

SERİ
SERIES
SERIE
SÉRIE

A

CİLT
VOLUME
BAND
TOME

43

SAYI
NUMBER
HEFT
FASCICULE

1

1993

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
ORMAN FAKÜLTESİ
D E R G İ S İ

REVIEW OF THE FACULTY OF FORESTRY,
UNIVERSITY OF ISTANBUL

ZEITSCHRIFT DER FORSTLICHEN FAKULTÄT
DER UNIVERSITÄT ISTANBUL

REVUE DE LA FACULTÉ FORESTIÈRE
DE L'UNIVERSITÉ D'ISTANBUL



ÜLKEMİZDE YETİŞEN KIZILÇAM, KARAÇAM, GÖKNAR, KAYIN VE KAVAK AĞAÇLARI ODUNLARINDAN ELDE EDİLEN SELÜLOZLARIN EKONOMİK AĞARTMA YÖNTEMLERİNİN SAPTANMASI¹⁾

Doç. Dr. Erol GÖKSEL²⁾
Yard. Doç. Dr. Mustafa CENGİZ³⁾
Yard. Doç. Dr. Bahattin GÜRBOY²⁾

Kısa Özet

Ülkemiz ormanlarında yetişen yerli ağaç türlerimiz selüloz ve kağıt endüstrisinde bol miktarda kullanılmaktadır. Kağıt hamuru eldesinde hiçbir zaman beyaz hamur elde etmek mümkün değildir. Elde edilmiş bulunan hamur, kullanım yerlerine göre bazen de beyazlatılmış olarak talep edilmektedir.

Ağartma olarak ifade edilen beyazlatma işlemleri günümüzde tek bir ağartıcı madde ile ve tek kademede uygulanmamakta, daha ekonomik olması, selülozun degradasyonunun daha kolay kontrol edilmesi ve ağartıcı maddelerin etkisinden optimum derecede faydalanmak amacıyla çok kademede ve birçok ağartıcı maddeden faydalanmak şeklinde uygulanmaktadır.

Bu araştırmada farklı nitelikteki esmer selülozlar, literatürde belirtilen en uygun ağartma koşullarında beyazlatılmış ve elde edilen ağartılmış selülozların özellikleri belirlenerek, ağartma kademelerinin selüloza etkisi ile işlemin ekonomik yönü karşılaştırılmıştır.

1) Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Araştırma Fonu'na desteklenmiştir. Proje sayısı: 140-142/310585

2) İ. Ü. Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Anabilim Dalı.

3) Akdeniz Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi Eğirdir/İsparta

1. GİRİŞ

Kağıt hamuru, selüloz üretme prosesleri sırasında hiçbir zaman beyaz halde elde edilemez. Daima içerisinde selüloza renk veren safsızlıkları da bulundurmaktadır. Esmer kağıt hamurları iyi kaliteli beyaz kağıtların yapımında ağartılmaksızın kullanılmazlar. Ağartmanın amacı selülozun fiziksel ve kimyasal özelliklerine olabilecek zararlı etkileri en aşağı ölçüde tutarak ve akla yakın bir maliyet ile sabit renkli beyaz bir selüloz üretmektir. Ağartmada iki ana reaksiyon meydana gelir (1) renk veren maddelerin, çözünür hale gelmesi ve ayrılması, (2) renk veren maddelerin nem, ışık ve ısıya karşı, olanaklar el verdiği kadar stabil, renksiz bir duruma dönüştürülmesidir. Renk açısından lignin en zararlı maddedir. Kullanılan ana ağartma ve temizleme maddeleri klor ve oksitleri klordioksit, hipoklorit, peroksit ve sodyumklorit, peroksitler (hidrojen ve sodyum) ile bazı kükürt bileşikleri (SO_2 , $SO_3^{=}$, $S_2O_6^{=}$) olarak bilinmektedir (CASEY 1966, BOSTANCI 1987).

Lignin, alkalide çözünüp kloroligninler halinde giderildiği ve selüloz daha beyaz hale getirilemediği için, çok kademeli ağartmada klorlama ve sodyum hidrosit ile ekstraksiyon kademeleri, bir bakıma beyazlatılmaktan çok, temizleme işlemleri olarak nitelendirilmelidir. Peroksit ile ağartmada lignin ağartılmadan rengi giderilmektedir. Hipoklorit ve klordioksit kullanıldığında ise, safsızlıklar ve renk veren maddeler hem ayrılmakta, hem de renkleri giderilmektedir (RYDHOLM 1965, CASEY 1966).

Ağartma sırasında kimyasal madde kullanılmasında amaç, lignin ve benzeri renk veren maddeleri gidermek olmasına rağmen, selülozda da degradasyon olmaktadır. Ağartıcı maddelerin selülozu parçalamaları yönünden etkileri birbirinden farklıdır. Bunun nedeni olarak yükseltge- me potansiyelleri arasındaki farklar gösterilmektedir (RYDHOLM 1965, BOSTANCI 1987).

Normal koşullar altında klor, hamurdaki ligninle reaksiyona girerek selülozu oldukça az etkiler. Önceleri klorlamamanın selüloz üzerinde yaptığı olumsuz etki üzerinde fazla durulmamışsa da, sonradan klorun şartlar iyi kontrol edilemediği takdirde selülozun viskozitesini düşürerek hamurun fiziksel niteliklerini zayıflatığı belirlenmiştir. Klorun degradasyon etkisini önlemek için bazı engelleyici kimyasal maddelerin kullanılması önerilmektedir (JAMIESEN 1970, BRION 1973, BOSTANCI 1987). Belirli bir selülozda klorlama, selülozun viskozitesinde ve direncinde hipokloritle ağartmaya oranla daha düşük bir açılışa neden olmaktadır.

Alkali ekstraksiyon kademesi, klorlamadan sonra klorlanmış lignin ve diğer renklendirici maddelerin çözünüp tamamen hamurdan ayrılmasını sağladığı için klorlamadan hemen sonra uygulanmaktadır. Klorlanmış ligninin alkali ekstraksiyonu ile çözünmesi olayında değişik görüşler ileri sürülmektedir. (ROBERT and CHOUDENS 1964, RYDHOLM 1965).

Esmer selüloz hamurunun ağartılmasında kullanılan en eski ağartıcı madde hipoklorittir. Pişirme işleminden sonra klorlama ve alkali ekstraksiyonu ile giderilemeyen lignin, ancak oksitleyici bir ağartıcı madde ile giderilmekte olup, bu amaçla hipoklorit kullanılmaktadır. Ancak hipokloritin yalnız lignin üzerinde değil, fakat selülozu da degradasyona uğrattığını unutmamak gerekir. Hipokloritin ağartmada kullanılan kimyasal maddeler içinde, şartlar iyi ayarlanmadığı takdirde selüloza en fazla zarar veren kimyasal maddelerden biri olduğu bilinmektedir. Hipoklorit tek kademede veya çok kademeli ağartmada kullanılırsa, selülozu degrade edici etkisinden dolayı, hamurun

direnç niteliklerini olumsuz yönde etkiler. Ağartma çözeltisinin pH'sını yüksek tutarak bu degradasyonu bir ölçüye kadar kontrol etmek mümkündür. Bugün kağıt hamurlarında yüksek beyazlığın yanısıra üstün direnç niteliklerine sahip olması arandığından, hipokloritin kullanılmasından mümkün olduğunca kaçınılmakla birlikte; yüksek ağartma derecelerinde hipoklorit kullanmadan temiz bir hamur elde etmek henüz güçlüğünü korumakla birlikte, modern ağartma işlemlerinde hipoklorit kademesinin uygulanması giderek azalmaktadır (BOSTANCI 1987).

Klordioksidin selüloza en az zarar veren kimyasal maddelerden biri olduğu, uzun zamandan beri bilinmektedir. Klorlama kademesindeki karbonhidrat degradasyonu, klordioksid ilavesiyle azaltılmaktadır. Asidik şartlarda ClO_2 'in karbonhidratlara tamamiyle inaktif olduğu iddia edilmektedir. Fakat bu tamamiyle doğru olamaz. ClO_2 ile ağartma sonucunda Glukuronik asid üniteleri selüloz zincirinde aldonik asid ve grupları yanında oluşmaktadır. ClO_2 kademesinde aynı zamanda karbonhidrat zincirlerinin degradasyonu da olmaktadır. Bu durum laboratuvar denemelerinde olduğu kadar endüstriyel uygulamalarda da bulunmaktadır. Degradasyonun şiddeti ClO_2 kademesi için uygulanan şartlara bağlıdır. ClO_2 kademesinde şartlar iyi kontrol edildiği takdirde ağartma, selüloza en az zarar vererek ve selüloz viskozitesinde çok az bir düşmeyle başarılabilmektedir. (PORTMUND et al 1978, ANDERSON 1978, RYDHOLM 1965, KRAMER 1972).

Yüksek beyazlığa erişmek için yüksek temperaürlerde peroksid kullanımında karbonhidratların etkilenmeden kalamayacağı, hamur viskozitesinde azalma ve karbonil gruplarında artışla birlikte degradasyonun olacağı bildirilmektedir. Bununla beraber yüksek temperatürde peroksid ağartmasıyla ağartılmış hamurların beyazlık stabilitesi iyileşmektedir (RYDHOLM 1965, FERGUS 1973, TANK 1980).

Günümüzde ağartmanın daha ekonomik olması, selülozun degradasyonunun daha kolay kontrol edilmesi ve ağartıcı maddelerin etkisinden optimum derecede faydalanmak amacıyla; ağartma işlemleri, tek bir ağartıcı madde ve tek kademe yapılmaya yerine, çok kademe ve birçok ağartıcı maddeden faydalanmak şeklinde uygulanmaktadır. Ağartmada kullanılacak kimyasal maddelerin cinsi, miktarı, kademedeki sırası ve kademe sayısı esmer hamurun (ağartılacak hamurun) cinsine ve elde edilmek istenen hamurun özelliklerine göre değişmektedir (TANK 1980).

Bu bilgilerin ışığı altında farklı nitelikteki esmer selülozlar alınmış ve her selüloza literatürde belirtilen en uygun ağartma koşulları uygulanmış ve elde edilen ağartılmış selülozun özellikleri belirlenerek ağartma kademelerinin selüloza etkisi ile işlemin ekonomik yönü karşılaştırılmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

Araştırmada ülkemizde yetişen kızılçam, karaçam, göknar, kayın ve kavak ağaçları odunlarından elde edilen esmer selülozlar materyal olarak kullanılmıştır. Esmer selülozların elde edilmesinde uygulanan şartlar ve selülozların genel özellikleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1 : Araştırmada kullanılan esmer selülozların genel özellikleri**Table 1 :** General properties of unbleached pulps used in study.

Odunun Türü	Uygulanan pişirme metodu	Piştirme Şartları	Piştirme verimi %	Esmer selülozün Kappa sayısı
Gök nar	Sülfit		45	21.55
Karaçam	Sülfat	Sülfidite % 20, Aktif alkali % 17,5 Emprenye 120°C'de 2 saat Piştirme 170°C'de 3 saat	48	66
Kızı lçam	Sülfat	Piştirme 170°C'de 3 saat		46
Kayın	Sülfat	Sülfidite % 20, Aktif alkali % 25 Emprenye 120°C'de 1 saat Piştirme 170°C'de 3 saat	49.88	12.02
Kavak	Sülfat	Sülfidite % 11.11, Aktif alkali % 22.32 Emprenye 120°C'de 2 saat Piştirme 170°C'de 4 saat	44.37	28.74

Bu şekilde elde edilen örneklerde aşağıda belirlenen şartlara göre ağartma işlemleri uygulanmıştır.

2.2. Yöntemler

2.2.1. Doğal Klor İhtiyacının Bulunması

Bir esmer selülozun ağartılmasında kullanılacak ağartıcı kimyasal maddenin miktarının önceden bilinmesi gereklidir. Ağartıcı madde gerekli olandan fazla kullanılırsa, selülozun degradasyonuna yol açar ve maliyeti artırır; az kullanıldığı takdirde ise uzaklaştırılması gerekli olan ligninin bir kısmı lifler üzerinde kalacağından selüloz tam olarak ağartılamaz. Bu nedenle ilk önce esmer selülozlarda ağartıcı madde (doğal klor) gereksinimi bulunmuştur. Esmer selülozun ağartıcı madde gereksinimi TAPPI 219 OS 34 standardına göre tayin edilmiştir.

2.2.2. Ağartma İşlemlerinin Uygulanması

Doğal klor gereksinimi hesaplanan esmer selülozlarda endüstriyel cinsine göre, literatür ve uygulamada belirtilen farklı kademeli ağartma işlemleri uygulanmıştır. Ağartma kademelerinde klorlama (C) ile, alkali ekstraksiyonu (E veya N) ile, hipoklorit kademesi (H) ile, klordioksit kade-

mesi (D) ile, peroksit kademesi (P) ile belirtilmektedir. Bu kademelerin uygulama sırası ve uygulama şartları hamurun türüne ve literatürde belirtilen en uygun şartlara göre yapılmıştır (RYDHOM 1965, CASEY 1966, TANK 1980).

Ağartma kademelerinde şartlar şu şekilde uygulanmıştır:

KLORLAMA (C)

Lif yoğunluğu	: % 4
Klor (Cl_2)	: Doğal klor ihtiyacının % 70'i
Sıcaklık	: 20°C
Süre	: 60 dakika

ALKALİ EKSTRAKSİYONU (E)

Alkali (NaOH)	: % 2 (tam kuru life oranla)
Lif yoğunluğu	: % 6
Sıcaklık	: 60 - 70°C
Süre	: 60 dakika

HİPOKLORİT KADEMESİ (H)

Lif yoğunluğu	: % 6
Hipoklorit (NaOCl)	:
Sıcaklık	: 35°C
Süre	: 1 saat

KLORDİOKSİD (D)

Lif yoğunluğu	: % 5
Kloridoksit	:
Sıcaklık	: 50°C
Süre	: 60 dakika

PEROKSİD KADEMESİ (P)

Lif yoğunluğu	: % 5
Sodyum peroksit ($Na_2 O_2$)	:
$H_2 SO_4$ % 1,4 $Na_2 SiO_3$ % 5 (tam kuru life oranla)	:
Sıcaklık	: 60°C
Süre	: 180 dakika

Klorlama kademesinden sonra kullanılan hipoklorit, klordioksit ve peroksitin miktarı, uygulanan kademe sayısına göre ayarlanmıştır. Klorlama kademesinde doğal klor gereksiniminin % 70'i kadar klor kullanılmaktadır. Geri kalan % 30 doğal klor gereksinimi ise daha sonra uygulanan kademeler tarafından karşılanacak şekilde kademeler arasında bölünmüştür.

Ağartma için gerekli klor, potasyum permanganat üzerine hidroklorik asit damlatılarak hazırlanmış ve açığa çıkan klor buzlu sudan geçirilerek absorbe edilmiştir. Klorlu sudaki klor, hipokloritteki klor ve klordioksit miktarı, iyodometrik olarak tayin edilmiştir.

Denemede kullanılan esmer selülozlara şu ağartma şemaları uygulanmıştır:

Gök nar Sülf it	Karaçam ve Kızılçam Sülf at	Kayın ve Kavak Sülf at
C/E/H	C/E/H	C/E/H/P
C/H/H	C/E/D/E/D	C/E/H/D/P
C/H/P	C/E/H/E/D/P	C/E/D
C/E/H/H	C/E/H/D/E/D	
	C/E/H/P/D	
	C/E/C/D/E/P	

Ağartma işlemleri sonunda elde edilen beyaz selülozlarda, ağartmanın etkisini görmek amacıyla kimyasal analizler yapılmıştır.

2.2.3. Bakır Sayısı Tayini

Bakır sayısı selülozun indirgeme değerini ölçmek için kullanılan bir testtir. Bir selüloz zincir molokülünde sadece indirgen 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 bilinmektedir. Başka bir deyişle bakır sayısı, selülozun degradasyonu ve zincir bölünmesinin bir ölçüsünü vermektedir (BROWNING 1967).

Bakır sayısı tayini TAPPI T 215 OS-71 standardına göre yapılmıştır (WELCHER 1975).

2.2.4. Viskozite ve Polimerizasyon Derecesi Tayini

Polimerizasyon derecesi genellikle bir selüloz çözeltisinin veya selüloz türevi çözeltinin viskozitesinin 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 veya diğer kimyasal maddeler etkisiyle uğradığı depolimerizasyonun kontrolünde ve selüloz türevleri üretiminde kontrol veya ürünün kullanım alanının seçiminde bir değer taşımaktadır.

Selüloz viskozitesinin bakır çözeltileri veya nitrolama yoluyla tayininde çözelti hazırlama güçlüğü ve zamanla çözeltideki selülozun degradasyonu gibi problemlerle karşılaşılmaktadır. Kolay çözelti hazırlanması ve degradasyonunun ihmal edilebilirliği dolayısıyla ağartılmış selülozun

viskozitesi, selülozu kadmiyum etilendiamin (Cadoxen) çözeltisinde çözerek tayin edilmiştir. Viskozite $20 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 'de termostatlı bir su banyosunda Ubbelholde viskozimetresi kullanılarak tayin edilmiştir. Aşağıdaki eşitliklerden polimerizasyon derecesi (DP) hesaplanmıştır.

$$n = \text{Örneğin viskozitesi} \quad n_0 = \text{Cadoxen çözeltisinin viskozitesi}$$

$$n_{sp} = \text{spesifik viskozite} = \frac{n - n_0}{n_0}$$

$$n = \text{İntirinsik (mutlak) viskozite} = \frac{n_{sp} / C}{1 + K_{rsp}}$$

$K = 0,29$ olarak alınmıştır.

$$n = 1,84 \cdot 10^{-2} \cdot DP_w^{0.76}$$

Bu eşitliklerden DP_w (Polimerizasyon derecesi) bulunmuştur (HENLEY 1960 - 1962, BROWN 1966-1967).

2.2.5. Beyazlık Ölçmesi

Ağartılmış selülozlarda ağartılmanın bir ölçüsü olan beyazlık TAPPI T 217-OS 48 standardına göre EEL Parlaklık ölçme cihazında ölçülmüştür.

2.2.6. Maliyet Hesaplanması

Araştırmanın amaçları arasında ekonomik ağartma metodunun seçimi de bulunduğundan, ağartma metodlarının selüloz üzerindeki kimyasal etkisini kontrol etmenin yansısı ağartma metodlarının maliyetlerinin de bilinmesi gerekmektedir. Bu nedenle ağartma metodlarının maliyetleri hesaplanmıştır. Bu işlemde 100 kg. tam kuru ağartılmış selüloz eldesi için gereken kimyasal madde, elektrik enerjisi ve su tüketiminin maliyetleri hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar laboratuvar şartlarına göre yapılmıştır. Uygulamada daha yoğun çözelti kullanılabilmesi, enerji geri kazanımı gibi özelliklerden dolayı maliyetin biraz daha düşük olacağı kuşkusuzdur. Ancak bu değerlerin, işlemlerin ekonomikliğini karşılaştırılmasında yardımcı olacak, bir fikir verecektir. Bu hesaplamalarda esmer hamurun fiyatı gözönüne alınmıştır.

3. BULGULAR

3.1. Gökmar Sülfid Selülozunun Ağartılması

İzmit-SEKA tesislerinden sağlanan gökmar sülfid selülozu, 4 farklı ağartma şeması uygulanarak ağartılmış ve ağartılmış selülozların kimyasal özellikleri Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2 : Ağartılmış gökmar sülfid selülozlarının kimyasal özellikleri.

Table 2 : Chemical properties of bleached sulfate pulps from *Abies bornmülleriana*

Ağartma Şeması ve Kademeleri	Ağartma Verimi %	Parlaklık (Beyazlık) %	Intrinsik (mutlak) Viskozite n	Polimerizasyon Derecesi DPw	Bakır Sayısı
C-E-H	93.28	88	6.413	2213	1.5767
C-H-H	96.05	85	4.5395	1404	1.9059
C-H-P	95.33	84	4.1414	1245	2.3693
C-E-H-H	86.75	90	4.7694	1499	2.8952

Ağartma işlemlerinde kullanılan kimyasal madde, elektrik ve su miktarının fiyatlarına göre maliyet hesaplanarak Tablo 3'de verilmiştir.

Tablo 3 : Gökmar sülfid selülozunun ağartılmasında kullanılan kademelerin maliyeti.

Table 3 : Expenses of sequences used in bleaching of sulfate pulps from *Abies bornmülleriana*

100 Kg ağartılmış selüloz için gerekli esmer selüloz. (Kg)	Ağartma Kademeleri			
	C-E-H	C-H-H	C-H-P	C-E-H-H
	107.2	104.1	104.89	116.27
Toplam maliyet (TL/100 Kg)	39.758.1	21.463.9	45.255.6	44.038.9

3.2. Karaçam Sülfat Selülozunun Ağartılması

Daha önce belirtilen şartlarda pişirilerek elde edilen esmer karaçam sülfat selülozu altı farklı metoda göre ağartılmış ve elde edilen selülozların kimyasal özellikleri Tablo 4'de verilmiştir.

Tablo 4 : Ağartılmış karaçam sülfat selülozlarının kimyasal özellikleri.**Table 4 :** Chemical properties of bleached sulfate pulps from *Pinus nigra*

Ağartma Şeması ve Kademeleri	Ağartma Verimi %	Beyazlık %	Mutlak Viskozite n	Polimerizasyon Derecesi DPw	Bakır Sayısı
C-E-D	88.86	86	7.0356	2500	2.4630
C-E-D-E-D	87.81	87	8.7119	3312	1.3395
C-E-H-E-D-P	90.56	86	6.7281	2357	2.0167
C-E-H-D-E-D	87.73	88	9.0892	3502	1.0980
C-E-H-P-D	89.35	86	5.2851	1716	2.7578
C-E-C-D-E-P	90.57	87	7.4728	2706	1.1210

Ağartma işleminin maliyetleri Tablo 5'de verilmiştir.

Tablo 5 : Karaçam sülfat selülozunun ağartılmasında kullanılan kademelerin maliyeti.**Table 5 :** Expenses of sequences used in bleaching of sulfate pulps from *Pinus nigra*

100 Kg ağartılmış selüloz için gerekli esmer selüloz (Kg)	Ağartma Kademeleri					
	C-E-D	C-E-D-E-D	C-E-H-E-D-P	C-E-H-D-E-D	C-E-H-P-D	C-E-C-D-E-P
	112.53	114	110.4	113.9	111.9	110.41
Toplam maliyet (TL/100 Kg)	130087.4	188112	208532.6	204848.2	193.050	194138.4

3.3. Kızılcık Sülfat Selülozünün Ağartılması

Pişirme işlemi sonunda elde edilen esmer kızılcık sülfat selülozu, altı farklı ağartma şemasına göre ağartılmış ve elde edilen selülozun kimyasal özellikleri Tablo 6'da verilmiştir.

Tablo 6 : Ağartılmış kızılcık sülfat selülozlarının kimyasal özellikleri.**Table 6 :** Chemical properties of bleached sulfate pulps from *Pinus brutia*

Ağartma Şeması ve Kademeleri	Ağartma Verimi %	Beyazlık %	İntirinsik (Mutlak) Viskozite n	Polimerizasyon Derecesi DPw	Bakır Sayısı
C-E-D	83.9	87	5.011	1599	1.7753
C-E-D-E-D	82.71	89	5.8067	1942	1.006
C-E-H-E-D-P	85.56	88	4.8533	1534	2.3288
C-E-H-D-E-D	82.72	87	5.9719	2015	0.9276
C-E-H-P-D	89.35	87	4.0521	1209	4.466
C-E-C-D-E-P	82	89	5.5113	1813	1.0414

Ağartma işlemlerinin maliyeti Tablo 7'de verilmiştir.

Table 7 : Kızılçam sülfat selülozlarının ağartılmasında kullanılan kademelerin maliyeti.
Table 7 : Expenses of sequences used in bleaching of sulfate pulps from *Pinus brutia*.

100 Kg ağartılmış selüloz için gerekli esmer selüloz (Kg)	Ağartma Kademeleri					
	C-E-D	C-E-D-E-D	C-E-H-E-D-P	C-E-H-D-E-D	C-E-H-P-D	C-E-C-D-E-P
	119.18	120.90	111.9	116.87	120.87	121.95
Toplam maliyet (TL/100 Kg)	104626.2	133485.8	186933.3	184746.9	166042.6	175601.8

3.4. Kayın Sülfat Selülozunun Ağartılması

Kayın odunlarına sülfat pişirmesi uygulanarak elde edilen esmer selüloz, daha önce belirtilen üç farklı yöntemle göre ağartılmıştır. Elde edilen ağartılmış selülozun kimyasal özellikleri Tablo 8'de verilmiştir.

Table 8 : Ağartılmış kayın sülfat selülozlarının kimyasal özellikleri.
Table 8 : Chemical properties of bleached sulfate pulps from *Fagus orientalis*.

Ağartma Şeması ve Kademeleri	Ağartma Verimi %	Beyazlık %	İntirinsik (Mutlak) Viskozite n	Polimerizasyon Derecesi DPw	Bakır Sayısı
C-E-H-P	92.20	81	8.4497	3181	0.6597
C-E-H-D-P	91.94	82	6.6034	2300	1.9043
C-E-D	91.06	84	8.8817	3397	0.5789

Ağartma işlemlerinin maliyeti Tablo 9'da sunulmuştur.

Table 9 : Kayın sülfat selülozlarının ağartılmasında kullanılan kademelerin maliyeti.
Table 9 : Expenses of sequences used in bleaching of sulfate pulps from *Fagus orientalis*

100 Kg ağartılmış selüloz için gerekli esmer selüloz. (Kg)	Ağartma Kademeleri		
	C-E-H-P	C-E-H-D-P	C-E-D
	108.45	108.76	109.8
Toplam maliyet (TL/100 Kg)	80381.6	91582.3	53091.4

3.5. Kavak Sülfat Selülozunun Ağartılması

Daha önce verilen şartlara göre pişirilerek elde edilen esmer selüloz, belirlenen en uygun yöntemler uygulanarak ağartılmış ve sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Tablo 10 : Ağartılmış kavak sülfat selülozlarının kimyasal özellikleri.

Table 10 : Chemical properties of bleached sulfate pulps from *Populus tremula*.

Ağartma Şeması ve Kademeleri	Ağartma Verimi %	Beyazlık %	İntirinsik (Mutlak) Viskozite n	Polimerizasyon Derecesi DPw	Bakır Sayısı
C-E-H-P-	92.18	86	5.5149	1814	1.2019
C-E-H-D-P-	84.72	87	5.7161	1902	0.8587
C-E-D	87.18	90	6.8204	2400	0.6596

Ağartma verimi gözönüne alınarak, 100 kg ağartılmış selüloz elde edilmesi için gerekli kimyasal madde, elektrik enerjisi ve su tüketiminin toplam maliyetleri, Tablo 11'de verilmiştir.

Tablo 11 : Kavak sülfat selülozlarının ağartılmasında kullanılan kademelerin maliyeti.

Table 11 : Expenses of sequences used in bleaching of sulfate pulps from *Populus tremula*.

100 Kg ağartılmış selüloz için gerekli esmer selüloz. (Kg)	Ağartma Kademeleri		
	C-E-H-P	C-E-H-D-P	C-E-D
	108.48	118	114.7
Toplam maliyet (TL/100 Kg)	115.462	131.482	74.610

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Ağartma sonucunda elde edilen selülozların kimyasal özellikleri ve maliyetleri gözönüne alınarak ağartmanın seçimi mümkün görülmektedir. Fakat bu değerlendirmelerde türleri (iğne yapraklı - yapraklı) ayrı ayrı gözönüne almak daha yararlı olacaktır. Bu nedenle iğne yapraklı olan karaçam kızılçama, yapraklı ağaçlardan kayın ve kavak selülozlarında farklı ağartma işlemleri uygulanmıştır. Kimyasal ve botanik açıdan çam türlerinden çeşitli ayrıcalıklar içeren göknar selülozuna da çam türlerinden ayrı ağartma işlemleri uygulanmıştır.

Gök nar sülf it selülozu ağ artılması ndaki bulgular göz önüne alınd ığında, kimyasal açı dan en az zarar görmüş selülozun C-E-H ağ artmasıyla elde edilen ürün oldu ğ u bulunmuştur. En düşük bakır sayısı, en küçük polimerizasyon derecesi ve viskozite C-E-H ağ artmasında bulunmuştur. Ekonomik açı dan en uygun metod, alkali ekstraksiyonu kademesinin uygulanmaması nedeniyle fazla bir ısı tma iş lemi gerektirmeyen C-H-H ağ artmasında bulunmaktadır. Fakat C-H-H ağ artması uygulanarak elde edilen selülozun viskozitesinin biraz dü ştü ğ ü, bakır sayısının ise yükseldi ğ i bulunmuştur. Di ğ er iki ağ artma (C-H-P ve C-E-H-H) kimyasal ve ekonomik açı dan ilk iki ağ artmadan daha düşük nitelik taşımaktadır. Bu nedenle gök nar sülf it selülozu ağ artılması için kimyasal özellik bakımından C-E-H, ekonomik açı dan ise C-H-H kademeli ağ artma en uygun ağ artma ş eması olarak gözük mektedir.

Karaçam ve kızılçamın tür olarak birbirine yakın olması nedeniyle aynı ağ artma iş lemleri uygulanmış ve birbirine yakın de ğ erler elde edilmiştir. Her iki türde de kimyasal açı dan en uygun ağ artma, yüksek viskozite ve DP ile en düşük bakır sayısının elde edildi ğ i C-E-H-D-E-D ağ artması bulunmuştur. Bu ağ artmayı C-E-D-E-D ve C-E-C-D-E-P ağ artması izlemektedir. Kimyasal açı dan en elverişsiz ağ artma C-E-H-P-D ağ artması olarak bulunmuştur. Ekonomik olarak en elverişli ağ artma, en az ağ artma kademesinin bulunduğu C-E-D ağ artması gözük mektedir. Peroksit ve klordioksidin di ğ er ağ artıcı kimyasal maddelere nazaran oldukça pahalı olması dolayısıyla, bu kimyasal maddeler ağ artıcı olarak kullanıld ığında maliyet de artmaktadır. Bu nedenle di ğ er ağ artma metodları baş ta C-E-H-E-D-P ve C-H-D-E-D olmak üzere, C-E-D ağ artılmasına oranla maliyeti yüksek bulunmaktadır. Tercih yapmak istenirse karaçam ve kızılçam için en ekonomik ağ artma C-E-D ağ artması, kimyasal açı dan ise C-E-H-D-E-D ağ artması elverişli bulunmaktadır.

Her ikisi de yapraklı ağ aç türünden olan kayın ve kava ğ a aynı pişirme iş lemleri uygulanmış ve birbirine benzer sonuçlar elde edilmiştir. Düşük bakır sayısı de ğ eri, yüksek viskozite, DPw ve yüksek bir beyazlık vermesi dolayısıyla C-E-D ağ artması kimyasal açı dan en elverişli bulunmaktadır. Aynı zamanda maliyet analizleri açısından da C-E-D ağ artması en ekonomik ağ artma olarak gözük mektedir. Peroksidin oldukça pahalı bir ağ artıcı madde olması, C-E-H-P ve C-E-H-D-P aynı zamanda ağ artmalarında C-E-D ağ artmasına oranla daha fazla kademe sayısının bulunması, bu ağ artmaların ekonomik açı dan daha pahalı olmasına yol açmaktadır.

Denemelerin laboratuvar ş artlarında yapılmış olması nedeniyle; bulunan kimyasal ve ekonomik de ğ erler, laboratuvar ölç e ğ i için uygundur. Endüstriyel uygulamalarda daha yoğun çö zelti-lerle çalışılması, geri kazanma ve enerjiden tekrar faydalanma gibi özellikler dolayısıyla, kimyasal özelliklerde bir de ğ iş me, bulunan maliyet hesaplarında bir düş me olabilecektir. Kısa bir ifade ile bu bulunan de ğ erler laboratuvar ş artları için geçerlidir. Endüstriyel uygulamada bu de ğ erlerden sapma olacaktır. Fakat yöntem seçimi bakımından sıralamada bir de ğ iş iklik yaratmayacağı ndan, bu çalışmanın endüstriyel uygulama bakımından yararlı olacağı na inanıyoruz.

**DETERMINATION OF ECONOMICAL BLEACHING
METHODS FOR PULPS OF *Pinus brutia*, *Pinus nigra*,
Abies bornmülleriana, *Fagus orientalis* AND
Populus tremula GROWN IN TURKEY**

**Doç. Dr. Erol GÖKSEL
Yard. Doç. Dr. Mustafa CENGİZ
Yard. Doç. Dr. Bahattin GÜRBOY**

Abstract

Native trees grown in Turkey are being consumed abundantly in pulp and paper industry. Pulp are sometimes required to be marketed after multistage bleaching. Bleaching processes are being applied to improve economy, to control the degradation of cellulose more precisely, and thus to optimise the process.

In this study a group of unbleached pulps of varied quality were bleached according to the most suitable methods referred to in the literature. The qualities of the celluloses obtained were determined and in the evaluation of the processes to the quality of the celluloses and their economical aspects were considered.

1. INTRODUCTION

Pulps produced are usually off white as a result of the presence of coloured ingredients. They can not be used in the production of high quality white paper without bleaching. The aim of bleaching is to obtain cellulose of well stabilized, and durable, white colour in an economical process without causing any significant deterioration in physical and chemical properties.

Two main reactions occur during the bleaching.

Coloured ingredients of the pulp are,

- 1) Solubilized and eliminated and,
- 2) Converted to materials durable to the action of heat, day light and moisture.

The aim of using chemicals for bleaching is to eliminate the lignin and the other coloured ingredients. But the process also initiated the degradation of the pulp (RYDHOLM 1965, BOSTANCI 1987).

Recently multistage processes are being applied to improve economy, to control the degradation of cellulose more precisely, and thus to optimize the process. The type, quantity of the chemicals used and their application sequences and numbers are varied according to the pulp and to the quality of the product desired (TANK 1980).

2. MATERIALS AND METHODS

Unbleached pulps used were obtained from *Pinus brutia*, *Pinus nigra*, *Abies bornmülleriana*, *Fagus orientalis* and *Populus tremula* grown in Turkey.

After determine the natural chlorine requirement according to the TAPPI STANDARDS (T 219 OS 34), the bleaching processes were applied which contained stages described below.

Chlorination (C)

Fiber concentration	:	% 4
Chlorine (Cl ₂)	:	70 % of the natural chlorine requirement
Temperature	:	20°C
Duration	:	60 min.

Alkaline Extraction (E)

Fiber concentration	:	% 6
Alkaline (NaOH)	:	% 2 (Based on oven dry weight of the fiber)
Temperature	:	60 - 70°C
Duration	:	60 min.

Hypochlorite (H)

Fiber concentration	:	% 6
Hypochlorite (NaOCl)	:	
Temperature	:	35°C
Duration	:	60 min.

Chlorine dioxide (D)

Fiber concentration	: % 5
Chlorine dioxide (ClO ₂)	:
Temperature	: 50°C
Duration	: 60 min.

Peroxide (P)

Fiber concentration	: % 5
Sodium peroxide (Na ₂ O ₂)	:
with H ₂ SO ₄ % 1.4 and	
Na ₂ SiO ₃	: % 5 (Based on oven dry weight of the fiber)
Temperature	: 60°C
Duration	: 180 min.

The bleaching sequences tested were as follows.

<i>Abies bornmülleriana</i>	<i>Pinus nigra</i> and <i>Pinus brutia</i>	<i>Fagus orientalis</i> and <i>Populus tremula</i>
C/E/H	C/E/D	C/E/H/P
C/H/H	C/E/D/E/D	C/E/H/D/P
C/H/P	C/E/H/E/D/P	C/E/D
C/E/H/H	C/E/C/D/E/P	
	C/E/H/D/E/D	

The products were analysed for the quality according to TAPPI STANDARDS (Copper number: T 215 os 71, Brightness T 217 os 48) and to Brown (1967) degree of polymerisation and viscosity. In addition the expenses have been calculated for each sequence.

3. RESULTS AND DISCUSSION

For pulp of *Abies bornmülleriana* the bleaching sequence C/E/H was found to be the best in producing highest quality of cellulose and the sequence C/H/H was the most economical.

For pulps of *Pinus nigra* and *Pinus brutia* the bleaching sequence C/E/H/D/E/D was found to be the best in producing highest quality of cellulose and the sequence C/E/D was the most economical.

For the pulps of *Fagus orientalis* and *Populus tremula*, the bleaching sequence C/E/D was found to be the best in producing highest quality of cellulose and sequence C/E/D was the most economical.

The economical analysis apply for the laboratory condition. It is to be expected that the expenses be reduced under the condition of the industry which can use bleaching agents more concentrated and recover part of them.

As far as the quality of the products are concerned, we believe, the results are directly applicable to the industry.

KAYNAKLAR

- ANDERSON, C.B., and W.H. RAPSON 1978. *Kraft Pulp Bleaching with Chlorine and chlorine dioxide. TAPPI 3. Vol. 61, No: 10, p. 97-99.*
- BOSTANCI, Ş., 1987. *Kağıt Hamuru Üretimi ve Ağartma Teknolojisi. Karadeniz Üniversitesi Orman Fakültesi Genel Yayın No: 114. Fakülte Yayın No: 13. Karadeniz Üniversitesi Basımevi. Trabzon.*
- BROWN, W. J., 1966. *The Configuration of Cellulose and Derivatives in Solution, TAPPI Vol.: 49, No. 8, p. 367-373.*
- BROWN, W., J., 1967. *The cellulose Solvent Cadoxen, Svensk Papperstidning. Vol.: 70, p. 458-451.*
- BROWNING, B. L., 1967. *Methods of Wood Chemistry, Vol. I-II. Interscience Publishers, New York.*
- CASEY, J., P., 1966. *Pulp and Paper, Vol.: I. Publishers Inc. New York, 580 pp.*
- FERGUS, S., B., 1973. *Bleaching Studies on the CEDED and DCEDED sequences. TAPPI 3. Vol.: 56, No. 1, p. 114-117.*
- HENLEY, D., 1960. *The Cellulose Solvent Cadoxen, A Preparation and a Viscosimetric Relationship with Cupriethylenediamine, Svensk Papperstidning, Vol. 64 p. 143-146.*
- HENLEY, D., 1962. *A Macromolecular Study of Cellulose in the Solvent Cadoxen. Arkiv for Kemi, Band 18, Nr. 20, p. 382-390.*
- JAMIESEN, A. G., 1970. *A Rapid Bleaching Processes for Kraft Pulp, Vol.: 53, No: 9.*
- KRAMER, JURGEN, 1972. *Delignification of Kraft Pulp with Chlorine, Chlorine dioxide and their mixture. Vol.: 55, No. 6, p. 964-971.*
- RYDHOLM, S., A., 1965. *Pulping Process, Interscience Publishers, New York. 1269 pp.*
- TANK, T., 1980. *Lif ve Selüloz Teknolojisi I., İ. Ü. Orman Fakültesi Yayını, No: 2362/272, İstanbul.*
- TAPPI, 1972. *Standards for Pulp and Paper Testing. Atlanta, A.B.D.*
- WELCHER, J. F., 1975. *Standards Methods of Chemical Analysis Vol.: II, Part B., Robert E., Kriger Publishing Company, Huntington, New York.*