

Kavak Odunundan Etanol-Su Yöntemiyle Çözünebilir Hamur Üretimi Olanaklarının Araştırılması

Mehmet AKGÜL

AİBÜ Orman Fakültesi

Orman Endüstri Müh. Bölümü, Düzce

Hüseyin KIRCI

KTÜ Orman Fakültesi

Orman Endüstri Müh. Bölümü, Trabzon

Özet

Bu çalışmada, çözücü olarak etanol-su karışımı kullanılarak hızlı gelişen türlerden olan kavak odunu ile çözünebilir hamur üretimi olanakları araştırılmıştır. En uygun pişirme koşullarını belirlemek için pişirme çözeltilerindeki etanol oranı, pişirme sıcaklığı ve süresi, katalizör oranı sistematik olarak değiştirilip 30 adet ve kontrol pişirmesi olarak 4 olmak üzere toplam 34 adet pişirme yapılmıştır. Pişirme sonrası elde edilen hamurlar ağartma ve soğuk alkali saflaştırma işlemine tabi tutulmuştur.

Elde edilen bulgularda, %0.01'den fazla oranda katalizör kullanılarak yapılan pişirmelerde aşırı degradasyon olduğu ve verimin kabul edilemeyecek derecede düştüğü görülmüştür ve yüksek konsantrasyonlu katalizör oranının üretim için uygun olmadığı ortaya çıkmıştır. Sonuç olarak optimum hamur özellikleri; katalizör kullanılmadan (%0.00), etanol oranı % 40, çözücü / yonga oranı 8 / 1, maksimum sıcaklık 180 °C ve maksimum sıcaklıkta pişirme süresi 150 dakika olan pişirmede elde edilmiştir.

Ağartma ve alkali saflaştırma sonrası elde edilen çözünebilir hamurların başlangıçta kullanılan oduna göre verimi %30.74, alfa-selüloz %95.67 pentozanlar %1.80, viskozite 677 cm³/g, parlaklık %82.87, bakır sayısı %0.33 ve kül oranı 0.14 olarak bulunmuştur. Sonuç olarak en uygun koşulda elde edilen kavak odunu organosolv hamurlarından elde edilen çözünebilir hamurun selüloz türevleri endüstrisinin kabul ettiği özellikleri karşıladığı görülmüştür.

Dissolving Pulp Obtaining Possibilities by Organosolv Pulp From Poplar Wood

Abstract

In this study, it was showed that it is possible to produce the dissolving pulp from fast growing species such as poplar by using organosolv pulping process with or without catalysts. In order to find optimum cooking conditions, 4 control and 30 different cooking experiments were done. The effects of ethanol ratio, cooking temperature and time as well as catalyst ratio were studied. After cooking, pulps produced were bleached by using chlorite delignification technique, following purification by cold-alkali extraction. The obtained results show that with the catalyst ratio exceeding 0.01 %, the pulp yield reduced to unacceptable level. Indicating that the high catalyst ratio is not suitable for pulp production under studied conditions. The best pulping result was taken at 40% ethanol consistency, 180 ° C pulping temperature and 150 min reaction time without addition of and catalyst to pulping liquor. After bleaching and alkali purification, the properties of pulp produced were as follows; 30.7% yield, 95.67 % α -cellulose content, 677 cm³/g

viscosity, 82.87 % brightness, 1.80 % pentosans, 0.33 % copper number, 0.14 % ash ratio. It is concluded that the pulp meets the quality requirements for the dissolving grade pulp.

Giriş

Solvent kökenli bazı hamur üretim yöntemleriyle, yüksek sıcaklıkta ve asidik şartlarda, hemiselülozların baskın bir şekilde ayrışmasından dolayı, yüksek alfa-selüloz içeriğine sahip çözünebilir hamur üretimi yapmak oldukça kolaydır. Formacell, acetocell, acetosolv ve milox gibi organik asitlerin çözücü olarak kullanıldığı organosolv hamur pişirme yöntemleri özellikle bu amaçlar için uygundur.

Kayın odunundan atmosferik basınçta katalizör olarak inorganik asitlerden % 80'lik asetik asitle hamur üretilmiştir. Hamur verimi % 45-49, % 19.7-20.0 asetik asit lignini ve %2.5-5.5 furfurool elde edilmiştir. Hamur yaklaşık %93 alfa-selüloz ve % 4.8-5.2 kalıntı pentozanları içermektedir (Kin, 1990). Formacell yöntemiyle kağıtlık hamur üretimi için hemiselüloz içeriğini korumak amacıyla düşük hamur pişirme sıcaklığı ve yüksek asetik asit konsantrasyonunda olmalıdır. Çözünebilir hamur üretiminde ise, daha yüksek pişirme sıcaklığı organik asit konsantrasyonunda su miktarının daha yüksek olması sonucu hemiselüloz içeriği % 4'ün altına inmiştir (Saake ve ark. 1995; Saake ve ark, 1998).

Alkol-su yöntemleri de çözünebilir hamur üretiminde kullanılabilir. Lignin ve hemiselüloz degradasyon reaksiyonları, mineral asitler ve asidik tuzlar tarafından kataliz edilen hamur üretim ortamlarında meydana gelir Ladin odunu yongaları, katalizör olarak kalsiyum kloridin kullanıldığı sulu metanolla delignifiye edilebilir. Pişirme çözeltisinde kalsiyum kloridin içeriği % 0.05 olduğunda çözünebilir hamur üretilebilir. Hatta ağartma sonrası orijinal alfa-selüloz oranı % 98 korunabilir (Paszner ve Chang, 1983). Sabatier ve arkadaşlarına göre reaksiyon pH'ı etanol-su ile hamur üretiminin seçiciliğini etkileyen en önemli parametredir. Asit katalizörler karbonhidrat hidrolizine sebep olurlar. Bu da hamur veriminin düşmesine yol açar. Çözünebilir hamurlar, bu metot vasıtasıyla hamur üretim parametrelerinin uygun kontrolüyle üretilebilirler (Sabatier ve ark, 1989).

Otokatalize alkol-su sistemlerinde , yeterli asidite yüksek sıcaklıkta yapraklı ağaç glukuronaksilanındaki asetil grupların hidrolitik bağıyla odundan asetik asidin bırakılmasıyla sağlanmaktadır. Etanol-su hamur üretim yöntemiyle, kayın odunundan çözünebilir hamur üretiminin uygun olup olmadığı incelenmiştir. Bir pilot tesiste oldukça iyi kalitede üretilen hamurlardan elde edilen viskoz lifleri sülfite hamurundan elde edilenlerle karşılaştırılabilecek kadar iyi kaliteye ulaşmıştır (Peter ve Hoglinger, 1986).

Koll ve arkadaşları kayın odunu yongalarını, bir aparatla akan her biri % 50'lik etanol-su, 1-butanol-su ve etilenglikol-su karışımlarıyla muamele etmişlerdir. 225-250 °C'lik yüksek sıcaklıkta bir pişirme kazanında delignifikasyon gerçekleştirilebilir. Hemiselüloz ve lignin, selülozdan pentozanlar şiddetli ayrışma olmaksızın da ayrılabilir. %90'ından fazlası delignifiye olan hamurların kolaylıkla ağartılabileceği bildirilmiştir. Yüksek derecede pişirmeden dolayı düşük DP değerine sahip selülozların da çözünebilir hamur olarak kullanılabilirdiği bildirilmiştir (Koll ve Lenhardt, 1987).

Organocell™ (APR) yöntemiyle kırmızı meşe odunundan katalizörsüz üretilen hamurların kappa numarası 14 ve verimi % 43 olarak bulunmuştur. Diğer yandan yine aynı çalışmada kavak ve kayın odunlarının daha kolay bir şekilde delignifiye oldukları gözlenmiştir. APR hamurları, matbaa ve mendil türü ürünler için kraft yapraklı ağaç hamurlarının yerini başarılı bir şekilde alacak niteliktedirler. Bu yöntemin çözünebilir hamur üretiminde kullanılabilecek potansiyel yöntemlerden birisi olduğu bir pilot tesiste gösterilmiştir (Lora ve Aziz, 1985).

Bu çalışmanın amacı, çözünebilir hamur üretebilmek amacıyla katalizörlü ve katalizörsüz olarak etanol-su yönteminin pişirme koşullarını optimize etmektir. Hammadde olarak hızlı yetişen türlerden olan kavak seçilmiştir. Bunun yanında, elde edilen hamurun bazı özelliklerine, pişirme sıcaklığı ve süresi, katalizör oranı ve etanol konsantrasyonunun etkileri incelenmiştir.

Materyal ve Metot

Kavak (*Populus euroamericana L.*) odunu yongaları pişirme denemelerinde hammadde olarak seçilmiştir. Odun örnekleri Tokat yöresinde bulunan bir plantasyondan alınmıştır. Seçilen ağaçlar 12 yaşlarında ve 28-30 cm çaplara sahiptirler.

Hammaddenin Kimyasal Analizi: Kimyasal analizi yapılacak kavak odunu örnekleri Tappi-11 m-45 standartlarına göre hazırlanmıştır. Holoselüloz Wise'in chlorite metodu (Wise ve John, 1952), selüloz belirleme Kürschner ve Hoffner'in nitrik asit metodu (Browning, 1967), diğer analizler ise Tappi metodlarına (Anonymous, 1992) göre yapılmıştır.

Hamur Üretimi, Ağartma ve Saflaştırma: Çözünebilir hamur üretmek amacıyla organosolv yöntemlerden olan Kleinert yöntemi kullanılmıştır (Kleinert, 1974). Pişirme işlemi 15 litre kapasiteli elektrikle ısıtılan otomatik dijital sıcaklık kontrollü dakikada 2 kez devir yapan, 25 kg/cm² maksimum basınca dayanıklı laboratuvar tipi döner kazanda gerçekleştirilmiştir. Optimum pişirme şartlarını belirlemek amacıyla etanol oranı, pişirme sıcaklığı ve süresi, asit katalizör oranı sistematik olarak değiştirilmiştir. 31 adet organosolv (etanol-su), 3 kraft ve ön hidrolizli kraft (PHK) kontrol pişirmesi olmak üzere 34 adet pişirme yapılmıştır. Pişirme şartları Tablo 1'de verilmiştir.

Üretilen her organosolv hamur % 25 kuru madde içerinceye kadar sıklıdıktan sonra kuru hamur oranına göre % 10 hamur konsantrasyonunda 60 dakika % 8'lik alkali ile muamele edilmiştir. Daha sonra hamurlar bol su ile kalıntı alkali ve alkalide çözülmüş lignin olmak üzere ve bunun yanında hamurda bulunan bazı hemiselüloz fraksiyonları uzaklaşmaya kadar yıkanmıştır. Yıkama işleminden sonra elde edilen hamurlar elenerek suyu giderilmiştir.

Tablo 1. Organosolv, kraft ve ön hidrolizli kraft (phk) yöntemleriyle kavak odunundan kağıt hamuru elde edilmesinde uygulanan pişirme koşulları (Bütün pişirmelerde maksimum sıcaklığa çıkış süresi yaklaşık olarak 90 dakika olarak sabit tutulmuştur.)

Pişirme No	Etanol oranı (%)	Mak. Sıc. pişirme süresi (dak.)	Pişirme sıcaklığı (°C)	Katalizör oranı (% H ₂ SO ₄)	Mak. Basınç (MPa)	Çözelti/odun oranı (w/w)
1	40	90	180	0.00	1.80	8/1
2	40	90	180	0.01	1.80	8/1
3	40	90	180	0.02	1.80	8/1
4	40	90	180	0.025	1.80	8/1
5	40	120	180	0.00	1.75	8/1
6	40	120	180	0.01	1.80	8/1
7	40	120	180	0.02	1.80	8/1
8	40	120	180	0.025	1.80	8/1
9	40	150	180	0.00	1.80	8/1
10	40	150	180	0.01	1.80	8/1
11	40	150	180	0.02	1.80	8/1
12	40	150	180	0.025	1.80	8/1
13	50	90	180	0.00	1.85	8/1
14	50	90	180	0.01	1.83	8/1
15	50	90	180	0.02	1.80	8/1
16	50	90	180	0.025	1.80	8/1
17	50	120	180	0.00	1.83	8/1
18	50	120	180	0.01	1.85	8/1
19	50	120	180	0.02	1.85	8/1
20	50	120	180	0.025	1.88	8/1
21	50	150	180	0.00	1.88	8/1
22	50	150	180	0.01	1.88	8/1
23	50	150	180	0.02	1.88	8/1
24	50	150	180	0.025	1.88	8/1
25	50	90	170	0.01	1.50	8/1
26	50	90	170	0.02	1.50	8/1
27	50	120	170	0.01	1.50	8/1
28	50	120	170	0.02	1.50	8/1
29	50	150	170	0.01	1.50	8/1
30	50	150	170	0.02	1.50	8/1
31*	40	150	180	0.00	1.80	8/1
K	--	60	170	--	0.83	4/1
PHK-1	--	60	170	--	0.83	4/1
PHK-2	--	60	170	--	0.83	4/1

* 9 no'lu pişirme ile aynı şartlarda pişirilmiş ve CEHD kademeleriyle ağartılmıştır.

K: Kraft Pişirmesi: Aktif alkali : % 16 sülfidite : % 20

PHK-1: Ön hidrolizli (su) kraft pişirmesi: Yongalar 24 saat oda şartlarında suda bekletildikten sonra 170

°C sıcaklık ve 60 dakikalık süre ile ön muameleden sonra kraft pişirme şartları uygulanmıştır.

PHK-2: Ön hidrolizli (H₂SO₄) kraft pişirmesi: Kraft pişirme şartlarından önce yongalar 140 °C sıcaklıkta 60 dakika sürede % 0.25 lik H₂SO₄ ile muamele edilmiştir.

İkinci safha olarak, organosolv hamurlar, geliştirilmiş klorit yöntemiyle delignifiye ve ağartma yapılmıştır (Nelson ve Ivrine, 1992). Bunun için 2 g fırın kurusu hamur , 2 g sodyum klorit (NaClO₂), 0.67 g sodyum asetat, 1.33 gr asetik asit, 1 damla formik asit ve 45 ml destile su 100 ml'lik erlene konmuştur. 25 °C sabit

sıcaklıkta 16 saatlik süre ve ara ara karıştırılarak bekletildikten sonra, hamurlar yeterince destile su ile yıkanmış ve süzölmüştür.

Üçüncü olarak, delignifiye edilen ve ağartılan hamurlar, fırın kurusu ağırlığa göre % 10 alkali kullanarak oda sıcaklığında soğuk alkali ekstraksiyonu ile saflaştırılmıştır. Alfa-selüloz, pentozan, kül oranı, bakır sayısı ve hamurun parlaklık değerleri Tappi standartlarına göre belirlenmiştir. Hamurun viskozitesi ise SCAN cm 15:88'e göre yapılmıştır (Anonymous, 1984).

Sonuçları karşılaştırmak amacıyla, kavak odunu yongaları kullanılmak suretiyle 1 kraft ve 2 adet ön hidrolizli kraft pişirmeleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen hamurlar yukarıda sözü edilen prosedürlere göre ağartılmış ve saflaştırılmıştır. Buna ilave olarak optimum şartlarda elde edilen organosolv hamur (9. pişirme) çok kademeli CEHD ağartma basamaklarıyla ağartılmıştır.

Sonuç ve Tartışma

Kimyasal Bileşimler

Kavak odununun ana bileşenleri ve farklı çözünürlük değerleri ile diğer yapraklı ağaç türlerinin kimyasal bileşenleri ve çözünürlük değerleri Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2'de görüldüğü gibi kavak odununun (*P. euroamericana L.*) holoselüloz, selüloz, alfa-selüloz, lignin ve kül içerikleri ile farklı çözücülerde çözünürlükleri diğer yapraklı ağaç türleriyle benzer değerlere sahiptir. Halbuki pentozan değeri diğer yapraklı ağaç türlerine göre bir dereceye kadar daha yüksek bulunmuştur.

Ağartılmamış Organosolv Hamurların Özellikleri

Tablo 3'de kavak odunundan etanol-su, kraft ve önhidrolizli kraft (PHK) yöntemiyle elde edilen hamurların pişirme koşulları ve bazı kimyasal özellikleri görölmektedir. Yapraklı ağaçların katalizörsüz etanol-su yöntemiyle pişirilmesi sırasında o-acetyl-4-o-methyl glukuronoxylan'ın yapısındaki acetyl gruplarının yüksek sıcaklıkta soyulması pişirme çözeltisinin pH'sının düşmesine katkıda bulunur (Paszner ve Cho,1989). Tablo 3a'da görüldüğü gibi özellikle pH 3.5'in altında ise katalizör olarak serbest asetik asit etkisi ile iyi bir lif ayrılması meydana gelir. Maksimum sıcaklıkta pişirme süresindeki bir artma pişirme çözeltisinin pH'sında ve kappa numarasında bir azalma ile sonuçlanır. Pişirme çözeltisine ilave edilen asit katalizör delignifikasyon reaksiyonunu hızlandırmasına rağmen, pişirme çözeltisine aşırı ilave edilen mineral asitler, düşük pH seviyelerinde polisakaritlerin degradasyon reaksiyonlarını hızlandırması yüzünden ciddi viskozite ve verim kayıplarına sebep oldukları gözlenmiştir. Özellikle, karbonhidratların hidrolitik degradasyon reaksiyonları pişirme çözeltisine % 0.01'in üzerinde mineral asit ilave edilirse oldukça hızlanır.

Tablo 2. Bazı yapraklı ağaç türlerinin kimyasal bileşimleri

Türler	Kimyasal Bileşenler						Çözünürlük			Kaynaklar	
	Holo-selüloz (%)	Selüloz (%)	Alfa-selüloz (%)	Lignin (%)	Pento-zanlar (%)	Kül (%)	Alkol-benzen (%)	%1 NaOH (%)	Sıcak su (%)		Soğuk su (%)
<i>P. euroamericana</i>	80.6	49.2	42.8	19.3	28.9	0.51	1.85	20.04	2.5	1.88	Tespit
<i>Populus tremula</i>	80.3	49.4	--	18.1	17.2	0.4	3.8	--	2.8	--	Fengel ve Wegener, 1984
<i>Populus alba</i>	--	49.0	--	23.1	25.6	0.2	--	--	--	--	Fengel ve Wegener, 1984
<i>Populus deltoides</i>	81.6	42.7	--	17.5	--	--	--	--	--	--	Solantausta, 1985
<i>R. pseudoacacia</i>	82.03	53.10	51.63	21.27	21.93	0.55	6.23	22.10	8.06	--	Kirci, 1987.
<i>Fagus orientalis</i>	78.87	--	41.54	22.57	25.21	0.61	1.50	15.62	1.92	--	Tank, 1978
<i>Carpinus orientalis</i>	79.08	--	--	18.20	26.89	0.85	--	20.50	4.94	--	Tank, 1978
<i>Carpinus betulus</i>	80.57	--	38.44	18.36	27.87	0.62	2.41	18.75	3.13	--	Huş, Tank ve Göksel, 1975
<i>E. camaldulensis</i>	72.70	--	40.59	29.40	18.34	0.56	1.49	12.48	2.62	--	Huş, Tank ve Göksel, 1975
<i>Platanus orientalis</i>	77.40	--	39.23	22.77	22.10	0.97	4.15	25.29	6.35	--	Tank, 1980
<i>Alnus barbata</i>	78.83	52.93	42.20	26.27	26.02	0.41	1.92	20.05	2.37	--	Bostancı, 1985.
<i>Alnus glutinosa</i>	79.18	53.62	42.19	25.26	24.91	0.33	3.78	20.04	3.41	--	Bostancı, 1985.
<i>Salix alba</i>	78.1	53.5	--	21.6	21.8	--	3.2	21.5	7.4	--	Eroğlu ve Usta, 1989

Bundan başka, daha yüksek sıcaklıkta ve uzun pişirme süresinde asetil gruplarının soyulması pH seviyesinin düşmesine katkıda bulunmaktadır

Tablo 3. Kavak odunundan organosolv, kraft, ön hidrolizli kraft (PHK) yöntemleriyle elde edilen esmer ve ağartılmış hamurların özellikleri

Piş. No	PH Siyah Çözelti	Elenmiş Verim (%)	Elek Artığı (%)	Top. Verim (%)	Kappa No	Ağartma Verimi (%)	Viskozite (cm ² /g)	Alfa-selüloz (%)	Parlaklık ISO (%)
1	3.40	39.17	12.9	52.07	61	33.74	844	87.73	70.71
2	2.97	33.86	5.42	39.38	27	31.41	490	88.39	77.61
3	2.06	20.72	2.89	23.61	17	19.29	189	79.78	80.80
4	1.90	18.58	2.62	21.20	15	--	--	--	--
5	3.02	42.06	8.62	50.68	57	36.67	755	88.08	71.85
6	2.90	36.22	2.19	38.41	21	33.35	428	88.46	79.42
7	1.97	16.36	2.01	18.37	15	15.45	146	74.56	81.49
8	1.95	12.37	2.08	14.45	16	--	--	--	--
9	3.06	42.47	5.30	47.77	55	37.16	701	90.11	71.92
10	2.86	35.87	1.46	37.33	19	32.39	471	88.37	79.81
11	1.90	14.27	2.28	16.55	14	13.55	126	72.25	81.69
12	1.87	12.80	1.48	14.28	14	--	--	--	--
13	4.10	44.49	11.02	55.51	67	37.26	892	86.97	65.83
14	3.15	40.44	3.17	43.61	29	36.32	696	87.11	74.89
15	2.80	22.96	2.80	25.76	16	21.39	364	83.43	75.68
16	2.50	15.39	2.08	17.47	13	--	--	--	--
17	3.17	43.01	8.20	51.21	58	37.12	889	87.46	68.87
18	2.80	32.28	2.25	34.53	26	29.75	555	87.53	78.61
19	2.40	15.03	1.42	16.45	16	13.64	192	81.23	80.33
20	1.90	9.55	2.01	11.56	15	--	--	--	--
21	3.14	42.82	6.69	49.51	54	37.31	825	87.92	68.98
22	2.76	28.36	1.20	29.56	22	26.29	561	84.70	79.13
23	1.92	12.80	1.90	14.70	13	12.06	131	74.02	80.67
24	1.78	6.55	2.10	8.65	13	--	--	--	--
25	3.80	29.29	28.42	57.71	63	25.98	935	84.90	66.36
26	2.60	22.93	3.09	26.02	20	21.34	279	85.00	70.96
27	3.73	32.77	3.74	35.51	58	30.19	912	85.60	66.75
28	2.60	21.61	2.27	23.88	17	19.63	263	84.43	71.75
29	3.67	28.94	2.77	29.71	52	26.53	907	84.00	67.00
30	2.53	15.11	1.13	16.24	13	13.65	207	80.14	75.95
31	3.06	42.47	5.30	47.77	55	34.68	683	90.66	87.15
K	13.06	49.66	0.01	49.67	22	46.34	996	86.92	72.58
PHK-1	12.76	34.50	0.00	34.50	7	31.81	738	94.96	79.15
PHK-2	12.45	33.22	0.00	33.20	8	31.27	837	95.14	78.22

(Pişirme Koşulları Tablo 1'de verilmiştir)

Ağartılmamış kavak odunu etanol-su hamurunun kappa numarası ve verimi, viskozite ve siyah çözeltinin son pH'sı arasında iyi bir ilişki vardır (Şekil 1-3).

Şekil 1’de görüldüğü gibi siyah çözeltinin son pH’sı ile hamur verimi arasında istatistiksel olarak ($R^2=0.6714$) doğrusal bir ilişki vardır. Hidrolitik ve ayrılma reaksiyonları baskındır. Düşük pH’larda meydana gelen en önemli problem hamur verimindeki kabul edilemez düşüşlerdir.

Tablo 3 (devam). Kavak odunundan organosolv, kraft, ön hidrolizli kraft (PHK) yöntemleriyle elde edilen hamurların alkali saflaştırma sonrası hamur özellikleri

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

(Pişirme Koşulları Tablo 1’de verilmiştir) *Depolimerizasyon derecesi



Şekil 1. Siyah çözelti pH'ı ile hamurun verimi arasındaki korelasyon



Şekil 2. Siyah çözelti pH'ı ile kappa numarası arasındaki korelasyon



Şekil 3. Siyah çözelti pH'ının viskozite değeri arasındaki korelasyon.

Şekil 2’de son pH’ın kappa numarasına etkisi görülmektedir. Şekilde görüleceği üzere pişirme sonrasında kazandan alınan siyah çözeltinin pH’sı ile hamurun kappa numarası arasında istatistiksel açıdan ($R^2=0.7296$) önemli doğrusal bir ilişki bulunmaktadır. Reaksiyon süresinin uzatılması ve katalizör oranının artırılması sonucu, delignifikasyon işleminde karbonhidrat bozunmasının hızlanmasına bağlı olarak pişirme çözeltisi pH değerinde hızlı düşme izlenmiştir.

Diğer yandan hamurun viskozitesi ile son pH arasında istatistiksel açıdan önemli bir ilişki olduğu da ortaya çıkmıştır. Şekil 3’te görüldüğü gibi ilişkinin derecesini yansıtan R^2 değeri 0.8588 olarak hesaplanmıştır. Asidik ortamda asit hidrolizle selüloz zincirlerinin kopmuş olması muhtemeldir.

Ağartılmış ve Saflaştırılmış Organosolv Hamurların Özellikleri:

Klorit metoduyla ağartılmış ve soğuk alkali ekstraksiyonu ile saflaştırılmış hamurların bazı özellikleri Tablo 3a ve 3b’de verilmiştir.

Klorit delignifikasyonundan sonra, otokatalize organosolv kavak odunu hamurlarının verimi ve alfa-selüloz içerikleri sırasıyla % 34’ten % 37’ye ve % 87’den % 90’a çıkmıştır. Alfa-selüloz içeriği viskoz üretimine uygun olmasına rağmen, selüloz asetat, nitrat ve eterleri gibi diğer selüloz türevlerinin üretimi için önce soğuk alkali saflaştırmasına uğratılması gerekmektedir. Fakat çözünebilir hamurun alfa-selüloz oranı, fırın kurusu hamura göre % 10 alkali kullanarak soğuk alkali saflaştırma ile % 95’in üzerine ulaşılabilir. Bu şartlarda, hamurdaki kalıntı pentozan miktarı % 3.5’in altına düşmüştür. Katalizör kullanılmayan pişirme koşullarında bakır sayısı ve kül oranları sırasıyla %0.28-0.33 ve % 0.13-0.18 arasında belirlenmiştir.

En iyi viskozite kontrolünün, % 0.01’e kadar yapılan inorganik asit katalizör ilavesinde sağlandığı görülmüştür. % 0.01 asit ilavesiyle sadece % 2-4 arası verim kaybı meydana gelmektedir. Fakat % 0.01’in üzerine çıkan asit oranlarında ciddi bir verim, viskozite ve alfa-selüloz kayıpları gözlenmiştir.

Esmer hamura uygulanan klorit delignifikasyonundan sonra genelde hamurların parlaklığı % 74-82 ISO değerinde ve bu değer beklenen parlaklıktan çok az bir miktar düşük bulunmuştur. Tablo 4’te (31. pişirme) görüldüğü gibi parlaklık değerinin, çok kademeli ağartma (CEHD) basamakları uygulanarak ciddi bir verim, alfa-selüloz ve viskozite kayıpları olmaksızın % 88.5 ISO seviyesine kadar çıktığı görülmüştür.

Çalışmalar sonunda, en uygun çözünebilir organosolv kavak odunu hamuru elde edebilme şartları aşağıdaki gibi belirlenmiştir.

- Çözeltideki etanol oranı: % 40
- Maksimum pişirme sıcaklığı: 180 °C
- Maksimum sıcaklıkta pişirme süresi: 150 dak.
- Çözelti/yonga oranı: 8/1
- Çözeltiye ilave edilen asit miktarı: % 0.00 (katalizörsüz)

Bu koşul altında üretilen ağartılmış ve saflaştırılmış hamurun özellikleri aşağıdaki gibi belirlenmiştir.

	<u>Klorit Ağartması</u>	<u>CEHD Ağartması</u>
Verim (fırın kuru yongaya göre), %	30.7	31.5
Alfa-selüloz, %	95.7	95.0
Kalıntı pentozanlar, %	1.8	2.7
Viskozite, cm ³ /g	677	698
Parlaklık, % ISO	82.9	88.5
Bakır sayısı, %	0.33	0.36
Kül içeriği, %	0.14	0.11

Kavak odunundan etanol-su, kraft, ön hidrolizli kraft (PHK) yöntemleriyle elde edilen çözünebilir hamurlarla, endüstriyel olarak üretilen bazı çözünebilir hamurların değerleri Tablo 4'te karşılaştırmak amacıyla düzenlenmiştir.

Tablo 4. Kavak odunu ve diğer hammaddelerden elde edilen çözünebilir hamurların özellikleri

Hammade/Piştirme yöntemi	Verim (%)	Viskozite (cm ³ /g)	α -selüloz (%)	Pentozanlar (%)	Cu sayısı (%)	Kül (%)	Parlaklık (%)	Kaynak
Linters-Kraft	-		98±0.5	-	0.4	0.05	85±1	Olsen, 1938
Ökalyptüs-PHK	-	604	96.7	1.4	0.4	-	92.5	Rabinovich, ve Bueno, 1986
Kayın-PHK	34.0	475	97.0	-	-	-	88.2	Kerr ve Harwood, 1976
Kavak-PHK1	29.3	741	96.1	3.0	0.41	0.10	80.5	Tesbit
Kavak-PHK2	30.8	616	96.4	3.4	0.40	0.07	82.7	Tesbit
Kavak etanol-su (Kloritle ağartılmış)	30.7	677	95.7	1.8	0.33	0.11	82.9	Tesbit
Kavak etanol-su (CEHD ile ağartılmış)	31.5	698	95.01	2.67	0.36	0.11	88.5	Tesbit
Kavak Kraft	44.8	930	88.90	9.83	0.34	0.10	75.9	Tesbit

Tablo 4'de kavak odunu PHK hamurları ile bazı yapraklı ağaç kökenli ticari çözünebilir hamurları ve organosolv kavak odunu çözünebilir hamurlarının bazı kimyasal özellikleri gösterilmiştir. Organosolv kavak odunu hamurlarının kalıntı pentozan içeriği kavak odunu PHK hamurlarından daha düşüktür. Alkali ile çözünmeyen bazı hemiselüloz fraksiyonlarının dönüşümünden dolayı kağıtlık kraft hamurlarından piştirme öncesi bir ön hidroliz safhası uygulamaksızın çözünebilir hamur üretimi mümkün gözükmemektedir (Tablo 4'te 33. piştirme).

Sonuç

1. Kavak odunu organosolv (etanol-su) çözünebilir hamurlarının özellikleri kavak ve diğer yapraklı ağaçların PHK hamurlarıyla karşılaştırılabilecek niteliklere sahiptir.

2. Ağartılmış etanol-su kavak odunu hamuru viskozluk çözünebilir hamur üretimine uygundur. Fakat, eğer elde edilen çözünebilir hamur, yüksek alfa-selüloz içeriği isteyen selüloz türevleri endüstrisinde kullanılacaksa, hamurların soğuk alkali ile saflaştırması gerekir.

3. Pişirme çözeltisine inorganik asit ilavesiyle delignifikasyon reaksiyonları hızlandırılabilir ve hamur viskozitesini kontrol etmek mümkündür. Fakat, asit oranı % 0.01'in üzerinde ilave edilirse, ciddi bir verim, alfa-selüloz ve viskozite kayıplarından dolayı çözünebilir hamur üretimi amacına uymaz.

4. Kraft hamur üretimi ile ilgili kötü koku problemi, sülfür kullanımı ve ağartma problemleri gibi potansiyel kusurlar, etanol-su yöntemiyle üretilen hamurlarda önemli derecede elimine edilebilir.

5. Siyah çözeltiden alkolü geri kazanmak için basit bir destilasyon ünitesi yeterlidir. Kraft yönteminde olduğu gibi siyah çözeltiyi yakmak ve konsantre hale getirmek gerekmez. Destilasyondan sonra lignin çökeli ve siyah çözeltiden ayrılır. Karbonhidrat kökenli ürünlerin atık çözeltideki miktarları, çözünebilir hamur üretiminde verimin düşük olmasından dolayı epey yüksektir. Bu yüzden atık çözeltideki organosolv ligninin yanı sıra, pentoz ve heksoz yapısındaki şekerlerin kimyasal olarak işlemesi ile alkol, furfural, ksilitol, sorbitol, protein ve diğer bileşenlerin endüstriyel öneme sahip bileşenlerin yüksek verimde ekonomik açıdan üretilmesi mümkündür. Bunun yanında küçürt bileşiklerini içermeyen saf organosolv ligninin kimyasal olarak işlenmesi ile ticari öneme sahip kimyasallardan fenol, kresol gibi basit fenollere dönüştürülerek değerlendirilmesi oldukça kolaydır. Günümüzde petrolden elde edilen kimyasalların gelecekte odunun rafinajını amaçlayan benzer uygulamalarla elde edileceğine şüphe yoktur.

6. Pişirme işleminde, kavak gibi kültive edilmesi kolay ve kısa zamanda fazla biyokütle veren odun türünün kullanılması bu teknolojiyi ormana bağımlı olmaktan kurtarmaktadır.

Kaynaklar

- Anonim, 1988. Pulps-Viscosity in Cupri-Ethylenediamine Solution, SCAN-CM 15:88, Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee, Sweden.
- Anonim, 1992. Tappi Test Methods 1992-1993. Tappi Press Atlanta, GA, USA.
- Bostancı, Ş., 1985. Utilisation Possibilities of Alder Wood in Pulp and Paper Industry, TUBITAK-TAOG Project Report No: 9, Ankara, p.83.
- Browning, B.L., 1967. Methods of Wood Chemistry, Vol. 1-2, Interscience Publishers, NY, USA.

- Eroğlu, H. ve M. Usta, 1989. Investigations on Utilisation Possibilities of White Willow (*Salix alba* L.) Wood in Pulp and Paper Industry, Journal of Agriculture and Forestry of TUBITAK, 13(2): 235-245.
- Fengel, D. ve G. Wegener, 1984. Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Walter de Gruyter, 613 s., Berlin
- Huş, S., T. Tank ve E. Göksel, 1975. Fiber Morphology of *Eucalyptus Camaldulensis* Wood and Utilisation Possibilities of its for Semichemical Pulping, TUBITAK TOAG Research Report No:275/6, Ankara.
- Kerr, A. J. ve V.D. Arwood, 1976. Prehydrolysis-Kraft Pulping of New Zealand beech, Appita, 30(2): 135-142.
- Kırcı, H., 1987. Investigations on the Utilisations Possibilities of Locust Wood (*Robinia pseudoacacia* L.) in the Pulp and Paper Industry., Journal of Forestry Faculty of KTU, 10(2): 64-90.
- Kin, Z., 1990. The Acetolysis of Beech Wood. Tappi J., 73(11): 237-238.
- Kleinert, T,N, 1974. Organosolv Pulping with Aqueous Alcohol. Tappi J,57(8)99-102.
- Koll, P. ve H. Lenhardt, 1987. Organosolv-Aufschluss von Birkenholz in Einem Durchströmten Reaktor. Holzforschung, 41(2): 89-96.
- Lora, J. H. ve S. Aziz, 1985. Organosolv Pulping: a Versatile Approach to Wood Refining. Tappi J., 68(8): 94-97.
- Nelson, P. J. ve G.M. Ivrine, 1992. Tearing Resistance in Soda-AQ and Kraft Pulps. Tappi J., 75(1): 163-166.
- Olsen, F., 1938 Purification of Cellulose, Industrial and Engineering Chemistry, 30(5): 524-526.,
- Paszner, L. ve H.J. Cho, 1989. Organosolv Pulping: Acidic Catalysis Options and their Effect on Fiber Quality and Delignification, Tappi J.,72(2):135-142.
- Paszner, L. ve P.C. Chang, 1983. Productions of High-Yield Dissolving Pulp by the Catalysed Organosolv Process. In Proceedings of International Dissolving and Speciality Pulps Conference, Boston, 81-88.
- Peter, W. ve O. Hoglinger, 1986. Herstellung von Kunstfaserzellstoff Nach dem Organosolv-Aufschlussverfahren. Lenzinger Ber, 61: 12-16.
- Rabinovich, H.T.S. ve J. Bueno. 1986. Obtaining Soluble Pulp of Eucalyptus Globulus by Sulphate Process with Prehydrolysis, Revista Forestales del Peru, 13(2): 27-35.
- Saake, B., R. Lehnen, S. Lummitsch ve H.H. Nimz, 1995. Production of Dissolving and Paper Grade Pulps by the Formacell Process. Paper presented at the 8th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Book:2, Helsinki, Finland, pp 237-242.
- Saake, B., R. Lehnen, E. Schmekal, A. Neubauer ve H.H. Nimz, 1998. Bleaching of Formacell Pulp from Aspen Wood with Ozone and Peracetic acid in Organic Solvents. Holzforschung, 52(6): 643-650.

- Sabatier, J., A. Irulegui ve J. Tomas, 1989. Ethanollic Pulping of Sugar Cane Bagasse. Paper presented at 1989 International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Raleigh, NC, pp. 781-783.
- Solantausta, Y., 1985. The Solubilization of Wood in Potentially Wood Derivable Solvents. VTT Research Report 376, p. 83.
- Tank, T., 1978. Investigations on some Properties of Plane Wood in Relation with Pulp and Paper Industry, Istanbul University Press, Book No: 2779/290, Istanbul.
- Tank, T., 1980. NSSC Pulping Characteristics of Beech and Hornbeam Woods, Istanbul University Press, Book No: 2779-231, Istanbul, 1980.
- Wise, L. E. ve C. C. John, 1952. Wood Chemistry, Vol 1-2, Reinhold Publication co., NY, USA.