

Saman Organosolv Hamurlarının Oksijen Delignifikasyonu

Hüseyin KIRCI, Mustafa USTA

Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Trabzon - TÜRKİYE

Mehmet AKGÜL

Sütçüimam Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Kahramanmaraş-TÜRKİYE

Geliş Tarihi: 07.05.1999

Özet : Bu çalışmada, buğday sapı organosolv hamurlarının peroksit ilaveli oksijenle delignifiye edilmesinde optimum koşulları belirlemek için alkali oranı, peroksit oranı ve işlem sıcaklığı değiştirilerek 5 deneme gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verilere uygulanan istatistiksel analizler sonucunda, optimum delignifikasyon koşulları; NaOH oranı %6, H₂O₂ oranı %2,5, reaksiyon sıcaklığı 80 °C, reaksiyon süresi 60 dakika, konsantrasyon %16 ve oksijen basıncı 10 kg/cm² olarak belirlenmiştir. Peroksit ilaveli oksijenle buğday sapı organosolv hamurlarının delignifikasyonunda; hamurun viskozitesinde %18 ve yırtılma indisinde %20 azalma olmuştur. Ayrıca delignifiye edilen hamurun lignin içeriğinde %60 azalma, parlaklıkta %65, kopma uzunluğunda %10, patlama indisinde %52 artış ortaya çıkmıştır. Sonuç olarak, oksijen delignifikasyonuna uğratılan organosolv hamurların, samandan alkalin ortamda üretilen (soda, soda-oksijen ve kraft) hamurlara göre parlaklık dışında benzer sağlamlık özellikleri sergilediği anlaşılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Oksijen Delignifikasyonu, Ağartma, Organosolv Pişirme, Buğday Samanı

Oxygen Delignification of Wheat Straw Organosolv Pulp

Abstract : In this study, in order to determine optimum conditions for peroxide reinforced oxygen delignification of wheat straw organosolv pulps, five experiments were carried out changing the alkali ratio, peroxide charge and reaction time. After the statistical evaluations of the data obtained, optimum delignification conditions were found to be as follows: NaOH ratio 6%, H₂O₂ ratio 2.5%, reaction temperature 80 °C, reaction time 60 min., oxygen pressure 10 kg/cm², concentration 16%. Thus; yield, viscosity and tear index of wheat straw organosolv pulps delignificated with oxygen added peroxide decreased by 18%, 20% and 18% respectively. In addition, residual lignin content of delignified pulp decreased by 60% and brightness, breaking length and burst index of the pulp were found to be respectively 65%, 10% and 52% higher than those of non-delignificated wheat straw organosolv pulps. Consequently, it is concluded that oxygen delignified organosolv pulp has similar strength properties except brightness compared with wheat straw alkaline (soda, soda-oxygen and kraft) pulps.

Key Words: Oxygen Delignification, Wheat Straw, Bleaching, Organosolv Pulping

Giriş

Etil alkol sulu çözeltilisinin lignoselülozik materyaldeki lignini çözebildiği uzun zamandır bilinmekle birlikte, kağıt hamuru elde etmek amacıyla organik çözücülerin kullanılması 1930'lu yıllarda Aranovsky ve arkadaşları tarafından başlatılmıştır (1). T.N. Kleinert; etil alkol sulu çözeltilisi ile yaptığı çalışmalarla ve aldığı patentlerle organosolv yöntemlerin gelişmesine öncülük etmiştir (2, 3, 4). Yakın geçmişte katalizörlü ve katalizörsüz etanol-su pişirmesi esasına dayanan ve ticari uygulamaya geçiş evresinde olan birçok organosolv pişirme sistemleri geliştirilmiştir (5, 6, 7).

Konu üzerine yapılan çalışmalarda, organosolv pişirme işlemi ile daha seçici bir delignifikasyonun gerçekleştiği, çözücüyü damıtma esasına dayanan basit bir geri kazanma sistemine sahip olduğu ve bu nedenle, organosolv yöntemle çalışacak tesislerin daha küçük kapasitede ekonomik ölçüler içerisinde çalışabileceği vurgulanmaktadır (8). Organosolv delignifikasyon işlemi lignoselülozik maddeleri bir ölçüde fraksiyonlarına ayırdığından, çözücünün geri kazanılması sırasında %99 saflıkta organosolv lignin ve hidrolize olmuş hemiselülozlardan oluşan şeker şurubu da elde edilmekte, böylece organik kimya endüstrisi için ilave hammadde kaynakları yaratılmış olmaktadır (9).

Kesintili üretim yapan geleneksel pişirme kazanı kullanılarak buğday samanından (*Triticum aestivum* L.) asit katalizör ilaveli organosolv pişirme yöntemiyle kağıt hamuru üretimi üzerine yapılan çalışmada %50 sulu etanol çözeltisine 0,02 M H₂SO₄ ilave edilerek 180 °C sıcaklıkta ve 60 dakika pişirme süresinde buğday samanının kimyasal olarak tamamına yakınının liflere ayrıldığı belirlenmiştir (10).

Yüksek sıcaklıkta lignoselülozik maddelerdeki asetil gruplarının koparak pişirme ortamını asitlendirmesi gerçeğine dayanan katalizörsüz (otokatalize) organosolv pişirme yöntemiyle buğday samanından kağıt hamuru üretimi konusunda yapılan çalışmada pişirme sıcaklığı ve süresinin ekstrem olarak artırılması halinde siyah çözelti pH'sının kontrolsüz olarak düşmesiyle hamurun veriminde ve viskozitesinde önemli kayıpların meydana geldiği bildirilmiştir. Ayrıca pişirmenin %50 etanol kullanılarak 170 °C sıcaklıkta yapıldığı ve bu koşullar altında hamur viskozitesinde düşüş olmaksızın sürenin 120 dakikaya kadar uzatılabileceği pişirme çözeltisindeki etanol konsantrasyonunun %30 dan %60'a çıkarılması durumunda, alkolün hemiselülozları koruyucu etkisi nedeniyle hamur verimi ve viskozitesi artmakla birlikte %50 konsantrasyonun üzerinde delignifikasyon reaksiyonu hızının azaldığı bildirilmiştir (11).

Organosolv pişirme yöntemi ile buğday samanı pişirildikten sonra özellikle boşaltma ve su ile yıkama işlemi sırasında koloidal hale geçen organosolv lignin tekrar lifler üzerine çökme eğilimindedir. Bu nedenle, ağartılabilir bir hamur üretimi için, pişirme işlemi sonrasında hamurun önce temiz pişirme çözeltisi (%50 lik etanol çözeltisi), ardından seyreltik alkali ile (6 g/l NaOH çözeltisi) yıkanması gerekmektedir (10, 11).

Bu çalışmada, organosolv ligninin alkalide çözünebilir oluşu nedeniyle, buğday samanından otokatalize organosolv pişirme yöntemiyle elde edilen kağıt hamurları

oksijen ve/veya peroksitle takviyeli oksijen delignifikasyonuna uğratarak kolay ağartılabilir hamur üretimi amaçlanmıştır. Ayrıca oksijen delignifikasyonunun hamur özellikleri üzerine etkisi de incelenmiştir.

Materyal ve Yöntem

Materyal

Araştırmada kullanılan elektrikle ısıtılan dijital sıcaklık kontrollü laboratuvar tipi 15 litre kapasiteli döner pişirme kazanı kullanılarak elde edilmiştir. Bu amaçla, pişirme çözeltisi olarak %50 sulu etanol çözeltisi kullanılmış, çözelti/sap oranı 8/1, pişirme sıcaklığı 170 °C, pişirme süresi 120 dakika alınarak 6 adet pişirme yapılmıştır. Elde edilen hamurlar önce iki kez temiz pişirme çözeltisi ile ardından da bir kez 6 g/l konsantrasyondaki NaOH çözeltisi ile olmak üzere, 100 °C sıcaklıkta 30 dakikalık sürede 3 kez yıkandıktan sonra birbirleri ile karıştırılmıştır.

Yöntem

Samandan elde edilen organosolv hamurunun oksijen delignifikasyonunda uygulanan koşullar Tablo 1 de verilmiştir.

Delignifikasyon deneylerinde hamur konsantrasyonu %16 olarak sabit alınmıştır. Buğday samanında doğal olarak bulunan ve hamura geçen silikatların karbonhidratları oksidasyona karşı koruduğu bilindiğinden, sodyum silikat, Mg⁺⁺ tuzları veya chelat yapıcı ilave bir koruyucu madde kullanılmamıştır.

Delignifikasyon işlemine uğratılan hamur 150 mesh'lik elek üzerinde bol su ile yıkanmıştır. Elek üzerinde kalan hamur sıkılarak %20-25 kuru madde içerecek hale getirildikten sonra polietilen torbalara konulmuş ve 24 saat bekletilmiştir. Hamurun kuru madde miktarı SCAN C 3:63, kappa numarası SCAN-C 1:77, viskozitesi ise SCAN CM 15:88 standart yöntemine göre belirlenmiştir (12).

Tablo 1. Organosolv saman hamurunun oksijen ve peroksit takviyeli oksijen delignifikasyonunda deney planı

Deney Kodu	İşlem Koşulları				
	NaOH Oranı %	O ₂ basıncı Bar	H ₂ O ₂ oranı %	Sıcaklık °C	İşlem süresi Dak.
D1	4	10	0	110	60
D2	4	10	2,5	110	60
D3	4	10	2,5	80	60
D4	6	10	2,5	110	60
D5	6	10	2,5	80	60

Hamurlar daha sonra TAPPI T 200 om-89 standardına göre konsantrasyonu ayarlanarak valley tipi hamur dövücüsünde 35 ve 50 SR° serbestlik derecesinde dövülmüştür. Her bir dövme aşamasında yeterli miktarda hamur örneği alınarak SCAN C 20:65 standardına göre Schopper Riegler aletinde serbestlik derecesi belirlenmiş, daha sonra Frank'ın Rapid Köthen tipi deneme kağıdı makinesinde Zellcheming Marlblat 108 standardına göre 70 ± 3 g/m² gramajlı onar adet deneme kağıdı üretilmiştir.

TAPPI T 402 om 88 standardına göre kondisyonlanan kağıtların parlaklık değeri TAPPI T 452 om 92, kopma uzunluğu TAPPI T 404 om 87, patlama indisi TAPPI T 403 om 91 ve yırtılma indisi TAPPI T 414 om 88 standartlarına uygun olarak belirlenmiştir (13).

Bulgular ve Tartışma

Oksijen delignifikasyonuna uğratılan saman organosolv hamurlarının verimi, kappa numarası, viskozitesi ve delignifikasyon oranı Tablo 2 de, deney kağıtlarının fiziksel ve optik özelliklerindeki serbestlik derecesine bağlı değişim Tablo 3'de verilmiştir.

Farklı oksijen delignifikasyonu koşullarına göre organosolv saman hamurlarının fiziksel ve optik özelliklerindeki değişimi istatistiksel olarak karşılaştırabilmek için literatürde standart bir değer olarak kabul edilen 50 SR° serbestlik derecesindeki

değerler dikkate alınmıştır. Delignifikasyon koşullarının hamurun özellikleri üzerine gösterdiği değişimin istatistiksel anlamda önemli olup olmadığını belirlemek için yapılan varyans analizi sonuçları Tablo 4'de, Duncan testi sonuçlarına göre belirlenen homojenlik grupları Tablo 5'de verilmiştir.

Tablo 4 de verilen varyans analizi sonuçlarına göre delignifikasyon şartlarına bağlı olarak hamurun kappa numarasında dikkate değer bir değişim söz konusudur ($P \leq 0,01$). En düşük kappa numarası D4 ve D5 deneyinin hamurlarda belirlenmiş olup Tablo 5'deki Duncan testi sonuçları her iki grup arasında istatistiksel anlamda bir fark olmadığını göstermiştir ($P \leq 0,01$).

Oksijen basıncı 10 kg/cm², alkali oranı %4 alındığında 110 °C sıcaklıkta yapılan delignifikasyonda (D1) lignin uzaklaşması %20 iken, aynı koşulda %2,5 peroksit ilavesiyle yapılan işlemde (D2) hamurdan uzaklaştırılan lignin oranı %27'ye çıkmaktadır (Şekil 1). Diğer koşullar sabit tutularak işlem sıcaklığının 80 °C a indirilmesi durumunda (D3) delignifikasyon oranı %40 a çıkmış olup buna muhtemelen düşük sıcaklıkta peroksidin bozunmaya uğramadan ligninin oksitlenmesinde etkili bir şekilde kullanılması neden olmuştur. Alkali konsantrasyonu %6 ya çıkarıldığında %2,5 peroksit ilavesiyle 80 °C sıcaklıkta 10 kg/cm² oksijen basıncı altında yapılan delignifikasyon işlemi ile %60 delignifikasyon oranına erişilmektedir. Diğer taraftan aynı koşullar altında yalnızca sıcaklığın 110

Tablo 2. Oksijen delignifikasyonuna uğratılan buğday samanı organosolv hamurlarının verimi ve bazı kimyasal özellikleri

Deney Kodu	Delignifikasyon Koşulları				Süre Dak.	Verim %	Kappa No	SCAN viskozitesi cm ³ /g	Delignifikasyon Oranı %
	NaOH %	O ₂ basıncı kg/cm ²	H ₂ O ₂ %	Sıcaklık °C					
OR	-	-	-	-	-	100* (49)**	56	949	0
D1	4	10	0	110	60	92,7 (45,4)	45	694	19,6
D2	4	10	2,5	110	60	89,4 (43,8)	41	714	26,8
D3	4	10	2,5	80	60	87,3 (42,8)	34	759	39,3
D4	6	10	2,5	110	60	81,9 (41,1)	23	669	58,9
D5	6	10	2,5	80	60	81,6 (40,0)	22	756	60,7

* Referans hamura oranla ** pişirmede kullanılan buğday samanına oranla OR: Referans hamur

Tablo 3. Oksijen delignifikasyonuna uğratılmış organosolv hamurlardan yapılan deney kağıtlarının serbestlik derecesine göre gösterdikleri fiziksel ve optik özellikler

Deney Kodu Kodu	Serbestlik Derecesi	Parlaklık %MgO		Kopma Uzunluğu Km		Patlama İndisi kPa.m ² /g		Yırtılma İndisi mN.m ² /g	
		Ortalama	Stnd.Sap.	Ortalama	Stnd.Sap.	Ortalama	Stnd.Sap.	Ortalama	Stnd.Sap.
OR	20	18,9	0,46	3,5	0,04	1,6	0,09	8,8	0,15
	35	17,5	0,34	5,4	0,53	2,3	0,04	6,9	0,31
	50	16,1	0,62	5,7	0,41	2,5	0,12	6,7	0,00
D1	21	24,5	0,40	3,8	0,47	1,9	0,14	8,5	0,68
	35	22,5	0,82	5,4	0,71	2,8	0,44	7,1	0,38
	50	20,1	0,84	5,7	0,29	3,0	0,20	5,2	0,34
D2	19	28,3	0,52	3,9	0,47	2,3	0,19	7,9	0,69
	35	25,0	0,61	5,4	0,46	3,3	0,22	6,7	0,41
	50	22,6	0,58	6,0	0,49	3,5	0,26	5,7	0,2
D3	18	26,5	0,32	3,9	0,20	2,3	0,20	9,00	0,41
	35	23,4	0,87	5,8	0,49	3,6	0,40	7,3	0,00
	50	21,2	0,69	6,5	0,53	3,8	0,27	6,5	0,34
D4	19	31,2	0,55	4,2	0,38	2,1	0,15	7,9	0,20
	35	27,6	0,82	5,9	0,43	3,3	0,44	6,7	0,45
	50	25,1	0,60	6,1	0,50	3,5	0,32	5,2	0,00
D5	20	33,0	0,44	4,4	0,49	2,4	0,19	8,5	0,35
	35	29,2	0,60	5,8	0,46	3,5	0,39	6,3	0,33
	50	26,5	0,94	6,3	0,43	3,8	0,41	5,5	0,36

Tablo 4. Oksijen delignifikasyonuna uğratılan hamurların bazı özelliklerine uygulanan varyans analizi sonuçları (P≤0,01)

Özellikler	Varyans Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F _{hesap}	Önem Düzeyi
Verim	Gruplar arası	155,28	5	31,06	916,423	0,0000
	Gruplar içi	0,407	12	0,034		
	Toplam	155,69	7	-		
Kappa No	Gruplar arası	1724,10	5	344,82	254,64	0,0000
	Gruplar içi	8,125	6	1,35		
	Toplam	1732,23	11	-		
Viskozite	Gruplar arası	147978,44	5	29595,69	648,87	0,0000
	Gruplar içi	547,33	12	45,611		
	Toplam	148525,78	17	-		
Parlaklık	Gruplar arası	347,01	5	69,40	1000,0	0,0000
	Gruplar içi	0,512	24	0,02		
	Toplam	347,52	29	-		
Kopma Uzunluğu	Gruplar arası	5,315	5	1,06	76,839	0,0000
	Gruplar içi	0,706	51	0,014		
	Toplam	6,021	56	-		
Patlama İndisi	Gruplar arası	7,315	5	1,463	52,46	0,0000
	Gruplar içi	0,837	30	0,028		
	Toplam	8,152	35	-		
Yırtılma İndisi	Gruplar arası	6,36	5	1,27	69,382	0,0000
	Gruplar içi	0,22	12	0,018		
	Toplam	6,58	17	-		

Tablo 5. Oksijen delignifikasyonuna uğratılan hamurların bazı özelliklerine ilişkin Duncan testi sonuçları ve homojenlik gruplarının oluşturulması ($P \leq 0,01$)

ÖZELLİKLER		DENEY KODU					
		OR	D1	D2	D3	D4	D5
Verim	Ortalama	49,0	45,4	43,8	42,8	41,1	40,1
	Standart Sapma	0,24	0,10	0,20	0,20	0,10	0,11
	Homojenlik grubu	F	E*	D	C	B	A
Kappa No	Ortalama	56	45	41	35	23	22
	Standart Sapma	1,41	1,06	1,41	0,71	1,41	0,71
	Homojenlik grubu	E	D	C	B	A*	A*
Viskozite	Ortalama	949	694	714	759	677	756
	Standart Sapma	9,10	4,02	2,51	4,03	10,69	7,08
	Homojenlik grubu	E	B	C	D*	A	D*
Parlaklık	Ortalama	16,1	20,1	22,6	21,2	25,1	26,5
	Standart Sapma	0,62	0,84	0,58	0,69	0,60	0,94
	Homojenlik grubu	A	B	D	C	E	F*
Kopma Uzunluğu	Ortalama	5,7	5,7	6,0	6,5	6,1	6,3
	Standart Sapma	0,41	0,29	0,49	0,53	0,50	0,43
	Homojenlik grubu	A	A	B	D*	B	C
Patlama İndisi	Ortalama	2,5	3,0	3,5	3,8	3,5	3,08
	Standart Sapma	0,12	0,20	0,26	0,27	0,32	0,41
	Homojenlik grubu	A	B	C	D*	C	D*
Yırtılma İndisi	Ortalama	6,7	5,2	5,7	6,5	5,2	5,5
	Standart Sapma	0,00	0,34	0,20	0,34	0,00	0,36
	Homojenlik grubu	C*	A	B	C*	A	B

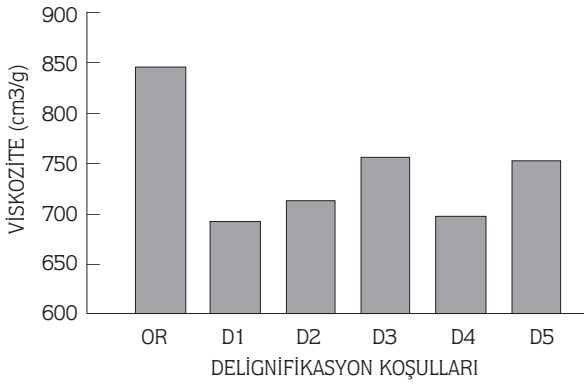
* İlgili özellikler açısından en uygun koşullar

°C'a çıkarılmasının lignin ayrılması üzerinde %1 yanılma olasılığı içinde belirgin bir etkisi bulunmamıştır (Tablo 5).

Hamur viskozitesine oksijen delignifikasyonu koşullarının etkisi Şekil 2 de gösterilmiştir. Oksijen içeren alkali ortamda hamurdaki ligninin yanında selülozun da oksitlenmesi ve bozunmaya uğraması kaçınılmazdır. Nitekim, Oksijen delignifikasyonuna uğratılmamış referans hamurla (OR) karşılaştırıldığında delignifikasyon koşullarına bağlı olarak üzere hamur viskozitesinde 190-255 cm^3/g arasında değişen miktarlarda kayıplar meydana gelmektedir. Ancak düşük sıcaklıkta (80 °C) peroksit takviyeli oksijen delignifikasyonu uygulanarak viskozitede meydana gelen kayıplar en aza indirilebilir.

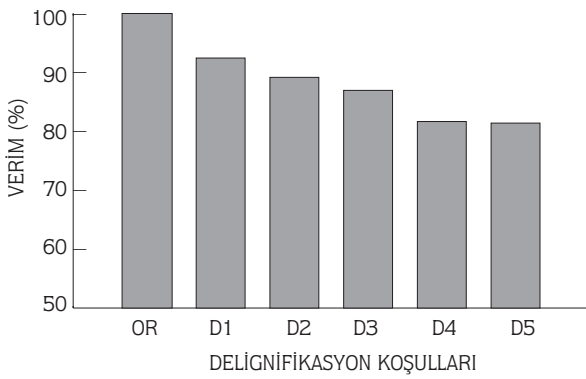


Şekil 1. Farklı koşullarına göre oksijen delignifikasyonu başarısı



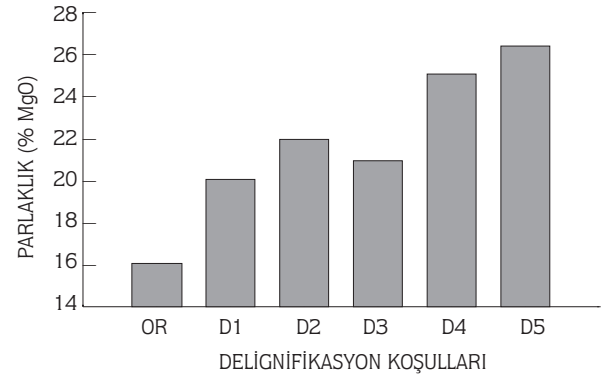
Şekil 2. Delignifikasyon koşullarının hamur viskozitesine etkisi

Oksijen delignifikasyonu ile hamurda meydana gelen verim kaybı işlem koşullarına bağlı olarak %7-18 arasında değişmektedir (Şekil 3). Delignifikasyon oranı arttıkça hamurdan daha fazla lignin uzaklaştığı için bir miktar verim kaybı meydana gelebilir.



Şekil 3. Delignifikasyon koşullarının hamur verimine etkisi

Hamur içindeki kalıntı organosolv lignini parçalanmış ve kısmen yeniden kondensasyona uğradığından orijinal lignin yapısına göre ışığı daha fazla absorbe ederek kağıdın rengini koyulaştırır. Kaldı ki oksijen içeren alkali ortamda ligninin renkli kromoforik gruplarının oksitlenerek daha açık renkli yapıya dönüştüğü de bilinmektedir. Dolayısıyla uygulanan delignifikasyonun koşullarına ve lignin ayrılma (delignifikasyon) oranına bağlı olarak hamurun parlaklık değerinin artması gerekir. Şekil 4'de delignifikasyon koşullarının parlaklığa etkisi gösterilmiştir. Oksijen delignifikasyonuna uğramış hamurlarda en yüksek parlaklık değerine delignifikasyon oranının da en yüksek olduğu D5 deneyinde ulaşılmıştır.



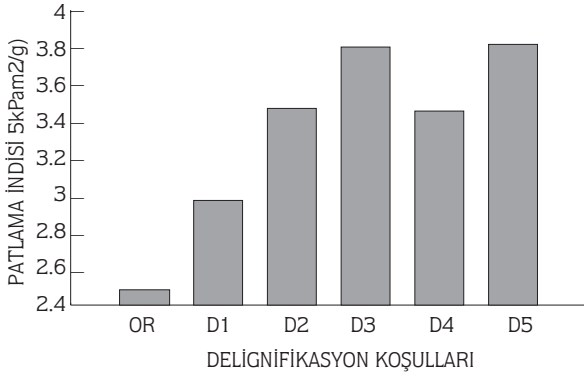
Şekil 4. Delignifikasyon koşullarının parlaklığa etkisi

Su itici ve hidrojen bağlarının oluşmasını azaltıcı etkileri bulunan ligninin hamurdan ayrılması ile liflerin bağ yapabilme kabiliyetleri arttığından, referans hamura (OR) göre viskozitede azalma meydana gelse bile kopma uzunluğu değerlerinde artış olmuştur (Şekil 5). En yüksek kopma uzunluğu 6,5 km değeri ile D3 deneyinde belirlenmişken, delignifikasyonun en üst seviyede bulunduğu D5 deneyi hamurunda referans hamura göre kopma uzunluğu açısından yine de %10 civarında istatistiksel anlamda önemli bir artış meydana gelmiştir (Tablo 5). Delignifikasyona uğratılmış saman organosolv hamurları da lignin ayrılma oranının artışından olumlu yönde etkilenmiş, maksimum patlama indisi değeri D5 deneyi hamurlarında belirlenmiştir (Şekil 6).

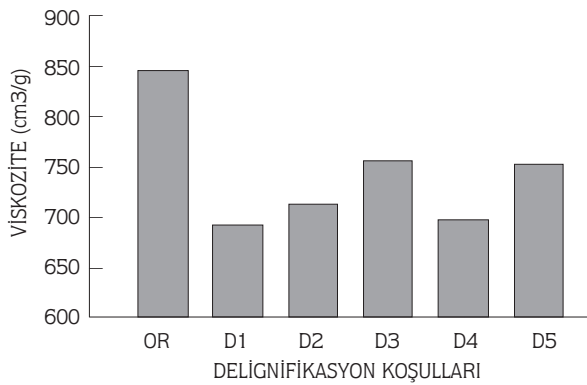
Referans hamurda yırtılma indisi değeri 6,7 mN.m²/g'dir. Delignifikasyon işlemi sırasında özellikle sıcaklık faktörüne bağlı olarak yırtılma indisi değerinde kayıplar söz konusudur. Ancak, alkali oranı %4 alınarak 80 °C reaksiyon sıcaklığında uygulanan ılımlı bir delignifikasyon işleminde yırtılma indisi kaybı en düşüktür (Şekil 7).



Şekil 5. Delignifikasyon koşullarının kopma uzunluğuna etkisi



Şekil 6. Delignifikasyon koşullarının patlama indisine etkisi



Şekil 7. Delignifikasyon koşullarının yırtılma indisine etkisi

Tablo 5 de verilen Duncan testi sonuçları ve buna bağlı belirlenen homojenlik grupları dikkate alındığında alkali oranı %4 , peroksit oranı %2,5 tutularak 80 °C sıcaklıkta yapılan deneylerde hamurun sağlamlık özelliklerinde ciddi kayıplar olmaksızın ılımlı bir delignifikasyonun gerçekleştirilebileceği anlaşılmıştır. Ancak elde edilen hamurun kappa numarası ağartılabilir nitelikte bir hamur üretimi için yüksektir. Diğer koşullar değiştirilmeden yalnızca alkali oranı %6 ya çıkarıldığında kalıntı lignin oranında % 37'lik bir azalmaya karşılık verimde %6, kopma uzunluğunda %3, yırtılma indisinde ise %15'lik bir kazanç meydana gelirken parlaklık değerinde %25'lik bir kazanç sağlanmaktadır. Diğer taraftan alkali oranındaki artış viskozite ve patlama indisinde önemli bir değişime neden olmamıştır ($P \leq 0,01$). Sonuç olarak, organosolv saman hamurunun optimum oksijen delignifikasyonu D5 deneyi koşulları altında gerçekleşmiştir.

Tartışma

Geleneksel pişirme kazanlarında organosolv yöntemle üretilen hamurlarda kalıntı lignin oranı alkalen koşullarda elde edilen hamur türlerine göre daha yüksektir. Bunun nedeni, kazanın boşaltılması sırasında soğuyan ve yıkama işlemi sırasında suda seyreltiklerinde koloidal hale gelen lignin partiküllerinin lifler üzerinde tekrar absorbe olmaya meyletmesidir (2, 10, 11). Dolayısıyla organosolv pişirme yöntemi ile elde edilen hamurlar sıcak seyreltik alkali ile yıkansalar bile kappa numaraları 50'nin altına indirilememektedir. Bu yüzden, ağartılabilir hamur elde etmek için pişirmenin ardından ikinci bir delignifikasyon işleminin uygulanması zorunlu olmuştur.

Oksijen delignifikasyonu oksidatif ortamda yapılan bir alkali yıkaması sayılabilir. Çünkü seyreltik alkali ile çözünemeyen kalıntı organosolv lignin oksitlenip degrade edilirse alkalen ortamda daha kolay çözünebilmektedir. Nitekim, D5 deneyinin uygulandığı koşullar altında hamurdaki kalıntı lignin oranı %60 azaltılabilmekte ve kolay ağartılabilir bir seviyeye çekilebilmektedir. Bu işlem için %6 NaOH, %2,5 H₂O₂ , 10 kg/cm² oksijen basıncı , 80 °C sıcaklık ve 60 dakika kalış süresi yeterli gelmektedir.

Tablo 6 da oksijen delignifikasyonuna uğratılmış saman organosolv hamurunun özellikleri alkalen pişirme yöntemleri (soda, soda-oksijen ve kraft) ile elde edilmiş hamurlarla karşılaştırılmıştır. Her şeyden önce, alkalen pişirme yöntemleri ile buğday samanından kolay ağartılabilir bir hamur üretmek için Na₂O cinsinden %16 aktif alkali kullanımı gerekli olup, ekonomik nedenlerle pişirme atık çözeltilisinden (siyah çözelti) alkalinin geri kazanılması zorunludur. Bu da aynı kapasiteli bir işletme için kapasite artırılmaksızın, geri kazanma ünitesinin kuruluş zorunluluğu nedeniyle, fabrika kuruluş giderlerinin %40 artması demektir. Diğer taraftan, benzer kalıntı lignin içeriğine sahip alkalen koşulda elde edilmiş hamurlar, soda oksijen hamurları dışında, verim açısından oksijen delignifikasyonuna uğratılmış hamurlara benzer sonuçlar vermiştir. Soda oksijen hamurunda görülen verim artışı muhtemelen pişirme ortamında oluşan aldonic asitlerin polisakkarit zincirini stabilize etmesinden ve soyulma reaksiyonlarını durdurmasından kaynaklanmaktadır. Sözkonusu stabilizasyon diğer alkali pişirmelerde görülmemektedir (14).

Oksijen delignifikasyonuna uğratılmış saman organosolv hamurları kopma uzunluğu, patlama indis ve

Tablo 6. Benzeri kalıntı lignin içeriğinde buğday samanından elde edilen alkali hamurlar ile oksijen delignifikasyonuna uğratılmış hamurların özelliklerinin karşılaştırmalı incelenmesi

Hamur Türü	HAMUR ÜRETİM KOŞULLARI					HAMUR ÖZELLİKLERİ					
	Aktif Alkali (%)	İşlem Sıcaklığı (°C)	İşlem Süresi (dak)	Oksijen basıncı (kg/cm ²)	Verim (%)	Kappa No	Kopma Uzunluğu (km)	Patlama indisi (kPa.m ² /g)	Yırtılma indisi (mN.m ² /g)	Parlaklık (%MgO)	Kaynak
Soda	16	120	40	-	39,8	20,4	6,6	4,4	5,0	61	14
Soda-oksijen	16	120	120	5	44,8	22,8	6,3	3,9	6,2	64	14
Kraft*	16	160	60	-	40,1	21,8	6,3	3,7	4,2	30	15
Organosolv+ oksijen d elignifikasyonu**	6	80	60	10	40,1	22,0	6,3	3,8	5,5	27	Tespit

* Sülfidite oranı %20 olarak alınmıştır.

** Organosolv hamur %50 etanol çözeltisi ile 170 oC sıcaklıkta ve 120 dakika pişirme süresinde elde edilmiştir

yırtılma indisi açısından benzer değerler vermişlerdir. Ancak soda ve soda-oksijen hamurlarının parlaklık değerleri daha yüksek bulunmuştur (Tablo 6).

Sonuç ve Öneriler

Otokatalize organosolv pişirme yöntemiyle buğday samanından elde edilen hamurların oksijen delignifikasyonuna oldukça iyi cevap verdiği sonucuna varılmıştır. Öyle ki hamurun sağlıklı özelliklerinde ciddi bir kayba neden olmaksızın %60 delignifikasyon başarısına erişilebilmektedir. Organosolv saman hamurlarının oksijen delignifikasyonunda belirlenen en uygun reaksiyon koşulu aşağıdaki gibi belirlenmiştir:

- Alkali oranı: %6 NaOH
- Peroksit oranı %2,5
- Reaksiyon sıcaklığı: 80°C
- Oksijen basıncı 10 kg/cm²
- Reaksiyon süresi: 60 dakika

Bu koşul altında yapılan delignifikasyon işleminde hamur veriminde yaklaşık olarak %18 , viskozite değerinde %20 , yırtılma indisinde ise %18 kayıp olmakla

birlikte; hamurdaki ligninin yaklaşık olarak %60'ı uzaklaştığından parlaklık değerinde %65, patlama indisinde %52, kopma uzunluğunda %10 artış kaydedilmiştir. Elde edilen hamurun kappa numarası 22 olup ticari uygulamada kolay ağartılabilir özellik sergilemektedir.

Delignifikasyona uğratılmış saman organosolv hamurunun direnç özellikleri alkale ortamda elde edilen hamurlara denk özellikler göstermiştir. Bu nedenle; buğday samanından alkale pişirme yöntemleri ile kağıt hamuru üretimi sırasında özellikle geri kazanma ünitesinde meydana gelen silis ve silikat birikme sorunu, organosolv pişirme yönteminde uygulanan farklı geri kazanma sistemi sayesinde tümüyle ortadan kaldırılmaktadır.

Organosolv hamurların oksijen esaslı ağartıcılara iyi cevap vermesi bu hamurların tümüyle kloruz ağartma yöntemleri ile ağartılması konusunda umut vermektedir. Diğer taraftan, pişirme işleminin ardından hamur, alkol, lignin ve hemiselüloz şekerleri ayrı fazlar halinde kolayca elde edilebilmesi dikkate alındığında, bu yeni yöntemin uygulanması yan ürünlerden yararlanma biçimleri konusunda yeni alternatifleri de gündeme getirecektir.

Kaynaklar

1. Aronovsky, S.I., Gortner R.A., The cooking process in pulping wood with alcohols and other organic reagents, Ind. Eng. Chem. 28(11) 1270, 1936.
2. Kleinert, T.N., Organosolv pulping and recovery process, U.S. Patent No: 3583-104, 1971.
3. Kleinert, T.N., Organosolv pulping with aqueous alcohols, Tappi Journal, 57(8) 99-101, 1974
4. Kleinert, T.N., Ethanol-water pulping of wood: Technology and economic importance, Papier, 30(10A) 18-24, 1976.

5. Williamson, P.N., Repap's ALCELL™ process: How it works and what it offers, *Pulp and Paper Canada* 88(12) 47-49, 1987
6. Edel, E., "Organocell" Umweltschonende Zellstoffgewinnung, *Deutsche Papierwirtschaft* 1, 62-63, 1987.
7. Stockburger, K., An overview of near-commercial and commercial solvent-based pulping process, *Tappi Journal*, 76(6) 71-74, 1993.
8. Katzen, R., Fredrickson, R., Brush, B.F., New technologies in pulp and paper: The alcohol pulping and recovery process, *Chemical Engineering Progress*, 76(2) 62-67, 1980.
9. Myrely, R.C., Nicholson; M.P., Katzen, R., Taylor, J.M., The forest refinery, *Chemtech*, 11(3) 186-192, 1980.
10. Kirci, H., Bostancı, Ş., Usta, M., Buğday saplarından (Triticum aestivum L.) organosolv pişirme yöntemiyle kağıt hamuru üretimi, *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 20(2) 127-132, 1996.
11. Kirci, H., Akgül, M., Otokatalize etanol-su pişirme yöntemiyle buğday samanından (Triticum aestivum L.) Kağıt hamuru üretimi, *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*.
12. Anonymous, Scan Test Methods, Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee, Stockholm, Sweden, 1959-1988.
13. Anonymous, Tappi Test Methods 1992-1993, Tappi Press, Atlanta Georgia, U.S.A, 1992
14. Eroğlu, H. Oksijen-NaOH Yöntemiyle Buğday (Triticum aestivum L.) Saplarından Kağıt Hamuru Elde Etme Olanaklarının Araştırılması, Doktora Tezi, K.T.Ü. Orman Fakültesi, 1980.
15. Ateş, S., Buğday (Triticum durum L.) Saplarından Sülfat Yöntemiyle Kağıt Hamuru Üretim Koşullarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 1999.