir uygulama tarzı şeklinde devam etmektedir. Bir süre sonra aşırı korozyon problemlerinin yaşanmasından dolayı pilot tesis denemelerine ara verilmiştir.

Araştırma ekibi karşılaşılan problemleri çözmek için yeniden işe koyuldu. 1990 da yöntem üzerinde önemli değişiklikler yapılarak HCl-katalizli pişirmenin yerini sadece asetik asitle yüksek sıcaklıkta pişirme almıştır. Yeni Acetocell pilot tesisi haziran 1992 de denemeye başlamıştır. Kazan kapasitesi 0.8 m³ ve 200 kg yonga alacak şekilde imal edilmiştir. Pişirme çözeltisindeki asetik asit konsantrasyonu yaklaşık % 85, pişirme

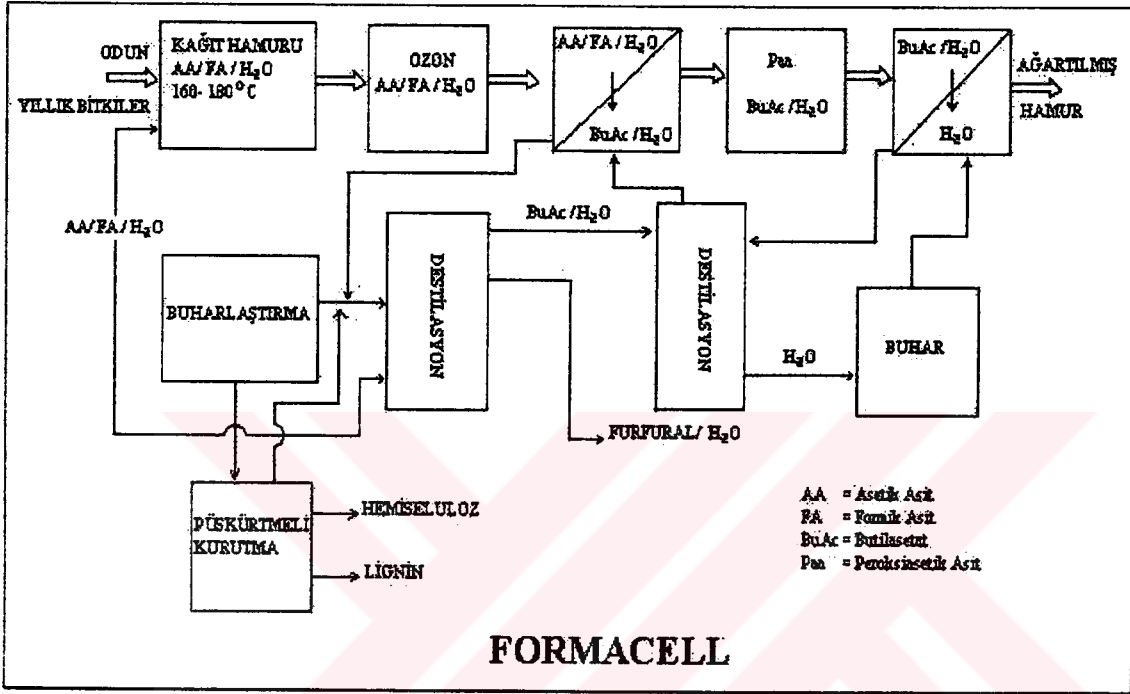
sıcaklığı 170-190 °C, toplam pişirme süresi 5.5 saattir. Pişirmeyi asetik asitle 3 kez yıkama izler. Ağartma kademesi ZEPPa' dır. Ozon kademesinde çözücü olarak asetik asit kullanılmaktadır. Ozon, asetik asit içeren suda dokuz kez daha fazla çözüldüğünden delignifikasyonun seçiciliğini artırmıştır. Pişirme sırasında polisakkaritlerle asetik asitin reaksiyonu sonucu oluşan ester formundaki yani asetil grupları ozonlanmayı izleyen alkali ekstraksiyon (E) safhasında hidrolize edilmektedir. Alkali peroksit (P) safhasından sonra, ağartma safhasındaki son kademe verilen hamurun tam olarak ağartılması için perasetik asitle bir muameledir. İğne yapraklılarda ağartılmış hamur verimi % 43-44, kullanılan pişirme çözeltisi ve yıkama için kullanılan asetik asit % 40-50 konsantrasyona (katılığa) kadar buharlaştırılmıştır. Kuru madde içeriği başka işlemlerde kullanılmak ve yakmak için sprey kurutucuyla geri kazanılmıştır.

Bu geliştirme çalışmalarında hala laboratuvar aşamasında olan, üçüncü safha Formacell metodudur. Bu yöntemin ilk uygulamasında delignifikasyon öncelikle asit hidrolizi yoluyla meydana gelir. Çünkü asit hidrolizi seçici değildir. Bazı odun polisakkaritleri furfurola dönüşecek tarzda ileri derecede hidroliz ve dehidratasyona maruz kalmaktadır. Pişirme koşulları altında asetik asit ligninin hidroksil gruplarıyla ve asetat üretmek için polisakkaritle reaksiyona girer.

Formacell pişirmesi için yongalar yaklaşık % 20 rutubet içeriğine kadar kurutulur ve asetik asit/su/formik asit (75 / 15 / 10) karışımında pişirilir. Çözelti odun oranı 5:1, pişirme sıcaklığı 160-180 °C, maksimum sıcaklıkta pişirme süresi 1-2 saattir. Pişirilen hamur elenir ve sözü edilen asit karışımıyla yıkanır. 1 veya 2 kademe yüksek konsantrasyonda 20-50 °C sıcaklıkta, 10 dakika kalış süresi, hamura oranla % 1 O₃ kullanılarak asidik koşulda ağartılmaktadır. Ozonla ağartılmış hamurlar, butil asetatla asit olmaksızın yıkanmış ve son olarak 90 °C de ve 2 saatlik süre içerisinde butil asetat perasetik asitle ağartılmıştır. Son safhada sıcak suyla (buhar) butil asetat uzaklaştırılmıştır. Ağartma tamamen organik bir ortamda olduğundan sonuçta ağartma atık çözeltisi oluşmamaktadır.

Tüketilen pişirme çözeltisi % 50 kuruluk oranına kadar buharlaştırıldıktan sonra bir sprey kurutucu kullanarak katı hale getirilmiştir. Tekrar sprey kurutmaya daha katı hale

getirilmiştir. Buharlaştırma ve spreyci kurutma yöntemiyle asetik asit / su / formik asit / butil asetat / furfural karışımı destilasyon klonuna taşınarak ve azeotropik durumdaki furfural / su ve butil asetat / su karışımı pişirme asitlerinden ayrılmıştır. Şekil 6'da Formacell yöntemindeki iş akışı gösterilmiştir.



Şekil 6: Formacell Yöntemi İş Akışı (30).

Asetik asitin aşırı ölçüde korozif olması sıcak asitle ilişkili olan kazan, evapirasyon ünitesi, destilasyon bölümü, püskürtücüler, pompa ve boruların yapımında özel çelik kullanılmasını gerektirir.

Yöntemi geliştirenler'e göre, Formacell yöntemi YA, İYA ve otsu bitkilerden hamur üretiminde kullanılabilir. Asit pişirme yöntemleriyle genel denemelere dayanılarak hamur kalitesi karşılaştırılacak olursa, elde edilen hamurların iğne yapraklı odunlardan kraft yöntemiyle elde edilen hamurlara göre muhtemelen rekabet edemeyeceği anlaşılmıştır (32).

Formacell yönteminin avantajları aşağıda görülmektedir:

- Ağartma' da ve pişirme'de inorganik kimyasallar kullanılmamaktadır,
- Organik asit karışımında ozon delignifikasyonu seçicidir,
- Yan ürünler kükürtsüzdür,
- Ağartma atık sularından kaynaklanan kirlenme yoktur.

Dezavantajları ise;

- Sadece laboratuvar ölçeğinde kullanılmaktadır,
- Kimyasal geri kazanma olayı komplekstir,
- Korozyon problemleri vardır,
- Emniyetli ekipmanları gerektirir.

1.2.1.7. Organik Asit Kullanılan Diğer Bazı Çalışmalar

Ruggiero ve çalışma arkadaşları E. Grandis odunundan organik asit kullanarak klorsuz ağartma kademeleri ile ağartılabilen kağıt hamuru elde etmişlerdir. Üretilen hamurlar daha sonra fotokimyasal ağartma ve termal ağartma yöntemleriyle ağartıldıklarında ağartma indisleri sırasıyla % 89.6 ve % 83.8 olarak belirlenmiştir. Fotokimyasal ağartma sonucu kappa numarası 0.5, termal ağartmanın ise kappa numarası 1.7 olarak bulunmuştur. Fotokimyasal ağartma da viskozite (η)= 670 dm³/kg, termal ağartma da ise η = 837 dm³/kg olarak bulunmuştur (65).

Jimenez ve arkadaşlarının yaptığı düşük molekül ağırlıklı organik asitlerin kullanımıyla buğday saplarının delignifikasyonu adlı çalışmalarında, pişirme koşullarından zaman, sıcaklık ve asit konsantrasyonunun, organik asit-su karışımıyla elde edilen hamur üzerine etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak, elde edilen kimyasal hamurun kabul edilebilir yüksek holoselüloz ve alfa selüloz içeriğine sırasıyla % 88.22, % 40.19 olarak sahip olduğu görülmüştür. Buna ilave olarak % 6.43 gibi düşük lignin içeriği elde edebilmek için, pişirme sıcaklığı 100 °C, pişirme süresi 120 dakika ve % 50 düşük konsantrasyonda formik asit kullanmayı gerektirir (66).

Bir diğ er ç alışmada organosolv hamurlar için başlangıç materyali olarak ladin odunu termomekanik hamurları kullanıldı. Çözücü olarak metanol, etanol, propanol, aseton, dioksan ve dimetil sülfoksitin su ile karışımı ile hazırlanan çözeltiler kullanılmıştır. İğ ne yapraklı ağ aç ların delignifikasyonu için bir asit katalizör gerekmektedir. Delignifikasyon iş leminde katalizör olarak 0.005 mol/l H₂SO₄ gerekir ve sıcaklığ ın 175 °C olması gerekmektedir. Odun ve hamur ligninindeki β-O-4 bağlantılarının yoğunluğu dioksan/HCl (0.2 mol/l) asidoliziyle tahmin edilebilir. 15 farklı solvent/su karışımıyla pişirilen hamurlar için eşsiz bir çözünlük parametresine ve asitlik fonksiyonuna sahip her formülasyonla pişirme sonrasında asidoliz ürünleri (mmol/g lignin) ve lignin verimi arasında mükemmel bir korelasyonun var olduğu görülmüştür. Lignin kondenzasyonlarının açığ a çıkması çok düşük oranlarda meydana gelir. Sonuç olarak iğ ne yapraklı ağ aç lar için delignifikasyonun yüksek çıkması (% 90'nın üzerinde) muhtemelen β-O-4 bağlarının koptuğ unu kanıtlamaktadır (67).

Jimenez ve arkadaşları, buğ day samanının metanol-su karışımında delignifikasyonunun kimyasal mekanizması üzerine ç alışma yapmışlardır. Pişirme koşullarından zaman, sıcaklık ve asit konsantrasyonunun üretilen hamur üzerine etkisini incelemişlerdir. Sonuçta düşük lignin içerikli bir hamur üretimi için yüksek sıcaklık derecesi uygulamasının ve pişirme süresinin uzatılmasının, pişirme çözeltilesindeki metanol konsantrasyonunun artırılmasının gerektiğ ini ortaya çıkarmıştır (68).

1.2.1.8. NEAM Yöntemi

Paszner ve arkadaşları sulu alkolde çözünen nötral toprak alkali metal (NEAM) tuzlarının tampon görevi yaparak pişirme sırasında, çözeltilinin pH derecesinin düşmesini engellediğ ini bulmuşlardır. NEAM katalizli organosolv pişirme yöntemiyle yapılan pişirmede, 80:20 oranında etanol/su içeren karışıma katalizör olarak 0.5 M nötral toprak alkali metal tuzları (kalsiyum ve magnezyum klorür, nitrat ve sülfatları) ilave edilerek hazırlanan pişirme çözeltilisiyle hem yapraklı hem de iğ ne yapraklı ağ aç odunları yüksek karbonhidrat verimiyle, selüloz viskozitesinde önemli bir düşme olmaksızın, düşük kappa numarasına kadar pişirilebilmekte olup pişirme çözeltilisinin başlangıç pH'si 6.5'tir. Pişirme

sırasında lignin solvent içinde çözünmekte olup, pişirme süresi uzadıkça hamurun renginin koyulaştığı ve viskozitesinin olumsuz etkilendiği görülmüştür (69).

Nötral toprak alkali metal tuzlarının çift değerlikli iyonları hemiselülozların içerdiği karboksil grupları üzerine absorbe olarak, yüksek sıcaklıkta, hemiselülozlardan o-asetil parçalarının kopması ile meydana gelebilecek asetik asit oluşumunu azaltıp, selüloz ve hemiselülozlar üzerindeki karboksil gruplarını belirgin bir şekilde stabilize eder. Serbest asetik asit ile katalizörlerin reaksiyonu sonucu oluşan Ca / Mg asetat pişirme çözeltisinde mükemmel bir pH kontrolü sağlar. NEAM tuzlarının bu etkisi hem selülozu hidrolitik degradasyondan korumakta hem de hamurda daha fazla hemiselüloz kalmasına neden olduğundan verimi artırmaktadır. Bu yöntemle yapraklı ağaç odunlarından % 54-57 ağartılmış verime sahip hamurların üretildiği bildirilmiştir. Buna karşın yüksek alkol konsantrasyonunda pişirme esnasında liflerin dehidratlanarak esnekliğini kaybettiği, dövme sırasında hasara uğradığı için yırtılma direncinin düştüğü kaydedilmekte, ayrıca 200-220 °C gibi yüksek sıcaklık ve basınçta çalışmanın özel ekipman ve dizaynı gerektirdiğine değinilmektedir (69).

1.2.1.9. THFA Yöntemi

Bogomolov ve arkadaşları huş ve çam odunu testere talaşlarının basınçlı bir kazan içerisinde sulu THFA (tetrahidrofurfuril alkol) ile 150-160 ° C sıcaklıkta 1-2 saat içinde % 4 kalıntı lignin seviyesine kadar delignifiye edilebileceğini saptamışlardır.

Yöntemde hammadde olarak taze veya kuru halde yapraklı ve iğne yapraklı ağaç odunları kullanılarak % 80-90 tetrahidrofurfuril alkol içeren pişirme çözeltisiyle atmosfer basıncında 100-115 °C'da, 4-6 saat süre ile yapılan pişirmede lignin oranı düşük hamurların elde edilebileceği belirtilmektedir. THFA ile delignifikasyon hem katalizörlü hem de katalizörsüz olarak gerçekleştirilmektedir. Katalizör olarak % 0.2-0.5 hidroklorik asit kullanılmış olup alkaliler ve güçlü organik asitlerin de kullanılabilmesi, özellikle sülfirik asit kullanıldığında tam bir delignifikasyon sağlanacağı bildirilmektedir (70), (71), (72).

1.2.1.10. BATTELLA-GENEVA Yöntemi

Battella-Geneva ekstraksiyon yöntemi, atmosfer basıncında ve 100 °C sıcaklıkta, katalizör olarak hidroklorik asit kullanıp fenoller ile lignoselülozik materyalden ligninin ekstraksiyonu esasına dayanmaktadır. Hammadde olarak yapraklı ve iğne yapraklı ağaç, şeker kamışı ve buğday gibi yıllık bitkilerin sapları kullanılmıştır (35), (73).

Yapılan çalışmalarda pişirme reaktifi olarak % 20-50'lik sulu fenol ile katalizör olarak hidroklorik asit, sülfonik asitler ve oksalik asitin kullanılabilceği, çam, ladin, huş, kavak, şeker kamışı ve buğday saplarından 11 civarında kappa numarasına sahip hamurlar elde edilebileceği belirtilmektedir (26). Bu yöntemle çalışacak bir tesisin kuruluş maliyetinin düşük olacağı, buna karşın tesisten atık sularla dışarı bırakılacak ekonomik açıdan önemsiz fenol veya kresolün canlı organizmalar üzerinde olumsuz etki yapacağı belirtilmektedir (35), (45).

1.2.2. Alkali Organosolv Yöntemler

Alkol ile sodyum hidroksit, sodyum sülfid, amonyum sülfür gibi delignifikasyon reaktiflerinin kullanıldığı yöntemler de geliştirilmiştir. Burada organik çözücülerin kullanılma amacı, delignifikasyon oranını arttırmak, alkalen hidroliz ve soyulma reaksiyonlarını azaltmak, böylece üstün kaliteli ve verimi daha yüksek hamur elde etmektir (53), (62), (74), (75), (76), (77), (78), (79).

1.2.2.1. NaOH Kullanan Yöntemler

Japonya'da kükürtsüz pişirme yöntemi olarak ele alınan % 40'lık sulu metanol ile yapılan soda pişirmesinde, Na₂O olarak % 16 alkali kullanılarak, delignifikasyon hızı sülfat yönteminden biraz yavaş, elenmiş verimi % 2 daha yüksek, 20-25 kappa numarasına sahip ve fiziksel direnç nitelikleri hemen hemen sülfat yöntemine denk olan hamurlar üretilmiştir (75). Aynı sonuçlar çözücü olarak etanol kullanımıyla da elde edilmiştir (53), (80).

U.P. Gasche, soda-metanol pişirmesinin delignifikasyon oranını artırmak amacıyla katalizör olarak test ettiği fenazin ve 2-metilnaftakinon ve benzatronun olumlu özellikler gösterdiğini, özellikle antrakininonun katalizör etkisiyle, iğne yapraklı ağaç odunlarından her yönüyle sülfat hamuru niteliklerini gösteren hamurların üretildiğini bildirmektedir (81).

Metanolle güçlendirilmiş alkali sülfat hamuruyla (ASAM yöntemi) iyi sonuçlar alınması ve metanolle güçlendirilmiş soda yöntemi (organocell) doğal olarak kükürtsüz pişirme çözeltileri kullanılarak kraft kalitesinde hamur üretme fikrinin doğmasına yol açmıştır. Norman ve arkadaşları metanolün delignifikasyonda pozitif bir etkiye sahip olduğunu ve hatta sadece % 2'lik bir kullanım miktarının bile yeterli olduğunu tespit ettiler. Metanol miktarının artırılmasıyla hamurun lignin içeriği azalmakta fakat daha yüksek metanol kullanımının delignifikasyon üzerindeki olumlu etkisi kaybolmaktadır. Metanol fazlaca karbonhidrat bozunmasına yol açmadan delignifikasyon reaksiyonlarını artırmaktadır. Bunun anlamı delignifikasyonun hamur viskozitesi ve verimde önemli kayıp olmaksızın daha da ileriye götürülebilmesidir. Kraft pişirme çözeltilerine ilave metanolün hamurun fiziksel özelliklerini yada ağartılabilirliği üzerine fazlaca etkili olmadığı görülmüştür (32).

Kraft pişirme çözeltilerine metanol ilave edilerek sağlanan avantajlar, ASAM pişirmesi ile karşılaştırıldığında daha etkisiz olduğu görülmektedir. Bu yüzden metanol ile güçlendirilmiş kraft pişirmesi cazip bulunmamıştır (32).

1.2.2.2. Amonyak ve Aminli Bileşikler Kullanan Yöntemler

Pişirmede organik çözücüler ile amonyak ve aminleri kullanarak, oldukça yüksek verimli hamurlar elde edilmiştir. Bunun nedeni amonyak ve amin bazlarının hemiselülozların soyulma reaksiyonlarını durdurma özelliğine dayanır. Julien tarafından ilk teklif edilen yöntem HMDA (1,6-heksametilendiamin) kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda HMDA'nın atmosferik basınç altında hem yapraklı hem de iğne yapraklı ağaç odunları ligninini ekstrakte etme yeteneğine sahip olduğu gözlenmiştir. Üretilen hamurların yüksek polisakkarit verimine sahip olmasına karşın, iğne yapraklı ağaç

odunlarından elde edilen hamurun sülfat hamuruna göre daha düşük dirençli olduğu, ayrıca sülfat hamurları gibi ağartılma zorlukları gösterdiği bildirilmektedir (35).

De Haas, 210 ° C ve 800 psi reaktör basıncı altında iğne yapraklı ağaç odunlarını pişirmek için aseton-metiletiketone (MEK)-amonyak kombinasyonunu kullanmıştır. Elde ettiği hamurların sülfat yöntemiyle üretilene göre aynı kappa numarasında %8 daha fazla verime sahip olduğu, fiziksel direnç niteliklerinin ise yırtılma direncinin biraz düşük olması dışında, sülfat hamuruna denk olduğu rapor edilmektedir (35), (82).

Sarkanen etanol-su ortamında amonyum sülfür ile yapılan pişirmelerin aminli pişirmelere göre daha düşük sıcaklık ve basınç altında gerçekleştiğini, bununla birlikte hamur verimi kalıntı lignin miktarı ve direnç niteliklerinin benzer olduğunu bulmuştur (35), (79).

Yukarıda üç değişik şekilde ele alınmış olan amin ve amonyum esaslı yöntemlerle ekstrem olarak yüksek verimli ve direnç nitelikleri iyi hamur üretilmektedir. Ancak amin ve amonyum esaslı pişirmelerin üç önemli sakıncayı da beraberinde getirdikleri belirtilmektedir. Bunlar:

1-Aminli çözücülerin kaynama noktası yüksektir. Bu nedenle hamurun yıkanmasından sonra yapılan geri kazanma sırasında daha fazla enerji tüketilir.

2- Ligninin amonyak, aminler, solvent ketonlar ve amonyum sülfür ile kondensasyonu önlenememiştir. Dolayısıyla daha koyu renkli ve ağartılması güç hamurlar elde edilmektedir.

3- Pişirme esnasında oluşan uçucu bileşikler havayı kirletir (35).

1.2.2.3. Sodyum Sülfid Kullanan Yöntemler

Alkol-su ortamında asidik ve alkalin koşullardaki sülfid çözeltisiyle verimi, fiziksel direnç nitelikleri ve ağartılmamış parlaklığı yüksek olan hamurların elde edildiği bildirilmektedir (76), (77), (78), (83).

W. J. Bublitz, 1988 de solvent pişirme konulu konferansa sunduğu bildiride metanol-su ortamında asit sülfite çözeltisi kullanılarak 170 °C' de 1 saatten daha kısa sürede verimi yüksek kimyasal hamur ürettiğini dile getirmiştir. Solvent sülfite hamurlarının kolaylıkla ağartılabildiği ve ağartılmış sülfate hamurlarına denk sağlamlık özellikleri gösterdiği bildirilmektedir. Laboratuvar koşullarında yapılan deneyler, kullanılan metanol' ün % 99'unun geri kazanılabileceğini ve 1 ton hamur başına 8 kg alkol tüketildiğini ortaya koymuştur. Asit sülfite pişirmesinde görülen yonga merkezinin yanması sorunu tamamen elimine edilmiştir (83).

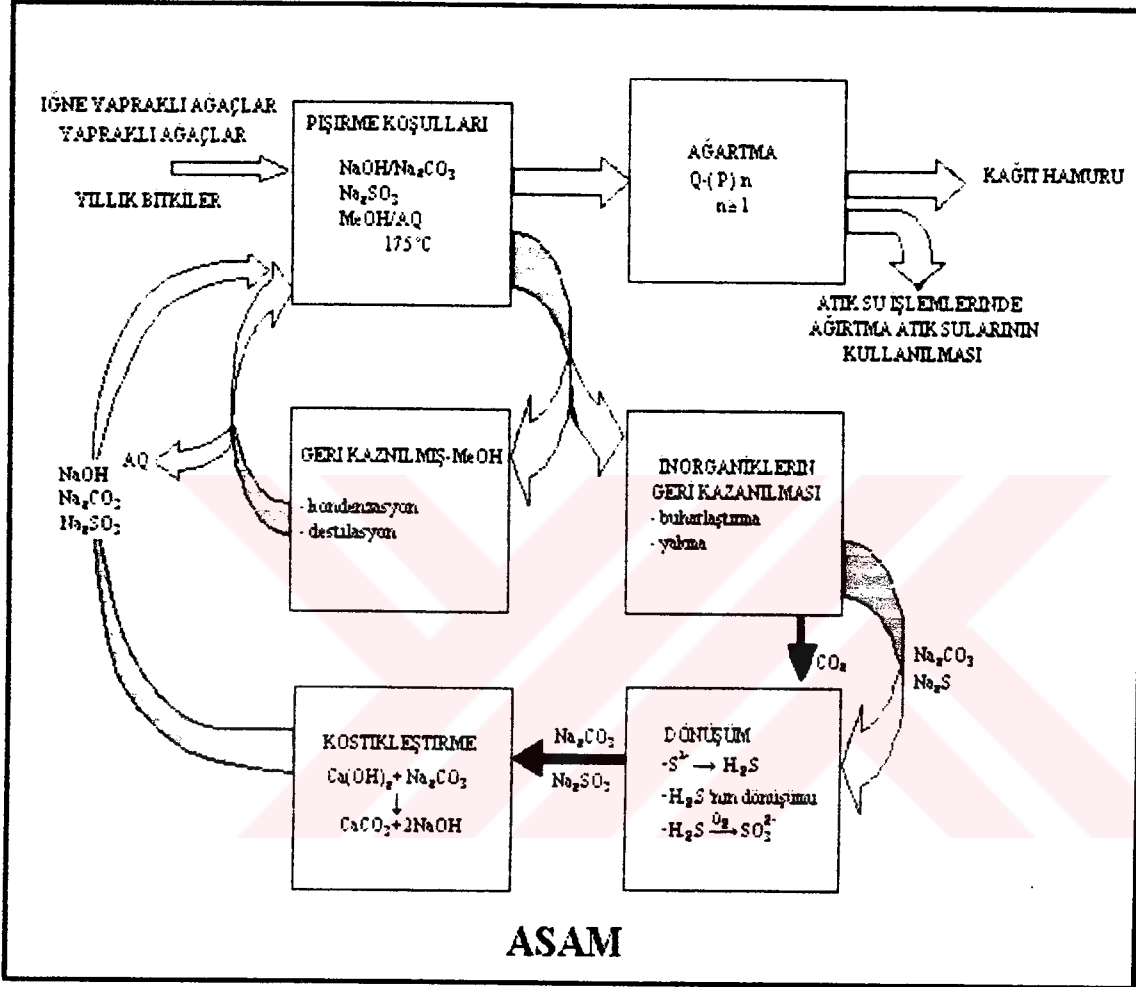
1.2.2.3.1. ASAM Yöntemi

Ingruber tarafından geliştirilen orijinal alkali-sülfite pişirmesinde % 20 NaOH' a denk sodyum sülfite ve Na₂SO₃ / NaOH oranı 4 / 1 alınarak hazırlanan çözelti ile çam türlerinin 175 °C'da 2.5 saat pişirilmesi sonucu odunda mevcut ligninin ancak % 20'sinin çözünebildiği görülmüştür. Aynı koşulda ortama çözelti hacmine oranla 1/ 3 metanol ilavesi kappa numarasını ancak 100'e düşürmüştür. Alkali-sülfite pişirmesinin metanol kullanılmadan antrakinon katkısı ile aynı sıcaklık ve sürede yapılması ile kappa numarasının 50'ye indirildiği ve sürenin artmasıyla 40 civarında sabit kaldığı, bu delignifikasyonun ağartılacak kimyasal hamur üretimi için yüksek olduğu anlaşılmış, daha sonra işlem metanol-su ortamında antrakinon ilavesiyle modifiye edilmiştir (45), (76), (77), (78).

1985'te Patt ve Kordsachia tarafından geliştirilen bu yöntemin ticari uygulanabilirliği hakkında bir fikir edinilebilmek için pilot tesis açılmıştır.

Yapraklı ağaçlardan kayın ve huş, iğne yapraklı ağaçlardan ladin ve çam kullanılarak, % 10-15 metanol, 0.075-0.1antrakinon ve % 17 NaOH'e eşdeğer Sodyum sülfite ile Na₂SO₃ / NaOH oranı 4 / 1 alınarak hazırlanan çözelti ile 180 ° C' de 2-3 saat yapılan pişirmelerde kappa numarası iğne yapraklı ağaçlarda 20 civarında, yapraklı ağaçlarda ise 10 civarında bulunmuştur. Elde edilen hamurların düşük lignin içeriğinden dolayı kolay ağartılabilecekleri saptanmıştır ve özellikle iğne yapraklı ağaçlarla elde edilen hamurların ağartılmamış parlaklıklarının ve toplam verimlerinin sülfate yönteminden daha

yüksek olduğu tesbit edilmiştir. Ayrıca, ASAM hamurlarının elek artıklarının oldukça fazla olduğu, bu nedenle de homojen boyutta yonga kullanılması gerektiği bildirilmektedir (28). ASAM yönteminde iş akışı şekil 7 de görülmektedir.



Şekil 7: ASAM Yönteminde iş akışı diyagramı (30).

Yapılan incelemeler sonucunda, ASAM yöntemiyle okaliptüs odunu yongasından üretilen hamur sülfat hamurlarına göre daha yüksek parlaklık, daha düşük kappa numarası ve daha yüksek viskozite değerlerine sahip olmasına rağmen hamur veriminin biraz düşük olduğu saptanmıştır (27).

Bu yöntemde yıllık bitkileri kullanma olanaklarını belirlemek amacıyla yapılan bir çalışmada buğday sapsarı (*Triticum vulgare*), *Miscanthus sinensis* (*Giganteus*) ve süpürge

darısı (*Sorghum bicolor*) ASAM ve soda yöntemi ile pişirilmiş ve hamur özellikleri karşılaştırılmıştır. ASAM hamurlarının soda hamurlarından daha fazla kül ve silis içeriğine sahip olduğu belirtilmiştir. Ayrıca ASAM pişirmesi ile daha yüksek delignifikasyon sağlanarak yüksek verimli, üstün direnç özelliklerine sahip hamurlar elde edildiği bildirilmektedir (84).

Yapılan araştırmalara göre yöntemin avantajları şunlardır:

1. Hamur kalitesinin yüksek olması,
2. Her tür yapraklı ve iğne yapraklı ağaçlara ve yıllık bitki saplarına uygulama esnekliği olması ,
3. Pişirme sonucu hamur parlaklıklarının yüksek olması nedeniyle ağartmanın klorsuz ağartma yöntemleriyle yapılabilmesi,
4. Düşük kappa numaralarına kadar etkili bir delignifikasyon sağlaması,
5. Hava ve su kirliliğini minimum düzeyde tutması, yöntemin ekonomik ve teknolojik olması yanında çevreye etkisi yönünden de ilgi çekici olması,
6. Yöntem geleneksel kağıt hamuru üretim sistemlerine uygulanabildiğinden ticari geçerliliğe sahip olması (85), (86).

ASAM yönteminin bu avantajları yanında yüksek pişirme sıcaklığı ve kazan basıncı gerektirmesi, metanol kullanımı nedeniyle ilave güvenlik önlemlerine gerek duyulması, kimyasal geri kazanma sisteminin karmaşık olması ve pişirme için fazla kimyasal madde gerektirmesi gibi dezavantajları vardır (84).

ASAM hamurları düşük lignin içerikli ve ağartılmamış parlaklıkları yüksek olan hamurlardır. Bu hamurlar klorsuz ağartma yöntemleri ile 90 ISO parlaklığının üzerine kadar hamurun direnç özellikleri fazla etkilenmeksizin ağartılabileceği belirtilmektedir. Yapılan çalışmalarda sülfat hamurlarına Klorsuz ağartma kademeleri uygulanması durumunda hamurda direnç kayıpları görülmekle birlikte bu kayıp yalnızca yırtılma direncindeki düşüşle sınırlı kalmıştır. ASAM yöntemiyle üretilecek hamurların ağartılmadan önceki parlaklıklarının yüksek olması nedeniyle çeşitli amaçlar için üretilecek kağıtların yapımında ağartılmadan kullanılabileceği de belirtilmektedir (26), (27), (28), (84), (87).

1.2.2.3.2. ASAE Yöntemi

ASAE (Alkali-Sülfat-Antrakinin-Etanol) yönteminde, metanol yerine etanol kullanılarak ASAM yöntemi modifiye edilerek hem metanolün toksidite etkisi önlenmiş hem de etanolün metanole göre daha yüksek kaynama noktasına sahip olması nedeniyle pişirme kademesi daha düşük basınç altında gerçekleştirilmiştir. Bu yeni yöntem de kızılçam odunu kullanılmış en uygun şartların; etanol oranı % 50, pişirme süresi 150 dakika, NaOH oranı % 5 ve Na₂SO₃ oranı % 20, çözelti yonga oranı 4 / 1, Antrakinin oranı % 0.1, maksimum sıcaklık 175 °C olarak tespit edilmiştir (45).

Alkali-sülfat pişirme çözeltisine antrakinin ve etanol ilavesi, kappa numarasını hızla düşürmekle kalmayıp , viskozite düşüşünü de engellediğinden çift yönlü uyumlu bir etkiye sahiptir

ASAE hamurları aynı kappa numarasına kadar pişirildiklerinde sülfat hamurlarına göre daima daha yüksek verime sahiptir. Viskoziteleri sülfat hamurlarından belirgin şekilde yüksek, daha hızlı dövüldüğü, parlaklık değeri ile patlama ve yırtılma indislerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. ASAE yöntemi prensip olarak NSSC yöntemine benzediğinden bu yöntemle çalışan fabrikaların üretim hattında yapılacak küçük değişikliklerle ASAE yöntemiyle çalışır hale getirilebilir. Ayrıca ASAE yöntemiyle kağıt hamuru üretecek fabrikalarda sülfat yöntemindeki gibi uçucu kükürt bileşiklerinden dolayı kötü koku problemi olmayacaktır (45).

1.2.2.3.3. IDE (Impregnation, Depolimerization, Extraction) Yöntemi

IDE yönteminde pişirme için bir alkali-etanol çözeltisi kullanır (32), (88). Yöntem birbirini takip eden üç safhadan ibarettir.

Birinci safhada, yongalar penetrasyon için kazana doldurulur ve 100 °C de ısıtılır. Çözelti yonga oranı 8 / 1 dir. Pişirmede kullanılan kimyasallar NaOH ve Na₂CO₃'tür. Sıcaklık 100 °C de 1-3 saat için tutulur. Penetrasyondan sonra, kazandaki fazla çözelti geri alınır. Penetrasyon sıcaklığı, bu safhada pişirme kimyasallarının aşırı tüketimini

engellemek için düşük tutulur. Penetrasyon zamanı, pişirme çözeltisi kimyasallarının difüzyonu ve yeknesak bir penetrasyon için süre yeterince uzundur (32).

İDE metodunun ikinci safhası, depolimerizasyon ve çok yoğun olarak gerçekleşen delignifikasyondur. Bu aşamada, penetrasyona uğramış yongalar hacimce % 50 etanol içeren etanol-su karışımıyla muamele edilir. Sıcaklık 30 dakika 190 °C' a çıkarılır ve bu sıcaklıkta 60 dakika işleme devam edilir (32).

Üçüncü adım ekstraksiyon safhasıdır. 190 °C de başlar ve sıcaklığın 160 °C ye yavaş olarak düşürülmesi halinde devam eder. Sodyum karbonat pH'ın 11-12 de kalması için tampon görevi görür ve böylece ekstraksiyonu güç olan geniş komplekslerin oluşumu önlenir. Bu da lif yüzeylerine ligninin çökmesini engeller (32).

İDE metodu İYA odunları için uygundur ve elde edilen hamurun özellikleri kraft hamurlarının özelliklerine benzemektedir. (32).

1.2.3. Organosolv Yöntemlerde Delignifikasyon Kimyası

Odundaki lignini inorganik çözücüler ile uzaklaştırılması 19. Yüzyılın sonlarından beri bilinmekle birlikte bu konuda en yoğun çalışmalar son 10-15 yıl içerisinde gerçekleşmiştir. Sülfat ve sülfat pişirmesinin delignifikasyon mekanizması şimdiye kadar detaylı çalışılmıştır. Farklı hammaddelerin organik çözücülerle pişirilmesi ve bunun ticari uygulanabilirliği üzerine çok sayıda çalışma yapılmakla birlikte, organik çözücülerle ligninin solvolizinin kimyasal mekanizması hakkında literatürde çok az bilgi bulunmaktadır. Mevcut olan çalışmaların çoğu da solvoliz ürünlerinin analizinden hareketle ligninin yapısının izah edilmesine yöneliktir (89).

Geleneksel pişirme yöntemlerinin kimyasal mekanizması ve solvoliz çalışmalardan elde edilen bulgular, organosolv pişirmelerin delignifikasyon reaksiyonları hakkında değerli bilgiler vermiştir. Ayrıca, son yıllarda konu üzerinde yapılan teorik çalışmalar da organosolv pişirme teknolojisinin gelişmesine öncülük etmektedir.

Geleneksel ticari kimyasal pişirme yöntemlerinde delignifikasyon, lignin makromolekülünün parçalanması, değişmesi ve oluşan lignin fragmentlerinin sulu pişirme ortamında çözünene kadar küçülmesi prensibine dayanır. Buna karşın yakın zamana kadar, sulu organik çözücülerin, lignin molekülünü kimyasal olarak parçalamaksızın fiziksel olarak çözdüğüne inanılırdı. Ancak edinilen bilgiler bu mekanizmayı mükemmel olarak gerçekleştirecek hiçbir solvent sisteminin bulunmadığını ortaya çıkarmıştır. Gerçekte bütün organosolv yöntemlerde lignin pişirme çözeltisine geçmeden önce kimyasal bir parçalanmaya uğramaktadır (89), (90).

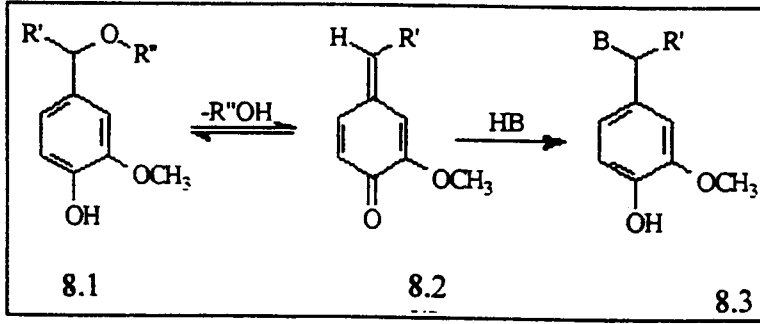
Lignin kimyası üzerine yapılan çalışmalar, organosolv yöntemlerde lignin bozunmasının ilk adımının kolay hidrolize olan α -eter bağlarının kopmasıyla başladığını kanıtlamıştır. Hatta bazen solvent sistemlerinde β -eter bağları bile kopabilmektedir. Bu konuda, delignifikasyonu kontrol eden değişkenlerden en önemlisi ortamın pH'sı; diğeri de çözücünün fiziksel ve kimyasal özellikleridir.

1.2.3.1. Alfa –Eter Bağlarının Kopması

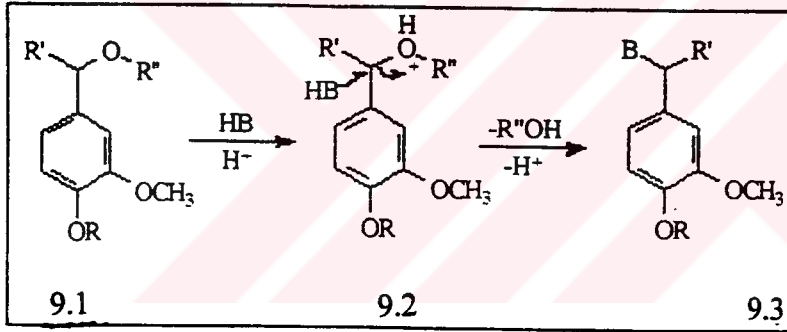
Organosolv pişirme üzerine şimdiye kadar yapılan çalışmalarda ya nötral ya da asidik karakterli çözücüler kullanılmıştır. Katalizör olarak asit ilave edilmediği durumlarda bile yüksek sıcaklıkta odunun asetil guruplarının uzaklaşması ile ortamın asitliği artmaktadır (35), (90).

Odundaki ligninin bir kısmının onun suda ısıtılması ile ayrılabilirdiği uzun zamandan beri bilinmektedir. Örneğin 100 °C sıcaklıktaki suda, kayın lignininin % 40'ı ladin lignininin ise % 10'u çözünebilmektedir (87). Benzeri reaksiyonların organosolv pişirme sırasında da meydana gelmesi muhtemeldir ve bu şekilde α -eter bağları solvolitik olarak kopmaktadır. Ligninin model bileşikleri üzerine yapılan çalışmalar α -eter bağlarının β -eter bağlarından çok daha kolay koptuğunu göstermiştir. Özellikle serbest fenolik hidroksil gurupları para pozisyonunda olan lignin yapısı bu şekilde kolaylıkla kopmaktadır (89), (91).

Şekil 8'de görüldüğü gibi, bu durumda kinometid ara yapısının oluşması da mümkündür. Diğer taraftan, Şekil 9'dan görüleceği üzere, benzilik pozisyonunda bir nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonu da meydana gelmektedir.



Şekil 8. Fenolik α -aril eter bağlarının kinometid ara formu vasıtasıyla solvolitik olarak kopması (B=OH, OCH₃, vb.)



Şekil 9. Nükleofilik sübstitüsyon ile bir α -aril eter bağının solvolitik olarak kopması (R=H veya OCH₃; B=OH, OCH₃, vb.)

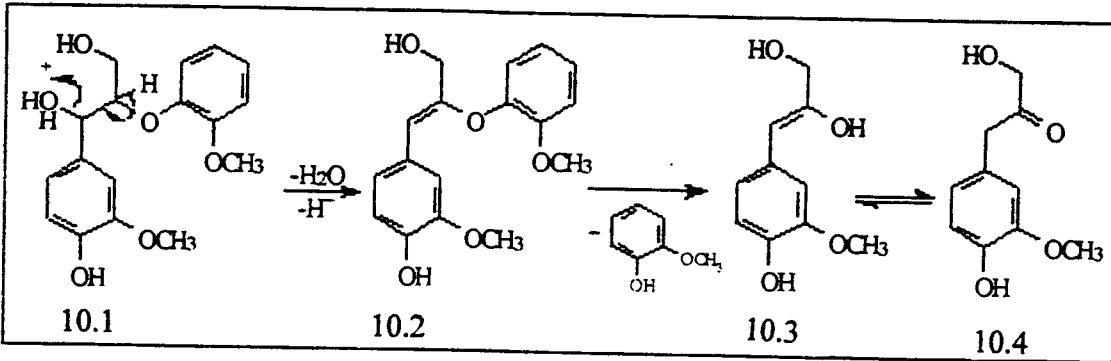
1.2.3.2. Beta-Eter Bağlarının Kopması

Sıcak su ile olan hidroliz reaksiyonu sadece α -eter bağlarına yönelik olup, β -eter bağları üzerine etkisi yoktur. Ancak yapılan çalışmalar göstermiştir ki: 1:1 dioksan-su çözeltisi içerisinde β -aril eter bağlarını içeren dimerik model bileşikler homolitik (serbest radikal) reaksiyon mekanizması ile kopabilmektedir. Ancak yine de α -eter bağlarının kopması daha yaygındır (89), (90).

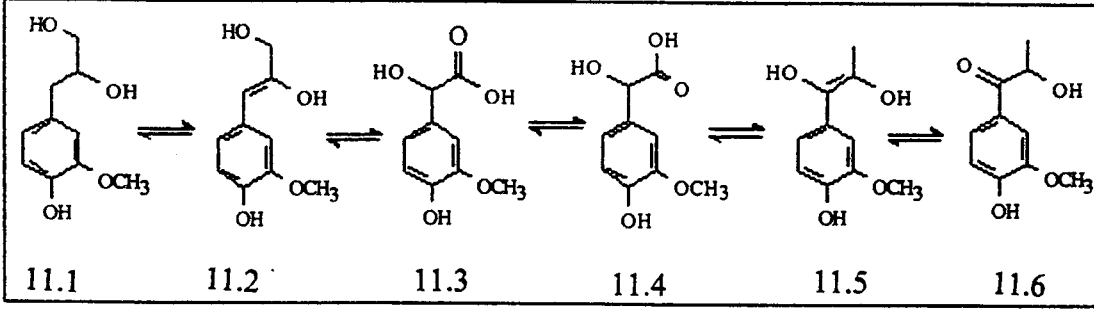
β -eter bağlarının kopması ihtimali kuvvetli asidik sistemlerde daha fazladır. Ladin MWL lignini 0.2 M HCl içeren 9:1 dioksan-su içerisinde geri dönüşlü olarak

kaynatıldığında guayasil propan karbon iskeletine sahip bir çok karbonil ürünlerinin oluşturduğu bilinmektedir (90). Bunun yanında, ladin odununun etanolizi ile hibbert ketonları denilen guayasil-propan yapısına sahip olan bileşikler de oluşmaktadır.

Şekil 10'daki 10.1 bileşiğinde görüldüğü gibi aynı oluşum protonlanmış guayasil gliserol- β -guayasileter formunun HCl içeren dioksan-su karışımında geri dönüşlü olarak ısıtılmasıyla da oluşmaktadır (89), (90). Şekil 10 ve 11 den de açıkça görüldüğü gibi bu bileşikler β -eter bağının parçalanması ile oluşmaktadır. Gerek rezonans stabilize benzil karbonyum yapısı gerekse benzer olarak stabilize geçiş durumundaki yapı, bir molekül suyun uzaklaşması ile hirolize olup fenol eter yapısına (10.2) dönüşmektedir. Sonuçta guayakolun uzaklaşması ile β -hidroksi koniferil alkol (10.3 bileşiği) ve degrade olan bunun keto formu ω -hidroksiguaysilaseton (10.4 bileşiği) oluşmaktadır. Uç zincirlerin tekrar düzenlenmesi ile enediol yapısı (11.2) ve dengedeki 11.3, 11.4, 11.5, ve 11.6 yapıları oluşmaktadır. α - β diketon ve β -keton yapıları ve 12.4 bileşiğinin dispropersiyonlanması sonucu oluşmaktadır.



Şekil 10. β -aril eter bağlarının solvolitik olarak kopması ile ω -guayasilaseton yapısının oluşumu



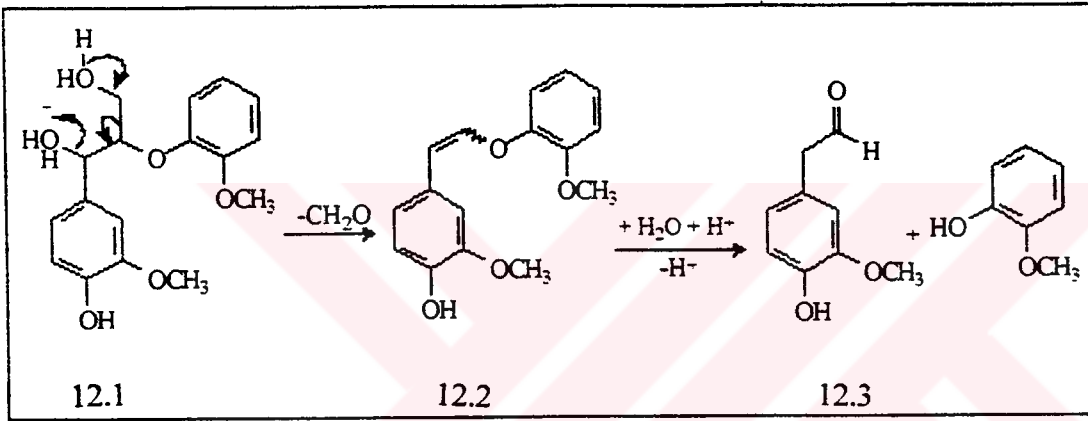
Şekil 11. β -eter bağlarının parçalanmasının ardından hibbert ketonlarının oluşumu

Şekil 10'de gösterilen reaksiyon şemasına göre bir pişirme çözeltisindeki Hibbert ketonları (11.4 ve 11.6 bileşikleri ve disproporsiyonlanma ürünleri) β -eter bağlarının koparılabildiğinin açık bir göstergesi olarak dikkate alınabilir (89), (91), (93). Öyle ki 0.1 M HCl içeren % 50 lik sulu alkol çözeltisiyle bile 130 °C sıcaklıkta yaygın β -eter bağı kopmaları oluşmaktadır (90). Ancak asit katalizörlerin kullanılmadığı (otokatalizörlü) organosolv pişirme yöntemlerinde, pişirme çözeltisinde bu ketonların eser miktarda bulunuşu böyle yöntemlerde β -eter bağlarının kopmasının önemli bir rolünün bulunmadığı yorumlarına yol açmıştır.

Bu görüşü kabul eden Sarkanen, izole edilmiş organosolv ligninlerin asidolizi ile aslında bozunmamış β -O-4 bağlarının varlığının bir belirtisi olan fenolik hidroksil miktarının artışına dikkati çekmiştir. Aynı çalışmada, Organosolv delignifikasyonunun aktivasyon enerjisi olan 4 kcal / mol değerinin; β -eter bağlarının hidrolizi için gereken 36 kcal mol değerinin çok altında olduğunu da vurgulamıştır (89), (94).

Aksi görüşe göre, β -eter bağlarının kopması, organosolv pişirmelerin önemli bir parçasıdır. Çünkü asit katalizörü ilave edilmeden yapılan etanol-su delignifikasyonu ile çözeltiliye geçen ligninin fazla miktarda fenolik hidroksil gurupları taşımaktadır ki bu da β -eter bağlarının koptuğunun bir işaretidir (89), (90).

Bu iki görüşü yakınlaştıran diğer görüşe göre, β -eter bağlarının kopması Şekil 10'da gösterilen mekanizmadan farklı şekilde seyir izlemektedir. Bu tez aynı zamanda pişirme çözeltilisindeki Hibbert ketonlarının niçin az olduğunu da açıklamaktadır. Bu yaklaşıma göre, şekil 12 de görüldüğü gibi γ -metilol grubunun formaldehit şeklinde ayrılması da mümkündür ve sonuçta oluşan fenol eter yapısı daha sonra hidrolize uğrayarak eter bağlarının kopmasına neden olmaktadır. Bu sırada muhtemelen alifatik hidroksiller ile birlikte terminal durumundaki metilol grupları da kopacaktır (89) (90).



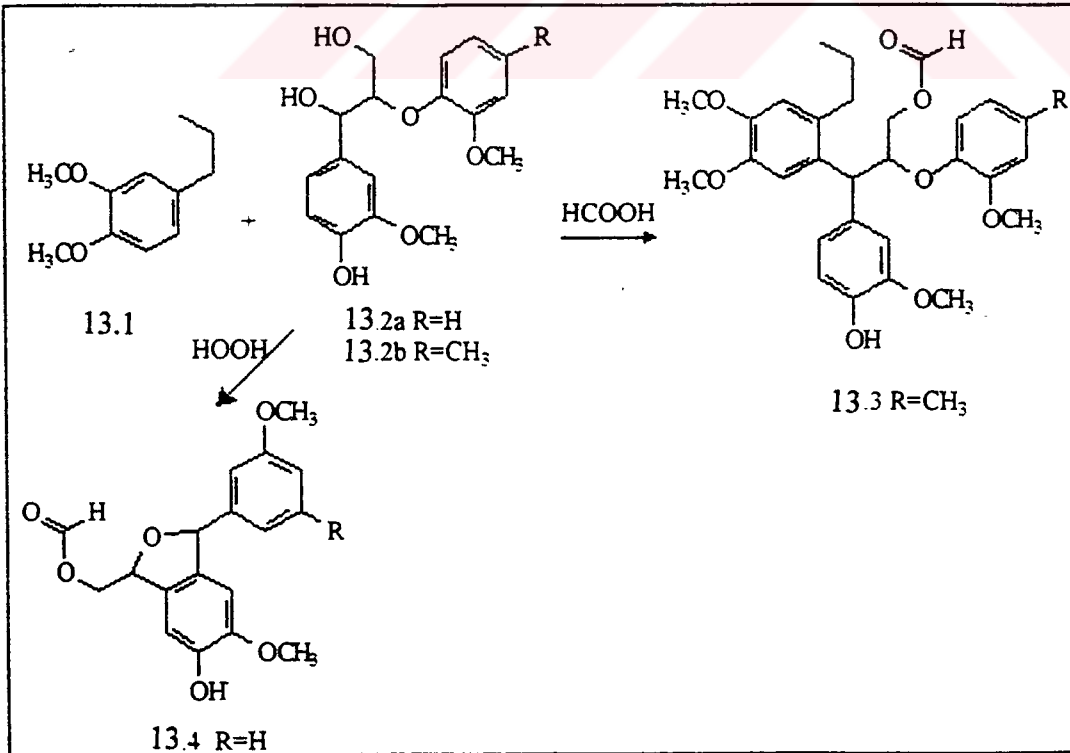
Şekil 12. Formaldehit uzaklaşması ile β -aril eter bağlarının solvolitik olarak kopması

Organik asitlerle yapılan organosolv pişirmelerde de beta-eter bağlarının koptuğu reaksiyonlar söz konusu olup, propiyonik asit ve formik asitlerin sudaki konsantre çözeltileri guayasilgliserol ve veratrilgliserol- β -guayasil eterden guyakolu serbestleştirebilmektedir. Bu konuda, propiyonik asit asetik ve formik asitten daha etkilidir. % 85 formik asitle reaksiyona sokulan yukarıda sözü edilen lignin model bileşiklerindeki β -aril eter bağlarının % 20-24'ü bu şekilde koparılabilmektedir. Bu oran γ -metilol gruplarının formaldehit şeklinde ayrılması engellenmezse daha da artacaktır.

Sonuç olarak, β -aril eter bağlarının kopması otokatalizli ve asit katalizli organosolv pişirme yöntemlerinde meydana gelmektedir. Genelde, β -aril eter bağlarının kopması a)-nötral ortama göre kuvvetli asidik ortamlarda, b)-İğne yapraklı ağaçlara göre yapraklı ağaç odunlarının pişirilmesinde daha kolay ilerlemektedir.

1.2.3.3. Lignin Kondenzasyon Reaksiyonları

Lignin fragmentleri arasında moleküller arası bağların oluşumu dikkate alınması gereken önemli bir husustur. Zira, ligninin hücre çeperinden uzaklaşabilmesi için depolimerize edilmesi gerekir. Eğer karbon atomları arasında bağlar oluşursa, depolimerizasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesi şüphelidir. Asitliği düşük ortamlarda benzil yapısına bağlı oksijen atomunun protonlanması β -C tipi kondenzasyonu kolaylaştırabilir. Uç zincirlerin α -pozisyonundaki kondenzasyonu lignin model bileşiklerinin reaksiyonları ile kolaylıkla gösterilebilir. Örneğin lignin model bileşiklerinden veratrilgliserol- β -guayasil eter türevleri (13.2b bileşiği) ile propilverotrol'un (13.1 bileşiği) % 85 lik formik asit çözeltisinde geri dönüşümlü olarak kaynatılması ile Şekil 13 de görüldüğü gibi yüksek oranda kondenzasyon ürünü elde edilmiştir (90). 13.3 bileşiğindeki β -eter bağlarının kopması, α pozisyonunda bir hidroksil grubunun bulunmayışı nedeniyle imkansızdır ve oluşan kondenzasyon reaksiyonu tersinir olmayan bir kondenzasyon reaksiyonudur. Organik asitlerle yapılan pişirmelerde bu tür kondenzasyon reaksiyonlarının meydana geldiği diğer araştırmacılar tarafından da kanıtlanmıştır (89), (95).



Şekil 13. Formik asit ortamında lignin model bileşiklerinin moleküller arası ve moleküller içi kondenzasyonu

Moleküller arası kondenzasyon da pişirme sırasında önemli bir rol oynamaktadır. Nitekim 13.2a bileşiği formik asitle geri dönüşlü olarak kaynatıldığında, arildihidrobenzofuranmetanol'un format esteri (13.4 bileşiği) oluşmaktadır ki bu bileşiğin β -eter bağlarını koparmak mümkün olmasa da, yapı reaktif benzilik gruplarının moleküller arası kondenzasyon reaksiyonlarına katılımını önlemektedir (89), (96). Kondenzasyona karşı bu koruyucu etki fenollerle yapılan solvoliz pişirme sırasında da gerçekleşmektedir (89), (97).

Lignin kondenzasyonu çoğunlukla benzil karbonyum yapısı gösteren moleküllerin bulunması durumunda söz konusu olduğundan, sistemin asitliği arttıkça bu tür reaksiyonlar da artmaktadır. Dolayısıyla pişirme sırasındaki kondenzasyon, asetik aside göre formik asitte; propiyonik aside göre asetik asitte daha fazla gerçekleşmektedir. Bu sonuç asitlerle muamele edilmiş MWL lignini nitrobenzen oksidasyonu ile verdiği aldehit miktarları ve jel geçiş kromatografisi (gel permeation chromatography) çalışmalarıyla da kanıtlanmıştır. Bu durum Propiyonik asit kullanımı ile diğer iki aside göre delignifikasyonun niçin daha etkili olduğunu da açıklamaktadır.

Her ne kadar lignin model bileşikleriyle yapılan çalışmalar gerçek organosolv pişirmelerdeki durumu yansıtmaktan uzak ise de, gerçekte guayasil birimlerinin kondenzasyonunun MWL lignininde % 30, etanol-su ortamında % 35, HCl katalizörlü metanol-su ortamında ise % 54 daha fazla olduğu tahmin edilmektedir (90). Diğer taraftan organosolv pişirmelerde işlem süresinin artışı ile çözeltiye geçen ligninin nitrobenzen oksidasyonu ile elde edilen aldehit verimi düşmektedir. Yani lignin kondenzasyon reaksiyonları artmaktadır.

Sonuç olarak, pratikte kondenzasyon reaksiyonlarının büyük ölçüde ortamın asitliğine bağlı olarak gerçekleştiği görülmektedir. Ancak iyice anlaşılmayan diğer faktörlerin de kondenzasyona etki ettiği tahmin edilmektedir (89), (90).

Organosolv pişirme yöntemleri üzerine yapılan çalışmalar, genelde yapraklı ağaç odunlarının iğne yapraklı ağaç odunlarına göre hem daha hızlı hem de daha seçici delignifikasyona uğradığını göstermiştir. Farklı pişirme karakteristikleri, kısmen iğne

yapraklı ağaç odunlarının daha yüksek lignin içeriğine sahip olmasıyla açıklanmış olmakla birlikte buna, aşağıda belirtilen faktörlerin de etkili olduğu sanılmaktadır (89), (94).

-Yapraklı ağaç odunlarında daha fazla oranda kolaylıkla hidrolize olabilen α -eter bağları mevcuttur. Bunun en önemli göstergesi de asitte çözünebilen lignin içeriklerinin yüksek olmasıdır.

-İğne yapraklı ağaçların lignininin moleküllerarası kondensasyona uğrama meyilleri daha yüksektir. Bunlara ilave olarak, iğne yapraklı ağaçlarda var olduğuna inanılan lignin-karbonhidrat bağları da delignifikasyonu olumsuz yönde etkileyebilir.

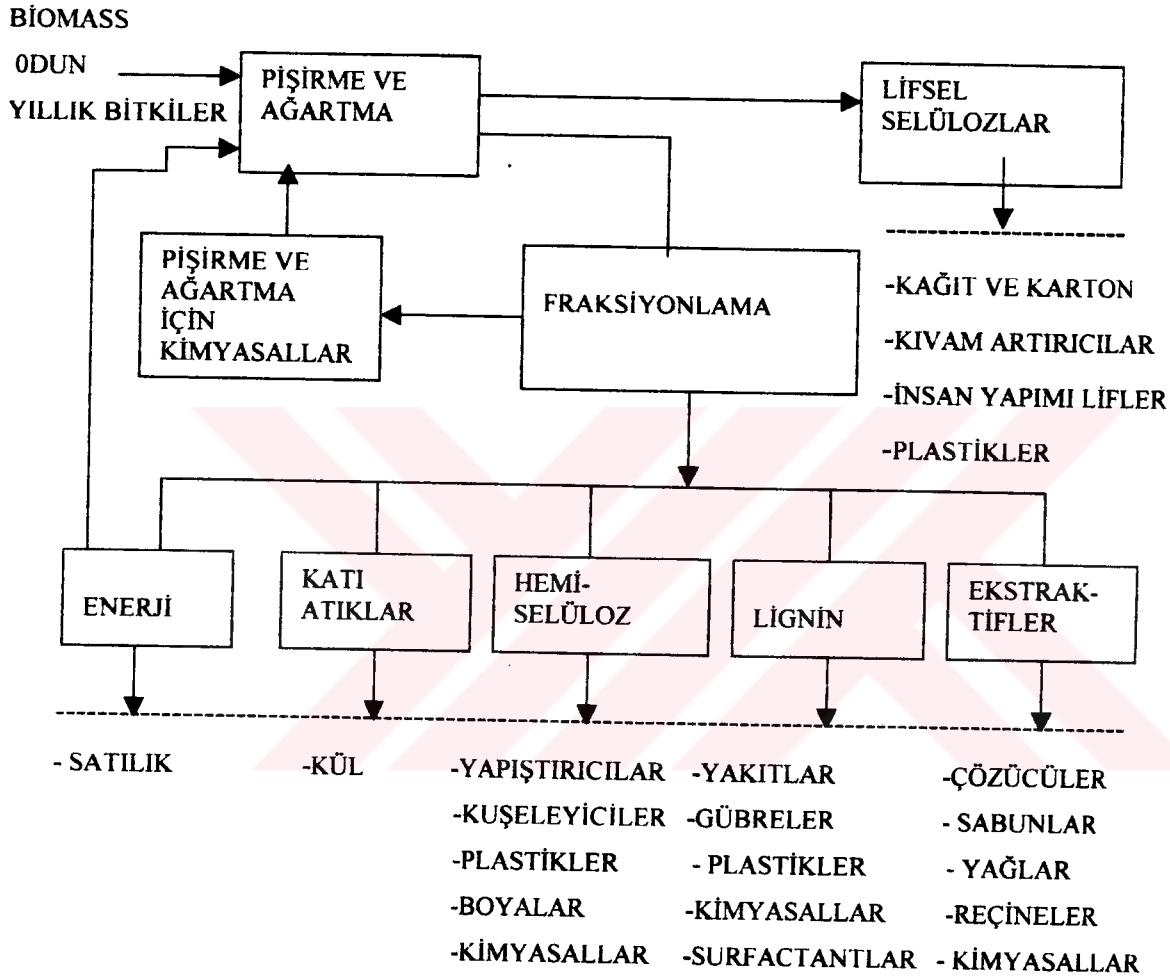
Gerçekte, bütün organosolv sistemler yapraklı ağaç odunları ve yıllık bitkiler iğne yapraklı ağaç odunlarından daha kolay delignifiye olmaktadır.

1.2.4. Organosolv Yöntemlerin Geleceği

Gelişmelerin şimdiki safhasına bakılarak organosolv yöntemlerin imaj olarak kağıt hamuru ve kağıt yapımı bakımından kraft yönteminin yerini alması güç gözükmemektedir. Buna rağmen çevre dostu bir yöntem oluşu, organosolv yöntemlerin henüz ekonomik olmaması ya da kraft yönteminin üzerinde kalite avantajları sağlaması noktasında yaygın uygulamaya geçme şansını sınırlandırmaktadır. Ancak, ASAM yönteminde sülfür içerikli kimyasallar kullanılır ve geri kazanma sistemleri basit değildir. Alcell yöntemi en basit iş akışına ve kimyasal geri kazanma sistemine sahiptir. Fakat bu yöntem iğne yapraklı ağaçlardan kağıt hamuru üretilmesine uygun değildir. Milox, Formacell ve ASAM hamurları ağartılabilirlik için en uygundur. Burada adı geçen organosolv yöntemlerin hiçbiri kraft yöntemiyle karıştırıldığında küçük ölçekli ekonomik uygulamalar için uygun değildir.

Son yıllarda organosolv yöntemle kağıt hamuru üretimi odunun rafine edilmesi açısından büyük ilgi toplamıştır. Çünkü alkol-su karışımı ile yüksek sıcaklık ve basınç altında odunun kağıt hamuru, lignin ve hemiselüloz fraksiyonları olarak ayrı kısımlara dönüştürmenin mümkün olduğu anlaşılmıştır. Bu yönü dikkate alındığında, gelecekte,

organosolv pişirme teknolojisi petrolün tükenmesi ile yaşanacak hammadde krizi karşısında organik kimya sektörünün bir çıkış yolu olabilir. Üretilen hamur ve enerjiye ilave olarak, şekil 14 de görüldüğü gibi, kimya endüstrileri için yenilenebilir biomasslar sülfürsüz hammaddelere dönüştürülebilir.



Şekil 14: Yenilenebilir hammaddelerden kimyasal ürünler ve hamurun birleştirilmiş üretimi (32).

Literatürde genel hatlarıyla açıklanan organosolv yöntemlerin; hammadde, üretim yöntemleri, hamur kalitesi, geri kazanma, yan ürünleri ve çevreye etkisi gibi faktörlere göre incelenmeleri de aşağıda ele alınarak, ticari uygulamadaki başarı şansının belirlenmesine çalışılmıştır.

1.2.4.1. Hammadde

Kimyasal pişirmelerde kullanılan hammadde yumuşak ve sert ağaç odunları ve yıllık bitki materyalleri olup herbir hammadde, pişirme sırasında farklı özelliklere sahiptir.

Yapraklı ağaçların çoğu organosolv yöntemler için en iyi hammadde olduğundan bu konuda yapılan çoğu çalışmalar kavak, huş, kayın üzerine yapılmıştır. Sulu alkolle odunun delignifikasyon prensibine dayanan Kleinert yöntemi ve onun daha geliştirilmiş şekli olan ALCELL yöntemi yoğunluğu düşük yapraklı ağaç odunlarına (kavak, huş, vb.) uygulanabilmektedir.

Asidik organosolv yöntemlerle pişirilmesi oldukça zor olan kaliteli ve uzun lif kaynağına sahip iğne yapraklı ağaç odunları yüksek sıcaklık ve ilave kimyasal maddelerin kullanımını gerektirmektedir. Asidik ortamda yüksek sıcaklıkta yapılan pişirmeler sırasında selüloz degradasyona uğrayıp viskozitesi düşmekte, dolayısıyla elde edilen hamurun yırtılma direnci azalmaktadır. Diğer taraftan alkalin organosolv yöntemlerle, iğne yapraklı ağaç odunu yongaları kullanılarak fiziksel dirençleri sülfat yöntemine yakın hatta daha üstün kağıtların elde edildiği bildirilmektedir (77), (45).

Yıllık bitkilerin organosolv pişirmelerde kullanımı konusunda çok az araştırma yapıldığından, bu hammaddelerin yüksek silis içeriğinin hamur kalitesi ve çözücünün geri kazanılmasını nasıl etkilediği konusunda yeterli bilgi bulunmamaktadır. Ancak yıllık bitkilerin delignifikasyon ve defibrasyon aşamalarında oduna göre daha avantajlı olabileceği belirtilmiştir (30).

1.2.4.2. Üretim Yöntemi

Organosolv yöntemlerin ekonomik göstergelerinden birisi de çözücü kayıplarıdır. Az miktarda çözücü kullanmak geleneksel pişirme kazanında mümkün olmamaktadır, zira bu yongaların uniform empenyesini engelleyebilir. Bunun için organosolv pişirme kazanlarının bir vidalı reaktör tipinde geliştirilmesi uygun olacaktır. Dolayısıyla bu

geliştirilecek kazan, pişirmede daha az kayıpla daha az çözücü kullanılmasını sağlayabilir (30), (45).

Organosolv yöntemlerle elde edilen hamurların yıkanması da birçok problemi beraberinde getirmektedir. Hem çözücünün yüksek oranda geri kazanılması hem de ligninin soğuyarak tekrar lifler üzerine çökmemesi istenir. Bu nedenle pişen hamur direkt olarak su ile yıkanmamakta, önce vidalı presten geçirilip çözücünün önemli bir kısmı alındıktan sonra, 3-6 g/l'lik NaOH çözeltisi ile yıkanması gerekir (35), (46).

Yaygın bir kanaat olarak sülfat yönteminde meydana gelen lignin kondensasyonunun organosolv yöntemlerle pişirme esnasında olmadığı kabul edilmekte ve eşit kappa numarasına sahip her iki hamurdan organosolv yöntemle üretilenin daha kolay ağartılacağı sanılmaktadır (35), (45), (46).

1.2.4.3. Hamur Kalitesi

Alkali koşullarda yapılan delignifikasyonda hem sağlam hem de kırılma etkisine karşı esnek lifler elde edilmektedir. Bunun aksine bir asidik pişirmede daha az şişen liflerde lokal gerilmeler daha az olmakta, kırılma ve bükülmeye daha yatkın olmaktadır.

Asit organosolv yöntemlerde başlangıçta hamurun viskozitesi mükemmel olsa da dehidratlanmış liflerin dövücüde fazlaca hasara uğradığı ve yırtılma direncinin düştüğü bildirilmektedir (69). Bu nedenle alkali katalizör kullanılan organosolv yöntemler sülfat yöntemine benzer fiziksel özelliklere sahip hamur verdiklerinden daha avantajlıdır (30), (45), (98).

1.2.4.4. Geri Kazanma

Organosolv yöntemlerde çözücünün geri kazanılması, çözelti/odun oranı ve hamur yıkama tekniğine bağlıdır. Eğer çözelti/odun oranı yüksek ise geri kazanılacak çözelti hacmi artar.

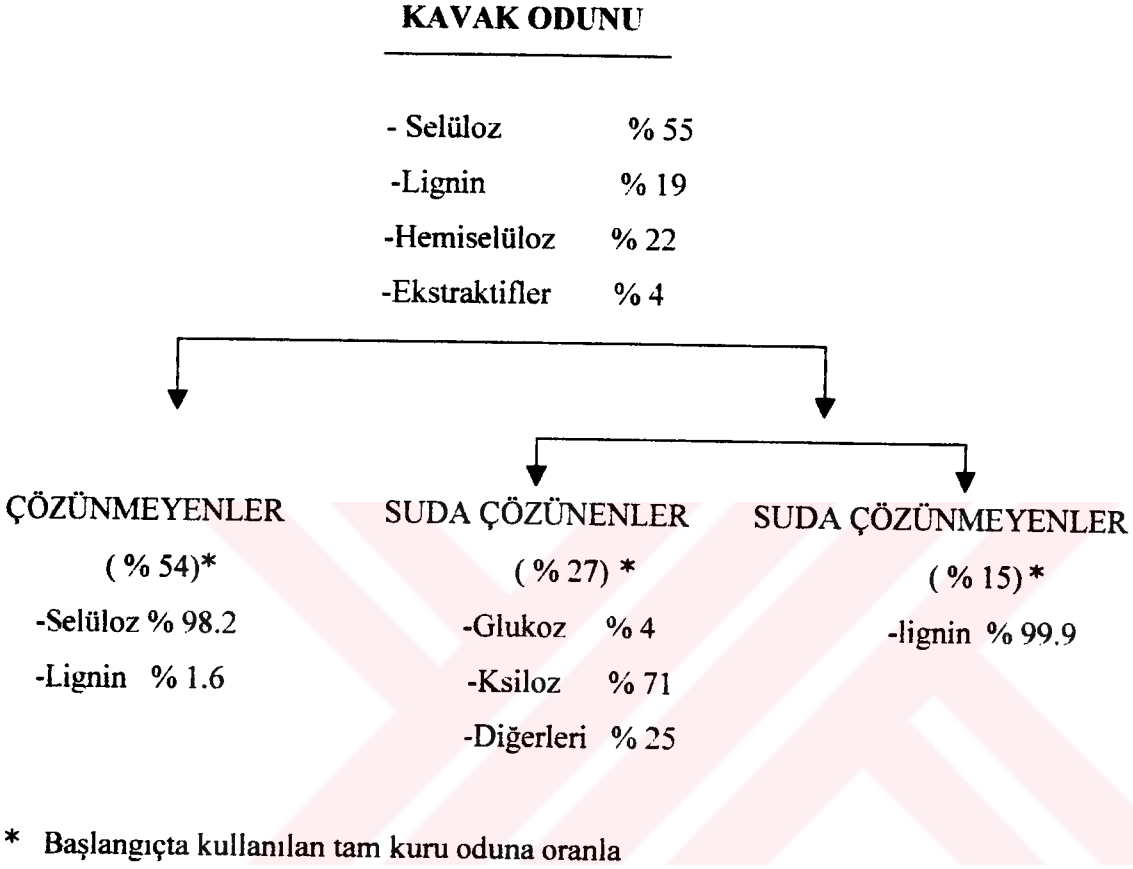
Katalizörlü yöntemlerde durum daha karmaşık olup, çözücü ve katalizörün ayrı ayrı geri kazanılması gereklidir. Geri kazanma konusunda; madde ve enerji dengesi, ekipman dizaynı ve büyüklüğü ile yatırım, enerji ve kimyasal maddelerin maliyeti üzerinde yapılacak araştırma ve incelemeler mevcut belirsizlikleri ortadan kaldıracaktır. Diğer sorunlardan birisi de yöntemin ticari tutunabilirliğini direkt olarak etkileyen çözücü kayıplarıdır. Pilot tesis ölçüsünde çözücü kayıplarının % 2'nin altında tutulabildiği, % 4'ün üzerindeki kayıpların ise organosolv yöntemlerin çekiciliğini azaltabileceği bildirilmektedir (30), (41), (99). Bu sebeple geliştirilecek yöntemin daha düşük çözelti/odun oranında çalışması ve pişirme sonunda hamuru su ile seyreltmeden önce maksimum çözelti geri kazanılmasını mümkün kılan bir üretim sistemi dizaynına sahip olması arzulanır.

1.2.4.5. Yan Ürünler

Genellikle günümüz kimyasal hamur fabrikaları, elde edilen yan ürünleri çoğunlukla enerji üretmek amacıyla kullandıklarından enerji bakımından kendi kendine yeterli gelmektedirler. Günümüz teknolojisinin kıt orman kaynaklarını daha ekonomik kullanma yolundaki arayışları organosolv pişirme yöntemlerinin hedefleri ile paralellik göstermektedir. Organosolv yöntemlerde asıl amaç olan kağıt hamuru üretimi yanında, lignin ve çözünen şekerlerden yan ürün olarak faydalanılmaktadır.

Organosolv yöntemle odun, ideale yakın bir şekilde bileşenlerine ayrılabilir. Pişirme çözeltisinde çözünmeyen kısım ağartılmamış organosolv hamurdur. Pişirme çözeltisine geçen kısım düşük basınçta buharlaştırılarak bir taraftan çözücü geri kazanılmakta, diğer taraftan suda çözünmeyen lignin fraksiyonu katı parçacıklar haline gelip süzme ile çözünen şeker fraksiyonundan kolayca ayrılabilir hale gelmektedir. Sülfat veya sülfat lignininden daha geniş bir kullanım alanına sahip olan organosolv lignin hidrofilik özelliktedir (100). Elde edilen şeker fraksiyonundan direkt olarak asetik asit ve formik asit elde edilebileceği gibi, dehidratasyonla hidrosimetilfurfural (HMF) ve furfural; hidrojenolizle gliserin ve glikol; hidrojenasyonla ksilitol ve sorbitol; fermantasyonla torula mayası, gliserin, butanol, aseton ve etanol gibi ticari öneme sahip kimyasal maddelere dönüştürüleceği de belirtilmektedir (48).

Kavak odunundan organosolv yöntemle hamur elde edilmesi durumunda ortaya çıkan diğer yan ürünler Şekil 15’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 15. Organosolv yöntemle kavak odunundan yararlanma (48).

1.2.4.6. Çevreye Etkisi

Günümüzde kimyasal pişirme yöntemlerini kullanan fabrikalarda atmosfere bırakılan uçucu kükürt bileşikleri ve atık sularla çevreye bırakılan klorlanmış organik bileşiklerin yarattığı olumsuzluk ortadadır. Organosolv yöntemlerin geliştirilmesindeki amaçlardan birisi de çevre kirlenmesini en aza indirmektir. Bu yüzden ağartma yükünü azaltan, yani işlenmesi düşünülen hammaddeyi düşük kappa numarasına kadar pişirilebilen bir çözücü ve yöntemin tercih edilmesi gerekir. Bu da ağartma yükünü azaltır.

Dikkat edilmesi gereken hususlardan biri de kullanılan çözücünün toksik olmamasıdır. Bu açıdan fenol, kresol ve bu çözücüler kadar olmasa da metanol da sakıncalıdır.

Kullanılmakta olan tüm çözücüler yanıcı ve patlayıcı olduğundan, pişirmenin yapıldığı tesiste sızdırmazlığın sağlanması ekonomik kaybın önlenmesi yanında kaza olasılığını da azaltır. Bundan dolayı pişirmenin kalifiye elemanlarca yapılması önerilmektedir (35). (45).

1.3. Çözünabilir Hamur Üretimine Yönelik Ticari Pişirme Yöntemleri

1.3.1. Sülfite Pişirme Metodu

En eski kağıt hamuru üretim yöntemlerinden biridir. Sülfite pişirmelerinde çoğunlukla kullanılan maksimum sıcaklık 130-135 °C'ler ve basınç 4.2 –5.6 kg/cm² arasında değişmekte ve 140 °C'lik sıcaklık en uygun görülmektedir. Pişirme süresi ise kullanım yerine göre 6.5 saat ile 9 saat arasında değişmektedir. Düşük derecede yapılan pişirmelerde pişirme süresi biraz artmakta ancak yüksek sıcaklıkta yapılan pişirmede ise süre fazla kısalmamakla beraber verim ve fiziksel nitelikler düşmektedir (101).

Kimyasal hamur üretimi için geleneksel sülfite pişirmesi uygulamaları asit sülfite ve bisülfite tarzı pişirmelerdir. Ancak kraft hamuruna göre sülfite hamurunun kullanım alanını sınırlı oluşu ve hamur pazarında çok küçük bir paya sahip olması, sülfite yöntemi ile çalışan fabrikaları hamur kalitesini artırıcı yönde yeni arayışlara itmiştir. Yöntem üzerinde yapılan en dikkat çekici ve uygulamaya yönelik gelişme çok kademeli pişirme uygulamalarıdır. Çok kademeli pişirmelerde diğer bir yaklaşım, selüloz türevleri endüstrisi için alfa-selüloz oranı yüksek hamur üretimidir. Bu amaçla özel pişirme tarzları geliştirilmiştir. Pişirmedeki temel prensip ilk kademede asidik sülfite pişirmesi uygulayarak hemiselülozları hidrolize uğratmak ardından nötral veya alkali koşulda uygulanan ikinci kademe pişirme ile hemiselülozları hamurdan uzaklaştırmaktır (102).

Amaç selüloz türevleri endüstrisi için alfa-selüloz oranı yüksek (çözünebilir) hamur üretmek ise pişirme sıcaklığını yüksek tutup asit sülfite pişirmesinin uygulanması avantajlıdır. Belirtilen koşullarda yapraklı ağaç odunlarından dahi alfa-selüloz oranı % 90'ın üzerinde olan hamur üretmek mümkündür (102).

Yeterince kuvvetli sodyum hidroksitle ekstraksiyona tabi tutularak hemiselülozik maddelerden yeterince ayrılmış sülfite yapraklı ağaç hamurları viskoz endüstrisinde doğrudan kullanılabilir özelliktedir (101).

1.3.2. Ön Hidroliz Uygulanan Kraft Pişirme Yöntemi

Geleneksel kraft yöntemi ile üretilen hamurlar pentozan içeriğinin yüksekliği ve daha da önemli olanı seyreltik alkali de çözülmeye karşı dayanıklı yapıda hemiselüloz kalıntıları içerdiğinden sülfite hamuru kadar çözünebilir tip hamur üretimine uygun değildir. Alkali pişirme çözeltileri daha az dayanıklı heksozanlar üzerine kuvvetli çözücü etkisi gösterirler. Ancak uygun bir çözünebilir hamur elde edilmesi için yeterli hemiselüloz hidrolizi sağlayıp, pentozanları yeterince uzaklaştırılmaz. Sülfite yönteminin aksine, alkali pişirme sırasında pentozanların önemli miktarını selülozu parçalamadan uygun şekilde uzaklaştırmak mümkün değildir. Sıcaklığın ve pişirme süresinin artırılması, yapraklı ağaç sülfite hamurunun pentozan içeriğinin azaltılmasına önemli ölçüde yardımcı olmaz. Ancak yüksek alkali konsantrasyonu pentozanların ve ligninin ekstraksiyonunu sağladığı belirtilmektedir (103), (104).

Normal sülfite hamuru seyreltik alkali kullanarak, sıcak yöntemde uygun şekilde saflaştırılmaz. Kuvvetli alkali ile soğuk saflaştırma, sıcak yöntemden daha etkin ise de bu bile tam olarak uygun değildir.

Sülfite yönteminde kullanılan kimyasal madde sodyum hidroksit ve sodyum sülfürdür. Sülfite pişirmelerinde kullanılan maksimum sıcaklık 160-180 °C ler, maksimum basınç 7-10 kg/cm² ve süre 1-6 saat arasında değişmektedir. Süre ve sıcaklıktaki değişiklikler, elde edilmesi istenen hamurun nitelikleri göz önünde bulundurularak ayarlanır. Ağartılabilir nitelikteki hamurların elde edilmesinde ise genellikle 4-6 saat

arasında değişen pişirme süreleri kullanılmakta ve sıcaklık daha yavaş yükseltilerek, maksimum sıcaklığa 2-3 saatte çıkılır. Endüstriyel uygulamalarda çözelti / odun oranı 3.5/1-4/1 arasındadır (101).

Son yıllarda çok amaçlı kullanım için geliştirilen Kamyr buhar-sıvı faz pişiricisi alfa-selüloz hamuru üretmek amacıyla uygulanan ön hidroliz işleminin kazan içinde uygulanabilmesini sağlamıştır. Buhar fazı bölgesinde meydana gelen yüksek sıcaklıkta, odundan ayrılan asidik yapılı bir takım bileşikler hemiselülozları hidrolize edip takip eden alkali ortamdaki pişirme ortamında çözünür hale getirir. Bu tip pişirme uygulamalarında ön hidroliz, ters etkili tepe ayırıcıda pişirme çözeltisi yerine su kullanarak kazanın üstünde daha yüksek sıcaklıkta bir buhar fazı oluşturularak meydana getirilir. Yongaların sıcaklığı ön hidroliz sıcaklığı olan 166 °C 'a doğrudan buhar verilerek getirilir. Hidroliz bölgesi için çözelti sirkülasyonu gerekmez, böylece sirkülasyon süzgeçlerinde zift birikme problemi de meydana gelmez. Korozyonu önlemek açısından kazanın ön hidroliz uygulanan kısmının paslanmaz çelik malzemeden yapılması veya kaplanması gerekir (102).

Yongalar kazanın ön hidroliz bölgesinden geçtikten sonra pişirme bölgesine girer. Kraft pişirmesinde kullanılacak pişirme çözeltisi kazanın ortasından verilerek yukarı doğru (yonga hareketinin tersi yönünde) sirküle edilir. Ön hidrolizli kraft kademesinde kağıtlık hamur üretimine göre daha fazla alkali kullanılır. Çünkü ön hidroliz sırasında meydana gelen asitleri nötrleştirmek için de alkaliye gerek vardır. Pişirme işleminin ters akımlı yıkama ve hamur boşaltma izler (102).

Yüksek alfa-selüloz içeren bir hamuru alkali pişirme ile elde etmenin en uygun yolu odunun, su veya asidik koşullarda ön hidrolizinin ardından alkali ile pişirilmesidir. Bu metot odunun alfa-selüloz olmayan karbonhidratların bağını zayıflatma esasına dayanır. Seçimli hidroliz, bunların pişirme çözeltisinde ve sonradan uygulanan sıcak alkali saflaştırma çözeltisinde çözünmelerini sağlar (103), (104).

Ön hidroliz metotlarının bir çoğu, odunun pişirmeden önce su veya buharla ön hidrolizine dayanır. Bu maksatla asit de kullanılır. Genellikle yüksek oranda alfa-selüloz elde etmek için su ile ön hidroliz pH 3.5 civarında 170-175 °C de 0.5-1 saat muamele

şeklinde uygulanır. Sülfürik asit ile ön hidroliz de % 0.25-0.5 sülfürik asit konsantrasyonu, 1.2-1.6 pH , 130-140 °C sıcaklık da 0.5-1 saat işlem süresi gereklidir.

Bazı odun türlerinin su ile ön hidrolizi sonucunda, asetil gruplarının serbest hale gelmesiyle oluşan asidik ortam, pentozanların depolimerizasyonu için yeterlidir (29).

Kraft hamurları içinde hemiselülozlardan ileri gelen safsızlıklar, selülozun kimyasal dönüşümüyle oluşan rayon ve asetat ürünlerinin kalitesini bozar. Sonuç olarak pratikte odun yongalarını alkali pişirme öncesi asit hidroliziyle karşı karşıya getirmek, daha yüksek bir alfa-selüloz oranına sahip bir çözünebilir hamur elde etmek ve pentozan içeriğini düşürmek için gereklidir.

Tipik olarak ön hidrolizli bir pişirmeden elde edilen hamur verimi, normal kraft pişirmesinden elde edilene göre daha azdır. Ön hidrolize uğratılmış kraft yapraklı hamurları için toplam pişirme döngüsü 8 saattir. Buna maksimum sıcaklıkta hidroliz için 140 dakikalık süre ve 70 dakikalık maksimum sıcaklıkta kraft pişirme süresi dahildir (105).

1.3.3. Ağartma

Pişirme işlemlerinden sonra elde edilen kağıt hamuru esmer renklidir ve selülozu daima birlikte bazı safsızlıkları da içermektedir. Ağartmanın amacı, selülozun fiziksel ve kimyasal özelliklerine, zararlı etkileri en az ölçüde tutarak açık renkli hamur üretmektir. Ağartmada iki ana reaksiyon meydana gelir:

1-Renk veren maddelerin çözünür hale gelmesi ve ayrılması,

2- Hamurdaki renk veren yapıları ısıya ve ışığa karşı olanaklar elverdiği kadar dayanacak şekilde bir hale dönüştürülmesi. Renk açısından ligninin en zararlı madde olduğu bilinmektedir (29).

Bu iki reaksiyon türüne göre ağartma metotlarının amacı da değişmektedir. Birinci reaksiyon göz önüne alındığında lignin giderme metotları uygulanmaktadır. Yüksek beyazlık istenen kimyasal ve bazı yarı kimyasal selüloz hamurlarında bu metot

uygulanmaktadır. Safiha oluşturma özelliklerinin iyileştirilmesi için hamurdaki kalıntı ligninin giderilmesi önemlidir. Bu metodun uygulanışı, çözünebilen selülozlara iyi işlenme özellikleri kazandırmak için de gereklidir. Genellikle etkili bir lignin giderme işlemi için çok kademeli ağartma metotları uygulanmaktadır. Prensip olarak, bir veya iki kademeli klorlama ile ligninin degradasyonu, nötralleşme ve alkali degradasyon ürünlerinin çözünmesi için alkali ekstraksiyonu ve son kademedede bir veya daha fazla mutedil alkali ekstraksiyonu ile birlikte oksidasyon kademesi uygulanmaktadır. Bu işlemler sonucu yüksek beyazlığa erişilmektedir. Çok kademeli ağartmada yüksek beyazlığa ulaşma amacına ilave olarak karbonhidrat giderme, reçine giderme ve viskozite ayarlama amaçları da beklenmektedir. Ligninin kimyasal yapısı tam olarak bilinmediği için lignin ile klor arasında oluşan reaksiyonun tam manasıyla açıklanması mümkün değildir. Buna karşılık esas olarak klorlu su ve lignin arasında çifte bağlara klor katılması fenolik çekirdekte bazen çekirdeğinde hidrojenle klorun yer değiştirmesi ve sonuçta klorolignin ve lignin oksidasyon ürünü veren reaksiyonların olduğu belirtilmektedir (101).

Mekanik ve bazı yarı kimyasal metotlarla üretilmiş hamurlarda, renk veren maddeler ve özellikle ligninin uzaklaştırılması yerine, bunların renk ve ısıya karşı olabildiğince, renksiz bir şekle dönüştürülmesi yoluna gidilmektedir. Bu yöntem lignin ağartılması yöntemi denilmektedir. Bu metot da dikkate değer bir madde kaybına yol açmadan lignin kromofor grubu tahrip edilmektedir. Bu işlem genellikle tek kademe ditiyonit (hidrosülfid) veya tek kademe peroksit ve bunların iki kademedede kombinasyonu ile yapılmaktadır. Lignin ağartma metodu selüloza yüksek bir beyazlık ve beyazlık stabilitesi vermemekte, fakat basımlık kağıtlar, karton ve kaplama kağıtları için amaca uygun özellikler kazandırmaktadır (101).

Ağartmada kullanılan ana beyazlatma ve temizleme maddeleri klor, klordioksit, ve hipokloritdir. Az miktarda kullanılan diğer beyazlatma maddeleri ise peroksit, sodyumklorit, ditiyonit, bisülfid gibi maddeler olduğu bildirilmektedir (29), (106), (107), (108).

Lignin alkalide çözünür klorolignin halinde giderildiği ve selülozun daha beyaz hale getirilebilmesi için çok basamaklı ağartmadaki klorlama ve sodyum hidroksit ile

ekstraksiyon kademeleri bir bakıma beyazlatmadan çok temizleme işlemleridir. Öte yandan peroksit ile ağartma da lignin ayrılmadan rengi giderilmekte, hipoklorit ve klordioksitte kullanıldığında ise safsızlıklar hem ayrılmakta hem de renkleri giderilmektedir.

Lignin ayırmanın maliyeti, pişirme yönteminde, beyazlatma yönteminde olduğundan daha düşüktür. Bu nedenle yüksek beyazlık derecesine sahip selülozların üretimi sırasında ham veya az pişirilmiş hamuru ağartmaya girişmektense; hamuru kolaylıkla ağartılabilir biçimde pişirmek genellikle daha ekonomik olur (29), (101).

Endüstriyel uygulamalarda her ticari hamur, kendine has nitelikleri daima göz önünde bulundurularak, istenilen kaliteye ulaşabilecek şekilde fakat hamurun diğer özelliklerinden fedakarlık etmeksizin ağartılmalıdır.

Sülfite hamuru, sülfite pişirme çözeltisinin lignini kısmen daha çözünür hale getirmesinden ötürü, sülfat hamuruna oranla daha kolay ağartılabilir.

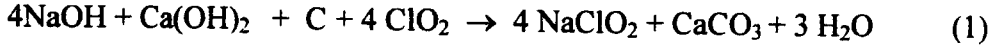
Değişik yöntemlerle elde edilen hamurların genel olarak hangi ağartma kademeleri kullanılarak ağartılabileceğini belirtmek gerekirse, kimyasal yöntemlerle odundan elde edilen kağıt hamurlarının klorlu bileşiklerle veya klor gazı ile birlikte hipokloritle yada hipoklorit ve klordioksiti tek başına kullanarak, yarıkimyasal yöntemlerle elde edilen hamurların klorlu bileşikler ve peroksit ile mekanik odun hamurlarının genellikle peroksit ile fakat yapraklı ağaçlardan elde edilen mekanik hamurun peroksit ile birlikte hipokloritle, paçavralardan elde edilen hamurlar ile mürekkebi alınmış eski kağıtlardan yapılan hamurların hipoklorit ile ağartılabileceğini söylemek faydalı olur (101).

Genellikle çözünebilir selüloz elde edebilmek için kimyasal yöntemlerle elde edilen hamurlar ya çok kademeli ağartma yada soğuk alkali ile saflaştırma yapılarak elde edilir.

Kolay ağartılan kimyasal selülozlar 6-10 veya daha düşük, orta derecede ağartılanlar 10-14, güç beyazlatılanlar 14 ve daha yüksek permanganat sayısına sahip olduğu ve permanganat sayısı 20 den yüksek olan kimyasal selülozun ticari ölçüde beyazlatılamayacağı bildirilmektedir (101).

1.3.3.1. Bir Ağartıcı Madde Olarak Sodyum Klorit

Sodyumklorit (NaClO_2) 1940 yılında Mathieson Chemical Corp. (şimdi Olin Corp.) tarafından piyasaya çıkarılmıştır. Ticari maddenin % 80 'i yararlanılabilir kloru sahiptir. Reaksiyon aşağıda gösterildiği şekilde, kalsiyum hidroksitin üzerinden klor dioksit geçirilerek sodyum klorit elde edilir.



Kalsiyum karbonatın süzülüp uzaklaştırılmasından sonra, NaClO_2 çözeltisi buharlaştırılır ve silindirli kurutucuda kurutulur. NaClO_2 , güçlü fakat dayanıklı bir oksidan maddedir. Hamuru zayıflatmaksızın, içerdiği renkli maddelerin pek çoğunu ağartabilir. Bu sebeple kağıt ve tekstil endüstrilerinde, özellikle kraft kağıdının son beyazlatılmasında, kullanım alanı bulur. Bir oksidan madde olarak kullanılması dışında NaClO_2 , aşağıda gösterildiği gibi, diğer bir klor bileşiği kaynağıdır.



Klordioksit, klorun oksidan gücününün 2.5 katı bir güce sahiptir ve su saflaştırılmasında, koku kontrolünde ve kağıt hamuru ağartılmasında önemli bir maddedir (109).

Çok iyi bir ağartıcı olan NaClO_2 pH=3-4 arasındaki asidik ortamda, selüloz üzerine önemli sayılabilecek bir etki göstermeksizin, lignini çözerek uzaklaştırır ve klordioksit ünitesi bulunmayan fabrikalarda oldukça stabil beyaz renkte hamurların elde edilmesinde kullanılır. İşlem 70-80 °C ler arasında ağaç türüne ve hamur içerisinde kalmış bulunan lignin miktarına göre 3-5 saatte tamamlanmış olup koşulların kontrol edilmemesi durumunda bir miktar selülozun degrade olacağını unutmamak gerekir. Sodyum klorit pH=5 in üzerinde reaktif değildir.

Sodyumkloritle yapılan ağartmalarda selüloz liflerinin zarar görme tehlikesi azdır. Hatta ortamda bakır veya demir gibi katalitik etki gösteren maddeler bulunsa bile, yine de

böyle bir tehlike söz konusu olmaz. Sodyumkloritin ağartma etkisinin seri ve zor ağartılabilen maddeleri de etkileyecek şekilde olması da, bu ağartma maddesinin bir avantajıdır.

Klorit ağartması sonucu iyi bir beyazlık sağlanır, fakat iyi bir temizleme sağlanamaz. Pamuk lifleri içerisinde bulunan yağ ve mum gibi hidrofob maddelerin bir kısmı ağartmadan sonra da liflerden uzaklaştırılamadıklarından, elde edilen hidrofillik çok iyi olmaz. Fakat diğer taraftan bu maddeler liflere belirli bir yumuşaklık kazandırdıklarından, sodyum kloritle ağartılan mamuller, diğer maddelerle ağartılanlara nazaran daha yumuşak ve güzel bir tutuma sahip olmaktadır (110).

Sodyum klorit ile yapılan ağartmaların avantajları (liflere zarar vermeden, hızlı bir ağartma) özellikle keten gibi soymuk lifleriyle rejenere selülozlarda kendini belli etmekte, fakat pamuklulara göre ağartılması daha zordur.

Sodyumklorit piyasada % 25-30'luk çözeltiler veya % 80'lik katı ürün olarak bulunmaktadır. Piyasadaki sodyum klorit ürünlerinin bir kısmı, korozyon azaltıcı maddelerde içermektedirler. Sodyumkloritin bazik ortamdaki çözeltileri daha dayanıklı olup, titizlikle dikkat edilecek husus sodyumkloriti organik maddelerle temas ettirmemektir. Sodyumklorit bazı organik maddelerle patlayarak reaksiyona girmektedir.

Sodyumklorit Ağartması Sırasında Meydana Gelen Reaksiyonlar:

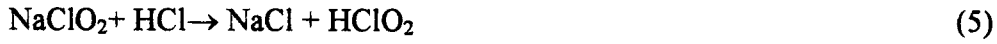
Sodyumklorit suda çözüldüğünde



denklemine göre, bazik bir çözelti elde edilir. Agster'e göre ağartmayı sağlayan sodyumkloritin kendisi veya iyonları değil, klorit asididir. Klorit asidi aşağıdaki denklemde belirtilen şekilde aktif oksijen açığa çıkararak ağartmayı sağlamaktadır.



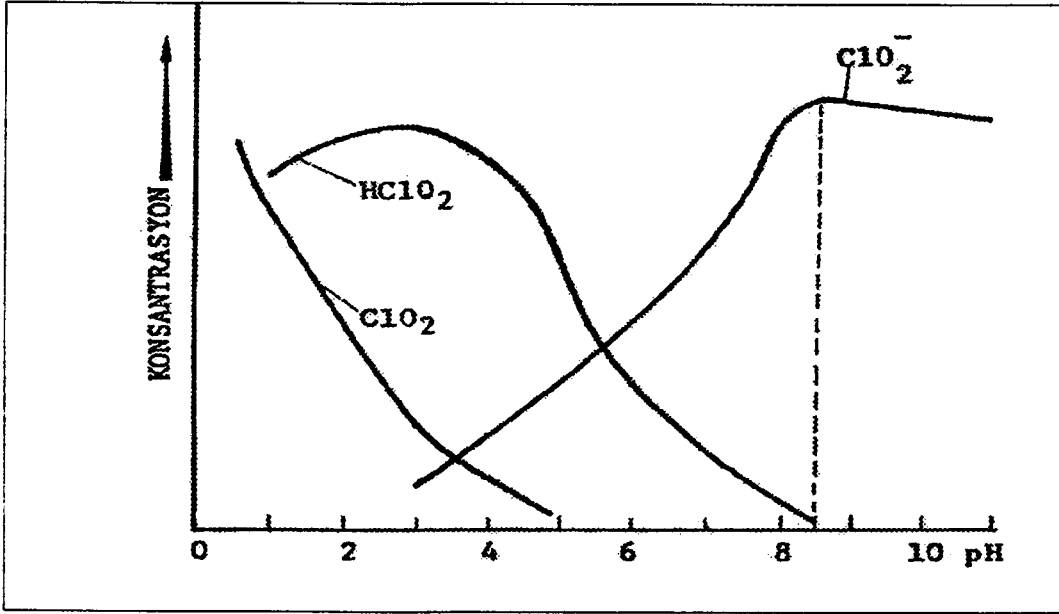
Sodyumklorit çözeltisine asit ilave edildiğinde, ortamdaki Klorit asidi miktarı ve dolayısıyla çözeltinin ağartma etkisi artmaktadır.



Asidik ortamda açığa çıkan klorit asidinin tamamı (4) numaralı denklemde belirtildiği gibi ağartmayı sağlayacak şekilde reaksiyona girmeyerek, bir kısmı da (6) ve (7) numaralı denklemlerde belirtilen Hefti reaksiyonlarını vermektedir.



(6) numaralı denklem sonucu açığa çıkan klordioksit gazı hoş olmayan kokusuyla ve aynı zamanda zehirli olması bakımından da tehlikelidir. (7) numaralı denklem sonucu oluşan klorat asiti ise ağartmaya katılmadığından boşuna bir kayıptır. Yani bu reaksiyon oluşması istenilmeyen bir reaksiyondur. Ortamın asitliği arttıkça (pH değeri düştükçe) (6) ve (7) numaralı denklemlerin meydana gelme ihtimali de artmaktadır. Şekil 16'da sodyumklorit çözeltisinde bulunan ClO_2^- , HClO_2 , ClO_2 ion veya moleküllerinin konsantrasyonunun, ortamın pH'sına göre nasıl değiştiği gösterilmektedir.



Şekil 16. Klorit ağartmasında bileşimde bulunan moleküllerin pH ile değişimi.

Şekil 22’de klorit asidi konsantrasyonunun en yüksek bulunduğu pH bölgesinin pH 2-4 arasında olduğu görülmektedir. Sodyumklorit ile yapılan ağartmalarda ağartma etkisinin en yüksek olduğu pH bölgesi de pH 3-4 civarındadır. Bu da ağartma etkisini sağlayan bileşiğin klorit asidi olduğunu göstermektedir (110).

İlk bakışta anlaşılması zor olan husus, gerek hipoklorit gerekse klorit ağartmasında, ağartmayı sağlayan aktif oksijen olduğu halde, hipokloritlerin liflere zarar vermesi, kloritlerin ise zarar vermemesidir.

Yapılan araştırmalar hipokloritlerin redoks potansiyellerinin yüksek ($rH \approx 52$), aktifleşme enerjilerinin ise çok küçük olduğunu göstermektedir. Bu nedenle hipokloritler yalnız yabancı maddelerle değil, kolaylıkla selüloz lifleriyle de reaksiyona girebilmektedirler. Kloritlerin ise redoks potansiyelleri düşük ($rH \approx 38$), aktifleşme enerjileri yüksektir. Bu nedenle kloritler ancak yüksek sıcaklıklarda selüloz dışındaki maddelerle reaksiyona girebilmekte, fakat ağartma koşulları altında selüloz makromolekülleriyle reaksiyona girememektedirler.

Hipoklorit ve klorit ağartmaları arasındaki temel farklılık buradan kaynaklanmaktadır. Hipokloritler kolaylıkla etki gösterdiklerinden ve liflere de zarar verebildiklerinden, ağartma koşulları ağartmanın yavaşlamasını sağlayacak şekilde ayarlanmaktadır. Soğukta ve hipokloröz asit konsantrasyonunun düşük olduğu pH 9-11 bölgesinde çalışılmaktadır (110).

Kloritlerin ise liflere zarar verme tehlikesi az olduğundan ve aktifleşme enerjisi yüksek olduğundan, ağartma koşulları ağartmanın etkili ve hızlı olmasını sağlayacak şekilde ayarlanmaktadır. Sıcakta ve klorit asidi konsantrasyonunun yüksek olduğu pH 3-5 bölgesinde çalışılmaktadır (110).

Teknikte uygulama sırasında dikkat edilmesi gereken en önemli hususlar zehirli klordioksit gazı açığa çıkması ve makinelerdeki korozyondur. Ağartma sırasında makinaların üzerinde iyi bir emme donanımı (aspiratör, davlumbaz) bulunması gerekir (110).

Sodyumklorit yükseltgen bir madde olduğundan ve ağartma asidik ortamda yüksek sıcaklıklarda yapıldığından, ağartmada kullanılan makineler paslanmaz çelikten yapılmış olsa bile zamanla korozyona uğramaktadır. Ortamın asitliği çeşitli asitlerle ayarlanabilirse de en iyi sonuçlar formik asitle elde edilir (110).

Reaksiyon ortamının pH'ı zamanla asitliğin yükselmesiyle düşmektedir. Ortamın pH'nı sabit tutmak için stabilize edebilmek için ortama tampon bileşikleri, diamonyumfosfat, monoamonyumfosfat, sodyumformiyat veya sodyum asetat tek başına veya kombine ederek kullanılabilirler (110).

1.3.4. Kağıt Hamurunun Alfa-Selülozca Zenginleştirilmesi (Saflaştırma):

Kağıt üretiminde kullanılan kağıt hamuru önemli miktarda parçalanmış 'selüloz' pentozanlar, poliüronitler ve selülozik yapıda olmayan heksozanlar gibi, hepsine birden hemiselülozlar denen maddeleri içermektedir. Bu maddeler verimi artırdıkları ve safiha oluşumunu güçlendirdiği için kağıt yapımında kullanılan selülozlarda bir ölçüye kadar

bulunması arzulanır. Ancak özel amaçlar için kullanılan bazı hamur cinslerinde (çözünebilen selüloz veya alfa selüloz) pentozan ve hemiselülozlar gibi maddeler istenmez. Saflaştırılmış hamur % 90 veya daha yüksek oranda alfa-selüloz içerdiğinden çözünebilir hamur olarak kabul edilir. Kullanım yerine göre çözünebilir hamurun alfa-selüloz oranı değişir. Normal sülfat veya sülfat hamurlarının alfa selüloz içeriği genellikle % 80-83 arasındadır. Alfa selüloz içeriğini bunun üstüne çıkarmak için özel saflaştırma metotları gereklidir (101).

Kağıt hamurunda karbonhidratların uzaklaştırılması, genelde selülozu çözerek kullanan endüstri kollarında uygulanmaktadır. Alkali ekstraksiyonu hamur içinde arzu edilmeyen karbonhidratların uzaklaştırılmasına yönelik yapılır. Arzu edilmeyen karbonhidrat ifadesi hamur içinde kalmış bulunan hemiselülozlar içindir. Diğer taraftan alkali ekstraksiyonu ile hamur içinde kalmış bulunan reçine ve yağ asitleri gibi kirletici maddeler de temizlenir (101).

Kimyasal yöntemlerle elde edilen kağıt hamurları genelde % 80-89 arasında alfa selüloz içerirler. Bu miktar % 90 ve daha yukarı çıkarıldığında elde edilen hamurlara çözünebilir hamurlar denilmektedir. Çözünebilir hamurlar, vulkanize edilerek sertleştirilmiş kağıtların, parşömen kağıtlarının yapımında kullanıldığı gibi en büyük kullanım yeri suni ipek endüstrisi ile selofan ve selüloz türevleri endüstrisidir. Halen üretilen alfa selüloz oranı yüksek çözünebilir hamurların % 65-70'i suni ipek endüstrisinde kullanılmaktadır (101).

Alkali ile karbonhidratların uzaklaştırılması ya da hamurun saflaştırılarak temizlenmesi iki şekilde yapılır.

Kağıt hamurunun saflaştırılması konusunda karşılaşılan veya bertaraf edilmesi gereken problemler şu şekilde sıralanmıştır.

1-Odun hamurundan selülozun kendisinde degradasyona veya parçalanmaya neden olmaksızın lignin ve reçine bileşiklerinin bertaraf edilmesi.

2-Pamuğa nazaran odun çözünebilir hamurlarında yüksek oranda bulunan pentozan gruplarının tamamen yada büyük bir oranda giderilmesi.

3-Genellikle alfa selüloz olarak adlandırılan polimerizasyon derecesi yüksek olan selüloz fraksiyonunu yüksek oranda muhafaza etmek.

4-Üretilen ürünün cinsine göre, elde edilen çözünabilir hamurun viskozitesini arzulanan düzeyde tutmak, selüloz viskozitesi degradasyona uğramamış pamuk viskozitesi gibi çok yüksek veya çok düşük bir düzeyde tutmak istenebilir.

5-Hidroliz, oksidasyon, jelleşme veya bunların kombinasyonu selülozun kimyasal aktifliğini kontrol ve iyileştirmek.

6-Geniş bileşim farklılıklarında ve fiziksel strüktürde bulunan, farklı bölgelerden derlenen ve farklı türdeki hammaddeleri, delignifikasyon ve saflaştırma işlemleri vasıtasıyla homojen özelliklere sahip bir ürün elde edilmesi gerektiği bildirilmektedir (104).

Delignifikasyon işlemi, yani ligninin uzaklaştırılması pişirme işlemleri sırasında başlatılır ve ağartma ile tamamlanır. Pişirmeden geriye kalan lignin ise ağartıcı olarak kullanılan kimyasallarla uzaklaştırılır.

Çözünabilen hamurlar; pentozanların, parçalanmış selülozların, poliüronitlerin, düşük polimerizasyon dereceli heksozanların ve diğer istenmeyen, selülozik olmayan artıkların büyük bir bölümünün uzaklaştırılması için alkali ile ekstrakte edilmektedir.

Değişik hamurların alkali ekstraksiyonuna uygunluğu, hamurların yapraklı veya iğne yapraklı ağaç odunundan yapılmış olduğuna ve daha özel olarak pişirmenin asidik veya alkali koşullar altında yapılmış olduğuna bağlıdır. İğne yapraklı ağaç odunu sülfat hamurlarının az miktarda pentozan ve oldukça fazla miktarda düşük polimerizasyon dereceli heksozanlar içermelerine karşılık, sülfat hamurlarının pentozan yüzdesi yüksektir. Sülfat hamurlarının oldukça düşük pentozan yüksek heksozan içeriğine sahip olması, tipik bir durumdur. Çünkü sülfat pişirmesi sırasında pentozanlar uzaklaşır ve düşük polimerizasyon derecesindeki heksozanlar hidrolizle meydana gelirler. Bu pentozanlar ve düşük polimerizasyon derecesindeki heksozanlar alkalide çözümlendiklerinden, alkali ekstraksiyonu ile hamurdan kolayca uzaklaştırılmaktadır.

Soda ve sülfat gibi alkali pişirme çözeltilerinin hamur üretimi sırasında karbonhidrat üzerindeki etkileri çok iyi anlaşılmış değildir. Karbonhidratların alkali ile bir

miktar parçalanması kesindir ve karbonhidratlar sıcak alkalide çözünmeyen bir şekilde kalır (111).

Alkali yöntemlerle hamur üretimi sırasında karbonhidrat zincirinde kopma veya bölünme olsa dahi bu durum çoğu karbonhidrat fraksiyonunun sıcak seyreltik alkalide çözünmesi için yeterli değildir. Mekanizma ne olursa olsun, normal alkali yöntem ile pişirilmiş selülozların seyreltik alkaliyle saflaştırılamayacağı kesindir. Bu işlem koşulların hamurun pişirme işleminin benzeri olmasından kaynaklanabileceği belirtilmektedir. Sülfat ve soda yöntemleriyle elde edilen hamurun alkali ile saflaştırılması için pişirme öncesinde bir ön hidroliz işleminin uygulaması gerekir (29), (103), (112).

Herhangi bir selülozun alkali saflaştırmasında elde edilen sonuçlar zamana, sıcaklığa, ve kullanılan alkalinin konsantrasyonuna bağlıdır. Ekstraksiyon açık ve kapalı kaplarda, atmosferik basınçta veya daha yüksek basınçta yapılabilir. Saflaştırma için iki genel metot vardır.

1-Sıcak alkali saflaştırma, genellikle kağıt yapımında kullanılacak hamurlarda uygulanır. Bu yöntemde seyreltik alkali (% 0.5 - % 2.0 NaOH) ve yüksek sıcaklık 100-160 °C uygulanır.

2-Soğuk alkali saflaştırma, genellikle çözünebilir hamurların saflaştırılmasında uygulanmaktadır. Kuvvetli alkali (% 3-25 NaOH) ve düşük sıcaklıkta (20-50 °C) uygulanmaktadır. Sıcak ve soğuk alkali saflaştırmada en önemli fark soğuk saflaştırma gerçek bir ekstraksiyon olayıdır. Bu yöntemde alkali, şişmiş selülozdan parçalanma olmaksızın ve alkali harcanmadan hemiselülozları çözer. Sıcak alkali ekstraksiyonunda ise önce karmaşık bir parçalanma reaksiyonu, bunu takibinde parçalanma ürünlerinin alkali ekstraksiyonu izler. Sıcak alkali saflaştırma yönteminde alkali parçalanmanın ilk kademesinde, hemiselüloz tümüyle uzaklaştırılmaz (29), (101).

1.3.4.1. Sıcak Alkali İle Saflaştırma

Sıcak alkali saflaştırma soğuk alkali saflaştırmanın tersine kimyasal reaksiyon şeklinde yürür, bu arada fiziksel etki de önemlidir. Alkali saflaştırmada başlıca değişken,

alkali/hamur oranıdır. Sıcaklık, zaman ve alkali çözeltisinin konsantrasyonu, diğer önemli değişkenlerdir. Bu değişkenlerden herhangi birinin artırılması, hamurun alfa selüloz içeriğini artırır ise de, verimin azalmasına yol açar. Hamurun seyreltik alkali içinde yüksek sıcaklıkta çözünmesinin alkali konsantrasyonuna ve saflaştırma süresine bağlı olmaksızın saflaştırma sırasında tüketilen alkali miktarının bir fonksiyonu olduğu gösterilmiştir. Alkali miktarının artması alfa selüloz içeriğini artırmakta ancak sıcak alkali saflaştırma metodu ile ulaşılan maksimum üst sınır % 96 dolayında bulunmaktadır. Sıcak saflaştırmada verim kaybı alfa selülozun her % 1 artışı için kabaca % 3 kadardır (29), (101).

Sıcak saflaştırma, sülfite hamurları için uygun ise de normal sülfat hamurlarına etkin değildir. Sülfite hamurunun saflaştırılmasında sıcak alkali genellikle klorlamadan sonra kısmen beyazlaştırılmış hamurlara uygulanır. Sonra hamur hipokloritle ılımlı koşullar altında ağartılmaktadır. Hamurun yükseltgenmesi nedeniyle çözünürlüğünü artırması yüzünden tam beyazlatılmış hamurun sıcak saflaştırmaya karşı yeterli dayanıklılığa sahip olmadığı belirtilmiştir. Sıcak alkali ekstraksiyonu sırasında karbonil içeriği ile viskozite kaybı arasında kesin bir ilişkinin var olduğu görülmektedir. Bu durum alkali ortamda yükseltgen maddelerle muamele edilmiş hamurların alkali etkisi ile asitli ortamda yükseltgen maddelerle muamele edilmiş (yüksek bakır sayılı) hamurların daha az parçalandığı yolundaki görüşleri doğrulamaktadır (29). Sıcak alkaliye karşı glukomannanın glukandan daha az stabil, glukanın ise ksilandan daha az stabil olduğu bildirilmektedir. Bu reaksiyon zincirinin ışığı altında, sıcak alkali ekstraksiyonunda verim düşüşü, hamurun bakır sayısı (veya karbonil içeriği) ile ilgili olduğu bildirilmektedir. Verim düşerken bakır sayısı da düşmektedir (101), (103), (113).

Sıcak alkali saflaştırmasında kullanılan sodyum hidroksit konsantrasyonu % 0.3-1.5 arasında değiştirilmektedir. Sıcaklık 70-140 °C arasında değiştirilir. Bunun yanında sodyum karbonat ve sülfite karışımı kullanarak 160 °C de 2 saat süre sonucunda alfa selüloz oranı % 95 civarında bulunan çözünebilir hamur elde edilmiştir. Ekstraksiyon süresi genellikle 1-2 saat, bazen alfa selüloz oranını % 95'in üzerine çıkarmak için 4 saat süre kullanıldığı belirtilmektedir. Hamur konsantrasyonu % 12-25 arasındadır. Konsantrasyonun seçimi, süre ve ısı ekonomisi ile ilgilidir.

Degradasyon, selülozun % 10'luk sodyum hidroksitte çözünmeden kalan kısmın ve viskozitenin düşmesine neden olur. Fakat bu etki sıcaklık 120 °C'nin altında tutulduğu takdirde daha az olmaktadır. Bazen küçük zincirli bileşenlerin çözünmesi ile viskozitenin arttığı gözlenmiştir. Verimin düşüşü ile birlikte sıcak alkali ekstraksiyonunda bakır sayısı da azalır.

Asit sülfat hamuru, çok depolimerize pentozan ihtiva etmektedir ve bu depolimerize pentozanlar sıcak alkali ekstraksiyonu ile uzaklaştırılabilir. Sülfat hamurunda ise sıcak alkali saflaştırmasının başarılı bir şekilde tatbik edilemediği bildirilmektedir (29).

1.3.4.2. Soğuk Alkali Saflaştırma

Soğuk alkali saflaştırma daha kuvvetli (derişik) alkali çözeltide ve daha düşük sıcaklıklar kullanılması ve genellikle tam beyazlatılmış hamura uygulanması bakımından sıcak saflaştırmadan ayrılır. Soğuk saflaştırma yapraklı ve iğne yapraklı ağaçlardan üretilmiş sülfat ve sülfat hamurları için uygulanmaktadır. Pentozanların soğukta daha iyi çözümleri nedeniyle selülozik olmayan maddelerin saflaştırılması bakımından soğuk saflaştırma, sıcak saflaştırmadan daha etkindir. Selüloz daha az parçalandığı için genellikle son verim, sıcak saflaştırmadan elde edilenden daha yüksektir.

Sıcak saflaştırma sadece liflerin kolay girilebilen amorf bölgelerinden selüloz dışındaki maddeleri uzaklaştırır. Halbuki soğuk saflaştırma da alkali, hücreler arası şişmeye yol açarak kristalitlerin içine girmektedir. Lifler kuvvetli alkali ve düşük sıcaklıkta şişme eğilimi gösterir. Bu da bir çok güçlüklerin yenilmesinde yarar sağlar.

Soğuk saflaştırmada, gerekli alkali miktarını azaltmak için yüksek konsantrasyon tercih edilir. Bununla birlikte sabit bir alkali konsantrasyonu için konsantrasyon yükseldikçe, alfa selüloz içeriği düşer. Çünkü hamur ağırlığına göre, az alkali bulunmaktadır. Ayrıca % 10-12 NaOH konsantrasyonunun üstünde miseller arası şişme azaldığı için kısa zincirli maddelerin, selülozik olmayan karbonhidratların giderilmesi daha az etkin olmaktadır. Ayrıca degrade olmuş selülozların çözünürlüğünün % 10 NaOH

konsantrasyonu için maksimum olması da bunda rol oynamaktadır. Soğuk saflaştırma da yöntemin ekonomik olması için alkalinin geri kazanılması gereklidir (29).

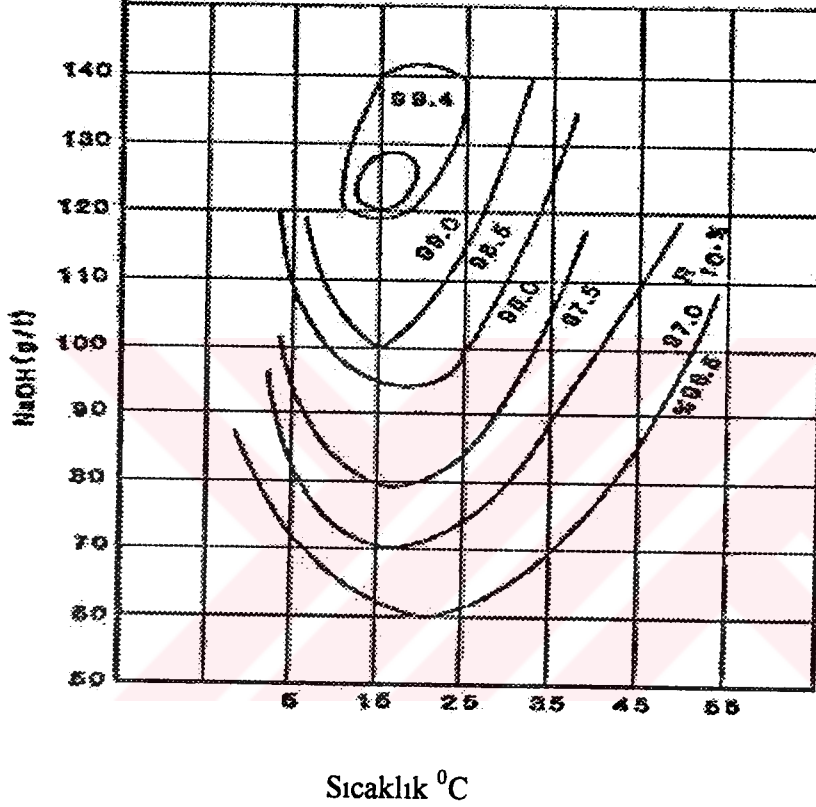
Alkalinin konsantrasyonu, soğuk saflaştırmada önemli bir değişkendir. Genel bir kural olarak alkali çözeltisi konsantrasyonunun artması, hamurun alfa selüloz içeriğini % 15-20 sodyum hidroksit konsantrasyonuna kadar artırır. Bu nokta alfa selüloz içeriği bir maksimumdan, verim ise bir minimumdan geçer. Daha önce de belirtildiği gibi işletmede soğuk saflaştırma, genellikle tam beyazlatılmış hamura uygulanmaktadır. Bazı hallerde selülozun viskozitesinin düşürülmesi istenir ve bunun için alkali ekstraksiyon çözeltisine hidrojen peroksit, diğer oksidanlar veya oksidasyon katalizörleri ilave edilmektedir (101).

Sıcaklık 60 °C dolayında ve % 5 den daha derişik sodyum hidroksit çözeltilerin de pentozanların uzaklaştırılması, reaksiyon sıcaklığı azaldıkça çok daha yüksek düzeyde olmaktadır (103), (114).

Sodyum hidroksitin varlığındaki selülozun şişmesi daha düşük sıcaklıklarda tedrici şekilde artar. Bu hemiselülozların çözünerek alkali çözelti içine geçmesini sağlar. Sülfite hamurları ve PHK (ön hidrolize uğramış kraft) hamuru saflaştırılacaksa sıcak alkali ekstraksiyon öngörülürse de özellikle soğuk alkali ekstraksiyonu daha etkilidir (115), (116), (117). Odun hamurundan elde edilen ürünlerin kalitesi pamuk lintersinden yapılan selüloz asetat, plastik ve rayon gibi ürünlere kalite bakımından yakındır. İğne yapraklı ağaçlarda, ön hidrolizli kraft pişirmesi soğuk alkali saflaştırmayla birlikte yapılırsa mannan seviyesi % 1 olan hamurlar üretilmiş olacaktır. Yapraklı ağaç odunlarından elde edilen hamurlar benzer muamelede % 1'lik ksilan ve yaklaşık % 0.5'lik mannan içeriğine sahip hamurlar verecektir.

Soğuk alkali ekstraksiyonu % 9-10 NaOH kullanılarak 3-15 dakika kalış süresi ile 25-40 °C sıcaklıkta uygulanır. Daha düşük bir sıcaklık yüksek dereceli bir şişmeye sebep olur ve sodyum hidroksit yüksek viskozite verir. Bu faktör yıkamalarda bir kapasite sınırlamasıdır. 50 °C'ye yaklaşan sıcaklıklarda optimum ekstraksiyon olmaz. Çünkü selüloz alkali soyulma reaksiyonuna maruz kalır. Normal olarak üretimdeki % 1-2'lik verim kaybına karşılık, alfa-selüloz oranında % 1'lik bir artış meydana gelir.

Sıcak alkali ile saflaştırılarak alfa selüloz oranı % 95 civarına yükseltilmiş olan sülfite hamurları, daha sonra değişik konsantrasyonlarda soğuk alkali ile saflaştırmaya tabi tutulursa alfa selüloz oranları yükseltilebilmektedir. Bu artış 130 g/l konsantrasyonlu (% 11.5 NaOH) kullanıldığında 18 °C de % 99.5'a kadar çıkmakta olup, etkin bir ekstraksiyon için uygun şartların değişik konsantrasyonlarda ve sıcaklıklardaki alfa selüloz miktarlarının dağılım sınırları şekil 17'de görülmektedir (101).



Şekil 17. Sıcak alkali ile temizlemeden sonra değişik alkali konsantrasyonlarında ve farklı sıcaklıklarda uygulanan soğuk alkali saflaştırma da sülfite hamurunun alfa-selüloz miktarındaki değişimler (115).

Ticari hamurlar alkali ile saflaştırılabilmeleri yönünden büyük farklar gösterirler. Saflaştırmanın kolaylığı, selüloz ile pentozanlar ve selüloz olmayan karbonhidratlar arasındaki bağın kuvvetine, lif bileşenlerinin polidispersisine, lifin morfolojik ve ince yapısına bağlıdır. Hamurun bu özellikleri, pişirme yönteminin tipine ve pişirme şiddetine bağlıdır. Hamurun kuruması pentozanların alkalide çözünürlüğünü azaltır. Buna karşın selülozun çözünürlüğünü artırır. Ağartma pentozanların çözünürlüğünün artmasına yol açar.

Soğuk alkali ile saflaştırmada zaman kısa tutulmalıdır. Aksi halde hemen kısmi şişme başlar. Bazı hallerde 10-30 dakika süre yeterli görülmekle birlikte, ekstraksiyon süresi 3 saate kadar çıkarılmaktadır. Verim normal olarak alfa selülozun % 1 artışına karşılık % 1.2-1.5 kadar düşüş gösterir. Süre sonunda selüloz şiştiği için alkalinin ve çözünen bileşenlerin hamurdan tamamen uzaklaştırılmasının güç olması dolayısıyla iyi bir yıkamayı gerektirir (29), (101).

1.3.4.3. Soğuk ve Sıcak Alkali ile Saflaştırmanın Farkları

-Soğuk alkali yöntemi selülozu çözünen endüstriler için gerekli hamurun hazırlanmasında, sıcak alkali daha çok kağıt endüstrisinde kullanılır.

-Soğuk alkali konsantrasyonu % 3-25 arasında yüksek konsantrasyonlu, sıcak alkali de ise % 0.5-3.0 arasında seyreltik konsantrasyonda uygulanır.

-Soğuk alkali yöntemi 25-50 °C sıcak alkali de 100-160 °C' sıcaklıklarda uygulanır.

-Soğuk yöntemde hamurun alfa selüloz oranı % 98-99'a kadar yükselebilmekte, sıcak yöntemde ancak % 85-90 arasındadır ve nadiren % 95-96 olabilir.

-Soğuk alkali ile temizleme gerçek bir alkali ekstraksiyon işlemidir. Reaksiyon sırasında alkali ile şişen selüloz fibrillerinde degradasyon söz konusu olmadan ve işlem sırasında alkali tüketilmeden hemiselülozlar çözümlenir. Sıcak alkalide komplike bir degradasyon olur. Bu degradasyondan sonra degradasyona uğramış bileşiklerde alkali ekstraksiyonu söz konusu olur.

-Sıcak alkali de oluşan yan reaksiyonlar sonucu hemiselülozlar stabil hale geldiğinden tam olarak uzaklaştırılmaz. Ayrıca alfa selülozun bir kısmının da degradasyona uğradığı görülür (101).

1.3.5. Anorganik Safsızlıkların (Kül) Giderilmesi

Bir çok araştırmada çözünebilir selülozun özellikleri bildirilirken kül oranının % 0.15 –0.2'den düşük olması gerektiği, aksi halde bazı ürünler (örneğin selüloz ksantogenat)

elde edilirken filtrelerden geçirilmesi esnasında tıkanmalara yol açtığı bildirilmektedir (118).

Selülozun kül içeriğini azaltmak için alkali ekstraksiyonundan sonra asitle yıkanması istenir. Geleneksel bir sınıflandırma olarak kül bileşenleri asitte çözünebilirler ve çözünmeyenler olarak ikiye ayrılır ve son grubun temel bileşeni başlıca silikatlardır. Bazı anorganik safsızlıklar, başlıca demir, mangan ve bakır sülfid hamurunun havada oksidasyonunu hızlandırır. Bazı metallerin aynı zamanda selülozdan üretilen rayonun rengini ve renk stabilitesini de etkilediği ve üretiminde dinlendirme kademesinde viskoziteyi etkilediği belirtilmektedir. Karbonhidratların, kalsiyum ve magnezyum gibi karbonat oluşturan iyonların ve silikatların varlığı, alkali selülozun preslenmesinde ve filtrasyonunda zorluklar çıkarmaktadır.

Odun türlerinin kül oranı % 0.1-1.0 arasında oldukça düşük miktarlardadır. Bu miktarın % 6'sı silistir. Genellikle yıllık bitkilerde kül oranı % 3-9 arasındadır. Bunun % 50-75'i silistir (29), (101).

Demir, bakır, mangan, kalsiyum gibi metal iyonları selüloza hammaddeden, pişirme çözüntüsünden, korozyonla ve fabrika suyuyla geçmektedir. Ortamın asitliği metal iyonlarının çoğunun gitmesini sağlar. Fabrikalar ağartmanın son kademesinde asitle muamele yoluna giderler. Ancak asitlendirmeden sonra korozyonun önüne geçmek için iyi bir yıkama gereklidir ve yıkama suyuyla tekrar metal iyonlarının geçmemesine dikkat edilmelidir (101), (103), (119).

Odun türlerinin düşük miktardaki safsızlığı, pişirme, ağartma ve saflaştırma sonrası istenen düzeye inmektedir

1.3.6. Lintersten Çözünabilir Hamur Üretimi ve Kalite Özellikleri

Linters : Pamuk bitkisi *malvaceae* familyasına ait bir bitki olup hibritleşme ve sistematik kültürü sonucu yüzlerce farklı orijine sahiptir. Tohumları, santimetre

uzunluğunda tohum kılları ve genellikle milimetre uzunluğunda kısa tüylerle yoğun bir şekilde örtülmüştür. Kalın zarlı kısa tüyleri linters olarak bilinir.

Lif uzunlukları 2-6 mm arasında bulunan linters lifleri yuvarlaktan hafifce elips şekilli enine kesite sahiptir. Lif çapları 17-27 μm arasında değişir. 6-12 μm kalınlığındaki sekonder lif çeperleri uzun tohum kıllarından daha kalındır. Çeper kalınlığı 2.5-6 μm arasında değişmektedir.

Orta Avrupa' da bazı önemli endüstriyel hammaddelerin incelenmesinde lintersin hammadde olarak kullanılması durumunda alkali pişirme işlemi ve çok kademeli ağartma sonucu % 80 verimle ve % 99'dan yüksek selüloz içeren ürün elde edilmiştir (120).

Türkiye de linters selülozunu sadece SEKA-Dalaman Müessesesi üretmektedir.

Alınan ham linters :

| | |
|------------------------|----------------|
| Sınıfı | : B (2. kesim) |
| Tipi | : B1, B2 |
| Toplam Selüloz Miktarı | : min. % 77 |
| Rutubet | : max. % 8 |
| Mum ve yağ | : max. % 2 |
| Kül | : max. %2 |
| Tohum Kabuğu | : Max. % 10 |

Yukarıdaki özelliklere sahiptir (121).

Alınan ham linters yıkanır ve pişirme kazanlarına aşağıdaki pişirme şartları uygulanmak üzere doldurulur (121):

| | |
|-----------------------------|---|
| -Linters / çözelti | : 1 / 4.5 |
| -Kazan hacmi | : 45 m ³ |
| -Linters (her doldurma) | : 8.000 kg (%100 kuru) |
| -Pişirme çözeltisi | : % 9-10 NaOH (lintersin % 100 kuruluşuna göre) Na ₂ SO ₃ (% 0.001) |
| -Maksimum pişirme sıcaklığı | : 160 °C |
| -Maksimum pişirme basıncı | : 7 kg/cm ² |

| | |
|------------------------|------------|
| -Doldurma süresi | : 120 dak. |
| -Pişirme süresi | : 300 dak. |
| -Basınç düşürme Süresi | : 30 dak. |
| -Kazan boşalma süresi | : 30 dak. |

Pişirme işlemi bitince boşaltma yapılır. Alkaliden arındırılmak üzere tekrar yıkanır ve CHEH ağartma şartlarında muamele yapılır. Tekrar yıkanarak, kurutma ve balyalama tesisinden çıkarılarak ambara stoklanır.

Dalaman da üretilen ağartılmış viskoz selülozunun kimyasal özellikleri aşağıdaki gibidir (121) :

| | |
|--------------|---|
| Alfa selüloz | : % 98 ± 0.5 (T. 203-05-61) |
| Kül | : % 0.05 max. |
| Beyazlık | : 85 ± 1 (elrepho filtre no :46) |
| Viskozite | : 7 ± 1 Cuen (T. 230-su-66-CED % 0.5) |
| Bakır sayısı | : % 0.4 max. (T. 215-m-50) |
| Çözünürlük | : 20 °C 'de %10'luk NaOH 'de max. % 2.5 % 18'lik NaOH'de max. % 1.5 |

1.4. Çözünebilir Hamur Üretimi Ve Selüloz Türevleri Endüstrisi

Selüloz, aslında kağıt ve karton üretiminde kullanılan temel bir materyaldir. Ancak bu kullanım yerinin dışında bir polimerik ürün olarak selüloz çok farklı yerlerde de kullanılmaktadır. Selülozdan elde edilen türevler günümüzde folyo, suni lif, vb alanlarda da kullanılmaktadır (9).

Selüloz, glukoz ünitelerinden oluşan polialkolik bir bileşik olup her bir monomer ünitesinde üç adet hidroksil grubu içermektedir. Selüloz aynı zamanda hidroksil gruplarının bir diğeriyle H bağları oluşturmasıyla karakteristiktir. Selüloz, türevlerine dönüşürken hidroksil gurupları reaksiyona girer. Böylelikle inorganik ve organik asitlerle esterler oluşturduğu gibi bazı alkollerle eterler, bazlar ile alkolatlar, asitlerle oksidasyon

ürünleri oluşturduğu gibi halojenürler, aminler ve bazı komplekslerle de reaksiyona girerler (9).

Endüstriyel olarak selülozun en önemli türevleri selüloz esterleri ve eterleridir. Alkali selüloz oluşumu selüloz esterleri ve eterlerinin meydana gelmesinden önce uygulanması gereken işlemlerdir. Selülozun oksidatif reaksiyonları ve halojenürlerle verdiği türevleri hamurun ağartılması sırasında meydana gelen arzu edilmeyen reaksiyonlardır (9).

Ön hidrolizli kraft ve asit sülfite yöntemiyle elde edilen alfa-selüloz oranı yüksek hamurlara çözünebilir hamur denilmekte olup, viskoz rayon, selüloz esterleri (asetatlar, propiyonatlar, butiratlar, nitratlar) ve selüloz eterleri (karboksimetil, etil, metil) üretiminde kullanılırlar. Selüloz sıradan çözücülerde çözünmediğinden, türev oluşturmanın amacı selüloz bileşiğinin genel çözeltiler içerisinde çözünmesini sağlamaktır. Böylece bu çözünürlük lifler, film, plastiklerin uygun bir teknolojiyle oluşumunu mümkün kılar. Tablo 1’de selüloz türevlerinin son kullanım yerlerinden bazıları gösterilmektedir (115).

Çözünebilir hamur üretiminde amaç, kontrollü bir moleküler ağırlık dağılımı ve DP, yeknesak bir hamur üretimi ve göreceli bir saflıktır. Lignin ve hemiselüloz ikilisi safsızlıkları göz önüne alınmalı ve uzaklaştırılmalıdır. Yumuşak odunlar ideal hammaddelerdendir. Ancak bazı sert odunlarda kullanılmaktadır (105).

Türev oluşturmak için gerekli olan reaksiyonların tamamlanması ve dönüşümün derecesi önemlidir. Çünkü işlem sırasında bazı safsızlıklar düzelerde bulunan deliklerin tıkanmasına yol açar. Dönüşüm derecesi selüloz türevlerinin filtrasyon değerleriyle ölçülür. Örnek olarak süzme işini yapan iyi bir filtrede ağırlıkça % 0.04 çözünmeyen madde olurken yeterince doyurucu olmayan bir viskoz da bu madde miktarı yaklaşık % 0.1’dir. % 0.2’lik bir kontaminasyon asetat filtre edebilme özelliğini % 40 düşürür. Çözünebilir hamurlar genellikle % 90-98 arasında yüksek alfa-selüloz içeriği, düşük miktarda hemiselüloz ve çok az miktarda da artık lignin, düşük ekstraktifler ve mineralleri içerir. Ayrıca bunlar çok parlak ve üniform bir moleküler ağırlık dağılımına sahiptir (115).

Tablo 1. Çözünebilir selülozların son kullanım yerleri (115).

| SELÜLOZ TÜREVLERİ | SON KULLANIM YERLERİ |
|--|--|
| Viskoz-Rayon | |
| Tekerlek Lastiği Lifleri (Tire Cord) | Tel ve kuvvetlendirilmiş kayışlar |
| Yüksek Islaklık Lif Modülleri | Giyim Eşyası, Mobilya Techizatı |
| Normal Flament (Regular Staple) | Giyim Eşyası |
| Sellopon (cellephane) | Paketleme |
| Kesintisiz Flament (continuous Filament) | Giysiler |
| Çeşitli Ürünler | Sünger, Sucuk ve Salam Kaplama kabı |
| ESTERLER | |
| Asetat | |
| Filament | Giyim Eşyası, Mobilya Techizatı |
| Tow | Sigara Filtresi |
| Plastikler | Film, Levha, Preslenmiş (Kalıp) Eşya |
| KARIŞIK ESTERLER | |
| Plastikler | Levha ve preslenmiş Eşyalar |
| NİTRATLAR | |
| Vernik, Cila | |
| Film | |
| Patlayıcılar | |
| ESTERLER | |
| CMC (karboksimetil Selüloz) | Deterjan, kozmetikler, Gıda, Tekstil, Kağıt Yapıştırma, Sondaj Kuyusu sıvısı |
| HEC (Hidroksietil Selüloz) | Kauçuk Boyalar, Polimerizasyon Emülsiyonları, Petrol Kuyularında |
| MC (Metil Selüloz) | Gıda, Boyalar, İlaç Endüstrisi |
| EC (Etil Selüloz) | Kaplama, Mürekkepler |
| HPC (Hidroksipropil Selüloz) | Gıda , İlaç Endüstrisi |
| HMHEC (Karboksimetil-Hidroksietil Selüloz) | Sıvı Deterjanlar |

Yine diğer bir sınıflandırmaya göre alkali ve asidik kimyasal işlem ile çözünebilir hamur ürünleri ve fiziksel ve mekanik fonksiyonları için lif yapısı korunarak elde edilen ürünler

Alkali Kimyasal İşlemi İle Çözünebilir Hamurdan Elde Edilen Ürünler

- Bakıramonyum suni ipeği ve film: Ambalaj malzemesi ve tekstil endüstrilerinde kullanılmaktadır.

- Viskoz ürünleri : (viskoz suni ipeği, viskoz yünü, selefon) : tekstil endüstrisinde, lüks maddelerin ambalajlanmasında, lastik kordu, sucuk ve sosis zarlarının yapımında kullanılmaktadır.
- Selüloz eterleri (metil selüloz, etil selüloz, karboksimetilselüloz) :Hidrofilik kolloitlerin kullanılması gereken yerlerde; suyun akışkanlığının azaltılması, sulu ortamda katıların süspansiyon olarak tutulması, emülsiyonları stabilize edebilmesi, nem absorplama ve film meydana getirebilmesi ticari önemini artırmaktadır. Tekstil, deterjan, gıda, kağıt sanayilerinde, kozmetik ve eczacılıkta, seramikte, koruyucu kaplamalarda ve yapıştırıcılıkta kullanılmaktadır.

Asidik Kimyasal İşlem ile Çözünebilir Hamurlardan Elde Edilen Ürünler

- Nitro selüloz (nitrat ipeği, patlayıcılar, lak, selüloid) : tekstil, film, yuvarlak profilli çubuk, dumansız barut ve dinamit, değişik tipte verniklerin üretiminde kullanılır.
- Asetat selüloz (asetat ipeği, asetat yünü, sellon) : tekstil, elektrik ve elektronik malzeme, gaz iletim boruları, fotoğraf ve röntgen filmi, su ve yanmaya dayanıklı vernikler, enjekte edilen polimer ve enjeksiyonla kaplanan malzemelerin yapımında kullanılmaktadır.

Fiziksel ve Mekanik Fonksiyonları İçin Lif Yapısı Korunarak Elde Edilen Ürünler

1-Teknik kağıtlar

- Yalıtım kağıtları
- sıvı ve gazlar için filtre kağıtları
- kantitatif analizler için süzgeç kağıtları ,kromotografi kağıtları
- lamine edilmiş plastikler için özel kağıtlar, senteteik deriler
- kalender silindir kağıtları

2-Dayanıklı ve iyi kağıtlar

- para kağıtları
- kıymetli evrak kağıtları
- yazım ve çizim kağıtları

3-plastik bileşikler için dolgu maddesi

4-filtre yardım elemanları

1.4.1.Çözünebilir Hamurlarda Pazarın Genel Görünüşü

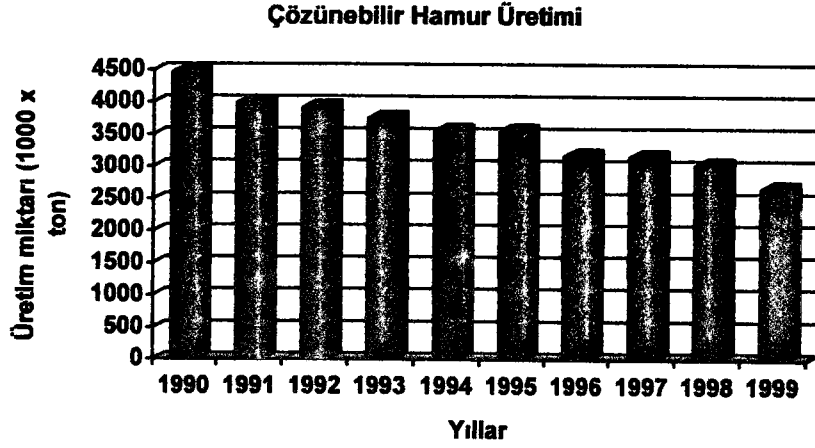
Dünya da çözünebilir özellikte kimyasal hamur üretimi 1980'lı yıllara kadar 4.6 ile 5.0 milyon ton arasında değişmektedir. Bunun yaklaşık 1.4 milyon tonu K. Amerika da üretilmektedir (115).

Çözünebilir hamur üretiminin yaklaşık % 90-95'i odundan üretilmektedir. Literatürde selülozun diğer kaynaklardan örneğin şeker kamışı, bagasse bambu'dan üretildiği yoğun bir şekilde belirtilmesine rağmen K. Amerika da çok az bir miktarda kullanılmaktadır. Böyle ürünlerden kullanıldığında odundan elde edilenlerle karıştırılır. Üretim faktörleri içerisinde doyurucu bir performans sağlamak için odundan elde edilmiş hamur diğer maddelerden elde edilenlerle karıştırılarak kullanılır. Odun hamuru türevleri 20. yüzyılın başlarında selüloz nitrat ve özellikle de barut üretiminde kullanılmıştır. Birinci Dünya savaşın bitmesiyle nitroselüloza duyulan talep düşmüş fakat vernik imalinde kullanılmaya devam edilmiştir ve bugün hala önemli bir pazar olarak devam etmektedir. Bu pazarlar özellikle pamuk lintersini kullanır. Odun hamurları düşük fiyatl ve yeknesak kalitede ve ayrıca belirli bir fiyatla piyasaya girmiştir. Odun kökenli rayon hamurlarının pazara girmesiyle rayon imalat fiyatları düşmüştür (115), (122). Bütün ürünler yüksek kalitede odun hamuruna ihtiyaç duymaz, fakat odun hamuru saflığının iyileştirilmesi pamuk lintersinin yerine odun hamurunun tercih edilmesine yol açmıştır. Pamuk lintersi sadece daha çok talep edilen son ürünlerde (salam-sosis kabı, asetat plastiği ve yüksek viskoziteye sahip selüloz eterlerlerinde) kullanılmaktadır. Odun hamuru kalitesinin iyileşme süreci aşağıdaki şekilde gelişmiştir:

1. 1930-1945 –Sıcak alkali saflaştırma ve sülfite pişirmesinde çözünebilir bazların kullanılması,
2. 1940-1955 –Viskoz üretimi için ön hidrolizli kraft yönteminin geliştirilmesi,
3. 1948-1954 –Yüksek parlak hamurların üretimi için klordioksitin ağartma için kullanılması,
4. 1955-1963 – Asetat piyasası için sülfite hamurlarının soğuk alkali ekstraksiyonu,
5. 1968- - Asetat piyasası için ön hidrolizli kraft pişirme yönteminin ve soğuk soda ekstraksiyon yöntemiyle kullanılması (9), (115), (123).

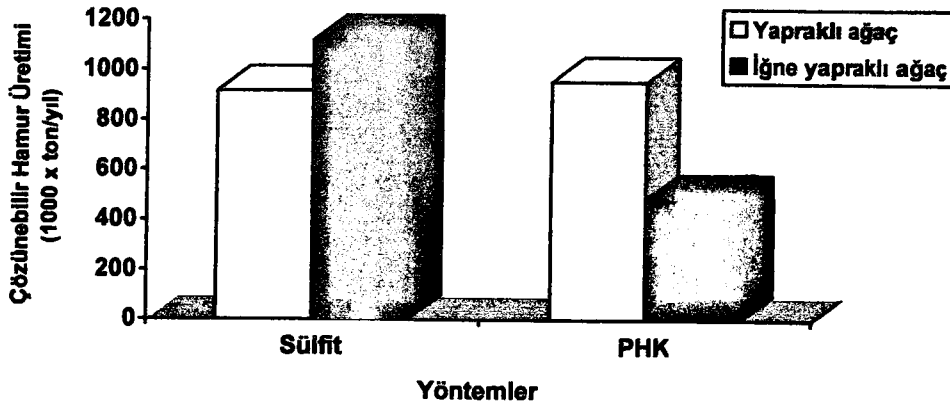
Çözünebilir hamur üretimi 1961 ile 1999 yılları arası üretimdeki değişim durumu 1988'e kadar 5 er yıllık periyotlar da verilmiş 1999' a kadar olan üretim ise yıllar göz önüne alınmıştır. Tablo 2'de çözünebilir selülozun 1960'lı yıllardan 1999 yılına kadar olan

dünyada ki üretim miktarı ve ülkelere göre durumu verilmektedir (124). Şekil 18’de ise 1990-1999 yılları arasında Dünya çözünebilir selüloz hamuru üretiminin azalan bir eğilimde olduğu görülmektedir.



Şekil 18. 1990-1999 yılları arasında dünya çözünebilir hamur üretimi

1998 yılında yapraklı ve iğne yapraklı ağaç türlerinden Dünyada şu an en çok kullanılan yöntemler olan ön hidrolize uğramış kraft ve sülfite yöntemleriyle üretilen çözünebilir hamurların miktarları şekil 19’da görülmektedir. Kullanılan odunlardan yapraklı ağaçların daha baskın olduğu ve sülfite yönteminin de halihazırda daha çok kullanılan yöntem olduğu görülmektedir (125), (126).



Şekil 19. Dünya’ da 1998 yılında çözünebilir kağıt hamuru üretiminin ağaç türü ve kullanılan yöntemlere göre değişimi

Tablo 2. Dünyada gözünobilir hamur üretimi durumu (X 1000 mton)

| ÜLKELER | YILLAR | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------|---------|---------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|--|
| | 1961 | 1965 | 1970 | 1975 | 1980 | 1985 | 1988 | 1989 | 1990 | 1991 | 1992 | 1993 | 1994 | 1995 | 1996 | 1997 | 1998 | 1999 | |
| ABD | 1.084,1 | 1.344,5 | 1.547 | 1.436 | 1.368 | 1.068 | 1.240 | 1.293 | 1.173 | 1.243 | 1.255 | 1.277 | 1.293 | 1.197 | 1.095 | 1.004 | 1.003 | 997,9 | |
| Almanya | 367,8 | 404,7 | 379 | 298 | 326 | 325 | 310 | 308 | 276 | -- | 23 | 19 | 23 | 34 | 36 | 25 | 23 | 9 | |
| Ariantin | -- | -- | 4 | 6 | 5 | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | |
| Avusturya | 79,4 | 91,5 | 95,2 | 101 | 120 | 125 | 134 | 137 | 142 | 142 | 148 | 147 | 154 | 154 | 155 | 154 | 158 | 167 | |
| Brezilya | -- | -- | -- | 57 | 80 | 60 | 83 | 78 | 89 | 70 | 70 | 59 | 70 | 69 | 142 | 156 | 134 | 134 | |
| Çekoslovakya | 55,7 | 58,9 | 59,8 | 64 | 52 | 31 | 27 | 45 | 46 | 34 | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | |
| Çek Cumhuri. | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | 15 | 6 | 6 | -- | -- | -- | -- | |
| Çin | -- | -- | -- | -- | -- | 172 | 191 | 198 | 221 | 241 | 250 | 250 | 250 | 250 | 27 | -- | -- | 15 | |
| Fas | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | |
| Finlandiya | 212 | 282 | 282 | 196 | 209 | 140 | 152 | 164 | 121 | 92 | 92 | 92 | 92 | 92 | 92 | 92 | 92 | 92 | |
| Fransa | 74 | 79,5 | 103,4 | 74 | 94 | 8 | 8 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 49 | |
| Güney Afrika | 85 | 144 | 217 | 419 | 420 | 581 | 581 | 390 | 400 | 400 | 498 | 451 | 451 | 420 | 420 | 520 | -- | 476 | |
| Hindistan | -- | -- | -- | 106 | 143 | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 | 160 | 255 | 255 | 255 | 255 | 255 | 255 | 255 | |
| Honduras | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | 1 | 1 | |
| Hong Kong(Çin) | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | 20 | 10 | 10 | 15 | 15 | 15 | 15 | -- | |
| İspanya | 52,7 | 65,9 | 46 | 45 | 53 | 45 | 53 | 64 | 63 | 46 | 25 | 25 | 36 | 36 | 36 | -- | -- | 49 | |
| İsviçre | 414 | 449 | 314 | 316 | 122 | 44 | 248 | 300 | 296 | 319 | 319 | 319 | 319 | 319 | 319 | 319 | 319 | -- | |
| İtalya | 77 | 79 | 76 | 55 | 34 | 30 | 30 | 30 | 30 | 67 | 46 | 34 | 24 | -- | -- | -- | -- | -- | |
| Japonya | 401 | 469,3 | 554 | 280 | 300 | 249 | 177 | 189 | 187 | 172 | 166 | 153 | 140 | 142 | 134 | 126 | 86 | 80 | |
| Kanada | 338,5 | 430,7 | 414 | 226 | 313 | 222 | 266 | 273 | 221 | 219 | 241 | -- | 27 | 27 | 27 | 27 | -- | -- | |
| Meksika | -- | -- | -- | 2 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 123 | |
| Norveç | 125 | 138 | 99 | 94 | 121 | 160 | 180 | 170 | 158 | 148 | 143 | 143 | 72 | 72 | 72 | 72 | 72 | 72 | |
| Polonya | 35,6 | 39,6 | 90,6 | 85 | 97 | 46 | 50 | 50 | 42 | 43 | 47 | 40 | 45 | 46 | 44 | 43 | 43 | 25 | |
| Romanya | -- | -- | -- | 63 | 75 | 74 | 74 | 74 | 74 | 74 | 74 | 74 | 3 | 4 | 3 | 1 | -- | -- | |
| Rusya | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | 320 | 293 | 191 | 210 | 97 | 93 | 99 | -- | |
| Slovakya | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | 13 | 15 | 17 | 67 | 20 | -- | |
| Sri Lanka | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | 5 | 8,7 | 3,2 | 3,2 | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | |
| SSCB | 171 | 253 | 542,3 | 800 | 761 | 895 | 692 | 668 | 668 | 430 | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | |
| Sili | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | 2 | 2 | -- | -- | -- | -- | -- | |
| Türkiye | -- | -- | -- | 15 | 10 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | -- | -- | -- | |
| Yugoslavya | 40 | 48 | 63 | 90 | 50 | 81 | 89 | 99 | 78 | 70 | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | |
| Yeni Zelanda | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | |
| Dünya Toplam | 3.613 | 4.378,4 | 4.929,3 | 4.828 | 4.757 | 4.529 | 4.758 | 4.712 | 4.470 | 3.990,2 | 3.927 | 3.754 | 3.568 | 3.574 | 3.177 | 3.167 | 3.038 | 2.680,9 | |

FAO tarafından 1996 yılında yapılan tahminlere göre 2000 ve 2010 yılı üretimleri için yapılan projeksiyonunda; dünyada 1994 yılı toplam lif (odun hamuru, geri kazanılmış kağıt, yıllık bitkilerden üretilen) 271.30 milyon ton olarak gerçekleşmiş ve 2000 yılında 313.04 milyon ton ve 2010 yılında 396.39 milyon olarak gerçekleşeceği, 1970-1990 yılları arasındaki yıllık artış ortalama % 3.16 olarak gerçekleşmiş, 1994-2010 yılları arasında % 2.40 olarak tahmin edilmektedir (6). Dünyada 1970-1994 yılları arasında üretilen toplam lif miktarı 1970, 1980, 1990 ve 1994 yıllarında sırasıyla 134, 179, 249, 271 milyon ton olarak gerçekleşmiştir.

FAO verilerine göre 1996 yılında dünya ormanlarından 179 milyon ton hamur üretilip tüketildiği, 2010 yılında bu rakamın 208 milyon tona ulaşacağı tahmin edilmektedir. 1996-2010 yılı arasındaki üretim ve tüketimdeki artış miktarının % 16, 1996-2010 yılı arasındaki yıllık artışların ise tahminen % 1.1 olacağı varsayılmaktadır (6).

Dünya toplam kağıt hamuru üretiminde kuşkusuz çeşitli alternatif hammadde kaynakları özellikle yıllık bitkiler bulunmasına rağmen odun üretimin artırılması için özellikle hızlı yetişen tür plantasyonlarının kurulması gerekmektedir. Çeşitli kaynaklardan elde edilen kağıt hamuru miktarları Tablo 3'de görülmektedir (124).

Tablo 3. Dünya kağıt hamuru üretim kapasitesi

| TOPLAM KAPASİTE (Milyon ton) | YILLAR | | | | |
|-----------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 1995 | 1996 | 1997 | 1998 | 1999 |
| Odun Kökenli Kağıt Hamuru Miktarı | 161.7 | 156.4 | 162.3 | 160.3 | 162.0 |
| Yıllık Bitki Hamuru Miktarı | 25.3 | 15.6 | 19.05 | 19.10 | 18.96 |
| Çözünebilir Hamur Üretimi | 3.57 | 3.17 | 3.16 | 2.70 | 2.69 |
| Toplam | 190.57 | 175.17 | 184.51 | 182.10 | 183.65 |

Yıllık bitkiler içinde pamuk lintersleri hammadde olarak önemli rol oynar. Buna karşılık gelen hamur üretimi yılda 200.000 tondur. Yıllık bitkiler gelecekte bu alanda çok az bir öneme sahip olacaklar. İğne yapraklı ve yapraklı ağaç odunlarından elde edilen çözünebilir hamurlar şu anda öne çıkmış olup, fakat gelecekte, yapraklı ağaç odunundan

elde edilen çözünebilir hamur miktarı, iğne yapraklılardan elde edilen çözünebilir hamur miktarını geçecektir (127).

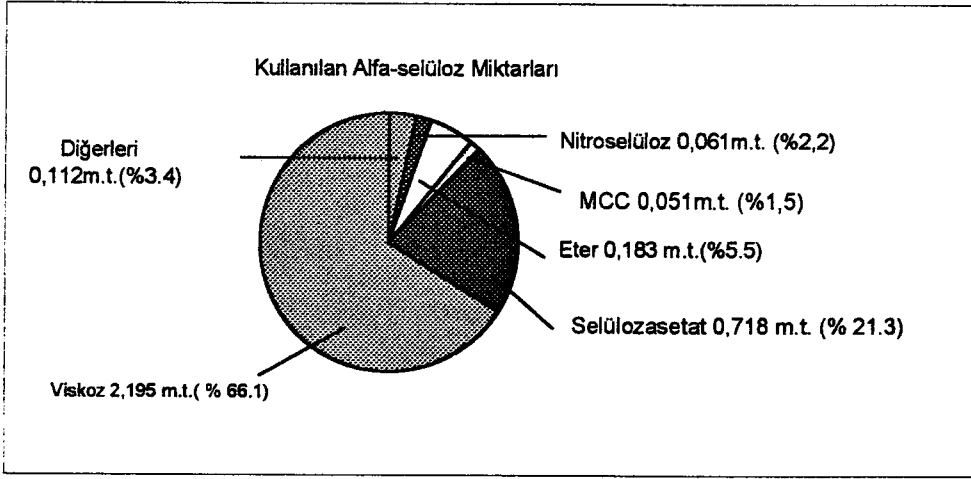
Hamur üretim yöntemleri arasında, sülfite yöntemi önemli olup toplam üretimin 2 / 3' ünü oluşturmaktadır. Bundan sonra gelen önemli yöntem ise Kraft yöntemidir. Çevreye zarar vermeyen yöntemler arasında soda-oksijen, soda/AQ ve ASAM yöntemi sayılabilir. Çözünebilir hamurların üretimi için geliştirilmiş metotların karşılaştırılması, yapraklı ağaç odunlarının ASAM yöntemi için üstün avantajları olmasına dayanmaktadır. Düşük kapasiteli fabrikalarda maliyetlerle ilgili dezavantajları bertaraf edebilen çözünebilir hamur üretimi için bağımsız teknolojilerin geliştirilmesi gereklidir (127).

Selüloz türevlerinin üretiminde hammadde olarak odundan izole edilen çok veya az saflığa sahip selülozlar kullanılmaktadır. Selüloz türevlerinden pek çok son ürünün elde edilebilmesi için üretilecek ürün için aranan bazı spesifikasyonlar (selülozun saflık derecesi ve yapısı vb.) vardır (123).

Genel olarak kimyasal selülozlar yüksek oranda selüloz (% 90-99) içerirler. Bunun yanında az oranda hemiselüloz (% 0.5-10), kalıntı lignin % 0 ve % 0.1'den küçük, ekstraktif maddeleri ise % 0.2'den az oranda ve kül miktarı % 0.1'den az oranda bulunur. Selülozun DP değerinin ve bunun yanında selüloz viskozitesi ve DP'nin yüksek ve düşük olması kullanım yerini etkiler. Bunun yanında beyazlık yada parlaklık derecesi değişir. Bazı ürünlerde parlaklık derecesi % 85 olması yeterli iken bazıları da bunun % 90 ISO' ya çıkması istenir. Kağıt hamuru üretiminde esas ürünün kalitesini, odunun kimyasal yapısı, morfolojisi ve lif yapısı belirler (123).

Son 20 yılda çözünebilir hamurun üretimi ve tüketimi bir gerileme göstermiştir. 1978' de 5 milyon ton olan üretim 1998 'de 2.8 milyon tona düşmüştür. Özellikle 1989 yılında Doğu Avrupa ve Rusya da önemli politik ve ekonomik gelişmeye bağlı olarak bir düşme göstermiştir. Bu dönemde Batı Avrupa da ki üretim de aşırı gerilemiştir (127).

1980 yılında üretilen yaklaşık 3.5 milyon ton çözünebilir hamur, şekil 20'de verilen oranlarda selüloz türevleri endüstrisinde değerlendirilmiştir (123),(128).



Şekil 20. Çözünebilir hamurların selüloz türevleri endüstrisinde kullanım oranları

Çözünebilir Hamur Üretiminin Düşmesinin Sebepleri Aşağıdaki Nedenlerden Dolayıdır:

-Batı Avrupa devletlerinde, uygulanan sistemden ve diğer ürünlerle rekabet edememelerinden kaynaklanan aşağıdaki durum söz konusudur. Bu da üretim masraflarının yüksekliği ve rekabet edememe durumudur. Üretim masraflı olması ise hammadde temini ve işçi maliyetlerinin yüksekliğinden kaynaklanmaktadır. Bunun dışında düşük fabrika kapasiteleri ve teknolojilerinin oldukça eski olması, diğer yandan çevre sorunları ile ilgili problemler üretimin düşmesine sebep olmuştur. Batı Avrupa da biri kapanmak üzere olan toplam 3 adet çözünebilir hamur üreten fabrika bulunmakta olup çalışmakta olan fabrikalar:

- a-Ya entegre çalışmaktalar ya da selülozu başka ürünlere dönüştürmektedirler,
- b-Daha geniş ekonomik imkanlara sahipler,
- c-Selüloz yanında özel ürünler de üretmektedirler,
- d-Çözünebilir hamur üretimi şu an düşük olmakla birlikte yakın gelecekte olası petrol krizi halinde üretimin artacağı beklenmektedir (127).

Dünyada 2000 yılı için çözünebilir hamur olarak 3.3 milyon ton olup, 2005 yılında bu miktarın 3.7 milyon tona çıkacağı tahmin edilmektedir.

Bu güne kadar çözünebilir hamur üretiminde K. Amerika önde olmasına rağmen, son zamanlarda üretimdeki payı azalmıştır. Asya'daki üretim tekstil endüstrisinin merkezi durumundadır. G. Afrika ve G. Amerika'da üretimi gittikçe artacaktır. (127).

Alfa-selüloz oranı düşük olan çözünebilir hamurlardan selofan üretilir. Reincord için yüksek oranda alfa selüloza (% 98) ihtiyaç vardır. Selüloz asetat ve selüloz eterleri için alfa-selüloz oranı yüksek hamurlar gereklidir. Viskoz yöntemi için alfa-selülozun saflığı daha düşüktür. Alfa-selüloz içeriği % 98 olan çözünebilir hamur, tüm üretimin sadece % 10'unu oluşturur ve bunun için hammadde olarak pamuk lintersi kullanılır (127), (129).

Çözünebilir hamur üretimi için hazırlanacak hamurların alfa-selüloz içeriği olabildiğince yüksek olmalıdır. Bu gerçekleştirilirse daha sonra uygulanacak saflaştırma işleminin maliyeti önemli ölçüde azalacaktır (127).

1.4.2. Çözünebilir Hamur Üretimi Üzerine Yapılan Diğer Bazı çalışmalar

Dünyanın en modern çözünebilir hamur fabrikası Bacell S.A., Güney Amerikanın en büyük kağıt hamuru ve kağıt üreticisi Brezilya da Salvador yakınlarında kurulmuştur. Bu fabrikada ön hidrolize uğratılmış kraft yöntemiyle yörede yetişen ökaliptüs türlerinden 1996'nın başından beri yüksek kalitede hamurlar üretilmektedir. Kullanılan hamur üretim teknolojisi, Klabin, Lenzing AG ve birinci hamur üreticisi VAI araştırma grupları arasında ortak geliştirilen Visbatch yöntemi olarak bilinen patentli bir uygulamadır. Yöntemin teknolojisi ve ön hidroliz işleminin uygulamada getirdiği avantajlar, kısa pişirme süresi, düşük enerji gereksinimi, basit ve kesin proses kontrolü yanında elde edilen ürünün homojen ve yüksek kalite özelliklerini sergilemesidir. Elde edilen hamurlar OO-A-ZQ-P kademeleri uygulanarak ağartılmaktadır. Ön hidrolizli kraft yöntemiyle hamurları üretilen çözünebilir hamurlar sınırlı bir moleküler ağırlık dağılımı, viskoz üretimi sırasında meydana gelen degradasyon reaksiyonlarına karşı dirençli, yüksek ve homojen bir reaktiviteye sahip olmasıyla tanınırlar. Bu tip çözünebilir hamurlardan üretilen viskoz lifleri iyi özellikte ve aynı zamanda yüksek ürün kalitesine sahiptir. Bu yeni çözünebilir hamur üretim yönteminin uygulanmasıyla maliyeti oldukça yüksek olan soğuk alkali

safılaştırmaya gerek kalmadan ökalıptüs türlerinden düşük hemiselüloz içeriğine sahip özellikte ve yüksek saflık isteyen selüloz asetat üretimi mümkün olmuştur (126). Kısaca yüksek saflıkta çözünebilir hamurların üretimi için geliştirilen bu yeni teknoloji ön hidrolizin ardından uygulanan kraft pişirmesi ve elde edilen hamurun klorsuz ağartma teknikleri ile ağartılmasını içerir. Yerel ökalıptüs türleri (E. grandis, E. urophylla, E. urograndis) hammadde olarak kullanılmaktadır. Sonuç olarak Bacell S.A. da üretilen hamurların iki farklı saflık dercesine sahiptir. Birincisi, viskozite değerleri 350-600 ml/g, alfa-selüloz oranı % 96.5-97.0 olan standart kalitesi ve viskoz üretimi için öncelikle kullanılan % 88-90 ISO parlaklığına sahip hamurlar; ikincisi yüksek saflığa sahip % 97.5-98.0 alfa-selüloz içerikli, viskozite değerleri ise 500-600 ml/g arasında değişen ve % 91.0-92.0 ISO parlaklığına sahip selüloz asetat üretimi için uygun olan daha yüksek kaliteli hamurlardır (126).

Çözünebilir selüloz üretimi ile ilgili araştırmalar çok eskiye dayanmakla birlikte yeni modern yöntemlerde alfa-selüloz bileşimini artıracak ve patentli uygulamalar yaygındır. Temel olarak ön hidrolizli alkali pişirmelerle veya ön hidrolizsiz kademedan sonra asidik veya alkali pişirme metotlarından birisi yapılmakta, daha sonra ağartma ve bunu takiben sıcak yada soğuk alkali saflaştırma ile arzulanan nitelikte hamur elde edilebilmektedir (114), (130), (131), (132).

Ön hidroliz işleme tabi tutulmuş kayın odunundan kükürtsüz pişirme çözeltisi ile yüksek alfa-selüloz içeriğine sahip hamur üretimine yönelik bir çalışmada izotermal ön hidrolizinin kinetiği 160-170 °C' de araştırılmıştır. Hemiselülozun hidrolizi iki aşamalıdır. Bu iki aşama yavaş ve hızlı hidroliz olmak üzere sıcaklığa bağlıdır. Ön hidrolize tabi tutulmuş yongaların lignin içeriği ön hidroliz aşamasında hamurda oran olarak artmıştır. Çünkü hemiselüloz içerikleri kolayca uzaklaşmaktadır. Maksimum lignin içeriği 45-60 dakika içerisinde ve 160 °C de izotermal hidroliz işleminde elde edilmiştir. Verimdeki düşüş % 82-80 olmuştur. 170 °C'de verim düşüşü ise % 70-68 olmuştur. Ön hidroliz sırasında 160 °C sıcaklıkta odundaki ligninin % 5'i, 170 °C sıcaklıkta ise % 10'u çözülmektedir. Odunda varolan tüm hemiselüloz parçalarının ekstraksiyonu 160 °C 5 saatlik ön hidroliz süresinden sonra ve 170 °C ise de 80 dakika süreyle elde edilmiştir. Yüksek saflıkta çözünebilir hamurlar odun maddesinden % 30'luk kayıpla yapraklı ağaçlara ön hidroliz uygulandığında ve antrakınon katalizli alkali pişirme uygulandığında

elde edilmiştir. Üretilen hamur % 97'nin üzerinde yüksek alfa selüloz içeriğine sahiptir. Sülfürsüz delignifikasyonun uygulanması ve ağartmada daha düşük oranlı klor tüketimiyle (% 1.5-1.7) daha az çevresel kirliliğe sebep olduğu bildirilmiştir (133).

Bulgaristan da üç farklı kavak türünden kraft yöntemiyle çözünebilir tipte hamur üretmek için yapılan çalışmada, selülozu daha az bozundurmamak, pentozanları hızlı çözünmesini temin etmek için su ile ön hidroliz uygulanmıştır. Materyal olarak her üç kavak türü yongaları karıştırılarak kullanılmıştır. Sonuçta, hamur verimi, pentozan içeriği, hidroliz ortamının asiditesi hidroliz süresine bağlı olarak incelenmiştir. 150 dakikalık ön hidroliz süresinde I-214, P. vernirubens, P. bachilierinin türlerinde meydana gelen pentozan kayıpları sırasıyla % 66.4, % 63.4, % 59.5 olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak her üç klonun karıştırılarak ön hidroliz uygulanabileceği anlaşılmıştır. Ayrıca ön hidrolize uğramış hamurlar için en uygun pişirme koşulları belirlenmiştir. Türler tek olarak ve karışık olarak kullanıldığında ağartma ve hamur için memnun edici sonuçlar elde edilmiştir (134).

Rayon üretimine uygun çözünebilir hamur üretimine yönelik bir çalışmada, dört farklı yerden alınan kayın türlerinden ön hidrolize uğramış kraft yöntemi uygulanmıştır. Pişirmenin ardından elde edilen hamur geleneksel yöntemlerle ağartılmıştır. Normal hamur verimi orijinal kuru odun üzerinden % 38.8'dir. Optimum ön hidroliz şartları 170 °C'ye çıkış süresi olarak 40 dakika ve bu sıcaklıkta 90 dakika muameleyi içermektedir. Elde edilen hamur verimi % 32 civarında kalmıştır. Odun maddesinin çözülmesinde sıcaklık ve sürenin etkisi üzerine çalışma Arrhenius' un denkleminde bir 'ön hidroliz' faktörü geliştirilmiştir. Rayon üretimi için % 96.8 alfa-selüloz içeriğine sahip çözünebilir hamur üretilmiştir. Ağartma öncesi bir soğuk alkali saflaştırma uygulanarak alfa-selüloz oranı daha yüksek çözünebilir hamur üretilbileceğini göstermişlerdir (135).

Çözünebilir hamur üretimi yapraklı ağaçların kullanımında yeni yaklaşımlar adlı çalışmada; karışık ve yalnız olarak kavak, huş, akasya, meşe, kayın ve gürgen ağaçlarının çözünebilir hamur eldesi için uygun olduğu bildirilmiştir. Yüksek alfa selüloz içerikli ve parlaklığı yüksek olan hamurlar sözü edilen ağaç türlerinin çoğundan hazırlanabilmektedir.

Huş hamuru genellikle daha düşük kalite; kavak hamuru ise düşük parlaklık özelliği sergilemiştir (136).

Peru'da yapılan bir çalışmada Jagaranda copaia'dan ön hidrolizli sülfat yöntemiyle çözünebilir selüloz elde edilmiştir. Ağartma safhası geleneksel çok kademeli CECEH' dir. Hamur verimi % 37.5 ile % 43.0 oranları arasında değişmektedir. Ön hidroliz sonrasında pentozanların % 60 tan daha fazla miktarı uzaklaştırılmıştır. Elde edilen hamurun alfa-selüloz oranı ise % 90 olarak bulunmuştur. Hamurun polimerizasyon değeri 440 ile 548 arasında bulunmuştur (137).

Rusya'da melez odunundan yüksek kaliteli kord ipi üretimine yönelik bir çalışmada ön hidrolizli kraft yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar sarıçamdan üretilen çözünebilir hamurlar ile karşılaştırılmıştır. Su ile yapılan hidroliz, meleze göre çam odunundan daha çok miktarda karbonhidratı uzaklaştırmıştır. Melezden üretilen hamurun alfa-selüloz içeriği % 96.7 iken çamdan elde edilen hamurun ise % 95.7'dir. Viskoz üretimi için melez odunu hamurunun kalitesi çam odununun kalitesinden oldukça üstündür. Öyle ki alkaliyle yapılan 'safılaştırma' işlemi ile hamurdaki kalıntı hemiselülozlar büyük oranda uzaklaştırılmaktadır (138).

Ökaliptüs globulus odunundan ön hidrolizli kraft yöntemiyle çözünebilir hamur elde etme üzerine yapılan çalışmada tekstil rayon üretimine uygun çözünebilir bir hamur üretimi Peru'da yetişen 10 yaşındaki ağaç odunlarından elde edilmiştir. Üretilen hamurlar alfa-selüloz içeriği % 94.54, pentozanlar % 3.9, kül oranı % 0.15 ve ekstraktifler % 0.31, verim ise % 34.37 olarak bulunmuştur (139).

Filipinlerde yetişen Casuarina rumphiana (agoho del monte) den üretilen çözünebilir hamurların kalitesi belirlenirken; ağartılmış kraft hamurları için hamur verimi, parlaklık ve viskozite belirlenmiştir ve kimyasal analizleri yapılmıştır. Yüksek alfa-selüloz içeriği, düşük pentozan oranı ve viskoz üretimine uygun bir viskoziteye sahip iyi kalitede hamurlar elde edilmiştir (140).

Filipinler'de ön hidrolizli kraft yöntemiyle Almon (*Shorea almon* Foxw.) dan yüksek alfa-selüloz içerikli hamurların hazırlanması konusunda yapılan bir çalışmada üretilen hamurun dört safhalı bir ağartmaya tabi tutulmasıyla ticari çözünebilir hamurun gerektirdiği değerler elde edilmiştir (141).

Çözünebilir hamurların üretimi için *Pinus caribaea*'nın uygunluğunun araştırıldığı çalışmada, basit kraft pişirmesi ve ağartma yöntemiyle çözünebilir hamurların üretiminin mümkün olmadığı görülmüştür. Bir ön hidroliz uygulamasının ardından kraft pişirmesi yapıp, klordioksit kademesini içeren beş kademeli ağartma ile % 33 verimde ve % 96 alfa-selüloz içeriğinde hamur elde edilmiştir. Ticari çözünebilir hamurlarla karşılaştırıldığında, bu hamurların düşük parlaklığa ve viskoziteye sahip olduğu fakat kalitesinin bazı amaçlar için kabul edilebilir düzeyde olduğu rapor edilmiştir (142).

Filipinlerdeki (Laguna'da) Orman Ürünleri Araştırma laboratuvarında *Rhizophora mucronata* Lam.'dan ön hidrolizli, sülfat pişirmesiyle ve çok kademeli ağartma uygulanarak çözünür hamur üretimi araştırılmıştır. Ön hidroliz, pişirme süresi ve hamur verimindeki kimyasal oranların etkileri, ağartma ve hamurun kimyasal özellikleri karşılaştırılmıştır. Ön hidrolizli sülfat hamurlarından çözünebilir hamurların üretimi için uygulanan ağartma şartları uygulanmıştır. Yüksek-alfa hamurlarının verimi % 31.05 olup *R. mucronata* dan üretilen hamurların viskoz-rayon üretimi için gerekli minimum spesifikasyonlara sahip olduğu görülmüştür (143).

Diğer bir çalışmada ön hidrolize uğramış şeker kamışından soda ve soda-AQ yöntemiyle hamur üretilmiştir. Soda yöntemi ile yapılan pişirmede verim % 32.8 iken hamurdaki alfa-selüloz oranı % 92, pentozan oranı ise %7.1 iken, % 0.05' lik antrakinon katkısıyla verim % 4.2 lik bir artışla % 37'ye yükselmiştir. Ancak hamurdaki alfa selüloz oranı küçük bir azalmayla % 91.1'e düşmüş; pentozan oranı ise %1'lik artışla % 8.1'e yükselmiştir. AQ oranı artırıldığında verimde ve alfa selüloz oranında azalma, pentozan oranında ise artış olduğu görülmüştür (144).

Soda-EDA pişirmesinde, % 10 EDA varlığında normal soda pişirmesine göre verim, alfa-selüloz ve DP değerleri artmış, pentozan oranı ise azalmıştır (144).

Etilendiamin'li pişirmede, amin konsantrasyonuna bağlı olarak soda ve kraft hamurlarından daha yüksek alfa selüloz içeriğine sahip hamurlar elde edilmiştir. Bunun yanında EDA'nın pişirmede bulunması delignifikasyonu artırmıştır (145).

Organik solventlerin sulu çözeltileriyle Hindistan şeker kamışından elde edilen hamurlar daha yüksek verim ve ağartılabilirliğe sahiptir. Yöntem geleneksel kraft yönteminden çok daha ekonomik ve daha çevreci olarak kabul edilmektedir (144), (146).

Daha yüksek polar aprotik solventlerin (formamide ve dimetilformamide) varlığında bagastan hamur eldesi ve ağartılması sırasında reaksiyon ortama ilave edilmesiyle daha açık ve kabul edilebilir yapıda ve daha iyi kimyasal reaktiviteye sahip yüksek alfa selüloz içeriğine sahip çözünebilir hamur elde edilmektedir. Formamide ve dimetilformamid kullanılmadan elde edilen hamurlarda, alfa selüloz oranını düşük çıkmaktadır. Bununla birlikte, formamide veya dimetilformamide kullanımının azaltılması ile elde edilen hamurların kimyasal reaktivitesi artmaktadır. Mısırdaki üretilen şeker kamışı HCl ve H₂SO₄'le ön hidrolize uğratılmıştır. Sonraki aşamada alkali hamur eldesi sırasında farklı konsantrasyonlarda formamide ve dimetilformamide ilavesiyle hamurlar elde edilmiştir. Ağartma işlemi çok safhali olarak birinci adımda klor, ikinci adımda ekstraksiyon (bu safhada farklı konsantrasyonlarda formamide ve dimetil formamide kullanıldı), üçüncü ve son safhada ise hipoklorit kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre alfa selüloz içeriği % 89.1-% 94.5 arasında değişmekte ve pentozan oranları ise % 11.4-3.8 arasında değişmektedir. Formamide ve dimetil formamid kullanımıyla alfa selüloz içeriğinde göze çarpan şekilde artış olmamakla birlikte az miktarda katılmasıyla bile hamurun kimyasal reaktivitesini iyileştirmiştir (147).

Mısır'da yapılan bir diğer çalışmada, şeker kamışı bagasından sülfürik asit ön hidrolizinden sonra soda hamurları üretilmiştir. Elde edilen hamurlar üç kademeli ağartma (klor, ekstraksiyon ve hipoklorit) işlemine tabi tutulmuştur. Soda pişirmesi esnasında farklı konsantrasyonlarda etanol-su karışımı ve dioksan-su ilavesiyle çalışma yapılmıştır. Analizler sonucunda çözünebilir hamur verimi % 30.0-35.8, alfa-selüloz % 86.2-92.5, pentozan % 10.5-4.8, kül % 0.1-0.4 oranları arasında değişmektedir. Yukarıda belirtilen

hamur üretim ve ağartma ile ilgili parametrelerin hamurun kimyasal, fiziksel ve sub-mikroskopik özelliklerine ve kimyasal reaktifliklerine etkisi olduğu görülmüştür (148).

Finlandiya'da huş odunu ve buğday saplarından IDE ve soda-etanol yöntemine göre hazırlanmış hamurlar üç kademeli DED ile ağartmaya uğratılmıştır. Sonuç olarak IDE yöntemiyle elde edilen ve ağartma işlemi uygulanan huş odunu hamuru, son derece reaktif ve alfa-selüloz içeriği düşük çözünebilir hamurlar olarak yüksek kaliteli süper emici sünger (sponge) yapmaya elverişli bulunmuştur. Buğday saplarından üretilen IDE hamurları ise selüloz modifikasyonları için uygun bulunmuştur (149).

Bir diğer araştırmada çözünebilir hamur üretiminde holoselüloz diye bilinen karbonhidrat kompleksleri kullanılmıştır. Holoselülozlar seçici delignifikasyon ile ladin odunundan Wise'nin metoduyla diğer bileşenlerden izole edilmiştir. Bu seçici delignifikasyon metodu karbonhidrat bileşenlerinin iyi bir şekilde korunmasını sağlar. Acetosolv metodu temel alınarak, katalizör olarak $AlCl_3$ kullanılarak lignin içeriği % 0.5-9.8 olan preperatlar hazırlamak mümkündür. Lignin içeriğini daha aşağı düşürmek mümkün değildir. $AlCl_3$ 'ün katalizör olarak kullanıldığı koşullarda önemsiz safsızlıkları bulunan % 90-91 alfa-selüloz içeriğine sahip çözünebilir hamur üretilmiştir. Reaksiyon ortamında katalizörlerin varlığı hemiselülozların (büyük oranda pentozanlar) bozunarak uzaklaşmasına yol açar. Son üründeki pentozan miktarı katalizör olarak $AlCl_3$ kullanıldığında % 6.8 ve HCl kullanıldığında ise % 7.1 dir. Elde edilen verilerden de görüleceği gibi $AlCl_3$ 'ün hemiselülozlar üzerine yıkıcı etkisi belirgindir (150).

Oltman ve çalışma arkadaşları, ASAM yöntemiyle çamdan kaliteli kağıtlık hamur; kayından ise çözünebilir hamur üretimi üzerine çalışmışlardır. Bütün hamurlar ozon ağartmasından önce oksijen ağartmasına tabi tutulmuştur. Oksijen ağartması sonucu % 94.7 alfa-selüloz oranında hamur elde edilmiştir. Ozon ağartma işlemi ise orta ve yüksek konsantrasyonlarda yapılmıştır. Orta ve yüksek konsantrasyonlarda ozonla ağartılan hamurların sırasıyla kappa numaralar 3.5 ve 3.4 tür. Kayın ön hidrolize uğramış ASAM hamuru çözünebilir hamurları yüksek DP seviyesini korurken yüksek alfa-selüloz içeriği ve düşük kappa numarası sağlamaktadır. Daha yüksek ozon tüketimiyle birlikte R_{10} (alfa-selüloz) oranı az miktarda düşmekte halbuki R_{18} değeri ise artmaktadır. Bu hamurların

hemiselüloz içeriğinde bir azalma ve selülozun düşük molekül ağırlıklı fraksiyonunda bir artış belirlenmiştir. Orta ve yüksek konsantrasyonda ozon tüketimi elde edilen alfa selüloz oranını çok az etkilemektedir. Orta konsantrasyonlu ozon ağartması yüksek konsantrasyonlu ozon ağartmasından alfa-selüloz oranı bakımından çok az miktarda düşük olmak üzere yaklaşık olarak % 95 alfa-selüloz oranına sahiptirler (151).

Macaristan da yapılan bir çalışmada kraft yöntemiyle buğday sapsarı ve kendirden çözünebilir hamur elde edilmiştir. Buğday sapsarından elde edilen kraft çözünebilir hamurların optimum şartlardaki bazı kimyasal özellikleri şöyledir; alfa selüloz % 90.62, kül miktarı % 0.26, bakır ayısı % 0.27 oranlarında bulunmuştur. Kendir için ise; alfa selüloz miktarı % 92.67, kül miktarı % 0.21, bakır sayısı % 0.36 olarak bulunmuştur. Bulunan sonuçlar selüloz türevlerinin üretimi için bu hammaddelerin kullanılabilirliğini göstermiştir (152).

Yıllık bitkilerin rayon selülozu üretiminde değerlendirilme imkanları üzerine yapılan bir çalışmada; buğday, tütün ve ayçiçeği sapsarı soda, soda-O₂, NSSC ve kraft yöntemleri ile pişirilmiştir. Pişirme işlemlerinden önce su ile ön hidroliz işlemi yapılmıştır. Bütün pişirme metodlarının uygulanması sonunda çözünebilir selüloz elde edilmesine karşılık, en uygun pişirme prosesleri kraft ve soda yöntemi olarak bulunmuştur. Elde edilen hamurların yüksek alfa-selüloz içeriği gerektiren nitroselüloz ve selüloz asetat gibi ürünlerin eldesinde kullanılmasına olanak yoktur. Bu hamurlar ancak selefon, sun'i ipek, selüloz eterleri üretiminde kullanılabilir bulunmuştur (101).

Son yıllarda İtalya'da göl kamışından sülfat pişirmesi ile bir ön hidroliz işleminden sonra sülfat pişirmesi ile çözünebilir hamur elde edilebileceği bildirilmektedir. Ön hidroliz ve ardından yapılan sülfat pişirmesi İkinci dünya savaşından önce ve savaş yıllarında Almanya'da viskoz rayon üretimi için yıllık bitkiler üzerinde denenmiştir. Silis içeriği problemler çıkarmasına rağmen, ön hidrolizli kraft yöntemi ile tahıl sapından üretilen hamur sıcak ve soğuk alkali saflaştırma vasıtası ile selüloz asetat yapımına uygun hamur elde edilmiş, ancak hamur verimi % 30'un aşağısında kalmıştır (101).

Çözünebilir hamur üretimi için jüt atıkları da kullanılmıştır. Ön hidroliz sülfat yöntemi uygulanmıştır. Ön hidroliz kademesi 170 °C 'de, 120 dakikada, çözelti/sap oranı 1/5 olarak su ile yapılmıştır. Sülfat pişirmesinde % 20 sülfidite, % 18 sodyum hidroksit çözeltisi ile çözelti/sap oranı 1/5 olarak 165 °C 'de, 90 dakika pişirme yapılmış daha sonra elde edilen hamur klorlama, alkali ekstraksiyon, hipoklorit ağartması, alkali ekstraksiyonu, hipoklorit ağartması, klor dioksit kademesi ile ağartılmış, son ürün % 3'lük HCl ile muamele edilerek kül giderme işlemine tabi tutularak rayon hamuru elde edildiği bildirilmektedir (153).

Kimyasal özellikleri açısından yıllık bitkileri andıran şeker akça ağacından asit hidrolizinden sonra ve sülfat yöntemi ile üretilen hamurlar sıcak alkali ekstraksiyonu uygulanarak pentozan oranı çok düşük çözünebilir hamur elde edilmiştir. Alkali ekstraksiyonunda sodyum hidroksit konsantrasyonu çok yüksek tutulduğundan yöntem ekonomik bulunmamıştır (154).

Tropik yapraklı ağaçlardan Coique, tepa ve Ulmo'dan viskoz rayon yapımına uygun hamurun üretilebilirliği araştırılmıştır. Her üç tür üzerinde su ile ön hidroliz veya ön hidrolizsiz NSSC yöntemi ile, su ile ön hidrolizli kraft ve sülfat yöntemi pişirmeleri ile elde edilen hamurlar klorlama, alkali ekstraksiyonu, hipoklorit ağartması, ve asidik ekstraksiyonla saflaştırılmıştır. % 2-7,5 pentozan içeren saflaştırılmış selülozlarda verim % 38-45 arasındadır. Üç ağaç türünden elde edilen hamurun kimyasal analizler sonucunda viskoz rayon üretimi için uygun olduğu bildirilmiştir (155).

Kavak odunun asetik asit ve formik asit karışımıyla (formacell yöntemi) pişirilmesi üzerine sıcaklığın ve su içeriğinin etkisi incelenmiştir. Seçilen hamurlar farklı ağartma kademeleri kullanılarak ağartılmıştır. Asetik asitle ozonlu ön ağartmadan sonra, perasetik ağartması, alkali ilave etmeksizin ya butilasetat ve asetik asit ya da su ile % 88 ISO parlaklığının üzerine çıkılmıştır. Bundan başka, perasetik ağartmasında alkali ekstraksiyonun ve pH'nin etkisi araştırılması sonucunda alkali ekstraksiyonun yanında pH'nin da önemli bir parametre olduğu anlaşılmıştır. Sonuç olarak kavaktan iyi kaliteli kağıt üretimi için, verimin düşmesini önlemek, hemiselüloz ve viskozite kayıplarını önlemek için sıcaklık 155 °C'yi aşmamalıdır. Çözünebilir hamur üretimi için ise 165 °C

sıcaklık uygulaması; verim, saflık ve viskozite için uygun bir sıcaklıktır. Reaksiyon süresi 120 dakikanın üzerine çıkarılırsa elde edilen hamurun alfa-selüloz içeriğini bir miktar daha artırmak mümkün olabilir (156).

Formacell yöntemle kavaktan üretilen hamurların kapa numaraları 2 ye kadar indirilebilmiştir. Yüksek kaliteli kağıt hamuru üretimi için sıcaklık 165 °C nin altında ve pişirme çözeltisinin su içeriği düşük olmalıdır. Çözünebilir hamurların üretimi için, pişirme sıcaklığı 165 °C ve pişirme çözeltisinin su içeriği % 15 veya daha yüksek, hemiselüloz içeriği % 4'ün altında olması yüksek saflıkta hamurların üretimini mümkün kılar (157).

Şeker kamışından çözünebilir hamurların hazırlanması için optimize edilen şartlar: 120 °C sıcaklıkta ve 90 dakikada sülfürik asitle ön hidroliz, daha sonra sulu NaOH çözeltisiyle 165 °C de 120 dakika için katalizör olarak % 0.05 AQ varlığında muamele ve son olarak geleneksel dört basamaklı klor kökenli ağartma (CEHD) uygulanmıştır. Üretilen çözünebilir hamurların alfa-selüloz, pentozan, kül ve polimerizasyon derecesi sırasıyla % 95, % 3.4, % 0.15 ve 780 cm³/g 'dır. Asetillenme homojen çözünme şartları altında piridinin varlığındaki % 9 LiCl/N,N-dimetilasetamitle asetil kloridle reaksiyon, veya N,N-dimetil-anilin kataliziyle doğal polimerlerin degradasyona uğramadan asetat esterlerinin asetilasyon derecesinin değeri 2.65±0.10 dir (158).

Şeker kamışı kullanılarak yapılan bir diğer araştırmada, selüloz, lignin ve hemiselüloz bileşenlerini birbirinden ayırmak için bir buhar patlaması uygulanmıştır. Delignifikasyon sonrası, selüloz fraksiyonu bir kısa ağartma kademesi PEH (hidrojen peroksit, alkali ekstraksiyonu, sodyum hipoklorit) uğratılmıştır. Son ürün yeterli kimyasal reaktiviteye sahip bütün selüloz türevleri ve modifikasyonları için ideal bir başlangıç hammaddesi olarak kullanılabilceği ve gerekli saflığa ulaşabileceği belirlenmiştir. Şeker kamışı 190 °C de buharla 15 dakika muamele edilmiştir. Delignifikasyon % 5 hamur konsantrasyonunda, % 1 NaOH ve 100 °C de 60 dakika olarak uygulanmıştır. Ağartma işleminden sonra çözünebilir hamurun oran olarak % 91.4 alfa-selüloz, % 2.03 lignin, % 0.4'lük düşük kül değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir (159).

Çözünebilir hamurların reaktivitesinin araştırılması için yapılan bir çalışmada ladin odunu sülfite yöntemi ile pişirildikten sonra ağartma kademeleri olarak CEHH (E=sıcak alkali ekstraksiyon) uygulanmıştır. Sonuçlara göre bu hamurlar daha yüksek bir alfa selüloz içeriğine sahip viskoz üretiminde kullanılacak normal kontrol hamuruyla karşılaştırıldığında reaktivitesi daha iyi bulunmuştur. Ağartılmış hamurların alfa-selüloz içeriği % 90.5-91.5 oranları arasında olup, düşük kapp ve viskozite değerlerine sahiptir. Hamurun reaktivitesinin artırılmasının iki yolu vardır. İlk olarak selüloz zincirlerinin moleküler ağırlık dağılımı elektron ışını yoluyla daraltılabilir ve polimerizasyon derecesi azaltılabilir. İkinci olarak ise asit hidroliz yoluyla lignosülfonatlar delignifiye edilmektedir. Selüloz zincirleri bu yolla da kısaltılabilir. Bu hamurlardan üretilen viskoz hamurunun iyi bir kaliteye sahip olduğu bildirilmiştir (160).

Laboratuvar şartlarında yıllık bitkilerden milox yöntemiyle üretilen çözünebilir hamurların alfa selüloz içerikleri % 94-96, alkali muameleye karşı dirençleri $R_{10} = \% 93-97$, $R_{18} = \% 95-98$ ve üniform bir moleküler ağırlık dağılımına sahiptir. Pamuk lintersine yakın benzerlikte yüksek alfa selüloz içerikli milox hamurları sentetik tekstil lifleri ve selüloz türevleri endüstrisi için önemli bir hammaddedir. Daha sonra Finlandiya'da bir firma laboratuvar şartlarında başarılı olan bu yöntemi pilot tesis ölçeğinde uygulamaya koymuştur. Milox yöntemiyle yıllık bitkilerden elde edilen çözünebilir hamurlardan viskoz lifi üretimi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir (161).

Geri kazanılmış kağıtlardan enzim kullanarak çözünebilir hamur üretimi üzerine yapılan bir çalışmada; çözünebilir hamur üretimi için benzer kimyasal özelliklerde, kuru halde ve ticari olarak bol miktarda temin edilebilen, ağartılmış yapraklı ağaç kraft lifleri ve yüksek kaliteli geri kazanılmış yapraklı ağaç kökenli kağıtlar hammadde olarak kullanılmıştır. İlk adımda soğuk alkali saflaştırma, xylanase işlemi ve bir ikinci soğuk alkali saflaştırma etkili bir şekilde hemiselülozlar uzaklaştırılabilir. Sonuçta, yüksek alfa-selüloz içeriği ve kabul edilebilir bir viskoziteye sahip hamurlar üretilmiştir (162).

1.4.3. Çözünebilir Hamurun Özellikleri

Çözünebilir selüloz lifleri adlarından da anlaşılacağı gibi, selüloz makromoleküllerinden oluşmaktadır. Bu liflerdeki selüloz makromolekülleri ile pamuk, keten ve odun gibi doğal liflerdeki selüloz makromolekülleri arasındaki en önemli

farklılık, çözünebilir selüloz liflerini oluşturan makromoleküllerin ortalama polimerizasyon derecelerinin çok daha düşük oluşudur.

Yüksek viskoziteye sahip çözeltilerin küçük düze deliklerinden düzgün bir şekilde geçmesi için daha yüksek basınç gerektirdiğinden dolayı selüloz makromoleküllerinin kısmen parçalanması istenmektedir. Sadece özel viskoz lifleri için özel düzeler hazırlanmaktadır (110).

Çözünebilir hamur eldesinde hammadde olarak kullanılan odun veya lintersin ortalama polimerizasyon dereceleri esasında çok düşük değildir. Fakat makromoleküllerin polimerizasyon dereceleri ne kadar yüksek olursa, bunların çözeltilerinin viskozitesi de o kadar yüksek olmaktadır. Tablo 4’de selüloz ve çeşitli çözünebilir selüloz liflerinin polimerizasyon dereceleri görülmektedir (9).

Tablo 4. Selüloz ve çeşitli çözünebilir selüloz lifi tiplerini oluşturan selüloz makromoleküllerinin polimerizasyon dereceleri

| Lif Tipleri | Polimerizasyon Derecesi (DP) |
|------------------------------------|------------------------------|
| Normal çözünebilir hamur | 600-1000 |
| Yüksek nitelikte çözünebilir hamur | 1300-1750 |
| Lintersler (ağartılmış) | 1600-1800 |
| Normal viskoz lifleri | 250-350 |
| Özel viskoz lifleri | 450-800 |
| Bakır ipeği lifleri | 500-600 |

Polimerizasyon derecesi 150’nin altında olan selüloz makromoleküllerinden işe yarar lifler eldesi mümkün değildir. Bir taraftan kopma dayanımları çok düşük olmakta, diğer taraftan bazlar içerisinde çözünürlük tehlikeli boyutlara ulaşmaktadır. Bu nedenle, lif eldesinde kullanılacak selüloz makromoleküllerinin polimerizasyon derecelerinin en azından 200’ü üstünde olması gerekir. Staudinger’e göre, 200 ile 700 arasında polimerizasyon derecesi arttıkça, buna paralel olarak kopma dayanımları da artmaktadır. Fakat polimerizasyon derecesi 700’ün üstündeki değerlerde artırılırsa, kopma dayanımlarında fazla bir artış meydana gelmemektedir (110).

Kısa selüloz makromoleküllerinden (200-700) oluşan liflere, lif eksenine paralel yönde bir kuvvet etki ettirildiğinde, aralarındaki çekim kuvvetleri zayıf olduğundan, makromoleküller ve bunların oluşturduğu kristalitler birbiri üzerinden kayarak, liflerin kopmasına yol açmaktadırlar. Makromoleküller uzadıkça aralarındaki çekim kuvvetleri de artacağından, bu çekim kuvvetlerinin aşılması makromoleküllerin birbiri üzerinden kayması, dolayısıyla liflerin kopması zorlaşacaktır (110).

Polimerizasyon derecesi 700 ün üzerinde ise makromoleküller arasındaki çekim kuvvetleri yeterince artmış olacağından, liflerde kopma, makromoleküllerin, liflerde birbiri üzerinden kayması şeklinden ziyade, makromoleküler zincirlerin kopması şeklinde olmaya başlamaktadır.

Çözünebilir selüloz makromoleküllerinin DP'lerinin düşük olmasının önemli bir sonucu da bu liflerin yaş dayanımlarının kuru dayanımlarına göre çok daha düşük çıkmasıdır.

Çözünebilir selülozları doğal selüloz liflerinden ayıran ikinci bir durum da, moleküler üstü yapının (lif morfolojisinin) farklı oluşudur. Kısa olan selüloz makromolekülleri lif içerisinde de pek düzgün bir şekilde yerleşmemektedirler. Dolayısıyla bu liflerin % 60-65'ini amorf bölgeler oluşturmaktadır, düzgün yerleşme bunlar arasındaki çekim kuvvetlerinin az olmasına diğer taraftan da su ve kimyasalların liflere etkisi daha fazla olmaktadır (110).

Yüksek dayanımlı viskoz liflerinde ise selüloz makromoleküllerinin yerleşimi daha düzgündür ve amorf bölgeler daha azdır. Liflerin kopması amorf makromoleküllerin birbiri üzerinden kaymasıyla değil makromoleküler zincirin kopması şeklindedir. Böylece hem kuru kopma dayanımları hem de yaş kopma dayanımları normal viskoz liflerine göre düşük çıkmamaktadır (110).

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Deneme Materyali

2.1.1. Kavak Odununun Botanik, Ekolojik, Kimyasal ve Teknolojik Özellikleri

Kavaklar (*Populus L.*), Spermatophyta (tohumlu bitkiler) grubunun, Angiospermae (kapalı tohumlular) alt şubesine bağlı Dicotyledonae (iki çenekliler) sınıfına giren Monochlamydeae alt sınıfının, Salicales takımına ait Salicaceae familyası içinde yer alırlar. Bir cinsli ve iki evcikli olan kavaklar anemogamdır. Çiçek tozları dişi çiçeklere rüzgarla taşınmaktadır (8).

Bütün örnekleri boylu ağaç halini alan *Populus* (kavak) cinsinin her iki yarı kürenin ılıman yerlerinde yayılmış olan yüzden fazla türü, bir çok varyetesi ve her gün yenileri elde edilen sayısız melezleri ve klonları vardır (163), (164).

Kavak cinsine giren türler, çeşitli ayrıntılarına göre 5 seksiyon altında toplanarak incelenmektedir.

Kavaklar, tüm taksonları boylu ağaç halinde olan odunsu bitkilerdir. Tomurcuklar çok pullu ve sürgünle bir aç y yaparak dizilirler, uzun ve kısa sürgünleri bulunur. Tomurcuklar üzerinde çoğu kez yapışkan bir madde vardır, dizilişleri almaçlıdır. Sürgün özü beş kollu, yıldız biçimindedir. Genellikle uzun saplı yapraklar değişik biçim ve boyutlardadır. Yumurta-elips, üç köşeli, baklava dilimi, kenarları çoğunlukla tam bazen kaba dişli, ender olarak da lobludur.(165).

Kavakların traheleri dağınık, hafif ve yumuşak odunları vardır. Özışınları tek sıralıdır (homoselüler). Durgun suyu sevmez, sızıntı ve akar suları sever (165).

Kavaklar çok hızlı büyüyen, çeşitli türleri, formları ve klonları olan bir ağaç türüdür. İdare süresi kısadır (10-20) yıl olarak kabul edilmektedir. Ekolojik bakımdan ışıık

ağacıdır, sürekli tepe serbestliği ister, rutubeti ve verimli toprakları tercih eder, aynı zamanda kuru ve ağır topraklarda yetişebilir. Kavaklar tuzlu, asitli, fazla kireçli, çok çakıllı ve çok ağır topraklardan hoşlanmaz. Durgun sulardan ve bataklıklardan hoşlanmaz. Ekstrem sıcaklıklardan etkilenmez ve dona karşı dayanıklıdır. Genellikle kazık kök yapar ve rüzgara dayanıklıdır. Tohumu kısa ömürlü olup normal koşullar altında 1-2 hafta içinde çimlenme kabiliyetini kayıp eder ve kullanılmaz hale gelir. Taze tohumların çimlenme yüzdesi çok yüksektir. (166).

Kavaklar normal olarak vejetatif yöntemlerle üretilir (kök ve gövde çelikleriyle). Kavak çelikleri kütük veya tetar işleme tabi tutulmuş anaçlardan, fidanların yan dallarından, iyi gelişmiş ağaçların çatılarından ve budamalardan elde edilen dallardan elde edilir (167).

1987'de yapılan Türkiye kavakları envanter çalışmalarında elde edilen verilere göre Türkiye'de;

-339.000 ha alanda ekonomik kavakçılık çalışması,

-185.000 km uzunluğundaki akar suların 100.000 km' lik kısmında 100.000/ha galeri kavakçılığı

-Orman içi ve mülkiyeti devlete ait alanlarda ve küçük alanlar halinde 36.000/ha olmak üzere 475.000/ha alanda kavakçılık çalışması yapma imkanının bulunduğu anlaşılmaktadır (167).

Halen Türkiye'de toplam 26.000/ha galeri ağaçlaması şeklinde olmak üzere 150.000/ha sahada kavakçılık çalışması yapıldığı tespit edilmiştir. Her yıl 1000/ha kamu sektörü ve 9000/ ha da özel sektör tarafından ağaçlandırmak üzere 10.000/ha alanda yeni kavak fidanları dikilmektedir ve bu çalışmalar için 16-17 milyon fidan üretilmektedir. Ayrıca yukarıda belirtilen 150.000/ha sahada yıllık ortalama 350.000 m³ kavak odunu üretilmektedir. Özel sektörün yada kişilerin ürettiği fidanlarda bu rakama eklenirse üretilen kavak fidanlarının sayısı daha da artmaktadır (166).

Ormanlarımızın hektardaki yıllık ortalama artımı 0.9 m³ tür. Bu artım miktarını daha verimli hale getirirsek 2-3 m³ e çıkarmak mümkün olur. Oysa bazı kavak melezleri iyi yetişme ortamında yılda ve hektarda 25-30 m³ ürün verebilmektedir. Öte yandan, diğer

türlerin çoğu 40 ile 100 yıl gibi uzun bir sürede kesime olgun yaşa gelmektedir. Buna karşılık kavaklar 11-13 yıl sonunda kesmek , kesildiğinde de hektarda 350 ile 600 m³ genel odun hacmi elde etmek mümkündür (167).

Dünya’da bazı ülkelerde bulunan kavak alanları Tablo 5’te verilmiştir. Çin sadece 1992-1995 yılları arasında 360.000 hektar kavak ağaçlandırması yapmıştır. Bunun yanında Kanada’da kavaklar diğer yapraklı ve iğne yapraklı ormanlarla karışık olarak geniş meşcerelere sahiptir. Çin, Türkiye ve Belçika’da kavak ağaçlandırmalarında önemli artışlar olurken, Fransa ve İtalya’da düşüşler olmuştur (168).

Tablo 5. Bazı ülkelerin mevcut kavak alanları

| Ülkeler | Kavak Alanı (ha) | Mevcut Kavak Alanı (ha) |
|------------|------------------|-------------------------|
| Fransa | 279.500 (1989)* | 245.000 |
| Romanya | -- | 163.000 (80.000)** |
| Macaristan | 64.000 (1991)* | 162.000 |
| Türkiye | 137.000 (1992)* | 157.000 (7.000)** |
| İran | -- | 150.000(40.000)** |
| Almanya | -- | 103.000 |
| İspanya | 98.000 (1986)* | -- |
| İtalya | 79.200 (1990)* | 71.000 |
| Arjantin | -- | 55.000 |
| Belçika | 40.000 (1992)* | 45.000 |
| Mısır | -- | 40.000 |
| Hollanda | -- | 31.000 |
| Hindistan | -- | 26.400 |
| Çin | -- | 1.34 milyon |

* Verilen yıllara ait mevcut durum

** Doğal olarak yetişen kavak alanı

Kavak odunu, yüksek büyüme enerjileri, çelikten kolayca yetiştirilebilmeleri gibi nedenlerle diğer türlere göre tercih edilir. Kavaklardan çok kısa idare süreleri (mini rotasyon) sonunda yüksek miktarlarda biokütle sağlanabilmekte ve bu ürün selüloz, lif-

yonga, kimyasal maddeler, enerji ve hayvan yemi üretiminde değerlendirilebilmektedir (169).

Kavak odunu ticareti Avrupa'da önemli olmaya devam etmektedir. En önemli kavak ithalat ve ihracat değerleri Tablo 6'da verilmiştir.

Tablo 6. Bazı Avrupa ülkelerinde 1995 yılına ait kavak odunu ithalat-ihracat durumu

| Ülkeler | İthalat (ton) | İhracat (ton) |
|-------------|---------------|---------------|
| İtalya | 500.000 | -- |
| Macaristan | -- | 500.000 |
| Belçika | 313.000* | 159.000* |
| Fransa | 107.000 | 327.000 |
| Hollanda | 62.000 | -- |
| Romanya | -- | 40.000 |
| Hırvatistan | 24.000 | 21.000 |

* Değer m³ olarak verilmiştir

Ülkemizde kavakçılık yoluyla 3.5 milyon m³/yıl düzeyinde bir kavak odun üretimi yapılmaktadır ve mevcut potansiyel alanlarında devreye girmesiyle bu rakamın, kısa sürede 10 milyon m³/yıl düzeyini kolayca aşması mümkündür. Bu gösteriyor ki kavak ormanlarının tahribini frenleyen en büyük alternatif ve bir kağıt hamuru hammaddesi kaynağıdır (8).

2.1.2. Euramericana Melez kavakları

P. deltoides ve *P. nigra* arasındaki döllemelerden elde edilmiş olan tüm melez kültürlerine *populus x euramericana* (Dode) Guinier ismi verilmiştir. 17. Yüzyıl başlarında Amerika Karakavaklarının Avrupa'ya ithal edilmesinden sonra bu guruptaki melezler kendiliğinden meydana gelmeye başlamıştır. Sekawin (1976), euramerican melezlerinin meydana gelişlerini şöyle açıklamaktadır (8).

İlk euramerican melezi 1750 de Fransa'da ortaya çıkmıştır. Başlangıçta *populus serotna hartig* veya *Populus canadensis moench* ismini alan bu dişi kültür "serotina"dır. Bu melez ile *P. Nigra* arasında yapılan geri çaprazlamalar sonucunda yeni melezler elde edilmiştir. Fransa'dan İtalya'ya ithal edilmiş olan bu melezlerin İtalya'da "Kanada

Kavakları” olarak bilinen melez grubu ile yakın ilişkisi olduğu bilinmektedir. 1929’da Jacometti “Kanada kavağı” ile bir erkek “Karolin kavağı” arasında yapmış olduğu çaprazlamalar sonucunda İtalya’nın en çok bilinen melezlerinden olan I-214, I-448, I-455 klonlarını ortaya çıkarmıştır (170).

19. yüzyıl sonlarında selekte edilmiş olan ‘Robusta’, ‘Eugenei’, ‘Heidemij’, ‘Gelrica’, “Virginie de frignicourt’, ‘Tardif de Champeagne’ ve ‘Blanc du poitou’ isimli euramerican klonları 1900 yılı ile ikinci dünya savaşı arasında sadece Batı Avrupa’da değil bütün Dünya’ da kavak kültürünün gelişmesinde öneme sahip olmuşlardır. İkinci Dünya Savaşından sonra I-214 melez klonu önce İtalya’da sonra Dünyanın bir çok ülkesinde, yüksek uyum yeteneği ve son derece hızlı büyüme özellikleri nedeniyle geniş ölçüde yetiştirilmeye başlanmıştır (170).

2.1.3. Kavakların Yetiştirme Ortamı İstekleri

Türkiye’nin tüm kıyı ve kıyı ardı bölgelerinde (600-700m’ye kadar) Orta Anadolu’nun Batı ve Güney Doğu Anadolu’nun güney kesimlerinde melez kavakların yetiştirilebileceği ortaya konmuştur. Orta Anadolu’nun doğu yarısı ile Doğu ve Güney Doğu Anadolu’nun kuzey kısımlarında yerli kavakların melezleri için uygundur (171).

Fizyolojik olarak hızlı bir büyüme potansiyeline sahip olan kavakların ekolojik istekleri de oldukça yüksektir. Bu nedenle kavaklar bugün artık bir kültür ağacı niteliği taşımaktadır. Hızlı gelişmelerine paralel olarak yetiştirme ortamı istekleri de fazladır. Diğer orman ağaçlarına göre kısa kabul edilen idare müddeti içerisinde cansız çevrenin iklimik, fizyografik ve pedolojik koşullarından da olumlu veya olumsuz daha çabuk etkilenir. Bu etmenlerin iyi değerlendirilmesi halinde ise yüksek hasılat alınabilen ekonomik kavakçılık gerçekleştirilebilir. Burada kavak kültürü üzerinde etkili olabilen yetiştirme ortamı özelliklerini tanıtmakta yarar vardır (8).

2.1.3.1. İklim Etmeni

İklim, bir yerde uzun süre devam eden atmosferik olayların ortalaması olarak tanımlanabilir. Kavakçılık yönünden Türkiye’yi, hüküm süren iklim şartları ve özellikle sıcaklığa bağlı olarak, ılıman iklim bölgesi ve soğuk iklim bölgesi diye iki ana bölgeye ayırabiliriz. İliman iklim bölgesi, tüm kıyı ve kıyı ardı bölgelerimizi, Orta Anadolu’nun

batısını ve Güneydoğu Anadolu bölgemizin güneyini kapsamakta olup bu bölgeler euramerican melezlerinin yetiştirilmesi için daha uygundur. Soğuk iklim bölgesi ise Orta Anadolu'nun doğu yarısı ile Doğu Anadolu bölgemizi ve Güneydoğu Anadolu bölgemizin kuzey kesimlerini kapsamakta olup bu bölgeler, yerli karakavakların tür içi melezleri arasından selekte edilmiş klonların yetiştirilmesi açısından uygun olmaktadır(8).

Kavaklar, hızlı gelişmelerine paralel olarak çok miktarda su tüketirler. Bu gereksinmelerini karşıladıkları kaynaklardan birisi de yağışlardır. Özellikle vejetasyon mevsimi içerisinde toprakta su açığının başladığı devrelerde düşecek bol yağışların kavak yetiştiriciliği açısından büyük önemi vardır (8).

2.1.3.2. Fizyografik Etmenler

Bu etmenler arasında özellikle denizden yükseklik, arazi eğim derecesi, arazi yüzü şekli (röliyef), bakı kavak yetiştiriciliği açısından önem taşımaktadır. Bu etmenler lokal (yöresel) iklimi de etkilediği için özellikle iklim etmeni ile birlikte düşünülmelidir. Bu yönden ideal sayılabilecek araziler, vadi tabanı, bir akarsu kenarında bulunan, büyüme mevsiminde uzun süreli su taşkınlarına uğramayan düzlükler, ova gibi ve düze yakın genel meyile sahip, dalgalı yapı göstermeyen yerlerdir (8).

2.1.3.3. Toprak Etmeni

Kavak yetiştirilmesi açısından en uygun topraklar, içerisinde kil miktarı % 35'in altında olan kumlu balçık, balçık veya kumlu killi balçık türündeki topraklardır. Toprak içerisindeki kil miktarının artması ve böylece fiziksel vasıflarının bozulmasına yol açar. Bu durumda suyun ve havanın toprağa girmesi ve toprak içerisindeki hareketi güçleşir, sıkı ve ağır bünyeli topraklarda kökler iyi gelişemediği için gövdeler de büyüyemez (8).

2.1.4. Kavak Odunun Özellikleri

Kavak odunu yeni kesildiğinde taze halde genellikle açık renklidir. P.alba L., P.tremula L. ve bunların melezlerinin diri odunları hafif fildişi; P.nigra L. ve euramerican melezlerinin diri odunları ise sarımsı beyazdır (170).

Öz odunu, örneğin *P. alba*'da hafif açık tütün rengi, euramerican melezlerinde yeşilimsi kahverengi veya tunç rengi gibi koyu renklerde olmasına karşın, bu renk farklılığı diri odundan öz oduna geçişin açık bir işareti değildir. Öz odun ile diri odun arasındaki ayrım, *P. alba* ve *P. ciliata*'da sarımsı yapışkan bir salgı ile belirginleşir (170).

Kuruduktan sonra bütün kavaklarda öz odunu rengi uçuklaşır ve euramerican melezlerinde çok soluk yeşilimsi kahverengi ve beyazımsı renge dönüşür. Bazen koyu kahverengi, kırmızımsı veya yeşil-mavi renkli lekeler ve mantar lekeleri görülebilir. Kavak odunu, özellikle bazı euramerican melezlerinde taze halde hoş gitmeyen, tiksindirici bir koku yaymasına rağmen, kuruduktan sonra bu koku hemen tamamen ortadan kalkar (8).

Kavak odunu genellikle ince veya orta tekstürlü, düzgün lifli bir odundur. Uzunlukları ortalama 1 mm civarında olmak üzere nadiren 2 mm olabilir. Lif çapları genellikle 20-40, lümen genişlikleri 10-20, çeper kalınlıkları ise 3-10 mikron arasında değişir (8).

Kavak odununun bileşenleri yapılan analizler sonucunda; % 78.4 - 80.3 holoselüloz, % 42.7-51 selüloz, % 21.2-31.7 hemiselüloz, % 15.9-25.6 pentozan, % 17.6-23.1 lignin, % 0.2-0.4 kül içermektedir. Odunun alkol-benzen çözünürlüğü % 3.3-3.8, sıcak su çözünürlüğü % 2.8-4.3 dür (9).

Melez (I-214) kavağın Türkiye'de ana kullanımı; soyma sanayi (kontrplak ve kibrit), ambalaj sanayi (bıçkılık olarak), lif, yonga ve selüloz sanayiinde de kullanılmaktadır. Melez kavak bunun dışında az miktarda tavan tahtası olarak da kullanılmaktadır (8).

Bugün kibrit, kağıt ve selüloz sanayi dallarının en çok aranan temel hammaddesidir. Ayrıca ormanı olmayan İç ve Doğu Anadolu Bölgemizde yapı işlerinde, mobilya sanayiinde iskelet olarak, özellikle kaplama ve kontrplak endüstrisinde çok kullanılmaktadır. Kavak günümüzde protez sanayiinde girmiş olup, takma kol, bacak yapımında ıhlamurla birlikte kavak da kullanılmaktadır. Diğer yandan bir çok kullanım yerinin bulunması kavakçılığın günümüzde güncel bir olay haline gelmesine neden olmuştur. Birçok kuruluşun başlıca çalışma alanıdır (165). Kavak odunu kağıt hamuru üretimine uygundur ve kullanılmaktadır (172).

21.5. Araştırma Örneklerinin Seçimi

Kavak türleri içinde Türkiye koşullarına en uygun tür olan melez kavak (*Populus x euramericana* cv. (dode) Guinier) bu çalışmamızda hammadde olarak seçilmiş ve Tokat ilinin Niksar ilçesinden şahsa ait bir tarladan 3 adet kavak ağacı temin edilmiştir. Kesilen kavak ağaçları 12 yaşlarında ve kavaklardan birinin çapı 28, diğer ikisi ise 29 cm olmak üzere 3 tanedir.

Ağaçların dipten tepeye ve kabuktan öz kısmına doğru yoğunluk lif uzunluğu ve kimyasal bileşimler yönünden farklılık gösterdiği dikkate alınarak, gövde üzerinden örnek almada İ.Ü. Orman Fakültesi, Orman Ürünleri Kimyası Laboratuvarında geliştirilen ve muhtelif örnek alma yöntemlerinin faydalı yönlerini birleştirerek homojen bir karışım elde edilmesini temin eden 3 kesit alma yöntemi uygulanmıştır. Yönteme göre ağacın dip, orta ve tepe kısımlarından, yüksekliği 6 cm den az olmayan daire şeklinde kesitlerin eşit miktarlarda birbirleriyle karıştırılmasında ince çaplı olanlar aynen kullanılmış, kalın çaplı olanlar ise dört eşit parçaya bölünerek her parçanın özden kabuğa kadarki kısımlarından örneklere eşit olabilecek miktarlarda, eşit parçalar alınarak kullanılmıştır.

2.2. Yöntem

2.2.1. Kimyasal Analizlere Ait Yöntemler

Bir kimyasal işlemde kullanılacak hammaddelerin kimyasal özelliklerinin (kimyasal yapısının) bilinmesi, işlemin uygulanması sırasında ve ürünün eldesinde kolaylıklar sağlar. Kağıt hamuru eldesinde kullanılacak hammaddelerin kimyasal yapısının bilinmesi elde edilecek hamurun miktarını ve özelliklerini belirlemede önemli bir husustur. Selüloz oranının yüksek veya düşük olması verimin yüksek ya da az olacağını, lignin oranının yüksek veya düşük olması pişirmenin zor veya kolay olacağını ve pişirme yönteminin şartlarını belirlemede rol oynamaktadır. Çözünebilir hamur üretiminde ürünün yüksek oranda alfa-selüloz içermesi, pentozan ve kül oranının da düşük olması istenir. Ayrıca hemiselülozların miktarı ve cinsi de kağıt hamurunun sağlamlık ve dövülme niteliklerini çeşitli yönlerden etkiler. Bunun yanında kül oranının yüksek olması ve bazı

ekstraktif maddeler pişirme esnasında ya da geri kazanma sırasında bazı sorunlar yaratabilir (173).

Araştırmamızda, kavak odununun kimyasal analizlerde kullanılacak yeterli miktarı TAPPI T 11 m-45 standardına göre laboratuvar tipi Willey değirmeninde öğütülmüştür. Sarsıntılı elek üzerinde yapılan elemeden sonra 60 mesh'lik (250 mikron) elek üzerinde kalan kısım alınarak ağzı kapaklı cam kavanozlara konulmuştur. Örneklerin rutubet miktarları yine aynı standarda uygun olarak 105 ± 3 °C 'de kurutularak belirlenmiştir.

Rutubetleri belirlenmiş örnekler üzerinde aşağıda sıralanan kimyasal analiz yöntemleri uygulanmıştır.

2.2.1.1.Holoselüloz Oranı

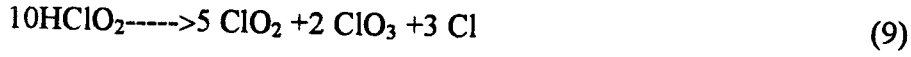
Karbonhidratların tümünü içine alan holoselüloz oranının belirlenmesi için bu güne kadar oldukça çeşitli yöntemler geliştirilmekle beraber holoselüloz oranı yüzde yüz kesinlikle belirlenmemektedir. Çünkü uygulanan işlemlerde ligninle birlikte karbonhidratlar da uzaklaşmaktadır (101), (172).

Holoselüloz, karbonhidratların tümü anlamına gelmektedir. Bitkisel maddelerden holoselülozun izolasyonu için ekstraktif maddelerin lignin ve selülozik olayın diğer bileşenlerin ortamdaki uzaklaştırılması gerekmektedir. Örnekler, ekstraktif maddelerin uzaklaştırılması amacıyla 4-6 saat sürede 1 hacim etil alkol ve 2 hacim benzen karışımıyla muamele edilir.

Holoselüloz oranının yüzde yüz kesinlikle belirlenmesi mümkün değildir. Uygulanan yöntemlerde kullanılan kimyasal maddeler düşük polimerizasyon dereceli karbonhidratların bir kısmını da uzaklaştırmaktadır. Kullanılan yöntemlerin en az kayıp vereni Wise ve arkadaşlarının geliştirdiği klorit yöntemidir. Bu yöntemin standart klor ve klordioksit yöntemine kıyasla çok daha güvenilir sonuçlar vermesinin nedeni, ligninle birlikte uzaklaştırılan karbonhidrat oranının daha az oluşudur. . Bu yöntem uygulandığı takdirde %2-4 oranında lignin karbonhidratlarla birlikte kalmaktadır. Çünkü, karbonhidrat

kaybı olmadan ligninin tümünü uzaklaştırmak mümkün olmamaktadır (172), (173), (174). Yöntem, kolay uygulanışı dolayısıyla da tercih edilmektedir (172), (174).

Kullanılan kimyasal madde NaClO_2 'nin asetik asitle pH'nın 4 civarında tutulmasıyla klordioksit verdiği belirtilmektedir. 60-70 °C de şu reaksiyonlar oluşmaktadır.



(Browning 1967)

oluşan klordioksit, lignini suda çözünabilir klorolignin haline çevirmekte ve lignin ortamdan uzaklaşarak geriye holoselüloz kalmaktadır. Reaksiyon hızını ayarlamak amacıyla sıcaklık 70-80 °C arasında tutulmaktadır.

Bu yöntemde holoselüloz miktarı belirlenecek 5 gram hava kurusu örnek, 160 cc su, 1.5 gram NaClO_2 ve 10 damla (0.5 ml.) buzlu asetik asitle birlikte 250 cc' lik bir erlenmayere konulup bir saat süreyle 78-80 °C deki su banyosunda tutulmuştur. İçine örnek koyduğumuz erlenin ağzı tersine çevrilmiş daha küçük ikinci bir erlenmayere kapatılmış ve reaksiyon süresince zaman zaman erlen çalkalanarak karıştırılmıştır. Her defasında yeniden 1.5 gr NaClO_2 ve 10 damla asetik asit ilavesi ile işlem üç kez tekrarlanmıştır.

Asetik asit ortamın pH'sını 4 dolayında tutmakta ve ClO_2 çıkmasını sağlamakta, çıkan ClO_2 lignini oksitleyerek klorolignin haline dönüştürerek çözüp karbonhidratlardan ayırmaktadır. Tamamen beyaz bir görünüm alan örnekler buzla soğutulduktan sonra buzlu su ve aseton ile yıkanarak süzülmetedir. Elde edilen holoselülozun bir kısmı alfa selüloz tayini yapma amacıyla ayrılmıştır. Diğer bir kısmı ise fırında kurutularak tam kuru holoselüloz miktarları bulunmuştur (173), (175). Kavak odunu yongaları kullanılarak 3 adet holoselüloz tayini yapılmıştır.

2.2.1.2. Selüloz Oranı

Kavak odunundaki selüloz, Kurschner ve Hoffner'in " Nitrik Asit " yöntemi kullanılarak belirlenmiş, sonuç tam kuru oduna oranla yüzde olarak hesaplanmıştır. Nitrik Asit yöntemine göre; ekstrakte edilmiş yaklaşık 2 gram örnek balona konmuş, üzerine 10 ml. 40° Be HNO₃ ile 40 ml. 96° 'lik etil alkol karışımı ilave edilerek soğutucu altında 1 saat süreyle su banyosunda kaynatılmıştır. Bu süre sonunda kroze yardımı ile balondaki sıvı süzölmüş ve 10 ml. HNO₃ ile 40 ml. etil alkolden oluşan 50 ml.'lik yeni karışım kroze üzerinde test örneklerini de yıkayarak balona konulmuştur. Bir saat süre ile tekrar kaynatılarak aynı işlem üç defa tekrarlanmıştır. Örnek, krozeden süzme yapıp yıkandıktan sonra 105±2 °C de sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutularak tartılmıştır (173), (176).

2.2.1.3. Alfa Selüloz Oranı

Alfa Selüloz, selülozun içermiş olduğu selülozun fraksiyonları içinde en yüksek polimerizasyon derecesine sahip olan fraksiyondur. Alfa Selüloz, bitkisel maddedeki karbonhidrat fraksiyonununun % 17.5 luk NaOH çözeltisine dayanıklı olan kısmı anlamına gelmekte olup, özellikle çözünebilir selüloz türevlerinin elde edilmesinde önemli bir özelliktir. Kağıt hamuru için ise pişirme ve ağartma işlemleri sırasında oluşan degradasyon miktarı hakkında bir fikir verebilir (172), (173).

Alfa Selüloz oranının tayininde önceden elde edilen holoselüloz örnekleri kullanılmış TAPPI T 203 OS-71 standardı uygulanarak elde edilen alfa-selüloz tam kuru odunun % si olarak hesaplanmıştır (177).

2.2.1.4. Lignin Oranı

Odun derişik mineral asitlerle, örneğin %44'lük hidroklorik asit, %72'lik sülfirik asit, %85'lik fosforik asit ile şiddetle reaksiyona girer ve karbonhidrat fraksiyonu tamamen çözünür. Geriye sadece kondanse ve degrade olmuş lignin kalır (29), (101), (172), (173), (175).

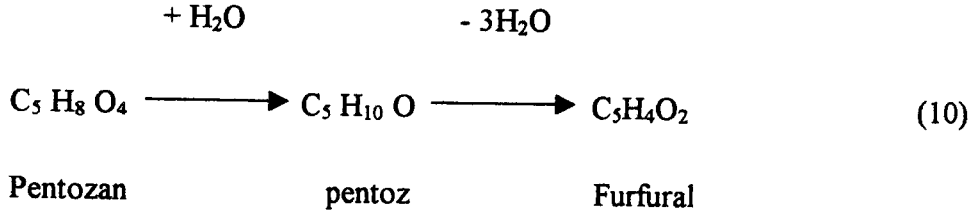
Lignin, odunun ve diğer yıllık bitkileri oluşturan önemli asli bileşiklerden biri olup, özellikleri bitki türüne göre değişen 4 veya daha fazla fenilpropan monomerinden oluşan aromatik ve amorf yapıda doğal bir polimerdir. Lignin, bulunduğu bitkilerin hücrelerini birbirine yapıştırıp bağlayıcı bir görev yaparak bitki bünyesine sağlamlık ve dayanıklılık kazandırır (177). Lignin, odunun koyu renkli ve lifsel olmayan amorf bir bileşiği olduğundan, lifler arası hidrojen bağlarının oluşumunu olumsuz yönde etkiler. Dolayısı ile, kağıt hamuru elde edilmiş istenmeyen ve uzaklaştırılması gereken bir maddedir. Ligninin bitkisel maddelerdeki oranını belirlemede çeşitli yöntemler kullanılmakta ise de en çok kullanılan ve yaygın olan yöntem % 72'lik sülfürik asit kullanan klason lignini yöntemidir. Belirlenmiş koşullarda sülfürik asit karbonhidratları hidrolizleyerek çözer ve asite dayanıklı olan lignin kalıntı olarak elde edilir (172), (173), (174).

Lignin tayini için önceden ekstraksiyona uğratılmış hava kurusu odun örneğinden 1 gr. alınarak bir behere aktarılmış ve 12-15 °C 'deki 15ml. H₂SO₄ ilave edilip zaman zaman karıştırılıp 18-20 °C sıcaklıkta 2 saat bekletilmiştir. Bu süre sonunda beherdeki materyal yıkanarak 1 litrelik erlenmayere konulmuştur. Asit konsantrasyonu % 3'e düşene kadar yani erlendeki sıvı miktarı 560 ml. olana kadar destile su ile seyreltilmiştir. Daha sonra, bu karışım bir soğutucu altında ve yaklaşık sabit hacim koşullarında 4 saat kaynatılmıştır. Çözünmeyen maddeyi çöktürtikten sonra ağırlığı 105± 2°C de belirlenmiş porozitesi az olan (4 nolu) krozeden süzölmüş serbest asit artıkları 500 ml. sıcak su ile yıkanmıştır. Kroze 105±2 °C de kurutulup, desikatörde soğutulduktan sonra tartılmıştır. Bütün bu işlemler TAPPI T 13 m-54 standart yöntemine göre yapılmıştır. Ayrıca, lignin darası alınmış bir kroze alınıp bu kalıntı lignin üzerinde kül düzeltmesi yapılmıştır. Ligninin ağırlığı ekstrakte edilmemiş tam kuru odun ağırlığının yüzdesi olarak hesaplanmıştır (177).

2.2.1.5. Pentozan Oranı

Bitkisel maddelerin temel bileşenlerinden olan hemiselülozlar kağıt hamuru üretiminde liflerin dövülmesine ve safiha oluşumunu kolaylaştırdığı için belli bir oranda bulunması arzulanırsa da, çözünebilir selülozlarda istenmez. Yapraklı ağaçlarda ve yıllık bitkilerde iğne yapraklılara oranla daha fazla hemiselüloz bulunmaktadır. Analizlerde

hemiselülozların büyük bir bölümünü oluşturan pentozanların (başlıca ksiloz ve arabinoz) belirlenmesi asidik hidrolizi ile destilasyonuna dayanır. Pentozanlar veya pentoz şekerleri % 12 hidroklorik asitle destile edilince furfural (2-furfuralaldehit) destillenmektedir (173), (174).



(Doree 1950, Browning 1967)

Odun içindeki pentozanlar büyük oranda ksiloz ve arabinozdan oluşur. Bu yöntemde furfural verimi kantitatif olmayıp ksiloz verimi %8, arabinoz verimi ise damıtma süresi kısa tutuldukça düşük olmaktadır. Bu nedenle furfural esasına dayanan hesaplamalarda kullanılan formüllere özel katsayılar eklenir.

Kavak odunu örnekleri için pentozan, destile edilen furfurol TAPPI T 19m-50 standardına göre Floroglusin ile çöktürülerek gravimetrik olarak belirlenmiştir. Yönteme göre 1.5 gr odun örneği %12'lik HCl ile damıtılmış, damıtık çözeltiliye 40 ml floroglusin çözeltilisi ilave edilip 48 saat dinlendirilmiş, çökelen furfurolfloroglusid süzülerek kurutulmuş ve tartılmıştır. Pentozan miktarı aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır:

$$\text{Pentozanlar: } (a+0.0052).f \quad (11)$$

Formülde a: furfuralfloroglusid ağırlığı, f :örnek ağırlığına bağlı bir faktördür.

2.2.1.6. Kül Oranı

Kavak odunun kül oranı 575±25 °C de yakılmasıyla elde edilen ve yanmadan kalan mineral kısımdır. Sıcaklık 600 °C' nin üzerine çıkarsa karbonatlar buharlaşmakta silis ve silikatlar camsı bir özellik almaktadır (175). Kül oranının belirlenmesinde TAPPI T 211

om-85 (172) standardı uygulanmış olup sonuçlar tam kuru odun ağırlığına oranla yüzde olarak verilmiştir.

2.2.1.7. Alkol-Benzen'de Çözünürlük

Alkol-benzen çözünürlüğü kavak odunun bileşimine giren yağ, mumsu maddeler, reçine, tanen gibi maddelerin miktarlarını belirlemek için kullanılırlar. Bunun için odun örnekleri TAPPI T 6 m-54 standardına göre sokslet cihazında bir kısım alkol ve iki kısım benzen karışımı kullanılarak 6 saat ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Örnekten ekstrakte edilen kısım tam kuru örneğe oranla yüzde olarak hesaplanmıştır.

2.2.1.8. % 1'lik NaOH'te Çözünürlük

Bu yöntem sıcak seyreltik alkaliyle çözünmeye karşı kavak odunu dayanıklılığını belirler. %1'lik NaOH'da çözünürlüğün en önemli uygulaması alınan bir odun örneğinde var olan mantar çürüklüğünün derecesini yani degradasyona uğramış selüloz miktarını belirlemedir. Ayrıca odun karbonhidratlarının alkaliye karşı dayanıklılığı hakkında bilgi verir. Dolayısıyla kağıt hamuru veriminin ne ölçüde düşeceğini anlamak için iyi bir göstergedir (173), (174).

TAPPI T 4 m-54 standardına göre kaynar su banyosunda 100 cc. % 1'lik NaOH çözeltisi 1 saat süre ile, kaynar su banyosunda örnek muamele edilmiş, süzme ve yıkamadan sonra kurutulmuştur. Çözünen madde miktarı başlangıçtaki kuru ağırlığa oranla % olarak hesaplanmıştır (177).

2.2.1.9. Soğuk Suda Çözünürlük

TAPPI T 1m-54 standardına uygun olarak 23 ± 2 °C'de 300 cc. destile su içine konulan örnek 48 saat süre ile zaman zaman karıştırılarak bekletilip soğuk su çözünürlüğü belirlenmiştir. Hesaplama tam kuru oduna oranla % olarak hesaplanmıştır (177).

2.2.1.10. Sıcak Suda Çözünürlük

Sıcak suda çözünürlük yine TAPPI T 1m-54 standardına göre belirlenmekle birlikte örnekler 100 °C 'de 100 cc. destile su içinde, 3 saat süre ile soğutucu altında su banyosunda tutulmuştur. Sıcak su, odundan inorganik tuzlar, şekerler, polisakkaritler ve bazı fenolik maddeleri çözer. Sıcak suda çözünen maddeler tam kuru oduna oranla % olarak hesaplanmıştır (177).

2.2.2. Etanol-Su Yöntemi ile Kağıt Hamuru Elde Edilmesinde Uygulanan Deney Planı

Kağıt hamuru üretiminde kullanılacak hammaddenin kimyasal yapısının bilinmesi elde edilecek kağıt hamurunun miktarını ve özelliklerini belirlemek açısından önemlidir. Selüloz oranının düşük veya yüksek olması verim üzerine, lignin oranının düşük veya yüksek olması ise pişirme koşullarının belirlenmesinde etkili olabilir. Diğer taraftan, hemiselülozların oranı ve çeşidi kağıt hamurlarının sağlamlığını ve dövme niteliklerini çeşitli yönlerden etkiler. Ayrıca kül oranının yüksek olması ve bazı ekstraktif maddeler pişirme ya da geri kazanma sırasında bazı sorunlar yaratabilir. Kullanılan hammaddenin lifsel hücrelerinin uzunluğu, genişliği, lümen ve çeper kalınlığı, gibi özelliklerinin bilinmesi o hammaddenin kağıt endüstrisinde değerlendirilip değerlendirilemeyeceği hakkında bilgi vermektedir.

Lif boyları ve morfolojik kısımların oranı çözünebilir selüloz eldesinde kağıt endüstrisindeki kadar önemli olmadığı ve bu değerler daha önceki çalışmalarda bulunduğu için ölçme yapılmamıştır. Fikir vermesi bakımından bazı yapraklı ağaçların lif özellikleri Tablo 7'de belirtilmiştir.

Tablo 7: Bazı Yapraklı Ağaçların Lifsel Özellikleri

| Ağaç türü | Lif Uzunluğu (mm) | Lif Genişliği (mikron) | Lümen Genişliği (mikron) | Çeper Kalınlığı | Literatür |
|---------------------|-------------------|------------------------|--------------------------|-----------------|-----------|
| Melez Kavak | 1.17 | 24.20 | 15.80 | 4.20 | 178 |
| Kızılağaç (barbata) | 1.096 | 27.48 | 16.77 | 5.12 | 179 |
| Çınar | 1.42 | 22.30 | 9.70 | 6.20 | 178 |
| Okaliptüs | 0.920 | 15.44 | 7.35 | 2.04 | 180 |
| Kayın | 1.165 | 19.54 | 5.23 | 7.30 | 181 |
| Gürgen | 1.498 | 21.93 | 10.22 | 5.85 | 181 |
| Yalancı Akasya | 1.05 | 16.14 | 6.01 | 5.05 | 182 |

Geleneksel yöntemlere alternatif olarak son yıllarda öne çıkan lignoselülozik hammaddeden lignin ekstraksiyonunu sağlamak için inorganik kimyasallar yerine organik çözücülerin kullanıldığı 'organosolv' yöntemler yoluyla kağıt hamuru elde edilecektir. Bu yöntemin bazı özellikleri giriş bölümünde verilmiştir.

T.N. Kleinert tarafından teklif edilen, etil alkolün sulandırılmış çözeltisi ile yapılan klasik organosolv pişirme yönteminde delignifikasyon, kapalı bir otoklav içerisinde 180-195 °C sıcaklıkta % 50 etanol kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Yüksek sıcaklıkta lignoselülozik materyaldeki asetil gruplarının hidrolizi sonucu asetik asit oluşmakta; böylece, pişirme çözeltisinin pH'sı düşmekte, meydana gelen asidik ortamda lignin çatısı parçalanarak çözelti fazına geçmektedir. Kleinert 0.01-0.02 M gibi düşük konsantrasyonda mineral asit ilavesi ile sıcaklığın düşürülebileceği belirtilmektedir (35).

Organosolv yöntemle kağıt hamuru elde edilmesinde daha önce yapılan çalışmalarda göz önüne alınarak ve kendi yapmış olduğumuz ön denemeler neticesinde katalizörlü ve katalizörsüz olmak üzere toplam olarak 30 adet pişirme yapılmıştır. En uygun pişirme koşulunu belirlemek için etil alkol oranı (% 40-% 50), sıcaklık (170-180 °C), süre (90-120-150) dakika ve katalizör olarak kullanılan H₂SO₄ konsantrasyonu (% 0.00-% 0.01-% 0.02-% 0.025) olarak değiştirilmiştir.

Bu çalışmada maksimum pişirme sıcaklığına çıkış süresi yaklaşık 90 dakika, çözeltinin/yonga'ya oranı ise 8/1 olarak sabit alınmıştır. Bir önceki çalışmada kazanın boşaltılması sırasında çözeltinin soğuması nedeni ile çözelti fazına geçen ligninin tekrar lifler üzerine absorbe olduğu tesbit edildiğinden (183), (184), bu çalışmada alkali muamele işlemi için 80 °C'de ve 95 °C'de 60 dakikalık olmak üzere 10 adet ön deneme yapılmıştır. Bu denemelerde alkali oranları %4, %6, %8, %10, %12 olarak alınmış ve toplam 10 adet deneme yapılmıştır. Denemeler sonunda 60 dakika süre ve 95 °C de % 8 lik alkali oranın en uygun olacağı tespit edilmiş ve organosolv hamurlar bu şartlarda alkaliyle muamele edilmiştir. Burada ayrıca katalizörlü ve katalizörsüz pişirmeler de denenmiştir. Gerçekleştirilen toplam 34 adet pişirmenin birisi optimum koşul olmak üzere 4 adet kontrol pişirmesi yapılmış ve bunlara ait koşullar Tablo 8'de topluca gösterilmiştir.

Tablo 8 : Etanol-su yöntemi ile kavak odunundan kağıt hamuru elde edilmesinde uygulanan pişirme koşulları

| Pişirme No | Etanol Oranı (%) | Pişirme Süresi (dk) | Pişirme Sıcaklığı (°C) | Asit Oran (%) | Maksimum Basınç (kg/cm ²) | Beyaz Çözelti pH |
|------------|------------------|---------------------|------------------------|---------------|---------------------------------------|------------------|
| 1 | 40 | 90 | 180 | 0.00 | 18 | 8.08 |
| 2 | 40 | 90 | 180 | 0.01 | 18 | 8.08 |
| 3 | 40 | 90 | 180 | 0.02 | 18 | 8.05 |
| 4 | 40 | 90 | 180 | 0.025 | 18 | 8.05 |
| 5 | 40 | 120 | 180 | 0.00 | 17.50 | 8.05 |
| 6 | 40 | 120 | 180 | 0.01 | 18 | 8.05 |
| 7 | 40 | 120 | 180 | 0.02 | 18 | 8.10 |
| 8 | 40 | 120 | 180 | 0.025 | 18 | 8.10 |
| 9 | 40 | 150 | 180 | 0.00 | 18 | 8.10 |
| 10 | 40 | 150 | 180 | 0.01 | 18 | 8.10 |
| 11 | 40 | 150 | 180 | 0.02 | 18 | 8.10 |
| 12 | 40 | 150 | 180 | 0.025 | 18 | 8.08 |
| 13 | 50 | 90 | 180 | 0.00 | 19 | 7.75 |
| 14 | 50 | 90 | 180 | 0.01 | 18.75 | 7.75 |
| 15 | 50 | 90 | 180 | 0.02 | 18 | 7.75 |
| 16 | 50 | 90 | 180 | 0.025 | 18 | 7.75 |
| 17 | 50 | 120 | 180 | 0.00 | 19 | 7.78 |
| 18 | 50 | 120 | 180 | 0.01 | 18.75 | 7.78 |
| 19 | 50 | 120 | 180 | 0.02 | 18.75 | 7.78 |
| 20 | 50 | 120 | 180 | 0.025 | 19 | 7.75 |
| 21 | 50 | 150 | 180 | 0.00 | 19 | 7.80 |
| 22 | 50 | 150 | 180 | 0.01 | 19 | 7.80 |
| 23 | 50 | 150 | 180 | 0.02 | 18.75 | 7.80 |
| 24 | 50 | 150 | 180 | 0.025 | 19 | 7.80 |
| 25 | 50 | 90 | 170 | 0.01 | 15 | 7.80 |
| 26 | 50 | 90 | 170 | 0.02 | 15 | 7.80 |
| 27 | 50 | 120 | 170 | 0.01 | 15 | 7.78 |
| 28 | 50 | 120 | 170 | 0.02 | 15 | 7.78 |
| 29 | 50 | 150 | 170 | 0.01 | 15 | 7.80 |
| 30 | 50 | 150 | 170 | 0.02 | 15 | 7.78 |
| 31① | 40 | 150 | 180 | 0.00 | 18 | 8.10 |
| 32② | -- | 60 | 170 | -- | 9.250 | 13.8 |
| 33③ | -- | 60 | 170 | -- | 10.25 | 13.8 |
| 34③ | -- | 60 | 140 | -- | 9.75 | 13.8 |

Bütün pişirmelerde çözelti/sap oranı 8/1, maksimum sıcaklığa çıkış süresi ise yaklaşık olarak 90 dakika olarak sabit tutulmuştur.

①: Optimum koşul olan 9 nolu pişirme şartları uygulanmıştır.

② : Kraft pişirmesi; AA:% 16, Sülfidite: % 20, Maksimum sıcaklığa çıkış süresi 90 dak.

③: Ön hidrolizli (su) kraft pişirmesi: Yongalar 24 saat suda bekletildikten sonra 170 °C sıcaklık ve 60 dakikalık süre ile ön muameleden sonra 32 nolu pişirme şartları uygulanmıştır.

④: Ön hidrolizli (H₂SO₄) kraft pişirmesi: 32 nolu kraft pişirme şartlarından önce yongalar 140 °C sıcaklıkta 60 dakika sürede % 0.25 lik H₂SO₄ ile muamele edilmiştir.

2.2.3. Kağıt Hamuru, Ağartma ve Safılaştırma İşleminde Uygulanan Yöntemler

2.2.3.1. Kağıt Hamuru Elde Edilmesinde Uygulanan Yöntemler

Piştirme için kullanılacak kavak odunu yongaları uygulanacak piştirme yöntemi ve odunun özellikleri göz önüne alınarak 2-2.5 mm kalınlık ve 1.8-2.0 cm uzunlukta örnek hazırlama laboratuvarın da el ile yongalanmıştır.

Piştirme işlemi 15 l. kapasiteli elektrikle ısıtılan otomatik dijital sıcaklık kontrollü dakikada 2 kez devir yapan, 25 kg/cm² maksimum basınca dayanıklı laboratuvar tipi döner kazanda gerçekleştirilmiştir. Doldurma ve boşaltma elle yapılmış olup her pişirmede 300 gr. tam kuru kavak odunu yongası kullanılmıştır.

Piştirme sonunda kazandan alınan siyah çözeltilerin pH derecesi ölçülmüş pişen materyal bir kez 60 dakika süre ve 95 °C de %10 hamur konsantrasyonunda %8'lik NaOH ile yıkandıktan sonra 150 mesh'lik elek üzerinde bol su ile alkali uzaklaşmaya kadar yıkanmıştır. Yıkamayı takiben laboratuvar tipi hamur disintegratöründe 10 dakika açıldıktan sonra yarık açıklığı 0.15 mm. olan vakumlu elekte elenerek pişmeyen kısımlardan ayrılmıştır. Elenen kısım sıkılarak yaklaşık % 20-25 kuru madde içerecek hale getirilip polietilen torbalara konulmuştur. Elek üzerinde kalan kısım kurutulup tartılarak kaydedilmiştir. Tam kuru sap ağırlığına oranla elek artığı miktarı % olarak belirlenmiştir. Her pişirmenin hamuru ayrı torbaya konulup önce yaş ağırlığı, rutubetin dengelenmesi için 24 saat bekletildikten sonra ise hamurun rutubeti SCAN C3 : 63 standart yöntemine göre belirlenmiş ve elenmiş verimi tayin edilmiştir (185).

2.2.3.2. Hamur Ağartma Yöntemi

Piştirme işlemlerinden sonra elde edilen kağıt hamuru esmer renklidir. Selüloz ve hemiselüloz gibi renksiz maddelerin yanında birlikte bazı renkli safsızlıkları da içermektedir. Ağartmanın amacı, selülozun fiziksel ve kimyasal özelliklerine , zararlı etkileri en az ölçüde tutarak sabit renkli beyaz hamur üretmektir.

Lignin ayırmanın maliyeti, pişirme yönteminde, beyazlatma yönteminde olduğundan daha düşüktür. Bu nedenle yüksek beyazlık derecesine sahip selülozların üretimi sırasında ham veya az pişirilmiş selülozu ağartmaya girişmektense selülozu kolaylıkla ağartılabilir biçimde pişirmek genellikle daha ekonomik olur (29), (172).

Organosolv yöntemle kavaktan elde edilen kağıt hamurunun içindeki kalıntı lignini çözmek ve ağartmak için klorit delignifikasyonu uygulandı. Klorit delignifikasyonu için 9 gram tam kuru hamur tartılarak 400 ml'lik bir behere konulur, üzerine 9 gram sodyum klorit, 3 gram sodyum asetat, 6 gram asetik asit, 200 ml destile su ve bir damla formik asit ilave edilir. Karışım oda sıcaklığında 16 saat bekletilir ve sürenin bitiminde süzülür ve yıkanır (186).

Çözünür hamur özellikleri açısından en uygun özellikler sergileyen esmer organosolv hamur (9 no'lu pişirmenin hamuru) ayrıca geleneksel çok kademeli ağartma işlemiyle de ağartılmıştır. Hamur klorlama öncesi OP ile muamele edilmiş ve organosolv hamurun kappa numarası 12' ye düşmüştür. Daha sonra oksijenle ağartılmış hamurlar geleneksel çok kademeli ağartmaya (CEHD) tabi tutulmuştur. Organosolv hamurların OP ve geleneksel çok kademeli CEHD ağartmasının uygulama koşulları Tablo 9'da topluca verilmiştir.

Tablo 9. Organosolv kavak hamurlarının geleneksel olarak ağartılmasında uygulanan ağartma koşulları

| KİMYASAL MADDE SARFI VE İŞLEM KOŞULLARI | OP | C | E | H | D |
|--|------|-------|-------|------|-----|
| Ağartma reaktifi (aktif klor olarak) hamura oranla (%) | -- | 2.4 * | -- | 3 | 1 |
| Alkali miktarı hamura oranla (%) | 6 | -- | 1.8** | -- | -- |
| Peroksit hamura oranla (%) | 2 | -- | -- | -- | -- |
| Oksijen (kg/ cm ³) | 10 | -- | -- | -- | -- |
| Magnezyum sülfat (%) | 1 | -- | -- | -- | -- |
| PH | 11.2 | 2.8 | 11.72 | 9.80 | 3.5 |
| Konsantrasyon (%) | 15 | 3 | 12 | 12 | 12 |
| Süre (dak.) | 60 | 30 | 90 | 60 | 180 |
| Sıcaklık (°C) | 85 | 50 | 70 | 50 | 70 |

* Gerekli klor miktarı: hamurun kappa numarası x 0.2 formülüne göre hesaplanmıştır.

** Alkali miktarı: klorlama öncesi kappa numarası x 0.2+0.5 formülünden hesaplandı.

2.2.3.3. Alkali Saflaştırma Yöntemi

Ağartma işleminin uygulanmasından sonra beyazlaşmış bulunan hamurdaki hemiselülozları uzaklaştırmak amacıyla alkali saflaştırma yapılmıştır. Saflaştırma işlemi uygulamada sıcak ve soğuk olmak üzere iki şekilde yapılmaktadır. Sıcak alkali saflaştırma işlemlerinde selüloz kısmen degradasyona uğrayabilmekte hemiselülozları fikse eden yan reaksiyonlardan dolayı pentozanlar tamamen uzaklaştırılamamaktadır. Yapraklı ağaçlarda hemiselüloz oranları daha yüksek miktarlarda olduğundan bu kademedede daha etkili olmasından dolayı soğuk alkali saflaştırması uygulanmıştır. Soğuk alkali saflaştırma sıcaklığı selülozun degradasyonun önüne geçilmesi ve verimin fazla düşmemesi için oda sıcaklığında yapılmıştır.

Pentozanların soğukta daha iyi çözümleri nedeniyle selülozik olmayan maddelerin saflaştırılması bakımından soğuk saflaştırma, sıcak saflaştırmadan daha etkindir. Selüloz daha az parçalandığı için genellikle son verim, sıcak saflaştırmadan elde edilenden daha yüksektir.

Soğuk saflaştırmada, gerekli alkali miktarını azaltmak için yüksek konsantrasyon tercih edilir. Bununla birlikte sabit bir alkali konsantrasyonu için konsantrasyon yükseldikçe alfa selüloz içeriği düşer. Çünkü selüloz ağırlığına göre, az alkali bulunmaktadır. Ayrıca % 10-12 NaOH konsantrasyonunun üstünde miseller arası şişme azaldığı için kısa zincirli maddelerin, selülozik olmayan karbonhidratların giderilmesi daha az etkin olmaktadır. Ayrıca degrade olmuş selülozların çözünürlüğünün % 10 NaOH konsantrasyonu için maksimum olması da bunda rol oynamaktadır. Soğuk saflaştırma da yöntemin ekonomik olması için alkalinin geri kazanılması gereklidir (29).

Soğuk alkali ile saflaştırmada zaman kısa tutulmalıdır. Aksi halde hemen kısmi şişme başlar. Bazı hallerde 10-30 dakika süre yeterli görülmeyle birlikte, ekstraksiyon süresi 3 saate kadar çıkarılmaktadır. Verim normal olarak alfa selülozun % 1 artışına karşılık % 1.2-1.5 kadar düşüş gösterir. Süre sonunda selüloz şiştiği için alkalinin ve çözünen bileşenlerin selülozdan tamamen uzaklaştırılmasının tamamen güç olması dolayısıyla iyi bir yıkamayı gerektirir (29), (104), (172).

Soğuk alkali saflaştırma işlemi çözülebilir hamur üretiminde kabul edilebilir düzeye çekilmesi için hamur konsantrasyonu % 5 ve NaOH (tam kuru life oranla) % 10, sıcaklık 25 °C ve 60 dakikalık sürede gerçekleştirilmiştir.

Saflaştırma sonrası pentazon oranı azaltılmaya çalışılan hamur, alkali reaksiyon vermeyinceye kadar dikkatlice yıkanmış ve daha sonra % 10'luk asetik asitle yıkanmıştır. Bunu takiben saf suyla tekrardan yıkanmıştır.

İşlem sonucunda iyice yıkanan hamur, sıkılarak yaklaşık % 20-25 kuru madde içerecek hale getirilip polietilen torbalara konulmuştur. Her pişirmenin önce yaş ağırlığı, rutubetin dengelenmesi için 24 saat bekletildikten sonra ise hamurun rutubeti SCAN C3 : 63 standart yöntemine göre belirlenmiş ve saflaştırma sonrası verimi tayin edilmiştir (185).

2.2.3.4. Kappa Numarasının Tayini

Kappa numarası, 1 gram tam kuru kağıt hamurunun belirli koşullar altında tükettiği 0,1 N $KMnO_4$ çözeltisinin ml olarak miktarıdır. Lif süspansiyonu içine % 50 daha fazla $KMnO_4$ katılarak fazlası 0.2 N Sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir. Eğer lifler tarafından tüketilen $KMnO_4$ miktarı % 50'nin altında veya üstünde ise düzeltmeler yapılır. Ancak, tüketim miktarı en az % 30, en çok % 70 arasında bulunmalıdır (173).

Kappa numarası ile 0.13 faktörünün çarpılması sonucu elde edilen değer % olarak hamurda kalan klason lignini vermektedir. Bu nedenle kappa numarası kağıt hamurlarının delignifikasyon oranı ve ağartılabilirlik derecesi hakkında iyi bir göstergedir (181), (190). Ayrıca kappa numarası, karbonhidrat veriminin (ligninden arındırılmış hamur verimi) bulunması yanında ağartmada kullanılacak kimyasal madde miktarının hesaplanmasında da dikkate alınan önemli bir faktördür (172).

Kappa numaraları TAPPI 236 om-85 standardına göre her hamur örneği için iki kez belirlenmiştir.

2.2.3.5. Viskozite Tayini ve Polimerizasyon Derecesi

Polimerizasyon derecesi genellikle bir selüloz çözeltisinin veya selüloz türevi çözeltisinin viskozimetrik ölçümü ile tayin edilmektedir. Bu metod maddelerin molekül tartısı arttıkça yani zincir uzunluğu arttıkça viskozitesinin de artması esasına

dayanmaktadır. Viskozite ölçümü, selülozun işlenmesinde ısı, asit, alkali ve diğer kimyasal madde etkisi ile uğradığı depolimerizasyonun tayininde ve selüloz türevleri üretiminde kontrol veya ürünün kullanımı alanının seçiminde bir değer taşımaktadır (112),(103), (187), (188), (189).

Selülozun polimerizasyon derecesi (DP) ile bağlantılı olan viskozite değeri dolaylı olarak hamurun direnç özelliklerini de etkileyen önemli bir göstergedir. Özellikle kağıdın yırtılma ve gerilme ile ilgili direnç değerleri viskozite artışına paralel olarak artmaktadır (190).

Viskozite tayini SCAN-CM 15:88 standardına göre hamuru 0.5 M bakiretilendiamin de (CED) çözdükten sonra pipet tipi viskozimetre kullanılarak bulunan bağıl viskozitenin Martin'in formülü esasına göre düzenlenen tabloda cm^3/g olarak gerçek viskoziteye dönüştürülmesi ile tayin edilmiştir (185). Hesaplanan viskozite değeri ile hamurun DP'si arasında aşağıdaki ilişki vardır.

$$DP^{0.905} = 0.75 \times \text{Viskozite} \quad (12)$$

Viskozite, her örnek üzerinde iki kez tekrarlanmış olup sonuçlar ortalama olarak verilmiştir.

2.2.3.6. Alfa Selüloz Oranının Belirlenmesi

Organosolv ağartılmış ve saflaştırılmış hamurlar T 203 om-88' e göre tayin edilmişlerdir. Bu metot sadece alfa-, beta- ve gamma-selülozun tespiti için ağartılmış yada delignifiye olmuş hamurlar için uygulanır. Ağartılmamış ve yarı-ağartılmış hamurlar testten önce delignifiye olmalıdır. Kağıt hamurunda bulunan selülozun kısımları olan alfa-, Beta- ve gamma-selüloz fraksiyonlarının deneysel prosedürü orijinal olarak 1900'lü yıllarda Cross ve Bevan tarafından belirlendi ve çeşitli amaçlar için kağıt hamurunun gelişiminde kullanılmıştır

Genel olarak alfa-selüloz kağıt hamurunda degrade olmamış, yüksek molekül ağırlığına sahip bileşimi ifade eder. Beta-selüloz degrade olmuş selülozu içerirken gamma-selüloz hemiselülozla birleşir

Kağıt Hamuru sırasıyla 25 °C'de % 17.5'lik ve % 9.45'lik sodyum hidroksit çözeltisiyle ekstrakte edilir. Yani alfa-selüloz yukarıdaki oranlardaki sodyum hidroksite karşı dirençli olan kağıt hamurudur. Beta- ve gamma-selülozdan oluşan süzünen kısım potasyum dikromatla oksidasyon sonucu volümetrik olarak tespit edilir. Çözünmeyen kısım yani alfa-selüloz aradaki fark ile ortaya çıkar (191).

2.2.3.7. Parlaklık

Kağıdın en önemli optik özelliklerinden birisi de parlaklıktır. Sonsuz sayılabilecek kalınlıktaki tabakadan yansıyan ışığa o kağıdın reflektivitesi (yansıtma yeteneği) denir. Bu özelliğe kağıdın parlaklığı adı verilmektedir. Parlaklık özellikle baskı kağıtlarının kullanılması açısından da önemlidir (173).

Fiziksel bir kavramdır. Yüzeysel yansıma, soğurma, kağıt ve lifler içerisindeki homojen olmayan kısımlardan gelen yansımalar, gelen ışığın dağılımı ve kağıdın şeffaflığı parlaklık değeri üzerinde etkili olur. Parlaklık ölçümü beyaz renk tonlarının en belirgin olarak ayrılabilirdiği mavi filtre kullanılarak 457 mm dalga boyundaki ışınlar ile yapılır (101).

Kağıt hamurları safiha haline getirilerek parlaklığı Elrepho 2000 adlı aletle ölçülmüştür.

2.2.3.8. Bakır Sayısının Belirlenmesi

Bakır sayısı selülozun indirgenme değerini ölçmek için kullanılan ampirik bir testtir. Bakır sayısı, alkali ortamda 100 g selülozun bakır hidroksitten bakırdioksite indirgendiği bakırın mg miktarı olarak ifade edilmektedir. Bir selüloz zincir molekülünde sadece bir indirgeyici grup bulunduğu için, doğal haldeki selülozun düşük bir indirgeme gücü vardır. Diğer taraftan parçalanmış, degrade olmuş selüloz birim ağırlıkta indirgen grup sayısının daha fazla olması nedeniyle daha yüksek indirgeme gücüne sahip olduğu bildirilmektedir (29), (192).

Hamurun bakır sayısı tayini SCAN-C 22 : 66'ya göre yapılmıştır. Kavak odunu organosolv hamuru ağartma ve soğuk alkali saflaştırma işlemine uğratılmış ve sonra tayin yapılmıştır. Kimyasal hamurdan gerekli olan 0,25 gr hamur alınarak daha önce hazırlanan alkali tampondan 95 ml ve 5 ml bakır sülfat çözeltisi ile karıştırılır. 10 ml karışımı hamurla

birlikte bir deney tüpüne konur ve karıştırılır. 90-95 °C'lik su banyosunda 3 saat süreyle muamele edilir. Sürenin sonunda tüpler su banyosundan çıkarılarak soğutulur. Tüplerdeki karışım bir kroze aktarılarak 10'ar ml saf su ile 3 kez yıkanır. Kroze bir başka 100 ml vakum erlenine takılır. Tüpe 2 × 5 ml Demir-3 Amonyum Sülfat çözeltisi vakum uygulanan kroze üzerine dökülür. Reaksiyonun gerçekleşmesi için 5 dakika süreyle bekletilir ve sonra vakum uygulanır. Bunu takiben kroze üzerine 10 ml H₂SO₄ ilave edilir ve vakum uygulanır.

Süzüntü alınarak içerisine 3 damla ferroin indikatörü damlatılır ve 0.01 KMNO₄ çözeltisi ile titre edilir. Titrasyon portakal renginden açık yeşile dönüşür ve uç noktası belirlenir. Bakır sayısı değeri iki kere tekrar edilmelidir. Hesaplama iki ondalık olacak şekilde rapor edilir ve aşağıdaki formüle göre hesaplanır:

$$x = 6.354 n (a-b) / m \quad (13)$$

Burada;

a= Örneğin titrasyonla tüketmiş olduğu 0.01 N KMNO₄' ün ml olarak miktarı,

b= 0.01 N KMNO₄ ' ün ml olarak tükettiği boş tüketim miktarı,

n= KMNO₄ çözeltisinin normalitesi,

m= Hamurun g olarak fırın kurusu ağırlığı,

x= Bakır sayısı, g Cu / 100 g hamur

2.2.3.9. İstatistiksel Değerlendirilmelerde Kullanılan Yöntemler

Bu çalışmada elde edilen deney sonuçlarının ortalama ve standart sapma hesaplamaları için (193)'den yararlanılmıştır. Regresyon analizi için istatistiksel bilgisayar paket programı kullanılmıştır (194).

3. BULGULAR

3.1. Kimyasal Analizlere Ait Bulgular

Kavak odununa uygulanan kimyasal analizler daha önce belirtilen standart yöntemlere uygun olarak tüm odun üzerinden yapılmış olup kavak odununun ana bileşenlerine ve çözünürlüklerine ait sonuçlar Tablo 10'da topluca verilmiştir.

Tablo 10. Kavak odununun kimyasal analizlerine ve çözünürlüklerine ait bulgular

| Bileşenler | Ortalama (%) | Standart Sapma (%) |
|--------------------------|--------------|--------------------|
| Holoseüloz | 80.6 | 0.28 |
| Selüloz | 49.2 | 0.42 |
| Alfa selüloz | 42.8 | 0.42 |
| Lignin | 19.3 | 0.56 |
| Pentozanlar | 28.9 | 0.07 |
| Kül | 0.51 | 0.15 |
| Alkol-benzen çözünürlüğü | 1.85 | 0.028 |
| % 1'lik NaOH Çözünürlüğü | 20.4 | 0.042 |
| Sıcak su çözünürlüğü | 2.5 | 0.14 |
| Soğuk su çözünürlüğü | 1.88 | 0.007 |

3.2. Organosolv Yöntemle Kavak Odunundan Elde Edilen Kağıt Hamurlarına Ait

Bulgular

3.2.1. Yapılan Denemeler Sonucu Elde Edilen Kağıt Hamurlarının Verim ve

Kimyasal Özelliklerine Ait Bulgular

Kavak odunundan etanol-su yöntemiyle katalizörlü ve katalizörsüz olarak elde edilen kağıt hamurlarının verim miktarları, beyaz ve siyah çözelti pH değerleri, kappa numarası, lignin miktarı, viskozite ve polimerizasyon derecesi (DP) değerleri Tablo 11'de topluca verilmiştir.

Tablo 11. Kavak odunundan organosolv, kraft, ön hidrolizli kraft yöntemleriyle elde edilen hamurların beyaz ve siyah çözelti özellikleri, hamur verimleri ve bazı kimyasal özellikleri

| Piştirme No | Beyaz Ç. PH ₁ | Siyah Ç. PH ₁ | Elenmiş* Verim (%) | Elek Artığı (%) | Toplam verim (%) | Kappa No | Lignin (%) | Viskozite cm ³ /g | DP Ortalama |
|-------------|--------------------------|--------------------------|--------------------|-----------------|------------------|----------|------------|------------------------------|-------------|
| 1 | 8.05 | 3.40 | 39.17 | 12.9 | 52.07 | 61 | 7.93 | 844 | 1246 |
| 2 | 8.05 | 2.97 | 33.86 | 5.42 | 39.38 | 27 | 3.51 | 490 | 683 |
| 3 | 8.08 | 2.06 | 20.72 | 2.89 | 23.61 | 17 | 2.21 | 189 | 238 |
| 4 | 8.05 | 1.90 | 18.58 | 2.62 | 21.20 | 15 | 1.95 | — | — |
| 5 | 8.08 | 3.02 | 42.06 | 8.62 | 50.68 | 57 | 7.41 | 755 | 1101 |
| 6 | 8.08 | 2.90 | 36.22 | 2.19 | 38.41 | 21 | 2.73 | 469 | 651 |
| 7 | 8.08 | 1.97 | 16.36 | 2.01 | 18.37 | 15 | 1.95 | 146 | 179 |
| 8 | 8.10 | 1.95 | 12.37 | 2.08 | 14.45 | 16 | 2.08 | — | — |
| 9 | 8.10 | 3.06 | 42.47 | 5.30 | 47.77 | 55 | 7.15 | 701 | 1015 |
| 10 | 8.10 | 2.86 | 35.87 | 1.46 | 37.33 | 19 | 2.47 | 465 | 645 |
| 11 | 8.10 | 1.90 | 14.27 | 2.28 | 16.55 | 14 | 1.82 | 126 | 152 |
| 12 | 8.10 | 1.87 | 12.80 | 1.48 | 14.28 | 14 | 1.82 | — | — |
| 13 | 7.80 | 4.10 | 44.49 | 11.02 | 55.51 | 67 | 8.71 | 892 | 1324 |
| 14 | 7.80 | 3.15 | 40.44 | 3.17 | 43.61 | 29 | 3.77 | 696 | 1007 |
| 15 | 7.80 | 2.80 | 22.96 | 2.80 | 25.76 | 16 | 2.08 | 364 | 492 |
| 16 | 7.75 | 2.50 | 15.39 | 2.08 | 17.47 | 13 | 1.69 | — | — |
| 17 | 7.80 | 3.17 | 43.01 | 8.20 | 51.21 | 58 | 7.54 | 889 | 1320 |
| 18 | 7.80 | 2.80 | 32.28 | 2.25 | 34.53 | 26 | 3.38 | 624 | 893 |
| 19 | 7.80 | 2.40 | 15.03 | 1.42 | 16.45 | 16 | 2.08 | 192 | 243 |
| 20 | 7.80 | 1.90 | 9.55 | 2.01 | 11.56 | 15 | 1.95 | — | — |
| 21 | 7.75 | 3.14 | 42.82 | 6.69 | 49.51 | 54 | 7.02 | 825 | 1215 |
| 22 | 7.75 | 2.76 | 28.36 | 1.20 | 29.56 | 22 | 2.86 | 561 | 793 |
| 23 | 7.75 | 1.92 | 12.80 | 1.90 | 14.70 | 13 | 1.69 | 131 | 159 |
| 24 | 7.75 | 1.78 | 6.55 | 2.10 | 8.65 | 13 | 1.69 | — | — |
| 25 | 7.80 | 3.80 | 29.29 | 28.42 | 57.71 | 63 | 8.19 | 935 | 1395 |
| 26 | 7.80 | 2.60 | 22.93 | 3.09 | 26.02 | 20 | 2.6 | 279 | 362 |
| 27 | 7.80 | 3.73 | 32.77 | 3.74 | 35.51 | 58 | 7.54 | 912 | 1357 |
| 28 | 7.80 | 2.60 | 21.61 | 2.27 | 23.88 | 17 | 2.21 | 263 | 344 |
| 29 | 7.80 | 3.67 | 28.94 | 2.77 | 29.71 | 52 | 6.76 | 907 | 1349 |
| 30 | 7.80 | 2.53 | 15.11 | 1.13 | 16.24 | 13 | 1.69 | 207 | 264 |
| 31 | 8.10 | 3.06 | 42.45 | 5.28 | 47.73 | 55 | 7.15 | 767 | 1121 |
| 32 | 13.8 | 13.06 | 49.66 | 0.01 | 49.67 | 22 | 2.86 | 996 | 1496 |
| 33 | 13.8 | 13.04 | 34.50 | 0.00 | 34.50 | 7 | 0.91 | 738 | 1074 |
| 34 | 13.8 | 13.04 | 33.22 | 0.00 | 33.22 | 8 | 1.04 | 837 | 1235 |

Bütün pişirmelerde çözelti/yonga oranı 8/1, maksimum sıcaklığa çıkış süresi yaklaşık 90 dakika olarak sabit tutulmuştur.

* Verim hesaplamaları etanol-su hamurunun %8'lik NaOH çözeltisiyle 95 °C sıcaklıkta ve 60 dakika sürede %10 hamur konsantrasyonunda yıkanmasından sonra başlangıçta kullanılan oduna oranla hesaplanmıştır.

3.2.2. Ağartma İşlemine Uğratılmış Organosolv Kavak Hamurlarının verim ve Bazı Kimyasal Özellikleri

Kavak odunundan organosolv hamur elde edilirken uygulanan piştirme koşulları ve bu koşullarda elde edilen kağıt hamurları yöntem bölümünde belirtilen klorit delignifikasyonu vasıtasıyla ağartılmıştır. Ağartmaya uğratılmış hamurların başlangıçta kullanılan oduna göre verimi, ağartma verimi, alfa-selüloz miktarı, viskozitesi değerlerine

ait bulgular Tablo 12’de toplu olarak verilmiştir. Tabloda ayrıca optimum koşulun çok kademeli ağartma diziniyle ağartılan ve ön hidrolizli kraft yöntemiyle elde edilen hamurlara ait bulgular da eklenmiştir.

Tablo 12. Ağartma işlemine uğratılmış organosolv, kraft ve ön hidrolizli kraft kavak hamurlarının başlangıçta kullanılan tam kuru oduna göre verimi, ağartma verimi, alfa selüloz verimi, viskozite ve parlaklık değerleri

| Piştirme No | Etanol Oranı (%) | Piştirme Süresi (dak.) | Piştirme Sıcaklığı (°C) | Asit Oranı (%) | Ağartılmış hamur verimi (%)* | Ağartma Verimi (%)** | Viskozite (cm ³ /g) | Parlaklık Elrepho (%) | Alfa selüloz (%) |
|-------------|------------------|------------------------|-------------------------|----------------|------------------------------|----------------------|--------------------------------|-----------------------|------------------|
| 1 | 40 | 90 | 180 | 0.00 | 33.74 | 86.15 | 844 | 70.71 | 87.73 |
| 2 | 40 | 90 | 180 | 0.01 | 31.41 | 92.77 | 490 | 77.61 | 88.39 |
| 3 | 40 | 90 | 180 | 0.02 | 19.29 | 93.21 | 189 | 80.80 | 79.78 |
| 4 | 40 | 90 | 180 | 0.025 | -- | -- | -- | -- | -- |
| 5 | 40 | 120 | 180 | 0.00 | 36.67 | 87.20 | 755 | 71.85 | 88.08 |
| 6 | 40 | 120 | 180 | 0.01 | 33.35 | 92.09 | 428 | 79.42 | 88.46 |
| 7 | 40 | 120 | 180 | 0.02 | 15.45 | 94.15 | 146 | 81.49 | 74.56 |
| 8 | 40 | 120 | 180 | 0.025 | -- | -- | -- | -- | -- |
| 9 | 40 | 150 | 180 | 0.00 | 37.16 | 87.5 | 701 | 71.92 | 90.11 |
| 10 | 40 | 150 | 180 | 0.01 | 32.39 | 90.32 | 471 | 79.81 | 88.37 |
| 11 | 40 | 150 | 180 | 0.02 | 13.55 | 95.19 | 126 | 81.69 | 72.25 |
| 12 | 40 | 150 | 180 | 0.025 | -- | -- | -- | -- | -- |
| 13 | 50 | 90 | 180 | 0.00 | 37.26 | 83.75 | 892 | 65.83 | 86.97 |
| 14 | 50 | 90 | 180 | 0.01 | 36.32 | 89.83 | 696 | 74.89 | 87.11 |
| 15 | 50 | 90 | 180 | 0.02 | 21.39 | 93.17 | 364 | 75.68 | 83.43 |
| 16 | 50 | 90 | 180 | 0.025 | -- | -- | -- | -- | -- |
| 17 | 50 | 120 | 180 | 0.00 | 37.12 | 86.32 | 889 | 68.87 | 87.46 |
| 18 | 50 | 120 | 180 | 0.01 | 29.75 | 92.17 | 555 | 78.61 | 87.53 |
| 19 | 50 | 120 | 180 | 0.02 | 13.64 | 90.80 | 192 | 80.33 | 81.23 |
| 20 | 50 | 120 | 180 | 0.025 | -- | -- | -- | -- | -- |
| 21 | 50 | 150 | 180 | 0.00 | 37.31 | 87.14 | 825 | 68.98 | 87.92 |
| 22 | 50 | 150 | 180 | 0.01 | 26.29 | 92.73 | 561 | 79.13 | 84.70 |
| 23 | 50 | 150 | 180 | 0.02 | 12.06 | 94.13 | 131 | 80.67 | 74.02 |
| 24 | 50 | 150 | 180 | 0.025 | -- | -- | -- | -- | -- |
| 25 | 50 | 90 | 170 | 0.01 | 25.98 | 88.41 | 935 | 66.36 | 84.90 |
| 26 | 50 | 90 | 170 | 0.02 | 21.34 | 93.12 | 279 | 70.96 | 85.00 |
| 27 | 50 | 120 | 170 | 0.01 | 30.19 | 87.78 | 912 | 66.75 | 85.60 |
| 28 | 50 | 120 | 170 | 0.02 | 19.63 | 90.86 | 263 | 71.75 | 84.43 |
| 29 | 50 | 150 | 170 | 0.01 | 26.53 | 86.92 | 907 | 67.00 | 84.00 |
| 30 | 50 | 150 | 170 | 0.02 | 13.65 | 90.33 | 207 | 75.95 | 80.14 |
| 31⊙ | 40 | 150 | 180 | 0.00 | 34.68 | 90.31 | 767 | 78.15 | 90.66 |
| 32⊙ | --- | 60 | 170 | --- | 46.34 | 94.98 | 996 | 72.58 | 86.92 |
| 33⊙ | --- | 60 | 170 | --- | 31.81 | 93.91 | 738 | 79.15 | 94.96 |
| 34⊙ | --- | 60 | 140 | --- | 30.27 | 91.08 | 837 | 78.22 | 95.14 |

* : Başlangıçta kullanılan tam kuru oduna oranla

** : Esmer hamur ağırlığına oranla

⊙ : Optimum koşul olan 9 nolu piştirme şartları uygulanmıştır. Organosolv hamur önce Op ağartması, bunu takiben geleneksel CEHD ağartmasına tabi tutulmuştur. ⊙ : Kraft piştirme; AA:% 16, Sülfidite: % 20, Sıcaklık 170 °C, Süre: 60 dak. Maksimum sıcaklığa çıkış süresi 90 dak. ⊙ : Ön hidrolizli (su) kraft piştirme: Yongalar 24 saat suda bekletildikten sonra 170 °C sıcaklık ve 60 dakikalık süre ile ön muameleden sonra 32 nolu piştirme şartları uygulanmıştır.

⊙ : Ön hidrolizli (H₂SO₄) kraft piştirme: 32 nolu kraft piştirme şartlarından önce yongalar 140 °C sıcaklıkta 60 dakika sürede % 0.5 lik H₂SO₄ ile muamele edilmiştir.

3.2.3. Soğuk Alkali İle Safılaştırılmış Organosolv Kavak Hamurlarına Ait Bulgular

Organosolv yöntemle elde edilen hamurlara ağartma işleminden sonra soğuk alkali safılaştırma işlemi uygulanmıştır. Soğuk alkali safılaştırmaya uğratılmış son ürünün hamur verimi, başlangıçta kullanılan oduna göre verimi, alfa-selüloz oranı, viskozite, pentozanlar, bakır sayısı ve kül miktarı değerleri Tablo 13'te verilmiştir. Koşulların, ağartma ve soğuk alkali safılaştırmanın etkisi irdelenmeye çalışılmıştır.

Tablo 13. Soğuk alkali ile safılaştırılmış organosolv kavak odunu hamurlarının verimi başlangıçta kullanılan oduna göre verim, viskozite, DP, alfa-selüloz oranı, parlaklık, pentozanlar, bakır sayısı ve kül miktarları

| Pişirme No | Safılaştırma Verimi (%) | Oduna Oranla Verim (%) | Viskozite (cm ³ /g) | Ortalama DP | Alfa Selüloz (%) | Parlaklık Elrepho % | Pentozan lar (%) | Bakır sayısı (%) | Kül miktarı (%) |
|------------|-------------------------|------------------------|--------------------------------|-------------|------------------|---------------------|------------------|------------------|-----------------|
| 1 | 89.52 | 30.20 | 714 | 1036 | 93.42 | 74.63 | 3.65 | 0.29 | 0.16 |
| 2 | 89.63 | 28.15 | 460 | 637 | 94.23 | 79.67 | 2.90 | 0.39 | 0.18 |
| 3 | 86.05 | 16.59 | 177 | 222 | 84.50 | 83.41 | 1.80 | 0.62 | 0.17 |
| 4 | - | -- | - | -- | -- | -- | -- | - | - |
| 5 | 85.09 | 31.20 | 677 | 977 | 94.84 | 77.54 | 2.50 | 0.30 | 0.15 |
| 6 | 92.89 | 30.97 | 410 | 561 | 93.47 | 81.56 | 2.40 | 0.40 | 0.15 |
| 7 | 78.77 | 12.16 | 136 | 166 | 80.15 | 86.07 | 1.78 | 0.73 | 0.13 |
| 8 | - | -- | - | -- | -- | -- | - | - | - |
| 9 | 82.73 | 30.74 | 677 | 977 | 95.67 | 82.87 | 1.80 | 0.33 | 0.14 |
| 10 | 85.33 | 27.63 | 365 | 493 | 92.88 | 84.06 | 1.78 | 0.43 | 0.16 |
| 11 | 71.39 | 9.67 | 117 | 140 | 76.32 | 86.56 | 1.62 | 1.03 | 0.14 |
| 12 | - | -- | - | -- | -- | -- | - | - | - |
| 13 | 80.93 | 30.42 | 675 | 973 | 94.47 | 73.46 | 2.70 | 0.28 | 0.13 |
| 14 | 90.96 | 33.03 | 514 | 720 | 94.32 | 79.28 | 2.28 | 0.31 | 0.18 |
| 15 | 84.69 | 18.11 | 304 | 403 | 89.44 | 83.12 | 1.80 | 0.59 | 0.14 |
| 16 | - | -- | - | -- | -- | -- | - | - | - |
| 17 | 84.03 | 31.19 | 612 | 874 | 94.58 | 74.15 | 2.23 | 0.29 | 0.16 |
| 18 | 85.73 | 25.50 | 491 | 685 | 93.43 | 81.32 | 2.11 | 0.41 | 0.15 |
| 19 | 83.98 | 11.45 | 185 | 233 | 82.62 | 85.96 | 1.68 | 0.84 | 0.14 |
| 20 | - | -- | - | -- | -- | -- | - | - | - |
| 21 | 88.23 | 32.91 | 519 | 728 | 94.90 | 76.71 | 1.83 | 0.30 | 0.14 |
| 22 | 84.45 | 22.20 | 306 | 406 | 93.31 | 81.47 | 1.79 | 0.58 | 0.18 |
| 23 | 75.19 | 9.05 | 135 | 164 | 81.17 | 86.36 | 1.56 | 0.85 | 0.11 |
| 24 | - | -- | - | -- | -- | -- | - | - | - |
| 25 | 82.22 | 22.36 | 575 | 815 | 94.58 | 71.36 | 3.88 | 0.14 | 0.13 |
| 26 | 88.21 | 18.82 | 272 | 361 | 90.00 | 82.28 | 2.35 | 0.49 | 0.17 |
| 27 | 83.79 | 27.57 | 472 | 656 | 94.06 | 72.22 | 3.59 | 0.28 | 0.15 |
| 28 | 91.79 | 18.01 | 231 | 298 | 86.24 | 85.35 | 1.96 | 0.54 | 0.15 |
| 29 | 90.82 | 23.59 | 344 | 462 | 91.67 | 73.94 | 3.12 | 0.70 | 0.17 |
| 30 | 93.46 | 12.75 | 181 | 227 | 84.84 | 85.46 | 1.74 | 0.76 | 0.18 |
| 31* | 96.66 | 33.52 | 669 | 964 | 95.01 | 80.85 | 4.67 | 0.36 | 0.11 |
| 32 | 98.17 | 44.80 | 930 | 1387 | 88.98 | 75.88 | 9.83 | 0.34 | 0.10 |
| 33 | 96.76 | 30.78 | 616 | 880 | 96.42 | 82.65 | 3.37 | 0.40 | 0.07 |
| 34 | 96.81 | 29.30 | 741 | 1079 | 96.12 | 80.49 | 3.04 | 0.41 | 0.07 |

* CEHD Ağartma dizini ile ağartılmış optimum koşulun hamuru

4. İRDELEME

4.1. Kimyasal Analizlere Ait Bulguların İrdelenmesi

Daha önce belirtilen standart yöntemlere uygun olarak Kavak odunu (p.x euramericana) örnekleri üzerinde yapılan kimyasal analizlere ait sonuçlar Tablo 14'de verilmiştir.

Tablo 14: Kavak odununun kimyasal analizlerine ait bulgular

| Bileşenler | Ortalama (%) | Std.Sap. (%) | Varyasyon katsayısı (%) | Min. Değer (%) | Max. Değer (%) |
|--------------------------|--------------|--------------|-------------------------|----------------|----------------|
| Holoselüloz | 80.6 | 0.28 | 0.35 | 80.4 | 80.8 |
| Selüloz | 49.2 | 0.42 | 2.86 | 48.9 | 49.5 |
| Alfa selüloz | 42.8 | 0.42 | 0.99 | 42.5 | 43.1 |
| Lignin | 19.3 | 0.56 | 2.93 | 18.9 | 19.7 |
| Pentozanlar | 28.9 | 0.07 | 0.24 | 28.8 | 28.9 |
| Kül | 0.51 | 0.15 | 30.50 | 0.40 | 0.62 |
| Alkol-benzen çözünürlüğü | 1.85 | 0.028 | 1.52 | 1.83 | 1.87 |
| % 1'lik NaOH Çözünürlüğü | 20.4 | 0.042 | 0.20 | 20.01 | 20.07 |
| Sıcak su çözünürlüğü | 2.5 | 0.14 | 5.65 | 2.4 | 2.6 |
| Soğuk su çözünürlüğü | 1.88 | 0.007 | 0.37 | 1.87 | 1.88 |

Diğer taraftan bu çalışmada bulunan değerler ile bazı yapraklı ağaç ve kavak odunu değerlerini birbirleri ile karşılaştırmak ve ayrıca fikir vermesi açısından bazı iğne yapraklı ağaçlar ve yıllık bitkilerin bazı kimyasal özellikleri Tablo 15'de verilmektedir.

Kavak odunu üzerine yapılan çalışmaların kimyasal analiz değerleri ile diğer araştırmacıların bu tür için buldukları değerler karşılaştırıldığında, holoselüloz ve selüloz oranları yaklaşık olarak aynı değerleri göstermektedir. Lignin oranları bakımından titrek kavaktan % 1.2 yüksek, ak kavaktan ise % 3.8 daha düşüktür. Melez kavağın pentozan değerleri diğer kavak türleri ile karşılaştırıldığında titrek kavaktan % 11.2, ak kavaktan ise % 3.3 daha yüksektir. *P. Deltoides*'te hemiselüloz oranının % 38.9 gibi yüksek olduğu

Tablo 15. Bazı yapraklı ve ibreli odunlar ile yıllık bitkilerin kimyasal bileşenleri ve çözünürlük değerleri

| Ağaç Türü | KİMYASAL BİLEŞENLER | | | | | | ÇÖZÜNÜRLÜK | | | | | Kaynaklar |
|-------------------|---------------------|-------------|------------------|------------|--------------|---------|--------------|--------------|----------|----------|--------|-----------|
| | Holo-Selüloz (%) | Selüloz (%) | Alfa Selüloz (%) | Lignin (%) | Pento-zan(%) | Kül (%) | Alkol-benzen | % 1'lik NaOH | Sıcak su | Soğuk su | | |
| Melez Kavak | 80.6 | 49.2 | 42.8 | 19.3 | 28.9 | 0.51 | 1.85 | 20.04 | 2.5 | 1.88 | tesbit | |
| Titrete Kavak | 80.3 | 49.4 | -- | 18.1 | 17.2 | 0.4 | 3.8 | -- | 2.8 | -- | 9 | |
| Ak Kavak. | -- | 49.0 | -- | 23.1 | 25.6 | 0.2 | -- | -- | -- | -- | 9 | |
| P. deltoides | 81.6 | 42.7 | -- | 17.5 | -- | -- | -- | -- | -- | -- | 195 | |
| Yalancı Akasya | 82.03 | 53.10 | 51.63 | 21.27 | 21.93 | 0.55 | 6.23 | 22.10 | 8.06 | -- | 182 | |
| Doğu Kayını | 78.87 | -- | 41.54 | 22.57 | 25.21 | 0.61 | 1.50 | 15.62 | 1.92 | -- | 181 | |
| Doğu Gürgeni | 79.08 | -- | -- | 18.20 | 26.89 | 0.85 | -- | 20.50 | 4.94 | -- | 181 | |
| Adi Gürgen | 80.57 | -- | 38.44 | 18.36 | 27.87 | 0.62 | 2.41 | 18.75 | 3.13 | -- | 180 | |
| Okalıptüs | 72.70 | -- | 40.59 | 29.40 | 18.34 | 0.56 | 1.49 | 12.48 | 2.62 | -- | 180 | |
| Doğu Çınarı | 77.40 | -- | 39.23 | 22.77 | 22.10 | 0.97 | 4.15 | 25.29 | 6.35 | -- | 196 | |
| Adi Kızılağaç | 79.18 | 53.62 | 42.19 | 25.26 | 24.91 | 0.33 | 3.78 | 20.04 | 3.41 | -- | 197 | |
| Ak Söğüt | 78.1 | 53.5 | -- | 21.6 | 21.8 | -- | 3.2 | 21.5 | 7.4 | -- | 198 | |
| Sakallı Kızılağaç | 78.83 | 52.93 | 42.20 | 26.27 | 26.02 | 0.41 | 1.92 | 20.05 | 2.37 | -- | 197 | |
| Sarı Cam | 69.8 | -- | -- | 25.8 | 10.9 | -- | 4.1 | 14.2 | 3.0 | -- | 199 | |
| Kızıl Cam | 63.66 | -- | -- | 26.28 | 9.12 | -- | 5.10 | 8.19 | 2.10 | -- | 200 | |
| Pamuk Sapı | 77.6 | 46.5 | 38.9 | 19.5 | -- | 2.5 | 6.5 | 21.6 | 11.1 | 10.3 | 201 | |
| Seker Karışışı | -- | 50.59 | -- | 23.3 | 27.33 | -- | 2.10 | 32.40 | 4.11 | -- | 202 | |
| Buğday sapı | 77.96 | 52.15 | 38.87 | 18.36 | 29.70 | 5.86 | 4.91 | 41.90 | 13.28 | 7.94 | 203 | |
| Buğday Sapı | 77.75 | 51.43 | 42.69 | 18.14 | -- | 5.14 | 5.75 | 43.66 | 11.98 | 7.89 | 184 | |

(195) dikkate alındığında kavak türleri arasındaki pentozan bileşimindeki farkların normal olabileceğini söylemek mümkündür.

Kül oranı bakımından melez kavağın ak kavaktan % 0.11, titrek kavaktan % 0.31 daha yüksek olduğu görülmektedir. Türler arasındaki kimyasal analiz sonuçlarının farklı olması, odunların kimyasal yapısı onların türüne, yetiştiği toprağın yapısına, iklime göre belirli sınırlar içinde değişebilir. Temel olarak en önemli etken genetik farklılıklar olmak üzere, hatta aynı türün bireyleri arasında değişik topraklarda büyümelerine göre kimyasal bileşimlerinde önemli farklılıklar olabilir.

Çözünürlük değerlerini karşılaştıracak olursak titrek kavak alkol-benzen ve sıcak su çözünürlüklerinde sırasıyla % 1.95, % 0.3 daha yüksek bulunmuştur.

Yapraklı ağaçların holoselüloz, selüloz, alfa-selüloz, lignin, pentozan ve kül oranları sırasıyla % 72.70-82.03, % 42.19-53.5, % 38.44-51.63, % 18.20-29.40, % 18.34-26.89, % 0.33-0.97 oranları arasında değişmektedir. Çözünürlük değerleri ise alkol-benzen, % 1'lik NaOH, sıcak su çözünürlükleri sırasıyla % 1.49-6.23, % 12.48-25.29, % 1.92-8.06 oranları arasında değişmektedir. Kavaktan tespit etmiş olduğumuz değerlerden pentozan hariç yapraklı ağaçlar için bulunan değerlerle aynı sınırlar içinde değişmektedir.

4.2. Kavak Odunundan Organosolv Yöntemle Elde Edilen Hamurlara Ait Değerlendirmeler

4.2.1. Organosolv Hamurların Verimi ve Bazı Kimyasal Özellikleri

Değişik pişirme koşullarında kavak odunundan elde edilen etanol-su hamurlarının verim ve bazı kimyasal özellikleri Tablo.11'de verilmiştir

4.2.2. Pişirme Koşullarının Verim Üzerine Etkisi

Kavak odunundan katalizörlü ve katalizörsüz organosolv yöntemle elde edilen hamurlar, pişirme sıcaklığı 180 °C sabit olmak üzere; etanol oranı % 40, % 50; pişirme süresi 90, 120, 150 dakika; katalizör (H₂SO₄) oranı % 0.00, % 0.01, % 0.02 ve % 0.025 olarak değiştirilerek 24 adet; pişirme sıcaklığı 170 °C'de tutularak asit katalizör oranı %0.01 ve 0.02 ve etanol oranı %50 olarak sabit tutulup süre değiştirilerek 6 adet olmak üzere toplam 30 adet pişirme yapılmıştır. Pişirme sonucu elde edilen organosolv hamurlar

yöntem kısmında belirtildiği gibi ön denemeler sonucu en uygun olarak bulunan % 8'lik alkali muameleye tabi tutulmuştur.

Değiştirilen pişirme koşullarına bağlı olarak etanol oranının etkisi Tablo 16'da verilmiştir.

Tablo 16. Etanol-su yönteminde değiştirilen pişirme koşullarının hamur verimi üzerine etkisi

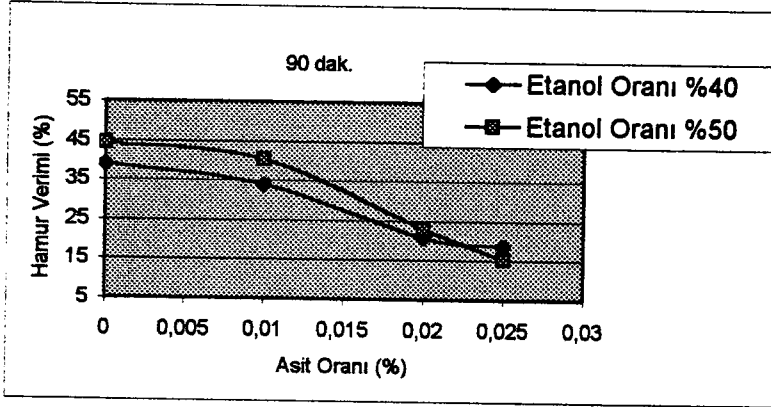
| H ₂ SO ₄ Oranı (%) | Pişirme Süresi (dak.) | Etanol Oranı (%) | | | | | |
|--|-----------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | 40 | | 50 | | 50 | |
| | | Pişirme sıcaklığı (°C) | | | | | |
| | | 180 | | 170 | | 180 | |
| | | Elek Verimi (%) | Elek Artığı (%) | Elek Verimi (%) | Elek Artığı (%) | Elek Verimi (%) | Elek Artığı (%) |
| 0.00 | 90 | 39.17 | 12.9 | | | 44.49 | 11.02 |
| | 120 | 42.06 | 10.62 | | | 43.01 | 8.2 |
| | 150 | 42.47 | 5.3 | | | 42.82 | 6.69 |
| 0.01 | 90 | 33.86 | 5.42 | 29.29 | 28.42 | 40.44 | 3.17 |
| | 120 | 36.22 | 2.19 | 32.77 | 3.74 | 32.28 | 2.25 |
| | 150 | 35.87 | 1.46 | 28.94 | 2.77 | 28.36 | 1.2 |
| 0.02 | 90 | 20.72 | 2.89 | 22.93 | 3.09 | 22.96 | 2.80 |
| | 120 | 16.36 | 2.01 | 21.61 | 2.27 | 15.03 | 1.42 |
| | 150 | 14.27 | 2.28 | 15.11 | 1.13 | 12.80 | 1.9 |
| 0.025 | 90 | 18.58 | 2.62 | | | 15.39 | 2.08 |
| | 120 | 12.37 | 2.08 | | | 9.55 | 2.01 |
| | 150 | 13.55 | 1.48 | | | 6.55 | 2.1 |

Aşağıda farklı başlıklar altında etanol oranı, pişirme süresi, katalizör oranı ve pişirme sıcaklığının verim özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir.

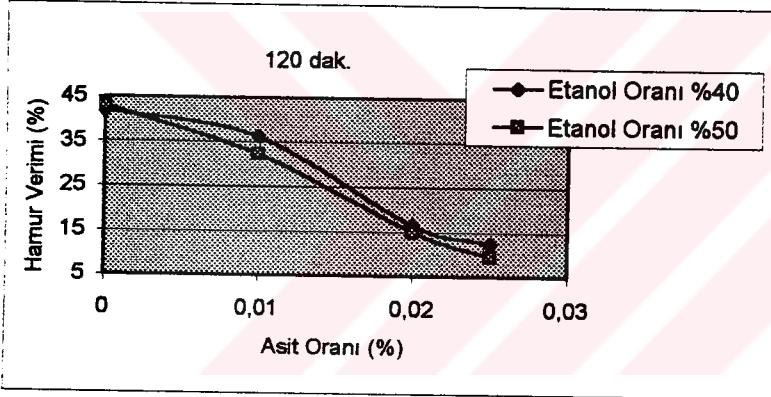
Etanol Oranının Verim Üzerine Etkisi

Tablo 16 ve Şekil 21a, 21b ve 21c incelendiğinde görüleceği gibi katalizör kullanılmadan yapılan pişirmelerde, 90 dakikalık pişirmelerde farklı asit konsantrasyonlarında %50 etanol kullanılan pişirmelerde %40'a göre daha yüksek verim elde edilmektedir. Sürenin artırılması ile %40 etanol kullanılarak yapılan pişirmelerden verim açısından daha olumlu sonuçlar alınmıştır. Diğer taraftan etanol oranındaki artış yüksek asit konsantrasyonunda meydana gelen verim kayıplarını engelleyememiştir. Katalizörsüz pişirmelerde alkol oranının artışı ile sağlanan verim artışı etanolün hemiselülozları koruyucu rolünden kaynaklanmış olabilir. Nitekim, Mc Gee ve April sarıçam ile 175 °C sıcaklıkta saf su ve % 50'lik sulu etanol karışımı kullanarak yaptığı

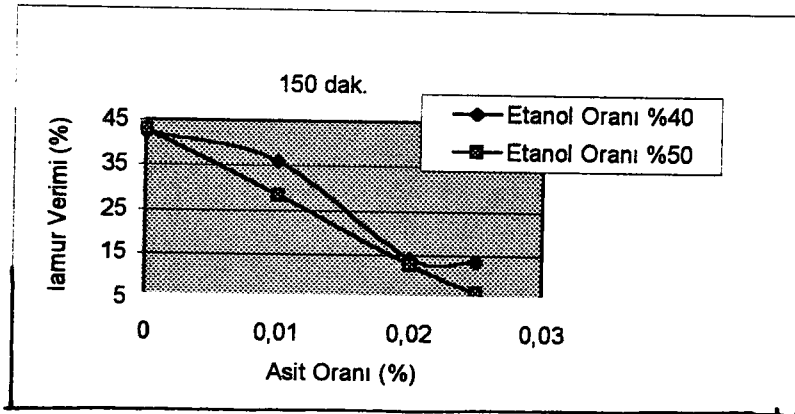
pişirmelerde, saf suyun hemiselülozların %16 sını , etanol-su karışımının ise yalnızca %7 sini uzaklaştırdığını bulmuşlardır. Hemiselülozlar için belirlenen bu koruyucu etki, etanolün hemiselülozları oligomerik durumda stabilize etmesi ve degradasyon hızını düşürmesiyle açıklanmıştır (204).



21a



21b



21c

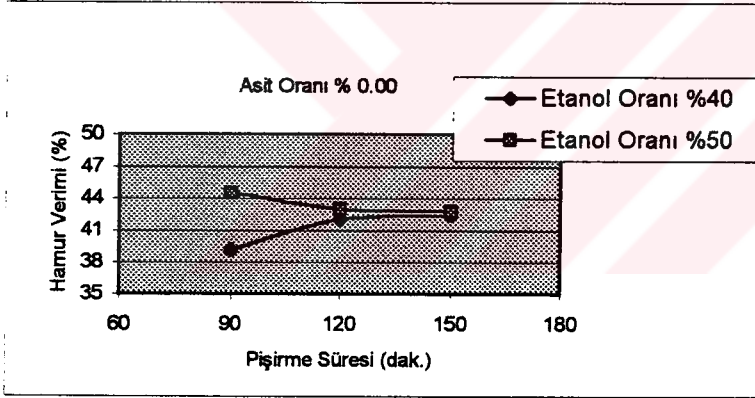
Şekil 21. Farklı süre kademelerinde değiştirilen asit katalizör ve etanol oranının hamur verimine etkisi

Sonuç olarak, katalizör kullanılmayan pişirmelerde verim açısından %50 etanol kullanılması durumunda % 1.5-3 arasında değişen daha yüksek verimli hamur elde etmek mümkündür.

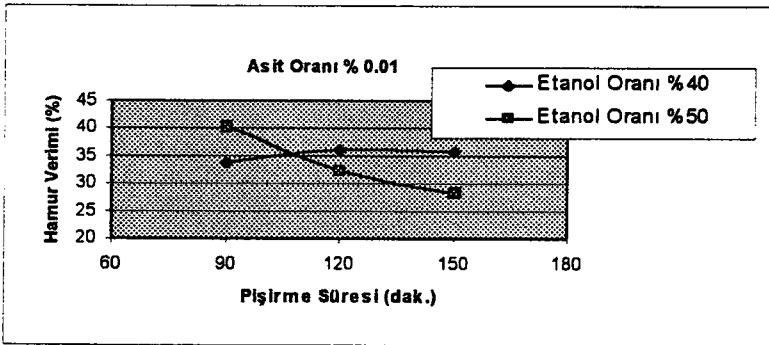
Pişirme Süresinin Verim Üzerine Etkisi

Tablo 16 ve şekil 22a, b ve c incelendiğinde görüleceği gibi pişirme süresi asit katalizör kullanılan pişirmelerde süre artışı ile hamur veriminde ciddi kayıplar göze çarpmaktadır. Asit kullanılmayan pişirmelerde dahi özellikle %50 etanol kullanımı halinde de süreye bağlı verim kayıpları söz konusudur. Ancak bu kayıplar %3'ü aşmamakta olup süreye bağlı olarak daha fazla ligninin uzaklaşması ile açıklanabilir. Bu durumda elek artığı oranındaki azalma lignin ve hemiselüloz kayıplarını dengeleyememektedir.

%40 etanol kullanıldığında 90 dakikalık pişirmelerde verim %39 civarında olup pişirme süresi artışı ile yükselerek 150 dakikada %50 etanol kullanılarak üretilen hamurların verim değerine (%43) yaklaşmaktadır.

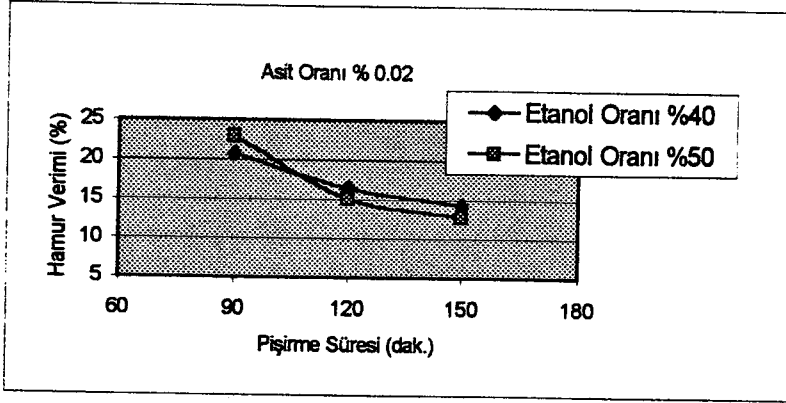


22a

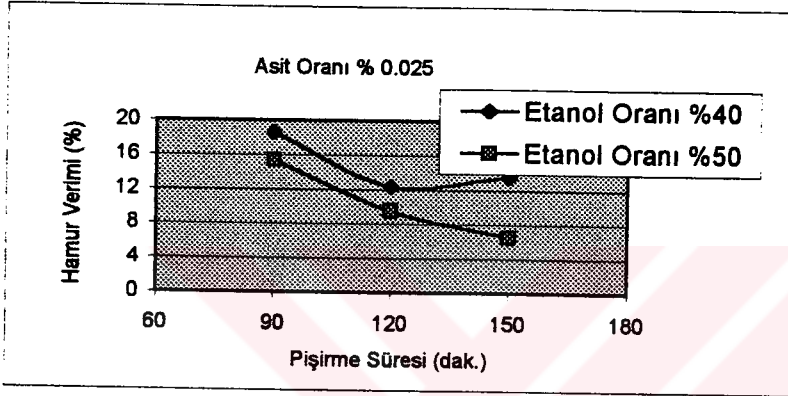


22b

Şekil 22. Farklı asit katalizör kademelerinde pişirme süresi ve etanol oranının hamur verimine etkisi



22c



22d

(Şekil 22'nin devamı)

Pişirme süresinin artırılması verim yanında hamurun delignifikasyon ve bozunma derecesi ile de bağlantılı olduğundan, en uygun pişirme koşulunun belirlenmesinde verim, kappa numarası ve viskozite değerindeki değişim birlikte ele alınmalıdır.

Asit Oranının Verim Üzerine Etkisi

Asit katalizör miktarının hamurun verimi üzerine yaptığı değişim Tablo 16 ve Şekil 22 ve 23 de gösterilmiştir. Pişirme çözeltilisine delignifikasyonu artırmak amacıyla ilave edilen asit oranının artırılması, 180 °C sıcaklıkta süre ve etanol oranı sabit tutulması durumunda ciddi verim kayıplarına yol açmaktadır. Kavak odununda çoğunlukla ksilan türü hemiselülozlara bağlı asetil gruplarının 180 °C gibi yüksek sıcaklıkta tamamen asetik asit formunda çözeltiliye geçtiği pişirme ortamının pH'sının azalmasından açıkça görülmektedir. Bu nedenle 180 °C sıcaklıkta asit katalizör kullanılacağı zaman en uygun pişirme süresinin 90 dakikanın altına inebileceği ve ayrıca optimize edilmesinin gerektiği

ortadadır. Bu nedenle sıcaklık 170 °C'a düşürülerek de pişirmeler yapılmış ve özellikle 120 dakikalık pişirmede verimi %33 civarında hamurların üretilebileceği görülmüştür. Ancak yine de hidrolize bağlı verim kayıplarının önüne geçilememiştir.

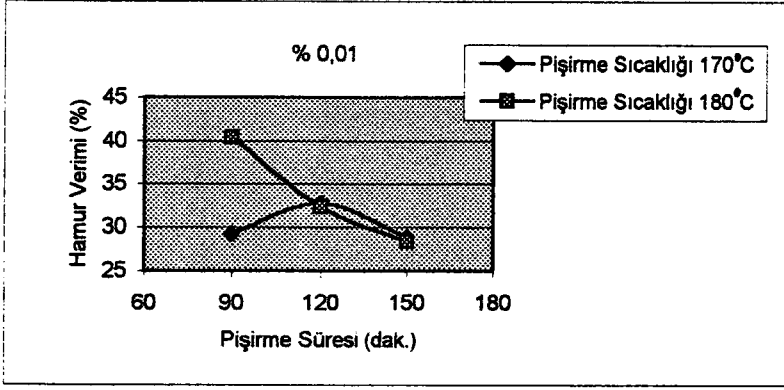
Asit katalizör varlığındaki verim kayıplarını yalnızca delignifikasyonun artışına bağlamak mümkün değildir. Asidin ön hidrolize benzer şekilde hemiselülozları tahrip edici fonksiyonunu da hesaba katmak gerekir.

Bu tespitlerin ışığı altında, sülfirik asit oranının % 0.01 oranında bile odunda çok belirgin yıkıcı tahribat yaptığı ve bu nedenle hamur verimi açısından 180 °C'lık pişirmelerde asit miktarının % 0.01'in altında tutulması yada tümüyle katalizör kullanımından vazgeçilmesi en olumlu yaklaşım olacaktır.

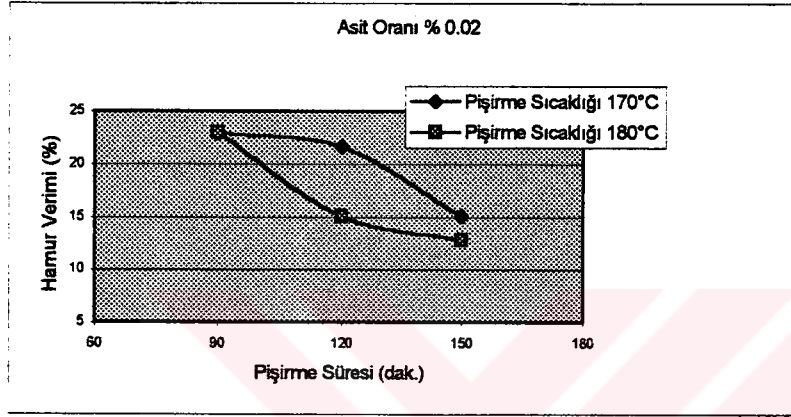
Piştirme Sıcaklığının Verim Üzerine Etkisi

Bu çalışmada 30 adet pişirmenin 24'ü 180 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın sabit alınmasında daha önce yapılan organosolv yöntemler dikkate alınmıştır (19), (46), (184). Kleinert 0.01-0.02 M gibi düşük konsantrasyonda mineral asit ilavesiyle sıcaklığın düşürülebileceğini belirtmiştir (38). Bu yüzden etanol oranı %50 tutularak, 170 °C de 90, 120 ve 150 dakikalık sürelerde asit katalizör kullanılarak 6 adet piştirme yapılmıştır. Bu koşulda yapılan katalizörsüz pişirmelerde kimyasal defibrasyon olmadığından deneyler piştirme sistematığıne dahil edilmemiştir.

Tablo 16 ve şekil 23a ve 23b de görüldüğü gibi etanol oranı %50 tutularak 170 °C sıcaklıkta ve %0,01 asit konsantrasyonunda 90 dakikada yeterli kimyasal defibrasyon olmadığından verim %29 civarında iken süre 120 ve 150 dakikaya çıkarıldığında 180 °C sıcaklıkta yapılan pişirmelere yakın bir konuma gelmektedir. Daha yüksek asit konsantrasyonunda (%0.02) süreye bağlı olarak gerek 170 °C, gerekse 180 °C sıcaklıkta yapılan pişirmelerde hamur verimi giderek düşmektedir.



23a



23b

Şekil 23. Farklı asit konsantrasyonu kademelerinde pişirme sıcaklığı ve süresinin hamur verimine etkisi

4.2.3. Pişirme Koşullarının Kappa Numarası Üzerine Etkisi

Delignifikasyon özellikleri açısından kavak odunundan farklı pişirme koşullarında elde edilen organosolv hamurların etanol oranı % 40, %50; pişirme süresi 90,120, 150 dakika; katalizör oranı % 0.00, % 0.01, % 0.02, % 0.025; pişirme sıcaklığı 170 °C, 180 °C olmak üzere 30 adet pişirme yapılmış ve bu değişkenlerin kappa numarasına yaptığı etki Tablo 17’de verilmiştir.

Daha önce yapılan çalışmalarda kazanın boşaltılması sırasında çözeltinin soğuması nedeni ile çözelti fazına geçen ligninin tekrar lifler üzerine absorbe olduğu tespit edildiğinden (183), (184), pişirme sonrası hamur sıkıldıktan sonra en uygun alkali oranını belirlemek için 10 adet ön deneme yapılmıştır. Muamele koşulları 80 °C ve 95 °C’de 60 dakikalık sürelerde % 10 hamur konsantrasyonunda yapılan denemelerde 95 °C ve % 8 lik

NaOH oranının en uygun olduğu belirlenmiş ve elde edilen hamurların tümü alkali muameleye tabi tutulmuştur.

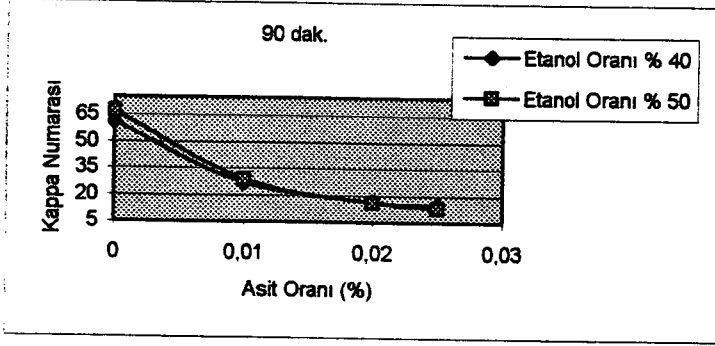
Tablo 17. Etanol-su yönteminde değiştirilen pişirme koşullarının kapa numarası üzerindeki etkileri

| H ₂ SO ₄ Oranı (%) | Pişirme Süresi (dak.) | Etanol oranı (%) | | |
|--|-----------------------|--------------------------|----------------|----------------|
| | | 40 | 50 | 50 |
| | | Pişirme sıcaklığı (°C) | | |
| | | 180 | 170 | 180 |
| | | Kappa Numarası | Kappa Numarası | Kappa Numarası |
| 0.00 | 90 | 61 | | 67 |
| | 120 | 57 | | 58 |
| | 150 | 55 | | 54 |
| 0.01 | 90 | 27 | 63 | 29 |
| | 120 | 21 | 58 | 26 |
| | 150 | 19 | 52 | 22 |
| 0.02 | 90 | 17 | 20 | 16 |
| | 120 | 15 | 17 | 16 |
| | 150 | 14 | 13 | 13 |
| 0.025 | 90 | 15 | | 13 |
| | 120 | 16 | | 14 |
| | 150 | 14 | | 13 |

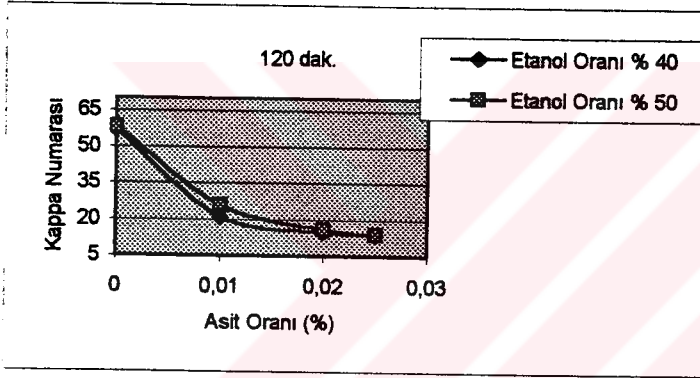
Etanol Oranının Kappa Numarası Üzerine Etkisi

Tablo 17 ve şekil 24a, 24b ve 24c incelendiğinde görüleceği gibi kapa numarası üzerindeki en fazla değişime katalizör oranı etki etmektedir. Örneğin 90 dakikalık pişirmelerde katalizör kullanılmadan yapılan pişirmelere göre %0,02 katalizör ilavesiyle elde edilen hamurun kapa numarasında yaklaşık 1/4 oranında azalma kaydedilmiştir. Ancak asit katalizörün verim üzerinde gösterdiği ciddi kayıplar da dikkate alınmalıdır. Şekil 24'de %40 ve %50 etanol eğrilerinin birbirine oldukça yakın olması etanol oranının delignifikasyon üzerine çok ılımlı bir etkisinin olduğunu kanıtlamaktadır. Katalizör kullanılmadan ve 90, 120, 150 dakikalık pişirmelerde etanol oranını % 40 tan % 50 ye çıkarılması ile kapa numarasında yalnızca 1-6 birim arasında değişen ihmal edilebilir farklar gözlenmektedir. Alkol kullanılarak gerçekleştirilen asidik ve alkalin organosolv pişirmelerde, çözeltiliye ilave edilen alkolün gösterdiği benzer etki bir çok araştırmacı tarafından da ortaya çıkarılmıştır. Bu çalışmalarda %40-60 arasında etanol

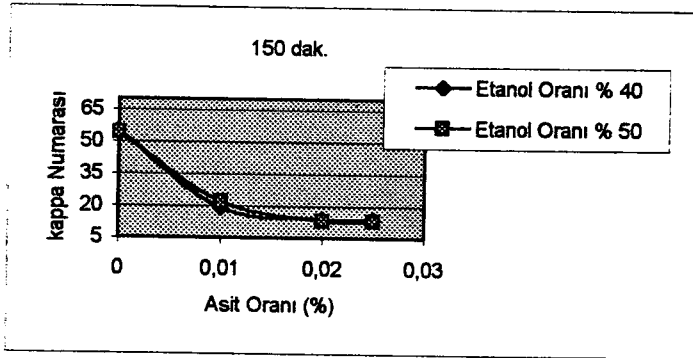
konsantrasyonunun değişiminin lignin ayrılması üzerine baskın bir etkisi bulunmamıştır (81), (83), (205), (206). Alkolün yalnız başına ligninin monomerler arası bağlarını koparabilme kabiliyeti dikkate alındığında, pişirme sırasında gerçekleşen reaksiyon mekanizmasının daha karmaşık olduğu belirtilmektedir (204).



24a



24b



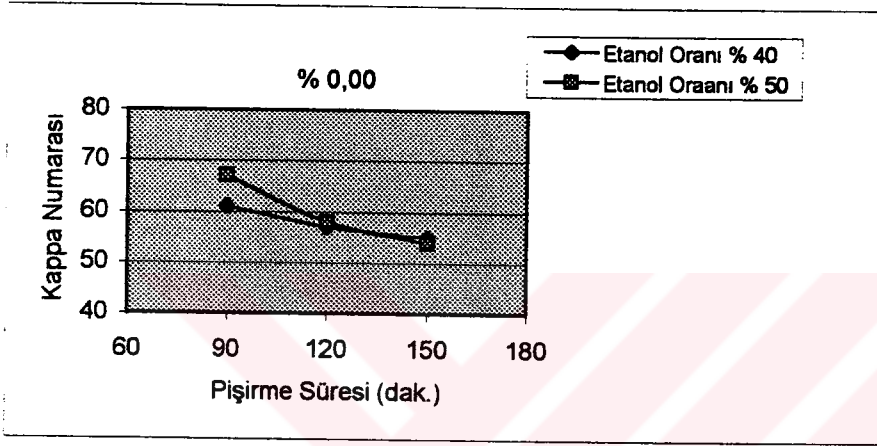
24c

Şekil 24. Farklı pişirme süresi kademelerinde etanol ve asit katalizör oranlarının kappa numarasına etkisi

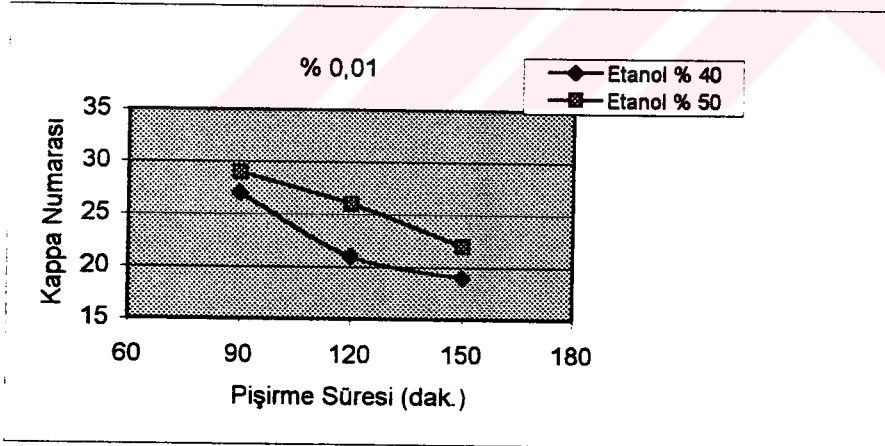
Kuvvetli asidik ortamda lignin çözünmesi, asit etkisiyle lignin makromoleküllerindeki alfa-aril eter ve beta-aril eter bağlarının daha hızlı koptuğu daha önce yapılan çalışmalarla da kanıtlanmıştır (207), (208).

Pişirme Süresinin Kappa numarası Üzerine Etkisi

Tablo 17 ve Şekil 25a, 25b ve 25c incelendiğinde görüleceği gibi pişirme süresi arttıkça kappa numaralarının düştüğü görülmektedir.

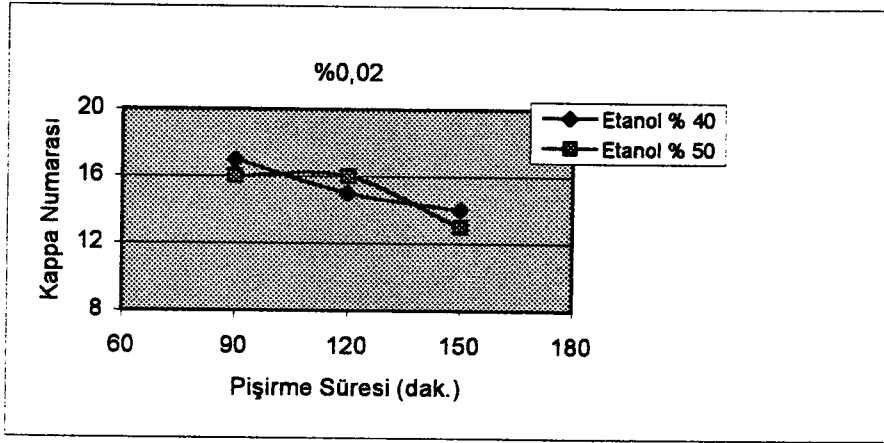


25a



25b

Şekil 25. Farklı asit oranı kademelerinde pişirme süresinin ve etanol oranının kappa numarasına etkisi



25c

(Şekil 25'in devamı)

Katalizör kullanılmadan yapılan pişirmelerde etanol oranı %50 ve piştirme süresi 90 dakika alındığında üretilen hamurun kappa numarası %40 etanol kullanılarak elde edilen hamura göre %6 daha fazla olmasına karşın piştirme süresi 150 dakikaya çıkarıldığında aradaki fark tamamen kalkmaktadır. Asit konsantrasyonu artırıldığında eğriler süreye bağlı olarak benzer eğimler göstermiştir.

Genelde piştirme süresinin uzatılması delignifikasyonu olumlu yönde etkileyecektir. Ancak piştirme süresinin fazlaca uzatılması ile delignifikasyon reaksiyonlarının yavaşladığı hatta lignin kondenzasyonunun da meydana geldiğini unutmamak gerekir. Bu olayın nedeni piştirme süresi ve sıcaklığın artışı ile siyah çözeltilinin asiditesinin artması ve sonuçta oluşan lignin fragmentlerinin radikaller reaksiyonlar vererek yeniden birleşmeleri, ayrıca çözeltilinin elektrolitik dengesinin bozulması ve koloidal parçacıklar halinde piştirme çözeltilisine geçen ligninin tekrar lifler üzerine tespit olmasından kaynaklanmaktadır (69), (90). Bu olay özellikle katalizörsüz pişirmelerde daha belirgindir.

Asit Oranının Kappa Numarası Üzerine Etkisi

Tablo 17 ve Şekil 24 incelendiğinde, delignifikasyon üzerine asit konsantrasyonunun önemli bir etkisinin olduğu görülecektir. Daha önce de açıklandığı gibi asit oranının artmasıyla birlikte kappa numarasının dörtte bir oranında azaldığı tespit edilmiştir. Odundaki ligninin bir kısmının onun suda ısıtılması ile bile ayrılabilirdiği uzun

zamandan beri bilinmektedir. Konu üzerinde yapılan çalışmalarda 100 °C sıcaklıktaki suda, kayın lignininin % 40'ı ladin lignininin ise % 10'u çözüldüğü belirlenmiştir (90). Benzeri reaksiyonların organosolv pişirme sırasında da meydana gelmesi muhtemeldir ve bu şekilde alfa-eter bağları solvolitik olarak kopmaktadır. Ligninin model bileşikleri üzerine yapılan çalışmalar alfa-eter bağlarının beta-eter bağlarından çok daha kolay koptuğunu göstermiştir. Özellikle serbest fenolik hidroksil gurupları para pozisyonunda olan lignin yapısı bu şekilde kolaylıkla kopmaktadır (91).

Alkol içeren pişirme ortamında asitliğin artması ile aynı etkinin oluşması muhtemeldir. Katalizör olarak asit ilave edilmediği durumlarda bile yüksek sıcaklıkta odunun asetil guruplarının uzaklaşması ile ortamın asitliği artırdığından delignifikasyonu olumlu yönde etkilemektedir. Pişirme ortamına düşük miktarda inorganik asit ilavesi delignifikasyon reaksiyonlarını hızlandırmaktadır (35).

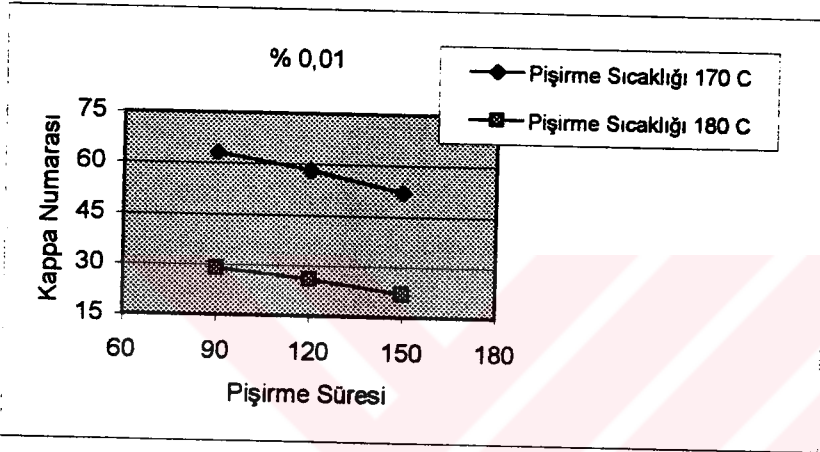
Organosolv yöntemlerde lignin bozunmasının ilk adımının kolay hidrolize olan (alfa-eter) bağlarının kopmasıyla başladığı kanıtlanmıştır. Hatta bazı solvent sistemlerinde (beta-eter) bağları bile kopabilmektedir. Bu konuda, delignifikasyonu kontrol eden değişkenlerden en önemlisi ortamın pH'sıdır. Bu çalışmada asit katalizörün kullanılmadığı durumlarda siyah çözeltinin nihai pH sı pişirme süresine bağlı olarak 4 ila 3 arasında değişmektedir. Ortama asit ilave edildiğinde pH 2'nin altına düşmektedir. Bu ortam lignin çatısının parçalanması için yeterli asiditeyi sağlamaktadır.

Sonuç olarak katalizör kullanılarak yapılan pişirmelerin hamurunun kappa numaraları katalizörsüz pişirmelerinkine göre çok açık bir şekilde düşük olduğu görülmektedir. Genel olarak tüm pişirmelerde asit oranının artmasıyla kappa numarasının düştüğü ancak asit oranı %0,02'nin ötesine çıkarıldığında kappa numarasının sabitlendiği görülmüştür. Katalizör ilavesi hamurdaki kalıntı lignin oranı düşürse de verim ve lif kalitesi üzerinde olumsuz etkiye de sahiptir. .

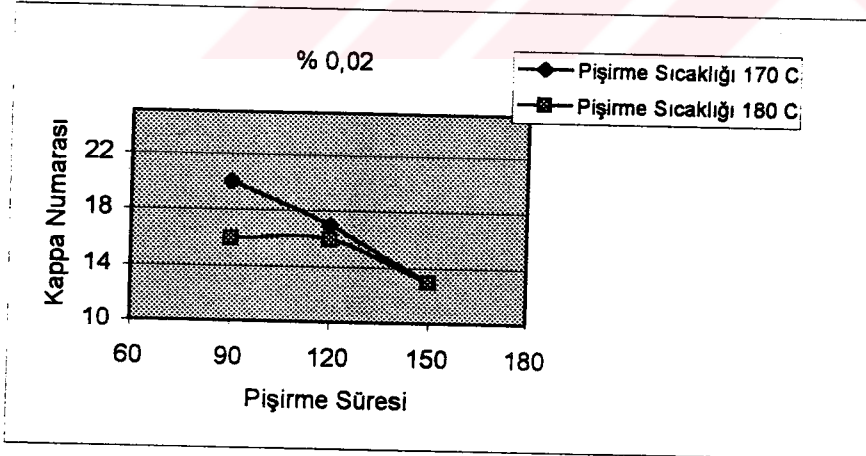
Pişirme Sıcaklığının Kappa Numarası Üzerine Etkisi

Pişirme sıcaklığının kappa numarasına etkisini belirlemek için 170 °C sıcaklıkta 6 adet ilave pişirme yapılmıştır. % 50 etanol oranında ve 170 °C sıcaklıkta, % 0.01 asit

oranında yapılan pişirmelerle elde edilen hamurun kapa numarası aynı şartlarda sadece sıcaklık 180 °C'ye çıkarılarak yapılan pişirmelerin hamuruna göre açık şekilde daha yüksek olsa da katalizör kullanılmada yapılan pişirmelere ait hamurların kapa numarasına yakındır. Ancak karşılaştıracak olursak 170 °C 'de yapılan pişirmelerin kapa numaralarının daha yüksek olduğu görülmüştür. Burada kapa numarasının yüksek olması pişirmenin daha ılımlı olması ve ligninin daha düşük sıcaklıkta parçalanarak uzaklaşmamasından kaynaklanmaktadır. Ancak % 0.02 lik pişirmelerin kapa numaraları hemen hemen aynı miktarlarda olduğu Tablo 17 ve şekil 26a ve 26b'de görülmektedir.



26a



26b

Şekil 26. Farklı asit katalizör kademelerinde piştirme süresi ve sıcaklığının hamurun kapa numarasına etkisi

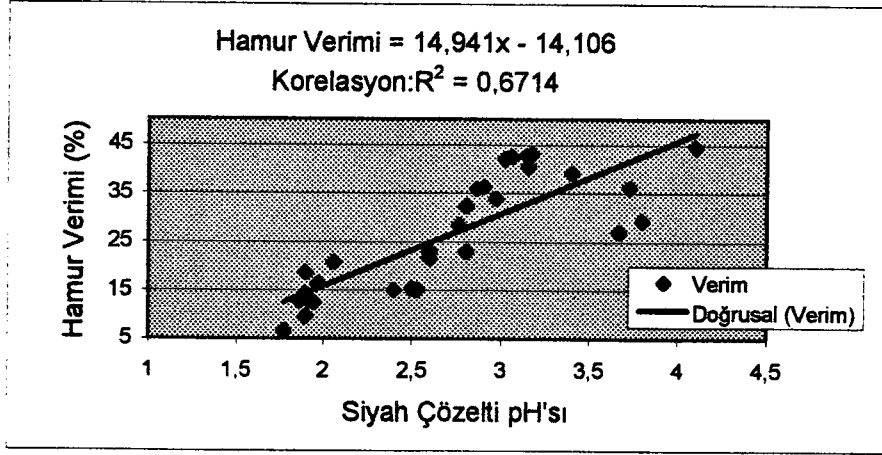
4.2.4. Pişirme Çözeltisinin Son pH Değerinin Hamur Verimi ve Kimyasal Özellikleri Üzerine Etkisi

Tablo 11'de pişirmeden sonra kazanın boşaltılması sırasında yapılan tüm pişirmelerin siyah çözelti pH'si görülmektedir. Daha önce yapılan bir çalışmada (184) delignifikasyonun siyah çözeltinin pH sıyla çok yakından ilgili olduğu ortaya konulmuştur. Bu çalışmada da siyah çözelti pH' sı ölçülerek verim, kapa numarası ve viskozite üzerine etkisi değerlendirilmeye çalışılmıştır.

Siyah Çözelti pH'sının Hamurun Verimi ile İlişkisi

Tablo 11'de etanol-su yönteminde pişirme ortamı pH sının verim üzerindeki etkileri görülmektedir. Pişirme sonrası kazandan alınan siyah çözelti pH sının değişimiyle verim karşılaştırıldığında verimle siyah çözelti arasında yakın ilişki olduğu görülmektedir. Tablo 10 incelendiğinde görülecektir ki katalizör kullanılmadan yapılan pişirmeler nispeten daha ılımlı koşullarda gerçekleştiğinden, verimleri daha yüksektir. Siyah çözelti pH'sının 3 ve üzerinde pişirmelerde bitki bünyesinde bulunan asetil gruplarının ayrılması sonucu çözeltiliye geçen asetik asitin katalitik etkisiyle delignifikasyonun hızlandığı ve yeterli defibrasyonun olduğu bildirilmiştir (35), (69). Diğer taraftan yüksek sıcaklık ve uzun pişirme sürelerinde pH'nın düşmesiyle çözeltiliye geçen ligninin tekrar lifler üzerine çökelmeye meyletmesi sonucu delignifikasyon reaksiyonlarının pratik olarak durduğu belirlenmiştir. Bu konuda yapılan çalışmalarda, düşük pH'larda bir yandan çözünen lignin fragmentlerinin tekrar kondanse olmaya başlaması, bunun yanında hemiselülozların hidrolitik çözünmesi ve selüloz degradasyonunun oluşması gibi karmaşık bir mekanizması söz konusudur (69).

Katalizör kullanılarak yapılan pişirmelerin hemen hepsinde gerek delignifikasyon hızı gerekse karbonhidrat bozunması oldukça aşırı olup hamurların hem kapa numarası hem de viskozitesi düşmüştür. Düşük pH larda meydana gelen en önemli problem hamur veriminde yaşanan kabul edilemez ölçüdeki kayıplardır.



Şekil 27. Siyah çözelti pH'ı ile hamurun verimi arasındaki korelasyon

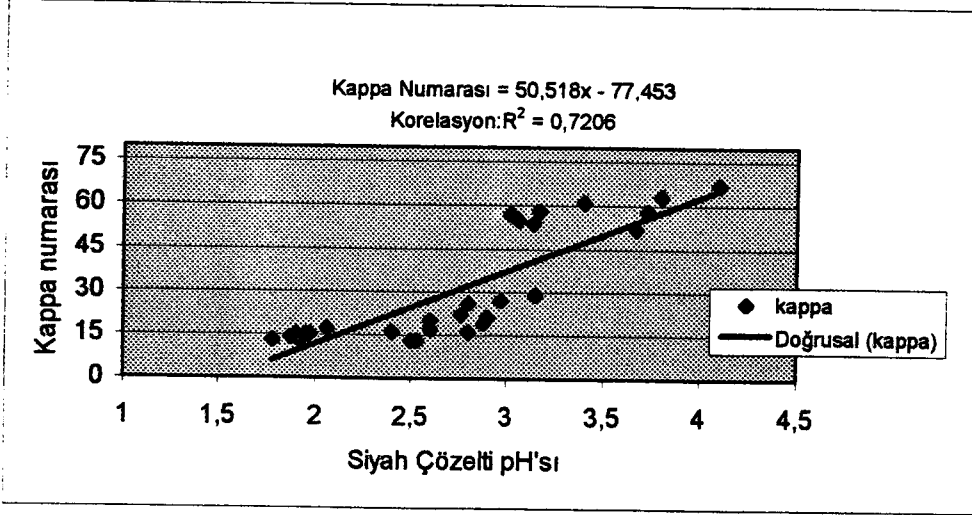
Şekil 27'de siyah çözeltinin son pH değerleri ile hamurun verimi arasındaki korelasyon görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi pişirme sonrasında kazandan alınan siyah çözeltinin pH derecesi ile hamur verimi arasında istatistiksel açıdan önemli doğrusal bir ilişki bulunmaktadır. Nitekim ortamın pH'sı ile hamur verimi arasındaki ilişkinin derecesi $R^2 = 0.6714$ değerine sahiptir.

Siyah Çözelti pH sının Kappa Numarası Üzerine Etkisi

Pişirme sonrası kazanın boşaltılmasından sonra alınan siyah çözeltinin pH sı ile hamurun kappa numarası arasındaki ilişki Tablo 11'de görülmektedir.

Daha önce yapılan (193) çalışmada da ortaya çıktığı gibi veriler incelendiğinde delignifikasyonun siyah çözeltinin pH'sına bağımlı olduğu ortadadır. pH'nın 5'in üzerinde olduğu durumlarda yeterli delignifikasyon ve kimyasal defibrasyon oluşmamaktadır. Bununla birlikte, katalizör kullanılan pişirmelerde asitlik derecesi daha da artmış dolayısıyla pH değeri iyice düşmüştür.

Yapılan regresyon analizi neticesinde elde edilen hamurların kappa numarası ile siyah çözeltinin son pH değerinin yakından ilişkili olduğu belirlenmiştir. Şekil 28 de siyah çözeltinin son pH değeri ile hamurun kappa numarası arasındaki korelasyon görülmektedir. Şekilden görüleceği gibi pişirme sonrasında kazandan alınan siyah çözeltinin pH derecesi ile hamurun kappa numarası arasında istatistiksel açıdan önemli doğrusal bir ilişki bulunmaktadır. Nitekim ortamın pH'sı ile kappa numarası arasındaki ilişkinin derecesi $R^2 = 0.7206$ değerine sahiptir.



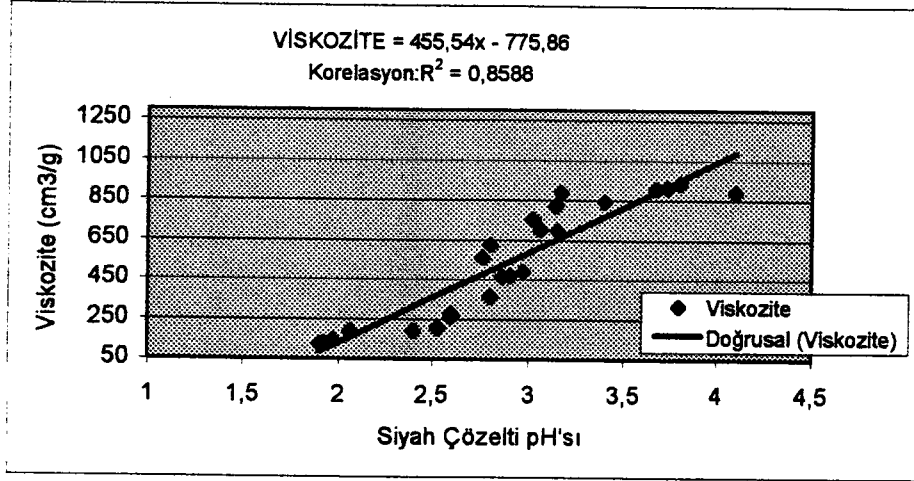
Şekil 28. Siyah çözelti pH'ı ile kappa numarası arasındaki korelasyon

Siyah Çözelti pH sının Viskozite Üzerine Etkisi

Organosolv hamurların kazandan boşaltılmasından sonra kazandan alınan siyah çözeltinin pH'ının hamurun diğer özellikleri gibi viskozitesini de etkilediği Tablo 11'de açıkça görülmektedir. Kuvvetli asitliğin hakim olduğu durumlarda viskozite değeri neredeyse 100 cm³/g sınırına kadar düşmüştür.

Katalizör kullanılmadan yapılmış olan pişirmelerin viskozite değerleri katalizör kullanılanlara göre daha yüksektir. Katalizör kullanılmayan pişirmelerin viskozitesi 700-892 cm³/g arasında ve pH 3.02-4.10 arasında değişmektedir. % 0.01 asit kullanılan pişirmelerin ise pH değerleri 2.76-3.15 arasında ve viskozite değerleri 465-696 cm³/g arasında, % 0.02 asit oranında ise pH 1.90-2.80 arasında ve viskozite değerleri ise 126-364 arasında değişmektedir. Tablo 10 da görüldüğü gibi pH' sı nispeten yüksek olan pişirmelerde daha ılımlı reaksiyonlar olduğu, pH' sı düşük olan pişirmelerde ise şiddetli reaksiyonlar sonucu gerek delignifikasyon hızı gerekse hidroliz ve buna bağlı karbonhidrat bozunma reaksiyonları arttığından hamur viskozitesinde ciddi kayıplar meydana gelmiştir.

Yapılan regresyon analizi neticesinde elde edilen hamurların viskozite değerleri ile siyah çözeltinin son pH değerleri arasında istatistiksel açıdan belirgin doğrusal bir ilişkinin olduğu belirlenmiştir. Şekil 29 da görüldüğü gibi ilişkinin derecesini yansıtan R² değeri 0.8588 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 29. Siyah çözelti pH'ının viskozite değeri arasındaki korelasyon

4.2.5. Etanol-Su Pişirmelerinde Hamurun Verim Ve Bazı Kimyasal Özellikleri Açısından En Uygun Koşulun Belirlenmesi

Etanol-su hamurları için elenmiş verim, kapa numarası ve viskozite yönünden en olumlu sonuçları veren pişirme koşullarını açıkça görebilmek amacıyla yapılan önceki değerlendirmeler Tablo 18'de özetlenmiştir. Tabloda söz konusu hamur özelliklerinin karşısında verilen değerler, bu konuda önceki değerlendirmeler sonucunda belirlenen en uygun koşulu göstermekte olup, sonra belirtilen değer ikinci derecede uygun koşulları göstermektedir.

Tablo 18. Etanol-su pişirmelerinde başlangıçta kullanılan oduna göre verim, kapa numarası ve viskozite değerleri açısından en uygun pişirme koşulları

| Hamur Özellikleri | Pişirme Değişkenlerine Göre En Uygun Koşullar | | | |
|---------------------|---|-----------------------|----------------|------------------------|
| | Etanol Oranı (%) | Pişirme Süresi (dak.) | Asit Oranı (%) | Pişirme Sıcaklığı (°C) |
| B.K.O.G. Verim(%) * | 50-40 | 90-120-150 | 0.00 | 180 |
| Kapa Numarası | 50-40 | 150 | 0.02-0.025 | 180 |
| Viskozite | 50-40 | 120-150 | 0.00-0.01 | 180 |

*B.K.O.G. : Başlangıçta kullanılan oduna göre verim

Tablo 18 incelendiğinde görüleceği gibi her üç özellik içinde en uygun etanol oranı % 50'dir. Ancak elek verimi, kappa numarası, viskozite değerleri için belirlenen koşullar farklılık göstermektedir. Başlangıçta kullanılan tam kuru oduna göre en yüksek elek verimi katalizör kullanılmadan yapılan 90 ve 120 dakikalık pişirmelerde gözlenmiştir. Diğer dikkate değer bir sonuç da % 0.01'lik asit oranı, % 50 etanol konsantrasyonu ve 90 dakikalık pişirme sonucu %40'ın üzerinde verim elde edilmesidir.

Diğer taraftan, maksimum delignifikasyon % 0.02 ve %0.025 asit oranlarında 150 dakikalık pişirme süresinde bulunmuştur. En uygun ve yüksek viskozite değeri ise katalizör kullanılmadan yapılan % 50 etanol oranı ve 90 dakikalık pişirmelerde elde edilmiş ancak % 0.01 asit oranı ve 170 °C sıcaklıkta ve 90 dakikalık sürede yapılan pişirme de viskozite değeri dikkate değer ölçüde yüksek bulunmuştur. Diğer yandan nihai amacımız alfa-selüloz üretmek olduğu için en uygun koşulu belirlemek için ağartma ve soğuk alkali saflaştırma sonrası alfa-selüloz ve diğer kimyasal özellikler de dikkate alınması uygun olacaktır

4.3. Ağartma İşlemine Uğratılmış Organosolv Kavak Hamurlarına Ait Bulguların İrdelenmesi

Odun ve benzeri bitkisel hammaddelerden selüloz üretimi sırasında ne tür bir pişirme metodu uygulanırsa uygulansın, tamamen beyaz bir selüloz elde edilememektedir. Pişirme sonucu elde edilen ürün, selüloz yanında lignin ve diğer bazı renk veren safsızlıkları içerdiği için bu ürüne esmer hamur veya ağartılmamış selüloz hamuru adı verilmektedir.

Ağartılmamış hamur kullanılacağı alana göre çeşitli ağartma ve saflaştırma vasıtaları ile içerdiği safsızlıklar giderilerek tamamen beyaz hale getirilebilmektedir.

Etanol-su yöntemiyle elde edilen kavak odun hamurları yöntem kısmında belirtilen ağartma koşullarında laboratuvar ölçeğinde klorit delignifikasyonu (ağartma) işlemine tabi tutulmuştur. Yapılan 30 adet pişirmeden asit konsantrasyonu % 0.025 olan pişirmelerin aşırı karbonhidrat degradasyonu sonucu verimin kabul edilemez derecede düşmesinden dolayı ağartma işlemine tabi tutulmamıştır. Ağartılan hamur üzerinde ağartmada verim kaybı, viskozite ve alfa-selüloz tayinleri yapılmıştır. Tablo 12'de ağartılmış hamur verimi, ağartma verimi, viskozite, alfa-selüloz ve parlaklık değerleri topluca verilmiştir.

Organosolv hamurlar elde edilirken uygulanan pişirme koşulları; etanol oranı % 40, % 50; pişirme süresi 90,120 ve 150 dakika ve asit oranı % 0.00, %0.01, %0.02; pişirme sıcaklığı 170 °C, 180 °C olarak yapılan 24 adet pişirme yapılmıştır. Pişirme sonrası elenmiş hamurların üzerine çökelen lignini uzaklaştırmak için ön denemler sonucu elde edilen en uygun şartlarda alkali muameleye tabi tutulmuştur. Daha sonra hamurların gerekli olan miktarı yöntem bölümünde belirtilen klorit delignifikasyonu vasıtasıyla ağartılmıştır. Ağartmaya uğratılmış hamurların başlangıçta kullanılan oduna göre verimi, ağartma verimi, alfa-selüloz miktarı, viskozitesi ve parlaklık değeri belirlenmiştir. Aşağıda ağartma verimi, viskozite ve alfa selüloz miktarı üzerine pişirme koşullarının ve ağartmanın etkisi irdelenmeye çalışılmıştır.

4.3.1. Pişirme Koşullarının Ağartılmış Hamurun Verimi Üzerine Etkisi

Pişirme koşullarının ve ağartmanın, hamurun ağartılmış verimi üzerine yaptığı etkiyi tespit etmek için etanol oranı % 40, % 50; pişirme süresi 90,120 ve 150 dakika ve asit oranı % 0.00, % 0.01, % 0.02; pişirme sıcaklığı 170 °C, 180 °C olarak yapılan 24 adet pişirme yapılmıştır. Alkali ön muameleden sonra hamurların gerekli olan miktarı, yöntem bölümünde belirtilen ağartma şartlarında muameleye tabi tutulmuştur.

Tablo 19'da ağartmaya uğratılmış hamurların başlangıçta kullanılan odun miktarına göre verimi gösterilmiştir. Aşağıda ağartılmış hamur verimi üzerine pişirme parametrelerinin etkileri irdelenmiştir.

Tablo 19. Etanol-su yönteminde değiştirilen pişirme koşullarının ve ağartmanın hamur verimi üzerine etkisi

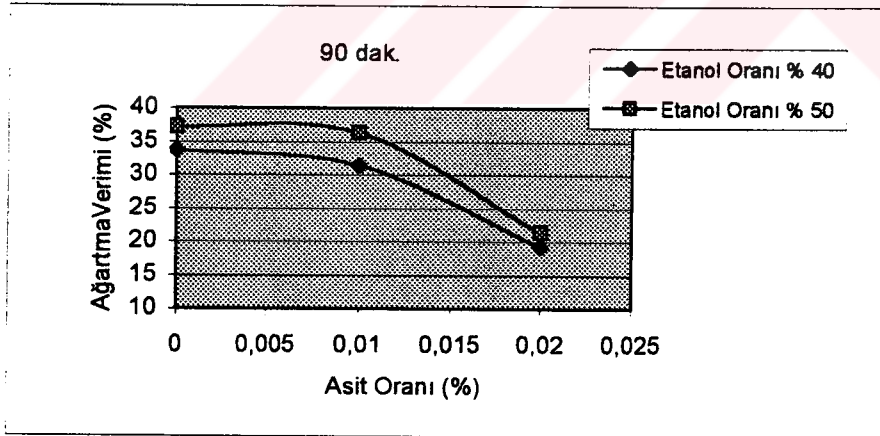
| H ₂ SO ₄ Oranı (%) | Pişirme Süresi (dak.) | Etanol oranı (%) | | |
|--|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | | 40 | 50 | 50 |
| | | Pişirme sıcaklığı (°C) | | |
| | | 180 | 170 | 180 |
| | | Ağartılmış Hamur verimi (%) | Ağartılmış Hamur verimi (%) | Ağartılmış Hamur verimi (%) |
| 0.00 | 90 | 33.74 | | 37.26 |
| | 120 | 36.67 | | 37.12 |
| | 150 | 37.16 | | 37.31 |
| 0.01 | 90 | 31.41 | 25.98 | 36.32 |
| | 120 | 33.35 | 30.19 | 29.75 |
| | 150 | 32.39 | 26.53 | 26.29 |
| 0.02 | 90 | 19.29 | 21.34 | 21.39 |
| | 120 | 15.45 | 19.63 | 13.64 |
| | 150 | 13.55 | 13.65 | 12.06 |

Etanol Oranın Ağartma Verimi Üzerine Etkisi

Değiştirilen pişirme koşullarına bağlı olarak etanol oranının verim üzerine etkisi Tablo 19'da görülmektedir.

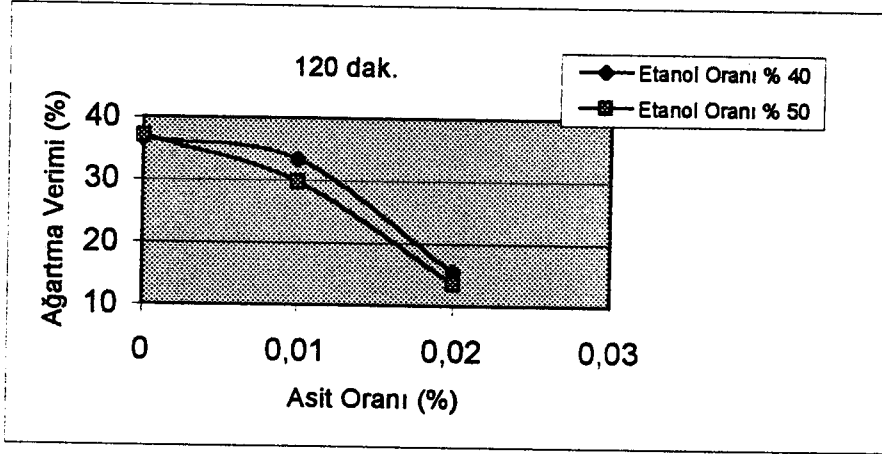
Tablo 19 ve şekil 30a, 30b, 30c incelendiğinde görüleceği gibi pişirme süresinin artmasıyla ağartılmış verimin düştüğü görülmektedir. Kloritle yapılan seçici ağartmada lignin hamurdan tamamen uzaklaştırıldığından verim bir miktar düşse de şekil 21'de verilen esmer hamur verimleri ile karşılaştırıldığında grafiğin seyrinin değişmediği görülmüştür. Ağartma ortamında hemiselüloz kayıplarının oldukça düşük değerde olduğu anlaşılmıştır. Asit katalizör kullanılmadığı durumlarda %50 etanol kullanıldığında daha yüksek verimlere erişilirken asit kullanımı halinde %40 etanol kullanılan pişirmeler ile daha yüksek verimli hamurlar elde edilmiştir.

Ağartmada kullanılan sodyum klorit oda sıcaklığında ve pH 3 civarında hamurdaki karbonil gruplarını karboksil grubuna yükselttiğinden elde edilen karbonhidratların kararlılığını da temin etmektedir (110).

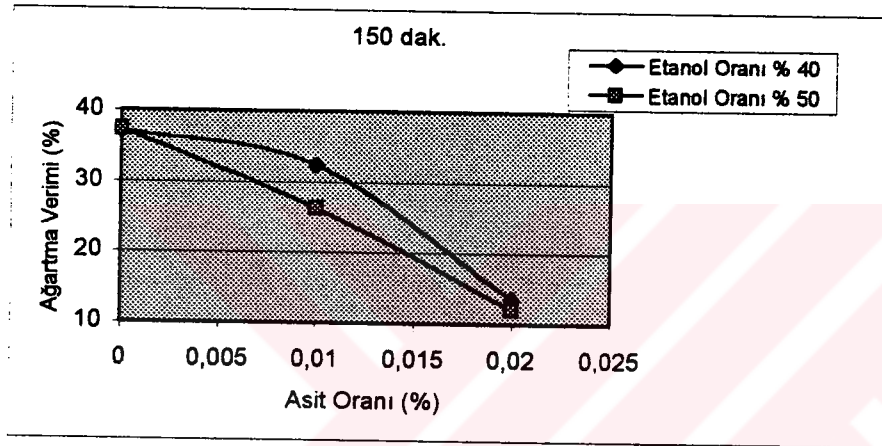


30a

Şekil 30. Farklı pişirme süresi kademelerinde etanol ve asit oranının ağartılmış verime etkisi



30b



30c

(Şekil 30'un devamı)

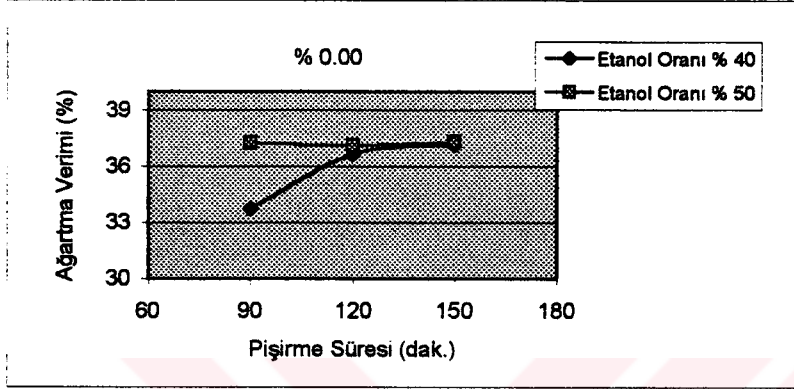
Pişirme Süresinin Ağartma Verimi Üzerine Etkisi

Şekil 31a'da görüldüğü gibi katalizör kullanılmadan yapılan pişirmelerde sürenin 90-150 dakika arasında değiştirilmesi ciddi verim kayıplarına neden olmamaktadır. Hatta %40 etanol oranında süre artışına başlı olarak elek artışı hamur haline dönüşerek süre artışıyla meydana gelecek kayıpları telafi ettiğinden verim artışı bile meydana gelmektedir. Benzeri durum şekil 22a da esmer hamur için verilen grafikte de benzeşmektedir.

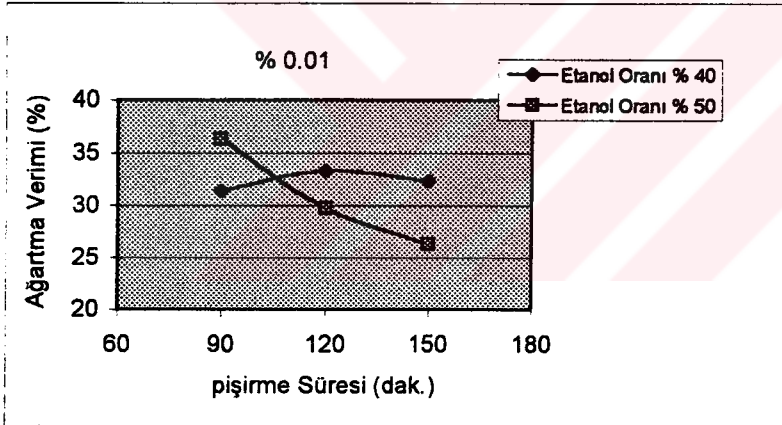
Asit katalizör kullanıldığında, ağartma sonrası verimdeki azalma trendinin esmer hamurunkine benzemesi şiddetli hidrolizin olduğu pişirmelerde bile klorit delignifikasyonu işleminde seçici bir delignifikasyonun meydana geldiğini kanıtlamaktadır. Genel olarak esmer hamura göre ağartılmış verimdeki kayıplar pişirme süresine bağlı olarak pişirmede

kullanılan tam kuru oduna oranla %5 ila 7 arasında değişmektedir. Bu miktar odundan ayrılan lignin miktarından bir miktar daha yüksektir.

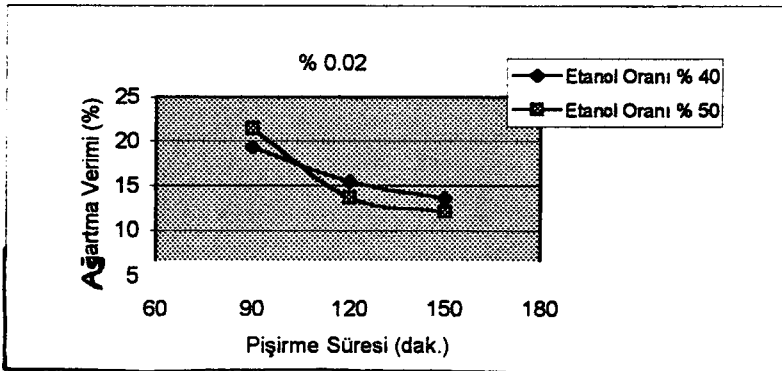
Başlangıçta kullanılan oduna oranla en yüksek ağartma verimi katalizör kullanılmadan %50 etanol oranında ve 150 dakikalık pişirmelerde %37,31 olarak belirlenmiştir.



31a



31b



31c

Şekil 31. Farklı asit oranlarında pişirme süresi ve etanol oranının ağartma verimine etkisi

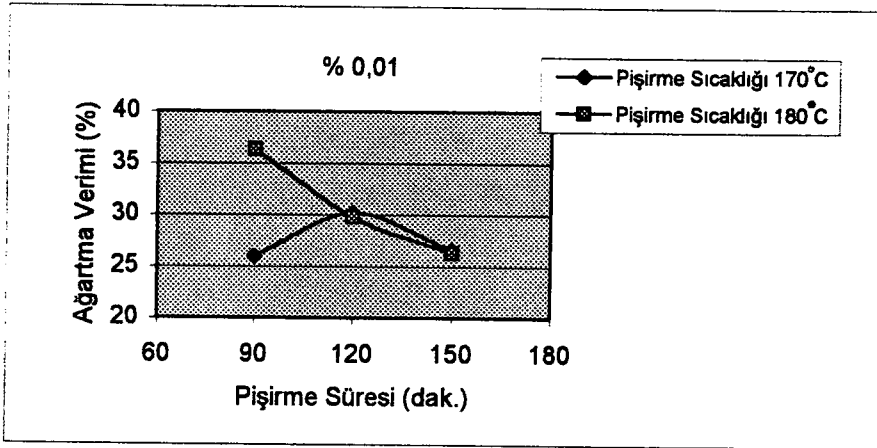
Asit Oranının Ağartma Verimi Üzerine Etkisi

Tablo 19'da görüldüğü gibi genel olarak katalizör oranının artması ile ağartma hamur verim oranının azaldığı görülmektedir. Buna kuvvetli asidik pişirme ortamındaki aşırı hidrolitik atakla karbonhidrat bozunmasına bağlı kayıplar neden olmaktadır. Özellikle %0,02 asit konsantrasyonu kullanıldığında 150 dakikalık pişirmelerden elde edilen hamurlar ağartıldığında gerek %40 gerekse %50 etanol kullanımı için tam kuru oduna oranla ağartılmış verim %15'in altına inmektedir. En yüksek ağartılmış verim katalizör kullanılmadan pişirmelerde elde edilmiştir. Dolayısıyla asit katalizör kullanımının ağartılmış hamur verimi üzerine negatif bir etkisinin olduğu anlaşılmıştır.

Pişirme Sıcaklığının Ağartma Verimi üzerine Etkisi

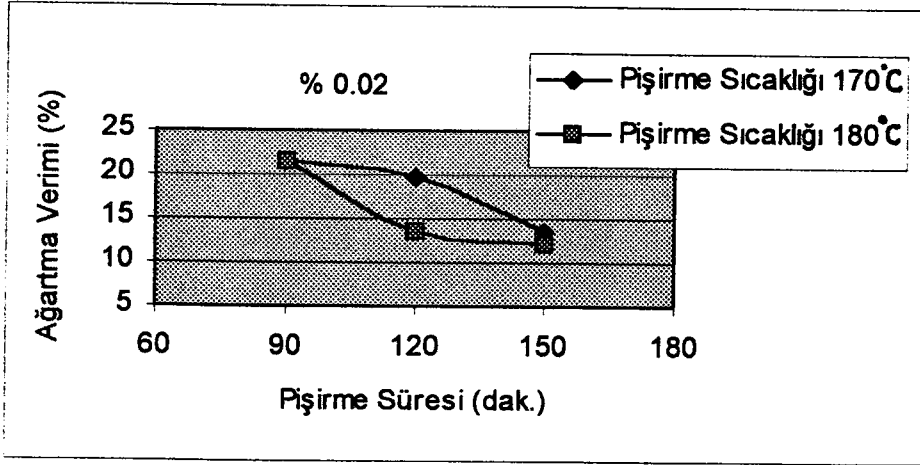
Asit katalizörün ilavesiyle 170 °C pişirme sıcaklığında yapılan pişirmelerde özellikle %0,01 asit ilavesi durumunda 120 dakikalık pişirmede %30'un üzerinde ağartılmış verim elde edilmesine karşın sürenin artırılması verim kayıplarına neden olmuştur. 170 °C sıcaklıkta katalizör kullanılmaması durumunda yeterli kimyasal defibrasyon sağlanamamıştır.

180 °C sıcaklıkta ise asit kullanılmaması durumunda bile verim %37 civarında seyretmektedir. Dolayısıyla en yüksek ağartılmış verime ancak 180 °C pişirme sıcaklığında ve %50 etanol kullanılarak erişilebileceği anlaşılmıştır.



32a

Şekil 32. Farklı asit oranı kademelerinde pişirme süresi ve sıcaklığındaki değişimin ağartma verimine etkisi



32b

(Şekil 32'nin devamı)

4.3.2. Ağartmanın Viskozite Üzerine Etkisi

Etanol-su yöntemiyle elde edilen kavak odun hamurları yüksek lignin içeriğine sahip olduğu için viskozite ölçümüne geçmeden önce hamurlar klorit delignifikasyon ön işlemine tabi tutulmuştur. Böylece viskozitesi belirlenecek hamur içerisinde bulunan ligninin uzaklaştırılarak viskozite pipetine yapışması ve ölçüm hataların önüne geçilmeye çalışılmıştır.

Hamurun viskozite değeri, selülozun işlenmesinde ısı, asit, alkali ve diğer kimyasal madde etkisi ile uğradığı depolimerizasyonun tayininde ve selüloz türevleri üretiminde kontrol ve ya ürünün kullanımı alanının seçiminde bir değer taşımaktadır (189), (190), (191), (192).

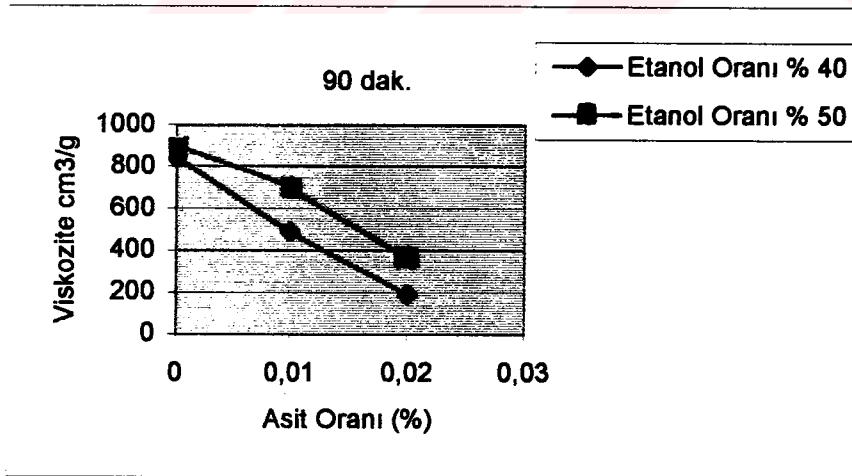
Hamur viskozitesi için en iyi pişirme koşulunu tespit etmek amacıyla etanol oranı %40 ,% 50; pişirme süresi 90,120, 150 dakika; pişirme sıcaklığı 170 °C, 180 °C ve asit oranı % 0.00, % 0.01, %0.02, % 0.025 olarak değiştirilerek yapılan 30 pişirmeden asit konsantrasyonu % 0.025 olan 6 pişirmenin aşırı karbonhidrat degradasyonu sonucu verimleri kabul edilemez derecede düşmesinden dolayı viskozite ölçümleri yapılmamıştır. Tablo 20'de pişirme değişkenlerine bağlı olarak viskozitedeki değişim görülmektedir.

Tablo 20. Etanol-su yönteminde değiştirilen pişirme koşullarının viskozite üzerindeki etkileri

| H ₂ SO ₄ Oranı (%) | Pişirme Süresi (dak.) | Etanol oranı (%) | | |
|--|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | | 40 | 50 | 50 |
| | | Pişirme sıcaklığı (°C) | | |
| | | 180 | 170 | 180 |
| | | Viskozite (cm ³ /g) | Viskozite (cm ³ /g) | Viskozite (cm ³ /g) |
| 0.00 | 90 | 844 | | 892 |
| | 120 | 755 | | 889 |
| | 150 | 701 | | 825 |
| 0.01 | 90 | 490 | 935 | 696 |
| | 120 | 469 | 912 | 624 |
| | 150 | 465 | 907 | 561 |
| 0.02 | 90 | 189 | 276 | 364 |
| | 120 | 146 | 263 | 192 |
| | 150 | 126 | 207 | 131 |

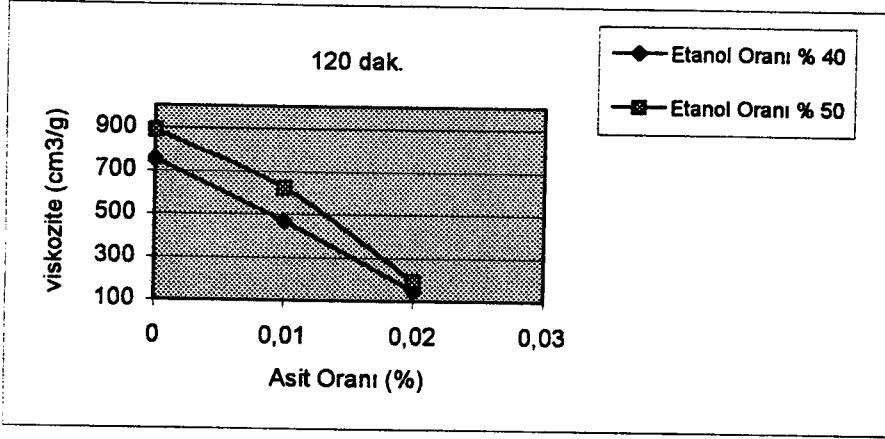
Etanol Oranının Viskozite Üzerine Etkisi

Katalizörsüz ve asit katalizör ilavesiyle yapılan pişirmelerde etanol oranındaki değişim viskoziteyi daha az etkilemektedir. Pişirme süresi ve asit oranı sabit tutulduğunda etanol oranının artırılmasıyla viskozite de artmaktadır (Şekil 33).

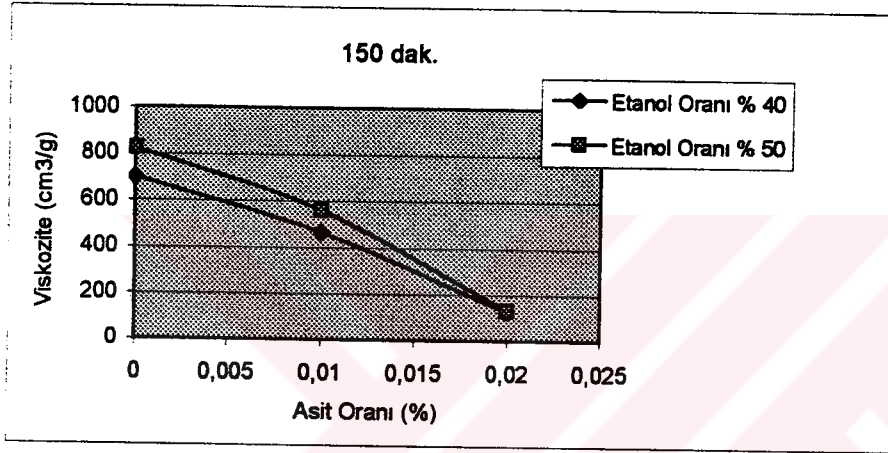


33a

Şekil 33. Farklı pişirme süresi kademelerinde etanol konsantrasyonu ve asit oranının viskoziteye etkisi



33b



33c

(Şekil 33'ün devamı)

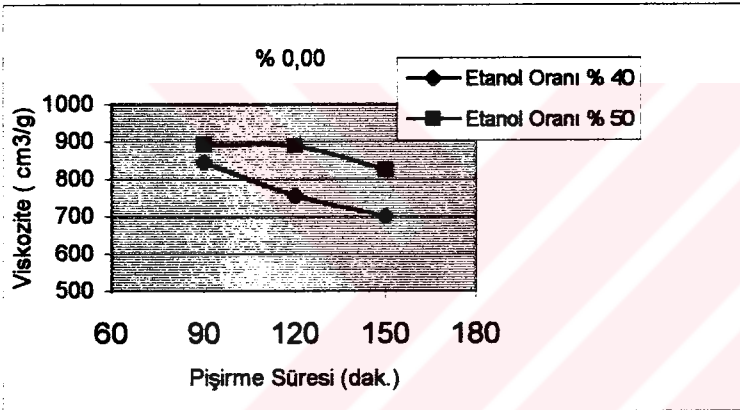
Katalizör kullanılmadan etanol oranını % 40 tan % 50 ye çıkarılması ile sürenin 90-150 dakika arasında değiştirilmesiyle viskozitede 50-125 cm³/g arasında artış sağlanmaktadır. Asit kullanıldığında dahi alkol oranının artırılmasının viskozite üzerinde koruyucu bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Pişirme çözeltisindeki etanol konsantrasyonunun artışına bağlı viskozite yükselmesi daha önce yapılan çalışmalarda da tespit edilmiştir (19).

Pişirme Süresinin Viskozite Üzerine Etkisi

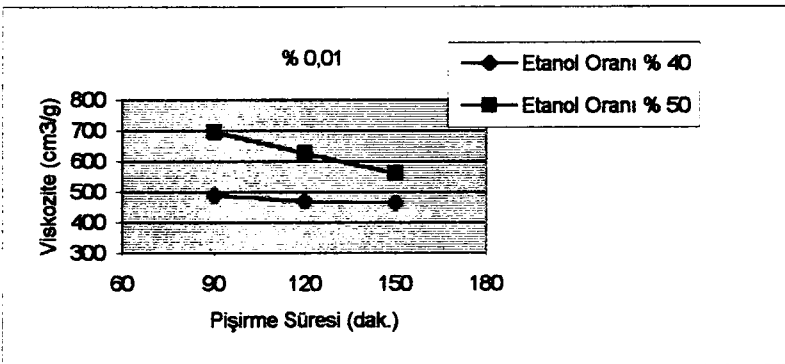
Şekil 34a da görüldüğü gibi pişirme sıcaklığı 180 °C sabit olmak üzere, katalizör kullanılmadan (% 0.00) pişirme süresinin artırılmasıyla % 40 etanol oranında viskozite de düşme gözlenirken, % 50 etanol oranında pişirme süresi artımına bağlı viskozite de önemli

bir değişim saptanmamıştır. Ancak 150 dakikalık pişirme süresinde $67 \text{ cm}^3/\text{g}$ düşüş olmuştur. Görüldüğü gibi katalizör kullanılmadan pişirme süresinin artırılması ile viskozitedeki düşüş etanol oranının artırılmasıyla engellenmektedir.

% 0.01 asit oranında her bir etanol oranı kademesinde viskozitenin pişirme süresine göre değişimi incelendiğinde, şekil 34b ve 34c de görüldüğü gibi sürenin 90 dakikadan 120 dakikaya çıkarılması halinde % 40 etanol oranında $21 \text{ cm}^3/\text{g}$, % 50 etanol oranında $72 \text{ cm}^3/\text{g}$ azalmalar olmuş, pişirme süresi 120 dakikadan 150 dakikaya çıkarılması ile viskozite de farklı etanol oranlarında 4, 63 cm^3/g azalmalar olmuştur. Görüldüğü gibi % 0.01 asit konsantrasyonu kullanıldığında, viskozite değeri değişik etanol oranları için 90 dakikada en yüksek viskozite değeri elde edilmiştir.

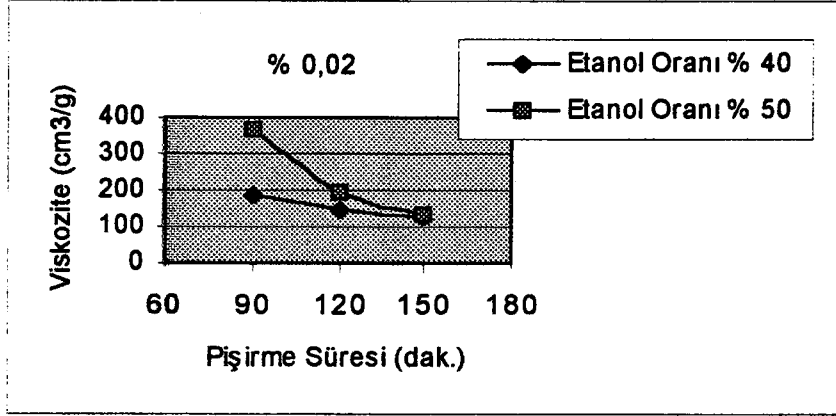


34a



34b

Şekil 34. Farklı asit oranı kademelerinde pişirme süresinin ve etanol konsantrasyonunun viskoziteye etkisi



34c

(Şekil 34'ün devamı)

Asit oranı % 0.02 alındığında % 40 etanol oranında pişirme süresi 90 dakikadan sırasıyla, 120 ve 150 dakikaya artırılması ile sırasıyla 172, 143 ve 120 cm³/g'lik ; % 50 etanol oranında ise sırasıyla 372, 206 ve 161 cm³/g'lik azalmalar olmuştur. Pişirme süresinin artırılmasıyla daha şiddetli reaksiyon koşulları oluşmuş pişirme ortamının pH'sının düşmesiyle hamur viskozitesinde önemli kayıplar meydana gelmiştir.

Ayrıca, pişirme sıcaklığı 170 °C ve katalizör oranı % 0.01 olarak yapılan pişirmelerde Tablo 11'de görüleceği gibi 935 cm³/g değeri ile en yüksek viskozite değerleri elde edilmiştir. Bu pişirmelerin daha ılımlı koşullarda yapıldığı elek artığının yüksek oluşundan da anlaşılmaktadır. Dolayısıyla selüloz zincirlerinde aşırı bozunma ve zincir kısalması olmadığından hamur viskoziteleri yüksek çıkmıştır.

Sonuç olarak, viskozite açısından elek veriminin maksimumda bulunduğu katalizör kullanılmadan 120 dakikalık pişirmenin seçilmesi uygun olacaktır. Diğer taraftan en yüksek viskozite değerine 170 °C olarak yapılan pişirmelerde ulaşılmakla birlikte elenmiş verimin düşük olması (elek artığı fazla) bu pişirmelerin viskozitesinin yüksek olmasına rağmen çekici gözükmemektedir.

Asit Oranının Viskozite Üzerine Etkisi

Tablo 20'de görüldüğü gibi 90 dakikalık pişirme süresinde sabit etanol oranı için asit katalizör oranının artırılmasıyla genel olarak hamurun viskozitesi azaltılmaktadır.

Nitekim % 40 etanol oranında katalizör kullanılmayan pişirmelere göre asit ilavesinin % 0.01'e çıkarılmasıyla viskozite değerinde $354 \text{ cm}^3/\text{g}$; % 0.01 den % 0.02 ye çıkarılması halinde ise $301 \text{ cm}^3/\text{g}$ düşüş gözlenirken; % 50 etanol kullanıldığında ise bu azalış % 0.00 dan % 0.01'e çıkan asit oranı ile $196 \text{ cm}^3/\text{g}$; %0.01 den % 0.02 ye çıkarılan asit oranında ise $332 \text{ cm}^3/\text{g}$ lık bir azalma şeklinde cereyan etmiştir. $170 \text{ }^\circ\text{C}$ ve % 50 etanol oranında asit oranının % 0.01 den % 0.02 ye çıkarılmasıyla $656 \text{ cm}^3/\text{g}$ lık bir azalma meydana gelerek viskozite değeri $276 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'a inmiştir.

Diğer taraftan şekil 33a, 33b ve 33c de görüleceği gibi $180 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta yapılan pişirmelerde en yüksek hamur viskozitesi asit katalizör kullanılmadan yapılan 90 dakikalık pişirmede bulunmuştur. $180 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta gerçekleştirilen pişirmelerde asit ilavesiyle hamur viskozitesinde dikkate değer kayıplar meydana gelmiştir. Benzeri sonuç Alvarez ve arkadaşları tarafından etanol-su kombinasyonu ile yapılan pişirmelerde de tespit edilmiştir (19).

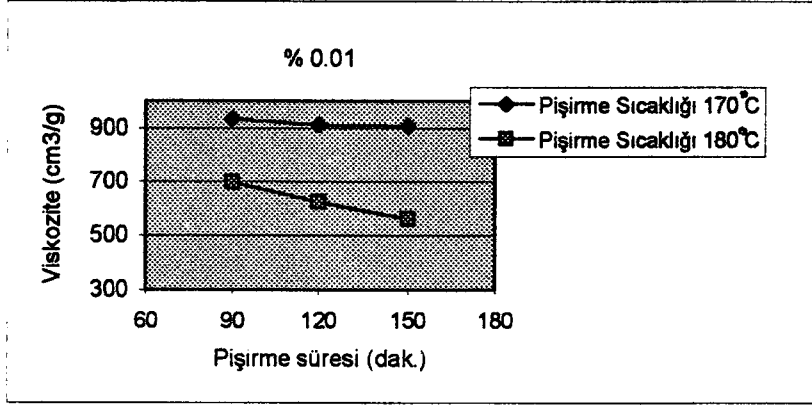
Asit oranı ve pişirme süresi arttıkça pişirme ortamının pH'sı anormal şekilde düştüğünden viskozite kaybına neden olan selüloz degradasyonu baskın hale gelmektedir. Hamur viskozitesi üzerine pişirme süresi ve sıcaklığın etkisi geleneksel yöntemlerle (sülfite ve kraft) benzerlik göstermekte olup, her iki değişkenin artışı ile viskozite olumsuz yönde etkilenmektedir. Pişirme sonrası hamurun seyreltik alkali ile yıkanması sırasında alkali ekseriyetinin organosolv lignin tarafından tüketildiği ve bu işlemde selülozun fazlaca etkilenmediği, ancak bir miktar düşük polimerizasyon dereceli ve alkalide kolay hidrolize olabilen hemiselülozların çözüldüğü açıktır (174).

Yukarıda değerlendirilen bilgiler ışığında iyi pişirilmiş ve maksimum viskozite değerine sahip etanol-su hamurlarının elde edilmesi için katalizör kullanılmayan pişirmelerin yada katalizör kullanılan ancak pişirme sıcaklığın düşük olduğu pişirmelerin uygun olacağı kanaatine varılmıştır.

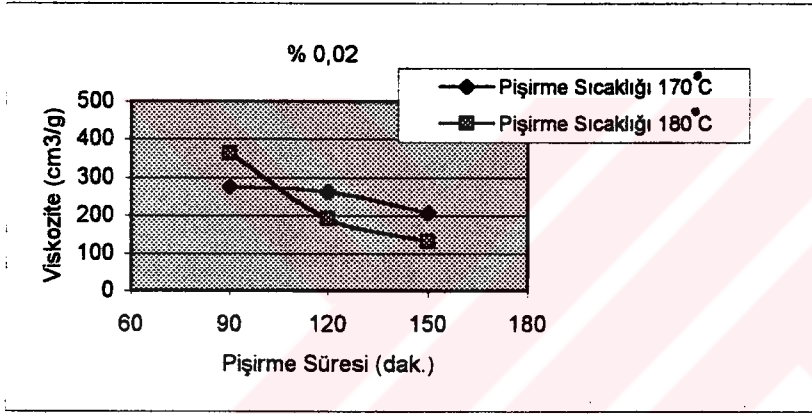
Pişirme Sıcaklığının Viskozite Üzerine Etkisi

Tablo 20 ve şekil 35a ve 35b incelendiğinde görüldüğü gibi $170 \text{ }^\circ\text{C}$ pişirme sıcaklığında %0,01 asit ilavesiyle üretilen hamurun viskozitesi maksimum çıkmıştır. Diğer şartlar aynı kalmak üzere sıcaklık $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 'a çıkarıldığında viskozitede önemli kayıplar görülmüştür. $180 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta katalizör kullanılmaması durumunda bile $170 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta elde edilen hamura göre viskozite değeri daha düşük bulunmuştur. Ancak en uygun

koşulun belirlenmesinde bu bulgunun hamur verimi ile birlikte ele alınması faydalı olacaktır.



35a



35b

Şekil 35. Farklı asit oranı kademelerinde pişirme süresi ve sıcaklığının viskoziteye etkisi

4.3.3. Ağartmanın Alfa-selüloz Verimi Üzerine Etkisi

Pişirme koşullarının ağartılmış hamurun alfa-selüloz oranı üzerine yaptığı etkiyi tespit etmek için etanol oranı % 40, % 50; pişirme süresi 90,120 ve 150 dakika ve asit oranı % 0.00, % 0.01, % 0.02; pişirme sıcaklığı 170 °C, 180 °C olarak yapılan 24 adet pişirme yapılmıştır. Pişirme sonrası elenmiş hamurlar, lifler üzerine çökelen alkalide çözünebilir lignin kısmını uzaklaştırmak için ön denemler sonucu en uygun şartlarda alkali muameleye tabi tutulmuştur. Daha sonra hamurların gerekli olan miktarı yöntem bölümünde belirtilen ağartma şartlarında muameleye tabi tutulmuştur.

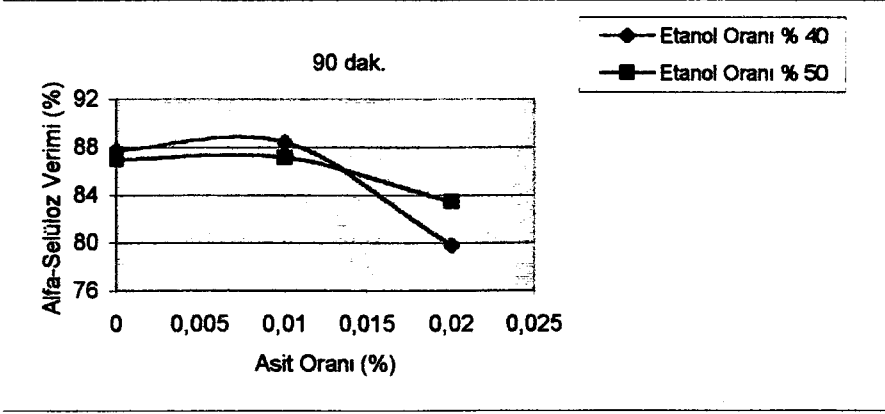
Ağartmaya uğratılmış hamurların alfa-selüloz miktarı belirlenmiştir. Tablo 21’de alfa selüloz miktarı üzerine pişirme koşullarının ve ağartmanın etkisi görölmektedir. Burada alfa selüloz miktarı üzerine pişirme koşullarının ve ağartmanın etkisi irdelenmeye çalışılmıştır.

Tablo 21. Etanol-su yönteminde değiştirilen pişirme koşullarının ve ağartmanın alfa-selüloz üzerine etkisi

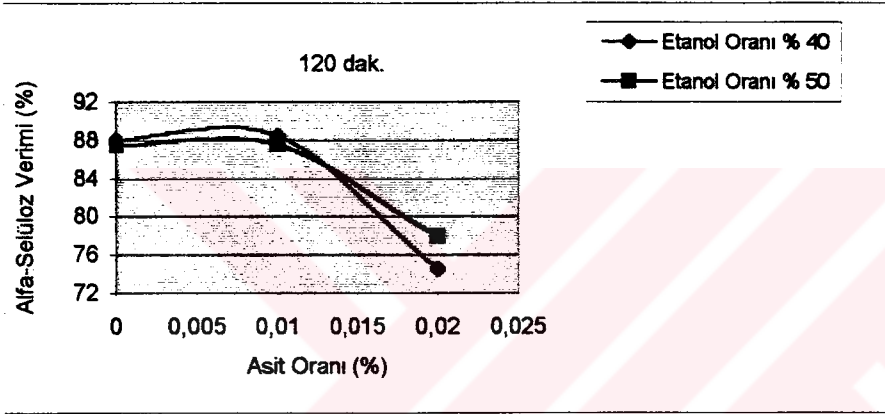
| H ₂ SO ₄ Oranı (%) | Pişirme Süresi (dak.) | Etanol oranı (%) | | |
|--|-----------------------------|--------------------------|------------------|------------------|
| | | 40 | 50 | 50 |
| | | Pişirme sıcaklığı (°C) | | |
| | | 180 | 170 | 180 |
| | | Alfa-selüloz (%) | Alfa-selüloz (%) | Alfa-selüloz (%) |
| 0.00 | 90 | 87.73 | | 86.97 |
| | 120 | 88.08 | | 87.46 |
| | 150 | 90.11 | | 87.92 |
| 0.01 | 90 | 88.39 | 84.90 | 87.11 |
| | 120 | 88.46 | 85.60 | 87.53 |
| | 150 | 88.37 | 84.00 | 80.70 |
| 0.02 | 90 | 79.78 | 85.00 | 83.43 |
| | 120 | 74.56 | 84.43 | 81.23 |
| | 150 | 72.25 | 80.14 | 74.02 |

Etanol Oranının Alfa-selüloz Verimi Üzerine Etkisi

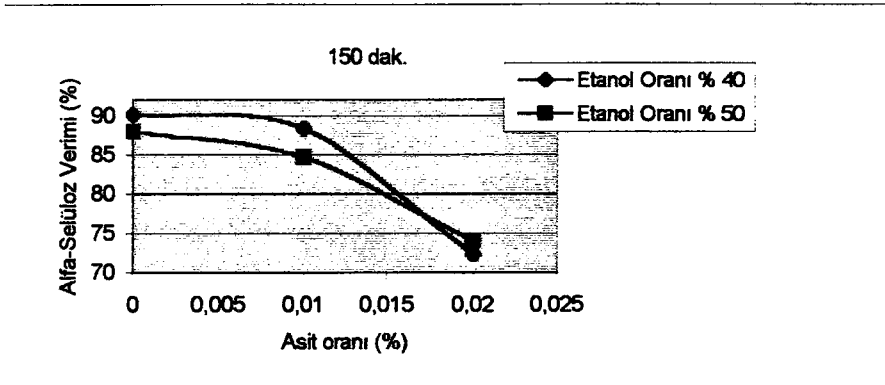
Pişirme süresi ve katalizör oranı sabit tutulduğunda hamurun alfa-selüloz oranı etanol oranının artırılması ile Tablo 21 ve şekil 36a, 36b ve 36c de göröldüğü gibi değişmektedir. Asit katalizörün kullanılmadığı pişirmelerde alfa-selüloz verimi açısında en uygun koşul %40 etanol konsantrasyonu kullanıldığında gerçekteşmektedir. Ancak asit konsantrasyonunun artırılmasıyla özellikle %0,02 konsantrasyon uygulandığında alkolün sınırlı da olsa selüloz degradasyonunu azaltmasından dolayı %50 etanol konsantrasyonunda daha yüksek alfa-selüloz verimine ulaşılmaktadır. Ancak yüksek asit oranı varlığında hamurun alfa selüloz kaybının %80’in ; hamur veriminin ise %20’nin altına indiğini belirtmek gerekir.



36a



36b



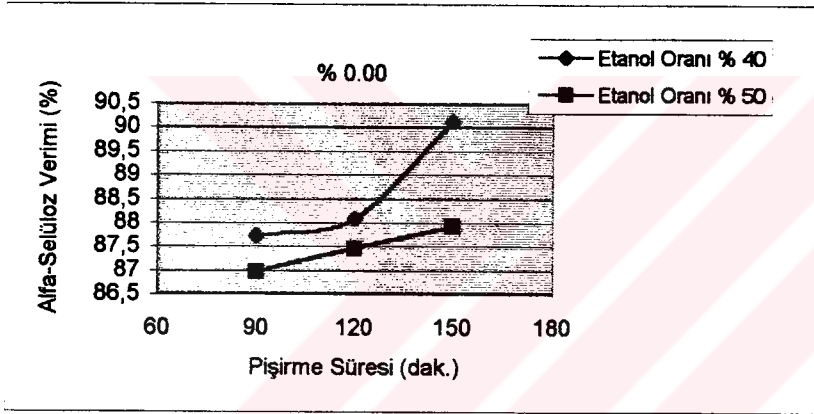
36c

Şekil 36. Farklı pişirme süresi kademelerinde etanol konsantrasyonu ve asit oranının alfa-selüloz oranına etkisi

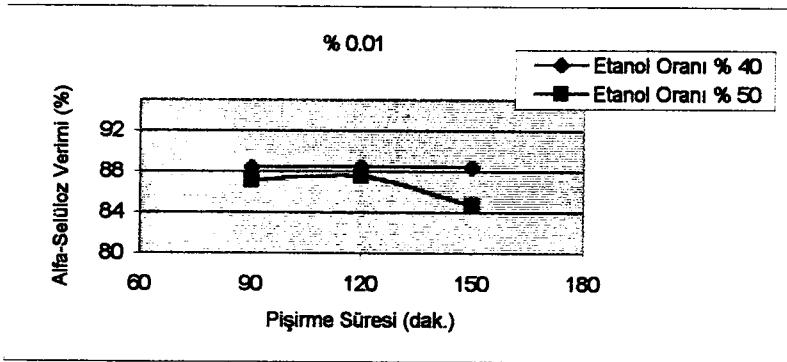
Piştirme Süresinin Alfa-selüloz Verimi Üzerine Etkisi

Katalizör kullanılmayan pişirmelerde piştirme süresinin artışı ile alfa selüloz oranının da yükseldiği şekil 37a'den açıkça görülmektedir. Bu artış %40 etanol kullanılan pişirmelerde daha yüksek seyretmektedir. Piştirme çözeltisine %0,01 oranında asit ilave edilmesiyle sürenin artışına bağlı alfa selüloz artışı fiilen durmaktadır. Asit ilavesi %0,02'ye çıkarıldığında alfa selüloz oranının piştirme süresinin artışına paralel olarak düşmeye başladığı gözlenmektedir.

Tablo 21 ve Şekil 37a, 37b ve 37c de görüldüğü gibi en yüksek verim katalizör kullanılmadan 150 dakikalık piştirme ve % 40 etanol oranında gerçekleşmiştir.

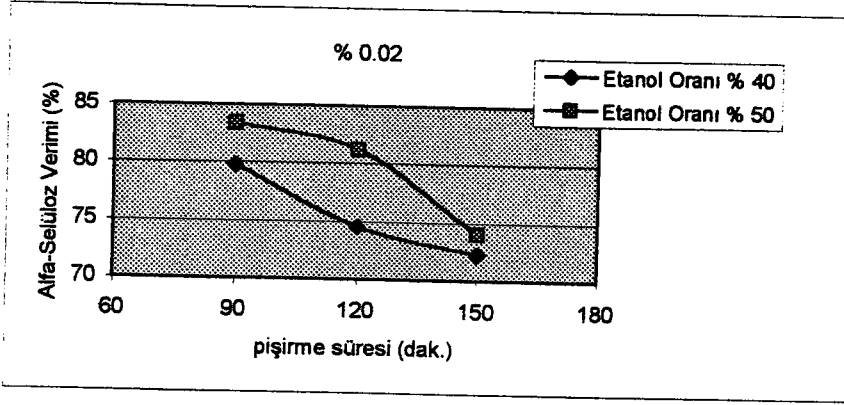


37a



37b

Şekil 37. Farklı asit oranı kademelerinde piştirme süresinin ve etanol konsantrasyonunun alfa-selüloz oranına etkisi



37c

(Şekil 37'nin devamı)

Asit Oranının Alfa-selüloz Verimi Üzerine Etkisi

Tablo 21'de görüldüğü gibi genel olarak asit katalizör oranının artması ile alfa-selüloz oranının düştüğü ve yüksek asit konsantrasyonlarda bu düşüşün kabul edilemez derecede olduğu görülmektedir.

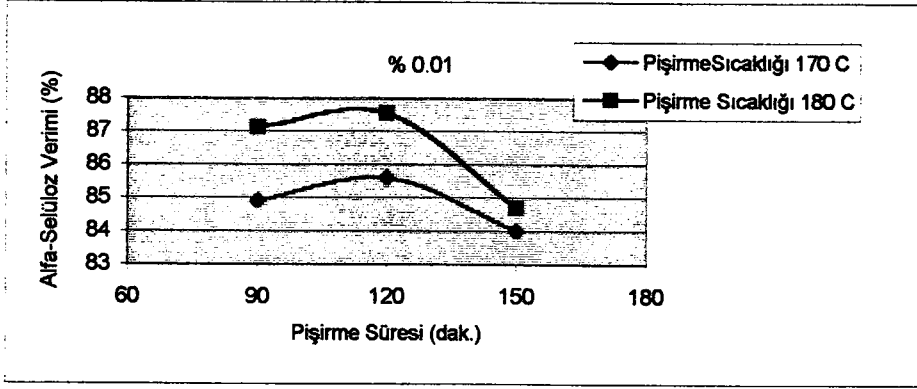
Pişirme süresinin 90 ve 120 dakika olduğu pişirmelerde gerek %40 gerekse %50 etanol oranında asit katalizör oranının % 0.00'dan %0.01'e çıkarılmasıyla alfa-selüloz oranında dikkate değer değişme gözükmemesine rağmen sürenin 150 dakikaya çıkarılmasıyla özellikle %50 etanol kullanılan pişirmede yaklaşık %7'ye varan alfa-selüloz kaybı meydana gelmiştir. Asit oranının %0.02'ye çıkarılmasıyla alfa-selüloz oranında % 10-16 oranında değişen ciddi kayıplar söz konusudur. Kuvvetli asidik ortamda alfa-selüloz oranının düşmesi selüloz degradasyonu sebebiyle hamurun alkaliye daha az dayanıklı hale gelmesinden kaynaklanmış olabilir.

Sonuç olarak en yüksek alfa-selüloz miktarına erişmek için asit konsantrasyonu %0.01'in üzerine çıkılmamalıdır.

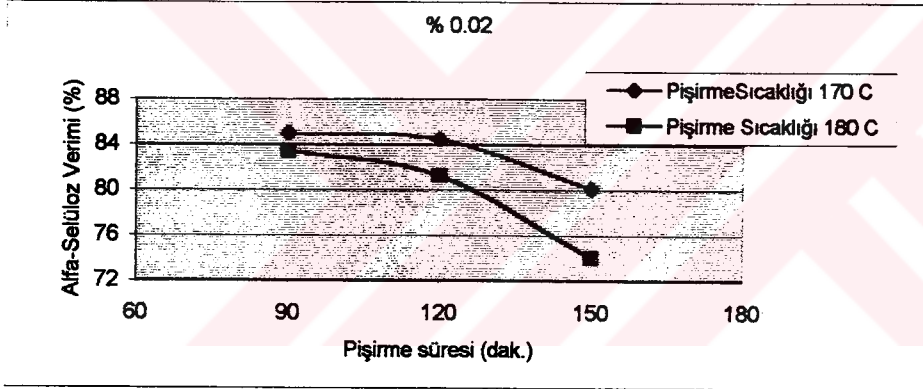
Pişirme Sıcaklığının Alfa-selüloz Verimi Üzerine Etkisi

Asit katalizör oranı %0.01 ve %0.02 tutulmak koşulu ile süre değişimine bağlı 170 ve 180 °C sıcaklıkta yapılan pişirmelerden elde edilen hamurun alfa-selüloz miktarındaki değişim şekil 38a ve 38b'de gösterilmiştir.

Şekilden görüldüğü gibi %0.01 asit katalizör kullanıldığında alfa-selüloz oranı 120 dakikada maksimum değer göstermesine karşın asit oranı %0.02'ye çıkarıldığında alfa-selüloz oranında sürekli bir azalış dikkati çekmektedir. Azalma 170 °C sıcaklıkta daha tedrici olmakla birlikte, 180 °C sıcaklıkta yapılan pişirmelerde alfa-selüloz verimindeki kayıp % 10'a yaklaşmaktadır.



38a



38b

Şekil 38. Farklı asit oranı kademelerinde pişirme süresi ve sıcaklığının alfa-selüloz oranına etkisi

4.3.4. Ağartmanın Parlaklık Üzerine Etkisi

Organosolv hamurun parlaklık değerini belirlemek amacıyla, etanol oranı % 40 ,% 50; pişirme süresi 90,120, 150 dakika; pişirme sıcaklığı 170 °C, 180 °C ve asit oranı % 0.00, % 0.01, % 0.02 olarak 24 pişirme yapılmıştır. Elde edilen hamurlar aynı koşulda klorit delignifikasyonu işlemine tabi tutulmuş ve parlaklık değerleri Tablo 22'de topluca gösterilmiştir.

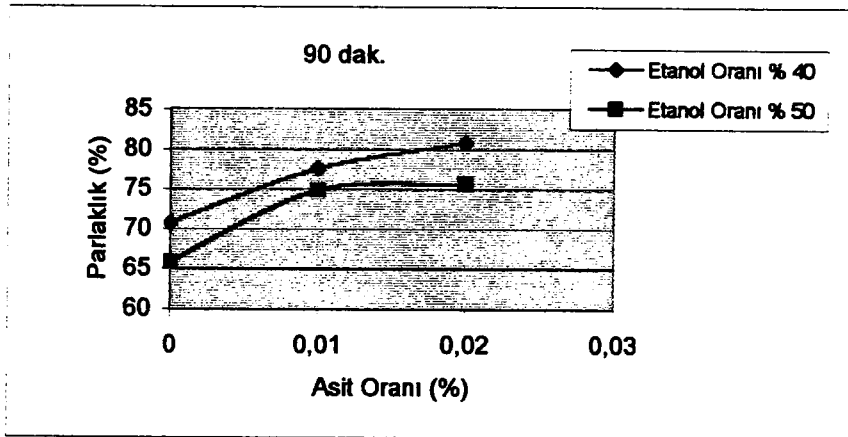
Tablo 22. Etanol-su yönteminde değiştirilen pişirme koşullarının ve ağartmanın parlaklık üzerine etkileri

| H ₂ SO ₄ Oranı (%) | Pişirme Süresi (dak.) | Etanol oranı (%) | | |
|--|-----------------------------|------------------------|---------------------|---------------------|
| | | 40 | 50 | 50 |
| | | Pişirme sıcaklığı (°C) | | |
| | | 180 | 170 | 180 |
| | | Parlaklık (Elrepho) | Parlaklık (Elrepho) | Parlaklık (Elrepho) |
| 0.00 | 90 | 70.71 | | 65.83 |
| | 120 | 71.85 | | 68.87 |
| | 150 | 71.92 | | 68.98 |
| 0.01 | 90 | 77.61 | 66.36 | 74.89 |
| | 120 | 79.42 | 66.75 | 78.61 |
| | 150 | 79.81 | 67.00 | 79.13 |
| 0.02 | 90 | 80.80 | 70.96 | 75.68 |
| | 120 | 81.49 | 71.75 | 80.33 |
| | 150 | 81.69 | 75.95 | 80.67 |

Etanol Oranının Parlaklık Üzerine Etkisi

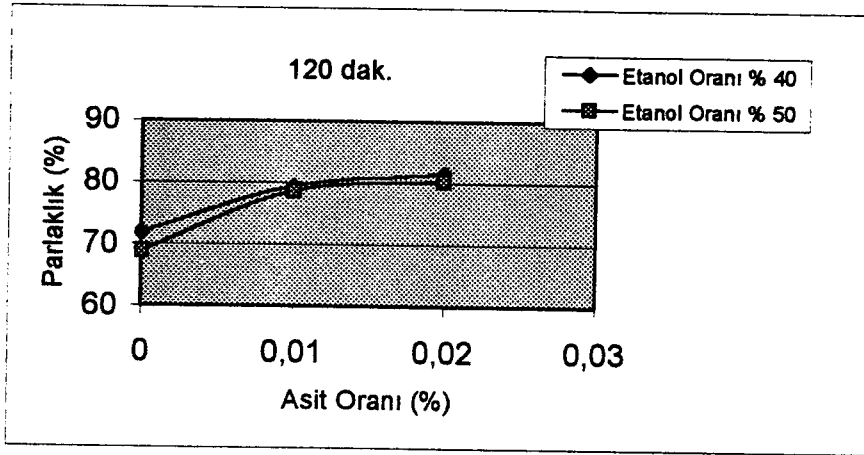
Tablo 22 ve şekil 39a, 39b ve 39c de görüldüğü gibi 90 dakikalık pişirme süresi uygulandığında, etanol oranı % 40 tutulduğunda en yüksek parlaklık değeri elde edilmekte olup, asit oranının artışı parlaklığı artırmaktadır. Pişirme süresinin 120 ve 150 dakikaya çıkarılması ile parlaklıkta artış görülmekte olup, %40 ve %50 etanol oranı için grafikteki izoterm eğrileri birbirine yaklaşımaktadır.

Sonuç olarak, parlaklık açısından %40 etanol oranının uygun olduğu görülmektedir.

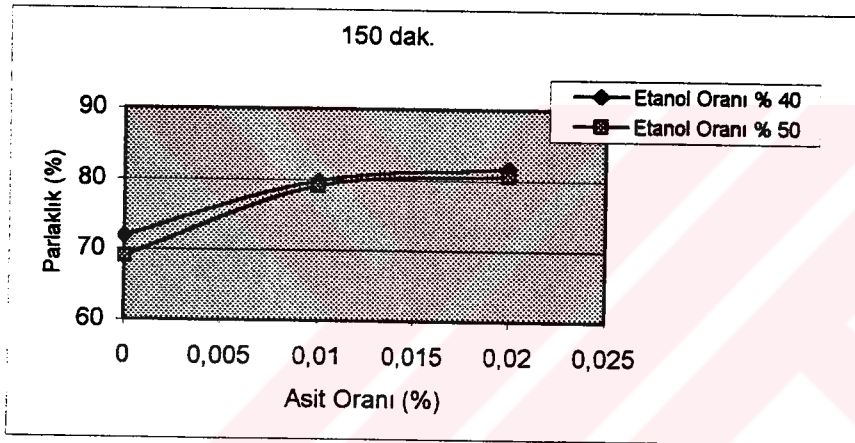


39a

Şekil 39. Farklı pişirme süresi kademelerinde etanol konsantrasyonu ve asit oranının parlaklığa etkisi



39b

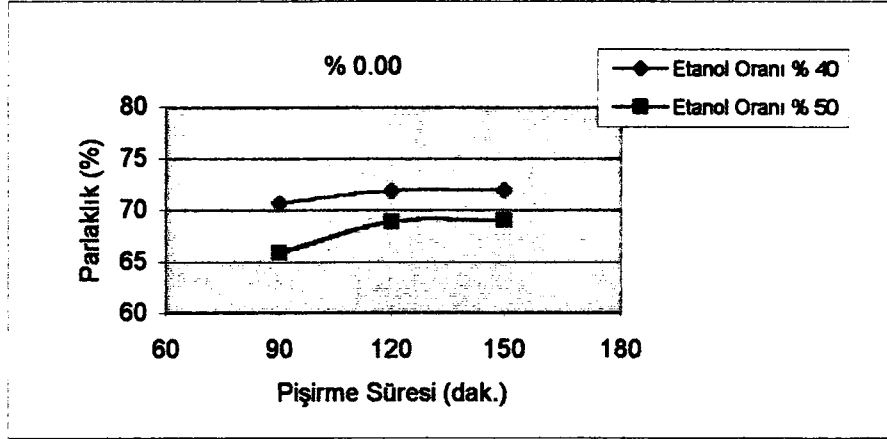


39c

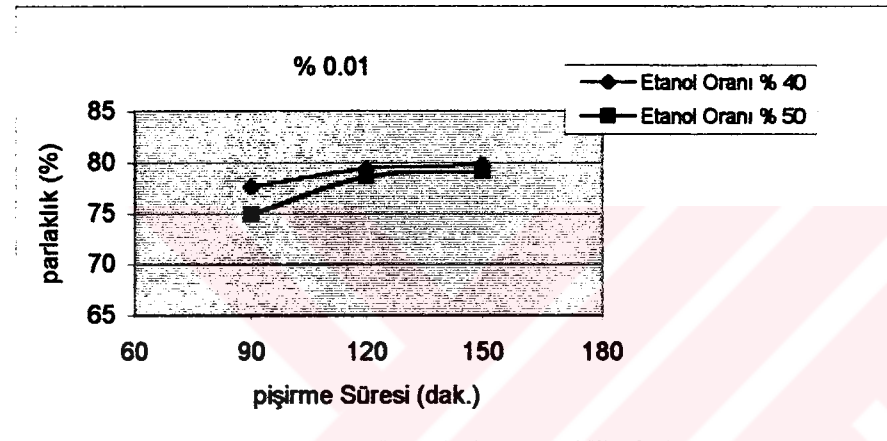
(Şekil 39'un devamı)

Pişirme Süresinin Parlaklık Üzerine Etkisi

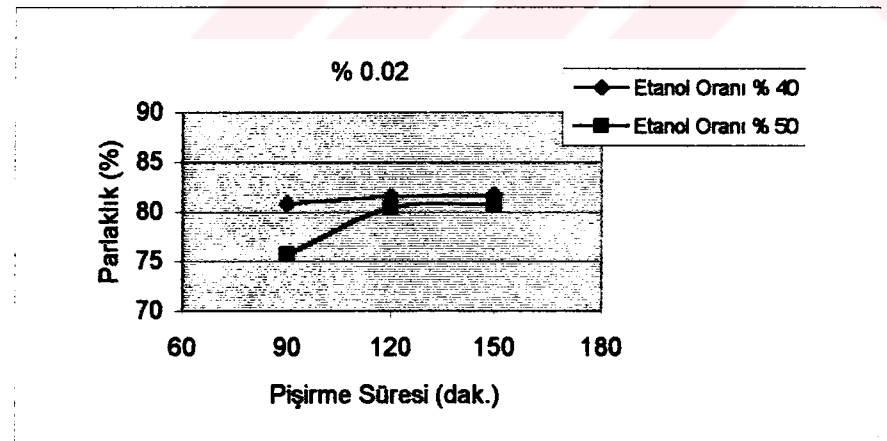
Tablo 22'de ve şekil 40a, 40b ve 40c'de görüldüğü gibi pişirme süresinin parlaklık değişimi üzerine gösterdiği etki asit konsantrasyonu ve sıcaklığa göre çok daha mutedildir. Süre artışına bağlı olarak genelde bir yükselme göze çarpmaktadır. Pişirme süresinin parlaklık üzerine olumlu etki göstermesini pişirme işlemi sırasında reaksiyon süresinin zatlması ile hamurda kalan lignin miktarının azalmasıyla açıklamak mümkündür. Bilindiği gibi hamurdaki kalıntı lignin oranı düştükçe hamur ağartma reaktiflerine daha iyi cevap verdiği için renk daha fazla açılmaktadır.



40a



40b



40c

Şekil 40. Farklı asit oranı kademelerinde piştirme süresinin ve etanol konsantrasyonunun parlaklığa etkisi

Asit Oranının Parlaklık Üzerine Etkisi

Tablo 22 ve şekil 39a, 39b ve 39c de görüldüğü gibi genel olarak katalizör kullanılmayan pişirmelerin, kullanılanlara göre parlaklık değerleri daha düşüktür.

Asit oranı % 0.00 (katalizör kullanılmayan pişirmeler) dan % 0.01'e çıkarılmasıyla pişirme sıcaklığı 180 °C'de sabit iken 90 dakikalık pişirmelerde etanol oranı % 40 tan % 50 ye artırıldığında parlaklık değeri sırasıyla 6.9, 9.06; 120 dakikalık pişirmelerde 7.57, 9.74; 150 dakikalık pişirmelerde ise 7.89 ve 10.15 oranlarında artışlar olmuştur.

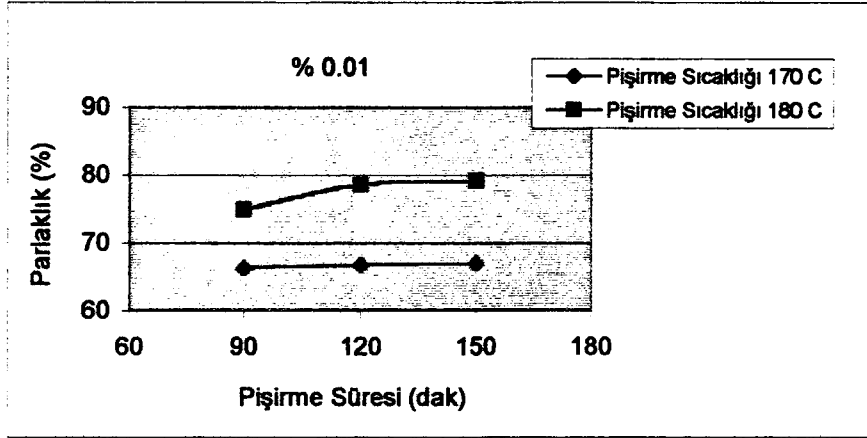
Asit oranı % 0.01'den % 0.02'ye çıkarılması halinde parlaklık değerinde artış kaydedilmiştir. Pişirme süresi 90 dakika olan ve % 40 ve % 50 olarak artırılan etanol oranına göre parlaklık değeri 3.19, 0.79; 120 dakikalık pişirmelerde ise sırasıyla 2.09, 1.72; 150 dakikalık pişirmelerde ise 1.88, 1.54 oranlarında artmıştır.

Sonuç olarak parlaklık değeri katalizör oranının artmasıyla oldukça dikkate değer ölçüde artmaktadır. Bunu asit katalizör ilavesiyle delignifikasyonun artışına ve hamurdaki kalıntı lignin oranının azalmasına bağlamak mümkündür.

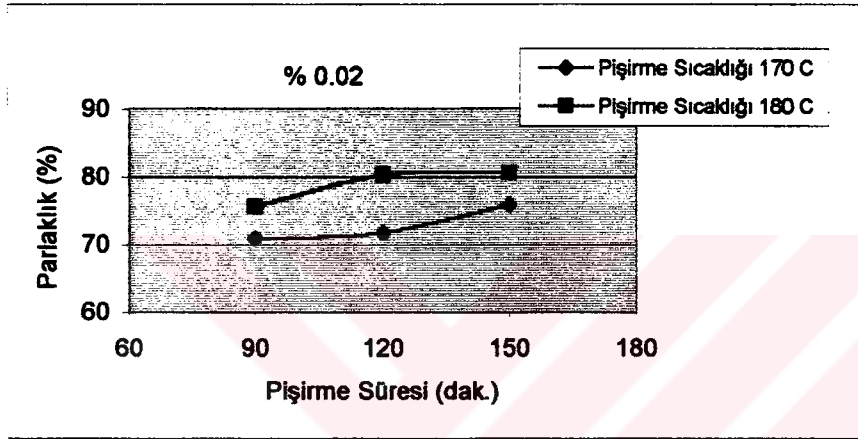
Pişirme Sıcaklığının Parlaklık Üzerine Etkisi

180 °C sıcaklıkta yapılan pişirmeler diğer koşullar sabit tutularak 170 °C sıcaklıkta yapılan pişirmelere göre dikkate değer şekilde daha yüksek parlaklık değerine sahiptir. Parlaklık artışı özellikle %0.01 asit konsantrasyonunun uygulandığı pişirmelerde pişirme süresinin artışıyla % 10'lara kadar çıkabilmektedir. Ancak asit katalizör ilavesinin hamurun bazı özelliklerinde kayba neden olduğu ve parlaklık açısından en uygun koşulun belirlenmesinde diğer özelliklerin de dikkate alınması gerekir.

Sonuç olarak, parlaklık açısından 180 °C sıcaklıkta %0,01 asit katalizör ilavesiyle pişirme süresi 120 dakika alınan pişirmeler en iyi sonuçları vermiştir.



41a



41b

Şekil 41. Farklı asit oranı kademelerinde pişirme süresi ve sıcaklığının parlaklığa etkisi

4.4. Soğuk Alkali İle Safılaştırılmış Organosolv Kavak Hamurlarına Ait Bulguların İrdelenmesi

Çözünebilir hamur üretiminde pentozanlar, bozunmuş selülozlar, poliüronitler, düşük molekül ağırlıklı heksozanlar ve diğer istenmeyen, selülozik olmayan artıkların hamurdan ayrılması istenir. Bu işlem genellikle hamurun konsantre soğuk alkali ile muamele edilmesiyle gerçekleştirilebilir. Soğuk alkali hamurda bulunan ve çözünür hamur kalitesini bozan safsızlıkların büyük bir bölümünü ekstrakte edebilmektedir.

Değişik hamur türünün alkali ekstraksiyonuna uygunluğu, hamurun yapraklı veya iğne yapraklı ağaç odunundan yapılmış olduğuna ve daha özel olarak pişirmenin asidik veya alkali koşulda üretilmesine bağlıdır. İğne yapraklı ağaç odunundan üretilen sülfite hamuru az miktarda pentozan ve çok az miktarda polimerizasyon derecesi yüksek

heksozanlar içermelerine karşılık, sülfat hamurlarının pentozan yüzdesi bir hayli yüksektir. Sülfat hamurlarının oldukça düşük heksozan içeriğine sahip olması tipik bir durumdur. Çünkü sülfat pişirmesi sırasında pentozanlar yanında düşük polimerizasyon derecesindeki heksozanlar da hidrolize olur. Kalıntı pentozanlar ve düşük molekül ağırlıklı heksozanlar alkalide kolay çözündüklerinden, hamur alkali ile muamele edildiğinde rahatlıkla uzaklaştırılmaktadır.

Daha önce yapılan bir çalışmada yıllık bitkilerden çözünebilir hamur üretiminde silis bileşenlerinin uzaklaştırılması için uygulanan ön desilikasyon uygulanması esnasında hammadde bünyesinde bulunan silis ve silikat bileşiklerinin yanında hemiselülozların büyük kısmının çözünerek uzaklaştığı bildirilmiştir (210).

Genellikle çözünebilir selüloz elde edebilmek için kimyasal yöntemlerle elde edilen hamurlar çok kademeli ağartma ve soğuk alkali ile saflaştırma yapılarak elde edilir. Tablo 13'de saflaştırma sonrası yapılan analizlerin toplu sonuçları verilmiştir.

Aşağıda soğuk alkali saflaştırmaya uğratılmış son ürünün hamur verimi, başlangıçta kullanılan oduna göre verim, alfa-selüloz oranı, viskozite, parlaklık pentozanların oranı, bakır sayısı ve kül miktarı üzerine; pişirme koşulları, ağartma ve soğuk alkali saflaştırmanın etkisi irdelenmeye çalışılmıştır.

4.4.1. Alkali ile Saflaştırılan Hamurun Verimi Üzerine Pişirme Koşullarının Etkisinin İrdelenmesi

Pişirme koşulları, ağartma ve soğuk alkali saflaştırmanın hamur verimi üzerine yaptığı etkiyi tespit etmek için etanol oranı % 40, % 50; pişirme süresi 90, 120 ve 150 dakika ve asit oranı % 0.00, % 0.01, % 0.02; pişirme sıcaklığı 170 °C, 180 °C olarak 24 adet pişirme yapılmıştır. Alkali ön muameleden sonra hamurların gerekli olan miktarı, yöntem bölümünde belirtilen ağartma şartlarında muameleye tabi tutulmuştur. Ağartmaya uğratılmış hamurlar soğuk alkali saflaştırmaya uğratılmış, daha sonra verim tayini yapılmış ayrıca başlangıçta kullanılan odun miktarına göre verimi belirlenmiştir. Tablo 23'de son ürünün saflaştırma sonrası ve başlangıçta kullanılan oduna göre verimleri görülmektedir.

Aşağıda son ürünün verimi üzerine pişirme koşulları, ağartma ve soğuk alkali saflaştırmanın etkisi irdelenmeye çalışılmıştır.

Tablo 23. Etanol-su yönteminde değiştirilen pişirme koşulları, ağartma ve saflaştırmanın hamur verimi üzerine etkisi

| H ₂ SO ₄ Oranı (%) | Pişirme Süresi (dak.) | Etanol oranı (%) | | |
|--|-----------------------|------------------------|-------------|-------------|
| | | 40 | 50 | 50 |
| | | Pişirme sıcaklığı (°C) | | |
| | | 180 | 170 | 180 |
| | | B.O.G.V (%) | B.O.G.V (%) | B.O.G.V (%) |
| 0.00 | 90 | 30.20 | | 30.42 |
| | 120 | 31.20 | | 31.19 |
| | 150 | 30.74 | | 32.91 |
| 0.01 | 90 | 28.15 | 22.36 | 33.03 |
| | 120 | 30.97 | 27.57 | 25.50 |
| | 150 | 27.63 | 23.59 | 22.20 |
| 0.02 | 90 | 16.59 | 18.82 | 18.11 |
| | 120 | 12.16 | 18.01 | 11.45 |
| | 150 | 9.67 | 12.75 | 9.05 |

B.O.G.V. : Başlangıçtaki oduna göre verim

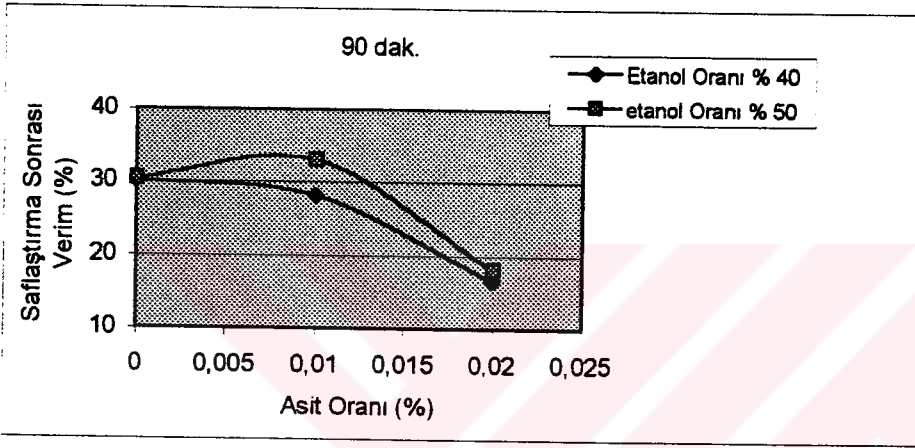
Etanol Oranın Hamurun Verimi Üzerine Etkisi

Tablo 23 ve şekil 42a, 42b ve 42c'de pişirme süresi ve katalizör oranı sabit tutulduğunda artan etanol oranı ile hamur verimindeki değişim görülmektedir. Katalizör kullanılmayan pişirmelerde etanol oranının % 40 tan % 50 ye çıkarılması ile 90, 120, 150 dakikalık pişirme sürelerinde sırasıyla % 0.22 artış, % 0.01 azalma ve % 2.17 artış olmuştur. % 0.01 asit oranında ise % 4.88 artış, % 5.47, % 5.43 oranlarında azalmalar görülmektedir. % 0.02 asit oranında ise; % 1.52 artış, % 0.71, % 0.62 oranlarında azalmalar olmuştur. Burada görüleceği gibi pişirme koşulları sonrası hamur veriminde genel olarak etanol oranının artmasıyla artış olduğu görülmüştür.

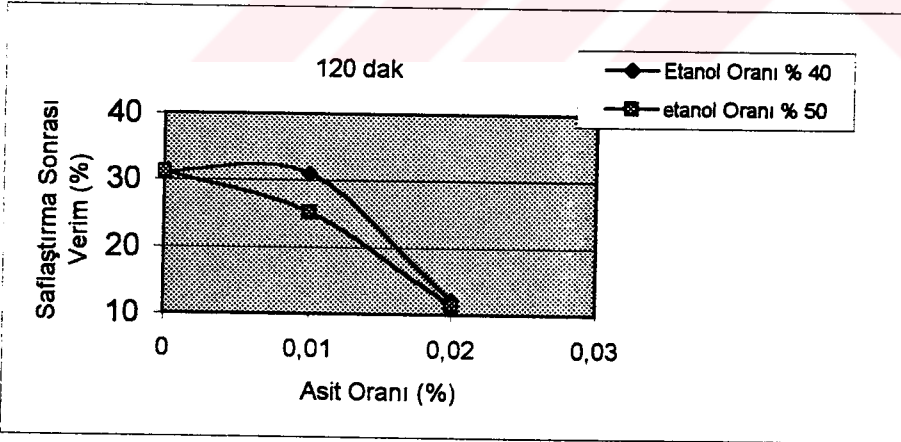
Daha önce 4.2.2 ve 4.3.1 başlıklarında açıklandığı gibi pişirme süresinin ve asit konsantrasyonunun değişimine göre etanol oranı %40 ve %50 alınarak çizilen eğrilerin eğimi birbirlerine büyük benzerlik arz etmektedir. Dolayısıyla 90 dakikalık pişirmelerde %50 etanol

kullanımı verim açısından avantajlı olup, pişirme süreninin ve asit konsantrasyonunun artışıyla %40 etanol konsantrasyonu ile daha yüksek verimli hamurların üretilebileceği anlaşılmıştır.

Esmer hamura göre karşılaştırıldığında ağartma ve saflaştırma işleminin ardından hamurda belirlenen verim kayıpları pişirme koşullarına göre değişmekle birlikte %3-15 arasındadır. Pişirme sırasında asit katalizör ilavesiyle kalıntı lignin oranı düşürülmüş hamurların ağartılması ve saflaştırılması sırasındaki kayıplar düşük iken, özellikle katalizörsüz pişirmelerde %10'un üzerinde kayıplarla karşılaşılmıştır.

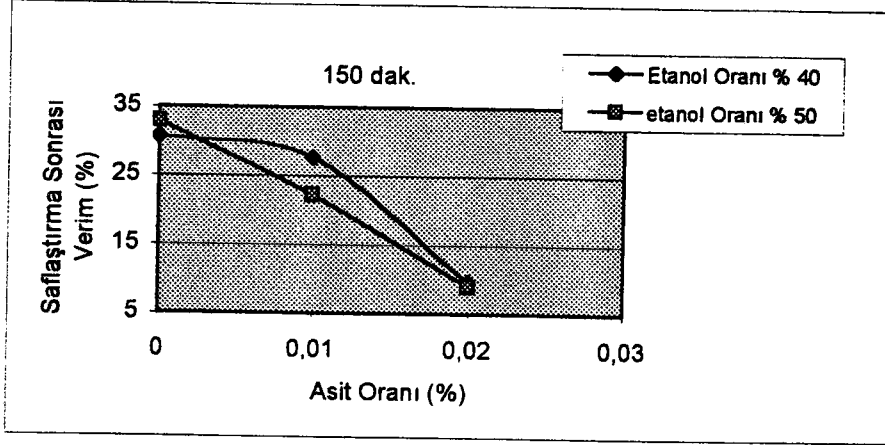


42a



42b

Şekil 42. Farklı pişirme süresi kademelerinde etanol konsantrasyonu ve asit oranının saflaştırılmış hamur verimine etkisi



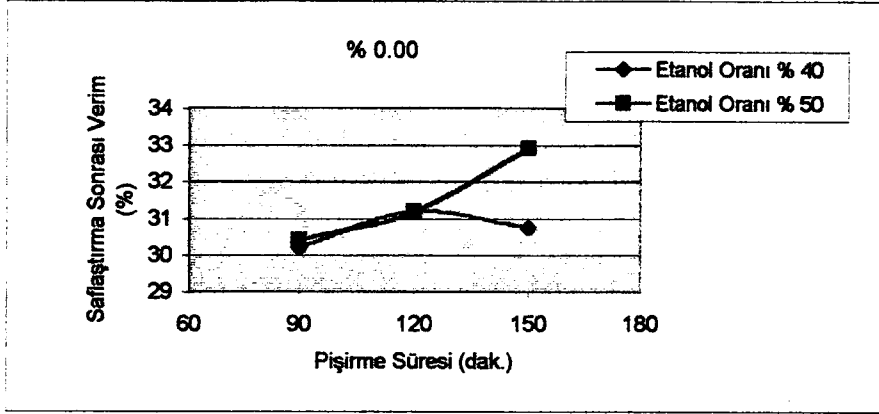
42c

(Şekil 42'nin devamı)

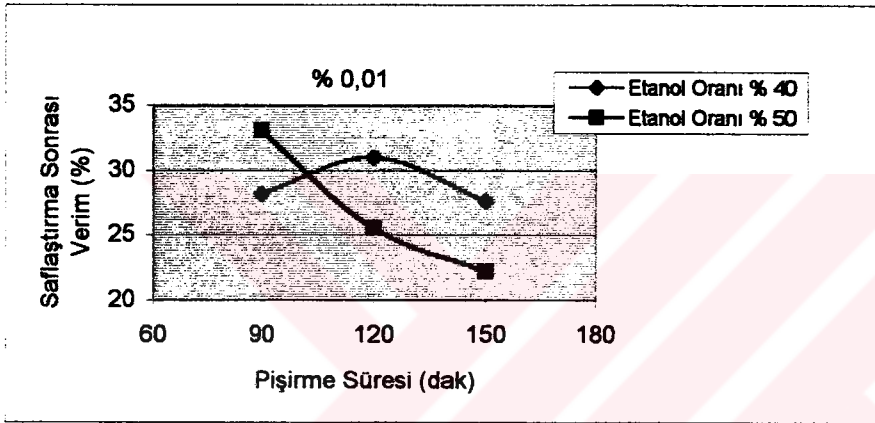
Piştirme Süresinin Hamur Verimi Üzerine Etkisi

Alkali ile saflaştırılan hamurun veriminde süreye bağlı değişimin seyri şekil 43'te gösterilmiştir. Asit katalizör kullanıldığında ve %50 etanol konsantrasyonu uygulanarak yapılan pişirmelerde süreye bağlı bir artışın olduğu görülmektedir. Piştirme süresinin artışına paralel olarak meydana gelen sözkonusu verim artışı daha önce 4.2.2 ve 4.3.1 başlıklarında belirtildiği gibi kimyasal defibrasyonun artması ve buna bağlı olarak elek artığının azalmasıyla açıklanmıştır. %40 etanol kullanılan pişirmelerde verim artışı süredeki artışa göre daha mutedil seyretmekte ve sürenin 150 dakikaya çıkarılması ile tersine dönmektedir.

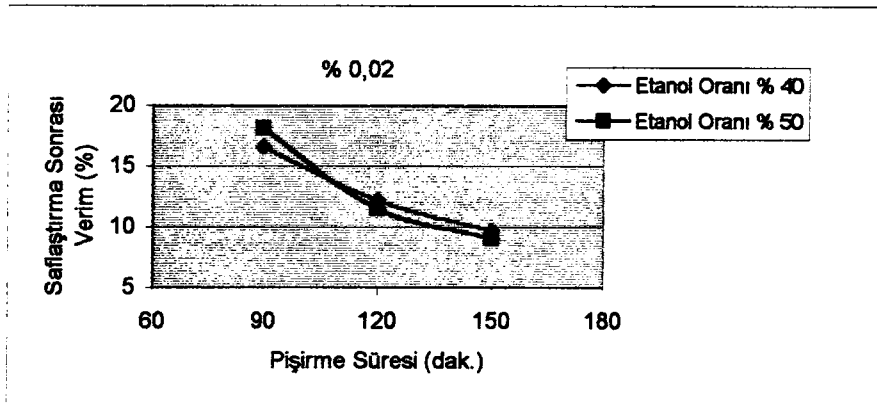
Asit konsantrasyonu %0,01'den %0,02'ye çıkarıldığında, piştirme süresinin artırılmasının verim üzerine genelde olumsuz bir etki gösterdiği burada da görülmektedir. Özellikle %0,02 asit katalizör kullanıldığında hamur verimi %10'un altına inmekte olup bu miktar ekonomik yönden alfa-selüloz hamuru üretimi için kabul edilemez bir sonuçtur. Dikkati çeken bir husus da %0,01 asit katalizör varlığında %40 etanol ile 120 dakikadaki pişirmeden elde edilen hamurun %31; %50 etanol ile 90 dakikada gerçekleştirilen pişirmenin hamurunun %33 gibi yüksek bir verime sahip oluşudur. Bu konuda daha iyi karar verebilmek için diğer hamur özelliklerinin de ele alınması gerekir.



43a



43a



43c

Şekil 43. Farklı asit oranı kademelerinde piştirme süresinin ve etanol konsantrasyonunun safılaştırılmış hamur verimine etkisi

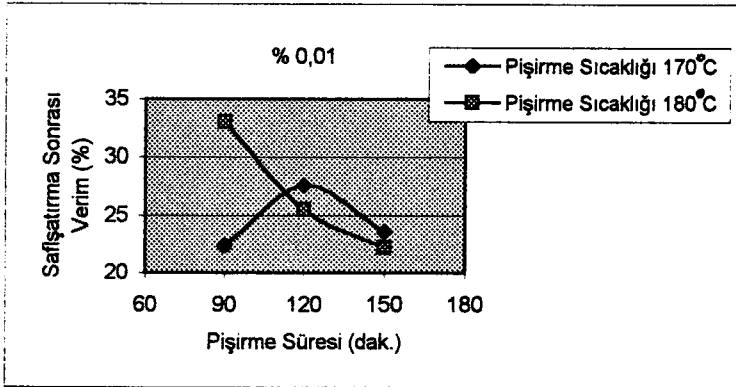
Asit Oranının Hamur Verimi Üzerine Etkisi

Tablo 23 ve şekil 42a, 42b ve 42c de görüldüğü gibi genel olarak asit katalizör ilavesiyle özellikle %0,01 oranının ötesinde verimde ciddi düşüşler gözlenmektedir. Bu nedenle pişirme çözeltilisindeki asit konsantrasyonunun verim üzerine etkisini çok dikkatli değerlendirmek gerekir.

Sonuç olarak asit oranının değiştirilmesinin ağartma ve saflaştırma işlemine uğratılmış hamur verimi üzerine etkisinin çok belirgin olduğu açıktır. Genel olarak yüksek pişirme sıcaklığında (180 °C) asit oranının artırılmasıyla saflaştırılmış hamurun veriminde ciddi kayıplar söz konusudur. Bu olayı asidin hidroliz etkisi sonucu karbonhidrat fraksiyonunun bozunması ve pişirme çözeltilisine geçmesi ile açıklamak mümkündür.

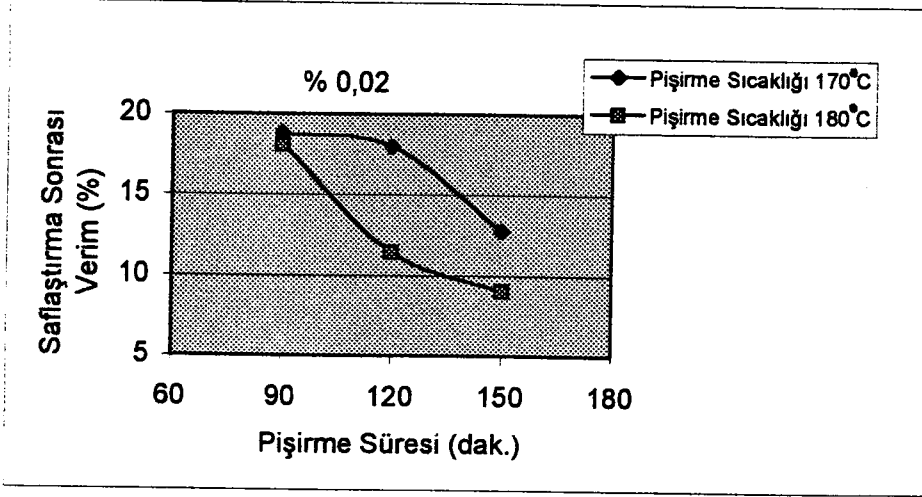
Pişirme Sıcaklığının Hamur Verimi üzerine Etkisi

Pişirme sıcaklığının saflaştırılmış hamur üzerine etkisi 4.3.1 başlığında açıklanan yorumlara son derece benzerdir. Burada da en yüksek verime 180 °C pişirme sıcaklığında erişilmiştir. 170 °C sıcaklıktaki pişirmelerde verim düşüklüğünün birinci nedeni yetersiz liflere ayrılma ve elek artığı oranının yüksek olmasıdır. Bunun bir diğer nedeni de yeterli pişmenin temin edilebilmesi için pişirme ortamına katılan asidin karbonhidratları parçalayıp verim kaybına neden olmasıdır.



44a

Şekil 44. Farklı asit oranı kademelerinde pişirme süresi ve sıcaklığının saflaştırılmış hamur verimine etkisi



44b

(Şekil 44'ün devamı)

4.4.2. Alkali ile Saflaştırılan Hamurun Alfa-selüloz Oranı Üzerine Piştirme

Koşullarının Etkisinin İrdelenmesi

Piştirme koşulları, ağartma ve saflaştırmanın alfa-selüloz üzerine yaptığı etkiyi tespit etmek için etanol oranı % 40, % 50; piştirme süresi 90,120 ve 150 dakika ve asit oranı % 0.00, %0.01, %0.02; piştirme sıcaklığı 170 °C, 180 °C olarak değiştirilip 24 adet piştirme yapılmıştır. Piştirme sonrası elenmiş hamurlar, lifler üzerine çökelen lignin fragmentlerini uzaklaştırmak için ön denemler sonucu en uygun şartlarda alkali muameleye tabi tutulmuştur. Daha sonra hamurların gerekli olan miktarı yöntem bölümünde belirtilen ağartma şartlarında muameleye tabi tutulmuştur. Ağartılmış hamurlar saflaştırmaya uğratılmıştır. Hamurların alfa-selüloz miktarları belirlenmiştir. Tablo 24'de ağartma ve saflaştırma sonrası alfa-selüloz miktarları karşılaştırabilmek amacıyla verilmiştir. Aşağıda alfa selüloz oranları üzerine piştirme koşulları, ağartma ve saflaştırmanın etkisi irdelenmeye çalışılmıştır.

Etanol Oranının Alfa-selüloz Verimi Üzerine Etkisi

Değiştirilen etanol oranı, ağartma ve saflaştırmanın alfa-selüloz üzerine etkisi Tablo 24'de topluca görülmektedir.

Tablo 24. Etanol-su yönteminde değiştirilen pişirme koşulları, ağartma ve saflaştırmanın alfa- selüloz üzerine etkisi

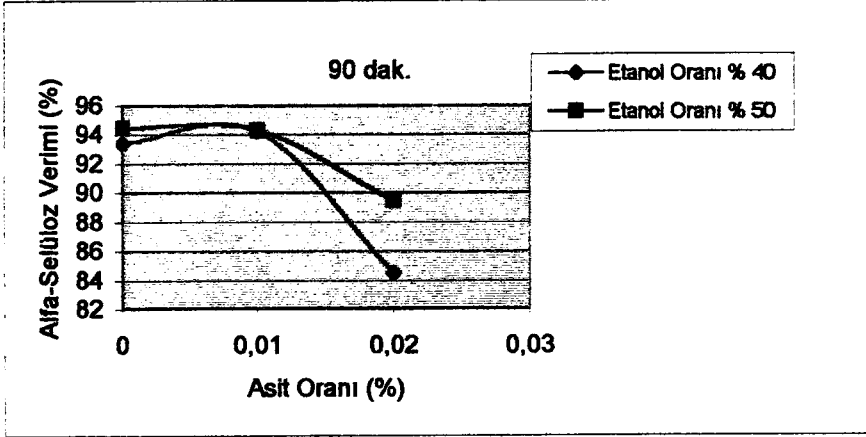
| H ₂ SO ₄ Oranı (%) | Pişirme Süresi (dak.) | Etanol oranı (%) | | | | | |
|--|-----------------------------|------------------------|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|
| | | 40 | | 50 | | 50 | |
| | | Pişirme sıcaklığı (°C) | | | | | |
| | | 180 | | 170 | | 180 | |
| | | A.H.A.V. (%) | S.A.S.A.V. (%) | A.H.A.V. (%) | S.A.S.A.V. (%) | A.H.A.V. (%) | S.A.S.A.V. (%) |
| 0.00 | 90 | 87.73 | 93.42 | | | 86.97 | 94.47 |
| | 120 | 88.08 | 94.84 | | | 87.46 | 94.58 |
| | 150 | 90.11 | 95.67 | | | 87.92 | 94.90 |
| 0.01 | 90 | 88.39 | 94.23 | 84.90 | 94.58 | 87.11 | 94.32 |
| | 120 | 88.46 | 93.47 | 85.60 | 94.06 | 87.53 | 93.43 |
| | 150 | 88.37 | 92.88 | 84.00 | 91.67 | 84.70 | 93.31 |
| 0.02 | 90 | 79.78 | 84.50 | 85.00 | 90.00 | 83.43 | 89.44 |
| | 120 | 74.56 | 80.15 | 84.43 | 86.24 | 81.23 | 82.62 |
| | 150 | 72.25 | 76.32 | 80.14 | 84.84 | 74.02 | 81.17 |

A.H.A.V. : Ağartılmış hamurda alfa-selüloz verimi

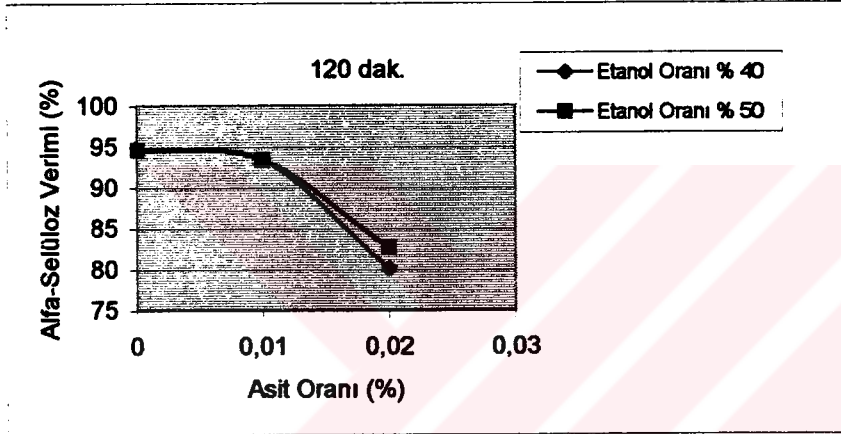
S.A.S.A.V. : Soğuk alkali saflaştırmada alfa-selüloz verimi

Pişirme süresi ve katalizör oranı sabit tutulduğunda etanol oranının artırılması ile alfa selüloz oranındaki değişim şekil 45'de görüldüğü gibidir. Grafiklere göre alfa selüloz verimi açısından farklı pişirme süresi adımlarında asit konsantrasyonu %0,00 ve %0,01 tutulduğunda gerek %40 gerekse %50 etanol oranı için benzer alfa-selüloz verimleri elde edilmektedir. Ancak asit konsantrasyonunun %0,02'nin üzerine çıkarılması halinde %50 etanol oranının olumlu etkisi açıkça görülmektedir. Ancak şiddetli asidik hidroliz ortamında alfa selüloz oranının kısa süreli pişirmeler hariç %85'in altına düştüğü görülmüştür.

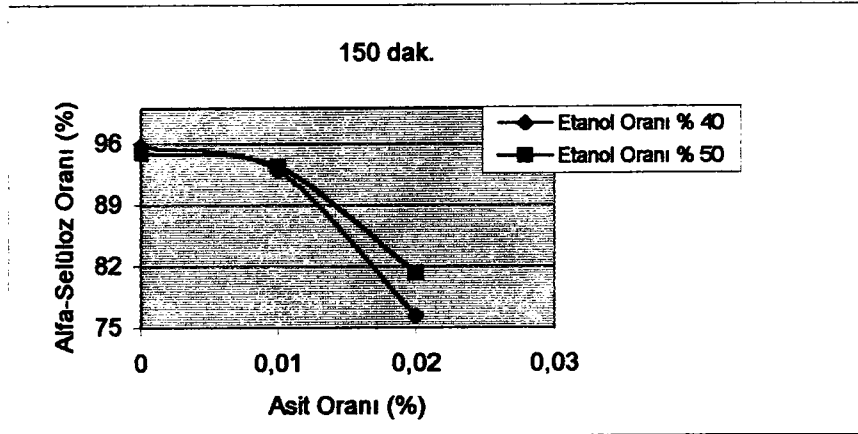
Sonuç olarak katalizör kullanılmadan yapılan pişirmeler alfa-selüloz verimi bakımından daha olumlu sonuçlar verdiği sonucuna varılmıştır. Özellikle % 40 etanol oranı ile 150 dakikalık pişirmeden elde edilen hamurun alfa-selüloz verimi %95,67 değeri ile maksimum çıkmıştır. Etanol oranının %50'ye çıkarılması durumunda da alfa selüloz oranı %95'e yakındır.



45a



45b



45c

Şekil 45. Farklı pişirme süresi kademelerinde etanol konsantrasyonu ve asit oranının saflaştırılmış hamurun alfa-selüloz verimine etkisi

Pişirme Süresinin Alfa-selüloz Verimi Üzerine Etkisi

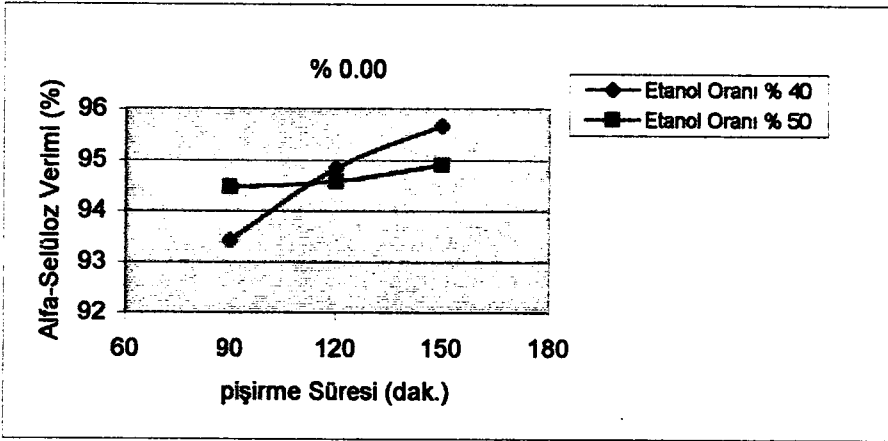
Değiştirilen pişirme süresinin, ağartma ve saflaştırmayla birlikte alfa-selüloz verimi üzerine etkisi Tablo 24 ve Şekil 46'da görölmektedir.

Pişirme süresi 90 dakikadan 120 dakikaya çıkarılmasıyla katalizör kullanılmadan % 40 ve % 50 olarak artırılan etanol oranına göre alfa-selüloz verimi sırasıyla % 1.42 ve % 0.11 artışlar bulunmuştur. % 0.01 asit oranında ise sırasıyla % 0.76 ve % 0.89'luk azalmalar meydana gelmiştir.

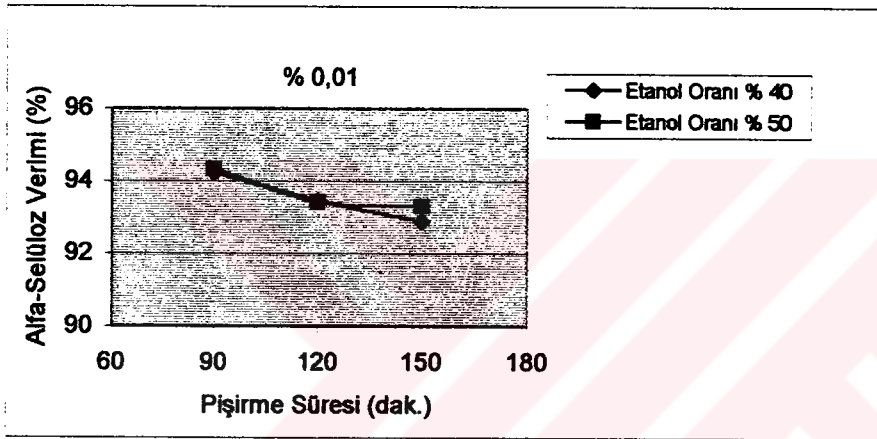
% 0.02 sülfürik asit oranında pişirme süresinin 90 dakikadan 120 dakikaya çıkarılmasıyla ve % 40 , % 50 etanol oranında belirgin bir verim düşüşü olmuş ve sırasıyla % 4.35 ve % 6.82 oranlarında azalmalar olmuştur. Burada gerçekteşmiş azalmaların asit oranı ve pişirme süresinin artımıyla şiddetli reaksiyon ortamında karbonhidratların ve diğer bileşenlerin uzaklaşmasından kaynaklandığı sanılmaktadır.

Pişirme süresi 120 dakikadan 150 dakikaya çıkartılması durumunda katalizör kullanılmadan ve % 40 etanol oranında % 0.83 ve % 50 etanol oranında ise alfa selüloz veriminde % 0.32'lik bir artış olmuştur. % 0.01 lik asit oranında ise etanol oranına göre sırasıyla alfa selüloz veriminde % 0.59 ve % 0.12'lik azalmalar söz konusudur. % 0.02 asit oranında ise sırasıyla bu miktarda %3.83 ve % 1.45'lik azalmalar olmuştur.

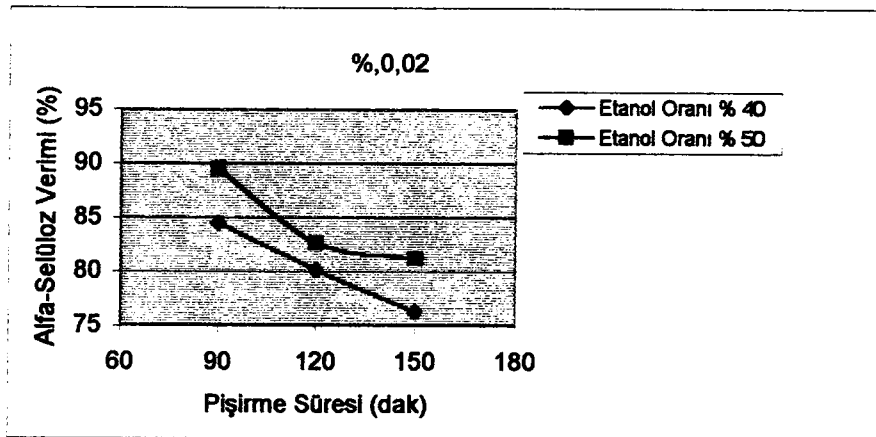
Şekil 46a da göröldüğü gibi en yüksek verim katalizör kullanılmadan 150 dakikalık pişirme ve % 40 etanol oranında gerçekteşmiştir.



46a



46b



46c

Şekil 46. Farklı asit oranı kademelerinde pişirme süresinin ve etanol konsantrasyonunun saflaştırılmış hamurun alfa-selüloz verimine etkisi

Asit Oranının Alfa-selüloz Verimi Üzerine Etkisi

Tablo 24’de görüldüğü gibi genel olarak katalizör oranının artması ile alfa-selüloz oranının düştüğü ve yüksek konsantrasyonlarda bu oranın oldukça düştüğü görülmektedir.

Tablo 24 ve şekil 45a, 45b ve 45c incelendiğinde katalizör oranı % 0.00 (katalizörsüz) dan % 0.01’e çıkarıldığında pişirme sıcaklığı 180 °C’de sabit iken 90 dakikalık pişirmelerde etanol oranı % 40 tan % 50 ye artırıldığında alfa-selüloz oranı verimi sırasıyla % 0.81 artmış, % 0.15 oranında azalmıştır, 120 dakikalık pişirmelerde ise sırasıyla alfa selüloz verimlerinde % 1.37 ve % 1.15’lik azalmalar olmuştur. 150 dakikalık pişirmelerde ise sırasıyla % 2.79 ve % 1.59’luk azalmalar olmuştur. Buna muhtemelen asit oranının artışıyla selülozun parçalanarak çözünürlüğünün artması neden olmuştur.

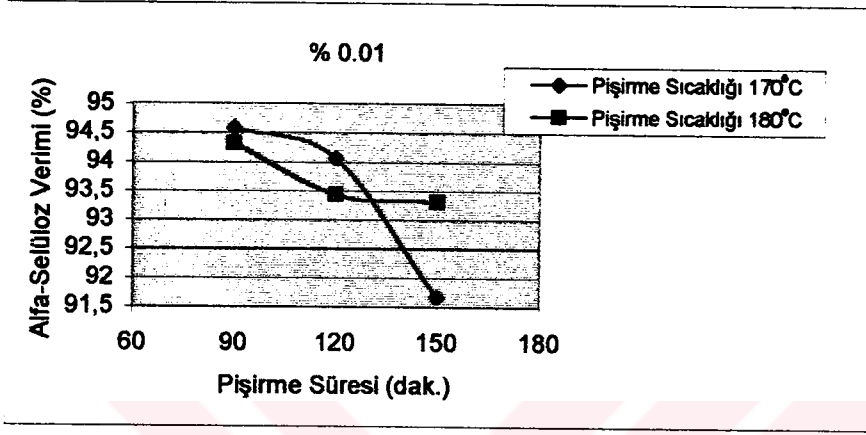
Asit oranının % 0.01 den % 0.02 ye çıkarılması durumunda şekil 45 de görüldüğü gibi belirgin verim düşüşleri görülmektedir. Nitekim 90 dakikalık pişirmelerde % 40 ve % 50 olarak artırılan etanol oranına göre, asit oranının % 0.01 den % 0.02 ye çıkarılması durumunda sırasıyla % 9.73, % 4.88; 120 dakikalık pişirmelerde ise % 13.32, % 10.81; 150 dakikalık pişirmelerde ise % 16.56 ve % 12.14’lük büyük miktarda azalmalar olmuştur. Sonuç olarak asit oranı, ağartma ve saflaştırma ile birlikte alfa-selüloz verimi katalizörsüz ve % 0.01 asit oranlarında oldukça yüksek seviyelere çıkmaktadır.

En yüksek alfa-selüloz verimine ise katalizör kullanılmadan, % 40 etanol oranı ve 150 dakikalık pişirmede % 95.67’lik oranla ulaşılmıştır.

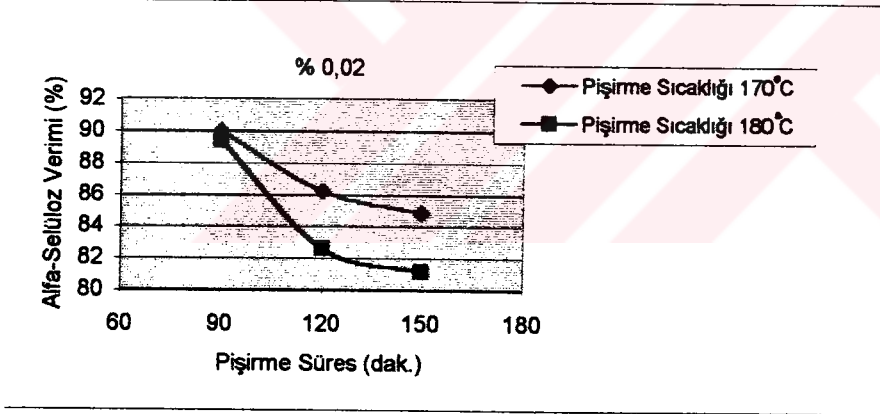
Pişirme Sıcaklığının Alfa-selüloz Verimi Üzerine Etkisi

Pişirme sıcaklığının alfa-selüloz üzerine etkisini belirlemek için 170 °C de yapılan 6 adet pişirmenin sonucu ile 180 °C de yapılmış diğer şartları aynı olan pişirmelerle elde edilen hamurların alfa-selüloz içerikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Değişimin seyri şekil 47’de görülmüştür.

İlgili şekil incelendiğinde de görüleceği gibi, etanol oranı % 50, asit oranı % 0.01 olduğu durumlarda 90, 120 ve 150 dakikalık pişirmelerde, sıcaklık 170 °C den 180 °C ye çıkarılırsa % 0.26, 0.63'lük azalma ve % 1.64'lük bir artış olmuştur. Burada 170 °C sıcaklık, 90 ve 120 dakikalık sürelerde yapılan pişirmelerin daha ılımlı şartlarda olduğundan, alfa-selüloz verimi daha yüksektir.



47a



47b

Şekil 47. Farklı asit oranı kademelerinde pişirme süresi ve sıcaklığının saflaştırılmış hamurun alfa-selüloz verimi üzerine etkisi

% 0.02 asit oranında artan pişirme süresinde sırasıyla % 0.56, % 3.62 ve % 3.67 oranlarında azalmalar olmuştur (şekil 47b). Burada görüldüğü gibi asit oranının yüksek olduğu pişirmelerin hamurda ağartma ve saflaştırmanın ardından belirlenen alfa-selüloz oranı oldukça düşüktür. Verim azalmasının selülozun şiddetli reaksiyonlar sonucunda tahrip olmasından kaynaklandığı sanılmaktadır.

4.4.3. Alkali ile Saflaştırılan Hamurun Parlaklığı Üzerine Pişirme Koşullarının Etkisinin İrdelenmesi

Bu çalışma kapsamında, parlaklık değerini belirlemek amacıyla, etanol oranı % 40, % 50; pişirme süresi 90, 120, 150 dakika; pişirme sıcaklığı 170 °C, 180 °C ve asit oranı % 0.00, % 0.01, % 0.02 olarak 24 pişirme yapılmıştır. Elde edilen hamurlar ağartma ve saflaştırma işlemine tabi tutulmuş ve ağartma ve saflaştırma sonrası elde edilen parlaklık değerleri Tablo 25'de gösterilmiştir.

Tablo 25. Etanol-su yönteminde değiştirilen pişirme koşullarının ve ağartmanın parlaklık üzerine etkileri

| H ₂ SO ₄ Oranı (%) | Pişirme Süresi (dak.) | Etanol oranı (%) | | | | | |
|--|-----------------------------|------------------------|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|
| | | 40 | | 50 | | 50 | |
| | | Pişirme sıcaklığı (°C) | | | | | |
| | | 180 | | 170 | | 180 | |
| | | A.S.P. * | S.S.P. ** | A.S.P. * | S.S.P. ** | A.S.P. * | S.S.P. ** |
| | | Elrepho (%) | | Elrepho (%) | | Elrepho (%) | |
| 0.00 | 90 | 70.71 | 74.63 | | | 65.83 | 73.46 |
| | 120 | 71.85 | 77.54 | | | 68.87 | 74.15 |
| | 150 | 71.92 | 82.87 | | | 68.98 | 76.71 |
| 0.01 | 90 | 77.61 | 79.67 | 66.36 | 71.36 | 74.89 | 79.28 |
| | 120 | 79.42 | 81.56 | 66.75 | 72.22 | 78.61 | 81.32 |
| | 150 | 79.81 | 84.06 | 67.00 | 73.94 | 79.13 | 81.47 |
| 0.02 | 90 | 80.80 | 83.41 | 70.96 | 82.28 | 75.68 | 83.12 |
| | 120 | 81.49 | 86.07 | 71.75 | 85.35 | 80.33 | 85.96 |
| | 150 | 81.69 | 86.56 | 75.95 | 85.46 | 80.67 | 86.36 |

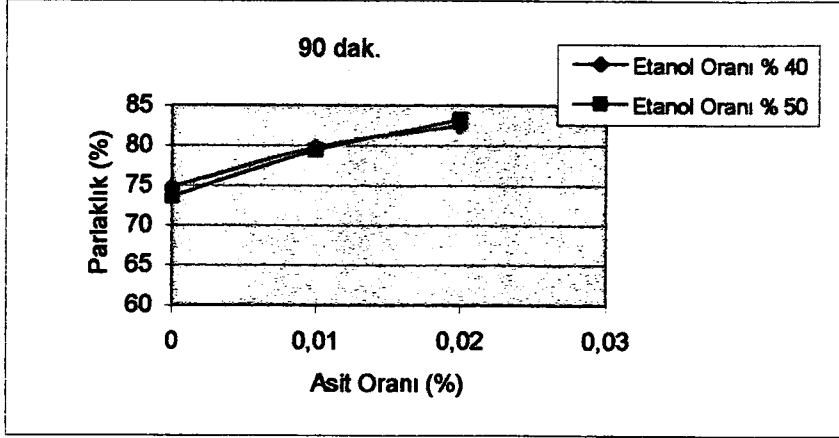
* : Ağartma sonrası parlaklık

** : Saflaştırma sonrası parlaklık

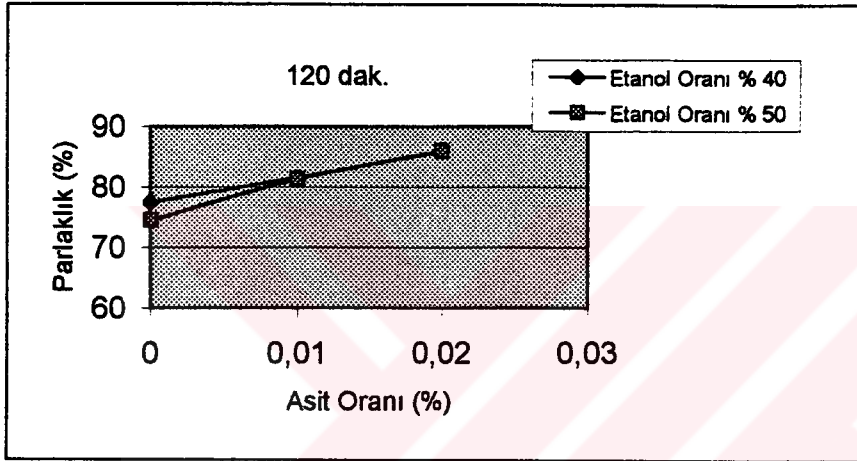
Etanol Oranının Parlaklık Üzerine Etkisi

Şekil 48 incelendiğinde 90 ve 120 dakikalık pişirmelerde etanol oranının parlaklık üzerinde dikkate değer bir etkisinin olduğu görülmektedir. Ancak 150 dakikalık pişirmelerde asit katalizör kullanılmadığında %50'ye göre %40 etanol kullanılarak 90 dakikalık pişirmenin hamurunda %6; 120 dakikalık pişirmelerde ise %3.5 parlaklığa ulaşılmıştır. 150 dakikalık pişirmelerde ise %40 ve %50 etanol oranları kullanılarak üretilen hamurlar arasındaki parlaklık farkı ihmal edilebilir bir düzeye inmektedir.

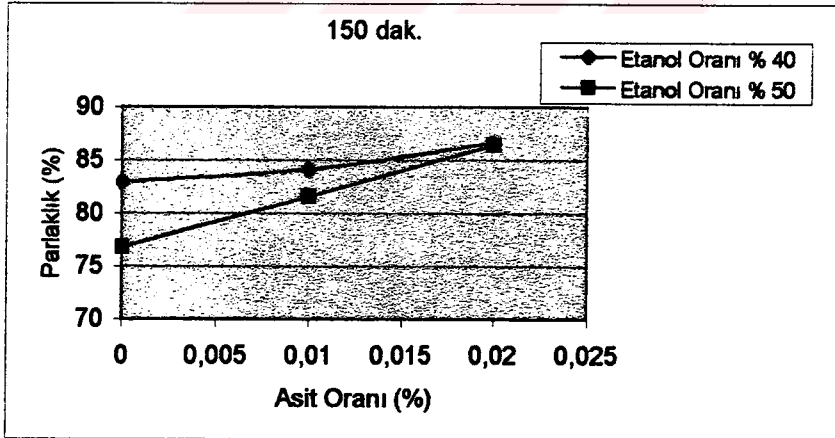
Katalizör kullanılmadan yapılan pişirmelerde en parlak hamurun 150 dakikalık pişirmelerde ve %40 etanol kullanımıyla elde edildiğini ifade etmek gerekir.



48a



48b

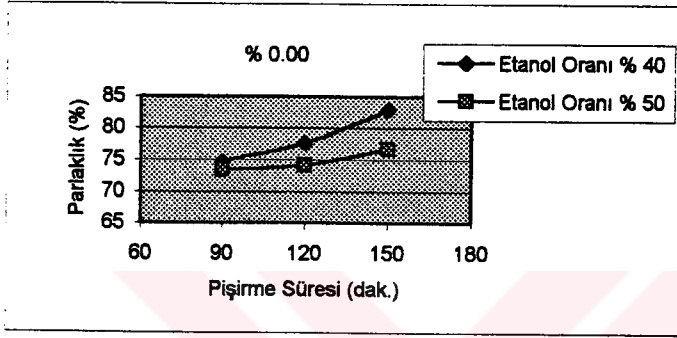


48c

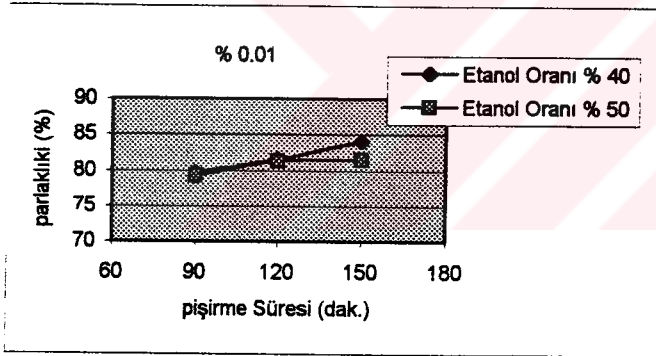
Şekil 48. Farklı pişirme süresi kademelerinde etanol konsantrasyonu ve asit oranının saflaştırılmış hamurun parlaklığına etkisi

Pişirme Süresinin Parlaklık Üzerine Etkisi

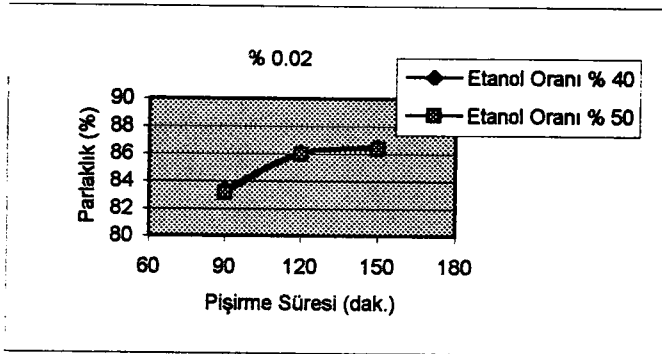
Şekil 49'dan görüldüğü gibi pişirme süresinin artırılmasının saflaştırılmış organosolv hamurun parlaklığı üzerine olumlu bir etkisi vardır. Bu nedenle katalizör kullanılmadan yapılan pişirmelerde en yüksek parlaklığa 150 dakikalık pişirmelerde erişilmiştir. Parlaklıktaki artışı pişirme sırasındaki delignifikasyonun başarısına bağlamak mümkündür. Kaldı ki kalıntı lignin oranı düşük olan hamurun daha kolay ağartıldığı da bilinen bir gerçektir.



49a



49b



49c

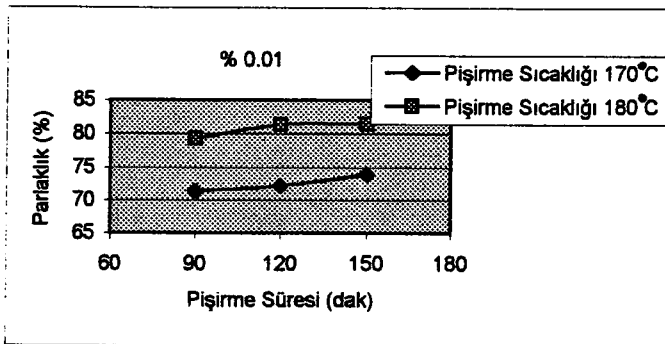
Şekil 49. Farklı asit oranı kademelerinde pişirme süresinin ve etanol konsantrasyonunun saflaştırılmış hamurun parlaklığına etkisi

Asit Oranının Parlaklık Üzerine Etkisi

Asit katalizör kullanımı hamur veriminde ciddi düşmelere neden olsa da delignifikasyon reaksiyonlara olumlu katkısı bulunmaktadır. Bu nedenle en yüksek parlaklık değerine %0.02 asit kullanımında elde edilmesi normaldir. Ancak kuvvetli asidik ortamda selülozun bozunması da hızlı olduğundan hamur veriminde, alfa-selüloz veriminde ve viskozite değerlerinde ciddi kayıplar meydana gelmektedir. Bu nedenle parlaklık açısından en uygun koşulun bulunmasında katalizörsüz pişirmeler dikkate alınmalıdır. Bu bakımdan pişirme çözeltisindeki etanol konsantrasyonu %40 tutularak 150 dakikalık pişirme süresinin uygulanması daha avantajlı gözükmetedir.

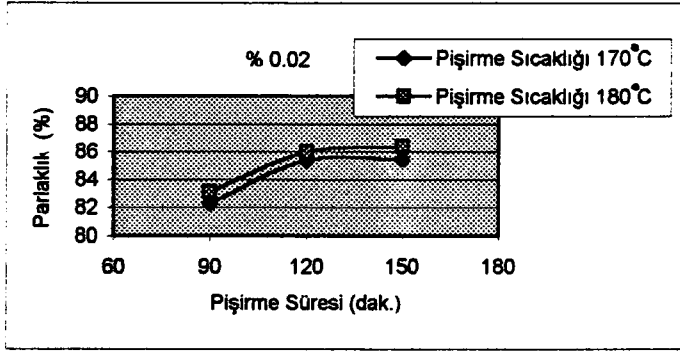
Pişirme Sıcaklığının Parlaklık Üzerine Etkisi

170 °C sıcaklıkta %0.01 asit ilavesiyle yapılan pişirmenin hamurları 180 °C sıcaklıkta diğer pişirme değişkenleri aynı kalacak şekilde üretilen hamurun parlaklığıyla karşılaştırıldığında ağartma ve saflaştırma işleminin ardından dikkate değer şekilde daha koyu renkli hamurların üretildiği görülmüştür. Bunun esas nedeni düşük sıcaklıkta yüksek kapa numaralı hamurların üretilmiş olması ve aynı koşulda uygulanan ağartma ve alkali saflaştırma işlemlerine yüksek kapa numaralı hamurların daha zor cevap vermesidir. Pişirme süresinin artışı ile hamurun parlaklık değeri yükselse de sıcaklık 180 °C'a çıkmadıkça çözünebilir hamur kalitesini sağlayan açık renkli hamurlar elde edilememektedir.



50a

Şekil 50. Farklı asit oranı kademelerinde pişirme süresi ve sıcaklığının saflaştırılmış hamurun parlaklığına etkisi



50b

(Şekil 50'nin devamı)

4.4.4. Alkali ile Saflaştırılan Hamurun Viskozitesi Üzerine Pişirme Koşullarının

Etkisinin İrdelenmesi

Etanol-su yöntemiyle elde edilen kavak odun hamurlarının ağartma ve saflaştırma sonrası son ürün olarak viskozitesi belirlenmiştir. Tablo 26'da viskozitedeki değişimleri karşılaştırmak için ilk viskozite ile son ürünün viskozite değerleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Hamurun viskozite değeri, selülozun işlenmesinde ısı, asit, alkali ve diğer kimyasal madde etkisi ile uğradığı depolimerizasyonun derecesinin tayininde ve selüloz türevleri üretiminde kontrol veya ürünün kullanımı alanının seçiminde bir değer taşımaktadır (112), (187), (188), (189).

Hamur viskozitesi için en iyi pişirme koşulunu tespit etmek amacıyla etanol oranı %40, %50; pişirme süresi 90, 120, 150 dakika; pişirme sıcaklığı 170 °C, 180 °C ve asit oranı % 0.00, % 0.01, % 0.02 olarak 24 pişirme yapılmıştır. Elde edilen hamurlar ağartma ve soğuk alkali saflaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra elde edilen ürünün (selüloz) son viskozite ölçümleri yapılmıştır.

Tablo 26. Etanol-su yönteminde değiştirilen pişirme koşulları, ağartma ve saflaştırmanın viskozite üzerine etkileri

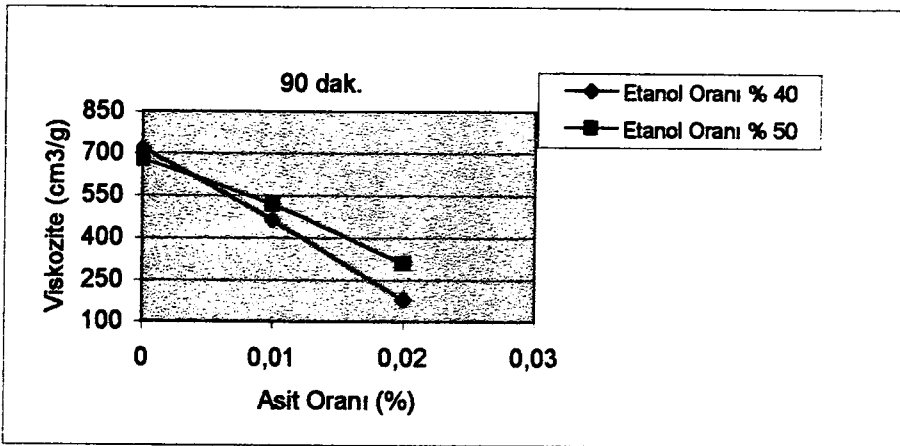
| H ₂ SO ₄ Oranı (%) | Pişirme Süresi (dak.) | Etanol oranı (%) | | | | | |
|--|-----------------------------|---|-----|---|-----|---|-----|
| | | 40 | | 50 | | 50 | |
| | | Pişirme sıcaklığı (°C) | | | | | |
| | | 180 | | 170 | | 180 | |
| | | Viskozite (cm ³ /g) İ.H.V. S.Ü.V. | | Viskozite (cm ³ /g) İ.H.V. S.Ü.V. | | Viskozite (cm ³ /g) İ.H.V. S.Ü.V. | |
| 0.00 | 90 | 844 | 714 | | | 892 | 675 |
| | 120 | 755 | 677 | | | 889 | 612 |
| | 150 | 701 | 677 | | | 825 | 519 |
| 0.01 | 90 | 490 | 460 | 935 | 575 | 696 | 514 |
| | 120 | 469 | 410 | 912 | 472 | 624 | 491 |
| | 150 | 465 | 365 | 907 | 344 | 561 | 306 |
| 0.02 | 90 | 189 | 177 | 279 | 272 | 364 | 304 |
| | 120 | 146 | 136 | 263 | 231 | 192 | 185 |
| | 150 | 126 | 117 | 207 | 181 | 131 | 135 |

İ.H.V. : İlk hamur viskozitesi

S.Ü.V. : Son ürün viskozitesi

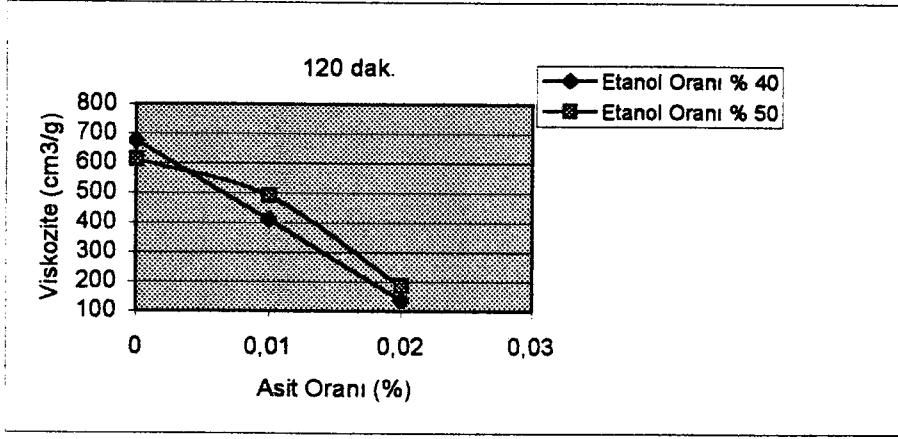
Etanol Oranının Viskozite Üzerine Etkisi

Tablo 26 ve şekil 51a, b incelendiğinde görüleceği üzere, 90 ve 120 dakikalık pişirmelerde en yüksek viskozite değeri %40 etanol kullanılması halinde elde edilmiştir. Ancak pişirme çözeltisine ilave edilen asit oranı artırdıkça etanolün karbonhidratları koruyucu rolü ön plana geçerek viskoziteyi daha yüksek seviyelerde tutmaktadır. Şekil 51c'de gösterilen 150 dakikalık pişirmelerde %40 etanol oranının kullanılması durumunda en yüksek viskozite değerine erişilmektedir.

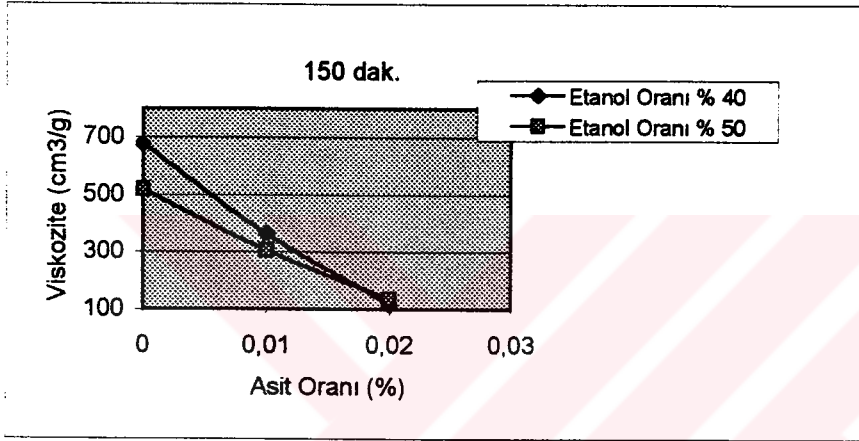


51a

Şekil 51. Farklı pişirme süresi kademelerinde etanol konsantrasyonu ve asit oranının saflaştırılmış hamurun viskozitesine etkisi



51b



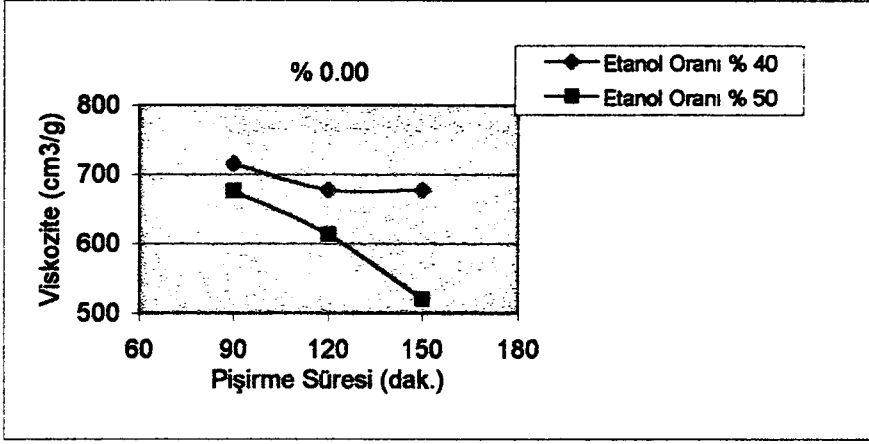
51c

(Şekil 51'in devamı)

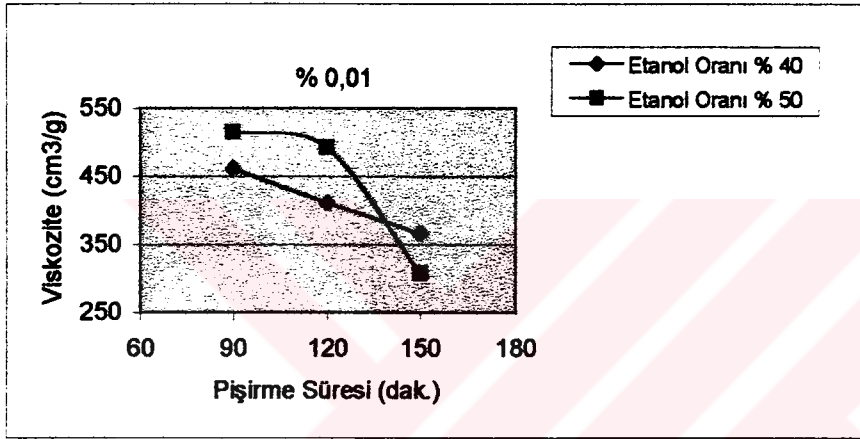
Pişirme Süresinin Viskozite Üzerine Etkisi

Şekil 52'de verilen grafikler genel olarak incelendiğinde pişirme süresinin artışıyla hamur viskozitesinin azaldığı göze çarpmaktadır. Ancak asit katalizör kullanılmadığında en ılımlı ve viskozite açısından sürenin artışından en az etkilenen pişirmeler etanol konsantrasyonunun %40 tutulduğu pişirmelerden elde edilmiştir. Pişirme çözeltilisine asit katalizör katkısıyla süreyle bağlı viskozite kayıpları da artmaktadır.

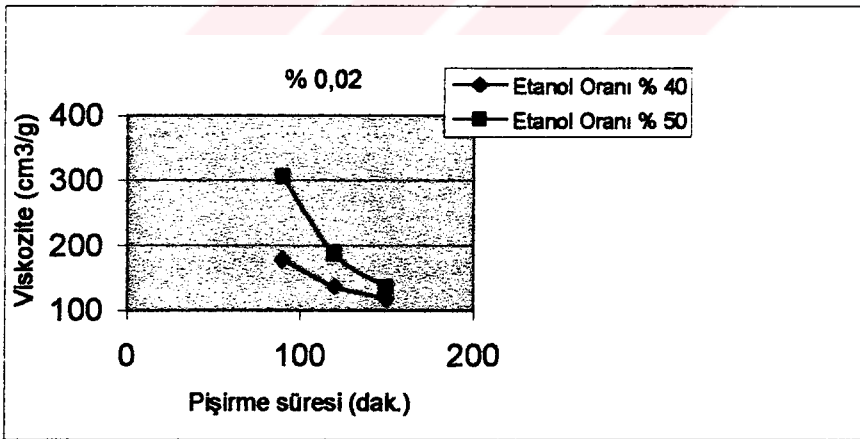
Pişirme süresinin uzatılması ile hamur viskozitesinin azalması geleneksel sülfite ve kraft yöntemleri içinde geçerli olup sağlam kağıtlık hamur üretiminde kontrol edilmesi zorunlu bir hamur özelliği olarak bilinmektedir.



52a



52b



52c

Şekil 52. Farklı asit oranı kademelerinde piştirme süresinin ve etanol konsantrasyonunun saflaştırılmış hamurun viskozitesine etkisi

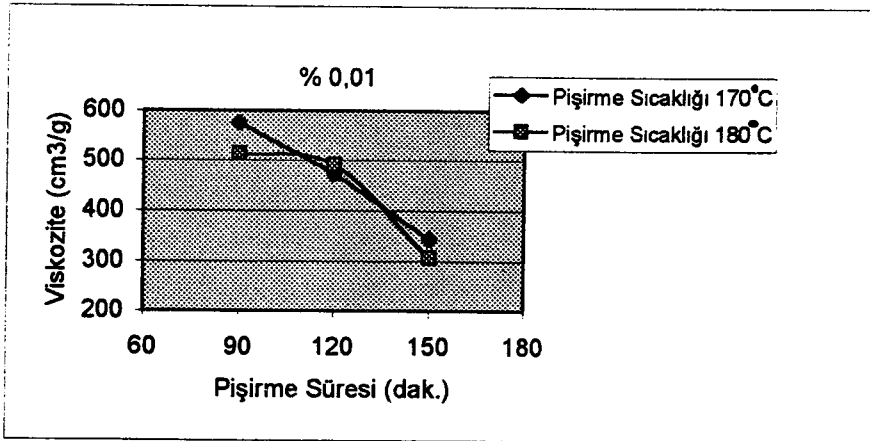
Asit Oranının Viskozite Üzerine Etkisi

Piştirme ortamına delignifikasyonu artırmak amacıyla ilave edilen asidin saflaştırılmış hamurun viskozitesi üzerine belirleyici bir etkisi bulunmaktadır. Piştirme ortamına mineral asit ilavesinin olmadığı durumlarda maksimum piştirme sıcaklığında odundaki asetil gruplarının ayrılmasıyla meydana gelen asidik ortamın pH'sı uzun süreli pişirmelerde 3'e; %0.01 ve %0.02 mineral asit ilavesinin yapıldığı pişirmelerde ise 2'nin altına inmektedir. Bunun anlamı karbonhidratların hidrolizi ve şekerleşmesi için uygun ortamın oluştuğudur.

Şekil 52'den de görüleceği gibi özellikle piştirme süresinin artışı ile hamurda ciddi viskozite düşüşleri meydana gelmektedir. Bu yüzden çözünebilir hamur kalitesi açısından asit katalizör ilavesinin yapılmadığı otokatalize organosolv piştirme ortamı en idealidir. Fakat seçimli olarak daha düşük DP'li çözünebilir hamur üretimi amaçlanıyorsa verimi koruyarak selüloz viskozitesini azaltmak için bir miktar mineral asit ilavesi gerekebilir.

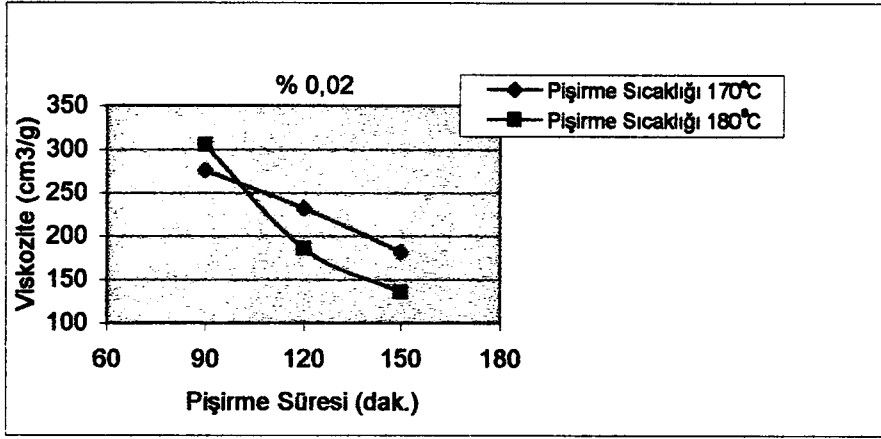
Piştirme Sıcaklığının Viskozite Üzerine Etkisi

170 °C sıcaklıkta ve %0.01 mineral asit ilavesiyle 90 dakika piştirme süresinde viskozitesi 600 cm³/g'a yakın hamurlar elde edilebilmektedir. Ancak şekil 53'ten görüleceği gibi süre artışıyla viskozitede ciddi kayıpların olduğu görülmektedir. %0.02 asit oranında yüksek viskoziteli hamur üretimi açısından ne 170 °C ne de 180 °C uygundur.



53a

Şekil 53. Farklı asit oranı kademelerinde piştirme süresi ve sıcaklığının saflaştırılmış hamurun viskozitesine etkisi



53b

(Şekil 53'ün devamı)

4.4.5. Soğuk Alkali ile Saflaştırılan Hamurdaki Kalıntı Pentozanlar Üzerine Pişirme Koşullarının Etkisi.

Etanol-su yöntemiyle elde edilen ve ağartma-saflaştırma işlemine uğratılan kavak hamurlarının pentozan oranları Tablo 27'de verilmiştir. Organosolv hamurun pentozan miktarının en uygun şartlarda üretimini belirlemek amacıyla, etanol oranı %40, % 50; pişirme süresi 90,120, 150 dakika; pişirme sıcaklığı 170 °C, 180 °C ve asit oranı % 0.00, % 0.01, % 0.02 olarak 24 pişirme yapılmıştır. Elde edilen hamurlar ağartma ve soğuk alkali saflaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra elde edilen ürünün pentozan miktarları belirlenmiştir.

Bitkisel maddelerin temel bileşenlerinden biri olan hemiselülozlar kağıt hamuru üretiminde liflerin dövülmesine ve safiha oluşumunu kolaylaştırdığı için belli bir oranda bulunması arzulanırsa da, çözünebilen selülozlarda pentozanların bulunması istenmez ve mümkün olduğu ölçüde son üründen uzaklaştırılması arzulanır. Pentozan oranının azaldığı ölçüde alfa-selüloz oranı da artar. Zaten çözünebilir selüloz üretiminde selüloz dışındaki odun bileşenlerinin ya tamamen yada kabul edilebilir düzeye çekilmesi temel amaçtır.

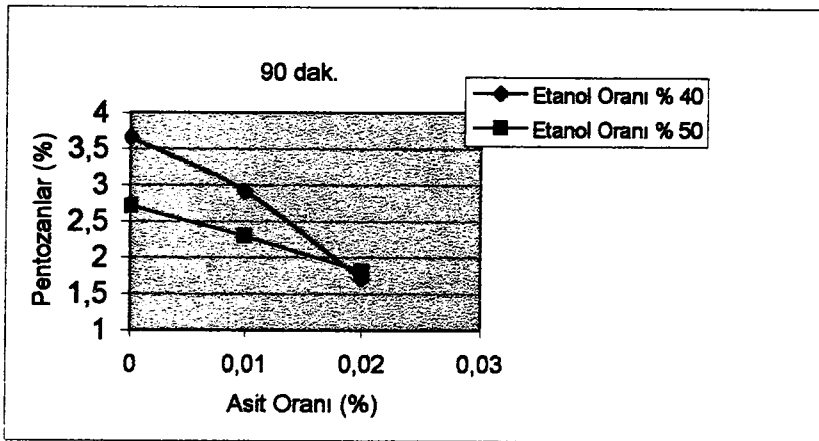
Etanol Oranının Pentozanlar Üzerine Etkisi

Tablo 27 genel olarak incelendiğinde ağartılmış ve soğuk alkaliyle saflaştırmaya uğratılmış organosolv hamur içindeki pentozanların oranları %1.5-3.6 arasında değişmektedir.

Tablo 27. Etanol-su yönteminde değiştirilen pişirme koşulları, ağartma ve saflaştırmanın pentozanlar üzerine etkisi

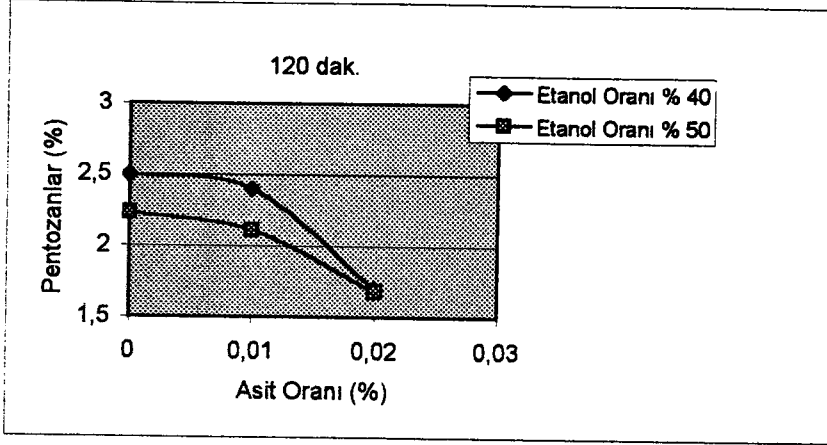
| H ₂ SO ₄ Oranı (%) | Pişirme Süresi (dak.) | Etanol oranı (%) | | |
|--|-----------------------|--------------------------|-----------------|-----------------|
| | | 40 | 50 | 50 |
| | | Pişirme sıcaklığı (°C) | | |
| | | 180 | 170 | 180 |
| | | Pentozanlar (%) | Pentozanlar (%) | Pentozanlar (%) |
| 0.00 | 90 | 3.65 | | 2.70 |
| | 120 | 2.50 | | 2.23 |
| | 150 | 1.80 | | 1.83 |
| 0.01 | 90 | 2.90 | 3.88 | 2.28 |
| | 120 | 2.40 | 3.59 | 2.11 |
| | 150 | 1.78 | 3.12 | 1.79 |
| 0.02 | 90 | 1.80 | 2.35 | 1.80 |
| | 120 | 1.70 | 1.96 | 1.68 |
| | 150 | 1.62 | 1.74 | 1.56 |

Şekil 54'den görüldüğü gibi hamurdaki pentozanlar etanol oranının %40'dan %50'ye çıkarılmasıyla azaltılabilmektedir. Pişirme çözeltisine artan oranda asit katalizör ilavesiyle hem kalıntı pentozan oranı düşmekte hem de etanol oranları arasındaki kalıntı pentozan içeriği farkı ihmal edilebilir bir sınıra düşmektedir. Çözünabilir hamur içerisindeki pentozanlara safsızlık gözüyle bakıldığından katalizör ilavesi yapılmadan uygulanan pişirmelerden etanol oranının % 50 alınması en mantıklı yaklaşım olacaktır.

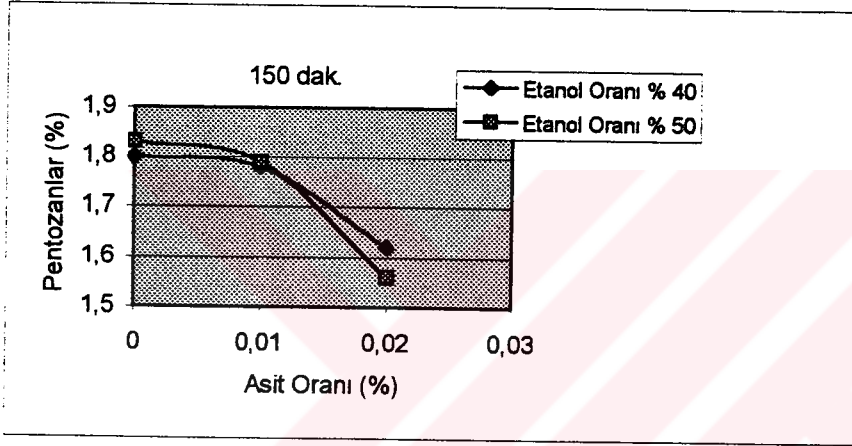


54a

Şekil 54. Farklı pişirme süresi kademelerinde etanol konsantrasyonu ve asit oranının saflaştırılmış hamurun pentozanları üzerine etkisi



54b

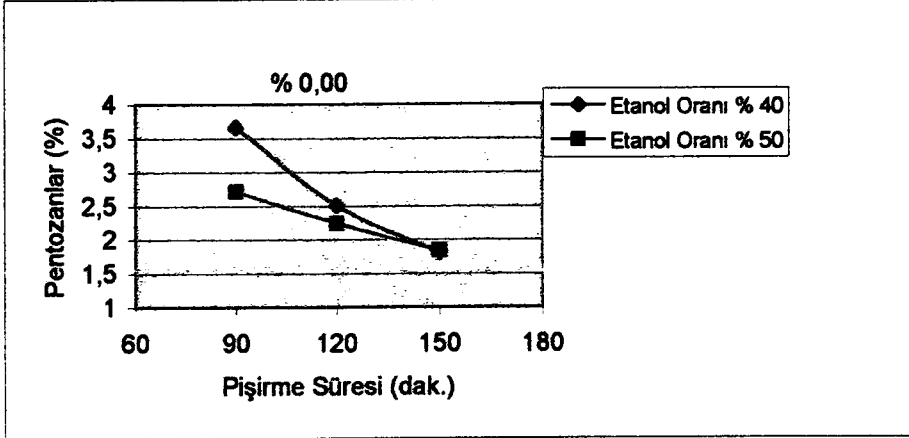


54c

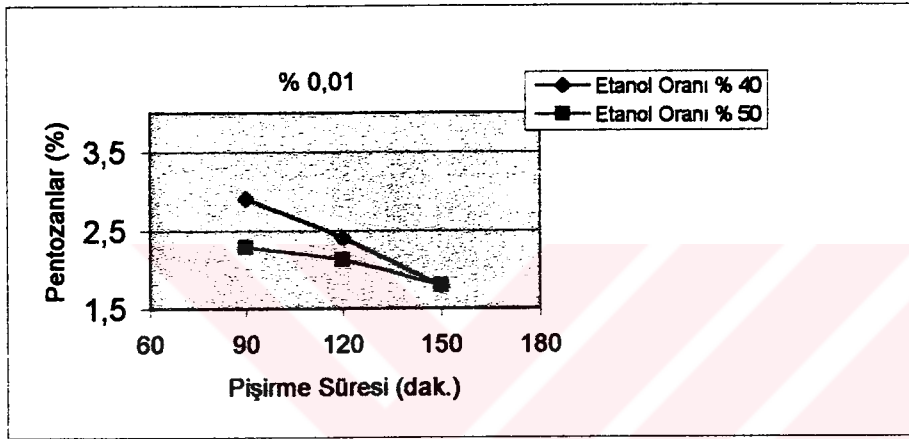
(Şekil 54'ün devamı)

Pişirme Süresinin Pentozanlar Üzerine Etkisi

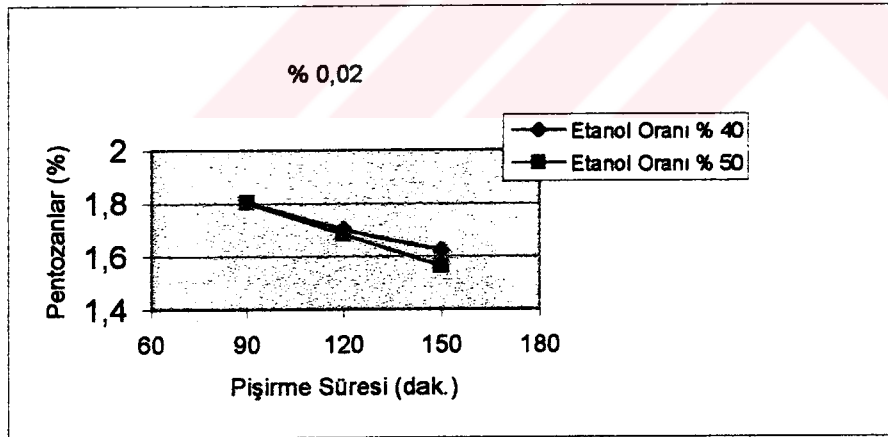
Şekil 55'den görüldüğü gibi pişirme süresi genelde hamurdaki kalıntı pentozanları azaltıcı yönde etki etmektedir. Dolayısıyla en düşük kalıntı pentozan oranı 150 dakikalık pişirmelerden elde edilmiştir. Pişirme süresi 150 dakika olarak alındığında ayrıca etanol oranı ve asit konsantrasyonundan kaynaklanan farklılıklarda dengelenerek aynı seviyeye inmektedir.



55a



55b



55c

Şekil 55. Farklı asit oranı kademelerinde pişirme süresinin ve etanol konsantrasyonunun Saflaştırılmış hamurun pentozanlarına etkisi

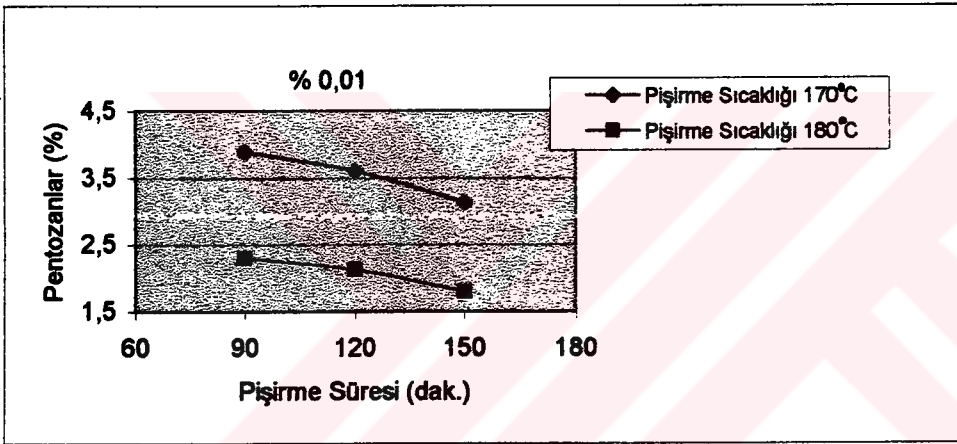
Asit Oranının Pentozanlar Üzerine Etkisi

Kuvvetli asidik ortam pentoz şekerlerinin hidrolizi ve çözünmesi için uygun bir ortamdır. Bu yüzden pişirme çözeltilisine artan oranda mineral asit ilavesinin pentozanların

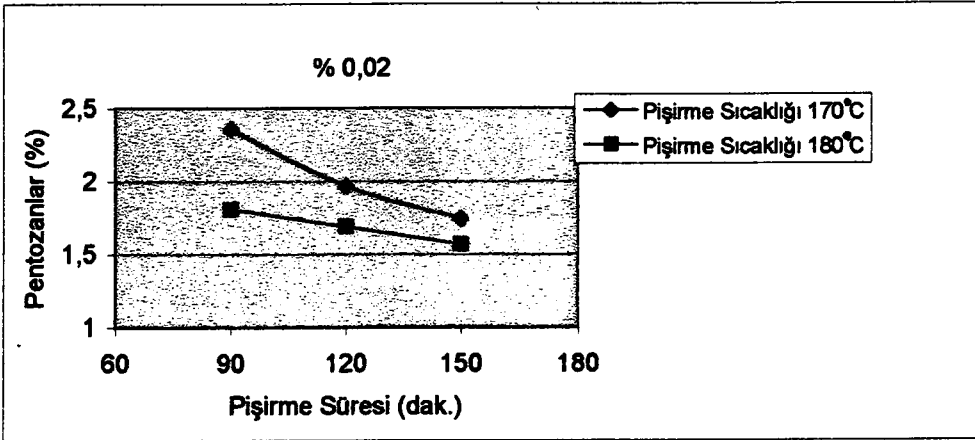
çözünmesini sağlayarak daha saf bir hamur üretimini temin ettiği söylenebilir. Ancak kuvvetli asidik ortam pentozanlar gibi selülozu da hidrolize ettiğinden dikkate değer verim kayıplarına neden olmaktadır. Bu nedenle asit konsantrasyonunun değiştirilmesinden ziyade sürenin uzatılmasıyla pentozanların hamurdan uzaklaştırılması daha akılcı olacaktır.

Piştirme Sıcaklığının Pentozanlar Üzerine Etkisi

Organosolv piştirmenin asidik ortamında her ne kadar pentozanların ekseriyeti bozunup çözünür hale gelse de sıcaklık 180 °C'a ulaşmadıkça şekil 56'dan görüldüğü gibi elde edilen hamurda yeterli bir saflık temin edilememektedir. Bu nedenle %0.01 mineral asit katkısıyla 170 °C sıcaklıkta yapılan pişirmelere göre 180 °C sıcaklıkta yapılan pişirmeler daha avantajlı gözükmemektedir.



56a



56b

Şekil 56. Farklı asit oranı kademelerinde piştirme süresi ve sıcaklığının saflaştırılmış hamurun pentozanlarına etkisi

4.4.6. Soğuk Alkali ile Saflaştırılan Hamurun Bakır Sayısı Üzerine Pişirme Koşullarının Etkisi

Organosolv hamurun bakır sayısı değerini belirlemek amacıyla, etanol oranı % 40, % 50; pişirme süresi 90,120, 150 dakika; pişirme sıcaklığı 170 °C, 180 °C ve asit oranı % 0.00, % 0.01, % 0.02 olarak 24 pişirme yapılmıştır. Elde edilen hamurlar ağartma ve soğuk alkali saflaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra elde edilen ürünün bakır sayıları standart yöntemle göre belirlenmiş ve Tablo 28'de gösterilmiştir.

Bakır sayısı selülozun indirgenme değerini ölçmek için kullanılan ampirik bir testtir. Bir selüloz zincir molekülünde sadece bir indirgeyici grup bulunduğu için, doğal haldeki selülozun düşük bir indirgeme gücü vardır. Diğer taraftan parçalanmış, degrade olmuş selülozun birim ağırlıkta indirgen grup sayısının daha fazla olması nedeniyle daha yüksek indirgeme gücüne sahip olduğu bildirilmektedir (29), (192).

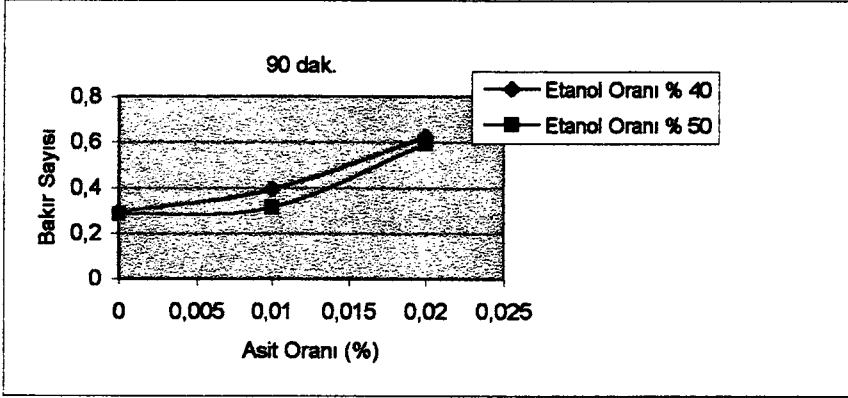
Tablo 28. Etanol-su yönteminde değiştirilen pişirme koşullarının ve ağartmanın bakır sayısı üzerine etkileri

| H ₂ SO ₄ Oranı (%) | Pişirme Süresi (dak.) | Etanol oranı (%) | | |
|--|-----------------------|--------------------------|--------------|--------------|
| | | 40 | 50 | 50 |
| | | Pişirme sıcaklığı (°C) | | |
| | | 180 | 170 | 180 |
| | | Bakır Sayısı | Bakır Sayısı | Bakır Sayısı |
| 0.00 | 90 | 0.29 | | 0.28 |
| | 120 | 0.30 | | 0.29 |
| | 150 | 0.33 | | 0.30 |
| 0.01 | 90 | 0.39 | 0.14 | 0.31 |
| | 120 | 0.40 | 0.28 | 0.41 |
| | 150 | 0.43 | 0.70 | 0.58 |
| 0.02 | 90 | 0.62 | 0.49 | 0.59 |
| | 120 | 0.73 | 0.54 | 0.84 |
| | 150 | 1.03 | 0.76 | 0.85 |

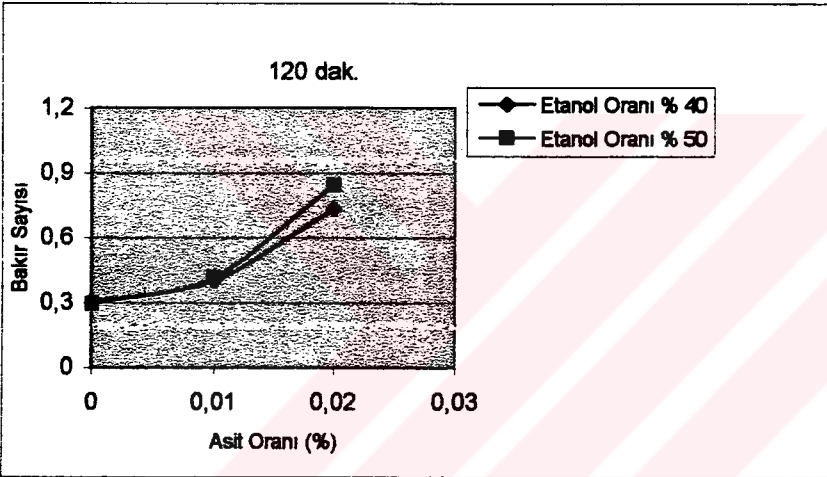
Etanol Oranının Bakır Sayısı Üzerine Etkisi

Tablo 28 ve şekil 57'den görüleceği gibi etanol oranının bakır sayısına etkisi sınırlı bir düzeydedir. Dikkati çeken husus asit katalizör ilavesinin yapıldığı pişirmelerde pişirme süresinden bağımsız olarak bakır sayısının 0.3 civarında belirlenmesidir. Bu durumda alkol

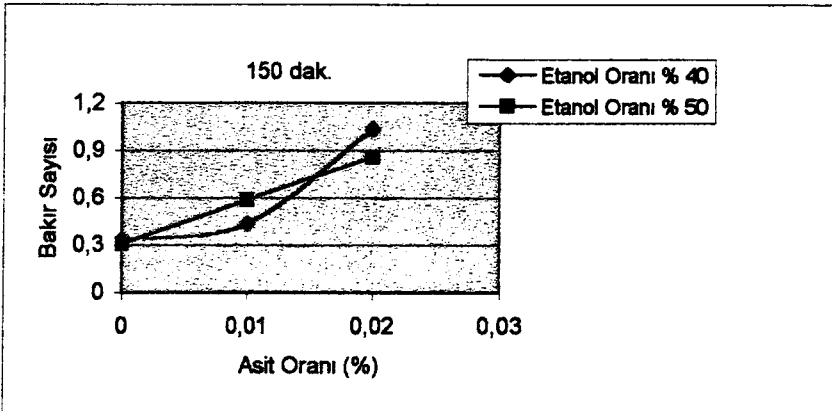
oranındaki değişim bakır sayısını fazlaca etkilememektedir. Dolayısıyla katalizörsüz pişirmelerden en az degrade olmuş hamurların üretildiği aşıkardır.



57a



57b

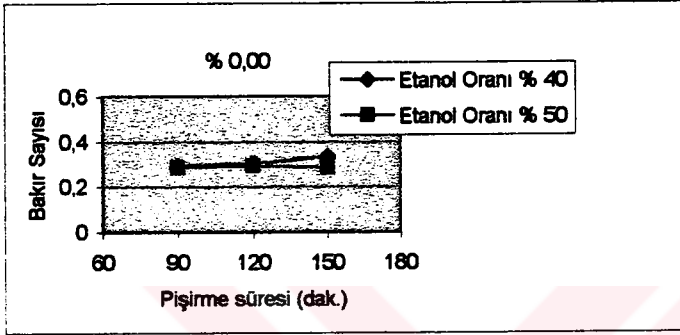


57c

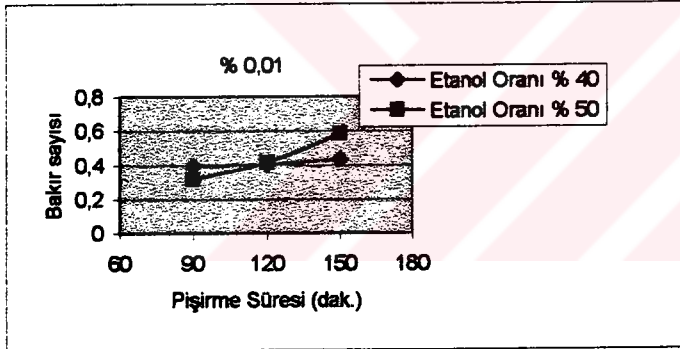
Şekil 57. Farklı pişirme süresi kademelerinde etanol konsantrasyonu ve asit oranının saflaştırılmış hamurun bakır sayısına etkisi

Pişirme Süresinin Bakır Sayısı Üzerine Etkisi

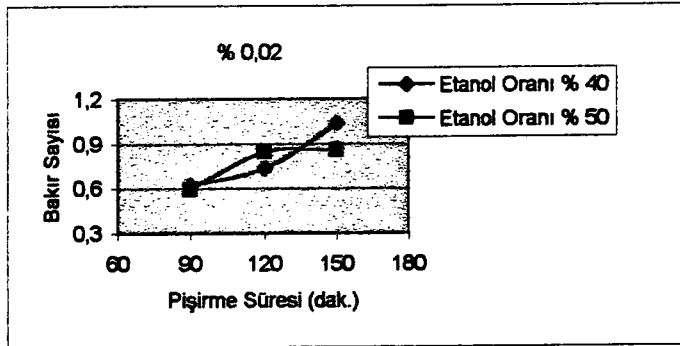
Şekil 58'den görüldüğü gibi katalizörsüz pişirmelerde hem sürenin hem de etanol oranının bakır sayısı üzerine ihmal edilebilir bir etkisi bulunmaktadır. Ancak pişirme çözeltisine asit ilavesiyle süreye bağlı olarak bakır sayısı da artmaktadır. Bunun nedeni asidin ve sürenin etkisiyle pişirme çözeltisinde meydana gelen depolimerizasyon sonucu polisakkarit zincirinde bakır indirgeyici uç grupları sayısının artmasına bağlamak mümkündür.



58a



58b



58c

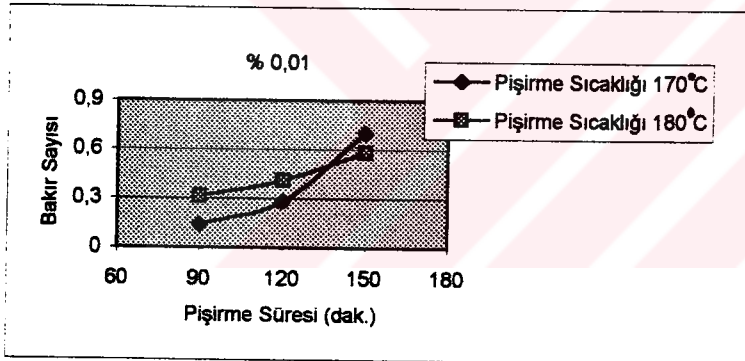
Şekil 58. Farklı asit oranı kademelerinde pişirme süresinin ve etanol konsantrasyonunun saflaştırılmış hamurun bakır sayısına etkisi

Asit Oranının Bakır Sayısı Üzerine Etkisi

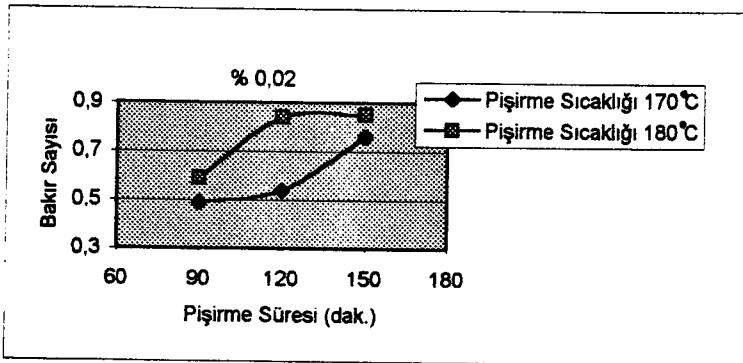
Bakır sayısı üzerinde en fazla etki yapan pişirme değişkeni pişirme çözeltisine ilave edilen mineral asit oranıdır. Daha önce de ifade edildiği gibi pişirme ortamının asitliğinin artışı ile hidroliz hızlandığından selüloz zincirleri bozunmakta ve bakır sayısı tayini sırasında bakırı indirgeyecek uç grupları sayıca artacaktır. Bunun sonucu olarak da bakır sayısı artmaktadır.

Pişirme Sıcaklığının Bakır Sayısı Üzerine Etkisi

Tablo 28 ve Şekil 59'dan da görüleceği gibi %0.01 mineral asit ilavesiyle 170 °C sıcaklıkta yapılan 90 dakikalık pişirmede bakır sayısının en düşük olduğu (0.14), buna karşın pişirme süresinin 150 dakikaya çıkarılmasıyla bu değer 0.6'ya kadar yükseldiği görülmektedir. Genel olarak ifade edilirse katalizörsüz pişirmelerde hamurun bakır sayısı 0.30 – 0.33 civarında dar bir sınır içinde değişmekte olup bu haliyle çözünebilir hamur spesifikasyonlarını sağlamaktadır.



59a



59b

Şekil 59. Farklı asit oranı kademelerinde pişirme süresi ve sıcaklığının saflaştırılmış hamurun bakır sayısına etkisi

4.4.7. Soğuk Alkali ile Saflaştırılan Hamurun Kül Oranı Üzerine Pişirme Koşullarının Etkisi

Organosolv hamurların ağartma ve saflaştırma sonrası kül miktarı Tablo 13'de görüldüğü gibi 0.11-0.18 arasında değişmektedir. Diğer çalışmalarda da 0.15-0.19 arasında oranlarda kül miktarı bulunmuştur (115). Elde edilen kül miktarı değeri yaklaşık olarak aynı değerler arasındadır. Organosolv pişirmenin asidik koşullarının kağıt hamuru içinden daha fazla miktarda külü yıkadığı açıktır. Ancak Tablo 13 incelendiğinde asit katalizör kullanımının kül oranındaki azalmaya fazlaca etki etmediği anlaşılmaktadır.

4.5. Daha Önce Yapılan Çalışmalarla Elde Edilen Çözünebilir Hamur Özelliklerinin Karşılaştırılması

Burada öncelikle çeşitli tip selülozun kimyasal özelliklerini fikir vermesi açısından Tablo 29 de verilmiştir. Çözünebilir hamurlar genellikle % 90-98 arasında yüksek selüloz içeriği, düşük miktarda hemiselüloz ve çok az miktarda da artık lignin, düşük ekstraktifler ve mineralleri içerir. Ayrıca bunlar çok parlak ve üniform bir moleküler ağırlık dağılımına sahiptir (115).

Etanol-su yöntemiyle kavak odunundan elde edilen çözünebilir hamurların değişik pişirme yöntemleriyle elde edilen çözünebilir hamurlar ve ayrıca endüstriyel olarak üretilen bazı çözünebilir hamurların bazı özelliklerini karşılaştırmak amacıyla Tablo 30 oluşturulmuştur.

Tablo 30'da görüldüğü gibi diğer yöntemlerle elde edilen hamurların özellikleri incelendiğinde klorit delignifikasyonu ve saflaştırmaya uğratılmış etanol-su yöntemiyle elde edilen hamurun başlangıçta kullanılan oduna göre verimi, PHK'dan % 3.26, kraft pişirmesinden % 14.06, geleneksel kademeli CEHD ağartması ve saflaştırmaya uğratılmış organosolv hamurlardan % 2.78 daha düşük, PHK (asit)'ten % 1.44 düşük, PHK (su) ile ise verimi hemen hemen aynı değerlere sahiptir. Alfa-selüloz oranı bakımından linters selülozu, HW-PHK, PHK, PHK (asit), PHK (asit) yöntemleri ile elde edilen çözünebilir hamurlar karşılaştırılacak olursa sırasıyla % 1.03, % 1.33, % 0.45, % 0.75 oranlarında daha düşük, kavak odunundan elde edilen kraft, geleneksel CEHD kademesiyle ağartılmış organosolv hamurların alfa-selüloz oranlarından sırasıyla % 6.69 ve % 0.66 daha yüksek değerlere sahiptir. Farklı yöntemlerle elde edilen çözünebilir hamurların alfa selüloz oranları şekil 60'da görülmektedir.

Tablo 29. Pamuk lintersi ve odundan kimyasal selülozun tipik bileşimi (115).

| | Kağıt | Selofan | Nitasyon | Plastik Dolgular | Tekstil Rayon | İstik Kordu | Asetat | Asetat | Asetat Plastik |
|-----------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|---------------|---------------|-----------------|--------------------|----------------|
| Kaynak | Western hemlock | Western hemlock | Western hemlock | Western hemlock | Southern pine | Southern pine | Western hemlock | Southern hardwoods | Southern pine |
| Yöntemler | Sülfite | Sülfite | Sülfite | Sülfite | PHK | PHK | Sülfite | PHK | Sülfite |
| Analizler | | | | | | | | | |
| Alfa-selüloz (%) | 87.1 | 89.7 | 91.8 | 86.7 | 95.2 | 98.2 | 95.3 | 97.7 | 97.0 |
| Pentozan* (%) | 8.8 | 2.6 | 3.8 | 8.8 | 3.1 | 1.3 | 1.4 | 1.4 | 1.8 |
| Kül Oranı (%) | 0.16 | 0.19 | 0.15 | 0.16 | 0.09 | 0.08 | 0.09 | 0.05 | 0.01 |
| Parlaklık (%) (Elrepho) | 95.7 | 94.4 | 91.6 | 95.7 | 91.9 | 85.9 | 95.2 | 94.4 | 95.1 |
| Vikozite (dl/g) (Cuene intrinsic) | 9.5 | 4.3 | 7.5 | 9.5 | 5.7 | 6.1 | 9.0 | 7.0 | 8.8 |

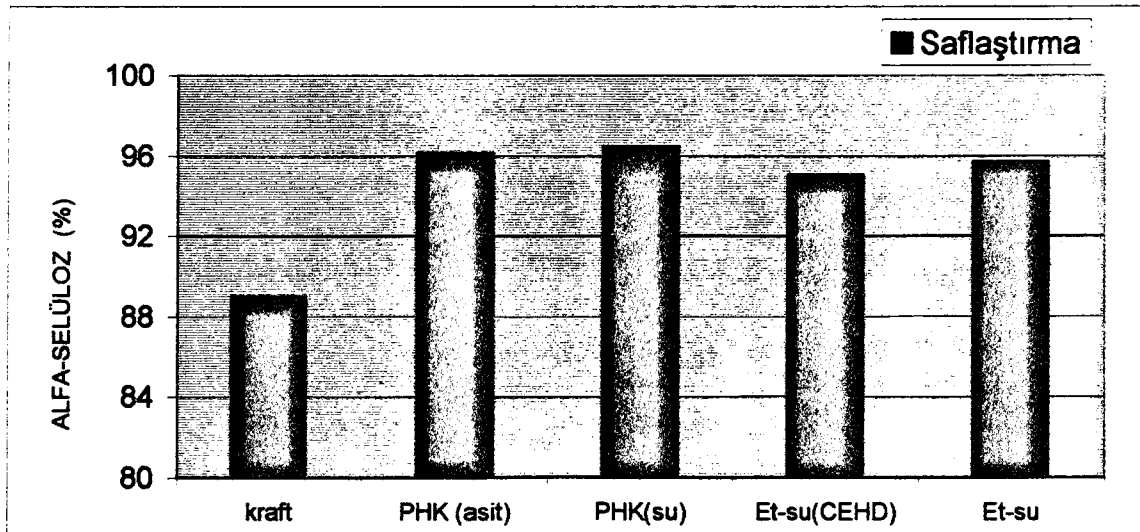
PHK : Ön Hidrolize Uğratılmış Kraft

* : Ksilan+mannan

Tablo 30. Kavak odunundan etanol-su, kraft, PHK (asit) ve PHK (su) yöntemleriyle elde edilen çözünebilir hamurlarla endüstriyel olarak üretilen bazı çözünebilir hamurların karşılaştırılması

| Bileşenler (%) | Linters Selülozu ^① | HW-PHK ^③ | PHK ^④ | Kraft ^⑤ | PHK (asit) ^⑥ | PHK (Su) ^⑦ | Etanol-su ^⑧ | Etanol-su ^⑨ |
|--------------------------------|-------------------------------|---------------------|------------------|--------------------|-------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| B. K. O. V. ^⑩ | — | — | 34.0 | 44.80 | 29.30 | 30.78 | 33.52 | 30.74 |
| Alfa-selüloz (%) | 98 ± 0.5 | 96.7 | 97.0 | 88.98 | 96.12 | 96.42 | 95.01 | 95.67 |
| Viskozite (cm ³ /g) | 7±1 ^② | 604 | 475 | 930 | 741 | 616 | 669 | 677 |
| Parlaklık (Elrepho) | 85±1 | 92.5 | 88.2 | 75.88 | 80.49 | 82.65 | 80.85 | 82.87 |
| Pentozanlar (%) | — | 1.4 | — | 9.88 | 3.04 | 3.37 | 4.67 | 1.8 |
| Bakır sayısı (%) | 0.4 | 0.4 | — | 0.34 | 0.41 | 0.40 | 0.36 | 0.33 |
| Kül oranı (%) | 0.05 | — | — | 0.10 | 0.07 | 0.07 | 0.11 | 0.14 |
| Literatür | 130 | 135 | 142 | Tespit | Tespit | Tespit | Tespit | Tespit |

- ⑩ : Başlangıçta kullanılan oduna göre son hamur verimi
 ① : SEKA-Dalaman fabrikasında üretilen selüloz değerleri
 ② : viskozite değeri cuen
 ③ : Ön hidrolize olmuş yapraklı ağaç kraft hamurları (okaliptüs türleri)
 ④ : Ön hidrolize olmuş kraft yöntemi (kayın)
 ⑤ : Kavak kraft hamuru (klorit delignifikasyonuna uğratılmış ve saflaştırılmış)
 ⑥ : Sülfürik asitle ön hidrolize olmuş kavak kraft hamuru (saflaştırılmış)
 ⑦ : Su ile ön hidrolize olmuş kavak kraft hamuru (saflaştırılmış)
 ⑧ : CEHD kademeleriyle ağartılmış organosolv kavak hamuru (saflaştırılmış)
 ⑨ : Klorit delignifikasyonu ve saflaştırmaya uğratılmış organosolv kavak hamuru



Şekil 60. Farklı yöntemlerle elde edilen çözünebilir hamurların alfa-selüloz oranları

Diğer yandan ökaliptüs odunundan ön hidrolize kraft yöntemiyle viskoz üretiminde kullanılacak yüksek saflıkta çözünebilir hamur üretimi yapılmış ve elde edilen hamurdaki alfa selüloz değerleri sırasıyla % 93.5 ve % 93.7 olarak bulunmuştur (126). Bu değer organosolv yöntemle elde edilen değerlerden sırasıyla % 2.17 ve % 1.97 oranlarında daha düşüktür.

Bu çalışmada elde edilen çözünebilir hamurların viskozite değerleri karşılaştırılacak olursa organosolv hamuru kraft, ve asit ile önhidrolize edilmiş kraft pişirmelerin hamurları hariç diğer yöntemlerden daha yüksek değere sahiptir. Hamurun parlaklık değeri ise linters selülozundan, yapraklı ağaçlardan elde edilen ön hidrolizli kraft (HW-PHK) ve asit ve sıcak su ile ön hidroliz işleminden sonra elde edilen kraft hamurlarından (PHK_{asit}, PHK_{su}) daha düşük, diğer pişirme yöntemlerinden ise daha yüksek değere sahiptir. Pentozan oranı açısından kraft, PHK_{asit}, PHK_{su}, CEHD çok kademeli ağartması uygulanmış etanol-su yöntemleriyle elde edilen hamurlardan daha düşük, HW-PHK pişirmesinden ise daha yüksek orana sahiptir.

Tablo 30 da görüldüğü gibi muhtelif yöntemlerle üretilen çözünür tipte hamurların bakır sayıları hemen hemen benzer olmasına karşın, etanol-su yöntemiyle elde edilen hamurların bakır sayıları diğer yöntemlerle elde edilenlerden biraz daha düşüktür.

Sonuçta kavaktan etanol-su yöntemiyle elde edilen hamurlar gerek klorit delignifikasyonu gerekse çok kademeli CEHD ağartmasına uğratılsın, alkali saflaştırma işleminin ardından çözünür hamurun gerektirdiği kalite gereklerini karşılamaktadır. Kavak odunu yongaları asit ilavesiyle 140 °C sıcaklıkta veya sıcak su ile 170 °C sıcaklıkta hidrolize edilip hemiselüloz fraksiyonu bozundurulduktan sonra kraft yöntemiyle hamur üretildiğinde hamurun alfa selüloz oranı %96'nın üzerine çıkarılabilirse de bu sırada verimde birkaç birim azalmanın olacağını da dikkate almak gerekir.

Fazlaca alfa selüloz saflığının aranmadığı viskoz üretimi gibi uygulamalarda alkali saflaştırma işleminin yapılmasından vazgeçilebilir. Zira kavak odununun etanol-su ile pişirilmesi ve ardından elde edilen hamurun ağartılması ile alfa-selüloz oranı %90'a çıkarken hamur verimi %37 gibi yüksek bir düzeyde kalmaktadır.

5. SONUÇLAR

Alfa-selülozca zengin hamurlar (çözünabilir hamur) selüloz türevleri endüstrisinin (viskoz, selüloz nitrat, selüloz eterleri vb.) yegane hammaddesidir. Geçmişte plastik malzeme yapımında da kullanılan rejenere selüloz üretimi günümüzde suni lif, folyo ve suda çözünebilen selüloz eterleri üretimi amacıyla halen kullanılmaktadır.

Çözünabilir hamur üretiminde kullanılacak alfa-selülozca en zengin hammadde bir pamuk artığı olan linterstir. Ülkemizdeki selüloz türevleri endüstrisi için linters kaynaklı çözünabilir hamur üretimi halihazırda yeterli gibi gözükse de gelecekte sentetik lif, folyo ve plastik üretiminde şu an yaygın olarak kullanılan hammadde olan petrol rezervlerinin bitmeye yüz tutması veya maliyetinin artışı karşısında çözünür selülozun ikame hammadde olarak değerinin artacağı muhtemeldir.

Selüloz esaslı lif, folyo ve plastik malzeme üretimi geçen yüzyıl içerisinde esas gelişimini tamamlamış bir teknolojidir ve sürekli alternatif petrokimya ürünlerinin baskısı altında yavaş bir gelişim süreci içinde faaliyetlerini sürdürmektedir. Halbuki selüloz türevleri endüstrisi hammadde olarak yenilenebilir kaynakları kullanan temiz bir teknolojidir. Üstelik bu ürünler ve artıkları (suni selülozik lifler, dokumalar, plastikler vs.) kolaylıkla biyodegrade olduğu halde petrol esaslı ürünler yüzyıllarca bozunmadığından, doğanın kirlenmesine de yol açarlar. Buna ilave olarak, petrol esaslı liflerin selülozik lifler gibi suyu absorbe etme özellikleri olmadığından giysi üretiminde ve kullanımında alışılmış rahatlığı verememektedir.

Alfa-selülozca zengin çözünabilir hamur Avrupa ve K. Amerika'da uzun yıllardır odundan üretilmektedir. Bu amaçla en çok sülfite yöntemi ve son zamanlarda ön hidrolizli kraft yöntemi kullanılmaktadır. Halen kullanılan çözünabilir hamurun 2/3'ü sülfite yöntemiyle üretilmektedir.

Bu çalışmada, odun hammaddesi kullanımı ve çevre açısından yeni bir yaklaşım sunan organosolv pişirme yöntemiyle, ülkemizde hızlı gelişen bir tür olarak, kısa zamanda fazla biyokütle veren kavak odunundan çözünabilir hamur üretimi amaçlanmıştır. Böylece çevreyi kirliletmeyen, küçük kapasitede ekonomik çalışan, diğer odun rafinajı yan ürünleri

ile (lignin, alkol, protein, şekerler vb.) dikkati çeken odunu modern bir teknolojiyle kimyasal olarak işlenmesini kapsayan bir üretim tarzı hedeflenmiştir.

Organosolv pişirme üzerine gerçekleştirilen önceki çalışmalarda elde edilen ürünün (organosolv hamur) selüloz türevleri endüstrisinde kullanılabileceği iddia edilmekte ancak bu konuda detayda bir çalışma yapılmamıştır. Bu iddialar asit katalizörlü ve otokatalizörlü organosolv pişirmelerin asidik koşulda yapıldığı gerçeğinden hareketle bir takım hemiselülozların yıkıma uğradığı gerçeğine dayanmaktadır.

Bu çalışmada kavak odunundan hazırlanan yongalar, asit katalizör ilave edilmeden ve belirli oranda asit ilavesiyle etanol-su çözeltisiyle pişirilmiş, elde edilen hamur klorit delignifikasyonu ile laboratuvar düzeyinde ağartılmış ve soğuk alkali saflaştırmasına tabi tutulmuştur. Daha önce irdeleme bölümünde hamurun kalitesi üzerine etki gösteren ve detaylı olarak ele alınan pişirme parametrelerini Tablo 31'de özetlenmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda son ürünün kalitesi üzerinde etkili en önemli faktörün asit katalizör oranı olduğunu göstermiştir. Asit katalizör kullanımı özellikle hamur verimi üzerinde ciddi kayıplara neden olmuştur.

Tablo 31. Son ürünün özelliklerine göre en uygun pişirme koşulları

| Hamur Özellikleri | PİŞİRME DEĞİŞKENLERİNE EN UYGUN KOŞULLAR | | | |
|------------------------|--|------------------|-----------------------|-------------------------|
| | Etanol Oranı (%) | Asit Miktarı (%) | Pişirme Süresi (dak.) | Pişirme Sıcaklığın (°C) |
| B. O. G. Verim (%) | 50-40 | 0.01-0.00 | 90-150-120 | 180 |
| Alfa-Selüloz Oranı (%) | 40-50 | 0.00-0.01 | 150-120-90 | 180 |
| Viskozite (%) | 40-50 | 0.00-0.01 | 150-120-90 | 180 |
| Parlaklık (%) | 40-50 | 0.02-0.01 | 150-120-90 | 180 |
| Pentozanlar (%) | 40-50 | 0.00-0.01 | 150-120-90 | 180 |
| Bakır Savısı | 40-50 | 0.00-0.01 | 120-150-90 | 170-180 |
| Kül Oranı (%) | 50-40 | 0.02-0.01-0.00 | 150-120-90 | 180 |
| GENEL | 40 (50) | 0.00 (0.01) | 150 (120-90) | 180 |

B. O. G. V. : Başlangıçta kullanılan oduna göre verim

Pişirme çözeltisindeki asit oranının artışıyla hamur viskozitesinde kabul edilemez ciddi düşüşler ve bozunma olayına bağlı olarak alfa-selüloz içeriğinde önemli azalmalar

göze çarpmaktadır. Kimyasal bozunma (çoğunlukla hidroliz şeklinde olan) hamurun bakır sayısının artmasından da açıkça anlaşılmaktadır. Asit oranının ve pişirme sıcaklığının artışıyla parlaklığın arttığı görülmektedir, ancak katalizör kullanılan pişirmelerin hamur verimi kabul edilemez derecede düşmektedir. 170 °C sıcaklıkta yeterli bir kimyasal defibrasyon temin edilmemiş ancak pişirme çözeltisi oduna oranla % 0.01 asit ilave etmekle delignifikasyonun olabileceği ancak yine de elek artığı oranının yüksek bir sınırdaki kaldığı görülmüştür. 180 °C sıcaklıkta pişirme süresi yeterli ölçüde uzatıldığında asit ilave edilmeden de kimyasal defibrasyonun meydana geldiği ve pişirmenin daha ılımlı yapılabildiği anlaşılmıştır.

Yapılan değerlendirmeler bir bütün olarak incelendiğinde alfa-selüloz oranı yüksek kaliteli bir hamur üretimi için en uygun pişirme koşulu aşağıdaki gibi belirlenmiştir:

- Çözeltideki etanol oranı : % 40
- Çözeltiye ilave edilen asit oranı : % 0.00 (katalizörsüz)
- Çözelti / yonga oranı : 8 / 1
- Maksimum pişirme sıcaklığı : 180 °C
- Maksimum sıcaklıktaki pişirme süresi : 150 dakika

Bu koşul altında üretilen, klorit delignifikasyonu ve soğuk alkali saflaştırmaya uğratılmış hamurun;

- Tam kuru oduna oranla verim : % 30.74
- Alfa-selüloz içeriği : % 95.67
- Viskozitesi : 677 cm³ / g
- DP : 977
- Parlaklık : % 82.87
- Bakır sayısı : % 0.33
- Kül oranı ise : % 0.14

olarak tespit edilmiştir. Bu hamur özelliklerinin selüloz türevleri endüstrisinin bütün uygulamaları için yeterli kalite spesifikasyonlarına sahip olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca oduna oranla % 0.01'i geçmeyecek ölçüde çözeltiye asit ilave edilmesinin hamur viskozitesini kontrol edeceği ve pişirme süresini kısaltacağı söylenebilir. Çözeltiye fazla oranda asit ilavesinin delignifikasyonu artırdığı ancak hamur kalitesini bozduğu görülmüştür.

6. ÖNERİLER

Fazla miktarda çoğunluğu pentozan formunda hemiselüloz içeren kavak odunu çözünebilir hamur üretimi için oldukça problemlili bir hammaddedir. Zira çözünebilir hamur içinde kalan özellikle pentozan türünden hemiselülozlara safsızlık gözüyle bakılmaktadır. Ancak bu hammadde kullanılarak katalizörsüz yapılan organosolv pişirmeler ile elde edilen ağartılmış hamur % 85-90 alfa-selüloz ile karakteristiktir. Üstelik bu hamurlar % 10 gibi normal uygulamalara göre düşük oranda bir NaOH çözeltisi ile oda sıcaklığında 1 saat muamele edildiğinde alfa-selüloz oranı % 95 in üzerine, kalıntı pentozan oranı ise % 2'nin altına çekilebilmektedir.

Kavaktan organosolv pişirme yöntemi ile çözünebilir hamur üretiminde karşılaşılan en önemli problemlerden biriside hammaddeye oranla hamur verimin % 30-31 gibi düşük bir seviyede kalmasıdır. Ancak bunun temel nedeni katalizörsüz pişirmelerde % 6-10 gibi yüksek elek artığı oranına bağlamak mümkündür. Daha iyi pişirmeyi temin için yonga boyutlarının, özellikle yonga kalınlığının azaltılması önerilebilir. Böylece verimin % 35'in üzerine çekilebileceği sanılmaktadır.

Hamur veriminin düşük olması hamur dışında elde edilen, özellikle karbonhidrat kaynaklı ürünlerin (hemiselüloz ve selüloz hidroliz ürünleri) atık çözeltideki miktarlarının artacağına işaret etmektedir. Bu yüzden atık çözeltiden organosolv ligninin yanı sıra, pentoz ve heksoz yapısındaki şekerlerin kimyasal olarak işlenmesi ile alkol, furfurol, ksilitol, sorbitol, protein vb. diğer bileşenlerin endüstriyel öneme sahip maddelerin yüksek verimde üretimi ekonomik açıdan düşünülmelidir. Böylece pişirme işleminde kullanılacak etanol fazlasıyla üretilebilir. Kükürt bileşiklerini içermeyen saf organosolv ligninin farklı kullanım yerlerinde değerlendirilmesi ve organosolv ligninin kimyasal olarak işlenmesi ile ticari öneme sahip kimyasallara (fenol, kresol gibi basit fenoller) dönüştürülmesi üzerine ilave çalışmaları yapılması gerekir. Bu yönü ile bakıldığında, günümüzde petrolden elde edilen kimyasalların gelecekte odunun rafinajını amaçlayan benzer uygulamalar sırasında elde edileceğine hiç şüphe yoktur.

Bu çalışmada ele alınan sulu etanolle yapılan pişirme yönteminin basit bir uygulamaya sahip olması, ayrıca alkolün destilasyonuna dayalı sade bir geri kazanma sisteminin olması ve yukarıda değinilen yan ürün potansiyeli yöntemin en önemli avantajlarından sayılabilir. Diğer taraftan pişirmede kavak gibi kültive edilmesi kolay ve kısa zamanda fazla biyokütle veren odun türünün kullanılması bu teknolojiyi ormana bağımlı olmaktan kurtarmaktadır.

Kavak organosolv hamurundaki kalıntı lignini uzaklaştırmak ve hamuru ağartmak için bu çalışma kapsamında laboratuvar ölçeğinde basitçe uygulanan ve hamurun özelliklerinde minimum etki yapan bir yöntem (klorit delignifikasyonu) uygulanmıştır. Ayrıca optimum pişirme şartlarında elde edilen organosolv hamura geleneksel CEHD ağartması uygulanmıştır. Organosolv hamurların kolayca ağartılabileceği görülmüştür. Ancak ticari uygulamada, hamuru ağartmak için geleneksel ağartmanın yanında, özellikle kloruz ağartmaya yönelik ağartma tekniklerinin yöntem adaptasyonu üzerinde çalışmalar yapılmalıdır.

Laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirilen bu çalışmada hiçbir kükürtlü bileşik kullanılmadan 3-4 saat gibi kısa bir pişirme periyodu (doldurma+pişirme+boşaltma) uygulanarak yeterli kalite özelliklerine sahip çözünebilir hamur elde edilmiştir. Gerekli süre hem sülfite hem de ön hidrolizli kraft pişirmesine göre bir hayli kısadır. Bu yönüyle yöntemin sürekli üretim yapan kazanlarda gerçekleştirilmesi mümkündür. Bu da ALCELL benzeri bir üretim tarzı demektir ki bu tarz pişirme hamur yıkama ve geri kazanma işlemini daha da basitleştirdiği gibi çözücü (alkol) kayıplarını da % 2'nin altına indirecektir.

Son söz olarak, laboratuvar ölçeğinde bu çalışmada organosolv yöntem uygulanarak kavak odunundan çözünebilir hamurun kalite isteklerini karşılayan bir üretimin gerçekleştirilebileceği anlaşılmıştır. Ancak yöntemin endüstriyel boyutta uygulamaya geçilebilmesi için gerekli fizibilite çalışmalarının yanısıra yan ürünlerinin değerlendirilebilmesi konusunun çözülmesi gerekmektedir.

7. KAYNAKLAR

1. Mitchell, R., L., Viscose Processing of Cellulose, Changes in Basic Properties, Industrial and Engineering Chemistry, Vol.:41, No:9, p.2197-2201 (1949).
2. Lorand, E.,J., Cellulose Ethers, Industrial and Engineering Chemistry, Vol.:30, p.527-530 (1938).
3. Conoway, F.,R., Chemistry of Cellulose Derivates, Industrial and Engineering, Vol.:30, No.5, p.516-523 (1938).
4. Panshin, A.,J., Horror, E.,S., Bethol, J.,S., and Baker, W.,J., Forest Products, Their Sources Production and Utilization, Mc.Graw-Hill Book Inc. New York, 538pp. (1962).
5. Anonim, Orman Genel Müdürlüğü ve İtalyan intersada-ELTA, Türkiye Kavakçılığını Geliştirme Projesi, Kavak: Fidanlık, Ağaçlandırma ve mekanizasyon Teknikleri Semineri, Türkiye Kavakçılığını Geliştirme Projesi Yayınları Sayı 1, Ankara, 1990.
6. Anonim, State of The World's Forests 1999, Food and Agriculture Organization of The United Nations, Roma, 1999.
7. Fengel, D., Wegener, G., Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Walter de Gruyter, Berlin, 613 s., 1984.
8. Bozkurt, Y., Erdin, N., Ticarete Önemli Yabancı Ağaçlar Ders Kitabı, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yayınları, İ.Ü. Yayın No: 3572, F.B.E. Yayın No: 4, İstanbul, 1989.
9. Anonim, Türkiye'de kavakçılık (Poplar Cultivation in Turkey). T.C. Orman Bakanlığı, Kavak ve Hızlı Gelişen Tür Orman Ağaçları Araştırma Müdürlüğü, İzmit-1994.

10. Barney, G.O., The Global 2000 Report to the president. Ed. By the Council on Environmental Quality and the U.S. Government printing Office, Washington, 1980.
11. Leach, G., Energy, Report prepared for the Conference “ Agricultural Production: Research and Development Strategies for the 1980's” , Bonn, Oct.8-12, German Foundation for International Development. German Agency for Technical Cooperation Federal Ministry of Economic Cooperation, The Rockefeller Foundation, 1979
12. Konukçu, M., Statistical Profile of Turkish Forestry, T.R. Prime Ministry, State Planning Organization, 43p., 1998.
13. Anonim, Türkiye Orman Envanteri, T.C. Orman Bakanlığı, OGM, Sıra No: 13, Seri No: 630, Ankara, 1980.
14. Eroğlu, H., Usta, M., Liflevha Üretim Teknolojisi, K.T.Ü. Matbaası, Genel yayın No:200, Fakülte Yayın No:30, Trabzon, 2000.
15. Anonim, Orman Bakanlığı, Orman Genel Müdürlüğü, 1998 Yılı Döner Sermaye Bütçesi, Ankara, 129 s., 1998-1.
16. Konukçu, M., Statistical Profile of Turkish Forestry, T.R. Prime Ministry, State Planning Organization, 43p., 1998.
17. Marton, R., Amidon T. E. Koeppicus, R. Origine of Some Problems in Whole Tree Pulping, TAPPI J., Vol: 59, No:12, p:107-112 (1976).
18. Anonim, Kavakçılık El Kitabı, Türkiye Kavakçılığını Geliştirme Projesi, Editör: Aydan Alanay, 94 s., 1999.
19. Sierra-Alvarez, R., Tjeerdsma, B. F., Organosolv Pulping of Poplar Wood from Short-Rotation Intensive Culture Plantations, Wood and Fiber Science, V. 27 (4) 1995, pp. 395-401.

20. Dix, B., Roffael, E., Halbzelstoffe nach dem NSSC-Verfahren aus pappelholz. Holz Roh-Werkst. 47: 437-445, 1989.
21. Hunt, K., Keays, J.L., Short-rotation trembling aspen trees (*Populus Tremuloides* Michx.) for kraft pulp. Can.J. Forest Res. 3:180-184, 1973.
22. Labosky, P., Bowersox, T.W., Blankenhorn, P.R., kraft pulp yields and paper properties obtained from first and second rotations of three hybrid poplar clones, Wood Fiber Sci. 15(1): 81-89, 1983.
23. Marton, R., Stairs, G.R., Screiner, E.J., Influence of growth rate and clonal effect on wood anatomy and pulping properties of hybrid poplars. Tappi, 51(5): 230-235, 1968.
24. Snook, S.K., Labosky, P., Bowersox, T.W., Blankenhorn, P.R., Pulp and papermaking properties of hybrid poplar clone grown under four management strategies and two soil sites. Wood Fiber Sci. 18(1) : 157-183, 1986.
25. Phelps, J.E., Isebrands, J.G., Einspahr, D.W., Crist, J.B., Sturos, J.A., Wood and paper properties of vacuum airlift segregated juvenile poplar whole-tree chips, wood Fiber Sci. 17(4): 528-539, 1985.
26. Johansson, A., Aaltonen, O., Ylinen, P., Organosolv Pulping Methods and Pulping Properties, Biomass, 13 (1987) 45-65.
27. Kordsachia, O., Wandinger, B., Patt, R., Some Investigations an ASAM Pulping and Chlorine Free Bleaching of Eucalyptus From Spain, Holz als Roh und Werkstoff, 50 (1992), 85-91.
28. Patt, R., Kordsachia, O., Schubert, H. L., Laboratory and Pilot Plant Scale ASAM Pulping of Soft and Hardwoods and Chlorine Free Bleaching of The resulting Pulps, Proc. Braz. Symp. Chem. Lignins Other Wood Compan. 2ND, 3 (1992), 56-71.

29. Casey, J. P., Pulp and Paper, Vol : 1, Interscience Publissers Inc. New York 1966, 580 p.
30. Sundquist, J., Laamanen, L., Poppius, K., Problem of Non-Conventional Pulping Processes in The Peroxyformic Acid Cooking Experiments, Paperi Ja Puu, 70, 2 (1988) 143-148.
31. El-Masry, A.M., Mostafa, N.Y.S., Hassan, H.A., Abou-State, M.A., Formamide and Dimethylformamide and Their Effects on Bagasse Dissolving Pulps, Cellulose Chemistry and technology, 32, p.433-440, 1998.
32. Gullichsen, J.,Fogelbolm, C-J., Chemical Pulping, 6B, Papermaking Science and Technology, Published by Fabet OyPublished in Cooperation with the Finnish paper Engineers Association and TAPPI, Finland, 2000.
33. Hergert, H.L., TAPPI 1992 Solvent Pulping Symposium Notes, TAPPI PRESS, Atlanta, p.1,
46. April, G. C., Kamal, M. M., reddy, J. A., Bowers, G. S., Hansen, M., Delignification with Aqueous-Organic Solvents, Tappi J., 62, 5 (1979) 83-85.
35. Aziz, S., Sarkanen, K. V., Organosolv Pulping-a Review, Tappi J., 72, 3 (1989) 169-175.
36. Kleinert, T.N., Organosolv Pulping with Aqueous Alcohols, Tappi J., 57, 8 (1974) p. 99-102.
37. Chum, H.L., Johnson, D.K., Black, S., Grohmann, K., Sarkanen, K.V., Organosolv Pretreatment for Enzymatic Hydrolysis of Poplar: I. Enzyme Hydrolysis of Cellulosic Residues, Biotechnology and Bioengineering, Vol. 31, (1988) 643-649.
38. Young, R.A., Davis, J.L., Wisemann, E.B., Bariel, K., Organic Acid Pulping of Wood-an Overview of Applications, Proceeding of International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Vancouver, B.C., 1985, 169-177.

39. Young, R.A., Davis, J.L., Organic Acid Pulping of Wood-Acedic Acid Pulping of Aspen, Holzforschung, Vol. 40, (1986) 99-107.
40. Poppius, K., Laamanen, L., Sundquist, J., Wartiovaara, I., Kakuziomaki, S., Bleached Pulp by Peroxyacid/Alkaline Peroxide delignification, Paperi Ja Puu, 68, 2 (1986) 87- 92.
41. Katzen, R., Fredrickson, R., Brush, B. F., New Techniques in Pulp and Paper: The Alcohol Pulping and Recovery Process, Chem. Eng. Prog., February (1980), 62-67.
42. Hansen, S. M., April, G. C., Prediction of Solvent Effect Inaqueous-Organic Solvent Delignification, American Chemical Society, 21, 621 (1982), 621-626.
43. Aranovsky, S. I., Gortner, R. A., 1936, U.S. Patent No: 2037-001.
44. Lora, J. H., Aziz, S., Organosolv Pulping A Versatile Approach to Wood Refining, Tappi Journal, 68, 8 (1985), 94-97.
45. Kırcı, H., Alkali-Sülfite-Antrakinin-Etanol (ASAE) Yöntemiyle Kızılcım (Pinus brutia Ten.) Odunundan Kağıt Hamuru Üretim Koşullarının Belirlenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 1991.
46. Kleinert, T. N., Organosolv Pulping and Recovery Process, U.S. Patent No: 3585-104, 1971.
47. Williamson, P. N., Repap's ALCELL Process: How it Works and What is Offer, Pulp and Paper, Canada, 88, 12 (1987), 47-49.
48. Myrely, R. C., Nicholson, M. D., Katzen, R., Taylor, J. M., The Forest Refinery, Chemtech, March (1981), 186-192.
49. Karl, W., ALCELL Plugged as Alternative Pulping Technology, 2000 and Beyond, (1989), 97-102.

50. Pye, E. K., Walter, R., Klein, R., Lora, J. H., Cronlund, M., The ALCELL Process, Solvent Pulping-Promises and Problems Conference Proceedings, Appleton, June 16-17 1987, 55-67.
51. Lora, J. H., Cronlund, M., Powers, J., Orłowski, F., Wu, L., A Comparative Study of Organosolv and Kraft Pulps, International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Vancouver B.C., August 26-30 1985, 2p.
52. Katzen, R., Brush, B. F., Kendall, E., Lora, J. H., The Alcohol Pulping and recovery Process: Chemical Engineering Aspects, A. I. Ch. E. Summer National Meeting, Seattle, Washington, August 25-29, 1985, 1-10p.
53. Edel, E., Deutsche Papierwirtschaft, 1 (1987) 62-63.
54. Dahlmann, G., Schroeter, M.C., The Organocell process Pulping with the Environmental in Mind, Tappi J., 73, 4 (1990) 237-240.
55. Poppius-Levlin, K., Hortling, B., Sundquist, J., Proceedings 7th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, CTAPI, Beijing, 1993, Vol. 1, p.214.
56. Pohjanvesi, S., Saari, K., Poppius-Levlin, K., Et al, 8th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, 1995, Vol.: 2, p.231.
57. Seisto, A., Poppius-Levlin, K., Jousimaa, T., TAPPI 1995 Pulping Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, Book 2, p.487.
58. Sundquist, J., Paperi Ja Puu 78 (3) : 92 (1996)
59. Sundquist, J., Poppius-Levlin, K., in Environmentally Friendly Technologies for the Pulp and paper Industry (R.A. Young and M. Akhtar editors). John Wiley & Sons, Inc. New York, 1998 pp. 157-190

60. Popius, K., Sundquist, J., Wartiovaara, I., Chemical Pulping of Birch and Pine Chhips by The Three-Stage Peroxyformic Acid Method, Cellucon 88 Japan, An International Symposium on New Functionalisation developments in Cellulosics and Wood, Kyoto Japan, 28-11-1.12.1988
61. Sundquist, J., Bleached Pulp without Sulphur Chlorine chemicals by a Peroxyacid/alkaline Peroxide Method an Overwiev, Paperi Ja Puu, 68, 9 (1986) 616- 620.
62. Marton, R., Grazow, S., Ethanol-Alkali Pulping, Tappi J., 65, 6 (1982) 103-106.
63. Young, R. A., Keith, T., Nelson, J., Fredmann, T., Ester Pulping, Solvent Pulping-Promise and problem Conference Report, Appleton, June 16-17 1987, 28-35.
64. Nimz, H.H., Internal Report., Federal Research Centre for Forestry and Forest Products, Institute of for Wood Chemistry and Chemical Techmology of Wood, Hamburg, 1994.
65. Ruggiero, R., Machado, A.E.H., da Silva Perez, D., Grelier, S., Nourmamode, A., Castellan, A., Bleached Chemical Pulp from Eucalyptus Grandis Wood Produced by peroxyformic Acid Pulping and Photochemical Bleaching, Holzforschung, Vol. 52, No. 3, p. 325-332, 1998.
66. Jimenez, L., de la Torre, M.J., Maestre, F., Ferrer, J.L., Perez, I., Delignification of Wheat Straw by Use of Low-Molecular-Weight Organic Acids, Holzforschung, Vol. 52, No. 3, p. 191-196, 1998.
67. Bose, S.K., Francis, R.C., The Role β -O-4 Cleavage in Acidic Organosolv Pulping of Softwoods, Journal of Pulp and paper Science, Vol.25, No. 12, p.425-429, 1999.
68. Jimenez, L., Maestre, F., de la Torre, M.J., Perez, I., Organosolv pulping of Wheat Straw by Use of Methanol-Water Mxtures, Tappi Journal, Vol.80, No.12, p. 148-155. 1997.

69. Paszner, L., Cho, H. J., Organosolv Pulping: Acidic Catalyzes Options and Their Effect on Fiber Quality and Delignification, Tappi Journal, 72, 2 (1989), 135-142.
70. Bogomolov, B. D., Groshev, A. S., Popova, G. I., Nekrasov, V. V., Vishnyankova, A. P., Method of Delignifying Lignocellulosic Materials, UUSR at, 672-260 (1979).
71. Bogomolov, B. D., Groshev, A. S., Popova, G. I., Vishnyankova, A. P., Wood Delignification with Tetrahydrofurfuralcohol, (1) Comparison of delignification Capacity of Tetrahydrofurfuralcohol and other organic Solvents, Khim. drev. (Riq), 4, (1979), 21-24.
72. Bogomolov, B. D., Groshev, A. S., Popova, G. I., Vishnyankova, A. P., Wood Delignification with Tetrahydrofurfuralcohol, (2), Delignification of Birch Wood, Khim. Drev. (Riq), 6, (1979), 43-46.
73. Wanharanta, H., Kayppila, J., Engineering Aspects and feasibility of a Wood Pulping Process Using Battella-Geneva's Aqueous Phenol Process by Rintekno, 1985_Pulping Conference, Hollywood FL., 3-7.11.1985.
74. Nakano, J., Takatsuka, C., Dama, H., Studies on Alkali Methanol Cooking (Part 1), Japan Tappi, 30- 12 (1976) 33-38.
75. Nakano, J., Takatsuka, C., Dama, H., Studies on Alkali Methanol Cooking (Part 2), Japan Tappi, 31- 11 (1977) 43-47.
76. Patt, R., Kordsachia, O., Herstellung von Zellstoffen unter Verwendung von Alkalischen Sulfitlösungen mit Zusatz von Antrachinon und Metanol, Papier, 40, 1, Heft 10 A (1986) 1-8.
77. Kordsachia, O., Patt, R., Untersuchungen zum Aufschluss von Buche nach dem ASAM-Verfahren und zur Bleiche der Zellstoffe in unterschiedlichen Sequenzen, Papier, 41, 1, Heft 7 (1987) 340-351.

78. Winkler, A., Patt, R., Herstellung von Zellstoffen Ausvier Verschieden Holzarten nach dem ASAM-Verfahren, Holz als Roh und Werkstoff, No: 46 (1988) 341-345.
79. Sarkanen, K. V., Chiang V. L., Ammonium Sulphide Catalyzed Organosolv Pulping, U.S., Patent 4, 329, 200, 1982.
80. Nimz, H., Berg, A., Granzow, C., Castren, R., Acetosolv Pulping and Bleaching, VTT Symposium on Non-Waste Technology, Finland Espoo, 20-23. 6. 1988.
81. Gasche, U., Schwerlfeie Katalysierte Verfahren zur Erzeugung von Zellstoff, Papier, 39, 1(1985)1-7.
82. De Haas, G.G., Lay, C.J., Metil-Etil-Keton (MEK) Pulping, Tappi J., 57, 5 (1974) 127-130.
83. Bublitz, W.J., Full Chemical Pulping with Mixtures of Methanol and Sulphite Liquors, Solvent Pulping-promises and Problems conference Proceedings, Appleon, June 16-17 1988, 42-55.
84. Kordsachia, O., Patt, R., Suitability of Different Hardwoods and Non-Wood Plants for Non-Polluting Pulp Production, Biomass and Bioenergy, 1, 4 (1991), 225-231.
85. Kordsachia, O., Reipsclager, B., Patt, R., ASAM Pulping of Birch wood and Chlorine Free Pulp Bleaching, Paper and Timber , 1, 72 (1990), 44-50.
86. Black, N., P., ASAM Alkaline Sulfite pulping Process Shows Potential for Large-scale Application, Tappi Journal, 4, 74 (1991), 87-93.
87. Schubert, H., L., Fuchs, K., The ASAM Process: A new Approach for Chemical Pulping and Closing the Water Cycle, Kraftanlagen Aktiengesellschaft, Federal Republic of Germany, 1992, 100-107.
88. Backman, M., Lönnberg, B., Ebeling, K., Paperi Ja Puu, 76 (10): 644, 1994.

89. Kırıcı H., Organosolov Delignifikasyonun Kimyası, Bahar Yarı yılı Seminerleri, KTÜ Orman Fakültesi, Seminer No:4, 9s., Trabzon, 1997.
90. Mc Danough, T. J., Solvent Pulping, The Chemistry of Organosolv Delignification, Tappi Journal, 76, 8 (1993), 186-193.
91. Sano, Y.; Sakakibara, A. ; Sasaya, T.; Delignification of woods by solvolysis (2). Chemical structure and reactivity of solvolysis lignins, Journal of Japan Wood Research Society, 30 (10) 857-920.
92. Robert, D. ; Neirinck , V.; Pan, X.; Evtuguine, D.; Neto, C., P. ; Chum, H.; Production and characterization of organosolv lignins: ¹³ CNMR as a process control, CTAPI 7th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Pekin May 23-28 1993, Vol: 2, 889-893.
93. Robert, D. ; ¹³ CNMR Spectroscopy: Analysis of lignins in solution, in: Methods in lignin Chemistry Ed. By: Dence, C.L. and Lin, S., Springer Verlag Editions, 1992.
94. Sarkanen K.V., Acid-catalized delignification of lignocellulosics i organic solvents, in: Progress in Biomass Conversation , Vol:2, Ed. By: Sarkanen K.V. and Tillman D.A., Academic Press, New York, 127-171.
95. Shimada, K.; Hosaya, S.; Tomimura, Y., 1991 Tappi International Symposium on Wood and Pulping Chemistry Notes, Tappi Press, Atlanta, 183-271.
96. Ede, R.M.; Brunow, G., 1989 Tappi International Symposium on Wood and Pulping Chemistry Notes, Tappi Press, Atlanta, 139-182.
97. Sakakibara, A. ;Edashige, Y.; Sano, Y.; Takayama, H.; Solvolysis Pulping with lignin degradation products, International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Japan, 23-27 May 1983, Vol:3, 44-53.

98. Feckl, J., Edel, E., Organosolv Pulping with Addition of Alkali Procedure and Product, Fourth International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Paris, April 27-30, 1987, 369-372.
99. Aziz, S., Mc Donough, T., Solvent Pulping-Promise and Problem, Tappi J., 71, 2 (1989), 135-141.
100. Lora, J. H., Wu, C. F., Pye, E. K., Balatinecz, J. J., Characteristic of Alcell Lignin and its Potential Applications, American Chemical Society Meeting, Toronto, June 5-10 1988, 14 p.
101. Bostancı, Ş., Kağıt Hamuru Üretimi ve Ağartma Teknolojisi, K.T.Ü. Basımevi, Genel yayın No. 114, Fakülte Yayın No.13, Trabzon, 1987.
102. Kırcı, H., Kağıt Hamuru Endüstrisi Ders Notları, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Ders Notları Yayın No: 63, Trabzon, 2000.
103. Cengiz, M., Bazı Yıllık Bitkilerin Rayon Selülozu Üretiminde Değerlendirme İmkanları, Doktora tezi, İ.Ü. Orman Fakültesi, İstanbul, p. 179, 1987.
104. Richter, A.G., Purified Wood Cellulose ,Industrial and Engineering chemistry, Vol.:32, No:3, p.324-328,1940.
105. Smook, G.A., Handbook For Pulp & Paper Technologists, Angus Wilde Publications, Vancouver, Bellingham, II.Basım,419 s., 1992.
106. Kraft, F., Bleaching of Wood pulp in Pulp and Paper Manufacture, Vol.:I, Mc Graw Hill Book Co. , New York, 769 s., 1969
107. Huş, S., Orman Mahsulleri Kimyası, İ.Ü. Orman Fakültesi Yayın No.105, Matbaa teknisyenleri Basımevi, İstanbul,179 s., 1969.
108. Tank, T., Lif ve Selüloz Teknolojisi I., İ.Ü. Orman Fakültesi Yayın No.2362/272, İstanbul, 1980.

109. Shreve R. N., Brink, J. A. Jr., Çev.A.İ.Çataltaş,Kimyasal Proses Endüstrileri Cilt.I, İnkilap ve Aka Kitapevleri A.Ş., İstanbul, 567s., 1983.
110. Tarakçıoğlu, I., Tekstil Terbiyesi ve Makinaları (Ders Kitabı), Tekstil Terbiyesinde Temel İşlemler ve Selüloz Liflerinin Terbiyesi, Cilt: 1, E.Ü. Tekstil Fakültesi yayınları No.2, Ege Üniversitesi matbaası, Bornova-İzmir, 1979.
111. Machell, G., Richards. G. N., The Alkaline Degradation of polysacharides Part II. The Alkali-Stable Residue from Action of Sodium Hydroxide on cellulose, Journal Chemical Soc. p.4500-4506, 1957.
112. Snell, F., Lesslies, E., Industries Chemical Analysis, Vol:8 Interscience Publishers, New York, 1976.
113. Richards, G.N., Sephton, H.H., The Alkaline Degradation of Polysaccharides PartI. Soluble Products of the Action of Sodium Hydroxide on cellulose, journal of Chemical Soc., P.4492-4499, 1957.
114. Richter, A.G., Cellulose from Hardwoods Wood Pulp Industrial and Engineering Chemistry, Vol. :33, No.12, p.1518-1528, 1941.
115. Hinck, J.F., Casabier, R.L., Hamilton, J.K., Dissolving Pulp manufacture, İn: Pulp and Paper Manufacture Vol. 4, Sülfite Science & Technology , Joint Textbook Committee of paper Industry, Atlanta, 1985, p.213-242, 1985.
116. Wayman, M., Sherk, D.L., Kraska, J.V.A., U.S. Patent 2,148,965, Apr. 21,1959.
117. Mitchell, R.L., Hamilton, J.K., Smith, D.K., U.S. Patent 3,148,106, sept. 8, 1964.
118. Erturan, S., Kesikli Viskoz Elyafi (viskon) Sümerbank Gemlik Sun'ı İpek ve Viskoz Mamulleri Sanayii Müessesesi,Gemlik, 64 pp. 1977.
119. Wultzch, F., Senger, F., Ash in Sulphite Pulp, TAPPI, Vol.: 38, No.1, p.25-34. 1955.

120. Göksel, E., Gürboy, B., Özden, O., Dalamanda Üretilen Linters Selülozu Üzerine Araştırmalar, II. Ulusal Orman Ürünleri Endüstrisi Kongresi, 6-9 Ekim 1993. K.T.Ü. Orman Fakültesi, Bildiri Metinleri, s. 108-115, 1993.
121. Anonim, SEKA-DALAMAN kağıt fabrikası kuruluş kapasite değerleri, 1972.
122. Hollander, S., The Sources of increased Efficiency: A study of DuPont Plants, MIT Press, 171-172, 1965.
123. Kordsachia, O., Patt, R., Sixta, H., Cellulosegewinnung aus verschiedenen rohstoffen, Das papier, 2 (1999), p. 96-108. 1999.
124. Anonim, <http://www.FAO.Org>. Web Sayfası, 2000.
125. LMC İnternational ,1998.
126. Sixta, H., Borgards, A., New Technology for the Production of High-Purity Dissolving Pulps, Das Papier, Vol: 53, No. 4, p.220-234,4 / 1999.
127. Patt, R., Kordsachia, O., Sixta, H., Suitability of Raw Materials and Processes for the Production of Dissolving Pulps, Das papier,12 (1997), p.637-642, 1997.
128. Crönert, H., Erzeugung von Vorhydrolyse-sulfatzellstoff aus pentosanreichen Hölzern (speziell Birkenholz) unter besonderer Berücksichtigung der komplexen Verwertung der Holzsubstanz, teil 1. Das Papier 40 (1986), No.12, p.619-626, 1986.
129. Sandström, A. D., Svenska Rayon satsar pa elektronbestralning av massan, Svensk Papperstidn, 100 (1996), No. 3, p. 27-31, 1996.
130. Olsen, F., Prufication of cellulose, Industrial and Engineering Chemistry, Vol: 30 No.5, p.524-526, 1938.

131. Inskip, C.G., Prescott, H.V., Cellophane-A Stuff Industry Collaborative Report, Industrial and Engineering Chemistry, Vol: 44, p. 2511-2524, 1953.
132. Sihtola, H., Boris, N., Ermo, K., The Evaluation of Viscose Pulp by Using a Small Scale Method for Preparation of Viscose, Paper Och Trö, No. 5, p. 295-300, 1962.
133. Masura, V., Prehydrolyze of Beechwood, Highly purified Dissolving Pulp Produced by Sulphur-free Pulping, Wood and Science Technology, Springer Verlag 1987, 21,p.89-100, 1987.
134. Drozanova, R., Nedelcheva, M., Bencheva, S., Khristova, E., Neikova, K., Nikolova, M., Suitability of Domestic /Bulgarian/ Poplars for the Manufacture of High-quality Kraft Dissolving Pulp, (1) Chemical and Physical Characteristics of Wood From Populus “ ‘I-214’ ,P.Bachilieri’ and ‘P. Vernirubens’ ”, Tseluloze-Khartiya, 6:3, p.20-23, 1975.
135. Kerr, A.J., Harwood, V.D., Prehydrolysis-kraft pulping of New Zealand beech, Appita, 30: 2, p. 135-142, 1976.
136. Szalai, P., New Aspects other Use of Hardwoods for the production of dissolving Pulps, Cellulose Chemistry and technology, 9: 3, p. 283-297, 1975.
137. Gonzales-Mora, E., Dissolving Pulps Yields from Jacaranda Copaia after Prehydrolysis and Sulfate Processing, REVISTA Forestal del peru, 15:1, p.55-66,1988.
138. Kosaya, G.S., Kosheleva, V.D., Preparation of Highly Refined Cord (string) Pulp from Larch Wood, Bumazhnnaya-promyshlennost, No.10, p. 13-15, 1976.
139. Rabinovich, H.T.S., Bueno, J., Obtaining Soluble Pulp of Eucalyptus globulus by the Sulfate Process with Prehydrolysis, Revista Forestales Del Peru, 13:2, p.27-35, 1986.

140. Bawagan, B.O., Faulmino, A.A., Qualities of Agoho del Monte Dissolving Pulp, Forpride Digest, 7:1, p.12-17, 1978.
141. Medrona, E.M., Bawagan, B.O., High Alpha pulp from Almon (Shorea almon Foxw.), Philippine Lumberman, 18: 2, p. 26-29, 1972.
142. Wong, W.C., Palmer, E.R., An Exploratory Syudy f the Suitability of Pinus caribaea for the Production of Dissolving Pulps. Tropical Products Institute Reports, No. L 28, 15 pp., 1973.
143. Nicolas, P.M., Bawagan B.O., Production of High-alfa (dissolving) Pulps from Bakauan-Babae (Rhizophora mucronata Lam.), 1970,Philipp. Lumberm, 16(1) p. 40-46, 1970.
144. Helmy, S, A., Abou-State, M.A., Viscose Pulps from Egyptiaan Bagasse with High Chemical Reactivity, Holzforschung 45(1991)433-436, 1991.
145. Kubes, G.J., Bolker, H.I., Sulphur-free Dlignification. I. Alkaline Pulping with monoethanolamine and ethylenediamine, Cellulose Chemical Technology, 12, p.621-645, 1978.
146. Varshney A.K., Patel, D.P., Journal science Indian Research, 47, 315, 1989.
147. El-Masry, A.M., Mostafa, N.Y.S., Hassan, H.A., Abou-State, M.A., Formamide and Dimethylformamide and Their Effects on Bagasse Dissolving Pulps, Cellulose Chemistry and technology, 32, p.433-440, 1998.
148. El-Masry, A.M., El-Torky, A.M.M., Hegab, N.A.E., Organosolv Pulping, Its Effect on the Chemical, Physical, Sub-Microscopic Characteristics of Bagasse Pulp, Chemical Reakctivity and Viscose Filterability, Cellulose Chemistry and technology, 31, p.247-251, 1997.
149. Ciovica, S., Lönberg, B., Lönnquist, K., Dissolving Pulp by the IDE Pulping Concept, Cellulose Chemistry and technology, 32, p. 279-290, 1998.

150. Tzanova, S.V., Savov, K.R., Draganova, R., Behaviour of the carbohydrate component of the Plant Complex During Interaction with the "Acetic Acid-Catalyst" Reaction system, Cellulose Chemistry and technology, 31, p. 415-424, 1997.
151. Oltman, E., Gause, E., Kordsachia, O., Patt, R., Ozone Bleaching Technology: A Comparison Between High and Medium Consistency. Part I, Papier, Heft 2, p.341-349, 1992.
152. Abdul-Karim, L.A., Rab, A., Polyanszky, E., Rusznak, I., Optimization of Process Variables for Production of Dissolving Pulps from wheat straw and hemp., Tappi Journal, Vol: 77, No.6, p.141-150, june 1994.
153. Islam, N., Rahman, D., Rayon from Jute Waste, Chemical Engineering research Bulletin, Vol. 5, p.43-50, 1981.
154. Tasker, C.V., Libby, C.E., The Manufacture of Viscose from Sugar Maple, Paper Trade journal, Vol. 123, No.24, p. 139-148, 1946.
155. Simmonds, F.A., Kingsbury, R.M., Viscose-Rayon Pulps from Chilean Hardwoods-Coigue, Tapa, and Ulmo, Tropical Woods and Agricultural Residues as Sources of Pulp, A. Symposium December 1952, FAO, 1952.
156. Saake, B., Lummitsch, S., Mormanee, R., Lehnen, R., Nimz, H.H., Production of Pulps Using the Formacell Process, Papier, 49 (10), V1-V7, 1995.
157. Saake, B., Lehnen, R., Schmekal, E., Neubauer, A., Nimz, H.H., Bleaching of Formacell Pulp from Aspen Wood with Ozone and Peracetic Acid in Organic Solvents, Holzforschung, Vol. 52, No. 6, p. 643-650, 1998.
158. Ibrahim, A.A., Nada, A.M.A., Hagemann, U., El-Seoud, O.A., Preparaton of Dissolving Pulp From Sugar Cane Bagasse, and its Acetylation Under Homogeneous Solution Condition, Holzforschung, Vol. 50, No. 3, p. 221-225, 1996.

159. Faria, L.F.F., Barboza J.C.S., Serra, A.A., De Castro, H.F., Preparation of Bleached Cellulose from Sugar Cane Bagasse for Chemical Processing, Cellulose Chemistry and technology, 32, p. 441-455, 1998.
160. Fischer, K., Schimidt, I., Possibilities of Increasing Dissolving Pulp reactivity, Cellulosics: Pulp Fibre and Environmental Aspects, Ed: J.F. Kennedy, G.O. Phillips and P.A. Williams, Ellis Hormeod Publication, p.83-88, 1993.
161. Young R. A., Akhtar M., Environmentally Friendly Technologies for The Pulp and Paper Industry, John Wilwy & Sons, Inc., Canada, 1998.
162. Jackson, L.S., Heitmann, J.A., Joyce, T.W., Production of Dissolving Pulp from Recovered paper Using Enzymes, Tappi Journal, 81: (3), p. 171-178, Mar. 1998.
163. Kayacık, H., Orman ve Park Ağaçlarının Özel Sistematiği, II. Cilt, Angiospermae, İ.Ü. Orman Fakültesi Yayınları No. 985/83, 1963.
164. Gökmen, H., Kapalı Tohumlular, Angiospermae, OGM Yayın No. 564/53, Şark Matbaası, Ankara, 1973.
165. Anşin, R., Özkan, Z.C., Toumlu Bitkiler, Odunsu Taksonlar, K.T.Ü. Basımevi, II: Baskı, K.T.Ü. Orman Fakültesi Yayın No.19, 513 s., Trabzon, 1997.
166. Şefik, Y., Tarımsal Ormancılık, Agroforestry, K.T.Ü. Basımevi, K.T.Ü. Orman Fakültesi Yayın No.21, 98 s., Trabzon, 1995.
167. Uludağ, S., Türkiye Kavakçılığında Yapılmış Sivikültürel Araştırmaların Sonuçları, Kavak ve Hızlı Gelişen Orman Ağaçları Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Çeşitli Yayınlar Serisi: 9, Müdürlük Yayın No. 212, İzmit, 1997.
168. Tulukçu, M., Macaristan'da ve Dünya'da Kavakçılık, Kavak ve Hızlı Gelişen Orman Ağaçları Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Araştırma Dergisi, Müdürlük Yayın No. 210, No. 23, İzmit, 1997.

169. Tunçtanır, K., Tulukçu, M., Biokütle Üretimine Uygun Kavak Klonlarının Seçimi Üzerine Araştırmalar, Kavak ve Hızlı Gelişen H.G.Y.T.O. Ağaçları Araştırma Müdürlüğü Teknik Bülten No. 158, İzmit, 1992.
170. Anonim, Poplars and Willows, Food and Agriculture Organization of The United Nations, Roma, FAO Forestry Series No. 10, p.328,Rome, 1979.
171. Yahyaoğlu, Z., Ağaçlandırma Tekniği, Ders Notu (Üçüncü Baskı), K.T.Ü. Orman Fakültesi Ders Teksirleri Serisi :44, 100 s., Trabzon, 1997.
172. Rydholm, S.,A., Pulping Processes, Interscience Publishers, New York, 1269 pp. 1965.
173. Eroğlu, H.. O₂-NaOH Yöntemiyle Buğday (Triticum aestivum L.) saplarından Kağıt Hamuru Elde Etme Olanaklarının Araştırılması, Doçentlik Tezi, Trabzon, 1980.
174. Browning, B. L., Methods of Wood Chemistry, Vol : I-II, Interscience Publishers, New York, London, 1967, 882 Pp.
175. Wise, E. L., Karl, H. L., Cellulose and Hemiselulose In Pulp and Paper Science and Technology, Vol: I, Pulp, Edited by C. Earl Libby. Mc Graw Book Co., New York, 1962.
176. E P F, Manipulations de Chimie Papetiere, Grenoble, 1969, 58 Pp.
177. Anonymous, TAPPI Test Methods 1992-1993, TAPPI Press Atlanta, Georgia, U.S.A., 1992.
178. Tank, T., "Endüstriyel Değerlendirme Açısından Hızlı Gelişen Bazı Ağaç Türleri, (Türkiye'de Hızlı Büyüyen türlerle endüstriyel Plantasyonlar Sempozyumu, s. 10, 1981.
179. Merev, N., Türkiye Kızılağaçları Odunlarının İç Yapıları, K.Ü. Orman Fakültesi Yayınları No: 7/2, Trbzon, 1983.

180. Huş, s., Tank, T., Göksel, E., Türkiye (Tarsus-Karabucak) de Yetişen Okaliptüs (E. Camaldulensis Dehnh.) Türü Odunun Morfolojik Yönden Etüdü ve Yarıkimyasal Selülozun Kağıt Sanayiinde Değerlendirme İmkanları, TÜBİTAK Yayınları No. 275, TOAG Seri No. 46, Ankara, 1975.
181. Tank, T., Türkiye Kayın ve Gürgen Türlerinin NSSC (Nötral Sülfite Yarıkimyasal) Metodu ile Değerlendirilmesi, İ.Ü. Orman Fakültesi Yayınları No: 2326/231,97 s., İstanbul, 1978.
182. Kırıcı, H., Yalancı Akasya (Robinia Pseudoacacia L.) Odunun kağıt Endüstrisinde Değerlendirilme Olanakları, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 1987.
183. Kırıcı, H., Bostancı, Ş., Usta, M., Buğday Saplarından (Triticum aestivum L.) Organosolv Pişirme Yöntemiyle Kağıt Hamuru Üretimi, Doğa Tr. J. Agriculture and Forestry, 20 (1996) 127-133.
184. Kırıcı, H., Akgül, M., Otokatalize Etanol-Su Pişirme Yöntemiyle Buğday Samanından (Triticum aestivum L.) Kağıt hamuru Üretimi, Turkish Journal of Agriculture & Forestry, Türk Tarım ve Ormancılık Dergisi, 23 (1999) 1283-1290.
185. Anonymous, Scan Test Methods, Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee, Stockholm, Sweden, 1959-1973.
186. Nelson, J.P., Irvine, M.G., tearing Resistance in Soda-AQ and Kraft Pulps, Tappi Journal, 75, 1(1992), p.163-166.
187. Huggins, L.M., The Viscosity of Dilute Solutions of Long-Chain Molecules, IV. Dependence on Concentration, Anal. Chem., Vol.: 64, p. 2716-2718, 1942.
188. Alexander, W.J., Mitchell, R.L., Rapid Measurement of Cellulose Viscosity by the Nitration Method, Analytical Chemistry, Vol.: I, No.12, 1949.

189. Ellefson, Q., Viscosity Measurements on Chemically Modified Cellulose, Journal of Polymer Science, Part C, No. 2, p. 321-330, 1963.
190. Atchison, J. E., New developments in Non-Wood Plant Fiber Pulping-A Global Perspective, Wood and Pulping Chemistry Symposium, May 1989, New Orleans, Tappi Proceedings, 451-472.
191. Tappi 203 om-88
192. Wolscher, J.F., Standarts Methods of Chemical Analysis, Vol.: II, part B, Robert E. Kriger Publishing Company, Huntigtoon, New York, 1975.
193. Batu, F., Uygulamalı İstatistik Yöntemler, K.T.Ü. Orman Fakültesi, Genel Yayın No: 179, Fakülte Yayın No: 22, Trabzon, 1995.
194. Anonim, Microsoft Excel, 1997.
195. Solantausta, Y., The Solubilization of Wood in Potentially Wood Derivable Solvents, VTT Research Reports 376, p.83, 1985.
196. Tank, T., Selüloz Üretimi Bakımından Doğu Çınarı (*Platanus orientalis L.*) Odununun Bazı Özellikleri Üzerine Araştırmalar, İ.Ü. Orman Fakültesi Yayınları No:2779/290, 77 s. İstanbul, 1980.
197. Bostancı, Ş., Adı Kızılağaç (*Alnus glutinosa L. Geartn.*) Odununun Kağıt Endüstrisinde Değerlendirme Olanakları, ORÜTAR Proje No. 4, 88 s., yayınlanmamıştır, 1985.
198. Eroğlu, H., Usta, M., Aksögüt (*Salix alba L.*) Odunlarının Kağıt Endüstrisinde Değerlendirilmesi Üzerine Araştırmalar, DOĞA TÜBİTAK Tar. Ve Or. Dergisi, Cilt 13, Sayı 2, s.235-245,1989.
199. Akkayan, S.C., Sarçam (*P. Silvestris*), Kızılcam (*P.Brutia*) ile Doğu Kayını (*F.Orientalis*), Kavak (*P. Euromericana I-214*), Okalıptüs (*E. Camaldulensis*) Odunundan Eld Edilen Selüloz Karışımları, Özellikleri ve kağıt Endüstrisinde Kullanılma Olanakları Üzerine Araştırmalar, İ.Ü. Orman Fakültesi Yayınları No: 3145/342, Matbaa Teknisyenleri Basımevi, İstanbul, 176 s., 1983.

200. Göksel, E., Kızılcam Lif Morfolojisi ve Odunundan Sülfat Selülozu Elde Etme Olanakları Üzerine araştırmalar, İ.Ü. Orman Fakültesi, Doktora Tezi, 113 s., istanbul, 1979.
201. Öztürk, E., Pamuk (*Gospium hirsipum (hirsipum) L.*) Saplarından Alkali-Sülfite-Antrakininon-Etanol (ASAE) Yöntemi ile Kağıt Hamuru Üretim Koşullarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 1995.
202. İbrahim, H., Special Problems Involved in Stock Preparation and Papermaking When Utilizing Bleached Rice Straw Pulp in Fine Paper, TAPPI Nonwood Plant Fiber Pulping Progress Report No. 6, p. 23-24, 1975.
203. Deniz, İ., Buğday (*Triticum aestivum L.*) Saplarının Ön Desilikasyonu ve Bu İşlemin O₂ – NaOH Kağıt Hamuru Üzerine Etkileri, K.T.Ü., Orman Fakültesi, 203s. Trabzon, 1994.
204. Mc Gee, J. K., April, G. C., Chemicals from Renewable Resources: Hemicellulose Behavior During Organosolv Delignification of Southern Yellow Pine, Chemical Engineering Communication, Vol. 19 (1982) 49-56.
205. Nayak, R.G., Lin, Y.C., April, G.C., Kinetics of Aqueous Ethylenediamine-Ethanol-Antraquinone Delignification Process, Chem. Eng. Commun. Vol.: 35 (1984) 63-73.
206. Aramavuthan, R., Chen, W.Y., Zargarian, K., April G.C., Ethanol from Southern Hardwoods: The Role of Presulfonation in Acid Hydrolysis Process, Chem. Eng. Comm., Vol.:69 (1988) 117-127.
207. Goyal, G.C., Lora, J.H., Pye, E.K., Autocatalyzed Organosolv Pulping of hardwoods: Effect of Pulping Conditions on Pulp Properties and Characteristics of Soluble and Residual Lignin, Tappi Journal, No.: 2 p. 110-116, 1992.

208. Lai, Y.Z., Guo, X.P., Acid-Catalyzed Hydrolysis of Aryl Ether Linkages in Wood, 1., Estimation of Non-Cyclic Alfa-Aryl Ether Units, Holzforschung 46 (4): p. 311-314. 1992.
- 209 Eroğlu, H., Deniz, İ., Predesilication of Wheat Straw (*Triticum aestivum* L.) with NaOH, 47, Das Papier, Jahrgang, November, 645-650, 1993.
- 210 Deniz, İ., Eroğlu, H., The Effect of Pretreatment and Soda – Oxygen Pulping Conditions on The Silica Contents of Wheat Straw Black Liquor and Pulp, XI. World Forestry Congress, Proceedings, Index A-H, List of Authors 0246, 13-22 October, Antalya, 1997.



ÖZGEÇMİŞ

Mehmet AKGÜL 1968'de Karaman ilinin Sarıveliler ilçesinde doğdu; ilk ve orta öğrenimini Karaman ilinin Ermenek ilçesinde, lise öğrenimini Konya ilinde tamamladı. 1991'de KTÜ Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliğinden mezun oldu. 1991-1992 yılları arasında Bolu Orman Bölge Müdürlüğü Yığılca Orman İşletme Müdürlüğünde yaklaşık 1 yıl çalıştı. Ağustos 1992-şubat 1993 tarihleri arasında vatani görevini ifa etmiştir. 1993'de K.Maraş Sütçü İmam Üniversitesi Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü Orman ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Anabilim Dalında araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı. 1997'de KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Orm. End. Müh. Anabilim Dalında Yüksek Lisansını tamamladı; halen 1997'de girdiği KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Lif ve Kağıt Teknolojisi Anabilim Dalı'nda Doktora programını sürdürmektedir. Akgül evli ve üç çocuk babasıdır. İngilizce bilmektedir.