

KAYIN ODUNUNDAN YÜKSEK RANDIMANLI SUN'İ İPEK SELÜLOZUNUN ELDE EDİLMESİ *)

Yazan : Prof. Dr. Savni HUŞ

Son yıllarda selüloz ve kâğıt sanayiinde kullanılan odun ham maddesinden büyük ölçüde tasarruf sağlamak maksadıyla halen tatbik edile gelmekte olan klâsik istihsal metodları ve teknolojisinin islâh edilmesi hususunda geniş ölçüde bir gayret sarfedildiği görülmektedir. Gerçekten bu maksatla geliştirilmiş olan metodlardan bazıları tatbikatta değer kazanmış bulunmaktadır. Örneğin, yüksek randımanlı kalsiyum veya sodyum bisülfid metodu, kalsiyum ve sodyum bisülfid metodlarının kombine edilmesi suretiyle tatbik edilen metod, nötür bisülfid metodu ve odunun mekanik ve kimyasal yönlerden işlenmesi hususunda tatbik edilen diğer metodlar gibi.

Adı geçen bu metodların hepsi istisnasız olarak kâğıt sanayiinde kullanılan fiziksel ve mekanik özellikleri iyi ve yüksek randımanlı bir selüloz mahsulünü elde etmek amacıyla geliştirilmiş bulunmaktadır. Gerçekten bu metodlardan bazıları odundan rasyonel bir şekile faydalanmayı sağlamakta ve tatbik edilmeleri suretiyle elde edilen selülozun, özellikleri bakımından klâsik selüloz istihsalı metodlarıyla elde edilen selüloza eşit değerde oldukları tesbit edilmiş bulunmaktadır. Ancak, kâğıt sanayiinde kullanılan yüksek randımanlı selüloz ile sun'î ipek sanayiinde ve özellikle viskoz ipeği istihsalinde kullanılan selülozun evsaf bakımından ayrı ayrı kriterlere tabi tutulmak suretiyle hükümlendirilmesi zorunluğu mevcuttur. Nitekim, viskoz ipeği sanayiinde kullanılan selülozda üreticinin aradığı yüksek randıman ve ucuz bir mahsul niteliği dışında bu ham maddeyi işleyicinin isteğinin de gözönünde tutulması gerekmektedir.

*) Bu makale, Çekoslovakya Selüloz ve Kâğıt Araştırma Enstitüsünden Dr. Ing. E. Oltus'ın Das Papier Dergisinin 1968 Temmuz nüshasında yayınladığı yazısından faydalanmak suretiyle hazırlanmıştır.

Viskoz sanayiinin ham madde özelliği bakımından istekleri şu şekilde özetlenebilir :

- 1 — Viskoz sanayiinde mutlak surette ağartılmış selüloz kullanılmaktadır. Buna karşılık kâğıt sanayiinde yerine göre ağartılmamış selüloz da değerlendirilebilmektedir. Selülozun Ağartılması sonucunda ise lignin ve hemiselüloz'un bertaraf edilmesi sebebiyle selüloz randımanında bir düşme vukua gelir.
- 2 — Viskoz sanayii, kullandığı selülozun belirli kimyasal niteliklere ve endislere sahip olmasını ister. Örneğin, Alfa selüloz ve pentozan muhtevası, sodyum hidroksitte çözünürlük, viskozite v.b. gibi.
- 3 — Viskoz ipeği istihsalinde kullanılacak olan selülozun reaksiyon kabiliyeti üstün ve iyi şekilde işlenebilecek bir özelliğe sahip olması gerekir. Bu bakımdan vizkoz selülozunun kalite bakımından çok üstün bir vasıfta olması ve ayrıca bu selülozun çeşitli maksatlarda kullanılabilir bir niteliğe sahip bulunması da talep edilen istekler arasında yer almaktadır.

Yukarıda belirtilen nitelik şartlarının tamamıyla gerçekleştirilmesi şüphesiz ki zor bir iştir. Bu bakımdan yapılan araştırmalarda bu şartlar gözönünde tutularak çalışmalara yön verilmektedir.

Bu konuda yayınlanmış olan literatür henüz pek mütevazı bir seviyede bulunmaktadır. 1959 yılında V. Jocopian ve Schorning tarafından Selüloz ve Kâğıt Dergisinde yayınlanan bir makalede araştırmacıların lâdin, kayın, kavak ve söğüt ağaçları kullanmak suretiyle bunlardan nötür bisülfite-yarıkimyasal metodu ile % 61-82 oranında ağartılmamış selüloz elde ettikleri ve bu ham maddeyi mekanik bir şekilde liflerine ayırtmayı müteakip ağartma ameliyesine tabi tutmak suretiyle elde edilen % 40-42 randımanındaki selülozdan % 95-98 oranında sun'i ipek istihsaline elverişli bir maddeyi elde ettikleri görülmektedir. Ayrıca E. J. Howard tarafından 1963 yılında Tappi'nin 46 sayılı nüshasında yayınlanmış olan bir yazıda hemiselülozdan gidilmek suretiyle % 37 oranında analiz bakımından iyi durumdaki bir maddenin elde edildiği ve fakat aynı maddenin viskoz liflerine işlenmesini müteakip liflerin mukavemet oranında, normal sun'i ipek lifleri mukavemetine kıyasla % 30 bir düşüklük görüldüğü anlaşılmıştır.

Ağartılmamış olan sülfite selülozunda alfa selüloz muhtevası düşük bulunmaktadır. Alfa selüloz miktarının arttırılması maksadıyla tatbik

edilen sıcak veya soğuk alkali ile muamele sonucunda hemiselülozun bertaraf edilmesi dolayısıyla gerçekten alfa selüloz miktarı artmakta ise de bu defa da saflaştırılmış olan selüloz miktarında bir düşüklük görülmektedir. Bu şekilde saflaştırılan sülfat selülozunda randıman - alfa selüloz muhtevası arttıkça - % 30 - 35 oranında düşmektedir.

Ön hidrolize tâbi tutulmak suretiyle elde edilen ağartılmış sülfat selülozunda ise selüloz randımanı % 32 - 35 arasında değişmektedir.

İki kademeli olarak tatbik edilen ve Sivola metodu adıyla anılan bisülfat - soda kombine metodu ile kayın odunundan elde edilen ağartılmamış selüloz randımanı % 35, alfa selüloz miktarı da % 95 olarak bulunmaktadır. Alfa selüloz miktarının arttırılması ancak belirli bir sınıra kadar mümkün olabilmektedir. Nitekim sıcak alkali ile saflaştırma ve iki kademeli olarak tatbik edilen metodlarda bu sınır değeri, % 95 - 96 arasında bulunmakta ve saflaştırma şartlarının arttırılmasına rağmen alfa selüloz miktarı bu sınırın dışına çıkarılamamaktadır. Daha yüksek orandaki alfa selüloz, ancak soğuk alkali tatbiki suretiyle yapılan saflaştırma sonucunda elde edilebilmektedir.

Bratislava/ Çekovlovakya Selüloz ve Kâğıt Araştırma Enstitüsünde Dr. İng. Eugen Oltus'ın kayın odunundan yüksek randımanlı sun'î ipek selülozu elde etmek maksadiyle yaptığı çalışmalar sonunda ön hidrolize tabi tutulmaksızın sülfat metodu tatbik etmek ve müteakiben de ağartma ve soğuk alkali ile muamele etmek suretiyle uygulanan bir saflaştırma işlemleri neticesinde özellikle viskoz ipeği sanayiine elverişli bir selülozun sağlanabileceği anlaşılmaktadır.

Araştırmacının kayın odunundan bu yoldan elde ettiği selülozun tanım değerleri şu şekilde olmaktadır :

% 5 lik NaOH daki çözünürlüğü	% 16,14
% 10 luk » » »	% 8,48
% 18 lik » » »	% 5,88
Alfa selüloz miktarı	% 92,82
Ağartılabilme özelliği (Permanganat - Küng sayısı)	3,5
Lignin miktarı	% 1,3
DP (Polimerizasyon derecesi)	1280
Pentozan miktarı	% 11,89

Araştırmacı, ağartmayı klorlama, soğuk alkali tatbiki, klor dioksit ve hipoklorit ile muamele etmek suretiyle kademeli olarak yapmış bulunmaktadır.

Klorlamada % 3,5 yoğunluğundaki madde süspansiyonu muayyen bir miktardaki sodyum hidroksit çözeltisi ile muamele edilmekte ve bunu müteakip süspansiyona PH 3 - 4'e kadar gaz halindeki klor sevkedilmektedir. 3 dakika süren klorlama müddeti dahil olmak üzere reaksiyon süresi 45 dakika devam etmektedir. Bundan sonra madde yıkanmakta ve müteakiben de alkali ile saflaştırıldıktan sonra klor dioksit ile ağartılmaktadır. Araştırmacı aynı metodu aksi yoldan yani önce soğuk alkali ve bunu takiben de klor ve klor dioksit ile muamele etmek suretiyle de tatbik etmiş bulunmaktadır.

Soğuk alkali ile muamelede madde yoğunluğu % 4, süre 30 dakika ve temperatur de 12 - 50°C olarak alınmıştır. Bakiye alkali değişmeyen şartlar altında yıkandıktan sonra selüloz, klorlamaya tabi tutulmaktadır.

Ağartma ameliyesi değişen miktarlardaki klor dioksit verilme suretiyle de denenmiştir. Bu sırada temperatur 60 °C, süre 3 saat PH 5,5 - 6,0, madde yoğunluğu % 5 olarak alınmıştır. Ayrıca klor dioksit takbikatı bir de hipoklorit ile birleştirmek suretiyle yapılmıştır. Bu taktirde selüloz, iki kademeli ağartma arasında yıkanmıyarak doğrudan doğruya sodyum hidroksit çözeltisi ile PH 8 - 9 oluncaya kadar alkalendirilmiş ve sonra da 45°C'e kadar soğutulmayı müteakip uygun miktardaki hipoklorit ilâve edilmiştir. Son kademeyi teşkil eden hipoklorit ağartması 30 dakika devam ettirilmiştir. Selüloz numunesi her bir ağartma ameliyesinden sonra bakiye aktif klorun giderilmesi maksadıyla SO₂ ihtiva eden su ile nötürleştirildikten sonra yıkanmış ve müteakiben de kurutulmuştur.

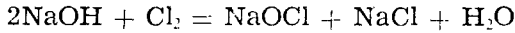
Bu suretle muamele görmüş olan selüloz numuneleri analize tabi tutulmuş ve karbonhidrat miktarları kâğıt kromotografisi yardımı ile tesbit edilmiştir.

Klâsik metodlarla sun'i ipek selülozunun elde edilmesinde nihai mahsul olan maddenin DP (Polimerizasyon derecesi) pişirme sırasında arzu edilen kademeye ulaşmakta iken klor ve hipoklorit ile ağartma sırasında DP de az miktarda bir düşme vukua gelmektedir.

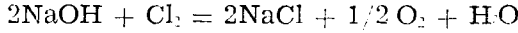
Ön hidrolize tabi tutulmadan istihsal edilen ağartılmamış sülfat selülozu «Liflere ayrılma noktasında» 1200 ve 1600 gibi çok yüksek bir polimerizasyon derecesine sahip bulunmaktadır. Polimerizasyon derecesinin ağartma kademeleri sırasında arzu edilen 700 - 800 derecesinde tutulmak suretiyle verimi düşürmeden ve sun'i ipek selülozuna herhangi bir zarar vermeden maddenin kademeli olarak ağartılmasını sağla-

yan yeni bir metodun bulunması gerekmiştir. Bunu sağlamak maksadıyla Dr. Oltus tarafından yapılan araştırmalarda DP'nin düzenli bir şekilde düşmesini sağlamak üzere Statu nascendi durumundaki hipoklorit tatbik edilmiş bulunmaktadır. Bunun için de belirli bir konsantrasyondaki sodyum hidroksit çözeltisinde suspansiyon halinde bulunan selüloz içerisine gaz halindeki klor sevkedilmektedir. Bu reaksiyon sırasında teşekkül eden hipoklorit derhal harcanmak suretiyle selülozu çözündürmektedir.

Reaksiyonun formül ifadesi şu şekildedir :



Meydana gelen hipoklorit derhal ayrışmak suretiyle sodyum klorid, su ve gerçek etkileyici madde olan oksijen meydana gelmektedir. Şöyleki :



Hipoklorit'in teşekkülü ve ayrışması ekzoterm bir reaksiyondur. Gerçekten bir mol klor veya iki mol sodyum hidroksidin reaksiyonu sırasında $-39,5$ Kcal mol⁻¹ kalori meydana gelmektedir. Diğer taraftan bir glikozit bileşiminin bölünmesi için $81,3$ Kcal mol⁻¹ kalorilik bir enerji ve bir C - C bağı içinde $81,8$ Kcal mol'e ihtiyaç bulunmaktadır. Bu değerlerden gidilmek suretiyle bir C - O bağı'nın bölünmesi için $2,1$ klor molekülünün reaksiyon dahil olması gerekmektedir. Bu hesaplara dayanmak suretiyle DP'yi arzu edilen derece ve vüsatte bozmak ve parçalamak mümkün olmaktadır. Pratikte bu, ya sevkedilen klor miktarını ayarlamak yahutta başlangıçta sodyum hidroksiti dozlandırmak suretiyle iki yoldan yapılabilmektedir. Bununla beraber tatbikatta bunu sodyum hidroksidi ayarlamak suretiyle sağlamanın daha avantajlı olduğu görülmektedir. Zira selülozun bölünmesi ve kalite endislerinin değiştirilmesi, sodyum hidroksit miktarına bağlı bulunmaktadır. Nitekim DP'nin sınırlı ve mutedil bir durumda tutulabilme derecesi % 3 - 4 NaOH/Selüloz dan itibaren, buna karşılık alfa selüloz muhtevasının düşmesi veya alkali çözeltisindeki çözünürlüğü ise % 15 NaOH/Selüloz oranında başlamaktadır.

Alfa selülozun başlangıçta artması, muhtemelen ligninin kimyasal bir değişmeye maruz kalması ve sodyum hidroksit çözeltisindeki fazla miktarda çözünürlüğünden ileri gelmektedir. Böylece DP'in arzu edilir bir şekilde ve seviyede tutulması sodyum hidroksit konsantrasyonunun önceden ayarlanması suretiyle mümkün olmaktadır.

Bu yoldan gidildiği takdirde ağartma ameliyesi sırasında selülozu az miktarda klorla muamele etmek yeterli gelmekte ve böylece metodun ağartma ameliyesine müsbet bir etkisi bulunmaktadır.

Dr. Oltus'un yaptığı tesbitlere göre, kayın sülfat selülozunun hipoklorit yardımı ile yapılan klorlanması ile klâsik ve bilinen klorla yapılan klorlanması arasında hipoklorit metodu lehine bazı avantajlar kaydedilmiş bulunmaktadır.

Sun'i ipek selülozunun ağartılması : Bu ameliyenin en önemli kademesini ağartılmış olan selülozun kalite özelliklerine etkisi bulunan soğuk alkali ile muamele etme kademesi teşkil etmektedir. Nitekim alkali konsantrasyonu, temperatür, reaksiyon süresi, karışım oranları gibi faktörleri değiştirmek suretiyle çeşitli şekillerdeki selüloz maddesini elde etmek mümkün olmaktadır. Bu faktörlerden en önemlisini alkali konsantrasyonu teşkil etmektedir. Nitekim sodyum hidroksit konsantrasyonu arttırıldığı nisbette alfa selüloz miktarında bir yükselme görülür. Buna karşılık % 10 - 18'lik sodyum hidroksit çözeltisinde pentozan'ın çözünürlüğü düşer.

Pentozan muhtevasının sun'i ipek selülozundaki miktarının özel bir öremi bulunmaktadır. Normal selüloz içerisindeki pentozan miktarı % 10 - 12 arasında bulunmaktadır. Sun'i ipek selülozu için bu miktar yüksek sayılmaktadır. Bu bakımdan soğuk alkali ile saflaştırma ameliyesi yardımı ile bu miktarı düşürmek mümkün olmaktadır. Bu ise tatbik edilen alkali konsantrasyonuna bağlı bulunmaktadır. Ancak, dikkati çeken bir husus, belirli bir alkali konsantrasyonundan sonra pentozan muhtevasının sabit kalmasıdır. Nitekim pentozan miktarının % 4 den daha aşağıya indirilmesi mümkün olmamaktadır. Bu değer, konstant bir temperatür muvacehesinde arttırılan alkali konsantrasyonu ile de değiştirilememektedir.

Ayrıca ağartılmamış olan kayın sülfat selülozu, büyük miktarda hemiselüloz da ihtiva etmektedir. Keza sun'i ipek selülozunda hemiselüloz miktarının da belirli bir oranda tutulması gerekmektedir. Soğuk alkali ile muamele sonunda hemiselülozun fazla miktarının bertaraf edilmesi mümkün olmaktadır. Bu işlemde sodyum hidroksit konsantrasyonunun ve reaksiyon temperatürünün büyük ölçüde önemi bulunmaktadır. Ana maddede mevcut hemiselüloz 35°C gibi düşük temperatürde tamamıyla bertaraf edilebilmektedir. Hemiselülozun uzaklaştırılması sonucunda alkalide çözünürlük düşmekte ve saflaştırma derecesinde bir artma görülmektedir. 35°C temperatür derecesinin üstüne çıkıldığı takdirde soğuk alkali ile muamele sırasında - Selülozun ayrışması sebebiyle - yeniden hemiselüloz teşekkül etmektedir. Bu sebeple 35°C ka-

yın sülfat selülozuna refakat eden maddelerin uzaklaştırılması için en uygun optimal bir sınır olarak görülmektedir. Selüloza refakat eden maddeler genellikle polisakkaritler, lignin, reçine ve mum gibi maddelerdir.

Her alkali konsantrasyonu, reaksiyon çözeltisinde belirli bir miktardaki organik maddelere tekabül etmektedir. Aşağıdaki tablo, kayın sülfat selülozunun soğuk alkali ile muamelesi sırasında organik maddelerin saflaştırma derecesine olan etkisini göstermektedir.

NaOH %	Co g/l	C ₁ g/l	Alfa %	$\frac{ds}{dz}$	$\frac{\alpha}{c_1}$
4		10,99	97,07	2,55	8,83
6	0	12,10	98,70	2,45	8,08
8		12,75	98,50	2,35	7,72
4		15,72	96,39	2,90	6,25
6	6,91	22,14	97,22	2,76	4,39
8		26,53	97,61	2,56	3,67
4	13,82	21,15	95,95	2,80	4,53
6		26,83	96,13	2,65	3,58

C₀ = Organik maddelerin başlangıçtaki konsantrasyonu

C₁ = Organik maddelerin sondaki konsantrasyonu

$\frac{ds}{dz}$ = Ağartılmış selüloza göre saflaştırma faktörü

Yukarıdaki tablodan görüldüğü üzere saflaştırma ameliyesinde alkali çözeltisinin yeniden kullanılması, organik maddelerin mevcudiyeti halinde menfi bir etki yapmakta ve konsantrasyon durumu liflerden çözeltiye doğru düşmek suretiyle saflaştırma efekti düzensiz bir hale gelerek ameliyenin sonuna doğru arzu edilmeyen bir yöne sürüklenmektedir. Bulunan değerlerden hesaplanmak suretiyle ekstraksiyonun başında 1 gr. organik maddenin mevcudiyeti halinde alfa selülozda % 0,112 miktarında bir düşme vukua gelmektedir. Buna göre aynı alkali konsantrasyonunda ve organik maddelerin mevcudiyeti halinde saflaştırma derecesi, taze alkali çözeltisi kullanılması haline kıyasla daha düşük bulunmaktadır. Bu durumda aynı saflaştırma derecesini elde etmek için daha fazla alkali çözeltisinin ilâvesi gerekmektedir.

$\frac{\alpha}{\bar{C}_1}$ oranının tetkikinden anlaşılacağı üzere organik maddelerin artışı karşısında bir denge vukua gelerek çözeltilinin ekstraksiyon tesirini sıfıra indirecek bir durum meydana gelmektedir. Bu bakımdan saflaştırmanın maksimal durumu, ancak ekstraksiyon çözeltisi içerisinde bulunan organik maddelerin tamamıyla bertaraf edilmesiyle mümkün olabilmektedir. Bunu sağlamak üzere çözeltide bulunan maddelerin, saflaştırma ameliyesi sırasında devamlı olarak bertaraf edilmesi gerekmektedir. Böylece ekstraksiyon, meydana gelen denge dolayısıyla sükkünet haline gelmemekte ve etkisini devam ettirmektedir.

Bu sonuçlara göre organik maddeler litrede 15 - 20 gr. olduğu takdirde selüloz miktarında büyük ölçüde bir azalma görülmektedir.

Saflaştırmada alkali konsantrasyonu yüksek olduğu müddetçe çözeltilinin selülözün özelliği üzerindeki etkisi o derece fazla olmaktadır. Ancak, soğuk alkalinin ameliyenin sonunda tamamıyla uzaklaştırılmasının da neticenin elde edilmesinde büyük bir rolü vardır. Bu bakımdan entansif bir şekilde alkalinin yıkanmak suretiyle bertaraf edilmesi gerekmektedir. Ancak, bu yıkama sırasında vukua gelecek olan şu olayların dikkate alınması icabeder.

1 — Liflerin morfolojik özelliklerinin değişmesi

2 — Çözelti içerisinde bulunan organik maddelerin özelliklerinin değişmesi.,

Lifler, alkalinin etkisi ile büzülüp buruşmakta ve alkalinin bertaraf edilmesi ile de tekrar düzelmek suretiyle dimensiyonları değişmektedir. Buruşmuş bir durumda olan lifler filtrasyonu zorlaştırmakta, gevşek bir strüktüre sahip olan lifler de alkalinin liflerden çözeltiliye geçmesini geciktirmektedir.

Alkali ile saflaştırmada klorlanmış olan selülozdaki lignin ve hemiselüloz gibi maddeler çözeltiliye geçmektedir. Bu maddelerin çözünürlüğü alkali konsantrasyonuna bağlı bulunmaktadır. Yıkama sırasında alkali çözeltisinin konsantrasyonu, yıkama suları dolayısıyla düşmektedir. Konsantrasyonun düşmesi ile çözeltide bulunan organik maddeler lifler üzerine çökelmektedir. Şöyleki: Ekstarksiyon çözeltisi 20 gr. NaOH/litre olduğu zaman pek az bir miktardaki organik maddeler çökelmektedir. Ancak seyreltme biraz daha fazla olduğu takdirde çözelti sulanmaya başlar. Bu durum, çözelmiş olan organik maddelerin çözünürlük durumlarının değişmeye başladığını göstermektedir. Konsantrasyonun düşmesi ile önce DP si yüksek ve ana yapısı glikoz olan bir kısım hemiselüloz çökelmektedir. Bu sırada alkali konsantrasyonu 20-15 gr. NaOH/litre dir. Fazla miktardaki çökeltme, konsantrasyonun 6-3

gr. NaOH/litre ye düştüğü zaman vuku bulmaktadır. Bu sırada organik maddelerin büyük bir kısmı çökelmektedir. Alkali konsantrasyonu 0,8 gr/litre gibi çok miktarda düşmesi halinde dahi bir çökeltme görülmektedir.

Bu duruma göre sodyum hidroksit çözeltisi konsantrasyonunun yıkama suları sebebiyle 3 kademedeki düşüşü sırasında çökelen organik maddeler özel bir durumu haiz bulunmaktadırlar. Şöyleki :

15 g. NaOH/litrede glikoz ihtiva eden DP'si yüksek hemiselüloz çökelmekte.

3 g. NaOH/litrede (Ksiloz, indirgendirici maddeler ve lignin) çökeltmekte.

0,8 g. NaOH/litrede ise glikoz ve ksiloz ihtiva eden hemiselüloz, lignin ve indirgendirici maddeler çökelmektedir.

Böylece çökelen maddelerin lifler üzerine çökmesini önlemek için yıkama sırasında yukarıda kademeleri gösterilmiş olan konsantrasyon derecelerinin gözönünde tutulması gerekmektedir.

Lifler üzerine çökelmiş olan ligninin, selülozun ağartılma derecesi üzerinde menfi bir etkisi bulunmaktadır. Bu şekilde çökelmiş olan lignin, ancak fazla miktarda klor ve klordioksit sarfetmek suretiyle bertaraf edilebilmektedir. Buna karşılık lifler üzerine çökelmiş olan hemiselülozu bertaraf etmek için herhangi bir imkân mevcut değildir. Zira ileriki ağartma kademeleri, hemiselülozu çöktürmek için yeter derecede alkali bulunmamaktadır.

Soğuk alkali ile muamele edilmiş olan selülozun ağartılması :

Soğuk alkali ile muamele görmüş olan selülozun ağartılması, özel şartların yerine getirilmesi ile sağlanabilmektedir. Zira strüktürel ve kimyasal bakımdan özel bir durumda olan böyle bir selülozik maddenin yükseltgendirici bir niteliğe sahip olan ağartıcı maddeler karşısında gayet hassas bir durumu bulunmaktadır. Bu sebeple böyle bir selülozik maddenin ağartılmasında oksidasyon işleminin çok dikkatli bir şekilde cereyan ettirilmesi gerekmektedir. Bu bakımdan ağartmada en uygun imkân ve vasıta klordioksit kullanmak suretiyle bu işlemin yapılmasıdır.

Son zamanlarda klordioksit maddesi gerek kâğıt selülozunun gerekse sun'î elyaf selülozunun ağartılmasında geniş ölçüde kullanılmaya başlanmıştır.

Ağartma işleminde aşağıdaki hususların sağlanması gerekmektedir :

- 1 — Alfa selüloz muhtevasının aynı miktarda kalması
- 2 — Yeter derecedeki bir ağartmanın sağlanması

3 — Reaksiyon kabiliyetinin muhafaza edilmesi veya islah edilmesi

4 — DP derecesinin küçük sınırlar içerisinde değişmesinin sağlanması

Bu şartların yerine getirilmesi ağartmada klordioksit kullanmak suretiyle mümkün olabilmektedir. Son araştırmalarla geliştirilen bir metoda göre, ağartmanın son kademesinde klordioksit ile hipoklorit birlikte olarak kullanılmaktadır. Ağartma derecesi, yalnız klordioksit kullanılması halinde, klordioksitle birlikte kullanılan hipoklorit kombine ağartma işlemine nazaran daha düşük bulunmaktadır. Bununla beraber sadece klordioksit ile yapılan ağartma ameliyesinin sonuna doğru PH daki değişme dolayısıyla ağartma derecesinde bir yükselme görülmektedir. Ağartmada toplam klor % 2,5 olarak kullanıldığı takdirde selülozun mutedil bir şekilde ayrıştığı ve ağartma derecesinin de % 85 olarak bulunduğu görülmektedir. Bu sonuçlar klor ve ağartma derecesi için bir optimum olarak sayılmaktadır. Klor sarfiyatında % 2,5 aşıldığı takdirde selülozun fazlaca ayrıştığı ve alfa selüloz miktarının azaldığı görülmektedir.

Aşağıdaki tabloda ağartmada kullanılan aktif klora göre alfa selüloz muhtevasının ve ağartma derecelerinin değişimi görülmektedir.

ClO ₂	% Aktif NaOCl	Klor/Selüloz Total	Alfa selüloz %	Ağartma miktarı % MgO
1,31	0	1,31	98,10	76,8
1,31	0,5	1,81	98,05	82,9
1,31	1,0	2,31	98,04	82,9
2,63	0	2,63	97,29	85,0
2,63	0,5	3,13	96,63	85,4
2,63	1,0	3,63	96,97	85,2
5,26	0	5,26	92,41	86,1
5,26	0,5	5,76	91,46	85,1
5,26	1,0	6,26	95,94	84,7
1,31	0	1,31	97,91	75,1
2,63	0	2,63	93,11	77,2
5,26	0	5,26	98,13	79,2

Elde edilen randıman ve Selülozun işlenmeye elverişlilik durumu :

Odunun liflere ayrılma noktasındaki selüloz randımanı % 54 olarak bulunmuştur. Selüloz, bu noktada herhangi mekanik bir öğütme etkisine tâbi tutulmadan iyi bir şekilde liflerine ayrılabilir. Ağart-

ma ameliyesinin her kademesinde fiziksel ve kimyasal etkenler karşısında zayıf vukua gelmektedir. Fiziksel etkenler dolayısıyla meydana gelen kayıp, tesisatın nevine ve kullanılan aletlere bağlı olarak değişmekte olup, aşağı yukarı aynı miktarda kalmakta, ağartmanın etkisi, kimyasal kayıpta olduğu derecede tesirini burada göstermemektedir. Bu metodla yapılan ağartmada özellikle klorlama safhasında - çok miktarda ligninin uzaklaştırılması sebebiyle - kimyasal kayıp alelâde ağartmadakine kıyasla daha fazla olmaktadır. Kimyasal kaybın miktarı, kullanılan alkalinin konsantrasyonuna tabi bulunmaktadır. Nitekim DP'nin 1300 den 700'e düşürülmesi sırasında bu kayıp -ağartılmamış selüloz üzerinden hesaplanmak suretiyle - % 3'ü bulmaktadır. En büyük madde kaybı soğuk alkali ile yapılan saflaştırma ameliyesi sırasında meydana gelmektedir. Saflaştırma faktörü, kullanılan alkali konsantrasyonuna tabi olmak suretiyle 2,3 - 2,9 arasında bulunmaktadır. Çözümlenen maddenin total miktarı % 21 - 26 arasındadır. Yıkama sularının tekrar kullanılması suretiyle kayıp miktarı kısmen azaltılabilmektedir. Ağartmanın klordioksit tatbikatı safhasında büyük ölçüde bir kayıp olmamaktadır.

Yarı teknik bir şekilde yapılmış olan iki denemeden birisinde alfa selüloz muhtevası % 97,86 olan % 38,2 miktarında bir randıman; ikinci denemede ise alfa selüloz muhtevası % 95,35 olan % 41,50 randımanın-daki bir mahsul elde edilir.

Böylece elde edilmiş olan selülozdan viskoz ipeği istihsalı işlemine elverişlilik durumunun tesbiti maksadıyla yapılan araştırmalarda yüksek randımanlı sun'î lif selülozunun analizinde aşağıdaki değerler elde edilmiş bulunmaktadır.

% 5 lik NaOH deki çözünürlük	% 2,52
% 10 luk » » »	% 3,63
% 18 lik » » »	% 1,75
Alfa selüloz muhtevası	% 97,31
Viskozite	% 21,04 cP
Benzol - Alkol ekstraktı	% 0,23
Kül	% 0,06
Ağartma miktarı	% 88 MgO
Alkaliyi alma miktarı	% 65,3
Pentozan	% 3,5
Odun randımanı	% 38,3

Yapılan iki deneme ile elde edilen selülozdan imal edilen viskoz liflerindeki mukavemet denemeleri de aşağıdaki sonuçları vermiş bulunmaktadır.

Alfaselüloz	%	95	98
Kondisyonlandırılmış durumda direnç	g / den	2,94 - 3,48	3,86 - 4,35
Yaş haldeki direnç	g / den	1,67 - 1,85	3,03 - 3,12
Kondisyonlandırılmış durumdaki uzama	%	10,8 - 11,9	13,7 - 14,8
Yaş haldeki uzama	%	16,3 - 18,8	26,7 - 28,6
Rölatif direnç	%	56,9 - 53,2	78,5 - 71,8

Bu duruma göre mukavemet özelliklerinin, klâsik metodlarla elde edilen selülozdan imal edilen viskoz liflerinki ayarında olduğu, ancak alfa selüloz muhtevası düşük olan liflerin ıslak durumdaki mukavemetinin düşük bulunduğu görülmektedir. Ayrıca işleme sırasında viskozun filtrasyonunda bazı zorluklarla karşılaşmış bulunmaktadır.

Dr. Oltus'un kayın odunundan yüksek randımanlı sun'i ipek selülozunun elde edilmesi üzerinde yaptığı denemelerin sonuçları özeti olarak :

- 1 — Kayın odunu, sülfat metoduna göre pişirildiği ve elde edilen selüloz klorlama, soğuk alkali ile saflaştırma ve klordikosit/hipoklorit ile muamele edilmek suretiyle üç kademeli bir ağartma işlemine tabi tutulduğu takdirde bundan yüksek randımanlı sun'i ipek lifinin pratik olarak elde edilmesinin mümkün olduğu,
- 2 — Bu metoda göre alfa selüloz muhtevası % 95 - 98 olan ve % 38-41 randımanındaki bir selülozun elde edilebileceği,
- 3 — İstihsal edilen selülozun viskoz işlemine tabi tutulması sonucunda iyi niteliklere sahip olan bir viskoz lifinin sağlanabileceği ancak, viskoz filtrasyonunda bazı zorluklarla karşılaşıldığı,
- 4 — Kalite özellikleri bakımından bu metodla elde edilen selülozun halen ticari bir şekilde kullanılan sun'i lif selülozu ile aynı ayarda bulunduğu anlaşılmış ve tesbit edilmiş bulunmaktadır.

Bu araştırma ile bulunan yeni metodun diğer bazı önemli hususları meyanında :

Polimerizasyon derecesinin, klorlama kademesinde Statu nescendi durumundaki hipoklorit yardımı ile düşürülmesinin mümkün olduğu,

Soğuk alkali ile saflaştırma sırasında optimal temperaturün ne olabileceğinin tayin edilmiş olması,

Ekstraksiyon çözeltisi içerisinde bulunan organik maddelerin saflaştırma derecesi üzerine olan etkisi ile bu maddelerin yıkama sırasında ne şekilde çökeltilmesinin mümkün olabileceği gibi tesbitler ve araştırma sonuçları yer almış bulunmaktadır.