

SERİ
SERIES
SERIE
SÉRIE

A

CİLT
VOLUME
BAND
TOME

49

SAYI
NUMBER
HEFT
FASCICULE

2

1999

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
ORMAN FAKÜLTESİ
DERGİSİ

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



AĞARTMA SIRASINDA KRAFT SELÜLOZUNDA GÖRÜLEN BAZI KİMYASAL VE OPTİK DEĞİŞİKLİKLER

Ar. Gör.Dr. Mualla BALABAN¹⁾
Uzman Dr. Cefil ATİK¹⁾

K ı s a Ö z e t

Esmer kraft selülozunun ağartılması sırasında meydana gelen kimyasal ve optik değişiklikler son ürün olan kağıdın kalitesi üzerine önemli bir etki yapmaktadır. Araştırmada, esmer selülozdan başlayarak her bir ağartma basamağında alınan hamurlarda, selüloz makromolekülündeki parçalanmaları gösteren polimerizasyon derecesi tayini, ayrıca hamurun rengi ve kalitesi üzerine büyük etkisi olan lignin, kalıntı ve asitte çözünür lignin olarak belirlenmiştir. Bu verilerden, esmer selülozdan itibaren bütün ağartma basamaklarında hamurların DP değerlerindeki önemli azalmaların yanı sıra kalıntı ve çözünür lignin değerlerinde de belirgin düşüşler görülmüştür. Selülozun optik niteliklerini iyileştirmeye de yarayan ağartma işleminde, basamakların her birinden alınan hamurlarda parlaklık, beyazlık, k/s, opaklık ve renk gibi optik özellikler tespit edilerek ağartmanın ne derece gerçekleştiği saptanmıştır.

1. GİRİŞ

Odun, insanoğlunun tükettiği yenilenebilir hammadde kaynakları içinde en önemlilerinden biridir. XXI. yüzyıla girerken kağıt hamur üretiminde değişik kaynaklar kullanılmaya başlanmasına rağmen, odun temel kaynak olma özelliğini hala korumaktadır. Selülozdan elde edilen kağıt ve diğer ürünlere duyulan ihtiyacın gittikçe artması, odun tüketimini arttırmakta dolayısıyla orman varlığını olumsuz yönde etkilemektedir. Bu nedenle, odundan üretilen selüloz hamurlarının mümkün olduğunca etkin bir şekilde kullanımını sağlayacak araştırmalar son yıllarda önem kazanmaktadır.

Odundan selüloz üretiminde en çok kullanılan (dünya selüloz üretiminin %90'ı) Sülfat (Kraft) yöntemine göre, odun yongaları NaOH ve Na₂S karışımı ile alkali ortamda, yüksek basınç ve sıcaklık altında pişirilir (CASEY 1980). Selülozun (C₆H₁₀O₅)n genel formülü ile ifade edilen yapısında n tekrarlanan monosakkarit birimlerini bir başka deyişle polimerizasyon derecesini göstermektedir. Kraft yöntemi yanı sıra sülfite ve organosolv yöntemlerle üretilmiş hamurlarda, polimerizasyon derecesi (DP), (LDP), kalıntı ve çözünür lignin analizleri ile birlikte bazı fiziksel

¹⁾ İ.Ü. Orman Fakültesi, Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Anabilim Dalı

Yayın Komisyonuna Sunulduğu Tarih: 19.01.2000

testler uygulanarak bu üç hamur kalite açısından birbiri ile kıyaslanmıştır (FERNANDEZ et al. 1996)

Ülkemizde kızılçam odunlarından kraft yöntemi ile üretilen selülozların direnç özellikleri (GÖKSEL 1984) ve bu selülozun çeşitli kademelerde ağartılması ile elde edilen hamurun diğer yapraklı ağaç hamurları ile karıştırılarak hazırlanan karışımlarının kağıt yapımına uygunluğu incelenmiştir (AKKAYAN 1983). Sülfat yöntemi ile oldukça dirençli bir selüloz üretilmesine karşın, işlem sırasında ortamdaki alkali ve sıcaklığın etkisi ile selüloz zincirinde parçalanmalar (peeling reaksiyonları) meydana gelmektedir. Bunlar, özellikle selülozdaki karbonil ve karboksil grupları oluşumu ve viskozitedeki azalma ile belirlenmektedir.

Optik özellikler kağıdın en önemli nitelikleri olup, özellikle baskı yapılacak bir çok kağıt türünde direnç özelliklerine göre önce daha belirleyici olmaktadır. Üretilen esmer kağıt hamurunun bu niteliklerini iyileştirmek için, hamur ağartma işlemlerine tabi tutulmakta ve bu işlemler sırasında hamurdaki lignin, reçine ve metal iyonları gibi safsızlıkları uzaklaştırmak mümkün olmaktadır. Fakat bu sırada, polisakkaridlerde karbonil ve karboksil grupları oluşumu ve polimer zincirlerinde parçalanma reaksiyonları gibi istenmeyen reaksiyonlarda meydana gelmektedir. Kraft selülozunun ağartılması sırasında, I. basamak olan klorlamada hamurun karbonhidrat fraksiyonuna klorun etkisi fazla olmamakla birlikte, viskozitedeki azalma karbonhidratlardaki parçalanmanın bir göstergesidir (DENCE/ANNGERGEN 1979). Alkali ekstraksiyon basamaklarında ise polisakkaridlerin bazıları çözünür, bunun nedeni yapılarında bulunan karboksil grupları veya düşük DP'ye sahip olmalarıdır (SINGH/ ATKINSON 1979). Ağartmada 3.basamakta yer alan hipoklorit, polisakkaritlere en çok etki eden ve parçalanmasına neden olan basamaktır (LARSEN/PATRRIDGE 1979). Klordioksit basamağı ise selüloza en az etki eden ve en az derecede tahribata sebep olanıdır (RAPSON/STRIMULA 1979). Hem üretim, hem de ağartma sırasında polisakkaritlerde meydana gelen parçalanma reaksiyonları hamurun direnç özelliklerini, dolayısı ile son ürün olan kağıdın direnç özelliklerini ve kalitesini olumsuz yönde etkilemektedir.

Bu çalışmanın amacı, ülkemizde SEKA-Dalaman Müessesesinde Sülfat Yöntemi ile üretilen ve CEHDED basamakları ile ağartılan selülozda, ağartma sırasında meydana gelen bazı kimyasal ve optik değişimlerin belirlenmesidir. Endüstriyel düzeyde üretilen selülozlardan alınan örneklerle yapılan incelemeler, fabrika koşullarında hamurun yapısında hangi basamaklarda ne kadar değişim olduğunu gösterecektir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Araştırmada incelen selüloz hamur örnekleri SEKA-Dalaman Müessesesinden temin edilmiştir. Fabrikada kızılçam ve karaçam odunları karışımı ile sürekli üretim yapılan kamyr pişirme kazanından elde edilen esmer selüloz, çok kademeli ağartma olarak ifade edilen CEHDED (C - klorlama, E - alkali ekstraksiyonu, H - hipoklorit, D - klordioksit) basamakları ile ağartılmaktadır. Esmer selülozdan başlanarak ağartmanın her kademesinden hamur örnekleri alınmış ve bunlar kurumaya bırakılmıştır. Daha sonra bu hamurlarda, araştırmanın temelini oluşturan bakıretilendiamin [CED=Cu(en)₂(OH)₂] yöntemine göre viskozite tayini ISO 5351/1 ve ASTM D-1795-62 standart yöntemine göre yapılmıştır. Yöntemde, önce Cu(OH)₂ hazırlanmış ve daha sonra bu madde etilendiamin ile belli oranda karıştırılarak Cu(en)₂(OH)₂ çözeltisi elde edilmiş, bu çözeltide standartlara göre Cu oranı 1 mol olurken etilendiamin oranının 2 mol olması koşulu sağlanmıştır. İncelenecek hamur örneği belli miktar tartılıp ağız teflon kapaklı şişelere alınmış ve üzerine saf su ve bakır parçaları konup çalkalayıcıda belli bir süre çalkalanmıştır. Daha sonra üzerine CED çözeltisi eklenip tekrar bir süre çalkalanmıştır. Süre bitiminde, 25°C sıcaklıktaki su banyosuna yerleştirilen viskozimetre yardımı ile bu çözeltinin akış süresi ölçülmüştür. Buradan elde edilen sonuçlarla her bir hamurun polimerizasyon dereceleri (DP) hesaplanmıştır.

Ayrıca, incelenen örneklerdeki kalıntı ligninin belirlenmesi yanı sıra çözünür lignin analizleri de TAPPI Useful Method 250'ye göre çalışılmış ve spektrofotometrik olarak 205 nm de ölçülen absorpsiyon değerlerinden çözünür lignin yüzdeleri bulunmuştur.

Optik özelliklerin tespiti için elde kağıt yapılmıştır. Optik özelliklerin tayininde, ksenon lamba ve CIE 45°-0 geometriye sahip ELREPHO 3300 serisi spektrofotometre kullanılmıştır.

Parlaklık - yarı mamulün (kağıt hamurunun) en önemli optik özelliklerinden birisidir, baskıda maksimum kontrast sağlayabilmek için parlak bir yüzey istenmektedir.

Beyazlık - liflerde beyaz rengin matematiksel ifadesidir, hafif ton ve renkleri belirlemektedir.

Opaklık - basımlık kağıdın en önemli niteliklerinden birisidir. Yüksek opaklık değerleri daha ince kağıtlara baskı yapma olanağı vermektedir.

Kubelka-Munk kuramı (K/S)- her dalga boyu için cisim ışık üzerindeki iç etkisini, cismin soğurma ve yayım etkisini ölçen iki katsayı ile nitelemeye olanak veren kuramdır. Burada K - soğurma katsayısı ve S - yayım katsayısıdır.

CIE Lab - renkleri tarif eden ve belirleyen uluslar arası organizasyonun geliştirdiği üç boyutlu renk modelidir. Bu renk modeli, renkleri algıladığımız biçimde renkleri matematiksel tarifi olarak ifade edilmektedir. En yaygın renk modellerinden olan bu modelde **L** - ışık şiddetli (lightness), **a** - (+) daha kırmızı (-) daha yeşil ve **b** - (+) daha mavi (-) daha sarıdır. Diğer bir modelde CIE LCh **L** - ışık şiddeti, **C** - renk doygunluğu (chroma) ve **h** - renk açısıdır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Esmer kraft selülozundan başlayarak her bir ağartma kademesinden alınan hamurların kimyasal analiz sonuçları Tablo 1'de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi başlangıçta esmer kraft selülozu en yüksek DP değerine sahipken, ağartma işleminin ilerleyen basamaklarında DP değerlerinde belirli bir düşüş olduğu görülmektedir. Ancak bir birini takip eden ağartma kademeleri arasında sürekli bir düşüş gözlenemez. Bunun nedeni, uygulanan her bir ağartma basamağında kullanılan kimyasal maddelerin selüloz üzerindeki etkisi farklı olmasıdır. Örneğin alkali ekstraksiyon basamaklarının, genelde selüloz üzerine fazla bir etkiye bulunmadığı, yalnız ortamdaki ligninden kaynaklanan safsızlıkları veya düşük molekül ağırlıklı polisakaritleri uzaklaştırma etkin olduğu bilinmektedir. Klordioksit basamaklarında da yine kullanılan maddenin koruyucu olması nedeni ile selüloz üzerinde önemli bir tahribata neden olmadığı bilinmektedir.

Ağartmanın birinci basamağı olan klorlamada, klorun polisakaritlere çok az etki ettiği bilinmekle birlikte incelenen örneklerde DP değerinde önemli bir düşüş belirlenmiştir.

Alkali ekstraksiyon basamaklarında ise öncelikle düşük molekül ağırlıklı polisakarit zincirleri uzaklaştırıldığı için bir önceki basamağa göre DP değerlerinde bir artış gözlenmiştir. Klorlama basamağına göre 1. alkali ekstraksiyonunda, 1. klordioksit basamağına göre 2. alkali ekstraksiyon basamağında daha yüksek DP değerleri elde edilmiştir. Hipoklorit basamağının, selüloz üzerine önemli etkide bulunduğu ve ortamın pH değerinin bu etkide büyük bir rol oynadığı bilinmektedir. İncelenen örneklerde, hipoklorit basamağı bir önceki ekstraksiyona göre DP de en fazla düşüşün belirlendiği basamak olmuştur. Klordioksit basamağında ise en az DP azalmaları saptanmış ve bu sonuçlar literatürde bildirilen klordioksitin selüloz üzerine fazla etki yapmadığı görüşünü bir kez daha doğrulamıştır.

Kalıntı lignin analizleri klason yöntemine göre çalışılmış ve ağartmanın son üç basamağında % 0.1'den düşük değerler olarak belirlenmiştir.

Kızılcım ve karaçam odunu karışımının kalıntı lignin miktarı %28.38 olarak belirlenmiştir (BALABAN 1993). Esmer selüloz hamurunda ise bu değer %6.27 olarak bulunmuş ve pişirme sırasında ligninin % 78'nin uzaklaştığı görülmüştür.

Asitte çözünür lignin miktarları ise bütün selülozlarda %1'in altında gibi oldukça düşük değerler olarak bulunmuştur. Çözünür ligninin Spektrofotometrik analizinde 205 nm deki lignin için tipik maksimum absorpsiyon piki görülmemiştir. Bunun nedeni, pişirme sırasında ligninin modifiye olması şeklinde açıklanabilir.

Tablo 1: Esmer Kraft Selülozunun Ağartma Kademelerinde DP ve Lignin Analizleri

Table 1: DP and Lignin Analyses of Unbleached Kraft Pulp in Bleaching Stages

Ağartma kademesi Bleaching stage	DP	Kalıntı lignin (%) Residual lignin (%)	Çözünür lignin (%) Acid soluble lignin (%)
Esmer kraft selülozu Unbleached kraft pulp	1780	6.27	0.40
Klorlama Chlorination	1181	4.26	0.71
Alkali Ekstraksiyon Alkaline Extraction	1701	2.15	0.44
Hipoklorit Hypochlorit	1039	0.14	0.46
Klor dioksit Chlor dioxide	995	<0.10	0.29
Alkali Ekstraksiyon Alkaline Extraction	1152	<0.10	<0.10
Klor dioksit Chlor dioxide	1201	<0.10	<0.10

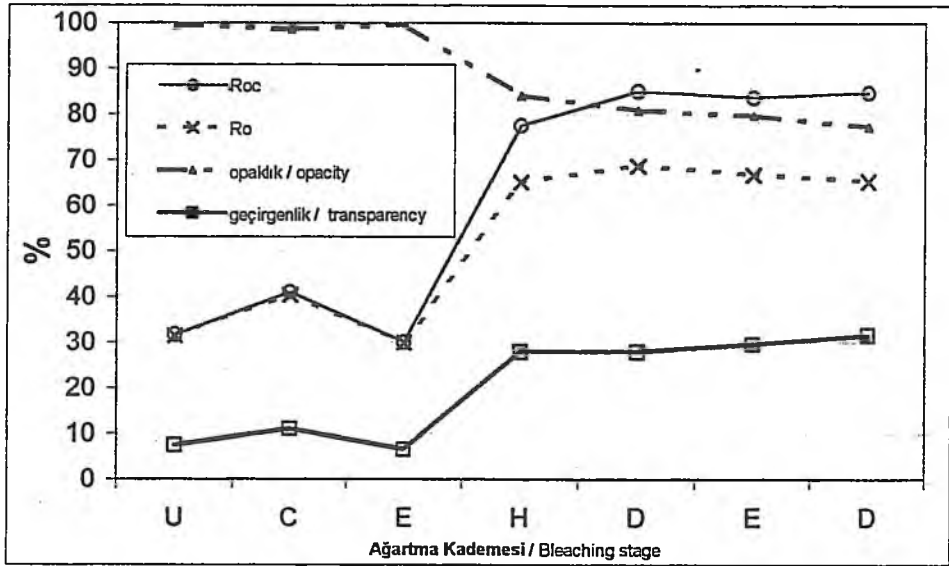
Tablo 2: Ağartma Kademelerine Göre Hamurun Bazı Optik Özellikleri.

Table 2: Some optical properties of pulp from different bleaching stages

Ağartma kademesi Bleaching stage	R _∞	R ₀	Opaklık (%) Opacity (%)	Geçirgenlik (%) Transparency (%)	K (m ² /g)	S (m ² /g)
Esmer kraft selülozu Unbleached kraft pulp	31.71	31.51	99.37	7.55	1284.93	1747.43
Klorlama Chlorination	41.06	40.47	98.55	11.01	845.90	1999.94
Alkali Ekstraksiyon Alkaline Extraction	30.12	29.98	99.51	6.66	1403.82	1732.25
Hipoklorit Hypochlorit	77.70	65.29	84.03	28.05	70.66	2209.05
Klor dioksit Chlor dioxide	85.08	68.86	80.97	28.08	31.45	2391.74
Alkali Ekstraksiyon Alkaline Extraction	83.75	66.86	79.82	29.8	34.47	2187.99
Klor dioksit Chlor dioxide	84.76	65.51	77.30	31.78	27.74	2023.34

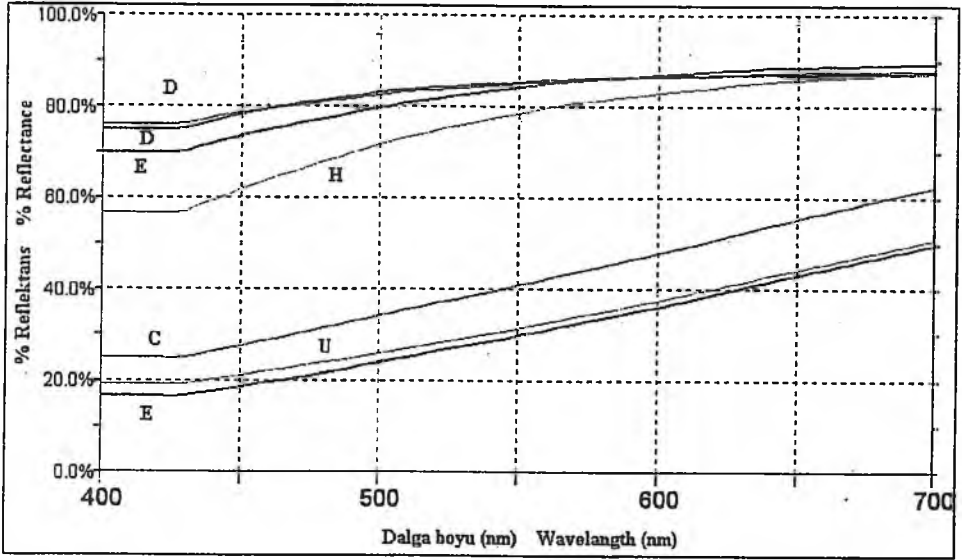
Ağartma sırasında kraft selülozunda meydana gelen optik değişiklikler Tablo 2, Tablo 3, ve Tablo 4'de verilmiştir. Şekil 1 ve Şekil 2'de de görüldüğü gibi, klorlama kademesinde reflektans değeri yaklaşık % 10 artmıştır. Bir sonraki hipoklorit kademesinde ise ağartma işlemindeki en yüksek reflektans değeri değişimi olmuştur. R_{∞} değeri % 30.12'den % 77.70'e ulaşmıştır, R_0 ise % 29.98 den % 65.29'a ulaşmıştır. Tablo 1'de de görüldüğü gibi bu kademe önemli miktarda lignin uzaklaşması olmuştur, bir sonraki kademe de lignin oranında yine önemli miktarda değişim olmuştur. I. klordiyoksit kademesinde belirlenen lignin değerindeki azalmaya ters olarak her iki reflektans değeri önemli ölçüde artmış ve maksimuma ulaşmıştır. Başlangıçta neredeyse eşit olan R_{∞} ve R_0 değerleri lignin miktarı azaldıkça R_0 'a oranla R_{∞} daha yüksek değerlere ulaşmıştır ki bu da liflerin opaklığı azalarak geçirgenliğinin arttığını göstermektedir. Yüksek oranda parlaklık ve beyazlık istenmediği durumlarda ağartma işlemlerinin son kademeleri uygulanmadan üretim yapılmaktadır.

Geçirgenlik değerlerinin değişimi parlaklık değişimi ile yaklaşık aynı trendi göstermiştir. Parlaklıktan farkı hipoklorit kademesinde sonra azalma yerine hafif bir artış olmuştur ve % 31.78 ulaşmıştır. Baskı opaklığı değeri ise geçirgenlik trendine tam zıt bir trend göstererek ve reflektans değerlerine bağlı olmasıyla iki reflektans değeri arasındaki fark arttıkça opaklık değeri düşerek son ağartma kademesinde % 77.30 olmuştur.



Şekil 1 : Ağartma Kademelerine Göre Bazı Optik Özelliklerin Değişimi (U-esmer kraft)

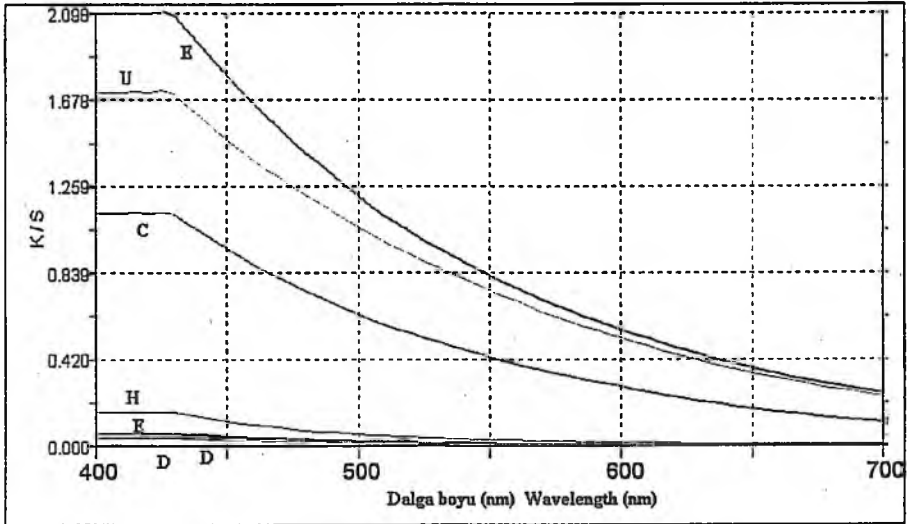
Figure 1 : Optical properties of pulps from different bleaching stages (U-unbleached kraft)



Şekil 2 : Ağartma Kademelerinde % Reflektans (U-esmer kraft)

Figure 2: % Reflectance of pulps from different bleaching stages (U-unbleached kraft pulp)

Soğurma (K) ve yayım (S) katsayılarının verildiği Tablo 2'de görüldüğü gibi hipoklorit kademesinde soğurma katsayısında en yüksek düşüş olmuştur dolayısıyla ve Kubelka-Munk kuramı K/S değerlerinde (Şekil 3) en belirgin fark olmuştur.



Şekil 3 : Ağartma Kademelerine Göre K/S Değerleri (U-esmer kraft)

Figure 3: K/S values of pulps from different bleaching stages (U-unbleached kraft pulp)

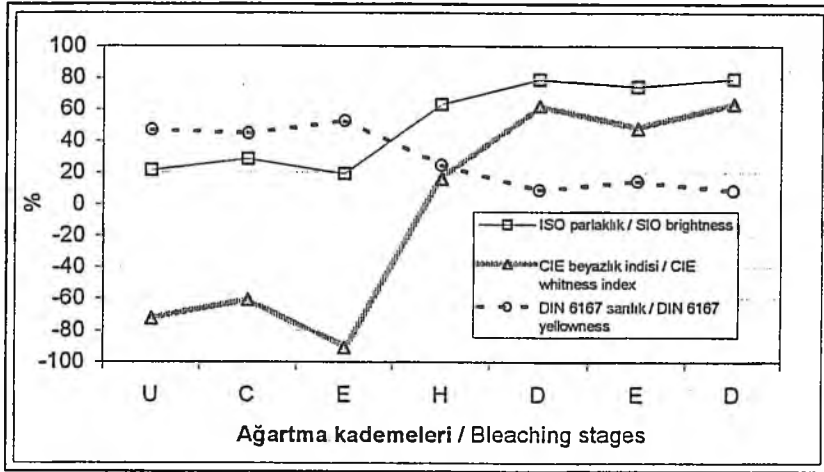
Parlaklık ve beyazlık değerlerini incelediğimizde (Tablo 3 ve Şekil 4) ağartma kademelerine göre değişimde oranlar farklı olsa da trendin değişmediğini ve parlaklık trendine benzer olduğu görülmektedir. Sarılık değerleri ise bunlara tam aksi bir trend göstermiştir.

Tablo 3: Ağartma Kademelerinde Parlaklık, Beyazlık Ve Sarılık Değişimi

Table 3: Brightness, whiteness and yellowness of pulps from different bleaching stages.

Ağartma kademesi Bleaching stage	ISO parlaklık ISO brightness	CIE beyazlık CIE whiteness	DIN 6167 sarılık DIN 6167 yellowness
Esmer kraft selülozu Unbleached kraft pulp	21.75	-72.41	46.97
Klorlama Chlorination	28.52	-60.53	44.8
Alkali Ekstraksiyon Alkaline Extraction	19.33	-90.39	52.94
Hipoklorit Hypochlorit	63.29	16.38	24.88
Klor dioksit Chlor dioxide	79.08	62.18	9.06
Alkali Ekstraksiyon Alkaline Extraction	74.53	48.27	14.77
Klor dioksit Chlor dioxide	79.18	63.76	8.74

ISO parlaklık ve CIE beyazlık indisi değerleri farklı olmasına rağmen reflektansa benzer bir trend izlemiştir (Şekil 4)



Şekil 4: Ağartma Kademelerin Göre Parlaklık, Beyazlık Indisi Ve Sarılık Indisi (U-esmer kraft)

Figure 4: Brightness, Whiteness and yellowness of pulps from different bleaching stages (U-unbleached kraft pulp)

Hamurların ağartılması sırasındaki renk değişimini incelediğimizde yine hipoklorit kademesinde en büyük değişimin gerçekleştiği görülmektedir. L değeri 61.76'dan 90.64 çıkmış ve son kademe 93.78'e ulaşmıştır, a değeri sıfırlanırken b değeri ise mavi bölgede 4.58'de kalmıştır.

Tablo 4: Ağartma Kademelerinde CIE Renk (D65 10 Deg) Değişimi

Table 4: CIE color value (D65 10 Deg) of pulps from different bleaching stages

Ağartma kademesi Bleaching stage	L	a	b	C	H
Esmer kraft selülozu Unbleached kraft pulp	63.10	6.15	16.78	17.88	69.88
Klorlama Chlorination	70.22	5.56	17.78	18.63	72.63
Alkali Ekstraksiyon Alkaline Extraction	61.76	6.41	19.17	20.22	71.51
Hipoklorit Hypochlorit	90.64	0.62	13.01	13.02	87.27
Klor dioksit Chlor dioxide	93.90	-0.53	4.98	5.01	96.06
Alkali Ekstraksiyon Alkaline Extraction	93.34	0.31	7.71	7.72	87.70
Klor dioksit Chlor dioxide	93.78	0.00	4.58	4.58	89.97

THE VARIATIONS IN THE CHEMICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF KRAFT PULP DURING THE BLEACHING

Ar. Gör. Dr. Mualla BALABAN
Uzman Dr. Celil ATİK

A b s t r a c t

The quality of paper is considered to be affected by the variations of chemical and optical properties of unbleached and bleached kraft pulps obtained from the bleaching stages. In these samples, first the degree of polymerization was determined to follow the degradation of polysaccharides during the bleaching. Then, the lignin contents as klason and acid soluble lignin were estimated in the pulps. DP values of cellulose in the samples showed that the unbleached pulp was degraded during the bleaching stages and therefore, the cellulose in the unbleached pulp had the highest degree of polymerization. As expected, the bleaching resulted in the decrease of residual and soluble lignin in pulps after each stage. Additionally, the pulps obtained from each bleaching stage were studied with regard to their optical properties such as brightness, whiteness, k/s value, opacity and colour.

1. SUMMARY

The significance of paper and paper products in modern life is obvious to everyone and it is no exaggeration to say that manufactured product plays a more meaningful role in every area of human activity.

Wood is far and away the most abundant source of papermaking fibers, and virtually the only source utilized in the world. Therefore, the pulp produced from wood and other raw materials has to be evaluated effectively as far as possible.

The kraft process involves cooking the wood chips in a solution of NaOH and Na₂S. Because of significant advantages, the kraft process has become established as the world's dominant pulping method. In practice, chemical pulping methods are successful in removing most of lignin: However, they also degrade and dissolve a certain amount of the hemicellulose and cellulose. The chemical formula for cellulose is (C₆H₁₀O₅)_n, where "n" is the number of repeating sugar units or the degree of polymerization (DP). The properties of cellulosic materials are related to DP of the constituent cellulose molecules. Decreasing the molecular weight below a certain level will cause deterioration in strength (SMOOK 1992).

An investigation of properties of two acidic (acetic acid organosolv and acid sulphite) and one basic white spruce pulps (kraft) was carried out and DP, LDP, residual and acid soluble lignins as well as some physical tests were evaluated in these pulps (FERNANDEZ/YOUNG 1996). In our country, the strength properties of kraft pulp produced from *Pinus nigra* (GÖKSEL 1984) and pulp from the mixture of hardwoods and *Pinus sylvestris*, which was bleached in different stages were examined (AKKAYAN 1983).

This research is based on the analysis of kraft pulps, obtained from the mill SEKA – Damlan. The pulps were unbleached on one hand after process and on the other hand they were bleached to different extent during successive stages. We attempted to evaluate the differences in the chemical and optical properties of pulps during the bleaching.

The optical properties of paper are as important, or even more important, than the physical properties of paper. The optical properties of paper are determined by the relative amount of light reaching the paper and the manner in which the incident light is reflected, transmitted, and absorbed by the paper. The optical properties are affected by the optical properties of the materials in the paper. Other important factors are degree of pulp whiteness, presence of minor ingredients (rosin, lignin, starch), method of stock preparation and sheet formation (CASEY 1980).

2. MATERIALS AND METHOD

The unbleached and bleached pulp samples were obtained from a kraft mill where the chips of *Pinus nigra* and *Pinus brutia* are cooked with kraft liquor in a kamy and unbleached kraft pulp is bleached with CEHDED stages. DP of cellulose was determined applying ISO 5351/1 procedure in which limiting viscosity was measured in Cuen (CED) solution. A good indication of cellulose DP can be obtained by measuring the viscosity of a cellulose solution of known concentration. A number of reagents are recognised as being suitable solvents for this purpose, but cupriethylene diamine hydroxide (CED or Cuen) is now used almost universally because it dissolves cellulose rapidly and has good chemical stability.

The determination of residual and acid soluble lignins was carried out according to TAPPI Useful Method 250.

Optical properties (brightness, specific absorption and scattering coefficients, opacity, yellowness, transparency, color) of pulps were determined by spectrophotometer (ELREPHO 3300) with CIE 45-0° geometry.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The chemical analysis data of unbleached and bleached kraft pulps are given in Table 1. As seen from Table 1, at the beginning, the unbleached pulp had the highest DP value of 1780. A steady decrease in DP values down to 1200 during successive bleaching stages was then observed. Although chlorinating stage has less effect on the polysaccharides, it came to a marked decrement in the DP value as 1181. Because alkaline extraction stages remove lignin together with low molecular weight polysaccharides, DP values of the pulps were low before alkali stages, 1181 after chlorination, and 995 after chlordioxide. It is well known that hypochlorite stage has a severe effect on the cellulose, therefore the largest decrease of DP value was observed after hypochlorite treatment. On the other side the degradation of cellulose molecules during chlorine dioxide stages was lowest.

Lignin can have important effect on the physical properties of pulps. The acid soluble and insoluble lignin contents of unbleached and bleached pulps are recorded in Table 1. These values reflect generally known trends in case of unbleached, bleached pulps. The contents of acid insolu-

ble lignin could not be determined in the last three bleaching stages because the amount of lignin was too small to be weighed accurately. The amounts of acid soluble lignin were also very low (<1%). The amounts of soluble lignin in softwoods and in sulphate (kraft) pulps were reported to be usually small (0.2 to 0.5 %) (DENCE 1992).

The optical results of examined pulps are given in Tables 2, 3, and 4 and in Figures 1, 2, 3, and 4. Table 2 and Fig.1 show the sharp rise in reflectance indexes at the first stages, but a leveling off percentage at about 66% for R_0 and 84% for R_∞ was observed in the final stages. Values of transparency (Fig. 1), ISO brightness and CIE whiteness (Fig. 4) are also in the similar trend like reflectance index, whereas an opposite trend for opacity (Fig. 1) and DIN 6167 yellowness (Fig.4) is noticeable. Extensive removal of colorant constituents, i.e. lignin, resins etc. from pulp causes less absorption of light. Specific absorption coefficient K decreases sharply after hypochlorite treatment (Table 2), and accordingly k/s ratio also drops after this stage.

KAYNAKLAR

AKKAYAN, C. 1983 Sarıçam, Kızılcım ile Doğu Kayını, Kavak Okaliptus Odunlarından Elde Edilen Selüloz Karışımları, Özellikleri ve Kağıt Üretiminde Kullanılabilir Olanakları Üzerinde Araştırmalar, İ.Ü. Yayın No: 3145, Orman Fakültesi Yayın No:342.

BALABAN, M. 1993 Kraft (Sülfat) Selülozu Üretimi ve Ağartılması Sırasında Oluşan Atık Su Bileşimi ve Çevreyi Kirlenme Derecesinin Proses Koşulları ile İlgili Olarak Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

CASEY, J.P. 1980: Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology. Volume III

DENCE C.W., ANNERGEN G. E: 1979, Chlorination In: The Bleaching of Pulp TAPPI Press Atlanta.

DENCE, C.W. 1992. The Determination of Lignin, In: Methods in Lignin Chemistry (Ed: S.Y: Lin and C.W. Dence) Springer-Verlag Berlin Heidelberg

FERNANDEZ, E.O., YOUNG, R.A. 1996: Properties of Cellulose Pulps from Acidic and Basic Processes. Cellulose, 3, 21-44

GÖKSEL, E. 1984 Kızılcımın Lif Morfolojisi ve Odunundan Sülfat Selülozu Elde Etme Olanakları Üzerine Araştırmalar İ.Ü. Orman Fakültesi Rektörlük No:3204 Fakülte No:364

LARSEN, L: E: PARTRIDGE, H: 1979, Bleaching with Hypochlorites In: The Bleaching of Pulp TAPPI Press Atlanta.

RAPSON, H.W., STRUMILA, G.B. 1979 Chlorine Dioxide Bleaching In: The Bleaching of Pulp, TAPPI Press Atlanta