

SERİ B

CİLT XIV

SAYI 1

1965

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
ORMAN FAKÜLTESİ
DERGİSİ



YARI KİMYASAL SELÜLOZ

Yazan :

Prof. Dr. Savni HUS

Yarı Kimyasal Selüloz İstihsalı Metodlarının Definasyonu :

Yarı kimyasal selüloz elde etme metodlarına ait bir definasyon yapmakta müşkülât mevcuttur. Zira muhtelif yazarların görüşlerine tâbi olarak tarif şekli de değişmektedir. Bununla beraber definasyonu kolaylaştıran bir izah şekline göre yarı kimyasal selüloz metodları, % 65-85 selüloz randımanı elde etmeyi sağlayan ve selüloz randımanı % 40-50 arasında olan kimyasal selüloz istihsalı şekilleri ile mihaniki yoldan % 90-95 selülozik madde randımanı elde edilen metodlar arasında yer alan bir selüloz istihsalı metodudur denilebilir. Bazı yazarlar da definasyonu teknolojik esastan gitmek suretiyle yapmakta ve bu metodu iki kademelî ameliyeyi gerektiren bir selüloz istihsalı şekli olarak göstermektedirler. Gerçekten yarı kimyasal selüloz istihsalinde yongalar önce kimyasal bir madde ile kısmen yumuşatılmakta ve ikinci safha olarakta yumuşamış olan yongalar mihaniki bir şekilde liflerine ayrılmaktadır. Bununla beraber ne şekilde olursa olsun netice olarak yarı kimyasal selüloz istihsalinin gayesi değerli bir hammadde olan odunun önemli bir maddesini ve nihai mahsulünü teşkil eden selülozik maddeyi azami bir randımanla elde etmektir.

Yarı Kimyasal Selüloz İstihsalı Metodlarının Tarihsel Gelişimi :

Yarı kimyasal selüloz istihsalı metodları hernekadar son zamanlarda gelişmiş ve teammün etmiş bir metod olarak görülmekte ise de esas bulunuş tarihi oldukça eskidir. Gerçekten tarihçesine kısaca bir göz atılırsa :

1847 yılında Almanya'da *Mitscherlich* Sodyum Sülfid metodu ile selüloz istihsalini keşfederek patentini almış ve bu buluşu ile yongaların

H_2SO_3 veya bir sülfite yardımı ile yumuşatılmalarını müteakip mihakini bir şekilde liflerine ayırılmasının mümkün olduğunu ortaya koymuştur.

1880 yılında *Cross*, 4984 numaralı bir İngiliz patentini alarak Sodyum Sülfite'in odunu selüloz istihsaline maksadıyla pişirmede önemli bir madde olduğunu isbat etmiştir.

1885 yılında *Kellner*'de Sodyum Sülfite'in kimyasal bir pişirme maddesi olduğunu belirten bir patent almıştır.

1914 - 1920 yılları arasında yarı kimyasal selülozik madde istihsalinde bazı kombine kimyasal maddelerin kullanılabilmesi açıklanmıştır.

1925 yılında ise *Rue* tarafından çeşitli kimyasal maddelerle yumuşatılmış olan yongaların liflerine ayrılması maksadıyla bugün için dahi selüloz sanayiinde önemli bir alet olan safiha refinörünün ilk şekli icad edilmiştir.

Rue ve arkadaşları tarafından Amerika'nın Madison-Wisconsin şehrindeki Orman Mahsulleri Laboratuvarında yapılmış olan çalışmaların tatbikata intikal ettirilmesi maksadıyla önce tanen istihsaline geyisi ile işlenen Kestane odunları ele alınmış ve tanen ekstraksiyonunu müteakip arta kalan ve oğüne kadar sadece yakılmak suretiyle değerlendirilen artık maddeden lif istihsaline ait denemeler yapılmıştır. Başarılı bir sonuç elde edilince 1932 yılında *Rue* ve çalışma arkadaşları *Wells* ve *Rawling* tarafından bu şekildeki bir değerlendirmeye ait metodun patenti alınmıştır.

Amerika'da 1925 yılındanberi yarı kimyasal selüloz istihsaline ve bunun geliştirilmesi maksadıyla yapılan çalışmalarda özellikle Madison Orman Mahsulleri Laboratuvarı'nın büyük bir payı olduğu görülmektedir. Bu sayede son 10-12 yıllık devre içerisinde bu konuda çok büyük gelişmeler kaydedilmiş bulunmaktadır. Amerikan istatistiklerine göre yılda 1 milyon ton tutarındaki selüloz istihsalinin, yarı kimyasal selüloz istihsaline göre yapıldığı görülmektedir. Gerçekten 1940 yılındanberi yarı kimyasal selüloz istihsalindeki gelişme takip edildiği zaman, 1940 yılında 460 ton olan yarı kimyasal selüloz istihsalinin 1947'de 1.490 ton'a, 1950 yılında 2750 ve 1953 yılında da 3500 ton'a yükseldiği görülmektedir. Halen ise bu miktarın 1 milyon tonun üstünde olduğu tahmin edilmektedir.

1953 durumuna göre Amerika'da 28 fabrikanın yarı kimyasal selüloz metodu ile işletildiği ve bunlardan 22 sinin Sodyum sülfite kimyasal

maddesi kullandığı 6 sınıın da elde edilen yarı kimyasal selülozu ayrıca ağartmak suretiyle işlediği anlaşılmaktadır.

Yarı kimyasal selüloz metodlarının Amerika'da sür'atle geliştirilmesi zaruretinin başlıca sebebini yılda şahıs başına düşen 160 Kg. kâğıt tüketiminin, artımı hızlı olmıyan ve ağaçlandırılmaları zor olan iğne yapraklı ağaç odunlarından istihsalindeki zorluk teşkil etmiş bulunmaktadır. Diğer ekonomik bir sebebi de gün geçtikçe hammadde kaynaklarının fabrikalardan uzakta kalmaları ve transport masrafının artması dolayısıyla kâğıt istihsalinin rentabl olmamaya başlaması teşkil etmektedir. Bu duruma bir çare aramak maksadıyla Madison Orman Mahsulleri Lâboratuvarı'nda yapraklı ağaç odunlarından selüloz istihsalı maksadıyla geniş bir çalışma programı hazırlanmış ve özellikle diğer klâsik selüloz istihsalı metodları ile tatmin edici bir sonuç alınamıyan yapraklı ağaç odunlarından yarı kimyasal selüloz istihsalini mümkün kılabilecek olan metodlar üzerinde durulmuştur. Plânlı bir çalışma sonucunda sür'atle geliştirilen yarı kimyasal selüloz istihsalı tatbikatı sayesinde halen Amerika'da selüloz istihsalinde sadece % 25 oranında iğne yapraklı ağaç odunlarının kullanıldığı ve mütebakisinin yapraklı ağaç odunlarından elde edildiği görülmektedir.

Bu durum Avrupa memleketlerinde de Amerika'dakine bir benzerlik göstermektedir. Nitekim Avrupa'da şahıs başına yılda düşen kâğıt tüketimi sadece 37 Kg. olarak gösterilmekte ve bu miktarın yükseltilememesinin başlıca sebebi hammadde kaynaklarının ve özellikle iğne yapraklı ağaç rezervesinin çok az bulunması dolayısı ile kâğıt endüstrisinin kapasite bakımından genişleme imkânına sahip bulunamaması şeklinde izah edilmektedir. Bu durum dolayısıyla Avrupa'da da imkân nisbetinde yapraklı ağaç odunlarının ve samanın bu maksatla değerlendirilmesi üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Bu hususta Avrupa O.E.C.E. memleketleri olarak Fransa, Almanya ve İtalya bahis konusu olmaktadır. Ayrıca, Holânda da saman işlemek suretiyle karton imâl eden büyük çapta "Coöperative Fabriek Voer Strooverwerking-De Eendracht-" Firmasına ait bir fabrika mevcuttur. Keza İskandinavya'da geniş alan kaplayan Huş ormanları da yarı kimyasal selüloz istihsalinde büyük bir enterese kazanmış bulunmaktadır. Holânda ve Danimarka'da daha ziyade saman işlenmektedir. Belçika ve Fransa'da ise hem saman, hem de yapraklı ağaç odunları bahis konusu olmaktadır.

Yarı Kimyasal Selüloz Elde Etme Metodlarının Avantajlı Tarafları :

Yarı kimyasal selüloz elde etmede özellikle tatbik edilmekte olan Sodyum Sülfite (NSSC) metodu ile şu faydalar sağlanmaktadır :

1) Bu metodla elde edilen selülozik madde randımanı - istihsal edilen maddenin kalitesine bağlı olarak - % 65 ile % 85 arasında bulunmakta, kalite bakımından da tam kimyasal metodlarla elde edilen selülozik madde ile hemen hemen aynı ayarda ve randıman bakımından ise mihaniki suretle elde edilen (mihaniki odun hamuru) selüloza yaklaşmaktadır.

Bununla ilgili olarak şu gerçek ortaya çıkmaktadır ki, yıllar boyunca iğne yapraklı ağaç serveti, kendisinden âzami % 50 selüloz randımanı elde edilebilen metodlarla işlenmek suretiyle miktarlarının azalmasına sebep olmuş ve bu yüzden odun bileşiklerinin geri kalan kısmı, ya artık suları şeklinde derelere ve nehirlere akıtılmış, yahutta en geri bir değerlendirme şekli olarak yakılmıştır.

2) Bu metodla Huş, Kayın, Akçaağaç, Meşe, Okaliptüs, Kızılağaç, Gürgeç, Kavak hibritleri ve ilâh... gibi çok çeşitli yapraklı ağaç odunlarının değerlendirilmesi mümkün olduğuna göre miktarları azalmış bulunan iğne yapraklı ağaç ormanlarını yeniden ağaçlandırmak suretiyle ihya etmek için imkân ve fırsat kazanılmış bulunmaktadır.

3) Yapraklı ağaçlarda artım, iğne yapraklılara nazaran daha hızlı olduğundan, yapraklı ağaç odunlarından hektar başına elde edilen selüloz randımanı da bununla orantılı olarak yüksek bulunmaktadır.

4) Yarı kimyasal selüloz, selülozik maddeye kendine has bir özellik kazandırdığından, lifi maddeler endüstrisinde halen özel bir kategori teşkil etmekte ve bu sebeple de erzats bir madde vasfında mütalâa edilmemektedir.

5) Ekonomik yönden de yarı kimyasal selüloz'un elde etme masrafı diğer kimyasal metodlardakine nazaran daha az bulunmaktadır. Nitekim FAO, Rom 1953 bültenine göre envestisman masrafı çeşitli selüloz elde etme metodlarında aşağıdaki şekilde gösterilmektedir :

Oduñ Selülozu	Envestisman Masrafı
Sodyum sülfid-yarı kimyasal selülozu	20000 - 30000
Sodyum Sülfat-Selülozu	45000 - 60000
Kalsiyumbisülfid-Selülozu	50000 - 60000

6) Artık suları sebebi ile akar suların kirletilmesi mahzuru yarı kimyasal metodlarda diğer kimyasal metodlardakine nazaran daha azdır.

7) İstihsal ameliyesinde kullanılan kimyasal maddelerin geri kazanılması mümkün olmaktadır.

8) Bu metodla işlenen yapraklı ağaç odunları iğne yapraklı odunlarına nazaran çok daha ucuzdur.

Yarı Kimyasal Selüloz Elde Etme Metodlarının Diğer Selüloz İstihsalı Metodları ile Mukayesesi :

Yarı kimyasal selüloz metodunun diğer selüloz istihsalı metodları ile mukayesesi yapmak için çeşitli kimyasal maddelerin odunun bileşikleri üzerine olan etkisini kısaca açıklamak gerekmektedir.

Selüloz elde edilmesinde bilindiği üzere iğne yapraklı ve yapraklı ağaç odunları kullanılmaktadır. Odun bileşikleri bakımından bu iki çeşit hammaddeyi karşılaştırdığımız zaman konifer odunlarında Hemi-selüloz'un az ve lignin'in çok olduğu, buna karşılık yapraklı odunlarında ise bunun aksine Hemiselüloz'un çok ve lignin'in az bulunduğu görülmektedir. Aşağıdaki cetvelde heriki odun çeşidi, gerek bu bakımdan, gerekse önemli bazı özellikleri yönünden kıyaslanmış bulunmaktadır :

Odun Bileşikleri ve Bazı Önemli Özellik'eri	İğne Yapraklılar		Yapraklılar	
	%		%	
Selüloz (Cross Bevan metodu-na göre)	%	55 - 61	%	58 - 64
Hemiselüloz (Pentozan)	%	8 - 13	%	18 - 25
Lignin	%	25 - 32	%	17 - 26
Kuru odun özgül ağırlığı (Kg/Cm ³)		336 - 416		352 - 560
Ortalama lif uzunluğu		2,5 - 5 mm.		0,6 - 2 mm.

Bu duruma göre yapraklı ağaç odunlarından klâsik selüloz elde etme metodları ile selüloz istihsalı mümkündür. Ancak yapraklı ağaç odunlarındaki Hemi selüloz, kimyasal maddelerin etkisi ile büyük ölçüde çözüldüğünden selüloz randımanı düşük olmaktadır. Bu mahzuru ortadan kaldırmak üzere, gerek odunun içerisindeki Hemi selüloz'un büyük bir kısmını koruyabilen, gerekse esasen lignin miktarı az olan yapraklı odunlarındaki lignin'e mutedil bir etki aypan bir kimyasal maddenin bulunması gerekmiştir.

Bu konu üzerinde özellikle Amerika'nın Madison Orman Mahsul-leri Laboratuvarı'nda geniş ölçüde araştırmaların yapıldığı ve çok çe-

sitli kimyasal maddelerin odun üzerindeki etkilerinin etüd edildiği görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre, yapraklı ağaç odunları bilinen klâsik selüloz istihsalı metodlarına göre işlendiği takdirde % 50, yarı kimyasal metodlarla ise % 75 miktarda randıman vermektedirler. Çeşitli yarı kimyasal metodlar arasında yapılan kıyaslama sonucunda ise, yarı kimyasal selüloz istihsalinde bisülfite maddesi kullanıldığı takdirde nöytr Sodyum sülfite ve alkali kullanan yarı kimyasal selüloz metodlarına nazaran odunun bileşiklerinden olan Lignin'in daha çok ve Hemi selüloz'un ise daha az miktarda çözeltildiği görülmektedir. Ayrıca Sodyum sülfite çözeltisinin, alkali çözeltisine nazaran Lignin maddesini daha çok miktarda çözelttiği anlaşılmaktadır. Nihayet Sodyum hidroksit alkali maddesi ile yapılan bir pişirmede ise lignin daha az ve fakat selüloz daha çok miktarda çözeltiye geçmektedir.

Yarı kimyasal selüloz istihsalı metodları ile elde edilen selülozik maddelerin renk bakımından olan mukayesesi yapıldığı takdirde alkali maddeleri ile oldukça koyu bir selüloz, buna karşılık bisülfite metodu ile ise arzu edilen açık renkte bir ürün elde edilebilmekte ve fakat istihsalde kullanılan tesis ve cihazların aside dayanıklı maddelerden yapılmış olması gerekmektedir. Bu maksatla sodyum sülfite nöytral maddesi kullanıldığı takdirde ise açık renkte bir mahsul elde edilmekte ve ortam nöytral olduğu için ameliye bilinen cihazlarda yapılabilmektedir.

Böylece Madison Lâboratuvarı araştırmaları ve endüstriyel tatbikatın sonuçlarına göre, Sodyum sülfite kimyasal maddesinin, yapraklı ağaçlardan yarı kimyasal selülozun elde edilmesinde en iyi bir sonuç verdiği anlaşılmakta ve bunun gerekçesi olarak da yapraklı ağaçlarda bol miktarda bulunan Hemi selüloz fraksiyonunun, Sodyum sülfite maddesi tarafından çok az bir miktarda tahrip edilmesi gösterilmektedir.

Yapraklı Ağaç Odunlarından Elde Edilen Yarı Kimyasal Selüloz'un Özellikleri :

- 1) Yapraklı ağaç odunu yarı kimyasal selülozu diğer selüloz tiplerine kolaylıkla katılabilmektedir.
- 2) Yüksek Hemi selüloz muhtevası dolayısı ile öğütme ameliyesinde süratle hidrate edilebilmekte ve bu da liflerinin yekdiğerine iyice bağlanmasını ve binnetice kâğıdın mukavemet vasıflarının süratle yükselmesini sağlamaktadır.
- 3) Yarı kimyasal selülozun bazı mukavemet vasıflarının ağırtma yolu ile yükseltilmesi mümkün olmaktadır.

Yarı kimyasal (Sodyum sülfite) selülozunun beyazlatılmış ve beyazlatılmamış olanlarının özellik farkları aşağıda gösterilmiş bulunmaktadır:

	Ağartılmamış Madde	Ağartılmış Madde
Öğütme süresi (Dakika)	35	20
Öğütme derecesi	35	36
Patlama mukavemeti	137	146
Sürekli yırtılma mukavemeti	0,79	1,09
Çekme mukavemeti (Kg)	9	8,3
Çift kat'ama mukavemeti	600	550

Yapraklı Ağaç Odunlarının Yapısının Tesiri :

Sodyum sülfite'in yapraklı odunlarında iyi sonuç vermesinin sebebi, bir yandan bu kimyasal maddenin yapraklılar için en uygun bir pişirme maddesi oluşu, diğer taraftan da odunun kimyasal ve morfolojik yapısının yarı kimyasal selüloz elde edilmesine müsait bulunuşudur.

1) Özgü ağırlığı ve lignin muhtevası yüksek olan, meselâ Meşe gibi ağaç odunları daha az mukavim ve renk bakımından daha koyu bir selüloz,

2) Hafif ve lignini az olan, meselâ Kavak gibi odunlar ise nisbeten açık renkli ve mukavemet özellikleri iyi bir selüloz vermektedirler.

3) Özgül ağırlığı yüksek ve lignin muhtevası orta derecede olan meselâ Huş gibi ağaç odunlarından, yukarıda adı geçen odun türleri renklerinin arasında kalan ve fakat mukavemet değerleri çok iyi olan bir selüloz elde edilmektedir.

4) Karışık odunlardan yapılan bir Sodyum sülfite pişirmesi sonunda ise, rengi, koyu ve açık odunların oranına bağlı olarak, ağartılabilen bir selüloz elde edilmektedir.

İstihsal edilen yarı kimyasal selüloz'un randımanı, ligninin veya selüloz'un bertaraf edilmesi, kullanılan kimyasal maddelerin sarfiyatı, 170° C deki pişirme süresi gibi çeşitli faktörler gözönünde tutularak 50 ağaç odunu üzerinde araştırma lâboratuvarlarında yapılmış olan deneyler sonucunda yapraklı odunları iki kategoriye ayrılmaktadır.

I. ci grup : Yüksek değer rakamları (endis) veren ağaç odunları : Titrekavak, Huş, Kayın, Akçağaç, Kestane.

II. ci grup : Düşük değer rakamları (endis) veren ağaç odunları : Kızılağaç, Meşe.

Temperatürün Randımana Tesiri :

Yarı kimyasal selülozun elde edilmesinde ulaşılmaması gereken gaye, ligninin azami miktarını bertaraf etmek, buna mukabil pentozamı asgari bir derecede çözeltmektir. Belirli bir randıman elde etmede tatbik edilen temperatür derecesi, bu iki gayeye ulaşmayı sağlamaktadır. Meselâ temperatür 220° C olarak tatbik edildiği takdirde randıman % 70; 200° C olduğu zaman % 75 ve 190° C de ise % 85 olmaktadır.

Sodyum Sülfid Çözeltisi Konsentrationunun Etkisi :

170° C de takriben 60 g/litre lik konsentration, optimal bir konsentration olarak gösterilmektedir. Bu şartlar altında yapılan pişirmede lignin miktarı arzu edilen asgari miktarda çözülmüş bulunmakta, Sodyum sülfid konsentrationu yükseltildiği takdirde ise ligninin çözülmesine ait diyagramda hafif bir yükselme görülmektedir.

Vakumun Etkisi :

Odunun içerisindeki havanın boşaltılması suretiyle kimyasal maddenin oduna nüfuz etme sürati artmakta, diğer taraftan da hava oksijeninin mevcut olmayışı dolayısı ile pişirme esnasında maddenin oksidasyonu önlenmiş bulunmaktadır. Bu tedbir sayesinde ayrıca açık renkli bir mahsulün de elde edilmesi mümkün olmaktadır.

Kabuk Soymanın Etkisi :

Kabuğun mevcudiyeti, beyazlık derecesini önemli bir şekilde düşürmektedir. Kabuğun iki türlü etkisi görülmektedir. Birisi ihtiva ettiği tannin dolayısı ile rengi koyulaştırmakta, diğer taraftan da yongaların öğütülmesi sırasında sayısı pek çok olan renkli benek ve lekelerin madde içerisine öteye beriye yerleşmesine sebebiyet vermektedir. Bu bakımdan açık renkli bir maddenin elde edilmesi istenildiği takdirde yapraklı ağaç odunlarının kabuklarının giderilmesi gerekmektedir.

Yongaların Dimensiyonunun Tesiri :

Aşağıdaki yonga dimensiyonları ile araştırma laboratuvarlarında deneyler yapılmış,

- a) 5 No. lu kalburdan geçip 10 No.luca tutulan yongalar
 b) 20 " " " 40 " " "
 c) 60 " " " 80 " " "

Neticede lignin ve pentozanların bertaraf edilmesi süratinin talaş büyüklüğüne tabi olmadığı görülmüştür.

Yarı Kimyasal Selüloz Metodunun Uygulanma Şekli :

Sodyum Sülfid maddesi ile yarı kimyasal selülozun elde edilmesinde kullanılan tertibat basittir.

- a) Sodyum sülfid çözeltisinin hazırlanacağı bir karıştırıcı,
 b) Yongalama makinesi ile irtibatı olan bir kabuk yontma makinesi,
 c) Bir pişirme kazanı,
 d) Bir rafinör,
 e) Bir iki yıkama kabı,
 f) Birkaç tane çözelti kabı.

1 — Kimyasal Madde :

Kimyasal madde % 10 luk Sodyum sülfid olup buna Sodyum karbonat veya Sodyum bikarbonat katılmak suretiyle pH sı ayarlanmakta ve böylece pişirme süresince nöytr bir pH : 7 elde edilmektedir. Çözeltinin miktarı takriben % 120 (Odun üzerinden hesap edilmiş), yahutta (% 12 Na₂SO₃) tür.

Sodyum sülfid'in temin edileceği iki kaynak mevcuttur.

a) Fenol fabrikaları. Bu fabrikalarda Sodyum Sülfid tali bir mahsul olarak meydana gelmektedir. Bu sodyum sülfid yeniden kristallendirilerek temizlenmekte ve kurutulduktan sonra da ufaltılmaktadır. Bu madde ekseriya % 93-95 susuz sülfid, % 3 Sodyum Karbonat, % 0,5 rutubet ve % 0,5 demir oksit ihtiva etmektedir.

b) Sodyum sülfid çözeltisinin diğer elde edilmiş şeklinde Sodyum karbonat (Soda) ile SO₂ kullanılmaktadır ki bu sonuncu madde kükürdün veya piritin yakılması suretiyle elde edilir.

2 — Odunun Hazırlanması :

Yapraklı ağaç odunlarının kabukları, koniferinkilere nazaran daha zor giderilebilmektedir. Ağartılmış olan selüloz elde edilmesi bahis

konusu olduğu zaman kabukların giderilmesinin şart olduğunu tecrübeler göstermiş bulunmaktadır.

Bir metoda göre selüloz odunları buhar etkisi olan bir tünelin içersine konularak kabukların yumuşaması sağlandıktan sonra kabuk soyma makinelerine sevkedilmektedir.

Diğer bir metoda göre de kesilecek olan ağaçlar kimyasal maddelerle muamele edilmekte ve böylece kabukların soyulması kolaylaşmaktadır*. Selüloz odunlarının depo edilmeden önce kabuklarının soyulması, süratle kurumalarını ve mikro organizmalara karşı dayanıklılıklarının artmasını sağlamaktadır.

3 — Yongaların Elde Edilmesi :

Yapraklı ağaç odunları konifer odunlarına nazaran sert olduklarından bu maksatla kullanılacak olan yongalama makinelerinin kuvvetli ve bıçaklarının sağlam ve kusursuz olması gerekmektedir. Bu maksatla 8 yahutta 10 bıçak ihtiva eden yongalama makineleri tercih edilmektedir. Yongaların mütecanis uzunlukta ve 12 ilâ 16 mm. olması şart bulunmaktadır.

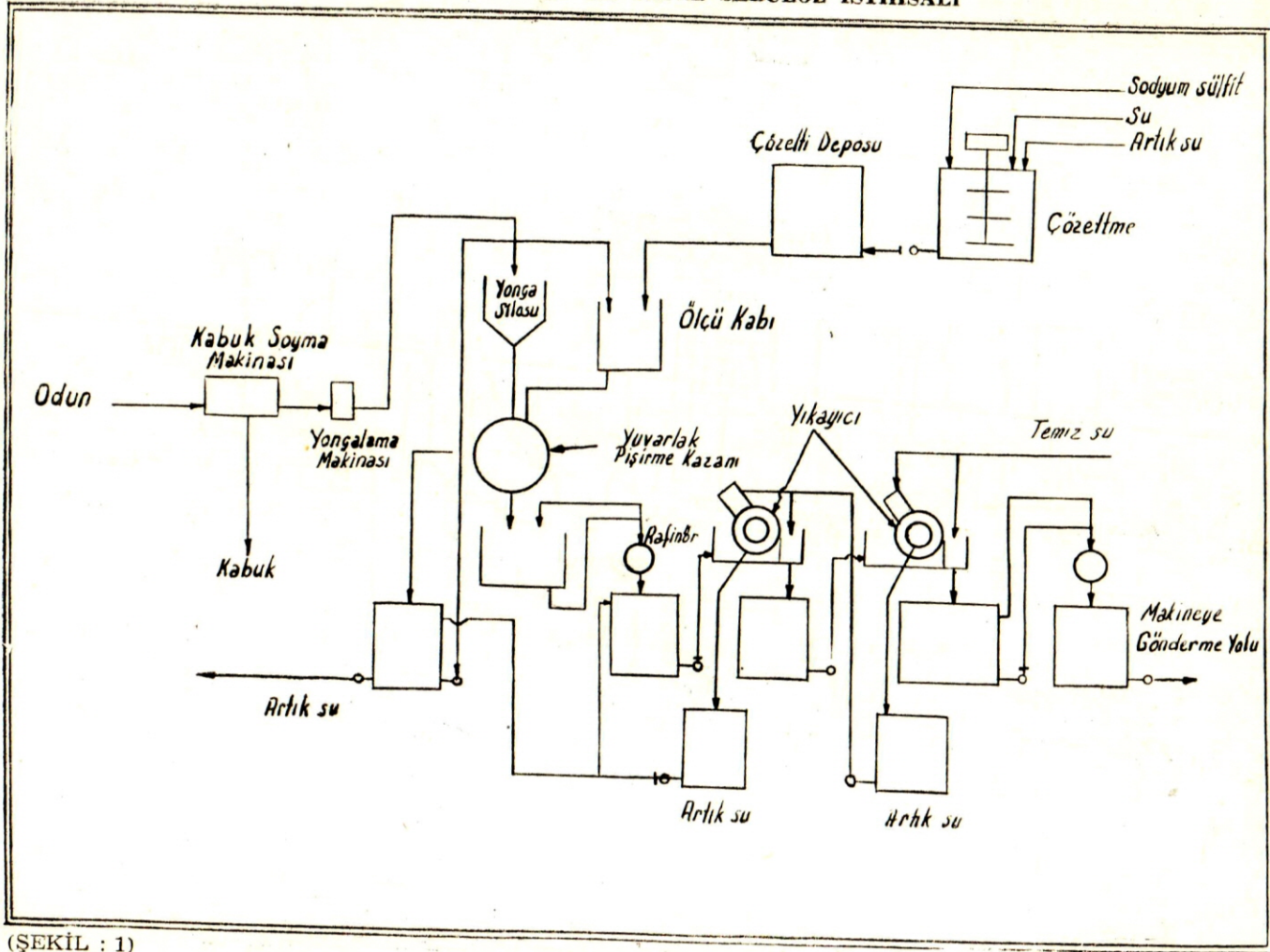
4 — Pişirme :

Bu maksatla üç tip kazan kullanılmaktadır .

1 — 40 Cm³. hacminde yuvarlak döner kazanlar. Bu kazanlar direkt buhar yardımı ile ısıtılmaktadır. Pişirme süresi 162-170° C temperatürde olmak üzere 4-6 saattir. Pişirilmiş olan madde bir tekneye boşaltılmakta ve oradan da elevatörler vasıtası ile rafinörlere sevk edilmektedir. Elevatör yerine pompa da kullanılabilir. Bunun faydası, bir taraftan yongalar sıcaklığını uzun zaman muhafaza edebilmekte diğer taraftan da bu maksatla transport sisteminin bakımı elevatörlere nazaran daha kolay olmaktadır. Pişirmede diğer tip kazanlar da kullanılmakta ise de, yuvarlak kazanların bakım masrafının daha az olduğu söylenmektedir (Şekil : 1)

*) 1/7/1964 te Eaden Eaden'de akdedilen Selüloz ve Kâğıt Kimyagerleri ve Mühendisleri Birliğinin Kongresinde Direktor Dr. Ing. O. Moldenhauer tarafından yapılan bir tebliğde yeni bir tertibat sayesinde yapraklı ağaç kabuklarının % 15 kabuk maddesi kalmak suretiyle süratle soyulabileceği bildirilmiş bulunmaktadır.

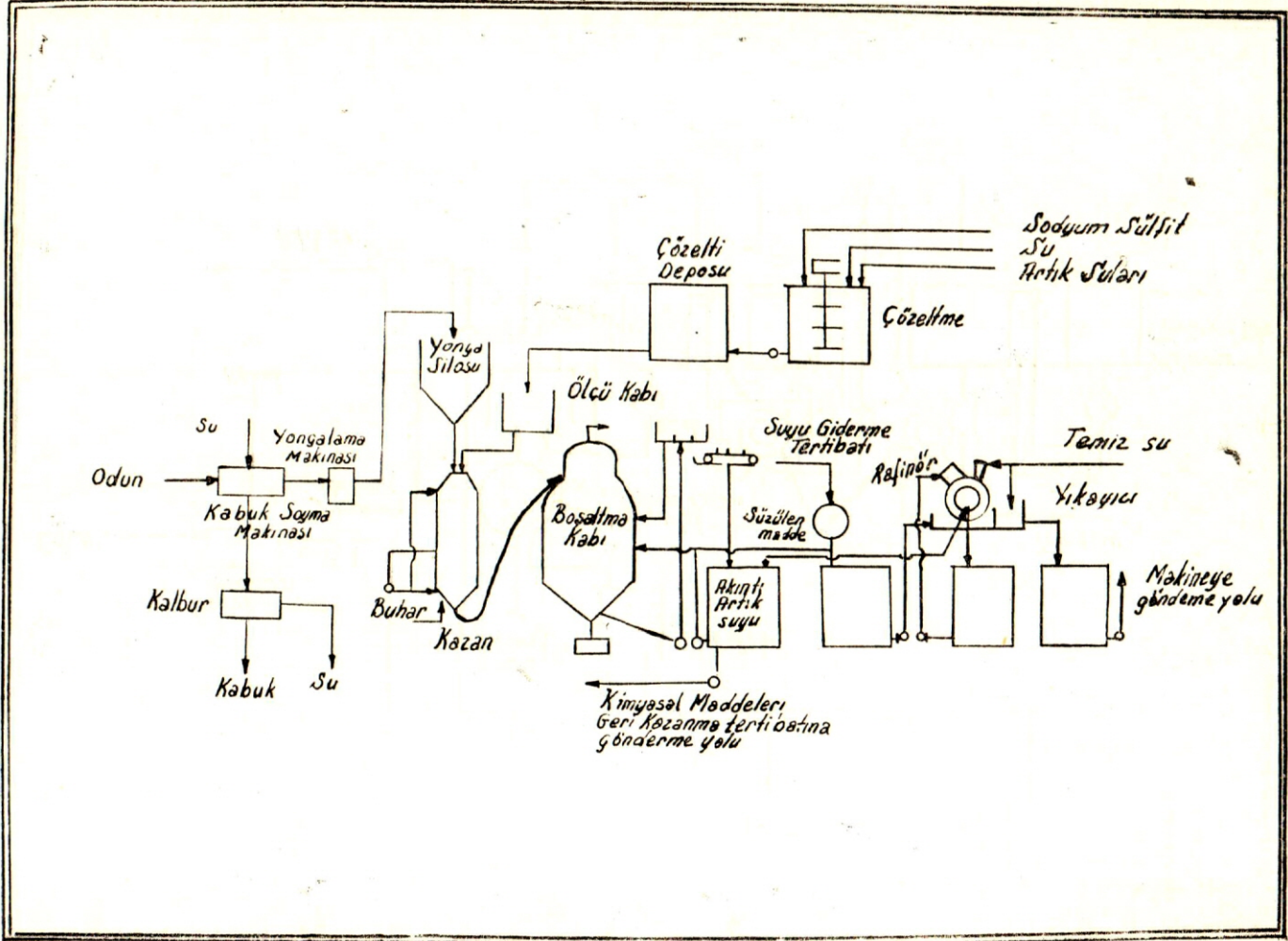
YUVARLAK KAZANDA YARI KİMYASAL SELÜLOZ İSTİHSALI



(ŞEKİL : 1)

(Paper Mill News, 21/3/1953)

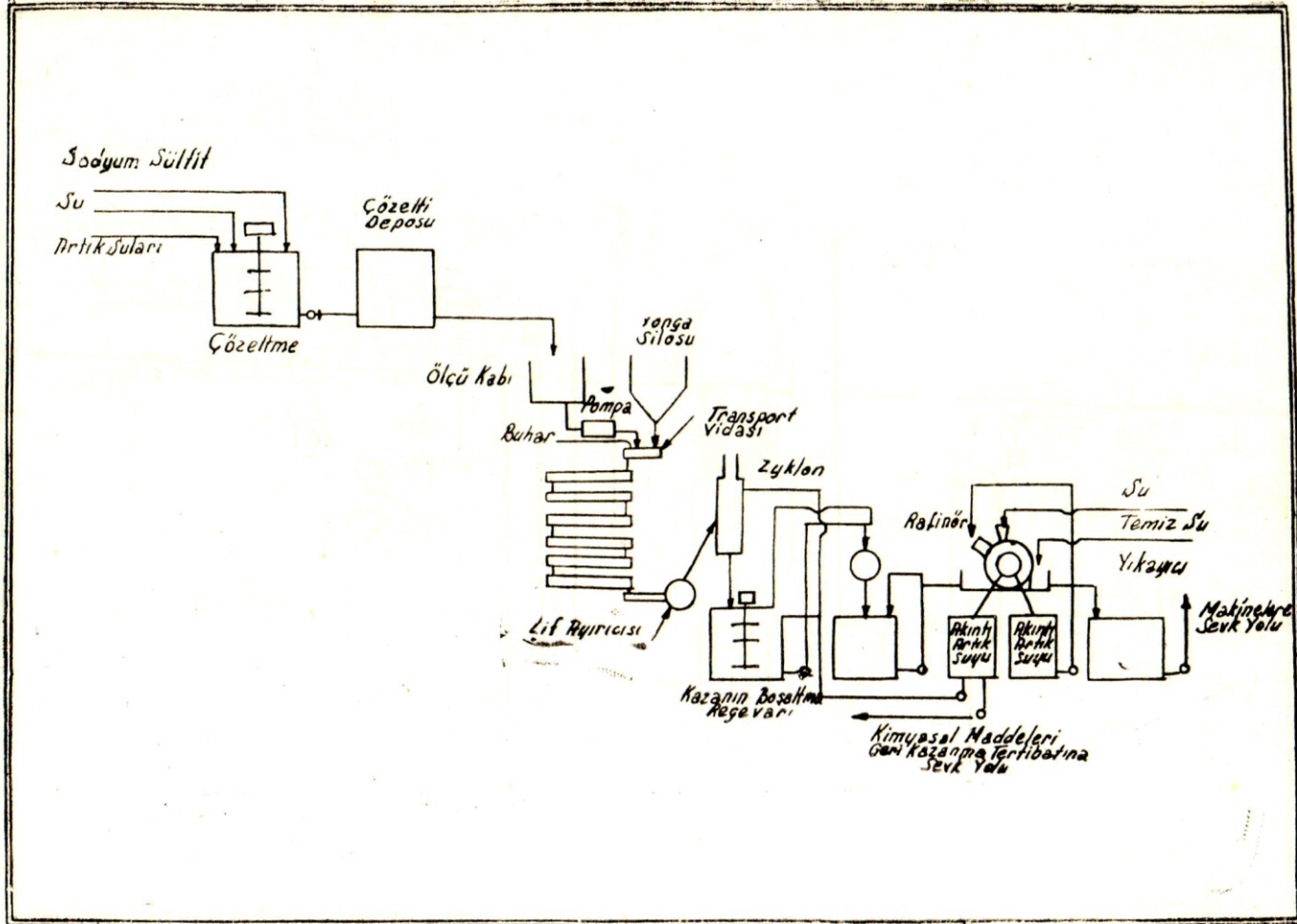
DİKEY KAZANDA YARI KİMYASAL SELÜLOZ İSTİHSALI



(ŞEKİL : 2)

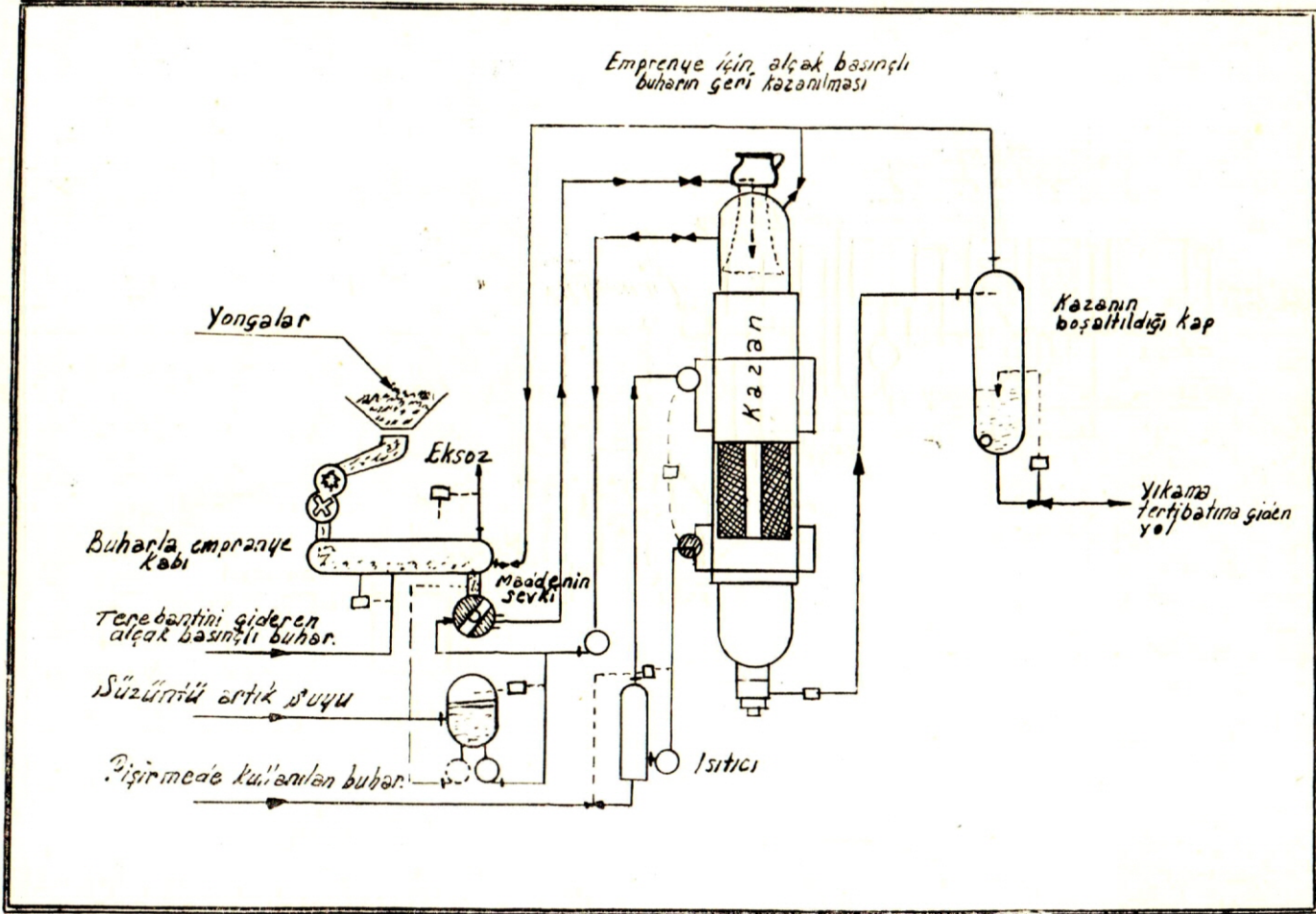
(Paper Mill News, 23/3/1953)

BORULU KAZANDA YARI KİMYASAL SELÜLOZ İSTİHSALI



(ŞEKİL : 3)

KAMYR KAZANINDA YARI KİMYASAL SELÜLOZ İSTİHSALI



(ŞEKİL : 4)

(Kamur Bulletin, April 1981)

2 — Dikey ve daha ziyade Kalsiyum bisülfid selülozunun istihsalinde kullanılan kazanlar da bu maksatla kullanılmaktadır. Bu tip kazanların direkt veya endirekt ısıtma tertibatı olanları bulunduğu gibi, pişirme çözeltisini sirkülasyon pompaları vasıtası ile dışarıya alıp ısıtarak içeriye sevkeden tertibatı olanları da vardır. Bu tip kazanların avantajları tarafı, basıncın ani olarak düşürülmesi suretiyle yapılan boşaltma sırasında pişirilen maddenin — liflere ayırma tertibatına gönderilmeden önce — kolaylıkla liflerine ayrılmasını sağlamasıdır. Kazan muhteviyatı, pişirmenin bitiminde kazanda mevcut olan bir miktar basınç yardımı ile toplama kaplarına boşaltılabilmektedir (Şekil : 2).

3 — Kontinü sistemde işleyen borulu kazanlar. Bunlara “Chemipulpers” de denilmektedir. Bu sistemde reaksiyonun olduğu yer 2-8 gibi müteaddit horizontal borulardan ibarettir. Boruların sayısı, istenilen pişirme süresine bağlı olarak ayarlanabilmektedir. Pişirme süresi de 4-45 dakika arasında değişmektedir. Pişen madde bir transport vidası vasıtası ile lif ayırma tertibatına sevk edilebilmektedir. Kimyasal madde, basınç bölgesinde yongaları çok iyi ve süratli bir şekilde ıslattığından pişirme süresi kısaltılmış olur (Şekil : 3).

Diğer bir kontinü sistemle çalışan pişirme kazanı da İsveç’de yapılmış ve Avrupa’da müteaddit yerlerde kullanılan “Kamyr” adındaki bir kazan tipidir (Şekil : 4).

Kazan Tiplerinin Seçilmesi :

- 1) Maddenin arzu edilen kalitesine ulaşılmasına ve
- 2) elde edilecek maddenin miktarına bağlı olarak değişmekte olup bunun için genel bir kaide vazedilmemektedir.

‘Günlük kapasitesi 60 ton’dan (ağartılmamış selüloz) az olan fabrikalarda yuvarlak döner kazanlar kullanılmakta, 60 tonun üstünde olanlarda ise vertikal yahutta borulu kazanlar (kontinü olarak işleyen) tercih edilmektedir. Ağartılmış selüloz istihsalinde ise elde edilecek miktarın yüksekliği nazarı itibare alınmaksızın yuvarlak yahutta vertikal kazanlar kullanılmaktadır.

5 — Liflere Ayırma :

Pişirmenin sonunda odunun içerisinde mevcut olan bağlayıcı maddeler tamamen veya kısmen çözüldükleri için lif manzumesinde bir gevşeme meydana gelmekte ve bu bakımdan liflerin herhangi bir zarara uğ-

ramadan yekdiğerinden ayırılması gerekmektedir. Bu işlem yarı kimyasal selüloz metodunda safihali öğütücü (Scheibenmahler) yardımı ile yapılır. Bunun için de kazandan çıkan madde biri sabit duran diğeri dönen safihaları ihtiva eden bu değirmende liflerine ayrılır. Önemli rafininör tipleri olarak Bauer, Sutherland, Sprout-Waldorn, Asplund ve Curlator ve ilâh... bahis konusu olmaktadır.

Liflere ayrılmada etkisi olan faktörler şunlardır :

Rafininörlerde kalma süresi, maddenin temperaturü, su muhtevası, rafininör safihalarının sürati, rafininör yüzeylelerinin çeşidi. Bütün bu faktörler farklı sonuçların alınmasına sebep olmaktadırlar.

6 — Yıkama :

Liflerine ayrılmış olan madde bunu müteakip yıkanır, tasnif edilir, teksif edilir ve depolanır. Sınıflandırma ve ayıklamadan arta kalan maddeler ekseriya küçük rafininörlerde tekrar bir didiklemeye tâbi tutulduktan sonra depolanmaktadır. Bu suretle elde edilmiş olan madde son olarak ağartılma ameliyesine tâbi tutulmaktadır.

7 — Ağartma :

Madde kullanış yerine göre iki suretle ağartılmaktadır.

1 — Tek kadelemi ağartma : Bu maksatla Sodyum veya potasyum hipoklorit yahutta Sodyum peroksit kullanılmaktadır. Bu tip ağartmada % 60-70 ağartma derecesi ile yetinilmektedir. Ağartma sonunda mahsulün mukavemet özelliklerinde pek az bir azalma görülmekte ve bu emsaller, ağartılmamış olan maddeninkine benzemektedir. Böyle bir ağartma ile pratik olarak, lifleri boyayan maddeler — Hemi selüloz bertaraf edilmeksizin — okside edilmekte veya indergendirilmektedir.

2 — İki kademeli ağartma : Bu tip ağartmada madde klor ile muamele edilerek lignin kısmen suda kısmen de alkalide çözülebilir bir duruma getirilmektedir.

Madde yıkandıktan sonra (Klorlignin) az bir miktardaki alkali ile çözülmekte ve tekrar yıkamayı müteakip de (Kalsyum hipoklorit) ile ağartmaya tâbi tutulmaktadır.

Bu metod ile herne kadar % 90 bir beyazlatma derecesi elde edilir ise de randıman düşmekte ve % 55-65'e inmektedir. Buna karşılık ağar-

ülmiş olan yarı kimyasal selülozun mekanik özelliklerinde belirli bir iyileşme görülmekte ve böylece elde edilen mahsul, iğne yapraklı ağaç odunlarından sülfite metodu ile elde edilen selüloz ile mukayese edilebilecek bir duruma gelmektedir.

Sodyum sülfite metodu ile elde edilen yarı kimyasal selüloz az klor sarfettiğinden ağartılmış olan maddenin mukavemet özellikleri, bisülfite metodu ile elde edilmiş olan yarı kimyasal selülozunkinden daha yüksek olmaktadır. Diğer taraftan sülfite metodu ile elde edilen yarı kimyasal selülozun ağartılmasında kullanılan Klor miktarı, Sodyum sülfite yarı kimyasal selülozuna nazaran iki misli olmaktadır.

Aşağıdaki tablo, Sodyum Sülfite yarı kimyasal selülozunun, özellikleri bakımından iğne yapraklı ağaç odunlarından Sülfite metodu ile elde edilen selüloz ile olan kıyaslanmasını göstermektedir. (C. William Convers-Paper Mill News 21/3/1953) den alınmıştır.

	Beyazlık	Patlama	Sürekli	Katlanma
	Derecesi	Mukavemeti	Yırtılma	Mukavemeti
	%	%	%	%
İğne yapraklı ağaç odunlarından elde edilen ağartılmış Selüloz (Sülfite selülozu)	85	100	100	100
Titrek Kavak odunu				
Yarı Kimyasal Selülozu				
Ağartılmamış	48	90	100	30
Kalsiyum hipoklorit ile yarı ağartılmış (Tek kademeli)	75	90	90	50
Sodyum hipoklorit ile yarı ağartılmış (Tek kademeli)	72	100	100	75
Tamamile ağartılmış (Üç kademeli)	84	115	125	75
(Kayın, Huş ve Akçağaç) odunları karışımından elde edilen yarı kimyasal selüloz				
Ağartılmamış	49	65	125	10
Kalsiyum hipoklorit ile yarı ağartılmış (Tek kademeli)	76	65	110	10
Sodyum hipoklorit ile yarı ağartılmış (Tek kademeli)	73	75	125	10
Tamamile ağartılmış (Üç kademeli)	85	110	105	75

8) Kimyasal Maddelerin Geri Kazanılması :

Artık sularında bulunan Sodyum sülfid'in geri kazanılması maksadıyla sayısı pek çok araştırmaların yapılmış olduğu ve bunlardan bir kısmının henüz deneme safhasında, bir kısmının da piyasada tatbik edilmekte bulunduğu görülmektedir.

Sodyum sülfid metodu ile selüloz istihsalinde meydana gelen süzüntü sularında pek az organik maddeler bulunmakta olup, beher ton elde edilen maddede, alelâde bisülfid selülozunda meydana gelenlere nazaran hacim bakımından üç defa daha azdır.

Kimyasal maddelerin geri kazanılmasında dört ayrı metod teklif edilmiştir.

a) İyon mübadelesi metodu. b) Sodaya çevirme metodu. c) Na_2S in çevrilmesi metodu, 2) Oksidasyon metodu.

a) *İyon Mübadelesi Metodu* : Süzüntü sularının buharlandırılması ve fırında yakılması suretiyle elde edilen madde çözülmektedir. % 83 Na (Na_2S olarak) ve % 10 Soda ihtiva eden bu yeşil çözelti iyon değıştiricilerine gönderilerek % 95 Na ve % 84 S geri kazanılmaktadır. İyon değıştiricileri H_2SO_3 yardımı ile yenilenmektedir.

b) *Sodaya Çevirme Metodu* : Teksif edilmiş akıntı sularının yanması sırasında indirgeme yoluyla meydana gelmiş olan Na_2S maddesi bikarbonat ilâvesiyle sodaya çevirmektedir. Çözeltideki soda da CO_2 yardımı ile bikarbonat'a çevirmekte ve bundan da SO_2 sevki ile Na_2S elde edilmektedir. Gerekli SO_2 gazı ise Na_2S 'e CO_2 ve SO_2 sevki ile meydana gelen H_2S 'in yakılması suretiyle sağlanmaktadır.

c) *Na_2S 'in Çevrilmesi Metodu* : Bu metod direkt olarak Na_2S 'i SO_2 yardımı ile sülfid haline çevirme esasına dayanmaktadır. Basit bir metod olan ve ilerisi için vadedici bir durumda bulunan bu metodun deneme safhasında olduğu bildirilmektedir.

d) *Oksidasyon Metodu* : Bu metotta Na_2S , oksidasyon yolu ile sodyum sülfid veya sodyum sülfat'a çevirmektedir. Nitekim normal temperatur ve atmosfer basıncı altında Na_2S maddesi sodyum sülfid'e, yüksek temperatur ve yüksek basınç altında da tamamıyla okside olmak suretiyle sodyum sülfat'a dönmektedir.

Kimyasal maddelerin geri kazanılması işlemi özellikle Sodyum sülfid ile hem kraft selülozu ve hem de yarı kimyasal selüloz istihsal edilen

fabrikalarda önemli bir husustur. Her iki durumdada kimyasal maddelerin geri kazanılması işi, önce süzüntü sularının buharlama yoluyla teksif edilmesi, sonra da teksif edilmiş olan puvatanın % 70 kuruluk derecesine kadar yakılması su retiyile yapılmaktadır. Kraft ve sülfite artık sularının yakılması ile elde edilen eriyik Na_2S ve Soda ihtiva etmektedir.

Yarı Kimyasal Selüloz'un Kullanış Yerleri :

Takriben 20 yıldanberi devam eden çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre, Sodyum sülfite metodu ile istihsal edilen yarı kimyasal selüloz, pişirme durumuna ve sonradan tabii tutulduğu muamele tarzına bağlı olarak aşağıda gösterilen yerlerde değerlendirilme imkânlarına sahip bulunmaktadır.

a) *Ağartılmamış olarak* : Bu tip yarı kimyasal selülozdan koyu renkli kartonlar yapılmaktadır. Bu kartonların özelliği sert oluşları ve bu sebeple her çeşit ondüleli kâğıtların imâline elverişli bulunmasıdır. Bu tip mamulâtın özellikle Amerika'da harpten sonrâ çok ileri bir safhaya getirilmiş bulunduğu görülmektedir. Nitekim elde edilen kartonların özelliklerinin çok iyi bir durumda bulunmaları sebebi ile bunların daha ziyade pahalı ambalaj materyeli olan odun, tenekesi vesaire yerine kullanılabilirdikleri anlaşılmaktadır. Ağartılmamış yarı kimyasal selüloz bundan başka izolasyon levhaları imâlinde ve kibrit sanayiinde de kullanış yeri bulmaktadır.

1941-1952 Dünya karton istihsal istatistiklerine göre alelâde saman selülozundan yapılan kartonların yerini yarı kimyasal selülozdan elde edilen kartonların aldığı ve bu sebeple kireç yardımı ile istihsal edilen saman selülozu devrinin adeta tarihe karıştığı görülmektedir.

b) *Yarı Ağartılmış Bir Madde Olarak* : Huş odunundan mukavemet özellikleri Lâdin Sülfite Selülozuna % 90 oranında erişen bir kimyasal selüloz istihsalı mümkün olmaktadır. Böyle bir madde tam ağartılmış selüloz'a ihtiyaç olmıyan yerlerde ve keza diğer selülozlarla karıştırılmak suretiyle kullanılabilir. Muhtemelen gazete kâğıtlarının yarı kimyasal selülozdan en çok kullanılacağı bir saha olacağı söylenmektedir. Zira bu selüloz randıman bakımından mihaniki odun hamuruna, özellikleri bakımından da sülfite selülozuna yaklaşılmaktadır.

c) *Tam Ağartılmış Bir Madde Olarak* : Bu tip selülozda beyazlık derecesi % 90'a erişebilmekte, mihaniki özellikleri fevkalâde bir durum göstermekte, diğer selülozlarla karıştırılabilmekte, boyanmakta ve tutkal-

lanabilmektedir. Usulu gereğince istihsal edilip işlendiği takdirde İskandinavya "Kraft" selülozu ile aynı ayarda olduğu ve hatta iğne yapraklı ağaç odunlarından bisülfite metoduna göre elde edilen selülozdan da daha değerli olabileceği anlaşılmaktadır. Bunun bir neticesi olarak beyazlatılmış yarı kimyasal selüloz hemen hemen tek mil kâğıt çeşitlerinin imâlinde kullanılabilir. Zira yapraklı ağaç odunlarının lifleri kolaylıkla diğer tip selülozlarla karıştırılabilir. Yarı kimyasal selüloz üzerine yapılan araştırmalardan elde edilen bilgi müvacehesinde yapraklı ağaç odunlarının liflerinin kısa ve hem selüloz muhtevalarının yüksek oluşları dolayısı ile ikinci derecede kaliteli bir madde olduğu hakkındaki bundan 10-15 yıl önceki kanaat bugün artık tamamen değişmiş bulunmaktadır.

Özet olarak denilebilir ki, yapraklı ağaç odunları yarı kimyasal selülozu sadece çok değerli karakteristik özellikleri ile değil, aynı zamanda bir çok yönleriyle iğne yapraklı ağaç odunları selülozu yerine geçebilecek bir hüviyet kazanmış bulunmaktadır. Şöyle ki :

- 1) Yarı kimyasal selüloz ucuz ham maddelerden elde edilebilmektedir.
- 2) Yapraklı ağaç ormanlarının yeniden ağaçlandırılması iğne yapraklılarınkine nazaran daha kısa bir zamanda olabilmekte ve saha ünitesi bakımından selüloz randımanı da daha yüksek bulunmaktadır.
- 3) Selüloz randımanı yarı kimyasal selülozda önemli derecede yükseltilmektedir.

Darmstadt, 1964.

L İ T E R A T Ü R

1. Rue, J. D. Wells, S. D. Rawling, F. G. and Staidl, J. A. : A Semichemical Pulp Process. Paper Trade J. Sept. 23. 1962; ve FPL Rept. No. R. 22.
2. Chidester, G. H. : —Procédé mi— Chimique. Forest Products Lab. Rep. 2-4 mai 1945. Paper Trade J. 129, No 20, 17/11/1949.
3. Eberhardt, Lee E. : Défibreur Bauer. Paper Trade J. 22/6/1950.
4. Porter Richard W. : Description de fabrique (Green Bay, Wis.) The Paper Ind. and The Paper World, Sept. 1950.
5. Percy, Hendi J. : Procédé mi-chimique au sulfite neutre. Paper Trade J. 30/11/1950.
6. Description de fabrique (Green Bay, Wisc.) Pulp and Paper Jan. 1951.
7. Défibreur Sprout Waldron, Paper Mill News 7/4/195 1.

8. Holzzellstoff-Herstellung. Wochbl. für Papirer fabr., Dez. 1951.
9. New plants and facilities underway in 1951. (Includes several semichemical installations) Chem. Eng. 59, No 2, 175-87, Feb. 1952.
10. See Rhinclander run. ((Describes plans for 40-t Semichem plant). Pulp and Paper 26, No 9, 26-8, 30, 32, 36-8, 40, Aug. 1952.
11. **Adams, Daniel O. and Tennant, James L. :** Jr. Semichemical pulps-Strength-Sheet density studies. TAPPI 35, No 6, 58 A, 60 A, 62 A, June. 1952.
12. **Baker, W. E. Byror. :** Neutral Sulfite effluent; possible methods for recovery and use. Pulp and Paper 26, No 5, 42-44 May. 1952.
13. **Bouchayer, H. :** Semichemical pulps of high brightness. Ann. Inst. Polytechnique Grenoble, No spécial 155 - 64, 1952.
14. **Bouchayer H. and Laurent S. :** Pulps from hardwoods. Id. No special 165-6.
15. **Bush, W. H., Walker, O. J. and Logan, :** K. G. Experimental Cooking of high Sulfite pulp. Pulp and Paper Mag. Can. 52, No 3, 289-90, 347 (Convention) 1952.
16. **Converse, C. William :** Semichemical pulping—a process study. TAPPI 35, No 6, 50A, 52A, 54A, 56A, 58A, June 1952.
17. **Converse, William C. :** Trends in Semichemical pulping. Pulp and Paper Mag. Can. 53, No 10, 160-1, Sept. 1952.
18. **Hall, J. A. :** Today's Semichemical Pulp Industry: A Significant Development in Wood Utilization. Southern Pulp and Paper Manuf, No, 12, 60, 62, 5, 90 Dez. 1952.
19. Humble I. Semichemical Pulp in the U.S. Svensk Paperstin. 55, No 9, 305-12, May 15, 1952.
20. **Jayne, Georg and Wörner, Günther. :** A. New Alkaline Cooking Process for Plant Substances. Das Papier 6, No 17/18, 381-7, Sept. 1952.
21. **Kraske William. :** Neutral Sulfite Semichemical Pulping. Paper Trade J. 135, No. 20, 173-9, Nov. 14, 1952.
22. **Logan, K. C. and Purves, C. D. :** Electrochemical Recovery Sodium Base and of Acid from Sulfit Waste Liquor. TAPPI 35, No 6, 284-8 June 1952.
23. **Mannbro, Nils. :** Sulfite Spent Liquor for use in Neutral Sulfite Semichemical Pulping. Svensk Paperstidning 55, No 17, 665-7 Sept. 15, 1952.
24. **Martin, J. S. and Brown, K. J. :** Effect of Bark on yield and Quality of Pulp from Southern Pine. TAPPI 35, No 1, 7-10 Ja. 1952.
25. **Mc. Govern, John, N. :** Neutral Sulfite Semichemical Pulping. : Paper Trade J. 135, No 20, 179-184, Nov. 14, 1952.
26. **Runkel, Roland O. H. :** Development of Chemical and Semichemical Processes for deciduous Trees. TAPPI 35, No. 4, 174-8 April 1952.
27. **Stevens, R. H. :** Recent Developments in High Yield Pulping. Fibre Containers 37, No 9, 52, 54, Sept. 1952.
28. **Usse, J. :** The Cellulose Fibers of Pulp Woods. Papier, Carton and Cellulose, 1 No. 2, 44-8, 51-5, May-June 1952.
29. **Wells, S. D. :** History and Development of the Semichemical Pulping Industry. Southern Pulp and Paper Manuf. 51, No. 6, 58, 60, June 10, 1952.
30. **Wells, Sidney D. :** Alkaline Pulping Progress in 1951. TAPPI, 35, No 10, 42A, 44A, 46A, 48A, 50A, 52A, 56A, 58A, 60A, 62A, 64A, 66A, Oct. 1952.

31. **Keller, E. L. and Mc Govern, J. N.** : Neutral Sulfit Semichemical Pulping of Aspen. Effect of Certain Buffering Agents. TAPPI Sept. 1949.
32. **Chidester, G. H.** : Semichemical Pulping. Forest Products Research Soc. Proc. 1949; Paper Trade J. Nov. 17, 1949.
33. **Mc Govern, J. N.** : Semichemical Pulp. TAPPI Bull. May 31, 1945, ve FPL Rept. No R 1477.
34. **Brown, K. J. and Mc Govern, J. N.** : Production of High-Yield Pulp from Aspen by Mild Treatments with Sodium Hydroxide. Processed Rept FPL R 1774, 1950.
35. **Mc Govern, J. N.** : Use of Eleached Aspen Semichemical Pulp in Ground Wood Book Paper. Paper Trade J. Nov. 14 1946. TAPPI Papers, 1946; ve FPL Rept. R 1707.
36. **Bray M. W. and Paul, B. H.** : Pulping Studies in Selected Hybrid Pop'ars. Paper Trade J. Oct. 15, 1942.
37. **Curran, C. E.** : Hardwoods and Semichemical Pulping Process. South. Pulp and paper J. Oct. 1940; Pulp and Paper Mag. Can. Sept. 1940; Fibre Containers. Oct. 1940.
38. **Mackin, G. E.** : Book Paper from Aspen Semichemical and Groundwood Pulp. Processed Rept FPL No R 1709 April 1948.
39. **Schafer, E. R.** : Aspen for Pulp and Paper. Lake States Aspen Rept. 14, Oct. 1947.
40. **Wise, L. E. and Buchanan, M. A.** : The Chemistry of the Cellulosic Fiber. Paper Ind. 34, 1229-32, 1953.
41. **Stamm, A. J.** : Recent advances in Wood Chemistry. Paper Ind. 34, 1233-4, 1953.
42. Pulping and Recovery Problems, Madison, Wis. May. 1951. Amer. Pulp and Paper Ass. New York, Rept. No 5.
43. Annual Technical Conference, Madison, Wis., May 13, 1952. Amer. Pulp and Paper Ass. New York, Rept No. 6.
44. **Dr. Robert M. Husband.** : Semi-Chemical Pulping of Hardwoods. Rept, at Technical Meeting in Lake Placid June 9, 1953, Paper Mill News. June 12, 1953. P. 3.
45. Semichemical Fluping-Suggested Definition. Rept. Semichemical Pulping Committee, Subcommittee on Terminology, 1952, TAPPI, 36, No 6, 135 A, June 1953.
46. **S. A. John Cockerili** : Natrium Sulfit. Service "Chimic" Seraing (Belgique) (Basilmamıştir).